

# Sviluppare funzionalità complesse in materiali sostenibili a base di ossido

Tesi di laurea triennale in Scienza dei Materiali

Relatore: Prof. ssa Antonella Glisenti

Laureando: Daniele Demeneghi

A.A. 2021/2022



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

- La conducibilità ionica è la proprietà che permette ad un materiale di condurre ioni.
- Si quantifica attraverso misure di conduttanza:

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

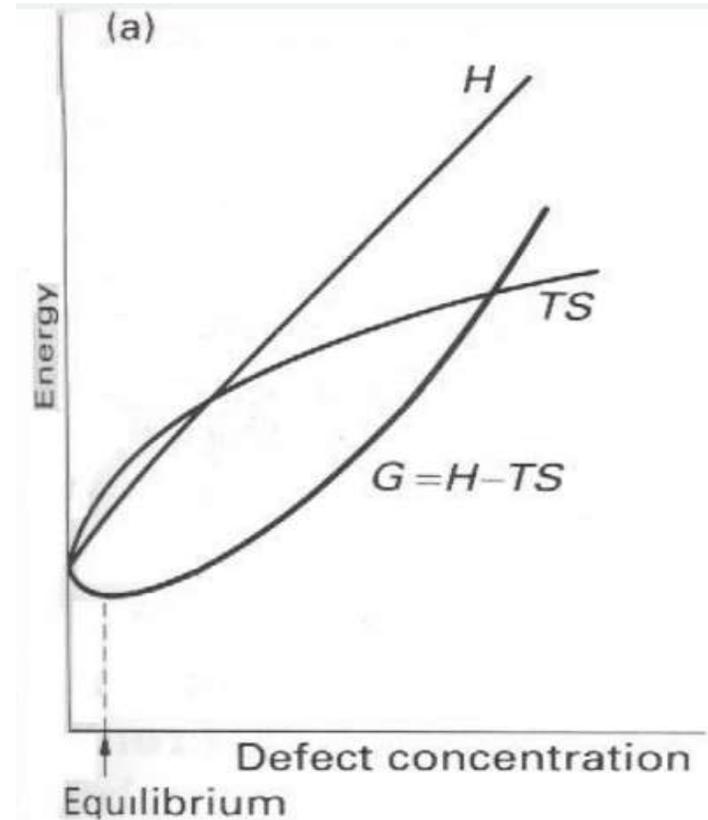
- $\sigma$  è definita come la conducibilità ionica

$$\sigma = \sum_i n_i (z_i e) \mu_i$$

- Per ottenere conducibilità ionica nei solidi la struttura cristallina deve essere aperta e difettiva.
- In genere sono trasportati gli ioni  $O^{2-}$ .
- Candidati al ruolo di conduttori ionici sono strutture cubiche e perovskitiche.
- Queste strutture devono, inoltre, essere altamente difettive, cioè contenere delle vacanze di O,  $V_{\dot{O}}$ .

- Le vacanze sono estrinseche o intrinseche.
- Quelle intrinseche sono, in genere, dovute a difetti di Schokkty o di Frenkel.
- La loro concentrazione segue un andamento di Arrhenius

$$n \propto \exp\left(-\frac{1}{T}\right)$$



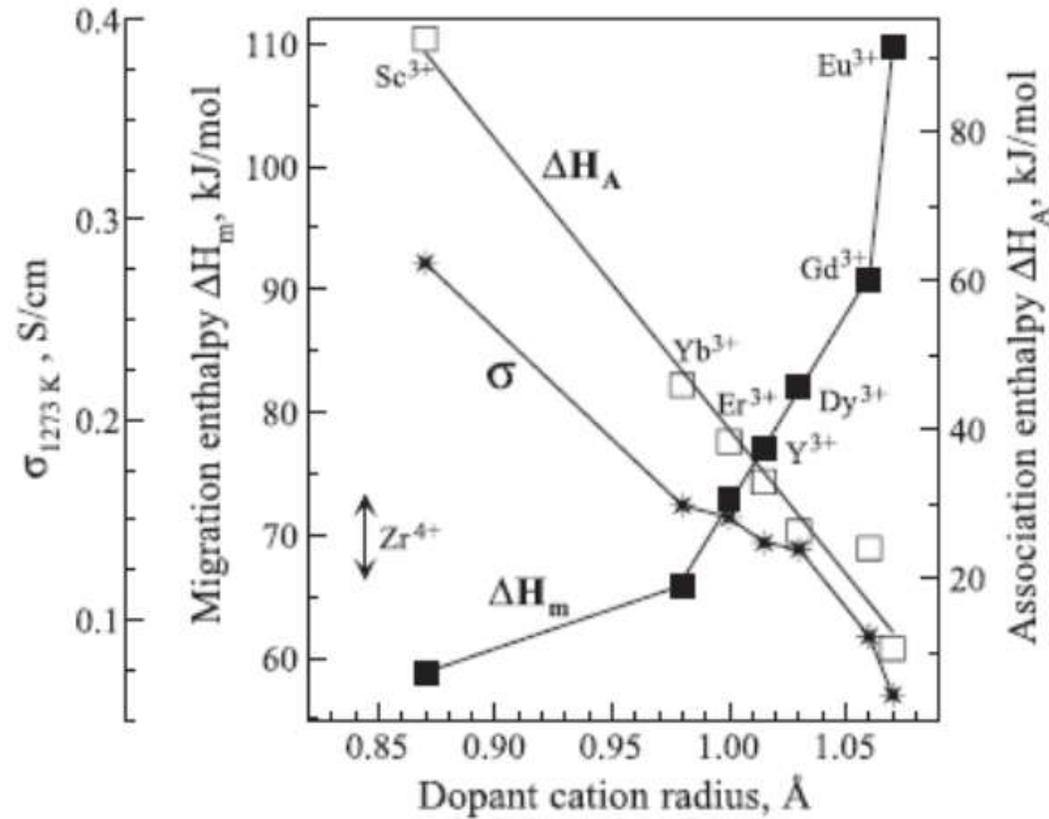
- La concentrazione di vacanze intrinseche è troppo bassa per qualsiasi applicazione pratica.
- Si introducono vacanze drogando il materiale con ossidi di cationi con valenza minore.
- Nel caso  $MO_2/A_2O_3$ , si ha:



- Il catione deve stabilizzare la fase conduttiva.
- Il catione non deve introdurre tensionamenti eccessivi nella struttura.
- Il catione drogante, deve favorire la clusterizzazione il meno possibile.

- La zirconia presenta la fase monoclina a temperature minori di 1170 °C, tetragonale tra 1170 °C e 2370 °C, cubica tra 2370 °C e 2680 °C.
- Bisogna scegliere cationi che stabilizzino la zirconia a T più basse.
- Per la seconda indicazione il raggio cationico del catione drogante deve essere simile a quello dello  $Zr^{4+}$ .
- Infine, la clusterizzazione deve essere favorita il meno possibile.

# Sviluppo della conducibilità ionica nel $ZrO_2$



# Sviluppo della conducibilità ionica nel $ZrO_2$

X	Crystal Structure						
	Sc	Yb	Er	Y	Dy	Gd	Er
0.05	Cubic	Cubic		Cubic +		Cubic	
0.06	+	+	Cubic +	Tetra		+	
0.07	Tetra.	Tetra.	Tetra.		C+T	Tetra	
0.08							
0.09	Cubic		Cubic		Cubic		
0.10							
0.11	Rhombo-	Cubic		Cubic			
0.12	hedral					Cubic	
0.13							Cubic
0.14							
0.15							
0.16							

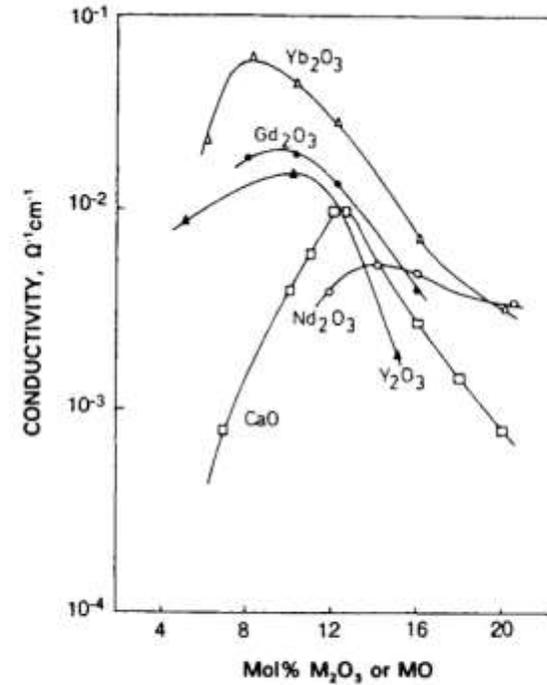
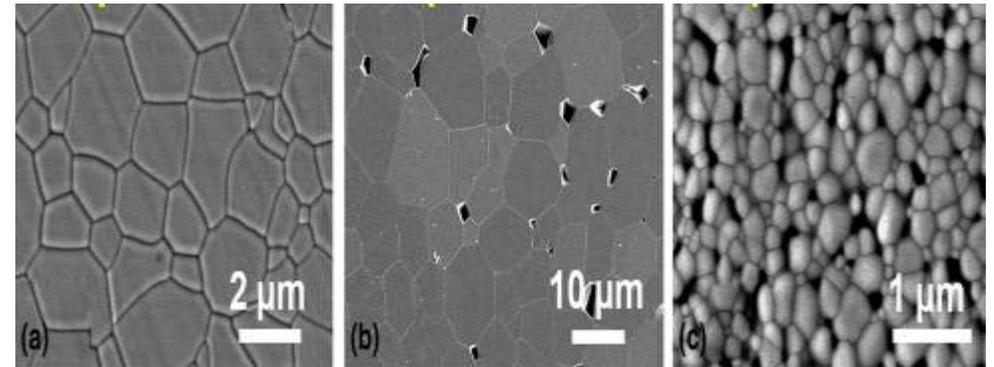
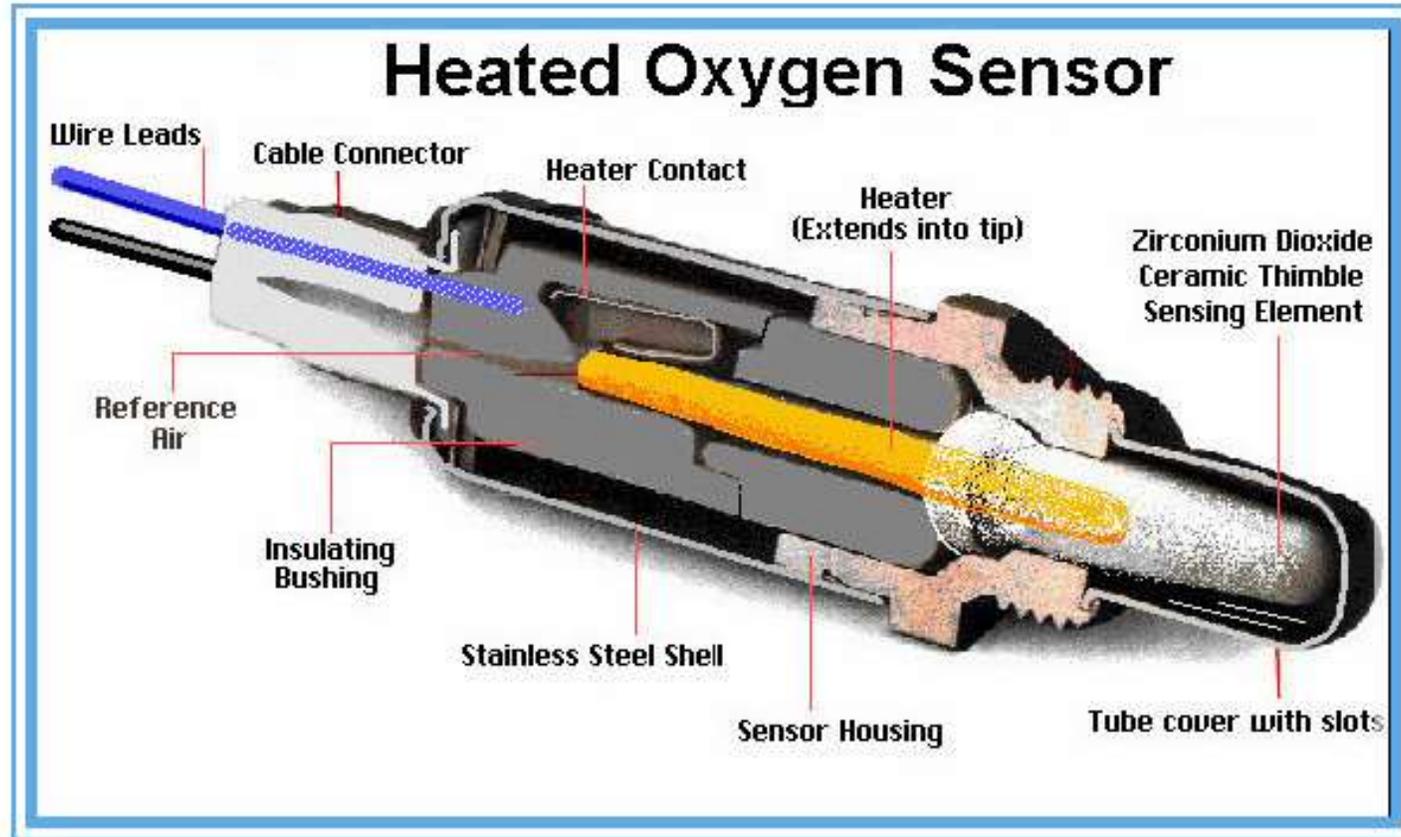


Figure 4.8. Variation of ionic conductivity of stabilized  $ZrO_2$  with dopant concentration at 1080 K [4.65]

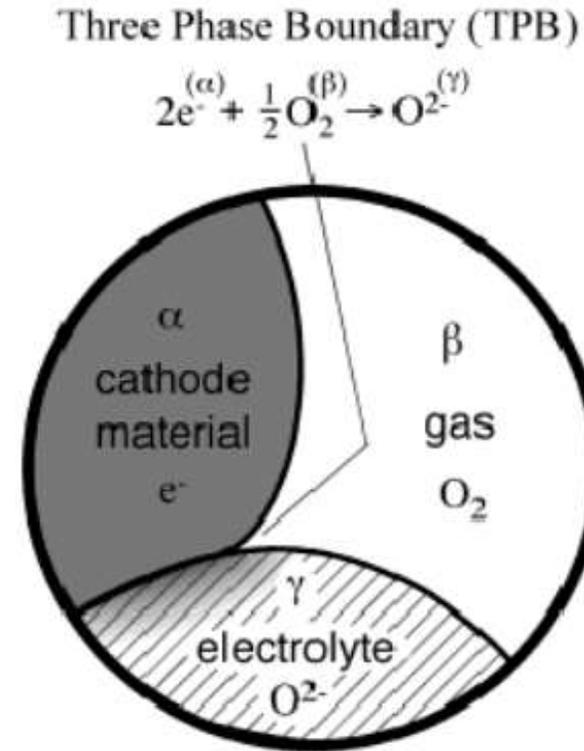
- L'YSZ ottenuta in questo modo è meccanicamente fragile, e deve essere stabilizzata con  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Rimane un conduttore ionico fino a pressioni di  $\text{O}_2$  di  $10^{-25}$  atm alla T di 1000 °C.
- Durante il funzionamento si ha segregazione della fase tetragonale nel bulk e condensazione di impurità ai bordi di grano. Entrambi questi processi aumentano la resistività ionica secondo la formula:

$$\rho(t) = A - B_1 \exp(k_1 t) - B_2 \exp(k_2 t)$$



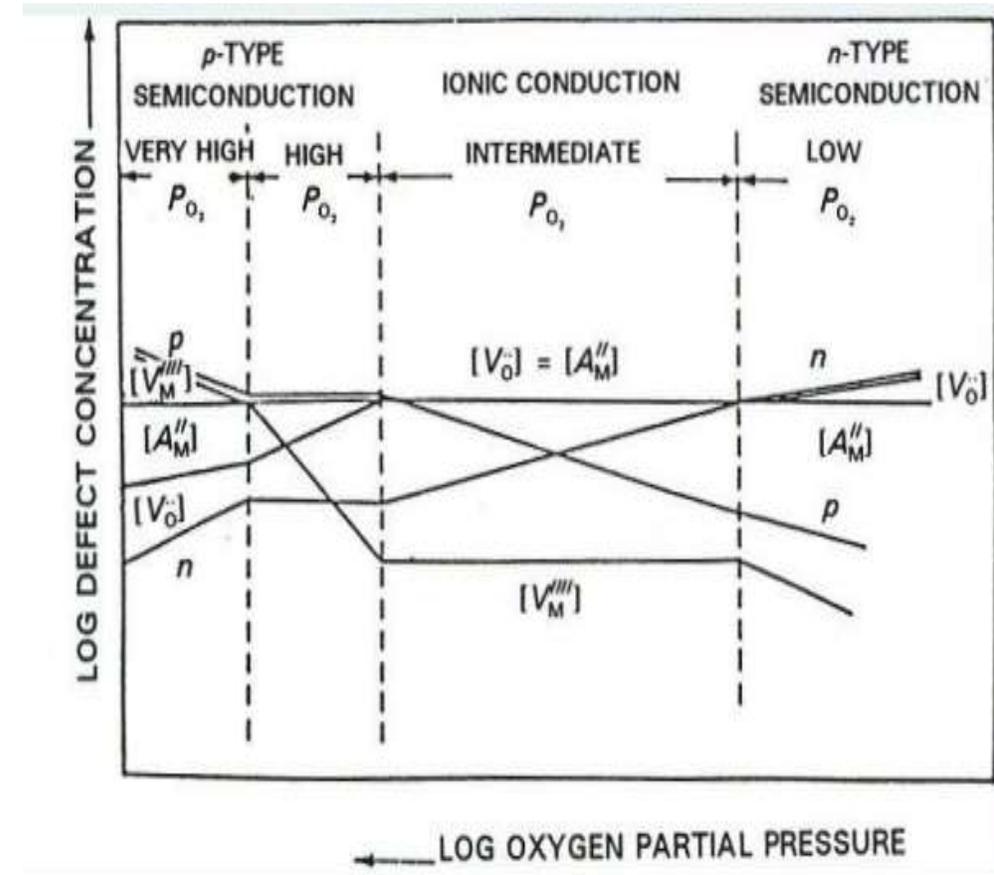


- Un ossido metallico può diventare un conduttore elettronico se sono presenti coppie redox di cationi  $M^{n+} / M^{(n+1)+}$ .
- Queste condizioni si possono ottenere drogando l'ossido con cationi aliovalenti o sottoponendo il materiale a pressioni parziali di ossigeno estreme: oltre alle vacanze si formano cationi ossidati o ridotti.
- Nel primo caso si ha semiconducibilità p, nel secondo semiconducibilità n.

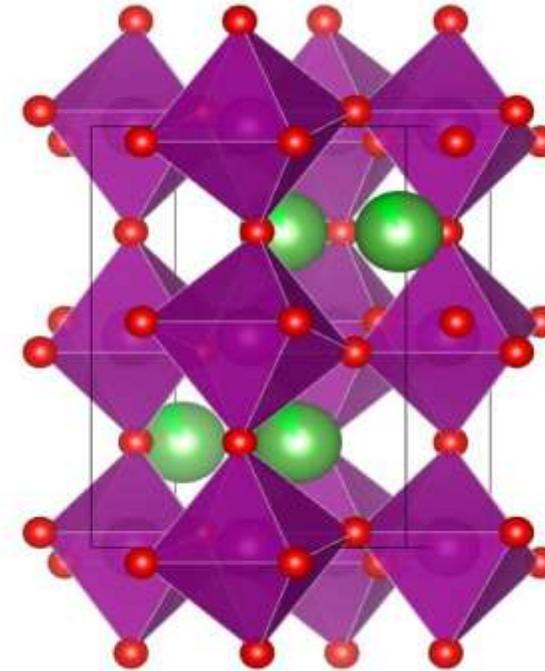
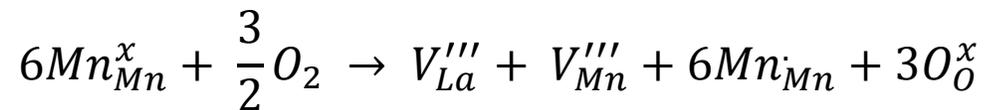
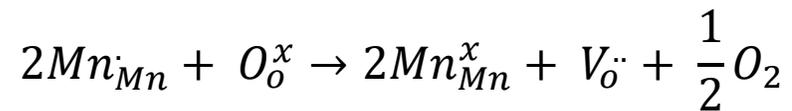


- Il trasporto di elettroni o lacune avviene tramite jumping del portatore di carica da un centro metallico a quello adiacente.
- Questo comporta una continua ossidazione e riduzione dei centri metallici.
- Il processo è chiamato «small polaron conduction mechanism».

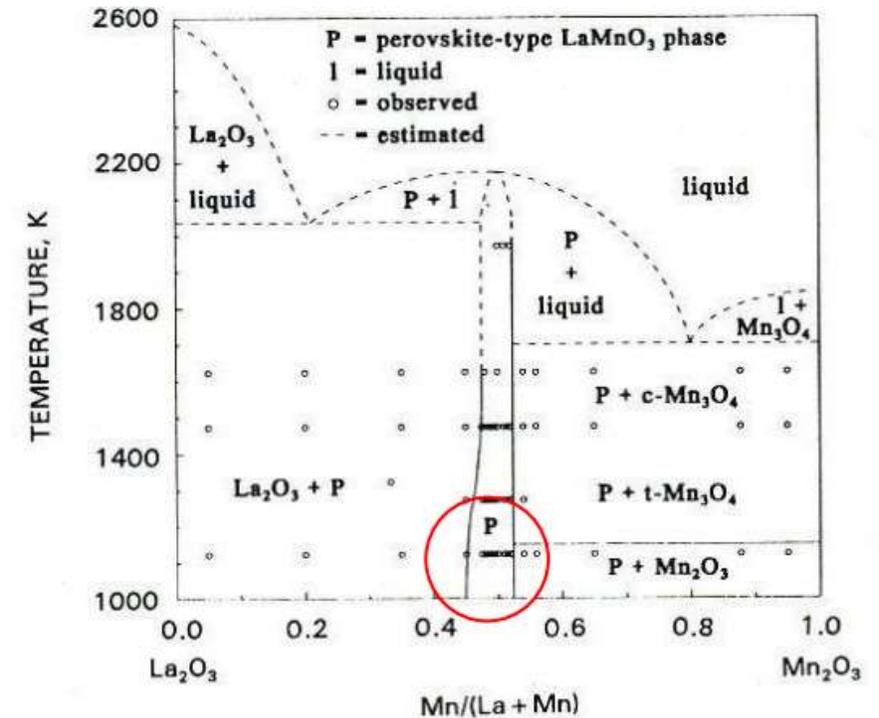
- Per ottenere delle relazioni che legano la pressione parziale di ossigeno alla concentrazione di portatori di carica si impostano le leggi di azione di massa e l'equazione dell'elettroneutralità.



- Si può drogare la perovskite  $LaMnO_3$  sostituendo  $La^{3+}$  con  $Sr^{2+}$ . In questo modo si introducono vacanze di ossigeno e si ossida parte del  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{4+}$  creando una coppia redox.
- L'LSM ottenuto è sensibile all'ossidazione ed alla riduzione del catione Manganese.
- Perde le sue proprietà conduttive a pressioni di ossigeno estreme



- L'LSM è stabile in un intervallo di composizione ristretto, cioè tra 0,42 e 0,52 di frazione molare di Mn rispetto alle moli di cationi totali.
- L'LSM può comunque essere usato come catodo nelle SOFCs, tenendo conto delle limitazioni suddette.



- N.Q. Minh, T. Takahashi. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells. Elsevier 1995.
- Neil W. Ashcroft, David Mermin. Solid State Physics. Harcourt College Publishers 1976.
- C. B. Choudhary, H. S. Maiti. Solid Electrolytes and Their Applications . Plenum Press 1980.

Grazie per la Vostra  
attenzione



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA