UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA

CORSO DI LAUREA IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA:

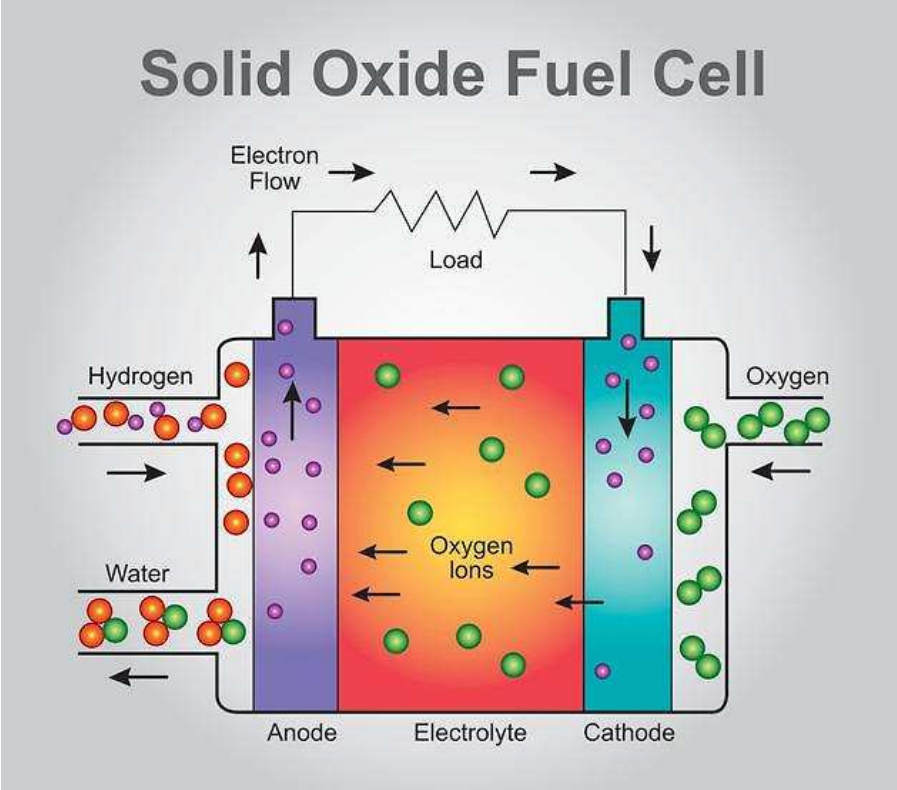
Celle a combustibile ad ossido solido di nuova generazione: dal materiale al dispositivo – nuove strategie di ottimizzazione

Relatore: Prof. Antonella Glisenti

Laureando: Adriano Pannone
Matricola: 1192634

Anno Accademico 2021/2022

Componenti e caratteristiche di una SOFC



VANTAGGI

- No liquidi: no corrosione, no perdite
- Non richiede metalli nobili: riduzione dei costi
- Alta efficienza energetica (50-60%), aumentabile con riciclo del calore

SVANTAGGI

Richiede alte temperature (800-1000 °C) :

- Lunghi tempi di accensione
- Impiego di materiali ceramici
- Veloce degradazione dei materiali

Elettrolita: il cuore di una SOFC

Compito dell'elettrolita: trasportare gli anioni ossigeno dal catodo all'anodo

Passaggio degli ioni attraverso vacanze di ossigeno: è un processo attivato termicamente

$$\sigma T = A\, exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

REQUISITI

- Separare fisicamente anodo e catodo
- Stabilità
- Conducibilità ionica
- No formazione di fasi isolanti all'interfaccia con elettrodi
- Espansione termica compatibile con elettrodi
- Porosità non connessa o assente

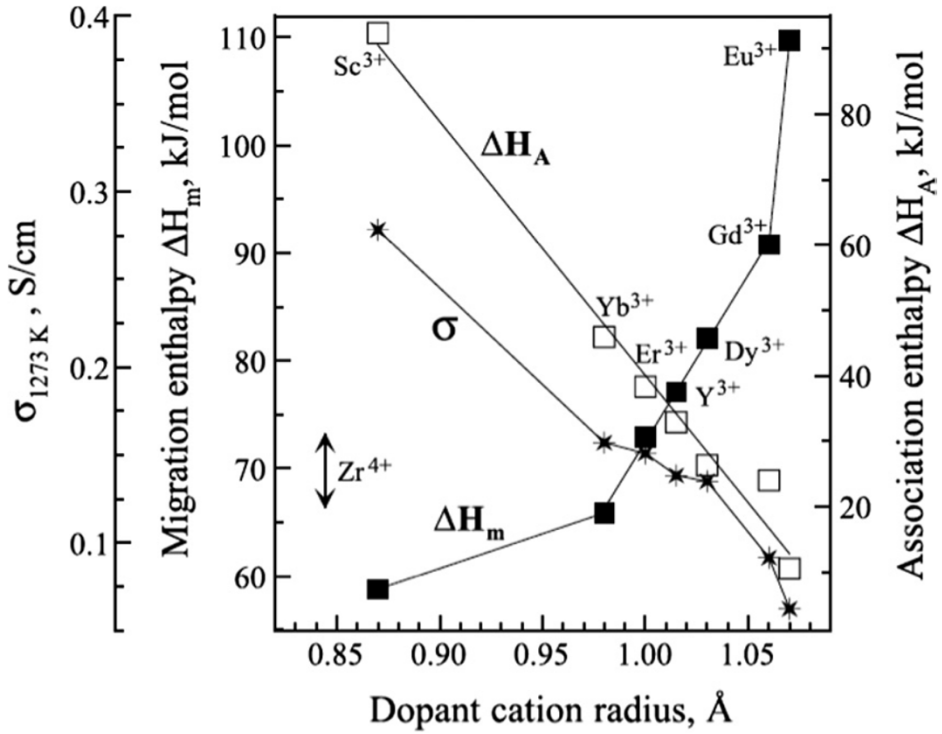
Elettroliti tradizionali: YSZ

- **Materiale di base:** ZrO_2
- **Drogaggio**: necessario per stabilizzare fase cubica della fluorite

  +

  iniezione di vacanze di ossigeno → migliore σ_{ion}

  $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + 3O_O^X + V_O^{\circ\circ}$
- **Drogaggio alternativo:** si impiega 11% mol. Sc_2O_3
- **Conducibilità:** criterio della differenza di raggio ionico
- **Maturità:** 8YSZ è l'elettrolita più usato per applicazioni commerciali



Svantaggio: **buone performance solo a T>800°C**

Adriano Pannone

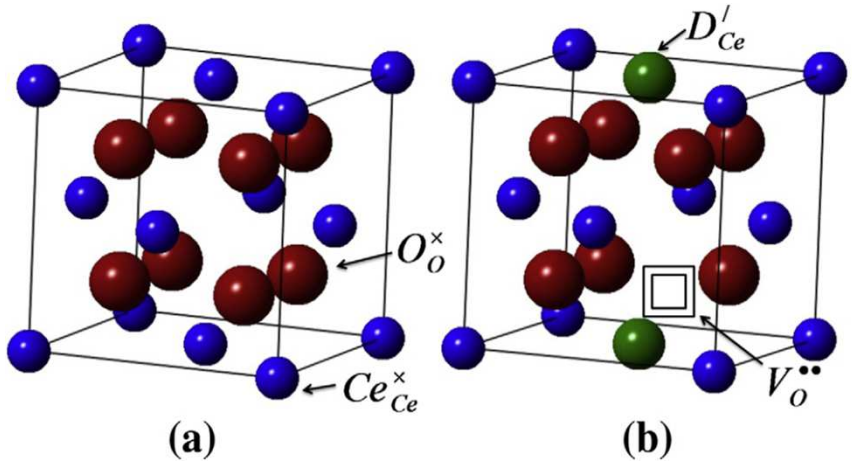
Elettroliti tradizionali: CGO

- **Struttura:** CeO_2 ha fase cubica della fluorite fino a T_m
- **Riduzione:** Si verifica ad alte T e basse pO_2: ambiente anodico

$$O_O^X + 2Ce_{Ce}^X \rightarrow \frac{1}{2}O_{2\,(g)} + V_O^{\circ\circ} + 2Ce'_{Ce}$$

- **Drogaggio:** $Gd_2O_3 \rightarrow 2Gd'_{Ce} + 3O_O^X + V_O^{\circ\circ}$

  iniezione vacanze di ossigeno → migliore σ_{ion}
- **Conducibilità:** maggiore di YSZ → conduce anioni a minori T



Svantaggi: riduzione Ce^{4+} causa:

1)conducibilità elettronica

2)espansione del materiale: stress meccanico e fragilità

Adriano Pannone

Elettroliti tradizionali: LSGM

- **Materiale di base**: $LaGaO_3$, è una perovskite → struttura cubica
- **Drogaggio**: si impiegano Sr^{2+} e Mg^{2+}, formazione di vacanze di ossigeno → aumento conducibilità ionica

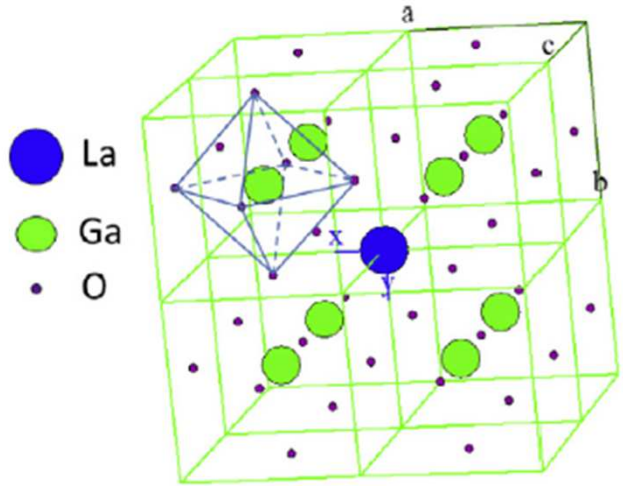
  Alla fine: $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$, con x,y≈0,1-0,2
- **Conducibilità**: maggiore di YSZ → possibilità di lavorare a 600-800 °C

  Dipendente dall'equilibrio tra 3 fattori:

Concentrazione di vacanze di O:
Alte concentrazioni aumentano la conducibilità ionica

Fattore t di Goldsmith:
Struttura non distorta per t=1
Compromesso ottimale a t=0,96

Volume libero di cella:
Movimento degli ioni facilitato attraverso il reticolo



Svantaggi: **Purezza di fase: Ga e La reagiscono con anodi in Ni**

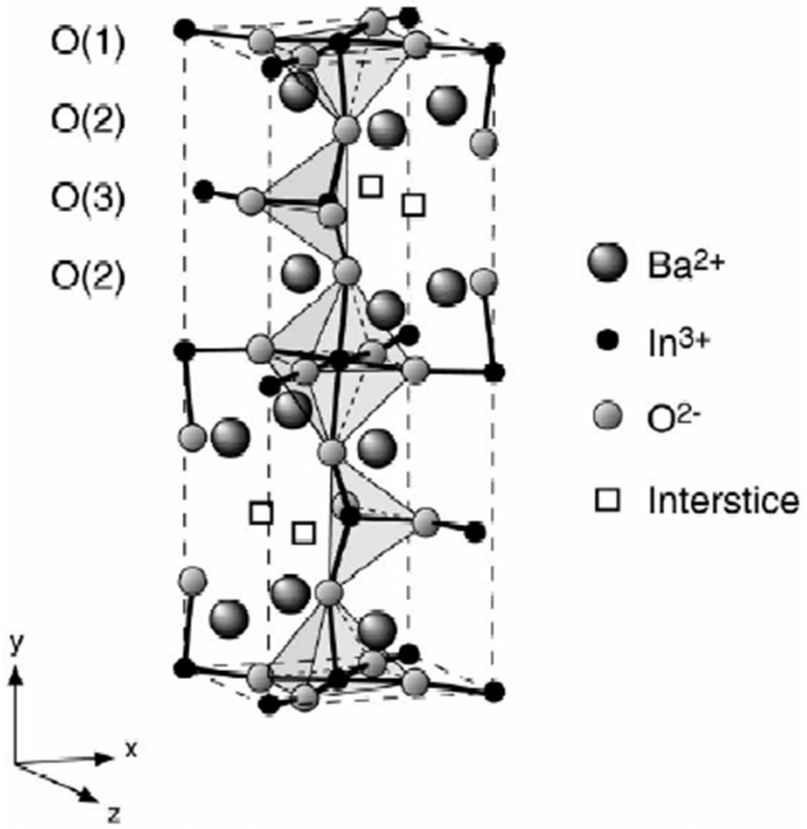
Elettroliti innovativi: brownmilleriti

L'aumento delle vacanze di ossigeno porta sempre a un aumento di conducibilità?

ORDINAMENTO DI VACANZE ⚠

BROWNMILLERITI: $A_2B_2O_5$

- Un esempio: $\boldsymbol{Ba_2^{2+}In_2^{3+}O_5}$
- Struttura: alternanza strati ottaedrici/tetraedrici
- Ordinamento delle vacanze ne causa intrappolamento → scarsa conducibilità ionica a medie T



Adriano Pannone

$Ba_2In_2O_5$: conducibilità

La conducibilità delle brownmilleriti si manifesta ad alte T: transizione di fase

Temperatura ambiente: fase ortorombica

↓

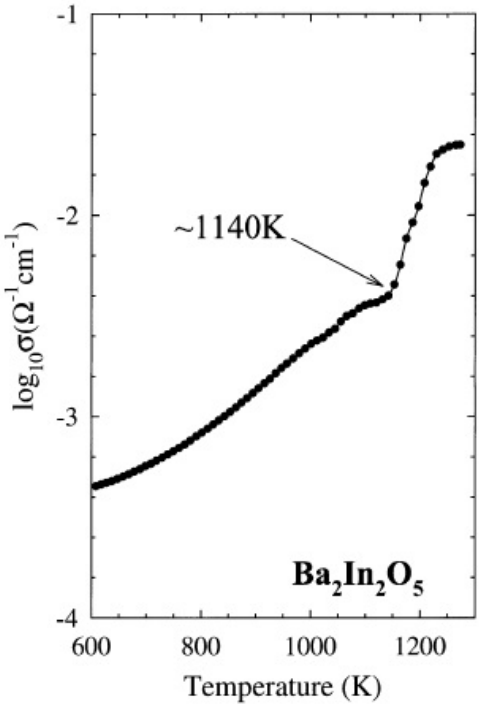
T≈900°C: vacanze di ossigeno si disordinano

↓

T=925°C: fase tetragonale

↓

T=1040°C: fase cubica di perovskite difettiva ⟶ Alta σ ionica



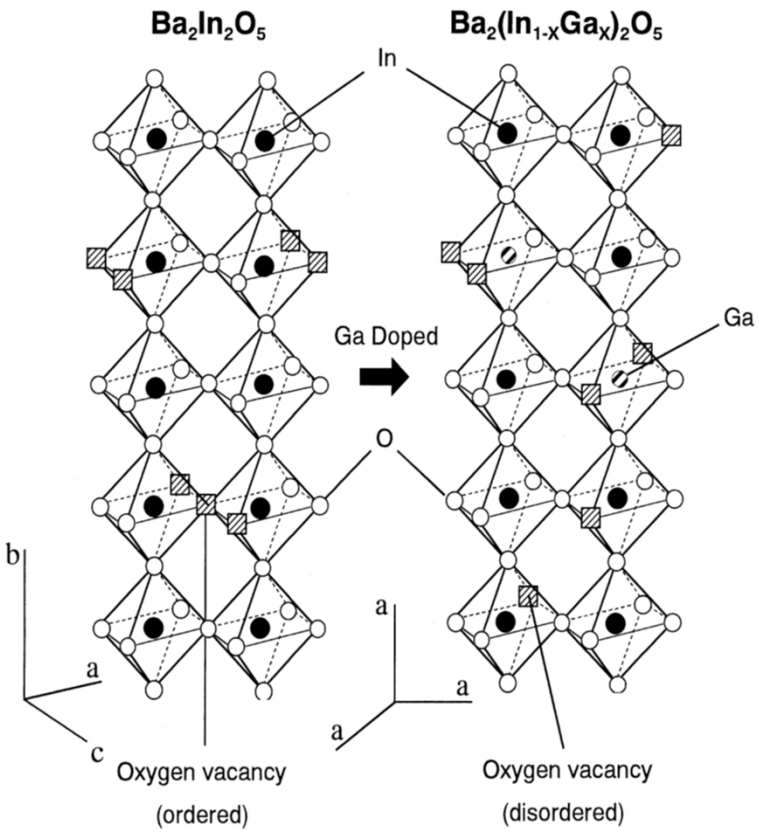
Redistribuzione di O tra i vari strati tramite formazione di difetti Frenkel: distribuzione casuale di vacanze di O

$$O_O^{\times} \leftrightarrow V_O^{\cdot\cdot} + O_i''$$

Adriano Pannone

$Ba_2In_2O_5$: drogaggio con Ga^{4+}

Obiettivo: stabilizzare fase cubica disordinata a medie T

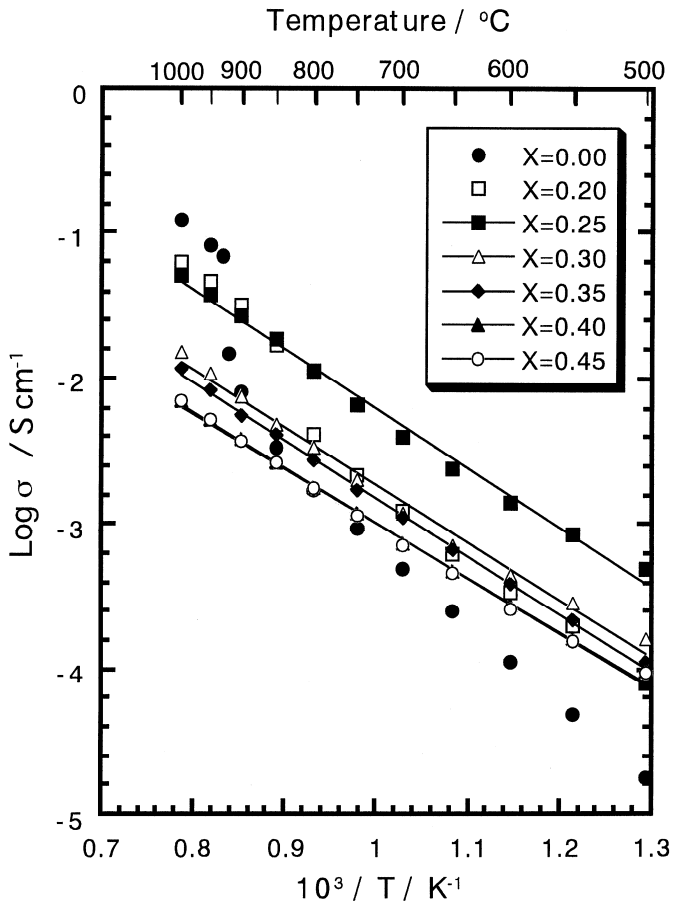


- Transizione di fase assente ad alte T
- Ga ha CN=4 e si distribuisce casualmente nella struttura → vacanze disordinate a partire da T_{amb}, struttura perovskite cubica

↓

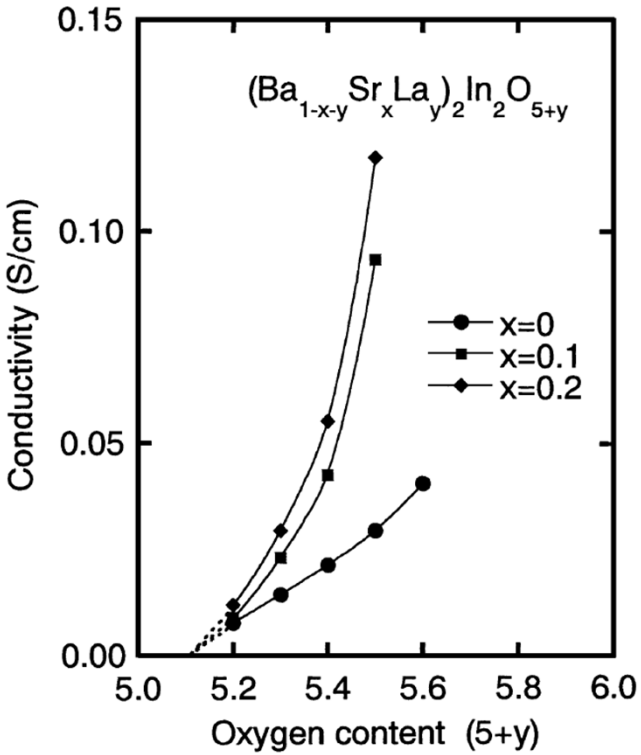
Conducibilità ionica a medie T

- Per x=0,5 si riforma la struttura a strati della brownmillerite: diminuzione di conducibilità ionica



Adriano Pannone

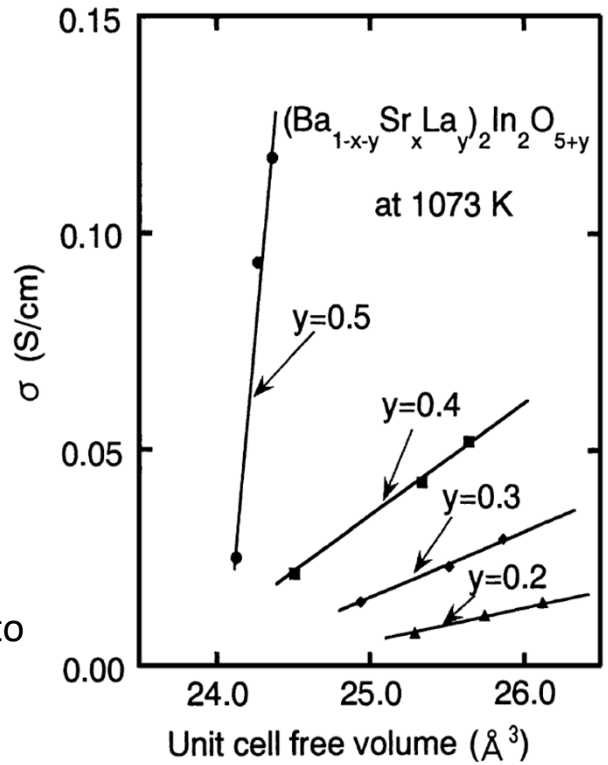
$Ba_2In_2O_5$: drogaggio con Sr^{2+} e La^{3+}



- **Struttura**: cubica tipo perovskite, assenza di alternanza strati
- **Conducibilità elettronica**: assente nell'intervallo $10^{-3,5}<pO_2<0$ atm
- **Conducibilità ionica**: dipende da due fattori

Distribuzione casuale di vacanze di O, aumenta con contenuto di O, quindi di La

Volume libero di cella, aumenta con contenuto di Sr



Conducibilità: σ_{ion} di $(Ba_{0,3}Sr_{0,2}La_{0,5})_2In_2O_5$ @800°C=0,12 S/cm

σ_{ion} di 8YSZ @1000°C=0,13 S/cm

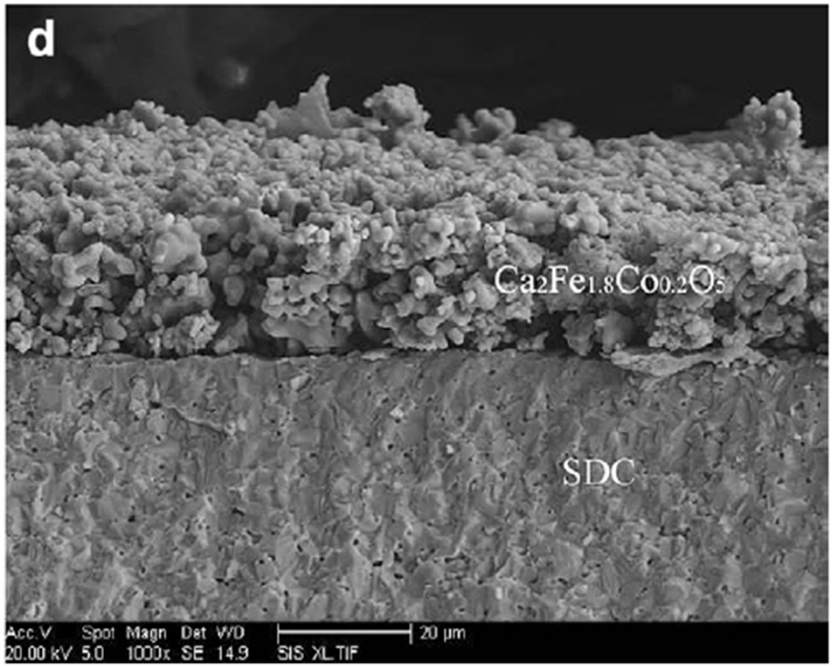
Adriano Pannone

Brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$: un possibile catodo

- **Struttura:** ad alte T (1000°C) non si verifica la transizione a struttura perovskitica difettiva, rimane alternanza di strati
- **Conducibilità:** Esibisce conducibilità p in atmosfera ossidante, e una limitata conducibilità ionica
- **Drogaggio con Co:** aumento di conducibilità elettronica
- **CET:** compatibile con elettrolita in CeO_2-Sm (SDC) → no rotture elettrolita
- **Compatibilità chimica:** no reazioni con SDC, né interdiffusione → no formazione fasi isolanti

↓

Possibilità di uso come catodo



Adriano Pannone

Bibliografia

- N. Mahato et al., Progress in Materials Science, 2015, 72, 141-337
- M. Morales et al., Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36, 1-16
- C.A.J. Fisher et al., Solid State Ionics, 1999, 118, 355-363
- G. Kaur et al., “Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, Elsevier, 2019, 1st edition, 68
- P.Berastegui et al., Journal of Solid State Chemistry, 2002, 164, 119-130
- A. Mancini et al., Dalton Transactions, 2012, 41, 50-53
- T. Yao et al., Solid State Ionics, 2000, 132, 189-198
- C. Didier et al., Journal of Solid State Chemistry, 2014, 218, 38-43
- K.Kakinuma et al., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, 57, 737-743
- K.Kakinuma et al., Solid State Ionics, 2002, 154-155, 571-576
- A.L. Shaula et al., Solid State Ionics, 2006, 177, 2923-2930
- Q. Li et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 9151-9157