

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI UDINE
Dipartimento di Chimica Fisica ed Ambiente

Tesi di dottorato di ricerca in:
TECNOLOGIE CHIMICHE ED ENERGETICHE
CICLO XXIV

**CARATTERIZZAZIONE E SVILUPPO DI
MATERIALI E ANODI PER CELLE A
COBUSTIBILE A BASE DI SOLUZIONI
SOLIDE DI CeO_2 E ZrO_2**

**Dottorando:
Matteo Ferluga**

Prof. C. Tavagnacco	REVISORE
Dott. E. Di Bartolomeo	REVISORE
Prof. S. Del Giudice	COMISSARIO
Prof. G. Pavesi	COMISSARIO
Prof. F. Bezzo	COMISSARIO
Dott. M. Boaro	SUPERVISORE

Prof. A. Soldati	COORDINATORE DEL DOTTORATO
------------------	----------------------------

ANNO ACCADEMICO 2009/2011

Indice Generale

	pag
1 Introduzione	8
1.1 Celle a combustibile	11
1.2 Tipologie di celle a combustibile	14
1.3 Celle a combustibile ad ossidi solidi	17
1.4 Elementi costitutivi di una SOFC	18
1.4.1 Elettrolita	18
1.4.2 Elettrodi	20
1.4.3 Catodo	21
1.4.4 Anodo	22
1.5 Scopo della tesi	25
Bibliografia	27
2 Ceria come catalizzatore e come anodo per SOFCs	30
2.1 Caratteristiche fisico chimiche del CeO_2	30
2.2 La ceria in anodi SOFCs	33
2.3 Gli ossidi misti di CeO_2 e ZrO_2 e loro caratteristiche	36
2.3.1 Ossidi misti di CeO_2 e ZrO_2 ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) loro sviluppo come anodi SOFCs	36
2.3.2 Caratteristiche strutturali delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2	37
2.3.3 Proprietà redox e di conducibilità delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2	39
2.4 Sviluppo del lavoro di tesi	41
Bibliografia	43
3 Tecniche sperimentali	47
3.1 Metodiche di sintesi e preparazione dei campioni e delle celle	47

3.1.1	Preparazione e caratterizzazione di pasticche dense di $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	48
3.1.1.1	Sintesi delle polveri per le pasticche	48
3.1.1.2	Trattamenti di riduzione ed ossidazione delle pasticche	50
	3.1.1.2.1 Scelta delle procedure	50
	3.1.1.2.2 Procedure di trattamento delle pasticche	55
3.1.2	Metodiche di preparazione delle celle	58
3.1.2.1	Preparazione degli elettrodi SOFCs via metodica per infiltrazione	58
3.1.2.2	Sintesi delle soluzioni per infiltrazione	60
3.1.2.3	Preparazione degli scaffolds in YSZ	62
3.1.2.4	Formatura di materiali ceramici: tape-casting	62
3.1.2.5	Preparazione degli scaffolds ceramici circolari per le button-cells	65
3.1.2.6	Deposizione del catodo via painting	67
3.1.2.7	Preparazione degli scaffolds per le celle simmetriche o semicelle	69
3.1.2.8	Preparazione degli scaffolds per le celle three-layer	69
3.1.2.9	Procedura di infiltrazione delle celle	70
	3.1.2.9.1 Infiltrazione delle celle three-layer	71
3.2	Tecniche di analisi	72
3.2.1	Tecniche di caratterizzazione chimico fisica dei materiali	73
3.2.2	Tecniche elettrochimiche	75
3.2.2.1	Introduzione alla tecnica EIS: principi generali	75

3.2.2.2	Metodica per la separazione dei contributi di processo in EIS	81
3.2.2.3	Applicazioni EIS per la caratterizzazione degli elettrodi	82
3.2.2.3.1	Semicella a due elettrodi	83
3.2.2.4	Condizioni di misura elettrochimiche	84
Bibliografia		87
4 Risultati e discussione		91
4.1	Proprietà elettriche e redox delle soluzioni solide di CeO ₂ e ZrO ₂	92
4.1.1	Proprietà redox: Analisi in temperatura programmata	92
4.1.2	Proprietà elettriche: effetto del trattamento redox	95
4.1.3	Proprietà strutturali delle soluzioni solide: analisi XRD e Raman	97
4.1.3.1	Analisi XRD	97
4.1.3.2	Analisi Raman	100
4.1.4	Caratteristiche e reattività del Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	102
4.1.4.1	Analisi TPR su pasticche dense di CZ-50	103
4.1.4.2	Analisi XRD su pasticche dense di CZ-50	105
4.1.4.3	Analisi Raman su pasticche dense di CZ-50	107
4.1.4.4	Misure di conducibilità delle fasi del CZ-50	110
4.1.5	Discussione dei risultati: correlazioni fra struttura, proprietà elettriche e redox del materiale	115
4.1.6	Conclusioni	117
4.2	Sintesi da citrati per infiltrazione: studio della sintesi	118
4.2.1	Caratterizzazione delle sintesi da Citrati per infiltrazione	118
4.2.2	Stabilità ed omogeneità delle soluzioni solide ottenute dalle sintesi per infiltrazione	121

4.2.3	Commenti e conclusioni relative alle sintesi per infiltrazione di CZ da citrati	124
4.3	Caratterizzazione morfologica dei materiali impregnati	125
4.3.1	Studio dell'infiltrazione su strutture porose	125
4.3.2	Analisi dell'infiltrazione sulle matrici anodiche delle celle	127
4.3.3	Commenti e conclusioni sulle metodiche di infiltrazione adottate	132
4.4	Studio dell'effetto del trattamento sul CZ-50 infiltrato in cella	133
4.4.1	Performance di celle con anodi a base di CZ-50:	134
4.4.1.1	Effetto del trattamento redox sulla matrice anodica	134
4.4.1.2	Considerazioni relative all'effetto del trattamento dell'anodo	135
4.4.2	Effetto della struttura del CZ-50 in anodi SOFCs	137
4.4.2.1	Analisi sulle polveri di CZ trattate	138
4.4.2.2	Confronto delle performance di cella in funzione della struttura del CZ-50	140
4.4.2.3	Effetto dei trattamenti in situ su anodi di celle three-layer	142
4.4.2.4	Sintesi dei risultati relativi alle celle three-layer	146
4.4.3	Omogeneità delle polveri di CZ-50 dopo trattamento in situ	148
4.4.4	Analisi morfologica delle matrici anodiche trattate	149
4.4.4.1	Effetto del trattamento sul CZ-50 infiltrato	149
4.4.4.2	Effetto del trattamento sulla dispersione del Cu	150
4.4.4.3	Sintesi dei risultati relativi alle analisi morfologiche: effetto del trattamento	152

4.5	Celle a base di CZ: performance e caratteristiche	153
4.5.1	Studio del CZ in celle simmetriche	154
4.5.1.1	Effetto della composizione del CZ	154
4.5.1.2	Effetto dell'invecchiamento della cella	156
4.5.1.3	Effetto del trattamento su celle simmetriche	160
4.5.2	studio del CZ in button-cells	168
4.5.2.1	Effetto della composizione	168
4.5.2.2	Effetto del trattamento redox	171
4.5.3	Sintesi e conclusioni sull'effetto delle composizioni e del trattamento redox effettuato sull'elettrodo	174
4.6	Approfondimento sulle interazioni chimiche tra i componenti anodici e le loro proprietà morfologiche	176
4.6.1	Analisi TPR su matrici anodiche infiltrate	177
4.6.1.1	Interazioni dei singoli materiali elettrodici, Cu e CZ, con il supporto in YSZ	177
4.6.1.2	Interazioni del Cu con i materiali infiltrati a base di Cerio	179
4.6.2	Analisi SEM e TEM dei porosi infiltrati e trattati	183
4.6.2.1	Analisi SEM	183
4.6.2.2	Analisi TEM di porosi infiltrati con CeO ₂ , CZ-50 e CZ-80	186
4.6.2.3	Analisi TEM di porosi infiltrati con CeO ₂ , CZ-50 e CZ-80 e con Cu	191
4.6.3	Conclusioni sull'analisi dei porosi infiltrati	198
4.7	Riassunto dei risultati e conclusioni	199
	Bibliografia	202

1 Introduzione

La domanda mondiale di energia è in costante crescita specialmente nei paesi in via di sviluppo [1], entro il 2030 si prevede che essa sarà del 60% superiore alla domanda attuale. La media europea mostra fortunatamente un incremento dei consumi più moderato, ciò grazie alle politiche di risparmio energetico attuate dall'unione europea nell'ambito degli ultimi 10 anni ed ad una decrescita dell'industria pesante sempre più delocalizzata nei paesi in via di sviluppo [1,2].

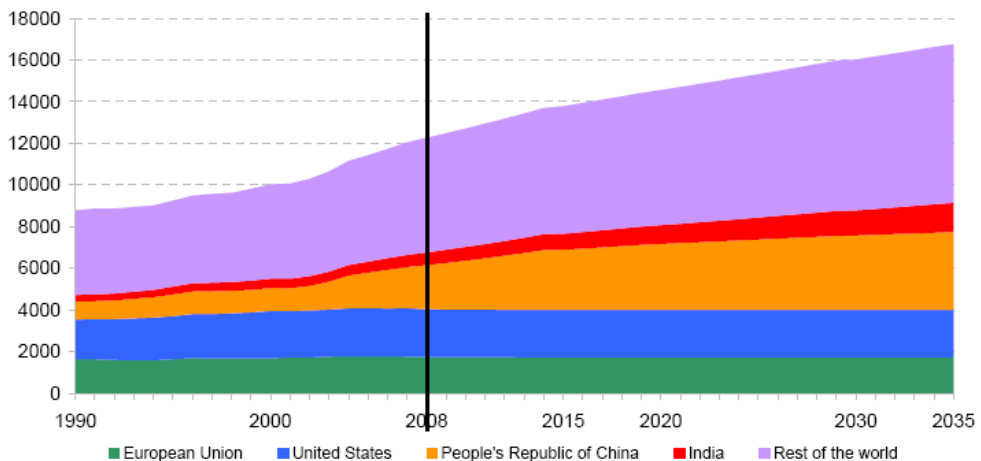


Fig.1.1 : Crescita del consumo energetico mondiale per regione basata su dati reali al 2008 e su previsione futura (Mtoe). fonte IEA World Energy Outlook 2010

Nonostante tale costanza di consumi la produzione energetica interna non riesce a coprire il fabbisogno europeo. Nel 2006 ben il 50% del fabbisogno energetico derivava da importazione mentre attualmente l'importazione ha raggiunto quasi il 70% e sono pochi i paesi in cui la produzione di energia, intesa sia come energia elettrica che come combustibili fossili, supera l'importazione. In particolar modo una buona percentuale del consumo energetico europeo riguarda l'uso di fonti fossili. Di conseguenza la maggior parte dell'energia importata in UE è perlopiù sotto forma di gas naturale, petrolio e carbone. Negli ultimi dieci anni l'importazione di tali fonti è cresciuta di circa 30% rispetto al decennio precedente [3]. Secondo le statistiche Eurostat del 2009, ben il 52% della produzione dell'energia

elettrica europea deriva da queste fonti, il grafico di Fig.1.2 mostra nello specifico la situazione italiana.

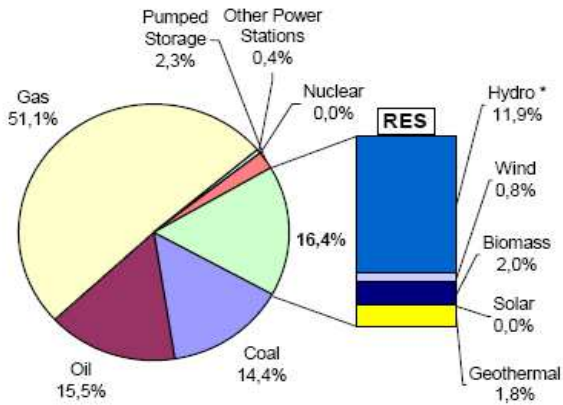


Fig1.2: differenziazione delle fonti energetiche nella produzione di energia elettrica in Italia nel 2005. Fonte sito Unione Europea: <http://ec.europa.eu>

La dipendenza così marcata da fonti fossili di importazione è un punto debole della gestione energetica europea. Infatti essa soffre sia della stabilità geopolitica di molti stati produttori che della crescente scarsità di combustibili dovuto all'aumento dei consumi nei paesi in via di sviluppo e al raggiungimento del picco massimo di consumo dei giacimenti (curva di Hubbert) [4,5]. Tali fattori contribuiscono a rendere il mercato dei prezzi piuttosto oscillante e l'approvvigionamento spesso incerto. Tale dipendenza ha inoltre una forte ricaduta ambientale, dato l'alto livello di emissioni causate dall'utilizzo di fonti fossili per la produzione di energia elettrica e come vettore di energia nel campo dei trasporti.

Al fine di recuperare una certa indipendenza energetica, fare fronte alla sempre maggiore scarsità di fonti e contemporaneamente condurre una politica energetica più sostenibile per l'ambiente e meno inquinante, l'UE ha sviluppato una strategia volta a disgiungere la crescita economica dall'incremento dei consumi energetici. La sua azione si è tradotta in solide iniziative legislative e programmi per il miglioramento dell'efficienza energetica associati alla promozione di fonti energetiche rinnovabili più efficienti e competitive [6]. Fra tali iniziative vi sono quelle volte ad incentivare e differenziare le fonti di approvvigionamento ed a sostenere la

ricerca per la diversificazione ed il miglioramento dei sistemi di produzione di energia. Per tale motivo è di rilevante importanza l'ampliamento delle ricerche rivolte a nuove tecnologie di produzione e risparmio energetico sviluppando tecnologie più efficienti, capaci cioè di migliorare le rese della produzione e dello sfruttamento delle risorse energetiche, quali le celle a combustibile. Queste sono dispositivi elettrochimici che convertono efficientemente l'energia chimica di reazione dei reagenti direttamente in energia elettrica senza le limitazioni termodinamiche del ciclo di Carnot.

L'argomento della presente tesi si colloca all'interno di questo contesto ed è volto alla ricerca, all'ampliamento della conoscenza ed al potenziamento delle celle a combustibile. Nei paragrafi successivi verranno illustrati brevemente i fondamenti di questa tecnologia e presentato in dettaglio lo scopo della tesi.

1.1 Celle a combustibile

Le celle a combustibile o Fuel Cells (FCs) sono dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica di reazione dei reagenti direttamente in energia elettrica senza l'intervento intermedio di un ciclo termodinamico [10,11,35]. Presentano notevoli pregi quali un'elevata versatilità nell'utilizzo dei combustibili, sono modulari e particolarmente silenziose ed hanno una ridotta produzione di gas inquinanti.

La struttura base di una cella a combustibile consta di un elettrolita a contatto con un anodo ed un catodo porosi. In Fig. 1.3 è riportato lo schema di una generica cella dove sono stati indicati i gas di alimentazione, nel caso specifico H_2 ed O_2 , ed i relativi prodotti di scarto; sono state inoltre indicate le direzioni di movimento dei possibili tipi di carica coinvolti, che comprendono sia elettroni che ioni, questi ultimi potenzialmente cationi od anioni a seconda delle caratteristiche della cella considerata.

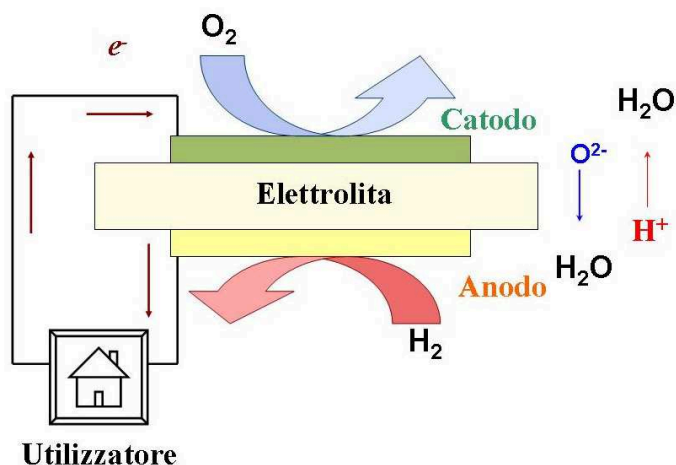


Fig. 1.3: Schema di una cella a combustibile alimentata ad H_2

Il combustibile gassoso alimenta l'anodo mentre l'agente ossidante, solitamente l'ossigeno presente nell'aria, alimenta il catodo in modo continuo. Le reazioni elettrochimiche che avvengono agli elettrodi producono direttamente corrente elettrica, pertanto è fondamentale sottolineare come le FCs differiscano in vari aspetti sia dalla pila classica (Leclanchè) che da quella ricaricabile; queste ultime, infatti, possono essere definite come dispositivi d'immagazzinamento d'energia la cui quantità

massima disponibile è determinata da quella del reattivo chimico immagazzinato. La pila cessa di produrre energia elettrica quando i reattivi chimici sono consumati. Nella variante ricaricabile, i reattivi vengono rigenerati dall'intervento di una fonte esterna. La cella a combustibile, invece, ha la possibilità di produrre energia elettrica finché gli elettrodi sono alimentati. Va subito sottolineato però che tale affermazione è valida solo teoricamente e che la durata di funzionamento è limitata soprattutto dalla corrosione e dal degrado di alcune delle componenti.

Per quanto riguarda il principio di funzionamento, il combustibile ed il gas ossidante penetrano rispettivamente attraverso l'anodo ed il catodo, che generalmente sono posizionati sulle facce opposte dell'elettrolita: l'energia elettrica viene generata dall'ossidazione elettrochimica del combustibile e dalla riduzione elettrochimica dell'ossidante.

Rispetto agli altri combustibili l'idrogeno ha un elevato contenuto energetico per unità di massa. Nell'ambito della sua produzione, si ricorda che le fonti primarie di partenza possono essere sia fossili che rinnovabili al fine di contribuire alla diversificazione ed all'integrazione tra i diversi tipi di energia.

Le reazioni di ossido-riduzione necessarie per il funzionamento della cella possono avvenire solo in corrispondenza delle interfasi ternarie, dove le fasi gassose (gas di alimentazione) e solide (elettrodo, elettrolita) coesistono; tali zone vengono comunemente indicate come TPBs, acronimo di Triple Phase Boundaries; la natura e le caratteristiche di queste interfasi hanno un ruolo critico nelle prestazioni elettrochimiche di una cella a combustibile.

Il principio di funzionamento dell'elettrolita consiste nel condurre la carica ionica fra gli elettrodi e quindi completare il circuito elettrico, come illustrato nella Fig. 1.3, ed inoltre esso costituisce una barriera fisica che impedisce il contatto diretto tra l'ossidante ed il combustibile: pertanto, a differenza degli elettrodi, deve presentare caratteristiche morfologiche di densità pressoché assoluta.

Per quanto riguarda gli elettrodi porosi questi devono essere in grado di:

- disporre di siti attivi accessibili dove possano avvenire le reazioni di ionizzazione o deionizzazione dei gas;
- trasportare gli elettroni da/verso il circuito esterno attraverso il bulk;
- trasportare gli ioni dalla TPB all'elettrolita.

Pertanto il materiale per gli elettrodi deve essere cataliticamente attivo,

conduttivo e poroso allo scopo di ottimizzare il rendimento delle reazioni; inoltre la funzione catalitica degli elettrodi è nettamente più importante nelle tipologie di celle che lavorano a bassa temperatura.

Le FCs presentano notevoli vantaggi, primo fra tutti una maggiore resa rispetto a quella dei comuni motori a combustione, sia perché essa non è limitata, come per questi ultimi, dal ciclo di Carnot, sia per la possibilità di sfruttare l'energia termica sviluppata e generare ulteriore corrente mediante l'accoppiamento di una turbina o di un motore a vapore; la cogenerazione porta ad un'efficienza di conversione superiore al 70%. Subentra inoltre la possibilità di riutilizzo di parte del calore generato nella fase di pre-trattamento del combustibile (reforming); ciò permette di adoperare diversi combustibili, come ad esempio il gas naturale, pre-trattati in un sistema che si auto-sostiene.

Un secondo fattore, assolutamente non secondario, che depone a favore dello sviluppo e dell'ottimizzazione di FC, è il ridotto impatto ambientale direttamente correlato alla natura dei gas di scarico, composti fondamentalmente da vapore acqueo, nel caso delle celle alimentate ad H_2 .

1.2 Tipologie di celle a combustibile

A seconda delle condizioni operative e dei materiali utilizzati si possono distinguere differenti tipologie di celle a combustibile.

Una prima distinzione può essere fatta in base alle temperature di funzionamento; da tale classificazione, le FCs si possono essenzialmente suddividere in celle operanti ad alta temperatura (High-Temperature Fuel Cells), funzionanti tra i 500 e 1000 °C e celle operanti a bassa temperatura (Low-Temperature Fuel Cells), operative al di sotto dei 500 °C. Un'ulteriore suddivisione presente in letteratura è stata realizzata sulla base della natura dell'elettrolita e secondo tale criterio si distinguono principalmente sei diverse tipologie di celle. Nella figura seguente viene presentato uno schema classificativo che tiene conto di entrambi i criteri di distinzione (Fig.1.4).

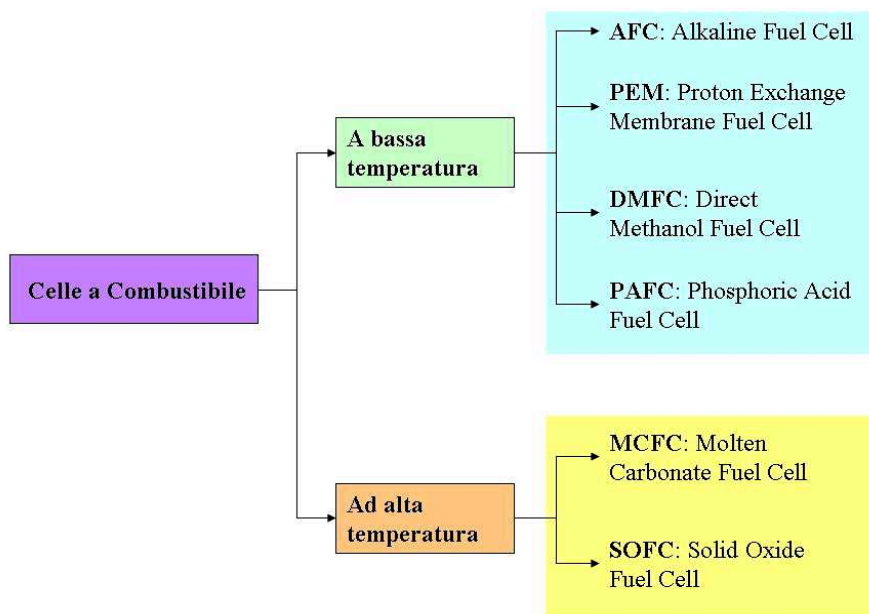


Fig.1.4 : Schema classificativo delle FC.

Tab.1.1: tabella riassuntiva delle principali caratteristiche per ciascuna tipologia di FC.

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura operativa (°C)	< 100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 500-600
Reazione all'anodo	$H_2 + 2OH = 2H_2O + 2e^-$	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$
Reazione al catodo	$(\frac{1}{2})O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	$(\frac{1}{2})O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	$(\frac{3}{2})O_2 + 6H^+ + 6e^- = 3 H_2O$	$(\frac{1}{2})O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	$(\frac{1}{2})O_2 + CO_2 + 2e^- = CO_3^{2-}$	$(\frac{1}{2})O_2 + 2e^- = O^{2-}$
Applicazioni	Impianti stazionari decentralizzati Settore trasporto Sistemi combinati: calore-elettricità					
Potenza raggiunta	5-150kW	5-250kW	5kW	Max 10 MW	Max 2MW	Max 250 kW
Trasportatore di carica nell'elettrolita	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻

Di conseguenza, relativamente al loro funzionamento, le FCs sopra classificate si differenziano:

- per il combustibile di alimentazione e/o modalità di trattamento dello stesso (internal/external reforming);
- per le semireazioni che prendono parte ai due elettrodi e conseguentemente per la conduzione (tipo di ione mobile e direzione di spostamento) a carico dell'elettrolita;
- per il tipo di applicazione finale a cui ciascuna classe di FCs può essere diretta.

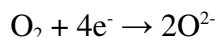
Le principali proprietà ed applicazioni e le reazioni tipiche agli elettrodi per ciascuna tipologia di FC sono riassunte nella tabella riportata di seguito (Tab.1.1).

1.3 Celle a combustibile ad ossidi solidi

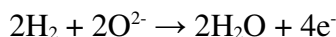
Le celle a combustibile ad elettrolita solido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) sono celle efficienti a temperature operative elevate, in genere attorno ad 800-1000°C. Numerosi studi sono stati intrapresi con l'obiettivo di ridurre le temperature di funzionamento di questi dispositivi [38], ciononostante le SOFCs in commercio hanno una temperatura operativa, generalmente non inferiore a 700°C.

Le SOFCs si distinguono dalle altre tipologie per la presenza di un elettrolita solido che, ad elevate temperature, presenta una buona conducibilità per gli ioni O^{2-} , permettendone la migrazione dal compartimento catodico a quello anodico; ne consegue che, in una cella alimentata ad idrogeno puro, le semireazioni relative ai singoli comparti sono le seguenti:

Reazione al catodo:

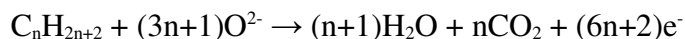


Reazione all'anodo:



Numerose sono le qualità delle SOFCs che le rendono un promettente oggetto di studio e ricerca.

L'alta temperatura di funzionamento influisce positivamente su diversi aspetti: primo fra questi la reattività agli elettrodi, che essendo elevata, permette un risparmio sull'uso di catalizzatori costosi quali quelli a base di Pt e consente di alimentare le celle con combustibili più complessi dell' H_2 , come idrocarburi semplici [36]. Questi ultimi all'anodo possono subire un processo catalitico di elettrossidazione con produzione di CO_2 e H_2O , come illustrato nella seguente reazione per un'idrocarburo alifatico generico. Oppure, più semplicemente possono subire un processo reforming interno, con produzione di H_2 e CO.



Come conseguenza dell'alta temperatura e della composizione degli elettrodi, le SOFCs non sono limitate dall'avvelenamento da CO, poiché

anch'esso è soggetto ad ossidazione elettrocatalitica e conversione a CO_2 [7].

Rispetto ad altre tipologie di celle, la presenza di un elettrolita solido ha il vantaggio di evitare problemi di fughe di elettrolita; inoltre la presenza nelle SOFCs di componenti solidi elimina spesso la necessità di trovare opportuni materiali di supporto.

Attualmente il principale ostacolo all'utilizzo commerciale di queste celle è rappresentato dalla loro limitata durata temporale dovuta a instabilità meccanica ed incompatibilità dei materiali ad alte temperature.

1.4 Elementi costitutivi di una SOFC

1.4.1 Elettrolita

Nonostante in letteratura siano numerosi i composti sviluppati e studiati come possibili costituenti l'elettrolita di SOFCs [8,9], quelli a base di zirconia (ZrO_2), drogata con cationi che ne aumentino la conducibilità ionica (dello ione O^{2-}), sono ancora i più diffusi [10]. Un esempio comune è la zirconia stabilizzata con yttrio, (Yttria - Stabilized Zirconia, YSZ); in tal caso lo ione drogante (Y^{3+} all'8-12% in moli) ne stabilizza la struttura cristallografica cubica rispetto a quella tetragonale o monoclina [11]. L'impiego dell'YSZ è legato principalmente alla sua grande stabilità meccanica e termica ad alte temperature, a confronto con altri elettroliti che, sebbene possiedano migliori caratteristiche di conducibilità ionica, sono nettamente più fragili dal punto di vista meccanico [12,13]. L'utilizzo di YSZ risulta più indicato per SOFCs operative a temperature comprese tra 800-1000 °C (HT-SOFCs) tuttavia, grazie alla buona resistenza meccanica e chimica del materiale, con l'applicazione di nuove tecnologie per la formatura è stato possibile produrre celle con elettroliti sempre più sottili tali da ridurre al minimo la loro resistenza e rendere possibile l'utilizzo di tale materiale anche a temperature prossime a 700°C [14, 15].

Per celle operative a temperature intermedie (600-700 °C, IT-SOFCs) sono più adatti gli elettroliti a base di ossido di cerio (CeO_2) grazie alla loro maggiore conducibilità ionica anche a temperature inferiori agli 800 °C. Per questo materiale la scelta dello ione drogante aliovalente viene effettuata

sulla base del suo raggio ionico che deve essere leggermente maggiore di quello del Ce^{4+} , in modo da aumentare il parametro di cella e facilitare il trasporto dello ione O^{2-} , senza però distorcere il reticolo e dar luogo a separazioni di fase [13]; Sm^{3+} e Ga^{3+} sono esempi tipici di ioni utilizzati come droganti nel caso di CeO_2 [16].

CeO_2 ed YSZ hanno la struttura della fluorite che è tipica di una ampia classe di conduttori di ioni O^{2-} . La loro formula generale è AO_2 e la relativa posizione degli ioni nel reticolo è riportata nella rappresentazione in Fig.1.5. Tuttavia la ZrO_2 non assume struttura fluoritica, se non ad alta temperatura o sottoposta a drogaggio, con, ad esempio, Y_2O_3 o Sc_2O_3 poichè il raggio ionico di Zr^{4+} è troppo piccolo per sostenere una tale struttura [16].

Sono infine da citare gli elettroliti a trasporto protonico quale ad esempio il $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2,95}$ perchè offrono un'interessante prospettiva di sviluppo per nuove tipologie di celle. In celle con un simile elettrodo il meccanismo di bilanciamento della carica fra gli elettrodi è affidato al movimento dei protoni [17].

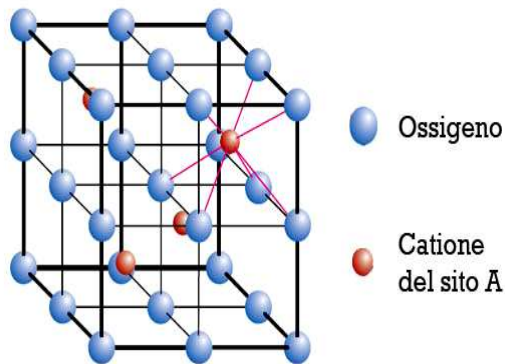


Fig. 1.5: Immagine della struttura degli ossidi fluoritici AO_2 , dove le sfere in azzurro rappresentano i siti occupati dagli ioni ossido, mentre quelle in rosso i siti occupati dai cationi.

1.4.2 Elettrodi

Nello sviluppo di elettrodi per SOFCs è necessario considerare alcuni requisiti fondamentali che anodo e catodo devono presentare:

- compatibilità chimica e termica tra le diverse componenti del sistema;
- stabilità chimica nel tempo ed alle alte temperature di lavoro;
- adeguata porosità che permetta la permeazione dei reattivi gassosi e l'uscita di gas esausti;
- buona conducibilità elettronica e ionica;
- elevata attività elettrocatalitica.

Nella fabbricazione degli elettrodi per garantire la loro capacità di condurre sia ioni che elettroni, vengono applicati fondamentalmente due approcci facenti uso di:

- Conduttori misti compositi, cioè costituiti dalla miscela di due tipi di conduttore, uno ionico ed uno elettronico: tali elettrodi sono spesso costituiti da una miscela fra un metallo ed un ceramico (Cermet);
- Conduttori misti intrinseci, cioè capaci di per sé di condurre sia elettroni che ioni (MIEC mixed ionic-electronic conductor).

Nel caso dei conduttori misti compositi, la TPB è limitata alle zone di contatto tra i grani del conduttore ionico e quelli del conduttore elettronico, mentre per conduttori misti intrinseci essa è estesa a tutta la superficie del grano a contatto con la fase gassosa (Fig. 1.6)[18,19]

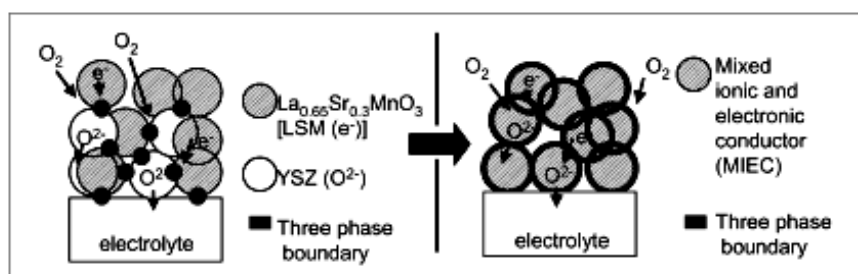


Fig. 1.6: Rappresentazione della TPB per un elettrodo composito a sinistra e per un elettrodo a conduzione mista intrinseca a destra (MIEC).

1.4.3 Catodo

Benché siano stati sviluppati ed utilizzati svariati materiali catodici con differenti strutture, i materiali principalmente usati come catalizzatori catodici sono principalmente di tipo perovskitico.

Tale tipo di struttura è descritta dalla formula minima ABO_3 dove A è il

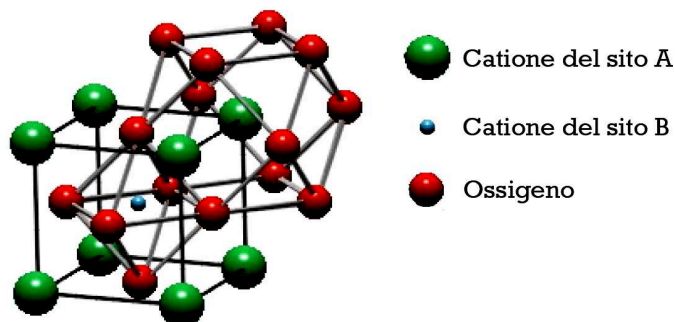


Fig. 1.7: Immagine rappresentativa della struttura cristallina di una perovskite

catione con raggio ionico maggiore ed avente valenza $n+$ (frequentemente una terra rara), mentre B è il catione con raggio inferiore rispetto ad A e valenza $(6-n)+$ (comunemente un metallo di transizione). La struttura reticolare di una perovskite è rappresentata in Fig. 1.7: gli ioni A^{n+} si trovano ai vertici di un cubo e ciascuno di essi è circondato rispettivamente da 12 O^{2-} ; lo ione $B^{(6-n)+}$ si trova al centro del cubo ed è circondato invece da 6 O^{2-} . Al variare dei raggi ionici effettivi per A^{n+} e $B^{(6-n)+}$, la perovskite può assumere una struttura cubica ideale, oppure presentare una distorsione ortorombica o romboedrica.

La perovskite attualmente meglio caratterizzata e maggiormente impiegata nelle SOFCs è un ossido di La e Mn ($LaMnO_3$ o LM) solitamente drogato con Sr ($La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ con $x = 0.8$ o LSM) che presenta la proprietà principale di conduttore elettronico; tale aspetto rende necessaria la combinazione di LSM con un materiale conduttore ionico quale ad esempio l'YSZ per poter sviluppare un catodo funzionale [20,21].

Lo sviluppo di perovskiti a conduzione mista intrinseca, quali i derivati di ferriti e cobaltiti, costituisce un campo interessante per la progettazione e lo sviluppo di materiali sempre più efficienti.

1.4.4 Anodo

Tra i numerosi materiali sviluppati [12], l'anodo a base di Ni è quello più comunemente e commercialmente utilizzato dal momento che soddisfa numerosi dei requisiti richiesti e si presenta al contempo ragionevolmente economico. La sua composizione tipica è un composito di nichel ed un conduttore ionico, preferibilmente lo stesso dell'elettrolita, nel caso più comune una matrice porosa di YSZ. Il nichel al suo interno, oltre a svolgere l'attività di collettore elettronico, svolge la funzione essenziale di catalizzatore. Il metallo infatti oltre ad essere particolarmente attivo per l'ossidazione dell'idrogeno lo è anche per la promozione delle reazioni di combustione degli idrocarburi, per l'esattezza esso è un buon promotore della reazione di steam reforming del metano. L'efficienza dell'anodo è correlata al limite di percolazione, cioè al rapporto di composizione al quale entrambi i conduttori, ionico ed elettronico, si trovano in contatto con quelli della stessa specie in modo da garantire una efficace via di conduzione sia per gli elettroni che per gli ioni.

Nonostante i suoi numerosi pregi tale anodo è soggetto fondamentalmente a due fenomeni che ne riducono l'attività e la durata; innanzitutto l'uso a temperature superiori a 700°C tende a sinterizzare le particelle di nickel e a farle aggregare riducendo l'attività e l'area di contatto fra il catalizzatore e il conduttore ionico, rendendo meno efficace la conduzione degli elettroni; in secondo luogo in presenza di combustibili idrocarburi è necessario alimentare la cella con un alto rapporto Steam/Fuel [22] per ovviare alla formazione di filamenti e aggregati di grafite catalizzati dal metallo stesso, che sebbene inizialmente migliorino la connettività elettrica dell'anodo, finiscono poi per occludere la matrice porosa ai gas di alimentazione.

Il nichel inoltre presenta notevoli problemi di incompatibilità chimica con determinati elettroliti (es. elettroliti a base di La, LSGM [12]) ed è un metallo facilmente ossidabile, il cui ossido è cancerogeno per tali ragioni sta venendo utilizzato con maggiori precauzioni e gradualmente sostituito.

Gli attuali sforzi per lo sviluppo di un anodo efficiente sono rivolti fondamentalmente ad ottenere materiali che possano migliorare l'efficienza catalitica dell'anodo a temperature di esercizio più basse, e renderle maggiormente flessibili all'uso con combustibili alternativi. Uno dei principali obiettivi è quello di sviluppare un materiale che sia attivo per l'ossidazione del metano o di idrocarburi a catena lunga ed inattivo per le reazioni di cracking che possono portare alla formazione di depositi

carboniosi come già visto nel caso del nichel. Si noterà come un simile criterio è piuttosto selettivo ed esclude un ampio spettro di metalli di transizione al di fuori di Cu Au e Ag che tuttavia vantano scarse proprietà catalitiche per l'ossidazione [23]. Viceversa esistono un ampio spettro di ossidi di metalli di transizione che sono ottimi catalizzatori di ossidazione, senza promuovere la formazione di depositi carboniosi. Numerosi sono stati i lavori che nell'ultima decade hanno studiato materiali promettenti per lo sviluppo di anodi SOFC, tali lavori hanno portato alla formulazione di una grande varietà di materiali alternativi caratterizzati da migliori attività elettrocatalitiche (es. LaSrCrO_3), resistenza alla sinterizzazione per una maggiore stabilità nel tempo (es. TiO_2/YSZ) ed una maggior resistenza alla deposizione di carbone in presenza di idrocarburi ($\text{La}(\text{Sr},\text{Mg},\text{Ca})\text{CrO}_3$) [12]. Attualmente fra i materiali anodici di maggior interesse si possono identificare numerose perovskiti, fra cui il CeO_2 ed i suoi composti. La tabella sottostante (Tab.1.2) riassume le caratteristiche di alcuni dei composti di maggiore interesse utilizzati come materiali anodici. Nonostante vi sia una ampio numero di materiali caratterizzati e testati, anche nel caso dei più promettenti, le performance delle celle sono ancora ben lontane da quelle ottenute allo stato dell'arte da da anodi SOFCs in Ni/YSZ.

La tabella Tab.1.2 sottolinea chiaramente la difficoltà ad ottenere un materiale che soddisfi a pieno tutti i requisiti necessari per un materiale anodico. Le perovskiti a base di titanio (ad es. $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$) ad esempio, hanno dimostrato buona conducibilità, resistenza sia redox che all'avvelenamento da zolfo ma non possiedono sufficienti proprietà catalitiche per le reazioni anodiche ed una conducibilità ionica insufficiente [24,25].

Tab.1.2: tabella riassuntiva delle proprietà di alcuni anodi a base di ossidi di metalli di transizione a 800°C in condizioni riducenti (pressione parziale di ossigeno approssimativamente 10⁻²⁰ atm)

Materiale	Conducibilità Elettronica ^a (S*cm ⁻¹)	Conducibilità Ionica (S*cm ⁻¹)	diffusione dell'ossigeno (cm ² S ⁻¹)	Stabilità redox ^b	Resistenza di polarizzazione ^c	CTE (p.p.m.K ⁻¹)
CeO ₂ [29]	0.1-0.2 (ref.34)	1 × 10 ⁻⁶ (ref.34)	-- (ref.35)	++	12	-
Zr _{1-x} Y _y O ₂ [30]	0.1	1 × 10 ⁻²	?	++	+	10
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Ru _{0.05} O ₃ [31]	0.6	bassa	?	+	++	10
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2} O ₃ [32]	0.5	?	1 × 10 ⁻²	+	++	12
La _{0.25} Sr _{0.75} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃ [22]	3	?	?	++	+++	10
Sr _{0.86} Y _{0.08} TiO ₃ [26]	80	bassa	?	+++	+	11-12
La _{0.35} Sr _{0.66} TiO _{3.166} [27,28]	40	bassa	?	+++	+, +++ ^d	10
Nb ₂ TiO ₇ [31]	200	molto bassa	?	-	n.p.	1-2
Gd ₂ Ti(Mo,Mn)O ₇ [33,34]	0.1	accettabile	?	---	+	?

^a Tali valori devono esclusivamente essere considerati come una guida per il confronto dato che le condizioni di ciascuna misura e le morfologie delle celle sono spesso molto differenti e non standardizzate, le caselle con ? o n.p. sono relative a dati non conosciuti.

^b [+ + +] = eccellente [- - -] = molto bassa, pessima

^c questi valori sono dipendenti dalla microstruttura e variano fra laboratorio e laboratorio, indicativamente si ha che: [+ + + +] < 0.1 Ω*cm² ; [+ + +] fra 0.1 e 0.3 Ω*cm² ; [+ +] fra 0.3 e 1 Ω*cm² ; [+] fra 1 e 10 Ω*cm²

^d alte performance per il composito con la CeO₂

Tratto da: A. Atkinson, S Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M.B. Mogensen, S Singhal, J.Vohts, Nature Materials, Volume 3, Issue 1, January 2004

1.5 Scopo della tesi

La gran parte degli studi finora riportati in letteratura hanno evidenziato che l'efficienza di una SOFC deriva principalmente dalle capacità elettrocatalitiche e catalitiche dei componenti elettrodici nell'ossidazione o riduzione dei gas di alimentazione e da fattori quali la compatibilità chimica e fisica dei materiali componenti gli elettrodi. Il primo fattore è di grande rilievo in celle alimentate ad idrocarburi in quanto scarse proprietà catalitiche portano ad un deterioramento della matrice anodica per la formazione di residui carboniosi che coprono i siti attivi. La compatibilità chimica e meccanica è importante per la stabilità delle celle per sopportare agli stress meccanici e chimici a cui la matrice anodica è soggetta nelle condizioni operative, ovvero ad alte temperature ed atmosfere riducenti. Pertanto la ricerca di nuovi materiali più appropriati ed il loro miglioramento è una problematica la cui soluzione appare di fondamentale importanza per ottenere anodi attivi a temperature inferiori in maniera da incrementare la vita media delle celle.

L'argomento della presente tesi si colloca proprio nell'ambito della progettazione e dello sviluppo di materiali per anodi di SOFCs e vuole soddisfare la necessità di approfondire la conoscenza delle proprietà di materiali presentati in letteratura come promettenti ma non ben caratterizzati, per poter proseguire successivamente con la progettazione razionale di nuove composizioni e con la loro relativa caratterizzazione.

L'approccio convenzionale per la scelta dei materiali ha influito notevolmente sull'esito delle ricerche finora eseguite; fra i fattori per la scelta dei materiali anodici si è puntato spesso sulla conduttività ionica ed elettronica di questi piuttosto che sulle loro proprietà catalitiche [37]. Differentemente da tale approccio, in questo lavoro di tesi la scelta dei materiali su cui lavorare è stata condotta tenendo in considerazione non solamente le proprietà elettriche ma soprattutto le proprietà catalitiche del materiale. In particolare si è scelto di studiare i materiali a base di ossido di cerio perchè sono conduttori misti ed allo stesso tempo possiedono interessanti proprietà catalitiche per le reazioni di ossidazione degli idrocarburi. Le proprietà catalitiche di questi materiali dipendono dalla loro capacità di scambiare rapidamente ossigeno con l'atmosfera di reazione. Il nostro studio è stato dedicato soprattutto a caratterizzare il loro comportamento redox in condizioni simili a quelle operative dell'anodo SOFC. Lo scopo finale della tesi è quello di comprendere quale ruolo e

contributo abbiano le proprietà catalitiche dei materiali nello sviluppo di anodi SOFC sempre più efficienti.

Nello specifico, si sono investigate le proprietà redox di soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 come possibili catalizzatori anodici in seguito ad un'accurata ricerca bibliografica. Quest'ultima, infatti ha evidenziato una limitata applicazione delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 come componenti anodici [39,40] nonostante le loro ottime potenzialità come promotori di reazioni di ossidazione. Si è pertanto cercato di dimostrare le loro potenzialità come materiali per anodi SOFC.

Particolare attenzione in questo lavoro è stata dedicata alla comprensione del peculiare comportamento redox di tali materiali e del loro effetto sulle performance di cella. Vi sono numerosi articoli infatti che sottolineano come dopo un adeguato trattamento di riduzione e riossidazione della ceria-zirconia si possa ottenere un abbassamento delle temperature di riduzione del materiale suggerendo una sua maggiore attività catalitica. I principali obiettivi di tale lavoro sono stati quindi l'individuazione della composizione con migliori performance e lo studio del comportamento redox dei materiali in condizioni simili a quelle adottate in cella preparando anodi per infiltrazione (vedi cap.2 e 3).

Bibliografia

- [1] http://europa.eu/documentation/official-docs/green-papers/index_it.htm
- [2] http://ec.europa.eu/energy/energy2020/efficiency/index_en.htm
- [3] Poketbook dell'unione europea 2011, Environment and energy; Publications Office of the European Union, 2011
- [4] Nuclear Energy and the Fossil Fuels, M.K. Hubbert, Presented before the Spring Meeting of the Southern District, American Petroleum Institute, Plaza Hotel, San Antonio, Texas, March 7–8-9, 1956
- [5] <http://dieoff.org/page191.htm>
- [6] http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/product_details/publication?p_product_code=KS-DK-11-001
- [7] S. McIntosh, R. J. Gorte, Chem. Rev., 104, 2004, 4845-4865
- [8] J. B. Goodenough, J. E. Ruiz-Diaz, Y. S. Zhen, Solid State Ionics, 44, 1990, 21-31
- [9] K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H. C. zur Loye, Solid State Ionics, 82, 1995, 215-223
- [10] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell System Explained, Wiley, 2003
- [11] C. J. Howard, R. J. Hill, B. E. Reichert, Acta Cryst., B44, 1988, 116-120
- [12] K.C.Wincewicz, J.S.Cooper, J. Power Sources, 140, 2005, 280-296
- [13] S. C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 2003
- [14] H. Moon, S. Dong Kim, S. Hoon Hyun, H. Sung Kim, Inter. J. Hydrogen Energ. , 33, 2008, 1758 – 1768
- [15] Y. Y. Huang, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J Electrochem. Soc., 151, 4, 2004, A646-A651
- [16] S.J.Skinner, J.A.Kilner, Mater. Today, 6, 3, 30-37
- [17] M.Stoukides, Catal. Rev. Sci. Eng. 42, 1-2, 2000, 1-70

- [18] M. Mogensen, S. Primdahl, M. J. Jorgensen, C. Bagger, J. *Electroceram.* , 5, 2, 2000, 141
- [19] D. Stover, H. P. Buchkremer, S. Uhlenbruck, *Ceram. Int.* , 30, 2004, 1107-1113
- [20] C. T. Yang, W. J. Wei, A. Roosen, *Mater. Chem Phys*, 81, 2003, 134-142
- [21] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 2001, A126-131
- [22] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S.-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, O.H. Al-Madhi, B.O. Dabbousi, *J. Power Sources* 155, 2006, 231–238
- [23] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *J. Power Sources* 106, 2002, 10–15
- [24] Slater, P.R., Fagg, D.P. & Irvine , *J. Mater. Chem.*, 7, 1997, 2495-2498
- [25] S. Lee, G. Kim, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 155, 11, 2008, B1179-B1183
- [26] Hui S. Q. & Petric A., *J. Electrochem. Soc.*, 149, 2002, J1-J10
- [27] Marina, O. A. & Pederson, L. R., *Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, ed. Huijsmans J., 2002, 481-489
- [28] Canales-Vázquez J., Tao S.W. & Irvine, *Solid State Ionics*, 159, 1-2, 2003, 159-165
- [29] Steele B. C. H., *Solid State Ionics*, 129, 2000, 95-110
- [30] S. Tao, J. T. S. Irvine , *Solid State Chem.*, 165, 1, April 2002, 12-18
- [31] A.-L.Sauvet, J.Fouletier, *J. Power Sources*, 101, 2001, 259-266 (2001)
- [32] T.Ramos, A.Atkinson, *Ionic and Mixed Conducting Ceramics IV*, T. A. Ramanarayanan, W. L. Worrell and M. Mogensen, *Electrochemical Society*, 2002
- [33] J. J. Sprague, H. L. Tuller, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 6-7, 1999, 803-806
- [34] P. Holtappels, F. W. Poulsen, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 135, 2000, 675-679

- [35] K. Kordesch, G. K. Simader, Fuel Cells and their applications; Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VHC, 1996
- [36] S. J. Livermore, J. W. Cotton, , R. M. Ormerod, J. Power Sources, 86, 2000, 411-416
- [37] A. Atkinson, S Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. McEvoy, M.B. Mogensen, S Singhal, J.Vohs, Nat. Mater., 3, 1, January 2004
- [38] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt, Journal of Material Science, 36, 5, 2001, 1161-1172
- [39] Shidong Song, Rodolfo O. Fuentes and Richard T. Baker, J. Mater. Chem., 20, 2010, 9760–9769
- [40] G. Kim, M.D.Gross, W. Wang, J.M. Vohs and R. J. Gorte, J.Electrochem.Soc., 155, 4, 2008, B360-B366

2 Ceria come catalizzatore e come anodo per SOFCs

2.1 Caratteristiche fisico chimiche del CeO_2

L'ossido di cerio (o ceria) cristallizza nella struttura fluoritica caratterizzata da una cella unitaria cubica a facce centrate (f.c.c.) con gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$, in tale struttura ogni catione del cerio è coordinato da otto ioni O^{2-} a loro volta coordinati tetraedricamente da quattro cationi (Fig.2.1). E' possibile ridisegnare la cella elementare come una struttura cubica primitiva di ioni ossigeno in cui gli otto siti di coordinazione sono alternativamente vuoti ed occupati da cationi Ce^{4+} (Fig.2.1)[1]. Tale rappresentazione mostra chiaramente la presenza di spazi ottaedrici vuoti importanti poichè giustificano le proprietà di conduzione ionica di questo materiale.

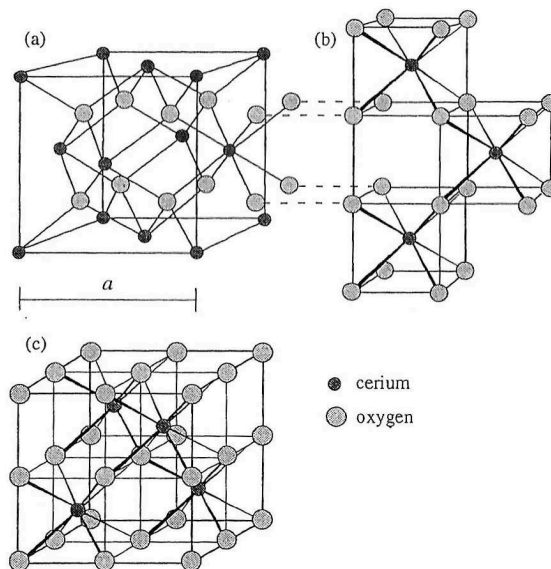


Fig.2.1: Struttura del cristallo del CeO_2 : (a) la cella unitaria come una disposizione ccp di atomi di Ce. Lo strato ccp è parallelo al piano $[111]$ della cella unitaria f.c.c..(b) e (c) rappresentano la stessa struttura ridisegnata come una matrice cubica primitiva di ossigeni [1]

Il Cerio ha configurazione elettronica $4f^25d^06s^2$ e può avere stato d'ossidazione +3 e +4, nella riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} lo ione aumenta il suo raggio.

Ad alte temperature e bassa pressione parziale di O_2 il CeO_2 si riduce dando origine ad un apparente continuo di ossidi ossigeno-deficienti non stechiometrici che raffreddati si riorganizzano in una superstruttura di tipo fluoritico avente spesso stechiometria complessa. Si osservano infatti composizioni intermedie fra il Ce_2O_3 ed il CeO_2 , ovvero un CeO_x con coefficiente compreso fra $1,714 < x < 2$ [1]. Il parametro a del reticolo cristallino di tali strutture aumenta con il diminuire del coefficiente x . Tale espansione è dovuta alla differenza delle dimensioni dei raggi dei due ioni Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Fra le composizioni osservate si annoverano inoltre anche ossidi a struttura non fluoritica e stechiometria degli ossigeni compresa fra 1,5 (Ce_2O_3) e 1,714 ottenute a condizioni di alte temperature e atmosfere riducenti.

Le diverse stechiometrie del CeO_2 sono legate alla presenza di difetti intrinseci all'interno del materiale generati principalmente dal disordine termico o per reazione con l'atmosfera con cui sono in contatto. Dalla variazione dell'energia di formazione dei difetti ΔE [3] (Tab.2.1) si evince che la categoria di difetti predominante, è di tipo anionico di Frenkel. Tali difetti consistono in coppie di vacanze di ioni ossigeno in posizione interstiziale.

Tab.2.1: possibili tipologie di difetti del CeO_2

Defect in Kroger and Vink notation	ΔE	defect type
$Ce_{Ce} + 2 O_O \leftrightarrow V_{Ce}^{''''} + 2V_{O}^{\bullet} + CeO_2$	3,53eV	Schottky
$Ce_{Ce} \leftrightarrow Ce_i^{''''} + V_{Ce}^{''''}$	11,11eV	Frenkel
$OO \leftrightarrow O_i^{''} + V_{O}^{\bullet}$	3,2eV	Frenkel

Ce_{Ce} , O_O cerium and oxygen and their respective lattice sites

$V_{Ce}^{''''}$, V_{O}^{\bullet} cerium and oxygen vacancy

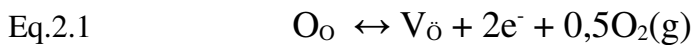
$Ce_i^{''''}$, $O_i^{''}$ cerium and oxygen in interstitial position

(•) positive charge

(') negative charge

Nel CeO_2 è possibile generare una concentrazione elevata di difetti a causa dell'esposizione del materiale ad atmosfere riducenti. A seguito della riduzione il Ce^{4+} si riduce a Ce^{3+} per compensare l'eccesso di carica positiva che si forma dalla rimozione degli ioni ossigeno. La concentrazione e la mobilità dei difetti del reticolo sono i fattori che determinano prevalentemente le proprietà di trasporto degli ioni ossigeno e la conducibilità elettrica di questo ossido. Una proprietà fondamentale dell'ossido di cerio legata a questo aspetto è la sua capacità di scambio di ioni O^{2-} che lo rende un buon promotore dei processi di ossidazione, recentemente infatti è stato sottolineato come le proprietà di trasporto degli ossigeni giocano un ruolo chiave nei processi catalitici in cui la presenza dell'ossidante nella fase gassosa non è costante. Per tale motivo i materiali a base di tale ossido sono stati impiegati in numerosi sistemi catalitici sfruttando la loro capacità di assorbimento ed di rilascio degli ioni ossigeno. Inoltre la formazione di vacanze di ioni ossigeno e le proprietà di trasporto degli ioni ossigeno conferiscono ai materiali a base di CeO_2 proprietà di conduttore ionico tali da poter essere applicati come elettroliti per SOFCs. Molti ossidi misti di cerio, infatti, sono stati impiegati come elettroliti SOFCs per la loro buona conducibilità ionica a temperature meno elevate rispetto al classico elettrolita in YSZ [45].

Si deve sottolineare a proposito delle proprietà elettriche degli ossidi a base di CeO_2 che essi sono considerati conduttori misti, mostrando sia conducibilità ionica che elettronica. Tali proprietà elettriche sono dipendenti dalla temperatura, dall'atmosfera ($p(\text{O}_2)$ = pressione parziale di ossigeno) e dalla presenza di impurità o di dopanti. In genere ad alte temperature e bassa $p(\text{O}_2)$ l'ossido di cerio puro si comporta come un conduttore di tipo n e quindi i principali portatori di carica sono gli elettroni liberati dal processo di riduzione del materiale [2]. La reazione che porta alla non stechiometria dell'ossido è la seguente:



In cui i difetti elettronici e^- sono equivalenti alla formazione di ioni Ce^{3+} . Tali difetti sono accompagnati dalla formazione simultanea di difetti ionici ovvero vacanze di ioni ossigeno. La concentrazione di vacanze, n_v è proporzionale alla deviazione dalla stechiometria, indicata con x nel coefficiente stechiometrico di CeO_{2-x} secondo la formula ($n_v = 4x/a_0^3$) ove a_0 è il parametro di cella di CeO_{2-x} [2]. Allo stesso tempo il numero degli

elettroni liberi per il principio dell'elettroneutralità è uguale a n_v .

Nonostante gli elettroni abbiano una mobilità di un ordine di grandezza superiore, nell'ossido di cerio la conduzione non avviene per passaggio degli elettroni nella banda di conduzione bensì attraverso la formazione di piccoli polaroni, ove l'elettrone è intrappolato in un sito del reticolo, cioè un Ce^{3+} , e può muoversi solamente verso un sito adiacente per un processo di salto attivato similmente a quello che avviene per la diffusione ionica. In tale maniera la mobilità degli elettroni è fortemente ridotta e dipende dall'energia di attivazione necessaria per il salto. I valori di mobilità ionica e elettronica sono di conseguenza vicini e permettono al materiale in condizioni di non-stechiometria di comportarsi come conduttore misto. In condizioni di grande deviazione dalla stechiometria si osserva una prevalenza del contributo elettronico. Il fenomeno è correlato alla presenza, alla riorganizzazione ed alla formazione di zone di ordine locale ad alte temperature che immobilizzano i portatori di carica. Ciò significa che la fase fluoritica ad alte temperature è caratterizzata da regioni ad ordine localizzato a corto raggio.

Nell'ossido di cerio si osserva la transizione della conduzione dal tipo n a p a basse temperature ($<700^\circ C$) ed alta $p(O_2)$ ed in condizioni quasi stechiometriche.

L'ossido di cerio in conclusione possiede una conduzione mista il cui contributo elettronico o ionico dipende dalle condizioni di temperatura, $p(O_2)$ e stechiometria del materiale. In condizioni riducenti ad alta temperatura, quando si ha una forte deviazione dalla stechiometria, il materiale si comporta prevalentemente da conduttore elettronico mentre, in condizioni di maggiore $p(O_2)$, il conduttore presenta maggiore conduzione ionica, questa tuttavia rimane di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla conducibilità elettronica che il materiale possiede in condizioni riducenti.

2.2 L'ossido di cerio in anodi SOFCs

Un'ampia TPB è una condizione ideale per una buona attività dell'elettrodo, per tale ragione la sostituzione del nichel o l'implementazione di tale elettrodo con materiale conduttore misto sia ionico che elettronico (MIEC) può essere una strategia vantaggiosa per abbassare il sovrapotenziale di cella e per conferire maggiore attività con combustibili più complessi. Molti ossidi a base di cerio si dimostrano essere degli interessanti candidati per

tali applicazioni. A favore del loro utilizzo non gioca solamente il fatto che essi possiedano interessanti proprietà elettriche e di conducibilità ionica ma anche che tali materiali posseggano ben note proprietà catalitiche e di scambio di ossigeno ("Oxygen Storage", OSC).

A comprendere per primi l'importanza catalitica di tale ossido nel campo delle celle a combustibile furono nel 1964 Möbius e Rohland; i loro studi eseguiti su celle alimentate a H_2 e CO dimostrarono come il CeO_2 potesse apportare rilevanti vantaggi all'anodo [4,5]. In seguito numerosi altri lavori si sono focalizzati nello sviluppo di anodi a base di CeO_2 e dei suoi composti.

Fra le ricerche basate su tali materiali sono di gran rilevanza gli studi condotti dal gruppo di R. Gorte il quale ha sviluppato e caratterizzato un anodo costituito da un collettore elettrico in Cu aggiunto al catalizzatore a base di ossido di cerio [6-10]. In questo caso il rame ha l'unico scopo di compensare la bassa conducibilità elettronica dell'ossido di cerio e quindi diminuire la polarizzazione di cella.

L'anodo Cu/ CeO_2 /YSZ sviluppato da Gorte et al, è stato largamente studiato ed implementato mostrando caratteristiche promettenti anche in presenza di combustibili quali idrocarburi. Nonostante i pregi di tale sistema si sottolineano alcune problematiche ancora da risolvere ovvero:

1) La tendenza del Cu a sinterizzare, agglomerare e migrare alla superficie anodica più rapidamente del nichel, ciò a causa della minore temperatura di fusione ($1084^\circ C$) e di rammollimento del Cu rispetto al Ni. Tale fenomeno provoca una rapida diminuzione della percolazione della matrice e un rapido deterioramento delle performance di cella.

2) La tendenza dell'ossido di cerio a sinterizzare a causa delle condizioni riducenti e dell'elevata temperatura di lavoro e quindi la tendenza a modificare la sua morfologia influenzando sulle performance dell'anodo [11,12].

Per quanto riguarda l'uso di tali elettrodi con idrocarburi si è constatato che il CeO_2 contribuisce a ridurre la formazione di depositi carboniosi nell'anodo e promuove i processi catalitici che avvengono al suo interno. Tuttavia le performance ottenute con anodi in CeO_2 e Cu non sono state ancora tali da poter competere con quelle del classico anodo in Ni/YSZ. Vi è, quindi, la necessità di implementare ulteriormente sia le capacità catalitiche di questo composto che dell'elettrodo composito.

Le metodiche di implementazione di tali tipologia di anodi attuate fino ad ora seguono due approcci :

- l'aggiunta di catalizzatori metallici di cracking o di ossidazione quali Pt,Pd,Rh, (ossidazione del CH₄ per steam reforming e water gas shift reaction) [13,14]
- il drogaggio dell'ossido di cerio per aumentarne la conduzione ionica, la capacità di scambio di ossigeno (OSC) e la riducibilità di bulk [15,16].

Per quanto riguarda il secondo approccio, per aumentare la conducibilità ionica dell'ossido sono stati usati droganti quali elementi delle terre rare (Gd,Sm). L'utilizzo di tali elementi, tuttavia, provoca nella maggior parte dei casi una diminuzione delle sue proprietà catalitiche []. La differenza di attività catalitica tra l'ossido puro e di quello drogato è attribuita alla riduzione della concentrazione dei siti riducibili per effetto del drogaggio. L'introduzione di ioni aliovalenti 3+, quali il Gd³⁺, determina, inoltre, un aumento della concentrazione di vacanze di ioni ossigeno, i quali associandosi formano difetti complessi meno mobili [18], conseguentemente le proprietà di scambio di ossigeno e la riducibilità del materiale vengono influenzate negativamente.

Barnett et al usando un conduttore ionico costituito da ossido di cerio drogato con ittrio (Yttria doped Ceria, YDC) fra l'YSZ ed il resto dell'elettrodo hanno constatato un certo miglioramento della polarizzazione di cella [17]. Similmente numerosi altri studi, dimostrano un miglioramento dell'attività di cella utilizzando materiali con una conducibilità ionica più elevata. Tale incremento delle performance si nota però prevalentemente in celle alimentate ad H₂ ed è imputabile principalmente ad un aumento della superficie attiva piuttosto che all'incremento delle proprietà elettrossidative del materiale [17-19].

Per aumentare le proprietà di scambio di ossigeno (OSC) e la riducibilità dell'ossido di cerio sono stati invece utilizzati droganti quali Hf, Tb, Pr e Zr [16].

2.3 Gli ossidi misti di CeO_2 e ZrO_2 e loro caratteristiche

I materiali a base di CeO_2 e ZrO_2 (CZ) hanno trovato innumerevoli applicazioni come promotori di catalisi in diversi campi quali ad esempio nelle reazioni di ossidazione per il controllo dell'inquinamento. Sono tutt'oggi materiali molto utilizzati per i processi che implicano reazioni di ossido-riduzione e scambio di ossigeno (Oxygen Storage Capacity, OSC) ed è largamente conosciuto il loro impiego nel campo dell'abbattimento catalitico dei gas esausti e nella formulazione dei catalizzatori a tre vie degli autoveicoli [20].

Il drogaggio con lo zirconio migliora le proprietà catalitiche dell'ossido puro, aumentandone, ad esempio la stabilità termica. Ciò ha permesso agli ossidi misti di CZ di soppiantare il CeO_2 in molte applicazioni industriali, quali ad esempio nei catalizzatori a tre vie. Il drogaggio con lo zirconio migliora inoltre la capacità di scambio dell'ossigeno (OSC). Le soluzioni solide degli ossidi di cerio e zirconio infatti hanno la capacità di ridursi sia a minori temperature che a maggiori $p(\text{O}_2)$ rispetto all'ossido puro ed è chiaro che questo contribuisce a farne dei catalizzatori più attivi nelle reazioni di ossido-riduzione [19]. Inoltre è interessante notare che mentre il CeO_2 nello scambio di ossigeno mette in gioco principalmente gli ossigeni di superficie, nei CZ vengono coinvolti anche gli anioni del bulk [13].

2.3.1 Ossidi misti di Ce e Zr ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, CZ) loro sviluppo come anodi SOFCs

Nonostante siano numerose applicazioni in campo della catalisi ambientale degli ossidi misti di Ce e Zr (CZ o Ceria-Zirconia), vi sono ancora pochi studi e per di più preliminari, sulla loro attività e le caratteristiche come materiali anodici.

Fra i primi lavori sul CZ in cella, quelli di Gorte et al. dimostrano che, ad esempio, la soluzione solida di composizione $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{O}_4$ oltre a possedere attività catalitica con l' H_2 e idrocarburi ha una maggiore stabilità termica rispetto al CeO_2 [22]. Lo stesso gruppo ha lavorato su celle elettrolitiche (Solid Oxide Electrolyzer ; SOE) per l'ottenimento di H_2 impiegando il CZ agli elettrodi [23]. In tale studio si dimostra come su di un elettrodo a base

di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM) e 5% di Pd supportato su $\text{Ce}_{0.48}\text{Zr}_{0.48}\text{Y}_{0.04}\text{O}_2$ (CZY) la CO_2 può essere ridotta efficacemente, con rese simili a quelle ottenute per la riduzione dell' H_2O in H_2 . In un lavoro uscito coevo vengono studiate le performance di una cella con anodo costituito di CZY e $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ come collettore ottenendo risultati meno promettenti, quali alta polarizzazione e bassa intensità di corrente [24].

Infine, in un recente articolo di S.Song et al. viene descritto uno studio su celle simmetriche con elettrolita a base di ossido di cerio drogato con samario, SDC (Samaria Doped Ceria) in cui sono state testate le proprietà elettrochimiche di varie composizioni di CZ in condizioni anodiche all'anodo delle varie composizioni del CZ. A conclusione di tale lavoro si osserva che le composizioni ad alto contenuto di Ce permettono raggiungere performance superiori a quelle di CeO_2 [25].

Considerando i risultati incoraggianti di questi studi, risulta interessante approfondire, mediante questo lavoro di tesi le applicazioni di tali materiali come componenti anodici per SOFC. L'obiettivo è quello di definire quali siano le proprietà dei CZ che maggiormente incidono nell'attività di cella per poterne modulare le caratteristiche sia in base alla composizione che all'approccio di sintesi e contribuire quindi alla realizzazione di elettrodi a base di Cu più efficienti e stabili.

2.3.2 Caratteristiche strutturali delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2

Per comprendere meglio il ruolo e le proprietà che le soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 (CZ) possono avere come materiali anodici è importante investigare le caratteristiche strutturali del materiale e le proprietà che ne derivano, infatti in tali materiali proprietà chimiche e struttura sono strettamente correlate.

Nonostante l'ampio utilizzo e più di 50 anni di studi sui CZ, la conoscenza e la comprensione delle proprietà di tali soluzioni solide rimane tuttavia un campo in molti punti piuttosto controverso; basti pensare che vi è ancora notevole disaccordo riguardo alla struttura che ciascuna composizione assume. Vi sono inoltre problemi nel comprendere la dipendenza tra caratteristiche strutturali ed il comportamento chimico delle diverse composizioni ed in particolar modo l'origine dei loro comportamenti redox [26]. In parte le discrepanze ritrovate in letteratura sono spesso riconducibili

al fatto che il Ce(IV) e lo Zr(IV) possiedono dei raggi ionici piuttosto differenti ed appartengono a strutture decisamente differenti; il CeO_2 appartiene a strutture cubiche-fluoritiche, gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$, mentre lo ZrO_2 ha struttura monoclina, gruppo spaziale $p2_1/c$. Per tale motivo la formazione di una soluzione solida stabile ed omogenea risulta difficoltosa per un ampio intervallo di composizioni e spesso, come si nota in letteratura, vi è una certa variabilità fra i materiali ottenuti in base alla tipologia di sintesi usata. Le differenze fra sintesi e sintesi sono dovute spesso alla stabilità delle fasi che si formano od al fatto che è facile ottenere miscele di fasi o composizioni differenti piuttosto che un unico materiale omogeneo.

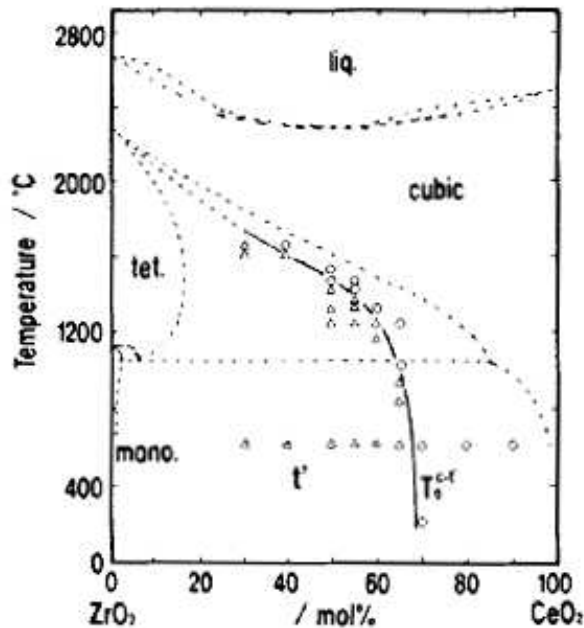


Fig.2.2: diagramma di fase dei CZ in funzione delle concentrazioni di ZrO_2 , CeO_2 e della temperatura.[46]

A fronte di ciò che è stato appena detto si può constatare che da uno studio ad un'altro vi è una certa variabilità riguardo alle strutture di ciascuna composizione. Tuttavia si può delineare in base alla percentuale molare di Ce (%mol) una certa tendenza (vedi Fig.2.2): per composizioni a basso contenuto di CeO_2 ($\text{Ce} < 10\%$ mol) si osserva nelle soluzioni solide una struttura perlopiù monoclinica; in un intervallo fra 10% mol a circa 85% mol di Ce si osservano strutture tetragonali; sopra l'80-85% di Ce la struttura

osservata è quella cubica fluoritica simile a quella del CeO_2 . Si deve sottolineare però che strutture cubiche si possono osservare anche a più basse concentrazioni di Ce ed alcuni testi suggeriscono la presenza a percentuali molari tra il 75 e l'85 %mol di miscele di fasi cubiche e tetragonali.

All'interno dell'intervallo di composizioni fra 10%mol e 85%mol di Ce, si possono distinguere tre tipologie di fasi tetragonali: la t, la t' e la t". La t è una fase tetragonale piuttosto stabile a basse concentrazioni di CeO_2 ma possiede una scarsa solubilità di fase, le fasi t' e t" risultano invece metastabili. La t' dimostra una buona solubilità ma è termodinamicamente instabile, (intervallo fra 50%mol e 68 %mol di Ce) e in tale range di composizioni la fase stabile è una miscela tra le fasi t e la fase cubica. La t" possiede un rapporto assiale c/a prossimo all'unità ma con uno ione ossigeno dislocato al di fuori del suo sito ideale nella struttura cubica (intervallo fra 68%mol a 85%mol), di fatto può considerarsi una struttura pseudocubica. Recentemente inoltre è stata segnalata l'esistenza di due ulteriori fasi metastabili, la fase k e la fase t* ottenute per la composizione $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (CZ50) via ossidazione controllata della corrispondente struttura piroclorica.

2.3.3 Proprietà redox e di conducibilità delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2

Come già precedentemente accennato la struttura del materiale e le sue proprietà fisico-chimiche quali la riducibilità e la conducibilità sono caratteristiche strettamente correlate. Similmente al CeO_2 i CZ hanno la tendenza ad essere ridotti in ambienti riducenti ed ad alte temperature. Si è osservato però che la storia di un campione di CZ in termini di trattamenti di riduzione e di ossidazione ha l'effetto di condizionare le future proprietà del materiale. Infatti adeguati trattamenti di riduzione ad alta temperatura (1373K) e riossidazione a temperatura relativamente basse (873K) possono implementare le capacità di ridursi del materiale ed in particolare ridurre le temperature di inizio del processo di riduzione (o temperatura di onset) [27,28]. Tale comportamento nei materiali a composizione intermedia sembra essere di fatto legato a modificazioni strutturali che i trattamenti possono indurre nel materiale [26] [29-35]. In effetti la riduzione è responsabile di un assestamento del reticolo cationico con la formazione di una struttura di tipo piroclorico, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.8}$. Tale fase può mostrare maggiore

o minore concentrazione di domini di antifase e quindi di zone di confine dei domini di antifase (Antiphase Domain Boundaries, APBs). Per il $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ un reticolo dei cationi completamente ordinato si ottiene a temperature di riduzione superiori a 1373K. La riossidazione da una struttura piroclorica perfettamente ordinata, $Ce_2Zr_2O_7$, ad una fase κ completamente ordinata abbassa la simmetria da

Fd-3m a P2₁3 [33,36]. Questa struttura può essere rappresentata come formata da poliedri MO_8 coordinati cubicamente, connessi per i bordi similmente a quello nel reticolo della fluorite ma distorto con un alto numero di difetti anionici di Frenkel. Una tale struttura promuove i processi redox [36,37] ed incrementa la conducibilità elettrica del materiale [38-43]. L'immagine di Fig.2.3 rappresenta uno schema di come la struttura del $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ si comporta a seguito dei trattamenti di riduzione ed ossidazione.

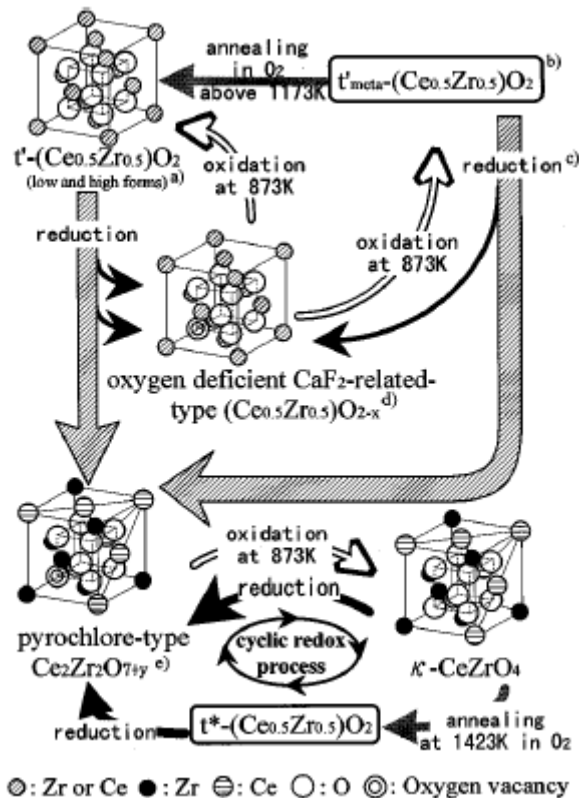


Fig.2.3: Schema delle modificazioni strutturali a cui è soggetto il $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ in funzione del tipo di trattamento secondo T. Omata [30,34,38,40,42]

2.4 Sviluppo del lavoro di tesi

L'approccio alla presente ricerca è stato organizzato in due fasi: una prima in cui principalmente si sono studiati i materiali singolarmente, valutando le loro proprietà e caratteristiche; una seconda fase è stata indirizzata allo studio del materiale all'interno della matrice anodica ed all'effetto delle composizioni e dei trattamenti sulle performance di cella. L'approccio delle due fasi è riassunto nei punti seguenti:

- Nella prima fase sono state caratterizzate tre composizioni ad alto $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{O}_2$ (CZ-80), medio $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2$ (CZ-50) e basso $\text{Ce}_{0,20}\text{Zr}_{0,80}\text{O}_2$ (CZ-20) contenuto molare di cerio, dal punto di vista del comportamento redox, della conducibilità totale del materiale e si è cercato di correlare tali proprietà con le caratteristiche strutturali dei materiali. Per tale caratterizzazione le soluzioni solide sono state sintetizzate via metodica di autocombustione da citrati-nitrati [44] e le polveri per ciascuna composizione sono state pressate e sinterizzate in forma di pasticche dense. Alcuni campioni di pasticche dense per ciascuna composizione sono stati sottoposti a cicli di riduzione in H_2 e riossidazione secondo una prima procedura. Data la fragilità dei materiali dopo i trattamenti, alla fine di poter effettuare la misura della conducibilità del materiale, è stata ottimizzata una seconda procedura che ha permesso di ottenere fasi simili con pastiglie intatte. Le pasticche non trattate e dopo trattamento sono state caratterizzate mediante diffrazione dei raggi-X e spettroscopia raman per comprendere le caratteristiche strutturali; successivamente si è misurato sulle pasticche la conducibilità totale dei campioni. Tale studio ci ha permesso di comprendere le correlazioni fra il comportamento redox del materiale, la conducibilità e la struttura delle soluzioni solide. Una particolare attenzione è stata posta sulla composizione equimolare di Ce e Zr poiché ha dimostrato peculiari modificazioni strutturali che hanno influenzato in maniera considerevole la sua reattività redox e la conducibilità totale.
- La seconda fase del lavoro di ricerca ha riguardato lo studio dei materiali in contatto con gli altri materiali anodici, ciò è stato eseguito dapprima in matrici simulanti quelle anodiche e successivamente in celle simmetriche e celle complete. Per tale scopo sono stati preparati dei supporti in YSZ utilizzando la tecnica di colaggio (tape casting, TC) secondo quanto proposto da Gorte et al.. Tali supporti consistono in:

- Pasticche porose in YSZ
- Dischi costituiti da un doppio strato ceramico poroso e denso in YSZ, sul cui lato denso è stato depositato per "painting" e sinterizzato il catodo per le celle complete.
- Dischi a triplo strato poroso-denso-poroso in YSZ ottenuti per incollaggio di tre nastri ottenuti via metodica di TC per le celle simmetriche.

Il materiale anodico ed il collettore in Cu è stato depositato nelle matrici porose con la metodica di infiltrazione di cui verranno descritti i vantaggi nei seguenti capitoli.

Le celle complete e simmetriche così ottenute sono state testate al fine di conoscere l'andamento delle performance in base alla composizione e osservare l'effetto di un trattamento redox dell'anodo. In particolare ci si è soffermati sull'anodo a base della composizione CZ-50 per capire se il cambiamento di struttura ottenuto via trattamento ossido-riduttivo potesse influire sulle performance di cella e in quale modo. A tale scopo sono state preparate delle celle trilayer in maniera da infiltrare il CZ-50 e trattarlo senza comportare deterioramento delle altre componenti della cella. Il CZ-50 infiltrato in tali celle è stato trattato per ottenere in cella una determinata fase. Le celle testate hanno dato un'indicazione delle proprietà delle fasi del CZ-50 a maggiore conducibilità totale.

➤ Un ulteriore lavoro svolto in parallelo è stato quello di ottimizzazione delle procedure di infiltrazione degli anodi. Tale lavoro è consistito nella ottimizzazione delle metodiche di infiltrazione e di sintesi per ottenere una maggiore omogeneità di composizione e riproducibilità dei dati relativi all'attività di cella. Nell'ottimizzazione delle procedure sono state effettuate valutazioni della riproducibilità dei diversi lotti di celle, delle infiltrazioni effettuate e delle performance di cella sia mediante SEM, sia per confronto delle performance di cella che con tecniche di caratterizzazione convenzionali.

Bibliografia

- [1] A. Trovarelli ed., *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, 2002, cap2, p15
- [2] A. Trovarelli ed., *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, 2002, cap2, p32
- [3] Minervini L.; Zacate M. O. and Grimes, R. W. *Solid State Ionics* 116, 1999, 339-349
- [4] H. H. Möbius, B. Rohland, US Patent no. 3 377 203, April 9, 1968, filed Nov. 18, 1964
- [5] T. Takahashi, H. Iwahara, Y. Suzuki, *Third Int. Symp. on Fuel Cells, Bruxelles 16-20-VI*, Presses Academiques Europeennes, Bruxelles, 1969, p.113
- [6] E. S. Putna, J. Stubenrauch, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Langmuir* 11, 1995, 4832-4837
- [7] O. Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *J. Power Sources* 141, 2005, 241-249
- [8] R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. Wang, *Adv. Mater.*, 12, 19, 2000, 1465-1469
- [9] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *J. Power Sources* 106, 2002, 10-15
- [10] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S.-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, O.H. Al-Madhi, B.O. Dabbousi, *J. Power Sources* 155, 2006, 231-238
- [11] V. Perrichon, A. Laachir, S. Abouarnadasse, O. Touret, G. Blanchard, *Appl. Catal. A-Gen*, 129, 1995, 69-82
- [12] O. Costa-Nunes, R. J. Gorte and J. M. Vohs, *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 1520-1522
- [13] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *App. Cat. B: Environmental* 15, 1998, 107-114
- [14] E.S. Putna, J. Stubenrauch, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Langmuir*, 11, 12, 1995, 4832-4837
- [15] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129, 2000, 63-94

- [16] G. Zhou and R.J. Gorte, *J. Phys. Chem. B*, 112, 2008, 9869-9875
- [17] T. Tsai, S.A. Barnett, *Solid State Ionics* 98, 1997, 191–196
- [18] T. Tsai, S.A. Barnett, *Solid State Ionics* 93, 1997, 207-217
- [19] G. Zhou, P.R. Shah, T. Montini, P. Fornasiero, R.J Gorte, *Surf. Sci.* 601,12, 2007, 2512-2519
- [20] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catal. Today* 2003, 77, 419-449
- [21] Taeyoon Kim, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 16, 2006, 5561–5565
- [22] K. Ahn, H. He, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, 8, 2005, A414-A417
- [23] F. Bidrawn, G. Kim, G. Corre, J. T. S. Irvine, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Electrochem. Solid St.*, 11, 9, 2008, B167-B170
- [24] G. Kim, M.D.Gross, W. Wang, J.M. Vohs and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 155, 4, 2008, B360-B366
- [25] Shidong Song, Rodolfo O. Fuentes and Richard T. Baker, *J. Mater. Chem.*, 20, 2010, 9760–9769
- [26] R. Di Monte and J. Kaspar, *Catal. Today*, 100, 1-2, 2005, 27-35
- [27] H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordon, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B*, 27, 1, 2000, 49-63
- [28] M. P. Yeste, J. C. Hernández, S. Trasobares, S. Bernal, G. Blanco, J. J. Calvino, J. A. Pérez-Omil, and J. M. Pintado, *Chem. Mater.*, 20, 15, 2008, 5107-5113
- [29] J. Kaspar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: The Role of Rare Earths in Catalysis*, K. A. Gschneidner and J. L. Eyring, Elsevier Science B.V., Amsterdam 2000, 159–267,
- [30] N. Izu, T. Omata, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Alloys Compd.*, 270, 1998, 107-114
- [31] T. Montini, M. A. Bañares, N. Hickey, R. di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, and M. Graziani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1, 2004, 1-3

- [32] T. Montini, N. Hickey, P. Fornasiero, M. Graziani, M. A. Bañares, M. V. Martinez-Huerta, I. Alessandri, and L. E. Depero, *Chem. Mater.*, 17, 5, 2005, 1157-1166
- [33] H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, and H. Kawazoe, *J. Alloys Compd.*, 312, 1-2, 2000, 94-103
- [34] S. Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata, N. Izu, and H. Kishimoto, *J. Solid State Chem.*, 138, 1, 1998, 47-54
- [35] M. A. Alessandri, L. E. Bañares, L. E. Depero, M. Ferroni, P. Fornasiero, F. C. Gennari, N. Hickey, M. V. Martinez-Huerta, and T. Montini, *Top. Catal.*, 41, 1-4, 2006, 35-42
- [36] S. N. Achary, S. K. Sali, N. K. Kulkarni, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde, A. K. Tyagi, *Chem. Mater.*, 21, 24, 2009, 5848-5859
- [37] J. B. Thomson, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, *J. Solid State Chem.*, 148, 1, 1999, 56-62
- [38] N. Izu, H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Solid State Chem.*, 151, 2, 2000, 253-259
- [39] Z. Hui, N. Guillet, F. Valdivieso, M. Pijolat, *Solid State Ionics*, 160, 3-4, 2003, 317-326
- [40] N. Izu, H. Kishimoto, T. Omata, T. Yao, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2, 2001, 443-448
- [41] P. Fornasiero, E. Fonda, R. Di Monte, G. Vlaic, J. Kasar M. Graziani, *J. of Catalysis* 187, 1999, 177-185
- [42] T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, N. Umesaki, *J. Solid State Chemistry* 147, 1999, 573-583
- [43] I. Alessandri, M. A. Banares, L. E. Depero, M. Ferroni, P. Fornasiero, F. C. Gennari, N. Hickey, M. V. Martinez-Huerta and T. Montini, *Top. Catal.*, 41, 1-4, 2006, 35-42
- [44] T. Mahata, G. Das, R. K. Mishra, B. P. Sharma, *J. Alloys Compd.* 391, 2005, 129-135
- [45] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 129, 2000, 95-110
- [46] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 11, 1993, 2865-68

3 Tecniche sperimentali

3.1 Metodiche di sintesi e preparazione dei campioni e delle celle

In questa prima parte del paragrafo sulle tecniche sperimentali vengono riportate le procedure adottate per la preparazione e caratterizzazione dei materiali e campioni studiati.

Il capitolo si suddivide in due parti: la prima in cui verranno descritte le procedure di sintesi e preparazione delle polveri e delle pasticche e le procedure di trattamento per lo studio del materiale e della sua conducibilità durante l'evoluzione strutturale. Nella seconda parte verranno descritte le procedure per la preparazione dei supporti porosi e delle celle ed inoltre le metodiche di infiltrazione e quelle per i test di cella.

3.1.1 Preparazione e caratterizzazione di pasticche dense di $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$

3.1.1.1 Sintesi delle polveri per le pasticche

Tutte le sintesi usate per l'ottenimento delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 (CZ) nella presente tesi sono delle "combustion synthesis" in soluzione (SCS).

La procedura per l'ottenimento delle polveri per realizzare le pastiglie dense di CZ segue la metodica proposta da T. Mahata [1] basata su un rapporto stechiometrico tra combustibile e ioni metallici e l'utilizzo di acido citrico come combustibile. La procedura viene descritta in dettaglio di seguito.

1. Reagenti

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5% Treibacher)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma Aldrich)
- Acido Citrico monoidrato (99.9% Sigma Aldrich)

2. Quantitativi

Nella tabella sottostante sono riportati i quantitativi dei reattivi per la sintesi di 3g rispettivamente di $\text{Ce}_{0.20}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ (CZ-20), $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ (CZ-50) e $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ (CZ-80).

Tab.3.1: quantitativi dei reattivi per la sintesi di 3g di CZ-20, CZ-50 e CZ-80, secondo T.Mahata et al. [1]

Reagente	CZ-20	CZ-50	CZ-80
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.787g	3.258g	1.185g
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1.960g	2.882g	6.422g
ACIDO CITRICO monoidrato	2.900g	2.965g	3.020g

3. Step di esecuzione

- 1) disciogliere il $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in un becker con 20 ml H_2O
- 2) Travasare la soluzione di Zr in un crogiuolo di allumina e aggiungere due gocce di HNO_3 concentrato
- 3) Disciogliere il $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in un becker di plastica con 10 mL di H_2O
- 4) Unire le soluzioni nel crogiolo in allumina e lasciare sotto agitazione magnetica
- 5) Disciogliere l'acido citrico in 15 ml di H_2O e trasferire la soluzione nel crogiolo di allumina
- 6) Scaldare il crogiolo coperto con vetrino di plastica su piastra riscaldante a temperatura attorno a 343K agitando per 2 h (non superando i 353K)
- 7) Evaporare il contenuto del beaker di allumina fino a formazione del gel
- 8) Dopo aver coperto con una retina di nichel immettere il crogiolo nella stufa già preriscaldata a 673K e attendere 1 h
- 9) Calcinare a 873K per 5 ore con rampa di 5K/min in salita e in raffreddamento

4. Preparazione e sinterizzazione delle pasticche

Usando le polveri di CZ-20, CZ-50 e CZ-80 ottenute con il metodo sopra descritto sono state realizzate per pressatura uniassiale delle pasticche di diametro di 8 mm. Per favorire la formatura delle pasticche e conferire alle stesse proprietà meccaniche adeguate a permettere la loro manipolazione si è usato come legante del poli-vinil alcohol (PVA). Il binder è stato disciolto in poca H_2O (2-3 ml), riscaldando a temperature di circa 333K, e aggiunto alla polvere in percentuali del 2% in peso in modo da ottenere una copertura omogenea dei grani. La miscela è stata poi omogenizzata in un mortaio di agata e successivamente essiccata in stufa a 373K.

Le pasticche sono state ottenute pressando 200 mg della polvere contenente il PVA a 1,5 bar per 1 minuto. Le pasticche in CZ-20 e CZ-80 sono state sinterizzate in flusso d'aria a 1773K per 5 ore salendo 1K/min fino a 623K, per bruciare il legante, e da 623K a 1773K a 5K/min. La rampa in discesa da 1773K è stata impostata a 5K/min fino a 873K, temperatura alla quale le

pasticche sono state sottoposte ad un trattamento di 15 ore in flusso d'aria e 5 ore in flusso di O_2 e successivamente riportate a temperatura ambiente nel medesimo flusso di gas. Per le pasticche in CZ-50 si è usata una uguale procedura di sinterizzazione raggiungendo però la T di 1873K per 30 min allo scopo di ottenere una fase singola in accordo al diagramma di fase del CeO_2 - ZrO_2 [2,3]. Allo scopo di evitare contaminazioni, le sinterizzazioni sono state condotte all'interno di navicelle in allumina riempite con un letto di polvere della stessa composizione delle pasticche adagiate all'interno. La densità relativa delle pasticche è stata misurata con il metodo di Archimede ed è risultata maggiore o uguale al 95% rispetto alla densità teorica del materiale.

3.1.1.2 Trattamenti di riduzione ed ossidazione delle pasticche

I trattamenti redox e le relative misure di riduzione in temperatura programmata (TPR) sono state eseguite usando un impianto assemblato ad hoc in laboratorio. Il grado di riduzione ed ossidazione dei campioni è stato misurato per comparazione del peso dei campioni prima e dopo il trattamento e monitorando il consumo di idrogeno con un detector a termoconducibilità (TCD). L'evoluzione strutturale dei materiali durante la riduzione è stato valutato mediante misure di diffrazione dei raggi-X e misure Raman.

3.1.1.2.1 Scelta delle procedure

Le misure di conducibilità richiedono campioni densi e privi di crepe. Tuttavia, la riduzione ed ossidazione del Ce^{4+} a Ce^{3+} e viceversa comporta rispettivamente dilatazione e contrazione del reticolo con conseguente stress meccanico sul campione, il che potrebbe compromettere la sua integrità. Sono stati quindi effettuati dei trattamenti di prova su pastiglie di CZ-20, CZ-50 e CZ-80, per scegliere le procedure ossidoriduttive più idonee a limitare il rischio di fratture e la formazione di crepe nei campioni destinati alla caratterizzazione delle proprietà elettriche.

Le pasticche a seguito del trattamento sono state esaminate al microscopio a scansione elettronica (SEM) allo scopo di osservare l'effetto dei trattamenti sulle pastiglie. I campioni sottoposti a trattamento mostrano la frequente formazione di crepe dipendentemente dal materiale e dal trattamento (vedi

ad es. Fig.3.4, 3.8). Dalle Fig.3.1-3.4 si può constatare che il CZ-80 essendo più ricco di Ce si crepa intensamente già dopo riduzione, mentre il CZ-20 meno ricco, si crepa solo dopo trattamento completo. Com'è facile prevedere, quindi, lo stress meccanico è legato al contenuto di cerio nel campione. Inoltre, lo stress maggiore si osserva a ciclo completo quando si è sottoposto il materiale a riduzione e successiva ossidazione, vedi da Fig.3.5 a Fig.3.8. Di conseguenza, trattamenti che comportano il susseguirsi di più cicli, sono causa della formazione di un maggior numero di crepe continue e creano un materiale più fragile. I trattamenti più intensi in termini di temperatura e condizioni di riduzione ed ossidazione hanno portato alla formazione di crepe più marcate (cfr. Fig 3.7 e 3.8).

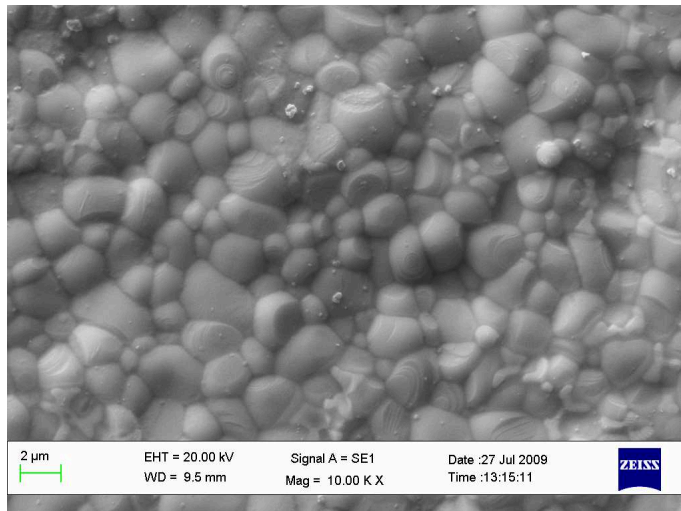


Fig.3.1: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-20 non trattata

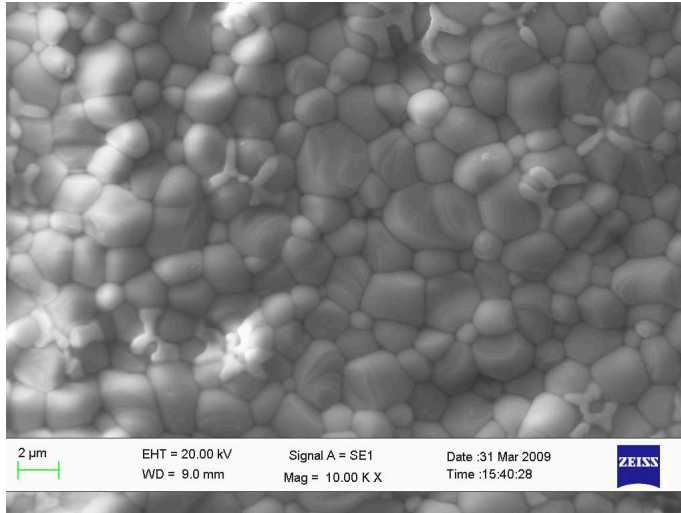


Fig.3.2: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-20 ridotta 12h a 1223K

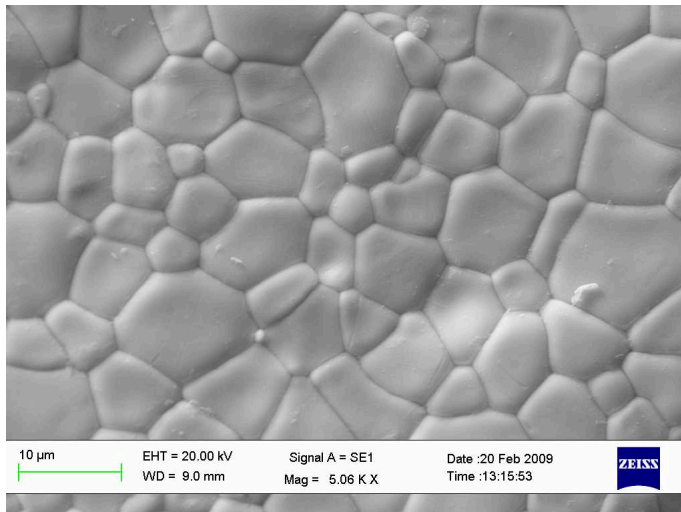


Fig.3.3: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-80 non trattata

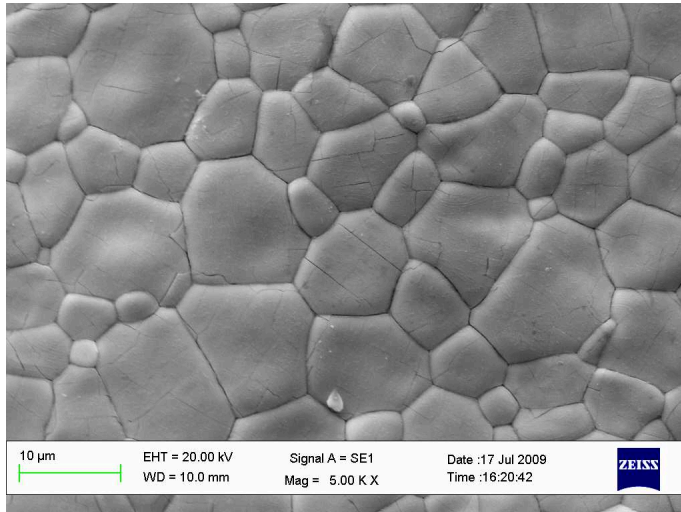


Fig.3.4: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-80 ridotta 12h a 1223K

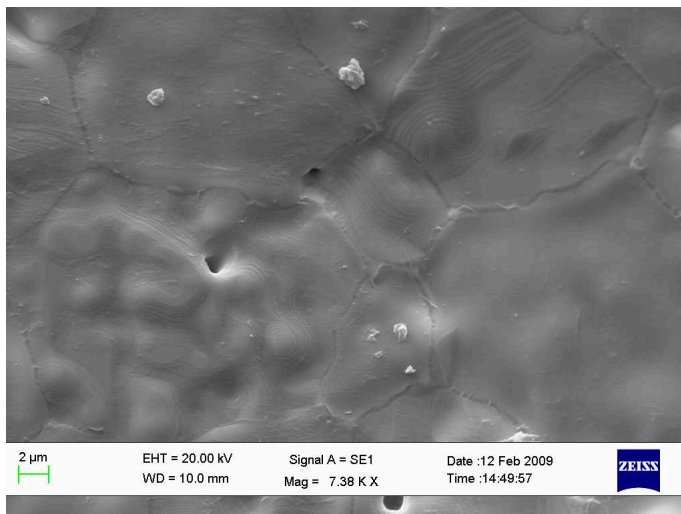


Fig.3.5: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-50 non trattata

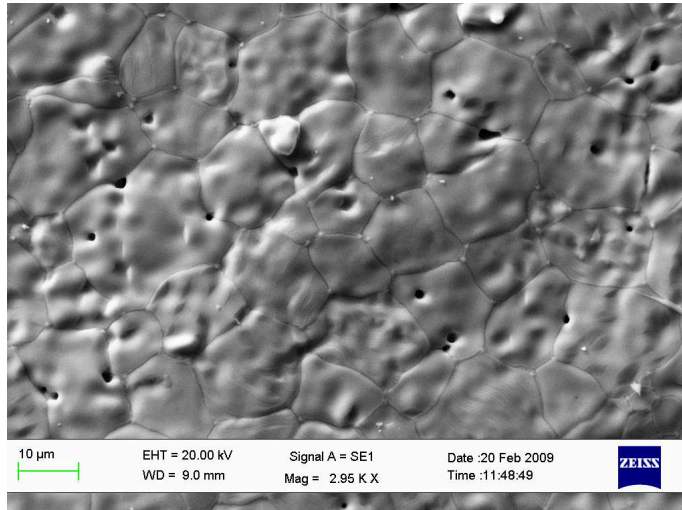


Fig.3.6: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-50 ridotta 3h a 1223K

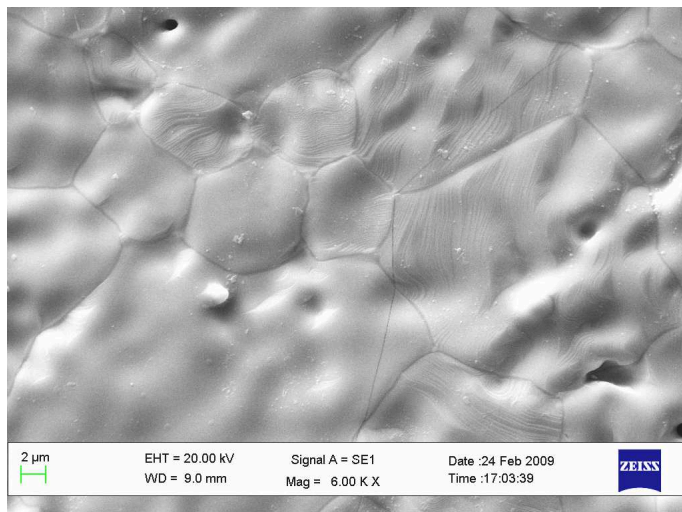


Fig.3.7: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-50 ridotta 3h a 1223K e riossidata in 1%O₂ in He a 873K

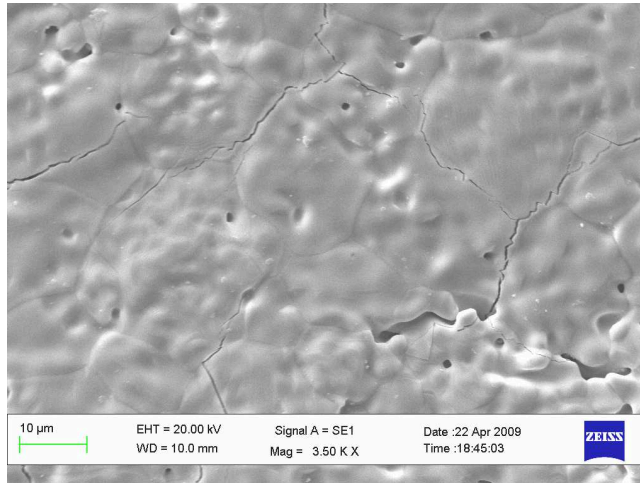


Fig.3.8: Micrografia SEM di una pasticca di CZ-50 ridotta 24h a 1223K e riossidata in 1%O₂ in He a 873K

3.1.1.2.2 Procedure di trattamento delle pasticche

In conseguenza allo studio preliminare sull'effetto dei trattamenti sono state sviluppate tre procedure per i trattamenti delle pasticche i cui passaggi sono schematizzati nelle seguenti pagine.

La scelta della temperatura di riduzione a 1273K per confrontare i materiali è stata fatta tenendo in considerazione che:

- 1) è il valore di temperatura operativa delle SOFCs [19,20];
- 2) è il valore di fine rampa tipica per gli esperimenti in temperatura programmata (TPR) eseguiti su ossidi a base di Cerio [25,26];
- 3) a 1273K i cationi possiedono un'apprezzabile mobilità tale da rendere cinematicamente possibile la formazione di fasi pirocloriche [26,27].

Procedura 1

- 1) riduzione in 5% H₂ in Ar (35cc/min) con rampa a 5K/min fino alla temperatura di riduzione (T_{red}) scelta
- 2) mantenimento a T_{red} per 3h in atmosfera riducente
- 3) raffreddamento a 5K/min fino a 873K in condizioni riducenti
- 4) 10 min di svinamento del reattore in Ar a 873K
- 5) Ossidazione a 873K per 2 ore in flusso di O₂
- 6) Raffreddamento in flusso di O₂ a temperatura ambiente (T_{amb})

Tale procedura, usata per investigare le proprietà redox di tutte le composizioni, è stata ripetuta 3 volte per ogni campione, la T_{red} per il CZ-20 e CZ-80 è di 1273K. Nel caso delle pasticche in CZ-50 sono state eseguite procedure uguali con T_{red} in un range fra 1073K e 1440K.

Procedura 2

- 1) Riduzione in 5% H₂ in Ar (35cc/min) con rampa a 5K/min fino a T_{red}
- 2) Mantenimento alle condizioni raggiunte fino a completa riduzione dei Ce⁴⁺ a Ce³⁺
- 3) Raffreddamento a 5K/min fino a T_{amb} in condizioni riducenti
- 4) 10 min di svinamento del reattore in Ar
- 5) Rampa di ossidazione a 1K/min fino a 623K in 1% O₂, in He (35cc/min)
- 6) Plateau di 5h a 623K nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas
- 7) Rampa da 1K/min fino a 873K in flusso O₂ 1% in He (35cc/min)
- 8) Plateau a 873K di 2h nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas
- 9) Raffreddamento a T_{amb} nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas

I campioni di CZ-20 e CZ-80 sono stati trattati con T_{red} di 1273K, mentre le pasticche in CZ-50 sono state trattate alle seguenti T_{red} : 1073, 1173, e 1273K. Tale procedura è stata attuata per la preparazione dei campioni idonei per i test di conducibilità, poiché con essa si ovvia alla formazione delle crepe che si formano in grande quantità dopo la procedura 1.

Procedura 3

- 1) Riduzione in 5% H₂ in Ar (35cc/min) con rampa a 5K/min fino a 1440K
- 2) Mantenimento alle condizioni raggiunte per 16h per sinterizzare le pasticche
- 3) Raffreddamento a 5K/min fino a T_{amb} in condizioni riducenti
- 4) 10 min di svinamento del reattore in Ar
- 5) Rampa di ossidazione a 1K/min fino a 623K in flusso all'1% di O₂ in He (35cc/min)
- 6) Plateau di 5h a 623K nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas
- 7) Rampa da 1K/min fino a 873K in flusso O₂ 1% in He (35cc/min)
- 8) Plateau a 873K di 2h nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas
- 9) Raffreddamento a T_{amb} nelle stesse condizioni di flusso e miscela di gas

La procedura 3 è servita ad ottenere pasticche di CZ-50 con fase κ . Sono state eseguite procedure analoghe con ossidazione diretta a 1273K in O₂ all'1% in He (35cc/min). Le pasticche così ottenute risultano avere porosità del 45%. La porosità delle pasticche, considerata come percentuale di volume della pasticca occupato da pori e cricche sul volume totale, è stata valutata con il metodo di Archimede, ovvero il peso specifico reale della pasticca è stato sottratto a quello calcolato considerando la pasticca priva di porosità. In tale maniera si è calcolato il volume della pasticca occupato da pori occlusi. il volume occupato dalla porosità aperta è stato calcolato per misura del volume di acqua assorbito dalla pastiglia per capillarità.

3.1.2 Metodiche di preparazione delle celle

3.1.2.1 Preparazione degli elettrodi SOFCs via metodica per infiltrazione

Un elettrodo SOFCs è una struttura porosa complessa in cui interagiscono fisicamente e chimicamente componenti, quali il conduttore elettronico, il catalizzatore ed il conduttore ionico. L'approccio di preparazione dell'elettrodo quindi influisce notevolmente sulla morfologia e sul modo in cui ogni sua componente è in contatto ed interagisce con le altre. Ne risulta che ogni approccio ha l'effetto di influire direttamente sull'attività dell'elettrodo e sulle sue caratteristiche elettrocatalitiche e meccaniche.

La metodica tradizionale, ancora in uso, per la formatura di una cella consiste nel casting di un triplo strato Catodo/Elettrolita/Anodo in cui i materiali elettrodici sono presenti contemporaneamente nei relativi strati del nastro e vengono quindi sottoposti simultaneamente al processo di sinterizzazione della cella (Co-firing). Nel caso dell'elettrodo Ni/YSZ ad esempio, la matrice porosa viene tuttora spesso preparata per miscela della polvere di YSZ e di NiO nello slurry. Dopo stesura dello strato anodico assieme agli altri strati e sinterizzazione [4,6] l'elettrodo viene ridotto in H₂ in tale processo il NiO riducendosi a Ni metallico diminuisce di volume creando porosità nell'anodo.

Tale procedura di formatura delle celle comporta svariati svantaggi. Innanzitutto alle alte temperature di sinterizzazione in caso di scarsa compatibilità chimica dei componenti, si può avere la formazione di fasi indesiderate e isolanti o la degradazione dei materiali. Un esempio noto è quello dei catodi formati da miscele di Y_{0.08} Zr_{0.92} O₂ (YSZ), ed una perovskite di lantanio, ad esempio una manganite di Sr e La (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, LSM) [34,35]. In questo caso LSM ed il YSZ sono in stretto contatto durante la sinterizzazione e tendono a formare fasi resistive, quali il La₂Zr₂O₇ (Lantanio Zirconato) e lo SrZrO₃ [9,34,35]. Per ovviare a tale inconveniente è necessario condurre la sinterizzazione entro certi limiti di temperatura (1523K) a cui però è più difficile ottenere un'ottimale interfaccia elettrolita-elettrodo [7]. Inoltre materiali quale il rame tendono ad aggregare o a migrare all'esterno durante la sinterizzazione ad elevate temperature [5].

Con l'approccio classico inoltre la necessità di avere una buona conduzione

elettrica e ionica porta a caricare la matrice con elevate percentuali dei materiali conduttori elettronici e ionici allo scopo di raggiungere una buona percolazione[4].

Un altro svantaggio di questo approccio è che, in fase di avviamento e di spegnimento della cella gli elettrodi così preparati sono soggetti a maggiori stress meccanici dovuti alle variazioni dello stato di ossidazione e quindi della densità dei materiali che li compongono [7].

Il processo di co-sinterizzazione infine non è sempre applicabile per tutti i materiali sia per questioni di bassa stabilità ad alta temperatura che perché la tendenza all'aggregazione e alla sinterizzazione delle particelle comportano una notevole diminuzione della TPB e della area superficiale della fase elettroattiva.

Recentemente per l'assemblaggio delle celle si stanno prediligendo metodiche quali l'infiltrazione o l'impregnazione [8,9,10,34]. Queste metodiche consistono nella deposizione dei materiali elettrodici, per mezzo di soluzioni contenenti i precursori, in una matrice porosa presinterizzata.

La matrice porosa che ha anche funzione di supporto può essere composta o da un conduttore puramente elettronico, o ionico oppure da un conduttore misto. Su di essa vengono infiltrate a step successivi delle soluzioni che previa calcinazione danno luogo alla formazione delle particelle dell'elettrocatalizzatore e di altri materiali scelti a seconda della natura della

matrice per ottimizzare la sua conducibilità [8,9,10] (vedi Fig.3.9). Con tale metodica si risolvono elegantemente molti dei problemi dovuti al co-firing poiché i materiali elettrodici si formano a temperature relativamente basse direttamente nella matrice porosa. Si evitano, quindi, la formazione di fasi indesiderate; si ottiene un migliore contatto fra

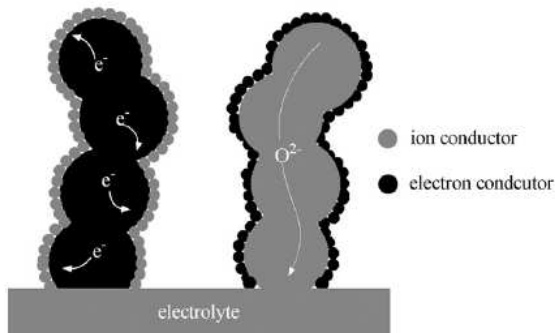


Fig.3.9: Esempio della distribuzione dell'infiltrato sulla matrice porosa.

materiali; si raggiungono condizioni di percolazione dei materiali ed una più ampia TPB con quantitativi relativamente bassi di infiltrato.

Un ulteriore vantaggio che questa tecnica permette è la possibilità di influire sulla morfologia dell'infiltrato e dell'elettrodo lavorando sulla bagnabilità

dei materiali e sulle soluzioni da impregnare [11].

In questo lavoro sperimentale si è preso come riferimento la metodica di infiltrazione suggerita da Gorte et al.. La procedura per la preparazione dell'elettrodo consiste nell'infiltrare il catalizzatore e il collettore elettrico in una matrice porosa di conduttore ionico [12,13,34]. Allo scopo di ottenere una cella completa la matrice porosa aderisce ad uno strato denso dello stesso materiale, conduttore ionico, che funge da elettrolita. L'elettrolita o lo strato poroso possono fungere anche da supporto, si possono così ottenere rispettivamente celle ad elettrolita o ad elettrodo supportate. Nella presente tesi si sono preparate celle di vario tipo seguendo un simile approccio, nella seguente trattazione le strutture di supporto poroso-elettrolita delle celle sono state chiamate per semplicità scaffold.

Sono stati preparati degli scaffold per la preparazione di celle bottone (button-cells o probe-cells), e degli scaffold per celle simmetriche. Lo strato poroso delle bottom cells e delle celle simmetriche in YSZ sono stati infiltrati con le soluzioni la cui procedura di preparazione è descritta di seguito.

3.1.2.2 Sintesi delle soluzioni per infiltrazione

Data la disomogeneità a basse temperature e l'alta viscosità della miscela ottenuta per la sintesi proposta da T. Mahata [1] è stato necessario sviluppare una variazione di tale sintesi per poter ottenere una soluzione infiltrabile all'interno delle matrici porose dell'anodo, tale da dare la soluzione solida dopo calcinazione. Per cui si è pensato in principio di incrementare la concentrazione di acido citrico in maniera tale da complessare gli ioni dei metalli portandoli in soluzione senza però allontanarsi troppo dalla stechiometria della reazione di combustione. A tale scopo sono state preparate delle soluzioni con rapporto moli complessive dei metalli / moli acido citrico = 1. Tali soluzioni sono state ottenute seguendo una procedura simile a quella suggerita in letteratura [1].

Per ogni soluzione usata nell'infiltrazione si è proceduto prelevandone una porzione e portandola a combustione secondo la rampa impostata per la calcinazione del materiale infiltrato, le polveri così ottenute sono state calcinate a differenti temperature e analizzate strutturalmente e morfologicamente rispettivamente mediante tecnica di diffrazione a raggi X ed adsorbimento e desorbimento di N₂ (analisi BET,BJH).

Metodica

1. Reagenti

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.5% Treibacher)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma Aldrich)
- Citric Acids monohydrated (99.9% Sigma Aldrich)

2. Quantitativi

Nella tabella sottostante (Tab3.2) sono riportati i quantitativi dei reattivi per la sintesi delle soluzioni di CZ-20 CZ-50 e CZ-80.

Tab.3.2: quantitativi dei reattivi per la soluzione a conc. 0.1g/ml utilizzata per l'impregnazione di CZ-20, CZ-50 e CZ-80 nei porosi

Reagente	CZ-20	CZ-50	CZ-80
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5.787g	3.258g	1.185g
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1.959g	4.413g	6.422g
Acido citrico monoidrato	4.739g	4.270g	3.883g
Conc. Finale in CZ	0,075M	0,068M	0,062M

3. Procedura

- 1) Lasciare a disciogliere il $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in un beaker con 10-15 ml H_2O
- 2) Disciogliere il $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in un beaker di plastica con 5-10 mL di H_2O
- 3) Unire le soluzioni in un unico beaker
- 4) Disciogliere l'acido citrico in 5-10 ml di H_2O e trasferire nel beaker con i sali
- 5) Scaldare il crogiolo coperto con vetrino di plastica su piastra riscaldante a T attorno a 343K agitando per 2h (la temperatura va monitorata affinché non superi gli 353K)
- 6) Controllare il volume della soluzione sia 30ml, in caso lasciare a svaporare o rabboccare con acqua distillata fino a raggiungimento di tale volume. La soluzione finale deve risultare limpida.

3.1.2.3 Preparazione degli scaffolds di YSZ

La scelta delle tipologia di celle adottate in questo lavoro è motivata dall'elettrodo che si vuole studiare e dalle tecniche di preparazione di quest'ultimo. In questo lavoro di tesi i materiali studiati sono stati testati utilizzando tre configurazioni di celle differenti: button-cells ; celle three-layer, e celle simmetriche. Le prime due tipologie di celle sono a tutti gli effetti delle celle complete, mentre le celle simmetriche sono celle in cui gli elettrodi sono identici. Per ciascuna tipologia si sono preparati dei supporti o scaffold di YSZ ad hoc.

3.1.2.4 Formatura di materiali ceramici: tape-casting

La produzione delle celle SOFC necessita, per ottenere risultati ottimali e con una buona riproducibilità, della capacità di ottenere strati ceramici di spessore micrometrico con un buon controllo dello spessore, nel campo della tecnologia dei materiali esistono svariate metodiche atte a raggiungere tali obiettivi fra queste, data la semplicità della metodica, è stata scelta la tecnica di TC [15,16].

Il tape-casting è una tecnica largamente utilizzata sia nel campo delle materie polimeriche che dei ceramici per creare nastri o film piuttosto sottili. La metodica mira a preparare una sospensione della polvere ceramica in un solvente e miscelarla con un polimero che fa da legante (binder). La miscela (slurry), una volta raggiunta l'adeguata viscosità, viene spalmata ad uno spessore prestabilito con un apposito strumento (doctor-blade) su di uno strato di mylar siliconato per facilitarne il distacco (Fig.3.10). Il nastro polimero-ceramico (tape) staccato dal mylar viene tagliato della forma e dimensione voluta e sinterizzato in una muffola seguendo un appropriata rampa di riscaldamento. Il risultato della rampa è quello di far bruciare il polimero legante e sinterizzare le particelle di ceramico ottenendo un materiale ceramico più o meno denso a seconda del quantitativo di legante e dell'aggiunta di agenti porogeni, materiali che hanno lo scopo di bruciare ad alta temperatura lasciando al loro posto dei pori. Nella presente ricerca la tecnica del tape casting è stata adottata per ottenere dei bi-layer ceramici aventi un layer poroso ed uno denso per la produzione delle celle singole (o button-cell) in YSZ. Con la medesima tecnica si sono ottenuti gli strati sottili di YSZ densi e porosi per ottenere previo incollaggio delle celle simmetriche. Per tagliare i tapes sono state utilizzate delle fustelle circolari

di varia misura che hanno permesso di ottenere dischi di misure ben prestabilite con buona riproducibilità e costanza.

A seguito di una accurata valutazione e prove sperimentali con procedure e binder differenti è stata scelta la procedura utilizzata da Gorte et al. riportata di seguito [6,7,10,12-14]. Tale approccio di sintesi, consente di ottenere dei manufatti con caratteristiche abbastanza riproducibili, sebbene non ottimizzati nella loro microstruttura. Ciò consente di poter confrontare l'attività elettrocatalitica dei materiali impregnati indipendentemente dalle caratteristiche microstrutturali delle matrici porose.

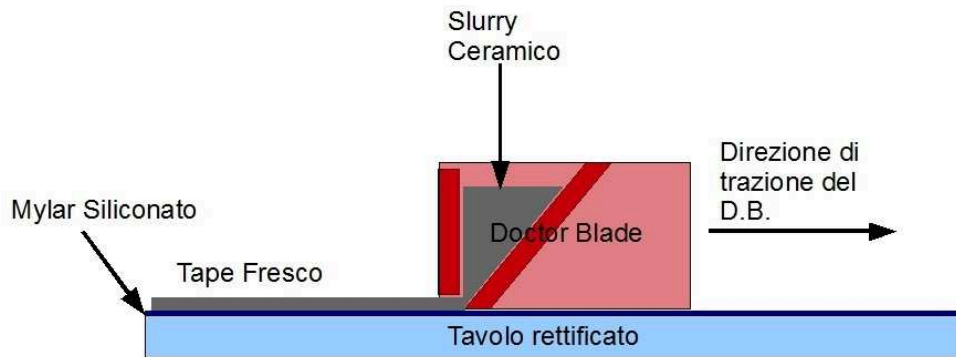


Fig.3.10: Schema della procedura di stendimento dello slurry per la fabbricazione del tape a doppio strato denso/poroso.

Metodica

Materiali:

Strato Denso

- H₂O Deionizzata 20 ml
- Dispersante Duramax D3005 2,4 ml
- polvere YSZ TZ-8Y 8%mol Y₂O₃-ZrO₂ Tosoh Ceramics 40g
- Binder Duramax HA-12 8 ml
- Binder Duramax B-1000 12 ml

Strato Poroso

- H₂O deionizzata 30 ml
- Dispersante Duramax D3005 3,6 ml
- polvere YSZ TZ-8Y 8%mol Y₂O₃-ZrO₂ Tosoh Ceramics 18,2g
- Grafite Alfa Aesar #325 Mesh Conducting Grade 7,8 g
- Poimetilmetacrilato (PMMA) in polvere, Porlat K85 10,5 g
- Binder Duramax HA-12 9,6 ml
- Binder Duramax B-1000 14,4 ml

Procedura:

- Dissoluzione del dispersante nell'H₂O
- Sospensione delle polveri nel seguente ordine YSZ, Grafite, PMMA
- Aggiunta dei polimeri leganti o binder nell'ordine Duramax HA-12, B-1000 avendo l'accortezza di attendere che ciascun binder si sia ben miscelato con la sospensione
- Evaporazione di parte del solvente
- Stesura dello slurry per mezzo del coltello o "blade" regolato ad altezza opportuna a seconda dello scopo del tape.
- Essiccazione del nastro steso in condizioni ambientali

Utilizzando lo stesso slurry per il nastro poroso sono state preparate delle pellets, per colaggio dello slurry in un contenitore alto circa 5mm e fustellate con fustella da 5mm di diametro.

3.1.2.5 Preparazione degli scaffolds ceramici circolari per le button-cells

Per l'ottenimento del tape a doppio strato per l'assemblaggio delle button-cells si è proceduto stendendo prima uno strato denso e lasciandolo ad asciugare e successivamente al di sopra lo slurry contenente i porogeni.

La metodica di stesura del nastro è stata effettuata manualmente. Inoltre visto che la preparazione dello slurry è avvenuta su scala di laboratorio, per evitare un utilizzo eccessivo di materiale alcuni accorgimenti che normalmente si prendono nella preparazione su larga scala degli slurry ceramici, sono stati ignorati, quali ad esempio la macinazione dello slurry via roll-milling con lo scopo di ridurre la formazione di bolle e grumi. La qualità del nastro è stata valutata visivamente ed eventuali disomogeneità e difetti quali piccoli forellini e crepe sono stati contrassegnati prima della stesura del nastro poroso in modo da poter ritagliare celle solamente dalle zone prive di difetti.

Il supporto completo viene assemblato partendo dal nastro a doppio strato (denso-poroso = bilayer tape a + b) e un nastro singolo che vengono ritagliati ed incollati con dello slurry conservato dalla sintesi, secondo lo schema di Fig.3.11.

Gli scaffold freschi vengono lasciati ad asciugare dopo l'incollaggio e successivamente sinterizzati seguendo la seguente rampa ottimizzata sulla base di più prove di sinterizzazione

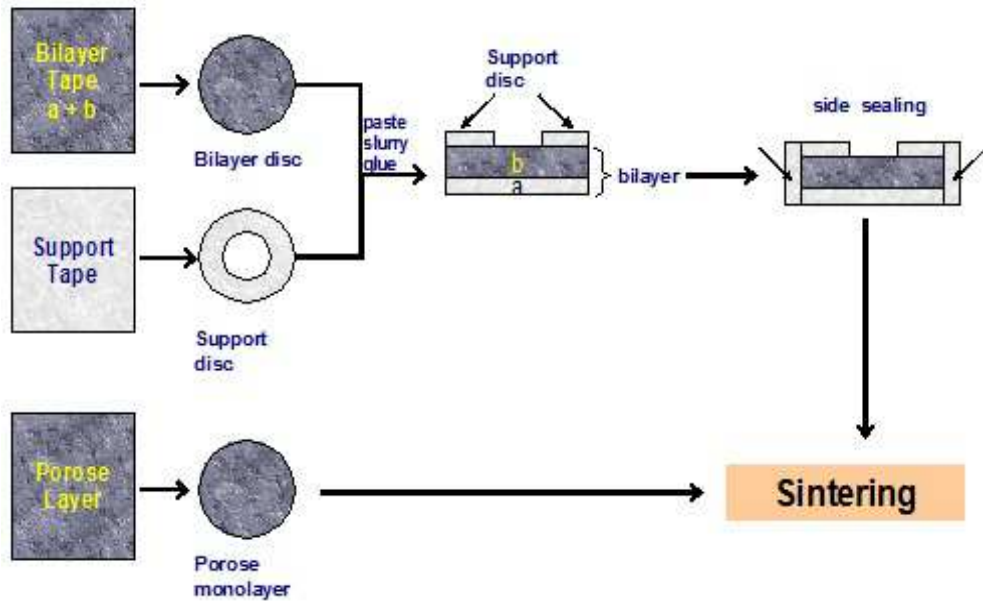


Fig.3.11: Schema della procedura di assemblaggio delle button-cells

Rampa di sinterizzazione

- 1) Rampa da T_{amb} a 873K 2K/min.
- 2) Isoterma a 87K per 1 ora
- 3) Rampa da 873K a 1823K 2K/min.
- 4) Isoterma a 1823K per 30 min.
- 5) Rampa da 1823K a 1773K 2K/min.
- 6) Isoterma a 1773K per 1 ora
- 7) Rampa da 1773K a 1823K a 2K/min
- 8) Isoterma a 1823K per 30 min.
- 9) Rampa da 1823K a 1773K 2K/min
- 10) Isoterma a 1773K per 2 ore
- 11) Rampa da 1773K a 373K a 2K/min

Con una porzione dello slurry poroso utilizzato per realizzare il doppio strato è stato preparato un nastro poroso a parte avente lo spessore di quello steso sul bilayer. Di tale nastro sono stati fustellati dischi di uguale dimensione delle celle, sono stati sinterizzati con la suddetta metodica ottenendo dei dischi porosi ceramici in YSZ. Si è assunto che il peso medio di tali ceramici fosse uguale al peso medio dei porosi delle button-cells e tale valore è stato usato come riferimento per calcolare i quantitativi di materiale da infiltrare.

Con la metodica indicata in questo paragrafo, sono state preparate button-cells di circa 13mm di diametro. Gli spessori dell'elettrolita, misurati attraverso microscopia elettronica, sono in media 100µm con deviazioni di ±20µm al variare del lotto, mentre spessori degli strati porosi misurano in media 300µm ±50µm. I pesi dei dischi porosi di riferimento variano a seconda del lotto, mediamente misurano 50 mg.

3.1.2.6 Deposizione del catodo via painting

La composizione del catodo è una miscela al 50% in peso di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) e YSZ, che costituisce tra le varie composizioni catodiche uno standard ben caratterizzato. La preparazione del catodo consiste in una miscela di YSZ e LSM in rapporto 1:1 in un veicolo liquido a base di terpeneolo. La miscela viene depositata per painting ovvero per mezzo di un pennello. I dettagli della procedura sono descritti di seguito:

Metodica

Materiali:

- Polvere YSZ TZ-8Y (8%mol Y_2O_3 - ZrO_2 Tosoh)
- Polvere $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (Nextech)
- Ink Vehicle (VEH)
- Polvere di carbone, VULCAN XC72R

Procedura:

- 1) Preparazione della polvere per il catodo: I) miscelare in proporzione 1 a 1 l'LSM e l'YSZ in etanolo puro; II) macinare la miscela in un mulino planetario per 9 ore con biglie di ZrO_2 da 5mm a 300 rpm/min. Il ball-milling è stato eseguito con pause di 30 min ogni ciclo di 1 ora. La dispersione è stata lasciata ad asciugare in stufa a $100^\circ C$ e macinata in mortaio di agata.
- 2) Preparazione ink: I) pesare 200mg polvere preparata e mescolarla in mortaio d'agata con 10mg di carbone Vulcan (quantità corrispondente al 5% in peso della polvere totale costituente il catodo); II) aggiungere da 5 a 7 gocce di solvente organico e mescolare in mortaio fino a che l'inchiostro fila.
- 3) Deposizione catodo sull'elettrolita, per mezzo di una mascherina forata: I) stendere l'ink con pennello in uno strato sottile; II) asciugare in stufa a 373K per 5 min; III) ripetere l'operazione per tre volte; IV) rimozione delle mascherine forate

Rampa di sinterizzazione

I catodi vengono sinterizzati seguendo la seguente rampa, la temperatura massima è di 1473K. A tale temperatura si riesce ad ottenere una adeguata adesione dell'elettrodo senza notare la formazione di $La_2Zr_2O_7$.

- 1) 2K/min fino a 673K
- 2) Isoterma di 2h a 673K
- 3) Rampa 2K/min fino a 1473K
- 4) Isoterma di 3h a 1473K
- 5) Raffreddamento 5K/min fino a temperatura ambiente

3.1.2.7 Preparazione degli scaffolds per le celle simmetriche o semicelle

Con il termine cella simmetrica (o semicella) si intende una cella configurata per avere due elettrodi identici disposti simmetricamente alle estremità dello strato di elettrolita. Il test di tali celle viene effettuato con entrambi gli elettrodi esposti alla stessa atmosfera e permette, nel caso in questione, di studiare specificatamente i materiali anodici, eliminando il contributo del catodo dai risultati.

Gli scaffold per le celle simmetriche consistono in due strati porosi di YSZ identici per spessore e forma, intramezzati da uno strato di YSZ denso. Data la complessità e la difficoltà ad ottenere senza crepe e fori un triplo strato poroso/elettrolita/poroso via tape-casting, si è proceduto preparando separatamente via tape casting i green dello strato denso di elettrolita e quello contenente i porogeni. Coppie di dischi fustellati e selezionati dello strato poroso sono stati incollati usando dello slurry ai due lati di un disco di elettrolita fresco, di dimensioni leggermente maggiori. La selezione delle coppie di dischi di poroso è stata effettuata accoppiando dischi di peso uguale e l'incollaggio è stato effettuato posizionando specularmente i porosi rispetto l'elettrolita. I green così ottenuti sono stati sinterizzati seguendo la stessa rampa per la sinterizzazione delle button-cells producendo celle simmetriche con elettrodi dalle dimensioni di 15mm di diametro e spessore medio di 300 μ m. Per tali celle gli elettroliti hanno presentato uno spessore medio di 270 μ m.

3.1.2.8 Preparazione degli scaffolds per le celle three-layer

Le celle three-layer sono state pensate allo scopo di testare l'anodo con il CZ-50 trattato in maniera da avere strutture con un ordinamento dei cationi ben definito. A tale scopo è necessario ridurre il CZ-50 impregnato nella matrice porosa ad alte temperature. Sottoporre a riduzione ad alte temperature la cella completa comporterebbe il deterioramento del catodo ed una rapida migrazione del rame. Inoltre la temperatura di sinterizzazione del catodo depositato per painting supera la temperatura alla quale i cationi del CZ iniziano ad avere una certa mobilità, e perciò non è possibile depositare il catodo dopo aver infiltrato e trattato il CZ senza perdere le modificazioni strutturali ottenute con la sua riduzione. Viste queste limitazioni è stato necessario sviluppare delle celle con un catodo deposto

per infiltrazione. In tale maniera è stato infiltrato e trattato per primo il CZ, ed in seguito si sono infiltrati il Cu all'anodo ed il catodo all'altro lato, senza dover sottoporre il CZ trattato a temperature troppo elevate.

Per ottenere gli scaffold di tali celle si è proceduto preparando un tape poroso più sottile di quello dell'anodo e incollandone un disco sul lato catodico delle button-cells non ancora sinterizzate. La procedura si è svolta similmente all'incollaggio dei porosi per le celle simmetriche. Le dimensioni di tali celle sono risultate uguali a quelle delle button-cells.

3.1.2.9 Procedura di infiltrazione delle celle

Le componenti attive CZ (elettrocatalizzatore) e conduttore elettronico (Cu) sono state introdotte per infiltrazione delle matrici porose costituenti gli scaffold. La quantità infiltrata è calcolata in percentuale in peso sul peso totale dell'elettrodo (peso dello strato poroso + peso delle componenti infiltrate). Per il peso dello strato poroso si è usato il peso medio di porosi ceramici ottenuti come riferimento (vedi paragrafo 3.1.2.5). Per mezzo di tale valore sono stati calcolati i quantitativi di catalizzatore e di rame da infiltrare. Nel caso più comune l'anodo è costituito al 10% in CZ e 30% in Cu, il peso del poroso viene quindi considerato essere il restante 60% dell'elettrodo.

Il processo di infiltrazione dell'anodo viene effettuato in più step di infiltrazione con una siringa micrometrica. La procedura per ogni step si svolge come segue:

- 1) Infiltrazione con siringa micrometrica
- 2) Asciugatura infiltrato 10 min all'aria
- 3) Rampa di calcinazione in muffola a partire da 323K a 10K/min fino a 773K
- 4) Raffreddamento rapido 10K/min
- 5) Pesata cella
- 6) Successiva infiltrazione.

Al primo step di infiltrazione si filtra con un volume di soluzione pari al volume di H₂O necessario per bagnare l'anodo, negli step successivi si riduce il quantitativo in modo da avere il poroso sempre bagnato ma evitare la fuoriuscita della soluzione. Per ogni infiltrazione viene effettuata una pesata della cella per correggere eventuali errori di infiltrazione e valutare la quantità finale di materiale depositato.

3.1.2.9.1 Infiltrazione delle Celle Three-layer

Nel caso delle celle Three-layer il processo di infiltrazione prevede anche uno step di trattamento dei CZ prima della deposizione degli altri materiali elettrodi.

Il catodo è stato infiltrato similmente all'anodo utilizzando una soluzione ottenuta seguendo il metodo di sintesi Pechini suggerito in letteratura [29]. Tale sintesi parte da una soluzione dei sali di La, Sr e Mn e acido citrico. Mentre nella procedura originale si porta la soluzione a gelificazione nella procedura applicata in tale tesi la sintesi viene bloccata prima della gelificazione, in maniera da ottenere una soluzione sufficientemente liquida da essere impregnata.

La procedura prevede i seguenti passaggi:

- 1) Infiltrazione del CZ.
- 2) Trattamento delle celle secondo procedura 2 a temperatura di riduzione di 1073K e 1273K. L'elettrodo di riferimento non trattato è stato calcinato a 1073K per 4 ore per normalizzare l'area superficiale dell'infiltrato a quella dei materiali dopo riduzione e, in quanto la formazione del LSM via Pechini prevede successivamente uno step di ossidazione a 1073K.
- 3) Infiltrazione del LSM nel catodo e successivamente del Cu nell'anodo. Per quanto riguarda il Cu le rampe di calcinazione e le procedure di infiltrazione sono le stesse di quelle adottate per l'infiltrazione delle button-cells, mentre per LSM la temperatura delle calcinazioni intermedie è di 773K mentre alla fine degli step di impregnazione le celle sono state calcinate a 1073K per 2h per completare la formazione della fase perovskitica.

3.2 Tecniche di analisi

In tale capitolo verranno espone le condizioni di misura adottate per le diverse tecniche utilizzate per la caratterizzazione chimico fisica , morfologica e strutturale dei materiali. Non si ritiene necessario descrivere i fondamenti di queste tecniche in quanto facilmente reperibili in testi dedicati [30,31,33]. Inoltre il loro utilizzo è stato convenzionale.

Verrà invece descritta in dettaglio la metodica della Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), poiché tecnica appresa più specificatamente per lo studio presentato in questa tesi ed applicata per la caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi con approcci non sempre tradizionali.

3.2.1 Tecniche di caratterizzazione chimico fisica dei materiali

Per la caratterizzazione dei materiali e della morfologia delle celle sono state utilizzate tecniche quali: tecniche di riduzione a temperatura programmata (TPR), diffrazione dei raggi-X su polveri (XRD), spettroscopia ir-Raman (RAMAN), microscopia elettronica a scansione (SEM) e microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM). Le condizioni di analisi adoperate nel corso delle misure sono riportate di seguito:

TPR:

Le condizioni a cui sono state eseguite le analisi TPR sulle pasticche dense sono state già riportate precedentemente nel paragrafo riportante le procedure di trattamento delle pasticche (par.3.1.1.2.2) Le analisi sulle polveri e sulle pellet infiltrate sono state eseguite su di un impianto Micromeritics Autochem 2 2920 secondo la seguente procedura:

- rampa in H₂ 4% in Ar a 1073K
- isoterma a 1073K di 3h
- raffreddamento (5K/min) in condizioni riducenti a 873K
- 10 min di attesa in Ar
- 2 h in flusso di O₂ alla stessa temperatura
- raffreddamento in O₂ a temperatura ambiente

Tale ciclo viene ripetuto 2 o 3 volte.

Diffrazione raggi X:

I profili di diffrazione XRD sono stati acquisiti con uno strumento Philips PW3040/60 X'pert PRO equipaggiato con detector X'celerator operante a 40kV e 40mA, con un filtro per la radiazione Cu-K al nichel. Il profilo è stato campionato nel range di 2θ fra 20° e 140°, con step dall'ampiezza di 0,01° e un tempo di campionamento 80 s/step. Gli spettri sono stati fittati per mezzo del programma Powder Cell Model.

Spettroscopia Ir-Raman:

Gli spettri Raman sono stati campionati nel range anti-Stokes di 100-4000 cm^{-1} usando uno spettrofotometro Perkin-Elmer 2000 FT-Raman. I campioni sono stati eccitati utilizzando una sorgente laser "diode-pump Nd:yttrium aluminum" lunghezza d'onda di eccitazione 1064 nm, 400 mW.

Area superficiale

Le misure di area superficiale sono state eseguite per fisisorbimento e desorbimento di N_2 alla temperatura di 77,35K in un intervallo di pressioni relative da 0,25 a 0,3 P/P_0 . L'analisi è stata condotta per mezzo di un porosimetro Sorptomatic 1990. I campioni da testare sono stati precedentemente degasati a 180°C per 2h. Per il calcolo dell'area superficiale è stata utilizzata l'equazione di Brunauer, Emmet Teller (BET).

Microscopia SEM

Le analisi al microscopio a scansione elettronica sulle pastiglie dense e sulle matrici infiltrate sono state eseguite per mezzo di un EVO40. Nel caso delle analisi più dettagliate sono state effettuate a 5 kV per mezzo di un microscopio Neon40 Crossbeam Station (Zeiss) equipaggiato con un field emission gun, un energy-dispersive X-ray detector (EDX), ed un focused ion beam (FIB), (Università di Catalogna).

Microscopia HRTEM

Le immagini con il microscopio a trasmissione di elettroni ad alta risoluzione sulle pellet infiltrate e trattate sono state effettuate presso l'Università Politecnica de Catalunya (UPC) dal gruppo del professor Jordi Llorca, per mezzo di un microscopio JEOL 2010F equipaggiato con un field emission gun. La risoluzione dello strumento è di 0.19 nm da punto a punto e 0.14 nm fra linee.

I campioni macinati sono stati depositati su uno specifico supporto per mezzo di una sospensione di alcol.

3.2.2 Tecniche elettrochimiche

3.2.2.1 Introduzione alla tecnica EIS: principi generali

La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) permette di investigare la dinamica dei portatori di carica in qualsiasi tipo di sistema elettrochimico, sia esso allo stato solido che allo stato liquido [17]. Tale tecnica si è rapidamente sviluppata negli ultimi anni per lo studio delle proprietà elettriche dei materiali e delle loro superfici, ed in particolare per investigare le correlazioni tra microstruttura e proprietà elettriche, allo scopo di ottimizzare la conducibilità dei materiali per la realizzazione di dispositivi a stato solido. In questo ambito, la spettroscopia EIS è stata impiegata per la caratterizzazione di semiconduttori, di batterie ricaricabili, di sensori chimici, di membrane ionoselettive e celle a combustibile.

In generale la tecnica si basa sull'applicazione di uno stimolo elettrico alternato e noto, χ_{in} (tensione o corrente), a due elettrodi posti in diretto contatto col campione e sulla valutazione del responso di quest'ultimo (χ_{out}). Si può così determinare la cosiddetta funzione di trasferimento del sistema, $G(i\omega)$, data dal rapporto seguente:

$$Eq. 3.1 \quad G(i\omega) = \frac{\chi_{out}(i\omega)}{\chi_{in}(i\omega)}$$

dove ω è la frequenza ed i è l'unità immaginaria. Se χ_{out} è la tensione e χ_{in} è la corrente, $G(i\omega)$ rappresenta l'impedenza del sistema $Z(i\omega)$. Tale funzione, come verrà meglio specificato di seguito, è espressa in forma complessa:

$$Eq. 3.2 \quad Z(i\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$$

in quanto il responso può cambiare sia in ampiezza che in fase rispetto al segnale eccitante. Nelle analisi si assume usualmente che la frequenza sia l'unica variabile indipendente, e cioè che l'impedenza non vari con l'ampiezza del segnale eccitante χ_{in} . In realtà ciò è valido solo per perturbazioni sufficientemente piccole da poter considerare lineare il responso del sistema materiale-elettrodo, in modo che la generazione di armoniche superiori nel segnale in uscita χ_{out} sia trascurabile. L'ottenimento

di una risposta lineare costituisce a tutt'oggi un requisito imprescindibile per misure EIS tramite metodi *standard*.

L'applicazione della sollecitazione elettrica è causa di processi microscopici che includono il moto elettronico, il trasferimento di cariche (con la promozione di reazioni redox), il trasporto ionico ed il moto di difetti carichi all'interno del sistema. Il flusso di particelle cariche dipende da numerosi parametri tra cui la natura degli elettrodi, quella del materiale indagato e le caratteristiche dell'interfase [17, 21].

Gli spettri EIS forniscono una complessa serie di informazioni sulle caratteristiche del sistema elettrodo-materiale, sulle relazioni intercorrenti tra di esse e sulla loro dipendenza da parametri quali la temperatura, la densità di corrente e la composizione dell'atmosfera. Le caratteristiche del sistema elettrodo-materiale comprendono le proprietà intrinseche del materiale stesso, quali la conducibilità elettrica ed i tempi di rilassamento relativi a diversi processi microscopici nonché le caratteristiche relative alle diverse interfasi presenti nel sistema in esame.

Per quanto riguarda il principio generale di funzionamento dell'EIS, una tensione alternata $\Delta E(\omega)$, viene sovrainposta mantenendo l'elettrodo ad una polarizzazione costante. La risposta è misurata in termini di corrente alternata, $\Delta j(\omega)$:

$$Eq. 3.3 \quad \Delta E(\omega, t) = E_m e^{-i\omega t}$$

$$Eq. 3.4 \quad \Delta j(\omega, t) = I_m e^{-i(\omega t + \phi)}$$

dove t è il tempo, E_m e I_m le ampiezze, ω la frequenza angolare, ϕ la differenza di fase tra la tensione e la corrente (Fig.3.13)

L'impedenza $Z(\omega)$ è quindi definita come:

$$Eq. 3.5 \quad Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega, t)}{\Delta j(\omega, t)} = \frac{U_m}{I_m} e^{i\phi}$$

Usando la relazione di Eulero,

$$\text{Eq. 3.6} \quad e^{i\phi} = \cos \phi + i \operatorname{sen} \phi$$

la relazione diventa:

$$\text{Eq. 3.7} \quad Z(\omega) = Z'(\omega) + i Z''(\omega)$$

Dove:

$$\text{Eq. 3.8} \quad Z'(\omega) = Z_{re} = |Z| \cos \phi$$

$$\text{Eq. 3.9} \quad Z''(\omega) = Z_{im} = |Z| \operatorname{sen} \phi$$

$$\text{Eq. 3.10} \quad |Z| = \frac{E_m}{I_m} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\text{Eq. 3.11} \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{Z''}{Z'}$$

Per ogni valore di ω il vettore (Z_i, ω) trova rappresentazione nel piano di Argand, dove le componenti reale ed immaginaria vengono riportate rispettivamente in ascissa ed ordinata.

Gli spettri d'impedenza possono essere presentati in modi diversi. Il diagramma di Nyquist o di Cole, dove la parte immaginaria negativa dell'impedenza, Z'' , è riportata in funzione della parte reale dell'impedenza, Z' (Fig. 3.12, Parte A), è una delle forme più comuni e costituisce l'evoluzione diretta del diagramma di Argand al variare della frequenza. Nella rappresentazione di Bode, invece, il valore assoluto dell'impedenza, $|Z|$, così come lo sfasamento, ϕ , sono riportati in funzione della frequenza angolare ω (Fig. 3.12, Parte B).

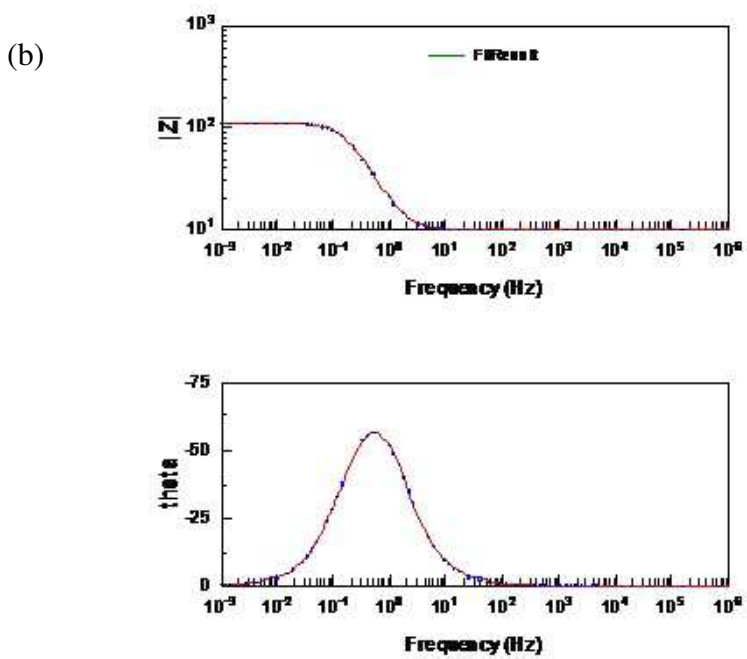
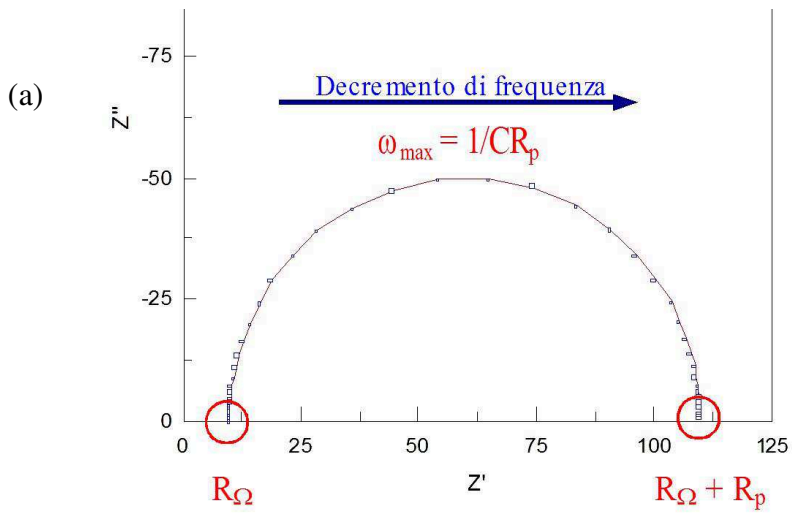


Fig.3.12: Rappresentazioni dei diagrammi di: a) Nyquist e b) Bode per semplici sistemi elettrochimici descritti da R e C ideali

Entrambe le rappresentazioni forniscono informazioni importanti su alcuni parametri che caratterizzano le celle. Nei punti seguenti verrà spiegato il loro significato:

1. ASR (Area Specific Resistance), resistenza specifica per l'area relativa all'elettrodo: è la polarizzazione relativa alla cella e tiene conto di tutti i fenomeni che avvengono in essa. Viene definita teoricamente come:

$$\text{Eq.3.12} \quad ASR = \frac{Emf - U}{i} = [\Omega * cm^2]$$

Ove Emf è la forza elettromotrice della cella alimentata con il combustibile e l'aria, U è il voltaggio di cella alla densità di corrente, i. L'ASR di una cella può essere scomposto in cinque termini:

$$\text{Eq.3.13} \quad ASR = R_{el} + R_{connect} + R_{p,elchem} + R_{p,diff} + R_{p,conver}$$

Ove R_{elyt} è la resistenza dell'elettrolita calcolata in base alla conduttività specifica e lo spessore; $R_{connect} = R_s - R_{el}$ è la resistenza principalmente dei collettori ove R_s è la somma dei due contributi R_{el} ed $R_{connect}$; $R_{p,elchem}$, $R_{p,diff}$, $R_{p,conver}$, sono le resistenze di polarizzazione relative all'attività degli elettrodi, ai fenomeni di diffusione dei gas ed infine ai processi di conversione dei gas.

2. Resistenza di polarizzazione (R_p) è il contributo che comprende la somma di $R_{p,elchem}$, $R_{p,diff}$, $R_{p,conver}$. E' valutabile dalla curva del grafico di Nyquist sottraendo al valore di Z' dell'intercetta ad alta frequenza il valore dell'intercetta a bassa frequenza (R_{el}).
3. Resistenza ohmica (R_Ω): deriva principalmente dal contributo di resistenza ohmica dell'elettrolita, per approssimazione assumendo l'impedenza dei collettori nulla, è possibile identificarla co il valore della resistenza dell'elettrolita (R_{el}). Viene determinata dal diagramma di Nyquist, all'intercetta di Z' con l'asse reale, ad alti valori di frequenza.
4. Frequenza di rilassamento (ω_{max}): è definita come la frequenza al massimo valore immaginario di impedenza (Z''). Nel caso in cui siano presenti molti processi di rilassamento, si osservano molte

frequenze di rilassamento che possono essere identificate come massimi locali nel grafico di Nyquist.

L'interpretazione degli spettri di impedenza viene generalmente eseguita correlando l'impedenza sperimentale, $Z(i\omega)$, all'impedenza $Z_{ec}(i\omega)$ di un opportuno circuito elettrico di riferimento percorso da corrente alternata (Equivalent Circuit, o EC), contenente resistenze, capacità ed induttanze ideali.


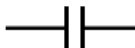

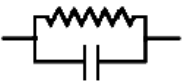
Circuit Element	Impedance Equation
	$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - j / \omega C$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = 0 + j \omega L$ $\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Fig.3.13: Principali elementi circuitali utilizzati nella simulazione dei dati EIS e rispettive equazioni di impedenza [22].

Un punto particolarmente critico è costituito dalla scelta del circuito elettrico equivalente adatto per l'interpretazione dei dati sperimentali. Quest'ultimo deve infatti costituire un modello fisicamente plausibile della situazione reale del sistema, nonché render conto in modo adeguato del responso EIS ottenuto sperimentalmente.

Possono tuttavia sorgere delle ambiguità nella combinazione degli elementi circuitali, in quanto a diversi arrangiamenti di questi ultimi può corrispondere la stessa $Z_{ec}(i\omega)$.

Ulteriori ambiguità nell'interpretazione dei dati possono sorgere dal fatto che gli elementi del circuito equivalente rappresentano proprietà ideali, mentre per un qualsiasi sistema elettrochimico reale le proprietà microscopiche mostrano una certa dipendenza dalla frequenza. Di

conseguenza $Z(i\omega)$ non può essere approssimata dall'impedenza $Z_{ec}(i\omega)$ di un circuito contenente una combinazione di elementi ideali: è necessario introdurre nel modello gli elementi di impedenza distribuiti, detti anche a fase costante (Constant Phase Elements, o CPEs), che rendano conto della dispersione delle proprietà microscopiche, non rilevabile con l'ausilio dei semplici circuiti RLC.

3.2.2.2 Metodica per la separazione dei contributi di processo in EIS

Data l'ambiguità dell'utilizzo della metodica dei circuiti equivalenti, nella presente tesi si è ritenuto opportuno utilizzare una metodica che permetta di dare un'interpretazione degli spettri EIS più correlata ai dati sperimentali. Fra le metodiche matematiche proposte per aiutare a risolvere il problema dell'identificazione dei processi negli spettri EIS Schichlein et al. ha proposto una metodica basata sulla trasformata di Fourier degli spettri d'impedenza sperimentali che permette di determinare la funzione di distribuzione nel dominio del tempo [32]. Metodi meno complessi sono stati proposti da altri autori, fra questi si cita la metodica di analisi differenziale dell'impedenza (DIA) [33]. Ciò che permette a tali metodiche di dare un'interpretazione più affidabile è la stretta correlazione al dato sperimentale e il loro procedere per confronto fra dati sperimentali al variare delle condizioni di test.

Nel presente lavoro di tesi si è applicata in alcuni casi una metodica proposta in letteratura [31] e simile alla DIA. Tale tecnica permette di esplicitare i dati in funzione della frequenza. Essa infatti si basa sulla derivata del contributo reale dell'impedenza Z' rispetto alla frequenza:

$$\text{Eq.3.14} \quad \Delta Z' = \frac{[Z'_B(\omega_{n+1}) - Z'_B(\omega_{n-1})] - [Z'_A(\omega_{n+1}) - Z'_A(\omega_{n-1})]}{\ln(\omega_{n+1}/\text{rad s}^{-1}) - \ln(\omega_{n-1}/\text{rad s}^{-1})}$$

Siccome i differenti fenomeni elettrochimici sono legati a frequenze caratteristiche, dipendentemente dalla tipologia di elettrodo testata, graficando $\Delta Z'$ in funzione del logaritmo naturale della frequenza è possibile individuare come variano nel tempo o al variare delle condizioni di test di cella i vari contributi dell'arco di nyquist, ovvero l'influenza delle condizioni

su di un determinato fenomeno elettrochimico. Tale metodica è stata sfruttata nell'analisi delle celle per comprendere su quale fenomeno elettrochimico avesse influenza il trattamento in situ. Nel caso in questione invece di graficare la curva di Eq.3.14 in cui viene direttamente fatta la differenza fra il contributo di una cella in condizioni di misura A e in condizioni di misura B, sono stati graficati separatamente le curve delle derivate rispetto $\Delta \ln \omega$ (chiamati $\delta Z'_A$ e $\delta Z'_B$ vedi Eq.3.15) nelle due condizioni e confrontati graficamente.

$$\text{Eq.3.15} \quad \delta Z'_A = \frac{[Z'_A(\omega_{n+1}) - Z'_A(\omega_{n-1})]}{\ln(\omega_{n+1}/\text{rad s}^{-1}) - \ln(\omega_{n-1}/\text{rad s}^{-1})}$$

3.2.2.3 Applicazioni EIS per la caratterizzazione degli elettrodi

L'ottimizzazione dell'efficienza degli elettrodi in una cella a combustibile è una criticità che sta alla base dello sviluppo di questi dispositivi. Una misura dell'efficienza dell'elettrodo di una SOFC può essere ottenuta dal valore impedenza dell'interfaccia elettrolita/elettrodo e viene misurata con la spettroscopia di impedenza in corrente alternata [17,18] o con il metodo della "current interrupt" [19].

La letteratura riporta che l'accuratezza della misura dell'impedenza, mediante l'utilizzo di tali tecniche, è influenzata dalla configurazione di cella adottata: da tale punto di vista l'utilizzo di celle simmetriche semplifica l'interpretazione dello spettro poichè vi è la presenza di una sola tipologia di elettrodo.

3.2.2.3.1 Semicella a due elettrodi

Per la caratterizzazione di un elettrodo a circuito aperto (Open Circuit Voltage, OCV) viene comunemente consigliato l'uso di celle simmetriche a due elettrodi (o semicelle) [17], la cui rappresentazione schematica è riportata di seguito (Fig.3.15).

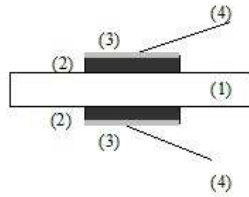


Fig.3.15: Rappresentazione schematica di una cella simmetrica o semicella: 1) elettrolita; 2) elettrodi; 3) collettori; 4) fili di collegamento.

Come descritto nella sezione inerente la preparazione, il sistema è costituito da due elettrodi, nominalmente identici, di tape poroso fatti aderire per mezzo dello slurry su entrambe le facce del disco del green dell'elettrolita e sinterizzati. La misura EIS viene effettuata in condizione di equilibrio, cioè ad OCV, mediante l'applicazione di una limitata tensione alternata, ciascun elettrodo funge alternativamente da anodo.

Da ogni misura EIS sono stati ricavati i diagrammi di Nyquist alle differenti temperature di misura. La resistenza di polarizzazione R_p relativa al processo di ossidazione dell' H_2 all'anodo si calcola dalla seguente formula:

$$\text{Eq. 3.16} \quad R_p = \frac{(B-A)}{2} \text{Area}$$

nella quale B ed A sono rispettivamente il valore dell'intercetta con l'asse reale a bassa e ad alta frequenza e per Area si intende la superficie geometrica occupata dall'anodo. Il 2 al denominatore viene introdotto esclusivamente nel caso specifico di cella simmetrica a due elettrodi.

Questi valori, ricavati al variare della temperatura, possono essere utilizzati per costruire dei diagrammi di Arrhenius, dai quali si può ricavare l'energia di attivazione apparente, associabile allo stadio limitante del processo anodico [17,23,24].

$$\text{Eq. 3.17} \quad k_{cin} = k_0 e^{-\frac{E_{att}}{RT}} = \frac{1}{R_p}$$

Ove E_{att} è l'energia di attivazione dello stadio limitante mentre K_{cin} è la costante di velocità e k_0 è da considerarsi costante. Dalla precedente relazione si ottiene l'espressione:

$$\text{Eq. 3.18} \quad \ln R_p = \ln \frac{1}{k_0} + \frac{E_{att}}{RT}$$

Dall'intercetta di Z ad alta frequenza con l'asse reale (R_{el}), e seguendo lo stesso procedimento adottato precedentemente, si può inoltre calcolare l'energia di attivazione associata al processo di trasporto dell'ossigeno all'interno dell'elettrolita (ancora una volta determinabile dalla relazione di Arrhenius, riportando $\ln 1/R_{el}$ vs $1/T$).

3.2.2.4 Condizioni di misura elettrochimiche

La spettroscopia di impedenza (EIS) è stata utilizzata per misurare la conducibilità elettrica del materiale e per valutare la polarizzazione delle celle. Gli spettri EIS sono stati campionati utilizzando un potenziostato Amel 7050 ed un analizzatore di frequenza Amel 7200. Le misure sono state condotte in un intervallo di frequenze da 1Hz a 1MHz impostando l'ampiezza dell'onda a 50mV. Lo stesso strumento è stato utilizzato per la misura del potenziale di cella a OCV e per tracciare le curve di V-J e valutare la densità di potenza delle celle.

- **misure EIS sulle pastiche**

Nel caso della misura della conducibilità dei materiali, eseguita sulle pastiche dense di CZ, un ink conduttivo in argento (NexTech Materials) è stato applicato ad entrambi i lati delle pastiche e calcinato a 873K per 2 ore, allo scopo di garantire un maggiore contatto con i collettori. L'impianto di misura è corredato di due reti di platino che per pressione mantengono il contatto con la pastiglia durante la misura. Le reti sono collegate a 2 fili di platino ciascuna, per effettuare le misure con un sistema di compensazione a 4 fili (Kelvin). Tutte le misure di impedenza sulle pastiche sono state effettuate in aria (50 cc min^{-1}), in un intervallo di temperatura da 673

a 973K. Fra ogni misura si è atteso 1h per riequilibrare il sistema. Per le pastiglie sinterizzate secondo la proceruda 3 la conducibilità è stata corretta tenendo in considerazione della porosità del materiale per poter effettuare un confronto significativo con le pasticche dense. A tale scopo la conducibilità è stata corretta utilizzando la teoria del mezzo simmetrico di Bruggeman. Tale teoria descrive il comportamento di un materiale bifasico interconnesso in tre dimensioni, avente una fase che possiede alta conducibilità (la matrice ceramica) ed un'altra fase poco conduttiva (pori). L'equazione per correggere la conducibilità del materiale è la seguente:

$$\text{Eq.3.19} \quad \sigma_t = \sigma_m (1-3/2f)$$

ove σ_t è la conduttività corretta priva dell'errore della porosità del materiale mentre σ_m è la conducibilità del materiale ad alta conducibilità, ed f è la frazione di fase porosa

- **Misure EIS, curve di polarizzazione V-J e di potenza W-J**

Il comportamento elettrochimico delle celle è stato studiato sia misurando il voltaggio (V) e la potenza (W) delle celle complete (button-cell) al variare della densità di corrente, che per mezzo di misure EIS. Le misure sono state effettuate a 973, 1023 e 1073K in H₂ umidificato al 3%, prima e dopo il trattamento di ossidazione dell'anodo, in condizioni di OCV (open circuit voltage) e sotto carico a differenti bias. Sono state eseguite anche misure in H₂ a secco.

Il trattamento di ossidazione dell'anodo consiste in una ossidazione dell'elettrodo per 1 ora a 973K in O₂ al 2% in He. L'ossidazione è stata seguita da una riduzione graduale dell'elettrodo in H₂ a concentrazione crescente diluito con N₂.

I contatti elettrici sulle celle complete (button-cell e three-layer) sono stati eseguiti usando al catodo fili d'argento incollati con una opportuna pasta d'argento ed all'anodo fili d'oro incollati con un'opportuna pasta d'oro. Una volta incollati i fili, le paste metalliche sono state trattate termicamente a 473K per 30 minuti. Le button-cell sono state testate in un impianto simile a quello descritto dall'immagine di Fig.3.16. A tal fine le celle sono state incollate sul

tubo del reattore con una pasta ceramica, Aremco 500.

Le celle simmetriche sono state testate nell'impianto in cui sono state misurate le pasticche dense di CZ, diversamente dalle button-cell i contatti sono stati eseguiti per pressione delle retine di Pt sugli elettrodi. Il contatto delle retine di Pt con l'elettrodo è stato garantito dal Cu che si forma sull'elettrodo durante la sua riduzione. Le condizioni di test delle celle simmetriche sono le medesime delle button cells, ma in questo caso i test sono stati eseguiti solamente in condizioni di OCV senza imporre un bias.

Tutte le celle sono state portate in temperatura seguendo una rampa di salita di 2°C al minuto in N_2 . Arrivati a 700°C gli anodi sono stati portati gradualmente in H_2 umidificato al 3%. Dopo la completa riduzione dell'elettrodo l'assestamento della cella è stato monitorato ogni 30 minuti acquisendo una curva di polarizzazione.

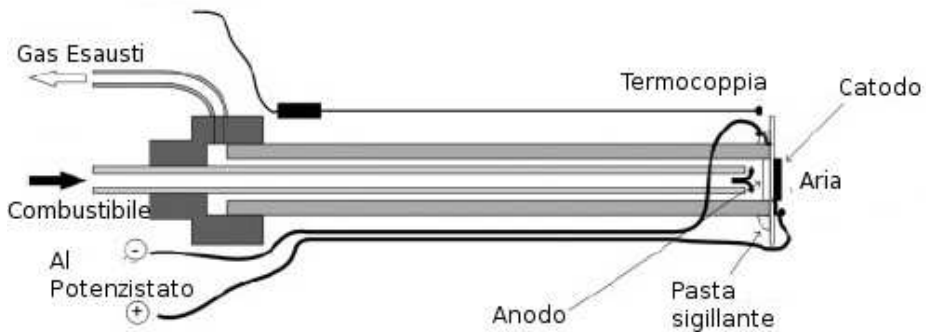


Fig.3.16: Scema sintetico dell'impianto per il test delle celle complete (button-cell)

Bibliografia

- [1] T.Mahata, G.Das, R.K. Mishra, B.P. Sharma, *J. Alloys Compd.* 391, 1-2, 2005, 129-135
- [2] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 7, 1993, 1745-1750
- [3] M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram Soc.*, 76, 11, 1993, 2865-2868
- [4] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 3, 1993, 563-588
- [5] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* 146, 11, 1999, 4019-4022
- [6] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs, *Nat. Mat.*, 3, 1, 2004, 17-27
- [7] R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14, 4, 2009, 236–244
- [8] Zhiyi Jiang, Changrong Xia, Fanglin Chen, *Electrochim. Acta*, 55, 2010, 3595–3605
- [9] San Ping Jiang, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 418, 2006, 199–210
- [10] M. D. Gross, J. M. Vohs and R. J. Gorte, *J. Mater. Chem.*, 17, 2007, 3071–3077
- [11] X. Lou, Z. Liu, S. Wang, Y. Xiu, C. P. Wong, M. Liu, *J. Power Sources* 195, 2, 2010, 419–424
- [12] J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Adv. Mater.*, 21, 2009, 943-956
- [13] Shung-Ik Lee, J.M. Vohs, R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 9, 2004, A1319-A1323
- [14] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *J. Power Sources*, 106, 2002, 10-15
- [15] D. Montinaro, V.M. Sglavo, M. Bertoldi, T. Zandonella, A. Aricò, M. Lo Faro, V. Antonucci, *Solid State Ionics* 177, 2006, 2093–2097
- [16] Hwan Moona, Sun Dong Kima, Sang Hoon Hyuna, Ho Sung Kimb, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 2008, 1758 – 1768
- [17] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Second Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005

- [18] <http://www.gamry.com>, Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer, 2005
- [19] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell System Explained, Second Edition, Wiley, UK, 2003
- [20] S.C. Shingal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cell, Elsevier, 2003
- [21] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, Second Ed., 2001
- [22] www.worldenergylabs.com/technology/documents/pdfs/Introduction_to_FRA.pdf
- [23] M.P. Carpanese, A. Barbucci, G. Cerisola, M. Viviani, Impedance Spectroscopy Contribution Online 2 , 2004, P7-1 – P7-8
- [24] P. Costamagna, M. Panizza, G. Cerisola, A. Barbucci, Electrochim. Acta, 47, 2002, 1079-1089
- [25] T. Montini, M. A. Bañares, N. Hickey, R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, M. Graziani, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 2004, 1-3
- [26] T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka, Y. Matsuo, N. Ohtori, N. J. Umesaki, J. Solid State Chem., 147, 2, 1999, 573-83
- [27] M. Boaro, Stefano Desinan, C. Abate, M. Ferluga, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Electrochem. Soc., 158, 2, 2011, P22-P29
- [28] D. S. Mc Lachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc., 73, 8, 1990, 2187-2203
- [29] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, Solid State Sciences, 4, 1, 2002, 125-133
- [30] S.G. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorption, surface Area and Porosity, New York (USA), 1982
- [31] S. Højgaard Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsen, J. Electrochem. Soc., 154, 12, 2007, B1325-B1330
- [32] H. Schichlein, A. C. Muller, M. Voigts, A. Krugel, and E. Ivers-Tiffée, J. Appl. Electrochem., 32, 2002, 875-882
- [33] Proceedings of the International Workshop “Advanced Techniques

for Energy Sources Investigation and Testing” 4 – 9 Sept. 2004,
Sofia, Bulgaria

- [34] S. Lee, M. Bevilacqua, P. Fornasiero, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J. Power Sources, 193, 2, 2009, 747-753
- [35] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, E. Fonda, P. Fornasiero, M. Graziani, Chem. Mater., 19, 24, 2007, 5926-5936

4 Risultati e discussione

Il seguente capitolo presenterà e discuterà le proprietà chimico-fisiche di soluzioni solide di ossido di cerio e zirconio (CZ) e di elettrodi preparati impregnando questi materiali in matrici porose a base di ZrO_2 (CZ-YSZ). Le soluzioni solide in questione sono state sintetizzate utilizzando un procedimento di sintesi via autocombustione (vedi Tecniche sperimentali) con un basso ($Ce_{0,20}Zr_{0,80}O_2$, CZ-20), medio ($Ce_{0,50}Zr_{0,50}O_2$, CZ-50) o alto ($Ce_{0,80}Zr_{0,20}O_2$, CZ-80) contenuto di cerio.

Questi materiali saranno, dapprima, caratterizzati nelle loro proprietà strutturali elettriche e redox sotto forma di pasticche dense e di polveri. In seguito verrà discussa la morfologia e le proprietà redox delle matrici porose. Infine, verranno presentati i dati relativi all'attività di cella e al comportamento dei materiali in condizioni operative tipiche delle SOFCs. Considerando che le proprietà elettriche e redox delle soluzioni di CZ sono fortemente influenzate dai trattamenti termici e ossido-riduttivi, lo studio sarà incentrato nel valutare gli effetti di tali trattamenti sulle caratteristiche dei materiali (CZ) e dei rispettivi compositi (CZ/YSZ). Lo scopo è di sviluppare anodi resistenti ai cicli redox.

Lo studio verterà sull'analisi del comportamento elettrochimico dei materiali utilizzando celle singole anodo supportate o celle simmetriche, elettrolita supportate. Materiali ed elettrodi in questione saranno caratterizzati prima e dopo cicli ossido riduttivi e la discussione dei dati elettrochimici verrà coadiuvata da analisi SEM e TPR.

4.1 Proprietà elettriche e redox delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2

Le proprietà di bulk. (riducibilità, struttura, conducibilità) delle soluzioni solide di CZ sono state studiate su materiali sinterizzati ad alta temperatura (1873K) in forma di pasticche, prima e in seguito a specifici cicli ossido-riduttivi. A tale fine sono state elaborate due procedure di trattamento (Procedura 1 e 2 vedi tecniche sperimentali pag.56). La prima procedura è stata sviluppata per lo studio strutturale del comportamento del materiale; la seconda è stata sviluppata specificatamente per le misure della conducibilità dei materiali. Infatti il materiale sottoposto alla prima tipologia di trattamento si infragiliva a tal punto da formare cricche che inficiavano la corretta valutazione della conducibilità ed in alcuni casi il sinterizzato si rompeva se manipolato per le misure (vedi cap.3.1.1.2 pag.50).

Infine una terza procedura di trattamento, a cui sono stati sottoposti i campioni, è stata elaborata per ottenere la fase piroclorica $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pura a temperature relativamente basse rispetto ai trattamenti tradizionali, senza infragilire le pasticche, e per osservare l'effetto della temperatura di riossidazione su quest'ultima.

4.1.1 Proprietà redox: Analisi in temperatura programmata

Per valutare le proprietà redox dei materiali, una serie di pasticche di composizione CZ-20, CZ-50 e CZ-80 sono state sottoposte a tre cicli ossido-riduttivi consecutivi (procedura 1, vedi tecniche sperimentali pag.56) e gli step di riduzione sono stati monitorati mediante misure in temperatura programmata.

La figura 4.1 mostra i corrispondenti profili. E' possibile notare che per ciascuna composizione la riduzione avviene a valori di temperatura più bassi a seguito del primo ciclo ossido-riduttivo, si ha quindi una promozione del processo di riduzione. Considerando il valore della temperatura d'inizio riduzione (T_i ; vedi Tab.4.1) come una misura del grado di promozione, si osserva che quest'ultimo dipende dalla percentuale molare di cerio, e quindi segue l'andamento $\text{CZ-80} > \text{CZ-50} > \text{CZ-20}$.

Quantitativamente (Tab.4.1), la composizione CZ-20 raggiunge la completa

riduzione già al termine del primo ciclo redox la composizione intermedia (CZ-50) e quella a più alto contenuto di cerio (CZ-80) mostrano un aumento del grado di riduzione con il numero dei cicli ossido riduttivi a cui sono sottoposte. Nello specifico il CZ-50 raggiunge completa riduzione dopo il 3° ciclo mentre il CZ-80 riesce a ridursi solo parzialmente (70%).

Tab. 4.1 : risultati relativi ai cicli redox a 1273K (procedura 1) per CZ-80, CZ-50 e CZ-20

	Grado di riduzione (%) ^a			Onset di riduzione ^b T _i (K)		
	CZ-80	CZ-50	CZ-20	CZ-80	CZ-50	CZ-20
I ciclo	27	13	109 ^c	1180	1054	1050
II ciclo	70	84	111 ^c	750	778	785
III ciclo	70	108 ^c	110 ^c	690	754	785

a Calcolato per integrazione delle aree dei profili TPR, come frazione delle moli di Ce³⁺/(Ce⁴⁺ + Ce³⁺); errore stimato ± 10%.

b L'Onset di riduzione è definito come la temperatura alla quale il segnale aumenta del 10% rispetto allo zero (linea di base) e continua ad aumentare; errore stimato ± 5 K

c I valori di poco superiori al 100% sono probabilmente dovuti alla presenza di impurità e/o all'incertezza dell'analisi quantitativa, che tiene in considerazione l'errore sulla massa, sull'integrazione etc.

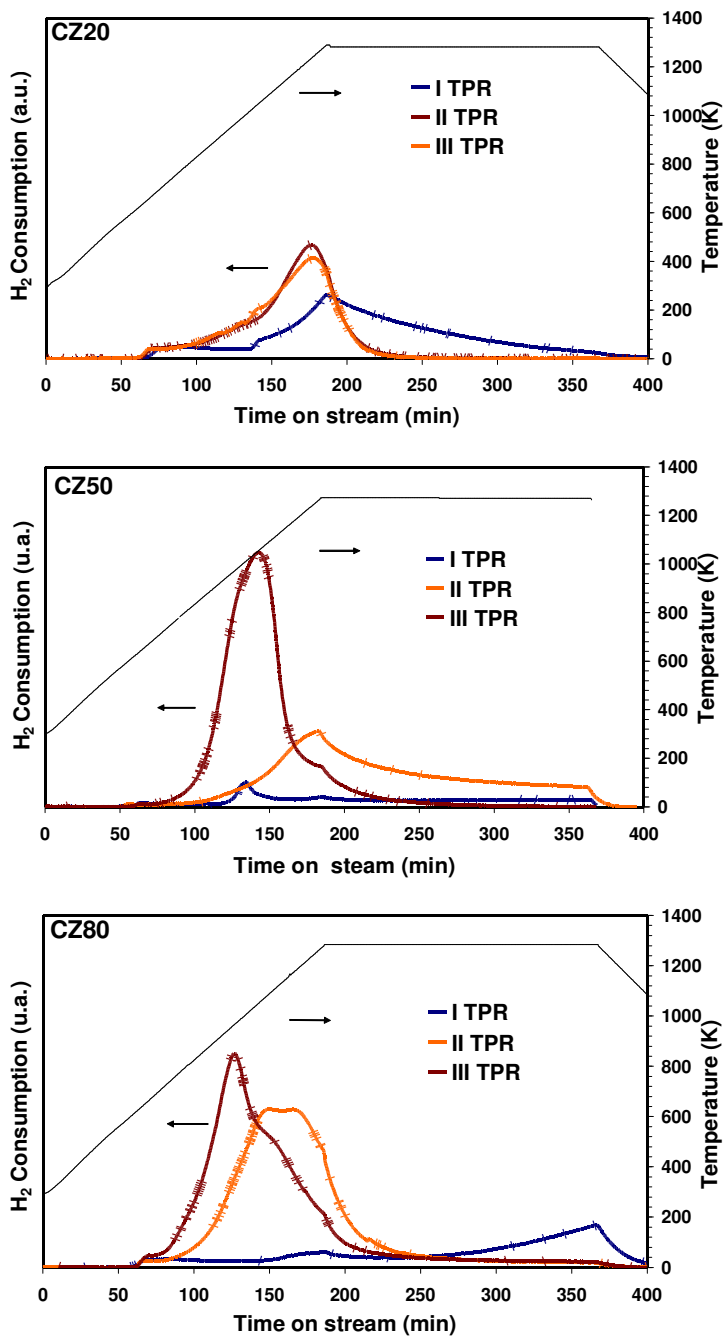


Fig.4.1: Profili TPR di pastiche dense di CZ-20, CZ-50 e CZ-80, relativi a tre cicli ossido-riduttivi consecutivi (Temperatura di riduzione 1273°K); procedura 1.

4.1.2 Proprietà elettriche: effetto del trattamento redox

Per valutare la conducibilità dei materiali è stata ottimizzata una procedura di ossido riduzione dei materiali (procedura 2) capace di contenere gli stress meccanici dovuti all'espansione/contrazione del reticolo nelle fasi rispettivamente di riduzione e ossidazione del materiale, processi correlati alla differenza di raggio ionico del cerio nel suo stato ossidato (Ce^{4+} , 0.096nm) e ridotto (Ce^{3+} , 0.103 nm). Si è osservato che tali variazioni di volume portano alla formazione di cricche nelle pastiglie (vedi paragrafo 3.1.1.2 Trattamenti di riduzione ed ossidazione delle pastiglie in tecniche sperimentali). Nel dettaglio la riduzione viene protratta fino a completa riduzione del materiale e l'ossidazione viene effettuata lentamente in ossigeno diluito a partire da temperatura ambiente (vedi paragrafo 3.1.1.2 tecniche sperimentali).

La figura 4.2 riporta i diagrammi di Arrhenius relativi alla conducibilità totale di campioni pellettizzati di CZ-20, CZ-50 e CZ-80. Dalla figura si deduce che tutte le composizioni mostrano comportamento conduttivo tipico dei materiali semiconduttori con conducibilità crescente all'aumentare della temperatura di misura. Inoltre, si osserva che la conducibilità elettrica totale dei campioni cresce in diretta correlazione con l'aumento della percentuale molare di cerio. Si constata inoltre che, dopo il trattamento ossido riduttivo la conducibilità diminuisce nei campioni a base di CZ-20 e CZ-80, mentre per il CZ-50 la conducibilità aumenta di circa un'ordine di grandezza. In concomitanza a questo comportamento si ha una variazione dell'energia di attivazione del processo di conduzione che per il CZ-50 diminuisce da 1,68eV a 1,45 eV, mentre aumenta per CZ-20 e CZ-80 rispettivamente da 1,21eV a 1,38 e 1,53 eV. Per queste ultime due composizioni, la diminuzione nella conducibilità è probabilmente imputabile alla formazione di cricche dovute agli stress meccanici che si verificano durante il ciclo ossido riduttivo. Difatti, come confermato dall'analisi SEM, nonostante ottimizzata, la procedura redox adottata non riesce a evitare completamente la formazione di fratture, specialmente nel caso della composizione più ricca di cerio (CZ-80; vedi paragrafo 3.1.1.2 tecniche sperimentali). E' da notare che la composizione CZ-50 ha un comportamento peculiare in quanto la sua conducibilità aumenta, nonostante la formazione di crepe. Nei successivi paragrafi si darà giustificazione di questo comportamento.

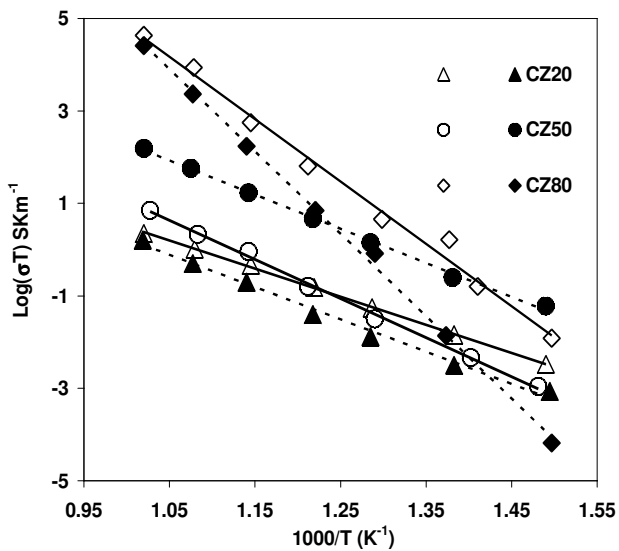


Fig.4.2: Conducibilità vs Temperatura dei campioni di CZ-20, CZ-50 e CZ-80 prima del trattamento redox (simboli vuoti) e dopo trattamento (simboli pieni) secondo la procedura 2; temperatura di riduzione 1273K

4.1.3 Proprietà strutturali delle soluzioni solide: analisi XRD e Raman

4.1.3.1 Analisi XRD

La formazione della soluzione solida e la composizione relativa sono state verificate via diffrazione ai raggi X. In figura 4.3 sono riportati i diffrattogrammi delle polveri calcinate a 873K. Per tutte le composizioni i risultati XRD confermano la formazione di soluzioni solide della composizione desiderata.

Le figure 4.4 , 4.5 e 4.6 mostrano i diffrattogrammi dei materiali sinterizzati ad alta temperatura prima e dopo i trattamenti ossido-riduttivi. La formazione di soluzioni solide omogenee di struttura tetragonale viene confermata per tutte tre le composizioni. (profili denominati “untreated”) I diffrattogrammi dei campioni prima e dopo i cicli ossido riduttivi (procedura 1 e procedura 2) presentano delle differenze marginali nel caso del CZ-20 e del CZ-80, mentre, nel caso di CZ-50 (fig.4.5), la modificazione strutturale è significativa e si osserva una diminuzione della tetragonalità dopo tre cicli redox (procedura1) e formazione di una fase cubica in seguito a una riduzione estensiva (procedura 2).

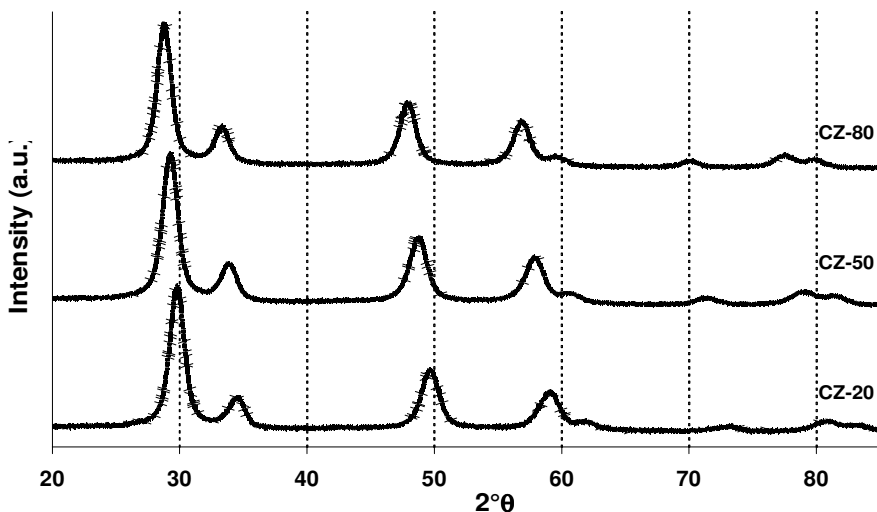


Fig.4.3:XRD delle polveri da sintesi T. Mahata polveri calcinate a 873K

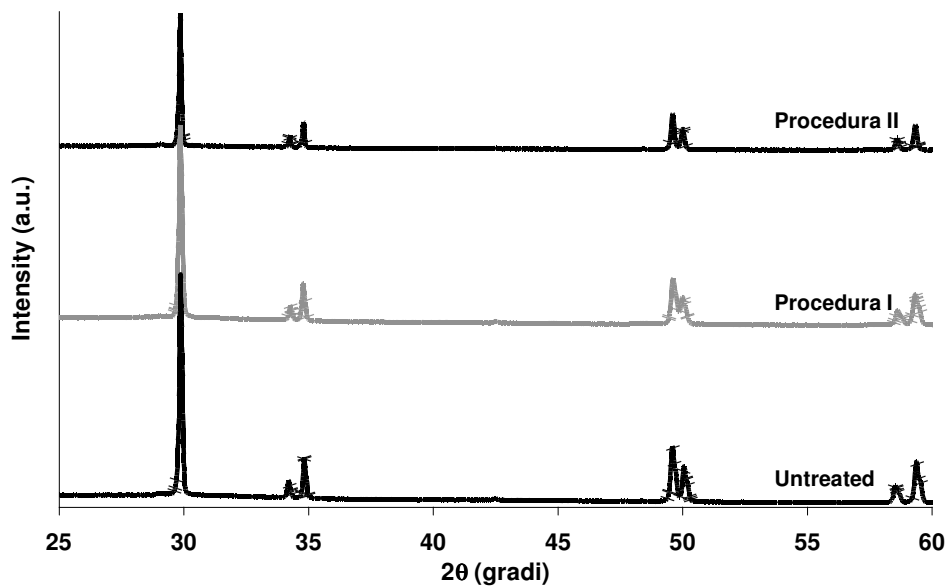


Fig.4.4: Profili XRD delle pasticche di CZ-20 prima e dopo i trattamenti redox, temperatura di riduzione 1273K

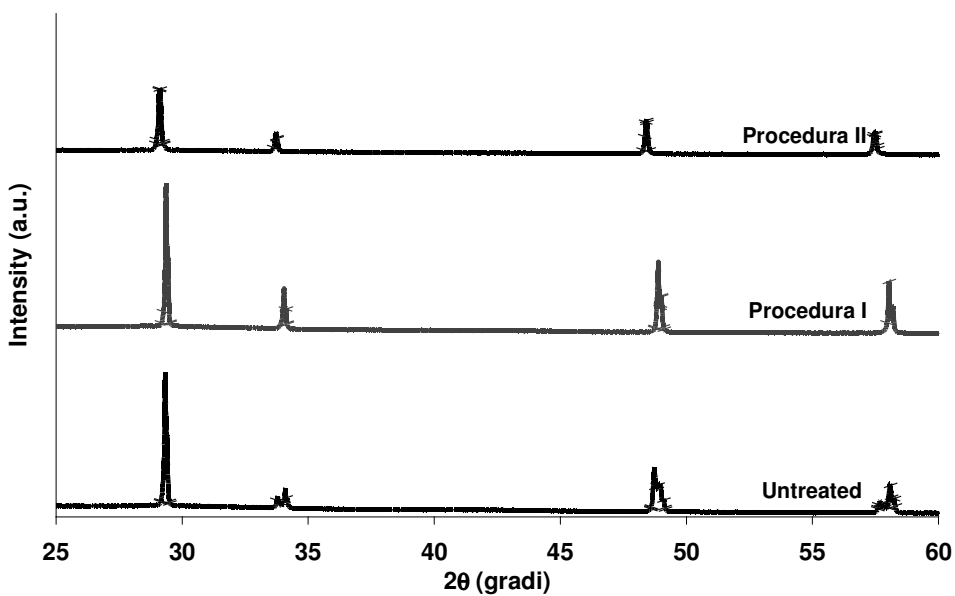


Fig.4.5: Profili XRD delle pasticche di CZ-50 prima e dopo i trattamenti redox, temperatura di riduzione 1273K

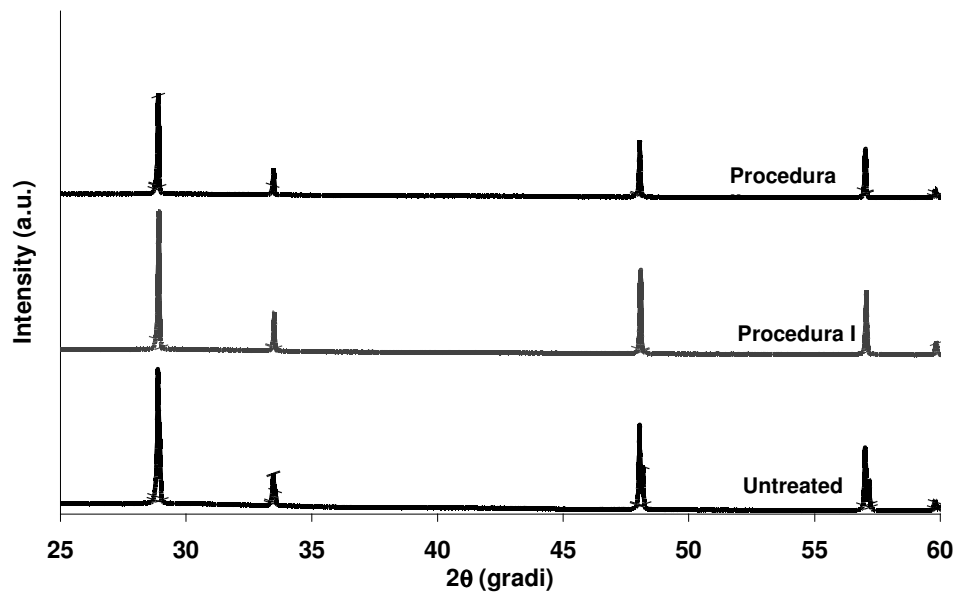


Fig.4.6: Profili XRD delle pasticche di CZ-80 prima e dopo i trattamenti redox, temperatura di riduzione 1273K

4.1.3.2 Analisi Raman

Maggiori informazioni sulle trasformazioni strutturali indotte dal trattamento redox sono state ottenute da un'analisi Raman dei materiali. Infatti, la spettroscopia Raman risulta sensibile ai cambiamenti strutturali a medio e corto raggio e alla simmetria del sub-reticolo degli ioni ossigeno [13].

Figure 4.7, 4.8 e 4.9 mostrano gli spettri Raman rispettivamente delle composizioni CZ-20, CZ-50 e CZ-80 prima e dopo i cicli redox. Rispetto l'analisi XRD, gli spettri Raman delle composizioni CZ-20 e CZ-80 evidenziano chiaramente differenze strutturali, prima e dopo i trattamenti.

Nel caso del CZ-20, lo spettro Raman iniziale differisce da quello dopo i trattamenti per l'accrescimento del picco a 603 cm^{-1} , e lo sdoppiamento del picco a 245 cm^{-1} in due picchi a 268 e 232 cm^{-1} , mentre l'analisi Raman della pasticca di CZ-80 mostra la comparsa di due deboli picchi a 427 e 566 cm^{-1} a seguito dei trattamenti. Tali cambiamenti suggeriscono una distorsione della strutture iniziali e sono molto probabilmente correlati con la promozione della riducibilità di tali composizioni. Siccome per queste composizioni l'analisi XRD, sensibile all'ordinamento a lungo raggio dei cationi, non evidenzia invece cambiamenti strutturali di rilievo, le variazioni osservate tramite gli spettri Raman sono da attribuirsi a un differente riarrangiamento degli ioni ossigeno [1,14].

Nel caso del CZ-50, gli spettri Raman (Fig.4.8) mostrano un'evoluzione strutturale del materiale in linea con i risultati dell'analisi XRD. Per tale composizione i picchi relativi alla fase t' a 190 , 306 , 457 e 530 cm^{-1} ben evidenti prima dei trattamenti tendono a scomparire o a cambiare di forma, mentre compaiono i tipici picchi della fase cubica $\kappa\text{-CeZrO}_4$ a 600 , 441 e 277 cm^{-1} [2,3,14,13,].

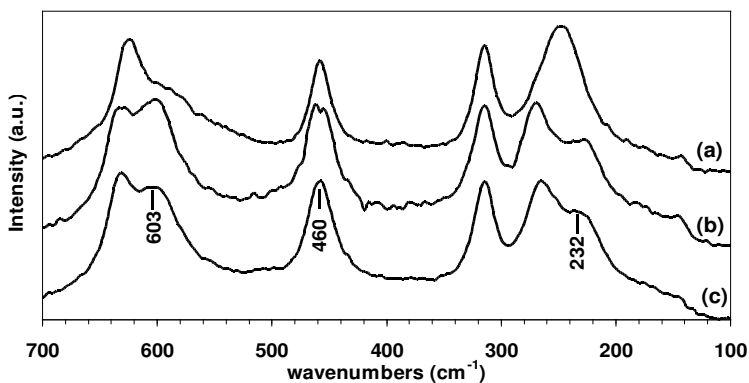


Fig 4.7: Spettri Raman di CZ-20, rispettivamente prima (a) e dopo il trattamento redox secondo procedura 1 (b) e procedura 2 (c) ; temperatura di riduzione 1273K

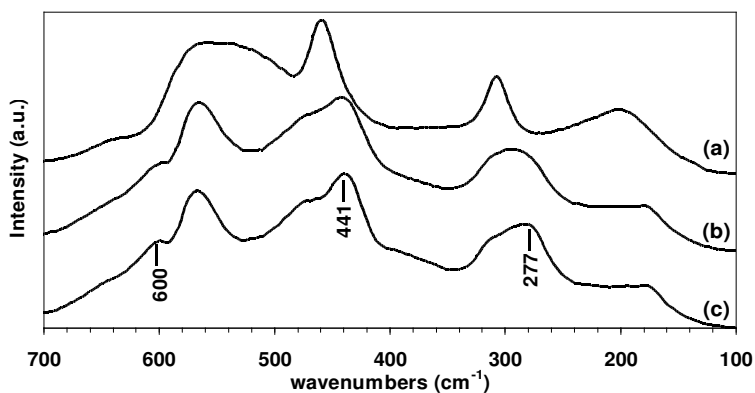


Fig 4.8: Spettri Raman di CZ-50, rispettivamente prima (a) e dopo il trattamento redox secondo procedura 1 (b) e procedura 2 (c) ; temperatura di riduzione 1273K

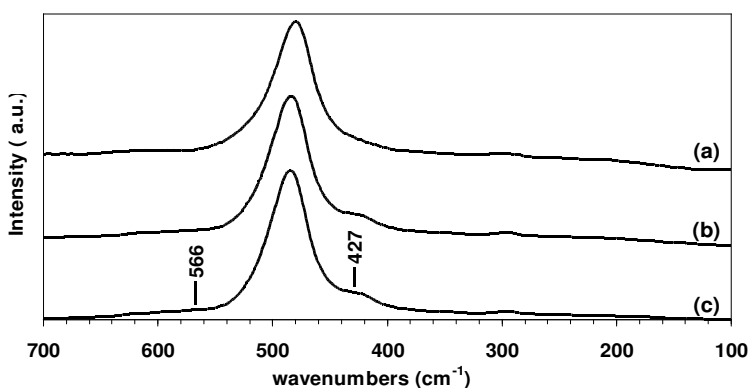


Fig 4.9: Spettri Raman di CZ-80, rispettivamente prima (a) e dopo il trattamento redox secondo procedura 1 (b) e procedura 2 (c) ; temperatura di riduzione 1273K

4.1.4 Caratteristiche e reattività del $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Come si è fatto notare in precedenza, la composizione CZ-50 ha mostrato, in seguito alle procedure di trattamento adottate, un peculiare comportamento rispetto alle altre composizioni, sia sul piano delle trasformazioni strutturali che risultano più marcate, che sul piano della conducibilità che aumenta di un'ordine di grandezza.

In letteratura alcuni studi attribuiscono la promozione osservata nelle analisi TPR ad un effetto della scarsa omogeneità strutturale e composizionale [15, 16], vi sono altri report che diversamente correlano le proprietà del CZ-50 a cambiamenti strutturali [17]. Infatti i processi redox sono responsabili di un riordino del reticolo cationico dipendente dalla temperatura di riduzione ed ossidazione, il quale porta alla formazione di fasi di tipo piroclorico, e alla formazione di difetti anionici di tipo Frenkeln. Di conseguenza, i processi redox, ovvero di scambio di ossigeni, sono facilitati da queste trasformazioni [18,19].

Le analisi ir-Raman e XRD effettuate nel precedente paragrafo dimostrano che i trattamenti redox causano modificazioni strutturali di bulk nel CZ-50. Le stesse modificazioni strutturali, essendo di bulk, giustificano inoltre il peculiare comportamento elettrico del CZ-50. Nei seguenti paragrafi si considereranno le proprietà redox, strutturali ed elettriche di questo materiale in funzione della temperatura di riduzione, in maniera da definire le condizioni di trattamento più idonee per promuovere le proprietà redox e di conducibilità di tale composizione in qualità di componente e catalizzatore anodico per SOFCs.

4.1.4.1 Analisi TPR su pasticche dense di CZ-50

Le figure riportate in Fig.4.10 rappresentano l'evoluzione dei profili di più cicli di TPR effettuate su pasticche dense di CZ-50 ridotte a 1073K, 1173K e 1273K e riossimate al termine di ogni ciclo a 873K in O₂. Nonostante la bassa area superficiale esposta, quando vengono ridotte ad alta temperatura (maggiore di 1173K) le pasticche mostrano proprietà redox simili a quelle riportate in letteratura per le polveri di CeO₂-ZrO₂ [15]. Nelle TPR ad alta temperatura (1440K) a seguito del primo ciclo, si osserva la diminuzione del picco di riduzione di 400K, e si giunge a completamento della riduzione a temperatura inferiore a 1273K, mentre i campioni non trattati sono completamente ridotti appena dopo 120 minuti a temperatura superiore ai 1440K. I picchi TPR promossi a bassa temperatura mostrano due componenti, il cui rapporto e posizione cambia con il numero dei cicli effettuati. E' importante notare che anche a seguito dei cicli a temperature minori come ad esempio quello a 1073K (Fig.4.10 a 1073 e 1173K) si ottiene un miglioramento significativo della riducibilità del materiale.

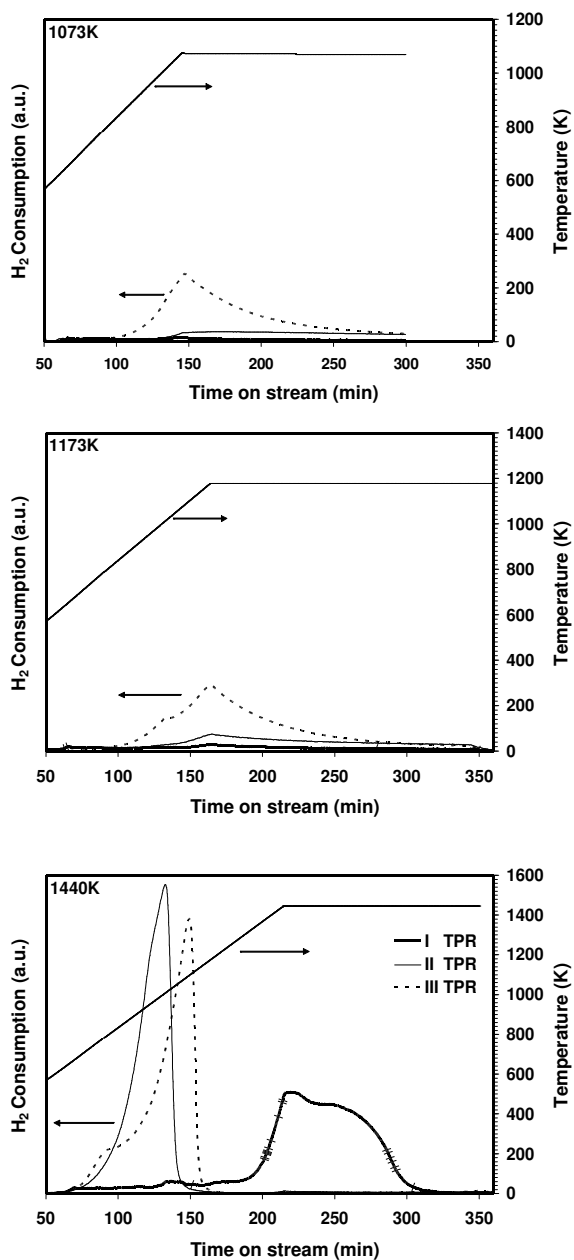


Fig.4.10: Profili TPR dei campioni sottoposti a più cicli di riduzione rispettivamente a 1073, 1173 e 1440K

4.1.4.2 Analisi XRD su pasticche dense di CZ-50

In questo paragrafo le modificazioni strutturali subite dal materiale sono state analizzate registrando i diffrattogrammi dei raggi X al termine di ogni ciclo redox. La Fig 4.11 confronta la fase iniziale del materiale sinterizzato con le fasi che si formano in seguito a tre cicli eseguiti a temperatura crescente. La struttura subisce una transizione da una fase tetragonale t' ad una fase cubica all'aumentare della temperatura di riduzione.

Sulla base della letteratura tale comportamento è correlato ad un progressivo riordino del reticolo dei cationi a formare una fase cubica k -fase [1,4,7]. Nel nostro caso i picchi caratteristici di tale fase, indicizzati (111), (311), (331) si osservano solamente per i campioni trattati a 1440K. Per tali campioni i picchi identificativi della fase- κ sono piuttosto larghi e poco definiti, altri picchi relativi alla fase- κ non sono visibili. Andamenti simili sono stati ottenuti mediante procedura 2 con un solo ciclo redox estendendo i tempi di trattamento fino a completa riduzione del Ce^{4+} a Ce^{3+} .

Nel caso della procedura 2 la riduzione è stata monitorata registrando i diffrattogrammi dei campioni ridotti ad intervalli regolari di tempo. Con il progredire della riduzione si è potuto osservare il graduale incremento del volume di cella e la transizione dalla fase tetragonale a quella cubica piroclorica. I campioni completamente ridotti mostrano un profilo XRD uguale, indipendentemente dalla temperatura di trattamento. Tuttavia, a seguito della riossidazione si ottengono fasi diverse a seconda della temperatura adottata per la riduzione: una fase tetragonale per trattamento a temperatura uguale o inferiore a 1173K; una fase quasi cubica per riduzione a T 1273K.

La figura Fig. 4.12 paragona i parametri c e a_F del reticolo della fase riossidata ottenuta dalla procedura 2, i valori sono stati calcolati per mezzo di un affinamento Rietvelt. L'avvicinarsi del rapporto c/a_F all'unità conferma il progressivo mutare dei campioni dalla fase tetragonale a quella cubica con l'incremento della temperatura di riduzione.

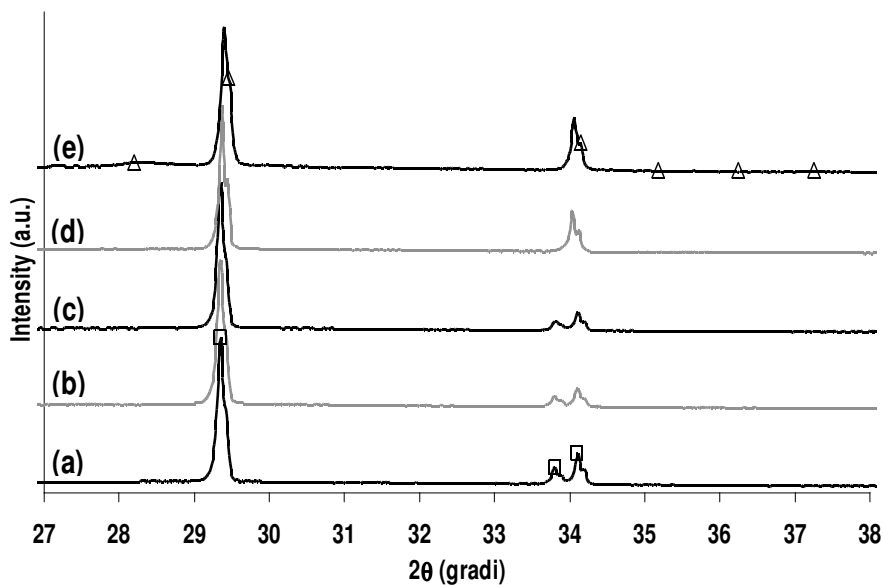


Fig.4.11: Patterns XRD del campione fresco calcinato a 1873K (a), dopo tre cicli redox (procedure I) a temperatura di riduzione di 1073 K (b), 1173 K (c), 1273 K (d), e 1440K (e). (□): $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ tetragonale ; (Δ) $Ce_2Zr_2O_8$ piroclorico cubico fase simil- κ [4]

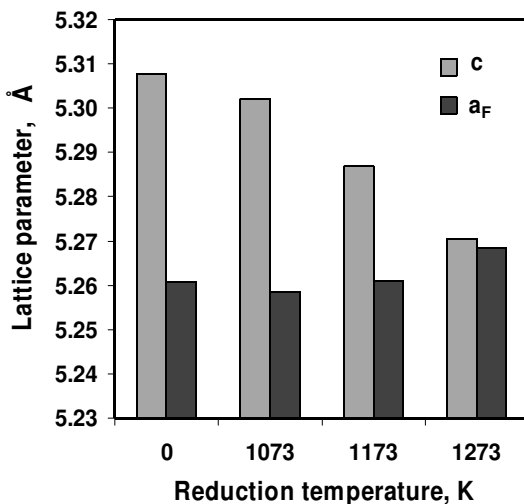


Fig.4.12: Parametri del reticolo cristallino delle fasi riossimate a seguito di una completa riduzione a temperatura crescente. Valori calcolati mediante raffinamento Rietvelt.

4.1.4.3 Analisi Raman su pasticche dense di CZ-50

Ulteriori dettagli sulla natura delle fasi che si sono formate a seguito della riduzione ad alta temperatura sono state ricavate per mezzo della spettroscopia Raman, in quanto tale tecnica è adatta a caratterizzare l'ordine strutturale degli ioni a breve e intermedio raggio ed è molto sensibile ai legami metallo-ossigeno [23].

Nelle Fig.4.13, 4.14, 4.15 gli spettri Raman delle fasi ottenute rispettivamente dalla procedura 1, procedura 2 e procedura 3, (curve da b a d) sono comparati agli spettri Raman del campione non trattato (Fig.4.13a 4.14a 4.15a) e a quelli della fase- κ (Fig.4.13e, 4.15c) ottenuta dalla procedura 1 e procedura 3 per riduzione a $T=1440\text{K}$. Lo spettro Raman del CZ-50 non trattato mostra picchi caratteristici a 190cm^{-1} , 306cm^{-1} , 457cm^{-1} , 530cm^{-1} e 640cm^{-1} e individua una fase tetragonale [1,4,7]. Similmente a ciò che si è osservato negli spettri XRD a seguito dei trattamenti di riduzione a crescente temperatura ed ossidazione a bassa temperatura (procedura 1 e 2) è possibile osservare una progressiva riorganizzazione della struttura in funzione della temperatura di riduzione. Infatti, i picchi a 190cm^{-1} , 460cm^{-1} e 530cm^{-1} , tipici della struttura tetragonale, scompaiono o cambiano forma, mentre affiorano picchi a 600cm^{-1} , 441cm^{-1} e 277cm^{-1} caratteristici della fase- κ cubica. Quest'ultimi sono appena distinguibili a temperature 1173K e divengono chiaramente visibili a 1273K (Fig.4.13 e 4.14), i campioni assumono progressivamente all'aumento della temperatura di trattamento una struttura cubica e piroclorica mentre i picchi relativi alla fase- κ risultano piuttosto larghi e la posizione ed intensità di alcuni altri picchi osservati risulta differente rispetto a quelli della fase- κ ricavata ad alte T di riduzione (1440K). Omata et al. [1] suggerisce che differenze simili osservate negli spettri Raman della fase- κ possono essere dovuti alla dislocazione differente degli ossigeni nel reticolo e quindi ad un minore o maggiore grado di ordine del reticolo dei cationi [4,5]. Un ulteriore elemento che si può ricavare per confronto con i dati in letteratura è che i campioni ridotti a 1073K possiedono bande tipiche della fase t-meta.

I profili Raman permettono inoltre un confronto fra le due procedure di trattamento. Si può osservare che i profili b e c di Fig.4.14, ottenuti da campioni ridotti per maggior tempo a basse temperature (procedura 2), hanno un profilo più simile a quello del campione trattato a 1273K , mentre i corrispettivi campioni trattati secondo la procedura 1 (Fig.4.13 b e c) subiscono una trasformazione più graduale.

Si può quindi concludere che la trasformazione è influenzata non solamente della temperatura ma anche del tempo di riduzione.

Nelle immagini di Fig. 4.15 b e c sono rappresentati gli spetti Raman di campioni trattati alla stessa temperatura di riduzione (1440K) ma riossidati a temperature diverse (1273K e 873K, rispettivamente Fig.4.15 b e c). Il campione riossidato a temperatura più bassa presenta i picchi a 600cm^{-1} , 441cm^{-1} e 277cm^{-1} caratteristici di una fase piroclorica (Fig.4.15 c), mentre quello riossidato a temperature più alte mostra picchi a 190cm^{-1} , 460cm^{-1} e 530cm^{-1} (Fig.4.15 b) similmente alla fase tetragonale ottenuta da Otsuka et al. [7]. Questi autori hanno trattato un campione di composizione CZ-50 con un ciclo redox simile a quello adottato nel nostro studio ed hanno investigato la fase ottenuta tramite spettroscopia Raman e diffrazione dei raggi X. Nello studio di Otsuka l'analisi Raman evidenzia una distorsione del reticolo tetragonale del campione dopo trattamento ossido-riduttivo, mentre i raggi X risultano simili a quelli del campione originale. Tale nuova fase è stata denominata t^* .

Nel nostro caso, l'analisi strutturale non concorda pienamente con quella di Otsuka [7] poiché i raggi X mostrano una tetragonalità ($c/af = 1,004$) minore di quella del campione non trattato. Si è preferito quindi chiamare tale fase "simil- t^* " (t^* -like phase) identificando il campione come una miscela di più fasi con gradi di tetragonalità diversa in cui prevale la presenza di una fase t' -meta vicina alla fase cubica.

Quindi, la riossidazione ad alta temperatura causa il riarrangiamento dei cationi distruggendo l'ordine costruito in fase di riduzione. Una riossidazione a temperatura più moderata consente al materiale di riossidersi mantenendo la struttura dei cationi cubica.

Volendo riassumere, sulla base di precedenti studi in letteratura [1,4,5] è possibile classificare le fasi formatesi per effetto dei trattamenti ossido-riduttivi come: fase tetragonale t' meta per riduzioni inferiori in genere a 1173K, fase cubica con un ordine parziale dei cationi, denominata fase- κ simil-piroclorica per riduzioni a temperature comprese tra $1173\text{K} \leq T \leq 1273\text{K}$ e fase- κ con un ordine completo dei cationi per riduzioni a $T \geq 1440\text{K}$. Questo studio conferma un graduale e continuo riassetto degli anioni e dei cationi del reticolo del CZ-50 dalla fase tetragonale t' alla fase cubica κ , attraverso la formazione di una fase t' -meta intermedia ed in seguito una fase- κ simil piroclorica e soprattutto si è osservato una netta dipendenza di questo processo dalla temperatura di riduzione e dai tempi di trattamento. Inoltre, la scelta della temperatura di riossidazione è critica per

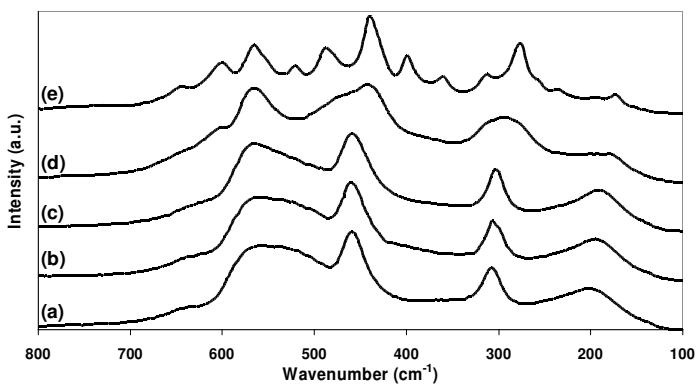


Fig.4.13: Spettri Raman delle pasticche di CZ-50 dopo trattamento redox secondo procedura 1 : (a) campione non trattato, (b) riduzione a 1073K , (c) a 1173K , (d) a 1273K ed (e) a 1443K.

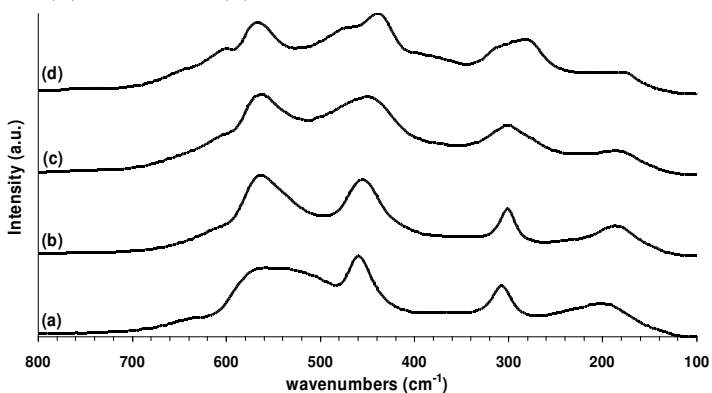


Fig.4.14: procedura 2 ; (a) campione non trattato, (b) riduzione a 1073K , (c) a 1173K e (d) a 1273K.

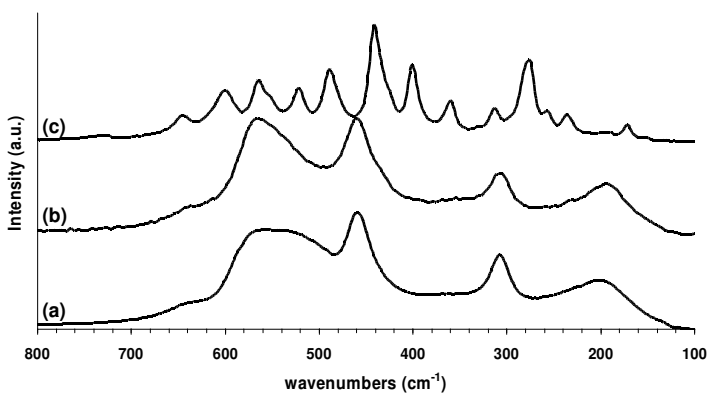


Fig.4.15: procedura 3; (a) campione non trattato, (b) riduzione a 1443K e riossidazione a 1273K e (c) riduzione a 1443 e riossidazione a 873K.

poter mantenere l'ordine indotto dal processo di riduzione ed è necessario eseguire l'ossidazione a valori di temperatura tra i 573K-1073K.

4.1.4.4 Misure di conducibilità delle fasi del CZ-50

Nei precedenti paragrafi si è dimostrato come il cambiamento delle proprietà strutturali del CZ-50 abbia delle conseguenze positive sulle proprietà elettriche del materiale. All'aumento graduale delle temperatura di riduzione dei campioni (procedura 2) si è riscontrato un incremento della conducibilità di un ordine di grandezza, effetto che non è stato riscontrato nelle altre soluzioni solide a basso ed alto tenore di cerio.

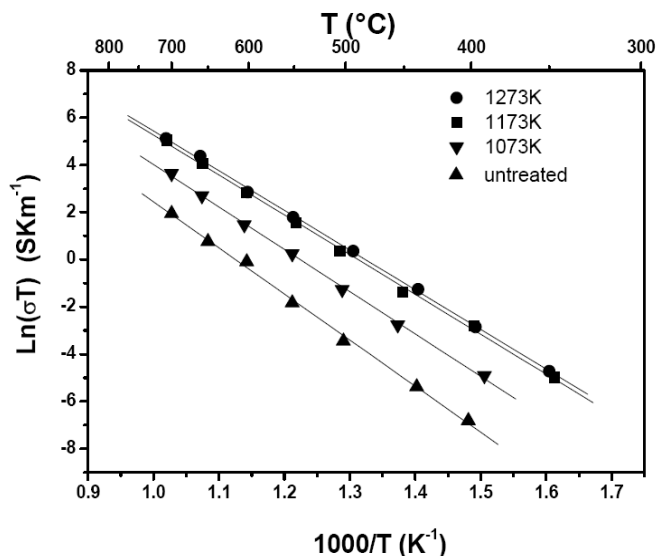


Fig.4.16: Conducibilità vs temperatura per i campioni di CZ-50 prima ed a seguito dei trattamenti redox a differenti temperature

L'immagine di Fig.4.16 riporta i diagrammi di Arrhenius dei campioni trattati e non trattati secondo la procedura 2. La conducibilità dei materiali è stata calcolata via spettroscopia d'impedenza elettrochimica misurata con configurazione a due punte. I diagrammi di Nyquist ottenuti per EIS sono principalmente risultati formati da un arco che interseca l'origine degli assi,

con angolo di "depressione" dell'arco piuttosto basso, meno di 15° e risultante capacitanza dell'ordine dei pico Farad. In base alla geometria dei campioni questi valori sono congruenti con la costante dielettrica dell'ossido di cerio e gli archi osservati sono stati attribuiti alle caratteristiche elettriche del materiale. La resistenza di bulk del materiale è stata ottenuta dall'intersezione dell'arco con l'asse reale. Gli spettri non hanno mostrato archi separati per l'interno dei grani e il bordo grano. In letteratura è riportato che per soluzioni solide ad alto contenuto di cerio i due contributi spesso non sono virtualmente distinguibili [8]. A temperature più alte (773K-973K) la frequenza di rilassamento del contributo ad alta frequenza è superiore al valore massimo gestito dallo strumento e lo spettro mostra solitamente un semicerchio a bassa frequenza. In tale caso, la conducibilità è stata calcolata dal valore dell'intercetta di sinistra dell'arco con l'asse reale. La conducibilità totale del materiale accresce di circa un ordine di grandezza dopo il processo di riduzione a 1273K e riossidazione a 873K. A temperature comprese fra 1073 e 1173K tale aumento in conducibilità cresce all'aumento della temperatura di trattamento (Fig.4.16), mentre a temperature superiori (1173K-1273K) la conducibilità sembra mostrare minori variazioni con la temperatura di trattamento. Questo è dovuto con grande probabilità alla formazione di crepe nei campioni. In effetti, anche se con un'intensità inferiore rispetto alle pastiglie trattate secondo la procedura 1, ad alte temperature è possibile osservare crepe anche in campioni trattati con una singola riduzione. La formazione di tali fratture sono da attribuirsi all'espansione del reticolo legata alla formazione della fase piroclorica ed è praticamente inevitabile a trasformazione completa. La pasticca ridotta a 1440K infatti si è completamente frantumata e non è stato possibile condurre su di essa misure di conducibilità. La conducibilità elettrica della fase- κ è stata pertanto misurata su pastiglie porose realizzate sinterizzando il materiale in H_2 a 1373K. Inoltre l'energia di attivazione del processo di conduzione diminuisce con la temperatura di riduzione del processo, passa da 1.68 eV per il campione non trattato, a 1.54 eV per quello ridotto a 1073K per divenire infine 1.45eV per i campioni ridotti a temperature da 1173K a 1273K.

La figura 4.17 riporta l'andamento delle conducibilità dei campioni distinguendoli in base alle fasi formatesi a seguito dei trattamenti, tale classificazione è stata possibile per merito delle analisi XRD e Raman prima descritte. La conducibilità aumenta di pari passo con la trasformazione del materiale dalla fase tetragonale a quella cubica. Si nota anche che la fase-k

ottenuta per sinterizzazione in H_2 mostra conducibilità inferiore rispetto al campione ottenuto per estensiva riduzione a 1273K. Per tale fase si misura anche un valore di energia di attivazione più alto (1.58eV), ciò suggerisce un meccanismo di conduzione più lento.

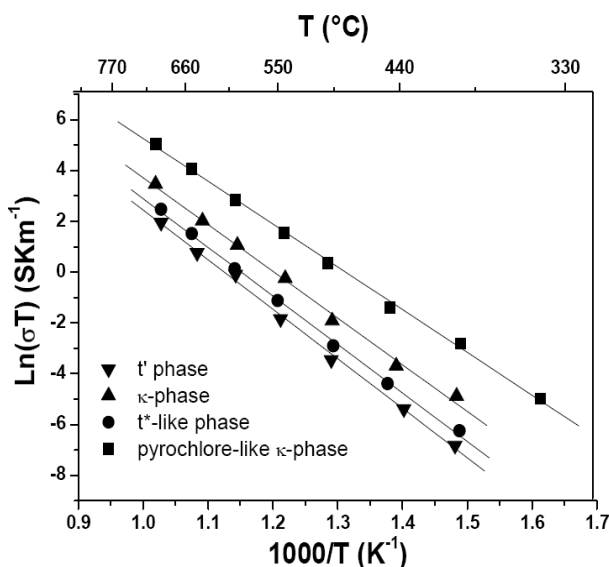


Fig.4.17: Andamento osservato della conducibilità delle varie fasi del CZ-50

Sebbene a causa della formazione di crepe, sia possibile solo una valutazione semi qualitativa della conducibilità dei materiali, i risultati ottenuti per la fase- κ e per la fase- κ simil piroclorica sono comparabili a quelli riportati in letteratura [13,20]. Inoltre le divergenze riscontrate per le altre fasi sono giustificabili. Si è osservato ad esempio che la fase- κ ha una conducibilità di poco maggiore alla fase t-meta, mentre secondo Izu et al.[6] tali fasi hanno valori di conducibilità simili. Tale discrepanza è solo apparente poiché nel nostro caso i dati sono stati ricavati a temperature più elevate rispetto alla misure di Izu et al.. Per estrapolazione dei dati di letteratura a temperature superiori si ottengono di fatto valori di conducibilità simili. Inoltre come sottolinea lo stesso Izu et al. la fase t' meta può manifestare più stati metastabili a seconda della natura del precursore ridotto, $Ce_2Zr_2O_{7+2\delta}$, e quindi valori di conducibilità variabili.

Si può osservare infine che la fase simil-t* ha caratteristiche di conducibilità più simili alla fase t' di partenza indice che la riossidazione del CZ-50 ad

alta temperatura ha riportato nella struttura un certo grado di disordine. Ciò conferma l'ipotesi che la fase simil-t* sia più simile alla fase t' nonostante contenga una frazione di fase t-meta (vedi paragrafo 4.1.4.3). Tutto ciò suggerisce che nel CZ-50 la conducibilità del materiale è particolarmente dipendente dalla posizione dei cationi.

In conclusione l'andamento della conducibilità in base alle caratteristiche strutturali del CZ-50 è risultato essere il seguente:

fase-κ simil-piroclorica > fase-κ > fase simil-t* ≥ fase-t'

La tabella nelle pagine seguenti (Tab.4.2) rappresenta un riassunto delle caratteristiche e delle proprietà finora conosciute del CZ-50 a seguito di trattamenti redox. In essa sono riportati sia i dati di letteratura che i risultati del presente lavoro.

Tab.4.2: Proprietà elettriche e strutturali del $\text{Ce}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{O}_2$ dopo trattamento redox
 tratta da: M. Boaro, S. Desinan, C. Abate, M. Ferluga,
 C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Electrochem. Soc., 158 (2), 2011, P22-P29

Type Phase	Treatment	a (Å)	c (Å)	a_p (Å)	c/a_p^b (Å)	Vol. (Å ³)	Vol. ^c (Å ³)	Conductivity (S cm^{-1}) ^d	E_a (eV) ^e	Ref
k-phase	Red.1170°C procedure 3	10.523(1)	-	5.261(1)	1	145.6	1165.21	3.20×10^{-2}	1.58	*
	Red.1600°C Ox. 600°C	10.5248(2)	-	5.2624	1	145.7	1165.9(1)	3.20×10^{-2}	1.67	26
k-like phase	Red.1050°C Ox.500	10.531	-	5.266	1	146.0	1167.9	4.00×10^{-2}	1.27	25
	Red.1000°C procedure 2	3.725(1)	5.271(1)	5.268(1)	0.999	146.30(1)	-	1.57×10^{-1}	1.45	*
k-like phase	Red.900°C procedure 2	3.720(1)	5.287(5)	5.261(1)	1.004	146.33(1)	-	1.69×10^{-1}	1.45	*
	Red.800°C procedure 2	3.718(1)	5.302(1)	5.259(1)	1.008	146.61(1)	-	3.87×10^{-2}	1.54	*
t' meta	Red.850°C Ox.600	"	5.2957(5)	5.2590(3)	1.007	146.46(4)	-	2.88×10^{-2}	1.46	24
	Ox.1600°C	3.720(1)	5.308(1)	5.261(1)	1.009	146.91(1)	-	7.23×10^{-3}	1.68	*
t' cubic phase	Ox.1650°C	-	5.3077(7)	5.2605(7)	1.009	146.88(4)	-	6.76×10^{-3}	1.82	24
	Ox.1600°C	-	-	-	-	-	-	2.8×10^{-2}	1.56	49
t' like phase	Ox.1300°C	-	-	-	-	-	-	1.25×10^{-1}	1.53	51
	k-phase Ox.1050°C	3.7216	5.286(1)	5.263(1)	1.004	146.40(1)	1171.5	5.70×10^{-3}	1.68	*
t'	Red.1050°C Ox.1050°C	-	5.3062(7)	5.2579(6)	1.009	146.69(4)	1173.5	-	-	19
	Red.1050°C Ox.1050°C	-	5.3062(7)	5.2579(6)	1.009	146.69(4)	1173.5	-	-	19

^a vedere i riferimenti per i dettagli

^b $c/a_p = 1$ indica una fase cubica

^c Volume della cella unitaria del pirrocloro

^d Misurato a 700°C

* in questo lavoro

4.1.5 Discussione dei risultati: correlazioni fra struttura, proprietà elettriche e redox del materiale

Le soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 mostrano una promozione della loro riducibilità dopo trattamenti di riduzione a 1273K e successiva riossidazione.

Il cambiamento strutturale più marcato avviene per la composizione con rapporto Ce/Zr unitario (CZ-50), in tale composizione l'effetto del trattamento è chiaramente visibile anche dall'analisi XRD; il campione è soggetto ad una trasformazione progressiva dalla struttura tetragonale a quella cubica, tale modificazione non si osserva nei campioni di CZ-20 e CZ-80. Differentemente dagli altri campioni nel CZ-50, la riduzione ha come conseguenza una riorganizzazione dei cationi. Per le soluzioni ad alto e basso contenuto di cerio (CZ-80 e CZ-20) invece la riorganizzazione strutturale coinvolge principalmente il sub reticolo degli anioni con dislocazione degli ossigeni [14].

L'effetto dei trattamenti di riduzione e riossidazione sul comportamento elettrico dei materiali ha sottolineato la peculiarità del CZ-50 anche da questo punto di vista. Difatti, prima del trattamento, il CZ-80 è la composizione che possiede la conducibilità più alta, tuttavia, dopo il trattamento la conducibilità totale del CZ-50 cresce superando di un ordine di grandezza quella del CZ-80, mentre CZ-20 e CZ-80 non mostrano variazioni rilevanti della conducibilità a seguito del trattamento.

In considerazione del fatto che l'aumento di conducibilità e le trasformazioni strutturali in seguito ai trattamenti redox sono peculiarità del CZ-50, mentre la promozione della riducibilità è comune a tutte le composizioni, si può concludere che le proprietà redox e la conducibilità dei materiali non sono strettamente correlate. Le prime sono dovute alla configurazione del sub reticolo anionico e alle proprietà morfologiche superficiali del materiale [6,7,36,43] mentre la conducibilità dipende dalla composizione e struttura di bulk della soluzioni solide. Il comportamento della conducibilità del CZ-50 sembra essere correlato alla modificazione strutturale del materiale, dato che solo per esso si osserva una variazione consistente della struttura del reticolo dei cationi ed una trasformazione dalla fase tetraedrica a cubica.

Le soluzioni solide degli ossidi di cerio e zirconio sono dei conduttori misti che presentano cioè sia conducibilità ionica che conducibilità elettronica esistono quindi due meccanismi di conduzione: nel primo caso la conduzione avviene per movimento delle vacanze di ossigeno attraverso il

reticolo; nel secondo caso la conduzione avviene tramite polaroni ossia tramite un meccanismo di "salto" ("hopping") degli elettroni dal Ce^{3+} ad un Ce^{4+} vicino [8]. Per tale motivo le modificazioni strutturali indotte dal trattamento redox possono influenzare in differente maniera le proprietà di conducibilità del materiale: per incremento del numero o della mobilità delle vacanze anioniche e favorendo il meccanismo di transizione degli elettroni.

Dagli esperimenti sul CZ-50 si individua una certa correlazione fra la conducibilità del materiale e le sue proprietà strutturali a seguito di un trattamento di riduzione a temperatura al di sopra o uguale a 1073K.

Il $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ è stato classificato come un semiconduttore di tipo n in cui la conduzione avviene principalmente per transizione degli elettroni fra gli ioni Ce^{4+} [21,22]. E' stato suggerito che la progressiva trasformazione verso la fase cubica permette agli elettroni di spostarsi più facilmente per transizione da un catione all'altro a causa della ridotta distanza fra questi [6]. Infatti il volume della cella pseudo fluoritica diminuisce progressivamente con il formarsi della fase cubica κ ed è quindi plausibile che il valore della conducibilità elettronica cresca. In questa ottica, la fase- κ completamente ordinata dovrebbe possedere la migliore conducibilità, invece ha una conducibilità inferiore alle fasi κ simil-pirocloriche parzialmente ordinate. Una possibile spiegazione per questo risultato inatteso è che la mobilità dei portatori di carica nella fase piroclorica ordinata sia ridotta rispetto a quanto avviene in una fase- κ "disordinata" [22]. Rispetto a quest'ultima infatti, nella prima c'è una maggiore concentrazione di vacanze e quindi una maggiore probabilità che si formino difetti associati ($Ce'_{Ce}V''_O$) con riduzione conseguente del numero dei carrier liberi Ce' . A conferma di questa ipotesi, la differenza tra l'energia di attivazione della fase ordinata e quella disordinata è compatibile con l'entalpia di formazione delle coppie catione-vacanza, che è stimata essere attorno 0,15 – 0,3 eV [9].

Inoltre, si può ipotizzare che la formazione dei difetti associati, riducendo il numero di vacanze libere, abbia l'effetto di ridurre anche la conducibilità ionica del materiale [8-11].

4.1.6 Conclusioni

Tale studio svolto sulle pastiglie di CZ ha permesso di ottenere informazioni utili nella prospettiva dell'applicazione di questi materiali come componenti anodici nelle SOFCs.

La forte espansione/contrazione del reticolo subita nelle fasi di riduzione/ossidazione e la relativa bassa conducibilità non permette l'uso di tale materiale come principale costituente dell'anodo. Tuttavia, nel caso in cui tali ossidi vengano impiegati all'anodo come promotori delle reazioni elettrodiche, ad esempio depositandoli via impregnazione, la loro attività catalitica e le loro proprietà di conduttori ionici ed elettronici misti possono contribuire ad implementare elettrodi di maggiore efficienza e resistenza.

Fra le composizioni investigate il CZ-80 sembra il candidato più adatto per le sue migliori caratteristiche di conduttore elettronico. Tuttavia tale materiale essendo più ricco in cerio ha delle limitazioni, ovvero i cicli redox lo assoggettano a forti variazioni di volume che inducono nell'elettrodo prolungati stress meccanici e potrebbero portare ad un facile deterioramento delle performance di cella.

A confronto con il CZ-80, il CZ-50 merita un maggiore approfondimento poiché sia le sue proprietà catalitiche che quelle elettriche vengono promosse dai trattamenti redox anche a basse temperature come 1073K. Tali comportamenti possono avere ripercussioni positive sulle performance e sulla durabilità delle celle e degli anodi. Per tali ragioni nei seguenti capitoli verrà principalmente studiato il comportamento del CZ-50 allo scopo di comprenderne il comportamento in condizioni operative anodiche, le sue interazioni con i materiali delle SOFCs ed infine le sue performance in celle complete.

4.2 Sintesi da citrati per infiltrazione: studio della sintesi

La preparazione delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 via sintesi per combustione sono state ottimizzate al fine di poter infiltrare i materiali studiati all'interno degli strati anodici porosi delle celle. L'omogeneità e la stabilità strutturale delle polveri ottenute dalle soluzioni madre sono state investigate con la tecnica di diffrazione a raggi X.

Infine per comprendere meglio il comportamento degli anodi e le loro caratteristiche redox, si sono ricavate via infiltrazione delle matrici porose simili per morfologia e composizione a quelle degli anodi testati.

Le proprietà morfologiche dei materiali impregnati sono state caratterizzate attraverso fisisorbimento di N_2 (BET) e microscopia elettronica (SEM). Di tali compositi si è caratterizzata la morfologia ed il comportamento ai cicli di riduzione ed ossidazione.

4.2.1 Caratterizzazione delle sintesi da citrati per infiltrazione

Le polveri di CZ-20, CZ-50 e CZ-80 ottenute dalla combustione delle soluzioni utilizzate per infiltrare sono state caratterizzate via XRD, gli spettri delle sintesi da citrati sono riportati in Fig.4.18; La tabella sottostante (Tab 4.3) confronta i valori delle dimensioni dei cristalliti, ed i valori dell'area superficiale delle polveri calcinate a 773K ed a 1073K per la metodica sviluppata. I profili dei picchi XRD sono allargati, corrispondenti a cristalliti piccoli ed ad aree superficiali alte attorno a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, i cui valori sono in linea con quelli riportati in letteratura per materiali e sintesi simili [36].

Un riscontro con i pattern di riferimento (reference pattern: 88-2394 e 82-1398 per CZ-20; 38-1436 per CZ-50 e 28-0271 per CZ-80) conferma che le composizioni ottenute corrispondono a quelle desiderate e le strutture ottenute sono tetragonali per il CZ-20 e CZ-50 e cubiche per il CZ-80. Tuttavia per le polveri calcinate a 773K la larghezza dei picchi non consente di escludere la presenza di impurità composizionali.

Dalla tabella 4.3 si può constatare che il CZ-50 e CZ-80 possiedono cristallinità più sottile rispetto al CZ-20, mentre l'area superficiale cresce al

crescere della percentuale di Ce. Il CZ-20 risente maggiormente del trattamento di calcinazione ad alta temperatura (1073K), poiché si ha un crollo dell'area superficiale del 72% con l'aumento delle dimensioni dei cristalliti, mentre CZ-50 e CZ-80 mostrano un decremento dell'area superficiale inferiore rispettivamente del 50% e del 35%. Tutte le soluzioni solide mostrano una resistenza termica superiore dell'ossido puro, la cui area superficiale diminuisce del 75% dopo calcinazione.

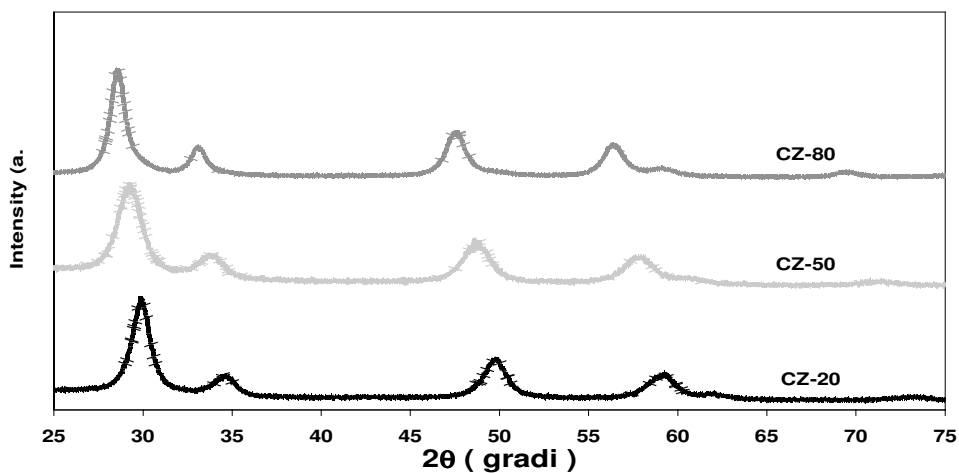


Fig.4.18: Spettri delle polveri ottenute per calcinazione a 773K delle soluzioni usate per infiltrare le soluzioni solide nella matrice porosa dell'anodo.

Tab. 4.3 Analisi morfologica delle polveri delle sintesi da citrati per infiltrazione

		CZ-20 Cit.	CZ-50 Cit.	CZ-80 Cit.	CeO ₂ Cit.
BET (m ² /g)	500°C	32.9	40.0	53.4	57.8
	800°C	9.1	19.6	34.3	14.4
BJH (Å)	500°C	57.0	83.95	78.0	77.6
Cristal Size (Å)	500°C	68.5	52.6	51.9	40.3
	800°C	96.8	70.8	81.2	163.0

4.2.2 Stabilità ed omogeneità delle soluzioni solide ottenute dalle sintesi per infiltrazione

La stabilità delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 è dipendente dalla loro omogeneità composizionale [2,24,25]. E' comprovato che per effetto dei trattamenti termici la presenza di disomogeneità al livello nanoscopico favorisce l'accrescimento di fasi arricchite in Ce o Zr rispetto alla composizione desiderata, le quali sono individuabili dallo splittamento dei picchi XRD [24]. Un tale fenomeno è più evidente nei CZ in cui il rapporto Ce/Zr è vicino all'unità data la grande differenza di raggio ionico dei due cationi. La stabilità di tali materiali è quindi dipendente dalla bontà della sintesi.

Le polveri di CZ-20 CZ-50 e CZ-80 ottenute dalle soluzioni per l'infiltrazione sono state calcinate a temperature crescenti dai 773K ai 1273K, come suggerito da Fornasiero. et al [24] al fine di verificare e valutare la stabilità e l'omogeneità del materiale ottenuto via sintesi da citrati. Gli spettri XRD di tali polveri sono rappresentati nelle figure seguenti (Fig.4.19-4,22). Quando calcinate a basse temperature tutte le composizioni mostrano picchi allargati che vanno ad assottigliarsi all'aumentare della temperatura di calcinazione. Dato che l'ampiezza dei picchi XRD dei campioni calcinati a temperature inferiori a 1023K non consente di discriminare la presenza di picchi secondari legati alla presenza di fasi secondarie, l'identificazione è stata fatta sulle polveri calcinate a 1273K.

A differenza delle altre composizioni la polvere di CZ-50 dopo calcinazione a temperature superiori a 1173K, mostra picchi allargati asimmetrici che indicano la presenza di altre fasi. In particolare, a 1273K si può osservare lo sdoppiamento del picco principale indice della formazione di due fasi: una più ricca in Ce (Reference pattern 28-0271 e 38-1437) ed una più ricca in Zr. Risultati simili per la sintesi da citrati sono stati documentati anche in letteratura [26]

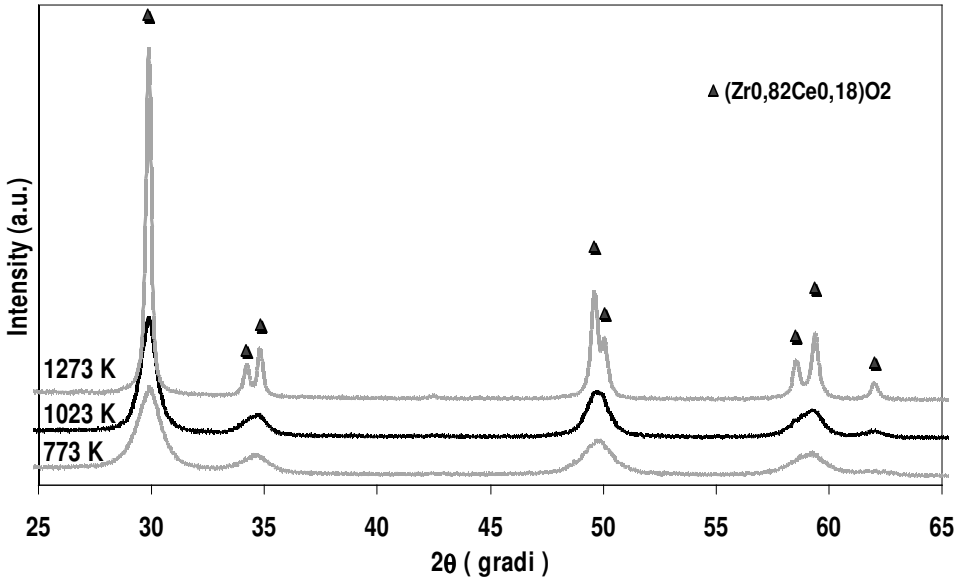


Fig.4.19: Spettro XRD delle polveri di CZ-20 da citrati, calcinate a tre differenti temperature

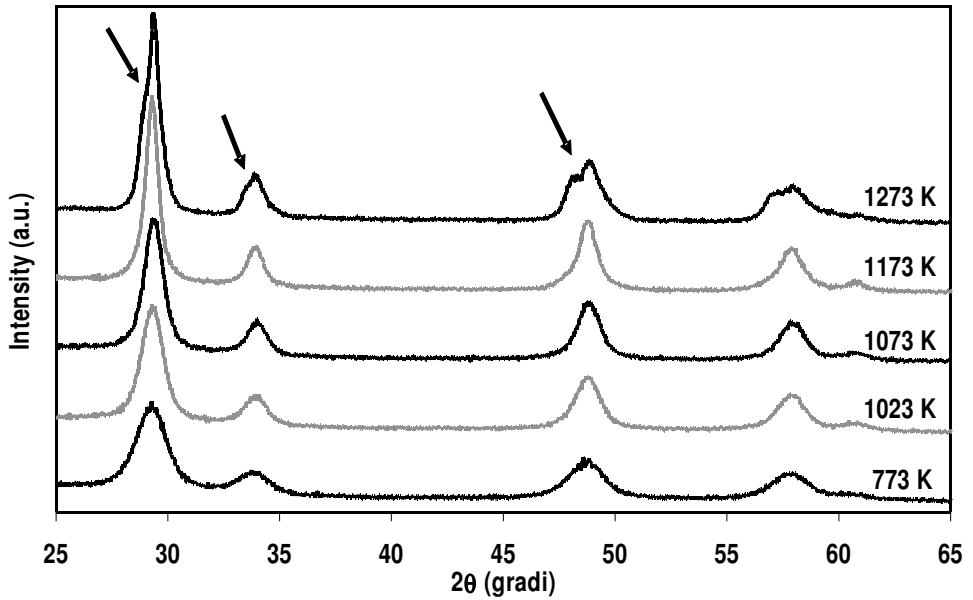


Fig.4.20: Spettro XRD delle polveri di CZ-50 da citrati, calcinate a differenti temperature.

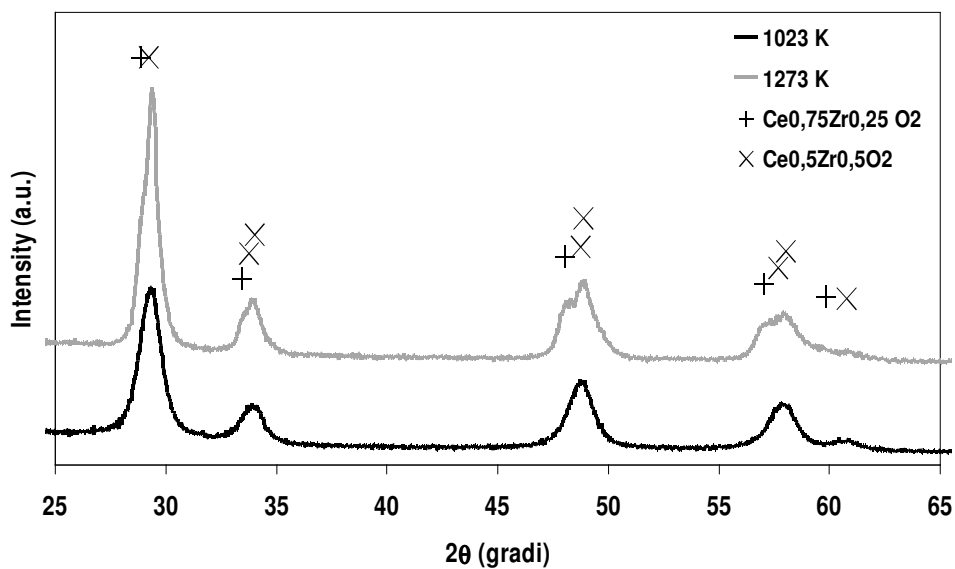


Fig.4.21: Analisi qualitativa delle fasi formatesi dopo calcinazione a 1273K delle polveri di CZ-50 ottenute dalla soluzione utilizzata per le infiltrazioni; + fase ricca in Ce, × posizione dei picchi nel CZ-50.

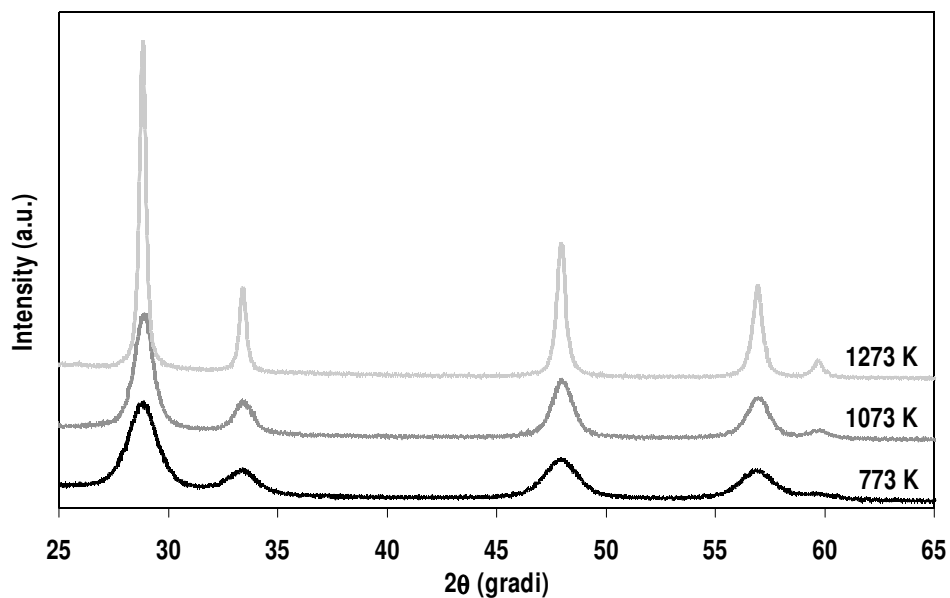


Fig.4.22: Spettri XRD delle polveri di CZ-80 da citrati calcinate a tre differenti temperature

4.2.3 Commenti e conclusioni relative alle sintesi per infiltrazione di CZ da citrati

Dalle analisi strutturali e morfologiche delle polveri di CZ-20, CZ-50 e CZ-80 ottenute dalla calcinazione delle soluzioni da citrati, le quali sono state utilizzate per la realizzazione di anodi SOFC per l'infiltrazione si può concludere che:

- La metodica di sintesi si presta a dare la composizione desiderata nell'intervallo di temperatura di test di cella.
- Le polveri hanno area superficiale e porosità dipendenti dal contenuto di Ce.
- CZ-20 e CZ-80 sono stabili a trattamenti termici fino 1273K, mentre il CZ-50 a temperature di calcinazione sopra i 1173K mostra la formazione di disomogeneità di composizione. Visto che tale comportamento è proprio della composizione intermedia e non si manifesta per le altre composizioni si conclude che l'approccio di sintesi porta alla formazione di fasi omogenee a basse temperature e che quanto osservato per la composizione intermedia è legato alla intrinseca instabilità di questa composizione ad alte temperature. Infatti, il diagramma di fase delle soluzioni solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ mostra che ad elevate temperature le composizioni intermedie tendano a splittare in più fasi a causa della grande differenza di raggio ionico fra Ce e Zr [2,28,29].

4.3 Caratterizzazione morfologica dei materiali impregnati

L'attività degli elettrodi preparati per impregnazione dipende da molteplici parametri quali ad esempio la morfologia dei materiali infiltrati, la loro interazione con la matrice porosa supportante, la loro distribuzione all'interfaccia elettrolita-elettrodo ed eventuali evoluzioni microstrutturali in ambiente di reazione. Per caratterizzare tali sistemi dal punto di vista elettrochimico e comprendere i fenomeni che avvengono durante i test di cella è stata studiata la morfologia dell'infiltrato e del supporto poroso a seguito dell'infiltrazione.

4.3.1 Studio dell'infiltrazione su strutture porose

La struttura anodica delle celle è stata riprodotta con delle pastiche porose, ottenute dagli stessi slurry utilizzati per la stesura delle matrici porose delle "button cells" e delle celle simmetriche, ed è stata caratterizzata via analisi BET e SEM (vedi tecniche sperimentali).

La tabella 4.4 confronta i dati della porosità delle pastiche impregnate con le tre composizioni, dopo impregnazione completa con CZ e CuO, e dopo riduzione ovvero nello stato in cui la matrice anodica si presenta in condizioni operative. L'area superficiale delle matrici di partenza in YSZ risulta irrisoria ed è stata valutata via porosimetria al mercurio $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Nella tabella sono stati riportati i valori di area superficiale della matrice considerando solamente il peso dell'infiltrato dato che il contributo del supporto è trascurabile.

Dai dati riportati si può constatare che a seguito dell'infiltrazione del catalizzatore CZ via metodica da citrati si ottiene un aumento significativo della superficie totale della matrice (Vedi Tab. 4.4). I valori delle aree superficiali delle pastiche porose infiltrate con le varie composizioni di CZ mostrano un incremento dell'area superficiale di più di un ordine di grandezza. I risultati sono congruenti con i dati BET delle polveri, sia in termini di ordini di grandezza che dal punto di vista dell'andamento; in funzione del contenuto di Ce.

La successiva infiltrazione del rame abbatte l'area superficiale complessiva dell'infiltrato. Un'ipotesi è che il CuO si disponga nelle microporosità del

CZ infiltrato riducendo l'area totale, tale fenomeno dovrebbe in linea di principio favorire una migliore connettività dello strato catalizzatore (CZ) con il collettore (Cu) ampliando la TPB anodica. Questa ipotesi è confermata dalle misure SEM (vedi paragrafo seguente).

A seguito della riduzione della matrice anodica l'area totale dell'elettrodo crolla a valori di pochi m^2/g , l'infiltrato dimezza l'area totale, inoltre un ciclo successivo di ossidazione e riduzione non modifica di quantità apprezzabili i valori di area superficiale ottenuti dopo riduzione.

In conclusione, le soluzioni da citrati permettono di ottenere nello strato anodico la deposizione per infiltrazione del CZ con una area superficiale simile a quella ottenuta dalle polveri, tuttavia la riduzione in condizioni di test abbatta l'area superficiale a valori simili per tutte e tre le composizioni. E' ipotizzabile che la porosità dello strato catalitico dispersa sulla matrice di YSZ favorisca, grazie ad un effetto di capillarità la dispersione del CuO nell'elettrodo.

Tab. 4.4 Area superficiale delle matrici anodiche dopo infiltrazione*

	Pellet Porosi YSZ	CZ-20	CZ-50	CZ-80	CeO ₂
Polveri da citrati	-	32.9	40.0	53.4	57.8
Solo CZ/CeO₂ Inf.	< 0.5	49.9	58.0	69.4	77.3
CZ/CeO₂ e CuO Inf.	< 0.5	9.7	11.7	13.01	15.4
CZ/CeO₂ e Cu inf.	< 0.5	~4.9	~4.1	~6.2	~5.9

* valori espressi in m^2/g

4.3.2 Analisi dell'infiltrazione sulle matrici anodiche delle celle

L'effetto dell'atmosfera di reazione sulla stabilità e la morfologia della matrice dell'anodo ottenuta per infiltrazione è stato studiato via microscopia elettronica (SEM). Sono state raccolte immagini SEM degli anodi infiltrati con le soluzioni solide (10% CZ e 30% Cu in peso). Le analisi riguardano le matrici infiltrate e dopo riduzione in condizioni di test di cella.

Le immagini SEM sottostanti rappresentano lo strato anodico di "button-cells" infiltrate con CZ-50 al 10% in peso e Cu al 30% in peso, tali SEM sono rappresentativi anche delle infiltrazioni delle altre composizioni di CZ. La prima immagine SEM (Fig.4.23) è relativa ad una sezione di una cella nella zona di interfaccia fra anodo ed elettrolita, l'analisi EDX (Fig.4.24) indica la presenza sia di Cu che di Ce in prossimità dell'interfaccia. Un ingrandimento mirato a individuare la forma e la dimensione delle particelle di Cu infiltrate (Fig.4.25 a Fig.4.26) mostra che il Cu tende a formare particelle di diametro attorno alla decina di micrometri. Vi è anche la presenza di particelle di Cu di diametri minori, dell'ordine del micron e submicrometriche indicate dalle frecce (Fig.4.27). Il CZ tende a disperdersi sotto forma di film sulla superficie e riempie le microporosità del YSZ di supporto.

L'immagine di Fig.4.29 rappresenta una mappatura dello strato anodico di una cella dopo essere stata sottoposta a condizioni operative, la colorazione rossa rappresenta il Ce e mostra la presenza omogenea del metallo su tutta la matrice. Punti verdi sono indicativi della presenza del Cu, in tale caso si possono osservare che vi sono zone più ricche di metallo e aree completamente depauperate. Il contatto fra CZ e Cu è comunque garantito dalla presenza del CZ disperso in maniera omogenea sul YSZ. La micrografia di Fig.4.30 mostra una sezione di una cella rimasta a lungo in condizioni operative a temperatura tra 973K e 1023K, la mappatura mostra in blu la presenza del Cu ed in verde il Ce. Il Ce risulta essere disperso su tutta la superficie dello strato poroso ma risulta più evidente in prossimità dell'elettrolita, mentre il rame si presenta in maggiore concentrazione verso la superficie dell'anodo denotando la tendenza del Cu a segregare verso la superficie.

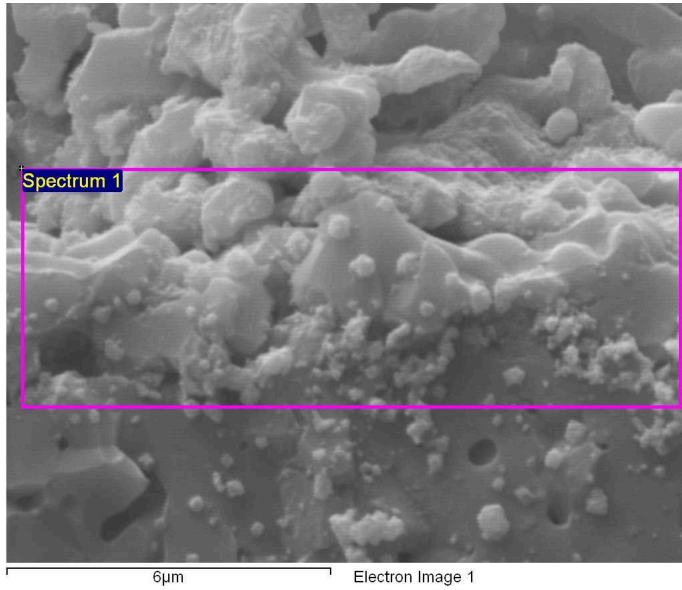


Fig.4.23: Immagine SEM di una cella infiltrata con CZ-50 al 10% in peso e Cu al 30% in peso in prossimità dell'interfaccia Anodo/Elettrolita

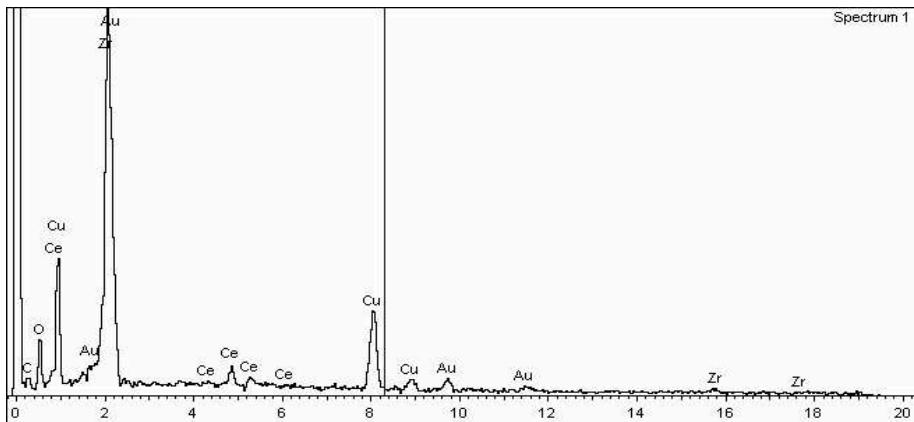


Fig.4.24: Spettro EDX relativo all'area inquadrata in Fig.4.30

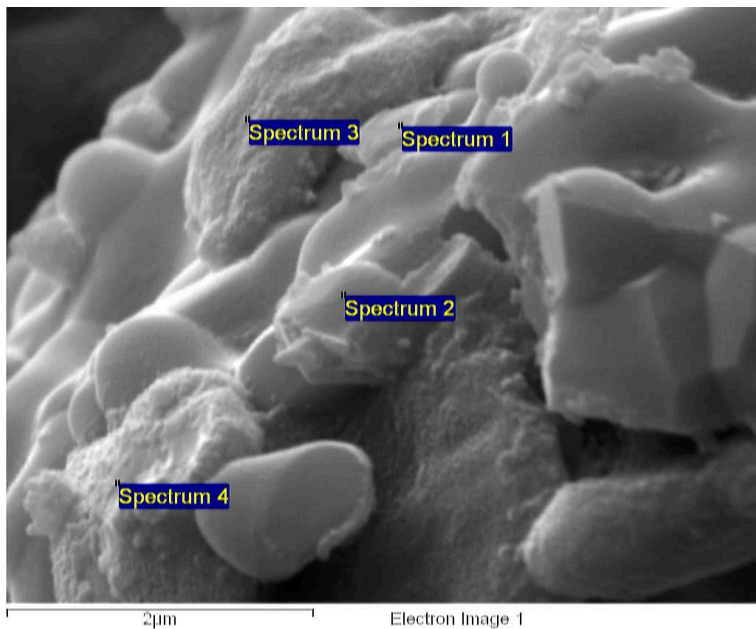


Fig.4.25: Particolare della matrice infiltrata con CZ-50 al 10% in peso e con Cu al 30% in peso. I punti segnati individuano le particelle di Cu depositate.

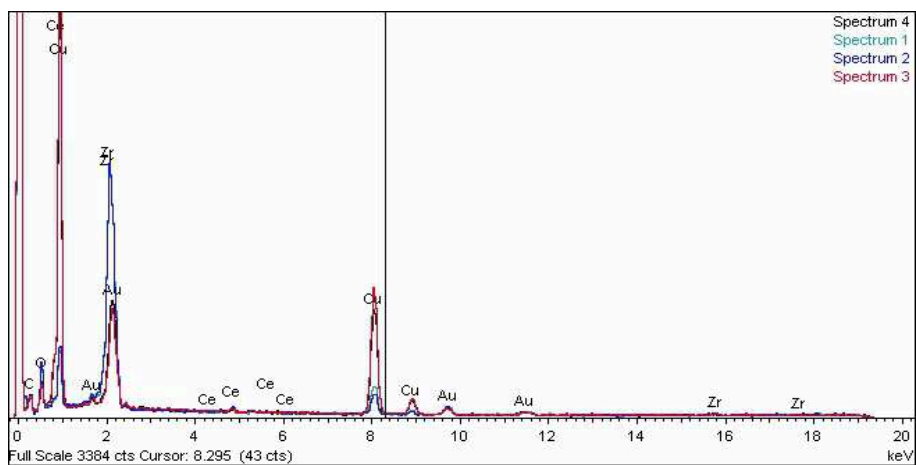


Fig.4.26: Analisi EDX relativa ai punti in Fig.4.32

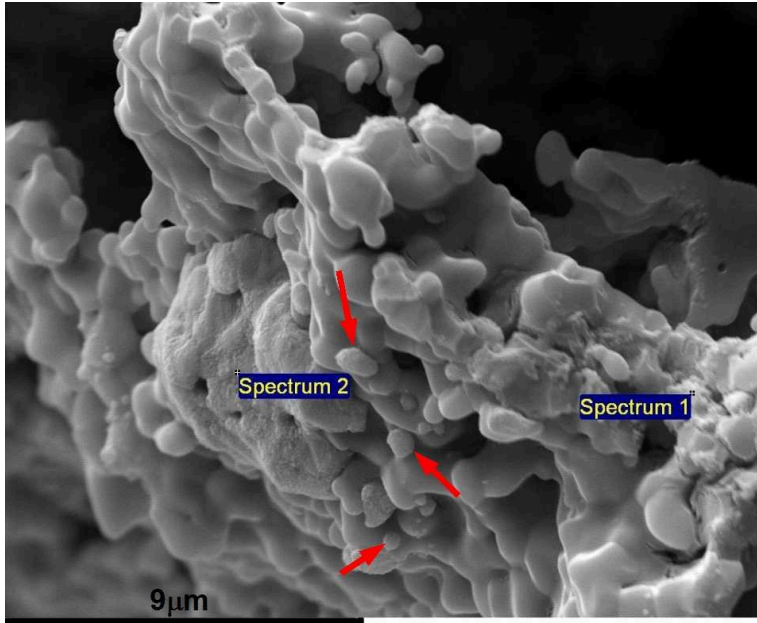


Fig.4.27: Immagine SEM di un particolare della matrice anodica, particella di Cu e layer di CZ-50. Le frecce rosse indicano particelle di Cu nanometriche.

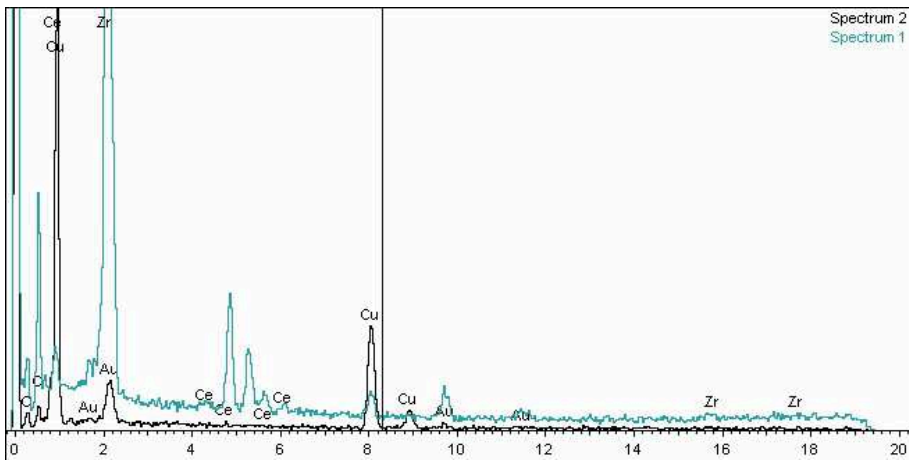


Fig.4.28: Analisi EDX dei punti indicati in Fig.4.34

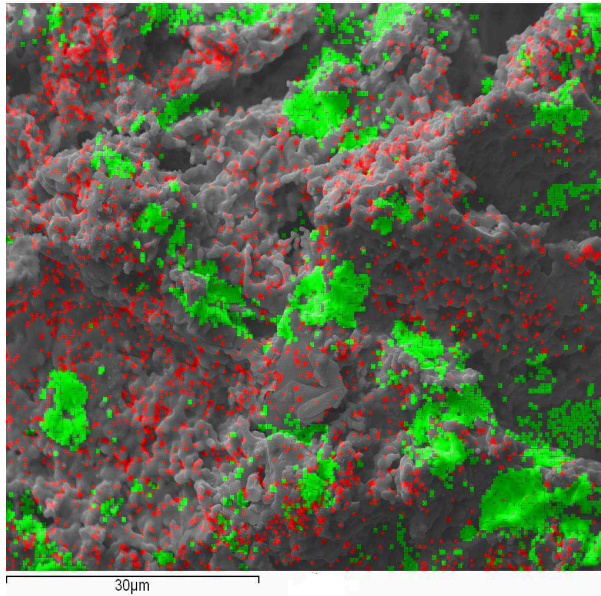


Fig.4.29: Mappatura del Cu, in verde, e del Ce, in rosso, di una sezione di strato anodico di una button-cell infiltrata con CZ-50 e Cu dopo essere stata sottoposta a test a 973K.

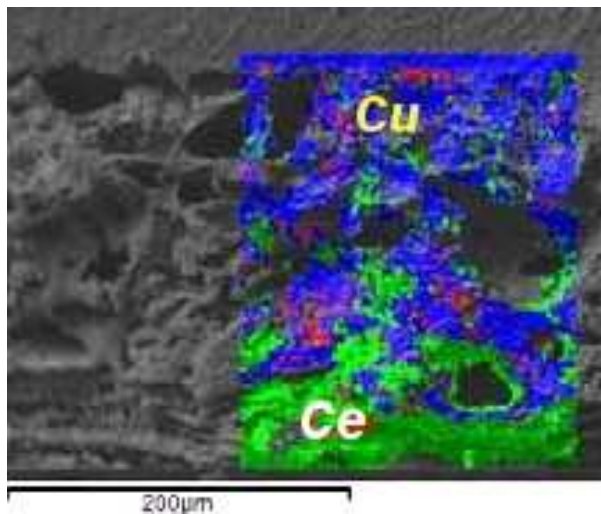


Fig.4.30: Mappatura della sezione anodica di una cella infiltrata con CZ-50 e Cu che ha lavorato in un intervallo di temperatura fra 973K a 1023K, effetto della migrazione del Cu verso la superficie

4.3.3 Commenti e conclusioni sulle metodiche di infiltrazione adottate

Le micrografie SEM hanno dimostrato, una buona dispersione del catalizzatore e del collettore infiltrati nello strato elettrodico, l'infiltrazione garantisce la percolazione del CZ e del Cu nella zona di interfaccia fra elettrodo ed elettrolita.

Il Cu si disperde sotto forma di particelle rotondiformi con diametri da 1 a 10 micrometri, vi è anche la presenza di numerose particelle di Cu submicrometriche, mentre il CZ ricopre uniformemente l'interfaccia con un film.

Il Cu in atmosfera riducente generalmente tende a sinterizzare e segregare in superficie, comportamento riportato anche in letteratura [44].

4.4 Studio dell'effetto del trattamento sul CZ-50 infiltrato in cella

Nel capitolo 4.1 si è dimostrato che le proprietà ossidoriduttive delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 dipendono dai trattamenti a cui sono state sottoposte. In particolare si è dimostrato che:

- Per tutte le composizioni testate, a seguito di un trattamento di riduzione con consecutiva riossidazione a bassa temperatura, si ha una diminuzione della temperatura di riduzione dei materiali.
- Il CZ-50, differisce dalle altre composizioni poiché se sottoposto al trattamento incrementa la conducibilità totale di un ordine di grandezza.
- Nel CZ-50 i processi redox sono responsabili di un riordino del reticolo cationico con la formazione di fasi di tipo piroclorico aventi differenti gradi di ordine dei cationi, dipendentemente dalla temperatura di riduzione ed ossidazione. Tale struttura è facilitata nello scambio di ioni ossigeno per la formazione di difetti anionici di tipo Frenkeln con la conseguente promozione dei processi redox.
- Il grado di ordine dei cationi nel CZ-50 influenza inoltre la conducibilità del materiale, si osserva un aumento della conducibilità con l'aumento dell'ordine della struttura.

Il comportamento del CZ-50 suggerisce che se usato come componente anodico può essere influenzato dalle condizioni a cui viene sottoposto l'anodo, migliorando le sue caratteristiche di catalizzatore e conduttore elettrico e quindi incrementando le performance di tutto l'anodo. Per tale ragione il CZ-50 si presenta come un materiale promettente per implementare le proprietà catalitiche e la resistenza ai cicli redox di anodi SOFC a base di ossido di cerio [30,31].

Nei successivi paragrafi saranno esaminate le performance del CZ-50 applicato all'anodo di button-cell. Su di esse sarà valutato l'effetto di un trattamento di ossidazione effettuato in situ sull'anodo della cella durante le condizioni di test. Tale trattamento ha lo scopo di dimostrare la resistenza del materiale e dell'anodo ai processi di avviamento e spegnimento della cella. Successivamente verrà studiato l'effetto della struttura del CZ-50 sulle

performance di cella valutando le performance di celle in cui il CZ-50 infiltrato è stato preventivamente trattato per presentare strutture con un reticolo cationico a maggior grado di ordine.

4.4.1 Performance di celle con anodi a base di CZ-50:

4.4.1.1 Effetto del trattamento redox sulla matrice anodica

Le performance di anodi a base di CZ-50 sono state testate in button-cell infiltrate con il CZ via sintesi da citrati. La Fig.4.31 rappresenta il diagramma di Nyquist di una cella campione sottoposta a misura prima e dopo un trattamento di ossidazione. L'ossidazione è stata effettuata in situ per 1h, direttamente sull'anodo della cella ed è stata seguita da una riduzione in H_2 a 973K.

La resistenza di polarizzazione ($R_p=ASR-R_\Omega$) della cella prima del trattamento risulta circa $7\Omega\cdot cm^2$ mentre la R_Ω è maggiore di $1\Omega\cdot cm^2$. Il trattamento di riossidazione riduce la resistenza totale della cella: la curva risultante dopo trattamento infatti mostra un abbassamento della R_p della cella a $3\Omega\cdot cm^2$ e una riduzione anche di R_Ω ad un valore inferiore ad $1\Omega\cdot cm^2$.

In Fig.4.32 sono rappresentate le curve V contro J e della densità di potenza

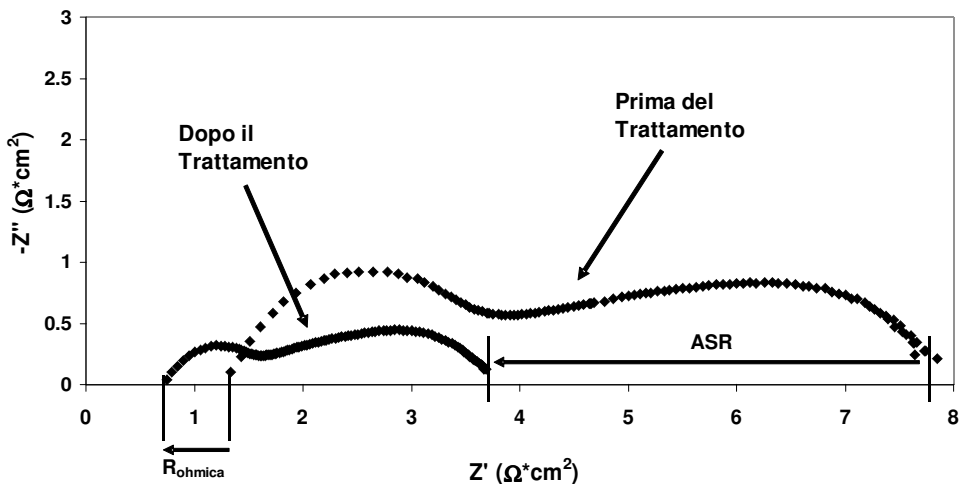


Fig.4.31: Diagramma di Nyquist di una cella campione con anodo Cu-CZ50-YSZ testata a 973K in H_2 e OCV prima del trattamento e dopo un trattamento di ossidazione.

di una cella in esame. Come già evidenziato nel diagramma di Nyquist il trattamento redox riducendo la polarizzazione di cella ne aumenta le performance: la potenza massima passa da 35mW/cm^2 di massimo a circa 82mW/cm^2 .

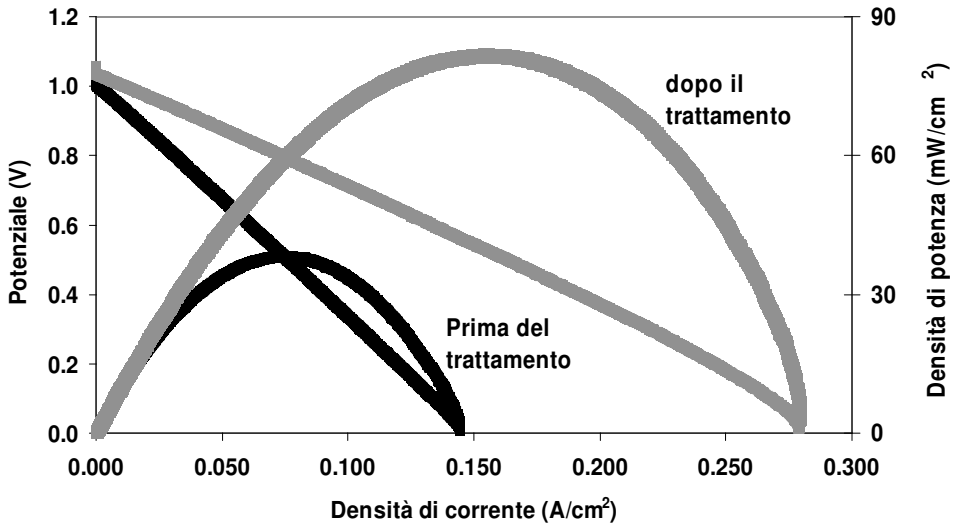


Fig.4.32: Grafico V-J e della densità di potenza di una cella campione con anodo Cu-CZ50-YSZ testata a 973K in H_2 e OCV prima del trattamento e dopo un trattamento di riossidazione.

4.4.1.2 Considerazioni relative all'effetto del trattamento dell'anodo

Sebbene lo stato dell'arte relativo ad anodi SOFCs ottimizzati riportati valori più alti [33], la potenza media ottenuta con celle a base di CZ-50 è in linea con i dati riportati in letteratura [23]. Si possono avere margini di miglioramento ottimizzando la microstruttura della matrice porosa dell'anodo e del catodo lavorando sulle procedure di formatura delle celle.

Il miglioramento osservato a seguito del trattamento redox sull'anodo conferma comunque la potenzialità del CZ-50 come componente anodico resistente ai cicli redox che si possono verificare durante le fasi di mantenimento degli stack. Risulta quindi interessante valutare le cause di questo miglioramento di performance. Valutando le variabili su cui il trattamento può influire sono state formulate quattro ipotesi:

- 1. Il trattamento influisce sulla struttura del CZ-50:** nel capitolo 4.1 si è osservato che in ambiente riducente il CZ-50 subisce modificazioni strutturali che ne migliorano la riducibilità e la conducibilità elettrica.
Il trattamento degli elettrodi avviene a temperature inferiori (973K) rispetto a quelle necessarie ad indurre nelle pasticche dense una modificazione strutturale apprezzabile (>1073K, vedi Cap.4.1). Tuttavia, si può argomentare che il CZ come infiltrato possiede un'area superficiale maggiore rispetto alle pasticche dense e quindi è più sensibile al processo di riduzione che in questo caso avviene in H₂ puro. Vi è quindi la possibilità che l'infiltrato sia comunque soggetto ad una modificazione strutturale dovuta al trattamento e che la presenza di una fase piroclorica, anche se solo in termini di nanodomini superficiali, porti ad un elettrodo con maggiore attività catalitica.
- 2. Il trattamento influisce sulla stabilità della soluzione solida:** le polveri di CZ-50 a temperature di calcinazione superiori a 1173K tendono a splittare e a dare disomogeneità composizionali. Tali disomogeneità potrebbero verificarsi anche a seguito di trattamenti di ossidazione e riduzione a temperature inferiori. La formazione di disomogeneità con domini più ricchi in cerio comporta la presenza di siti più attivi come è stato già constatato in precedenza.
- 3. Il trattamento influisce sulla morfologia dell'elettrodo: il processo** redox della cella può influire sulla dispersione e sulla morfologia dei materiali infiltrati, in tale caso CZ-50 e il Cu. La riorganizzazione morfologica e ridispersione dei materiali porta ad un elettrodo con maggiore TPB ed ad un incremento della corrente prodotta.
- 4. Il trattamento influisce sulle interazioni chimiche dei materiali elettrodisci o sulla loro stabilità:** la variazione da un ambiente riducente ad uno ossidante può comportare l'instaurarsi di nuove interazioni chimiche fra i materiali quali formazione di ponti ossigeno, migrazione di ioni all'interfaccia di contatto fra materiali (YSZ, CZ-50 e Cu).

4.4.2 Effetto della struttura del CZ-50 in anodi SOFCs

Per confermare la prima ipotesi si sono preparate tre tipologie di celle con anodi a base di CZ-50 e Cu. Ogni tipologia presenta il CZ-50 trattato in maniera da possedere una prestabilita struttura. A tale scopo i test sono stati eseguiti su celle denominate celle three-layer poiché costituite da tre strati di YSZ, uno denso (l'elettrolita) e due porosi (anodo e catodo). L'anodo è stato infiltrato con CZ-50 e sottoposto a processi ossido riduttivi analoghi a quelli discussi nel capitolo precedente, allo scopo di ottenere fasi diverse, più conduttive. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) e Cu sono stati impregnati, nell'ordine, dopo i trattamenti redox per non compromettere la loro stabilità (vedi tecniche sperimentali pag.61 in poi). E' ben noto, infatti, che l'LSM si decompone in ambiente riducente e il Cu si sinterizza sensibilmente se calcinato a temperature di 1073K (temperatura finale di calcinazione del LSM) [33,34].

In base ai risultati del capitolo 4.1 si è optato per testare l'influenza delle seguenti tre strutture del CZ-50 all'interno dell'anodo: CZ-50 tetragonale; CZ-50 fase t-meta e CZ-50 fase-κ. I trattamenti effettuati sugli anodi di CZ-50 sono stati scelti in base allo studio precedente sulle pastiglie dense (vedi Cap.4.1), tuttavia operando su infiltrati si è reso necessario una verifica dei risultati attesi. Per la sua maggiore area superficiale, l'infiltrato può essere paragonato con le polveri ottenute dalla stessa sintesi. Quindi si sono analizzati gli effetti dei trattamenti su polveri ottenute da soluzioni madre utilizzate per l'impregnazione tramite tecniche di caratterizzazione XRD, Raman, BET e TPR.

4.4.2.1 Analisi sulle polveri di CZ trattate

Tre campioni di polveri sono stati sottoposti ciascuno ad uno dei seguenti trattamenti, secondo le procedure adottate per il CZ-50 infiltrato nelle three-layer (procedura 2 vedi tecniche sperimentali):

- A) calcinazione a 1073K per 4h;
- B) riduzione a 1073K fino a completa riduzione del Ce^{4+} a Ce^{3+} (3 giorni) e riossidazione a 873K (procedura 2);
- C) riduzione a 1273K fino a completa riduzione del Ce^{4+} a Ce^{3+} (12h) e riossidazione a 873K (procedura 2).

Di seguito sono rappresentati gli spettri Raman delle polveri così ottenute (Fig.4.33). La variazione dei picchi dallo spettro A a quello C conferma l'avvenuta mutazione strutturale del CZ-50 a seguito dei trattamenti.

Lo spettro raman della polvere calcinata a 1073K mostra un profilo in cui si notano i picchi tipici di una struttura tetragonale di tipo t'' a 306, 457, 640 cm^{-1} Fig.4.33A [41]. Lo spettro presenta picchi allargati rispetto a quello relativo al CZ-50 in pastiglia che presenta una struttura di tipo t' , poiché calcinato a 1873K (vedi Cap.4.1, Fig.4.8 CZ-50 fresh) [45].

Lo spettro Raman delle polveri trattate in H_2 a 1073K mostra la formazione di nuovi picchi rispetto alle polveri non ridotte. Anche in tale caso lo spettro presenta i picchi allargati che ricordano la struttura tetragonale, ma rispetto al campione non trattato si osservano nuove componenti nell'intervallo da 550 a 600 cm^{-1} . La struttura sembra evolversi quindi verso una fase piroclorica. Lo spettro XRD di tale campione (Fig.4.34B) corrisponde ad una fase cubica ma non evidenzia i picchi tipici della struttura piroclorica, fase- κ . In base ai risultati della analisi Raman e XRD si può concludere che tale polvere possiede una struttura simil-piroclorica con un ordinamento parziale dei cationi.

Le polveri con trattamento di riduzione a 1273K presentano uno spettro raman con picchi ben definiti ed appaiono evidenti i picchi della fase cubica- κ a 600, 441 e 227 cm^{-1} . Lo spettro XRD di Fig.4.34C conferma la presenza della fase piroclorica ordinata (fase- κ). Confrontando gli spettri raman di tale campione con quelli ottenuti sulle pasticche si può constatare la somiglianza con lo spettro della pasticca sinterizzata in ambiente riducente a temperatura di 1373K (procedura 3, Cap.4.1). In tale caso il trattamento sulle polveri ha avuto un'efficacia maggiore sul riordino dei

cationi, rispetto alle pasticche dense. E' stato infatti possibile ottenere una fase cubica κ con alto ordine del reticolo cationico anche con un trattamento a temperatura inferiore a 1373K.

Ciò conferma che la cinetica di trasformazione del CZ-50 infiltrato sia più veloce di quella riscontrata nel caso delle pastiglie dense. Pertanto a parità di trattamento si è ottenuto un maggiore ordinamento dei cationi.

- In conclusione le fasi a confronto in questo studio sono: A) una fase tetragonale t'' ; B) una fase simil-piroclorica con ordinamento parziale dei cationi; C) una fase- κ ad ordinamento completo dei cationi. Il confronto delle loro performance in cella ci consentirà di valutare la veridicità della prima ipotesi avanzata nel paragrafo 4.4.1.2 di pag 140.

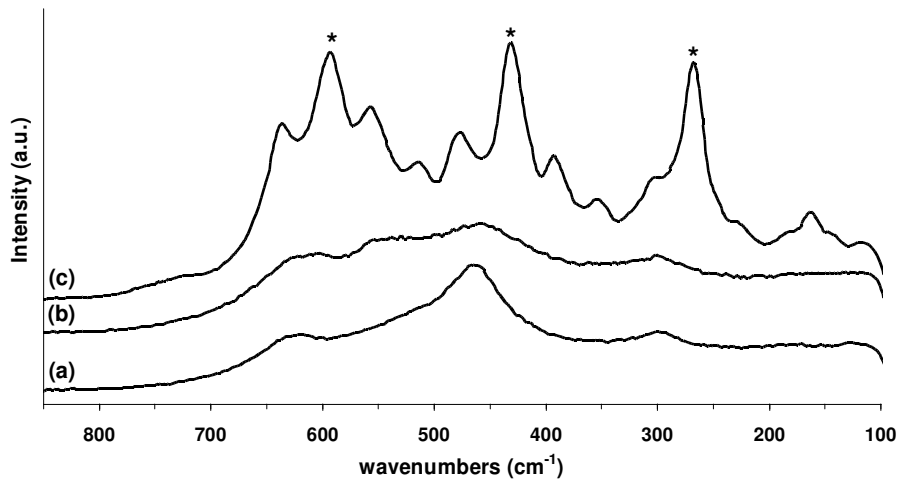


Fig.4.33: Spettri Raman dei campioni di polveri ottenuti dalla sintesi usata per infiltrazione trattati rispettivamente nei seguenti modi: a) CZ-50 calcinate a 1073K per 4h in aria; b) CZ-50 trattato a 1073K in H₂ fino a completa riduzione dei Ce⁴⁺ a Ce³⁺ (3 giorni) e riossidazione a 873K; c) CZ-50 ridotto a 1273K per 12h e riossidato a 873K.

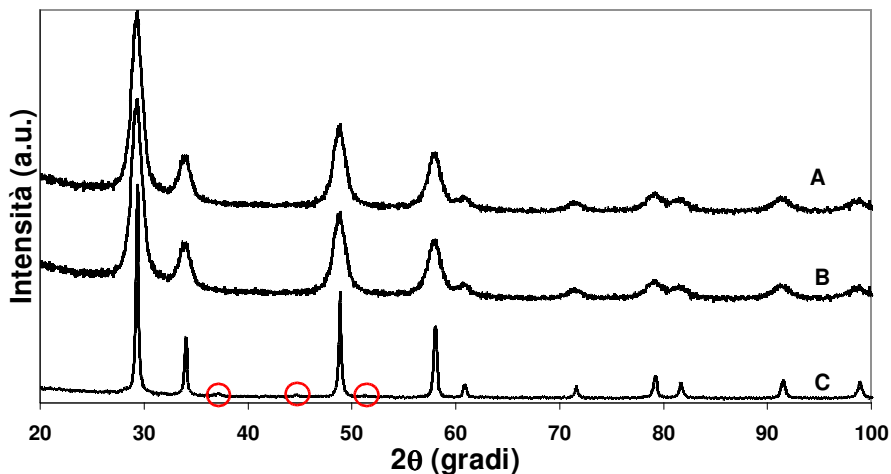


Fig.4.34: Spettri XRD delle polveri di CZ-50 ottenuti dalle sintesi per l'infiltrazione in cella e rispettivamente sottoposti ai seguenti trattamenti: A) calcinate a 1073K B) trattate a 1073K in H_2 fino a completa riduzione dei Ce^{4+} a Ce^{3+} (3 giorni) e riossidazione a 873K ; C) ridotte a 1273K per 12h e riossidate a 873K. Nello spettro C sono cerchiati i picchi della fase cubica piroclorica.

4.4.2.2 Confronto delle performance di cella in funzione della struttura del CZ-50

I risultati dei test sulle celle three-layer hanno permesso di confrontare le performances anodiche del CZ-50 in funzione della struttura. La figura Fig.4.35 rappresenta le curve di Nyquist di celle, ciascuna con all'anodo un CZ-50 dalla struttura diversa: A) t'' ; B) simil-piroclorica; C) fase- κ . Ogni diagramma presenta tre archi sovrapposti con massimi ad alte, medie e a basse frequenze.

La cella con il CZ-50 in fase t'' , (Fig.4.35 A) risulta avere la minore R_p (=ASR- R_Ω) mentre la cella con la fase- κ (Fig.4.35 C) presenta la maggiore polarizzazione. Dai diagrammi di Nyquist si constata anche una variazione della resistenza ohmica, R_Ω a valori più elevati (intercetta ad alte frequenze). Si nota quindi un andamento in funzione della fase ovvero delle condizioni di trattamento.

L'immagine di Fig.4.36 confronta le performance in termini di densità di potenza e di corrente delle tre tipologie di celle. La più alta attività si ottiene nelle celle in cui il CZ-50 è nella fase t'' ossia la fase che non ha subito

trattamenti redox (Fig.4.36 A). Contrariamente a quanto ipotizzato il CZ-50 nelle strutture pirocloriche, celle B e C, che possiedono più alta riducibilità e conducibilità elettronica rispetto alla t" determinano attività di cella inferiori (~30 e 15mW celle B e C, contro ~70mW della cella A).

In conclusione, sulla base di questi risultati, la prima ipotesi, per cui l'eventuale formazione di fasi pirocloriche a seguito dei trattamenti redox potesse implementare le caratteristiche di cella, non trova fondamento.

Sebbene non si possono escludere trasformazioni strutturali del CZ-50 in seguito ad un trattamento in situ, la formazione di fasi pirocloriche "ordinate" o "pseudo-ordinate" non è responsabile dell'incremento di performance registrato dopo l'ossidazione dell'anodo (vedi paragrafo precedente 4.4.1.2).

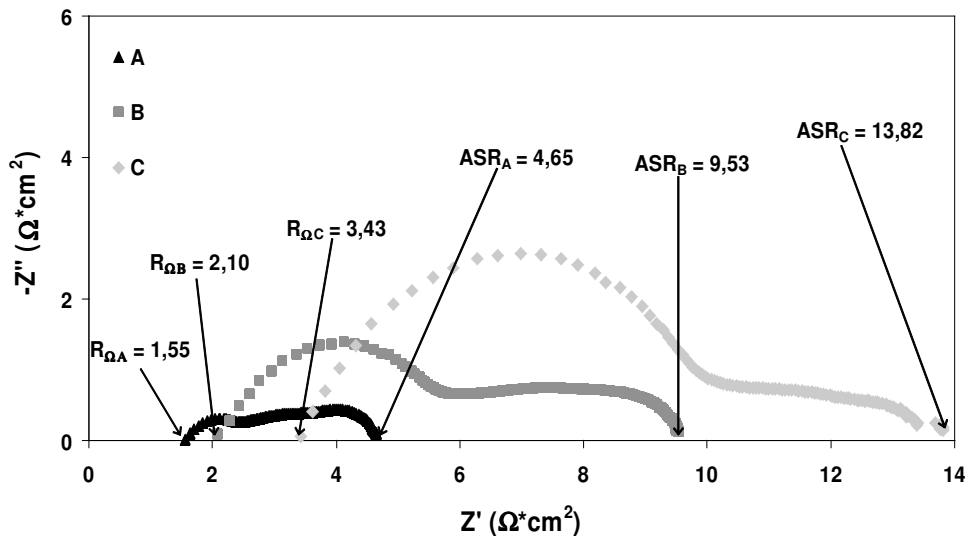


Fig.4.35: spettri EIS delle celle three-layer a 973K in H₂ in OCV : A) cella con CZ-50 in fase t" ; B) cella con CZ-50 in fase simil-piroclorica; C) cella con CZ-50 in fase-κ

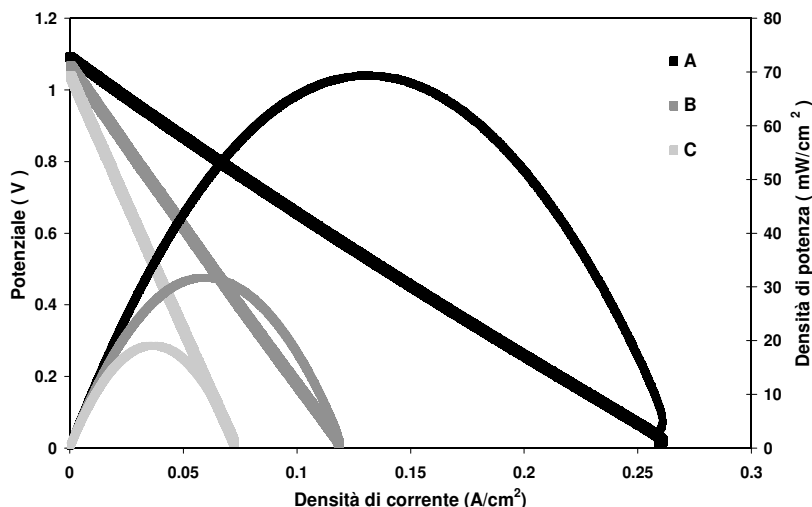


Fig.4.36: Grafico del potenziale in funzione della densità di corrente e delle densità di potenza delle celle three-layer a 973K in H_2 al 3% H_2O : A) cella con CZ-50 in fase t'' ; B) cella con CZ-50 in fase simil-piroclorica; C) cella con CZ-50 in fase- κ .

4.4.2.3 Effetto dei trattamenti in situ su anodi di celle three-layer

Dopo aver valutato l'effetto delle fasi del CZ-50 sulle performance di cella si è voluto investigare la loro stabilità ai trattamenti redox.

Il trattamento redox è stato effettuato sull'anodo delle celle direttamente nell'impianto di test. Gli anodi sono stati quindi ossidati a 973K e nuovamente riportati in H_2 .

Le analisi EIS riportate nelle immagini di Fig.4.37, Fig.4.38 e Fig.4.39 mostrano gli spettri di Nyquist delle tre tipologie di celle prima e dopo trattamento *in situ*. Anche dopo trattamento *in situ* i diagrammi presentano tre componenti: un primo arco ad alte frequenze, $\omega_{max} \sim 10^5$ Hz e due archi sovrapposti a media, $\omega_{max} \sim 10^2$ Hz, e bassa frequenza, $\omega_{max} \sim 10^1$ Hz.

A seguito del trattamento si osserva per tutte le tre tipologie di cella una diminuzione dell' R_p e della resistenza ohmica (R_Ω). In particolare la polarizzazione, R_p , della cella A (Fig.4.37, CZ-50 in fase t''), diminuisce quasi di un ordine di grandezza, con la scomparsa della componente ad alte frequenze.

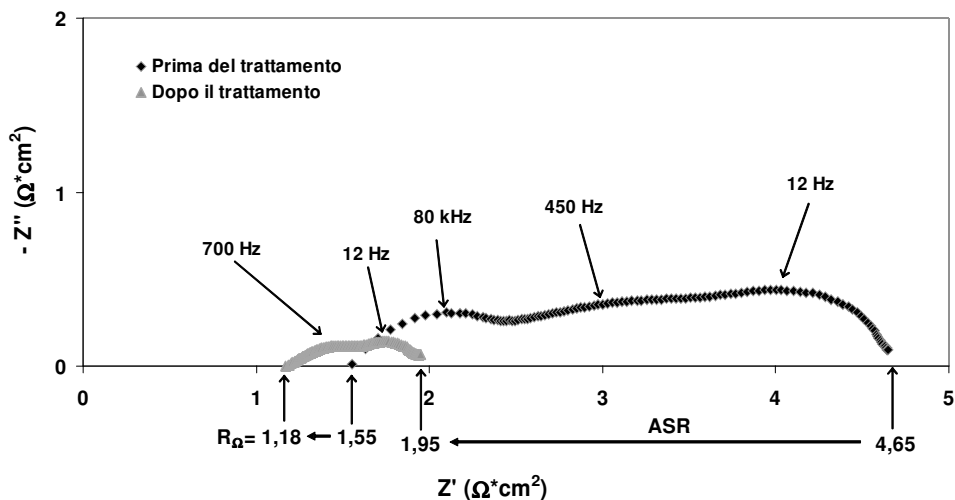


Fig.4.37: Spettro di impedenza della Cella A, cella three-layer con CZ-50 in fase 1", effetto del trattamento in situ prima e dopo il trattamento redox misure effettuate a 973K in H_2 umid.3%

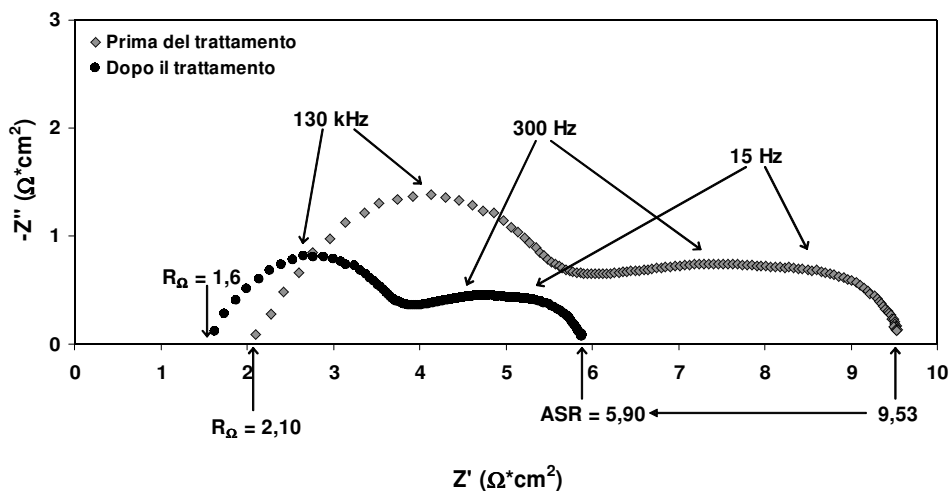


Fig.4.38: Spettro di impedenza della Cella B, cella three-layer con CZ-50 in fase simil-piroclorica, effetto del trattamento in situ. Misure effettuate a 973K in H_2 umid.3%

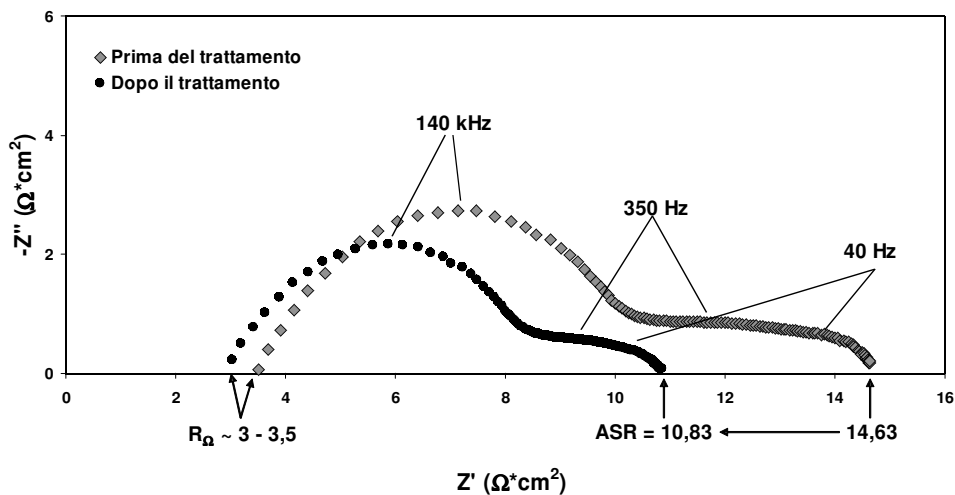


Fig.4.39: Spettro di impedenza della Cella C, cella three-layer con CZ-50 in fase- κ , effetto del trattamento in situ. Misure effettuate a 973K in H_2 umid.3%

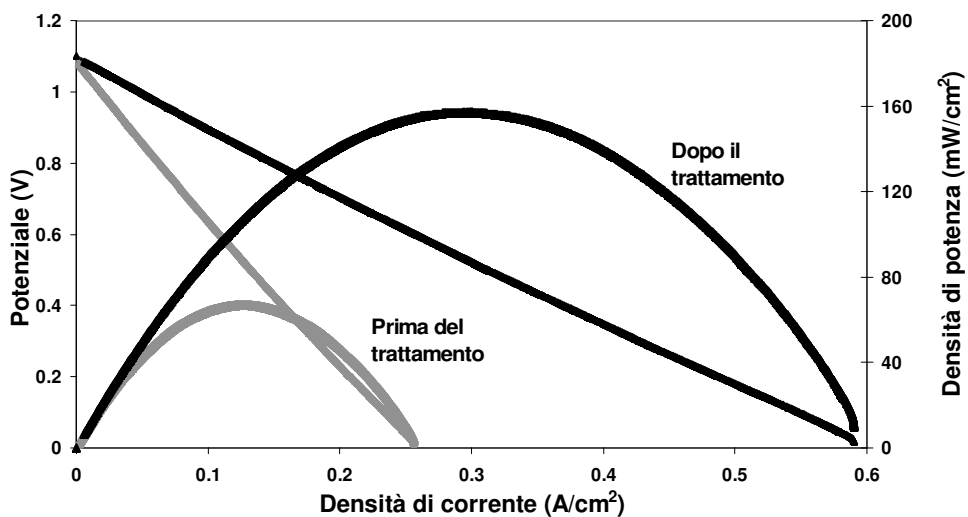


Fig.4.40: Cella A, anodo infiltrato con CZ-50 nella fase t'' , grafico V vs J e densità di potenza, prima e dopo trattamento in situ. Misure effettuate a 973K in H_2 umid.3%

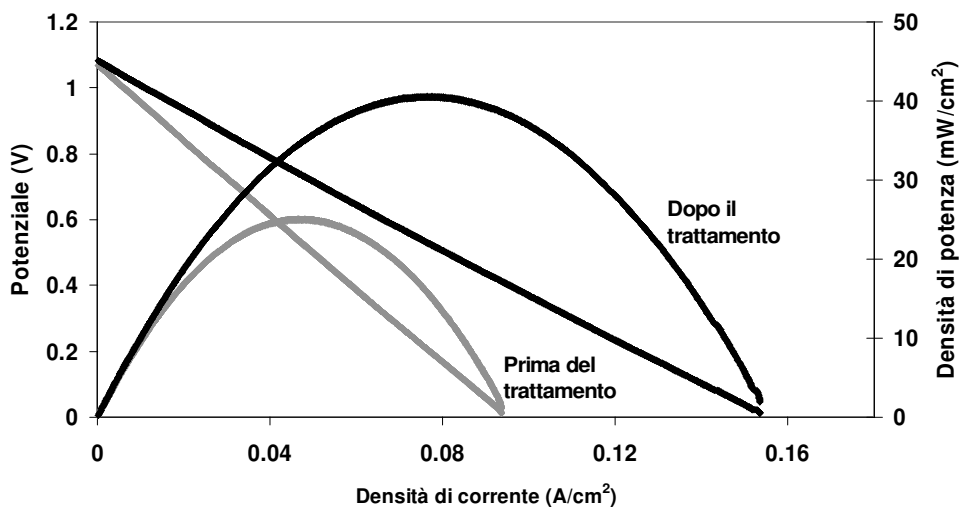


Fig.4.41: Cella B, anodo infiltrato con CZ-50 nella fase simil-piroclorica, grafico V vs J e densità di potenza, prima e dopo trattamento in situ. Misure effettuate a 973K in H₂ umid.3%

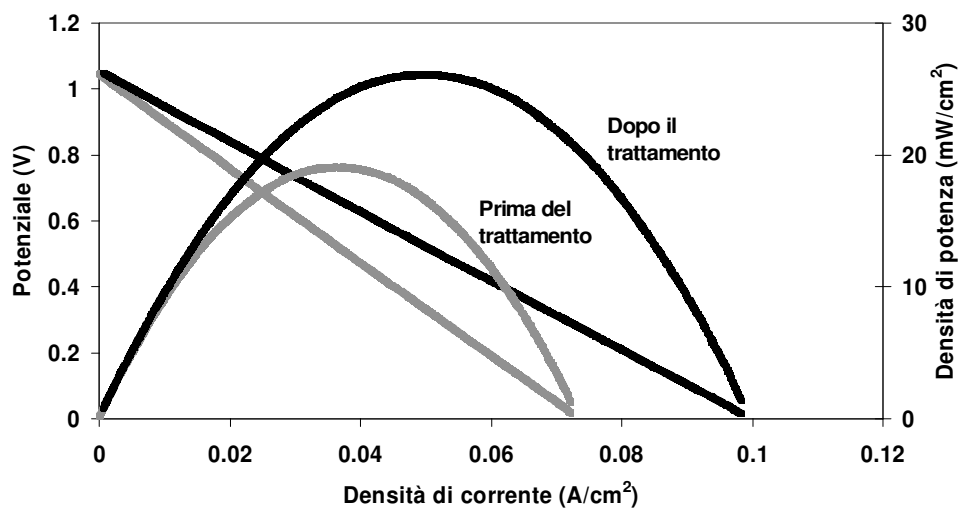


Fig.4.42: Cella C, anodo infiltrato con CZ-50 nella fase- κ , grafico V vs J e densità di potenza, prima e dopo trattamento in situ. Misure effettuate a 973K in H₂ umid.3%

E' possibile tracciare un andamento dell'influenza del trattamento in situ:

cella A > Cella B > Cella C

confermato anche dalle curve di polarizzazione di potenza delle rispettive celle (Fig.4.40, 4.41, 4.42).

Assumendo valida la prima ipotesi (vedi pag.140), a seguito del trattamento in situ si dovrebbe constatare un maggiore miglioramento per la cella A, minore per la cella B e addirittura nullo * per la cella C, avendo queste ultime il CZ-50 già in fase simil-piroclorica e piroclorica, quindi secondo l'ipotesi con proprietà elettriche e redox migliori. Invece per tutte le celle, anche se variabile in funzione della struttura, si osserva un miglioramento delle performances. Questo risultato è un'ulteriore conferma di come le trasformazioni strutturali non siano alla base del miglioramento osservato a seguito del trattamento redox in situ.

4.4.2.4 Sintesi dei risultati relativi alle celle three-layer

L'introduzione di CZ-50 in fasi differenti all'interno della matrice anodica si proponeva di chiarire l'incremento di performance osservato a seguito di un trattamento redox *in situ* dell'anodo. Si presupponeva che la causa di tale incremento fosse la formazione di fasi con maggiori proprietà elettriche e redox rispetto alla fase t', come ad esempio la t-meta e la fase-κ. Si è supposto che la maggiore conducibilità totale e maggiore riducibilità di tali fasi rispetto al CZ-50 tetragonale favorissero l'attività catalitica dell'anodo e quindi riducessero la polarizzazione anodica. I risultati presentati in questo studio confutano tali ipotesi portando alle seguenti conclusioni:

1. Le fasi con maggiore grado di ordine dei cationi quali la simil-piroclorica e la fase-κ influiscono negativamente o non hanno molta influenza sulle performance dell'anodo. Due sono le possibili cause :
D) l'eccessiva riducibilità di tali materiali fa sì che essi presentino un'alta concentrazione di vacanze di ossigeno tale da causare l'associazione dei difetti e quindi ridurre la capacità del materiale di scambiare ioni ossigeno all'interfaccia [8,35,36,37].

II) Un'ulteriore variabile da considerare è lo stress meccanico subito dalle celle durante i trattamenti effettuati per ottenere nel CZ-50 infiltrato le fasi desiderate. Tale stress potrebbe aver inficiato la qualità dell'interfaccia anodo-elettrolita provocando parziali distacchi dell'elettrodo. Le celle con il CZ-50 nelle fasi pirocloriche hanno mostrato infatti, a termine dei test, un notevole infragilimento.

2. Il trattamento ossidoriduttivo effettuato in situ, sulle tre tipologie di celle ha determinato un incremento di performance indipendentemente dalla tipologia di cella, nonostante ci si aspettasse che gli anodi con le fasi pirocloriche del CZ-50 non fossero sensibili al trattamento.

In conclusione, l'effetto dell'incremento della densità di corrente e diminuzione della polarizzazione di cella che si osserva quando un anodo viene trattato in situ, non risulta essere conseguenza delle modificazioni strutturali a cui potrebbe essere soggetto il CZ-50.

Pertanto l'incremento delle performances dopo trattamento in situ è da ricercarsi in un altro fenomeno. Considerando le ipotesi del Cap.4.4.1.2 l'efficacia del trattamento può essere dovuta a trasformazioni composizionali e/o morfologiche della matrice anodica oppure al formarsi di nuove interazioni chimiche fra i vari componenti anodici. Nei successivi paragrafi verranno considerate le restanti ipotesi.

4.4.3 Omogeneità delle polveri di CZ-50 dopo trattamento in situ

La promozione della riducibilità a più basse temperature osservata nei CZ in seguito a cicli redox è attribuito da alcuni autori [2] alla formazione di nanodomini a maggiore contenuto di Ce. Il miglioramento delle performance di cella osservato dopo trattamento in situ degli anodi potrebbe essere attribuito ad un miglioramento delle proprietà redox dovuto alla formazione di tali nanodomini. E' ipotizzabile che il CZ-50 essendo instabile rispetto ai trattamenti di calcinazione ad alta temperatura (vedi paragrafo 4.2) formi facilmente nanodisomogeneità anche in condizioni redox. Per tale ragione si è studiata la stabilità delle polveri di CZ-50 con tecniche di diffrazione a raggi X prima e dopo averle sottoposte ad un trattamento di ossidoriduzione uguale al procedimento in situ usato per gli anodi delle celle.

Gli spettri XRD delle polveri di CZ-50 trattate (Fig.4.43) non hanno mostrato differenze con i campioni calcinati alla stessa temperatura, si può concludere perciò che il trattamento redox adottato per l'invecchiamento degli elettrodi non determina la formazione di disomogeneità composizionali. La seconda ipotesi può essere quindi esclusa.

Nel prossimo paragrafo come passo successivo alla caratterizzazione del fenomeno redox verrà analizzata la morfologia dell'elettrodo e i suoi cambiamenti a seguito del trattamento.

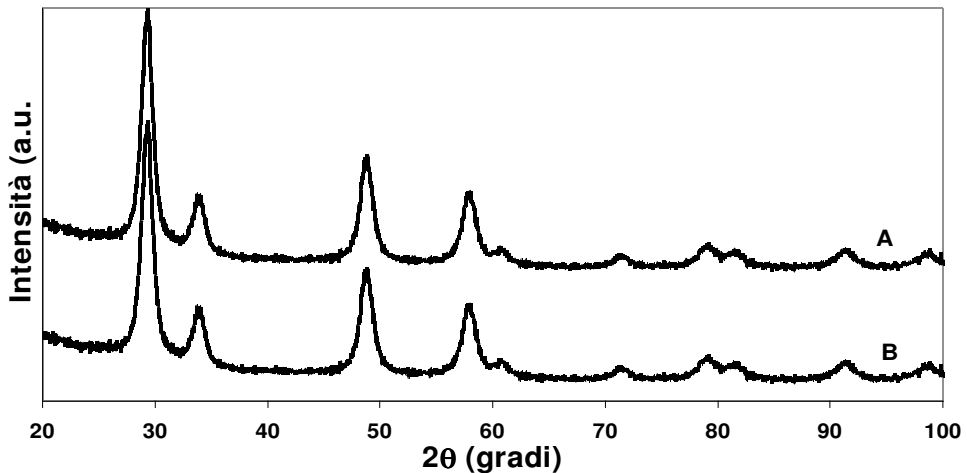


Fig.4.43: Spettri di diffrazione dei raggi X delle polveri di CZ-50 rispettivamente: A) prima del ciclo redox a 1973K e B) dopo il ciclo redox a 973K.

4.4.4 Analisi morfologica delle matrici anodiche trattate

4.4.4.1 Effetto del trattamento sul CZ-50 infiltrato

Le micrografie SEM sotto riportate (Fig.4.44 e 4.45) rappresentano le sezioni degli elettrodi di due celle infiltrate con il 20% CZ-50 in prossimità dell'elettrolita. Il primo campione, Fig.4.44, è stato ridotto a 973K testato e raffreddato in H₂. Il secondo, Fig.4.45, dopo riduzione a 973K e test, è stato sottoposto al trattamento di ossidazione e nuovamente ridotto.

In questo caso, come si può notare in Fig.4.44, si osservano la presenza di formazioni che ricoprono la matrice di YSZ conferendole maggiore eterogeneità di superficie. Nella cella di Fig.4.45 si può osservare un cambiamento della morfologia del CZ-50 che appare disperso sulla superficie in forma di un film compatto. Dalle micrografie è quindi possibile osservare che il CZ in seguito a cicli redox si muove ridispendendosi uniformemente sul substrato di YSZ. Ciò concorda con quanto riportato in letteratura per il CeO₂. La mobilità di quest'ultimo dipende dalla temperatura e dalla atmosfera a cui è esposto, inoltre il supporto di YSZ gioca un ruolo rilevante nell'influenzare la sua riorganizzazione epitassiale [38].

A seguito dei trattamenti non si notano distaccamenti del materiale dal supporto o crepe tali da infragilire l'adesione del materiale al supporto.

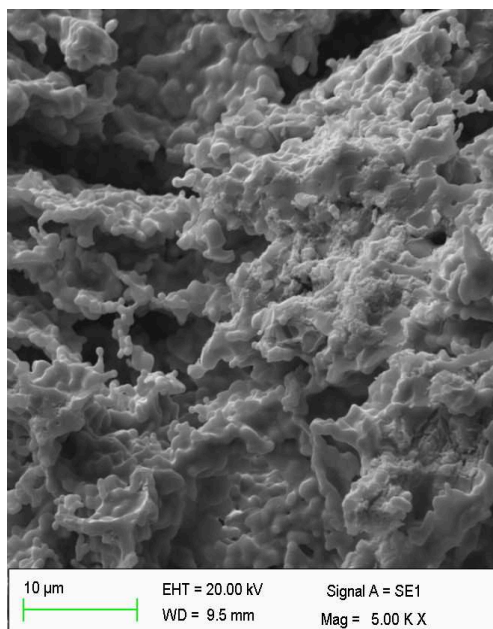


Fig.4.44: Micrografia SEM di una cella simmetrica infiltrata con CZ-50 al 20% in peso dopo test in condizioni operative (973K in H₂ umid. al 3% H₂O).

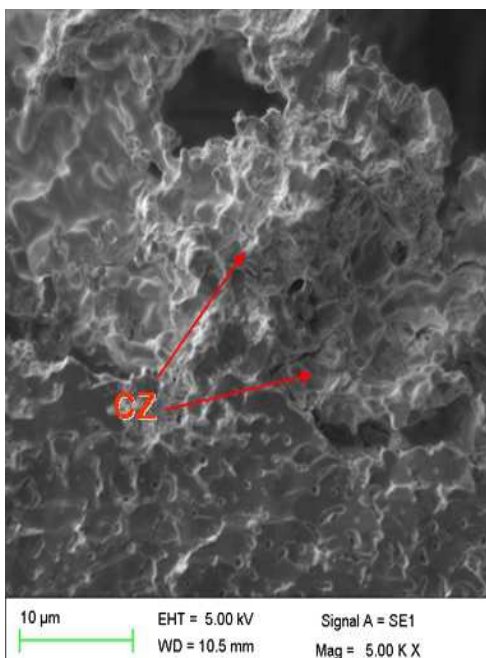


Fig.4.45: Sezione elettroda una cella simmetrica infiltrata con CZ-50 al 20% in peso dopo test in condizioni operative (973K in H₂ umid. al 3% H₂O) e successivo trattamento di ossidazione e riduzione.

4.4.4.2 Effetto del trattamento sulla dispersione del Cu

Le micrografie SEM di Fig.4.46 e 4.47 sono state eseguite sulle sezioni degli anodi porosi di due celle simmetriche infiltrate con Cu al 40% in peso, la cella di Fig.4.36 è stata portata a 973K testata e raffreddata in H₂, mentre la cella di Fig.4.47 dopo riduzione a 973K e test di cella è stata sottoposta al trattamento di ossidazione e riduzione. La mappatura del Cu in rosso evidenzia come il trattamento redox modifichi la distribuzione del metallo specialmente sulla superficie: la riduzione dell'elettrodo provoca la segregazione del rame sulla superficie.

Dopo trattamento redox (Fig.4.47) la concentrazione del Cu in superficie risulta minore a vantaggio di una dispersione più omogenea di questo elemento nella matrice anodica e all'interfaccia.



Fig.4.46: Micrografia SEM di una cella dopo test in condizioni operative (973K in H_2 umid. al 3% H_2O)

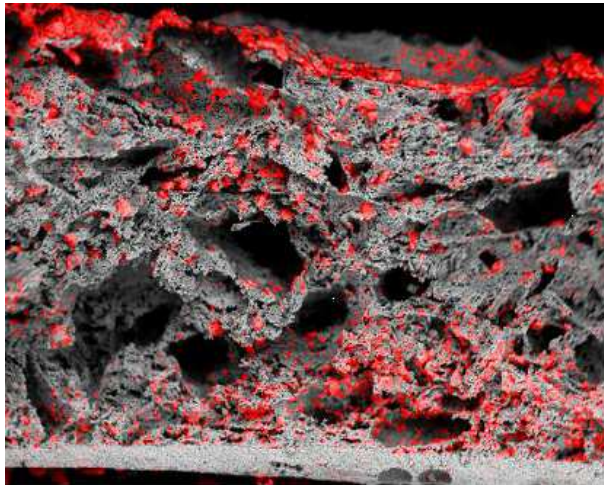


Fig.4.47: micrografia SEM di una cella infiltrata con Cu al 40% dopo test in condizioni operative (973K in H_2 umid. al 3% H_2O) e successivo trattamento di ossidazione e riduzione

4.4.4.3 Sintesi dei risultati relativi alle analisi morfologiche: effetto del trattamento

In relazione ai risultati delle analisi SEM effettuate sugli elettrodi infiltrati con CZ-50 o Cu si può osservare come i trattamenti hanno come principale conseguenza una redistribuzione dei componenti anodici, CZ-50 e Cu. La conseguenza principale di tale redistribuzione è una variazione delle dimensioni delle zone di contatto fra tali materiali e l'elettrolita e della natura delle stesse. Ciò influisce sulla natura e sull'estensione della TPB.

Il miglioramento osservato nelle celle dopo trattamento è perciò strettamente legato a tali modificazioni morfologiche, piuttosto che a eventuali trasformazioni strutturali subite dal CZ-50.

4.5 Celle a base di CZ: performance e caratteristiche

Si è dimostrato chiaramente che la presenza di una struttura più ordinata del CZ-50 non implementa le caratteristiche dell'anodo. Inoltre l'effetto del trattamento è da imputarsi ad altri fenomeni dell'elettrodo quali il riarrangiamento morfologico dei suoi componenti.

Per una migliore comprensione delle proprietà delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 come componenti di anodi SOFC rimangono ancora da valutare i seguenti punti:

1. Chiarire se l'effetto di promozione delle performance dovuto al trattamento redox avvenga per ogni composizione del CZ o sia una peculiarità del CZ-50.
2. Comprendere quale composizione sia la più attiva come componente dell'anodo di una SOFC.
3. Comprendere se l'effetto del trattamento sia esclusivamente un riarrangiamento fisico-morfologico dei materiali o comporti la formazione di interazioni chimiche fra i materiali.

In questa sezione verrà presentato un confronto delle attività delle tre composizioni infiltrate all'anodo. Sarà inoltre trattato l'effetto della composizione sulla promozione a seguito del trattamento e la resistenza degli anodi. Per i test sugli elettrodi infiltrati sono state utilizzate sia celle simmetriche che "button-cells".

4.5.1 Studio del CZ in celle simmetriche

4.5.1.1 Effetto della composizione del CZ

In Fig.4.48 sono riportate i diagrammi di Nyquist di celle simmetriche infiltrate con composizioni di CZ a basso (CZ-20), medio (CZ-50) ed alto (CZ-80) contenuto di Ce, confrontate con quello del CeO₂ puro. In tale figura è stato sottratto il contributo della resistenza ohmica (R_{Ω}), allo scopo di confrontare esclusivamente la resistenza di polarizzazione (R_p) di ciascuna composizione. Per tutte le composizioni le curve di Nyquist mostrano la presenza di due archi sovrapposti, il primo arco ad alte frequenze in genere $\omega_{max} \sim 10^5$ Hz, il secondo arco invece cade a basse frequenze $\omega_{max} \sim 10^2$ Hz.

In generale si può osservare che le composizioni povere di Ce (CZ-20 e CZ-50) mostrano una polarizzazione più alta (R_p) di quelle ricche in Ce (CZ-80 e CeO₂). Il CZ-80 si mostra il materiale con la minore polarizzazione rispetto le altre composizioni anche se possiede R_p molto simile a quello dell'elettrodo al CeO₂.

La Tab. 4.5 riassume i valori di R_p , mediati su tre celle. I dati sono stati confrontati con quelli relativi agli elettrodi infiltrati con CeO₂ preparato da nitrati (*ex nitrati*) secondo metodica proposta in letteratura [42] e da citrati (*ex citrati*) secondo procedura sviluppata in questa tesi per l'infiltrazione dei CZ.

Dal confronto dei risultati relativi al Cerio puro *ex nitrati* ed *ex citrati* si evince che l'approccio di preparazione dell'anodo adottato in questo studio migliora le caratteristiche dell'elettrodo rispetto ad una sintesi più tradizionale. Ciò suggerisce che vi è la possibilità di implementare elettrodi a base di Ce tramite l'ottimizzazione delle metodiche di impregnazione.

In base ai risultati di Fig.4.48 e Tab.4.5 si può definire un andamento della polarizzazione in funzione della composizione:

$$CZ-20 \geq CZ-50 > CeO_2 \geq CZ-80$$

Si può concludere quindi che il valore della polarizzazione dell'elettrodo diminuisce all'aumentare della concentrazione di Ce nella soluzione solida.

La tabella 4.6 riassume tutti i parametri relativi ai test EIS delle celle

simmetriche investigate. La prima e seconda colonna riportano la resistenza ohmica dell'elettrolita, R_{Ω} , rispettivamente calcolata e misurata. Inoltre, nella colonna 3 le resistenze di polarizzazione, R_p , degli anodi Cu-CZ-YSZ/ vengono confrontate con quella degli elettrodi impregnati con solo Cu. Per questi ultimi (elettrodi Cu-YSZ) i valori di R_p sono circa di un ordine di grandezza superiore rispetto agli elettrodi a base di CZ, il dato conferma quindi le proprietà catalitiche del CZ.

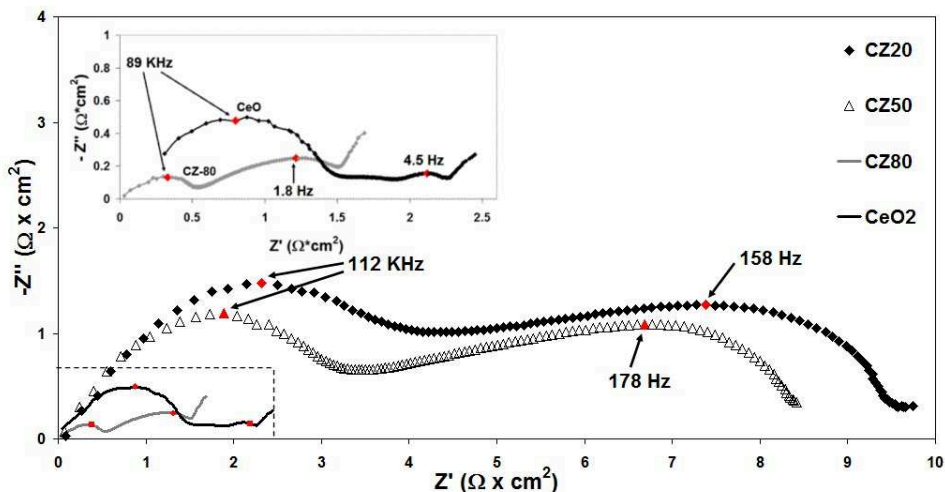


Fig.4.48: ASR di polarizzazione di celle simmetriche con elettrodi rispettivamente in CZ20, CZ-50, CZ-80 e CeO_2 : misure effettuate a 973K in H_2 al 3% H_2O 50cc/min, performance iniziali.

Tab. 4.5 : R_p in funzione della composizione ($\Omega \cdot cm^2$) in H_2 a 973K

	CZ-20	CZ-50	CZ-80	CeO_2 Citr.*	CeO_2 Nitr.*
Media	9 ± 1	7 ± 1	$1,2 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,5$

* Anodo preparato seguendo le metodiche proposte da R.J.Gorte et al [42]

Tab. 4.6: parametri delle celle simmetriche analizzate in H₂ a 973K

Celle simmetriche	R _Ω calcolato* (Ω)	R _Ω misurato (Ω)	R _p iniziale (Ω*cm ²)
10%CZ80 + 30%Cu	1.5 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.2 ± 0.5
10%CZ50 + 30%Cu	1.3 ± 0.2	2.1 ± 0.2	6.8 ± 1
10%CZ20 + 30%Cu	1.4 ± 0.2	2.5 ± 0.2	8.7 ± 1
10%CeO ₂ + 30%Cu	1.4 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.6 ± 0.5
40%Cu	1.3 ± 0.2	3.1 ± 0.2	29.1 ± 1

* dati calcolati, considerando per approssimazione $R_{el} = R_{\Omega}$, in base alla conducibilità del YSZ ed allo spessore dell'elettrolita misurato per mezzo di un microscopio ottico,

4.5.1.2 Effetto dell'invecchiamento della cella

Le celle simmetriche hanno mostrato una diminuzione di performance nel tempo. Le Fig.4.49-4.52 mostrano i diagrammi di Nyquist delle celle simmetriche testate a 973K, prima ed in seguito ad trattamento termico di 2 ore a 1023K e in seguito un invecchiamento di 12 ore in ambiente riducente (overnight). Per tutte le composizioni studiate si osserva un progressivo aumento della polarizzazione dopo il trattamento termico a 1023K che cresce con il tempo (vedi curva overnight). Per le celle con CZ-50 e CZ-80 e CeO₂ dopo essere state a 1023K l'invecchiamento di 12 ore risulta meno pronunciato come se la cella avesse raggiunto una situazione di equilibrio dopo il passaggio a 1023K mentre la composizione più povera in cerio è meno stabile, in tabella 4.7 sono riportati i valori medi relativi alla variazione percentuale della resistenza di polarizzazione a seguito dell'invecchiamento.

Il diagramma di Nyquist della cella con elettrodi in Cu-YSZ (Fig.4.53), mostra un progressivo aumento della polarizzazione di cella con il tempo che rallenta convergendo verso un valore stazionario (vedi curva IV).

In quest'ultimo diagramma l'aumento della polarizzazione coinvolge principalmente la componente a basse frequenze mentre le curve di Nyquist relative agli elettrodi contenenti Ce mostrano una variazione che coinvolge sia le componenti ad alta che a bassa frequenza.

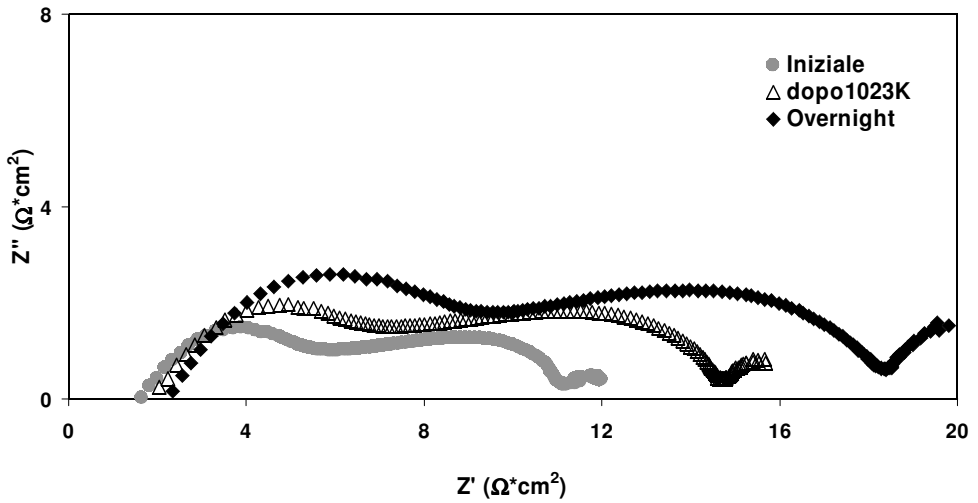


Fig.4.49: Analisi EIS di una cella simmetrica Cu-CZ20-YSZ/YSZ/YSZ-CZ20-Cu a $T=973K$ e in 50cc/min di H_2 al 3% di H_2O , dopo due ore dal raggiungimento delle condizioni iniziali di test a 973K (iniziale), dopo essere stata sottoposta 2h a 1023K, e 12h dopo che la cella è stata riportata nuovamente alle condizioni di test iniziali a 973K (overnight).

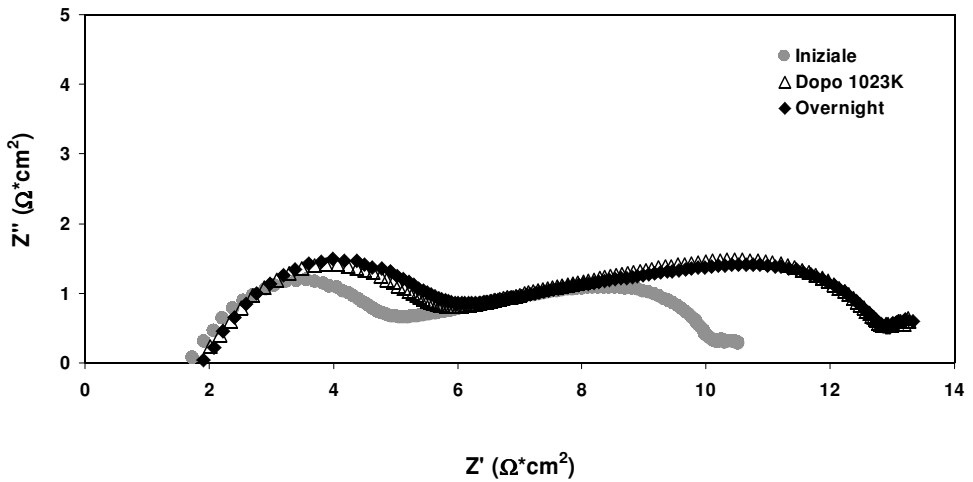


Fig.4.50: Analisi EIS di una cella simmetrica Cu-CZ50-YSZ/YSZ/YSZ-CZ50-Cu a $T=973K$ e in 50cc/min di H_2 al 3% di H_2O , dopo due ore dal raggiungimento delle condizioni iniziali di test a 973K (iniziale), dopo essere stata sottoposta 2h a 1023K(dopo $750^{\circ}C$), e 12h dopo che la cella è stata riportata nuovamente alle condizioni di test iniziali a 973K (overnight).

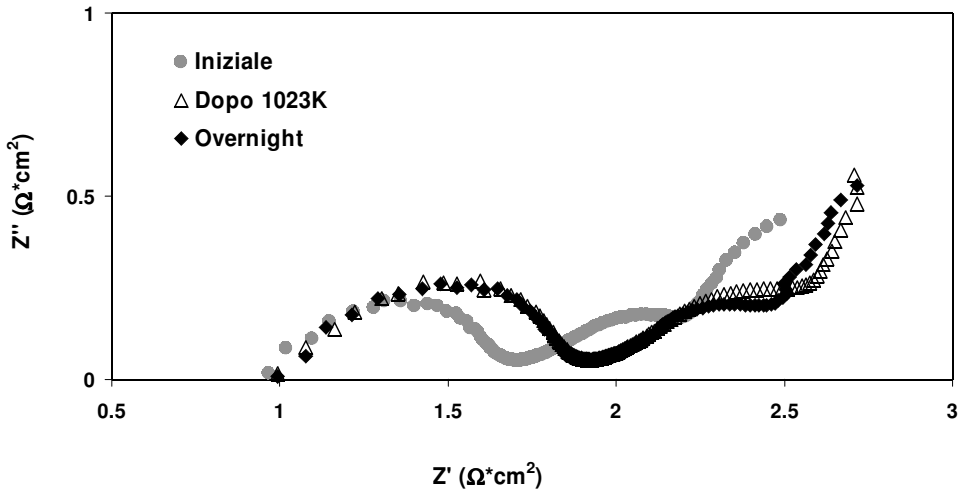


Fig.4.51: Analisi EIS di una cella simmetrica Cu-CZ80-YSZ/YSZ/YSZ-CZ80-Cu a $T=973K$ e in 50cc/min di H_2 al 3% di H_2O dopo due ore dal raggiungimento delle condizioni iniziali di test a 973K (iniziale), dopo essere stata sottoposta 2h a 1023K, e 12h dopo che la cella è stata riportata nuovamente alle condizioni di test iniziali a 973K (overnight).

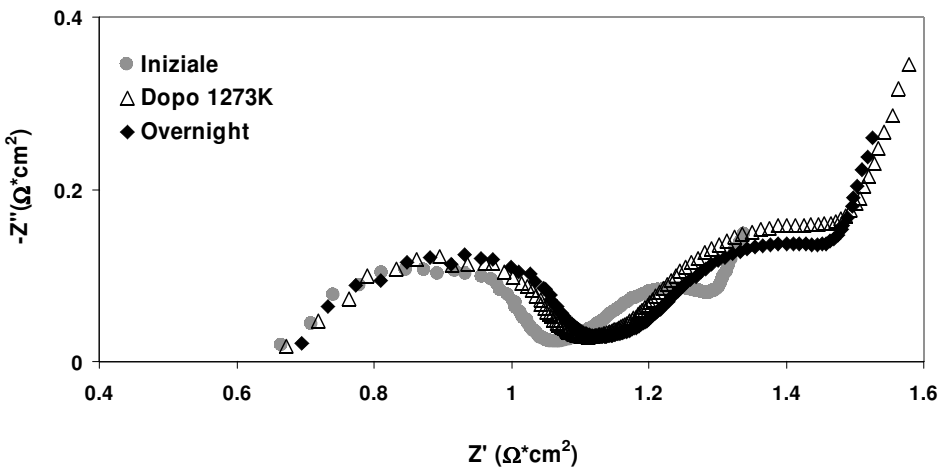


Fig.4.52: Analisi EIS di una cella simmetrica Cu-CeO₂-YSZ/YSZ/YSZ-CeO₂-Cu alla T di 973K e in 50cc/min di H_2 al 3% di H_2O dopo due ore dal raggiungimento delle condizioni iniziali di test a 973K (iniziale), dopo essere stata sottoposta 2h a 1023K, e 12h dopo che la cella è stata riportata nuovamente alle condizioni di test iniziali a 973K (overnight).

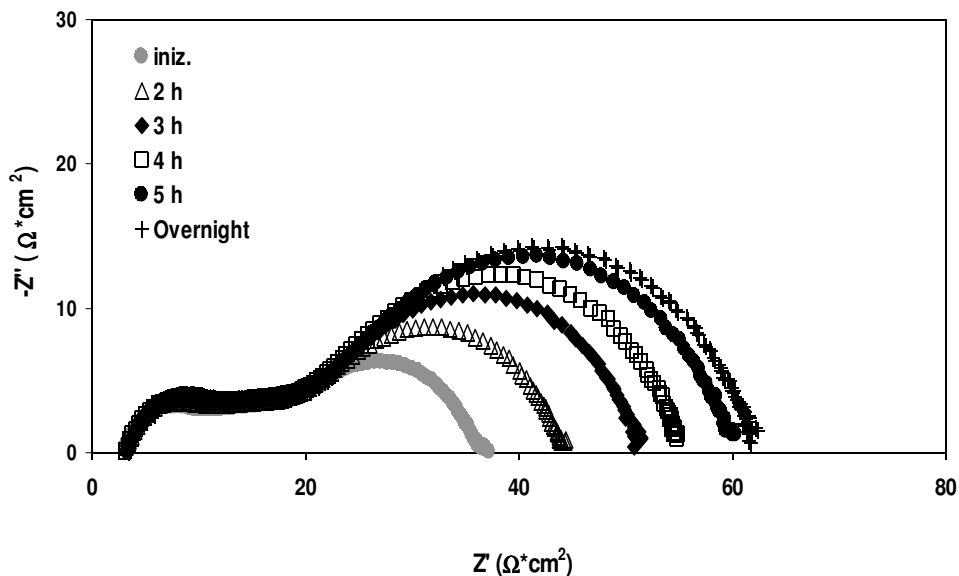


Fig.4.53: Analisi EIS di una cella simmetrica Cu-YSZ/YSZ/YSZ-Cu a $T=973K$ e in 50cc/min di H_2 al 3% di H_2O , dopo due ore dal raggiungimento delle condizioni iniziali di test a 973K (iniziale), ed a distanza di 2, 3, 4, 5 ore dalla misura iniziale e dopo 12 ore dall'ultima misura (overnight).

Tab.4.7: variazione % di R_p dovuta all'invecchiamento in funzione della composizione dell'anodo

Cu	CZ-20	CZ-50	CZ-80	CeO ₂
70%	68%	25%	17%	17%

4.5.1.3 Effetto del trattamento su celle simmetriche

Le immagini da Fig. 4.54 a 4.63 mostrano i diagrammi di Nyquist e la corrispondente variazione di Z' in funzione del logaritmo della frequenza per le diverse composizioni studiate (vedi tecniche sperimentali pag 82 eq.3.15). Ogni diagramma di Nyquist è costituito da più contributi spesso difficilmente distinguibili i quali rappresentano ciascuno un determinato fenomeno elettrochimico corrispondente a un intervallo di frequenze. Lo studio della derivata di Z' consente di distinguere i fenomeni elettrochimici in funzione della frequenza e quindi di enfatizzare come l'effetto del trattamento redox influisce sull'attività elettrocatalitica di una determinata composizione [43,44].

Tutte le celle in condizioni riducenti tendono a mostrare un aumento graduale del R_p nel tempo (Fig. 4.54, 4.56 e 4.58). Inoltre dopo trattamento si osserva un recupero della polarizzazione a valori prossimi o inferiori a quelli iniziali.

Le variazioni delle curve di Nyquist in seguito a trattamento redox dipendono dalla composizione dell'elettrodo e, di conseguenza, anche i grafici dZ' vs $\log v$. E' utile perciò considerare il comportamento di ogni composizione separatamente.

Elettrodo Cu-CZ20-YSZ: si osserva la riduzione della polarizzazione dell'elettrodo del 34% rispetto alla R_p della cella invecchiata e del 9% rispetto al valore iniziale (Fig.4.54).

Osservando il grafico dZ' vs $\log v$ (Fig.4.55) si può concludere che l'invecchiamento della cella interessa fenomeni che cadono in un intervallo di frequenze fra 10^2 e 10^4 Hz. Il trattamento redox influisce su tutto il range di frequenze, ma ha maggiore effetto su fenomeni che cadono in un intervallo di frequenze fra 10^1 e 10^4 Hz.

Elettrodo in Cu-CZ50-YSZ: a seguito del trattamento si osserva in Fig.4.56 una diminuzione dell' R_p superiore al 35% rispetto alla polarizzazione iniziale e superiore al 50% rispetto alla polarizzazione della cella invecchiata. In questo caso si nota anche la variazione della resistenza ohmica in seguito al trattamento redox. Il grafico di Fig.4.57 mostra che l'effetto dell'invecchiamento comporta una variazione nell'arco di tutte le frequenze. A differenza di ciò che avviene all'elettrodo a base di CZ-20, il

trattamento redox agisce uniformemente su tutto il range di frequenze, da 1 Hz fino ad 10^6 Hz.

Elettrodo in Cu-CZ80-YSZ: tale composizione mostra un invecchiamento inferiore rispetto alle altre due composizioni (Fig.4.58).

Dopo trattamento redox la curva di Nyquist mostra una minima diminuzione della polarizzazione difficilmente quantificabile. Di fatto le curve di Fig.4.59 non mostrano alcuna variazione evidente in tutto il range di frequenze.

Elettrodo in Cu-CeO₂-YSZ: tale elettrodo mostra un comportamento simile a quello infiltrato con CZ-80 (Fig 4.60-61). Ciò suggerisce che le composizioni più ricche in cerio sono più stabili e meno influenzate dal trattamento redox.

Elettrodo in Cu-YSZ: l'elettrodo infiltrato con solo Cu presenta un aumento della polarizzazione di cella del 70% dopo 12 ore (Fig.4.62). Il trattamento redox ha l'effetto di ridurre il valore dell' R_p del 30% rispetto a quello relativo alla cella invecchiata, tuttavia non si riescono a recuperare i valori di polarizzazione iniziali. La Fig.4.63 mostra che i cambiamenti interessano fenomeni relativi ad un intervallo di frequenze fra 10 e 100Hz.

I valori medi relativi a più campioni di celle simmetriche sono riassunti in Tab.4.8. Dall'analisi della tabella e dai risultati discussi nelle pagine precedenti si possono riassumere le osservazioni discusse precedentemente nei seguenti punti:

- 1) La polarizzazione diminuisce al crescere della percentuale di CeO₂ nella soluzione solida.
- 2) Si osserva un incremento della resistenza ohmica dell'anodo al diminuire della percentuale di CeO₂ nella soluzione solida.
- 3) Composizioni più ricche in CeO₂ conferiscono agli anodi Cu-CZ-YSZ maggiore durabilità e stabilità termica.
- 4) Tutte le celle con qualsiasi composizione migliorano o recuperano la loro attività in seguito al trattamento redox. Tuttavia, le composizioni più povere in CeO₂ sono maggiormente sensibili.

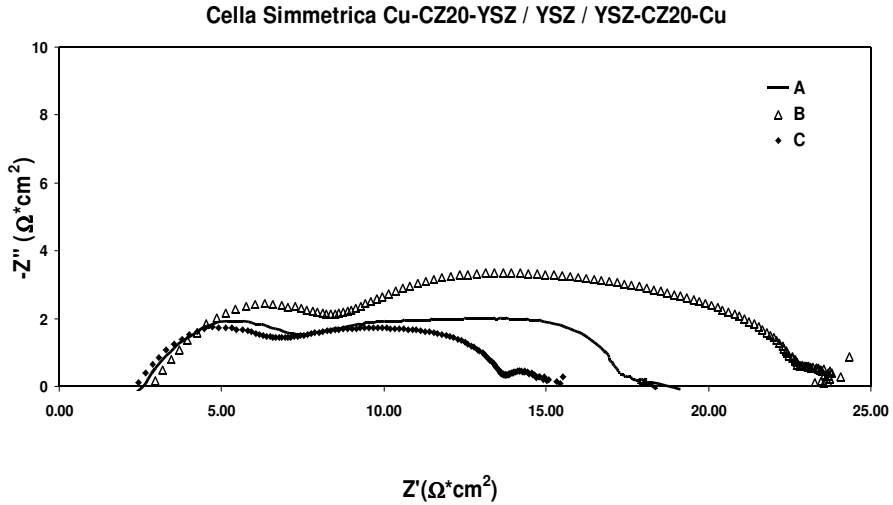


Fig. 4.54: Diagramma di Nyquist di una cella simmetrica a base di CZ-20 testata a 973K in flusso di H_2 al 3% di H_2O a 50cc/min. Le curve rappresentano rispettivamente (A) la polarizzazione ad inizio test, (B) la polarizzazione dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) dopo il trattamento redox

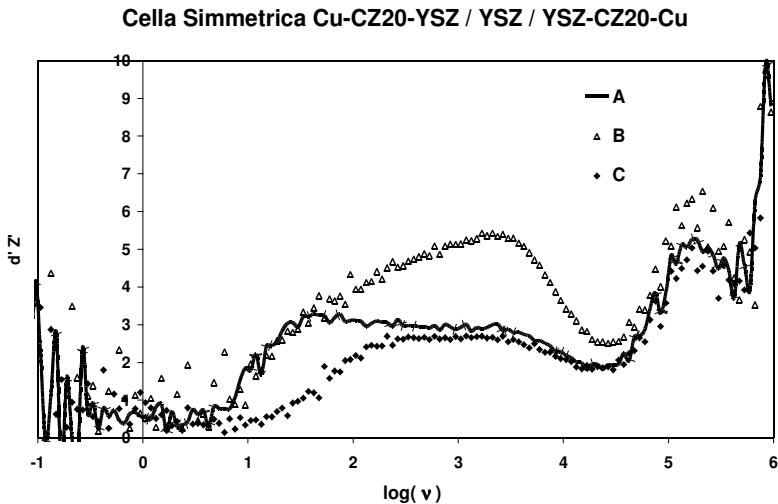


Fig. 4.55: Grafico della derivata di Z' rispetto al logaritmo della frequenza relativo alla cella simmetrica a base di CZ-20 (A) curva ad inizio test, (B) curva dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) curva dopo il trattamento redox

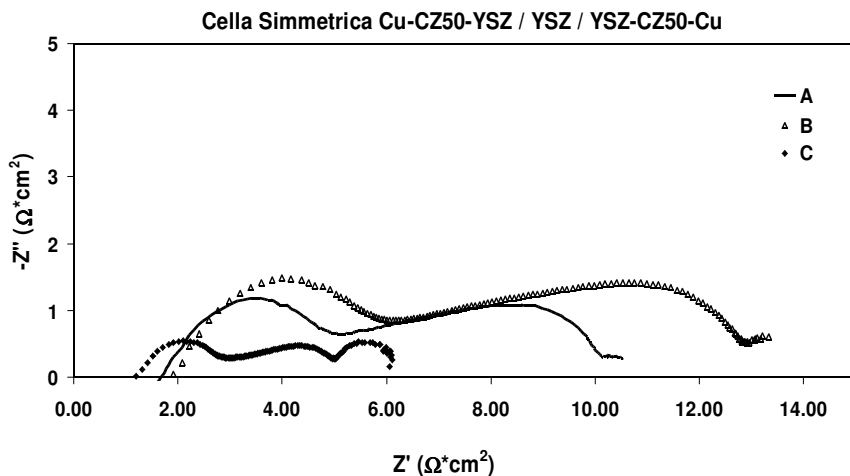


Fig. 4.56: Diagramma di Nyquist di una cella simmetrica a base di CZ-50 testata a 973K in flusso di H_2 al 3% di H_2O a 50cc/min. Le curve rappresentano rispettivamente (A) la polarizzazione ad inizio test, (B) la polarizzazione dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) dopo il trattamento redox

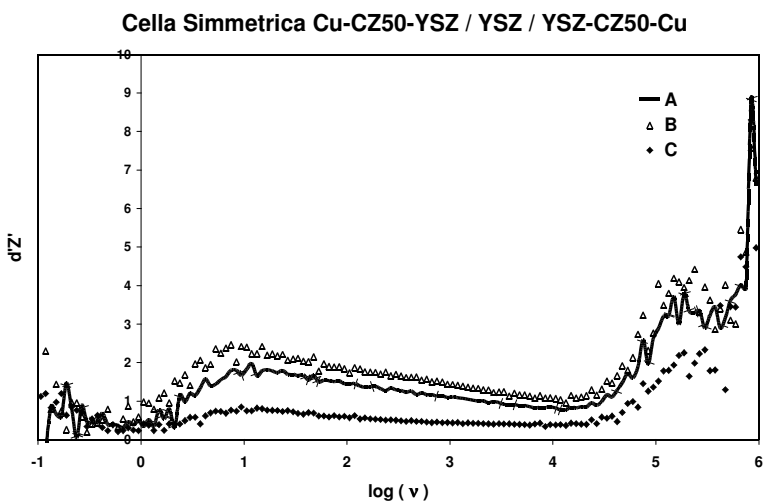


Fig. 4.57: Grafico della derivata di Z' rispetto al logaritmo della frequenza relativa alla cella simmetrica a base di CZ-50 (A) curva ad inizio test, (B) curva dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) curva dopo il trattamento redox

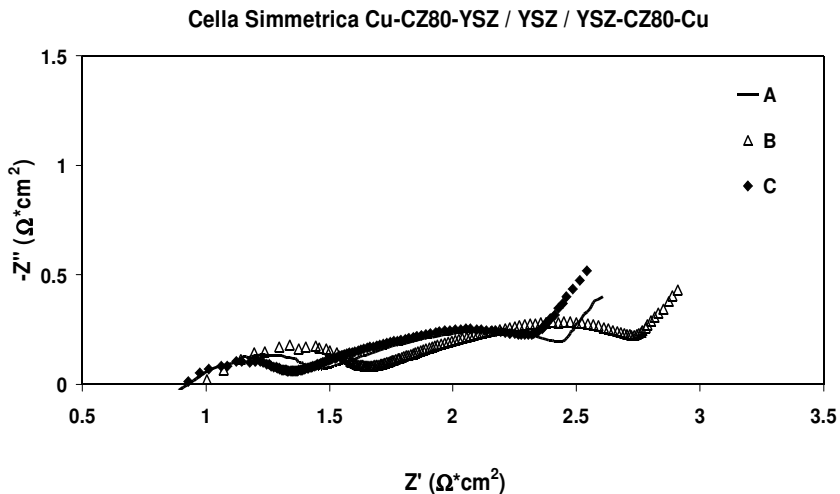


Fig. 4.58: Diagramma di Nyquist di una cella simmetrica a base di CZ-80 testata a 973K in flusso di H_2 al 3% di H_2O a 50cc/min. Le curve rappresentano rispettivamente (A) la polarizzazione ad inizio test, (B) la polarizzazione dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) dopo il trattamento

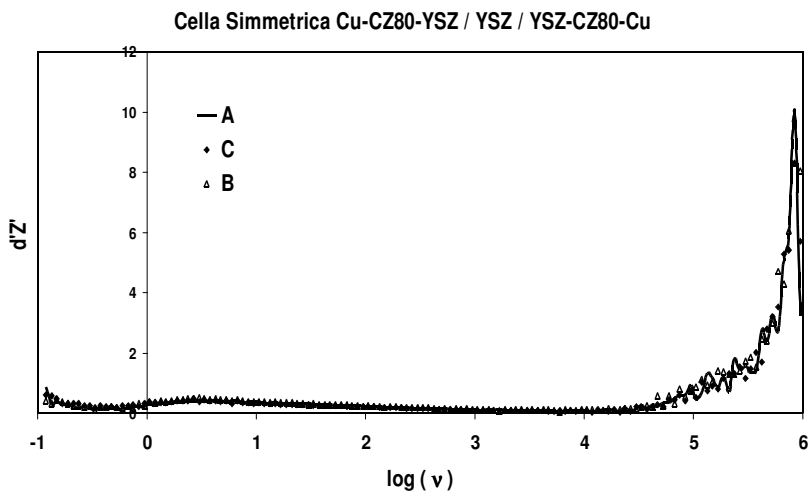


Fig. 4.59: Grafico della derivata di Z' rispetto al logaritmo della frequenza relativa alla cella simmetrica a base di CZ-80 (A) curva ad inizio test, (B) curva dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) curva dopo il trattamento

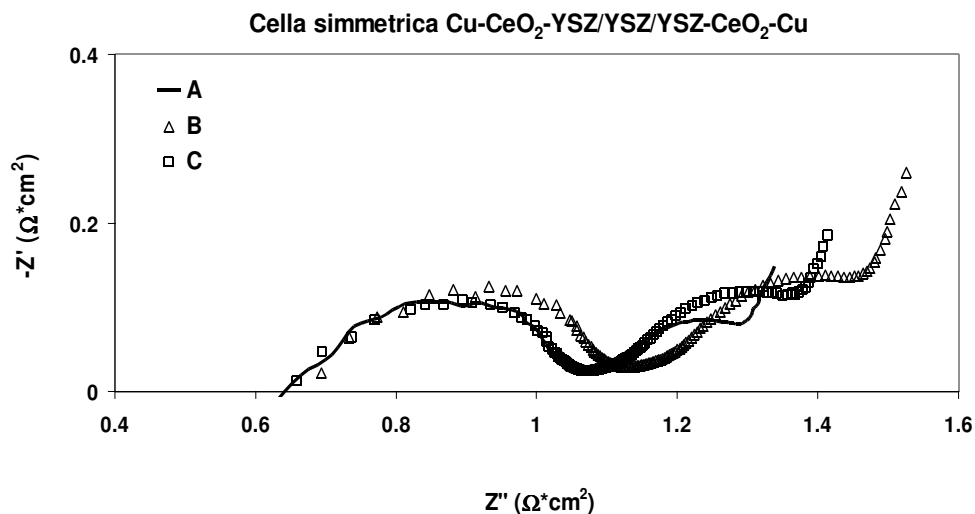


Fig.4.60: Diagramma di Nyquist di una cella simmetrica infiltrata con Cu e CeO₂ testata a 973K in flusso di H₂ al 3% di H₂O a 50cc/min. Le curve rappresentano rispettivamente : (A) la polarizzazione ad inizio test, (B) la polarizzazione dopo una notte a 973K in H₂ immediatamente prima del trattamento (C) dopo il trattamento.

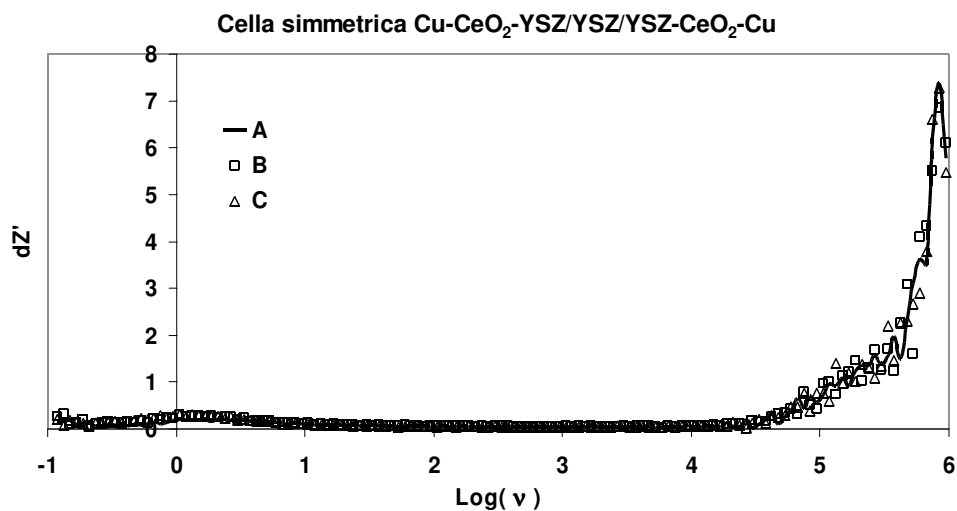


Fig.4.61: Grafico della derivata di Z' rispetto all logaritmo della frequenza relativa alla cella simmetrica a base di CeO₂ (A) curva ad inizio test, (B) curva dopo una notte a 973K in H₂ immediatamente prima del trattamento (C) curva dopo il trattamento

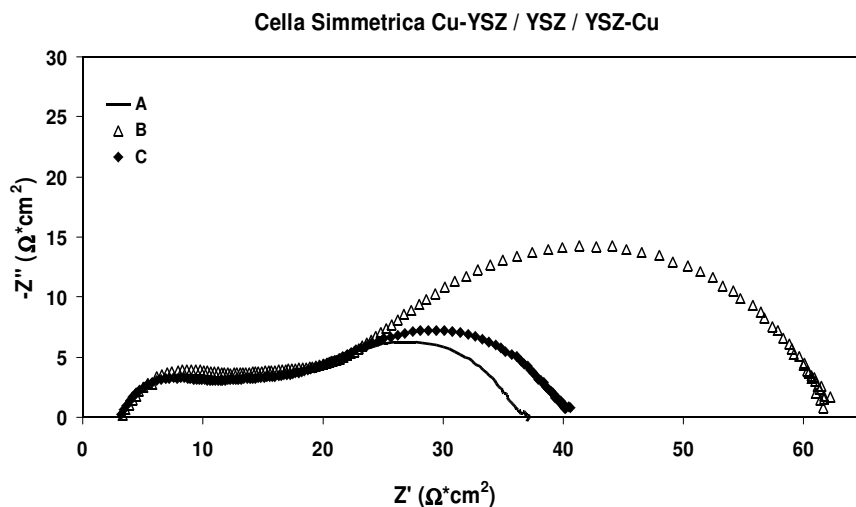


Fig. 4.62: Diagramma di Nyquist di una cella simmetrica infiltrata solo con Cu testata a 973K in flusso di H_2 al 3% di H_2O a 50cc/min. Le curve rappresentano rispettivamente : (A) la polarizzazione ad inizio test, (B) la polarizzazione dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) dopo il trattamento redox

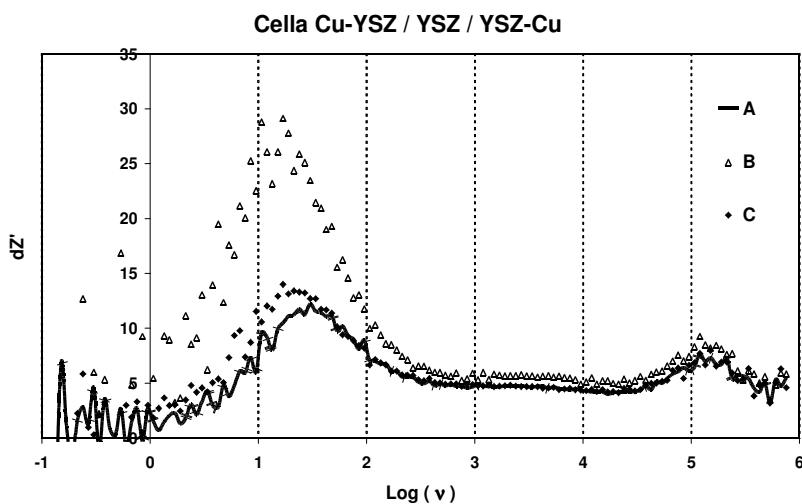


Fig. 4.63: Grafico della derivata di Z' rispetto al logaritmo della frequenza relativo alla cella simmetrica infiltrata solo con Cu : (A) curva ad inizio test, (B) curva dopo una notte a 973K in H_2 immediatamente prima del trattamento (C) curva dopo il trattamento

Tab. 4.8: tabella riassuntiva dei risultati del comportamento elettrochimico delle celle simmetriche

Componenti Celle simmetriche	R_{Ω} calcolato (Ω)	R_{Ω} iniziale (Ω)	R_{Ω} redox (W)	ASR iniziale ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ASR dopo redox ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	riduzione Δ ASR dopo tratt. %
10%CZ80+30%Cu	1.5	1.1	1.1	1.3	1.1	14.1
10%CZ50+30%Cu	1.3	2.5	1.7	10.3	3.7	50.5
10%CZ20+30%Cu	1.4	2.5	2.9	8.7	7.5	9.0
10%CeO2+30%Cu	1.4	1.1	0.97	1.6	1.0	16.8
40%Cu	1.3	3.1	2.3	29.1	31.3	-7.6

4.5.2 Studio del CZ in button-cells

4.5.2.1 Effetto della composizione

Per completare le informazioni ricavate dai test sulle celle simmetriche lo studio degli elettrodi a base di CZ è stato effettuato anche utilizzando una configurazione di cella completa (button-cells). Nelle figure Fig.4.64 e 4.65 si possono osservare le curve della densità di potenza e del potenziale di alcune celle rappresentative in funzione della densità di corrente ed i corrispondenti diagrammi di Nyquist. Per un facile confronto dei dati nella figura 4.65 il risultato relativo al CZ-20 non è stato riportato in quanto l'ASR di tale materiale è di un'ordine di grandezza superiore a quello delle altre composizioni. La Tab. 4.9 riassume i risultati mediati relativi a più celle.

Dalla Fig.4.64 si osserva quindi che le performance delle celle crescono all'aumentare della % molare di CeO_2 in soluzione solida con un andamento di tipo :

$$\text{CZ-20} < \text{CZ-50} < \text{CZ-80} < \text{CeO}_2$$

La Fig.4.65 mostra che l'andamento della polarizzazione per le composizioni testate è anch'esso funzione della percentuale di CeO_2 in soluzione solida ed aumenta al diminuire di quest'ultimo. E' interessante notare che tale andamento è congruente con i valori di conducibilità misurati sulle pastiglie di analoga composizione (vedi cap 4.1): le composizioni ricche di CeO_2 presentano una maggiore conducibilità elettronica e comportano una maggiore attività di cella. Tutto ciò suggerisce che ci sia una diretta correlazione fra la conducibilità di questi materiali e l'attività in cella. Gioca un ruolo significativo anche la concentrazione di siti attivi all'interfaccia, difatti il CeO_2 pur avendo conducibilità inferiore alle soluzioni solide presenta performance migliori nelle condizioni di test adottate.

Tali risultati rispecchiano e confermano l'andamento complessivo osservato nello studio relativo alle celle simmetriche per cui le composizioni ricche di CeO_2 mostrano un'attività elettrocatalitica maggiore rispetto alle composizioni povere in CeO_2 . Tuttavia, nel caso delle button-cells le differenze di attività in funzione della composizione sono più marcate, inoltre i valori di polarizzazione misurati sono maggiori.

Nelle celle complete i valori di polarizzazione risultano maggiori poiché il

valore dell'ASR misurato sono comprensivi della polarizzazione catodica. Inoltre in tale configurazione pesano contributi non presenti nella configurazione simmetrica: gradiente di concentrazione agli elettrodi, contatti elettrolici differenti (vedi tecniche sperimentali). Nella cella simmetrica è principalmente possibile misurare la polarizzazione all'interfaccia del singolo elettrodo, ma non sempre da indicazioni sull'attività dell'elettrodo nelle reali condizioni operative [39,40].

In questa tipologia di celle i valori di R_p relativi all'elettrodo infiltrato con CZ-50 sono superiori a quelli ottenuti nel caso delle celle three-layer. Tale differenza è imputabile alla differente metodica di preparazione del catodo; nelle celle three-layer infatti l'LSM è depositato per infiltrazione da citrati. Questo confronto conferma l'efficacia della metodica di infiltrazione rispetto agli approcci tradizionali, poiché essa consente di ottenere una maggiore percolazione ed una microstruttura che permette un miglior contatto fra gas e catalizzatore.

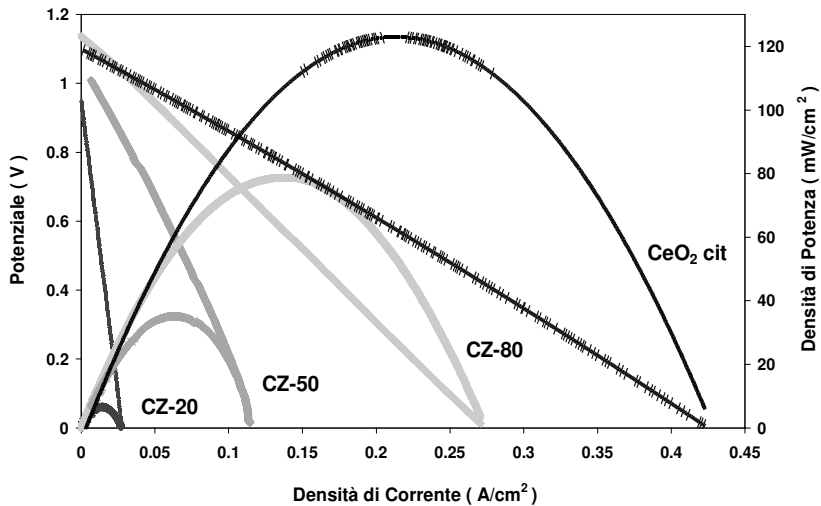


Fig.4.64: Performance a 973K in H₂ Umi.3% di button cells infiltrate con CZ a differente composizione confrontate con un elettrodo in CeO₂.

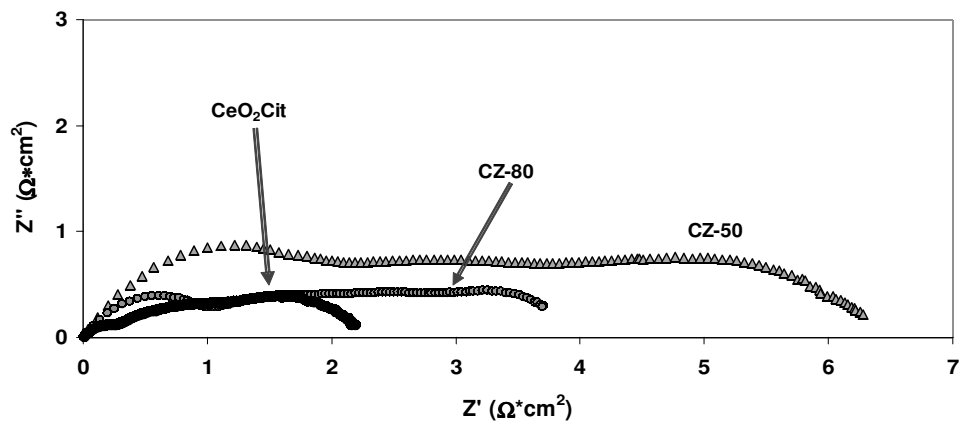


Fig.4.65: Diagramma di Nyquist di celle infiltrate con differenti composizioni di CZ confrontate con un elettrodo di riferimento ottenuto infiltrando CeO_2 con metodo da citrati. Test eseguiti a 973K in H_2 umidificato al 3% H_2O , 50cc/min, bias500mV.

Tab. 4.9 : densità di potenza media e R_p medio per composizione misurati da button-cells

T (K)	CZ-20		CZ-50		CZ-80		CeO ₂	
	Pw.Dens. (mW/cm ²)	ASR _{pol} * (Ω*cm ²)	Pw.Dens. (mW/cm ²)	ASR _{pol} * (Ω*cm ²)	Pw.Dens. (mW/cm ²)	ASR _{pol} * (Ω*cm ²)	Pw.Dens. (mW/cm ²)	ASR _{pol} * (Ω*cm ²)
973	6.6	334	31	11.5	82	3.7	109	2.4
1023	7	242	62	6.6	100	2.9	143	1.9

*Medie sui valori misurati in OCV

4.5.2.2 Effetto del trattamento redox

L'effetto di un trattamento di ossidazione e riduzione sulle celle complete con anodi a diversa composizione è riportato nelle Fig.4.66, 4.67, 4.68 e 4.69. Le curve V contro J e le curve della densità di potenza mostrano che per tutte le composizioni si ottiene un incremento delle performance a seguito del trattamento.

E' bene precisare che i test sulle button-cells hanno presentato una minore riproducibilità dei risultati rispetto alle celle simmetriche. Il che è legato alla degradazione del contatto elettrico (ottenuto per incollaggio) e alla maggiore fragilità degli elettroliti essendo questi più sottili (vedi tecniche sperimentali). Vista questa criticità sono stati testati più campioni ed i risultati mediati sono riportati in Tab.4.10. Dalla tabella si osserva che l'andamento riscontrato è simile per quello ottenuto nei test per le celle simmetriche, in particolare le celle con minor contenuto di CeO_2 sono quelle più sensibili ai trattamenti redox. In particolare il CZ-50 è quello che presenta il maggior incremento di performances.

Tab. 4.10: Aumento percentuale medio della densità di potenza dopo trattamento redox (%)

CeO ₂ cit	CZ-20 cit	CZ-50 cit	CZ-80 cit
15,37	39,10	50,48	33,49

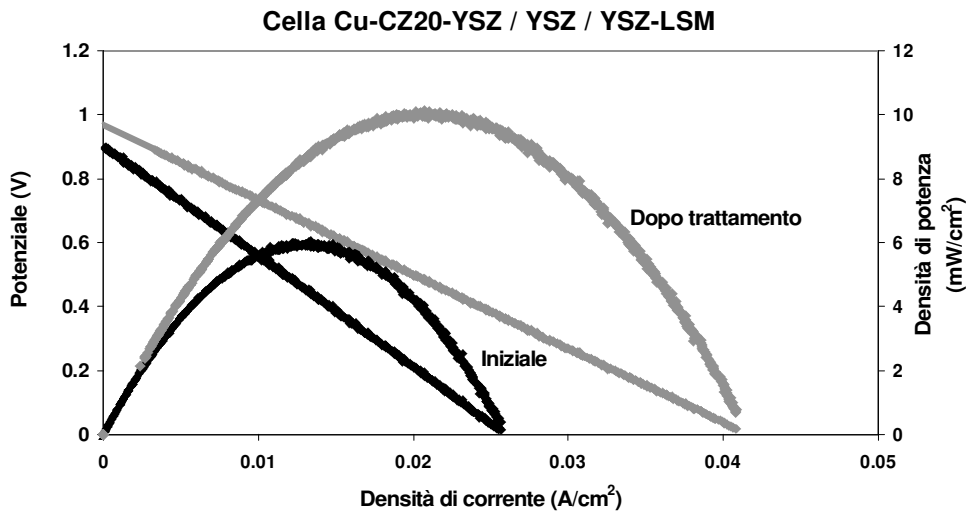


Fig.4.66: Curve V vs J e densità di potenza, iniziale e dopo trattamento, di una cella con elettrodo a base di CZ-20 e Cu a 973K in H_2 umidificato al 3%.

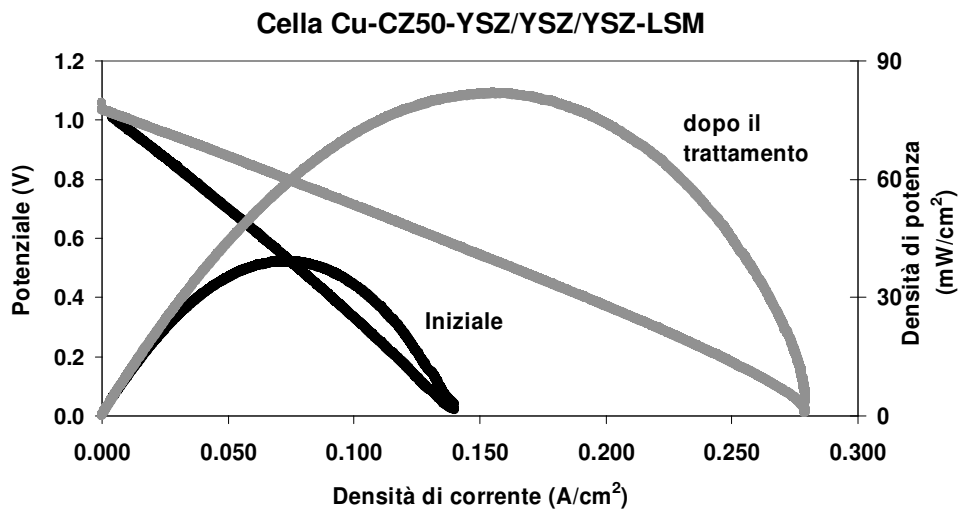


Fig.4.67: Curve V vs J e densità di potenza, iniziale e dopo trattamento, di una cella con elettrodo a base di CZ-50 e Cu a 973K in H_2 umidificato al 3%.

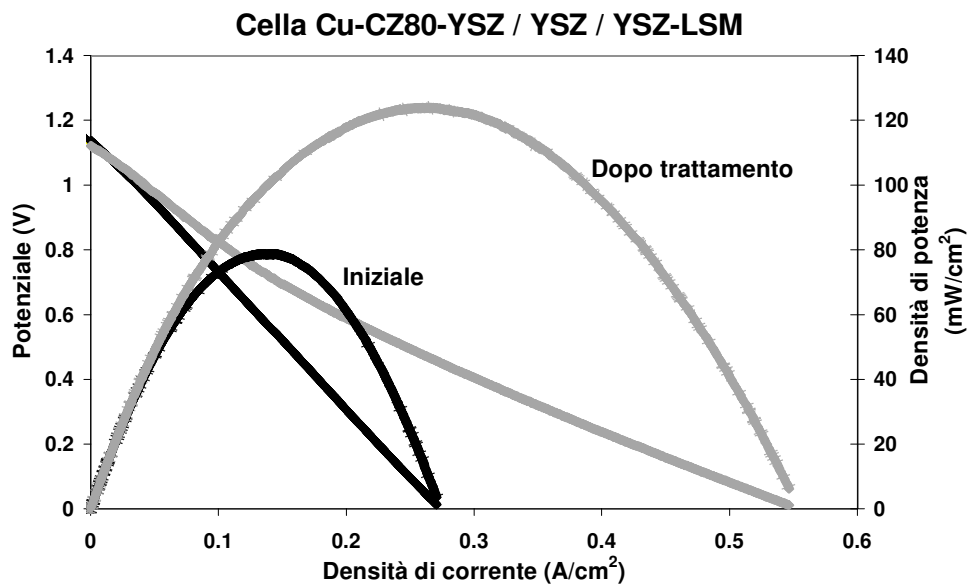


Fig.4.68: Curve V vs J e densità di potenza, iniziale e dopo trattamento, di una cella con elettrodo a base di CZ-80 e Cu a 973K in H₂ umidificato al 3%.

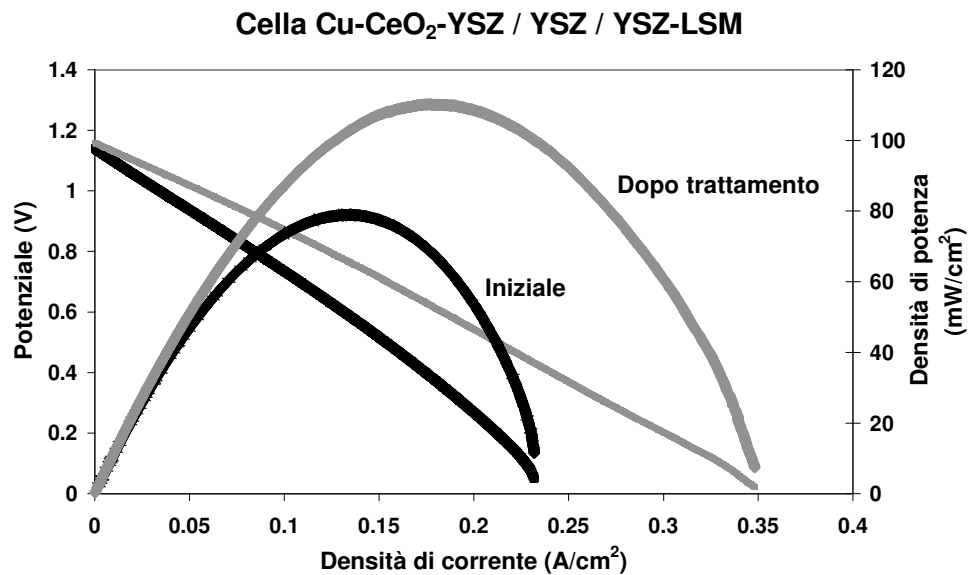


Fig.4.69: Curve V vs J e densità di potenza, iniziale e dopo trattamento, di una cella con elettrodo a base di CeO₂ e Cu a 973K in H₂ umidificato al 3%.

4.5.3 Sintesi e conclusioni sull'effetto delle composizioni e del trattamento redox effettuato sull'elettrodo

I test effettuati sulle celle simmetriche e sulle celle complete a seguito del trattamento redox in situ hanno dimostrato che per tutte le composizioni si ottiene un incremento delle performances inteso come riduzione della polarizzazione elettrodica e della resistenza ohmica di cella e un aumento quindi della densità di potenza delle celle rispetto ai valori iniziali.

Nel capitolo precedente è stato inoltre dimostrato che la riorganizzazione morfologica della matrice elettrodica contribuisce a questo incremento. Il trattamento redox ha l'effetto di ridisperdere il Cu all'interno della matrice ed è efficace anche sul CZ causando modificazioni morfologiche del materiale. Considerando che il Cu viene infiltrato dopo il CZ, si può supporre che la sua dispersione nell'elettrodo dipenda dalle caratteristiche morfologiche del CZ infiltrato, dalla maggiore o minore porosità e dalla presenza di micro e macropori nel CZ. E' quindi molto probabile che il Cu sottoposto a trattamento sia meno soggetto alla riorganizzazione della matrice quando più disperso nelle microporosità del CZ.

Sulla base dei risultati discussi nei precedenti paragrafi si può concludere che la variazione dell' R_p o della potenza che si osserva rispetto ai valori iniziali in seguito al trattamento redox ha il seguente andamento in funzione del contenuto di cerio:

$$\text{CZ-50} > \text{CZ-20} > \text{CZ-80} \geq \text{CeO}_2 \gg \text{Cu}$$

La maggiore variazione registrata per il CZ-50 potrebbe essere dovuta al differente comportamento chimico strutturale di questa composizione rispetto alle altre. Tuttavia lo studio sulle three-layer ha dimostrato che una eventuale evoluzione strutturale non influirebbe positivamente sulle performance di cella.

Relativamente all'andamento osservato si sottolinea che rispetto alle celle infiltrate con i materiali a base di CeO_2 quelle con solo Cu recuperano parzialmente l'attività iniziale dopo trattamento ma non la migliorano. Differenze si osservano anche nei diagrammi di Nyquist per quanto riguarda le frequenze a cui si registrano i cambiamenti dovuti al trattamento. Nel caso del Cu si osserva variare solo la componente a basse e medie frequenze mentre in celle con anodi a base di ceria si osservano variazioni

significative anche delle componenti ad alte e medie frequenze (vedi capitolo 4.5.1.3). Alcuni lavori [46] sostengono che i valori a basse frequenze siano imputabili principalmente a fenomeni di diffusione mentre quelli ad alte frequenze a processi di trasferimento di carica fra il conduttore elettronico il catalizzatore e l'elettrolita. Di conseguenza in presenza di materiali a base di ceria il trattamento influisce sulla natura delle interazioni tra i componenti dell'elettrodo e sulle caratteristiche della TPB. Ciò fa supporre che oltre ad una riorganizzazione morfologica, già osservata dai SEM, possano instaurarsi a seguito del trattamento nuove interazioni fra Cu e catalizzatore e tra catalizzatore e supporto di YSZ tali da favorire i processi elettrolici. Per confermare tali ipotesi e studiare l'interazione dei materiali a seguito dei trattamenti sono stati sviluppati esperimenti TPR su su pellet porose di YSZ infiltrate con i materiali e sottoposte a trattamento. Su di esse sono state eseguite analisi SEM più approfondite e TEM. I risultati di tali analisi verranno discusse nel successivo capitolo.

4.6 Approfondimento sulle interazioni chimiche tra i componenti anodici e le loro proprietà morfologiche

Come è stato dimostrato nel precedente capitolo, la riorganizzazione morfologica del Cu e del CZ sulla matrice anodica causata dai trattamenti di ossidazione e riduzione risulta influenzare positivamente le performance di cella. Le tre composizioni e il CeO₂ fra di loro rispondono diversamente al trattamento. Inoltre rispetto al comportamento dell'elettrodo infiltrato con solo Cu gli elettrodi a base di Ce manifestano dei cambiamenti in un più ampio intervallo di frequenze. Pertanto si conclude che nel caso dei materiali a base di cerio il trattamento influenza un maggior numero di processi elettrodici. Tali osservazioni suggeriscono che la promozione ottenuta dopo trattamento non sia dovuta solo ad una mera riorganizzazione morfologica dei materiali, ma anche all'instaurarsi di nuove interazioni chimiche tra i componenti dell'elettrodo che ne favoriscono l'attività.

Allo scopo di investigare quest'ultimo aspetto sono state eseguite delle analisi TPR su matrici porose infiltrate con i diversi componenti. Per completare tale caratterizzazione sono state eseguite ulteriori e più mirate analisi SEM e TEM sui campioni trattati che hanno permesso di osservare cambiamenti di struttura, morfologici e di interazione fra materiali.

4.6.1 Analisi TPR su matrici anodiche infiltrate

Le analisi TPR che verranno commentate nel presente paragrafo sono state eseguite su pasticcine porose di YSZ infiltrate con CeO_2 , Cu e/o CZ ed aventi morfologia simile agli elettrodi. Le analisi TPR sono state eseguite prima su pasticcine infiltrate singolarmente con ciascun materiale ed in seguito su pasticcine in cui sono stati infiltrati entrambi i materiali anodici: il catalizzatore ed il collettore in Cu. In tale maniera è stato possibile caratterizzare l'interazione di ogni singolo materiale con il supporto ed in seguito l'interazione tra i componenti infiltrati.

4.6.1.1 Interazioni dei singoli materiali elettrodi, Cu e CZ, con il supporto di YSZ

Una prima indicazione sull'interazione fra YSZ e materiali infiltrati può essere ottenuta dalle TPR eseguite su pellet infiltrate separatamente con ciascun materiale anodico. L'immagine di Fig.4.70 riporta i profili TPR normalizzati di tali pasticcine. Per ciascuna pasticca infiltrata viene mostrato il profilo della prima TPR (linea sottostante) e quello a seguito di una ossidazione a 973K (linea sovrastante). I profili delle pasticcine infiltrate con gli ossidi a base di Ce sono piuttosto rumorosi a causa del basso contenuto di materiale infiltrato (10% in peso). I profili TPR sono in linea con gli studi recentemente pubblicati su polveri di analoga composizione [37]. Il CeO_2 presenta due picchi, uno a 723K dovuto alla riduzione della superficie, ed uno a 1023K dovuto alla riduzione del bulk. Le soluzioni solide presentano un unico picco a 823K che corrisponde alla simultanea riduzione della superficie e del bulk [37]. I profili TPR delle pasticcine a seguito della riossidazione mostrano per i CZ ed i materiali a base di ceria un cambiamento poco marcato. Per tali materiali quindi la somiglianza dei profili con quelli delle polveri e la scarsa influenza del trattamento sul profilo TPR indicano che l'interazione fra infiltrato e supporto non cambia le proprietà chimiche del materiale ed il trattamento non ha l'effetto di modificare tali proprietà. Il CZ ed il CeO_2 in conclusione non sembrano essere influenzati dal supporto, inoltre similmente a quanto osservato sulle polveri non vi è promozione di componenti a più bassa temperatura.

Nel caso del CuO infiltrato si osservano delle differenze fra il comportamento della polvere e quello della pasticca infiltrata. Il profilo TPR della pasticca infiltrata con il metallo ha due massimi sovrapposti a basse

temperature, rispettivamente a 543K e 563K. In letteratura si riporta che CuO ha un unico picco di riduzione a 606K [48].

Molti studi suggeriscono che la presenza di picchi a differenti temperature nel profilo TPR indica la presenza sul supporto di particelle di Cu di dimensioni differenti. In tale caso quindi la presenza di due massimi suggerisce che vi sono due distribuzioni di particelle attorno a due diametri diversi, uno più piccolo ed uno maggiore [47,48,51,53,56].

A seguito del trattamento di riossidazione, il profilo del CuO infiltrato, mostra una variazione sebbene minima, della forma, e della posizione dei picchi del profilo TPR (vedi Fig.4.71): cresce la componente a più basse temperature, la quale è attribuita alla riduzione delle particelle di CuO di dimensioni nanometriche. Il cambiamento del profilo TPR in seguito al trattamento suggerisce che il processo influenza la forma delle particelle causando la loro ridispersione e riorganizzazione morfologica. Tale interpretazione è congruente con l'analisi SEM degli elettrodi Cu-YSZ fatta in relazione allo studio sulle celle simmetriche.

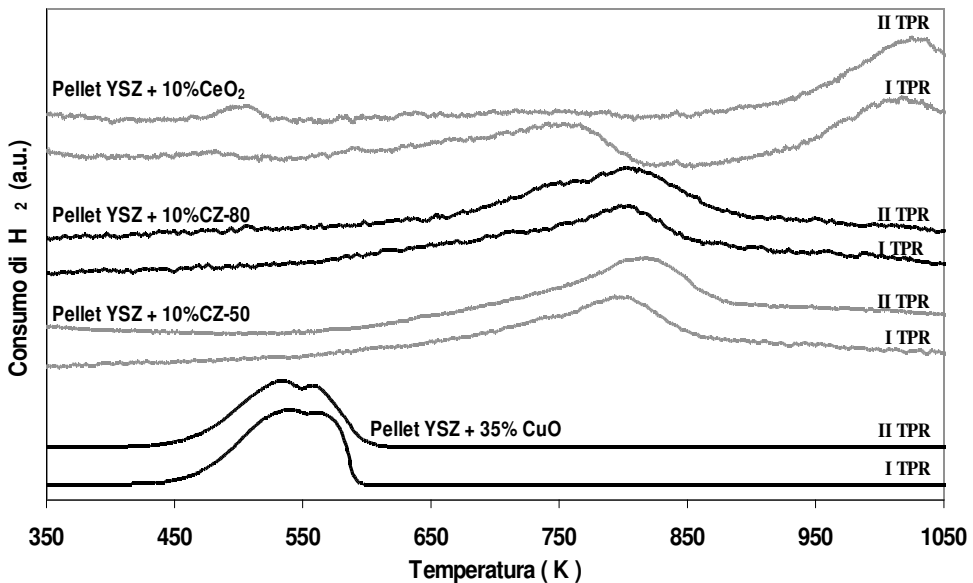


Fig.4.70: Profili TPR di pellet porose di YSZ infiltrate ciascuna con uno dei componenti anodici. I due profili per ciascun pellet rappresentano la TPR iniziale (linea sotto) ed una successiva dopo riossidazione (linea sopra)

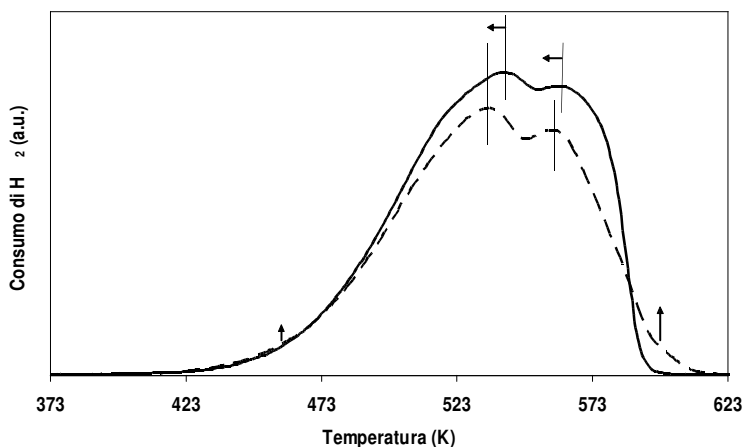


Fig.4.71: Profili TPR di pellet porose di YSZ infiltrate ciascuna con 35% di Cu: I TPR linea continua; II TPR linea tratteggiata.

4.6.1.2 Interazioni del Cu con i materiali infiltrati a base di Cerio

Dopo lo studio sull'interazione dei singoli materiali a contatto con il supporto, si è posta l'attenzione sulle interazioni fra Cu ed i catalizzatori a base di cerio infiltrati sulla matrice di YSZ.

Per fare ciò sono state effettuate TPR su pellet infiltrate con CZ-50, CZ-80 o CeO_2 ed il Cu variando le proporzioni del catalizzatore e del Cu infiltrato. L'immagine di Fig.4.72 riporta i profili TPR dei supporti porosi infiltrati con differenti quantitativi di CZ-50 e Cu, sottoposti ad una prima riduzione (linea continua) ed una seconda a seguito di un trattamento di ossidazione (linea tratteggiata). Si può notare che la presenza di Cu promuove la riduzione dei materiali a base di cerio a temperature inferiori a 573K [51] (Fig 4.72 e 4.73). Si nota inoltre che rispetto alla pasticca con solo Cu la presenza del Ce porta a profili più complessi con maggior numero di picchi di riduzione, in tal caso il rapporto relativo tra CZ e Cu gioca un ruolo rilevante. A bassi contenuti di Cu si possono osservare picchi più netti e distinti, mentre all'aumento della percentuale di Cu i picchi di riduzione tendono a essere meno distinti e i profili sembrano più simili al caso della pasticca infiltrata con solo CuO. In genere i profili relativi alle prime TPR

(linee continue) in Fig 4.72 mostrano tre massimi più o meno risolti, a seconda della concentrazione di Cu presente, ed una spalla a basse temperature. Secondo quanto riportato in letteratura su sistemi simili, il primo picco a più basse temperature è relativo a isolati cluster di CuO di diametro inferiore al micron che tendono a ridursi facilmente; quello a più alte temperature è legato a cluster di CuO con diametri dell'ordine di qualche microns che si riducono a temperature più alte in quanto meno interagenti con il supporto e la temperatura di riduzione si avvicina a quella del CuO di bulk [53,56]. Il picco centrale, come suggerito da Stephanopoulos et al. [56] si riferisce a cluster di dimensioni nanometriche altamente dispersi o ad ioni Cu^+ isolati che hanno una forte interazione con il supporto. Per effetto di tale interazione tali particelle risultano più stabili e si riducono a temperature maggiori rispetto alle particelle che seppur nanometriche sono meno legate al supporto e la cui riduzione corrisponde al picco a bassa temperatura.

Le linee tratteggiate di Fig.4.72 si riferiscono ai profili TPR delle pasticche infiltrate dopo una prima TPR e un successivo trattamento di ossidazione. Comparando tali profili con quelli della prima TPR (linea continua) si osservano profili simili: vi sono ancora tre massimi che secondo le considerazioni precedentemente fatte, sono attribuibili alla riduzione di particelle che differiscono per dimensione e per tipologia di interazione con il supporto. La differenza riscontrata nei profili dopo il primo ciclo redox consiste nell'intensità e nella relativa posizione dei picchi. Il principale cambiamento è l'aumento dell'intensità del picco a temperature intermedie (freccia bianca) riferito a cluster di dimensioni nanometriche fortemente interagenti con il supporto che risultano più stabili e quindi meno riducibili. Tale aumento avviene a scapito di una diminuzione dei massimi corrispondenti alla riduzione di particelle di piccole dimensioni e di quelle a maggiori dimensioni (freccia nera), meno legate al supporto. Allo stesso tempo si osserva che il massimo ad alte temperature (freccia nera), tende a spostarsi a temperature più alte a causa della formazione di aggregati di dimensione maggiore durante il primo ciclo redox. Anche i profili delle TPR per il CZ-80 e per il CeO_2 infiltrati (Fig.4.72) sono costituiti da picchi sovrapposti attribuibili a componenti simili a quelle discusse per il CZ-50. Tuttavia per queste composizioni, il profilo TPR acquisito dopo l'ossidazione si sposta a temperature più alte, il che non permette di interpretare in maniera univoca le variazioni relative alla componente intermedia.

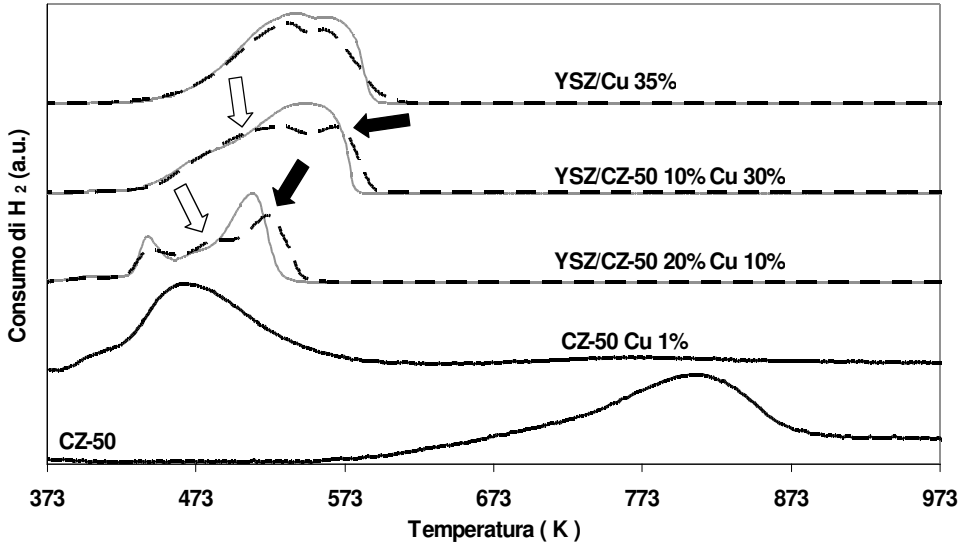


Fig.4.72: Profili TPR della polvere di CZ-50 pura ed infiltrata con 1%di Cu e di pastiche infiltrate con CZ-50 e Cu rispettivamente al: 20% CZ-50 e 10% Cu ; 10% CZ-50 30% Cu e con solo 35% Cu. La linea tratteggiata è relativa alla TPR eseguita a seguito di un ciclo di riossidazione in O₂ al 2% a 873K successivo alla prima TPR.

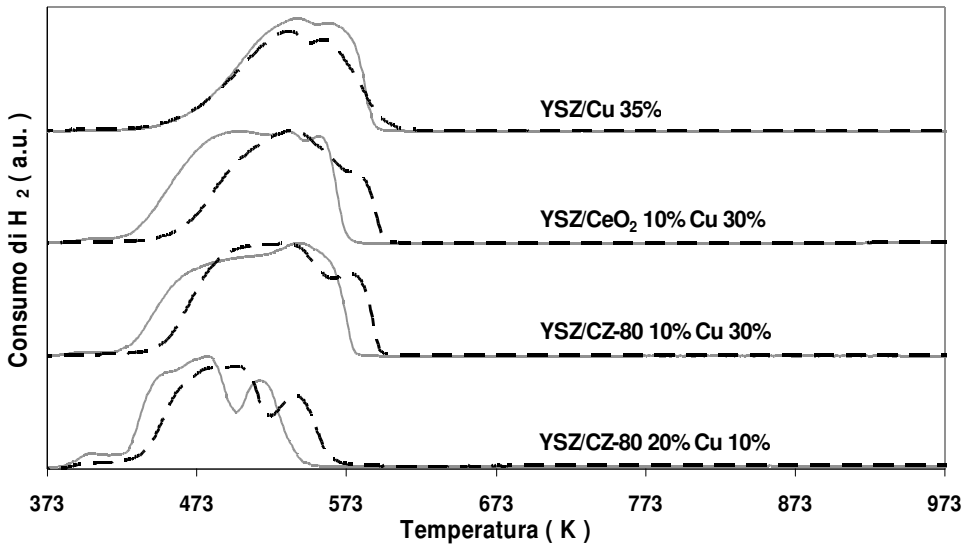


Fig.4.73 : Profili TPR di pastiche infiltrate relativamente con : CZ-80 20% e Cu 10%; CZ-80 10% Cu 30%; CeO₂ 10% Cu 30%; Cu 35%. Le linee tratteggiate sono relative ai profili delle TPR eseguite dopo un processo di riossidazione a 873K avvenuto successivamente alla prima TPR..

Volendo riassumere i risultati dello studio sugli elettrodi si è osservato che:

- I profili TPR del CuO variano a seconda che l'ossido sia infiltrato nella matrice di YSZ e, che questa sia stata precedentemente infiltrata con ossidi a base di Ce. In presenza di Ce emerge un extra componente relativa a specie metalliche in forte interazione con questi materiali.
- L'effetto di un ciclo redox è quello di aumentare il peso relativo di questa componente intermedia rispetto alle componenti a più bassa ed alta temperatura.
- L'intensità di tale componente dipende dalla composizione di CZ co-infiltrata e cresce con la percentuale di cerio.
- La riduzione del Ce^{4+} a Ce^{3+} avviene a temperature inferiori a 573K in presenza di Cu.

Sulla base di queste osservazioni si può concludere che la dispersione del CuO nella matrice di YSZ viene influenzata dalla co-presenza delle soluzioni solide di CZ. Inoltre, il ciclo redox influenza positivamente l'interazione tra Cu e CeO_2 .

4.6.2 Analisi SEM e TEM dei porosi infiltrati e trattati

4.6.2.1 Analisi SEM

A seguito degli ultimi risultati TPR su pellet infiltrate con i CZ e con Cu si sono svolte nuove e più accurate analisi microscopiche sulle matrici porose utilizzando un microscopio a scansione elettronica avente maggiore definizione. Nelle figure successive Fig 4.74, 4.75 sono rappresentate delle micrografie della matrice porosa infiltrata al 20% con CZ-50 e al 10% con Cu, la pellet è stata sottoposta a trattamento di riduzione analogo a quello degli anodi testati. La presenza del CZ-50 e del Cu è stata determinata per mezzo di mappature EDX e di analisi individuali dalle micrografie si osserva quindi la presenza di particelle di CZ-50 e Cu di forma rotondeggiante uniformemente disperse sulla matrice di YSZ. Le particelle di CZ-50 si stimano essere di diametro compreso fra 200 e 600nm ed aderiscono intimamente alla superficie del supporto. Il Cu è presente sotto forma di particelle aventi un diametro fra 100 e 200nm. E' interessante notare che è stata constatata la presenza del Cu anche sulle particelle di CZ-50 nonostante non si osservino particelle visibili dalle micrografie, indice che sul CZ-50 il Cu è più finemente disperso rispetto che sul YSZ. Inoltre si sottolinea che non vi sono particelle di CZ prive di Cu, il CZ risulta quindi sempre in stretto contatto con il Cu. La Fig 4.76 rappresenta una pellet uguale per composizione e trattamento iniziale a quella precedentemente analizzata in Fig 4.74 e 4.75, ma sottoposta a un ciclo ossido-riduttivo analogo a quello subito dagli elettrodi in cella.

Nell'immagine la dimensione delle particelle di CZ sembra essere simile al caso della pellet prima del ciclo redox. La differenza fondamentale sta nella dimensione delle particelle di Cu sul YSZ che risultano in tale caso di dimensioni fra i 10 ed i 50 nm, quasi un ordine di grandezza più piccole rispetto al caso precedente.

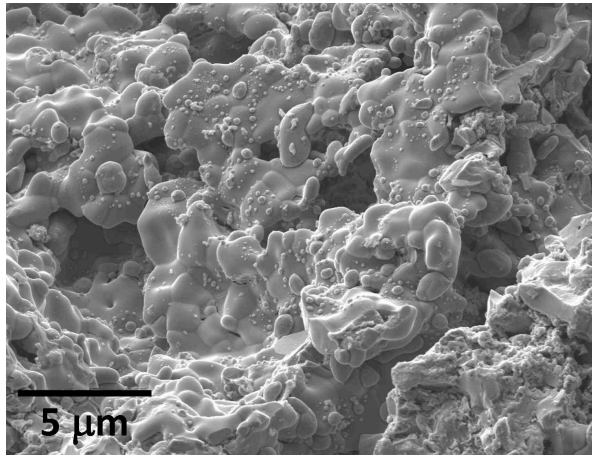


Fig.4.74 : Micrografia SEM di una pasticca porosa infiltrata al 20% con CZ-50 e al 10% con Cu e sottoposta a riduzione secondo la procedura adottata in questo studio per ridurre l'anodo.

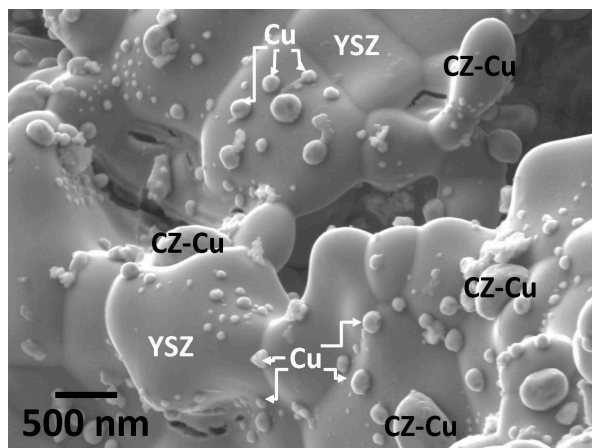


Fig.4.75 : Micrografia SEM di una pasticca porosa di YSZ infiltrata al 20% con CZ-50 e al 10% con Cu, e sottoposta a riduzione secondo la procedura adottata in questo studio per ridurre l'anodo (particolare ingrandito di Fig.4.73)

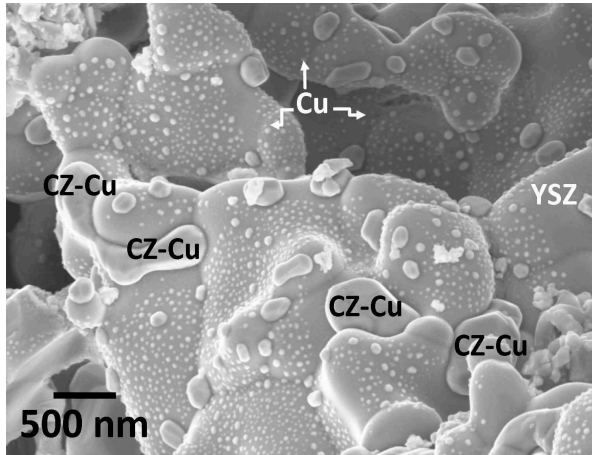


Fig.4.76 : Micrografia SEM di una pasticca porosa di YSZ infiltrato al 20% con CZ-50 e al 10% con Cu, sottoposta a riduzione a 973K, riossidata e ridotta secondo le procedure di riduzione e trattamento adottate in questo studio per gli anodi.

4.6.2.2 Analisi TEM di porosi infiltrati con CeO₂, CZ-50 e CZ-80

Le figure di seguito riportate rappresentano micrografie TEM a basso ingrandimento di pasticche porose in YSZ, infiltrate al 20% rispettivamente con CeO₂, CZ-50 e CZ-80, ridotte a 973K e raffreddate in atmosfera riducente e di pasticche porose aventi uguale composizione, sottoposte ad un ulteriore processo di ossidazione e riduzione. Questi trattamenti sono stati eseguiti seguendo le procedure di riduzione e di trattamento dell'anodo in cella.

Le figure 4.77, 4.78 e 4.79 rappresentano micrografie TEM a basso ingrandimento delle pellet ridotte. Il supporto in YSZ mostra diametro dei grani piuttosto grande e non misurabile dalle immagini TEM. Il CeO₂, CZ-50 o CZ-80 depositati ricoprono la struttura del supporto sotto forma di particelle distinte dai diametri compresi fra 15 e 5 nm.

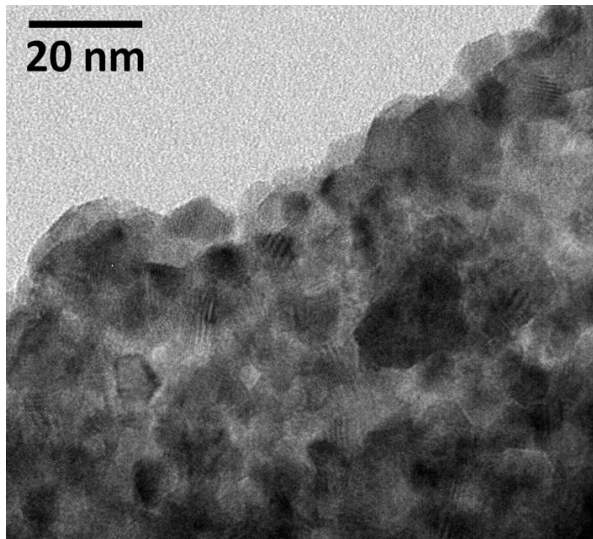


Fig.4.77: Pasticca porosa di YSZ infiltrata con CeO₂ ridotta secondo la procedura adottata in questo studio per ridurre l'anodo.

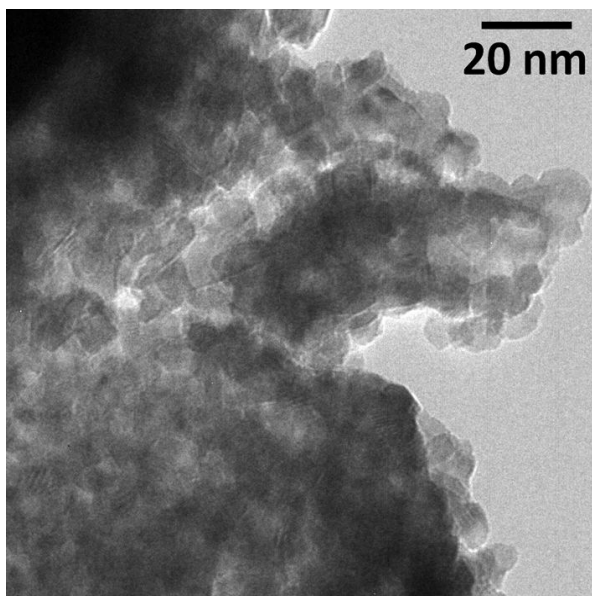


Fig.4.78: Pasticca di YSZ infiltrata con CZ-80 e ridotta secondo la procedura adottata in questo studio per ridurre l'anodo

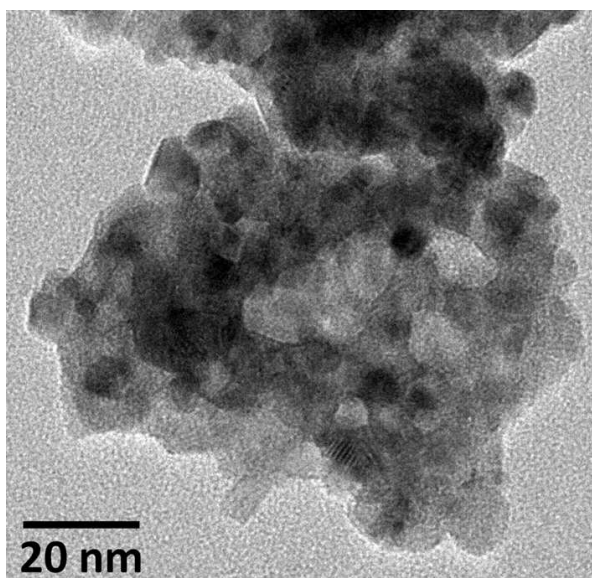


Fig.4.79: Pasticca porosa di YSZ infiltrata con CZ-50 ridotta secondo la procedura adottata in questo studio per ridurre l'anodo

Nelle immagini successive si osservano gli ingrandimenti HRTEM delle polveri ottenute per macinazione di pasticche infiltrate e ridotte. La Fig.4.80 mostra un esempio di particella di CeO_2 dal diametro di 5-10nm adesa alla superficie del YSZ che nell'immagine appare di colore scuro. Quest'immagine è rappresentativa della pellet infiltrata con CeO_2 , le "frange" d'interferenza a 312 e 270 Å sono attribuite rispettivamente al piano [111] e [200] del CeO_2 . Dall'osservazione delle particelle di CeO_2 via HRTEM non si osserva relazione cristallografica fra i cristalliti di CeO_2 ed il supporto.

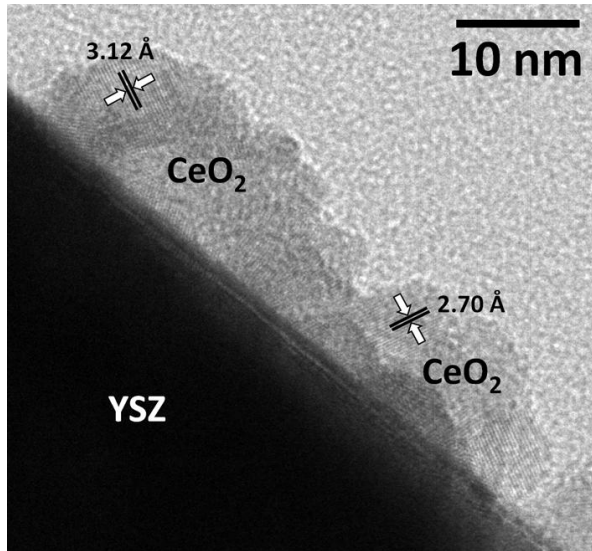


Fig.4.80: Immagine HRTEM di una particella di CeO_2 adesa al supporto poroso di YSZ trattata in ambiente riducente a 973K

Le immagini di Fig.4.81 e 4.82 si riferiscono a campioni infiltrati rispettivamente con CZ-50 e CZ-80. Nella figura 4.80 appare una particella di CZ-50 adesa sul supporto di YSZ. L'immagine della trasformata di Fourier (FT) nel riquadro a sinistra relativa al supporto di YSZ mostra degli spot a 3.00 Å che sono attribuiti al piano cristallografico (101) della fase tetragonale. Viceversa gli spot nell'immagine FT relativi al CZ a 3.10 Å corrispondono ai piani cristallografici (111) e non combaciano con le posizioni spaziali degli spot del YSZ, quindi sottolineano che non vi sono relazioni strutturali fra il supporto in YSZ e le particelle in CZ-50. Una simile situazione si osserva in Fig.4.82, cristalliti dal diametro di 5-12 nm sono ancorati sulla superficie del YSZ senza alcuna relazione epitassiale. si

osservano facilmente gli spot nelle immagini FT relativi ai piani cristallografici (111) del CZ-80. Non vi sono in nessun caso sia per il CZ-50 che per il CZ-80 piani cristallografici preferenzialmente esposti.

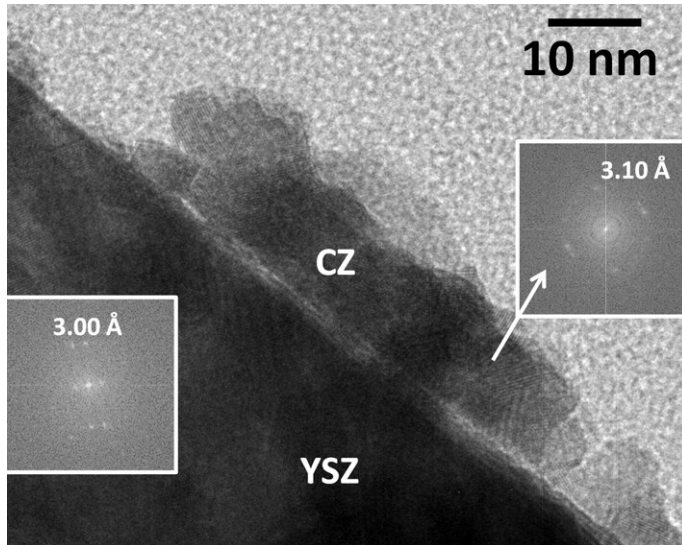


Fig4.81: Micrografia HRTEM di una particella di CZ-50 adesa al supporto poroso di YSZ trattata in ambiente riducente a 973K

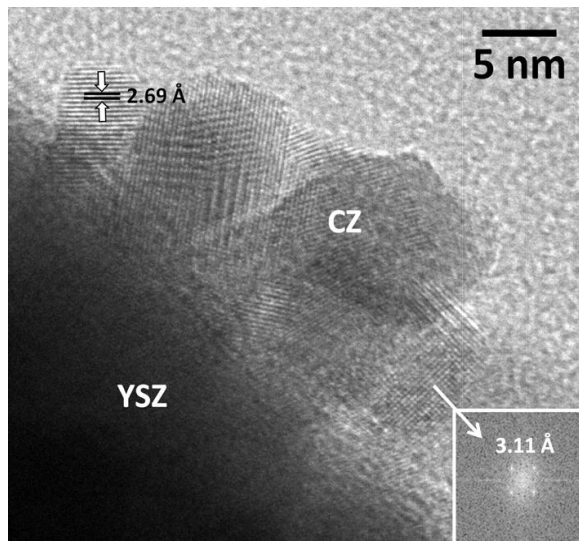


Fig4.82: Immagine HRTEM di una particella di CZ-80 adesa al supporto poroso di YSZ trattata in ambiente riducente a 973K

Il comportamento del CZ-50 trattato secondo il procedimento eseguito sugli anodi delle celle, ovvero sottoponendo la matrice porosa ridotta, ad una ossidazione e una successiva riduzione a 973K viene rappresentato in Fig.4.83. In tale immagine si osserva chiaramente che il CZ dopo trattamento subisce una modificazione morfologica, si riscontra una più ampia distribuzione delle dimensioni delle particelle, con particelle da 5 nm a 30nm. Vi è la presenza di particelle di diametri maggiori rispetto a quelli riscontrate nelle immagini di Fig 4.79 e 78. Non si osservano invece modificazioni strutturali che portano a riorganizzazione epitassiale delle particelle sulla superficie del YSZ, né la presenza di piani cristallografici preferenziali. Analogo comportamento al trattamento hanno le particelle di CeO₂ e CZ-80 infiltrato.

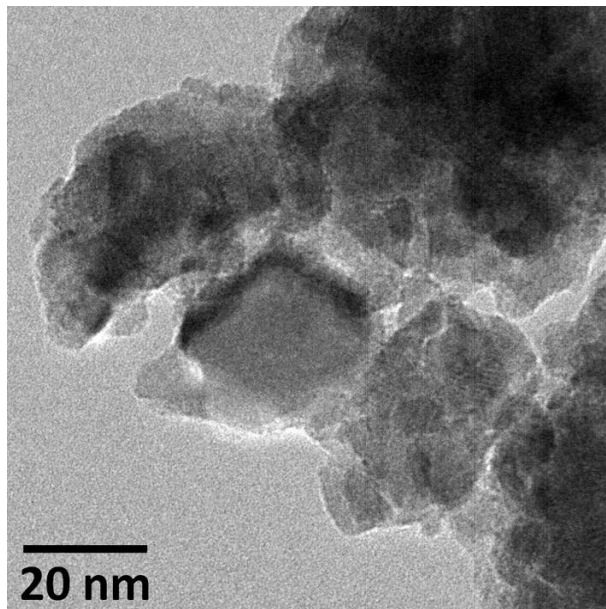


Fig.4.83: Immagine HRTEM del CZ-50 infiltrato sul supporto poroso di YSZ ridotto in H₂ a 973K, ossidato e nuovamente ridotto

4.6.2.3 Analisi TEM di porosi infiltrati con CeO_2 , CZ-50 e CZ-80 e con Cu

In questo paragrafo sono riportate le immagini di pasticche porose in YSZ infiltrate similmente allo strato anodico con i materiali a base di cerio e il collettore in Cu. Tali pellet sono state ridotte a 973K secondo la procedura di riduzione degli anodi per il raggiungimento delle condizioni operative. Alcuni di queste pellet sono state sottoposte al trattamento usato in cella sugli anodi, ovvero sono state ossidate e nuovamente ridotte a 973K.

Le prime immagini di Fig 4.84, 4.85, 4.86 mostrano la distribuzione generale delle particelle rispettivamente di CeO_2 , CZ-80 e CZ-50 sulla matrice di YSZ e di quelle di Cu. Similmente alle micrografie delle pellet infiltrate senza il Cu le particelle di CeO_2 e dei CZ si mostrano avere diametri compresi fra i 5 ed i 15 nm. La Fig.4.85 mostra inoltre la distribuzione delle particelle di CZ e di Cu sul substrato.

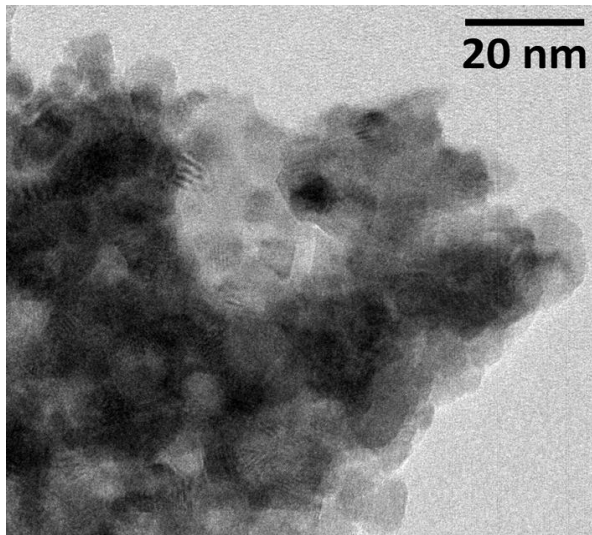


Fig.4.84: Pasticca porosa di YSZ infiltrata con CeO_2 e Cu ridotta secondo la procedura di riduzione adottata per l'anodo

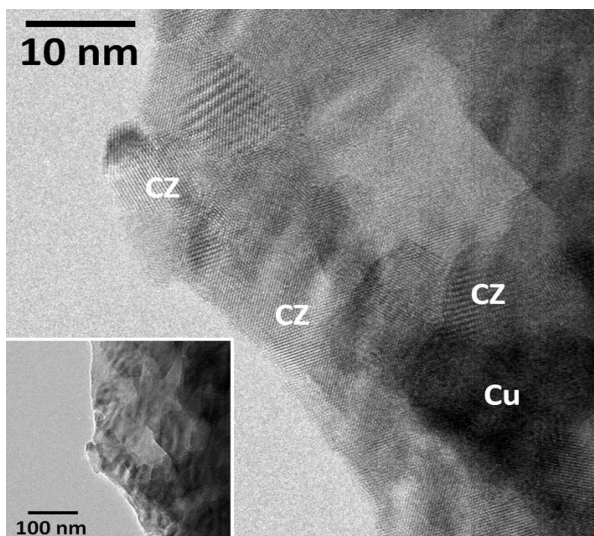


Fig.4.85: Pasticca porosa di YSZ infiltrata con CZ-80 e Cu e ridotta secondo la procedura di riduzione adottata per l'anodo

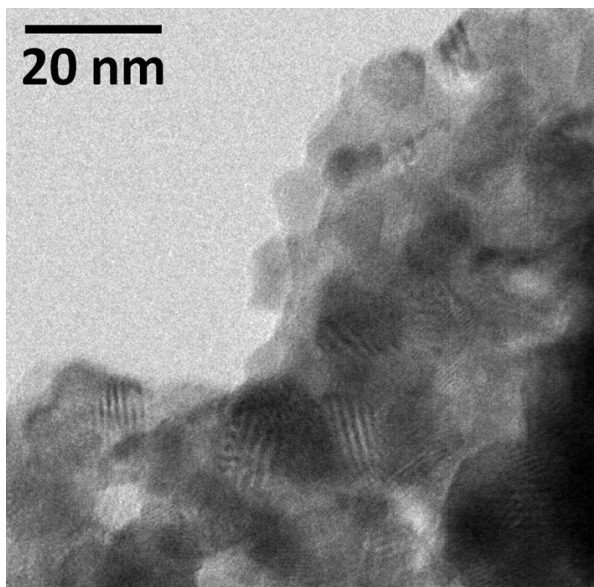


Fig.4.86: Pasticca di YSZ infiltrata con CZ-50 e Cu ridotta secondo la procedura di riduzione adottata per l'anodo

In Fig.4.87 è incluso il pattern della diffrazione di elettroni di una zona selezionata (selected area electron diffraction SEAD). Gli anelli a 3.12, 2.70, 1.91 e 1.63 Å corrispondono rispettivamente ai piani cristallografici (111), (200), (220) e (311). Come osservato in precedenza non si nota una particolare esposizione dei piani. Nella Fig.4.88 si osserva la disposizione delle particelle di CZ-80 e Cu. In tale immagine è evidenziato un cristallita di Cu con frange di diffrazione di 2.01 Å che identificano il piano (111) del Cu metallico. L'immagine FT dei cristalliti a base di ceria indicano che la struttura fluoritica è mantenuta in ogni caso.

La Fig.4.89 è rappresentativa della disposizione e della dimensione delle particelle di CZ-80 e Cu sulla matrice in YSZ, i cristalliti di Cu possiedono dimensioni medie fra i 6 e i 12 nm e quelli di CZ-80 fra i 5 e i 15 nm. Non risulta dalle frange di diffrazione del reticolo una relazione strutturale fra Cu e CZ.

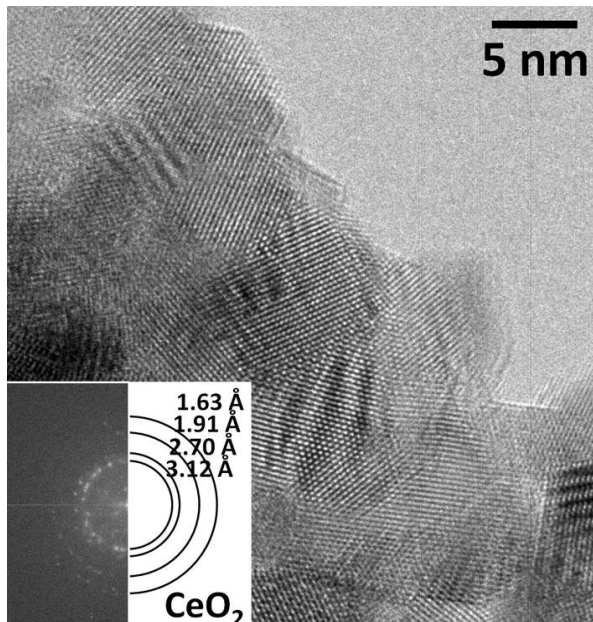


Fig.4.87: Immagine HRTEM relativa ad una pasticca porosa di YSZ infiltrata con CeO_2 e Cu ridotto secondo la procedura adottata per la riduzione dell'anodo, particolare: particelle di Cu e CZ

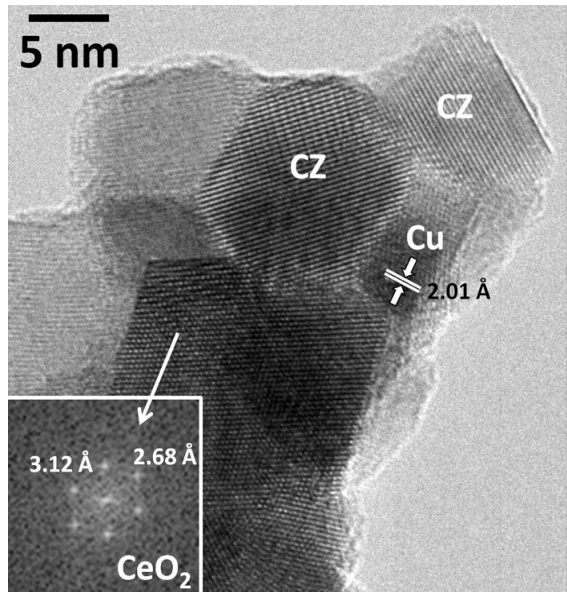


Fig.4.88: immagine HRTEM di una pasticca porosa di YSZ infiltrata con CZ-80 e Cu ridotto secondo la procedura di riduzione adottata per l'anodo, particolare: particelle di Cu e CZ

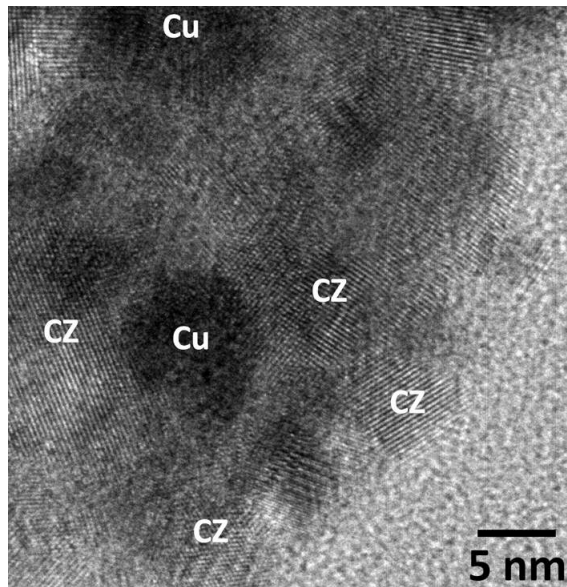


Fig.4.89: Immagine HRTEM di una pasticca porosa di YSZ infiltrata con CZ-80 e Cu ridotta secondo la procedura di riduzione adottata per l'anodo

Le immagini HRTEM per le pasticche porose infiltrate con il CZ-50 e Cu ridotte, sono rappresentate in Fig.4.90 e 4.91. In Fig.4.90 si osserva la presenza di un cristallita singolo ancorato sul YSZ. Le frange di diffrazione a 2.57 \AA sono attribuite al piano cristallografico (110) del YSZ e quelle a 3.10 \AA a quello (111) del CZ-50. Risulta evidente che non vi sono relazioni epitassiali o altre relazioni strutturali fra YSZ ed i cristalliti dell'infiltrato. La figura successiva (Fig.4.91) evidenzia che neppure fra il CZ-50 ed i cristalliti del Cu vi sono relazioni strutturali dato che non si osservano allineamenti fra i piani dei cristalliti dei due materiali.

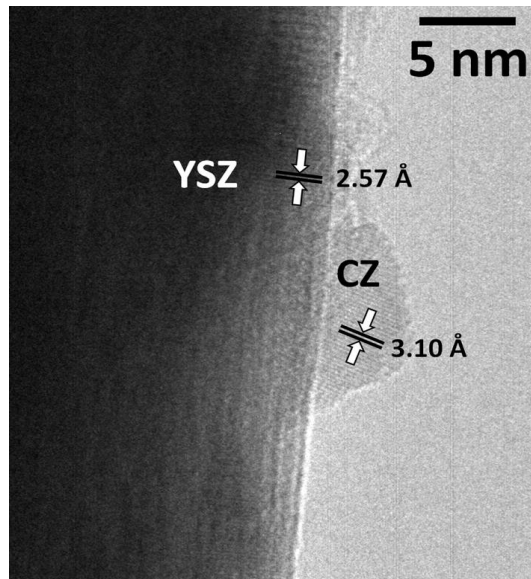


Fig.4.90: Immagine HRTEM di una particella di CZ-50 in filtrata su supporto in YSZ e trattata in atmosfera riducente a 973K

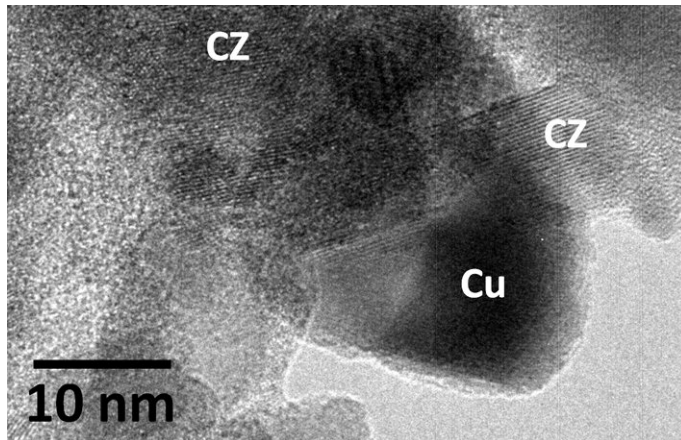


Fig.4.91: Immagine HRTEM di particelle di CZ-50 e Cu su supporto di YSZ e trattate in atmosfera riducente a 973K

Le immagini HRTEM dei substrati infiltrati con CZ-50 e Cu a seguito del trattamento mostrano differenze nella morfologia dell'infiltrato rispetto ai campioni solamente ridotti. Similmente al caso del YSZ infiltrato con solo CZ, si notano differenze di dimensione dei cristalliti dell'infiltrato (Fig.4.92), nei campioni trattati si osservano cristalliti di dimensioni comprese in un intervallo fra 5 e 30 nm. Si osservano in conseguenza al trattamento cambiamenti morfologici anche nel Cu infiltrato. In tale caso si riscontra una tendenza delle particelle di Cu a ridursi di dimensioni a seguito del trattamento di ossidazione e riduzione. Le dimensioni delle particelle del metallo dopo trattamento cadono in un intervallo fra 4 e 6 nm. In Fig.4.92 i cristalliti di Cu sono stati classificati in base alla distanza fra le frange di diffrazione del reticolo, nell'ingrandimento si nota una distanza di 1,81 Å indicativa della presenza del piano (200) del Cu metallico. Risulta evidente l'assenza di ogni relazione strutturale fra i cristalliti di Cu e di CZ. Le immagini FT di Fig.4.93 mostrano gli spot a 310 Å indicativi dei piani cristallografici (111) del CZ, che non sono allineati con i punti del Cu ad 2.09 Å rappresentativi dei piani (111), ciò dimostra l'assenza di una relazione strutturale fra i due materiali.

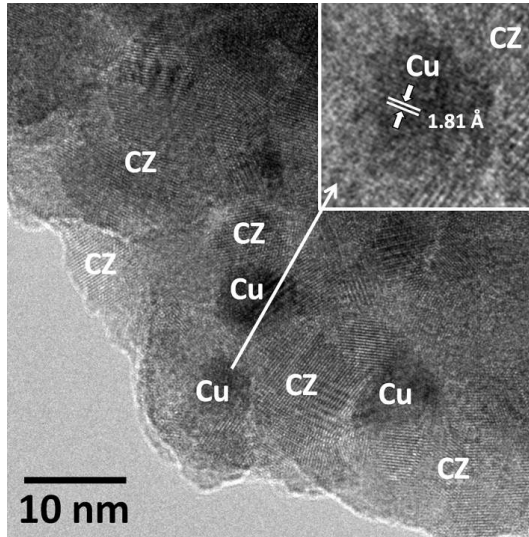


Fig4.92: Immagine HRTEM di una pasticca porosa in YSZ infiltrata con CZ-50 e Cu, sottoposta a riduzione a 973K e trattata. In alto a destra particolare di un cristallita di Cu

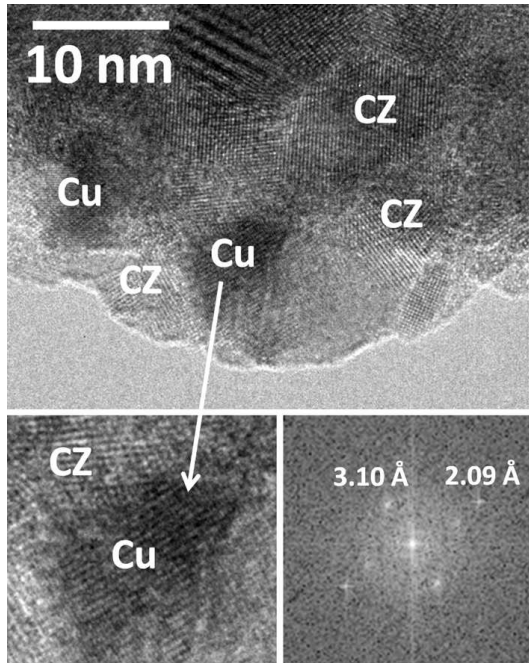


Fig4.93: Immagine TEM di una pasticca di YSZ infiltrata con CZ-50 e Cu, sottoposta a riduzione a 973K e trattata. In basso a sinistra particolare di una particella di Cu adiacente ad altre di CZ, a destra analisi FT delle particelle di Cu e CZ

Riassumendo i risultati delle microscopie:

- L'analisi SEM permette di confermare l'ipotesi suggerita dai dati TPR. Le immagini, infatti, mostrano che le particelle di Cu disperse sul YSZ dopo trattamento si dividono in particelle dalle dimensioni più piccole.
- Un dato interessante che si ricava dalla mappatura via EDX delle immagini SEM è che il CZ ed il CeO_2 si trovano in stretto contatto con il Cu.
- Le immagini TEM confermano la presenza di particelle di Cu nanometriche in stretto contatto con il CZ. A seguito del trattamento si osserva una diminuzione delle dimensioni delle particelle di Cu in contatto con il CZ similmente al Cu su YSZ, con la differenza che sui materiali a base di Ce la dispersione è nanometrica.
- Le analisi TEM inoltre sottolineano l'assenza di una disposizione epitassiale delle particelle di Cu e CZ sul YSZ né del Cu sul CZ. Neppure a seguito del trattamento si evidenzia una riorganizzazione epitassiale né si osserva la presenza di relazioni strutturali fra i materiali.

4.6.3 Conclusioni sull'analisi dei porosi infiltrati

Dalle osservazioni e dai risultati del presente capitolo si può concludere che non sussiste la formazione di particolari interazioni o modificazioni di tipo strutturale tra i componenti anodici a causare il miglioramento di attività delle celle osservato a seguito del trattamento redox. Piuttosto, giocano un ruolo rilevante la redistribuzione dei materiali e la riorganizzazione dell'interfaccia sia a livello macroscopico che nanometrico.

Lo studio TPR dimostra una forte interazione tra Cu e ossidi di CeO_2 . Tale legame dipende dalle dimensioni dei cristalliti di metallo e dalla natura del supporto: la dispersione del Cu è favorita tanto più alto è il contenuto di CeO_2 .

La formazione dei cristalliti nanometrici di Cu fortemente interagenti con il supporto è alla base dell'attività degli elettrodi e del miglioramento delle performances dopo trattamento redox. Questo suggerisce che cicli redox condotti a temperature intermedie ($\leq 1073\text{K}$) contribuiscono a rafforzare il legame Cu/ CeO_2 e sono alla base della formazione di siti elettrocataliticamente più attivi.

4.7 Riassunto dei risultati e conclusioni

Lo studio svolto nel presente lavoro di tesi ha permesso una migliore conoscenza del comportamento delle soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 come materiali per lo sviluppo di anodi SOFC. La ricerca si è basata sulle peculiari caratteristiche strutturali e redox di tali tipologie di materiali per comprendere quali fossero i contributi di queste proprietà all'implementazione di un anodo di una cella SOFC.

La prima parte di questo lavoro è stata incentrata nello studio delle caratteristiche dei materiali ed ha dimostrato come tali materiali sottoposti ad opportuni trattamenti di riduzione ed ossidazione implementino la loro capacità di scambio di ioni ossigeno. Inoltre i risultati di questa prima parte hanno permesso di individuare come materiale più promettente la composizione con contenuto equimolare di Ce e Zr. Infatti, per effetto di specifici trattamenti, il CZ-50 ha dimostrato di incrementare non solamente le sue caratteristiche di OSC (Oxygen Storage Capacity) ma anche la sua conducibilità. Si è quindi approfondito lo studio di questo materiale evidenziando come tale comportamento derivi dalla riorganizzazione strutturale e da un riordino dei cationi del reticolo durante i processi di riduzione ad elevate temperature. Durante tali trasformazioni il CZ-50 passa da una struttura tetragonale ad una cubica piroclorica.

La seconda parte del lavoro di tesi è stata incentrata nel preparare e caratterizzare elettrodi via infiltrazione di composizioni a basso (CZ-20), medio (CZ-50), alto contenuto (CZ-80) di cerio. Si è valutato quale fra le composizioni fosse la più promettente per l'applicazione all'interno di un anodo SOFC. In questa parte si è dimostrato che le proprietà redox ed elettriche indotte dalle trasformazioni strutturali di bulk del CZ-50 non hanno un'influenza necessariamente positiva sulle performances di cella, inoltre nelle condizioni operative adottate per i test di cella ($T=973\text{K}$, H_2 umidificato) tali trasformazioni sono marginali.

La composizione che risulta più performante è quella a maggior contenuto di cerio (CZ-80).

Un importante risultato ottenuto è l'incremento delle performance delle celle osservato quando gli anodi sono stati sottoposti ad un trattamento di ossidazione *in situ* dopo il test di cella iniziale. Si è dimostrato che tale promozione delle performance di cella è conseguenza della riorganizzazione

morfologica del Cu e del CZ all'interno della matrice di YSZ, piuttosto che a trasformazioni strutturali del CZ. La dispersione del Cu nella matrice di YSZ è più efficiente se la sua infiltrazione avviene in presenza di ossidi a base di CeO₂. Questi ultimi, in particolare le composizioni più ricche di CeO₂, si dimostrano materiali adatti a stabilizzare il Cu in particelle nanometriche con la conseguenza di ampliare la superficie elettroattiva all'interfaccia e aumentare le proprietà redox dell'ossido stesso grazie ad una sinergica interazione con i nanocluster di metallo.

Nel caso di composizioni povere di CeO₂, il trattamento di ossidazione dell'anodo si è dimostrato un valido espediente per ottimizzare la percolazione del collettore elettrico all'interno della matrice.

Riassumendo, lo studio condotto in tale tesi di dottorato ha dimostrato che:

1. le soluzioni solide a base di CeO₂ e ZrO₂, nonostante abbiano proprietà redox e conducibilità elettriche superiori a quelle dell'ossido di cerio puro non risultano essere elettrocatalizzatori migliori di questo ultimo nelle condizioni operative adottate. La composizione più ricca in CeO₂, la CZ-80 ha mostrato performance simili a quelle del CeO₂.
2. La presenza di siti riducibili Ce⁴⁺ gioca un ruolo fondamentale nella dispersione del Cu e giustifica le migliori performance di cella ottenute per elettrodi con CZ-80 e/o CeO₂.
3. La maggiore riducibilità delle soluzioni solide rispetto al CeO₂ contribuisce a promuovere la ridispersione del Cu in seguito a trattamenti ossido riduttivi, consentendo l'attivazione e rigenerazione dell'elettrodo rispetto a condizioni operative che inducono la segregazione del Cu alla sua superficie.
4. Il riarrangiamento dei componenti Cu e CZ contribuisce ad aumentare la TPB, ma anche a creare una più forte interazione sinergica tra metallo e supporto (CZ), il che suggerisce che l'attività elettrocatalitica dei sistemi Cu-ossidi di CeO₂ sia legata alla presenza all'interfaccia di siti redox, quali ad esempio Ce³⁺-O-Cu^{δ+}, che coinvolgono lo scambio di ossigeno tra Cu e CeO₂.

5. La stabilizzazione del Cu in forma nanometrica e, quindi, un aumento di tali siti in seguito a processi redox potrebbe essere causato dalla formazione di nanocluster piroclorici sulla superficie dei CZ, tuttavia in questo studio non è stato possibile indentificare tali siti. La loro individuazione richiederebbe misure spettroscopiche in situ sfortunatamente non a disposizione in questa ricerca.
6. La formazione di strutture pirocloriche di bulk è possibile solo attraverso riduzioni a temperature superiori ($\geq 1073\text{K}$) a quella adottata per i test e porta a una degenerazione delle prestazioni di cella per effetto di una forte riduzione dell'area superficiale del catalizzatore e degli stress meccanici subiti all'interfaccia legati alla formazione della fase piroclorica.

In conclusione, nelle condizioni di test adottate le soluzioni solide di CeO_2 e ZrO_2 mostrano attività elettrocatalitica inferiore all'ossido puro nonostante abbiano maggiori proprietà di scambio di ossigeno e una più alta conducibilità. In relazione alla polarizzazione elettrodica misurata, questi materiali non risultano essere idonei a sostituire il CeO_2 , tuttavia hanno dimostrato interessanti proprietà redox poiché vengono attivati e rigenerati in situ da un ciclo di riduzione-ossidazione-riduzione. Un approfondimento di queste caratteristiche ha consentito di chiarire quali siano i fattori critici per lo sviluppo di elettrodi a base di Cu e il ruolo cruciale dell'interazione metallo-supporto nel promuovere l'attività elettrocatalitica di questi sistemi. Si è dimostrato quindi che i materiali a base di cerio sono idonei a implementare le caratteristiche e l'attività catalitica degli anodi SOFCs a base di rame poiché favoriscono la dispersione del metallo. Le metodiche di sintesi e la scelta dell'ossido deve essere finalizzate soprattutto ad ottenere un'elevata dispersione e la stabilizzazione del Cu in forma nanometrica favorendo l'interazione sinergica tra metallo e supporto e aumentando all'interfaccia la concentrazione di siti Cu/Ce elettrocataliticamente più attivi.

Inoltre, si è dimostrato che in tali sistemi un adeguato trattamento di ossidazione dell'anodo può essere un valido metodo per ottimizzare la microstruttura dell'anodo, per creare nuovi siti attivi e per contrastare l'invecchiamento degli anodi dovuto all'agglomerazione del Cu e alla sua migrazione verso la superficie.

Bibliografia

- [1] T.Omata, H.Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, and N. Umesaki, *J.Solid State Chem.*, 147, 2, 1999, 573-583
- [2] R. Di Monte, J. Kašpar, *J. Mater. Chem.*, 15, 6, 2005, 633-648
- [3] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana and M. Yoshimura, *J. Am.Ceram.Soc.*, 77, 4, 1994, 1067-1071
- [4] H.Kishimoto, T. Omata, S.Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, *J.Alloy Compd.*, 312, 1-2, 2000, 94-103
- [5] P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics*, 112, 3-4, 1998, 173-183
- [6] N.Izu, H. Kishimoto, T. Omata, and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Solid State Chem.*, 151, 2, 2000, 253-259
- [7] S.Otsuka-Yao-Matsuo, T. Omata, N. Izu, and H. Kishimoto, *J. Solid State Chem.*, 138, 1, 1998, 47-54
- [8] G.Chiodelli, G. Flor, and M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 91, 1-2, 1996, 109-121
- [9] J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, in *Nonstoichiometric Oxides*, O. T Sørensen Editor., Academic, New York, 1981, p.238-242
- [10] S.Desinan, M. Boaro, C. Abate, M. Ferluga, C. de Leitenburg, and A. Trovarelli, *ECS Trans.*, 25, 35, 2010, 335-344
- [11] R.F.Reidy and Simkovich, *Solid State Ionics*, 62,1-2, 1993, 85-97
- [12] M.Boaro, S. Desinan, C. Abate, M. Ferluga, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2, 2011, P22-P29
- [13] Z.Hui, N. Guillet, F. Valdivieso, M. Pijolat, *Solid State Ionics*, 160, 3-4, 2003, 317-326
- [14] M.Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2, 1998, 182-184
- [15] H.Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colon, S. Bernal, A. Cordon, V. Perrichon, F. Fally, *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 2001, 75-85
- [16] E.Matmontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi, *J.Phys. Chem. B*, 107, 47, 2003, 13007-13014

- [17] M.P. Yeste, J.C. Hernandez, S. Trasobares, S. Bernal, G. Blanco, J. J. Calvino, J. A. Perez-Omil, J. M. Pintado, *Chem. Mater.*, 20, 15, 2008, 5107-5113 e riferimenti.
- [18] J.C. Conesa, *J. Phys. Chem. B*, 107, 34, 2003, 8840-8853
- [19] J.B. Thomson., A.R. Armstrong, P. G. Bruce, *J. Solid State Chem.* 148, 1, 1999, 56-62
- [20] N. Izu, H. Kishimoto, T. Omata, K. Ono, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2, 2001, 397-404
- [21] J.-H. Lee, S. M. Yoon, B. K. Kim, H.-W. Lee, H. S. Song, *J. Mater. Sci.*, 37, 2, 2002, 165
- [22] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, K. Nomura, *Solid State Ionics*, 178, 3-4, 2007, 233-238
- [23] M.Cimenti, J.M.Hill, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 1, 2009, 45-54
- [24] P. Fornasiero, E. Fonda, R. Di Monte, G. Vlaic, J. Kašpar, M. Graziani, *J. Catal.* 187, 1, 1999, 177-185
- [25] J. Kašpar, P. Fornasiero, (2002). in *Catalysis by Ceria and Related Materials*, edited by A. Trovarelli, pp. 217-241. London: Imperial College Press
- [26] K. Ahn, H. He, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochem Solid. St.*, 8, 8, 2005, A414-A417
- [27] N. Izu, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J.Alloy.Comp.* 270, 1-2, 1998, 107-114
- [28] M.Yashima, K.Morimoto, N.Ishizawa, M.Yoshimura, *J. Am.Ceram.Soc.*, 76, 1, 1993, 2865-68
- [29] M.Yashima, M.Kakihana, M.Yoshimura, *Solid State Ionics*, 86-88, 2, 1996, 1131-1149
- [30] Shidong Song, Rodolfo O. Fuentes, Richard T. Baker, *J. Mater. Chem.*, 20, 43, 2010,9760-9769
- [31] F. Bidrawn, G. Kim, G. Corre, J. T. S. Irvine, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, 9, 2008, B167-B170
- [32] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, *J.Power Sources*, 106, 1-2, 2002, 10-15

- [33] R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14, 4, 2009, 236–244
- [34] R. Craciun, S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs, C. Wang, W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 11, 1999, 4019-4022
- [35] M.Katsuki, S.Wang , K.Yasumoto, M.Dokiya, *Solid State Ionics*, 154-155, 2002, 589-595
- [36] N.Izu, H.Kishimoto, T.Omata, T.Yao, S.Otsuka-Yao-Matsuo, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2, 3-4, 2001, 443-448
- [37] A.Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, (Imperial College Press, London, 2002) 1-500
- [38] O.Costa-Nunes, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 1520-1522
- [39] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Second Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005
- [40] S.C. Singal and K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cell*, Elsevier 2003, pag.83
- [41] T. Montini, N. Hickey, P. Fornasiero, M. Graziani, M. A. Baares, M. V. Martinez-Huerta, I. Alessandri, L. E. Depero, *Chem. Mater.*, 17, 5, 2005, 1157-1166
- [42] Hongpeng He, John M. Vohs, R. J. Gorte, *J of Electrochem. Soc.*, 150, 11, 2003, A1470-A1475
- [43] S.Otsuka-Yao-Matsuo, N. Izu, T. Omata, K. Ikeda, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 4, 1998, 1406-1413
- [44] S.W. Jung, C. Lu, H.P. He, K.Y. Ahn, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J Power Sources*, 154, 2006, 42–50
- [45] G.Chiodelli, G.Flor , M.Scagliotti, *Solid state ionics*, 91, 1-2, 1996, 109-121
- [46] S. Højgaard Jensen, A. Hauch, P. V. Hendriksen, M. Mogensen, N. Bonanos, T. Jacobsenb, *J. Electrochem. Soc.*, 154, 12, 2007, B1325-B1330
- [47] W.P. Dow, T.J. Huang, *J. Catal.*, 147, 1, 1994, 322–332

- [48] S.J.Gentry, N.W.Hurst, A.Jones, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1, 77, 1981, 603-619
- [49] Lei Li , Li Song , Haidong Wang, Chong Chen, Yusheng She, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, Int. J. Hydrogen Energ., 36, 15, 2011, 8839-8849
- [50] A. Razeghi, A. Khodadadi, H. Ziaei-Azad, Y. Mortazavi, Chem.Eng.J, 164, 1, 2010, 214–220
- [51] A. Łamacz, A. Krztoń , G. Djéga-Mariadassou, Catal. Today, 176, 1, 2011, 126– 130
- [52] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal., 179, 1, 1998, 203–221
- [53] H. Chen, H. Zhu, Yo. Wu, F. Gao, L. Dong, J. Zhu, J. Mol. Catal. A-Chem., 255, 1-2, 2006, 254–259
- [54] S. Park, R.Craciun, J.M.Vohs, R.J. Gorte, J. Electrochem.Soc., 146, 10, 1999, 3603-3605
- [55] C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J.Electrochem.Soc., 150, 10, 2003, A1357-A1359
- [56] Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, Applied Catalysis A: General, 171, 1, 1998, 13-29

