

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**CERMET AVANZATI COME ELETTRODI PER
CELLE ELETTROLITICHE AD OSSIDO SOLIDO:
CGO VS YSZ**

Relatore: prof. Antonella Glisenti

Laureanda: Jenny Paluani

ANNO ACCADEMICO 2016-2017

Riassunto

Questa tesi è il risultato di un lavoro di circa sei mesi durante i quali si sono studiati due materiali, ceramico-metallici, utilizzabili come elettrodi per una cella elettrolitica reversibile. Si è partiti dalla ricerca bibliografica per individuare i materiali più promettenti che potessero però essere applicati in futuro anche a livello industriale. I due materiali scelti sono stati sintetizzati e caratterizzati per poi essere utilizzati per preparare delle semicelle elettrolitiche ad elettrodo simmetrico testate infine con misure di impedenza elettrochimica.

Indice

Introduzione	9
Capitolo 1 Gli Elettrolizzatori	13
1.1 Elettrolisi Dell'acqua: Aspetti Termodinamici	14
1.2 Elettrolisi Dell' Acqua: Aspetti Cinetici	15
1.3 Elettrolisi Dell' Acqua: Efficienza	16
1.4 Tipologie Di Celle Elettrolitiche	17
1.4.1 Elettrolizzatori Ad Ossido Solido: Stato Dell'arte	18
1.4.2 Degradazione Delle SOEC	22
1.4.3 Lavorare A Bassa T: Intermediate Temperature SOEC	25
1.4.4 Reversibilità In Elettrolizzatori A Ossido Solido	26
Capitolo 2 Materiali e Proprietà	31
2.1 Elettrolita	31

2.1.1 Zirconia Stabilizzata Con Ytria	33
2.1.2 Ceria Drogata Con Gadolinia	34
2.2 Fuel Electrode	35
2.3 Oxygen Electrodes	38
Capitolo 3 Sintesi dei Cermet	41
3.1 Sintesi Allo Stato Solido	42
3.2 Dispersione In Fase Liquida	44
Capitolo 4 Sintesi e Caratterizzazione	47
4.1 Sintesi Dei Cermet	47
4.2 Caratterizzazione Cermet Ni-YSZ	49
4.3 Caratterizzazione Cermet Ni-CGO	60
4.4 Confronti Tra I Metodi Di Sintesi	69
Capitolo 5 Preparazione della Cella Elettrolitica a Bottone	73
5.1 Elettrolita	73

5.2 Inchiostri E Deposizione Degli Elettrodi	75
Capitolo 6 Sistema per Testare SOFC-SOEC	81
6.1 Sistema Precedente	81
6.2 Modifica Dei Tubi Di Allumina	84
6.3 Modifiche del Deflettore	85
6.4 Evaporatore	89
Capitolo 7 Analisi di Spettroscopia d' Impedenza	93
7.1 Caratterizzazione Delle Semicelle: Impedenza In Idrogeno Secco	94
7.2 Caratterizzazione Delle Semicelle: Impedenza In Idrogeno Umido	105
Capitolo 8 Conclusioni	109
Bibliografia	111
Appendice	113
Ringraziamenti	119

Introduzione

Negli ultimi decenni la domanda energetica mondiale è andata via via crescendo; attualmente le principali fonti energetiche sono i combustibili fossili e i gas naturali ai quali seguono le risorse rinnovabili quali eolica solare e idrica.

Come è ben noto i combustibili fossili hanno molti svantaggi associati al loro utilizzo, ovvero il fatto di non essere rinnovabili, non essere reperibili in ogni luogo e soprattutto l'inquinamento conseguente all'uso di queste fonti energetiche. Differentemente, le risorse energetiche ottenute da solare, eolico ed idrico sono rinnovabili ed eco-sostenibili, ma anch'esse non sono reperibili in ogni luogo, sono dipendenti dalle condizioni ambientali, mutevoli, e spesso insufficienti alla domanda energetica richiesta: per questi motivi è necessario l'utilizzo di una fonte energetica che sia reperibile, efficace ma soprattutto sostenibile.

L'idrogeno risulta essere molto promettente come base per le tecnologie energetiche future grazie alla sua versatilità, efficienza, ed eco-sostenibilità.

Attualmente l'idrogeno è per lo più ottenuto tramite *steam reforming* di gas naturale al quale però sono associati alcuni svantaggi principalmente legati ai problemi ambientali derivanti dalle emissioni di CO₂ prodotta e dalla bassa purezza dell'idrogeno ottenuto, per tanto è necessario trovare una soluzione più eco-sostenibile per la produzione di questo gas.

Un'alternativa promettente è l'uso delle celle elettrolitiche, che permettono la conversione di energia elettrica in energia chimica mediante elettrolisi dell'acqua. Tra queste molto vantaggiose dal punto di vista del rendimento sono le celle elettrolitiche ad ossido solido che, operando a temperature tra 800°C e 1000°C, si avvicinano a rendimenti prossimi al 100%.

Di contro, alcuni aspetti negativi di queste tipologie di celle sono proprio legate alle elevate temperature operative in quanto causano fenomeni degradativi che portano alla disattivazione della cella nel tempo.

Un primo aspetto importante che si è voluto considerare in questa tesi è legato al poter operare a temperature inferiori rispetto alle celle elettrolitiche ad ossido solido "tradizionali", ovvero quelle celle generalmente costituite da un elettrolita a base di zirconia stabilizzata con ittria, un elettrodo costituito da un cermet (composto da una fase metallica ed una ceramica) ed un costituito da un materiale a struttura perovskitica. Si è voluto dunque capire quali potessero essere i materiali che permettessero di lavorare a temperature inferiori (tra 600°C e 800°C) con un occhio di riguardo all'applicabilità di questi materiali a livello industriale.

Un altro aspetto importante di cui si è tenuto conto è legato al concetto di reversibilità di queste celle, caratteristica risultata molto promettente sia dal punto di vista della durabilità della cella sia dal punto di vista delle applicazioni che queste celle possono offrire.

Una cella reversibile è infatti in grado di lavorare sia come cella elettrolitica, producendo idrogeno, sia come cella a combustibile, in grado dunque di generare elettricità dalla reazione tra idrogeno e ossigeno. Queste celle, che hanno dimostrato avere minori problemi di degradazione rispetto a una cella funzionante esclusivamente in modalità elettrolitica, hanno riscontrato avere diverse applicazioni.

Un'applicazione interessante è l'abbinamento di queste celle ad altri sistemi di produzione di energia rinnovabile quali solare ed eolica, in questo modo si sfrutta la cella in modalità elettrolitica per convertire in idrogeno eventuali surplus di produzione elettrica per poi utilizzarlo, in modalità cella a combustibile, per la produzione di elettricità nei momenti di maggiore domanda.

In questo lavoro si è voluto dunque studiare, sintetizzare e caratterizzare un materiale che possa lavorare in modo reversibile a una temperatura operativa inferiore rispetto agli attuali standard.

Questo lavoro di tesi è strutturato nei seguenti capitoli:

- CAPITOLO 1: nel quale si fa una panoramica sullo stato dell'arte degli elettrolizzatori, che comprende le tipologie di celle elettrolitiche, gli aspetti termodinamici e cinetici e, più nello specifico, aspetti riguardanti gli elettrolizzatori ad ossido solido.
- CAPITOLO 2: nel quale si discutono i materiali più utilizzati e si motivano le scelte fatte in questa tesi

- CAPITOLO 3: nel quale si descrivono i due metodi di preparazione dei campioni adottati.
- CAPITOLO 4: nel quale si caratterizzano i cermet con diverse tecniche, quali XRD, EDX, XPS, TPR.
- CAPITOLO 5: nel quale si descrivono i passaggi che consistono nella preparazione delle semicelle che verranno poi testate.
- CAPITOLO 6: nel quale viene descritto il setup utilizzato per testare le celle con spettroscopia d'impedenza EIS e come questo setup sia stato successivamente implementato al fine di testare in futuro celle complete.
- CAPITOLO 7: nel quale vengono esposti i dati ottenuti con la spettroscopia d'impedenza.

Capitolo 1

Gli Elettrolizzatori

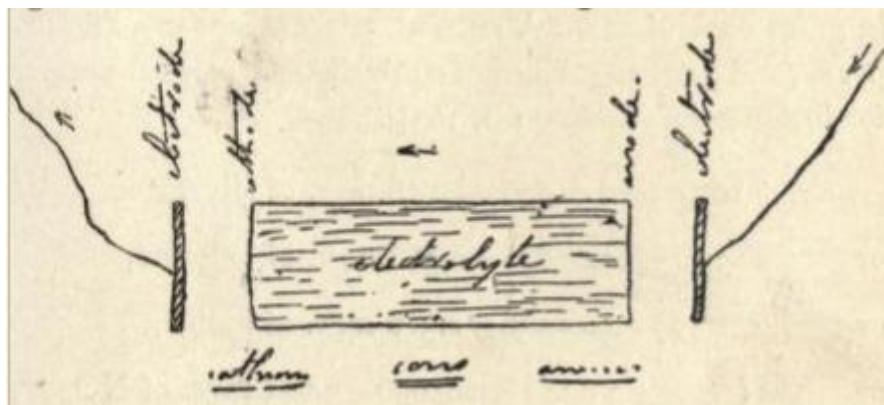


Figura 1.1 disegno di un elettrolizzatore secondo Farady

Gli elettrolizzatori sono dispositivi elettrochimici in grado di trasformare l'energia elettrica in energia chimica sfruttando reazioni di idrolisi dell'acqua o di co-elettrolisi di acqua ed anidride carbonica.

In generale una cella elettrolitica opera grazie a una corrente continua che viene fatta circolare tra due elettrodi separati da un elettrolita, di diversa natura a seconda della tipologia di cella: dall'idrolisi dell'acqua si producono idrogeno al catodo e ossigeno all'anodo senza altri sottoprodotti quali ossidi di carbonio, mentre dalla co-elettrolisi si ottiene un syngas.

Dal punto di vista termodinamico e cinetico i parametri operativi più influenti sono la temperatura e la densità di corrente da applicare.

Aumentando la temperatura operativa della cella si abbassano la resistività del sistema, le sovratensioni elettroniche e le cadute ohmiche, di contro aumentano però i fenomeni di degradazione e corrosione. A seconda della temperatura operativa cambiano anche i materiali che possono venire utilizzati come elettrolita e di conseguenza la tipologia di cella come verrà descritto nella prossima sezione.

In questo capitolo verranno discussi gli aspetti termodinamici, cinetici e le proprietà delle celle a combustibile ad ossido solido.

1.1 Elettrolisi Dell'acqua: Aspetti Termodinamici

L'elettrolisi dell'acqua avviene applicando una corrente elettrica agli elettrodi tra i quali è interposto un elettrolita che può essere solido, come nel caso delle SOECs (*Solid Oxide Electrolyser Cells*), o una soluzione in fase liquida, come nel caso delle celle alcaline, o polimerico, come nel caso delle PEM.

La decomposizione dell'acqua avviene secondo la seguente reazione:



Come si evince dalla figura 1.2, nelle celle ad ossido solido, una parte significativa dell'energia totale richiesta viene erogata sotto forma di energia termica; in questo caso maggiore è la temperatura operativa, minore sarà il contributo di energia elettrica necessaria.

Dal punto di vista termodinamico, l'elettrolisi è assunta essere un processo ideale, non avendo reazioni secondarie, e in alcuni casi il rendimento può essere prossimo al 100% per le celle elettrolitiche ad ossido solido che operano a temperature elevate (800°C-1000°C).

Il contributo endotermico consumato per lo *split* dell'acqua è strettamente legato all'entalpia di formazione:

$$\Delta H_f = \Delta G_f + T\Delta S_f \quad (1.2)$$

in particolare l'entalpia di formazione (ΔH_f) è costituita da una frazione rappresentata dall'energia elettrica (energia libera di Gibbs, ΔG_f) e da una frazione di energia termica ($T\Delta S_f$) dovuta al fatto che la reazione di idrolisi è endotermica a potenziali inferiori di $E_{thermal\ neutral}$.

Il voltaggio termoneutro è definito come il minimo voltaggio termodinamico al quale un elettrolizzatore isolato e coibentato può funzionare, esso è definito come:

$$E_{thermal\ neutral} = \frac{\Delta h_f}{nF} \quad (1.3)$$

con Δh_f l'entalpia di formazine, F la costante di faraday ed n il numero di elettroni coinvolti; per l'elettrolisi di acqua questo valore è pari a 1,48V a 25°C e 1,29V a 850°C mentre per la co-elettrolisi di acqua e anidride carbonica questo risulta essere pari a 1,47V a 25°C e 1,46V a 850°C.[1] Il voltaggio termoneutro è una quantità termodinamica ed è strettamente dipendente dalle condizioni operative, quali temperatura e pressione totale.

Il voltaggio minimo necessario alla cella per far avvenire l'elettrolisi è correlato all'energia libera di Gibbs dalla seguente equazione:

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.4)$$

con ΔG il valore di energia libera di Gibbs, n la quantità di elettroni coinvolti ed F la costante di Farady: in condizioni standard, con $\Delta G=237,178$ kJ/mol, la tensione di equilibrio è pari a $E_{rev} = -1,229V$ per l'elettrolisi dell'acqua e a $E_{rev} = -1,33V$ per la co-elettrolisi.

Il potenziale reversibile E_{rev} può essere espresso anche tramite l'equazione di Nernst:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} K \quad (1.5)$$

dove K è la costante di reazione che risulta essere per l'elettrolisi :

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \quad (1.6)$$

e per la co-elettrolisi:

$$K = \frac{p_{C_2O}}{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}} \quad (1.7)$$

all'aumentare della temperatura si abbassa il potenziale reversibile, ciò conferma l'aspetto vantaggioso di operare a temperature elevate.

1.2 Elettrolisi Dell' Acqua: Aspetti Cinetici

Dal punto di vista cinetico la dissociazione dell'acqua, come qualsiasi processo elettrochimico, è la somma di una serie di processi sequenziali che necessitano energia per avvenire. Mentre a circuito aperto una cella elettrochimica possiede una forza elettromotrice pari alla differenza di energia libera della somma delle reazioni che avvengono, quando viene applicata una corrente esterna non si è più in condizioni di equilibrio e avvengono delle modificazioni in prossimità dell' elettrodo: tale fenomeno si chiama polarizzazione.

Quando la corrente passa attraverso un'interfaccia la differenza di potenziale che si genera è diversa da quella che ci si aspetterebbe dall'equazione di Nernst (1.5). Questa quantità, chiamata, sovratensione η , è definita come la differenza tra il potenziale nelle condizioni operative (E) e il potenziale nelle condizioni di equilibrio (E_{rev}) :

$$\eta = E - E_{rev} \quad (1.8)$$

Dal punto di vista cinetico bisogna applicare una sovratensione alla cella in grado di sopperire alla somma di queste polarizzazioni per far sì che l' elettrolisi avvenga.

La sovratensione è composta da quattro contributi:

1. sovratensione di trasporto di carica
2. sovratensione di attivazione

3. sovratensione di diffusione
4. sovratensione di reazione

A bassi valori di corrente, la velocità con la quale cambia il potenziale dell'elettrodo con la corrente è associato al limite di velocità con la quale gli elettroni vengono trasferiti dall'elettrodo, elettronicamente conduttivo, all'elettrolita, ionicamente conduttivo: questa è la sovratensione elettrodica. La velocità di trasferimento elettronico dipende dalle specie partecipanti alla reazione e dalla natura di elettrolita ed elettrodo. Invece, ad elevate densità di correnti, le limitazioni sono date soprattutto dal trasporto di massa dei reagenti all'interfaccia elettrodo-elettrolita e viceversa il trasporto dei prodotti di reazione lontano dall'interfaccia: l'energia necessaria a vincere la resistenza dovuta alla differenza di concentrazione di reagenti e prodotti si chiama sovratensione di diffusione.

La sovratensione di attivazione è legata alla barriera energetica che deve essere superata per promuovere le reazioni agli elettrodi le quali sono costituite da diversi stadi: inizialmente l'adsorbimento superficiale delle specie chimiche agli elettrodi, la dissociazione da molecole ad atomi, la diffusione nei siti tripli ai quali avviene il trasferimento elettronico, la formazione degli ioni e il successivo incorporamento nell'elettrolita. Questa sovratensione è funzione del materiale, della microstruttura, della temperatura e della corrente.

Infine la sovratensione di reazione tiene conto della cinetica di reazione vera e propria.

1.3 Elettrolisi Dell' Acqua: Efficienza

L'efficienza termica di un elettrolizzatore è definita dall'equazione 1.9:

$$\eta = \frac{-\Delta h_f/nF}{E+\text{heat}+\text{loss}} \quad (1.9)$$

con Δh_f l'entalpia di formazione, F la costante di faraday ed E il potenziale della cella. La reazione in un elettrolizzatore risulta essere endotermica se si opera a un potenziale minore del potenziale termoneutro, con efficienze fino all'85%, mentre risulta esotermica per potenziali maggiori. In questo caso il riscaldamento ohmico è sufficiente per ottenere elettrolisi ad alta temperatura e l'efficienza è prossima al 100%, risultando vantaggioso soprattutto per dispositivi di piccole dimensioni.[10]

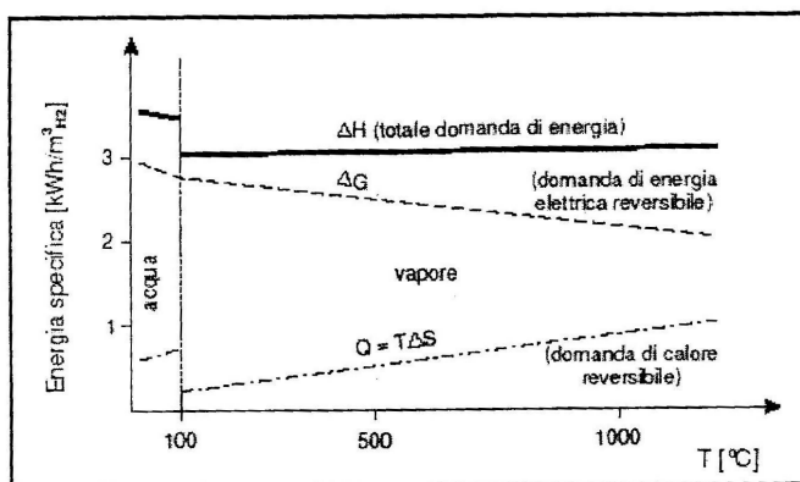


Figura 1.2 influenza della temperatura sull'energia specifica dell'elettrolisi dell'acqua

Dal grafico in figura 1.2 si riscontra che il vantaggio dal punto di vista termodinamico è legato alla quantità di energia richiesta all'idrolisi, che risulta essere molto minore quando l'acqua è nello stadio di vapore rispetto a quando si trova in fase liquida.

A temperature maggiori di 100°C l'energia non varia sensibilmente: per tanto il vantaggio di lavorare ad elevate temperature è legato principalmente alla cinetica delle reazioni chimiche.

1.4 Tipologie Di Celle Elettrolitiche

In questa sezione verranno brevemente descritte le varie tipologie di celle elettrolitiche per poi soffermarsi più nel dettaglio sulle celle a ossido solido, materia di studio di questa tesi.

ELETTROLIZZATORI ALCALINI TRADIZIONALI (EAT)

Queste celle utilizzano come elettrolita una soluzione alcalina e possono avere efficienze fino all' 80%.

La temperatura di utilizzo, 70-100°C, è un buon compromesso tra una buona conducibilità dell'elettrolita e gli effetti non troppo aggressivi di corrosione dell'elettrolita: alzando la temperatura di utilizzo si va ad influenzare sia la termodinamica del sistema che la performance dell'elettrolita in quanto sopra i 150°C la conducibilità dell'elettrolita aumenta in modo lineare con l'aumento della temperatura, tuttavia non si possono raggiungere temperature troppo elevate a causa dell'evaporazione dell'elettrolita.

Questo sistema opera grazie a una corrente che passa tra due elettrodi immersi nella soluzione elettrolitica alcalina, solitamente costituita da KOH o NaOH, in concentrazioni tra il 20 e il 30% wt, [1].

All'aumentare della temperatura aumenta di contro la pressione di vapore, che fa sì che le bolle di idrogeno e ossigeno che si formano causino una perdita ohmica extra essendo la conducibilità dei gas circa zero. Queste bolle vengono minimizzate operando a pressione più elevata che però ne causa l'accumulo maggiore nella zona degli elettrodi porosi limitandone notevolmente l'efficienza [1].

Essendo i metalli nobili molto costosi il materiale più utilizzato per la fabbricazione degli elettrodi è il nichel o alcune sue leghe come Ni-Ti, Ni-Co, Ni-Ir, Ni-Ru, Ni-Mo che possiedono bassi sovratensioni rispetto al nichel puro. Un'alternativa sono invece alcuni spinelli ed alcune perovskiti che sviluppano un'efficienza maggiore ai metalli appena citati con sovratensioni più basse.

ELETTROLIZZATORI A POLIMERI SOLIDI (SPE) O A MEMBRANA

Queste celle sono caratterizzate da maggior sicurezza e affidabilità rispetto agli elettrolizzatori appena citati; sono sistemi nei quali la conducibilità ionica dell'elettrolita è garantita da membrane polimeriche funzionalizzate che, operando a temperature relativamente basse (100-150°C) implicano l'uso di platino come elettrocatalizzatore.

ELETTROLIZZATORI AD OSSIDO SOLIDO

Questi sistemi, che verranno descritti più dettagliatamente nella sezione successiva, lavorano a temperatura elevata, 800-1000°C, e sono costituiti interamente da materiali ceramici.

1.4.1 Elettrolizzatori Ad Ossido Solido: Stato Dell'arte

Gli elettrolizzatori ad ossido solido sono celle ceramiche costituite, come dice il nome, da un elettrolita solido interposto tra due elettrodi porosi che permettono la dissociazione dell'acqua secondo la reazione:



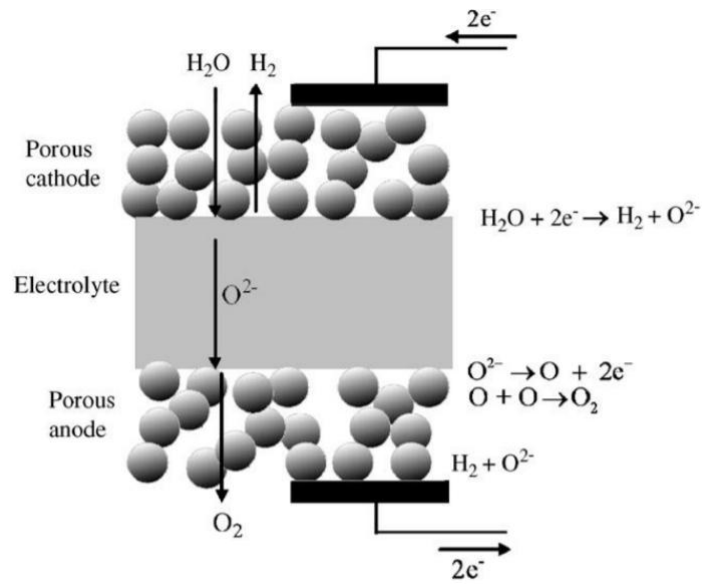


Figura 1.3 schema di funzionamento di una cella elettrolitica a ossido solido

La cella viene alimentata al catodo con vapore d' acqua che, grazie alle elevate temperature e al potenziale applicato, viene dissociata in idrogeno gassoso e ioni ossigeno O^{2-} secondo la seguente reazione:



Al catodo viene raccolto l'idrogeno gassoso mentre gli ioni O^{2-} migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo dove avviene la reazione di ossidazione:



Per far sì che questo avvenga è importante che i materiali che costituiscono la cella abbiano delle caratteristiche specifiche: l'elettrolita deve infatti essere ionicamente conduttivo, per permettere la migrazione degli ioni dal catodo all'anodo, ma elettricamente isolante e denso per evitare la ricombinazione dei gas che porterebbero al cortocircuito della cella.

Di contro gli elettrodi devono essere porosi, per promuovere la diffusione dei gas e per avere una buona densità di siti reattivi e cataliticamente attivi promuovendo le reazioni desiderate, inoltre devono essere conduttivi sia ionicamente che elettricamente per permettere la migrazione sia degli ioni che degli elettroni attraverso la struttura ed evitare le costrizioni legate alla necessaria copresenza di conduttori ionici ed elettronici ed accessibilità ai gas (*triple phase boundary problem*)

Le celle tradizionali ad ossido solido più in uso sono costituite da un elettrolita a base di ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (formula chimica: $ZrO_2+Y_2O_3$, acronimo: YSZ). Questo composto viene utilizzato poiché possiede un'ottima conducibilità ionica a temperatura tra 800°C-

1000°C ed è stabile sia in ambiente riducente che ossidante. L'ossido di zirconio si trova in forma monoclinica fino alla temperatura di 1170°C in

corrispondenza della quale passa a una struttura tetragonale che permane fino alla temperatura di 2370°C per poi passare a una struttura cubica fino alla temperatura di fusione a 2680°C. Alle trasformazioni di fase è associata un'espansione volumetrica che ha importanti conseguenze soprattutto sul verde (ovvero il pressato non sinterizzato che esce dallo stampo) dell'elettrolita, non avendo ancora una resistenza meccanica propria prima di essere sinterizzato, per tanto la zirconia viene stabilizzata con ittria, solitamente addizionata in ragione dell'8% molare, in modo da stabilizzare la fase cubica anche a temperatura ambiente.

Il materiale utilizzato più di frequente come catodo nelle celle tradizionali è costituito da un cermet di Nichel e YSZ. L'uso dei cermet è dettato dalle proprietà che l'elettrodo deve avere, essi infatti sono costituiti come dice la parola da due fasi una metallica, che assicura conducibilità elettronica e attività catalitica, e una ceramica, che assicura la conducibilità ionica e le proprietà meccaniche dell'elettrodo.

L'anodo è spesso costituito da un materiale a struttura perovskitica, come il lantanio manganato drogato con stronzio (LSM), anch'esso molto stabile alle alte temperature e dalle buone proprietà catalitiche. Spesso all'LSM viene addizionata una percentuale variabile di YSZ per aumentare la compatibilità con l'elettrolita e fare in modo che il coefficiente di espansione termica sia il più simile possibile a quello degli altri materiali che compongono la cella, evitando stress meccanici.

L'intervallo di temperatura di utilizzo dalle SOEC è tra i 600°C, per le celle che operano a temperatura intermedia, fino a 1000°C per le celle tradizionali ad alta temperatura; a queste

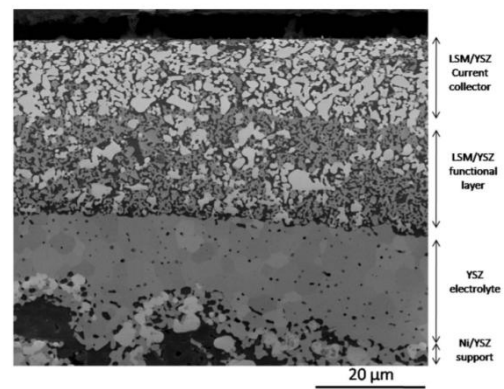
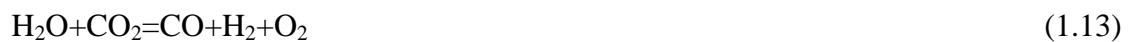


Fig. 1.1. Scansione elettronica a scansione di una cella tradizionale Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ

temperature la cinetica di reazione è molto alta e pertanto permette l'uso di materiali non preziosi agli elettrodi mantenendo un'efficienza molto più alta rispetto alle celle alcaline e polimeriche già in commercio. L'efficienza faradaica di queste celle è molto vicina al 100% nelle prime 1000h di esercizio, in quanto non accadono reazioni secondarie, la polarizzazione dell'elettrodo non è tale da indurre una corrente attraverso l'elettrolita (che causa il cortocircuito della cella) o finché non si manifestano fenomeni di degradazione che vanno a pregiudicare la stabilità chimica e meccanica della cella, come verrà spiegato nella prossima sezione.

Oltre all'elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno gli elettrolizzatori possono anche produrre syngas mediante co-elettrolisi di acqua e anidride carbonica secondo la reazione:



Quello che si va ad ottenere è una fonte di energia, sia essa idrogeno o syngas, facilmente trasportabile.

I vantaggi nell'utilizzo delle SOEC sono:

1. L'elettrolita allo stato solido evita i problemi di corrosione o di evaporazione che si riscontrano sulle celle polimeriche e alcaline, inoltre è possibile progettare celle compatte a strati sottili.
2. L'elevata temperatura di utilizzo consente un'efficienza prossima al 100% senza l'uso di metalli preziosi o di materiali "critici"
3. La possibilità di produrre sia idrogeno che syngas

Esistono tuttavia alcuni svantaggi strettamente correlati alle condizioni di lavoro della cella: l'elevata temperatura di utilizzo, sebbene sia positiva dal punto di vista cinetico e dal punto di vista della performance sottopone la cella a notevoli stress meccanici e di usura che si generano a seguito delle dilatazioni termiche e alla degradazione progressiva della cella.

La ricerca attuale è fortemente mirata allo studio di materiali che possano lavorare a temperature intermedie (attorno ai 600°C-700°C) mantenendo però le performance tipiche delle SOEC ad alta temperatura.

1.4.2 Degradazione Delle SOEC

Sebbene operare a temperatura elevata porti a vantaggi dal punto di vista termodinamico e cinetico, in quanto le sovratensioni e l'energia elettrica richieste per la decomposizione del vapore d'acqua siano inferiori, lavorare a queste temperature porta alla rapida degradazione della cella nel tempo. [4]

Le celle elettrolitiche lavorano in ambienti molto aggressivi dovuti alla presenza di ossigeno, di idrogeno, di vapor d'acqua, di un campo elettrico esterno il tutto a temperature elevate; inoltre è noto da letteratura che la velocità di degradazione delle SOECs è sensibilmente più elevata rispetto alle SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*) principalmente a causa del gradiente di pressione parziale di ossigeno che si sviluppa attraverso l'elettrolita che si va ad aggiungere ai fenomeni degradativi già presenti nelle celle a combustibile.

I fenomeni di degradazione delle celle elettrolitiche che si riscontrano sottoponendo la cella a cicli successivi, sono:

1. la delaminazione dell'elettrodo dall'elettrolita (figura 1.5 e 1.6)
2. la densificazione dell'elettrodo
3. la contaminazione da cromo dovuta alla presenza di acciaio inox nelle interconnessioni causa la degradazione dell'anodo (se utilizzato)
4. il coarsening del nichel e la presenza di silice portano alla degradazione del catodo
5. evaporazione di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dovuto all'elevata pressione di vapore del combustibile

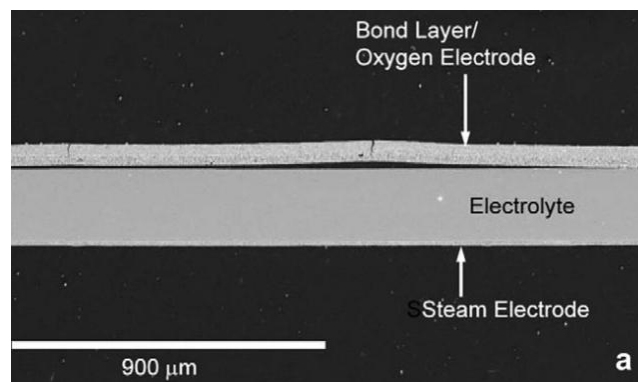


Figura 1.5 immagine al SEM raffigurante la delaminazione dell'elettrodo dall'elettrolita

La degradazione delle celle elettrolitiche dipende fortemente dalle condizioni operative alle quali si testa la cella ovvero la densità di corrente alla quale viene sottoposta, la temperatura di lavoro, la velocità di conversione del vapore e del gas combustibile: uno dei parametri più

importanti è sicuramente la temperatura che accelera notevolmente la cinetica di degradazione dell'elettrolizzatore.

A differenza delle celle singole gli *stacks* subiscono una degradazione maggiore dovuta all'impatto che la presenza di tubature e interconnessioni ha sul sistema, ad esempio per le celle a temperatura intermedia l'uso di interconnessioni in acciaio inossidabile può portare alla contaminazione da cromo e alla degradazione dell'anodo .

Facendo un'analisi elettrochimica sulla cella dopo diverse ore di esercizio quello che si riscontra è un aumento del voltaggio della cella che può essere attribuito a diverse cause come l'abbassamento della conduzione degli elettrodi, l'abbassamento della conducibilità ionica dell'elettrolita, la disattivazione dell'elettrodo e l'aumento della resistenza complessiva della cella dovuta alla formazione di un layer isolante o alla delaminazione dell'elettrodo dall'elettrolita: quest'ultima in particolare è la principale e la più catastrofica causa di degradazione delle celle elettrolitiche.

DELAMINAZIONE DELL'ELETTRODO

La delaminazione dell'elettrodo causa il rapido fuoriservizio della SOEC.

Il progressivo deterioramento della cella è imputabile all'elevata sovratensione anodica che causa una pressione parziale di ossigeno molto alta (fino a 100 bar) all'interfaccia tra l'elettrolita e l'anodo, come descritto dalla legge di Nernst:

$$p_{O_2,int} = p_{O_2,gas} \exp\left(-\eta \frac{4F}{RT}\right) \quad (1.14)$$

dove η è la sovratensione anodica, $p_{O_2,gas}$ è la pressione parziale dell'ossigeno, T la temperatura, R la costante dei gas, F la costante dei gas e $p_{O_2,int}$ è la pressione che si genera all'interfaccia elettrolita-elettrodo.

L'elevata pressione parziale causa la precipitazione di bolle di ossigeno principalmente a bordo grano che causano inizialmente la formazione di pori di dimensioni nanometriche che poi coalescono fino a portare alla delaminazione completa dell'elettrodo e al fuoriservizio della cella.

Recentemente è stato messo a punto un modello elettrochimico, proposto da Virkar, che correla questo fenomeno alla resistenza, misurabile tramite analisi d'impedenza, che raggiunge valori molto elevati dopo delaminazione[4]: il meccanismo di degradazione, che è

influenzato da molti fattori quali la corrente applicata, la temperatura operativa, la composizione del gas, è tuttora materia di studio. [4]

Questo meccanismo di degradazione dell'elettrodo è molto più comune nelle SOECs rispetto alle SOFCs; questo è dovuto al fatto che nelle SOECs le correnti ionica ed elettronica vanno sempre nello stesso verso mentre ciò non è sempre verificato nelle SOFCs, inoltre nelle *fuel cells* l'aumento di pressione parziale di ossigeno avviene al catodo (elettrodo lato idrogeno), il quale necessita di pressioni molto elevate per delaminare dall'elettrolita rispetto alle SOEC nelle quali la sovrappressione avviene all'anodo (elettrodo lato ossigeno) che può delaminare anche con pressioni più modeste. [2]

Nella figura 1.6 si riporta come esempio un'immagine ottenuta col SEM che mostra la delaminazione dell'elettrodo di Ni-YSZ dall'elettrolita di YSZ dopo aver subito il trattamento di riduzione a 900°C per 2 ore con una rampa di 3°C/min in atmosfera di argon e idrogeno al 5%. Questa cella era stata preparata come verrà spiegato nel capitolo 5.

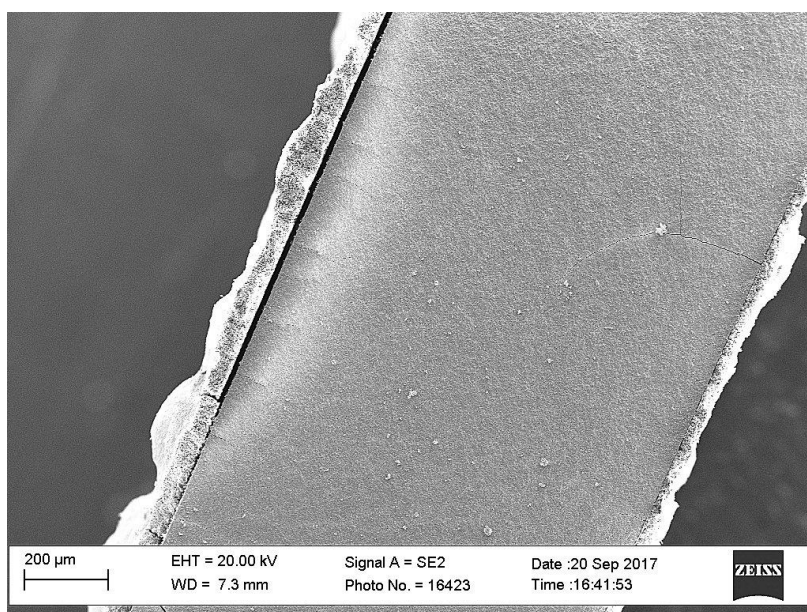


Figura 1.6 immagine al SEM di cella simmetrica Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ con elettrodo delaminato

1.4.3 Lavorare A Bassa T: Intermediate Temperature SOEC

Un altro fattore che accelera la degradazione è l'elevata temperatura di utilizzo, specialmente nelle celle tradizionali che arrivano a lavorare fino a 1000°C. A queste temperature avvengono una serie di reazioni che causano la degradazione della cella, come sopra descritto. Un abbassamento della temperatura operativa ha come vantaggio l' incremento della durabilità della cella, in quanto significa diminuire l'usura dei componenti, ma anche impiegare materiali meno costosi come ad esempio l'uso di acciai inossidabili (temperatura di utilizzo massima attorno a 800-850°C) come materiali per le interconnessioni e le componenti esterne, inoltre si abbassano sensibilmente le perdite dovute alla polarizzazione degli elettrodi [8]

Di contro lavorare a temperature intermedie implica l'abbassamento della conducibilità dell'elettrolita e quindi un incremento della resistenza ed un abbassamento delle prestazioni.

Le celle più comuni utilizzano come elettrolita la YSZ: questo materiale offre, tuttavia, performance via via più scarse con il diminuire della temperatura di utilizzo; la conseguenza è che le celle diventano molto poco performanti a temperature minori di 800-850 °C. Per questa ragione è necessario, qualora si desideri diminuire la temperatura operativa a valori di 700-800°C, sopperire al calo di conducibilità ionica cambiando il materiale costituente l'elettrolita o diminuendone lo spessore. [8]

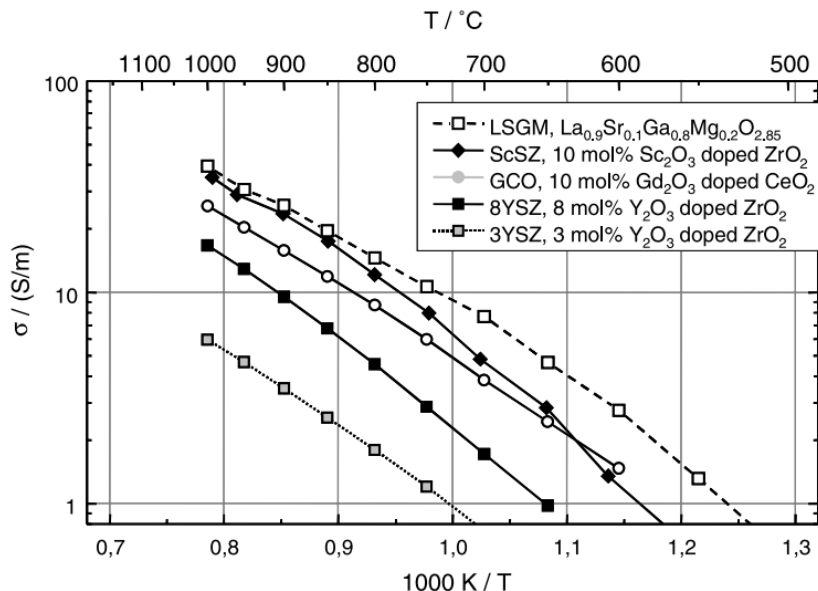


Figura 1.7 grafico raffigurante le curve di conducibilità ionica in relazione alla temperatura di utilizzo di diversi materiali utilizzabili come elettroliti

Mentre per la diminuzione dello spessore esiste un limite tecnologico, diversi sono i materiali in grado di avere conducibilità ionica maggiore della YSZ a temperature inferiori. Come apprezzabile in figura 1.7 ci sono composti migliorativi che a parità di conducibilità possono essere utilizzati a temperatura minore: tra questi materiali troviamo la CGO ($\text{CeO}_2+10\% \text{mol Gd}_2\text{O}_3$), che oltre ad avere resistività minore possiede un'eccellente stabilità chimica ed è compatibile con i materiali più utilizzati come catodi, e con alcune perovskiti.

Nel prossimo capitolo verranno discussi tutti i materiali citati e se ne giustificherà la scelta in questa tesi.

1.4.4 Reversibilità In Elettrolizzatori A Ossido Solido

Le celle a ossido solido lavorano, come già descritto, in modo da immagazzinare energia sotto forma di un gas combustibile grazie dall'idrolisi dell'acqua, tuttavia teoricamente si possono mettere a punto dei sistemi reversibili in grado di lavorare:

1. come cella elettrolitica, producendo idrogeno o syngas fornendo energia elettrica per dissociare rispettivamente acqua o una miscela di acqua e anidride carbonica
2. come cella a combustibile, producendo elettricità grazie alla

combinazione elettrochimica di un combustibile (idrogeno) e con l'ossigeno dell'aria

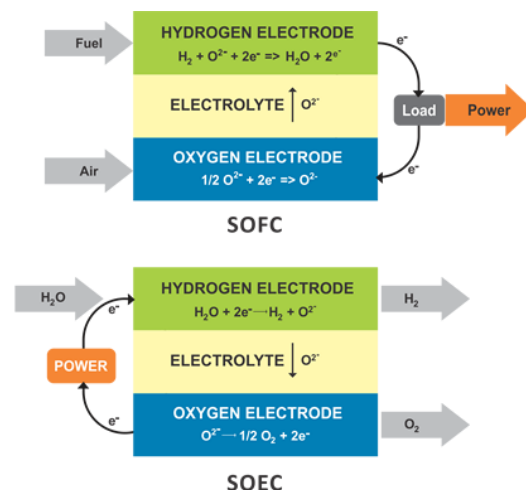


Figura 1.8 schema di funzionamento di una cella elettrolitica reversibile

Questi dispositivi si comportano come delle pile rigenerative ad elevato rendimento e sono molto attrattive grazie alla loro flessibilità, adattabilità, competitività e, a differenza delle batterie convenzionali, le SOCs (*solid oxide cells*) immagazzinano energia elettrica in continuo impiegando materiali in linea di principio, relativamente poco costosi.

La cella reversibile è di notevole interesse, in quanto può sfruttare l'eccesso di elettricità durante i periodi di sovrapproduzione per produrre idrogeno, che può successivamente essere utilizzato poi nella configurazione a *fuel cell* per produrre elettricità nei periodi di richiesta elevata. Queste batterie possono essere accoppiate a sistemi di produzione di energia solare o eolica (capacità del 20-40%)[5]: l'elettrolizzatore è dimensionato per poter assorbire tutta la potenza corrispondente alla massima differenza tra valore massimo dell'energia fotovoltaica prodotta e valore minimo della potenza consumata dall'utenza, in questo modo tutta l'energia fotovoltaica prodotta è utilizzata per alimentare i carichi o per alimentare l'elettrolizzatore e generare una riserva di idrogeno.

Grazie alle elevate temperature operative si possono ottenere anche per questi sistemi efficienze molto vicine al 100% (in modalità elettrolitica con 1 Acm^{-2} al voltaggio termoneutro, di 1,29V per l'acqua), tuttavia questa performance è difficile da mantenere nel tempo a causa della degradazione progressiva della cella. [5]

In generale per le celle tradizionali (Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ) la performance è più elevata se utilizzate come *fuel cell* anziché come elettrolizzatori: si è visto che il ciclo più critico è quello elettrolitico in termini sia di performance che di reversibilità dell'elettrodo lato ossigeno. [12]

In generale è stato dimostrato che l'elettrodo lato idrogeno (solitamente un cermet Ni-YSZ) mostra reversibilità e risulta performante sia lavorando come *fuel cell* che come elettrolizzatore, tuttavia possono emergere problemi a lungo termine: il cermet risulta essere meno attivo come elettrodo negativo della SOEC rispetto alla SOFC dovuto al contributo della diffusione limitato nella direzione elettrolitica, inoltre è sottoposto a invecchiamento in ambienti di vapore elevato che promuovono la crescita dimensionale delle particelle di nichel[10]

Diverso è il comportamento degli elettrodi lato ossigeno, che mostrano reversibilità a basse densità di correnti ma risultano irreversibili a densità elevate in un dispositivo che lavora come elettrolizzatore; ciò è dovuto a numerosi fattori quali la microstruttura dell'elettrodo, il materiale e le condizioni operative.

La stabilità e la performance degli elettrodi dipende fortemente dalla microstruttura; per quanto riguarda l'elettrodo lato ossigeno la microstruttura deve essere tale da sostenere la pressione di ossigeno che si sviluppa all' interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita mentre

l'elettrodo lato idrogeno deve essere tale da avere il più possibile siti reattivi e per poter trasportare il vapore e l'idrogeno. [6]

E' stato osservato da alcuni studi di Graves et al.[5] , che lavorare con celle a ossidi solidi reversibili inibisce il deterioramento microstrutturale della cella e ne permette il funzionamento per un numero di cicli molto maggiore rispetto alla stessa cella utilizzata solamente come elettrolizzatore.

In questo studio di Graves et al. [5] è stato fatto il confronto tra il comportamento di una cella tradizionale, utilizzata solo come elettrolizzatore, e la stessa sottoposta a cicli alternati elettrolisi- fuel cell.

La cella, Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ, è stata sottoposta a cicli inizialmente di 1 ora in modalità elettrolitica e 5 ore in modalità fuel cell successivamente aumentati fino al limite in cui si comincia a manifestare una degradazione microstrutturale, mantenendo il rapporto tra i cicli molto prossimo al rapporto reale tra carica/scarica che dovrebbe avere una SOC per essere accoppiata a sistemi di produzione di energia rinnovabile.

Sono riportate le misure di impedenza nella figura 1.9 fatte sia a 0h che dopo 422h di esercizio: quello che emerge è che la cella utilizzata solo in modalità elettrolitica mostra un aumento della resistività dopo 422 ore di utilizzo dovuto a fenomeni di degradazione interni, mentre la stessa cella utilizzata in modo reversibile mostra una curva d'impedenza dopo 422 ore di utilizzo perfettamente sovrapponibile alla curva ottenuta all'inizio della prova e per tanto non ha subito degradazioni che hanno portato all'aumento di questo valore nel tempo.[5] E' dimostrato quindi che la reversibilità è non solo possibile ma anche utile ai fini della durabilità della cella e mostra applicazioni interessanti.

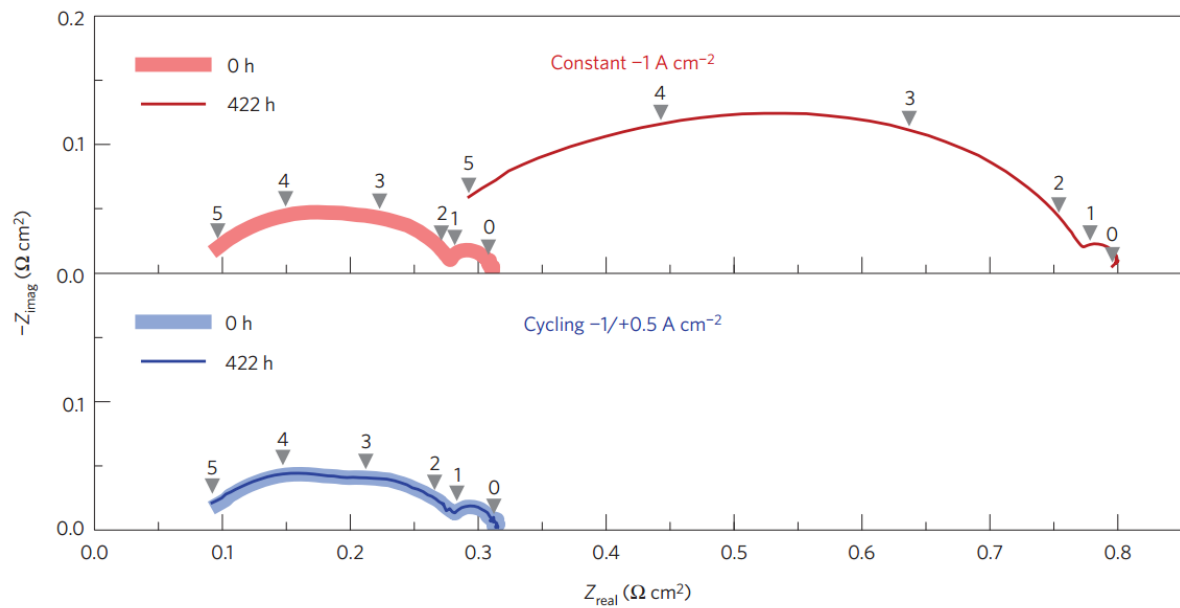


Figura 1.9 misura d'impedenza di una cella tradizionale lavorando come cella elettrolitica (sopra) o come cella reversibile (sotto)

Tra i materiali che permettono la reversibilità della cella troviamo sia elettroliti sia base zirconia sia base ceria, grazie alla stabilità che entrambi possiedono sia in ambiente ossidante che in ambiente riducente. Come elettrodo lato idrogeno, vengono utilizzati soprattutto i cermet convenzionali, quali Ni-YSZ, ma anche titanati e perovskiti base lantanio come l'LSCM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$), mentre per quanto riguarda l' elettrodo lato ossigeno i materiali più comuni sono le perovskiti $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCF). [12]

Le proprietà dei materiali verranno discusse nel dettaglio nel capitolo 2.

Capitolo 2

Materiali e Proprietà

In questo capitolo vengono descritti i materiali più utilizzati e/o più promettenti per la realizzazione degli elettrodi e dell'elettrolita per le SOEC.

2.1 Elettrolita

Nelle celle a ossido solido l'elettrolita gioca un ruolo chiave sul funzionamento della cella in quanto permette il passaggio degli ioni da un elettrodo all'altro, separando la zona in cui avviene la semireazione ossidativa da quella in cui avviene la semireazione di riduzione e, nel caso di celle elettrolita supportate, fa da supporto alla cella.

L'elettrolita necessita di caratteristiche specifiche quali:

1. elevata conducibilità ionica (ioni O^{2-})
2. essere elettronicamente isolante (in modo da evitare corto circuiti)
3. essere chimicamente stabile alle alte temperature (da 600°C a 1000°C a seconda dell'elettrolita)
4. essere denso (in modo da non mettere in contatto i fluidi degli elettrodi)
5. essere prodotto come film sottile e uniforme
6. aver il coefficiente di espansione termica compatibile con gli elettrodi
7. poter essere costituito da materiali il più possibile economici (e reperibili)

I materiali più adatti sono quelli con struttura fluoritica, perovskitica, brownmilleritica, e, più recenti, ossidi esagonali [13], riassunti in tabella 2.1

La temperatura di utilizzo è fondamentale per garantire all'elettrolita le caratteristiche necessarie al corretto funzionamento della cella come si può vedere nella tabella 2.2, che riporta la conducibilità elettronica approssimativa dei vari materiali a diverse temperature.

Tabella 2.1 formule chimiche e acronimi dei materiali più utilizzati come elettroliti [13]

Acronym	Representative chemical formulas
Zirconia electrolytes	
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0.8$)
CaSZ	$\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$
Ceria electrolytes	
GDC	$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.8$)
SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.9$)
YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.96$)
CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{O}_y$ ($x \sim 0.9, y \sim 1.8$)
Lanthanum electrolytes	
LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0.9, y \sim 0.8$)
LSGMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.085$)
LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.5, z \sim 0.4$)
LSGMCF	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.32}\text{Mg}_{0.08}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
LaAlO ₃ -based	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.0027-0.008$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.1$)
Others	
BCY	$\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0.25$)
YSTh	$(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
YSHa	$(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
Bismuth oxide-based	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$ ($x \sim 0.25$)
Pyrochlorores-based	$\text{YZr}_2\text{O}_7, \text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Barium brownmillerites	$\text{BaZrO}_3, \text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5, \text{Ba}_3\text{In}_x\text{AO}_y$ ($A = \text{Ti, Zr, Ce, Hf}$), $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{ZrO}_8$
Strontium brownmillerites	$\text{Sr}_2\text{ScAl}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ($A = \text{Mg, Zn}$), $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5, \text{Sr}_3\text{In}_2\text{HfO}_8$

Tabella 2.2 conducibilità approssimata dei vari materiali a seconda della temperatura [13]

Approximate and example conductivities (S cm^{-1}) for select electrolyte materials ^a									
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	Average (600–800 °C)	Rank of average (600–800 °C)	Average (800–1000 °C)	Rank of average (800–1000 °C)
Zirconia electrolytes									
YSZ	2.82E-03	8.29E-03	2.00E-02	4.13E-02	7.64E-02	1.04E-02	8	4.59E-02	8
SSZ	2.51E-02	5.38E-02	1.00E-01	1.67E-01	2.58E-01	5.96E-02	5	1.75E-01	5
CaSZ	1.78E-04	8.69E-04	3.16E-03	9.23E-03	2.28E-02	1.40E-03	9	1.17E-02	9
Ceria electrolytes									
GDC	2.82E-02	7.30E-02	1.58E-01	3.01E-01	5.18E-01	8.66E-02	4	3.26E-01	2
YDC	1.00E-02	2.01E-02	3.55E-02	5.68E-02	8.46E-02	2.19E-02	6	5.90E-02	6
CDC	5.01E-03	1.30E-02	2.82E-02	5.36E-02	9.21E-02	1.54E-02	7	5.80E-02	7
Lanthanum electrolytes									
LSGM	3.16E-02	7.69E-02	1.58E-01	2.89E-01	4.79E-01	8.90E-02	3	3.09E-01	4
LSGMC	5.62E-02	1.20E-01	2.24E-01	3.74E-01	5.77E-01	1.34E-01	2	3.92E-01	1
Other electrolytes									
YSB	1.00E-01	1.89E-01	3.16E-01	–	–	2.02E-01	1	3.16E-01	3
YSTh	5.62E-05	3.12E-04	1.26E-03	4.00E-03	1.06E-02	5.42E-04	10	5.29E-03	10

Tra i materiali elencati in tabella 2.1 la Zirconia (ZrO_2 , struttura fluoritica), generalmente drogata con yttria (Y_2O_3), samaria (Sm_2O_3), scandia (Sc_2O_3) o ossido di magnesio (MgO), è quella più utilizzata grazie alla sua buona reperibilità e all'impatto economico limitato.

Tra questi sistemi a base di zirconia, il più utilizzato è la zirconia stabilizzata con yttria 8%mol (YSZ) grazie alla conducibilità ionica molto buona a temperature elevate (850°C -

900°C), che però decresce molto a temperature operative più basse di 750°C dando valori di resistività tali da non poter essere utilizzata per SOEC che operano a temperature intermedie.

Un'alternativa alla zirconia sono gli elettroliti a base di ceria (CeO_2 , struttura fluorite) in particolare con drogaggi quali l'ossido di gadolinio (Gd_2O_3), samario o ittrio. Questi sistemi risultano essere più efficienti della YSZ a temperature intermedie ma diventano poco adatti a temperature maggiori di 700°C in quanto l'incremento elevato della conducibilità elettronica porta al corto circuito della cella.

Il cerio in materiali reversibili è caratterizzato dalla parziale riduzione da Ce^{4+} a Ce^{3+} causa un deterioramento delle proprietà meccaniche e riduce la conducibilità elettrica in modalità elettrolitica [12]

Di struttura perovskitica sono invece gli elettroliti a base di lantanio, quali l' LSGM ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$) puro o drogato con Co, Fe o Co-Fe, che hanno dimostrato avere una conducibilità ionica migliore della YSZ ma che tuttavia possiedono delle limitazioni dovute all'evaporazione del Ga (a basse pressioni parziali di ossigeno in ambiente riducente), il costo e la difficoltà di ottenere film sottili fanno diventare questo materiale outperforming.

Altri materiali si sono dimostrati più performanti degli elettroliti a base zirconia e a base ceria, come le brownmilleriti a base di Ba o Sr drogate con terre rare che però, nonostante le elevate prestazioni, rimangono difficili da ottenere e processare.

2.1.1 Zirconia Stabilizzata Con Ytria

In questo lavoro verranno utilizzati come elettroliti la YSZ e la CGO, che verranno confrontati e caratterizzati.

L'ossido di zirconio si trova in forma monoclinica fino alla temperatura di 1170°C alla quale passa a una struttura tetragonale che permane fino alla temperatura di 2370°C per poi passare a una struttura cubica fino alla temperatura di fusione a 2680°C

Come già accennato il passaggio da una struttura ad un'altra implica notevoli variazioni volumetriche che costituiscono un limite alle applicazioni in temperatura, pertanto si stabilizza la struttura cubica aggiungendo alcune parti percentuali di ossido di calcio o, più comune, ossido di ittrio.

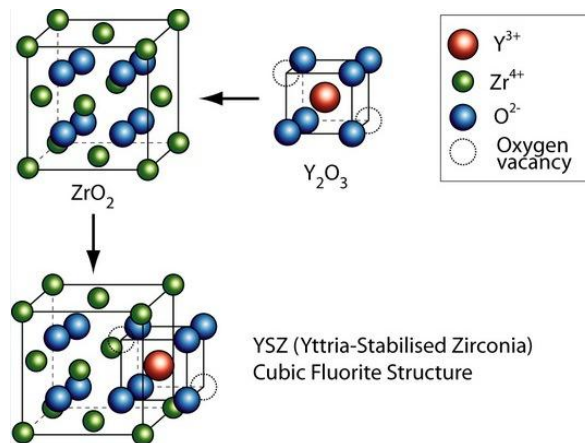


Figura 2.1 struttura della zirconia stabilizzata con ittria

In questo lavoro è stato scelto come materiale per l'elettrolita la zirconia stabilizzata con 8% molare di ittria, in quanto materiale attualmente più utilizzato grazie alla stabilità termica e chimica, alla conducibilità ionica, alla processabilità oltre alla facile reperibilità e al costo contenuto rispetto agli altri materiali sopra citati.

Questo materiale verrà confrontato con l'ossido di cerio drogato con ossido di gadolinio, il quale permette di abbassare di qualche centinaio di gradi la temperatura operativa della cella.

2.1.2 Ceria Drogata Con Gadolinia

Un altro materiale molto promettente, come già accennato, è la ceria drogata con gadolinio che, a differenza della YSZ, può lavorare a temperature più basse (<800°C) mantenendo una buona performance.

Questo materiale, puro, non possiede la migliore conducibilità in assoluto tuttavia ha ottime caratteristiche di stabilità, di processabilità a un costo inferiore agli altri composti sopra citati.

L'ossido di cerio stechiometrico presenta una struttura fluoritica in tutto l'intervallo di temperatura in cui si trova allo stato solido (temperatura di fusione 2400°C) e non necessita di essere stabilizzato per impedire cambiamenti di fase (e di volume) tuttavia se utilizzato puro non possiede di per se una buona conducibilità ionica: a questo proposito viene drogato con ioni trivalenti, che abbiano un raggio ionico molto simile a quello della Ce⁴⁺ per ottenere così la massima conducibilità ionica.

Uno degli ioni che più si avvicina al raggio ionico del cerio è il gadolinio trivalente Gd³⁺; la conducibilità dipende dalla quantità di drogante che, in questo caso, è ottimale in intervalli tra 10 e 25% mol.

La capacità della CGO di avere una conducibilità ionica apprezzabile a intervalli di temperatura più bassi rispetto a quelli della YSZ fa sì che siano minori i fenomeni di invecchiamento e degradazione.

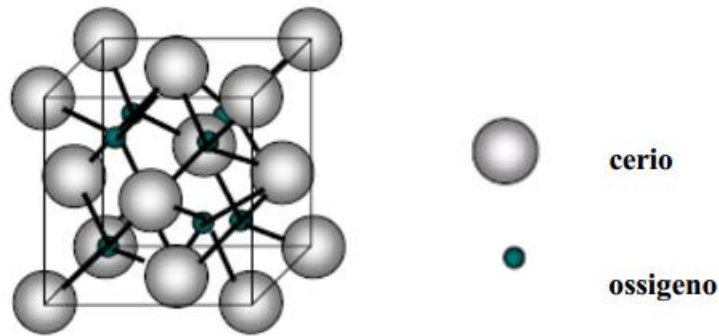
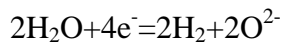


Figura 2.2 struttura della ceria

2.2 Fuel Electrode

negli elettrolizzatori il catodo è l'elettrodo al quale avviene la semireazione di riduzione



e deve avere le seguenti caratteristiche:

- elettricamente conduttivo;
- alta attività elettro-catalitica;
- evitare la deposizione di coke;
- ampio contatto triplo tra le fasi;
- stabile in ambiente riducente;
- deve poter essere depositato in modo abbastanza sottile da evitare perdite da trasferimento di massa ma abbastanza spesso per avere un'area sufficiente e distribuire corrente
- essere in grado di dare supporto meccanico all'elettrolita e all'anodo se la cella è da esso supportata;
- il coefficiente di espansione termico deve essere più simile possibile agli altri componenti
- chimicamente compatibile con l'elettrolita;
- deve avere una grana particellare fine;
- in grado di dare *reforming* se applicabile

- tolleranza ai solfuri contenuti nel combustibile se presente
- capacità di tollerare le variazioni di pressione parziale di vapore
- utilizzare materiali relativamente poco costosi

Solitamente questi elettrodi sono costituiti da un cermet, costituito da particelle metalliche disperse in una matrice ceramica: la componente metallica assicura conducibilità elettrica e attività catalitica mentre la componente ceramica conferisce conducibilità ionica e un coefficiente di espansione termica più simile possibile a quello dell'elettrolita, evitando la delaminazione dell'elettrodo durante la sinterizzazione ad elevata temperatura.

Il cermet più usato è a base di Nichel in quanto presenta buone performance anche a temperatura elevata, è poco costoso e rispecchia tutte le caratteristiche che deve avere l'elettrodo; solitamente si trova in una matrice di YSZ al 40-60% vol, deve avere una soglia di percolazione del 30 % e deve avere una porosità di circa 20-40% per garantire un buon trasferimento di massa all'elettrolita.

Il Ni-YSZ minimizza la differenza tra i coefficienti di espansione termica, controlla la crescita del grano, aumenta le aree di contatto triplo tra le fasi.

Oltre all'YSZ il Ni può essere usato assieme ad altre matrici a base zirconia, come la SSZ, o a matrici base ceria quali CGO, YDC e SDC; questi ultimi stanno prendendo molto piede grazie alle caratteristiche di conducibilità ionica ed elettronica più elevate, oltre all'attività catalitica maggiore, alla stabilità per tempi più lunghi e alla minore tendenza alla formazione di carbonio rispetto all' YSZ. Nonostante ciò il Ni ha una serie di problemi quali l'incompatibilità con alcuni elettroliti (ad esempio base La, che necessitano di un layer di CGO come barriera) e con certi combustibili (metano e idrocarburi pesanti, a causa della formazione di carbonio sopra i 700°C che disattiva l'elettrodo) e gli elettrodi a base di tale elemento sono per lo più usati per reazioni con vapor d'acqua.

Dati i problemi con il Ni possono divenire interessanti i cermet a base di rame: la letteratura riporta che sistemi tipo Cu/YSZ hanno buone prestazioni che possono essere implementate con l'impregnazione di CeO₂.

Un'altra tipologia di elettrodi sono quelli a base di Lantanio, come La_(1-x)Sr_xCr_(1-y)M_yO₃ (con M=Mn, Fe, Co, Ni), che possiedono coefficiente di espansione termica simile a quella della YSZ, buone proprietà elettriche ed elettrocatalitiche, sono oggetto di studio.

Oltre a questi sono stati indagati elettrodi a base titanio (TiO_2/YSZ), cobalto, platino, rutenio. In particolare gli elettrodi a base titanio sono caratterizzati da migliori proprietà meccaniche e da una temperatura di sinterizzazione più bassa, gli elettrodi base rutenio hanno dimostrato avere basse perdite di potenziale e un'altissima resistenza alla deposizione del carbonio e alla crescita dei grani, infine gli elettrodi base Co, Pt, Fe non possiedono performance sostanzialmente più elevate del Ni giustificabili da un costo decisamente più elevato.

Cermet Ni-YSZ e Ni-CGO

In questo lavoro si utilizzeranno cermet di Ni-YSZ (40% vol Ni) e di Ni-CGO (35% wt Ni) che verranno caratterizzati e confrontati per quanto attiene alle caratteristiche e proprietà ed al comportamento elettrocatalitico. Anche l'effetto del diverso metodo di preparazione troverà luogo in questo lavoro di tesi.

Come accennato i cermet sono materiali derivati dall'unione di un metallo e di un ceramico. Questi materiali vengono utilizzati come elettrodi grazie alle proprietà che conferite dalla componente metallica e da quella ceramica: la prima infatti sopperisce alla necessità di avere conducibilità elettronica e attività catalitica, la seconda alla necessità di avere conducibilità ionica e compatibilità con l'elettrolita. Il nichel è largamente impiegato in quanto è un buon compromesso tra costo non elevato e buone prestazioni. L'elettrodo deve essere poroso per garantire la diffusione dei gas e successivamente l'espulsione dei prodotti di reazione, che viene ottenuta anche grazie al passaggio da ossido di nichel a Ni metallico dopo trattamento di riduzione.

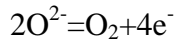
La quantità di metallo necessaria ad avere le caratteristiche opportune varia dal 40 al 50%: viene scelto questo cermet al 40% vol Ni come elettrodo per una cella con elettrolita base zirconia.

Lo stesso concetto viene applicato al cermet di Ni-CGO, tuttavia a differenza della YSZ la CGO ha anche proprietà catalitiche che vanno a incrementare la velocità di reazione pertanto la percentuale di Ni in questo cermet è minore rispetto a quella necessaria con la YSZ, attestandosi intorno al 30 - 40% in peso.

In questo lavoro di tesi si è puntato su un cermet caratterizzato dal 35% in peso di Ni come elettrodo in una cella con elettrolita base ceria drogata con gadolinia.

2.3 Oxygen Electrodes

Negli elettrolizzatori l'anodo è l'elettrodo al quale avviene la semireazione di ossidazione



e deve avere le seguenti caratteristiche:

- alta conducibilità elettronica;
- compatibilità chimica con l'elettrolita
- poter essere depositato in sottile e poroso;
- essere stabile in ambiente ossidante;
- esibire ampio contatto trifasico;
- catalizzare la dissociazione dell'ossigeno;
- avere alta conducibilità ionica;
- mostrare adesione all'elettrolita;
- possedere un coefficiente di espansione termica simile a quello dell'elettrolita
- poter essere fabbricato in modo relativamente facile;
- essere poco costoso.

Tabella 2.3 formule chimiche e acronimi dei materiali più utilizzati come anodo [13]

Acronym	Representative chemical formulas
Lanthanum cathodes	
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.6-0.8$)
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.4, y \sim 0.2$)
LSMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$)
LSMCr	$(\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)})_{0.91}\text{Mn}_y\text{Cr}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.7, y \sim 0.95$)
LCM	$\text{La}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$)
LSCu	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ ($x \sim 0.2$)
LSFN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.8, y = 0.8$)
LNF	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$)
LSCN	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.6, y \sim 0.98$)
LBC	$\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.4$)
LNC	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \sim 0.4$)
LSAF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Al}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.2$)
LSCNCu	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$)
LSFNCu	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.05$)
LNO	LaNiO_3
Gadolinium cathodes	
GSC	$\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)
GSM	$\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3-0.6$)
Yttria cathodes	
YSCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0.7, x \sim 0.3-0.8$)
YCCF	$\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.2, y \sim 0.1-0.7$)
YBCu	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Strontium cathodes	
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)
NSC	$\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)
BSCCu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
Praseodymium cathodes	
PSM	$\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.65$)
PCM	$\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.7$)
PBC	$\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)

L'anodo a basse temperature ha resistenze molto elevate a causa dell'elevata sovratensione, generalmente maggiore rispetto a quella che si riscontra al catodo; questo è dovuto alle elevate polarizzazioni di attivazione e di concentrazione che si sviluppano a bassa temperatura, per tanto la performance dipende molto da questi parametri oltre che dalla microstruttura, dalla dimensione del grano, dal processo di deposizione.

I materiali più utilizzati a questo scopo sono $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM), $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ (SSC).

Degli elettrodi a base di lantanio l'LSM è il più popolare grazie alla sua stabilità con la YSZ, che abbiamo visto essere il materiale più utilizzato come catodo.

L'LSM è una perovskite di formula LaMnO_3 la cui struttura, del tipo tradizionale ABO_3 , viene drogata al sito A con cationi quali calcio (10-30% mol) e stronzio (10-20% mol). Questo materiale viene spesso mescolato con la YSZ per aumentare contatti tripli (e dunque siti per le reazioni), e ridurre la polarizzazione dell'elettrodo, inoltre può anche essere addizionata con particelle di platino per aumentare la velocità di riduzione dell'ossigeno.

Per questo elettrodo la compatibilità con la YSZ è molto importante in quanto reagisce a temperature maggiori di 1300°C , tuttavia presenta performance migliori con CGO a temperatura più bassa.

Un altro materiale a base di lantanio è l'LSF, utilizzato per lo più a temperature tra $650-800^\circ\text{C}$, il quale viene drogato al sito B con elementi quali il cobalto (LSCF) il nichel o il manganese per aumentare la stabilità chimica nel tempo e la densità di potenza ottenibile.

Si è visto che un deficit di lantanio porta a valori di resistenza significativamente minori rispetto al corrispettivo stechiometrico, oltre a ciò questo materiale mostra prestazioni migliori a temperature minori rispetto all' LSM.

Un altro candidato a base di lantanio che potrebbe consentire un'operatività a temperature più basse è l' LSC che, utilizzato con elettrolita LSGM ottiene il massimo della performance, mentre con la YSZ da problemi di espansione termica e di reazione con la stessa.

Con l'elettrolita di CGO, l'elettrodo che dà risultati migliori è l'LSCF grazie alla compatibilità in termini sia di espansione termica che di stabilità chimica in quanto questo non reagisce con la ceria, a differenza di quanto accade con la zirconia, con la quale si forma invece una fase secondaria ricca in cobalto.

In alcune celle è stato testato l'uso del praseodimio invece del lantanio, che ha dimostrato avere attività catalitica maggiore e sovratensioni minori; in particolare il PCM ha limitata reazione con YSZ e un coefficiente di espansione termica simile. Il Pr viene anche usato come dopante in materiali a base di lantanio.

Capitolo 3

Sintesi dei Cermet

I metodi di sintesi più noti e consolidati sono principalmente due: la sintesi allo stato solido e la sintesi per dispersione in fase liquida.

Queste due tipologie di sintesi permettono di ottenere dei cermet ovvero dei composti che, come dice la parola, sono formati da una componente ceramica e una componente metallica, entrambe fondamentali per ottenere dei materiali in grado di avere tutte le proprietà necessarie per poter essere utilizzati come elettrodi nelle SOEC. Questi due metodi di sintesi sono ampiamente descritti in letteratura [14] e si intende confrontarli in questo lavoro di tesi, applicandoli sia al cermet Ni-YSZ sia a quello Ni-CGO.

Pratihari et al. [14] hanno valutato la differenza tra questi due metodi di sintesi dal punto di vista del rendimento del cermet Ni-YSZ. Nel loro lavoro hanno evidenziato come la sintesi tramite dispersione in fase liquida porti a valori di conducibilità più elevati a parità di %vol di Ni nel cermet, come riporta in figura 3.1

Questo miglioramento sembra essere dovuto alla dispersione più omogenea di nichel che si ottiene con questa metodologia di sintesi, infatti se si osservano le immagini dal SEM in

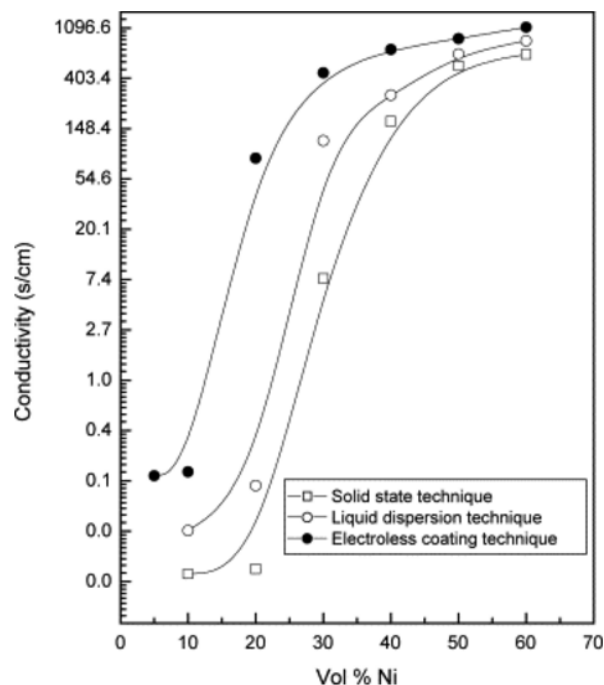
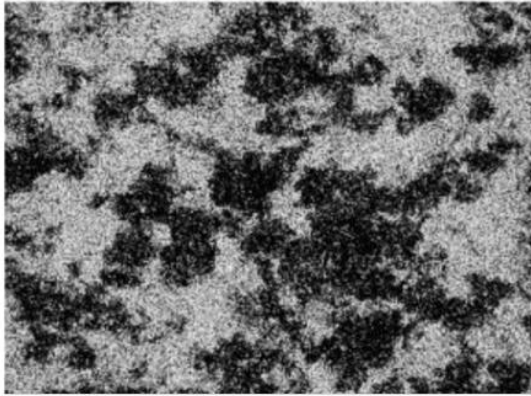
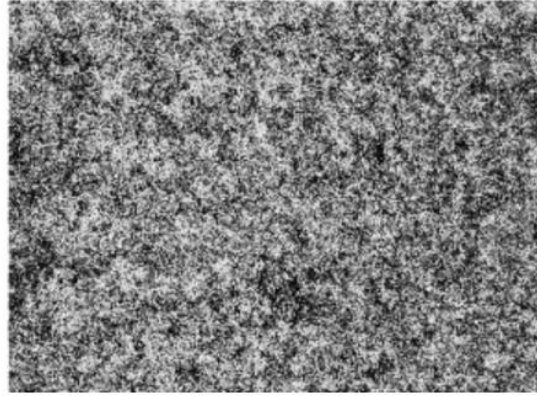


Figura 3.1 curve rappresentanti l'effetto del metodo di preparazione del cermet Ni-YSZ sulla conducibilità in funzione della %vol di Ni

figura 3.2, si nota come nell' immagine b) , ottenuta per dispersione in fase liquida, la distribuzione di nichel in nero sia significativamente migliore rispetto al cermet ottenuto per sintesi allo stato solido osservabile dell'immagine a).



(a) solide state technique: Ni distribution



(b) liquid dispersion technique: Ni distribution

Figura 3.2 immagini al SEM rappresentanti la dispersione di nichel (in nero) ottenute con nel cermet Ni-YSZ preparato per sintesi allo stato solido (a) e per dispersione allo stato liquido (b)

3.1 Sintesi Allo Stato Solido

Questa tipologia di sintesi è utilizzata in generale principalmente per ottenere un solido policristallino a partire da materiali solidi i quali non reagiscono tra di loro a temperatura ambiente ma necessitano di essere portati in temperatura per avere una velocità di reazione accettabile.

Per la sintesi allo stato solido è importante partire da particelle a granulometria molto fine che vengono miscelate in un mortaio o in un mulino con l'uso di un solvente liquido come alcol o acetone in modo che, una volta che la miscelazione è completa e omogenea, possa essere facilmente rimosso per evaporazione; una volta seccato il composto viene trattato termicamente.

SINTESI ALLO STATO SOLIDO DI Ni-YSZ

Questa sintesi viene usata in questo lavoro per ottenere un cermet di nichel (40%vol) e zirconia stabilizzata con yttria ($ZrO_2+8\%Y_2O_3$), nel caso particolare per in questa sintesi si

parte dalla polvere di ossido di nichel che viene ulteriormente macinata con l'aiuto di un mortaio in agata.

Successivamente viene preparata una sospensione utilizzando l'acetone come mezzo disperdente e mantenendo in agitazione implementare il contatto con la polvere di YSZ in modo da garantire omogeneità alla miscela.

Dopo aver aspettato un tempo di miscelazione di circa 15 minuti il mezzo disperdente viene fatto evaporare, in circa 2 ore, alzando a 100°C la temperatura: il composto così ottenuto viene inizialmente messo in forno a 500°C per 2 ore in modo da garantire l'evaporazione completa di solvente e sostanze organiche e infine viene calcinato a 900°C in modo da ottenere la forma cristallina stabile del composto NiO-YSZ.

Successivamente il composto viene ridotto a 900°C per 2 ore con una rampa di 10°C/min sotto flusso di 100 sccm di idrogeno al 5% e argon per ottenere così nichel metallico e dunque il cermet Ni-YSZ.

SINTESI ALLO STATO SOLIDO DI Ni-CGO

La sintesi allo stato solido viene anche utilizzata per il cermet di nichel con l'ossido di cerio drogato con gadolinio ($\text{CeO}_2+10\%\text{Gd}_2\text{O}_3$), in questo caso il cermet ottenuto avrà il 35% in peso di nichel.

Viene fatta una sospensione utilizzando l'acetone come mezzo disperdente e mantenuto in agitazione per poter aggiungere la polvere di CGO in modo da garantirne l'omogeneità della miscela.

Dopo aver aspettato un tempo di miscelazione adeguato il mezzo disperdente viene fatto evaporare alzando a 100°C la temperatura: il composto così ottenuto viene inizialmente messo in forno a 500°C per 2 ore in modo da garantire l'evaporazione totale di solvente e sostanze organiche e successivamente viene calcinato a 800°C in modo da ottenere la forma cristallina stabile del composto NiO-CGO.

Successivamente il composto viene ridotto a 900°C per 2 ore con una rampa di 10°C/min sotto flusso di 100 sccm di idrogeno al 5% e argon per ottenere così nichel metallico e quindi il cermet Ni-CGO.

3.2 Dispersione In Fase Liquida

Questo metodo di sintesi consiste nell'ottenere una soluzione a partire da precursori solubili del metallo utilizzato per il cermet, solitamente nitrati, nella quale viene poi dispersa la polvere ceramica in modo da ottenere una deposizione.

Una volta seccato, il composto viene trattato a bassa temperatura in modo da far decomporre la molecola del precursore della quale una parte viene eliminata in fase vapore in modo da ottenere l'ossido del metallo in questione che verrà infine ridotto.

DISPERSIONE IN FASE LIQUIDA DI Ni-YSZ

Nel caso specifico questo metodo di sintesi viene applicato al cermet di nichel con la zirconia stabilizzata yttria per ottenere un cermet che abbia il 40% in volume di nichel. Il precursore del nichel più utilizzato in letteratura, e quello che verrà usato in questo lavoro, è il nitrato di nichel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Inizialmente il precursore viene disciolto in etanolo a temperatura di 50°C . Mantenendo la soluzione in agitazione viene aggiunta in sospensione la polvere di YSZ; successivamente l'etanolo viene fatto evaporare in circa un paio di ore portando la temperatura a 150°C . Una volta seccato il composto viene inizialmente messo in forno a 500°C , in modo da eliminare il nitrato e ottenere così un composto NiO-YSZ, ed infine calcinato a 900°C in muffola per ottenere la forma cristallina stabile del composto. Dopo essere stato calcinato il composto viene ridotto a 900°C per 2 ore con una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sotto flusso di 100 sccm di idrogeno al 5% e argon per ottenere così nichel metallico e dunque il cermet Ni-YSZ.

SINTESI PER DISPERSIONE IN FASE LIQUIDA DI Ni-CGO

La sintesi per dispersione viene anche utilizzata per il cermet nichel (35% peso) con ossido di cerio drogato gadolinio. Anche in questo caso il precursore del Ni è il nitrato di nichel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ che viene inizialmente disciolto in etanolo a temperatura di 50°C , mantenendo la soluzione in agitazione. Dopo aver aggiunto in sospensione la polvere di CGO viene fatto evaporare l'etanolo in circa un paio di ore portando la temperatura a 150°C . Una volta seccato, il composto viene messo inizialmente in forno a 500°C , in modo da eliminare il nitrato e ottenere così un composto NiO-CGO, ed infine calcinato a 800°C in muffola per ottenere la forma cristallina stabile del composto. Dopo essere stato calcinato il composto viene ridotto a

900°C per 2 ore con una rampa di 10°C/min sotto flusso di 100 sccm di idrogeno al 5% e argon per ottenere così nichel metallico e dunque il cermet Ni-CGO.

Capitolo 4

Sintesi e Caratterizzazione

In questa sezione verranno presentati e confrontati i campioni con i relativi procedimenti sperimentali; nello specifico sono stati sintetizzati cermet sia tipo Ni-YSZ che Ni-CGO ciascuno con i due metodi di sintesi spiegati nel capitolo 3. Il percorso che è verrà descritto in questo capitolo prevede:

1. la sintesi dei cermet, sia Ni-YSZ sia Ni-CGO, con due metodi di sintesi diversi
2. la caratterizzazione dei cermet
3. il confronto tra i risultati ottenuti coi due metodi di sintesi

4.1 Sintesi Dei Cermet

Come già accennato sono stati sintetizzati due cermet base zirconia e due cermet base ceria utilizzando metodi diversi. Viene riportata la tabella 4.2 nella quale sono riportati i campioni realizzati, successivamente caratterizzati e discussi.

Per la sintesi del cermet Ni-YSZ è stato preso come riferimento un articolo di Graves et al.: "Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation" [5] che analizza le performance di reversibilità di una cella Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ. Volendo sintetizzare un cermet che possa lavorare in reversibilità, si è tenuta come linea guida quella descritta in questo articolo, si è dunque sintetizzato un cermet con 40% in volume di Nichel, percentuale necessaria ad ottenere una buona conducibilità elettrica e una buona attività catalitica .

Oltre ai cermet base zirconia sono stati preparati anche due cermet a base di ceria contenenti il 35% in peso di nichel, percentuale sufficiente per questo sistema.[14]

Anche per questo cermet sono stati fatti due campioni, uno tramite dispersione allo stato liquido e uno tramite sintesi allo stato solido, utilizzando le stesse procedure di preparazione della polvere dei campioni di Ni-YSZ.

MATERIALI UTILIZZATI E CAMPIONI OTTENUTI

I composti che sono stati usati sono riportati in tabella 4.1 e i campioni preparati sono riportati in tabella 4.2 associandoli alla nomenclatura che verrà utilizzata durante la discussione dei dati.

Tabella 4.1 composti utilizzati per le sintesi dei cermet

COMPOSTO	FORMULA CHIMICA	CAS	CASA PRODUTTRICE
Nitrato di nichel esaidrato	$\text{Ni}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13479-00-7	Sigma-Aldrich
Ossido di nichel	NiO	1313-99-1	Sigma-Aldrich
Zirconia stabilizzata con ittria (8YSZ)	$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$		Tosoh
Ceria drogata con gadolinio (GDC10- TC)	$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$		Fuelcellmaterials

Tabella 4.2 campioni preparati in relazione al metodo di sintesi e al trattamenti termici effettuati

CAMPIONE	PRECURSORI UTILIZZATI	METODO DI SINTESI	TRATTAMENTI TERMICI
NiO-YSZ(L.D.)	Ni(NO₃)₂+YSZ (40:60vol Ni:YSZ)	Dispersione liquida • soluzione 4,9775g nitrato in 15 ml etanolo a 50°C • Sospensione 1,0048g YSZ	• Pretrattamento: 500°C 2 h
Ni-YSZ(L.D.)			• calcinazione: 900°C 2h riduzione in Ar+5%H ₂ 900°C per 2 h 10°C/min

NiO-YSZ(S.S.)	NiO+YSZ (40:60vol Ni:YSZ)	Sintesi stato solido <ul style="list-style-type: none"> Sospensione 1,282g NiO in 25 ml acetone Sospensione 1,0045g YSZ 	<ul style="list-style-type: none"> Pretrattamento: 500°C 2 h calcinazione: 900°C 2h
Ni-YSZ(S.S.)			riduzione in Ar+5%H ₂ 900°C per 2 h 10°C/min
NiO-CGO(L.D.)	Ni(NO₃)₂+GDC (35%wt Ni)	Dispersione liquida <ul style="list-style-type: none"> Soluzione 3,141 g Ni(NO₃)₂ in 10 ml etanolo sospensione 1,503g CGO 	<ul style="list-style-type: none"> Pretrattamento: 500°C 2 h calcinazione: 900°C 2h
Ni-CGO(L.D.)			riduzione in Ar+5%H ₂ 900°C per 2 h 10°C/min
NiO-CGO(S.S.)	NiO+GDC (35%wt Ni)	Sintesi stato solido <ul style="list-style-type: none"> Sospensione 0,807g NiO in 20 ml acetone Sospensione 1,503g CGO 	<ul style="list-style-type: none"> Pretrattamento: 500°C 2 h calcinazione: 900°C 2h
Ni-CGO(S.S.)			riduzione in Ar+5%H ₂ 900°C per 2 h 10°C/min

4.2 Caratterizzazione Cermet Ni-YSZ

In questa sezione verranno caratterizzati e confrontati i campioni di Ni-YSZ ottenuti per dispersione in fase liquida e per sintesi allo stato solido

ANALISI XRD

E' stata condotta, innanzitutto, un'analisi XRD (diffrazione a raggi X) per verificare la correttezza della fase cristallina del campione e la riuscita della sintesi.

In figura 4.1 sono posti a confronto i diffrattogrammi del campione ottenuto per dispersione allo stato liquido prima (NiO-YSZ (L.D.)) e dopo trattamento di riduzione (Ni-YSZ(L.D.)).

Il confronto con il database JCPDS mostra che i risultati conseguiti sono concordi con quelli di letteratura [16] che vedono i picchi caratteristici degli elementi che costituiscono il cermet a $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 50^\circ$ per l'ossido di zirconio, a $2\theta = 30^\circ, 60^\circ$ per l'ossido di ittrio e infine $2\theta = 37^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ per l'ossido di nichel.

Nel campione prima di riduzione risultano evidenti i picchi dell' YSZ commerciale e di ossido di nichel (NiO) mentre nel secondo caso si possono osservare, oltre alla YSZ, i picchi del Ni metallico i cui riflessi cadono a $2\theta=45^\circ, 52^\circ, 77^\circ$.

Nel campione Ni-YSZ(L.D.) dopo riduzione non sono presenti i picchi del ossido di nichel, questo conferma che il trattamento di riduzione applicato è sufficiente a ottenere nichel metallico e che all' aria il campione non si riossida in modo rilevante nel *bulk*.

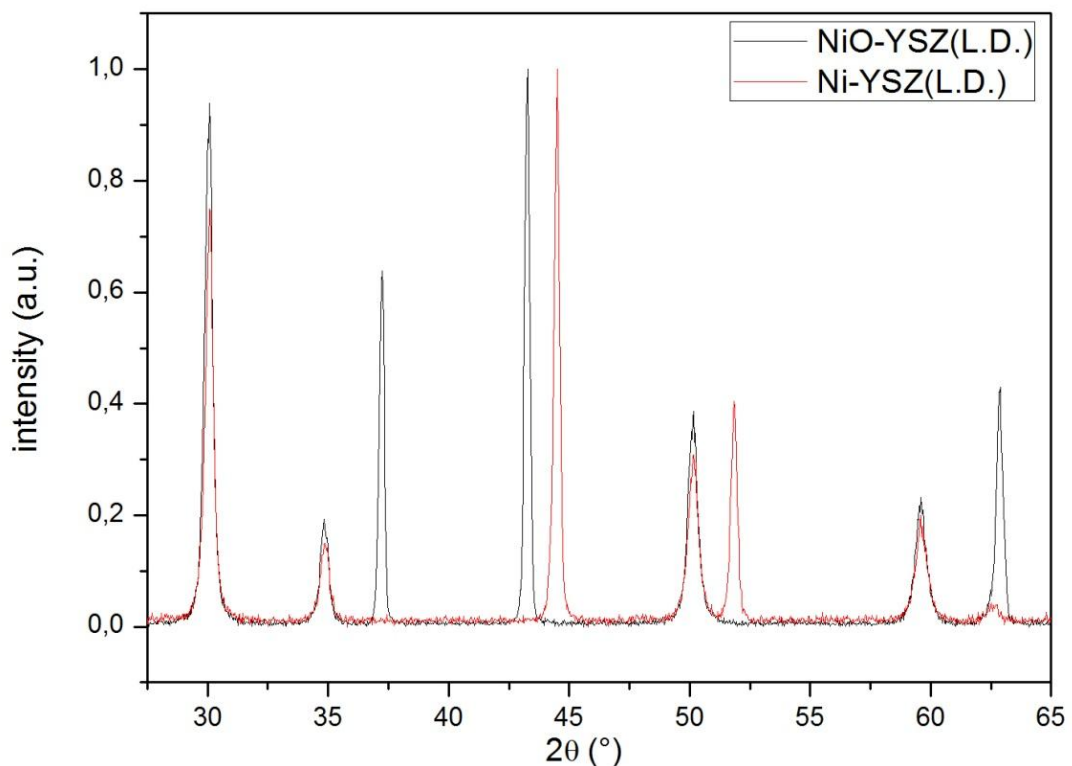


Figura 4.1 diffrattogramma XRD del cermet ottenuto per dispersione in fase liquida prima di riduzione (nero) e dopo riduzione (rosso)

Allo stesso modo è stata fatta l'analisi XRD sul campione ottenuto per sintesi allo stato solido (NiO-YSZ(S.S.)) e sullo stesso campione sottoposto a trattamento di riduzione (Ni-YSZ(S.S.)). Anche in questo caso i due campioni risultano correttamente sintetizzati e si osservano gli stessi segnali già menzionati nel caso appena discusso.

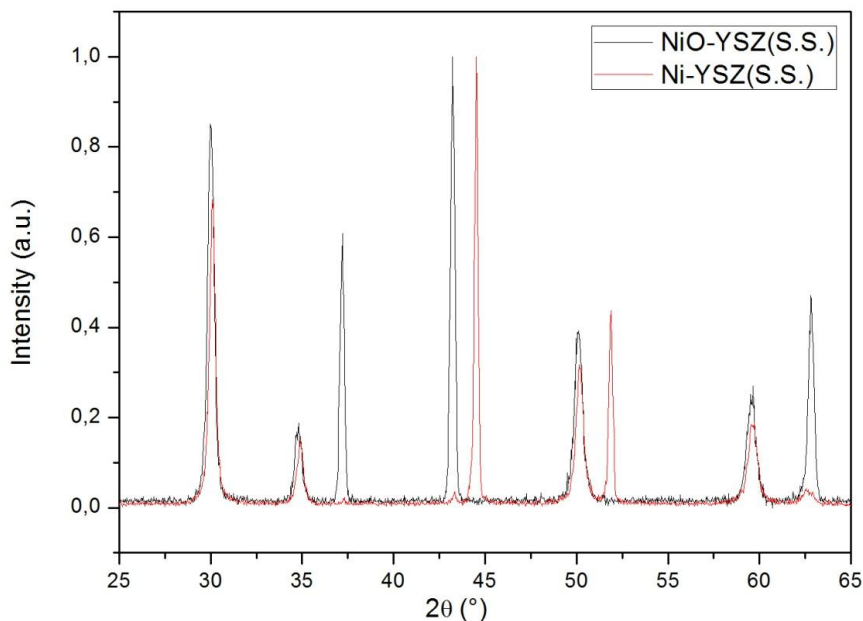


Figura 4.2 diffrattogramma XRD del cermet ottenuto per sintesi allo stato solido prima di riduzione (nero) e dopo riduzione (rosso)

Da questa analisi si evince che entrambi i metodi di preparazione permettono di ottenere con grande purezza i campioni NiO/YSZ desiderati e che il trattamento di riduzione applicato è sufficiente a ottenere il cermet Ni-YSZ.

ANALISI EDX E XPS

E' stata condotta un'analisi EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*), grazie alla quale si sono potuti determinare quantitativamente gli elementi presenti nel composto.

E' stata anche eseguita sui vari cermet un'analisi XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), una tecnica di spettroscopia fotoelettronica utilizzata per sondare le superfici dei materiali. Essa consente, infatti, di conoscere gli elementi chimici che compongono la superficie di un materiale e di determinarne l'intorno chimico.

A differenza dell'EDX, la cui profondità di campionamento si aggira intorno al micron, l'XPS è una tecnica di più analisi superficiale, capace di sondare spessori di poche decine di nanometri.

Nella tabella 4.3 vengono riportati i valori sperimentali ottenuti con XPS e EDX e i valori di composizione nominale.

Tabella 4.3 analisi EDX e XPS dei cermet NiO-YSZ e Ni-YSZ ottenuti sia per dispersione in fase liquida sia per sintesi allo stato solido

		O	Ni	Y	Zr	Ni/O	Ni/Zr	Y/Zr
NiO-YSZ (L.D.)	EDX % wt	13.3	69.9	2.2	14.6	5.9	4.7	0.15
			80.6	2.6	16.8			
	EDX %at	37.6	54.0	1.1	7.2	1.4	7.5	0.15
			86.8	1.8	11.5			
	XPS %at	58.3	31.3	1.9	8.4	0.5	3.7	0.2
			75.2	4.7	20.1			
Composizione nominale % wt		23.2	43.9	4.8	28.1	1.9	1.6	1.17
Composizione nominale %at		46.1	41.4	2.0	10.8	0.9	3.5	0.18
Ni-YSZ (L.D.)	EDX % wt	9.2	63.4	4.1	23.2	6.9	2.7	0.17
			69.9	4.5	25.6			
	EDX %at	29.5	55.1	2.3	13.0	1.9	4.2	0.17
			78.3	3.3	18.5			
	XPS %at	59.1	25.0	3.2	12.3	0.4	3.7	0.2
			61.7	7.9	30.4			
Composizione nominale % wt		12.9	49.8	5.4	31.9	3.8	1.6	0.17
Composizione nominale %at		46.1	41.4	2.0	10.8	0.9	3.5	0.17
NiO-YSZ (S.S.)	EDX % wt	10.5	66.6	2.3	20.5	6.3	3.2	0.11
			74.4	2.6	22.9			
	EDX %at	32.1	55.6	1.3	11.0	1.7	5.0	0.11
			81.9	1.9	16.2			
	XPS %at	67.5	7.6	4.8	20.0	0.1	0.4	0.2
			23.4	14.9	61.6			
Composizione nominale % wt		22.9	44.0	4.8	27.9	1.9	1.6	0.17
Composizione nominale %at		46.1	41.4	2.0	11.8	0.9	3.5	0.17
Ni- YSZ(S.S.)	EDX % wt	12.9	47.7	6.3	33.1	3.7	1.44	0.19
			54.7	7.2	38.0			
	EDX %at	39.2	39.6	3.5	17.7	1.0	2.2	0.19
			65.1	5.7	29.1			
	XPS %at	66.4	6.9	5.3	21.4	0.1	0.3	0.2
			23.4	15.7	61.6			
Composizione nominale % wt		12.7	50.1	5.5	31.7	3.9	1.6	0.17
Composizione nominale%at		46.1	41.4	2.0	11.8	0.9	3.5	0.17

Confrontando i valori ottenuti facendo il rapporto tra la percentuale di nichel e la percentuale di ossigeno si nota che il valore ottenuto da analisi XPS è superiore rispetto a quello ottenuto nominale: questo dato, uniforme su tutti i campioni, è indice di un ossidrilazione superficiale che confermata dai grafici riportati in figura 4.5 e 4.6, che mostrano con evidenza tale contributo.

Il rapporto tra il nichel e lo zirconio, nel campione ottenuto per dispersione in fase liquida, all'analisi XPS risulta essere molto simile a quello nominale, mentre è molto più elevato il rapporto ottenuto all'analisi EDX, questo si spiega con una presenza di nichel più elevata in *bulk* rispetto alla quantità presente in superficie. Al contrario, il campione sintetizzato allo stato solido mostra valori ottenuti all'analisi XPS molto più bassi rispetto ai valori nominali che sono anche più bassi rispetto all'analisi EDX. Queste differenze sono dovute alla diversa morfologia del campione, che risulta essere molto più omogeneo in superficie, nel caso del campione ottenuto per dispersione in fase liquida (che conserva il rapporto composizionale tra il nichel e il supporto) rispetto al campione ottenuto per sintesi allo stato solido.

Infine in tutti i campioni il rapporto nominale tra ittrio e zirconio è molto simile ai rapporti ottenuti dalle analisi EDX ed XPS, ad indicare che non ci sono modificazioni del supporto da parte della deposizione di nichel o in seguito ai trattamenti termici subiti.

ANALISI XPS

Si riportano i grafici ottenuti dall'analisi XPS di nichel e ossigeno

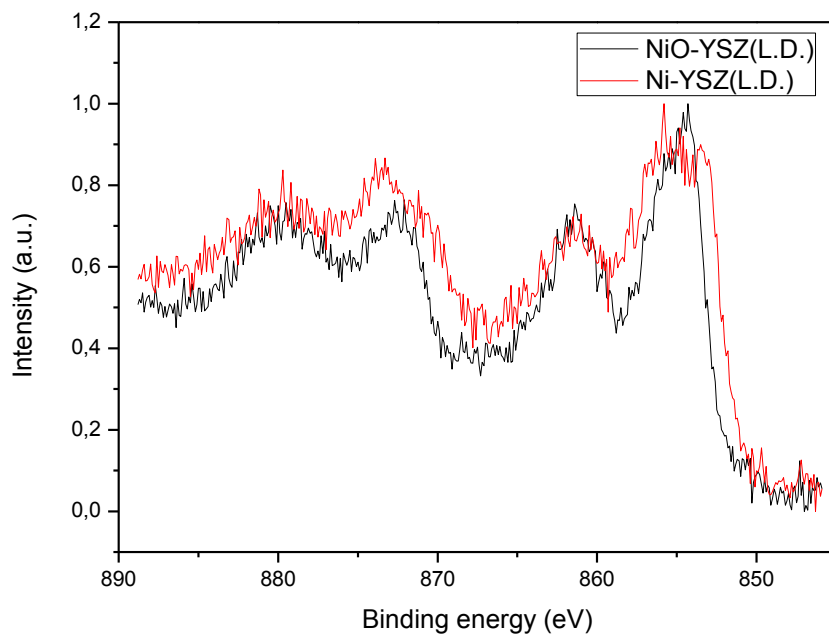


Figura 4.3 XPS: Segnale 2p del nichel ottenuto dal cermet preparato per dispersione in fase liquida (black) il corrispettivo ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

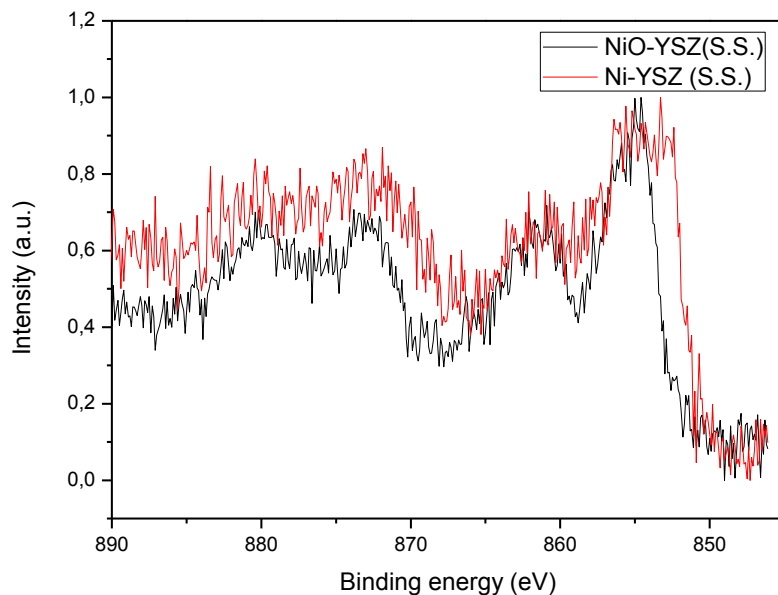


Figura 4.4 Segnale 2p del nichel ottenuto dal cermet preparato per sintesi allo stato solido (black) il corrispettivo ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

I grafici in figura 4.3 e 4.4 sono relativi ai picchi dei nichel, in particolare ai picchi di fotoemissione relativi all'orbitale 2p ($3/2$ e $1/2$). Da una prima analisi del grafico riportato in figura 4.3, relativo al campioni NiO-YSZ(L.D.) e al suo corrispettivo ridotto si osserva come il segnale principale sia centrato a 855 eV , posizione tipica del Nichel nei composti ossidici (Ni(II)). Dopo riduzione compaiono delle spalle del picco principale, centrate a 855.90, e 543 eV circa. Questi segnali sono relativi alla presenza di gruppi ossidrilici formati in seguito a trattamento con idrogeno, mentre la spalla a minori BE è relativa alla presenza di nickel metallico. Non sono evidenti particolari differenze nei campioni ottenuti con i due diversi metodi.

Trattandosi di un cermet e dunque di un composto con una componente ceramica a base di ossidi si vuole riportare lo spettro XPS anche dell'ossigeno

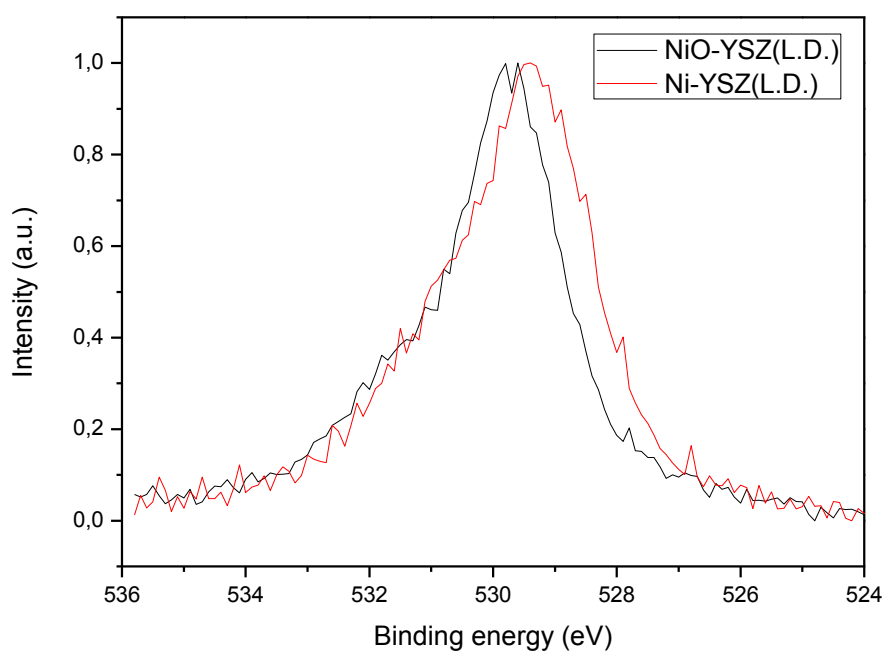


Figura 4.5 Segnale dell'ossigeno ottenuto dal cermet preparato per dispersione in fase liquida (black) il corrispettivo ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

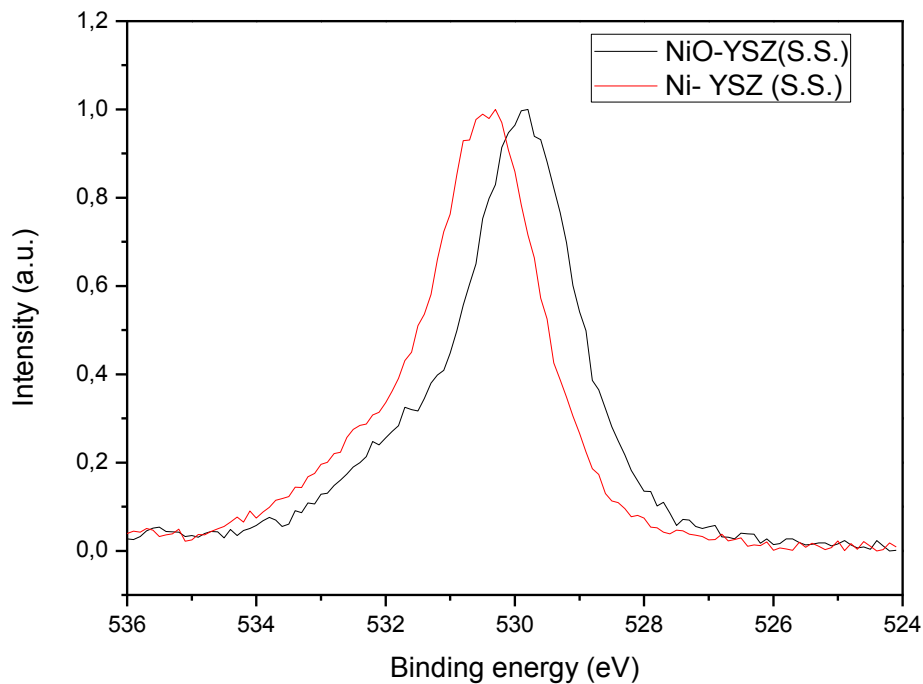


Figura 4.6 Segnale dell'ossigeno ottenuto dal cermet preparato per dispersione in fase liquida (black) il corrispettivo ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

Nel grafico in figura 4.5 sono presenti due curve che prendono in considerazione il campione preparato per dispersione in fase liquida prima e dopo trattamento di riduzione, quello che si nota è un picco principale attorno ai 530 eV per il campione NiO-YSZ(L.D.) con una leggera spalla a sinistra tra 531 e 533 eV. Anche nella curva relativa al campione ridotto (Ni-YSZ(L.D.)) la forma del picco è analoga ma il segnale è spostato verso *binding energy* minori suggerendo disomogeneità con maggiore evidenza della componente perovskitica, in accordo con l'avvenuta riduzione del NiO.

Se invece si osserva il grafico in figura 4.6, confrontando il campione ottenuto per sintesi allo stato solido prima e dopo riduzione, si nota sempre la presenza del picco principale a 530 eV nel caso nel campione NiO-YSZ(S.S.) tuttavia sembra essere meno evidente la presenza della spalla a sinistra del picco, nonostante quest'ultimo non sia simmetrico.

Nel campione dopo trattamento di riduzione l'andamento è simile, tuttavia il picco principale è spostato a valori di elettronegatività inferiori. La differenza tra il campione ottenuto per dispersione in fase liquida e quello ottenuto per sintesi allo stato solido può essere imputabile

al fatto che nel primo caso l'ossido di nichel, disperso in modo più omogeneo rispetto al secondo campione, si riduce aumentando la porosità e lasciando dunque una parte di ossigeno del supporto sottostante scoperta; nel caso nel campione allo stato solido il sistema risulta essere meno omogeneo e l'ossidazione superficiale più importante.

ANALISI TPR

è stata eseguita un'analisi TPR (*temperature-programmed reduction*) sui campioni di cermet NiO-YSZ .

I campioni sono stati sottoposti allo stesso ciclo di riduzione in temperatura al quale erano state precedentemente sottoposte le polveri prelevate e trattate per la caratterizzazione: da temperatura ambiente i campioni sono stati portati alla temperatura di 950°C con una rampa di 9°C/min e mantenuti in temperatura per due ore.

Osservando il grafico si nota un andamento diverso tra il campione preparato per dispersione in fase liquida (NiO-YSZ(L.D.)) e il campione preparato per sintesi allo stato solido (NiO-YSZ(S.S.)).

Per entrambi è presente un picco principale di riduzione a 450-470°C tuttavia per il campione ottenuto utilizzando nitrato di nichel come precursore del Ni metallico (NiO-YSZ(L.D.)) si osserva un andamento che comprende un secondo picco oltre a quello principale, a 550-570°C.

Da letteratura questa differenza di andamento tra le due curve è imputabile a molti fattori quali la composizione, eventuali pretrattamenti e la procedura di preparazione del campione [18].

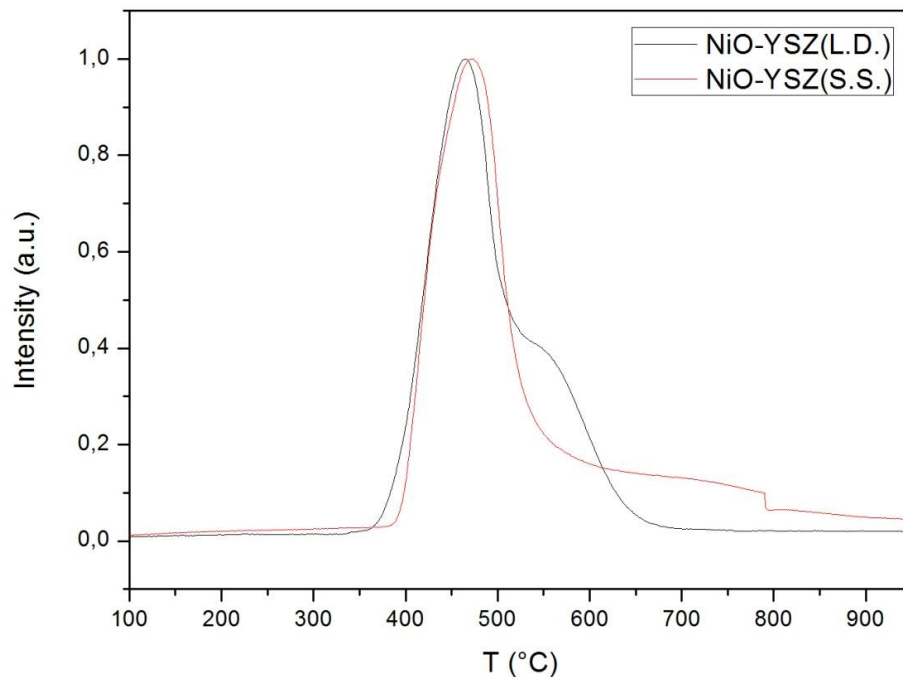


Figura 4.7 analisi TPR sui cermet base zirconia stabilizzata NiO-YSZ: in nero curva di riduzione del campione ottenuto per dispersione in fase liquida, in rosso curva di riduzione su campione ottenuto per sintesi allo stato solido

Quello che emerge è infatti che la presenza o meno di un secondo picco dipende dall'interazione tra il NiO e la YSZ. Nel caso del campione NiO-YSZ(L.D.) le particelle di NiO che si andranno a ridurre a Ni metallico sono probabilmente più fini e ben disperse rispetto a quelle ottenute con sintesi allo stato solido. In accordo con gli studi fatti nel lavoro di Hiroshi Mori et al [18], sono molti i fattori che vanno ad influire sull'andamento della curva TPR, come il metodo di sintesi, la temperatura di calcinazione e la percentuale di nichel presente nel cermet ma sostanzialmente tutti questi parametri vanno ad influenzare l'interazione tra ossido di nichel e YSZ: più l'interazione è forte, sia essa dovuta a una più alta temperatura di calcinazione, a una più elevata percentuale di nichel o al metodo di sintesi usato, e più la curva assumerà una forma caratterizzata dalla presenza di diversi contributi a temperature via via maggiori. In questo caso il campione ottenuto per dispersione in fase liquida mostra la presenza di un picco in più in quanto la superficie a contatto con la YSZ è maggiore. Questi risultati vengono confermati anche per i campioni di Ni-CGO nella sezione 4.3.

MICROSCOPIE SEM

Sono state fatte delle micrografie sulle polveri dei cermet, che appaiono porose. L'immagine in figura 4.8 è relativa al campione ottenuto per dispersione in fase liquida nella quale si vedono particelle di dimensioni più grandi rispetto a quelle ottenute dopo trattamento di riduzione (figura 4.9)

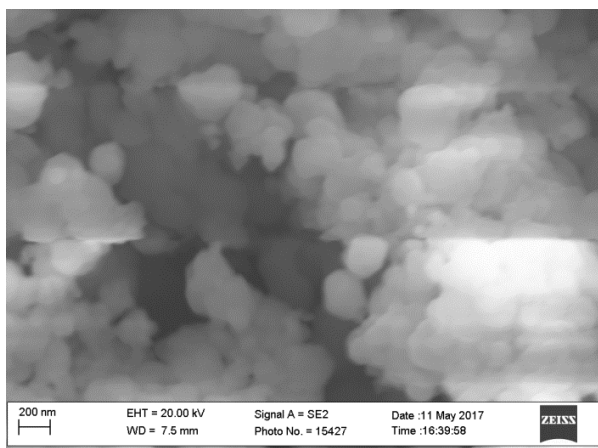


Figura 4.8 immagine SEM del campione NiO-YSZ (L.D.)

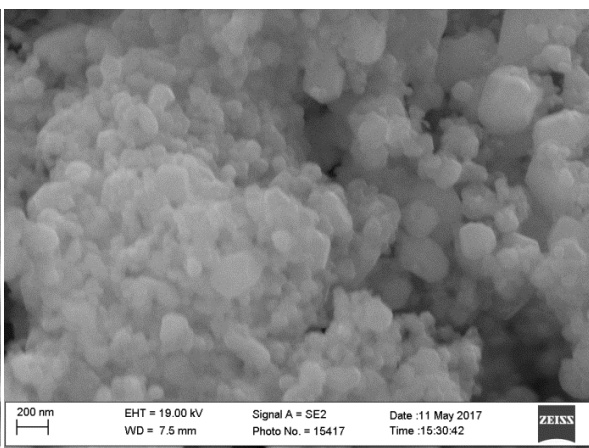


Figura 4.9 immagine SEM del campione Ni-YSZ(L.D.) dopo trattamento di riduzione

Le micrografie relative al campione ottenuto per sintesi allo stato solido mostrano una microstruttura fortemente disomogenea, concorde ai risultati ottenuti nelle analisi XPS e TPR riportate.

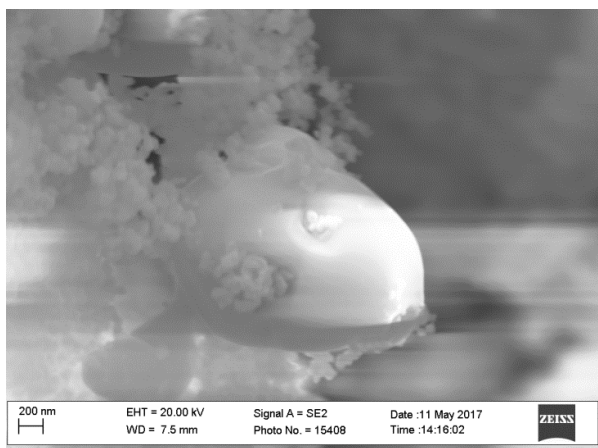


Figura 4.10 immagine SEM del campione NiO-YSZ(S.S.)

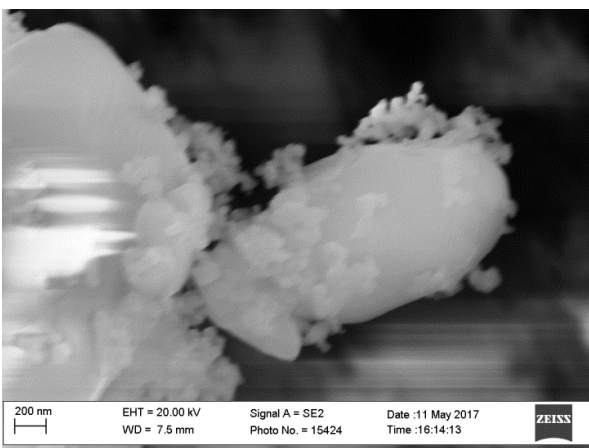


Figura 4.11 immagine SEM del campione Ni-YSZ(S.S.) dopo trattamento di riduzione

4.3 Caratterizzazione Cermet Ni-CGO

in questa sezione verranno caratterizzati e confrontati i cermet di nichel e ceria drogata con gadolinio ottenuti per dispersione in fase liquida (NiO-CGO(L.D.)) e per sintesi allo stato solito (NiO-CGO(S.S.)).

ANALISI XRD

Inizialmente sono stati condotte le analisi XRD (X-ray diffraction) delle polveri NiO-CGO prima e dopo riduzione.

Anche in questo caso i campioni risultano mostrare i riflessi aspettati che testimoniano come le sintesi siano andate a buon fine.

I picchi caratteristici della CGO sono a $2\theta=29^\circ, 34^\circ, 47^\circ, 57^\circ, 59^\circ$ mentre di nuovo troviamo i picchi dell'ossido di nichel a $2\theta= 37^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ nei campioni NiO-CGO(L.D.) e NiO-CGO(S.S.) e i picchi nel Ni metallico, i cui riflessi cadono a $2\theta=45^\circ, 52^\circ, 77^\circ$, nei diffrattogrammi dei campioni Ni-CGO(L.D.) e Ni-CGO(S.S.)

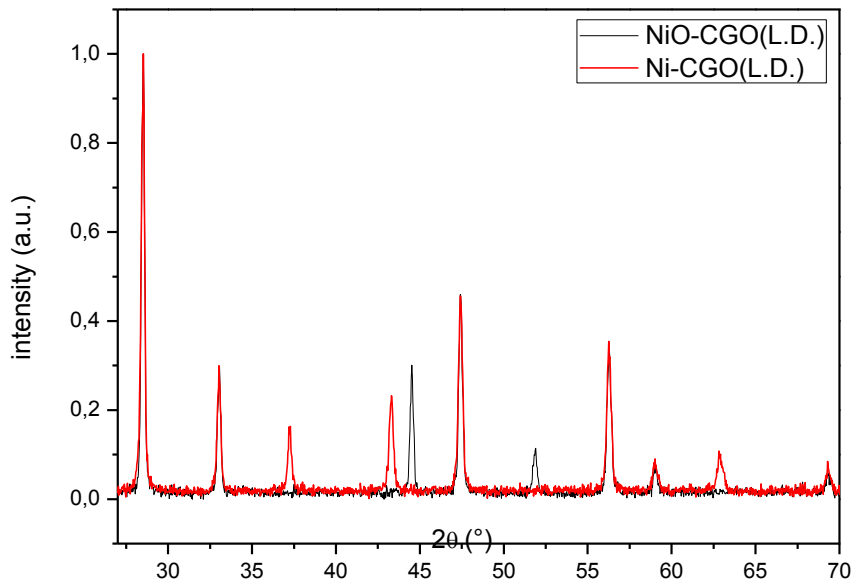


Figura 4.12 diffrattogramma XRD del cermet ottenuto per sintesi allo stato solido prima di riduzione (nero) e dopo riduzione (rosso)

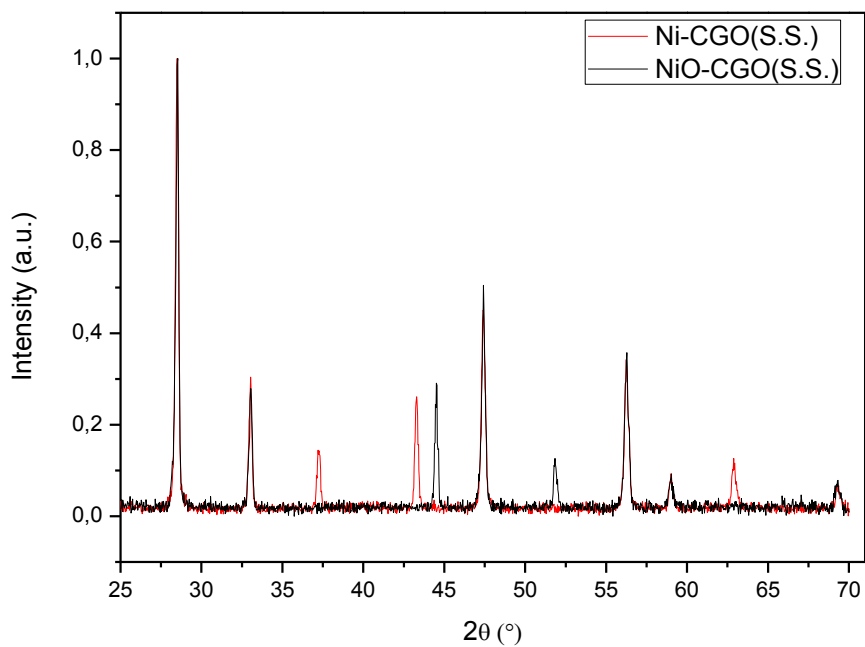


Figura 4.13 diffrattogramma XRD del cermet ottenuto per sintesi allo stato solido prima di riduzione (nero) e dopo riduzione (rosso)

Il trattamento di riduzione è sufficiente anche nel caso dei cermet Ni-CGO in quanto entrambi i diffrattogrammi dei campioni ridotti non presentano più i picchi caratteristici dell'ossido di nichel.

ANALISI EDX E XPS

Anche per questi campioni sono state condotte le analisi EDX e XPS, i cui risultati sono stati confrontati con le composizioni nominali.

Tabella 4.4 analisi EDX e XPS dei cermet NiO-CGO e Ni-CGO ottenuti sia per dispersione in fase liquida sia per sintesi allo stato solido

		O	Ni	Ce	Gd	Ni/O	Ni/Ce	Gd/Ce
NiO-CGO (L.D.)	EDX % wt	15.1	35.8	43.7	5.4	2.4	0.8	0.12
			42.2	51.5	6.3			
	%at	49.6	32.1	16.4	1.8	0.6	1.9	0.11
				63.8	32.6			
	XPS %at	57.5	34.5	5.4	2.5	0.6	6.39	0.4
				81.3	12.7			
Composizione nominale %wt	19.2	27.3	47.4	5.8	1.4	0.6	0.12	
Composizione nominale %at	58.8	22.8	16.6	1.8	0.38	1.4	0.11	
Ni-CGO (L.D.)	EDX % wt	8.3	35.0	50.8	5.9	4.2	0.6	0.11
			38.2	55.4	6.4			
	%at	34.1	39.4	23.9	2.5	1.1	1.64	0.10
				59.9	36.3			
	XPS %at	64.4	22.7	9.7	3.2	0.35	2.33	0.3
				63.7	27.3			
Composizione nominale %wt	12.7	29.5	51.3	12.4	2.3	0.57	0.24	
Composizione nominale %at	46.4	29.5	21.5	2.4	0.6	1.4	0.11	
NiO-CGO (S.S.)	EDX % wt	16.5	22.0	55.3	6.2	1.3	0.4	0.11
			26.3	66.2	7.4			
	%at	56.0	20.4	21.4	2.1	0.4	0.9	0.11
				46.5	48.7			
	XPS %at	52.4	27.1	16.4	4.1	0.52	1.65	0.25
				56.9	34.4			
Composizione nominale %wt	19.2	27.3	47.4	5.8	1.4	0.6	0.12	
Composizione nominale %at	58.8	22.8	16.6	1.8	0.4	0.5	0.1	
Ni-CGO (S.S.)	EDX % wt	14.6	15.1	62.2	7.9	1.1	0.2	0.12
			17.7	73.0	9.2			
	EDX %at	54.9	15.5	26.6	3.0	0.3	0.6	0.11
				34.4	58.9			
	XPS %at	44.3	37.3	15.5	2.8	0.8	2.4	0.18
				67.1	27.8			
Composizione nominale %wt	12.7	29.5	51.33	12.4	2.3	0.6	0.24	
Composizione nominale %at	46.4	29.5	21.5	2.4	0.6	1.4	0.11	

Dal confronto tra le percentuali atomiche di ossigeno nei campioni nominali e quelle ottenute dall'analisi XPS emerge che la superficie è meno ossidrilata rispetto ai cermet di Ni-YSZ, in quanto le due percentuali sono molto prossime tra di loro.

Confrontando invece i rapporti tra il gadolinio e il cerio nel campione ottenuto per dispersione in fase liquida emerge che il valore ottenuto all'XPS è più elevato rispetto al valore ottenuto all'EDX e al valore nominale, questi ultimi invece molto simili tra di loro, indice di un'interazione tra il nichel e il gadolinio che tende quindi ad andare in superficie rispetto al cerio. Un comportamento simile è presente anche nel campione sintetizzato allo stato solido, tuttavia i valori sono più vicini a quelli nominali, indice di un'interazione meno sentita.

Il rapporto tra nichel e cerio evidenzia in entrambi i campioni una tendenza del nichel a emergere in superficie rispetto al cerio, comportamento enfatizzato dopo trattamento di riduzione effettuato sui campioni.

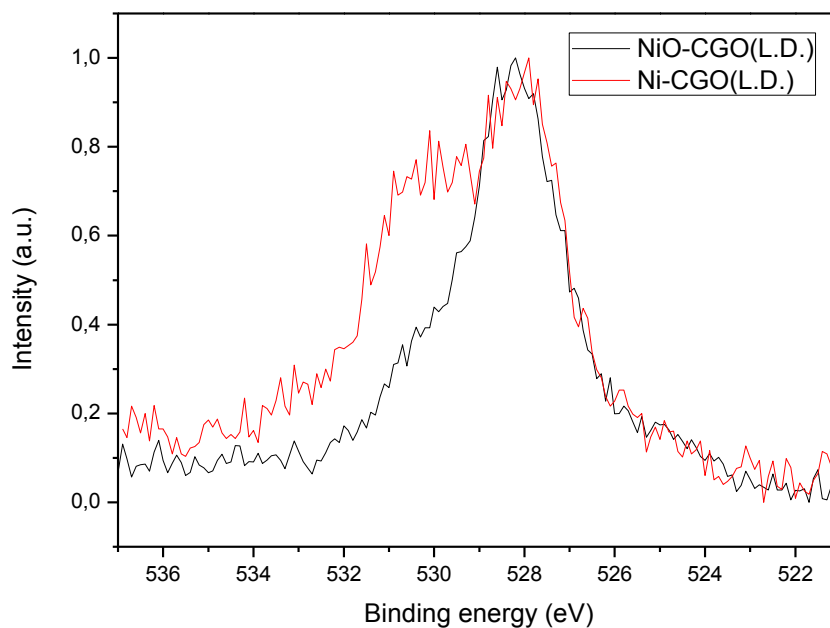


Figura 4.14 Segnale dell'ossigeno ottenuto dal cermet preparato per dispersione in fase liquida (black) il corrispettivo ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

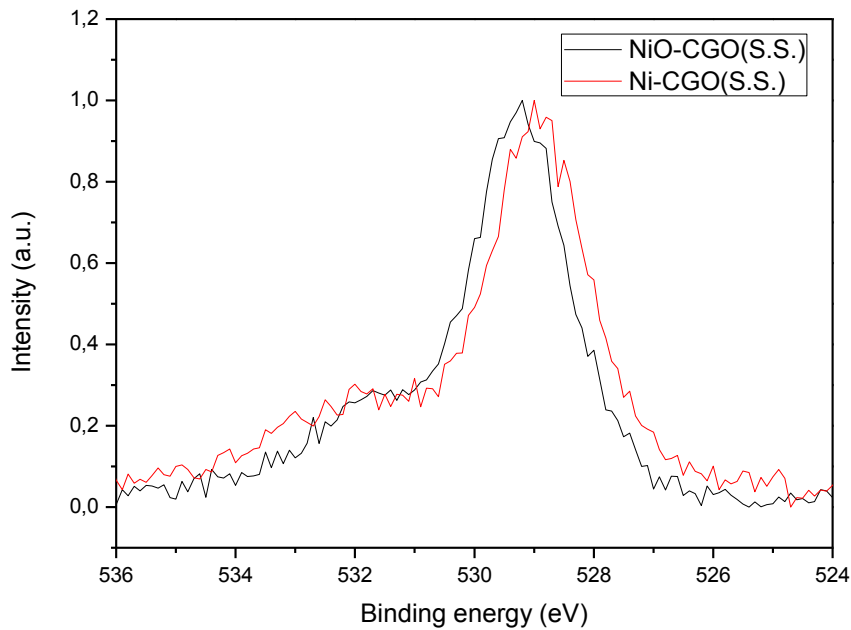


Figura 4.15 Segnale dell'ossigeno ottenuto dal cermet preparato per sintesi allo stato solido (black) il c ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

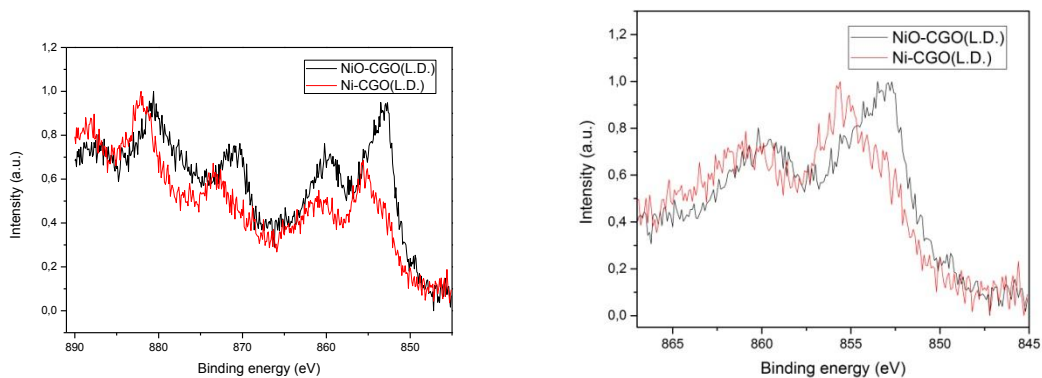


Figura 4.15 Segnale del nichel 2p ottenuto dal cermet preparato per sintesi allo stato solido (black) il c ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

Si riportano gli spettri del segnale del nichel per il campione ottenuto per dispersione in fase liquida (figura 4.14) e per sintesi allo stato solido (figura 4.15)

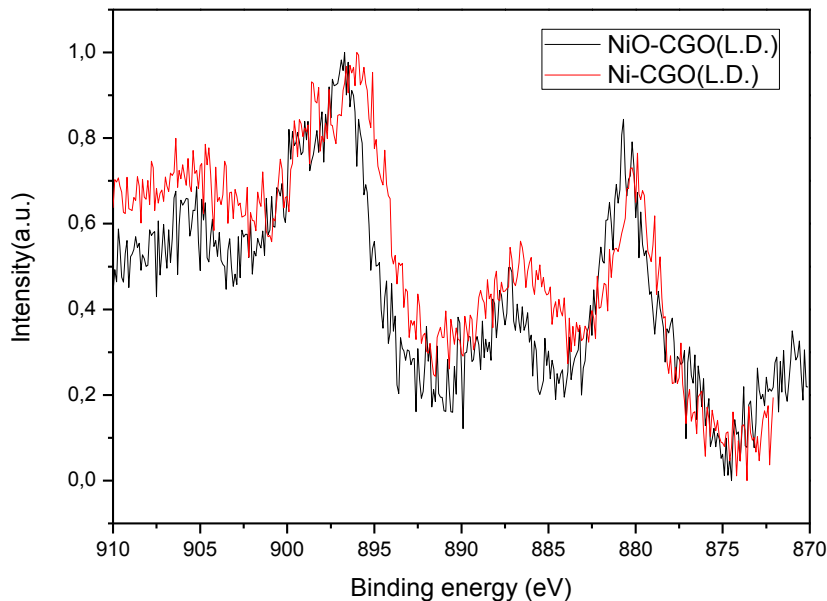


Figura 4.16 Segnale della ceria 3d ottenuto dal cermet preparato per sintesi allo stato solido (black) il c ottenuto dopo riduzione è riportato per facilitare il confronto (rosso)

Dagli spettri XPS riportati in figura i segnali di Ce 3d e Ni 2p sono concordi con quello che ci si aspetta per il Ce(IV) e il Ni(II), dopo riduzione la componente metallica del Ni è più evidente nel campione ottenuto per dispersione allo stato liquido, mentre il campione ottenuto per sintesi allo stato solido mostra un aumento di disomogeneità.

Il segnale O 1s mostra, in entrambi i campioni, due componenti: una a 529 eV dovuta all'ossigeno degli ossidi di cerio e nichel e una a 532 eV circa dovuta a specie ossidrilici nei campioni dopo riduzione I risultati appaiono diversi a causa del diverso metodi di sintesi: nel campione ottenuto da dispersione in fase liquida aumenta dopo la riduzione il contributo ossidrilico mentre nel campione ottenuto per sintesi allo stato solido non si osservano variazioni.

ANALISI TPR

Anche in questo caso è stata condotta un'analisi TPR (*temperature-programmed reduction*) su entrambi i cermet di nichel e CGO per valutare il comportamento a riduzione dei due campioni.

La misura è stata effettuata con una rampa di 9°C/min fino alla temperatura di 950°C in atmosfera di Ar+5% H_2 utilizzando He come gas carrier.

Il confronto tra le curve di riduzione (figura 4.17) ottenute per i campioni mostrano, un picco principale di riduzione (Ni(II) to Ni(0) in entrambi i campioni attorno ai 400-415 °C mentre,

solo nel campione NiO-CGO(L.D.), è presente anche un secondo picco meno intenso a 530°C, sempre relativo alla riduzione del nichel; a temperature tra 750 e 850°C, infine, si nota un segnale poco pronunciato che da letteratura può essere imputabile alla riduzione della ceria da Ce^{3+} a Ce^{4+} .

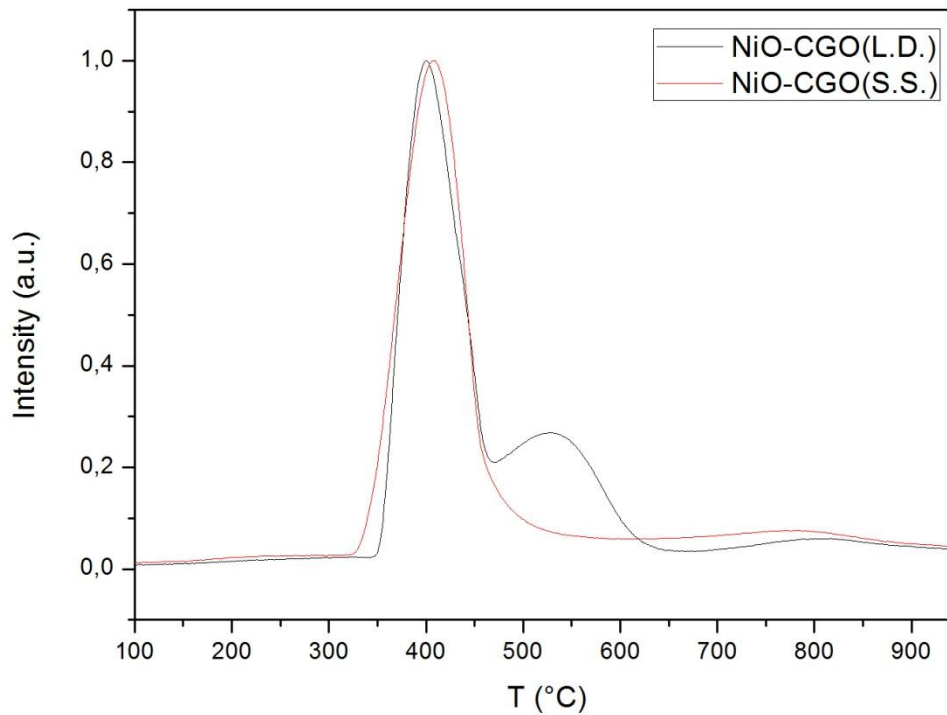


Figura 4.17 analisi TPR sui cermet base zirconia stabilizzata NiO-CGO: in nero curva di riduzione del campione ottenuto per dispersione in fase liquida, in rosso curva di riduzione su campione ottenuto per sintesi allo stato solido

Da un confronto tra le analisi TPR si evidenzia come il metodo di preparazione dei campioni abbia effetto sul comportamento riducente del cermet.

I cermet preparati a partire da nitrato di nichel come precursore mostrano un andamento con due picchi sia nel caso di Ni-YSZ sia nel caso di Ni-CGO mentre entrambi i cermet preparati a partire da ossido di nichel mostrano un andamento con un solo picco principale.

Considerando alcuni studi da letteratura [16][17] la differenza tra questi andamenti è imputabile alla differenza di dimensione delle particelle dovute al diverso metodo di preparazione dei campioni.

In particolare quello che emerge è che i primi due picchi si possono attribuire a distinti stati di specie di ossido di nichel mentre l'ultimo picco è attribuito alla riduzione della CGO, da Ce^{+3} a Ce^{+4} , in particolare il primo picco a più bassa temperatura è associato alla riduzione di particelle di NiO per le quali non sia significativa l'interazione con la CGO, che invece è presente nel caso del NiO ottenuto per dispersione in fase liquida. In questo caso l'intimo contatto permette una effettiva interazione che stabilizza l'ossido di nichel nei confronti della riduzione, che risulta più difficoltosa[17]

In uno studio di D. Hari Prasada [17] riguardante la TPR ottenuta su un campione di CGO e nanoparticelle di Ni si ottiene una curva caratterizzata dalla presenza di due picchi molto simile a quella ottenuta dal campione NiO-CGO(L.D.). Anche in questo studio si attribuisce la presenza del picco principale a 407°C alla riduzione del nichel di bulk, mentre il picco secondario è dovuto alla riduzione del nichel di superficie, difficoltosa a causa della forte interazione con la CGO.

Il picco secondario risulta essere più evidente rispetto a quello in figura 4.14, questo fatto viene giustificato nell'articolo poiché le dimensioni delle particelle di nichel che compongono il campione, trattandosi di nanoparticelle, favoriscono l'interazione con la CGO che risulta essere estremamente forte, pertanto il contributo di riduzione superficiale è molto rilevante se comparata con quella relativa al nichel di *bulk*, dato dal picco principale.

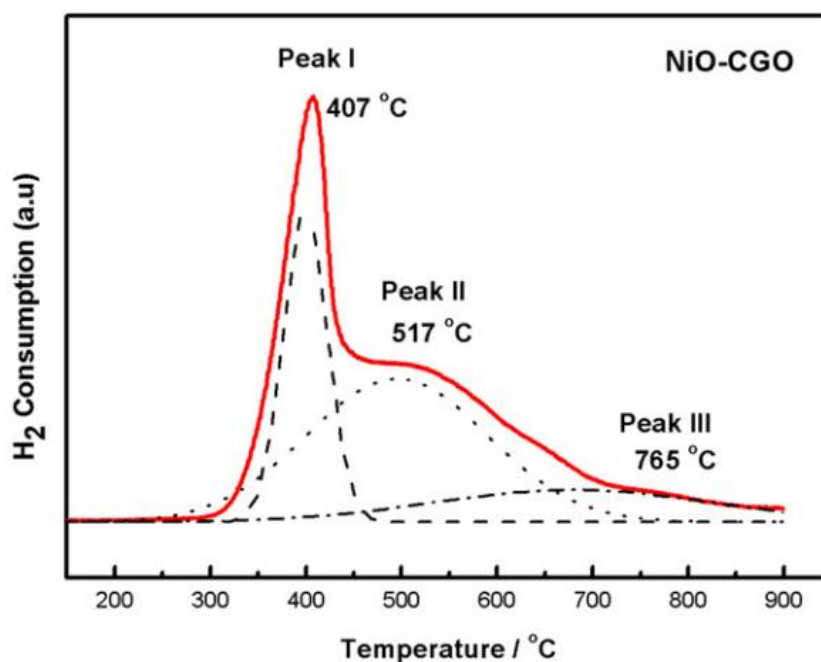


Figura 4.18 TPR effettuata su un campione di CGO e nanoparticelle di nichel [17]

Tornando all' analisi TPR fatta sui campioni possiamo dire che la differenza tra le due curve sia legata alle diverse dimensioni delle particelle ottenute con metodi di sintesi diversi e, in particolare, che col metodo a dispersione in fase liquida si ottengono particelle di nichel più fini e omogeneamente disperse rispetto al metodo di sintesi in fase solida, per il quale non è presente un secondo picco di riduzione.

4.4 Confronti Tra I Metodi Di Sintesi

Confrontando le analisi effettuate sui campioni citati nel capitolo 4 emergono molte informazioni sulla composizione e sulla microstruttura.

Dai diffrattogrammi XRD emerge che entrambi i metodi di sintesi sono validi per ottenere i cermet desiderati e i trattamenti di riduzione sono sufficienti per ottenere nichel metallico. Questo dato è confermato dalle analisi TPR che mostrano che il picco di riduzione si presenta a temperature ben inferiori di quelle alle quali sono stati trattati i campioni.

Per quanto riguarda le riduzioni a temperatura programmata si notano due andamenti diversi a seconda del metodo di sintesi utilizzato, che presentano gli stessi andamenti sia nel caso del cermet con la YSZ sia nel caso del cermet con la CGO.

Come già spiegato questa differenza, chiaramente imputabile al diverso metodo di sintesi, è legata alla diversa facilità di riduzione delle particelle di NiO di superficie, caratterizzato da una forte interazione col supporto, rispetto a quello di *bulk*. L'assenza nello spettro dei campioni ottenuti per sintesi allo stato solido di un secondo picco a temperature più elevate rispetto al picco principale, è legata alle maggiori dimensioni e alla minor dispersione delle particelle di ossido di nichel, per tanto il contributo di superficie (e quindi di interazione con la YSZ o CGO) è trascurabile rispetto al contributo di bulk.

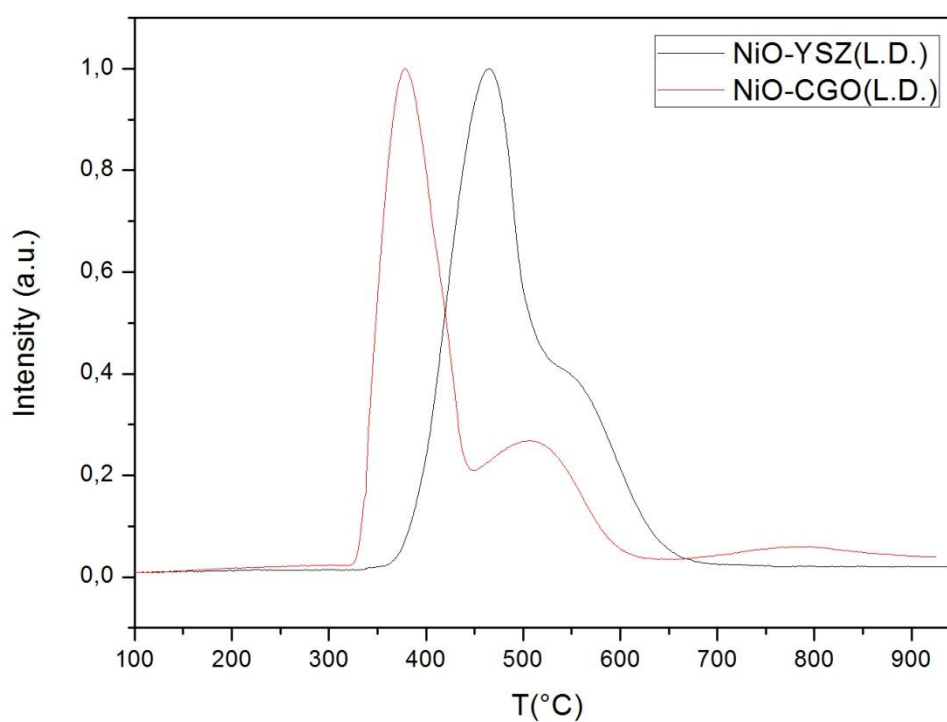


Figura 4.19 analisi TPR: confronto tra i campioni ottenuti per dispersione in fase liquida: in nero il cermet Ni-YSZ, in rosso il cermet Ni-CGO

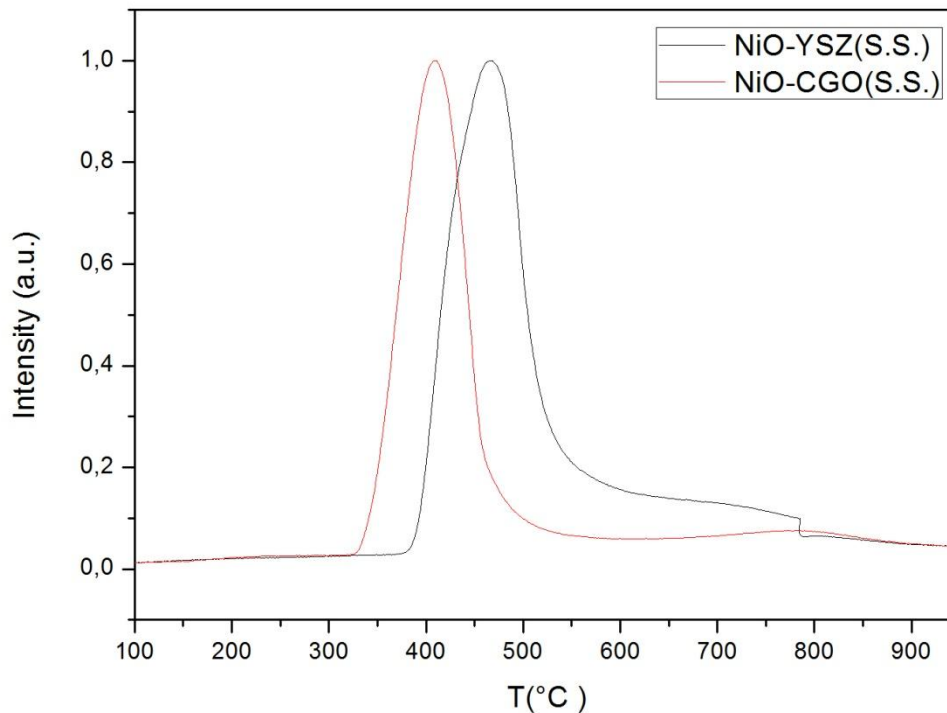


Figura 4.20 analisi TPR confronto tra i campioni ottenuti per sintesi allo stato solido: in nero il cermet Ni-YSZ, in rosso il cermet Ni-CGO

Se caratterizzando i campioni con la tecnica XRD i diffrattogrammi risultano concordi con le fasi cristalline desiderate, le composizioni cambiano sensibilmente tra la superficie e il bulk dei cermet.

Questo aspetto è messo in evidenza confrontando l'analisi EDX con l'analisi XPS dalle quali si evince la differenza morfologia e, in particolare, l'importante disomogeneità dei campioni ottenuti per sintesi allo stato solido a differenza dei campioni ottenuti per dispersione allo stato solido, caratterizzati da una migliore omogeneità.

Grazie a questa caratteristica si sono scelti questi ultimi campioni per preparare e testare le semicelle che verranno descritte nei prossimi capitoli

Capitolo 5

Preparazione della Cella Elettrolitica a Bottone

La configurazione per il test delle celle è una configurazione di cella a bottone; nel nostro caso si è ritenuto opportuno utilizzare una cella a bottone elettrolita supportata per garantirsi maggiori proprietà meccaniche in fase di preparazione e di studio. Questa configurazione, tuttavia, influenza negativamente l'efficienza della cella che risulta essere minore rispetto alle celle anodo supportate (costituite da un anodo di supporto sul quale viene depositato un anodo effettivo elettrolita un catodo mediante screen printing), peraltro più complesse da fare con la tecnologia di laboratorio.

Nel nostro caso il dispositivo è stato realizzato a partire da una pastiglia di elettrolita che viene sinterizzata in forno e sulla quale vengono depositati gli elettrodi, in forma inchiostri a base ossidica. Questi sistemi inchiostro/elettrolita vengono dunque trattati in forno per garantire l'adesione dell'elettrodo alle elettrolita e infine vengono ridotti in flusso di idrogeno al 5% + argon. S'è, infine, deciso di tracciare delle retine con un pennello molto fino e la pasta d'oro che è stata poi trattata in forno a temperature di 800 gradi per garantire l'adesione agli elettrodi. Le retine d'oro hanno lo scopo di aiutare la raccolta degli elettroni e rendere le misure più precise e più riproducibili.

5.1 Elettrolita

La pastiglia di elettrolita viene fatta a partire dalle polveri grazie a un pastigliatore da IR sia nel caso della YSZ sia nel caso della CGO (questa pastiglia, ottenuta prima di trattamenti termici, verrà, d'ora in avanti chiamata "verde").

La polvere commerciale di elettrolita (2,5 g) viene caricata nell'alloggiamento del pastigliatore e pressata tramite una pressa idraulica manuale per ottenere pastiglie di 25 mm di diametro e poco più di un millimetro di spessore

I verdi degli elettroliti di YSZ vengono ottenuti applicando un tonnellaggio di 4 ton mantenuto per 45 secondi; è stato necessario l'ausilio di un lubrificante (stearato di magnesio) poiché la polvere di granulometria molto fina (~40nm) tende a rimanere adesa alle facce del pastigliatore compromettendo l'integrità della pastiglia di elettrolita. Le pastiglie così preparate vengono sinterizzate, con una rampa di 3°C/min, a una temperatura di 1450°C che viene mantenuta per 6 ore prima di scendere a temperatura ambiente con la stessa rampa.

Per quanto riguarda i verdi di CGO essi vengono ottenuti con lo stesso pastigliatore utilizzato nel caso della YSZ applicando un tonnellaggio di 3 ton e mantenendolo sempre per 45 secondi. In questo come nel precedente caso il tonnellaggio applicato ed il tempo di applicazione impiegati sono il frutto di una accurata procedura di ottimizzazione. A differenza della YSZ la CGO non necessita dell'uso di un lubrificante in quanto la granulometria un po' più grossa (0.1-0.4 µm) limita l'adesione del verde alle facce del pastigliatore. Il pellet viene sinterizzato con una rampa di 2°C/min fino a una temperatura di 1500°C che viene mantenuta sempre per 6 ore per poi tornare a temperatura ambiente con 2°C/min.

E' importante che il verde di elettrolita non abbia difetti già in fase di pressatura che porterebbero a fratture, anche macroscopiche, sulla pastiglia in fase di trattamento termico o peggio alla rottura in due o più pezzi della pastiglia rendendola inutilizzabile.

L'elettrolita deve essere denso e, pertanto, è importante che il trattamento di sinterizzazione sia sufficiente a evitare il più possibile la presenza di pori nell'elettrolita.

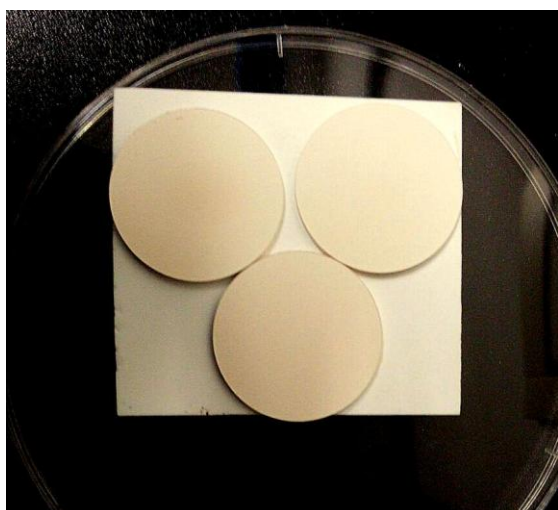


Figura 5.1 verde di pastiglie di CGO

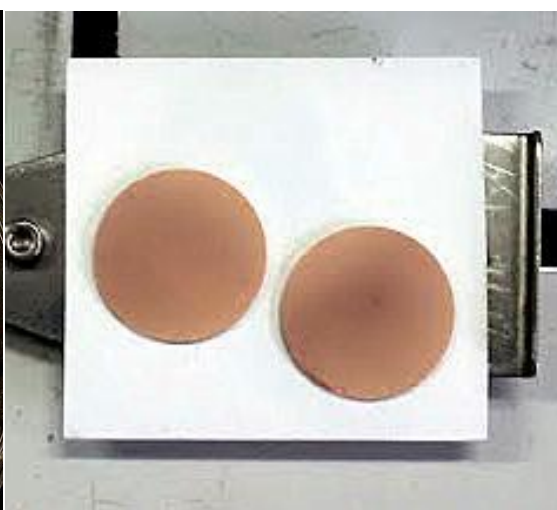


Figura 5.2 pastiglia di CGO dopo sinterizzazione

5.2 Inchiostri E Deposizione Degli Elettrodi

Gli elettrodi vengono depositati sugli elettroliti sinterizzati in forma di inchiostri, ottenuti miscelando in un mortaio in agata le polveri dei cermet con un agente legante (binder) in proporzione 2 a 1 a cui successivamente viene addizionato un agente veicolante (vehicle) per ottenere la viscosità adatta deposizione degli elettrodi.

La deposizione viene fatta utilizzando una macchina serigrafica costruita nell'ambito del gruppo di ricerca e costituita da un supporto in plexiglass dove viene alloggiata la pastiglia di elettrolita già sinterizzata e mantenuta in sede grazie all'azione di una pompa da vuoto, infine viene applicata una maschera di 18 mm di diametro e di spessore pari a 20-30 micron costanti su tutta l'area di stampa.

Al di sopra del supporto in plexygrass viene posato un secondo supporto in legno sul quale è fissato un tessuto in tulle di tessitura molto fine che aiutano la stesura del inchiostro il quale viene appoggiato sul tessuto e tirato con l'aiuto di una lama da rasoio.

l' elettrodo viene prima depositato su una faccia per poi, dopo un breve periodo in forno ad essiccare, venire depositato anche sul lato opposto della pastiglia.

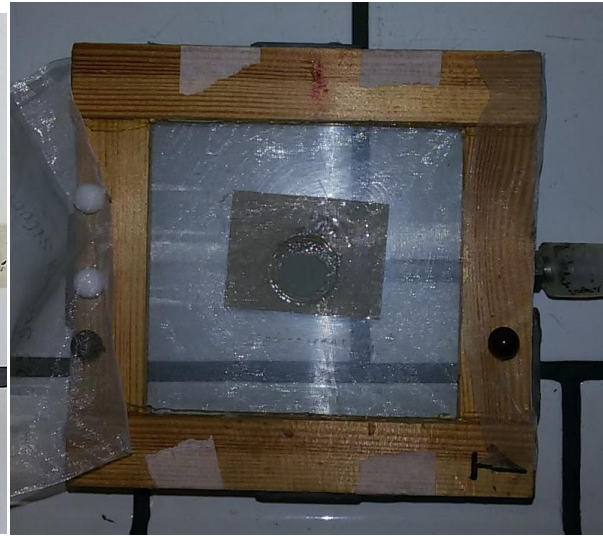
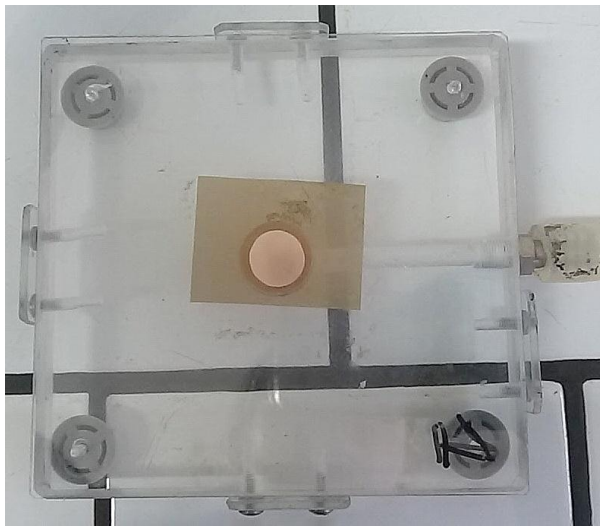


Figura 5.3 macchina serigrafica: supporto in plexyglass Figura 5.4 macchina serigrafica: supporto superiore

Viene depositato infine il secondo elettrodo e anch'esso lasciato mezz'ora in forno a 100 gradi, la pastiglia completa di entrambi gli elettrodi viene messa in forno e calcinata in aria a temperature diverse a seconda del cermet applicato.

Il primo trattamento termico viene effettuato per garantire l'adesione dell'elettrodo alla pastiglia di elettrolita: questo trattamento è costituito da una prima rampa a bassa temperatura finalizzata all'eliminazione completa dei solventi presenti nell'inchiostro e da una seconda rampa a temperatura più elevata per portare a sinterizzazione locale la superficie di contatto tra l'elettrolita e l'elettrodo. Quest'ultima temperatura è molto importante in quanto non deve essere né troppo bassa, causando una non perfetta adesione, né troppo elevata, causando un'eccessiva sinterizzazione globale dell'elettrodo che ne limiterebbe la porosità rendendolo inefficace.

La temperatura è stata inizialmente valutata seguendo alcuni riferimenti di letteratura, in particolare le indicazioni nel lavoro di K. Pratihari [14] per la cella NiO-YSZ/YSZ/NiO-YSZ e il lavoro di S. Pinol et al. [21] per la cella NiO-CGO/CGO/NiO-CGO, tuttavia nel caso del cermet NiO-CGO si è voluto effettuare il trattamento a una temperatura più bassa (1200°C rispetto ai 1350°C-1500°C suggeriti dall'articolo) in quanto si è valutato potesse essere troppo elevata ai fini di ottenere una buona porosità.

Nel dettaglio, la rampa per la cella NiO-YSZ/YSZ/NiO-YSZ che viene fatta è:

1. da temperatura ambiente a 450 °C con una rampa di 3°C/min
2. stazionamento a 450°C per 1 ora
3. rampa fino a 1200 °C a 3°C/min
4. stazionamento a 1200°C per 4 ore
5. rampa fino a temperatura ambiente a 3°C/min

mentre per la cella NiO-CGO/CGO/NiO-CGO la rampa è:

1. da temperatura ambiente a 450 °C con una rampa di 1°C/min
2. stazionamento a 450°C per 1 ora
3. rampa fino a 1200 °C a 2°C/min
4. stazionamento a 1200°C per 4 ore
5. rampa fino a temperatura ambiente a 3°C/min

I trattamenti termici appena descritti vengono fatti in atmosfera di aria per tanto si ottiene un composto a base di ossido di nichel e YSZ o CGO: per ottenere il cermet è necessario che le celle simmetriche vengano ridotte in atmosfera di argon e idrogeno al 5% come segue:

1. da temperatura ambiente a 900 °C con una rampa di 2°C/min
2. stazionamento a 900°C per 2 ore
3. rampa fino a temperatura ambiente a 2°C/min

Si è voluto applicare lo stesso trattamento di riduzione precedentemente utilizzato sulle polveri in quanto risultato efficace dall'analisi XRD, spiegata nel capitolo 4, ottenendo così due elettrodi porosi di nichel metallico e YSZ o CGO depositati sui rispettivi elettroliti: le celle simmetriche così ottenute vengono testate con spettroscopia d'impedenza.

Il trattamento di riduzione può essere eseguito anche in contemporanea alla sinterizzazione (durante il primo trattamento sopra descritto) cambiando l'atmosfera da aria ad Ar+5% H₂. Si è deciso di eseguirlo in uno stadio a sé stante poiché, poiché la riduzione da ossido a metallo

porta a un aumento della porosità del sistema, si vuole sfruttare questo fenomeno per ottenere un elettrodo più poroso di quanto si otterrebbe sinterizzando e riducendo in un unico step.

Di seguito sono riportate alcune immagini SEM, (Figure 5.5 e 5.6) ottenute di una cella con elettrolita di YSZ e come elettrodo il cermet Ni-YSZ

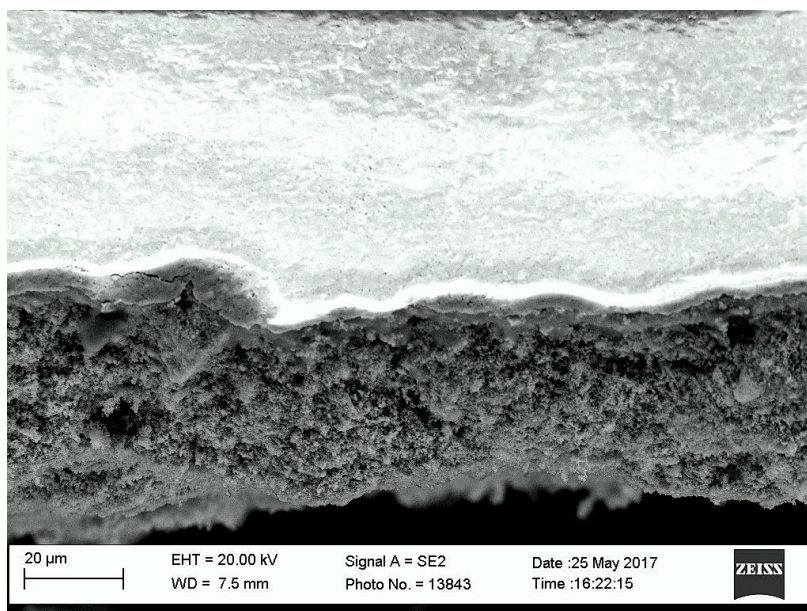


Figura 5.5 immagine SEM dell'interfaccia elettrodo-elettrolita(zona bianca) di una cella simmetrica di Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ

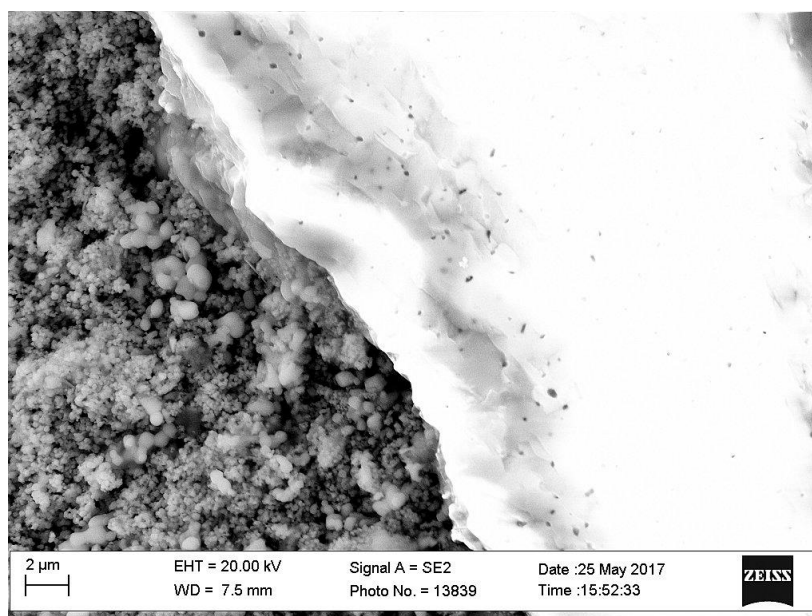


Figura 5.6 immagine SEM dell'interfaccia elettrodo-elettrolita(zona bianca) di una cella simmetrica di Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ

Dalle immagini dell'interfaccia si vede l' elettrodo poroso di spessore 20-30 micron, limite dimensionale della macchina serigrafica, e l' elettrolita di YSZ, che presenta tuttavia molti pori non desiderati al fine dell'isolamento elettrico tra i due elettrodi. Questo aspetto, visibile in figura 5.9, si riscontra anche nella micrografia in figura 5.8 dell'elettrolita di CGO.

Nonostante i trattamenti siano stati incrementati in termini di tempo/temperatura per promuovere la sinterizzazione in entrambi i casi risulta molto difficile limitare i pori residui, che si riscontrano anche in immagini di letteratura (figura 5.7).

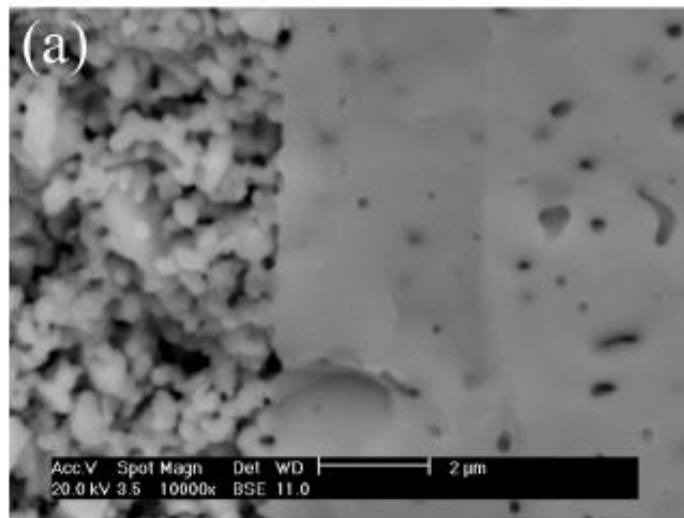


Figura 5.7 immagine da letteratura [11] dell'interfaccia Ni-YSZ/YSZ: nella parte sinistra dell'immagine cermet poroso Ni-YSZ, nella parte destra porosità residua di un' elettrolita YSZ

Per quanto riguarda gli elettrodi la morfologia è porosa e per tanto i trattamenti termici effettuati sono corretti al fine di ottenere il tipo di microstruttura desiderata; non sono evidenti zone caratterizzate da sinterizzazione diffusa e/o porosità limitata.

La stessa morfologia viene ottenuta anche nel caso di semicelle con elettrolita a base di CGO ed elettrodo ottenuto dal campione Ni-CGO (capitolo 7, figura 7.9)

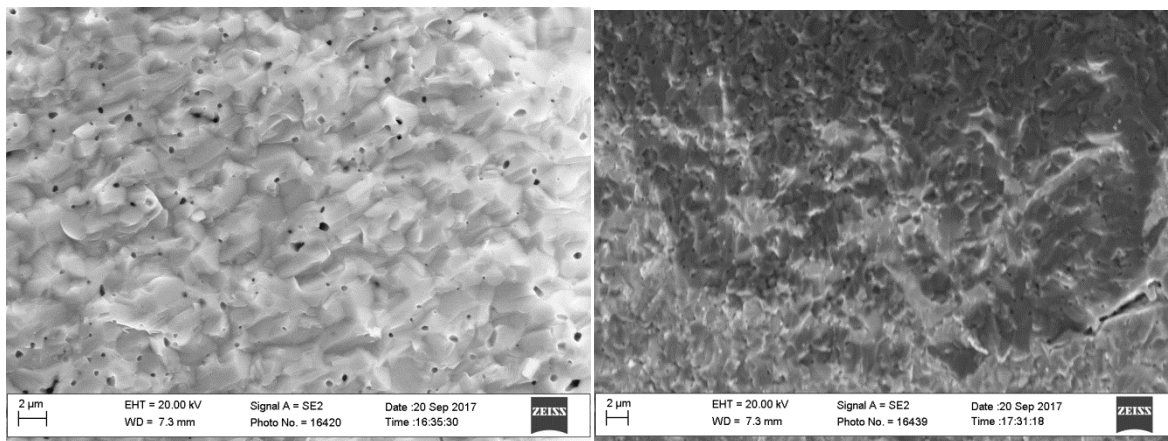


Figura 5.8 porosità residua su un elettrolita di CGO trattato a 1500°C per 6 ore

Figura 5.9 porosità residua su elettrolita di YSZ trattato a 1450°C per 6 ore

Capitolo 6

Sistema per Testare SOFC-SOEC

Per poter testare le celle simmetriche con misura di impedenza in questo capitolo viene utilizzato un sistema che verrà descritto nella sezione che segue inoltre sono state apportate delle modifiche che permetteranno in futuro di testare anche celle complete.

6.1 Sistema Precedente

Questo sistema, progettato nell'ambito del gruppo di ricerca, è stato realizzato per testare celle a bottone, SOFC e SOEC.

Il setup è costituito da due coppie di tubi concentrici in α -allumina DEGUSSIT AL23 nei quali avviene il passaggio dei gas: attraverso il tubo interno viene mandato il gas in entrata che passerà attraverso un deflettore e andrà a investire l'elettrodo della pastiglia, posizionata tra i due tubi, mentre tra il tubo interno e quello esterno passa il gas in uscita.

I gas in uscita possono essere indirizzati strumenti come FT-IR, GC, e quadrupolo per accoppiare la misura di impedenza a un'analisi qualitativa e quantitativa.

Per ogni coppia di tubi concentrici c'è un deflettore che permette sia di convogliare e diffondere i flussi di gas sull'elettrodo in modo omogeneo sia di mantenere in sede la cella a bottone, i tubi concentrici e le termocoppie per la rilevazione della temperatura.

Il deflettore è stato realizzato in Macor[®], un materiale vetroceramico lavorabile meccanicamente e resistente alle temperature di utilizzo della cella. Il progetto iniziale del deflettore prevede un foro centrale per l'alloggiamento della termocoppia e due serie di fori una nella zona più centrale, che permettono il passaggio e la diffusione del gas in entrata, e una corona di fori più esterna per far convogliare i gas prodotti verso il tubo di uscita.

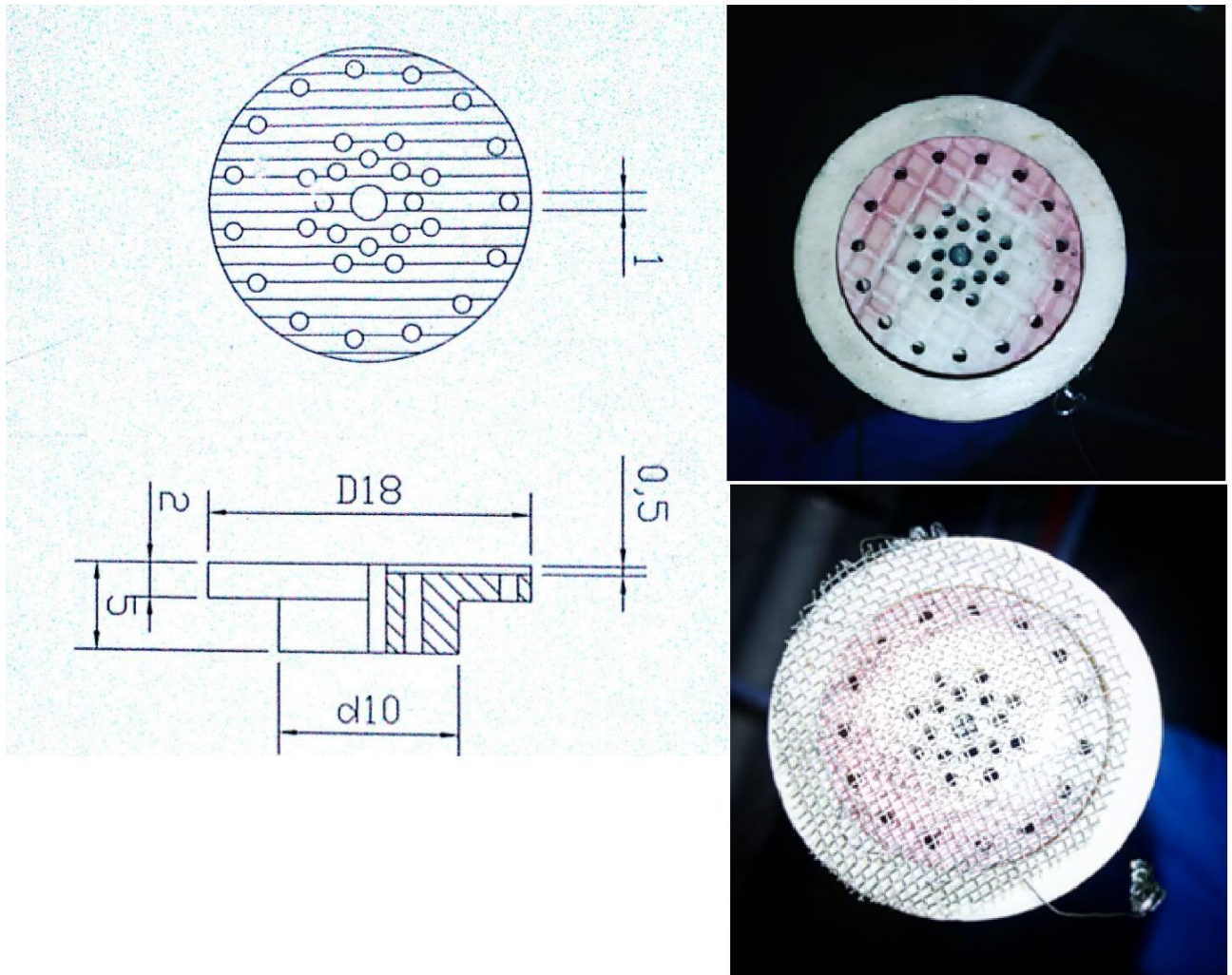


Figura 6.1 a sinistra: schema del deflettore precedente; in alto a destra: realizzazione del deflettore; in basso a destra: retina in nichel appoggiata su deflettore

Dai test fatti su pastiglie è emerso come il flusso non fosse omogeneo su tutta la superficie dell'elettrodo, come si può vedere in figura 6.4 per tanto è stato pensato a una nuova geometria che verrà illustrata nella sezione 5.2.

Le termocoppie, una per tubo, sono di tipo K e possiedono un rivestimento in hastelloy, una superlega in nichel-molibdeno-cromo in grado di resistere ad eventuali gas corrosivi e all'alta temperatura; la parte terminale di questi due strumenti viene alloggiata nel foro centrale del deflettore andando a contatto con la cella in modo da misurare la temperatura esatta sulla superficie dell'elettrodo.

Alle estremità i due tubi sono sostenuti e mantenuti in sede da due flange che possiedono entrambe un raccordo per il gas in entrata e uno per il gas in uscita. Queste sono fatte in

acciaio inox AISI 316 poiché resistenti a eventuali gas corrosivi e, trovandosi lontane dalla zona centrale ad alta temperatura, possono essere utilizzati. La tenuta dei tubi è garantita da un o-ring in Viton®, un elastomero fluorurato in grado di resistere fino a 180°C e ad agenti corrosivi.

Il sistema è dotato di cavi in nichel per condurre elettricità dalla pastiglia all'AUTOLAB, strumento potenziostatico/galvanostatico utilizzato per le misure di impedenza. Questi cavi di 0,5 mm di diametro passano attraverso dei tubi di teflon per poi arrivare a una retina in nichel che viene posizionata a contatto con l'elettrodo (una per lato) e funge da collettore di corrente; le retine, anch'esse in nichel, sono in filo da 0,3mm (figura 6.2). I fili possono essere agganciati tramite dei coccodrilli per collegare il sistema al software esterno che fornisce una differenza di potenziale e misura l'impedenza della cella.

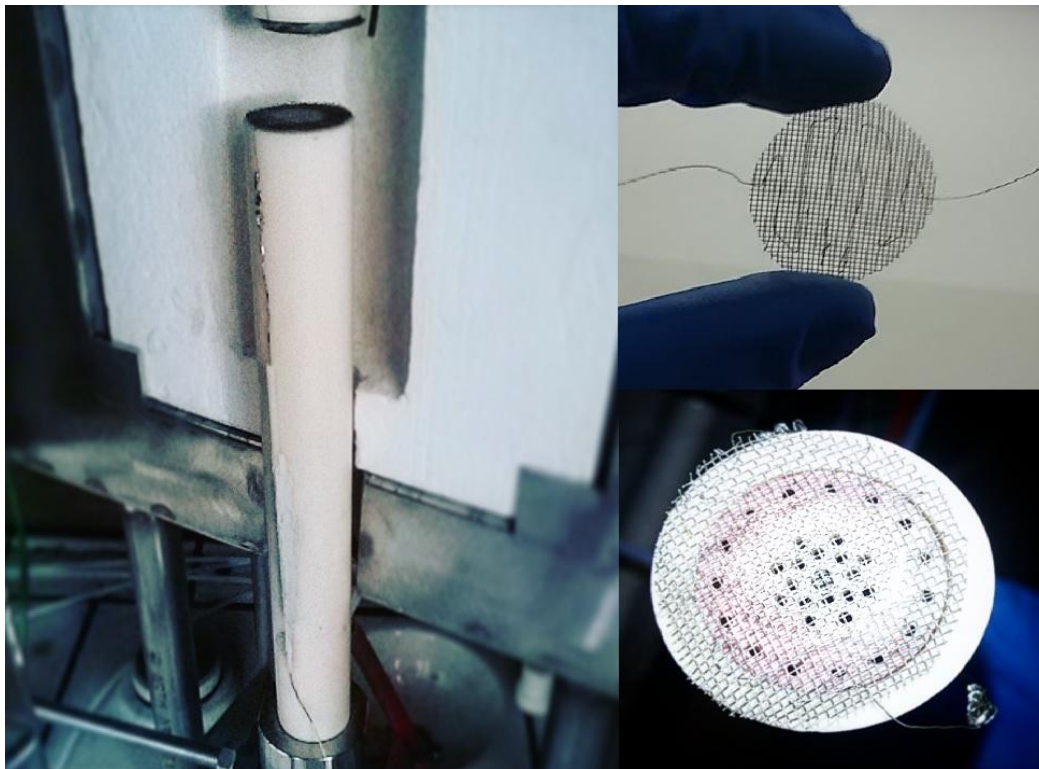


Figura 6.2 a sinistra: setup precedente dei tubi e del deflettore; in alto a destra: retina di nichel; in basso a destra: retina appoggiata sul deflettore

Il sistema appena descritto è riscaldato, per portare la cella alla sua temperatura operativa, da un forno a semi-gusci apribili dentro al quale vengono alloggiati i tubi e la pastiglia.

All'interno dell'involucro in acciaio inox AISI 304L di cui è fatto il forno sono alloggiati due semigusci in ceramica nei quali sono inserite delle resistenze metalliche che forniscono il calore al sistema erogando 550W di potenza. Tra i semigusci in acciaio e quelli ceramici è posta nell'intercapedine lana di quarzo in modo da garantire una miglior coibentazione del forno che riesce così a raggiungere temperature di quasi 1000°C.

Una terza termocoppia di controllo è posizionata tra i tubi e il guscio ceramico del forno per la lettura della temperatura.

La potenza è fornita al forno attraverso un termoregolatore OMRON E5CN-HQ2MD e il software di controllo utilizzato per l'impostazione delle rampe e/o stazionamenti in temperatura è CX-THERMO .

Il sistema così progettato non può essere sigillato in quanto i fili dell'impianto elettrico escono dai lati della pastiglia, tra essa e il deflettore, e rende così impossibile l'applicazione della pasta ceramica senza danneggiare i fili in fase di rimozione una volta terminata la misura. Il fatto di non poter sigillare il sistema fa sì che non siano possibili test di celle complete.

Per questo motivo c'è stata la necessità di ripensare il sistema in modo da poter essere sigillato mediante il Cermabond, una pasta ceramica bicomponente.

È stato dunque pensato un nuovo deflettore che permettesse sia di ottenere un flusso più omogeneo su tutta la superficie della pastiglia sia la sigillatura del sistema, inoltre sono stati ripensati anche i tubi di allumina.

6.2 Modifica Dei Tubi Di Allumina

Come già accennato sistema descritto non è sigillabile e permette misure in atmosfera simmetrica ma non di test su cella completa nella quale il combustibile deve essere mandato solo a un elettrodo. E' stato dunque, ripensato il setup e in particolare sono stati rifatti i tubi e il deflettore: è apparso necessario che i cavi elettrici non passassero più ai lati della pastiglia uscendo all'altezza dei deflettori poiché ciò impedisce la sigillatura.

Per quanto riguarda i tubi il setup è sempre costituito da due tubi concentrici tuttavia s'è pensato di far passare i fili lungo la lunghezza tra i tubo interno e quello esterno per poi farli uscire in prossimità dei raccordi .

I tubi sono stati forati mediante fresa con punta in diamante in acqua , questo lavoro è stato eseguito dal signor Lorenzo Dainese nell'officina meccanica del dipartimento di chimica

I fili utilizzati non sono più in nichel in quanto il setup è pensato anche per fare prove di celle elettrolitiche che, utilizzando vapor d'acqua , porterebbe il nichel ad ossidarsi pregiudicando la conducibilità del sistema. I fili che sono stati scelti sono in platino da 0,5 mm.

Per quanto riguarda i raccordi non sono state effettuate modifiche.

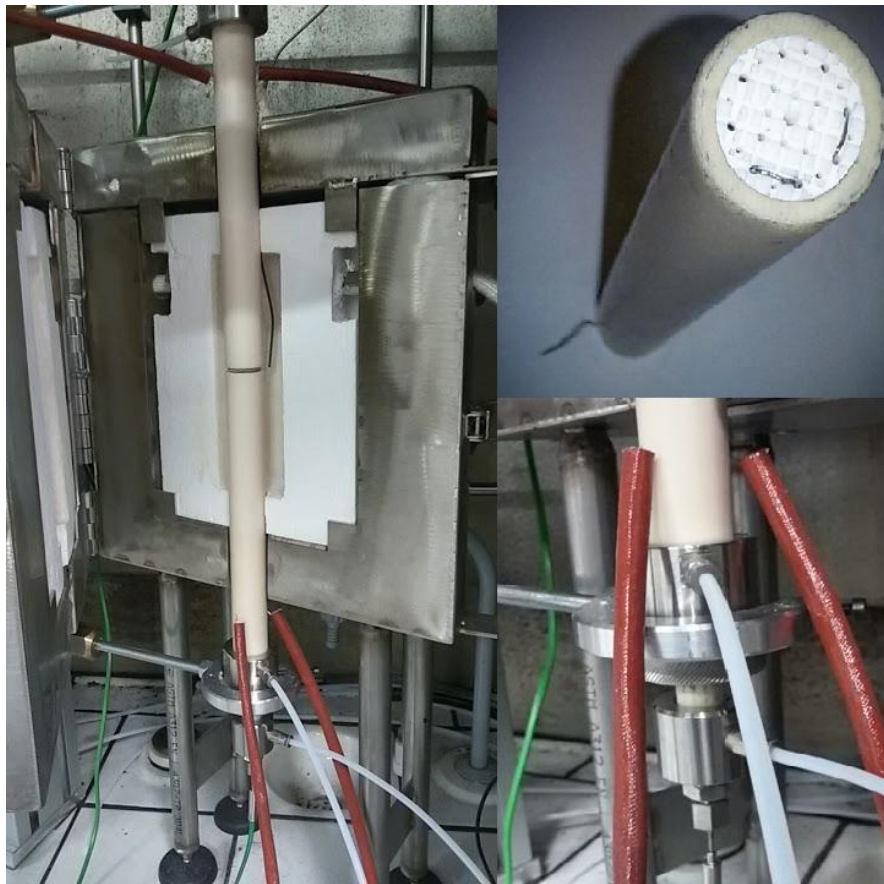


Figura 6.3 a sinistra: setup attuale dei tubi; in alto a destra: deflettore attuale; in basso a destra: uscita dei fili elettrici in platino dal tubo di allumina forato

6.3 Modifiche del Deflettore

Oltre ai tubi è stato modificato il deflettore in quanto, oltre ad essere più funzionale nell'omogeneizzare il gas sull'elettrodo, si è pensato di sfruttarlo per intrecciare i fili che poi saranno a contatto con la pastiglia.

Il nuovo deflettore è costituito da un foro centrale sempre per il passaggio della termocoppia tuttavia gli altri fori sono stati pensati e disposti con una geometria quadrata nonostante la geometria del deflettore sia circolare. Questa disposizione è stata progettata per due motivi: migliorare l'omogeneità del gas sulla superficie dell'elettrodo e intrecciare i cavi elettrici nel sistema di fori e scanalature che lo costituiscono.

Il primo è appunto il garantire una migliore omogeneità e diffusione del gas: a questo scopo sono stati diminuiti il numero di fori nella zona centrale che sono però stati disposti in modo da distribuirli in modo più omogeneo sulla superficie del deflettore assieme al sistema di scanalature, che si incrocia perfettamente all'altezza dei fori.

Se si osserva in figura 6.4 sono riportate due pastiglie dopo prova di impedenza nelle stesse condizioni di flusso di gas in entrata e temperatura, a sinistra eseguita col deflettore precedente mentre a destra eseguita con l'uso del nuovo deflettore. Si nota che nella pastiglia di sinistra c'è una zona rimasta ridotta al centro (zona nera) ma una zona riossidata ai bordi (zona verde) mentre nella pastiglia di destra la superficie dell'elettrodo appare tutta ridotta e omogenea: queste immagini evidenziano la diversa performance dei due deflettori, quello precedente non dava un flusso omogeneo a differenza di quello nuovo.

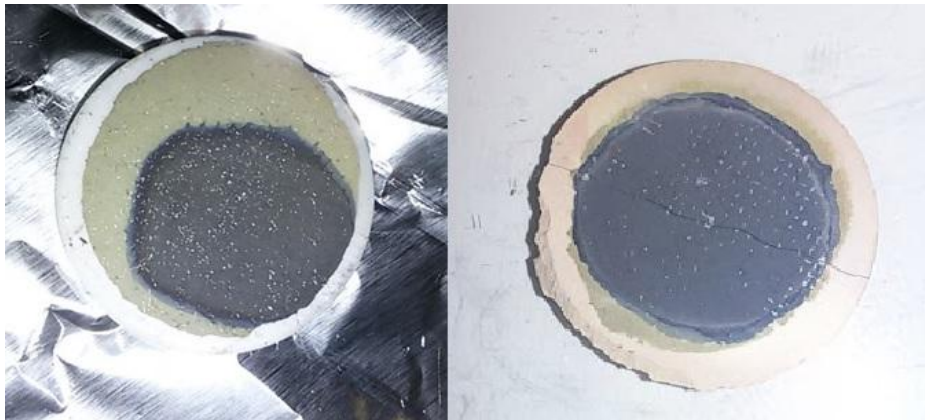


Figura 6.4 a sinistra: cella Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ esausta testata utilizzando il deflettore precedente; a destra: cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO esausta testata con l'attuale deflettore

Il secondo motivo per cui si è scelta una geometria di fori e scanalature quadrata è il poter intrecciare i fili nel deflettore che possano così passare all'interno dei tubi per poter uscire vicino alle flange come già descritto.

Nella figura 6.5 è riportato lo schema del deflettore: è stato messo in evidenza un quadrato rosso che indica le scanalature nelle quali verrà alloggiato il filo: ogni filo verrà intrecciato due volte per garantire un contatto elettrico migliore.

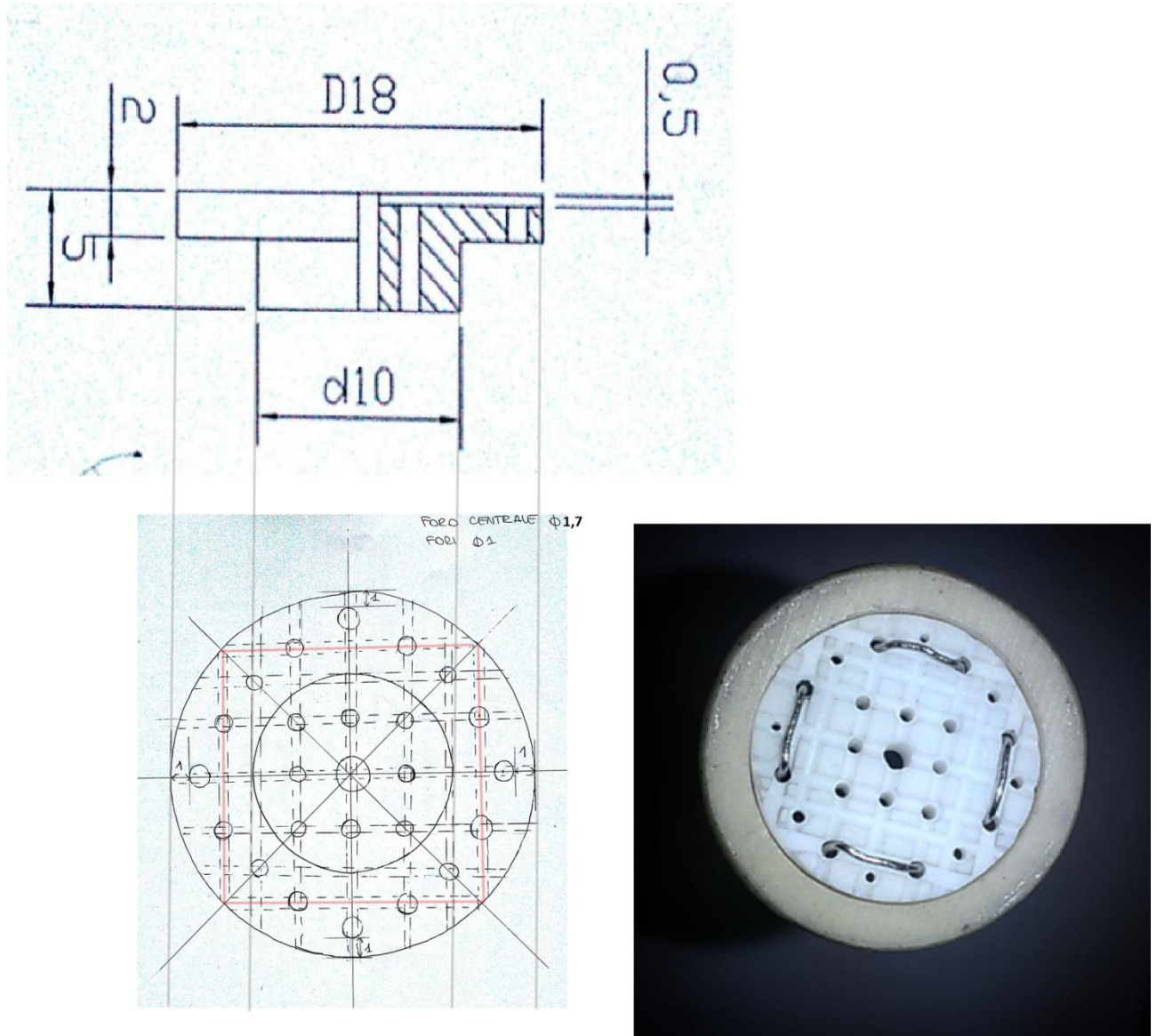


Figura 6.5 a sinistra: schema dell'attuale deflettore; a destra: realizzazione dell'attuale deflettore con fili di platino intrecciati

Il collettore di elettroni non è più una retina di nichel ma viene realizzato mediante la deposizione di una pasta d'oro che viene dipinta direttamente sull'elettrodo e trattata termicamente con un trattamento fino a 800 per 15 minuti. La pasta viene depositata in modo

da ottenere una rete che raccolga gli elettroni all'elettrodo e permetta dunque il contatto elettrico tra la cella e i cavi elettrici intrecciati nel deflettore, collegati al sistema esterno che fornisce energia.

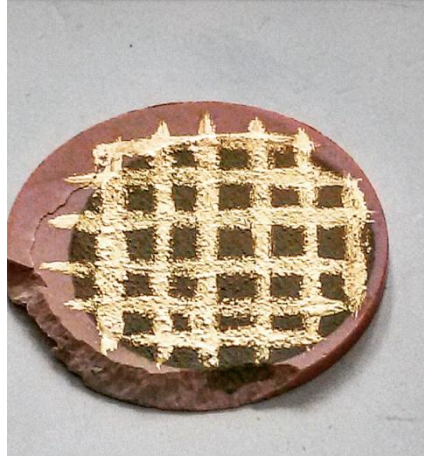


Figura 6.6 collettore di corrente dipinto con pasta d'oro su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO

In questo modo il sistema può essere sigillato con l'uso del Ceramabond e testare in futuro celle complete.



Figura 6.7 a sinistra: tubi di allumina sigillati con ceramabond; a destra: cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO in fase di sigillatura

6.4 Evaporatore

Per poter testare le celle come elettrolizzatori c'è la necessità di progettare un sistema in grado di evaporare acqua in modo controllato; per poter fare questo è stato messo a punto un evaporatore (grazie all'aiuto di Stefano Mercanzin dell'officina meccanica e di Mauro Meneghetti della vetreria del DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE).

Il dispositivo in figura 6.10 è composto da un provettone in vetro alloggiato al supporto in acciaio inox la cui tenuta è garantita da una guarnizione in Viton[®]

La parte superiore possiede tre fori: un foro per la termocoppia per la lettura della temperatura dell'acqua, un foro per il flusso in entrata di argon e un foro per l'uscita del flusso di argon e vapor d'acqua.

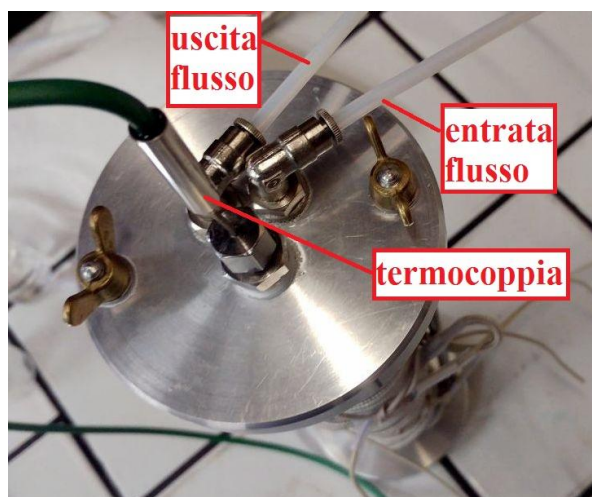


Figura 6.9 raccordo superiore dell'evaporatore



Figura 6.10 provettone con filtro per acquari e termocoppia



Figura 6.11 evaporatore

L'argon viene fatto insufflare con un flusso di 400sccm (quantità necessaria e sufficiente per ottenere un treno di bolle in uscita dal filtro) all'interno del provettone passando attraverso un tubo di teflon e, tramite il passaggio attraverso un filtro da acquario viene fatto gorgogliare nell' acqua portata in temperatura di 100°C tramite due fili riscaldanti in serie avvolti esternamente al provettone: i due fili, collegati in serie, richiedono una potenza di circa 900W per essere portate in temperatura.

La termocoppia e le fasce sono governate da un sistema composto da un termoregolatore.

Da una prima taratura scaldando il provettone a 90°C e applicando un flusso di 400 sccm di Ar si evaporano circa 400 sccm di acqua ottenendo così un flusso di gas di 50% H_2 +50%Ar, tuttavia si consigliano alcuni cambiamenti (come l'aggiunta di una termocoppia di controllo) e una taratura più precisa in funzione della temperatura e del flusso di Ar.

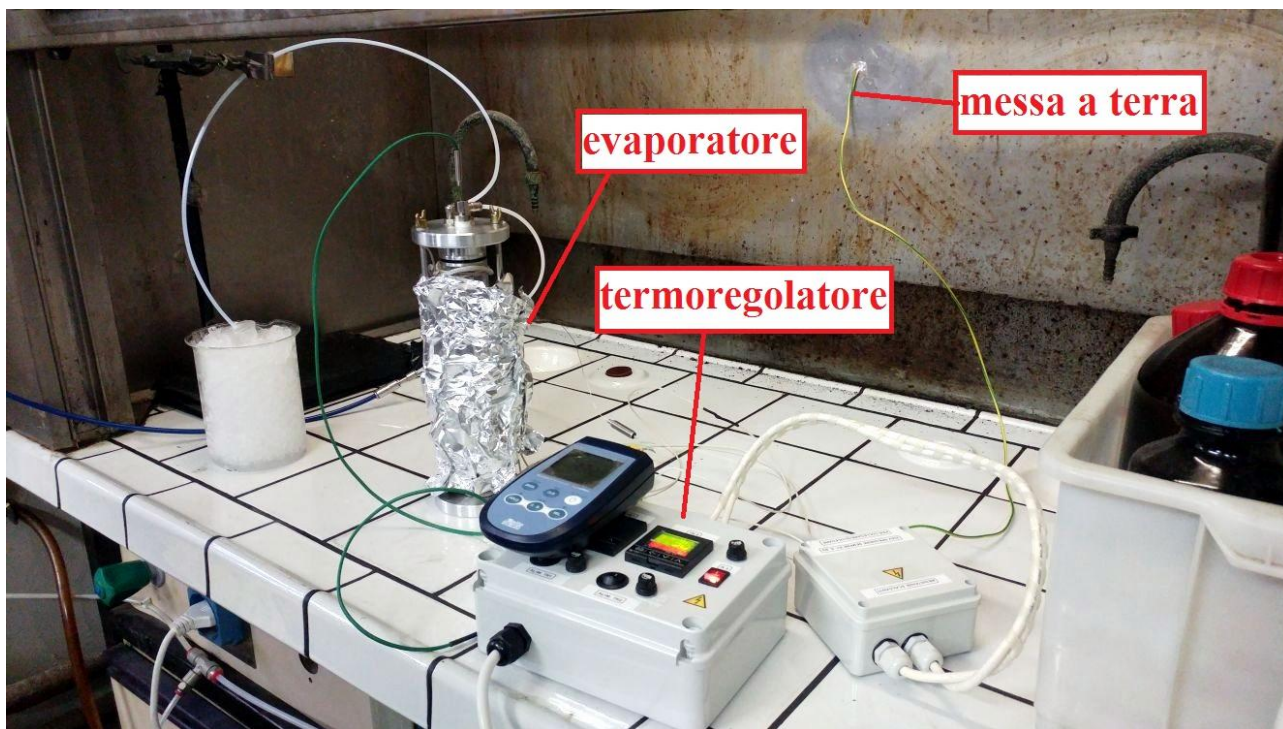


Figura 6.11 setup completo dell'evaporatore: evaporatore con termoregolatore e messa a terra

Capitolo 7

Analisi di Spettroscopia d' Impedenza

la spettroscopia d'impedenza è una tecnica di caratterizzazione di sistemi elettrochimici che permette con una singola procedura sperimentale di isolare e distinguere i fenomeni chimici e fisici che si presentano a un dato potenziale. questa tecnica è largamente utilizzata nella caratterizzazione di materiali per batterie e fuel cells .

Il principio di funzionamento si basa sull'applicazione di un basso amperaggio di tipo sinusoidale $\Delta E \sin \omega t$ al sistema da investigare e sulla valutazione della risposta in termini di densità di corrente $\Delta i \sin(\omega t + \varphi)$ che risulterà essere una curva anch'essa sinusoidale spostata di una quantità φ rispetto al potenziale applicato.

Se la perturbazione applicata è bassa la risposta che si ottiene può essere considerata in prima approssimazione lineare, considerando l'espansione di Taylor dell'equazione sopra citata.

L'impedenza $Z(\omega)$ del sistema può essere calcolata usando la legge di Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (7.1)$$

il rapporto tra la funzione del potenziale e quella dell'intensità di corrente è una quantità complessa che dipende dalla frequenza del segnale, pertanto possiamo ottenere l'impedenza come funzione della frequenza applicata, solitamente tra 100kHz e -0,1kHz.

In coordinate polari l'impedenza può essere scritta:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi} \quad (7.2)$$

mentre in coordinate cartesiane può essere scritta :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (7.3)$$

nella quale $Z'(\omega)$ rappresenta la parte reale e $Z''(\omega)$ la parte immaginaria , con $j = \sqrt{-1}$.

I dati ottenuti possono essere plottati $Z'(\omega) - Z''(\omega)$ mediante diagrammi di Nyquist: il vantaggio di questa rappresentazione è dovuta all'interpretazione qualitativa che si riesce a fare della curva d'impedenza così ottenuta sebbene si perda l'informazione sulla frequenza applicata, che va plottata a parte o in un grafico a tre assi come in figura 7.1.

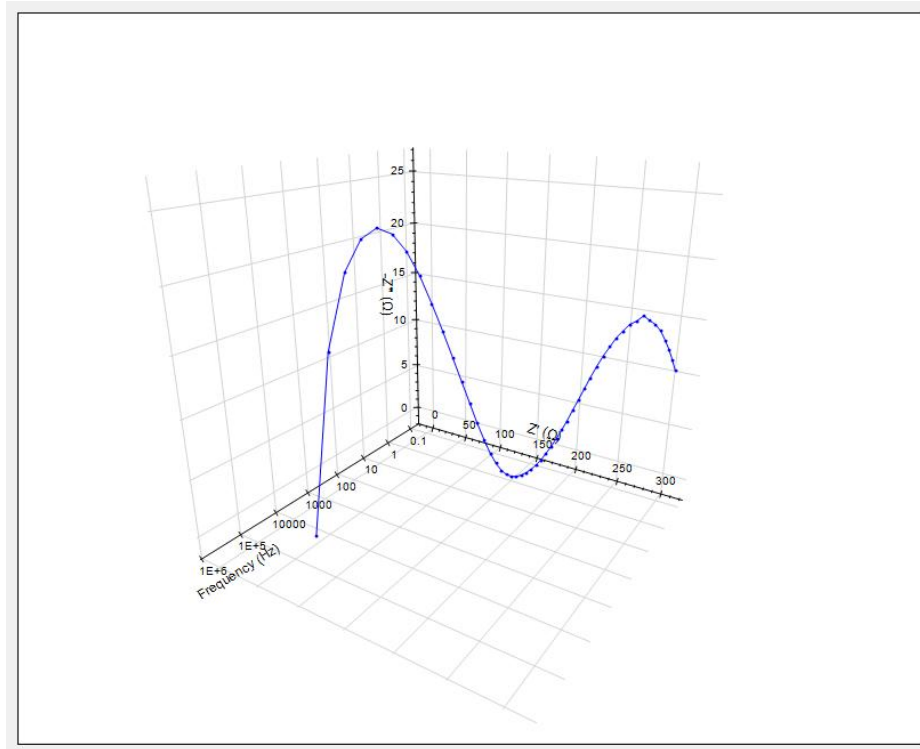


Figura 7.1 grafico con 3 assi di una misura d'impedenza su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO effettuata a 530°C: Z' - Z'' -frequenza

Le informazioni più significative ottenibili dal diagramma di Nyquist riguardano la resistenza di polarizzazione degli elettrodi, data dalla distanza tra le due intercette della curva sull'asse $Z'(\omega)$, e la resistenza dell'elettrolita, data dalla distanza dall'origine alla prima intercetta sull'asse $Z'(\omega)$

7.1 Caratterizzazione Delle Semicelle: Impedenza In Idrogeno Secco

Le celle simmetriche (semicella), realizzate come descritto capitolo 5, vengono testate con analisi d'impedenza, che permette di misurare la risposta della cella a un segnale elettrico alternato applicato.

Dalla caratterizzazione effettuata nel capitolo 4 sulle polveri dei cermet è emerso che i campioni più omogenei sono quelli ottenuti per dispersione in fase liquida, per tanto verranno utilizzati per preparare le semicelle.

La prima cella testata è stata ottenuta a partire dall'inchiostro del campione NiO-YSZ(L.D.) che è stato depositato su un elettrolita di YSZ, col metodo di preparazione descritto nel capitolo 6. La misura non è andata a buon fine in quanto non ha dato una risposta di impedenza all'impulso imposto.

Da analisi SEM della pastiglia esausta è risultata visibile la delaminazione dell'elettrodo dall'elettrolita. Questo evento può essere causato da diversi fattori, uno di questo può essere il trattamento di riduzione che nel caso di questo cermet, molto ricco in nichel, può pregiudicare la struttura finale ottenendo porosità troppo elevate che pregiudicano l'integrità dell'elettrodo. Osservando la disomogeneità superficiale dell'elettrodo dopo misura d'impedenza, un'altra ipotesi è che il setup utilizzato, ancora provvisto dei deflettori non modificati, non sia in grado di mantenere lo stato metallico del nichel su tutta la superficie causando stress meccanici: le zone riossodate (figura 6.4) disattivano parzialmente l'elettrodo e così l'integrità globale della cella risulta compromessa.

E' stata preparata una semicella con l'inchiostro del campione NiO-CGO(L.D.) su elettrolita di CGO, anch'essa con la procedura descritta nel capitolo 5 (figura 7.2). A differenza del test precedente questo è stato eseguito col setup attuale, descritto nelle sezioni 6.2 e 6.3, in atmosfera di 5% H_2 + Ar su entrambi gli elettrodi con una frequenza applicata da 1,5MHz a 0,05 Hz e ampiezza di 0,05V con un'acquisizione di 50 punti per misura. Sono state fatte misure a temperature di 530°C, 630°C, 730°C, 830°C, 930°C.

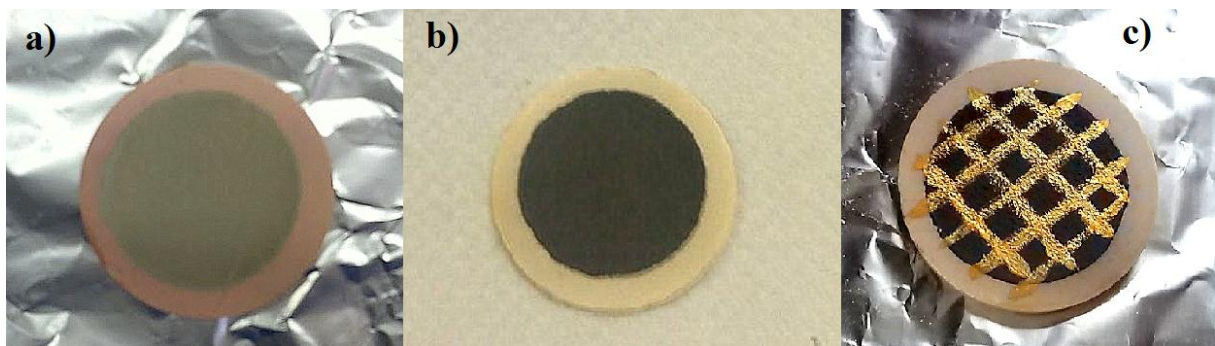


Figura 6.2 a) CGO con elettrodo NiO-CGO dopo trattamento termico in aria; b) semicella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO dopo trattamento di riduzione; c) semicella dopo deposizione di pasta d'oro

Vengono di seguito riportate le curve ottenute nei test effettuati a temperatura di 630°C (figura 7.2) 730°C (figura 7.3) e 830°C (figura 7.4).

Le curve di impedenza sono molto difficili da interpretare e l'andamento cambia molto a seconda delle condizioni operative e della microstruttura del materiale. Da uno studio effettuato da P. Kim et al il significato attribuito alle curve riportate nel suo articolo, che mostrano un andamento del tutto analogo a quelle da me ottenute, è dovuto a due differenti meccanismi che operano in range di frequenze diversi: la presenza della curva ad elevate frequenze è stata attribuita principalmente al trasferimento di massa mentre la curva ottenuta a frequenze più basse sembra essere attribuibile a un meccanismo diverso, termicamente attivato. Jing et al. [22] propone un meccanismo legato all'adsorbimento dissociativo dell'idrogeno, il quale avviene preferenzialmente sui metalli di transizione, che diminuisce all'aumentare della temperatura.

Come già accennato le curve d'impedenza sono molto complesse da interpretare, per tanto sono necessarie ulteriori analisi per poter fare un'analisi più completa sui fenomeni legati alle curve.

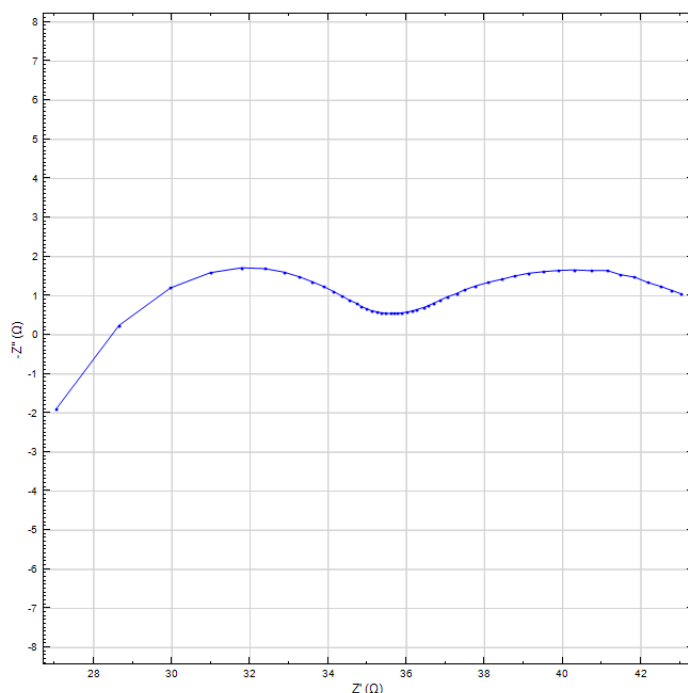


Figura 7.2 misura d'impedenza eseguita su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO a temperatura di 630°C

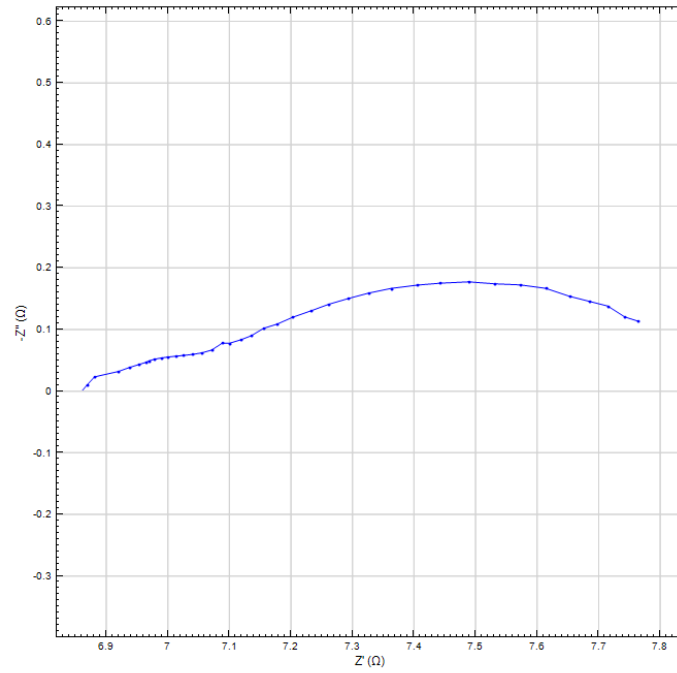


Figura 7.3 misura d'impedenza eseguita su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO a temperatura di 730°C

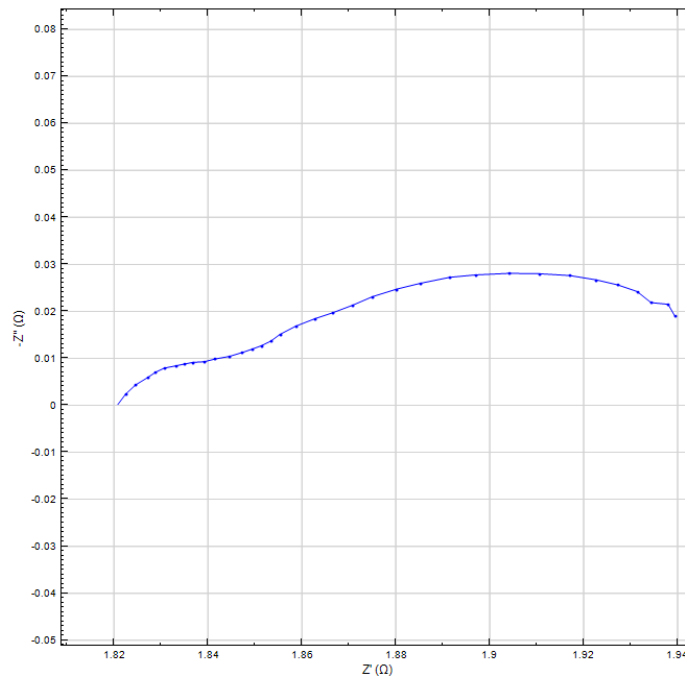


Figura 7.4 misura d'impedenza eseguita su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO a temperatura di 830°C

Da ogni diagramma sono state fittate le curve in modo da ottenere le intercette con l'asse $Z'(\omega)$ e ottenere così il valore di R_p , ovvero la resistenza degli elettrodi. Da questo valore è possibile ottenere la resistenza specifica per unità di area (ASR) dalla relazione:

$$ASR = \frac{R_p}{2} A \quad (7.4)$$

con A l'area dell'elettrodo che nel nostro caso è pari a $254,46 \text{ mm}^2$, mentre il 2 è dovuto al fatto che la resistenza R_p è calcolata su due elettrodi essendo la cella simmetrica.

Tabella 7.1 dati ottenuti dalla misura d'impedenza su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO

Temperatura (°C)	$R_p(\Omega)$	ASR(Ωmm^2)
530	200,98	25571,20
630	16,62	2114,56
730	1,21	156,95
830	0,16	21,00
930	0,04	5,90

Plottando la resistenza specifica per unità di area con la temperatura si vede che l'ASR cala in modo esponenziale aumentandola, questo fatto è ancora più visibile plottando l'ASR in scala logaritmica come in figura 7.5: la relazione tra ASR e temperatura è di tipo Arrhenius e può essere descritta dall'equazione

$$\ln ASR = \ln k - \frac{E_a}{RT} \quad (7.6)$$

nella quale la pendenza della retta stima l'energia di attivazione E_a necessaria al sistema, che risulta essere di circa $20,7\Omega$

Dal fit lineare dei dati secondo la relazione di Arrhenius si ottiene un valore di coefficiente di determinazione R^2 di 0,99: più il valore del coefficiente è prossimo ad 1 più i regressori predicono bene il valore della variabile dipendente in esame, pertanto la retta fitta molto bene i dati sperimentali ottenuti dall'analisi EIS.

Il confronto dei risultati con i dati di letteratura appare difficoltoso in quanto non sono state trovate misure condotte nelle stesse condizioni operative, in termini di composizione dei gas inviati alla cella, e con lo stesso materiale, in termini di percentuale di nichel presente nel cermet e di microstruttura, tutti parametri che, assieme alla temperatura d'analisi, influenzano il valore di resistenza specifica per unità di area.

Tuttavia si può confrontare qualitativamente l'andamento ottenuto dell'ASR in funzione della temperatura (figura 7.5) con quelli da letteratura (figura 7.6): quello che si evince è che l'andamento della curva cala in modo esponenziale all'aumentare della temperatura; questo tipo di curva si riscontra in tutti gli esempi da letteratura, sebbene i valori assoluti siano differenti e cambino notevolmente a seconda delle condizioni operative e del materiale in questione.

Sebbene valori di ASR ottenuti non sono confrontabili in modo assoluto con i valori di letteratura l'andamento della curva ASR-temperatura è concorde con quelle trovate in letteratura e il fit lineare ottenuto conferma la bontà dei dati sperimentali.

Appare evidente dai grafici che la resistenza subisce un netto calo già intorno ai 600°C ciò permette di affermare che il materiale innovativo preparato Ni-CGO è effettivamente più performante rispetto a quello tradizionale Ni-YSZ, a temperature intermedie.

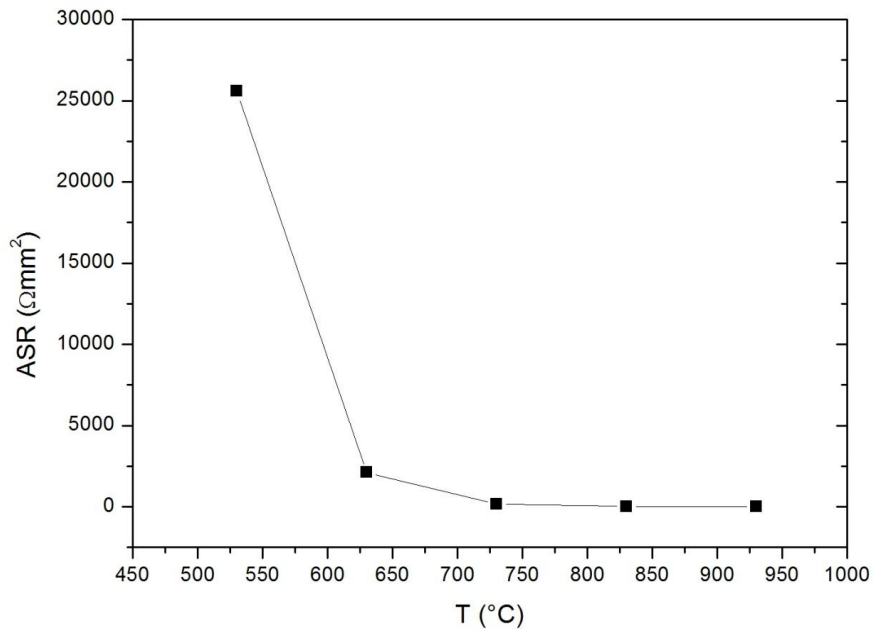


Figura 7.5 andamento resistenza specifica per unità di area (ASR) in funzione della temperatura (T)

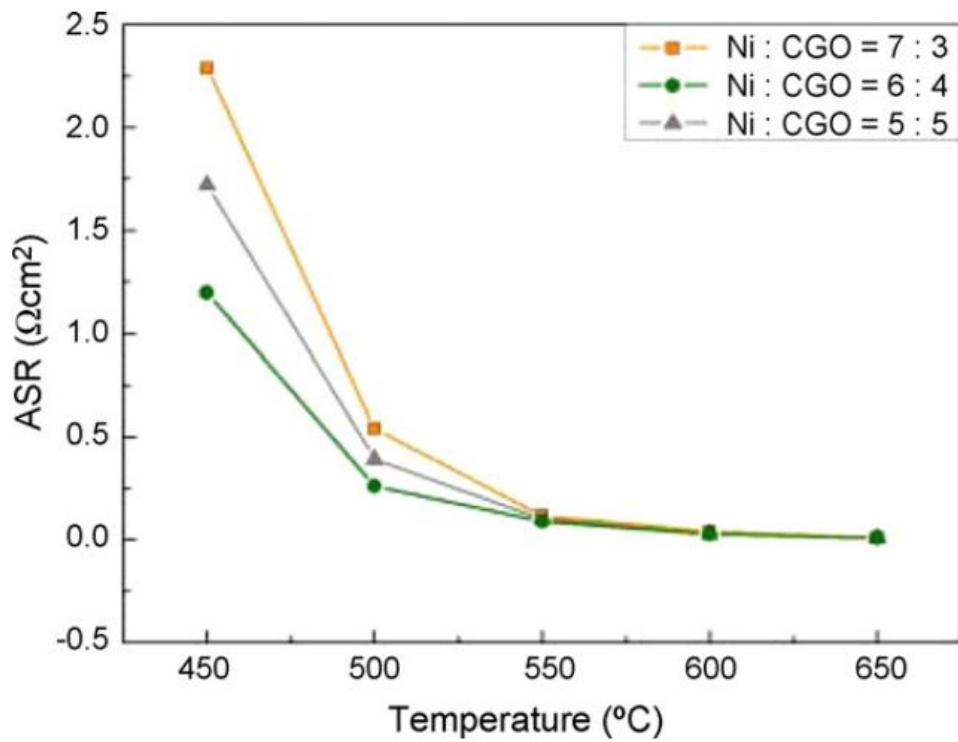


Figura 7.6 andamento sperimentale da dati di letteratura [22] del valore di resistenza specifica per unità di area in funzione della temperatura

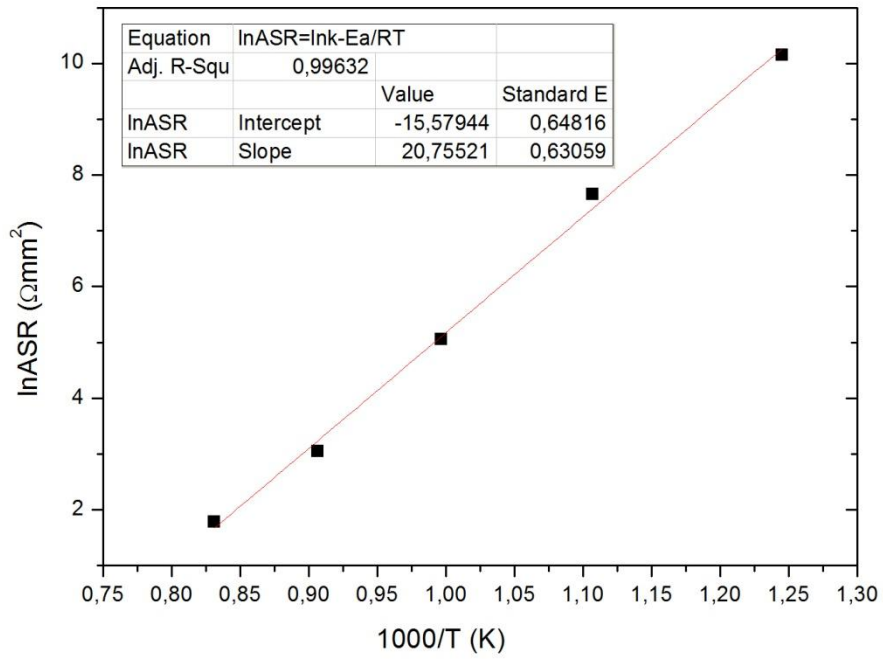


Figura 7.7 fit lineare della funzione di Arrhenius applicata ai dati ottenuti da misura EIS in scala semilogaritmica

E' stata caratterizzata la semicella esausta con microscopia al SEM: vista in sezione l'elettrodo appare ben adeso all'elettrolita e non appaiono segni di delaminazione o di degradazione.

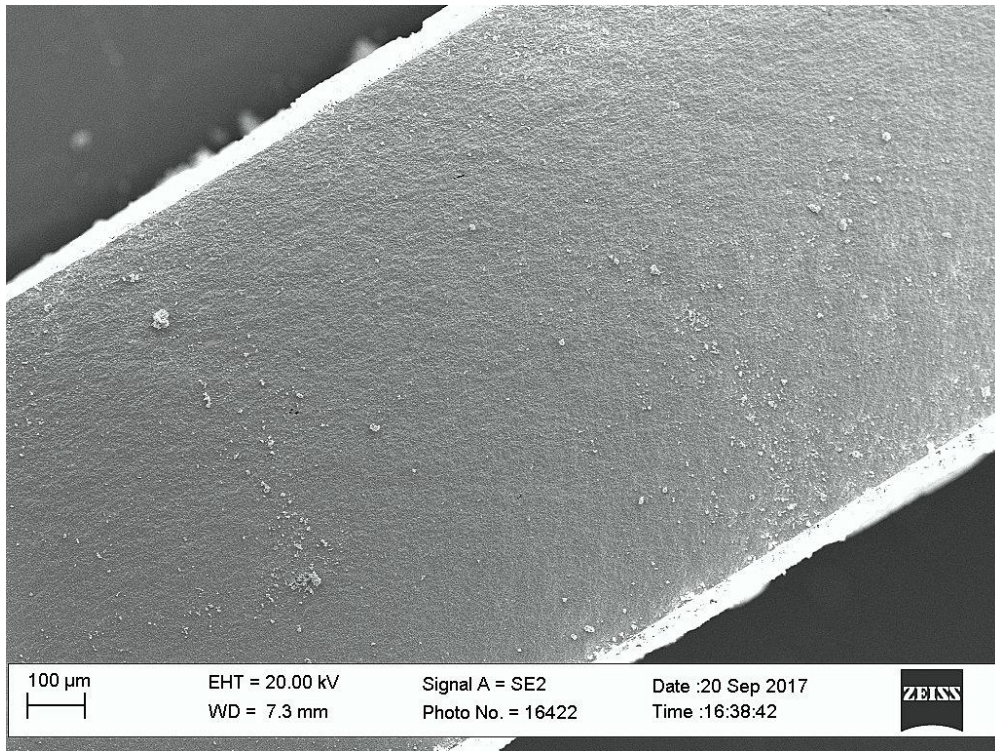


Figura 7.8 immagine in sezione della semicella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO esausta

Confrontando due micrografie ottenute prima e dopo prova d'impedenza si vede che l'elettrodo mantiene le sue caratteristiche morfologiche senza dare segni di aggregazione del nichel o un calo della porosità complessiva. Anche questo aspetto è molto rilevante suggerendo la possibilità di costruire elettrodi e dispositivi stabili.

Le immagini ottenute (figura 7.9, 7.10, 7.12) sono concordi alle micrografie presenti negli articoli (figura7.11)

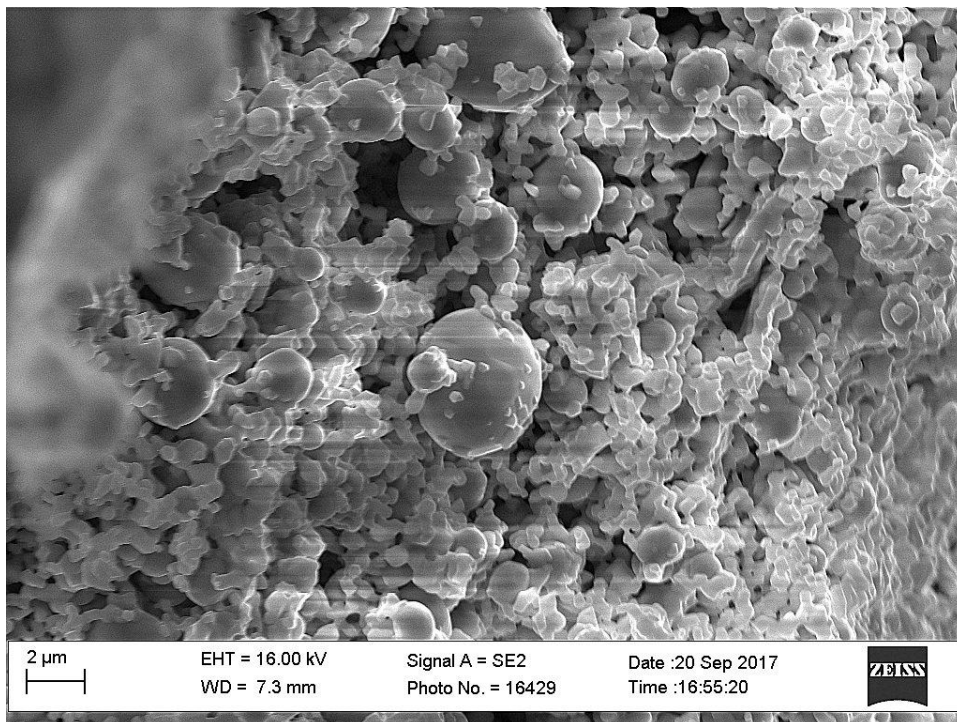


Figura 7.9 elettrodo della semicella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO esausta

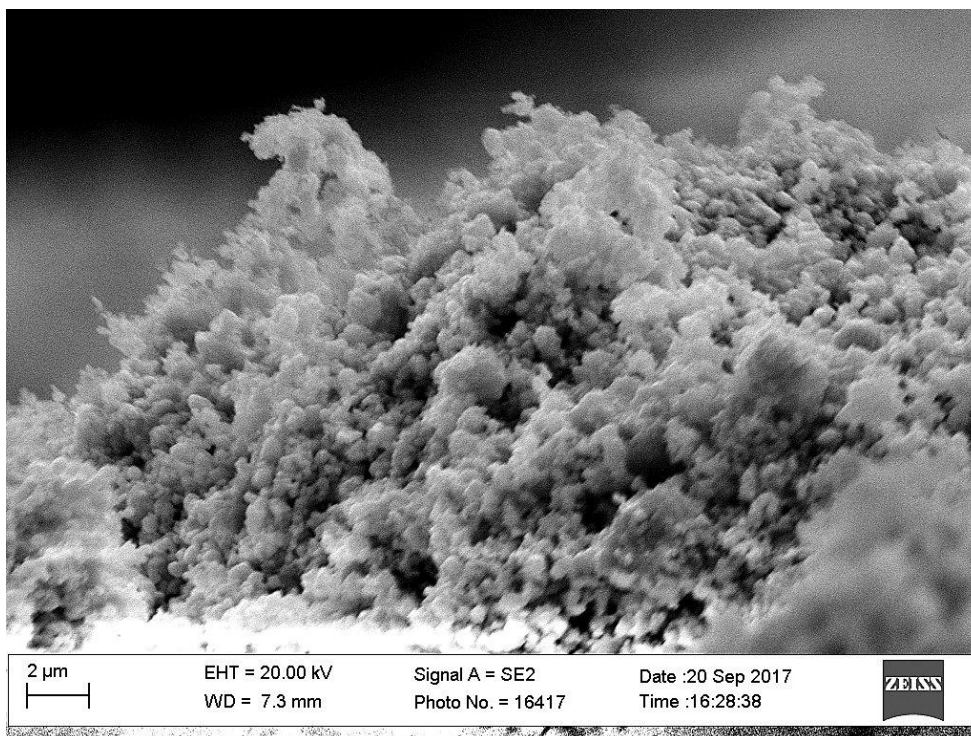


Figura 7.10 elettrodo della semicella su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO esausta

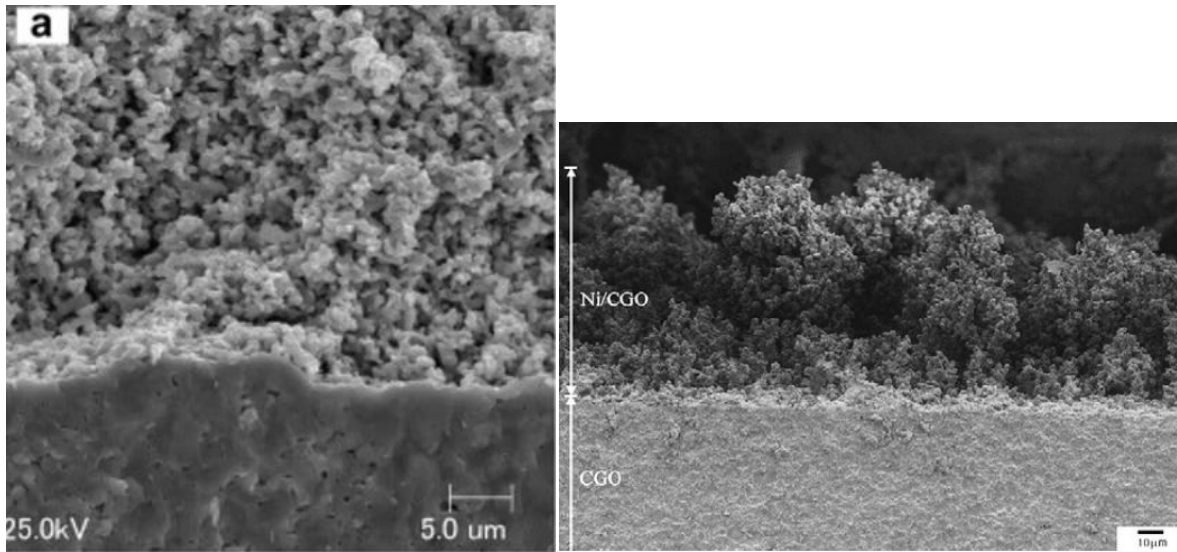


Figura 7.11 immagine dell'interfaccia elettrolita-elettrodo Ni-CGO/CGO dopo misure d'impedenza: immagine da letteratura

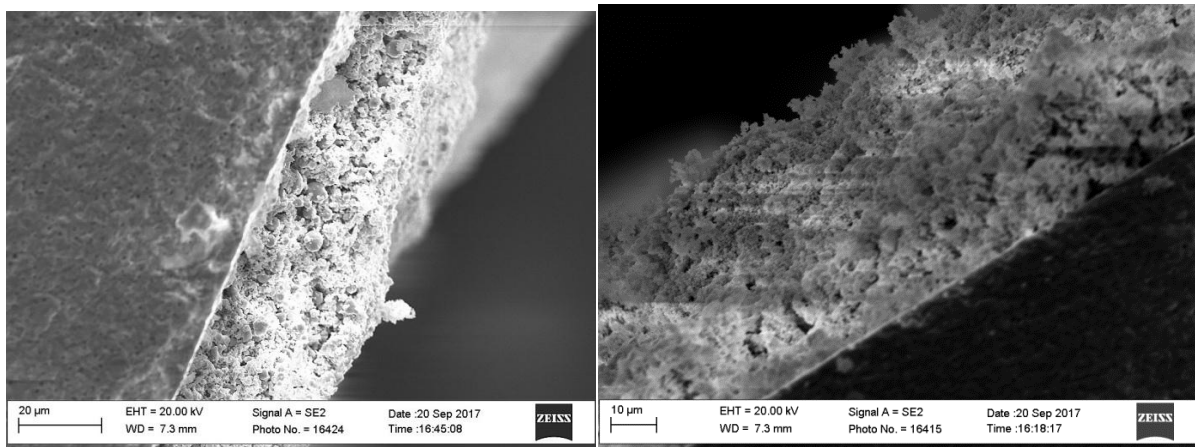


Figura 7.12 immagine dell'interfaccia elettrolita-elettrodo Ni-CGO/CGO dopo misure d'impedenza: immagine della cella testata

La cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO è risultata essere meno problematica rispetto alla cella Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ sia in termini di preparazione sia in fase di test.

La quantità di nichel necessario al cermet Ni-YSZ per avere una conducibilità adeguata, è molto più elevata rispetto alla percentuale necessaria nel cermet Ni-CGO (come discusso nel capitolo 2): questa differenza può essere causa di stress termomeccanici in fase di test poiché a seguito del trattamento di riduzione il passaggio da ossido a metallo crea dei pori che se in

percentuale molto elevata possono pregiudicare la stabilità meccanica della struttura dell'elettrodo e portare alla delaminazione dell'elettrodo.

Il cermet Ni-CGO, oltre ad avere una stabilità meccanica migliore, visibile da analisi micrografica, possiede un ASR che cala in modo esponenziale a temperature già di 600°C, per questo motivi ottimizzando il sistema è possibile ottenere elettrodi in grado di lavorare a temperature intermedie.

7.2 Caratterizzazione Delle Semicelle: Impedenza In Idrogeno Umido

E' stata effettuata una misura d'impedenza con atmosfera di idrogeno umidificato facendo passare il flusso attraverso l'evaporatore.

Per questa prima prova l'evaporatore è stato mantenuto a temperatura ambiente in modo da ottenere circa il 3% di vapor d'acqua nel flusso complessivo, costituito da Ar+ 5% H_2 .

La prova d'impedenza è stata effettuata su una semicella preparata allo stesso modo di quella analizzata nel paragrafo precedente, in condizioni di atmosfera simmetrica imponendo una frequenza da 1MHz a 0,05Hz con un'ampiezza di 0,05 V.

Si mettono a confronto le curve ottenute alle temperature di 630°C e di 730°C in atmosfera sia di idrogeno secco che di idrogeno umidificato.

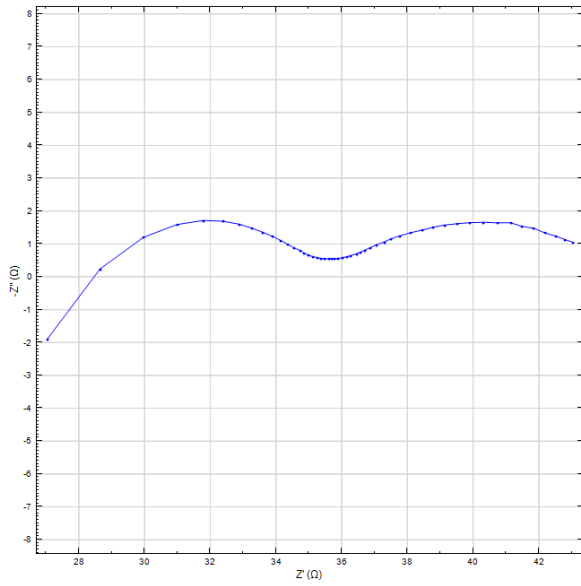


Figura 7.13 curva d'impedenza in idrogeno secco a 630°C

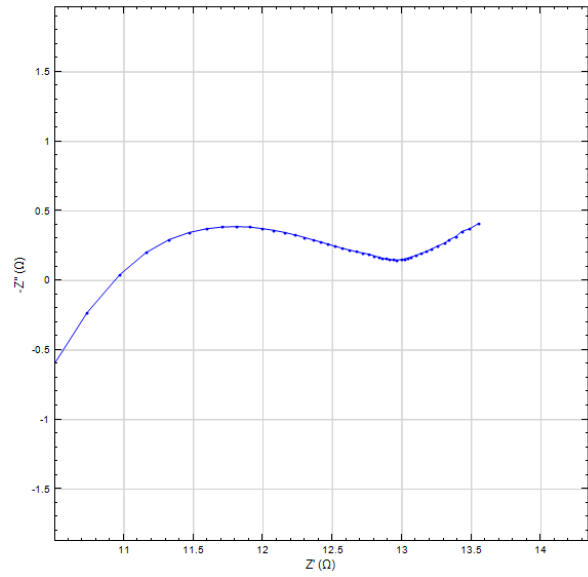


Figura 7.14 curva d'impedenza in idrogeno umido a 630°C

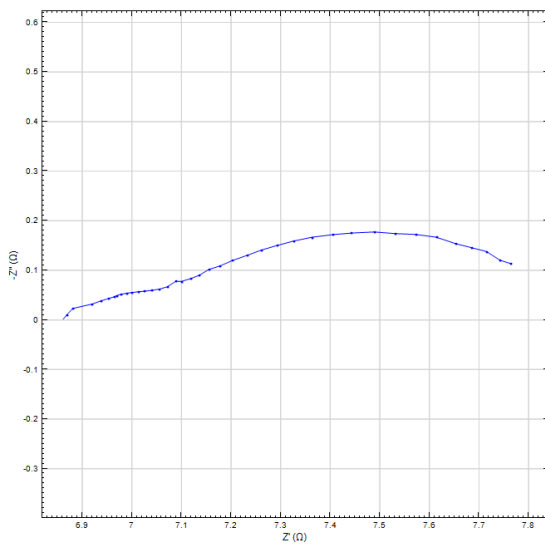


Figura 7.15 misura d'impedenza in idrogeno secco a 730°C

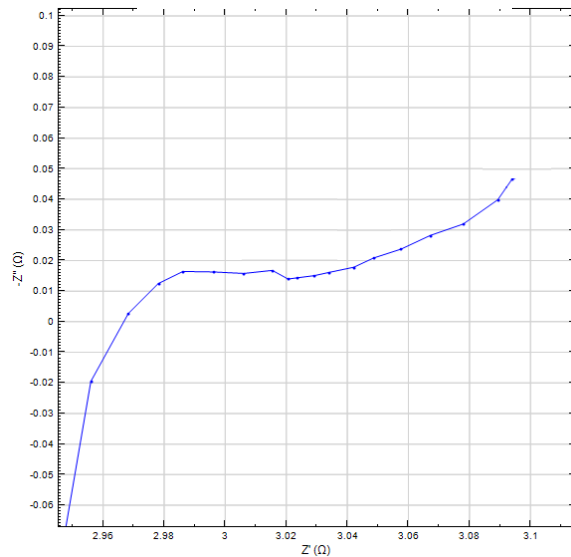


Figura 7.16 misura d'impedenza in idrogeno umido a 730°C

Dalle curve ottenute è evidente un comportamento differente della cella nelle due diverse condizioni operative.

Tabella 7.1 confronto tra i valori di R_p ottenuti su cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO in condizioni di idrogeno secco e umidificato

	Idrogeno secco R_p (Ω)	idrogeno umidificato R_p (Ω)
630°C	0,8	0,19
730°C	0,02	0,01

Nonostante si applichino le stesse frequenze nel caso di idrogeno umido il semicerchio caratteristico delle basse frequenze non arriva a intercettare l'asse Z'.

Non sono possibili confronti assoluti con i dati di letteratura a causa della carenza di dati nelle medesime condizioni operative, tuttavia da una prima analisi tra le misure effettuate la resistenza dell'elettrodo del primo semicerchio è sensibilmente calata nel caso di idrogeno umido, indice di un comportamento migliore in atmosfera con presenza di acqua rispetto alla misura ottenuta in idrogeno secco.

Da questa prima analisi si può dedurre che l'elettrodo costituito dal cermet Ni-CGO possa lavorare in modo efficace in presenza di acqua che in presenza di idrogeno. I risultati ottenuti aprono la porta ad una possibile applicazione dei cermet Ni-CGO in sistemi reversibili H_2/H_2O .

Capitolo 8

Conclusioni

In questa tesi si è partiti dallo studio della letteratura per individuare dei materiali che potessero essere utilizzati come elettrodi per una cella elettrolitica a ossido solido. lo scopo che ha guidato la ricerca è stato trovare un materiale che potesse lavorare a temperature inferiori delle temperature operative delle SOEC tradizionali, inoltre un'altra caratteristica importante è la reversibilità del materiale, che deve poter lavorare sia come cella elettrolitica (per la produzione di idrogeno) sia come cella a combustibile (per la produzione di elettricità).

Dopo aver individuato dei materiali che fossero promettenti sia dal punto di vista della temperatura operativa sia dal punto di vista della reversibilità si è scelto un materiale che potesse avere un'applicabilità anche a livello industriale. Si scelto un cermet Ni-CGO è stato caratterizzato e confrontato con un cermet di Ni-YSZ, già largamente utilizzato nelle celle elettrolitiche "tradizionali".

Sono stati applicati due metodi di sintesi diversi: la dispersione in fase liquida e la sintesi allo stato solido. Dalla caratterizzazione delle polveri è emerso che dalla sintesi per dispersione in fase liquida si ottengono cermet con una distribuzione di nichel più omogenei per tanto si scelgono i cermet così ottenuti preparare delle semicelle ad elettrodi simmetrici che vengono testate tramite spettroscopia d'impedenza, per la quale è stato implementato un setup sperimentale che permettesse test anche con vapore d'acqua.

La cella Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ non ha dato risultati positivi mentre la cella Ni-CGO/CGO/Ni-CGO ha dato risultati i cui dati sono stati fittati con valori di regressione molto prossimi a 1.

Quest'ultima cella è stata testata sia in atmosfera di $\text{Ar}+5\%\text{H}_2$ sia in atmosfera $\text{Ar}+5\%\text{H}_2+3\%\text{H}_2\text{O}$ per confrontarne la performance in ambienti diversi. I risultati sono stati positivi: questa cella non solo riesce a lavorare in atmosfera riducente ma è più performante in atmosfera di idrogeno umidificato.

In futuro queste celle vanno ulteriormente testate per studiare la performance nelle diverse condizioni operative per poi testare celle elettrolitiche complete reversibili in grado di lavorare a temperatura intermedia.

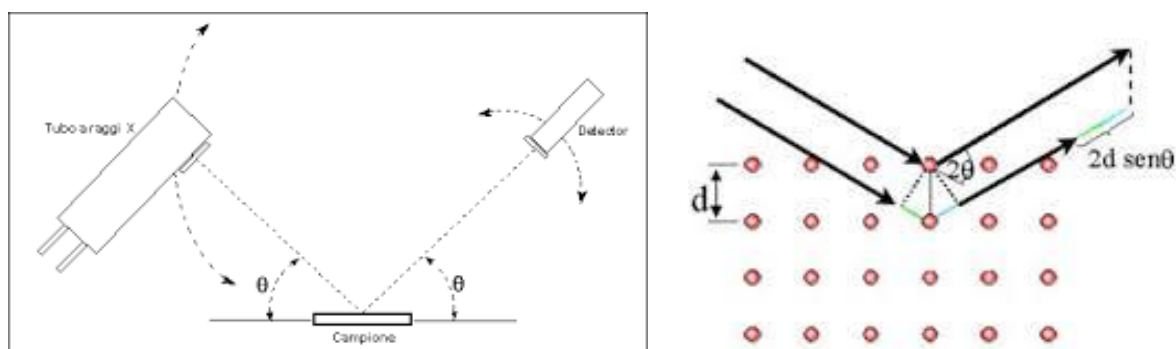
Bibliografia

- [1] SD Ebbesen, SH Jensen, A Hauch, MB Mogensen (2014) *High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells*
- [2] Anil V. Virkar (2010 - Elsevier) *Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells.*
- [3] F. Tietz , D. Sebold , A. Brisse , J. Schefold (2013 - Elsevier) *Degradation phenomena in a solid oxide electrolysis cell after 9000 h of operation*
- [4] Jeonghee Kim, Ho-Il Ji, Hari Prasad Dasari, Dongwook Shin (2013 - Elsevier) *Degradation mechanism of electrolyte and air electrode in solid oxide electrolysis cells operating at high polarization*
- [5] Christopher Graves, Sune Dalgaard Ebbesen, Søren Højgaard Jensen, Søren Bredmose Simonsen and Mogens Bjerg Mogensen (Nature materials, 2015 - nature.com) *Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation*
- [6] Nguyen Q. Minh, Mogens B. Mogensen (The Electrochemical Society Interface, 2013 - interface.ecsdl.org) *Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production*
- [7] Singaravelu Elangovan and Joseph J. Hartvigsen (2007 - Wiley Online Library) *Intermediate Temperature Reversible Fuel Cells*
- [8] André Weber, Ellen Ivers-Tiffée (2004 - Elsevier) *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*
- [9] Eric D. Wachsman and Kang Taek Lee (Science, 2011 - science.sciencemag.org) *Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells*
- [10] O. A. Marina, L. R. Pederson, M. C. Williams, G. W. Coffey (2007 - jes.ecsdl.org) *Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells*

- [11] Daniel A. Macedo et al., (2012) *Infrared spetroscopy techniques in the characterisation of SOFC funtional ceramics*
- [12] Sergio Yesid Gómez, Dachamir Hotza (2016 - Elsevier) *Current developments in reversible solid oxide fuel cells*
- [13] Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper (2005 - Elsevier) *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*
- [14] SK Pratihar, A Dassharma, HS Maiti (2005 - Elsevier) *Processing microstructure property correlation of porous Ni-YSZ cermets anode for SOFC application*
- [15] Hideto Koide , Yoshiyuki Someya , Toshihiko Yoshida , Toshio Maruyama (2000 - Elsevier) *Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC*
- [16] S.T. Aruna, M. Muthuraman, K.C. Patil (1998 - Elsevier) *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*
- [17] D. Hari Prasada, H.-I. Ji, H.-R. Kim, J.-W. Son, B.-K. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee 2011 - Elsevier) *Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs*
- [18] Hiroshi Mori, Ching-ju Wen, Junichiro Otomo, Koichi Eguchi, Hiroshi Takahashi (2003 - Elsevie) *Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique*
- [19] P. Jasinski*, T. Suzuki, F. Dogan, H.U. Anderson (2004 - Elsevier) *Impedance spectroscopy of single chamber SOFC*
- [20] L. Almar , B. Colldeforns , L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, A. Morata, T. Andreu and A. Tarancón (2013 - pubs.rsc.org) *High-temperature long-term stable ordered mesoporous Ni-CGO as an anode for solid oxide fuel cells*
- [21] S. Pinol , M. Morales , F. Espiell (2007 - Elsevier) *Low temperature anode-supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes*
- [22] Jing-Chiang Chen, Ching-Liang Chang, Ching-Shiung Hsu, Bing-Hwai Hwang (2017 Elsivier) *Deposition of Ni-CGO composite anodes by electrostatic assisted ultrasonic spray pyrolysis method*

Appendice

Diffrazione A Raggi X: XRD



L'analisi XRD è una tecnica di diffrazione a raggi X utilizzata per lo studio di solidi cristallini che permette di ottenere informazioni sulla struttura cristallografica del campione, sui parametri di cella sulle dimensioni dei cristalli e sulla composizione del materiale.

La tecnica è basata sull'interazione di una radiazione monocromatica di raggi X sul reticolo cristallino del campione da analizzare che interagiscono con il reticolo cristallino dando il fenomeno di diffrazione, infatti essendo che il piano cristallografico ha le dimensioni dello stesso ordine di grandezza di lunghezza d'onda del fascio subiscono gli fenomeni ondulatori definiti dalle leggi di rifrazione formulate da Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

d è la distanza tra i piani cristallini e θ l'angolo che il fascio forma con il piano; data la lunghezza d'onda della radiazione λ è possibile osservare diffrazione solo per valori di angoli pari a 2θ .

Il diffrattogramma che si ottiene plotta il segnale dell'intensità al variare dell'angolo: tramite software di comparazione gli spettri vengono sovrapposti a quelli già noti presenti nel database che permettono così di capire di che solido cristallino si tratti.

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro Bruker D8 Advance che opera con radiazione CuK_α di lunghezza d'onda pari a $\lambda = 1,5481\text{\AA}$ in grado di acquisire spettri in intervalli $2\theta=20^\circ-70^\circ$ con intervalli di $2\theta = 0,03$ e un tempo di 8 secondi per ogni step.

Spettroscopia A Raggi X Di Fotoelettroni: XPS

La spettroscopia a raggi X di fotoelettroni è una tecnica di analisi qualitativa e quantitativa che permette di caratterizzare superfici solide attraverso la misurazione dell'energia dei fotoelettroni messi dal campione in seguito alla interazione con una radiazione x. Essa consiste infatti consente di conoscere gli elementi chimici che compongono la superficie di un materiale e di determinarne lo stato con una sorgente di raggi X monocromatica. I fotoni entrano nel materiale e subiscono delle interazioni tra le quali l'effetto fotoelettrico, l'emissione di elettroni Auger. I fotoelettroni provengono da un orbitale caratterizzato da una definita energia di legame e possiedono una determinata energia cinetica, E_k ; misurando l'energia cinetica dell'elettrone espulso si risale alla sua energia secondo la relazione di Einstein:

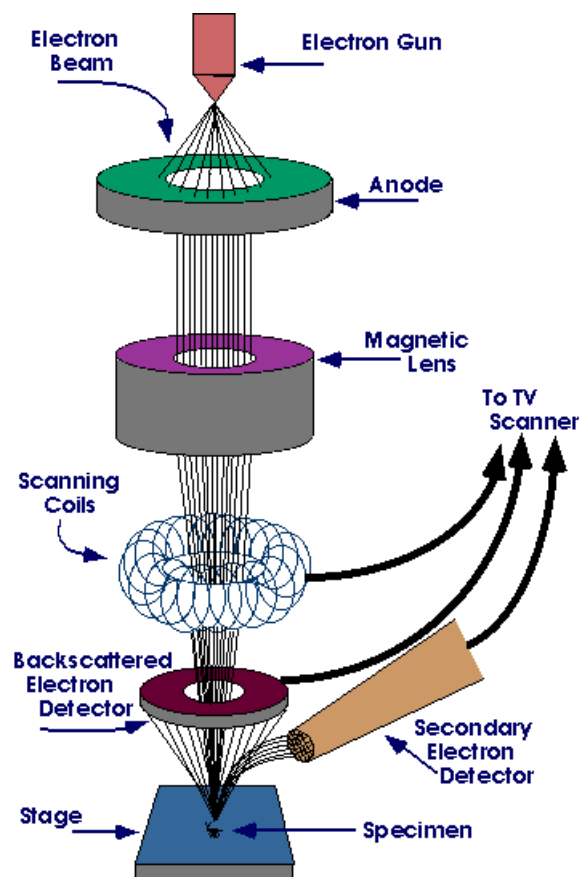
$$BE = h\nu - E_k$$

questa espressione viene corretta tramite la funzione lavoro del campione ϕ , che tiene conto dell'energia necessaria a rimuovere l'elettrone dal più alto livello occupato: $BE = h\nu - E_k - \phi$
Lo spettro di emissione di ogni elemento è caratteristico, per tanto con questo tipo di spettroscopia si riescono a discriminare tutti gli elementi (a eccezione di idrogeno ed elio) nello stato di ossidazione e il tipo di specie a cui sono legati, grazie al diverso spostamento dei picchi *chemical shift*. Si può ottenere anche un'analisi semi-quantitativa integrando le aree dei singoli picchi, in modo da avere un'informazione della composizione superficiale in percentuale peso e in percentuale atomica. Ci sono anche altri tipi di segnali rilevabili come quello emesso dagli elettroni Auger, che tengono conto del rilassamento elettronico: dopo l'emissione di un fotoelettrone si crea una buca elettronica che si può ricombinare con un elettrone proveniente da un livello energetico dando fluorescenza di raggi X ed emissione di Auger. questo effetto è di tipo non radiativo e dipende dall'energia dei livelli: per numeri atomici bassi (minori di 35) si osserva emissione di Auger mentre per numeri atomici alti si osserva fluorescenza. Uno spettro può anche contenere segnali di intensità minori quali picchi fantasma, picchi satellite, i segnali di *shake up* e *shake off* e fenomeni di *multiplex splitting*.

I picchi fantasma vengono generati dalla presenza di impurità, mentre l'interazione che può venire tra fotoelettroni ed elettroni di valenza possono provocare transizioni a stati eccitati (*shake up*) o a stati ionizzati (*shake off*) in entrambi i casi si può vedere una perdita di energia di determinati stati di ossidazione, mentre il *multiplex splitting* è legato alla presenza di elettroni spaiati nei livelli di Valenza che interagiscono con elettroni di coro originando segnali asimmetrici di forma complessa.

Lo strumento utilizzato è un PHI5600ci con sorgente standard in AlK α .

Microscopio Elettronico A Scansione: SEM



IL microscopio a scansione elettronico viene utilizzato per osservare i campioni a ingrandimenti molto elevati. Funziona grazie a un fascio elettronico, con una energia dell'ordine dei kiloelettronvolt (tra 1 e 30 keV, nel presente caso), generato da una sorgente costituita da un filamento di tungsteno. Il fascio elettronico viene focalizzato attraverso delle lenti sulla superficie del campione e deflesso grazie a un sistema di bobine che permettono la scansione di diverse zone del campione.

Il campione, essendo sottoposto a un bombardamento di elettroni, emette diverse risposte costituite da emissione di elettroni retrodiffusi, emissione di elettroni secondari, emissione di elettroni Auger ed emissione di raggi X caratteristici del campione. Per ottenere le immagini vengono rilevati gli elettroni secondari che sono poco energetici e dunque provengono dalla superficie a differenza gli elettroni retrodiffusi che possiedono energia maggiore arrivano dagli strati più interni del campione. Gli elettroni vengono accelerati verso il rivelatore che, irradiato mediante l'emissione di luce, genera l'immagine; il campione deve essere conduttivo per poter essere rilevato al SEM.

Spettroscopia EDX

È una prova non distruttiva associata al SEM che permette l'analisi di un campione tramite l'emissione di raggi X, spesso viene accoppiata con il SEM. La strumentazione è costituita appunto da un microscopio elettronico a scansione che genera un fascio elettronico, il rivelatore posto in modo da rilevare la radiazione massima assorbibile e può essere di tipo WDS (a dispersione di lunghezza d'onda) o EDS (a dispersione di energia): il primo sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni mentre il secondo sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. L'emissione di raggi X, dovuti al bombardamento del fascio elettronico sulla superficie, vengono raccolti per analizzare campioni solidi che siano un conduttore elettrico. Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa delle sostanze e all'analisi elementare, con la possibilità, tramite l'utilizzo di un software, di avere un approccio anche quantitativo sulla base della legge di Lambert-Beer.

Riduzione A Temperatura Programmata: TPR



La TPR è una analisi che permette di sottoporre i campioni a una riduzione a temperatura programmata. E' una tecnica di indagine utilizzata per lo studio del comportamento di riduzione dei cermet che consiste nel sottoporre il campione a un flusso gassoso di 5% di idrogeno e argon con una portata di 50 SCCM, solitamente si fa una rampa di 10 gradi centigradi al minuto fino a una temperatura di 900°C. Ca 0,05 g di campione vengono caricati e inizialmente condizionati con un flusso di Elio a 30 SCCM per circa 10 minuti prima di iniziare a flussare idrogeno e argon e imporre la rampa di temperatura.

La misura fornisce una analisi qualitativa in quanto si ottiene una curva temperatura-intensità: dalla posizione del picco si determina la temperatura di riduzione che è caratteristica dei vari processi riduttivi a carico dei diversi cationi ma dipende molto anche dalla dimensione, e dispersione delle specie che si riducono. Per questa ragione dalla forma e dal numero di picchi si può capire molto sulla natura della riduzione del composto. La TPR è anche un'analisi quantitativa: dall'integrazione del picco si ottiene la quantità di idrogeno consumata durante la reazione. Lo strumento utilizzato per le misure TPR è l'AutoChem II 2920 della Micromeritics

Ringraziamenti

Ringrazio profondamente la professoressa Antonella Glisenti per avermi permesso di fare questo lavoro di ricerca e soprattutto per la sua disponibilità e la sua fiducia nei confronti di noi tutti.

Ringrazio tutti i membri del gruppo IMPACT per il sostegno e l'aiuto che non è mai mancato, in particolare i dottorandi Alberto Garbujo, Andrea Bedon e Giovanni Perin per il supporto datomi, ringrazio anche il dottor Giovanni Carollo, la dottoressa Elisa Zambito per l'appoggio e la collaborazione in questo periodo di tesi, e ringrazio tutti gli altri membri.

Ringrazio i tecnici Lorenzo Dainese, Stefano Mercanzin, Mauro Meneghetti per il supporto e la professionalità avuta durante questo periodo di collaborazione.

Ringrazio tutti gli amici e le amiche che mi sono stati vicini in particolare le ragazze del gruppo studio "P" per il sostegno, la stima, l'affetto e la complicità creatasi negli anni.

Ringrazio infinitamente tutta la mia famiglia, in particolare i miei genitori che mi hanno sempre sostenuta nelle mie scelte e per avermi dato piena fiducia e non aver mai smesso di credere in me.

Ringrazio il mio compagno di vita Paolo per aver condiviso con me ogni momento e avermi dato il sostegno e l'affetto di cui avevo bisogno soprattutto in quest'ultimo periodo

Ringrazio infine mia figlia Jasmine, che è la gioia della mia vita.