

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria energetica



**Caratterizzazione elettrochimica e morfologica di catodi $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$
($x=0.00, 0.05, 0.10$) per l'utilizzo in celle a combustibile
SOFC a temperatura intermedia**

Relatore: Prof. Alessandro DONAZZI

Co-relatore: Dr. Renato PELOSATO

Tesi di Laurea di:

Matteo MOLTENI

Matr. 805731

Anno Accademico 2014 - 2015

Indice

1	Celle a combustibile.....	1
1.1	Introduzione	1
1.2	Principio di funzionamento.....	1
1.3	Prestazioni e termodinamica delle celle a combustibile	2
1.4	Classificazione	4
1.5	SOFC.....	6
1.6	Reazione catodica di riduzione dell'ossigeno.....	8
1.7	Materiali delle celle ad ossidi solidi.....	10
1.8	Catodi a struttura perovskitica	11
2	Spettroscopia elettrochimica d'impedenza.....	14
2.1	Risposta in frequenza.....	14
2.2	Visualizzazione risultati.....	15
2.3	Elementi circuitali rappresentazione di un'interfaccia.....	16
2.4	Modellazione della reazione catodica	19
3	Metodi e strumentazione	24
3.1	Ball Milling.....	24
3.2	Forno	24
3.3	XRD	25
3.4	Termogravimetria.....	27
3.5	Bilancia a galleggiamento	28
3.6	Porosimetria a mercurio	29
3.7	Prove di conducibilità	32
3.7.1	Tecniche di misura.....	32
3.9	Impianto prove conducibilità ed EIS	34
3.9.1	Sezione di alimentazione gas.....	35
3.9.2	Potenziostato/galvanostato Amel 7050 e FRA Interface.....	38

3.9.3	Forno	41
3.9.4	Probostat A6	41
3.10	Microscopio a scansione elettronica (SEM)	44
4	Preparazione e caratterizzazione dei materiali catodici	46
4.1	Preparazione dei reagenti	46
4.2	Reazione allo stato solido	47
4.3	Analisi XRD sui materiali catodici	48
4.4	Analisi di reticolo	49
4.5	Analisi di reattività elettrodo-elettrolita	51
4.6	Termogravimetria	55
5	Morfologia	59
5.1	Preparazione pellet e barre	59
5.2	Microscopio ottico	61
5.3	Misure di densità e porosità	64
5.4	Porosimetria a mercurio	65
5.5	Microscopio a scansione elettronica	68
6	Prove di conducibilità	71
6.1	Preparazione campioni	71
6.2	Calibrazione dello strumento di misura	72
6.3	Realizzazione della prova	73
6.4	Risultati	75
6.5	Confronto con la letteratura	77
7	Prove di spettroscopia elettrochimica d'impedenza	79
7.1	Preparazione delle celle doppie	79
7.2	Prove	81
7.3	Risultati	82
7.4	Analisi sull'influenza della diffusione	88

7.5	Analisi ASR.....	90
7.6	Modello	93
7.7	Analisi degli spettri	94
7.7.1	Risultati del campione NBC10	95
7.7.2	Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC10	102
7.7.3	Analisi dei risultati del campione NBC5	104
7.7.4	Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC5	112
7.7.5	Analisi dei risultati del campione NBC0	113
7.7.6	Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC0	116
7.4	Conclusioni	117
8	Conclusioni	118
	Appendice A	120
	Bibliografia	121

Indice delle figure

Figura 1.1 - Schema di una cella a combustibile.....	2
Figura 1.2 – Curva di polarizzazione di una cella a combustibile	4
Figura 1.3 - Possibili configurazioni di celle ad ossidi solidi: (a) planare e (b) cilindrica.....	7
Figura 1.4 – Tipologie di catodi [1]	8
Figura 1.5 – TPB [1]	9
Figura 1.6 – Meccanismi che governano la reazione di riduzione dell'ossigeno [1].....	9
Figura 1.7 - Struttura cristallina delle perovskiti (sinistra), geometria cubottaedrica (centro) e ottaedrica (destra).....	11
Figura 1.8 – Struttura cristallina di un bario cobaltite.....	12
Figura 2.1 - Circuito di Randles.....	18
Figura 2.2 - Grafico di Nyquist e di Bode per il circuito di Randles	19
Figura 2.3 – Modello di Svensson.....	20
Figura 3.1 - Forno Tersid© Elite BRF 16/5	25
Figura 3.2 – Bruker D8	26
Figura 3.3 – Fenomeno della diffrazione dei raggi X	27
Figura 3.4 – Bilancia a galleggiamento.....	28
Figura 3.5 – Angolo di contatto del mercurio	30
Figura 3.6 – Tecnica a 2 elettrodi.....	33
Figura 3.7 - Tecnica a 4 elettrodi	34
Figura 3.8 – Impianto prove di conducibilità e spettroscopia elettrochimica d'impedenza	35
Figura 3.9 – Mass Flow Controller (sinistra) e schema di funzionamento (destra)	36
Figura 3.10 – Potenziostato Amel 7050	38
Figura 3.11 – FRA Interface	38
Figura 3.12 – Schema di un amplificatore operazionale (sinistra) e corrispondente curva di funzionamento.	39
Figura 3.13 – Schema di un potenziostato	39
Figura 3.14 – Schema semplificato di un galvanostato.....	40
Figura 3.15 – Forno Lenton LFT 12/50/300	41
Figura 3.16 – Schema della base del probostat A6	42
Figura 3.17 – Foto (sinistra) e schema (destra) dei contatti posizione nella parte superiore della base del Probostat A6	43
Figura 3.18 – Configurazione impiantistica delle prove EIS	44
Figura 4.1 – XRD dei campioni catodici con una progressiva sotto-stechiometria di bario	49
Figura 4.2 – Struttura tetragonale.....	50

Figura 4.3 – Variazione parametri di reticolo in funzione della sottostechiometria	50
Figura 4.4 – Analisi XRD sulle miscele LSGM-NBC	52
Figura 4.5 – Analisi XRD sulle miscele GDC-NBC	53
Figura 4.6 – Seconda analisi XRD sulle miscele GDC-NBC	54
Figura 4.7 – Termo-gravimetrie dei composti catodici	55
Figura 4.8 – TG realizzata da Kim e Irvine [34] su NBC0	56
Figura 4.9 – Contenuto di ossigeno al variare della temperatura	57
Figura 5.1 – Barra di materiale catodico	60
Figura 5.2 – Pastiglia di ceria dopata con Gadolinio	61
Figura 5.3 – Foto del pellet di NBC0	62
Figura 5.4 – Foto fronte e retro della barra di NBC0	63
Figura 5.5 – Porosimetrie delle pastiglie di materiale catodico	66
Figura 5.6 – Fotografia al SEM di una pastiglia di GDC (sinistra) e un suo ingradimento (destra)	69
Figura 5.7 – Fotografie al SEM di una sezione della cella doppia con lo strato di NBC0	69
Figura 5.8 – Fotografie al SEM di uno strato di NBC5 (vista frontale)	70
Figura 5.9 – Fotografia al SEM di una sezione di della cella doppia con lo strato di NBC10	70
Figura 6.1 – Barra di NBC0 con applicati i contatti elettrici	71
Figura 6.2 – Grafico Corrente-Tensione ottenuto dalla prova di conducibilità ..	73
Figura 6.3 – Corrente applicata ai campioni in funzione del tempo	74
Figura 6.4 – Risultati delle prove di conducibilità sulle barre dei campioni catodici	75
Figura 6.5 – Valori di conducibilità trovati da He [15] (in alto a sinistra), Shao [16] (in alto a destra), Wang [29] (in basso a sinistra) e Huang [30] (in basso a destra)	78
Figura 7.1 – Cella doppia dopo la sinterizzazione (sinistra) e	80
Figura 7.2 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC10	83
Figura 7.3 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC10	83
Figura 7.4 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC5	85
Figura 7.5 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC5	85
Figura 7.6 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC0	87
Figura 7.7 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC0	87
Figura 7.8 – Prove realizzate scambiando l'elio con l'azoto	88
Figura 7.9 – ASR in funzione della temperatura per i campioni realizzati in questo lavoro di tesi (sinistra) e confronto con la letteratura (destra)	91
Figura 7.10 – Modello di un singolo fenomeno	94
Figura 7.11 – Modello a tre archi	94
Figura 7.12 – Dati, Simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC10 tra 700°C e 550°C	95

Figura 7.13 – Energie di attivazione del campione NBC10 per le prove in aria	101
Figura 7.14 – Ordini di reazione del campione NBC10.....	102
Figura 7.15 – Modello a 4 archi	104
Figura 7.16 – Dati, Simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC5 tra 700°C e 550°C.	105
Figura 7.17 – Energie di attivazione del campione NBC5 per le prove in aria	111
Figura 7.18 – Ordini di reazione del campione NBC5.....	111
Figura 7.19 – Dati, Simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC0 tra 700°C e 550°C.	114
Figura 7.20 – Energie di attivazione degli archi ad alta e media frequenza del campione NBC0	116

Indice delle tabelle

Tabella 2.1 - Elementi circuitali rappresentati da una CPE al variare di n.....	17
Tabella 3.1 – Fattori correttivi Brooks	37
Tabella 4.1 – Quantità stechiometriche dei precursori	47
Tabella 4.2 – Parametri di reticolo dei tre composti catodici	50
Tabella 4.3 – Stato di ossidazione del cobalto e contenuto di ossigeno	57
Tabella 5.1 – Parametri della pressatura meccanica	60
Tabella 5.2 – Parametri geometrici delle pastiglie di ceria analizzate.....	62
Tabella 5.3 – Parametri geometrici delle pastiglie di materiale catodico	63
Tabella 5.4 – Parametri geometrici delle barre di materiale catodico	63
Tabella 5.5 – Misure densità e porosità delle pastiglie di ceria	64
Tabella 5.6 – Pastiglie materiale catodico	65
Tabella 5.7 – Barre materiale catodico	65
Tabella 5.8 – Risultati dell’analisi di porosimetria a mercurio sulle pastiglie di materiale catodico	67
Tabella 5.9 – Confronto tra i valori di porosità ottenuti con la bilancia a galleggiamento e la porosimetria a mercurio per le pastiglie di materiale catodico.....	68
Tabella 6.1 – Risultati delle prove di conducibilità su una resistenza nota di 9 Ω	72
Tabella 7.1 – Condizioni operative delle prove EIS	81
Tabella 7.2 – Volumi di diffusione per ossigeno, azoto ed elio	89
Tabella 7.3 – Confronto apporto diffusive	90
Tabella 7.4 – Resistenze ohmiche e di polarizzazione in funzione della temperatura	90
Tabella 7.5 – Confronto con campioni trovati in letteratura	92
Tabella 7.6 – Energie di attivazione dei materiali $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [30].....	93
Tabella 7.7 – Energie di attivazione dei materiali $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [29]	93
Tabella 7.8 – Parametri fitting NBC10 in aria.....	96
Tabella 7.9 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 700°C	97
Tabella 7.10 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 650°C	98
Tabella 7.11 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 600°C	99
Tabella 7.12 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 550°C	100
Tabella 7.13 – Parametri fitting NBC5 in aria.....	106
Tabella 7.14 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare	107
Tabella 7.15 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare	108

Tabella 7.16 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare.....	109
Tabella 7.17 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare.....	110
Tabella 7.18 – Confronto tra NBC5 e NBC10 relativo alle energie	113
Tabella 7.19 – Parametri dei fitting del campione NBC0 in aria.....	115

Abstract

Le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) sono dispositivi di conversione dell'energia caratterizzati da efficienze molto alte. Tuttavia, le temperature operative delle celle tradizionali (800-1000°C) causano problemi di durata dei materiali, che ostacolano la diffusione della tecnologia. Una strategia per aggirare questi limiti consiste nell'abbassare le temperature operative nell'intervallo compreso tra 500 e 700°C: in questo caso, si parla di IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC). Le criticità delle IT-SOFC risiedono nei materiali (non sono utilizzabili quelli tradizionali) e nell'attività del catodo, a cui è associata la perdita di voltaggio più significativa. In questo lavoro di tesi è stato condotto uno studio di caratterizzazione elettrochimica, chimica e morfologica su un materiale catodico innovativo, costituito da una perovskite doppia a strati a base di neodimio ($\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$) con sottostechiometria crescente di bario ($x = 0, 0.05, 0.10$). Le proprietà chimiche sono state caratterizzate tramite analisi XRD, SEM, TG-DTA. Le proprietà elettrochimiche sono state caratterizzate attraverso misure di conducibilità e spettroscopia d'impedenza (EIS) su celle simmetriche. L'analisi XRD ha mostrato che sono assenti fasi secondarie e che i materiali tendono a organizzarsi secondo una struttura cristallina di tipo ortorombico Pmmm (per $x = 0$ e 0.05) e tetragonale P4/mmm (per $x = 0.10$). Le prove di conducibilità elettrica hanno mostrato valori elevati (tra 400 S/cm e 600 S/cm a 700°C). Le prove di impedenza rivelano che i valori di Area Specific Resistance diminuiscono all'aumentare della sottostechiometria di bario: le migliori prestazioni ($0.1 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C) vengono raggiunte per $x = 0.10$. L'analisi modellistica dettagliata dei dati di impedenza con l'approccio dei circuiti equivalenti individua i seguenti processi limitanti per la reazione di riduzione di O_2 : il trasporto dello ione ossigeno all'interno dell'elettrolita seguito dal trasferimento all'interfaccia, alle alte frequenze; la formazione di uno ione ossigeno, alle frequenze intermedie. L'aumento della sottostechiometria di bario accelera i processi di alta frequenza.

Abstract

Solid Oxide fuel cells (SOFC) are considered promising energy conversion devices, thanks to their high efficiency and fuel flexibility. Nonetheless, durability issues, caused by the high operational temperatures (800-1000°C), hinder the success of the SOFC technology. To skip these limits, a common strategy is to lower the operative temperatures in the range 500-700°C, leading to the Intermediate Temperature SOFC (IT-SOFC). At such low temperature levels, traditional materials show large potential losses, above all those related to the cathodic processes, prompting for novel and more active materials. In this work, electrochemical, chemical and morphological analyses were performed on a new cathode material, based on neodymium- and cobalt-layered perovskites with increasing barium deficiency. These new materials have the following formula: $\text{NdBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.10$). Chemical and electrochemical properties were characterized via XRD, SEM, TG-TDA, conductivity measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests with a symmetrical cell configuration. The XRD analyses revealed that the compounds tolerate up to 10% barium deficiency with no formation of secondary phases. An orthorhombic Pmmm lattice structure is found at $x = 0$ and 0.05, while a tetragonal P4/mmm structure is found at $x = 0.10$. The cathode materials exhibit a high electrical conductivity (between 400 S/cm and 600 S/cm at 700°C). The EIS test show that the Area Specific Resistance decreases at decreasing barium content, thus revealing that the compound with the higher barium deficiency ($x = 0.10$) is the most active ($0.1 \Omega\text{cm}^2$ at 700°C). EIS tests at varying O_2 partial pressure were also performed to carry out an in-depth study on the oxygen reduction mechanism. Detailed equivalent circuit analysis on the spectra revealed that the limiting steps are: the transport of oxygen ions within the cathodic phase and subsequent crossing of the electrode/electrolyte interface at high frequency; the formation of an oxygen ion at intermediate frequency. The analysis also shows that the barium deficiency mostly favors the high frequency steps.

Capitolo 1

Celle a combustibile

1.1 Introduzione

Le celle a combustibile sono dei dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica e calore. L'alto interesse verso questi sistemi è giustificato dal fatto che non c'è la necessità di introdurre un ciclo termodinamico intermedio permettendo quindi di aggirare il limite imposto dal rendimento di Carnot:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{Cold}}{T_{Hot}}$$

dove T_{Cold} e T_{Hot} sono rispettivamente la temperatura minima e massima del ciclo termico.

Il rendimento elettrico (riferito al potere calorifico inferiore del combustibile) di questi dispositivi, infatti, può variare tra i 40% - 45% per gli impianti con celle a bassa temperatura fino a raggiungere valori del 60% - 65% per quelli con celle ad alta temperatura integrate a cicli combinati.

Ulteriori vantaggi delle celle a combustibile sono:

- Flessibilità nella scelta del combustibile. È possibile utilizzare Idrogeno, Metano, Metanolo, gas di sintesi, alcoli leggeri e idrocarburi leggeri;
- Modularità. Incrementare la potenza installata in un impianto è possibile semplicemente aggiungendo degli stack di celle.
- Rendimenti elevati anche a carichi parziali.
- Ridotto impatto ambientale.
- Possibilità di cogenerazione.

1.2 Principio di funzionamento

Una cella (Figura 1.1) è costituita da due elettrodi di materiale poroso (anodo e catodo), separati da un elettrolita. Gli elettrodi hanno la funzione di catalizzare le reazioni chimiche che ne consentono il funzionamento, mentre l'elettrolita si occupa del trasporto degli ioni generati e chiude il circuito elettrico della cella.

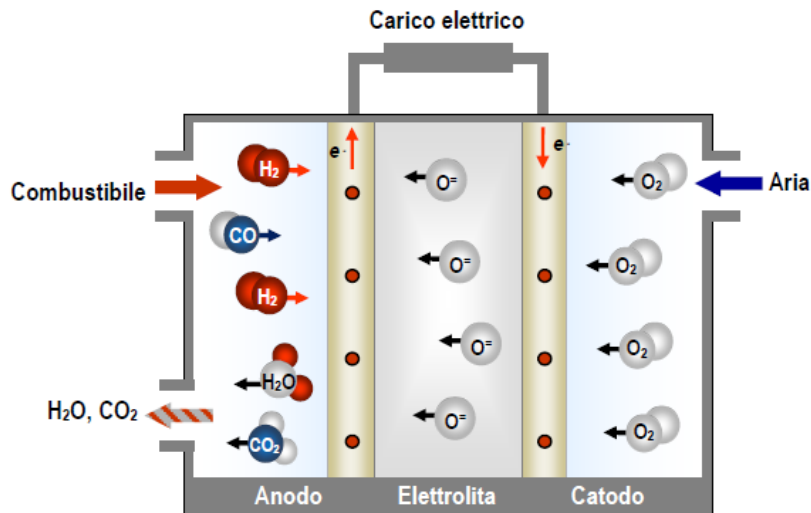
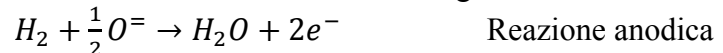


Figura 1.1 - Schema di una cella a combustibile

La reazione chimica che viene sfruttata per il funzionamento è sostanzialmente una combustione che tuttavia non avviene direttamente, ma è suddivisa nelle due seguenti emi-reazioni che sono catalizzate sugli elettrodi:



1.3 Prestazioni e termodinamica delle celle a combustibile

La termodinamica delle celle a combustibile viene descritta tramite l'utilizzo dell'energia libera di Gibbs. Considerando che le celle producono lavoro elettrico e ipotizzando di condurre l'intero processo in maniera reversibile si ha:

$$\Delta G + L_u = 0$$

dove, per convenzione, si assume positivo il lavoro se uscente dal sistema, ovvero se effettuato dal sistema sull'ambiente.

Assumendo come base di calcolo una mole di combustibile consumato, il lavoro utile (L_u) corrisponde al lavoro elettrico prodotto dalla cella ed è quantificabile in funzione della corrente generata:

$$L_u = nFE$$

dove n indica il numero di elettroni che si ottengono da una mole di combustibile, F è la costante di Faraday (96485.3365 C/mol) ed E è la differenza di potenziale reversibile che si ha tra gli elettrodi.

La variazione di energia libera correlata a una reazione chimica, invece, è esprimibile con la seguente equazione:

$$\Delta G = \Delta G_R^\circ + RT \ln \left[\prod_i a_i^{v_i} \right]$$

Ipotizzando ora che i reagenti e i prodotti della reazione siano gassosi e che abbiamo un comportamento ideale, i coefficienti di attività delle varie specie coinvolte (a_i) si semplificano con le pressioni parziali elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici (v_i). Introducendo tutte queste semplificazioni nell'equazione iniziale ed esplicitando il potenziale E si ottiene:

$$E = -\frac{\Delta G_R^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i a^{v_i} \right]$$

Quest'ultima equazione è chiamata equazione di Nerst e consente di calcolare il potenziale reversibile in funzione delle specie coinvolte nella reazione e delle condizioni operative della cella.

Se per esempio si considera una cella funzionante a idrogeno si ricava:

$$E_{rev} = E^\circ - \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}} \right]$$

dove n è pari a 4 perché da ogni molecola di idrogeno si generano quattro elettroni (vedi reazione anodica riportata nella pagina precedente) ed $E^\circ = 0.978 V$ corrisponde al potenziale reversibile calcolato a $800^\circ C$ e 1 atm e x_i indica le frazioni molari delle specie i -esime.

L'ultima equazione consente di mettere in risalto l'influenza delle condizioni operative della cella, in particolare della temperatura e della pressione. Dal momento che la reazione avviene con una diminuzione del numero di moli, alti valori di pressione contribuiscono a ridurre le perdite di potenziale reversibile, tuttavia possono introdurre dei problemi di resistenza meccanica e delle perdite per trafilamento. L'effetto della temperatura, invece, è più delicato da valutare. Dall'equazione si nota che l'influenza della temperatura è opposta rispetto alla pressione: un suo incremento causa una diminuzione del potenziale reversibile peggiorando il rendimento elettrico della cella. Tuttavia operare ad alti livelli termici consente di avere del calore di "scarto" ad alta temperatura che può essere utilizzato come input di un ciclo termodinamico per aumentare la potenza elettrica prodotta, oppure può essere utilizzato per la cogenerazione aumentando considerevolmente il rendimento globale.

La tensione reversibile che è possibile calcolare con l'equazione di Nerst corrisponde alla tensione che si ha in assenza di un flusso di corrente nella cella, ovvero a circuito aperto. Durante il funzionamento di una cella a combustibile subentrano una serie di altre perdite che vengono chiamate perdite irreversibili. In Figura 1.2 è riportata una generica curva di funzionamento (curva di polarizzazione), che riporta la tensione tra gli elettrodi in funzione della densità di corrente generata.

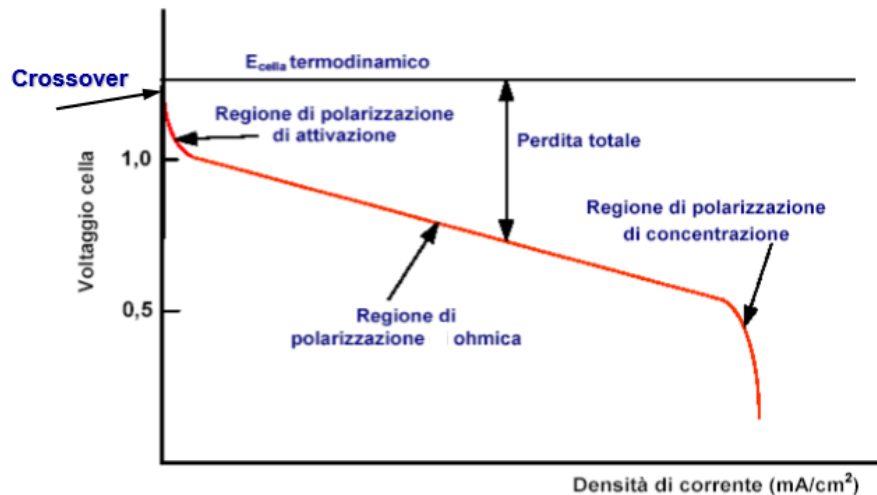


Figura 1.2 – Curva di polarizzazione di una cella a combustibile

Le irreversibilità che si verificano durante il funzionamento sono:

- Perdite per crossover. Sono dovute a diversi fenomeni che portano tutti ad avere perdite anche a circuito aperto come trafileamenti di combustibile, reazioni parassite di ossidazione o migrazione di elettroni attraverso l'elettrolita.
- Sovratensione di attivazione. Rappresenta la barriera energetica da superare per far avvenire la reazione ed è connessa alla velocità alla quale avvengono le reazioni sugli elettrodi.
- Sovratensione ohmica. È causata dalla resistenza che oppone l'elettrolita al passaggio di carica.
- Sovratensione di concentrazione. È dovuta a fenomeni di trasporto di massa dei reagenti sugli elettrodi.

1.4 Classificazione

Esistono diverse tipologie di celle a combustibile che si differenziano principalmente in base all'elettrolita che utilizzano e conseguentemente per il tipo di ioni che sono in grado di trasportare

Le diverse tipologie sono:

- AFC (Alkaline Fuel Cell). Utilizzano un elettrolita costituito da una matrice porosa saturata di una soluzione acquosa con idrossido di Potassio (KOH). Queste celle hanno temperature operative basse (60-120°C) e hanno raggiunto negli anni un buon grado di maturità tecnologia.

Tuttavia non sono molto utilizzate, se non per scopi militari e aerospaziali, perché l'elettrolita si avvelena in presenza anche di piccole percentuali di anidride carbonica (CO_2) e di conseguenza richiede l'alimentazione di flussi con un alto grado di purezza.

- PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell). Come suggerisce il nome, queste celle sfruttano un elettrolita polimerico con un'alta conducibilità protonica. Le temperature di funzionamento sono comprese tra 70°C e 100°C . Il limite sulla temperatura massima è imposto dalle condizioni operative dell'elettrolita che deve essere mantenuto "bagnato", infatti aumentando la temperatura la membrana si disidrata riducendo la sua capacità di condurre ioni. D'altro canto un'eccessiva idratazione porta a problemi di flooding ("inondazione") degli elettrodi ostacolando il loro funzionamento. Inoltre questa tipologia di celle tollera concentrazioni molto basse di monossido di carbonio ($<1\text{ppm}$). Inoltre l'elevata densità di potenza unita all'alta flessibilità di utilizzo rendono questa soluzione particolarmente adatta alla trazione e alla generazione/cogenerazione di piccola taglia (1-250 kW).
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Le celle di questa tipologia sono state le prime a essere state introdotte in commercio. Utilizzano un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico (H_3PO_4) in una matrice di carbonato di Silicio (SiC) e operano a temperature di circa 200°C . Il funzionamento dei catalizzatori non è influenzato dalla presenza di CO_2 , tuttavia queste celle si avvelenano in presenza di CO e zolfo. Il principale campo di utilizzo di questi dispositivi è la produzione di potenza stazionaria in campo residenziale e terziario (100-200 kW).
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell). L'elettrolita è costituito da carbonati fusi di litio e potassio sospesi in una matrice ceramica chimicamente inerte a base di allumina. Le temperature operative sono più alte rispetto alle celle descritte in precedenza e possono arrivare fino a 650°C . A queste temperature le cinetiche sono più veloci e di conseguenza si può evitare l'utilizzo dei catalizzatori costituiti da metalli preziosi, come il platino, abbassando quindi i costi di produzione. Inoltre le alte temperature operative contribuiscono a innalzare il livello termico del calore prodotto consentendo di ottenere rendimenti più elevati ($\sim 55\%$). Le MCFC si prestano particolarmente a un utilizzo nella generazione di potenza stazionaria di medie dimensioni per via della possibilità di una loro integrazione in cicli a gas e cicli combinati.

- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Queste celle hanno temperature di funzionamento estremamente elevate (800-1000°C) per poter garantire una conducibilità ionica elevata dell'elettrolita costituito da un ossido solido, solitamente YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Come per le MCFC, i rendimenti sono molto alti per via della possibilità di cogenerazione e anche in questo caso le celle sono particolarmente adatte a essere integrate in cicli di potenza tradizionali.
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). Possono essere considerate una sotto categoria delle PEMFC perché sfruttano lo stesso elettrolita, tuttavia utilizzano come combustibile il metanolo. Queste celle hanno delle efficienze piuttosto basse, tuttavia sono particolarmente interessanti per applicazioni portatili perché sfruttano un combustibile liquido e quindi facilmente stoccabile.

1.5 SOFC

Tra tutte le tipologie di celle a combustibile esistenti, le più promettenti sono quelle a ossidi solidi. L'elemento chiave che le contraddistingue è per l'appunto l'elettrolita che, a differenza delle altre tipologie di celle, è interamente solido. Quest'ultimo, per avere alti valori di conducibilità ionica, necessita temperature di funzionamento elevate e i vantaggi che ne conseguono sono molteplici:

- Rendimenti elevati per via della possibilità di recuperare calore a un elevato livello termico;
- Possibilità di alimentare una vasta gamma di combustibili differenti (metano, gas di sintesi, carbone gassificato) perché è possibile effettuare un reforming interno alla cella;
- Cinetiche veloci che consentono di utilizzare catalizzatori meno costosi;
- Elevata tolleranza a sostanze come il monossido di carbonio.

L'utilizzo di materiali solidi consente anche di realizzare delle celle con diverse configurazioni geometriche, principalmente cilindrica e planare (Figura 1.3).

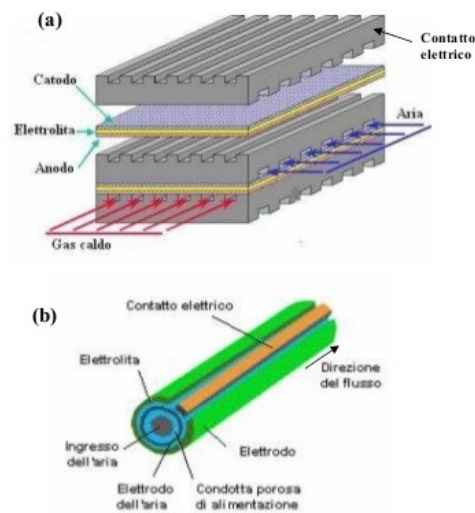


Figura 1.3 - Possibili configurazioni di celle ad ossidi solidi: (a) planare e (b) cilindrica

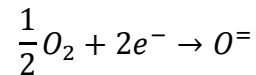
La geometria cilindrica è stata proposta per la prima volta nel 1995 dalla Siemens. La forma ha poi subito delle modifiche negli anni per massimizzare la densità di potenza, tuttavia i principi costruttivi sono rimasti gli stessi: si costruisce una struttura di sostegno in manganato di lantanio, che costituisce il catodo della cella, sulla quale sono poi depositati dei film di ossido di zirconio dopato con il 10% di yttrio (elettrolita) e di cement Ni-zirconia (anodo).

La geometria planare è più promettente rispetto a quella cilindrica per via della maggiore densità di potenza che si può raggiungere e inoltre è ottenibile tramite processi produttivi più facilmente applicabili in un contesto industriale. Tuttavia lo sviluppo di questa geometria è stato limitato da problemi di natura meccanica e di tenuta.

Le celle a combustibile a ossidi solidi presentano tuttavia una serie di svantaggi proprio a causa delle alte temperature operative legati soprattutto al degrado dei materiali e alla loro stabilità meccanica. Una strategia che è stata seguita in questi ultimi anni per aggirare i limiti di questi dispositivi consiste nell'abbassare le temperature operative nel range 600–800°C (IT-SOFC, Intermediate Temperature SOFC). Effettuando questa operazione con i materiali tradizionali tuttavia si verifica un rallentamento delle cinetiche di processo che si concentrano soprattutto sulla reazione catodica che è la più difficile da attivare ed è ritenuta la maggiore fonte di perdite. Per questa ragione negli ultimi anni la ricerca si è focalizzata principalmente sullo sviluppo di nuovi materiali catodici, alternativi all'YSZ, in grado di assicurare un'elevata attività catalitica nei confronti della ORR (Oxygen Reduction Reaction) per contenere le perdite.

1.6 Reazione catodica di riduzione dell'ossigeno

I catodi delle celle a combustibile a ossidi solidi sono generalmente costituiti da una matrice porosa di una o due fasi depositata su un materiale in grado di condurre ioni. L'ossigeno molecolare che si vuole ridurre a O^{2-} diffonde all'interno delle cavità porose dell'elettrodo e raggiunge i siti nei quali ha luogo la reazione:



Prendendo in considerazione i materiali catodici tradizionali, come il LSM, si ritiene che la reazione di riduzione dell'ossigeno avvenga in una regione confinata in prossimità dell'elettrolita, dove il gas ha accesso contemporaneamente a un buon conduttore ionico (elettrolita, YSZ) e a uno elettronico (elettrodo, LSM).

La reazione scritta sopra è piuttosto complessa ed è costituita da più step elementari: adsorbimento dell'ossigeno molecolare, dissociazione, acquisizione di una coppia di elettroni e trasporto degli ioni. Questi passaggi possono avvenire solo se i materiali che costituiscono la cella sono in grado di promuoverli, di conseguenza è necessario che ci siano rispettivamente dei siti per l'adsorbimento, un'attività catalitica nei confronti della reazione e le capacità di fornire elettroni all'ossigeno (conducibilità elettronica) e di trasportare gli ioni generati (conducibilità ionica). In aggiunta è necessaria la copresenza di tutti questi fattori nel luogo in cui avviene la reazione. In una cella costituita dai materiali tradizionali, l'LSM possiede tutte le proprietà elencate sopra ad eccezione dell'ultima che invece possiede l'elettrolita (YSZ).

Uno dei modelli che sono stati formulati per descrivere il meccanismo di reazione e che ha trovato un largo riscontro riguarda il concetto di TPB, del quale viene riportata una breve spiegazione (Figura 1.4).

Il materiale catodico (α) è in contatto con l'elettrolita (γ) tramite un'interfaccia, il cui bordo è esposto alla fase gassosa (β). La fase α è inoltre collegata a una fonte di corrente elettrica che fornisce elettroni, consentendo il loro trasporto all'interfaccia. La fase γ , essendo un conduttore di ioni, garantisce la capacità di ricevere e trasportare gli ioni O^{2-} prodotti dalla reazione.

Quindi, l'ossigeno diffonde all'interno della fase gassosa β e viene ridotto quando arriva in prossimità dell'interfaccia $\alpha/\beta/\gamma$, che viene chiamata TPB.

Nel caso delle celle a combustibile a ossidi solidi sono presenti un elevato numero di articoli nei

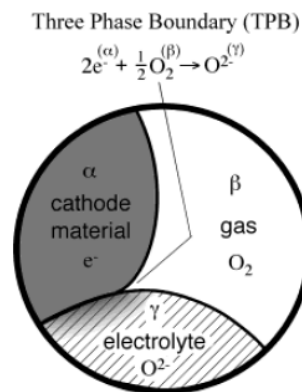


Figura 1.4 – TPB [1]

quali si è osservato che le prestazioni di molti catodi sono direttamente proporzionali alla dimensione geometrica della TPB, dimostrando la fondamentale importanza di questo concetto. Una strategia utilizzata per migliorare le prestazioni è stata quella di utilizzare un elettrodo in grado di condurre allo stesso tempo ioni ed elettroni (MIEC) in modo da espandere la regione attiva aggiungendo un meccanismo di trasporto ionico attraverso il bulk (Figura 1.5b). Così facendo l'ossigeno può essere ridotto su tutta la superficie catodica consentendo di aumentare le prestazioni di una cella anche a temperature inferiori a 800°C. Un'alternativa consiste invece nel realizzare una matrice porosa composta alternativamente da un buon conduttore elettronico che catalizza la reazione di riduzione, come il LSM, e un conduttore ionico, come lo stesso elettrolita YSZ (Figura 1.5c). Così facendo si ottiene un ampliamento della TPB.

Entrambe queste strategie si sono dimostrate molto promettenti, tuttavia gli elettrodi utilizzati nelle SOFC sono compresi solo per via empirica e rimangono irrisolti una serie di problemi legati al degrado di questi materiali nel breve e lungo periodo. Le prestazioni dei composti presentati in letteratura sono infatti soggetti ad una grande variabilità causata, in alcuni casi, anche da parametri sconosciuti.

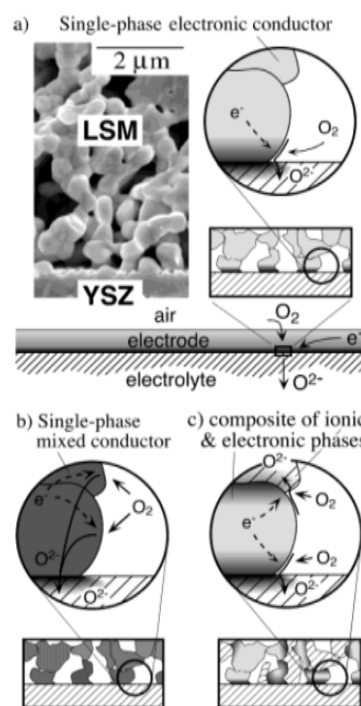


Figura 1.5 – Tipologie di catodi [1]

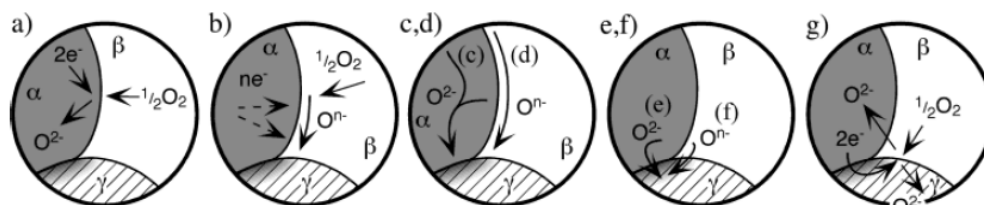


Figura 1.6 – Meccanismi che governano la reazione di riduzione dell'ossigeno [1]

Tuttavia, ciò che non è ancora chiaro è cosa accada di preciso in prossimità della TPB e quali fenomeni siano coinvolti in questo processo. I principali stadi del meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno molecolare sono presentati in Figura 1.6 e corrispondono a:

- Incorporazione dell'ossigeno nel bulk del materiale catodico, all'interno del quale avviene la reazione (è possibile solo per un materiale MIEC);
- Adsorbimento e riduzione dell'ossigeno sulla superficie catodica;

- c) Trasporto dello ione O^{2-} all'interno del bulk fino all'interfaccia α/γ ;
- d) Trasporto superficiale di O^{2-} o O^{n-} fino all'elettrolita (O^{n-} indica la formazione di specie intermedie);
- e) Trasferimento dello ione O^{2-} attraverso l'interfaccia α/γ ;
- f) Combinazione tra O^{n-} e e^- all'interfaccia α/γ ;
- g) Combinazione di alcuni fenomeni sopraelencati nel caso in cui lo stesso elettrolita sia in grado di generare e/o trasportare le specie elettroattive dell'ossigeno.

Se, come e dove questi processi avvengono e quale sia il più limitante è una questione solo parzialmente compresa. Infatti, dalle attività di ricerca realizzate negli ultimi anni non è mai emerso un unico meccanismo che consenta di generalizzare il processo catodico ed è stata osservata una certa variabilità in funzione del particolare tipo di elettrodo testato e delle sue proprietà.

1.7 Materiali delle celle ad ossidi solidi

Il catodo più utilizzato nelle celle a combustibile tradizionali a ossidi solido è l'LSM (Lanthanum Strontium Manganite) perché ha una conducibilità elettrica alta e perché presenta un coefficiente di espansione termica molto simile a quello dell'YSZ. Tuttavia questo materiale presenta dei valori molto limitati di conducibilità ionica e quindi la reazione di riduzione dell'ossigeno può avvenire solo nella TPB sfruttando il meccanismo illustrato nel paragrafo precedente. Inoltre a temperature inferiori a circa 850 – 900 °C l'LSM non è più utilizzabile all'interno di una cella perché implicherebbe delle sovratensioni di attivazione notevoli.

Per rendere meno significative queste perdite si può cercare di utilizzare un materiale che consenta un meccanismo di trasporto delle specie elettroattive che coinvolga il bulk dell'elettrodo. Così facendo si può espandere la superficie attiva, che non sarebbe più confinata alla TPB, promuovendo l'attività catodica. Si è osservato che alcuni ossidi di metalli di transizione aventi una struttura perovskitica, oltre ad essere dei catalizzatori della reazione di riduzione dell'ossigeno e dei buoni conduttori elettronici, presentano una significativa conducibilità ionica. Per questi materiali è stato osservato che il trasporto ionico all'interno del bulk assume un ruolo chiave se non dominante all'interno della cinetica del processo catodico.

Durante alcuni studi realizzati sull'utilizzo delle perovskiti doppie, si è osservato che l'elettrolita YSZ non era compatibile con i materiali catodici studiati perché reagiva con essi a formare delle fasi secondarie all'interfaccia. Si è osservato che queste nella maggior parte dei casi presentano dei valori di conducibilità inferiori ostacolando di conseguenza il passaggio di carica e generando delle barriere che rallentano notevolmente l'intero processo.

Alcuni materiali alternativi che hanno dimostrato di avere tutte le caratteristiche tipiche di un elettrolita sono gli ossidi di cerio (CeO_2) opportunamente dopati con samario (Sm) e gadolinio (Gd). Questi elettroliti, tra la temperatura ambiente e il punto di fusione, presentano una struttura fluoritica abbastanza aperta da consentire il flusso di ioni ossigeno portando, a livello macroscopico, ad avere una conducibilità ionica persino superiore a quella dell'YSZ. Per questa ragione sono ritenuti particolarmente adatti per le applicazioni a temperature intermedie. Inoltre presentano una bassa (se non assente) reattività nei confronti dei catodi a struttura perovskitica.

1.8 Catodi a struttura perovskitica

Si definisce perovskite un qualunque materiale avente la stessa struttura cristallina del doppio ossido di calcio e titanio ($CaTiO_3$). Questo composto è un minerale inorganico scoperto nel 1839 sui monti Urali. La formula chimica generica di un composto a struttura perovskitica è ABX_3 , dove X rappresenta l'ossigeno che si lega sia ad A che a B, che sono due cationi aventi delle dimensioni molecolari diverse tra loro. La struttura cristallina di una perovskite è riportata in Figura 1.7, dove l'atomo arancione di dimensioni maggiori corrisponde ad A ed è situato al centro di una struttura cubottaedrica dove ai vertici sono posizionati 12 atomi rossi che corrispondono a X. Gli atomi blu, che corrispondono invece a B, sono circondati da 6 atomi X in una struttura ottaedrica. Infine gli atomi B sono situati ai vertici di un cubo con al centro l'atomo A.

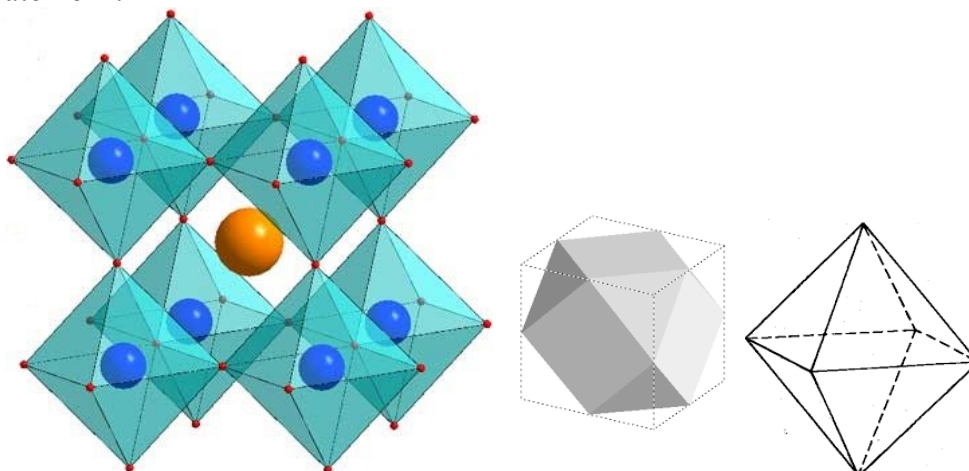


Figura 1.7 - Struttura cristallina delle perovskiti (sinistra), geometria cubottaedrica (centro) e ottaedrica (destra)

Per la realizzazione dei catodi per le IT-SOFC si sfrutta una variante di questa struttura cristallina avente come formula generale $AA'B_2O_{5+\delta}$ dove A è un

lantanide, A' è un metallo alcalino terroso mentre B è un metallo di transizione. Inoltre sia A che A' hanno dimensioni maggiori di B. La struttura cristallina tipica delle perovskiti doppie ordinate è caratterizzata dall'alternarsi di strati di perovskiti semplici (ABO e A'BO) e per questo motivo sono chiamate anche perovskiti a strato.

Il passaggio dalla struttura cubica delle perovskiti semplici a una a strati alternati consente di ridurre la forza del legame tra gli atomi di ossigeno del reticolo causando un aumento considerevole della capacità di diffondere ossigeno [16].

La tipologia di reticolo cristallino e la scelta degli atomi che lo compongono possono garantire delle ottime prestazioni all'interno di una cella a combustibile. Infatti grazie all'elemento metallico è possibile avere delle conducibilità elettroniche elevate alle temperature operative. Inoltre, scegliendo in maniera opportuna gli atomi nelle posizioni A e A', si possono ottenere delle strutture molto compatte che sono in grado di tollerare anche un elevato numero di vacanze di ossigeno, garantendo in questo modo degli alti valori di conducibilità ionica [1].

I principali materiali catodici oggetto di ricerca sono le bario cobaltite (Figura 1.8), che prevedono l'utilizzo cobalto come metallo di transizione e bario come elemento A', mentre il sito A è occupato da una terra rara (Re). La formula che identifica queste perovskiti doppie è $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ dove Re può essere per esempio uno dei seguenti elementi: Lantanio, Yttrio, Praseodimio, Neodimio, Samaritanio, Gadolinio.

Come si può notare in Figura 1.8, le bario cobaltite non presentano più una struttura cristallina cubica, come nel caso delle perovskiti semplici, ma il reticolo subisce un'alterazione concentrata principalmente lungo una sola dimensione passando quindi ad avere una forma tetragonale.

Lo studio realizzato in questo lavoro di tesi è focalizzato sull'analisi delle prestazioni elettrochimiche della perovskite doppia a base di neodimio ($\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ in seguito indicata con la sigla NBC). È stata effettuata questa scelta perché il neodimio ha delle dimensioni molecolari molto simili a quelle del bario. Di conseguenza le distorsioni introdotte

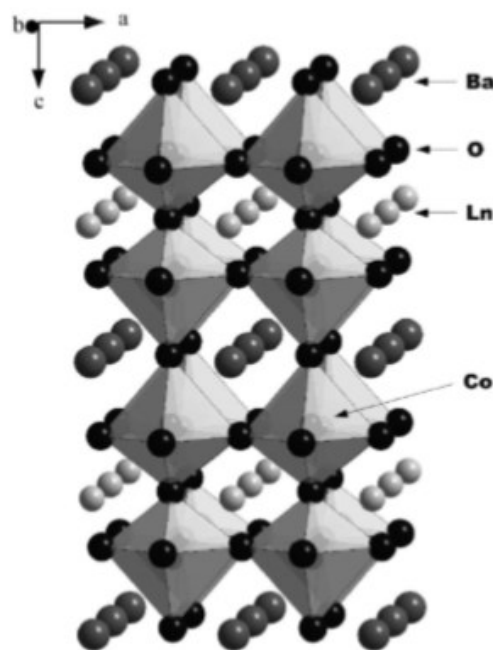


Figura 1.8 – Struttura cristallina di una bario cobaltite

nel reticolo consentono di avere buoni valori di conducibilità ionica senza però intaccare la compattezza del reticolo cristallino.

Capitolo 2

Spettroscopia elettrochimica d'impedenza

La spettroscopia elettrochimica d'impedenza (EIS) è un metodo molto versatile che consente di analizzare le proprietà elettriche e chimiche dei materiali. Il principio su cui si basa questa tecnica consiste nello schematizzare un complesso sistema elettrochimico con un circuito elettrico, dove gli elementi circuitali che reagiscono al passaggio di corrente sono assimilabili ai singoli fenomeni fisici, alcuni dei quali sono riportati in seguito:

- Diffusione di specie reagenti su un elettrodo;
- Processi di adsorbimento/desorbimento;
- Trasporto di carica.

Analizzando poi i parametri degli elementi del circuito è possibile ricavare informazioni sui singoli fenomeni che avvengono nel sistema. Il problema principale legato a questa tecnica è l'interpretazione dei risultati, in particolare non è affatto semplice distinguere all'interno della risposta globale il contributo di ogni singolo fenomeno.

I principali ambiti nei quali viene utilizzata la spettroscopia d'impedenza sono fra i molti lo studio di: batterie, celle a combustibile, semiconduttori, materiali ceramici, processi di corrosione e inibizione della corrosione.

2.1 Risposta in frequenza

Le parole “spettroscopia d'impedenza” implicano che l'impedenza è funzione di una frequenza. Quest'ultima può essere concepita come una resistenza generalizzata. Il concetto di resistenza, infatti, viene associato alle capacità conduttive dei fili metallici e viene definito dalla legge di Ohm come il rapporto tra la tensione applicata e la corrente. In questo caso i valori di resistenza e impedenza coincidono e risultano pari a:

$$R = \frac{V}{I}$$

L'impedenza (Z) corrisponde al rapporto V/I per sistemi più complessi (ad esempio interfacce elettrochimiche) e contiene due tipi di informazioni: una è il modulo, mentre l'altra è una differenza di fase e indica l'angolo che si forma tra corrente e tensione.

Il legame che esiste tra l'impedenza e la frequenza dipende dal tipo di fenomeno che si studia. Per esempio, se una reazione è caratterizzata da un trasferimento di carica all'interfaccia, allora il legame $Z-\omega$ che si trova presenterà determinate caratteristiche che saranno diverse rispetto a quelle che si troverebbero se il fenomeno analizzato fosse per esempio un processo diffusivo in una soluzione.

Quindi confrontando la risposta che si ricava da un sistema complesso con quella caratteristica dei singoli fenomeni ipotizzati è possibile capire se questi hanno luogo o meno nel sistema considerato e quale sia il loro rapporto reciproco.

Dovendo quindi gestire grandezze che dipendono dalla frequenza, l'analisi EIS si basa sullo studio della funzione di trasferimento: si analizza cioè il legame tra il segnale in frequenza fornito al sistema e la risposta, sempre in frequenza, che si ottiene. Il segnale in ingresso è mantenuto solitamente basso per rimanere nel campo di linearità imposto dalla legge di Ohm e così facendo la risposta che si ottiene avrà la stessa forma (sinusoidale) e la stessa frequenza, mentre le differenze saranno concentrate nell'ampiezza e nella fase. In una prova di spettroscopia generalmente il segnale in input è una corrente o una tensione sinusoidale, mentre l'output è rispettivamente la tensione o la corrente e di conseguenza la funzione di trasferimento sarà un'impedenza (Z) o un'ammettenza (Y):

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y(\omega)} = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \cdot \sin(\omega t)}{I_m \cdot \sin(\omega t + \varphi)}$$

con ω che è la frequenza, φ la sfasatura tra i segnali, V_m e I_m i moduli di tensione e corrente, cioè l'ampiezza media dei segnali.

Il risultato di un'analisi EIS può essere scritto sotto forma di numero complesso, caratterizzato da un modulo e una fase:

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= Z_{Re} + j Z_{Im} \\ Z(\omega) &= |Z| e^{j\varphi} \end{aligned}$$

2.2 Visualizzazione risultati

La rappresentazione delle prove d'impedenza è effettuata tramite l'utilizzo dei grafici di Nyquist e di Bode. Il più usato è il primo perché consente di calcolare molto velocemente alcune grandezze come le resistenze caratteristiche del sistema, che corrispondono alle intersezioni con gli assi. Nel grafico di Nyquist si riportano le coppie di valori d'impedenza reale e immaginaria, ciascuno calcolato a una frequenza diversa. I diagrammi di Bode, invece, descrivono l'impedenza come funzione della frequenza e possono essere di due tipi: il primo riporta il legame esistente tra modulo e frequenza, mentre il secondo tra fase e frequenza.

2.3 Elementi circuitali rappresentazione di un'interfaccia

I principali elementi circuitali che possono essere utilizzati per la costruzione di un circuito equivalente sono tre: la resistenza (R), la capacità (C) e l'induttanza (L). Tuttavia non tutti i fenomeni sono schematizzabili con questi elementi per via della loro natura fisica complessa e di conseguenza si introducono degli appositi elementi elettrochimici come gli elementi a fase costante (CPE e QPE).

Resistenza

Il contributo della resistenza è limitato alla parte reale dell'impedenza:

$$Z_{Re}(\omega) = R \quad Z_{Im}(\omega) = 0$$

Nel grafico di Nyquist, un resistore corrisponde a un singolo punto sull'asse reale.

Nei sistemi elettrochimici viene assimilato alla resistenza di un materiale al flusso di carica (sia ionica che elettronica) e alla resistenza al trasferimento di massa.

Capacità

Per un condensatore si ha:

$$\begin{cases} I = \frac{dQ}{dt} \rightarrow I = C \frac{dV}{dt} \\ Q = CV \end{cases}$$

Alimentando una corrente alternata si ottiene:

$$V(t) = V_m e^{j\omega t} \rightarrow \frac{dV}{dt} = V_m j\omega e^{j\omega t}$$

Quindi la corrente è data da:

$$I(t) = CV_m j\omega e^{j\omega t}$$

Calcolando ora l'impedenza del condensatore si ottiene:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m e^{j\omega t}}{CV_m j\omega e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C}$$

Come si può notare un condensatore influenza solamente la parte immaginaria dell'impedenza e nel grafico di Nyquist si rappresenta con una serie di punti sull'asse immaginario perché in questo caso la capacità è funzione della frequenza.

Il significato fisico di questo elemento è associato all'accumulo di cariche in presenza di un'interfaccia o alla polarizzazione di un dielettrico.

Induttanza

L'induttanza corrisponde al campo magnetico generato dalle variazioni di corrente in un circuito e anche in questo caso, come per la capacità, l'influenza è limitata alla parte immaginaria dell'impedenza:

$$Z_{Re}(\omega) = 0 \quad Z_{Im}(\omega) = j\omega L$$

Anche in questo caso c'è una dipendenza diretta dalla frequenza e quindi nel grafico di Nyquist l'induttanza è rappresentata da una serie di punti tutti posizionati sull'asse immaginario.

Elemento a fase costante (CPE e QPE)

La CPE è utilizzata quando si ha la necessità di descrivere fenomeni legati alla rugosità, alla porosità, alla distribuzione non uniforme della corrente e a reazioni chimiche all'elettrodo. Esistono due varianti di questo elemento e la differenza è puramente formale:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{T(j\omega)^P}$$

$$Z_{QPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega Q)^n}$$

dove in entrambe è presente un fattore di proporzionalità (T e Q^n), mentre P e n rappresentano la variazione di fase dell'elemento. In funzione dei valori che assumono P e n è possibile ottenere tutti gli altri elementi circuitali (Tabella 2.1).

P e N	Elemento corrispondente
1	Capacità
0.5	Elemento di Warburg
0	Resistenza
-1	Induttanza

Tabella 2.1 - Elementi circuitali rappresentati da una CPE al variare di n

Valori intermedi corrispondono a distorsioni dai comportamenti ideali dei vari elementi, per esempio se n è compreso tra 0.7 e 1, l'elemento a fase costante rappresenta un condensatore influenzato dalla rugosità dell'elettrodo.

Rappresentazione circuitale di un'interfaccia elettrochimica (circuito di Randles)

I tre elementi principali che caratterizzano un'interfaccia sono:

- La resistenza dell'elettrolita;
- La resistenza all'interfaccia;
- La capacità del doppio strato, che rappresenta la distribuzione di carica che si viene a generare in presenza di un'interfaccia.

Il problema diviene ora la modalità di collegamento tra questi tre elementi. Appare evidente che nella realizzazione di un circuito la resistenza dell'elettrolita precede gli altri due elementi perché questo fenomeno avviene prima degli altri e senza di esso le cariche non potrebbero arrivare all'interfaccia. Se la resistenza e la capacità dell'interfaccia fossero collegati in serie si otterrebbe:

$$Z(\omega) = R_{interf} + \frac{1}{j\omega C}$$

Analizzando questa espressione al variare della frequenza si osserva che se ω tende all'infinito, la componente immaginaria tende a zero facendo coincidere l'impedenza con il valore della resistenza. Se invece ω tende a zero (corrente continua) il comportamento capacitivo tende a prevalere facendo tendere all'infinito il valore dell'impedenza. È quindi evidente che questo modello non può funzionare in una cella a combustibile perché il suo principio di funzionamento si basa proprio su un continuo flusso di cariche tra anodo e catodo. Di conseguenza si può dedurre che un'interfaccia elettrochimica è schematizzabile con un parallelo tra una resistenza e una capacità (Figura 2.1).

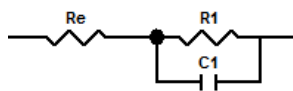


Figura 2.1 - Circuito di Randles

Nel grafico di Nyquist (Figura 2.2), questo circuito corrisponde a un semicerchio il cui centro giace sull'asse reale, traslato orizzontalmente di un valore pari alla resistenza dell'elettrolita. La resistenza all'interno del parallelo determina invece le dimensioni dell'arco perché corrisponde al diametro del cerchio. La capacità, invece, non ha alcuna influenza sulla forma dello spettro, ma determina la posizione dei punti sull'arco modificando la loro frequenza, in particolare il massimo del semicerchio è associato alla frequenza caratteristica del fenomeno.

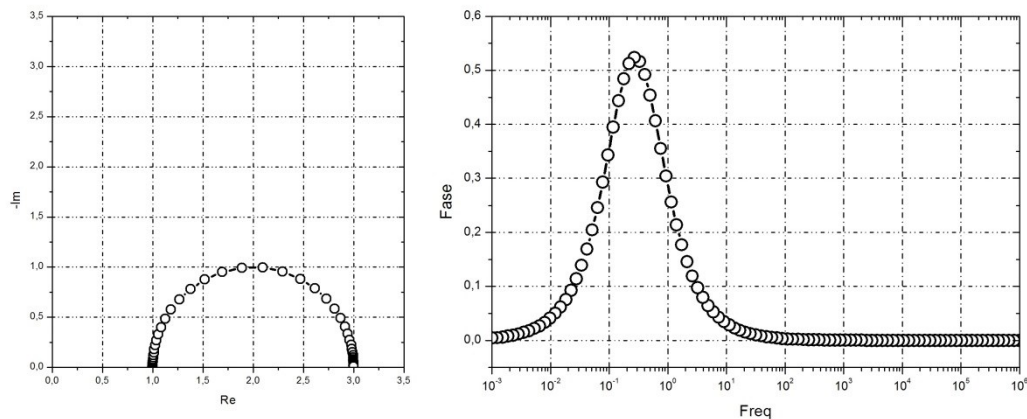


Figura 2.2 - Grafico di Nyquist e di Bode per il circuito di Randles

Nel grafico di Bode che raffigura la fase in funzione della frequenza si osserva in picco in funzione della frequenza caratteristica del fenomeno. Nel caso preso in esame sono stati utilizzati i seguenti valori:

- $R_e = 1 \Omega$
- $R_1 = 2 \Omega$
- $C_1 = 0.5 F$

Quindi il picco si ha all'incirca in corrispondenza del valore:

$$f_1 = \frac{R_1 C_1}{2\pi} = 0.16 \text{ Hz}$$

Una variante del circuito di Randles prevede la sostituzione della capacità con una CPE con il parametro n tendente all'unità per tenere in considerazione alcuni effetti come la rugosità e la porosità degli elettrodi. Nel diagramma di Nyquist, la diminuzione del parametro n porta allo spostamento verso le coordinate positive dell'asse immaginario del centro della circonferenza causando una depressione della porzione d'arco visibile. L'elemento circuitale così costituito prende il nome di elemento di Cole.

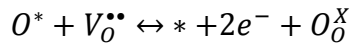
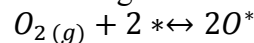
2.4 Modellazione della reazione catodica

Prima di poter costruire un modello è necessario comprendere meglio le possibili interpretazioni che si possono dare sul processo di reazione sul catodo di una cella a combustibile. A tal proposito in letteratura esistono due differenti punti di vista. Il primo si basa sull'ipotesi che tutte le reazioni che avvengono sul catodo abbiano una natura puramente chimica. Uno dei principali autori che si è occupato della realizzazione di modelli a sostegno di questo modo di vedere è Adler che nel 1996 ha ideato un modello caratterizzato dalle tre seguenti reazioni:

- Trasferimento di vacanze di ossigeno attraverso l'interfaccia catodo/elettrolita;
- Trasferimento di elettroni all'interfaccia catodo/collettore di carica;
- Adsorbimento chimico di ossigeno all'interfaccia catodo/gas.

Come si può notare non c'è alcun riferimento alla modalità di trasporto dello ione ossigeno sul catodo e in particolare non è effettuata alcuna distinzione tra trasporto superficiale e di bulk.

Un altro modello fondato sempre su processi puramente chimici è stato quello proposto da Svensson (Figura 2.3). Il primo step è costituito da un adsorbimento/desorbimento dell'ossigeno all'interfaccia catodo/gas ed elettrolita/gas seguito dall'accoppiamento di quest'ultimo con una vacanza di ossigeno a formare uno ione ossigeno.



Nella prima reazione l'ossigeno gassoso

($O_{2(g)}$) reagisce con due siti liberi ($2 *$) sulla superficie catodica andando a formare due atomi di ossigeno adsorbiti (O^*). La seconda reazione coinvolge invece l'ossigeno precedentemente adsorbito che si lega ad una vacanza ($V_O^{\bullet\bullet}$) avente una doppia carica positiva (vedi appendice A, notazione Kroger-Vink) liberando il sito che occupava ($*$), una coppia di elettroni ($2e^-$) e generando un'atomo di ossigeno reticolare (O_O^X).

Un aspetto chiave del modello di Svensson è costituito dal fatto che l'ossigeno può combinarsi sia con le vacanze presenti nel catodo sia in quelle presenti nell'elettrolita (come si nota dall'immagine). Così facendo si tengono in considerazione i due differenti meccanismi di trasporto della carica: superficiale e di bulk. Tuttavia il modello non permette di identificare quale sia il contributo relativo dei due meccanismi, non consentendo quindi di identificare quale sia quello limitante.

Il secondo modo di interpretare le reazioni catodiche consiste nell'ipotizzare un processo dominato da fasi elettrochimiche. I modelli ideati su questo principio si basano tutti sul concetto che la reazione di riduzione dell'ossigeno non può avvenire in un solo passaggio e quindi si procede suddividendo la reazione catodica globale in tante reazioni elementari che coinvolgono specie elettroattive come O^- e O_2^- .

Per verificare l'esistenza delle specie intermedie, Liu et al. hanno analizzato il processo di riduzione dell'ossigeno su un elettrodo d'argento trovando la seguente catena di reazioni:

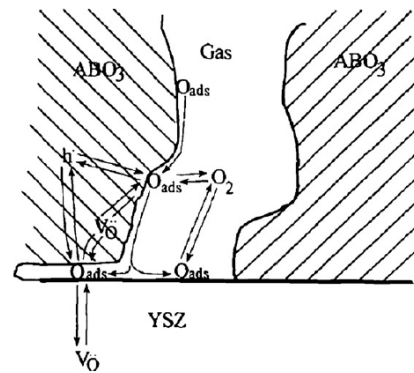
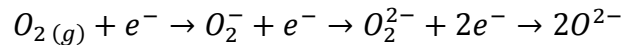


Figura 2.3 – Modello di Svensson



nella quale l'ossigeno assorbe progressivamente una serie di elettroni fino a diventare O^{2-} . I risultati di quest'analisi dimostrano l'esistenza di specie intermedie. Questa reazione tende ad avvenire nella TPB e quindi il risultato ottenuto non è estendibile ai catodi MIEC per i quali si sta ancora cercando un metodo per dimostrare l'esistenza delle specie intermedie.

L'identificazione dei processi che avvengono sulla superficie o all'interno del materiale catodico passa attraverso l'analisi dell'ordine di reazione (n) che delinea il legame tra le resistenze associate ai vari fenomeni e la pressione parziale dell'ossigeno:

$$R \sim p_{O_2}^{-n}$$

È possibile associare a ogni valore di n un fenomeno diverso in particolare [37]:

- $n = 1$, $O_{2(g)} \leftrightarrow O_2^*$
- $n = 1/2$, $O_2^* \leftrightarrow 2O^*$
- $n = 3/8$, $O_{TPB} + e^- \leftrightarrow O_{TPB}^-$
- $n = 1/4$, $O^* + 2e^- + v_{O}^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^X$
- $n = 1/8$, $O_{TPB}^- + e^- \leftrightarrow O_{TPB}^{2-}$
- $n = 1/10$, $O_{TPB}^{2-} + v_{O}^{\bullet\bullet} \leftrightarrow O_O^X$

In definitiva, da analisi di letteratura, emerge che il processo di riduzione dell'ossigeno che avviene sul catodo di una cella a combustibile è molto complesso. I punti chiave che devono essere considerati sono:

- Reazioni intermedie. In letteratura sono state proposte diverse sotto-reazioni per la stessa reazione globale di riduzione dell'ossigeno. Tuttavia non è stato ancora possibile determinare con esattezza quali sotto-reazioni avvengano e quali specie intermedie si formino, soprattutto per i catodi MIEC.
- Regione attiva. Generalmente la TPB, dove c'è un contatto catodo/elettrolita/gas, è considerata la principale regione attiva. Tuttavia, considerando che alcuni materiali catodici possiedono una conducibilità ionica elevata, la riduzione dell'ossigeno può avvenire anche all'interfaccia gas/catodo. Quindi esistono due differenti meccanismi per il trasporto della carica: bulk e trasporto superficiale.
- La reazione limitante. Dal momento che avvengono molte reazioni è importante analizzare i diversi fenomeni (chimici, elettrochimici e diffusivi) per individuare quello limitante per poter ottimizzare le performance del catodo e l'efficienza dell'intera cella. È necessario anche porre una particolare attenzione ai meccanismi di trasporto della carica (superficiale e/o di bulk) per cercare di comprendere se avvengono entrambi e, in tal caso, quale sia il processo predominante.

2.5 Modello ALS

Uno dei principali modelli realizzati per lo studio del meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno prende il nome di ALS (Adler-Lane-Steele). Il modello riguarda i conduttori misti MIEC caratterizzati da una struttura perovskitica e mostra che, se il trasporto ionico è molto veloce, lo spettro d'impedenza è dominato dai fenomeni di adsorbimento dissociativo dell'ossigeno e dalla diffusione ionica nel materiale catodico. Il modello ALS è esposto in Figura 2.4 ed è caratterizzato da tre fenomeni: scambio di elettroni superficiale tra i collettori di carica e il

materiale catodico, adsorbimento dissociativo dell'ossigeno tra la fase gassosa e l'elettrodo e il trasferimento di ioni ossigeno all'interfaccia elettrodo/elettrolita. La reazione catodica complessiva ($1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$) può essere vista come la conversione di una corrente elettrica (che non può passare attraverso l'elettrolita) a una corrente ionica, che avviene lungo lo spessore dell'elettrodo. In questo modo i processi di adsorbimento e di diffusione dell'ossigeno molecolare nella fase gassosa possono essere visti come i fattori che determinano il flusso di corrente sull'elettrodo.

Il modello ALS prevede di suddividere il processo catodico nella seguente somma di resistenze e impedenze:

$$Z = R_{electrolyte} + Z_{interfaces} + Z_{chem}$$

dove $R_{electrolyte}$ è la resistenza al trasporto di ioni nell'elettrolita, $Z_{interfaces}$ è associata al trasferimento di cariche alle interfacce collettore/elettrodo (elettroni) ed elettrodo/elettrolita (ioni), mentre Z_{chem} racchiude l'insieme dei processi che non coinvolgono specie cariche elettricamente, come lo scambio superficiale di ossigeno e la diffusione intraporosa ed esterna del gas.

Considerando il caso di un elettrodo sottile di dimensioni semi-infinite, il modello stima un valore per l'impedenza chimica pari a:

$$Z_{chem} = R_{chem} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{chem}}}$$

R_{chem} e t_{chem} corrispondono a una resistenza e un tempo caratteristici dei fenomeni di natura chimica e sono funzione della termodinamica e della cinetica

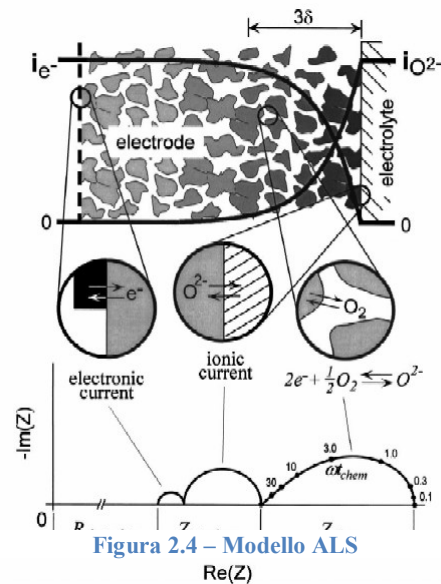


Figura 2.4 – Modello ALS

delle reazioni e delle proprietà conduttive (ioniche ed elettroniche) dei catodi MIEC:

$$R_{chem} = \left(\frac{RT}{2F^2} \right) \sqrt{\frac{\tau}{(1-\varepsilon)c_v D_v a r_0 (\alpha_f + \alpha_b)}}$$

$$t_{chem} = \frac{(1-\varepsilon)c_v}{A a r_0 (\alpha_f + \alpha_b)}$$

dove:

- c_v è la concentrazione di vacanze di ossigeno
- $A = -1/(2n) = -0.5 \partial \ln(p_{O_2}) / \partial \ln(c_v)$ è un fattore termodinamico
- D_v , coefficiente di diffusione delle vacanze
- ε , a e τ sono la porosità, l'area superficiale e la tortuosità della struttura porosa dell'elettrodo
- r_0 è la densità di scambio delle specie neutre (analoga alla densità di corrente per le specie elettroattive)
- α_f e α_b sono dei parametri cinetici che dipendono dalle reazioni che avvengono sulla superficie dell'elettrodo

Capitolo 3

Metodi e strumentazione

In questo capitolo verranno esposti i metodi e la strumentazione utilizzati per la preparazione dei materiali catodici e per i relativi test eseguiti.

3.1 Ball Milling

Il Ball Mill è stato utilizzato per realizzare delle fasi di macinazione dei reagenti prima di far avvenire la reazione allo stato solido. Questa fase è molto importante perché permette di ottenere delle polveri molto fini di reagenti, garantendo in questo modo una superficie di contatto tra le diverse fasi molto alta e inoltre consente di ottenere un ottimo livello di miscelazione. Questa fase può essere realizzata manualmente utilizzando un mortaio e un pestello d'agata, oppure utilizzando un ball mill. Si è scelto di effettuare una macinazione automatica attraverso il ball mill perché è più efficace e i risultati sono più facilmente riproducibili. Lo strumento utilizzato è costituito da un contenitore cilindrico cavo che viene messo in rotazione sul suo asse. Al suo interno vengono riposti i recipienti in PET contenenti i reagenti da miscelare e macinare insieme a un solvente e a delle sfere di ossido di Zirconio (ZrO_2), materiale ceramico inerte e caratterizzato da un'elevata durezza. Le sfere sono l'elemento principale del mulino, perché urtandosi generano delle forze specifiche molto alte in grado di frantumare i grani di polvere che si frappongono. Nella fase di macinazione in genere si utilizza anche un solvente. Anche questo elemento deve avere una reattività molto bassa e per questa ragione si è scelto di utilizzare acetone. Un altro pregio di questo solvente è la volatilità elevata in condizioni ambiente e questo consente di separare molto velocemente i reagenti dopo la macinazione semplicemente per evaporazione.

3.2 Forno

Per effettuare i vari trattamenti termici necessari è stato utilizzato un forno programmabile Tersid© Elite BRF 16/5 (Figura 3.1) in grado di raggiungere valori di temperatura molto elevati, fino a $1600^{\circ}C$. Il raggiungimento di livelli termici elevati è di fondamentale importanza per alcune procedure realizzate in questo lavoro di tesi, per esempio la calcinazione delle pastiglie di elettrolita.

Questa fornace è dotata di un PID controller in grado di effettuare delle regolazioni molto precise permettendo di evitare sbalzi termici che potrebbero danneggiare i materiali. Grazie alla sua programmabilità è stato possibile realizzare rampe controllate di temperatura con una variabilità molto ampia (da 0.1°C/min fino a 10°C/min).



Figura 3.1 - Forno Tersid© Elite BRF 16/5

3.3 XRD

La diffrazione dei raggi X è una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione chimica di sostanze allo stato solido ed è in grado di fornire due importanti informazioni: la struttura cristallina e i parametri di reticolo. Il principio di funzionamento può essere riassunto brevemente come segue: gli atomi del reticolo cristallino del campione che si vuole analizzare causano una rifrazione del fascio di raggi X con cui viene colpito e successivamente si misura l'angolo e l'intensità dei raggi rifratti.



Figura 3.2 – Bruker D8

Lo strumento utilizzato è un Bruker D8 (Figura 3.2) che sfrutta la radiazione $\text{CuK}\alpha$ emessa dal rame. L'emettitore di questo apparecchio è costituito da un anodo e da un catodo. Il primo è un filamento di Tungsteno attraverso il quale viene fatta scorrere della corrente in modo da scaldarlo. Con l'aumentare della temperatura il filamento comincia a emettere elettroni in tutte le direzioni. In prossimità dell'anodo viene posizionato un filamento di rame (il catodo) che viene colpito dagli elettroni ed emette a sua volta un fascio di raggi X. Questi ultimi vengono filtrati dalle componenti cromatiche indesiderate e vengono indirizzati verso il campione da analizzare cercando di ottenere un fascio unidirezionale. L'emettitore generalmente è contenuto all'interno di un tubo di vetro o ceramica sotto vuoto ($\sim 10^{-6}$ mmHg) e ha efficienze di conversione molto basse (circa 1%) e tutta la porzione di energia che non viene convertita in radiazione scalda l'apparecchiatura rendendo necessario un flusso costante di acqua per il raffreddamento.

I raggi X così generati colpiscono gli elettroni dei diversi atomi che costituiscono il reticolo cristallino generando un'emissione secondaria di raggi X aventi la stessa lunghezza d'onda del fascio incidente. Le emissioni secondarie interagiscono tra loro e nella maggior parte dei casi generano un'interferenza distruttiva annullandosi a vicenda. Ci sono solo alcune direzioni in cui invece interagiscono in maniera costruttiva e queste dipendono direttamente dalla disposizione degli atomi nel reticolo secondo la legge di Bragg:

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

dove d è la distanza tra le molecole, n è un numero naturale, θ e λ sono rispettivamente l'angolo d'incidenza dei raggi e la loro lunghezza d'onda (Figura 3.3).

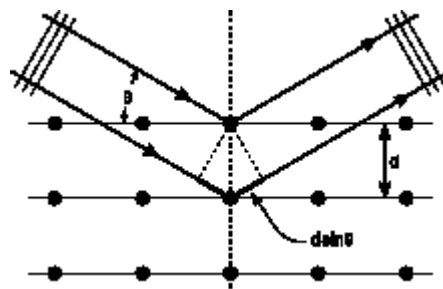


Figura 3.3 – Fenomeno della diffrazione dei raggi X

Di conseguenza, analizzando il pattern di diffrazione che si genera in funzione dell'angolo d'incidenza, è possibile risalire alla forma e alle dimensioni dei reticoli cristallini che compongono il materiale analizzato.

3.4 Termogravimetria

Il termogravimetro è uno strumento in grado di misurare le variazioni di peso di un campione in funzione della temperatura o del tempo causate da decomposizioni chimico-fisiche.

Gli elementi che costituiscono questo strumento sono molto delicati e precisi. Il fulcro di questo sistema è costituito da una bilancia di estrema precisione, in grado di registrare variazioni dell'ordine dei μg , contenuta all'interno di un forno in grado di raggiungere alte temperature con rampe controllate. Il termogravimetro è anche dotato di un sistema di gas di spurgo che assicura un adeguato controllo dell'atmosfera all'interno del forno (inerte o reattiva a seconda del caso) e di un elaboratore per il controllo dello strumento e per la raccolta dei dati.

Le curve termogravimetriche che si ottengono sono caratteristiche del materiale analizzato e permettono di avere un'indicazione sulle trasformazioni che questo subisce in seguito alla variazione di temperatura, ad esempio evaporazione, desorbimento/adsorbimento, ossidazione e decomposizione. Il termogravimetro utilizzato in questo lavoro di tesi è in grado anche di fornire anche la derivata della curva peso-temperatura che può essere particolarmente utile per identificare massimi, minimi e flessi che possono essere caratteristici di alcuni dei fenomeni sopra elencati.

3.5 Bilancia a galleggiamento

Questo strumento consente di determinare la densità e la porosità del campione che viene sottoposto a misura sfruttando il principio di Archimede.

La procedura di misura consiste nell'effettuare due misure del peso di un campione in altrettanti fluidi per poter sfruttare le diverse proprietà di questi ultimi per il calcolo delle grandezze di interesse. Il fluido di riferimento solitamente è l'aria, mentre la scelta di quello ausiliario si riduce ad acqua distillata o etanolo, perché entrambi hanno una tensione superficiale molto alta e sono quindi in grado di garantire un'ottima bagnabilità della superficie del campione.

Per aumentare l'affidabilità della misura si è scelto di sfruttare un bagno a ultrasuoni: il campione viene riposto in un becher di vetro contenente il fluido ausiliario che a sua volta viene posizionato nella vasca dello strumento riempita di acqua distillata. A questo punto vengono emesse delle onde sonore a frequenze molto alte (>20 kHz) che si propagano attraverso i liquidi all'interno del bagno mettendo così in vibrazione il campione e favorendo la fuoriuscita dell'aria rimasta intrappolata nelle microporosità.

Lo strumento (Figura 3.4) è costituito semplicemente da un becher di vetro che viene riempito con il fluido ausiliario e un supporto con due piatti: quello superiore consente di registrare il peso in aria mentre il secondo il peso dal campione bagnato.

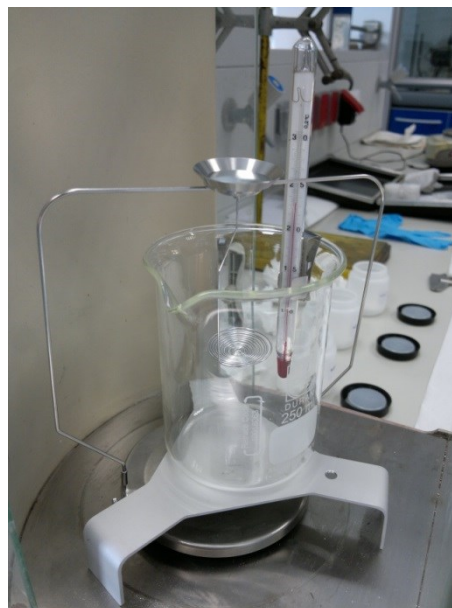


Figura 3.4 – Bilancia a galleggiamento

Con le misurazioni effettuate si possono calcolare le seguenti grandezze:

- Densità apparente. Questa grandezza prende in considerazione il volume totale occupato da un solido, compresi gli spazi vuoti all'interno (siano essi accessibili o inaccessibili)

$$\rho^A = \frac{m_{in\ aria}}{V}$$

Dove V indica il volume geometrico del solido considerato.

- Densità scheletale. A differenza della precedente include solo le porosità accessibili e si calcola sfruttando la misura nel fluido ausiliario e il principio di Archimede:

$$P_{nel\ fluido\ ausiliario} = P_{in\ aria} - P_{fluido\ spostato}$$

$$P_{nel\ fluido\ ausiliario} = P_{in\ aria} - gV^* \rho_{fluido\ ausiliario}$$

Dove V^* indica il volume del fluido spostato, che include solamente il volume occupato dal solido e quello delle porosità inaccessibili. A questo punto esplicitando V^* e semplificando g si può procedere al calcolo della densità scheletale:

$$\rho^S = \frac{m_{in\ aria}}{V^*} = \rho_{fluido\ ausiliario} \frac{m_{in\ aria}}{m_{in\ aria} - m_{nel\ fluido\ secondario}}$$

- Porosità. La porosità corrisponde il rapporto tra il volume dei vuoti esistenti in un materiale e il volume complessivo e si può suddividere in accessibile e inaccessibile in base al volume dei vuoti che si considera.

$$\varepsilon_{inaccessibile} = 1 - \frac{\rho^S}{\rho^T}$$

$$\varepsilon_{accessibile} = \frac{\rho^S - \rho^A}{\rho^T}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{inaccessibile} + \varepsilon_{accessibile}$$

Dove ρ^T è la densità teorica e corrisponde alla densità che si avrebbe se il materiale fosse costituito da un unico cristallo.

3.6 Porosimetria a mercurio

Il mercurio è un metallo liquido avente una bagnabilità molto bassa, infatti, se una goccia viene depositata su una superficie, l'angolo di contatto è maggiore di 90° (Figura 3.5). Inoltre, se la superficie contiene dei pori, il mercurio non è in grado di penetrare al loro interno a meno che non venga fornita una pressione esterna sufficientemente elevata. Questo è il principio sui cui si basa lo strumento: si misura la quantità di mercurio che entra nel campione in funzione della pressione esterna applicata.

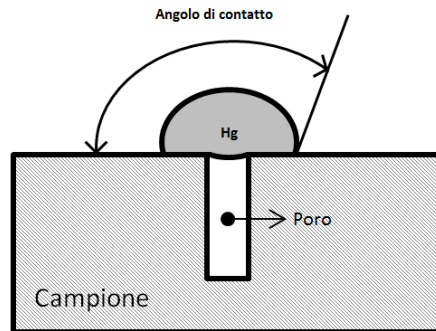


Figura 3.5 – Angolo di contatto del mercurio

Un modello matematico molto semplice che può essere utilizzato per questo genere di misure consiste nell'assumere una forma del poro cilindrica. Il mercurio, per entrare all'interno della cavità, deve vincere la resistenza esercitata dalla sua tensione superficiale e dalla pressione del fluido all'interno del poro. Se vige una condizione di equilibrio, questo si traduce in:

$$A \cdot P_{Hg} = A \cdot P_i - p\tau \cos(\theta)$$

dove A e p sono la sezione e il perimetro del poro, P_e e P_i sono rispettivamente la pressione del mercurio e la pressione all'interno della cavità, τ è la tensione superficiale e θ è l'angolo di contatto.

Assumendo ora una sezione della cavità circolare di diametro D , si ha:

$$\left(\pi \frac{D^2}{4}\right) \cdot P_{Hg} = \left(\pi \frac{D^2}{4}\right) \cdot P_i - (\pi D)\tau \cos(\theta)$$

Semplificando si ottiene:

$$\left(\frac{D}{4}\right) \cdot P_{Hg} = \left(\frac{D}{4}\right) \cdot P_i - \tau \cos(\theta)$$

Esplicitando ora il diametro, si ricava:

$$D = -\frac{4\tau \cos(\theta)}{P_{Hg} - P_i}$$

L'ultima espressione ottenuta consente di calcolare il diametro dei pori in funzione della pressione applicata sul mercurio.

Nell'esecuzione delle analisi di porosimetria in genere P_i è nulla perché il campione viene evacuato a pressioni molto basse prima di introdurre il mercurio all'interno dello strumento.

Il porosimetro è costituito principalmente da una camera, nella quale viene riposto il campione, e da un penetrometro, costituito da un tubo capillare che registra molto accuratamente le variazioni di volume di mercurio in seguito all'ingresso di quest'ultimo all'interno dei pori. Il penetrometro, per il suo funzionamento, sfrutta un principio capacitivo: l'interno del capillare è rivestito

da un film metallico che costituisce un'armatura del condensatore, mentre l'altra armatura è costituita dal mercurio stesso che ha anche funzione di dielettrico. La variazione dell'altezza della colonna del metallo liquido genera un cambiamento della capacità del condensatore, che se misurata con un apposito circuito può essere collegata direttamente alla variazione di volume.

Le grandezze direttamente misurabili con questo strumento in funzione della pressione d'intrusione sono il raggio dei pori e il volume di mercurio penetrato. È possibile inoltre calcolare l'area intra-porosa che viene progressivamente occupata dal mercurio. Ipotizzando infatti di avere dei pori cilindrici è possibile calcolare il volume di mercurio intruso come:

$$V = \pi \frac{D^2}{4} h$$

dove h corrisponde alla lunghezza del tratto occupato dal liquido.

Essendo noto il volume dalla misura del penetrometro, è possibile esplicitare h ed utilizzarlo per il calcolo della superficie bagnata:

$$S = \pi D h = \pi D \left(\frac{4V}{\pi D^2} \right) = 4 \frac{V}{D}$$

A questo punto l'area totale dei pori si calcola come la sommatoria delle superfici calcolate per ogni incremento di pressione:

$$S_{TOT} = \sum_{i=1}^n S_i = \sum_{i=1}^n 4 \frac{V_i}{D_{m,i}}$$

dove $D_{m,i}$ è la media aritmetica dei diametri delle misurazioni i e $i-1$.

È inoltre possibile effettuare misure sul volume del campione per poi avere la possibilità di stimarne la densità e la porosità. Ci sono due grandezze che si possono calcolare con questo strumento relativamente al volume:

- Volume di bulk. Corrisponde alla somma dei volumi occupati dal solido e dalle porosità accessibili e inaccessibili. Questa grandezza è calcolabile effettuando due misurazioni con il penetrometro con e senza il campione e calcolando la differenza tra le due. Il mercurio, infatti, se non viene applicata alcuna pressione esterna, non penetra all'interno del materiale.
- Volume scheletale. Corrisponde alla somma dei volumi occupati dal solido e dalle porosità inaccessibili. Questa grandezza è calcolabile come la differenza tra il volume alla massima intrusione di mercurio e il volume misurato senza campione.

Con queste grandezze è possibile calcolare la densità di bulk, la densità scheletale e infine la porosità del campione analizzato.

3.7 Prove di conducibilità

La conducibilità (σ) è la capacità di un materiale di trasportare una carica elettrica. Si calcola come l'inverso della resistività (ρ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Quest'ultima grandezza è calcolabile con una procedura abbastanza semplice. Applicando infatti una differenza di potenziale ad un corpo di forma qualsiasi e misurando la corrente generata (o viceversa) è possibile calcolare la resistenza come il rapporto tra queste due grandezze:

$$R = \frac{V}{I}$$

La resistenza così calcolata è una grandezza estensiva, che dipende cioè dalla conformazione del campione. Per ricondurla alla forma intensiva (la resistività) è necessario introdurre un fattore (G) che dipende dalla geometria:

$$\rho = G \frac{V}{I}$$

Dal momento che le prove di conducibilità sono state effettuate su delle barre di materiale catodico, i fattori correttivi della geometria sono stati calcolati come:

$$G = \frac{A}{d}$$

dove A rappresenta la sezione e d la distanza tra gli elettrodi adibiti alla misura del potenziale. Così facendo è possibile calcolare la conducibilità di ogni materiale denso. Tuttavia i campioni che sono stati realizzati tramite la pressatura e la sinterizzazione delle polveri non soddisfano questo requisito perché contengono delle cavità, la cui entità è stata stimata con la bilancia a galleggiamento e la porosimetria a mercurio. Di conseguenza l'area, usata per il calcolo del fattore correttivo della geometria, è una sovrastima della reale superficie attraverso cui passa la corrente ed è quindi necessario introdurre una correzione per la conducibilità che tenga conto della porosità, ovvero:

$$\sigma_{effettiva} = \frac{\sigma_{misurata}}{1 - \varepsilon}$$

3.7.1 Tecniche di misura

Misura a due elettrodi

La modalità più semplice per la misurazione della conducibilità di un materiale consiste nell'applicare due contatti attraverso i quali instaurare un flusso di corrente e misurare la caduta di tensione che si verifica sul campione (Figura 3.6). Questa tecnica è molto semplice, ma non sempre è affidabile. Ci sono

infatti alcune resistenze che con questo metodo vengono attribuite al materiale quando in realtà non lo sono, come per esempio la resistenza dei conduttori usati per le prove o le resistenze di contatto tra questi ultimi e i campioni. Per poter escludere questi contributi è necessario passare ad una modalità di misura a quattro elettrodi.

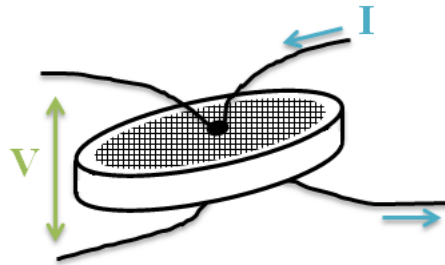


Figura 3.6 – Tecnica a 2 elettrodi

Misura a quattro elettrodi

Questa tecnica consiste nell'applicare quattro elettrodi (Figura 3.7), due dei quali responsabili di far fluire una corrente attraverso il campione mentre gli altri misurano la tensione. Tale metodo è molto più affidabile rispetto al precedente perché misura la conducibilità solo nel tratto compreso tra gli elettrodi che registrano la differenza di potenziale. Dato che il voltmetro è uno strumento che ha idealmente una resistenza infinita, questi elettrodi non alterano il flusso di corrente che rimane quindi costante lungo tutto il campione, ciò consente per l'appunto di escludere la caduta di potenziale causata dalle resistenze di contatto e di avere quindi una misura più precisa.

La tecnica a quattro elettrodi presenta molti vantaggi, tuttavia per l'ottenimento di misure affidabili è necessario prestare attenzione ad alcune accortezze: occorre che i contatti siano applicati su superfici ridotte ed è meglio che siano ben distanziati tra loro per evitare eventuali interferenze e inoltre la geometria del campione analizzato deve essere nota altrimenti non è possibile calcolare la conducibilità.

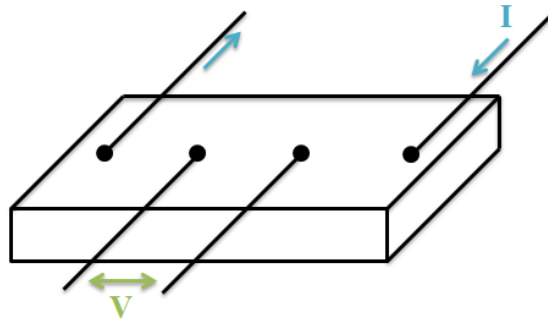


Figura 3.7 - Tecnica a 4 elettrodi

3.9 Impianto prove conducibilità ed EIS

Le analisi di Spettroscopia d'impedenza e di conducibilità sono due prove diverse: la prima è dinamica, infatti si fornisce un flusso di corrente variabile sinusoidalmente e si misura l'impedenza, mentre la seconda è statica. Nonostante le differenze tra queste prove l'impianto utilizzato (Figura 3.8) è il medesimo ed è costituito dalle seguenti sezioni, che verranno descritte separatamente nei paragrafi a seguire:

- Sezione di alimentazione gas;
- Potenziostato/galvanostato Amel con FRA interface;
- Forno;
- Probostat A6.



Figura 3.8 – Impianto prove di conducibilità e spettroscopia elettrochimica d'impedenza

3.9.1 Sezione di alimentazione gas

Le linee di alimentazione sono costituite da tubi di acciaio inox da $\frac{1}{4}$ di pollice che partono dalle bombole, poste all'esterno dell'edificio per questioni di sicurezza, e arrivano fino all'impianto, dove sono state effettuate le prove. La pressione all'interno delle bombole è di circa 200 bar e sono quindi necessari dei riduttori per raggiungere i circa 5 bar che sono presenti in tutta la linea di distribuzione. Nelle immediate vicinanze dell'impianto utilizzato sono posizionati i Mass Flow Controllers (MFC) della Brooks modello 5850S (Figura 3.9) che sono stati collegati ad una centralina per consentirne il controllo da remoto.

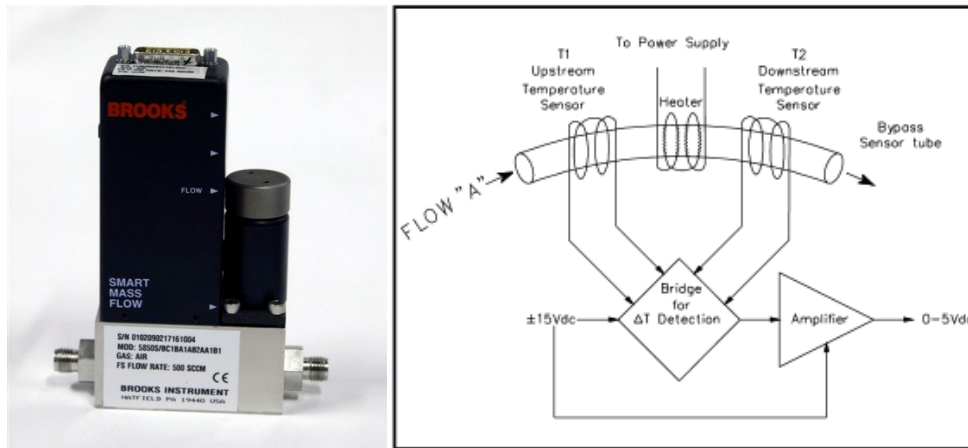


Figura 3.9 – Mass Flow Controller (sinistra) e schema di funzionamento (destra)

Questi dispositivi, per il loro funzionamento, fruttano una termoresistenza (Heater) avvolta attorno alla parte centrale del sensor tube e in grado di fornire una determinata quantità di calore. In assenza di flusso, i sensori di temperatura posizionati ai lati della termoresistenza si scaldano in egual misura e di conseguenza si avrà: $T_1 = T_2$. Nel momento in cui un gas fluisce all'interno del mass flow controller nella direzione indicata nello schema in Figura 3.9 (destra), il primo sensore viene raffreddato mentre il secondo viene riscaldato, perché il gas ha precedentemente attraversato la termoresistenza. La differenza di temperatura registrata dai due sensori è direttamente proporzionale alla portata massica che fluisce nel Brooks, infatti:

$$\Delta T = APc_p \dot{m}$$

Dove:

- ΔT è la differenza di temperatura (K)
- A è una costante di proporzionalità ($s^2 K^2 / kJ^2$)
- P è la potenza termica fornita dalla termoresistenza (kJ/s)
- c_p è il calore specifico del gas (kJ/kgK)
- \dot{m} è la portata massica (kg/s)

La differenza di temperatura è registrata dai sensori e amplificata per ottenere un segnale compreso tra 0V e 5V. In funzione del valore di tensione ottenuto, lo strumento agisce sull'apertura di una valvola per regolare il flusso.

I Brooks sono calibrati dall'azienda produttrice per operare con un determinato tipo di gas e se si presenta la necessità di cambiarlo si può utilizzare un fattore correttivo che tiene in considerazione la differenza tra i calori specifici dei due gas:

$$\text{Flusso reale con il nuovo gas} = \text{Flusso letto} \cdot \frac{f_{\text{nuovo gas}}}{f_{\text{gas calibrato}}}$$

I fattori correttivi sono forniti dall'azienda produttrice e di seguito se ne riporta un estratto (Tabella 3.1).

Gas name	Formula	Gas factor
Air	Mixture	0.998
Oxygen	O2	0.988
Nitrogen	N2	1
Helium	He	1.386

Tabella 3.1 – Fattori correttivi Brooks

I gas utilizzati per la realizzazione delle prove sono aria, azoto, ossigeno ed elio. Nella sezione d'impianto a valle dei Mass Flow Controllers tutte le linee convergono in due tubi che costituiscono i due flussi di alimentazione al ProboStat.

Taratura Brooks

Per utilizzare questi dispositivi è stato necessario tararli in funzione dei tipi di gas utilizzati per le prove. Questa operazione è stata realizzata osservando l'avanzamento nel tempo di una bolla all'interno di un misuratore di portata volumetrico. La procedura utilizzata è la seguente:

1. S'imposta un'apertura della valvola;
2. Si crea una bolla con lo Snoop (liquido usato anche per rilevare fughe di gas) all'interno di un contabolle calibrato;
3. Si misura il tempo (Δt) che questa impiega per aumentare il suo volume di una determinata quantità ΔV ;
4. Si calcola il flusso corrispondente all'apertura impostata come:

$$\dot{N} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{T_{rif}}{T_{ambiente}}$$

dove T_{rif} è la temperatura convenzionale delle condizioni normali, ovvero 0°C (273 K).

Ripetendo questi passaggi per diversi valori di apertura si riesce a costruire una retta di taratura che consente poi di calcolare l'apertura corrispondente al flusso desiderato.

3.9.2 Potenziostato/galvanostato Amel 7050 e FRA Interface

Un potenziostato/galvanostato è uno strumento di grande utilità in campo elettrochimico. Nella prima modalità di funzionamento lo strumento applica un potenziale (fisso o variabile nel tempo) e misura la corrente che fluisce per il campione analizzato. Con il funzionamento da galvanostato invece viene fornita una corrente (anch'essa fissa o variabile nel tempo) e si misura la risposta in tensione. Lo strumento utilizzato è un Amel 7050 (Figura 3.10).



Figura 3.10 – Potenziostato Amel 7050

L'analisi della risposta in frequenza è invece effettuata tramite l'utilizzo di un'interfaccia FRA (Figura 3.11). Questo dispositivo è in grado di generare un segnale sinusoidale che viene inviato al circuito che si vuole analizzare e di processare la risposta ottenuta che viene poi inviata ad un calcolatore.



Figura 3.11 – FRA Interface

Cenni sul funzionamento del potenziostato e del galvanostato

Il potenziostato e il galvanostato sono due dispositivi elettronici che possono essere descritti come una combinazione di amplificatori operazionali e resistori. Per prima cosa occorre quindi introdurre il funzionamento di un amplificatore operazionale. Quest'ultimo è costituito da una serie di elementi in grado di fornire una tensione proporzionale a una differenza di potenziale. In Figura 3.12 viene fornita una rappresentazione schematica con la rispettiva curva di funzionamento.

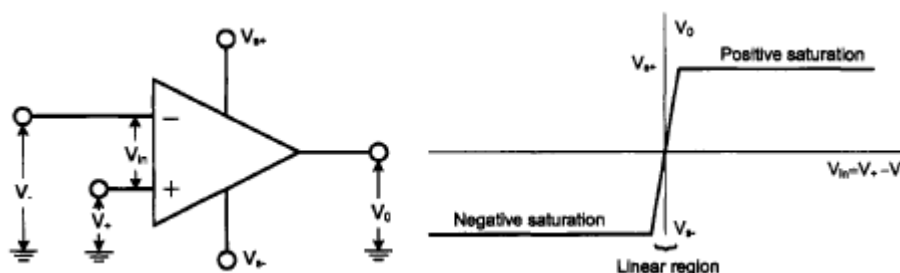


Figura 3.12 – Schema di un amplificatore operazionale (sinistra) e corrispondente curva di funzionamento.

Questo componente è costituito da 5 connessioni: V_{s+} e V_{s-} alimentano il dispositivo, i due collegamenti a sinistra (+ e -) sono rispettivamente l'ingresso non invertente e invertente, mentre il collegamento a destra costituisce l'output. L'amplificatore registra la differenza di potenziale tra i due ingressi (+ e -) e proporzionalmente fornisce una tensione V_0 secondo la legge:

$$V_0 = A_{op} \cdot (V_+ - V_-)$$

Dove A_{op} è un fattore caratteristico del dispositivo e generalmente assume valori molto elevati ($10^4 - 10^6$).

L'obiettivo di un potenziostato è di mantenere una differenza di potenziale costante tra due elettrodi chiamati elettrodo di lavoro (WE) e elettrodo di riferimento (REF). Uno schema semplificato è riportato in Figura 3.13 e come si può notare è costituito solamente da un amplificatore operazionale e il campione sottoposto alla misura (indicato nella figura con un cerchio).

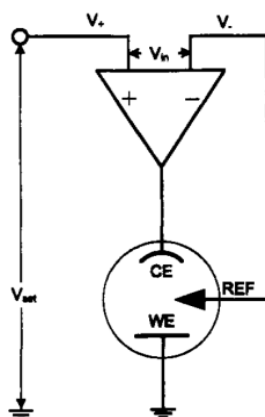


Figura 3.13 – Schema di un potenziostato

L'ingresso non invertente è mantenuto a un certo valore di potenziale (V_{set}) mentre l'ingresso invertente costituisce l'elettrodo di riferimento. L'elettrodo di lavoro, invece è collegato a terra.

Dal momento che un amplificatore operazionale ideale è caratterizzato da un fattore A_{op} infinito si ha:

$$(V_+ - V_-) = \frac{V_0}{A_{op}} \rightarrow 0$$

Quindi l'amplificatore modifica la tensione fornita al counter electrode (CE) in modo tale da mantenere costante la differenza di potenziale tra WE e REF, la cui tensione coincide con V_{set} .

Un galvanostato, invece, è in grado di mantenere un valore di corrente pressoché costante indipendentemente da eventuali modifiche che subisce il carico (per esempio a seguito di un suo riscaldamento). Lo schema semplificato di questo dispositivo è riportato in Figura 3.14 ed è costituito semplicemente da un amplificatore operazionale, il campione da analizzare e una resistenza.

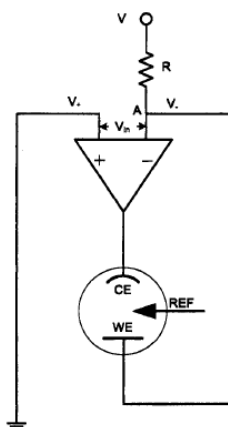


Figura 3.14 – Schema semplificato di un galvanostato

In questo caso l'ingresso non invertente è collegato a terra mentre l'ingresso invertente è collegato all'elettrodo di lavoro (WE) e a una resistenza. L'altro capo della resistenza viene mantenuto ad un valore di potenziale V e in questo modo la tensione dell'ingresso invertente è data dalla differenza di quest'ultima e la caduta di potenziale sulla resistenza. Così facendo l'amplificatore fornisce una tensione al CE a cui corrisponde una corrente data semplicemente dalla relazione:

$$I = \frac{V}{R}$$

Questo perché in condizioni ideali:

$$V_+ = V_- = V_{grd}$$

Per modificare il valore della corrente alimentata è sufficiente modificare la tensione V o la resistenza R .

3.9.3 Forno

La gestione della temperatura durante le prove è stata affidata a un forno elettrico tubolare Lenton LFT 12/50/300 (Figura 3.15) dotato di termocoppia e PID controller. La potenza massima assorbita è di 1500 W ed è in grado di raggiungere temperature di 1200°C. Il forno è costituito da una resistenza elettrica avvolta intorno ad un tubo di allumina dal diametro interno di circa 5 cm. L'elemento riscaldante è contenuto all'interno di un cilindro di acciaio inox che contiene anche dell'isolante per ridurre le dispersioni termiche verso l'ambiente circostante. Il forno è riposto su un supporto verticale che, tramite delle carrucole, ne consente l'alzamento e l'abbassamento.



Figura 3.15 – Forno Lenton LFT 12/50/300

3.9.4 Probostat A6

Quest'attrezzatura è di grandissima utilità per la misura delle proprietà chimiche ed elettriche dei materiali.

Il probostat A6 può essere suddiviso in due parti:

- La base;
- Il supporto e la camera di allumina.

La base esagonale (Figura 3.16) contiene tutti gli input del sistema. Nella parte sinistra (vedi foto) sono presenti sei connettori BNC che consentono il

collegamento con il potenziostato/galvanostato Amel 7050 e che corrispondono a:

- Inner Low Current (ILC);
- Inner Low Voltage (ILV);
- Low Current (LC);
- Low Voltage (LV);
- High Current (HC);
- High Voltage (HV).

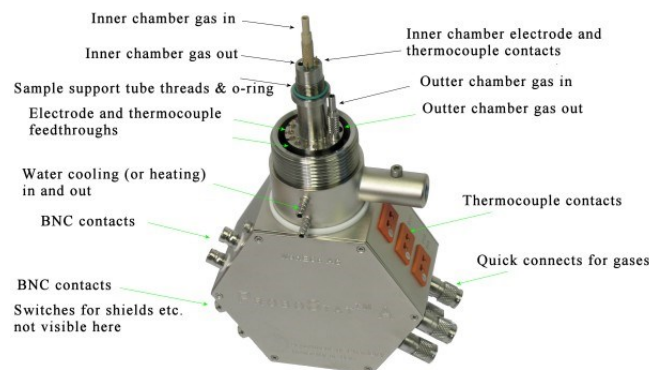


Figura 3.16 – Schema della base del probostat A6

Nella parte in basso a destra sono invece presenti quattro connettori rapidi per l'alimentazione dei gas, mentre nella parte alta sono posizionati tre contatti per il collegamento delle termocoppie.

La parte superiore della base (Figura 3.17) ha la funzione di supportare la camera di allumina del Probostat A6 e ospita i collegamenti con i connettori posizionati nella parte inferiore disposti su due circonferenze concentriche, in particolare si hanno:

- 2 connettori di Input/Output (I/O) dei gas posizionati sia sulla circonferenza esterna che su quella interna in modo da consentire l'alimentazione di flussi diversi sui due lati della cella testata;
- 12 pin sul lato esterno, di cui 4 sono dedicati ai collegamenti di due termocoppie (pin 9, 10, 11, 12), mentre gli altri 8 sono collegati elettricamente ai 4 connettori BNC esterni (LC, LV, HC, HV);
- 4 pin sul lato interno che garantiscono i collegamenti elettrici con una termocoppia (pin 1 e 2) con i 2 connettori BNC interni (ILC e ILV).

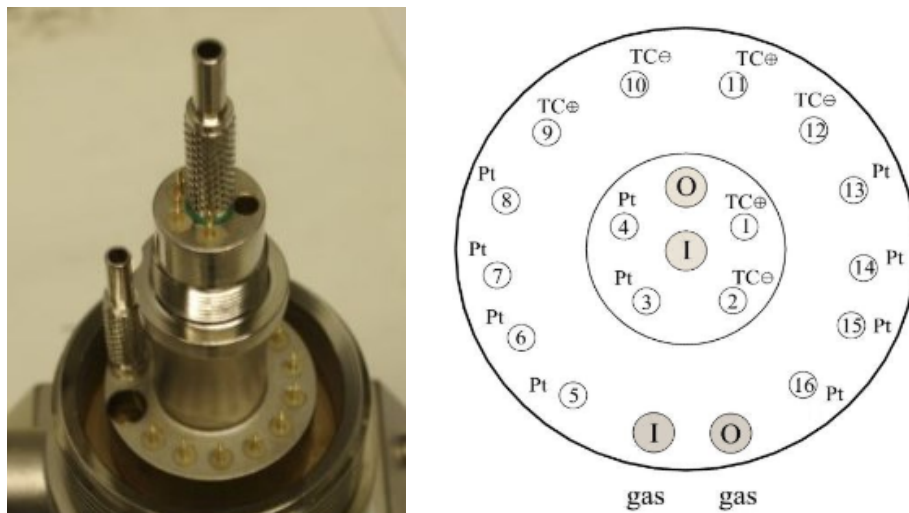


Figura 3.17 – Foto (sinistra) e schema (destra) dei contatti posizione nella parte superiore della base del Probostat A6

Tutti i pin della parte superiore della base del Probostat sono racchiusi in un tubo di allumina del diametro esterno di circa 4 cm che si può avvitare allo strumento. Inoltre, la sezione esterna è mantenuta separata da quella interna da un altro tubo di allumina di diametro più piccolo che può essere avvitato al supporto interno della parte superiore della base. Quest'ultimo consente di evitare la miscelazione tra i due flussi alimentati e funge anche da supporto per il campione che si vuole testare.

Di seguito si riportano alcune fotografie che mostrano la configurazione utilizzata per le prove d'impedenza.

Nella prima immagine (Figura 3.18, sinistra) è possibile osservare il tubo interno di allumina avvitato sulla base del Probostat in cima al quale è stato riposto il campione da testare (Figura 3.18, destra). Dall'immagine di destra è possibile anche notare la presenza in prossimità del campione di un tubo per l'alimentazione dei flussi in ingresso e di una termocoppia. Quest'ultima è stata utilizzata per registrare molto accuratamente la temperatura a cui sono state effettuate prove di conducibilità e di spettroscopia.

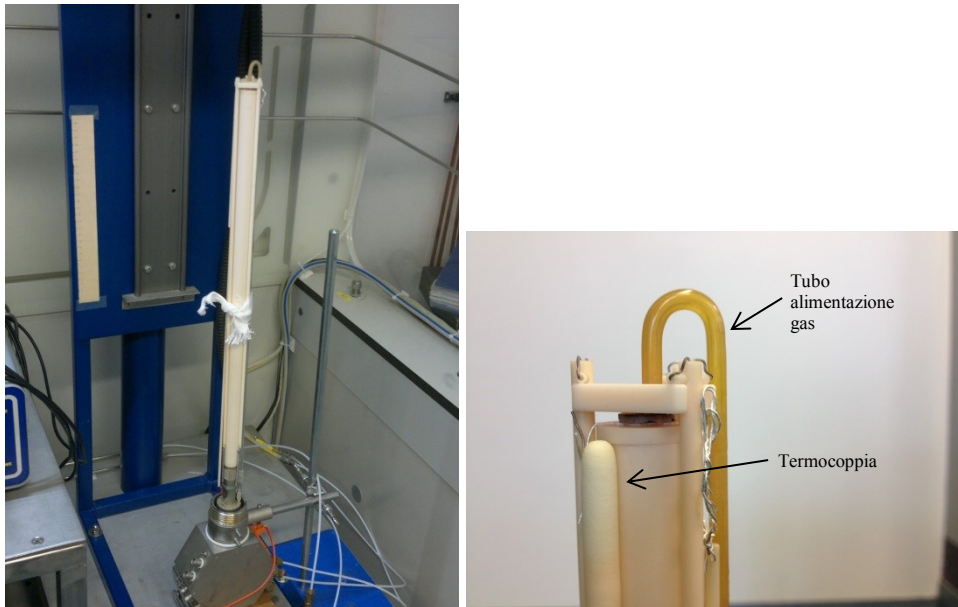


Figura 3.18 – Configurazione impiantistica delle prove EIS

3.10 Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Il microscopio a scansione elettronica è un tipo di microscopio in grado di riprodurre delle immagini di un campione con ingrandimenti molto elevati, fino a $\sim 50000X$. Lo strumento utilizzato è costituito da un emettitore che sfrutta un filamento di Tungsteno per diffondere un fascio di elettroni con un'energia compresa tra 0.2 keV e 40 keV. Questi, chiamati elettroni primari, sono indirizzati verso il campione da analizzare e, quando arrivano in prossimità della superficie, cominciano a interagire con i suoi atomi. Gli urti che si generano provocano una serie di fenomeni diversi: si possono verificare degli urti elastici che riflettono gli elettroni primari (elastic scattering) oppure si possono originare urti anelastici con gli elettroni del campione (inelastic scattering). Questi acquisiscono energia dall'urto e quando ritornano al loro stato fondamentale possono emettere una radiazione elettromagnetica oppure un elettrone, chiamato elettrone secondario. Le emissioni di ciascun fenomeno possono essere registrate da specifici rilevatori che le convertono in segnali elettrici i quali sono opportunamente amplificati, processati e inviati a un monitor per la visualizzazione dell'immagine.

Per l'ottenimento d'immagini nitide è necessario ridurre al minimo le interazioni con particelle estranee al campione e a tale scopo si applica un grado di vuoto abbastanza elevato all'interno dello strumento.

Un altro aspetto da considerare è che è meglio, ma non indispensabile, che il campione da analizzare sia conduttivo e collegato elettricamente a terra in modo

da evitare l'accumulo di cariche elettriche sulla sua superficie. Per l'analisi di campioni non conduttivi si può ricoprire la superficie con un metallo molto conduttivo come l'oro.

Capitolo 4

Preparazione e caratterizzazione dei materiali catodici

La prima parte dell'attività sperimentale realizzata in questo lavoro di tesi è incentrata sulla preparazione in laboratorio dei tre composti catodici a struttura perovskitica con una sottostechiometria crescente di bario. Nei paragrafi che seguono sono elencate le procedure sperimentali utilizzate e le prove effettuate per la verifica dell'avvenuta reazione. Infine saranno esposti i test eseguiti per conoscere l'effetto che la progressiva sottostechiometria di bario ha sulle proprietà dei materiali realizzati.

4.1 Preparazione dei reagenti

I materiali catodici studiati in questa tesi sono costituiti da quattro elementi chimici: neodimio, bario, cobalto e ossigeno. Per la loro realizzazione si è partiti dai composti in forma di ossido e di nitrato che contengono questi atomi, ovvero rispettivamente: ossido di neodimio (Nd_2O_3), nitrato di bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) e ossido di cobalto (Co_3O_4). Il primo e il terzo tuttavia non sono direttamente disponibili, ma sono stati ricavati da trattamenti termici realizzati su acetato di cobalto tetraidrato ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e neodimio esaidrato ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Questi trattamenti si sono resi necessari sia per ottenere i precursori sopraelencati che per promuovere il desorbimento di umidità adsorbita, data la forte natura igroscopica di alcuni composti. Quest'ultimo aspetto in particolare è di fondamentale importanza per la realizzazione di composti con una stechiometria ben definita: infatti l'umidità adsorbita aumenta il peso dei precursori non consentendo di ottenere misure precise di peso.

In virtù di quanto detto, sono stati realizzati i seguenti trattamenti termici per i composti contenenti neodimio e cobalto:

- Riscaldamento con una rampa controllata a $2^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Mantenimento a 400°C per 4 ore;
- Riscaldamento con una rampa controllata a $2^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Mantenimento a 780°C per 10 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 200°C .

Per il nitrato di bario è stato effettuato il seguente trattamento:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 2°C/min;
- Mantenimento a 280°C per 12 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 2°C/min fino a 200°C.

Per il nitrato di bario si è scelto di non superare i 280°C perché a temperature più elevate (circa 350°C) si decompone formando ossido di bario. Anche quest'ultimo può essere utilizzato per la reazione allo stato solido, tuttavia, data la sua natura fortemente igroscopica, potrebbe costituire un problema durante la fase di pesatura.

Al termine di ogni trattamento i vari precursori sono stati riposti all'interno di un essiccatore per l'ultima fase di raffreddamento fino alla temperatura ambiente, in questo modo si riduce al minimo l'adsorbimento di umidità. A questo punto, dopo aver effettuato i calcoli sulla stechiometria dei composti, è stata realizzata la fase di pesatura dei precursori i cui risultati sono riportati in Tabella 4.1.

	Nd ₂ O ₃			Ba(NO ₃) ₂			Co ₃ O ₄		
	Quantità teorica [g]	Quantità pesata [g]	Errore	Quantità teorica [g]	Quantità pesata [g]	Errore	Quantità teorica [g]	Quantità pesata [g]	Errore
NBC0	2,106	2,114	0,38%	3,271	3,272	0,04%	2,009	2,008	-0,05%
NBC5	2,127	2,121	-0,31%	3,139	3,136	-0,12%	2,029	2,032	0,10%
NBC10	2,149	2,144	-0,27%	3,005	3,033	0,93%	2,051	2,049	-0,08%
Totale	6,382	6,378		9,415	9,440		6,089	6,089	

Tabella 4.1 – Quantità stechiometriche dei precursori

Dopo la pesatura, i precursori sono stati riposti all'interno di contenitori in PET insieme a 16 sfere di Zirconia (all'incirca cinque volte il peso dei reagenti) e all'acetone ed è stata realizzata una macinazione della durata di 24 ore. Al termine di questa fase i precursori sono pronti per cominciare i trattamenti termici per la reazione allo stato solido.

4.2 Reazione allo stato solido

Questa tecnica è stata utilizzata per far avvenire la reazione tra le polveri dei reagenti per la formazione dei materiali catodici. Dal momento che sono coinvolte solo specie solide e che non è stato utilizzato né un solvente né un catalizzatore, le cinetiche di questo processo sono molto lente. Per aumentare la velocità di reazione sono stati effettuati dei trattamenti termici, infatti

all'aumentare della temperatura la reazione avviene sempre più velocemente. Tuttavia, condizioni troppo spinte porterebbero a un'alterazione chimica dei reagenti dovuta a reazioni indesiderate. Il primo trattamento è stato effettuato a una temperatura di 800°C con le seguenti caratteristiche:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 2°C/min;
- Mantenimento a 800°C per 12 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 2°C/min fino alla temperatura ambiente.

Si è scelto di non superare gli 800°C perché l'ossido di cobalto utilizzato (Co_3O_4), se supera i 900°C, si decompone a CoO fermando la reazione allo stato solido. Cento gradi di differenza costituiscono un opportuno margine di sicurezza.

Al termine del primo trattamento l'ossido di cobalto reagisce completamente e di conseguenza i trattamenti successivi possono essere effettuati a temperature più elevate. Si è scelto di arrivare fino a 1100°C:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 10°C/min;
- Mantenimento a 1100°C per 12 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 1°C/min fino alla temperatura ambiente.

Tra i vari trattamenti sono state realizzate delle fasi di macinazione tramite ball mill con lo scopo di macinare eventuali agglomerati formati a causa delle alte temperature e di aumentare il grado di miscelamento tra i vari reagenti. Come si può notare i trattamenti a temperature più alte hanno delle rampe diverse. In particolare si è scelto di velocizzare la fase di riscaldamento, perché questa ha pochissima influenza sulla reazione, e di rallentare quella di raffreddamento, che invece condiziona maggiormente il processo. Più quest'ultima è lenta: più tempo il materiale ha a disposizione per raggiungere la composizione di equilibrio, più elevato sarà il contenuto di ossigeno alla temperatura ambiente.

4.3 Analisi XRD sui materiali catodici

Al termine di ogni trattamento è stata realizzata una prova ai raggi X per verificare l'avanzamento della reazione. Si è notato che dopo il ciclo a 800°C erano visibili nello spettro molte fasi diverse, che poi scomparivano completamente dopo il primo trattamento a 1100°C (Figura 4.1). Di conseguenza, avendo raggiunto una conversione totale dopo solo due trattamenti, non è stato necessario procedere oltre.

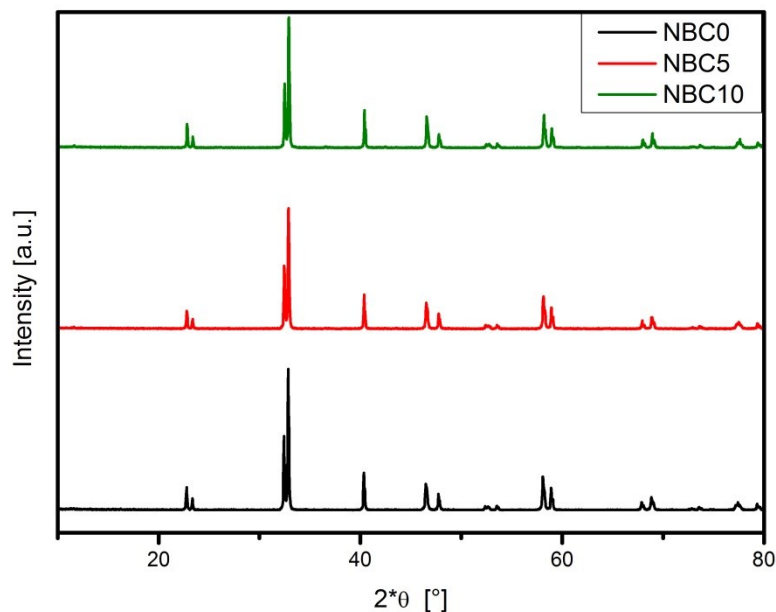


Figura 4.1 – XRD dei campioni catodici con una progressiva sotto-stechiometria di bario

Gli spettri ottenuti, riportati in Figura 4.1, mostrano per i tutti e tre i campioni la presenza di un'unica fase cristallina. Se fosse stata presente una fase secondaria all'interno del reticolo si sarebbero osservati dei picchi estranei allo spettro segnalati con un asterisco. Introducendo una sottostechiometria di bario si introduce un disturbo all'interno del reticolo che causa una sua deformazione. Questo fatto può avere degli effetti benefici favorendo la creazione di vacanze di ossigeno, tuttavia sottostechiometrie troppo elevate potrebbero indurre una distorsione troppo alta, tanto da non essere tollerabile dal materiale e di conseguenza si formerebbero fasi secondarie.

4.4 Analisi di reticolo

Dalle analisi XRD è stato anche possibile avere delle informazioni sui parametri di reticolo dei tre materiali catodici prodotti. Si è osservato che questi hanno una forma tetragonale (Figura 4.2) con i parametri riportati in Tabella 4.2.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Vol [Å ³]	Mm [g/mol]	ρ ^T [g/cm ³]
NBC0	3.8992	7.8107	7.6125	231.84	479.43	7.056
NBC5	3.8987	7.8043	7.6110	231.58	474.52	6.963
NBC10	3.8986	7.7972	7.6113	115.63	469.61	6.865

Tabella 4.2 – Parametri di reticolo dei tre composti catodici

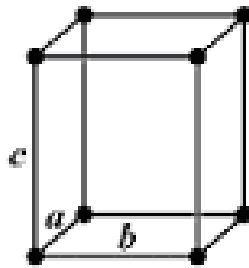


Figura 4.2 – Struttura cristallina

Il volume è stato conseguentemente calcolato come:

$$V = a^2 \cdot c$$

e la densità teorica con la seguente formula:

$$\rho_T = \frac{Mm}{N_A V \cdot 10^{-24}}$$

Dove Mm è la massa molecolare, N_A è il numero di Avogadro (6.022×10^{23}), V è il volume del reticolo e 10^{-24} è un fattore correttivo per ottenere il valore di densità in g/cm³.

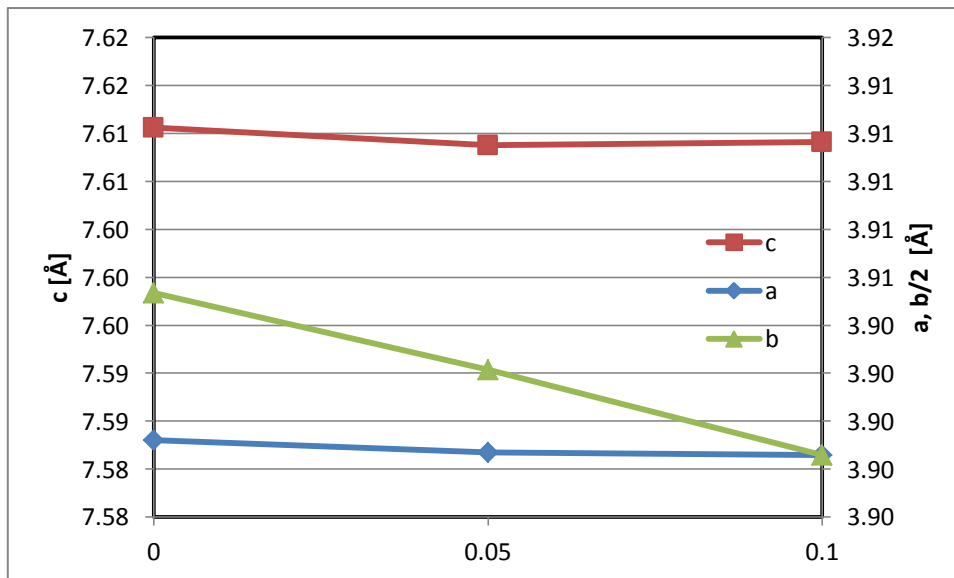


Figura 4.3 – Variazione parametri di reticolo in funzione della sottostechiometria

Dai parametri a , b e c riportati in Tabella 4.2 ed esposti Figura 4.3 in si osserva un cambiamento della struttura cristallina dei materiali. Per i composti NBC0 e NBC5 si osserva un reticolo ortorombico (Pmmm) con la progressiva decrescita del parametro b che per il campione NBC10 eguaglia $a/2$ indicando il passaggio a una struttura cristallina tetragonale (P4/mmm). Questo trend è dovuto al fatto che l'atomo di bario ha dimensioni maggiori rispetto all'atomo di cobalto (222 pm contro 135 pm). Conseguentemente, sottraendo dal reticolo alcuni atomi di bario, si verifica una contrazione della cella media elementare concentrata soprattutto sulla dimensione maggiore.

4.5 Analisi di reattività elettrodo-elettrolita

L'analisi ai raggi X è stata realizzata anche su miscele di materiale catodico ed elettrolita per verificare la compatibilità tra i diversi materiali. Se infatti l'elettrodo e l'elettrolita manifestassero un'affinità chimica, da un loro contatto ad alta temperatura potrebbero scaturire delle reazioni che darebbero luogo a delle fasi intermedie. Queste potrebbero generare notevoli problemi durante il funzionamento della cella causando, per esempio, un aumento considerevole della resistenza al trasporto di ioni. Inoltre le fasi intermedie potrebbero provocare alterazioni locali del volume o del coefficiente di espansione termica, che introdurrebbero delle tensioni meccaniche che potrebbero sfociare in distaccamenti dello strato catodico [1].

Per attuare questa verifica sono state preparate delle miscele di polveri di LSGM-NBC e GDC-NBC. Ogni miscela è stata sottoposta a un'analisi ai raggi X a temperatura ambiente per identificare le fasi presenti e quindi per avere un termine di paragone. Successivamente sono state sottoposte a due trattamenti termici a 900°C e a 1000°C e dopo ciascuno di essi è stata realizzata un'analisi ai raggi X.

I risultati dell'analisi sull'elettrolita LSGM (Figura 4.4) hanno evidenziato la presenza di numerosi picchi estranei (evidenziati con il simbolo *) che non erano visibili prima dei trattamenti termici. Di conseguenza si può concludere che i materiali catodici NBC sono reattivi nei confronti dell'elettrolita e hanno portato alla formazione di fasi secondarie, quindi il LSGM non è utilizzabile per la realizzazione delle celle doppie.

Le stesse analisi effettuate con il GDC hanno portato a un risultato diametralmente opposto. Infatti dalle analisi XRD riportate in Figura 4.5 non subentra alcun picco estraneo in seguito ai trattamenti termici e quindi i due materiali sono compatibili per l'utilizzo in una cella doppia. Per accertare

ulteriormente la non reattività tra i due materiali è stato realizzato un ulteriore trattamento termico a 1100°C. Gli spettri ottenuti sono riportati in Figura 4.6.

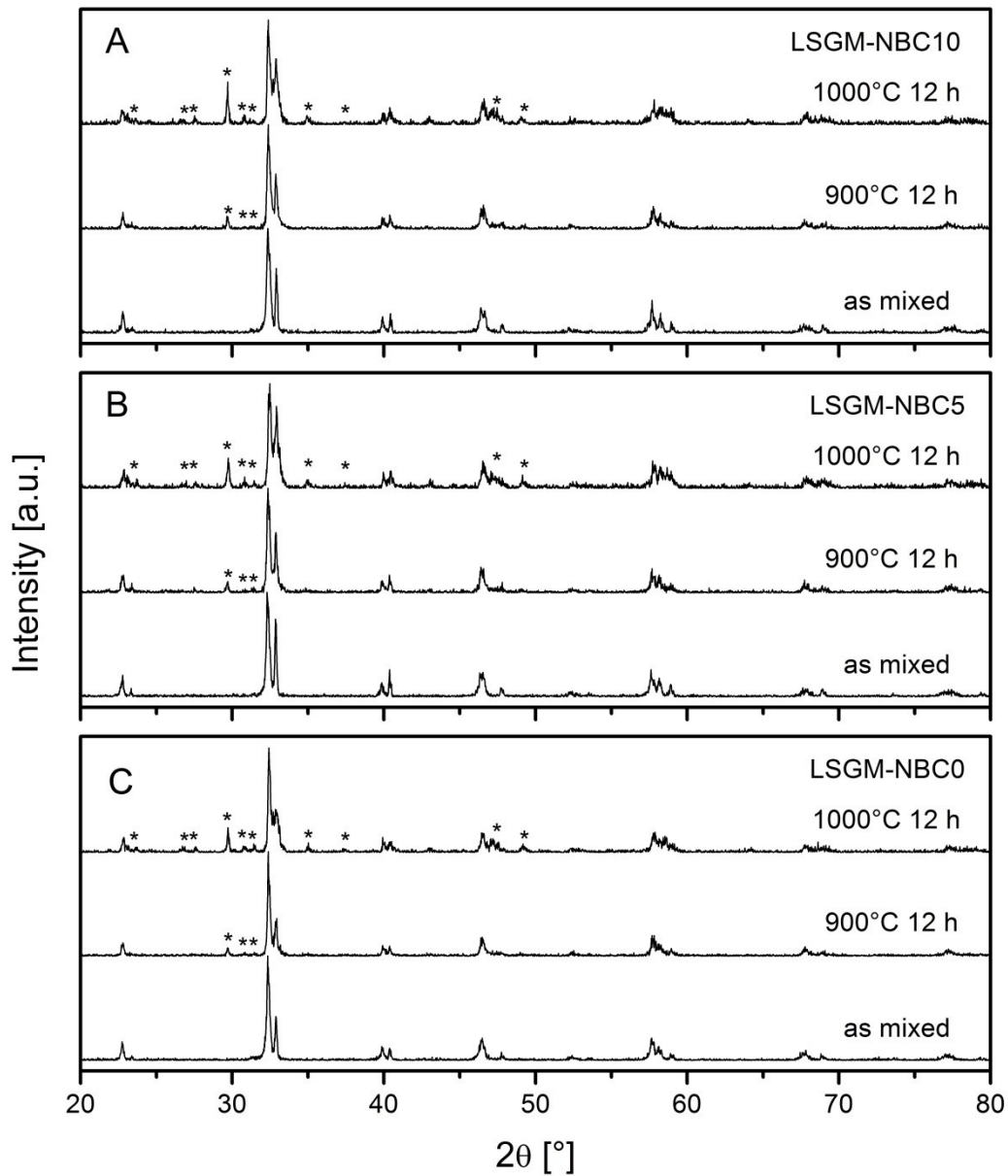


Figura 4.4 – Analisi XRD sulle miscele LSGM-NBC

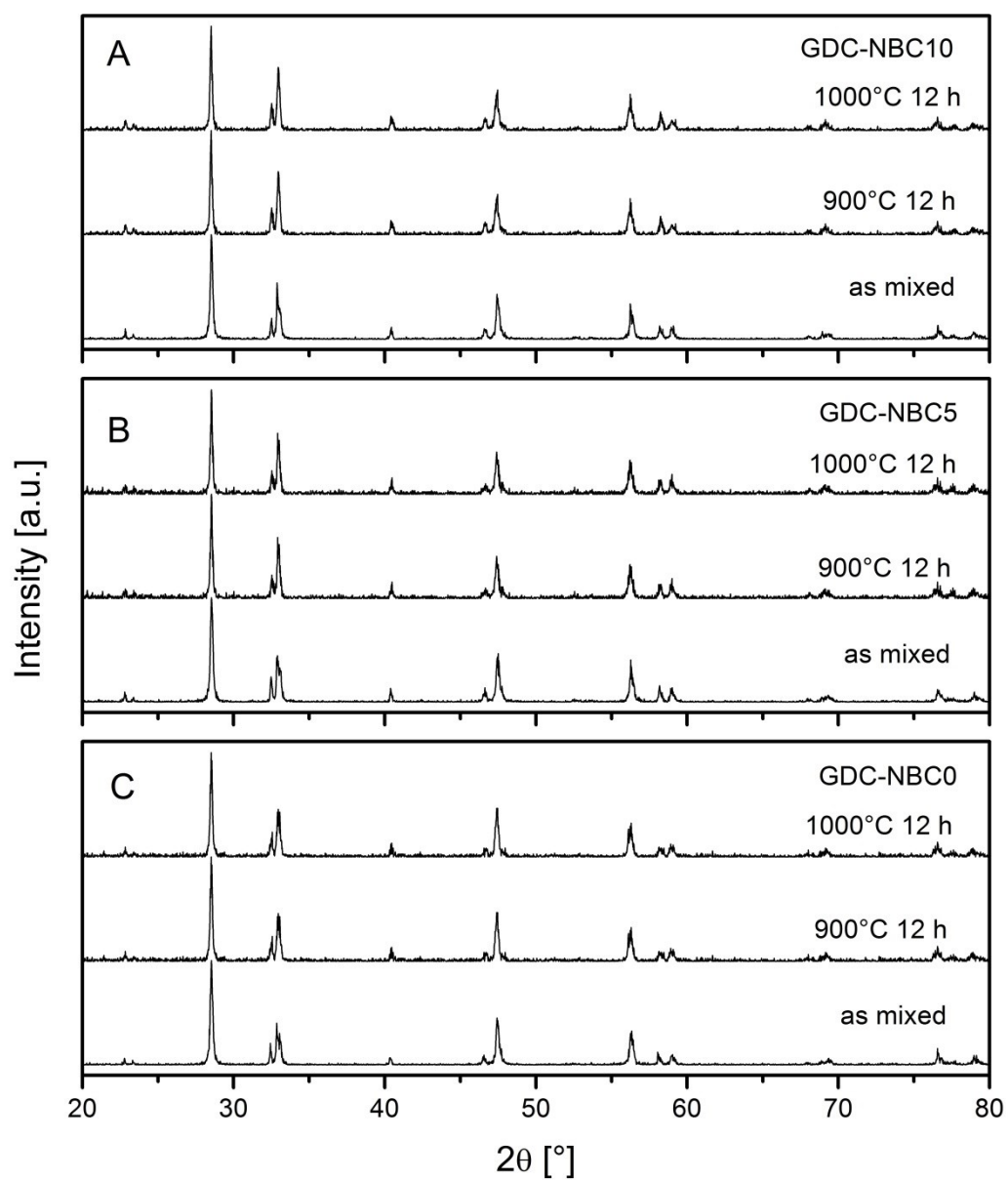


Figura 4.5 – Analisi XRD sulle miscele GDC-NBC

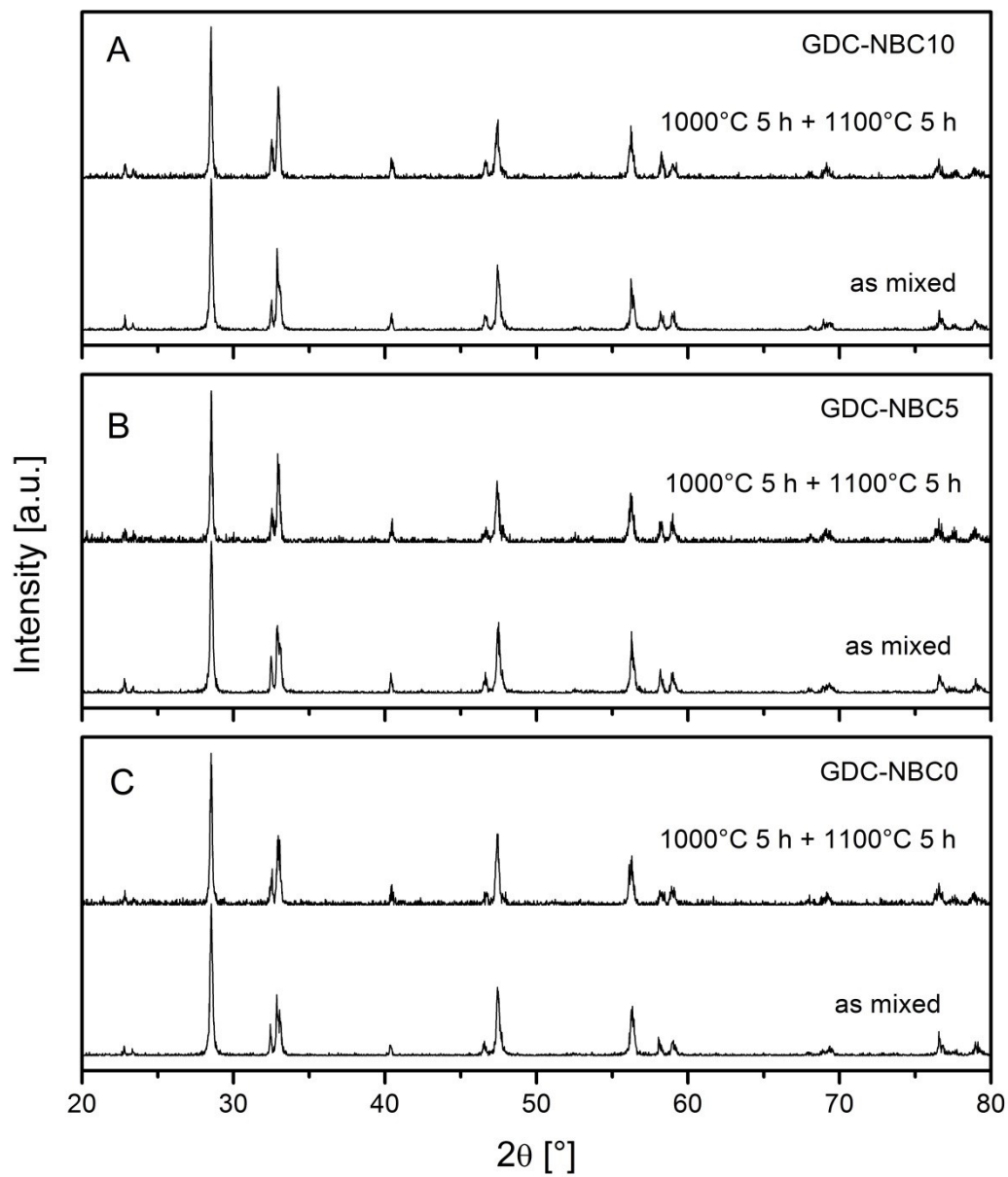


Figura 4.6 – Seconda analisi XRD sulle miscele GDC-NBC

Come si può notare gli spettri riportati sono assolutamente identici tra di loro e non si osserva la presenza di fasi estranee tra i due materiali.

4.6 Termogravimetria

Le prove termogravimetriche sono state utilizzate per analizzare la capacità dei materiali catodici di scambiare ossigeno. Le TG sono state realizzate su campioni di 50 mg che sono stati scaldati fino a 850°C in aria. I risultati sono esposti nel grafico di Figura 4.7.

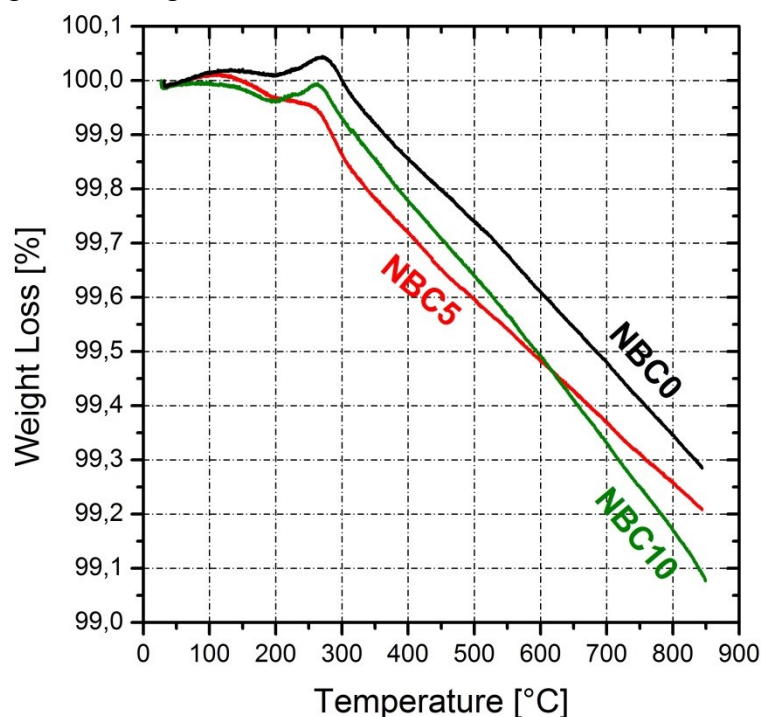


Figura 4.7 – Termo-gravimetrie dei composti catodici

Le curve presentano tutte la stessa forma: nel tratto iniziale si registrano delle moderate perdite di peso tra la temperatura ambiente a circa 200°C seguite da un calo costante fino alla temperatura massima di 850°C raggiunta durante la prova. Nel primo tratto della fase di riscaldamento generalmente si osserva una perdita di peso dovuta al desorbimento di umidità, tuttavia nei campioni analizzati il peso rimane costante, segno che queste specie non sono presenti. Per tutti i materiali si osserva la presenza di un picco a 275°C. Da questa temperatura in poi tutti i campioni esibiscono una progressiva diminuzione di peso attribuibile alla generazione di vacanze di ossigeno, per via del desorbimento di quest'ultimo dal reticolo cristallino. Alle temperature intermedie (300-500°C) si osserva che la curva relativa al campione NBC10 presenta la pendenza più elevata seguita rispettivamente dai campioni NBC5 e NBC0. A temperature più elevate (500-800°C) l'NBC10 mantiene la pendenza che aveva anche nel tratto precedente arrivando a perdere più ossigeno rispetto agli altri materiali.

Da un'indagine di letteratura è emerso che un trend analogo è stato riscontrato anche nelle analisi TGA-DSC (Thermal Gravimetric Analysis – Differential scanning calorimetry) realizzate da Kim e Irvine [34] sul materiale catodico NBCO.

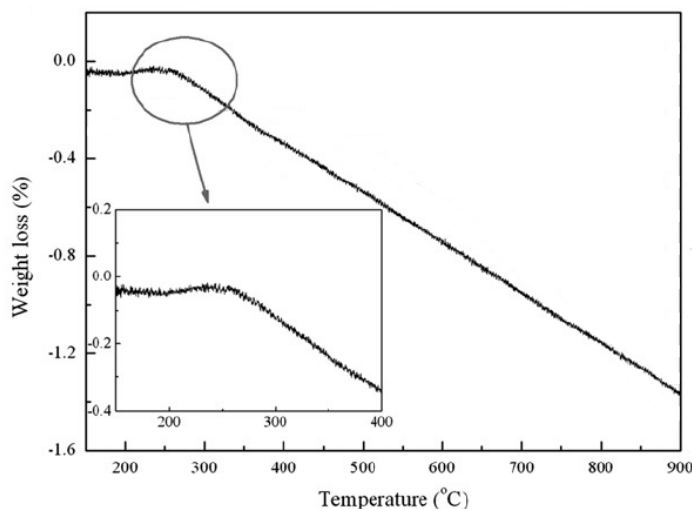


Figura 4.8 – TG realizzata da Kim e Irvine [34] su NBCO

In Figura 4.8 si può osservare che anche Kim e Irvine riscontrano un massimo in prossimità di 250°C seguito da una perdita costante di peso fino alla temperatura massima a cui è stata realizzata la prova. Il massimo che si osserva nelle TG a circa 250°C può essere attribuito a due fenomeni diversi: una transizione di fase oppure l'aumento della concentrazione di vacanze causate dalla perdita di ossigeno reticolare. Tuttavia, dalle analisi DSC realizzate da Kim e Irvine, non è stato osservato alcun picco di calore alla temperatura di 250°C indice di una reazione endotermica o esotermica. Di conseguenza è stato possibile attribuire al picco della TG la generazione delle vacanze di ossigeno.

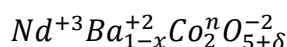
Per un'analisi più approfondita sul contenuto di ossigeno sono stati utilizzati alcuni dati calcolati in un precedente lavoro di tesi sugli stessi materiali catodici che fanno riferimento allo stato di ossidazione iniziale del materiale stimato a partire da titolazioni cerimetriche. In particolare sono stati impiegati i dati riguardanti lo stato medio di ossidazione del cobalto calcolati a temperatura ambiente al variare della sottostechiometria di bario. I risultati sono riassunti nella Tabella 4.3 dove sono riportati lo stato medio di ossidazione del cobalto, le frazioni ioniche di Co^{3+} e Co^{4+} , il contenuto di ossigeno $5 + \delta$ e la concentrazione di vacanze.

x	Stato di ossidazione medio del cobalto n	Co ³⁺	Co ⁴⁺	5 + δ	v _o ^{••}
0.00	3.14	1.72	0.28	5.64	0.36
0.05	3.17	1.66	0.34	5.62	0.38
0.10	3.20	1.60	0.40	5.60	0.40

Tabella 4.3 – Stato di ossidazione del cobalto e contenuto di ossigeno

Il contenuto di ossigeno (5 + δ) è stato calcolato bilanciando le cariche all'interno del reticolo, tenendo in considerazione che gli stati di ossidazione di neodimio, bario e ossigeno sono rispettivamente +3, +2, -2.

Considerando la seguente forma del composto NBC in cui sono riportati gli stati di ossidazione:



e bilanciando le cariche:

$$+3 + 2 \cdot (1 - x) + 2 \cdot n - 2 \cdot (5 + \delta) = 0$$

è possibile ricavare il contenuto di ossigeno:

$$(5 + \delta) = \frac{+3 + 2 \cdot (1 - x) + 2 \cdot n}{2}$$

dove x rappresenta la sottostechiometria di bario.

Unendo questi dati con le termogravimetrie realizzate in questo lavoro di tesi è stato possibile calcolare il contenuto di ossigeno dei vari campioni al variare della temperatura (Figura 4.9).

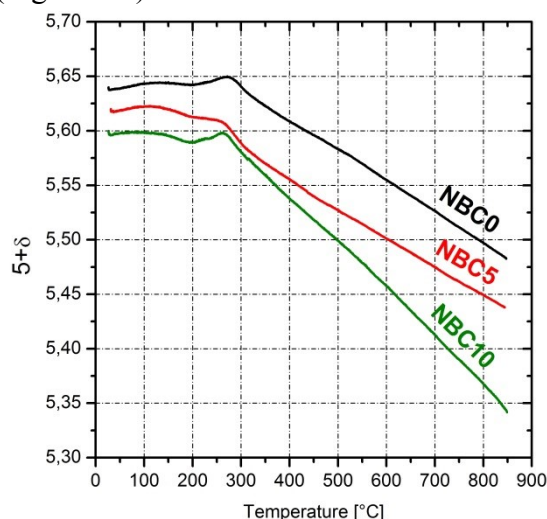


Figura 4.9 – Contenuto di ossigeno al variare della temperatura

Quest'ultimo grafico rende molto evidente l'effetto del bario sui vari campioni mettendo in risalto la progressiva diminuzione di ossigeno (aumento di vacanze) al crescere della sottostechiometria.

Capitolo 5

Morfologia

Le prove elettrochimiche che si vogliono realizzare in questa tesi richiedono dei solidi aventi una geometria ben definita. Poiché nella preparativa chimica sono state ottenute delle polveri, è stato necessario realizzare alcuni manufatti e in questo capitolo verrà esposta la procedura utilizzata. Saranno anche presentate le prove realizzate per la determinazione delle loro caratteristiche fisiche e morfologiche.

5.1 Preparazione pellet e barre

I pellet e le barre sono stati realizzati tramite un processo di pressatura meccanica, seguito da una fase di sinterizzazione. Sono stati realizzati un pellet e una barra per ciascuno dei materiali catodici con la sottostechiometria crescente di bario e alcuni pellet di ceria che saranno poi utilizzati per la realizzazione delle celle doppie. Per garantire l'integrità strutturale dei manufatti sono state eseguite alcune prove variando gli unici due parametri su cui si può agire: la forza impressa e il tempo di applicazione. Si è osservato che per la realizzazione dei pellet di ceria non sono necessarie forze elevate e il tempo ottimale di applicazione è di circa sette minuti. Per i pellet e per le barre dei materiali catodici sono invece necessarie forze decisamente più elevate. I tempi di applicazione della forza in questo caso non hanno molta influenza e si è quindi scelto di utilizzare all'incirca cinque minuti.

I parametri di questa prova sono riassunti nella Tabella 5.1. I pesi riportati in tabella inoltre sono quelli delle polveri utilizzate per realizzare i pellet e le barre e quindi comprendono anche le inevitabili perdite di materiale occorse durante la pressatura, come si può osservare anche in Figura 5.1.

Campione	Peso	Forza applicata	Tempo di applicazione
Pastiglia GDC #1	0.755 g	2000 kg _F	7 minuti
Pastiglia GDC #2	0.751 g	2000 kg _F	7 minuti
Pastiglia GDC #3	0.986 g	2000 kg _F	7 minuti
Pastiglia GDC #4	1.060 g	2000 kg _F	7 minuti
Pastiglia NBC0	0.782 g	8000 kg _F	5 minuti
Pastiglia NBC5	0.806 g	8000 kg _F	5 minuti
Pastiglia NBC10	0.796 g	8000 kg _F	5 minuti
Barra NBC0	1.203 g	9500 kg _F	5 minuti
Barra NBC5	1.201 g	9500 kg _F	5 minuti
Barra NBC10	1.177 g	9500 kg _F	5 minuti

Tabella 5.1 – Parametri della pressatura meccanica



Figura 5.1 – Barra di materiale catodico

In tutte le prove effettuate si è osservato che la forza applicata diminuisce col passare dei minuti in seguito ad un compattamento delle polveri e si è scelto di non apportare modifiche alla forza inizialmente impressa. Durante la realizzazione dei manufatti è stata anche prestata molta attenzione alla fase di rilascio della forza, che è stata effettuata il più lentamente possibile per evitare sbalzi improvvisi che porterebbero alla rottura del campione.

Terminata la formatura dei campioni è stata realizzata la sinterizzazione. Questo processo non è altro che un trattamento termico ad alte temperature che consente di saldare tra loro le particelle granulari delle polveri di partenza, realizzando in questo modo dei manufatti molto più compatti e resistenti. Il parametro più

importante di questa fase è ovviamente la temperatura: più è alta, maggiore è il grado di sinterizzazione. Per questa ragione, le pastiglie di ceria sono state sottoposte a un trattamento a 1500°C, mentre per i materiali catodici non è stata superata la temperatura di 1100°C, che corrisponde alla temperatura massima raggiunta durante la reazione allo stato solido. Imponendo questo limite il livello di sinterizzazione sarà sicuramente inferiore, tuttavia si ha la certezza che i materiali non subiscano cambiamenti a livello chimico. Tutti i parametri della sinterizzazione sono riportati di seguito.

Sinterizzazione ceria:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 2°C/min;
- Mantenimento a 1500°C per 6 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 2°C/min fino alla temperatura ambiente.

Sinterizzazione NBC:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 2°C/min;
- Mantenimento a 1100°C per 6 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 2°C/min fino alla temperatura ambiente.

Come si può notare, si è scelto di effettuare delle fasi di riscaldamento e di raffreddamento abbastanza lente per evitare il rischio di rotture dovute a stress termici.

5.2 Microscopio ottico

Il microscopio è stato utilizzato sia per avere un'idea sul livello di sinterizzazione ottenuto sia per determinare con precisione le dimensioni dei pellet e delle barre realizzati. Le immagini sono riportate di seguito (Figura 5.2) e sono relative a due dei quattro pellet di ceria su cui sono state effettuate queste prove e relative a tutti i campioni di NBC.

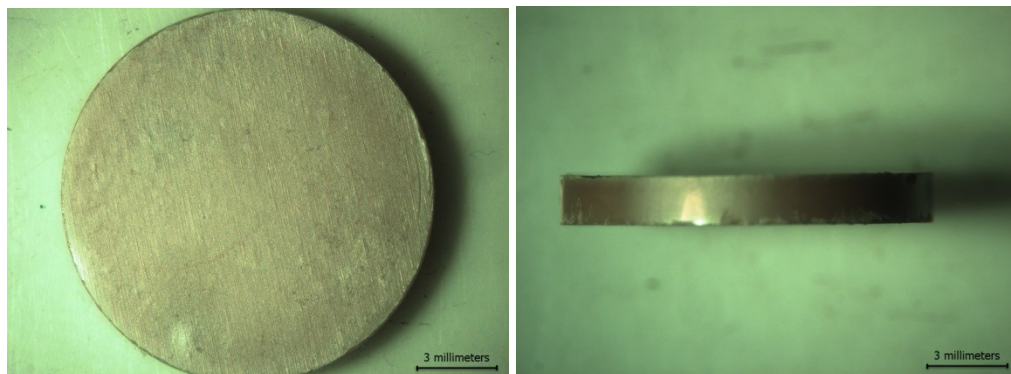


Figura 5.2 – Pastiglia di ceria dopata con Gadolinio

Come si può osservare le pastiglie di elettrolita sono molto compatte, segno che la sinterizzazione ha portato alla realizzazione di pellet molto resistenti. Dall'immagine in basso a sinistra si possono notare una serie di piccole crepe e distaccamenti in prossimità del bordo della pastiglia, mentre in entrambi i casi si possono notare delle imperfezioni sullo spessore che sono imputabili alla fase di estrazione del pellet dallo stampo. Comunque non si osservano crepe o altri danneggiamenti che possano comprometterne l'integrità strutturale. Tramite il software integrato con il microscopio sono state misurate le seguenti grandezze:

	Diametro [mm]	Spessore [mm]
Campione 1	10,89	1,16
Campione 2	10,96	1,10
Campione 3	10,93	1,47
Campione 4	10,96	1,61

Tabella 5.2 – Parametri geometrici delle pastiglie di ceria analizzate

Le misure sul diametro sono tutte molto simili per via della forma dello stampo, mentre lo spessore è molto più variabile a causa del diverso peso delle polveri utilizzate per la realizzazione delle pastiglie.

Le immagini riportate in seguito (Figura 5.4) si riferiscono al pellet e alla barra di materiale catodico NBC0.

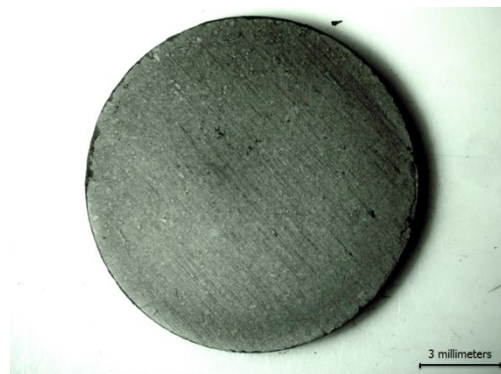


Figura 5.3 – Foto del pellet di NBC0

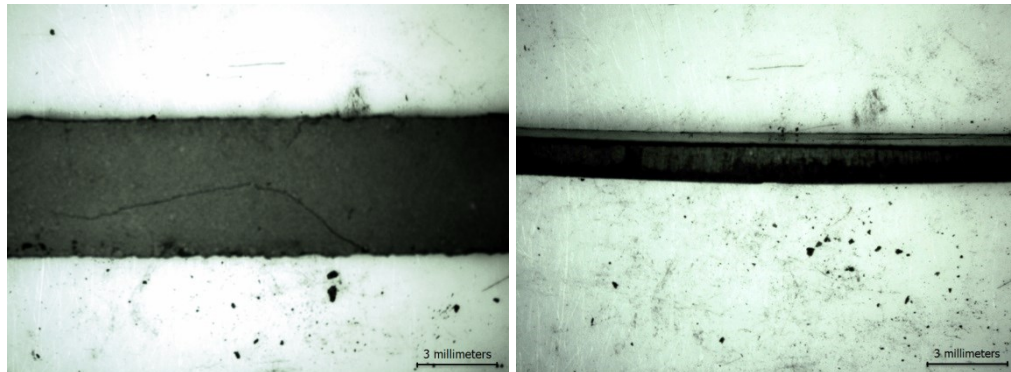


Figura 5.4 – Foto fronte e retro della barra di NBC0

Nell'immagine in basso a sinistra si può notare la presenza di una crepa su un lato della barra che però non coinvolge lo spessore e quindi si può ritenere che non abbia minato l'integrità strutturale. In questo caso sono meno evidenti le imperfezioni lungo il bordo della pastiglia generate dallo stampo e questo può essere dovuto alla maggiore forza esercitata per la formatura delle pastiglie di NBC rispetto a quelle di ceria.

Le stesse considerazioni si possono fare per i campioni di NBC5 e NBC10 che risultano molto simili al precedente.

Come per le pastiglie di ceria, anche per questi campioni sono state prese le misure con il software integrato del microscopio (Tabella 5.3 e Tabella 5.4).

	Diametro	Spessore
Pastiglia NBC0	12,30 mm	1,17 mm
Pastiglia NBC5	12,78 mm	1,35 mm
Pastiglia NBC10	12,93 mm	1,35 mm

Tabella 5.3 – Parametri geometrici delle pastiglie di materiale catodico

	Larghezza	Spessore	Lunghezza
Barra NBC0	5.05 mm	1,46 mm	27,4 mm
Barra NBC5	5.26 mm	1,34 mm	28,6 mm
Barra NBC10	5.34 mm	1,51 mm	29,7 mm

Tabella 5.4 – Parametri geometrici delle barre di materiale catodico

Dalle immagini e dalle considerazioni effettuate si evince che il processo di sinterizzazione per l'elettrolita ha consentito di ottenere dei pellet molto compatti e solidi.

Per quanto riguarda i manufatti di materiale catodico, nonostante siano state utilizzate delle temperature di sinterizzazione inferiori, non sono presenti elementi che portino a pensare a un'elevata fragilità degli stessi.

5.3 Misure di densità e porosità

Le misure di densità e soprattutto di porosità necessarie per il calcolo della conducibilità dei materiali sono state prese con la bilancia di galleggiamento. Come già descritto nel paragrafo 2.5, la procedura utilizzata consiste in tre fasi principali: per prima cosa si prende la misura del peso in aria, poi si sfrutta un bagno a ultrasuoni per massimizzare la superficie bagnata del solido analizzato e infine si procede prendendo la misura nel liquido ausiliario. Questa prova è stata effettuata su tutti i campioni osservati anche al microscopio ottico. I primi campioni analizzati sono state le pastiglie di ceria e i risultati sono esposti nella Tabella 5.5, dove sono riportati anche il volume, la densità apparente (ρ^A) e scheletrica (ρ^S) e le porosità accessibili (ε_{acc}), inaccessibili (ε_{inacc}) e totale (ε_{TOT}). I valori di porosità sono stati calcolati anche con la misura della densità teorica i cui valori sono riportati nel paragrafo 3.4.

Campione	Peso in aria [g]	Peso in etanolo [g]	Volume [cm ³]	ρ^A [g/cm ³]	ρ^S [g/cm ³]	ε_{inacc}	ε_{acc}	ε_{tot}
#1	0,745	0,663	0,108	6,898	7,159	0.70%	3.63%	4.33%
#2	0,749	0,667	0,104	7,169	7,170	0.55%	0.01%	0.56%
#3	0,978	0,872	0,138	7,108	7,207	0.05%	1.37%	1.41%
#4	1,060	0,944	0,152	6,955	7,187	0.32%	3.22%	3.54%

Tabella 5.5 – Misure densità e porosità delle pastiglie di ceria

I valori di porosità totale che si ottengono con la bilancia a galleggiamento sono molto bassi, risultano compresi tra 0.56% e 4.33%, e ciò indica che i pellet di GDC hanno raggiunto un buon grado di sinterizzazione.

L'analisi dei campioni di materiale catodico ha portato invece a calcolare le grandezze riportate nelle Tabella 5.6 e Tabella 5.7.

	Peso in aria [g]	Peso in etanolo [g]	Volume [cm ³]	ρ^A [g/cm ³]	ρ^S [g/cm ³]	ϵ_{inacc}	ϵ_{acc}	ϵ_{tot}
NBC0	0.767	0.678	0.139	5.524	6.763	4.15%	17.56%	21.71%
NBC5	0.799	0.707	0.173	4.613	6.807	2.24%	31.51%	33.75%
NBC10	0.785	0.693	0.177	4.447	6.754	1.61%	33.61%	35.23%

Tabella 5.6 – Misure densità e porosità delle pastiglie di materiale catodico

	Peso in aria [g]	Peso in etanolo [g]	Volume [cm ³]	ρ^A [g/cm ³]	ρ^S [g/cm ³]	ϵ_{inacc}	ϵ_{acc}	ϵ_{tot}
NBC0	0.9247	0.8153	0.202	4.576	6.658	5.64%	29.51%	35.15%
NBC5	0.971	0.8583	0.201	4.821	6.786	2.54%	28.22%	30.76%
NBC10	1.0157	0.8982	0.240	4.238	6.808	0.82%	37.45%	38.27%

Tabella 5.7 – Misure densità e porosità delle barre di materiale catodico

I valori ottenuti di porosità accessibile sono decisamente più elevati e ciò è attribuibile alla temperatura di sinterizzazione più bassa utilizzata per questi materiali.

5.4 Porosimetria a mercurio

La porosimetria a mercurio è un'analisi in grado di fornire informazioni sia qualitative sia quantitative sulla struttura dei manufatti realizzati. Sono state sottoposte a questa prova le pastiglie dei tre materiali catodici realizzati e i risultati sono esposti in seguito (Figura 5.5).

La barre non sono state sottoposte a questa analisi per via della natura distruttiva di questa misura, infatti il mercurio oltre che contaminare i campioni potrebbe causare la rottura per via delle pressioni elevate raggiunte durante la prova. Di conseguenza si è scelto di realizzare questa prova sulle pastiglie per avere un confronto con le misure prese con la bilancia di galleggiamento.

Per ogni campione sono stati riportati due differenti grafici che riportano il volume cumulativo e il logaritmo della curva differenziale (dV/dp) in entrambi i casi misurati in funzione del diametro dei pori su una scala logaritmica. Il primo consente una misura diretta del volume poroso, mentre il secondo consente di descrivere la distribuzione statistica del diametro dei pori consentendo di individuare molto velocemente a quali diametri corrispondono i maggiori volumi di mercurio intrusi nella struttura porosa. Per come sono

definiti questi grafici, ogni picco presente nel secondo corrisponde a un cambiamento di pendenza nel primo.

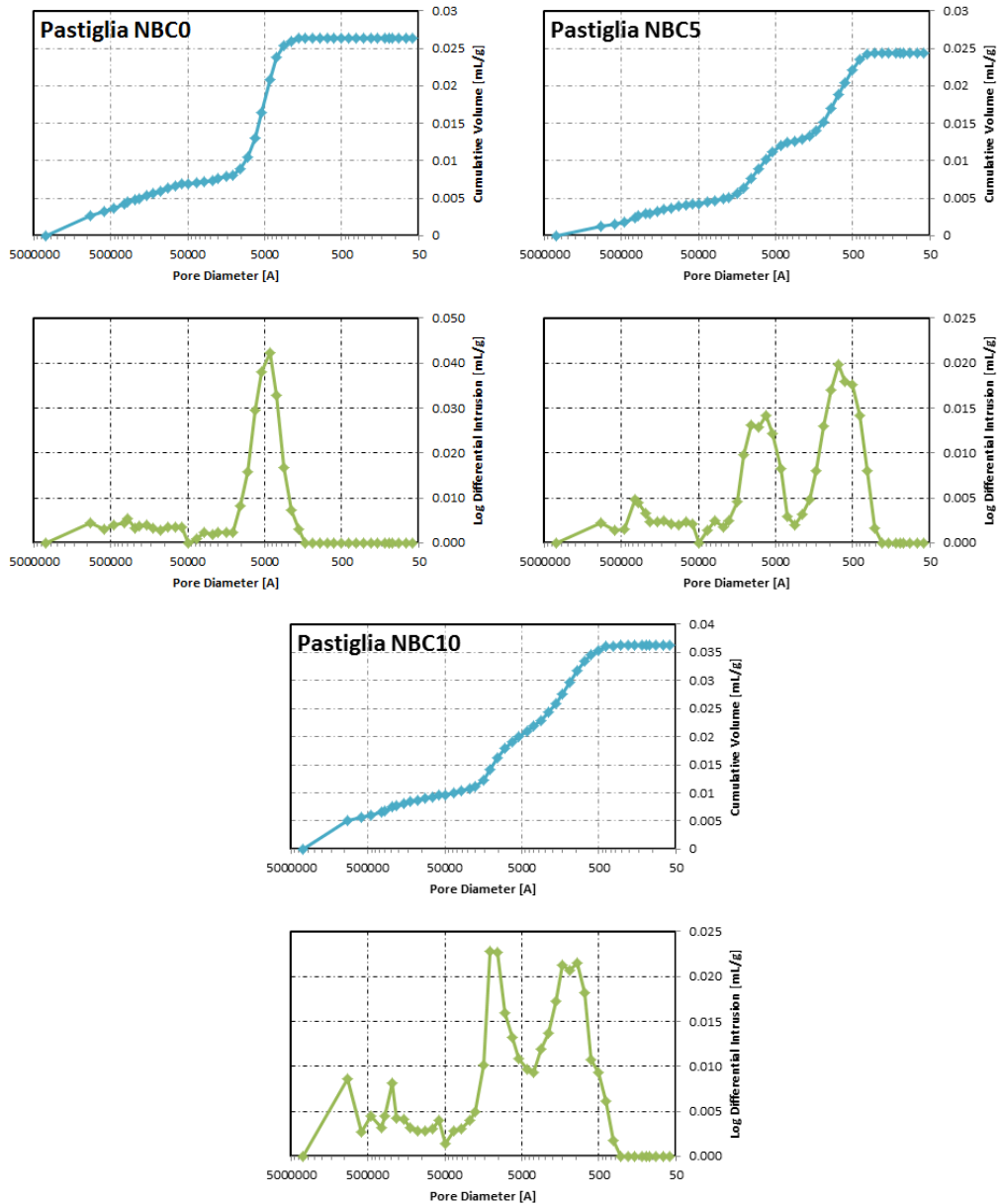


Figura 5.5 – Porosimetrie delle pastiglie di materiale catodico

Queste coppie di grafici sono molto significative perché consentono di estrapolare delle informazioni qualitative sulle dimensioni dei pori. Si può notare, infatti, che il volume cumulativo cresce in maniera molto contenuta fino a valori di circa 50000 Å indicando quindi la scarsa presenza di cavità molto

grandi. Da questo valore in poi si osservano per tutti i campioni degli aumenti repentini della quantità di mercurio penetrata nei materiali e ogni gradino indica la presenza di pori aventi i diametri corrispondenti. I cambiamenti di pendenza sono ancora più evidenti nei grafici che riportano la derivata del volume cumulativo, dove si notano dei picchi. In alcuni campioni (pastiglie di NBC5 e NBC10) si possono notare due picchi nei secondi grafici in corrispondenza di altrettanti cambiamenti di pendenza nei primi. Questo indica che per questi campioni le porosità presentano due diametri caratteristici di 10000 Å e 600 Å. Per la pastiglia di NBC0 invece si osserva la presenza di cavità aventi delle dimensioni di circa 5000 Å. Infine, per tutti i campioni, si osserva un gradino in corrispondenza dei diametri più piccoli che indica la totale assenza di pori di queste dimensioni. La porosimetria a mercurio consente anche di effettuare un'analisi quantitativa oltre che qualitativa e di seguito (Tabella 5.8) si riassumono i principali parametri che possono essere calcolati.

	Pastiglia NBC0	Pastiglia NBC5	Pastiglia NBC10
Total Intrusion Volume [mL/g]	0.0264	0.0244	0.0362
Total Pore Area [m²/g]	0.154	0.698	0.572
Median Pore Diameter (Volume) [Å]	6631	4050	7939
Median Pore Diameter (Area) [Å]	4517	627	998
Average Pore Diameter (4V/A) [Å]	6876	1399	2527
Porosity	47.75%	27.29%	33.31%

Tabella 5.8 – Risultati dell'analisi di porosimetria a mercurio sulle pastiglie di materiale catodico

Le grandezze riportate in tabella corrispondono a:

- **Total Intrusion Volume:** è il volume totale delle porosità che il mercurio ha occupato alla massima pressione utilizzata. È paragonabile al volume delle porosità accessibili.
- **Total Pore Area:** è una stima della superficie dei pori ed è calcolata con la procedura esposta nel capitolo 2.6.
- **Median Pore Diameter (Volume):** è il diametro dei pori corrispondente al 50% del volume intruso totale.
- **Median Pore Diameter (Area):** è il diametro dei pori corrispondente al 50% dell'area totale dei pori.
- **Average Pore Diameter:** si calcola con la formula $D = 4V/S$ dove V e S sono rispettivamente il total intrusion volume e la total pore area.

Questa analisi mostra che i campioni presentano principalmente una macroporosità (Diametro dei pori maggiore di 500 Å) che porta ad avere dei volumi accessibili abbastanza elevati (~30-40%). Inoltre questi valori trovano riscontro con i calcoli effettuati con la bilancia di galleggiamento, con l'unica eccezione del campione NBC0.

Di seguito si riporta un confronto effettuato con i valori ottenuti con le pastiglie (Tabella 5.9)

	Bilancia a galleggiamento			Porosimetria a Mercurio		
	NBC0	NBC5	NBC10	NBC0	NBC5	NBC10
Porosità	19.42%	32.20%	34.07%	47.75%	27.29%	33.31%

Tabella 5.9 – Confronto tra i valori di porosità ottenuti con la bilancia a galleggiamento e la porosimetria a mercurio per le pastiglie di materiale catodico

Come si può notare i valori di porosità ottenuti con i campioni di NBC5 e NBC10 con le due diverse analisi sono molto simili. Lo stesso non si può dire per la pastiglia di NBC0 per la quale si osserva un aumento considerevole nell'analisi di porosimetria a mercurio, passando dal 19.42% al 47.75%. Questo può essere dovuto a un errore nella misura oppure a una rottura del campione durante la prova di porosimetria. In ogni caso, il riscontro ottenuto con le misure con la bilancia di galleggiamento consente di ritenere affidabili le misurazioni effettuate con quest'ultimo metodo.

5.5 Microscopio a scansione elettronica

Le prove al SEM sono state effettuate sulle pastiglie di GDC e sulle celle doppie utilizzate per la spettroscopia d'impedenza per poter condurre un'analisi qualitativa sulla morfologia di questi campioni.

Le prime immagini prese in esame sono quelle relative al pellet di elettrolita.

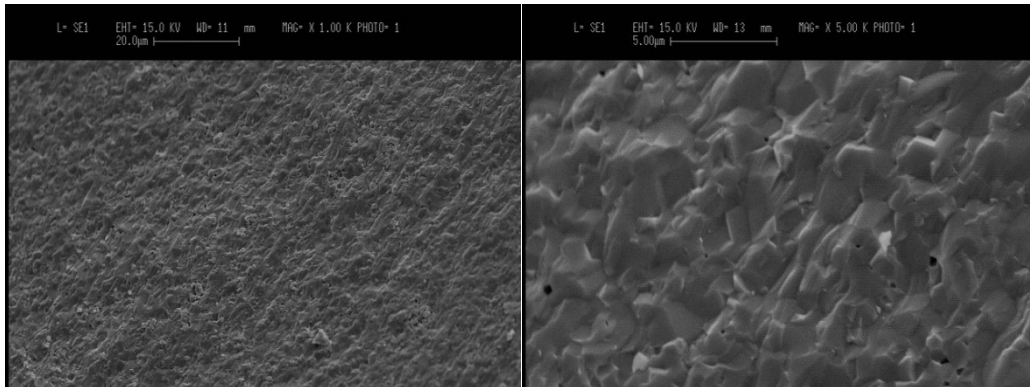


Figura 5.6 – Fotografia al SEM di una pastiglia di GDC (sinistra) e un suo ingrandimento (destra)

Come si può notare (Figura 5.6) il campione presenta una matrice molto compatta costituita da grani di dimensioni molto piccole ($<5\mu\text{m}$). Nella seconda immagine si può anche osservare la presenza di alcune cavità. Da questa indagine risultano più che giustificati i valori di porosità accessibile molto bassi calcolati con la bilancia di galleggiamento, che al massimo raggiungevano un valore del 3.86%.

Per quanto riguarda i campioni catodici, si è osservato che gli spessori degli strati non subivano grandi variazioni tra le celle doppie realizzate. Di conseguenza si è scelto di riportare a titolo d'esempio solamente le immagini che raffigurano uno strato di NBC0.

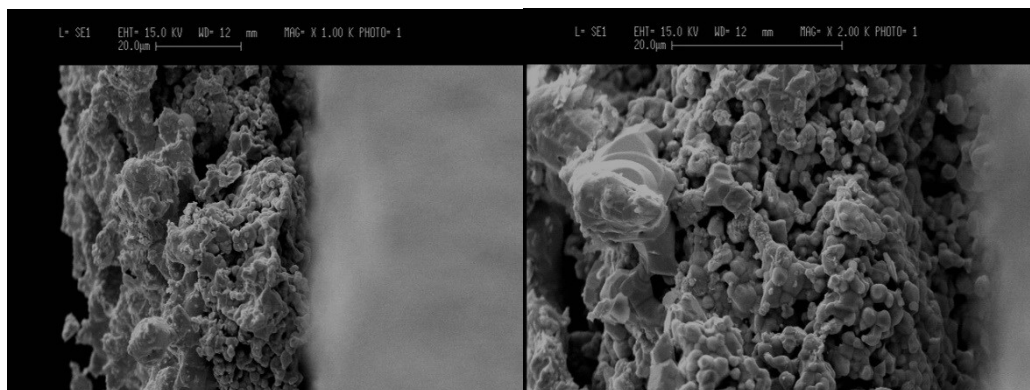


Figura 5.7 – Fotografie al SEM di una sezione della cella doppia con lo strato di NBC0

In Figura 5.7 sono riportate le foto effettuate su un lato della cella doppia NBC0/GDC/NBC0 con una vista laterale. Nelle prime due sono presentati lo strato catodico e un suo ingrandimento, mentre nella terza è stato messo a fuoco l'elettrolita. Si nota subito che la pasta che è stata utilizzata per applicare lo strato catodico ha consentito di realizzare una matrice con una porosità molto elevata. Questo consente di mettere a disposizione una superficie molto alta per

la reazione catodica. Dalla prima immagine è possibile anche ricavare lo spessore dello strato applicato, che è di circa 40 μm .

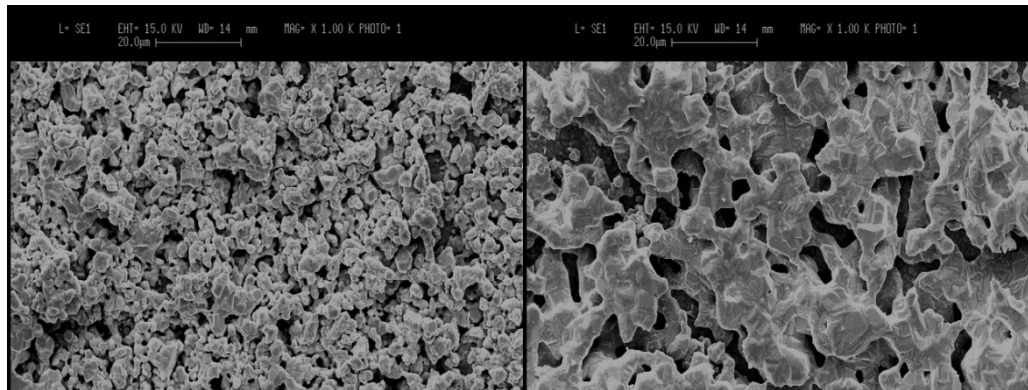


Figura 5.8 – Fotografie al SEM di uno strato di NBC5 (vista frontale)

In Figura 5.8 sono invece riportate le immagini frontali ottenute con le celle doppie di NBC5, nelle quali si può notare meglio l'elevata porosità dello strato, mentre in Figura 5.9 si può notare una vista laterale dello strato di NBC10.

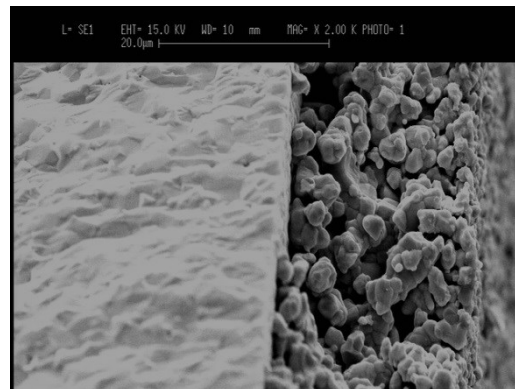


Figura 5.9 – Fotografia al SEM di una sezione di della cella doppia con lo strato di NBC10

Capitolo 6

Prove di conducibilità

In questo capitolo è esposta una delle prove chiave realizzate in questo lavoro di tesi: la prova di conducibilità. Questa prova è indirizzata alla caratterizzazione elettrica dei materiali catodici prodotti e i risultati forniranno indicazioni chiave sull'applicabilità delle perovskiti a strati a base di neodimio come catodi di celle combustibile a temperatura intermedia. Sarà anche esposto l'effetto che la sottostechiometria crescente di bario ha sulla chimica di questi materiali.

6.1 Preparazione campioni

Le prove di conducibilità sono state realizzate sulle barre di materiale catodico. Si è scelto di utilizzare il metodo a quattro elettrodi perché, avendo una lunghezza di quasi tre centimetri, possono agevolmente ospitare quattro contatti. Il materiale utilizzato per la realizzazione di questi ultimi è stato l'Argento, che ha conducibilità molto elevate e quindi interferisce minimamente con la realizzazione della prova.

Per prima cosa sono state preparate le barre e si è scelto di realizzare i contatti con un filo d'Argento del diametro di 0.5 mm.

Per garantire una buona superficie di contatto tra il filo d'Argento e la barra è stata utilizzata una pasta conduttiva d'Argento miscelata con una resina (non conduttiva) che favorisce l'indurimento.

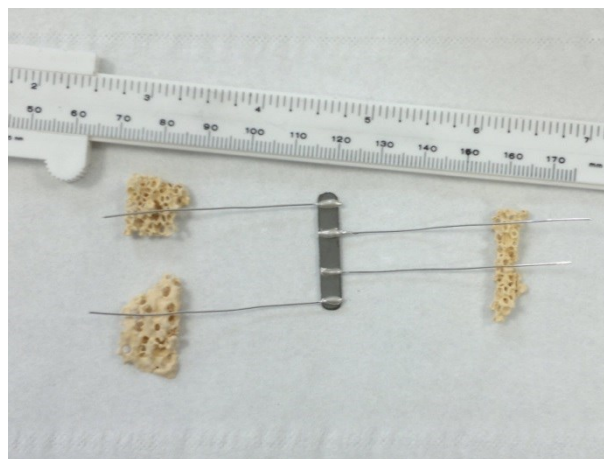


Figura 6.1 – Barra di NBC0 con applicati i contatti elettrici

Con questi criteri sono stati realizzati i quattro contatti su tutte le barre cercando di mantenerli equidistanti tra di loro. Successivamente i campioni sono stati riposti per un'ora in un forno alla temperatura di 150°C per velocizzare il processo di asciugatura della pasta d'Argento. Una volta raggiunta la temperatura ambiente, sono stati verificati i contatti tra i vari elettrodi con un tester e si è osservato che alcuni erano isolati dagli altri. Ciò è dovuto al fatto che in questi casi si è creato uno strato di resina che ha impedito un buon contatto elettrico tra il filo d'Argento e la barra.

Per il ripristino dei contatti elettrici si è scelto di effettuare un trattamento termico in modo da bruciare la resina organica, rimuovendola dal campione, e lasciare il solo argento a formare il contatto. Il trattamento è stato così strutturato:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 1°C/min;
- Mantenimento a 500°C per 3 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 1°C/min fino alla temperatura ambiente.

6.2 Calibrazione dello strumento di misura

Prima di realizzare la prova con i campioni di NBC sono stati condotti dei test su resistenze note per verificare l'attendibilità delle misure. Il test è stato effettuato con il potenziostato/galvanostato Amel 7050 ed è stato utilizzato il Probostat A6 per i collegamenti elettrici. Sono state utilizzate due resistenze, una da 1.5 Ohm e due pin, utilizzata per testare la tecnica a due elettrodi, mentre l'altra da 9 Ohm e quattro pin che ha consentito di verificare la tecnica a quattro elettrodi.

I test sono stati realizzati fornendo una corrente crescente nel tempo e registrando la caduta di tensione che si ha sulla resistenza. I risultati ottenuti sono esposti di seguito (Tabella 6.1 e Figura 6.2).

	Resistenze ottenute	Differenza percentuale
Resistenza 9 Ω (prova 1)	9.00 Ohm	0.01%
Resistenza 9 Ω (prova 2)	9.02 Ohm	0.31%
Resistenza 1.5 Ω (prova 1)	1.50 Ohm	0.14%
Resistenza 1.5 Ω (prova 2)	1.51 Ohm	0.50%

Tabella 6.1 – Risultati delle prove di conducibilità su una resistenza nota di 9 Ω

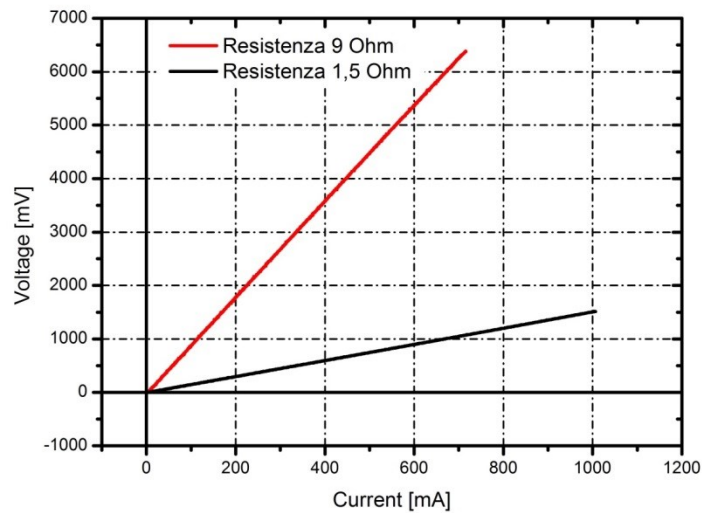


Figura 6.2 – Grafico Corrente-Tensione ottenuto dalla prova di conducibilità sulla resistenza di 9 Ω

I valori di resistenza sono stati calcolati come la pendenza delle rette riportate in Figura 6.2 ($R = V/I$). Come si può notare dai valori riportati in Tabella 6.1, è stato possibile realizzare misurazioni estremamente precise, tant'è che l'errore massimo che è stato ottenuto non supera il valore di 0.5%.

Questi risultati sono la conferma della consistenza dei metodi testati e dell'affidabilità degli strumenti utilizzati per le misurazioni.

Infine dai valori riportati in tabella si può notare che, come ci si aspettava, sono stati ottenuti degli errori leggermente più elevati per la tecnica a due elettrodi, a causa del fatto che non è in grado di escludere le resistenze dei contatti e dei conduttori utilizzati per la realizzazione della prova.

6.3 Realizzazione della prova

Questa prova è stata realizzata tramite l'utilizzo del potenziostato/galvanostato Amel 7050, del Probostat A6, del forno elettrico tubolare Lenton LFT e del sistema di alimentazione gas. In particolare il Probostat A6 ha reso possibile il collegamento tra gli elettrodi, costituiti dai fili d'Argento applicati sulle barre, al potenziostato/galvanostato e inoltre ha consentito di controllare le condizioni dell'atmosfera al suo interno, dove è stato riposto il campione. Infine il supporto di allumina è stato posizionato all'interno del forno, consentendo in questo modo di tenere sotto controllo la temperatura a cui vengono effettuate le prove.

Inizialmente sono state testate le barre dei materiali catodici. Per l'esecuzione della prova, gli elettrodi esterni sono stati usati per far fluire una determinata corrente lungo le barre, mentre tramite quelli interni è stata misurata la caduta di

tensione. Questa particolare configurazione ha consentito di misurare la conducibilità sul tratto interno, perché la caduta di tensione è stata misurata proprio in questo tratto.

L'atmosfera all'interno del Probostat è stata tenuta sotto controllo alimentando costantemente 50 Ncc/min di aria.

Le prove sono state effettuate in un ampio range di temperatura: dalla temperatura ambiente fino a 850°C, che corrisponde al valore massimo raggiunto durante la termogravimetria, a intervalli regolari di 50°C. Ogni volta che nel forno si instauravano delle condizioni stazionarie di temperatura, sono state eseguite le prove variando la corrente nel tempo e registrando la tensione sul tratto centrale della barra. In particolare il ciclo eseguito è il seguente (illustrato anche in Figura 6.3):

- 10 secondi per la misurazione dell'OCV (Open Circuit Voltage);
- Rampa da 0 mA fino a 1000 mA con una pendenza costante di 3 mA/s;
- Gradino a 1000 mA della durata di 3 minuti;
- Rampa da 1000 mA fino a 0 mA con una pendenza costante di 3 mA/s.

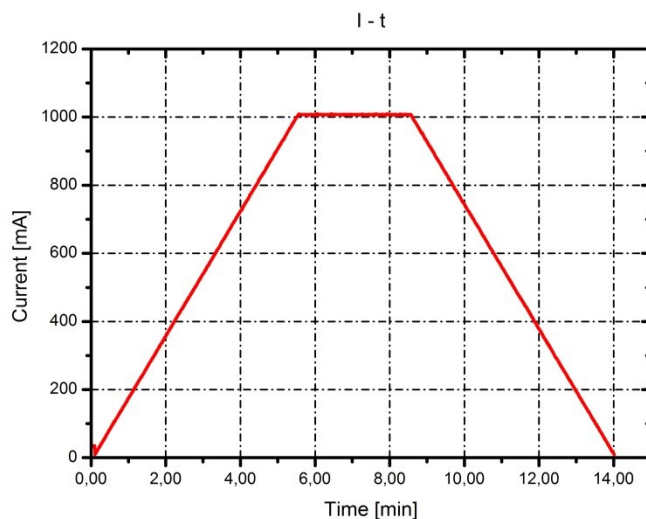


Figura 6.3 – Corrente applicata ai campioni in funzione del tempo

Generalmente queste prove sono realizzate a partire dalla temperatura massima per poi procedere in raffreddamento. Questo perché durante la fase di riscaldamento viene completata la formatura dei contatti, i quali sono soggetti a fenomeni di ammorbidimento che consentono di ottenere delle adesioni migliori. Nella realizzazione di queste prove, tuttavia, si è scelto di acquisire le misure durante la fase di riscaldamento. Questo è stato possibile grazie al pretrattamento a 500°C realizzato sui campioni che ha consentito di portare a termine la formatura dei contatti. In aggiunta, non sono noti in letteratura dei

fenomeni d'isteresi per questi materiali (NBC) e quindi è ragionevole pensare che sia indifferente lavorare in riscaldamento piuttosto che in raffreddamento. Fortunatamente nessuno dei campioni ha subito dei danneggiamenti durante queste prove e quindi è stato possibile prendere anche alcune misure in fase di raffreddamento per verificare l'attendibilità dei punti presi in fase di riscaldamento.

6.4 Risultati

I risultati delle prove sono riportati di seguito nella Figura 6.4 nella quale i valori di conducibilità sono stati normalizzati per tenere in considerazione la porosità:

$$\sigma = \frac{\sigma_{misurata}}{1 - \varepsilon}$$

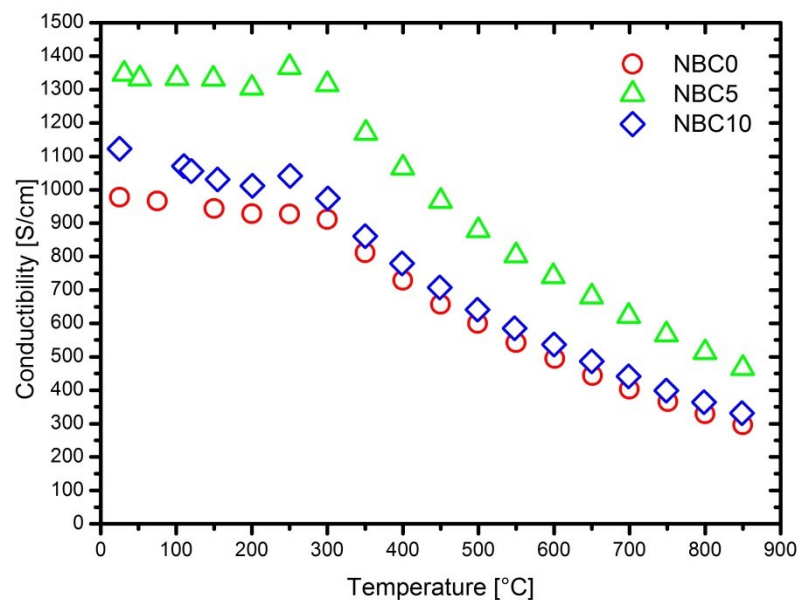
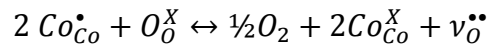


Figura 6.4 – Risultati delle prove di conducibilità sulle barre dei campioni catodici

Come si può subito notare, tutte le curve esibiscono le stesse caratteristiche: è presente un tratto iniziale in cui la conducibilità non subisce grandi variazioni, fino a raggiungere un massimo intorno ai 250°C, dopo il quale si osserva un andamento tipico dei materiali a carattere metallico, nei quali si ha una diminuzione al crescere della temperatura.

Dal grafico in Figura 6.4 si può anche notare un andamento delle curve molto simile a quello riscontrato nella TG. Nel tratto iniziale si ha una leggera diminuzione della conducibilità fino alla temperatura di 200°C.

Successivamente si osserva un lieve aumento che porta alla generazione di un picco a circa 275°C in corrispondenza del punto in cui i materiali cominciano a perdere ossigeno, come era stato osservato nelle TG (vedi paragrafo 3.6, Figura 4.7). Superato questo livello termico si registra una diminuzione progressiva della conducibilità fino alla temperatura massima raggiunta durante le prove. Questo andamento può essere correlato al desorbimento di ossigeno che può essere espresso con la seguente reazione scritta con la notazione di Kröger-Vink (vedi Appendice A):



In questa reazione si osserva la riduzione dello ione cobalto che acquisisce un elettrone e passa da uno stato di ossidazione di +4 (Co_{Co}^{\bullet}) a +3 (Co_{Co}^X) in seguito alla sua interazione con un atomo di ossigeno reticolare. Inoltre si libera un atomo di ossigeno che lascia alle sue spalle una vacanza ($v_O^{\bullet\bullet}$) caratterizzata da una duplice carica positiva.

Quindi, con il subentrare della reazione di desorbimento dell'ossigeno all'aumentare della temperatura, ci sono sempre meno atomi di cobalto Co_{Co}^{\bullet} (minor concentrazione di buche elettroniche) e conseguentemente la conducibilità diminuisce.

È importante soffermarsi anche sulla differenza fra i tre campioni analizzati. Si osserva un andamento a massimo della conducibilità al variare della sottostechiometria di bario con il campione NBC5 che risulta essere il più conduttivo, seguito rispettivamente da NBC10 e NBC0. A livello reticolare, sottraendo un atomo di bario (stato di ossidazione -2), s'introduce una vacanza (v_{Ba}'') con una doppia carica negativa che deve essere compensata. A tal proposito esistono due possibilità: si ossidano due atomi di cobalto passando da +3 a +4 (Co_{Co}^{\bullet}), oppure si genera una vacanza di ossigeno ($v_O^{\bullet\bullet}$). Considerando i risultati ottenuti, si osserva che aumentando la sottostechiometria di bario subentrano entrambi gli effetti. L'aumento di conducibilità che si ha passando dal campione NBC0 a NBC5 è dovuto al fatto che le vacanze di bario sono state compensate con l'ossidazione del cobalto incrementando la concentrazione di buche elettroniche, mentre la diminuzione che si registra per il campione NBC10 è dovuta al fatto che in questo caso è subentrato il secondo meccanismo descritto in precedenza.

È interessante notare che se le misure di conducibilità fossero state realizzate sui pellet di materiale catodico si sarebbero potute dimostrare inconcludenti, considerando i valori molto elevati che sono stati ottenuti. Infatti, prendendo in considerazione il valore più basso di conducibilità ottenuto con le barre (295.89 S/cm per il campione NBC0 a 850°C) si sarebbe ottenuto:

$$\sigma_{effettiva} = \frac{\sigma_{misurata}}{1 - \epsilon} \rightarrow \sigma_{mis} = \sigma_{eff} (1 - \epsilon_{pellet\ NBC0}) = 238.43 \text{ S/cm}$$

Considerando la formula per il calcolo della conducibilità:

$$\sigma_{mis} = (\rho)^{-1} = \left(G \frac{V}{l}\right)^{-1} = \left(\frac{A}{d} \frac{V}{l}\right)^{-1}$$

dove in questo caso A è la sezione del pellet, mentre d è il suo spessore, è possibile esplicitare la caduta di tensione che si sarebbe ottenuta fornendo una corrente di 1000 mA. Così facendo si ottiene:

$$V = \frac{dl}{A\sigma_{mis}} = 0.41 \text{ mV}$$

Come si può notare, il valore massimo atteso di tensione durante tutte le prove sui pellet è estremamente basso. In aggiunta, per il calcolo di questo valore, non sono stati considerati i contributi resistivi dei contatti e dei cavi di collegamento che sovrasterebbero la misura di conducibilità del pellet.

6.5 Confronto con la letteratura

Per verificare la validità dei risultati ottenuti è stata realizzata un'indagine su articoli che trattano gli stessi materiali oppure composti simili.

He et al. [15] e Shao et al. [16] hanno condotto delle analisi su materiali a struttura perovskitica aventi formula generale $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ al variare della terra rara (Ln) che occupa il sito A. He ha analizzato la conducibilità al variare della temperatura a partire da 300°C ottenendo per il materiale a base di neodimio un valore di circa 550 S/cm a 850°C. Shao, invece, ha condotto un'analisi a partire dalla temperatura ambiente trovando un andamento a massimo e un valore di circa 150 S/cm alla temperatura di 850°C. Le differenze riscontrate nei valori di conducibilità trovati in questi articoli sono dovute principalmente alle diverse preparative e alle diverse tecniche utilizzate per le prove che hanno portato ad avere delle microstrutture differenti per gli stessi materiali. Nonostante ciò, i valori di conducibilità trovati sono paragonabili tra loro e con i valori calcolati in questo lavoro di tesi (stesso ordine di grandezza).

Wang et al. [29] hanno condotto delle analisi su delle perovskiti a strati a base di praseodimio, bario e cobalto con una sottostechiometria crescente di bario e anche nella loro analisi si osserva un andamento a massimo al variare della deficienza di bario in corrispondenza di circa 0.94.

La stessa analisi è stata condotta anche da Huang et al. [30] che hanno trovato lo stesso andamento a massimo in corrispondenza di un contenuto di bario di circa 0.90. In entrambi i casi sono stati trovati dei valori di conducibilità di circa 700 S/cm in corrispondenza di una temperatura di 700°C.

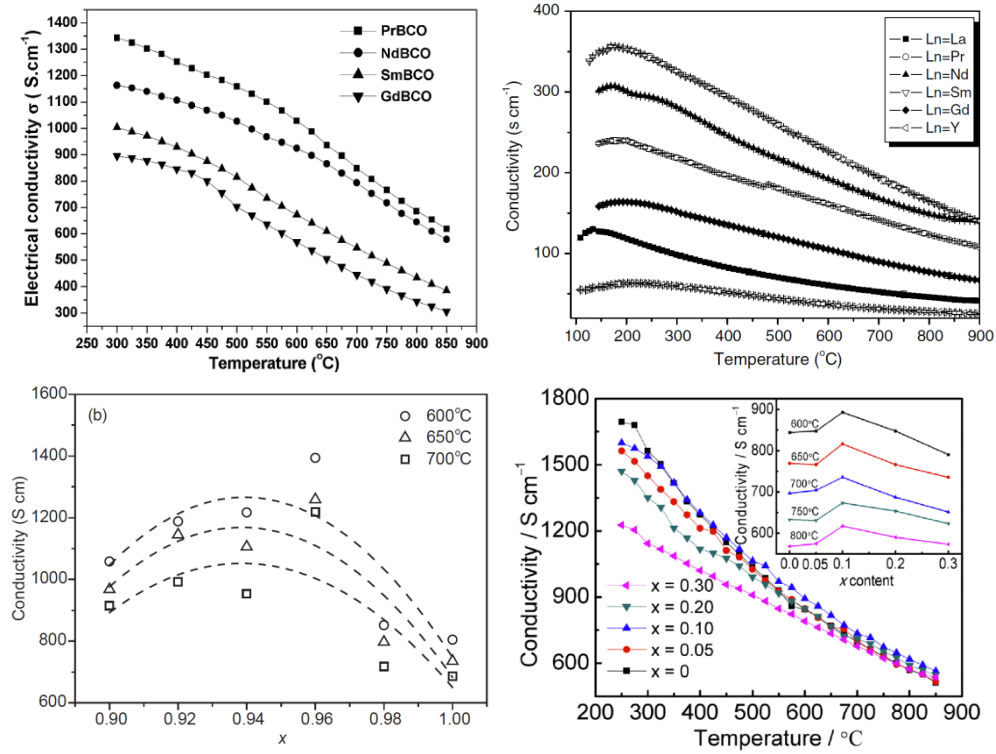
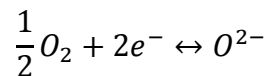


Figura 6.5 – Valori di conducibilità trovati da He [15] (in alto a sinistra), Shao [16] (in alto a destra), Wang [29] (in basso a sinistra) e Huang [30] (in basso a destra)

Capitolo 7

Prove di spettroscopia elettrochimica d'impedenza

In questo lavoro di tesi, il test di spettroscopia elettrochimica d'impedenza è stato realizzato con l'intento di condurre un'analisi approfondita sui meccanismi che coinvolgono la riduzione e il trasporto dell'ossigeno che questi materiali catodici promuovono. La reazione chiave a cui si fa riferimento è la reazione di riduzione dell'ossigeno:



L'obiettivo è rendere una descrizione dettagliata del meccanismo individuando gli stadi determinanti.

Le prove sono state condotte su celle doppie, costituite cioè da una pastiglia di elettrolita sui cui lati sono stati depositati degli strati catodici.

Nei paragrafi che seguono verranno presentati: la procedura osservata per la preparazione dei campioni per le prove d'impedenza, le prove effettuate e l'analisi dei risultati.

7.1 Preparazione delle celle doppie

Le celle doppie realizzate sono elettrolita-supportate, cioè l'elettrolita rappresenta il componente a più elevato spessore su cui viene realizzata la cella. Per questa ragione sono state utilizzate alcune delle pastiglie di GDC precedentemente pressate e sinterizzate, sulle quali sono stati applicati i due strati catodici. Avendo prodotto delle polveri di materiale catodico, è stato necessario realizzare una soluzione per poter realizzare gli strati. La soluzione utilizzata è stata preparata con i seguenti composti:

- 4% di etil-cellulosa;
- 76% di terpineolo;
- 20% di alcool isopropilico.

L'etil-cellulosa è un polisaccaride di origine vegetale che si presenta in forma granulata. Questa sostanza viene miscelata con il terpineolo, che è un gel

organico molto viscoso, e con dell'alcool isopropilico che, essendo un solvente, favorisce lo scioglimento dell'etil-cellulosa.

Il risultato di quest'operazione è una pasta estremamente viscosa. Questa è stata poi miscelata con le polveri di materiale catodico con una proporzione ben definita: 60% polveri - 40% pasta. Prima di miscelare questi due materiali le polveri sono state macinate a mano con un pestello d'agata, in questo modo è stato possibile ottenere uno strato più uniforme. La miscela così ottenuta è stata poi applicata sulle pastiglie di GDC con l'utilizzo di un pennello.

A questo punto sono stati effettuati due cicli termici il primo con l'obiettivo di velocizzare l'essiccamento, mentre il secondo di sinterizzare le polveri e decomporre il gel organico in modo da creare una matrice porosa. Ad alte temperature infatti ha luogo la reazione di combustione dell'etil-cellulosa che bruciando genera delle cavità porose nello strato catodico.

La struttura dei trattamenti è esposta di seguito.

Primo trattamento:

- Riscaldamento fino a 150°C;
- Mantenimento a 150°C per 5 ore;
- Raffreddamento fino a temperatura ambiente.

Secondo trattamento:

- Riscaldamento con una rampa controllata a 1°C/min;
- Mantenimento a 1100°C per 12 ore;
- Raffreddamento con una rampa controllata a 1°C/min fino a temperatura ambiente.

Alle celle doppie così realizzate (Figura 7.1) è stato infine necessario applicare i contatti elettrici esattamente com'era stato fatto per i pellet di NBC per le prove di conducibilità. È stato quindi applicato uno strato di pasta d'Argento, è stata posizionata la rete ed infine il contatto tramite la miscela di pasta d'Argento e resina.

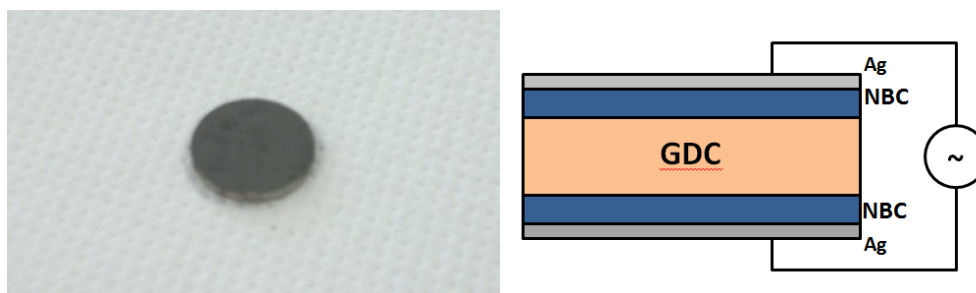


Figura 7.1 – Cella doppia dopo la sinterizzazione (sinistra) e configurazione utilizzata per le prove (destra)

7.2 Prove

Le prove di spettroscopia elettrochimica d'impedenza sono state realizzate sulle tre celle doppie di NBC con una sottostechiometria crescente di bario. Sono state effettuate delle misurazioni a partire da 750°C fino a 550°C a intervalli regolari di 50°C in aria. Per i campioni NBC5 e NBC10 sono state condotte anche delle analisi al variare della composizione dell'atmosfera alimentata. In particolare sono state realizzate delle prove modificando la concentrazione di ossigeno alimentata utilizzando i seguenti flussi:

- Aria tecnica, costituita solamente dal 79% di azoto e dal 21% di ossigeno;
- Aria tecnica con l'aggiunta di un flusso di azoto puro per abbassare la concentrazione di ossigeno al 10%;
- Aria tecnica con l'aggiunta di un flusso di azoto puro per abbassare la concentrazione di ossigeno al 5%;
- Ossigeno puro.

Inoltre sono state effettuate alcune prove scambiando l'azoto con l'elio per visualizzare l'effetto della diffusione del gas sugli spettri.

Le celle doppie sono state collegate al potenziostato/galvanostato AMEL 7050 e alla FRA Interface tramite l'utilizzo del Probostat A6. Le celle sono state fissate al supporto di allumina con tre tiranti, cercando di applicare meno pressione possibile per ridurre il rischio di rotture. Si è scelto di eseguire le prove utilizzando una tensione media di 10 mV e un range di corrente di 5 mA. Inoltre sono state prese le misure d'impedenza da circa 30 kHz fino a 10 mHz.

Di seguito si riporta una tabella (Tabella 7.1) che riassume tutte le prove realizzate.

Campione	Prove realizzate
NBC0	<ul style="list-style-type: none"> • Prove in aria da 750°C a 550°C • Prove in elio
NBC5	<ul style="list-style-type: none"> • Prove in aria da 750°C a 550°C • Prove al variare della concentrazione di ossigeno (100%, 21%, 10%, 5%) da 700°C a 550°C • Prove in elio
NBC10	<ul style="list-style-type: none"> • Prove in aria da 750°C a 550°C • Prove al variare della concentrazione di ossigeno (100%, 21%, 10%, 5%) da 700°C a 550°C • Prove in elio

Tabella 7.1 – Condizioni perative delle prove EIS

7.3 Risultati

In questo paragrafo sono riportati gli spettri dell'analisi EIS ottenuti su tutte le celle doppie analizzate. Nei grafici (Figura 7.2, Figura 7.4, Figura 7.6) sono evidenziati i punti in corrispondenza dei quali si registra un aumento dell'ordine di grandezza della frequenza (0 corrisponde a 10^0 Hz, 1 a 10^1 Hz e così via). Inoltre tutte le grandezze riportate sono state moltiplicate per l'area catodica (0.95 cm^2) e divise per due coerentemente con la configurazione utilizzata. Così facendo ci si può riferire all'unità di superficie del singolo strato catodico.

Sono anche riportati i grafici che mostrano il legame tra la fase e il logaritmo della frequenza (Figura 7.3, Figura 7.5, Figura 7.7). In questi grafici è stato evidenziato anche il comportamento in funzione della temperatura.

Dalla Figura 7.2, relativa al campione NBC10, si può subito notare che al diminuire della temperatura si registra un aumento sia della resistenza ohmica (da circa $2.06 \Omega \text{ cm}^2$ a $7.77 \Omega \text{ cm}^2$ per le prove in aria), sia della resistenza di polarizzazione (da circa $0.10 \Omega \text{ cm}^2$ a $1.37 \Omega \text{ cm}^2$ per le prove in aria).

Tutti gli spettri inoltre presentano una forma abbastanza complessa che è frutto della sovrapposizione di più archi ognuno rappresentativo di un fenomeno. Si nota anche che l'importanza relativa di ciascun arco cambia al variare della temperatura. Si osserva infatti che in seguito a un raffreddamento si registra un aumento più marcato di un arco caratterizzato da frequenze intermedie, che a 700°C presenta un'ampiezza abbastanza contenuta, mentre a 550°C arriva a occupare una buona porzione dell'intero spettro. Questo aspetto risulta molto più evidente osservando il grafico delle fasi (Figura 7.3). Come descritto nel capitolo 2, ogni picco che si registra all'interno del grafico delle fasi è caratteristico di un fenomeno. Il primo aspetto che si può notare è che la forma delle curve di fase è molto complessa, fornendo quindi un'ulteriore prova della presenza di più fenomeni. Focalizzando ora l'attenzione sulla curva corrispondente alla temperatura massima (quella più interna), si osserva la presenza di un picco in corrispondenza di frequenze comprese tra 10^2 e 10^3 Hz che risulta preponderante. Spostandosi verso le regioni a frequenze più basse ($<10^2$ Hz) si osserva una decrescita piuttosto lenta della fase, indicando la presenza di altri fenomeni. Analizzando ora la dipendenza dalla temperatura, si nota che un picco a medie frequenze ($5 \cdot 10^0 - 10^2$ Hz) cresce progressivamente in seguito ad un raffreddamento e subisce una traslazione verso sinistra. Analizzando la forma della curva alla temperatura più bassa si osserva infatti un picco alle medie frequenze, mentre non si registrano grandi variazioni in corrispondenza di alte e basse frequenze. È interessante notare soprattutto che la regione ad alte frequenze (10^2 e 10^3 Hz) rimane sostanzialmente invariata in tutte le prove, tant'è che le curve si sovrappongono.

Dalle analisi effettuate al variare della concentrazione alimentata alla cella (Figura 7.2), si nota un progressivo aumento della resistenza di polarizzazione al

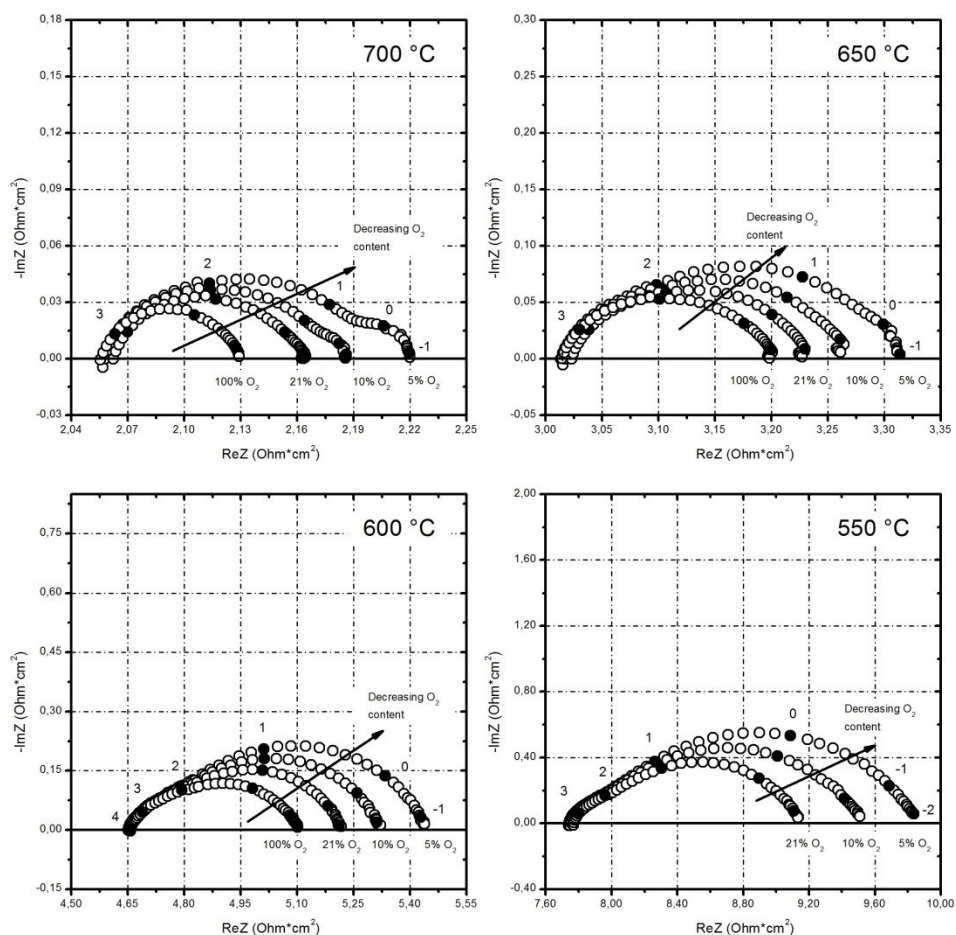


Figura 7.2 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC10

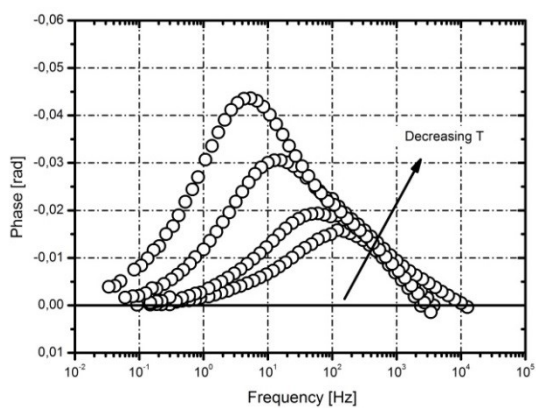


Figura 7.3 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC10

diminuire della concentrazione di ossigeno, che per esempio nella prova a 700°C passa da $0.07 \Omega\text{cm}^2$ a $0.16 \Omega\text{cm}^2$. Come si può osservare, la porzione dello spettro alle alte frequenze non subisce grandi modifiche, mentre la porzione a basse frequenze diventa sempre più preponderante lasciando presupporre che quest'ultima sia maggiormente influenzata dalla concentrazione di ossigeno. Inoltre, solo nelle prove a 700°C, si osserva che a basse concentrazioni (10% e 5% di O_2) c'è una progressiva crescita di un piccolo arco nella zona a basse frequenze (10^0 Hz).

Considerazioni analoghe possono essere effettuate anche per le prove realizzate sulla cella doppia con lo strato catodico di NBC5. Infatti anche in questo caso (Figura 7.4) in corrispondenza di un raffreddamento si ha un progressivo aumento della resistenza ohmica (da circa $2.32 \Omega\text{cm}^2$ a $8.41 \Omega\text{cm}^2$ per le prove in aria) e della resistenza di polarizzazione (da circa $0.27 \Omega\text{cm}^2$ a $4.15 \Omega\text{cm}^2$ per le prove in aria), mentre diminuendo la concentrazione di ossigeno si passa da circa $0.82 \Omega\text{cm}^2$ a $1.48 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C.

A differenza del campione NBC0, non c'è un'evidenza per poter identificare quale sia il fenomeno che subisce i maggiori cambiamenti con la temperatura. Inoltre gli spettri assumono una forma sempre più appiattita rendendo evidente, anche in questo caso, la presenza di diversi archi sovrapposti.

Per il campione NBC5 risulta molto interessante il grafico che riporta la fase in funzione del logaritmo della frequenza (Figura 7.5). Innanzitutto la forma della curva alla temperatura massima è molto simile e quella corrispondente trovata per il campione NBC0: si evidenzia la presenza di un picco alle medio-alte frequenze ($10^2 - 10^3$ Hz) seguito da una progressiva diminuzione nella regione a basse frequenze. A differenza del campione precedente, diminuendo la temperatura si osserva una crescita abbastanza nitida di due fenomeni, che alla temperatura minima raggiungono frequenze di circa 10^1 Hz e $10^3 - 10^4$ Hz. Inoltre il tratto compreso tra i due picchi è caratterizzato da una lenta decrescita della fase. Se fossero presenti solamente due picchi si sarebbe visualizzato un avvallamento tra di essi che in questo caso non c'è. Per questa ragione si può ritenere che i fenomeni visualizzati in questi grafici siano quattro: uno caratterizzato da frequenze intermedie che variano da 10^2 Hz fino a 10^1 Hz al diminuire della temperatura; uno caratterizzato da alte frequenze che variano tra 10^4 Hz e circa $5 \cdot 10^3$ Hz; uno a medio-alte frequenze comprese tra 10^3 e 10^2 Hz che si colloca tra i prime due; ed infine uno caratterizzato da basse frequenze (circa 10^0 Hz) che determina la coda finale che si osserva nel grafico della fase.

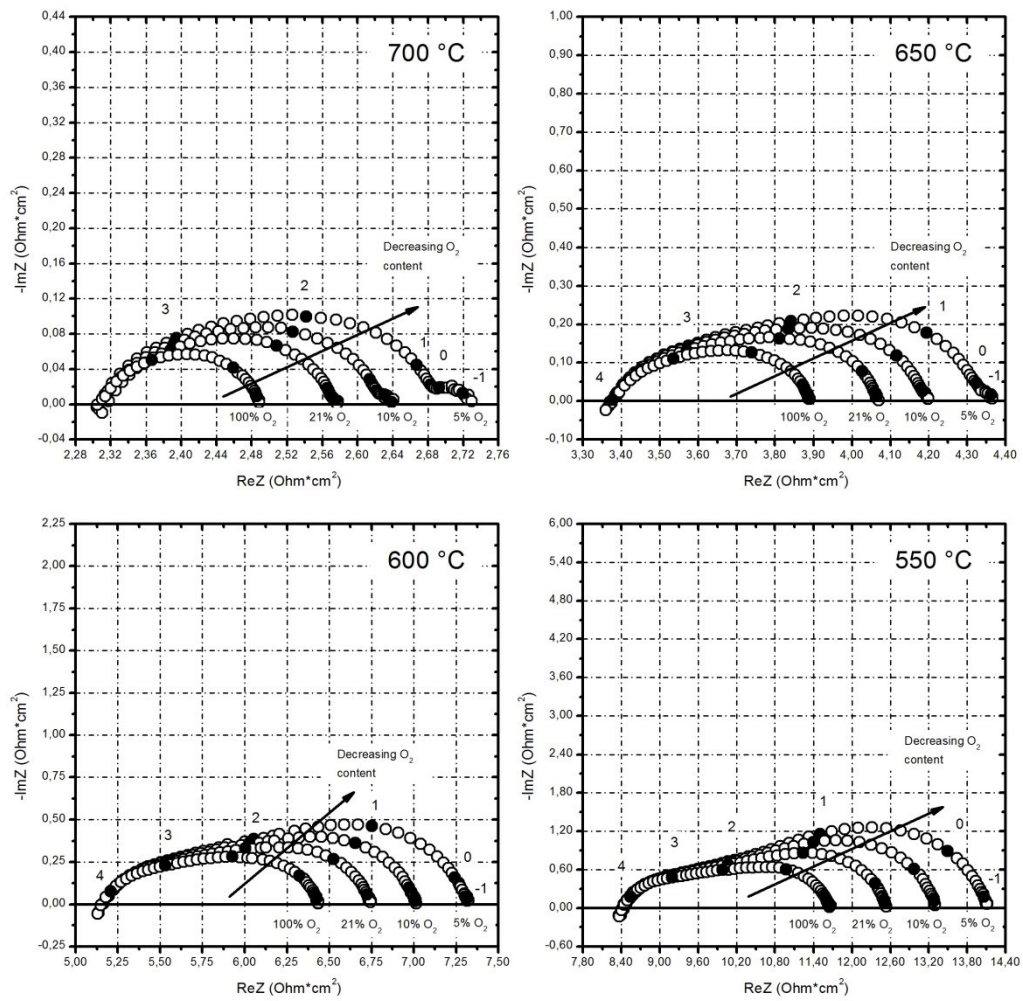


Figura 7.4 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC5

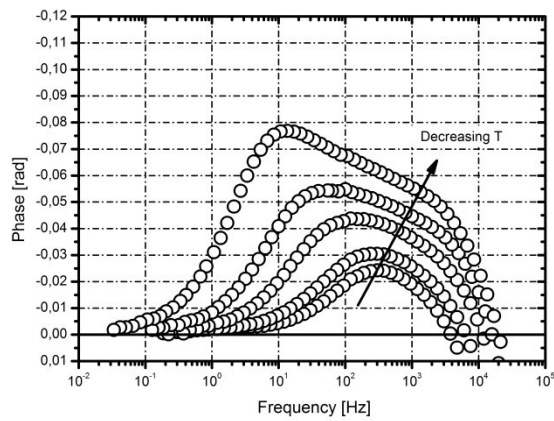


Figura 7.5 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC5

In Figura 7.6 e Figura 7.7 sono riportati infine gli spettri e le fasi ottenute con la cella doppia con il composto stechiometrico. Per questo campione si registra un progressivo aumento della resistenza ohmica da circa $3.00 \Omega cm^2$ a $11.76 \Omega cm^2$ e della resistenza di polarizzazione da circa $1.02 \Omega cm^2$ a $17.56 \Omega cm^2$ al diminuire della temperatura.

Come si può notare, in questo caso ci sono differenze e analogie con i campioni precedenti. Dal grafico in figura Figura 7.6 si può osservare un trend molto simile al campione NBC10: si può ipotizzare la presenza di almeno due archi e si registra una crescita molto più accentuata per l'arco caratterizzato da frequenze intermedie. Questo trend è confermato anche dal grafico delle fasi (Figura 7.7) nel quale si osserva una crescita molto evidente di un picco intermedio. Sempre da questo grafico è possibile notare un aspetto che è stato riscontrato anche dall'analisi delle fasi del campione NBC5. Si osserva infatti una progressiva crescita della massima frequenza registrata durante le prove. Ciò può indicare la presenza, anche per il campione NBC0, di quattro fenomeni, dove, quello caratterizzato da frequenze più elevate, subentra al diminuire della temperatura. È inoltre plausibile ritenere che i fenomeni ad alta frequenza subiscano minori cambiamenti con la temperatura perché tutte le curve tendono a sovrapporsi in questo range.

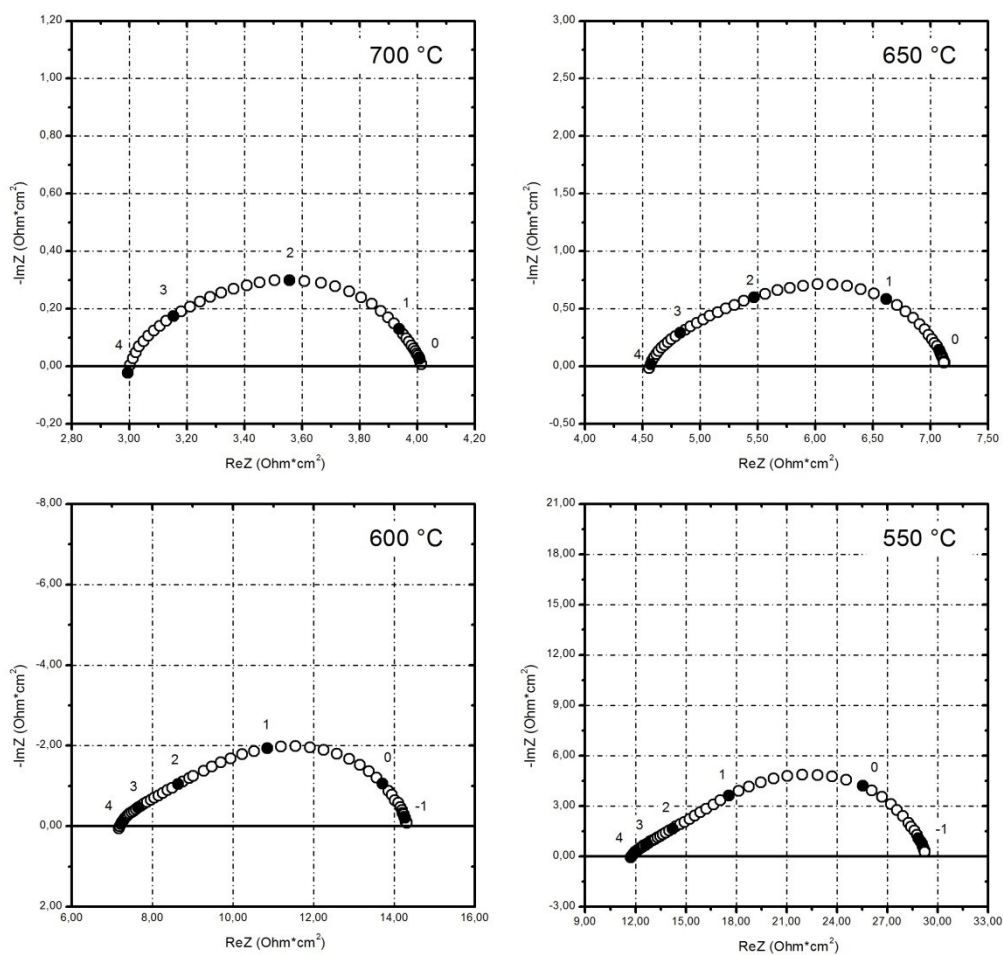


Figura 7.6 – Spettri ottenuti dalle prove sul campione NBC0

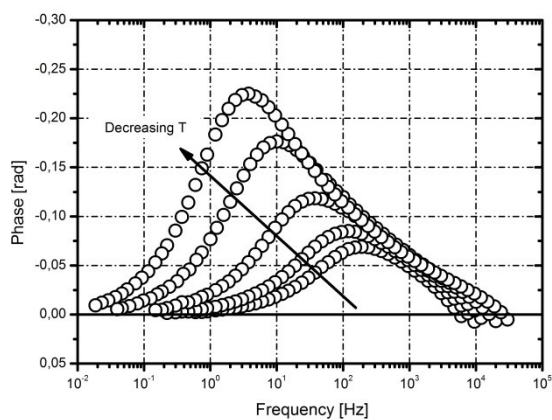


Figura 7.7 – Diagramma delle fasi relativo al campione NBC0

7.4 Analisi sull'influenza della diffusione

Di seguito sono esposti i risultati dell'analisi effettuata scambiando l'azoto con l'elio come gas inerte alimentato alla cella doppia (Figura 7.8).

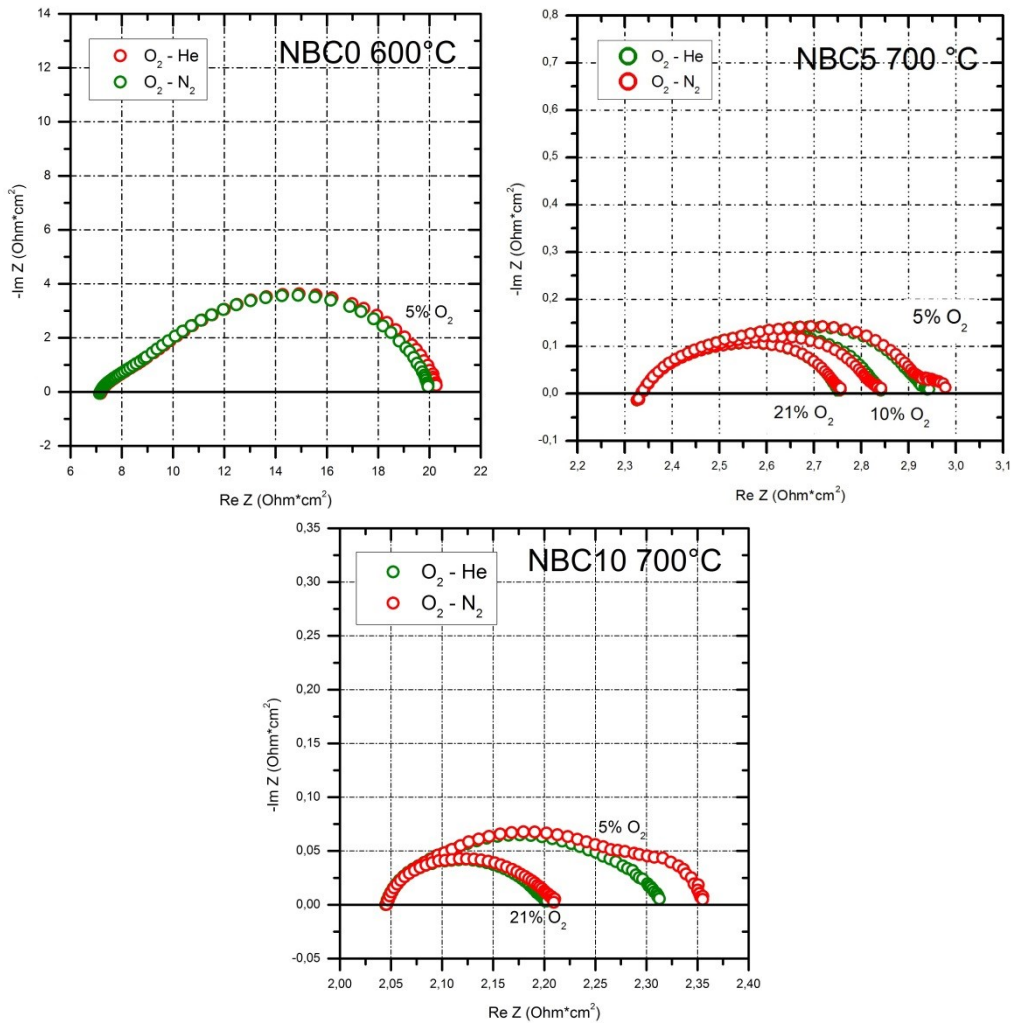


Figura 7.8 – Prove realizzate scambiando l'elio con l'azoto

Queste prove hanno consentito di identificare l'entità della limitazione diffusiva: infatti, cambiando il gas inerte, si apporta una modifica al coefficiente di diffusione dell'ossigeno variando la velocità di trasporto di quest'ultimo e ciò si traduce in un cambiamento della resistenza del processo diffusivo.

Per avere un'idea sull'effetto del cambiamento dell'inerte sulla diffusione è possibile utilizzare la relazione di Fuller per stimare i coefficienti di diffusione:

$$D_{ij} = \frac{0.00143 \cdot T_{[K]}^{1.75}}{\sqrt{\frac{2}{Mm_i^{-1} + Mm_j^{-1}} \cdot (vol_i^{1/3} + vol_j^{1/3})}}$$

Dove i rappresenta in questo caso l'ossigeno mentre j l'inerte, T è la temperatura espressa in gradi Kelvin, Mm_i e Mm_j sono le masse molecolari dei gas. I termini vol_i e vol_j sono invece legati ai volumi di diffusione delle molecole i e j i cui valori per i gas d'interesse sono riportati in Tabella 7.2.

Specie	Volume [cm ³ /mol]
O ₂	16.6
N ₂	17.9
He	2.88

Tabella 7.2 – Volumi di diffusione per ossigeno, azoto ed elio

Così facendo, a 700°C si ottengono dei coefficienti di diffusione dell'ossigeno pari a 1.66 cm²/s per una miscela O₂-N₂ e pari a 5.76 cm²/s per una miscela O₂-He. Come si può notare la velocità di diffusione in presenza di elio è più grande di circa 3.5 volte. Pertanto, l'eventuale presenza della limitazione diffusiva interna si traduce nella diminuzione della resistenza di polarizzazione al passaggio da azoto a elio.

Nei grafici riportati in Figura 7.8 si può notare che l'elio ha avuto pochissimo impatto sugli spettri, tant'è che nella maggior parte dei casi le curve si sovrappongono perfettamente. Le uniche differenze sono osservabili alle concentrazioni di ossigeno più basse (5%), dove si nota una leggera diminuzione della resistenza di polarizzazione.

Analizzando i grafici si possono trarre anche una serie di informazioni molto utili per identificare le caratteristiche dell'arco rappresentativo del fenomeno diffusivo. Sicuramente la diffusione del gas è osservabile con le prove effettuate, altrimenti non si sarebbe vista alcuna differenza negli spettri di Figura 7.8 e di conseguenza il modello che verrà utilizzato dovrà tenere in considerazione questo aspetto. Focalizzando l'attenzione sulle prove al 5% di ossigeno per i campioni NBC5 e NBC10, si può notare che l'unica differenza tra gli spettri in azoto e in elio è limitata alla parte terminale delle curve dove le frequenze sono più basse. In particolare la curva verde (relativa all'elio) è più corta rispetto a quella rossa (azoto) perché, com'è dimostrato sopra, l'elio causa un innalzamento del coefficiente di diffusione dell'ossigeno generando un abbassamento della resistenza alla diffusione. Nonostante la differenza molto marcata che c'è tra i coefficienti di diffusione, la variazione che si registra nell'ampiezza dello spettro è contenuta e inoltre si manifesta solamente a concentrazioni di ossigeno basse.

Calcolando le differenze che si registrano nell'ampiezza dello spettro sui campioni di NBC5 e NBC10 si trovano i valori riportati in Tabella 7.3.

	NBC5	NBC10
Ampiezza con alimentazione N ₂ [Ωcm^2]	0.649	0.308
Ampiezza con alimentazione He [Ωcm^2]	0.615	0.267
Differenza [Ωcm^2]	0.034	0.041

Tabella 7.3 – Confronto apporto diffusivo

Nonostante le ampiezze degli archi siano quasi doppie per l'NBC5, la differenza che si calcola è molto simile per entrambi i campioni. Ciò costituisce un'ulteriore prova del fatto che questo arco è attribuibile a fenomeni diffusivi che infatti non dipendono dalla natura del materiale catodico.

Le considerazioni effettuate in questo paragrafo implicano due conseguenze molto importanti: il fenomeno della diffusione è caratterizzato da frequenze basse e, cosa più importante, ha un impatto trascurabile sulle prove effettuate in aria. Quindi, un confronto diretto degli spettri ottenuti in aria può fornire indicazioni dirette sull'effetto che la sotto-stechiometria di bario ha sull'attività elettrochimica intrinseca dei catodi.

7.5 Analisi ASR

Di seguito si riporta una tabella che riassume i valori di resistenza ohmica e di polarizzazione dedotti dagli spettri (Tabella 7.4) dove tutte le grandezze sono in [Ωcm^2].

Temperatura	NBC0		NBC5		NBC10	
	R_{Ohm}	R_{Pol}	R_{Ohm}	R_{Pol}	R_{Ohm}	R_{Pol}
750°C	2.103	0.512	1.645	0.134	1.464	0.057
700°C	3.003	1.024	2.316	0.272	2.063	0.102
650°C	4.563	2.568	3.379	0.700	3.024	0.204
600°C	7.189	7.170	5.161	1.643	4.659	0.561
550°C	11.756	17.563	8.414	4.148	7.772	1.367

Tabella 7.4 – Resistenze ohmiche e di polarizzazione in funzione della temperatura

Dai dati riportati in tabella si nota che la resistenza ohmica subisce dei cambiamenti da un campione all'altro perché, essendo direttamente correlabile alla resistenza al trasporto di carica dell'elettrolita, è proporzionale allo spessore del pellet di GDC che è diverso per ogni cella doppia testata.

Per la valutazione dell'attività catodica si ricorre all'utilizzo di una grandezza chiamata ASR (Area Specific Resistance) che è funzione della resistenza di polarizzazione:

$$ASR = \frac{R_{pol} \cdot A}{2} \quad [\Omega cm^2]$$

L'ASR è una grandezza che dipende dalle caratteristiche geometriche e morfologiche dello strato catodico, in particolare dipende dallo spessore e dalla porosità. Tuttavia nel caso in esame, avendo dimostrato che per le prove in aria la diffusione del gas è trascurabile, questa grandezza è direttamente correlabile all'attività catodica intrinseca dei materiali.

I valori così ottenuti di ASR possono essere utilizzati in un'equazione di tipo Arrhenius per il calcolo dell'energia di attivazione:

$$ASR = A \exp\left\{\frac{E_{Att}}{RT}\right\}$$

Effettuando il logaritmo naturale di entrambi i membri, si ottiene:

$$\ln(ASR) = \ln(A) + \frac{E_{Att}}{RT}$$

Quindi l'energia di attivazione apparente dell'attività catodica si calcola andando ad analizzare l'andamento dell'ASR in funzione del reciproco della temperatura.

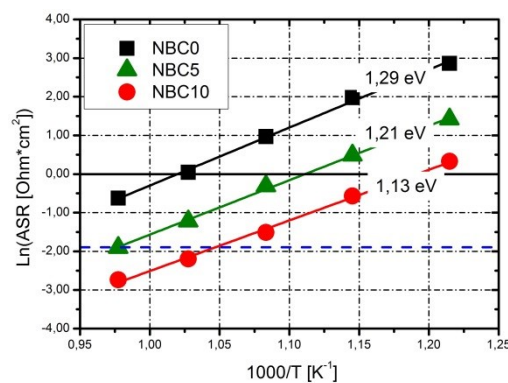


Figura 7.9 – ASR in funzione della temperatura

Dal grafico riportato in Figura 7.9 si evince che il catodo più attivo è quello con la più alta sottostechiometria di bario, ovvero l'NBC10, che presenta un'energia di attivazione di 1.13 eV, mentre il peggiore è il campione NBC0 con 1.29 eV.

Un altro aspetto molto importante da notare è che i valori ottenuti del parametro ASR sono molto bassi, soprattutto per il campione NBC10, tanto da scendere

sotto $0.15 \Omega\text{cm}^2$ alla temperatura di 700°C ($0.102 \Omega\text{cm}^2$). Questo valore ($0.15 \Omega\text{cm}^2$), indicato con la linea blu tratteggiata nella Figura 7.9, corrisponde al valore ottimale per l'utilizzo in una cella a combustibile a temperatura intermedia [36].

I valori calcolati in questo lavoro di tesi trovano riscontro in letteratura com'è possibile osservare in Tabella 7.5 e Figura 7.10.

Campione	$E_{Att,ASR}$
NBC0	1.29 eV
NBC5	1.21 eV
NBC10	1.13 eV
Zhou [16]	1.45 eV
Yoo [28]	1.14 eV
Kim [34]	1.19 eV
Wang	0.18 eV
Tomkiewicz	0.9 eV

Tabella 7.5 – Confronto con campioni trovati in letteratura

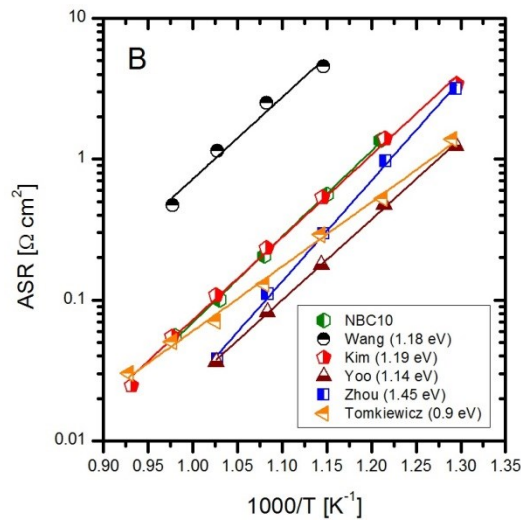


Figura 7.10 – Confronto con valori di ASR trovati in letteratura

Com'è possibile notare, i valori presenti in letteratura sono soggetti a una variabilità piuttosto ampia (0.9 – 1.45 eV), tuttavia le energie di attivazione calcolate in questo lavoro di tesi sono in linea con i risultati ottenuti dagli autori riportati in tabella. Osservando il grafico riportato in Figura 7.10 si può avere anche un riscontro grafico sui valori di energia di attivazione. Si può anche osservare che i valori di ASR ottenuti sono molto simili a quelli trovati in

letteratura tanto da sovrapporsi ai valori trovati da Kim [34] per il composto stechiometrico. Ciò può essere dovuto alla diversa temperatura di sinterizzazione utilizzata per la formazione degli strati, che per questo lavoro di tesi è stata più alta (1100°C) rispetto a quella utilizzata più frequentemente in letteratura (1000°C), portando ad ottenere dei valori leggermente più alti di ASR.

La diminuzione dell'energia di attivazione in funzione della progressiva sottostechiometria di bario è stata osservata anche da Huang et al. [30] su una bario cobaltite a base di praseodimio ($\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$), come è illustrato in Tabella 7.6.

x	0.00	0.05	0.10
$E_{Att,ASR}$	1.07 eV	1.04 eV	1.02 eV

Tabella 7.6 – Energie di attivazione dei materiali $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [30]

Lo stesso trend è riscontrato anche da Wang et al. [29] sul composto $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ come è esposto in Tabella 7.7.

x	0.00	0.02	0.04	0.06
$E_{Att,ASR}$	1.20 eV	1.10 eV	1.07 eV	0.94 eV

Tabella 7.7 – Energie di attivazione dei materiali $\text{PrBa}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ [29]

7.6 Modello

Gli spettri riportati nei paragrafi precedenti (Figura 7.2, Figura 7.4, Figura 7.6) sono il risultato della somma di più fenomeni elementari, ognuno dei quali è rappresentabile con un arco. Per analizzare in maniera precisa e dettagliata ciascun fenomeno è necessario isolarli e caratterizzarli. A tale scopo si può utilizzare la tecnica dei circuiti equivalenti, che consente di ricreare lo spettro attribuendo a ogni fenomeno un circuito costituito da una combinazione di uno o più elementi elettrici (resistenze, capacità, ...) disposti in serie o in parallelo (vedi capitolo 2). A valle della scelta del circuito, tramite l'utilizzo di un software, è possibile eseguire dei fitting simulando la risposta in frequenza di questi circuiti per cercare di riprodurre lo spettro ottenuto sperimentalmente. Questa operazione si effettua ottimizzando i parametri dei singoli elementi elettrici che costituiscono il circuito equivalente.

Quindi il primo passo per effettuare l'analisi consiste nell'individuare il numero dei fenomeni che si osservano negli spettri. Considerando che l'arco di un processo ideale si rappresenta nel grafico di Nyquist con una semicirconferenza con il centro sull'asse reale (vedi paragrafo 2.8.3), si può dedurre che gli spettri riportati nei paragrafi precedenti sono dovuti alla presenza di più fenomeni

parzialmente sovrapposti. Conseguentemente si è scelto di effettuare questa analisi prendendo in considerazione un modello di base costituito da tre processi. È stata presa questa decisione anche perché questo modello viene spesso utilizzato in letteratura [4,5,6] per l'analisi di materiali simili.

A ogni fenomeno è stato quindi attribuito un circuito costituito semplicemente da un parallelo tra una resistenza e un elemento a fase costante (Figura 7.11).

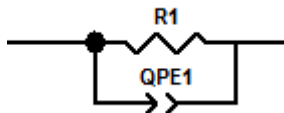


Figura 7.11 – Modello di un singolo fenomeno

Avendo considerato tre fenomeni, il circuito equivalente completo usato per eseguire l'analisi è quello riportato nella figura seguente (Figura 7.12) ed è costituito da:

- L , che corrisponde all'induttanza generata dalla strumentazione e dai fili utilizzati per il trasporto del segnale elettrico.
- R_e , che simboleggia la resistenza che l'elettrolita oppone al passaggio della carica.
- Il parallelo $R_i - QPE_i$, che rappresenta un fenomeno che avviene nella cella.

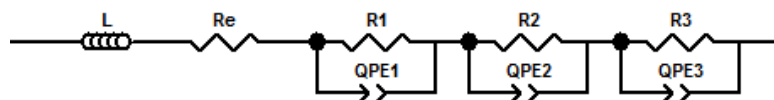


Figura 7.12 – Modello a tre archi

In base a quanto detto nei capitoli 1 e 2 e dalle considerazioni effettuate nei paragrafi precedenti, ci si aspetta un arco a basse frequenze attribuibile alla diffusione del gas e due (o tre) archi a frequenze più elevate che descrivono i fenomeni che avvengono sul catodo che possono essere per esempio l'adsorbimento dissociativo dell'ossigeno, il trasporto superficiale della specie adsorbita, il trasporto nel bulk, il trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

7.7 Analisi degli spettri

Per un'analisi più approfondita del meccanismo di riduzione dell'ossigeno sono state effettuate delle simulazioni con il software Zview sfruttando la tecnica dei circuiti equivalenti. Nei paragrafi che seguono sono esposte nel dettaglio le analisi eseguite per ogni campione catodico.

7.7.1 Risultati del campione NBC10

Per le simulazioni degli spettri di questo campione è stato utilizzato il circuito equivalente a tre archi descritto nel paragrafo 6.1.2. I risultati di quest'analisi sono esposti nelle figure e nelle tabelle seguenti.

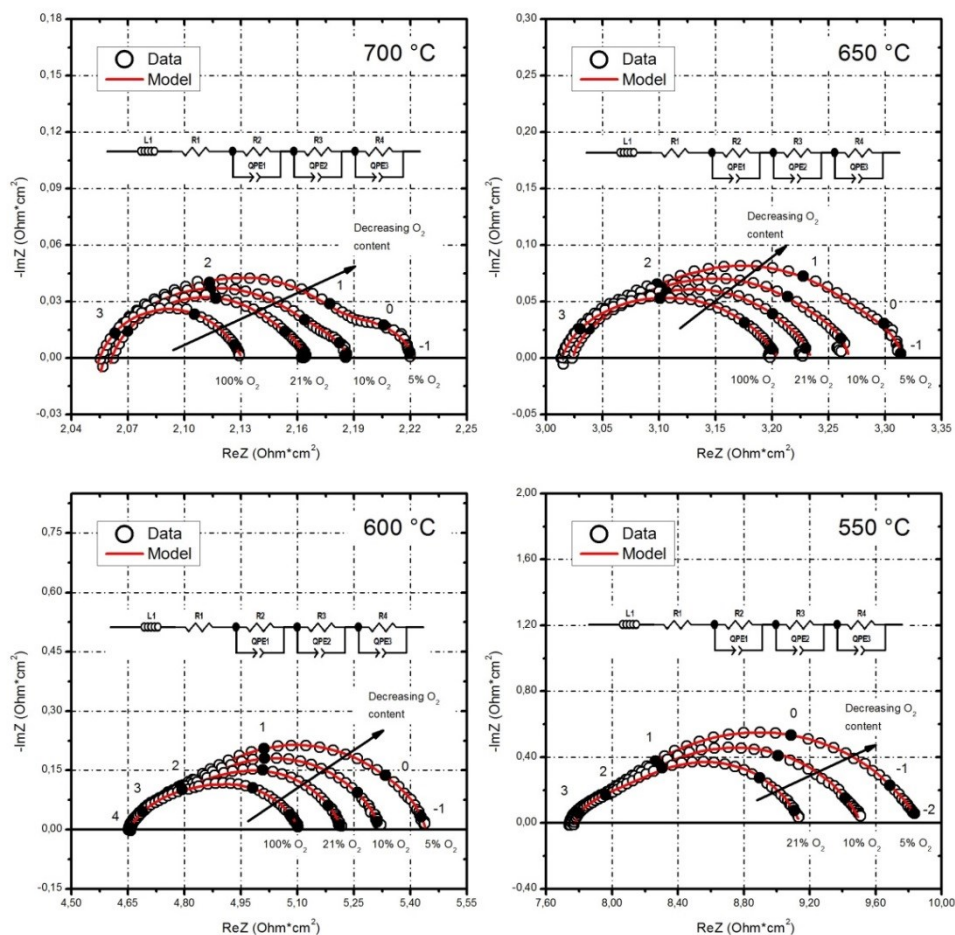


Figura 7.13 – Dati, simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC10 tra 700°C e 550°C.

Temperatura		750°C	700°C	650°C	600°C	550°C
L	[H]	2.05E-06	1.93E-06	1.18E-06	2.69E-07	3.54E-06
R_{Ohm}	[Ωcm²]	1.455	2.053	3.015	4.653	7.755
R_{HF}	[Ωcm²]	0.026	0.047	0.098	0.196	0.400
QPE_{HF-Q}	[F/cm²]	3.86E-02	2.54E-02	1.96E-02	8.30E-03	5.47E-03
QPE_{HF-n}		0.687	0.681	0.659	0.681	0.659
C_{HF}	[F/cm²]	1.68E-03	1.08E-03	7.71E-04	4.10E-04	2.30E-04
f_{HF}	[Hz]	3.61E+03	3.13E+03	2.11E+03	1.98E+03	1.73E+03
R_{MF}	[Ωcm²]	0.029	0.055	0.112	0.358	0.976
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	4.87E-02	4.57E-02	5.50E-02	5.05E-02	3.92E-02
QPE_{MF-n}		0.881	0.834	0.765	0.764	0.752
C_{MF}	[F/cm²]	2.00E-02	1.39E-02	1.16E-02	1.47E-02	1.34E-02
f_{MF}	[Hz]	2.74E+02	2.09E+02	1.23E+02	3.03E+01	1.22E+01
R_{LF}	[Ωcm²]	0.010	0.010	0.010	0.012	0.012
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	7.08E+00	3.07E+00	5.75E+00	9.55E+00	3.51E+00
QPE_{LF-n}		0.783	0.902	0.906	0.870	0.886
C_{LF}	[F/cm²]	3.35E+00	2.10E+00	4.30E+00	6.91E+00	2.34E+00
f_{LF}	[Hz]	4.96E+00	7.60E+00	3.53E+00	1.93E+00	5.61E+00

Tabella 7.8 – Parametri fitting NBC10 in aria

Nelle tabelle che riportano i parametri dei fitting, le grandezze R, Q e n sono delle variabili del processo di simulazione, mentre le capacità e le frequenze di ogni fenomeno sono state calcolate con le seguenti formule:

$$C_i = \frac{(R_i Q_i)^{1/n}}{R_i}$$

$$f_i = \frac{(R_i Q_i)^{-1/n}}{2\pi}$$

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	1.68E-06	1.93E-06	1.51E-06	1.43E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	2.05	2.05	2.05	2.05
R_{HF}	[Ωcm^2]	0.050	0.047	0.045	0.048
QPE_{HF-Q}	[F/cm²]	4.21E-02	2.537E-02	3.105E-02	2.021E-02
QPE_{HF-n}		0.624	0.681	0.690	0.785
C_{HF}	[F/cm²]	1.03E-03	1.08E-03	1.62E-03	3.02E-03
f_{HF}	[Hz]	3.067E+03	3.131E+03	2.155E+03	1.101E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.035	0.055	0.073	0.154
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	4.02E-02	4.57E-02	4.86E-02	2.94E-02
QPE_{MF-n}		0.86	0.834	0.79	0.837
C_{MF}	[F/cm²]	1.33E-02	1.39E-02	1.13E-02	1.03E-02
f_{MF}	[Hz]	3.430E+02	2.093E+02	1.929E+02	1.007E+02
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.010	0.021	0.039
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	3.066	5.240	5.840
QPE_{LF-n}		-	0.902	0.760	0.775
C_{LF}	[F/cm²]	-	2.100	2.615	3.787
f_{LF}	[Hz]	-	7.602	2.879	1.089

Tabella 7.9 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 700°C

Come si può notare nella Tabella 7.9 e nelle seguenti (Tabella 7.10 e Tabella 7.11), nella prova realizzata alimentando un flusso di ossigeno puro (100% O₂) l'arco a bassa frequenza è stato rimosso dal modello perché, alimentando un flusso puro, non si manifesta più la limitazione diffusiva che questo arco rappresenta.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	1.25E-06	1.18E-06	1.26E-06	9.72E-07
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	3.00	3.02E+00	3.01	3.01
R_{HF}	[Ωcm^2]	0.116	0.098	0.097	0.085
QPE_{HF-Q}	[F/cm²]	1.90E-02	0.020	1.45E-02	1.17E-02
QPE_{HF-n}		0.643	0.659	0.671	0.778
C_{HF}	[F/cm²]	6.38E-04	7.71E-04	5.83E-04	1.62E-03
f_{HF}	[Hz]	2.15E+03	2.11E+03	2.81E+03	1.16E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.086	0.112	0.143	0.183
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	1.01E-01	0.055	5.22E-02	5.31E-02
QPE_{MF-n}		0.67	0.765	0.80	0.81
C_{MF}	[F/cm²]	9.68E-03	0.012	1.54E-02	1.81E-02
f_{MF}	[Hz]	1.91E+02	1.229E+02	7.19E+01	4.80E+01
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.010	0.021	0.039
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	5.752	3.11E+00	4.18E+00
QPE_{LF-n}		-	0.906	0.97	0.84
C_{LF}	[F/cm²]	-	4.301	2.84E+00	2.95E+00
f_{LF}	[Hz]	-	3.525	2.635	1.373

Tabella 7.10 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 650°C

I valori dei parametri simulati in quest'analisi rispecchiano molto bene le considerazioni effettuate nel paragrafo 6.3 relativamente al campione NBC10. Prestando attenzione ai valori delle resistenze, si osserva infatti che l'arco caratterizzato da frequenze intermedie ($10^1 - 10^2$ Hz) cresce in misura maggiore rispetto a quello ad alte frequenze (10^3 Hz) e presenta anche dei valori di resistenza più alti rispetto agli altri fenomeni. L'ampiezza dell'arco a basse frequenze, invece, rimane pressoché costante al variare della temperatura e presenta dei valori di resistenza inferiori rispetto agli altri archi. I valori delle frequenze calcolati diminuiscono al diminuire della temperatura coerentemente con il fatto che le cinetiche rallentano in seguito ad un raffreddamento.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	2.37E-07	1.18E-06	2.51E-07	2.33E-07
R_{Ohm}	[Ωcm²]	4.65	3.02E+00	4.65	4.65
R_{HF}	[Ωcm²]	0.197	0.196	0.190	0.180
QPE_{HF-Q}	[F/cm²]	8.73E-03	0.008	8.21E-03	8.26E-03
QPE_{HF-n}		0.662	0.681	0.688	0.701
C_{HF}	[F/cm²]	3.37E-04	4.10E-04	4.40E-04	5.12E-04
f_{HF}	[Hz]	2.40E+03	1.98E+03	1.90E+03	1.73E+03
R_{MF}	[Ωcm²]	0.256	0.358	0.458	0.575
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	5.62E-02	0.051	4.87E-02	4.76E-02
QPE_{MF-n}		0.73	0.764	0.77	0.76
C_{MF}	[F/cm²]	1.16E-02	0.015	1.60E-02	1.55E-02
f_{MF}	[Hz]	5.38E+01	3.03E+01	2.17E+01	1.79E+01
R_{LF}	[Ωcm²]	-	0.012	0.022	0.039
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	9.552	9.34E+00	7.12E+00
QPE_{LF-n}		-	0.870	0.96	0.97
C_{LF}	[F/cm²]	-	6.913	8.70E+00	6.86E+00
f_{LF}	[Hz]	-	1.929	0.825	0.597

Tabella 7.11 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 600°C

Si può anche notare che gli indici n non subiscono grandi variazioni nelle simulazioni effettuate perché questo parametro è funzione solo di aspetti morfologici (i.e. difetti superficiali, porosità, rugosità) e non dipende per esempio dal tipo di fenomeno, dalla temperatura o dalla concentrazione di ossigeno.

È interessante anche soffermarsi sui valori che assumono le capacità (C) e sui loro trend. È possibile fare una distinzione tra i primi due archi (alta e media frequenza) e il terzo (bassa): per i primi si osservano valori molto piccoli che tendono a decrescere al diminuire della temperatura, mentre per il terzo si osservano valori più elevati (dell'ordine di 10^0 F/cm²) che non subiscono grandi variazioni con la temperatura. Ciò è indice del fatto che i primi sono due fenomeni di natura chimica, mentre il terzo ha una natura fisica.

x_{O_2}		21%	10%	5%
L	[H]	3.54E-06	3.07E-06	3.65E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	7.75	7.74	7.72
R_{HF}	[Ωcm^2]	0.400	0.401	0.334
QPE_{HF-Q}	[F/cm²]	0.005	7.18E-03	4.70E-03
QPE_{HF-n}		0.659	0.659	0.749
C_{HF}	[F/cm²]	0.000	3.48E-04	5.41E-04
f_{HF}	[Hz]	1.73E+03	1.14E+03	8.80E+02
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.976	1.354	1.923
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	0.039	3.92E-02	2.14E-02
QPE_{MF-n}		0.752	0.70	0.64
C_{MF}	[F/cm²]	0.013	1.13E-02	3.62E-03
f_{MF}	[Hz]	1.22E+01	1.04E+01	2.29E+01
R_{LF}	[Ωcm^2]	0.012	0.021	0.040
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	3.510	3.63E+00	5.68E+00
QPE_{LF-n}		0.886	0.878	0.956
C_{LF}	[F/cm²]	2.338	2.54E+00	5.31E+00
f_{LF}	[Hz]	5.611	2.914	0.748

Tabella 7.12 – Parametri fitting NBC10 al variare della concentrazione di ossigeno a 550°C

Analizzando ora le variazioni che si registrano al variare dell'atmosfera alimentata, si nota che tutte le resistenze (ad esclusione di quella dell'elettrolita) subiscono dei cambiamenti, in particolare aumentano con il diminuire della concentrazione di ossigeno alimentata. La resistenza che subisce le maggiori variazioni è quella dell'arco a bassa frequenza che passa da circa $0.011 \Omega cm^2$ a circa $0.040 \Omega cm^2$ per tutte le temperature. Questa forte dipendenza dalla concentrazione di ossigeno fornisce un'ulteriore prova del fatto che questo arco è rappresentativo della diffusione, come verrà poi illustrato nell'analisi dell'ordine di reazione. L'arco ad alta frequenza manifesta invece delle variazioni minime se non del tutto trascurabili per i valori della resistenza presentando quindi solo una leggera dipendenza dalla concentrazione di ossigeno. L'arco a media frequenza manifesta anch'esso delle variazioni, ma non significative come per l'arco diffusivo, che invece quadruplica la sua ampiezza.

Per il calcolo dell'energia di attivazione dei vari fenomeni coinvolti nell'attività catodica sono state utilizzate le resistenze in un'equazione di tipo Arrhenius:

$$R_i = A \exp\left\{\frac{E_{Att}}{RT}\right\}$$

la quale ha consentito di calcolare l'energia di attivazione come il coefficiente angolare della retta che lega $\ln(R_i)$ con l'inverso della temperatura ($1/T$):

$$\ln(R_i) = \ln(A) + \frac{E_{Att}}{RT}$$

I valori ottenuti per il campione NBC10 sono riportati in Figura 7.14.

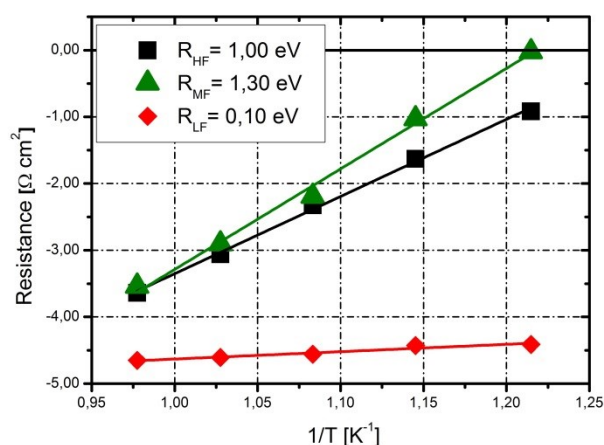


Figura 7.14 – Energie di attivazione del campione NBC10 per le prove in aria

Sfruttando infine le prove effettuate al variare della concentrazione di ossigeno è stato possibile calcolare gli ordini di reazione (n) di ogni processo. Essendo:

$$R_i \sim P_{O_2}^{-n}$$

Calcolando il logaritmo di entrambi i membri si ricava:

$$\ln(R_i) \sim -n \cdot \ln(P_{O_2})$$

Quindi n corrisponde al coefficiente angolare della retta che lega $\ln(R_i)$ con $\ln(P_{O_2})$.

I risultati della regressione lineare sono esposti in Figura 7.15 dove sono stati riportati i moduli dell'ordine di reazione. La figura sottostante consente di avere un'idea più chiara dei trend delle resistenze e di avere un riscontro grafico dei parametri di fitting riportati nelle tabelle, in particolare di quelle che riportano la dipendenza dalla concentrazione di ossigeno.

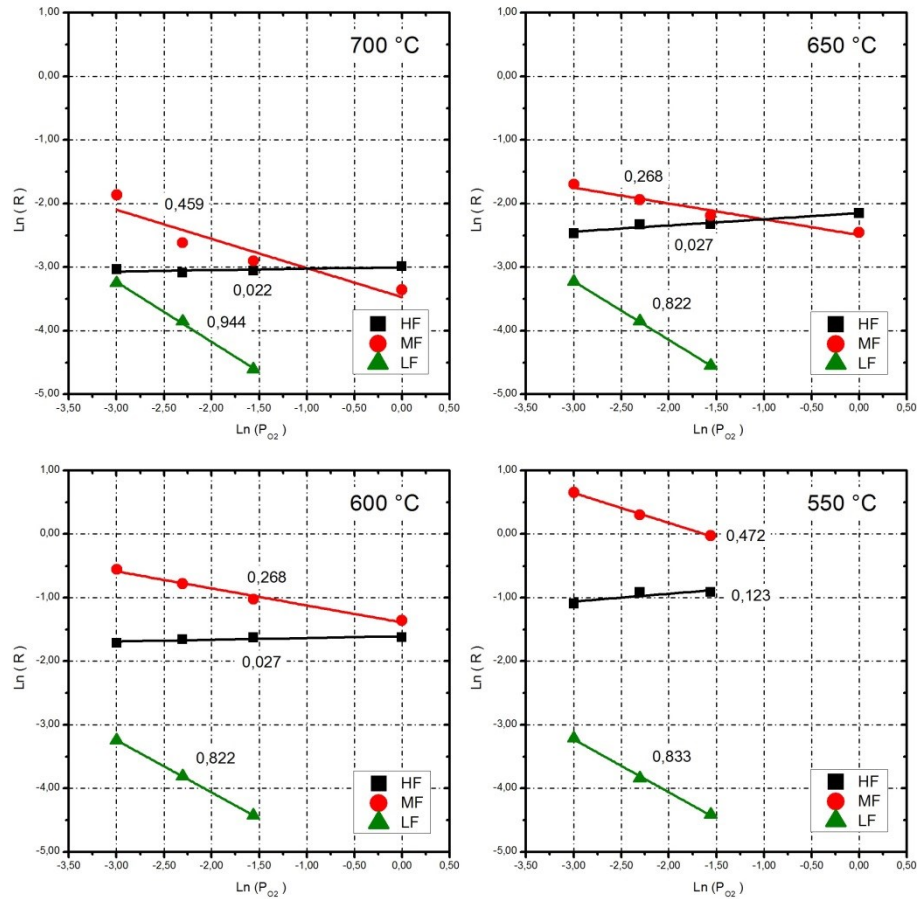


Figura 7.15 – Ordini di reazione del campione NBC10

7.7.2 Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC10

Osservando i parametri riportati in Tabella 7.8 riguardanti il fenomeno di bassa frequenza si nota che i valori di resistenza sono praticamente costanti al variare della temperatura e conseguentemente l'energia di attivazione di questo arco è praticamente nulla (0.10 eV), come è riportato anche in Figura 7.14. Inoltre i valori di capacità risultano abbastanza elevati ($1 - 7 \text{ F/cm}^2$) e le frequenze si attestano a valori dell'ordine di 10^0 Hz . Infine analizzando i valori delle resistenze al variare della concentrazione di ossigeno, si trova che questo processo ha un ordine di reazione che tende all'unità (0.822 – 0.944). Si può quindi ritenere che l'arco a bassa frequenza sia attribuibile indifferentemente alla diffusione intraporosa o esterna del gas.

La dipendenza del primo ordine è tipica dei fenomeni diffusivi ed è derivabile dall'espressione che hanno i flussi di materia (legge di Fick):

$$J_{O_2} = -\mathcal{D}_{O_2N_2} \frac{dC_{O_2}}{dz}$$

Con $\mathcal{D}_{O_2N_2}$ che è il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in azoto, C_{O_2} è la concentrazione di ossigeno mentre z è la direzione nella quale avviene la diffusione. Introducendo l'ipotesi di gas perfetto:

$$p_{O_2}V = n_{O_2}RT \rightarrow \frac{n_{O_2}}{V} = C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{RT}$$

Sostituendo C_{O_2} nella legge di Fick si trova la dipendenza dalla pressione parziale di ossigeno:

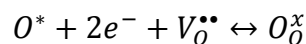
$$J_{O_2} = -\frac{\mathcal{D}_{O_2N_2}}{RT} \frac{dp_{O_2}}{dz} \sim p_{O_2}^1$$

Oppure, considerando un flusso di materia mosso da una differenza di concentrazione tra due punti a e b nello strato limite esterno e introducendo l'ipotesi di gas perfetto:

$$J_{O_2} = \varphi_{O_2}S(C_{O_2}^a - C_{O_2}^b) = \frac{\varphi_{O_2}S}{RT}(p_{O_2}^a - p_{O_2}^b) \sim p_{O_2}^1$$

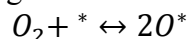
Dove φ_{O_2} è il coefficiente di scambio di materia relativo all'ossigeno e S è la superficie di scambio. In entrambi i casi si osserva una dipendenza del primo ordine ($p_{O_2}^1$).

L'arco intermedio ha invece delle frequenze caratteristiche che variano tra 3 kHz e 10 Hz, delle capacità decisamente più basse ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ F/cm²) e un'energia di attivazione di 1.3 eV. Analizzando l'ordine di reazione di questo processo, si registra un cambiamento tra le prove a temperatura elevata e la prova a 550°C. Nelle prime, infatti, si trova un valore compreso tra 0.26 e 0.27, che è rappresentativo di un processo di trasferimento di carica all'interno del materiale catodico:



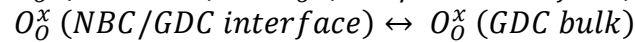
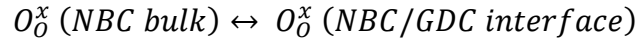
Questa reazione mostra la formazione di un atomo di ossigeno di reticolo (O_O^x) a partire da un atomo di ossigeno precedentemente adsorbito sulla superficie catodica (O^*), il quale riceve due elettroni ($2e^-$) e va ad occupare una vacanza reticolare ($V_O^{\bullet\bullet}$).

Nelle prove a 550°C, invece, l'ordine di reazione risulta pari a 0.47. Questo comporta che, abbassando la temperatura, avviene un cambiamento del fenomeno limitante alle frequenze intermedie, che diviene l'adsorbimento dissociativo della molecola di ossigeno sui siti attivi (*) della superficie catodica, schematizzato con la seguente reazione:



Infine, analizzando il processo ad alta frequenza (1 – 4 kHz), si ottengono dei valori di capacità compresi tra 10^{-3} – 10^{-4} F/cm² e un'energia di attivazione di 1.00 eV. Unendo queste informazioni con un valore dell'ordine di reazione compreso tra 0.02 e 0.12, è possibile attribuire all'arco ad alta frequenza un fenomeno che coinvolge un trasporto ionico. In particolare può essere associato

al trasporto dello ione ossigeno all'interno del bulk del catodo fino all'interfaccia con l'elettrolita, seguito da un trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Questa serie di fenomeni può essere schematizzata con le seguenti reazioni:



Questo aspetto è caratteristico dei catodi MIEC (Mixed Ionic and Electronic Conductors) che essendo anche dei conduttori ionici sono in grado di far avvenire la reazione di riduzione dell'ossigeno su tutta la superficie a contatto con la fase gassosa e non limitatamente alla TPB (Three Phase Boundary). Inoltre dall'analisi effettuata non si osserva la presenza di un meccanismo di trasporto ionico superficiale ed è quindi stato dimostrato che questi materiali prediligono il trasporto interno (bulk) che risulta dominante.

7.7.3 Analisi dei risultati del campione NBC5

Effettuando i fitting sugli spettri del campione NBC5 si è subito notato che il modello a tre fenomeni illustrato nel paragrafo 7.6 non fornisce la migliore rappresentazione degli archi a tutte le temperature. Si è osservato infatti che il parametro n della CPE del processo a più alta frequenza diminuiva notevolmente passando da 750°C a 550°C, quando invece sarebbe dovuto rimanere pressoché costante. Ciò ha portato ad avere un trend anomalo della frequenza caratteristica che aumentava con il diminuire della temperatura. Questa tendenza è contraria a quella di qualunque altro fenomeno che invece rallenta in seguito ad un raffreddamento. Quindi, coerentemente con le osservazioni effettuate nel paragrafo 6.3, si è scelto di implementare nel modello un quarto arco rappresentativo di un fenomeno caratterizzato da frequenze molto alte. Di conseguenza il circuito equivalente utilizzato per le prove a 700°C, 650°C, 600°C e 550°C è quello presentato in Figura 7.16.

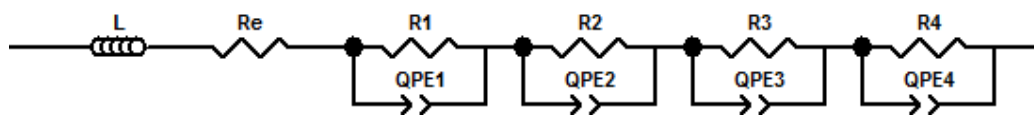


Figura 7.16 – Modello a 4 archi

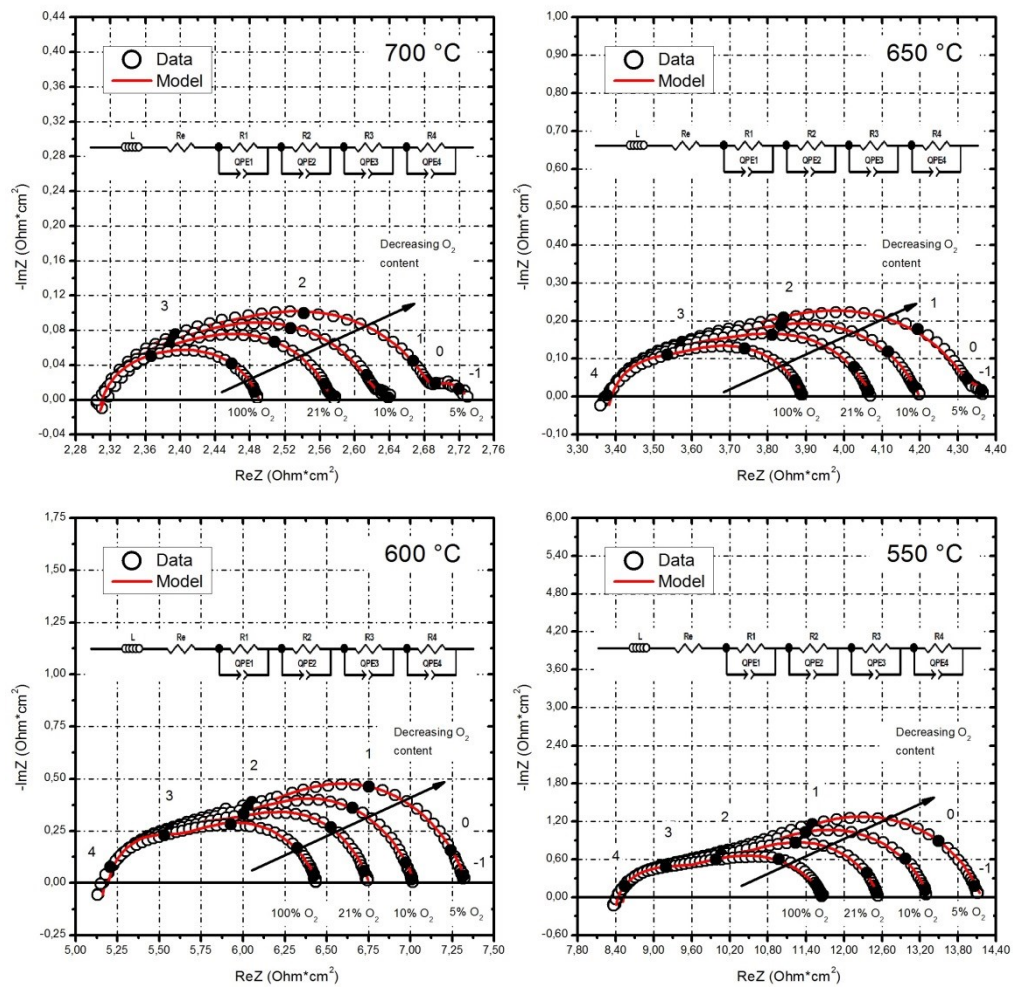


Figura 7.17 – Dati, simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC5 tra 700°C e 550°C.

Temperatura		750°C	700°C	650°C	600°C	550°C
L	[H]	2.22E-06	2.38E-06	2.33E-06	2.57E-06	2.59E-06
R_{Ohm}	[Ωcm²]	3.426	2.282	3.341	5.127	8.415
R_{HF1}	[Ωcm²]	-	0.045	0.130	0.293	0.720
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	-	6.92E-04	2.13E-04	1.06E-04	6.59E-05
QPE_{HF1-n}		-	0.943	0.956	0.968	0.930
C_{HF1}	[F/cm²]	-	3.69E-04	1.31E-04	7.46E-05	3.12E-05
f_{HF1}	[Hz]	-	9.53E+03	9.38E+03	7.28E+03	7.08E+03
R_{HF2}	[Ωcm²]	0.034	0.064	0.190	0.492	1.270
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	2.17E-03	2.22E-03	1.31E-03	7.39E-04	4.92E-04
QPE_{HF2-n}		0.934	0.883	0.835	0.808	0.766
C_{HF2}	[F/cm²]	1.11E-03	6.92E-04	2.55E-04	1.12E-04	5.14E-05
f_{HF2}	[Hz]	4.22E+03	3.58E+03	3.29E+03	2.89E+03	2.44E+03
R_{MF}	[Ωcm²]	0.103	0.181	0.409	0.836	2.143
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	7.64E-03	6.43E-03	6.12E-03	6.16E-03	6.13E-03
QPE_{MF-n}		0.826	0.796	0.764	0.769	0.787
C_{MF}	[F/cm²]	1.69E-03	1.14E-03	9.62E-04	1.26E-03	1.89E-03
f_{MF}	[Hz]	9.12E+02	7.72E+02	4.04E+02	1.50E+02	3.93E+01
R_{LF}	[Ωcm²]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	3.009	2.18E+01	2.21E+01	2.17E+01	1.09E+01
QPE_{LF-n}		0.960	0.977	0.969	0.961	0.959
C_{LF}	[F/cm²]	2.537	2.07E+01	2.06E+01	1.98E+01	9.64E+00
f_{LF}	[Hz]	11.619	1.68E+00	1.63E+00	1.68E+00	3.29E+00

Tabella 7.13 – Parametri fitting NBC5 in aria

Osservando le variazioni dei parametri al diminuire della temperatura, si può notare che le tutte le resistenze diminuiscono (sempre ad eccezione di quella dell'arco a bassa frequenza) come per il campione NBC10. I valori della capacità C alti (dell'ordine di 10^0 F/cm²) e quasi costanti calcolati per l'arco a bassa frequenza consentono di associarlo a un fenomeno diffusivo. I parametri n rimangono pressoché invariati con la temperatura e la concentrazione di ossigeno per tutti gli archi.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	2.51E-06	2.38E-06	2.17E-06	2.09E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	2.27	2.28	2.28	2.28
R_{HF1}	[Ωcm^2]	0.043	0.045	0.047	0.053
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	8.38E-04	6.92E-04	6.07E-04	6.79E-04
QPE_{HF1-n}		0.926	0.943	0.959	0.945
C_{HF1}	[F/cm²]	3.70E-04	3.69E-04	3.90E-04	3.75E-04
f_{HF1}	[Hz]	9.96E+03	9.53E+03	8.68E+03	8.04E+03
R_{HF2}	[Ωcm^2]	0.059	0.064	0.072	0.078
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	4.11E-03	2.22E-03	2.54E-03	2.49E-03
QPE_{HF2-n}		0.793	0.883	0.870	0.885
C_{HF2}	[F/cm²]	4.68E-04	6.92E-04	7.01E-04	8.19E-04
f_{HF2}	[Hz]	5.73E+03	3.58E+03	3.14E+03	2.50E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.113	0.181	0.218	0.270
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	8.50E-03	6.43E-03	6.97E-03	7.47E-03
QPE_{MF-n}		0.804	0.796	0.773	0.749
C_{MF}	[F/cm²]	1.56E-03	1.14E-03	1.03E-03	9.29E-04
f_{MF}	[Hz]	9.01E+02	7.72E+02	7.06E+02	6.34E+02
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.005	0.010	0.020
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	2.18E+01	4.99E+00	3.07E+00
QPE_{LF-n}		-	0.977	0.760	0.803
C_{LF}	[F/cm²]	-	20.65	1.96	1.55
f_{LF}	[Hz]	-	1.68	7.78	5.20

Tabella 7.14 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare della concentrazione di ossigeno a 700°C

Come si può notare, l'arco che è stato aggiunto al modello è rappresentativo di un fenomeno che avviene a frequenze molto elevate che sfiorano i 10^4 Hz a 700°C.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	2.14E-06	2.33E-06	2.14E-06	2.22E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	3.35	3.34	3.35	3.35
R_{HF1}	[Ωcm^2]	0.111	0.130	0.129	0.147
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	3.07E-04	2.13E-04	2.46E-04	2.40E-04
QPE_{HF1-n}		0.936	0.956	0.952	0.947
C_{HF1}	[F/cm²]	1.51E-04	1.31E-04	1.45E-04	1.35E-04
f_{HF1}	[Hz]	9.46E+03	9.38E+03	8.47E+03	8.02E+03
R_{HF2}	[Ωcm^2]	0.158	0.190	0.214	0.220
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	1.74E-03	1.31E-03	1.32E-03	1.45E-03
QPE_{HF2-n}		0.793	0.835	0.833	0.859
C_{HF2}	[F/cm²]	2.04E-04	2.55E-04	2.56E-04	3.86E-04
f_{HF2}	[Hz]	4.95E+03	3.29E+03	2.90E+03	1.87E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.277	0.409	0.500	0.624
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	6.12E-03	0.006	6.73E-03	7.25E-03
QPE_{MF-n}		0.785	0.764	0.74	0.73
C_{MF}	[F/cm²]	1.07E-03	9.62E-04	9.46E-04	9.64E-04
f_{MF}	[Hz]	5.39E+02	4.04E+02	3.37E+02	2.64E+02
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.005	0.011	0.019
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	22.119	3.43E+00	3.97E+00
QPE_{LF-n}		-	0.969	0.76	0.79
C_{LF}	[F/cm²]	-	20.56	1.19	2.01
f_{LF}	[Hz]	-	1.63	12.14	4.12

Tabella 7.15 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare della concentrazione di ossigeno a 650°C

Analizzando i cambiamenti dei parametri con la concentrazione di ossigeno si possono fare delle considerazioni analoghe a quelle effettuate per il campione NBC10 a proposito degli archi a media e bassa frequenza. Per quanto riguarda gli archi a frequenza elevata, si osservano degli incrementi molto contenuti che sono leggermente più accentuati per l'arco HF2 rispetto all'arco HF1.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	2.27E-06	2.57E-06	2.30E-06	3.41E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	5.14	5.13	5.15	5.15
R_{HF1}	[Ωcm^2]	0.253	0.293	0.288	0.334
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	1.28E-04	1.06E-04	1.21E-04	1.13E-04
QPE_{HF1-n}		0.957	0.968	0.957	0.951
C_{HF1}	[F/cm²]	8.06E-05	7.46E-05	7.64E-05	6.68E-05
f_{HF1}	[Hz]	7.80E+03	7.28E+03	7.24E+03	7.13E+03
R_{HF2}	[Ωcm^2]	0.396	0.492	0.507	0.571
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	7.22E-04	7.39E-04	7.27E-04	8.77E-04
QPE_{HF2-n}		0.807	0.808	0.815	0.804
C_{HF2}	[F/cm²]	1.02E-04	1.12E-04	1.20E-04	1.37E-04
f_{HF2}	[Hz]	3.94E+03	2.89E+03	2.61E+03	2.03E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	0.612	0.836	1.070	1.259
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	5.81E-03	6.16E-03	5.76E-03	7.17E-03
QPE_{MF-n}		0.751	0.769	0.754	0.760
C_{MF}	[F/cm²]	8.94E-04	1.26E-03	1.09E-03	1.62E-03
f_{MF}	[Hz]	2.91E+02	1.50E+02	1.37E+02	7.81E+01
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.005	0.011	0.020
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	21.677	4.52E+00	4.05E+00
QPE_{LF-n}		-	0.961	0.772	0.816
C_{LF}	[F/cm²]	-	19.77	1.85	2.29
f_{LF}	[Hz]	-	1.677	8.070	3.534

Tabella 7.16 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare della concentrazione di ossigeno a 600°C

Da un rapido confronto con i parametri stimati con il campione NBC10, si può notare che le resistenze dei singoli fenomeni sono tendenzialmente superiori per il campione NBC5. La differenza maggiore si osserva per l'arco a frequenza intermedia che, considerando le prove a 700°C, aumenta da 0.055 Ωcm^2 per l'NBC10 a 0.181 Ωcm^2 per l'NBC5.

x_{O_2}		100%	21%	10%	5%
L	[H]	3.08E-06	2.59E-06	2.96E-06	2.75E-06
R_{Ohm}	[Ωcm^2]	8.40	8.42	8.42	8.45
R_{HF1}	[Ωcm^2]	0.637	0.720	0.723	0.792
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	6.08E-05	6.59E-05	5.82E-05	6.11E-05
QPE_{HF1-n}		0.943	0.930	0.940	0.932
C_{HF1}	[F/cm²]	3.30E-05	3.12E-05	3.08E-05	2.96E-05
f_{HF1}	[Hz]	7.58E+03	7.08E+03	7.16E+03	6.78E+03
R_{HF2}	[Ωcm^2]	1.032	1.270	1.374	1.428
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	4.24E-04	4.92E-04	4.86E-04	5.78E-04
QPE_{HF2-n}		0.778	0.766	0.762	0.762
C_{HF2}	[F/cm²]	4.65E-05	0.000	4.97E-05	6.27E-05
f_{HF2}	[Hz]	3.32E+03	2.44E+03	2.33E+03	1.78E+03
R_{MF}	[Ωcm^2]	1.604	2.143	2.823	3.479
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	4.51E-03	6.13E-03	5.54E-03	5.80E-03
QPE_{MF-n}		0.755	0.787	0.763	0.755
C_{MF}	[F/cm²]	9.14E-04	0.002	1.52E-03	1.63E-03
f_{MF}	[Hz]	1.09E+02	3.93E+01	3.71E+01	2.80E+01
R_{LF}	[Ωcm^2]	-	0.005	0.011	0.020
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	-	10.923	7.52E+00	1.24E+01
QPE_{LF-n}		-	0.959	0.872	0.804
C_{LF}	[F/cm²]	-	9.64	5.24	8.80
f_{LF}	[Hz]	-	3.295	2.688	0.903

Tabella 7.17 – Parametri dei fitting del campione NBC5 al variare della concentrazione di ossigeno a 550°C

Per quanto riguarda i fenomeni ad alta frequenza invece, il valore di resistenza a 700°C per l'NBC10 è sempre più piccolo, ma non in maniera netta come per l'arco a frequenza intermedia. La differenza si fa molto più marcata per le prove a temperatura più bassa e infatti

nelle prove a 550°C si passa da 0.400 Ωcm^2 per il campione NBC10 a 1.270 Ωcm^2 e 0.662 Ωcm^2 rispettivamente per l'arco HF1 e HF2.

Anche per questi campioni, i valori delle resistenze che sono stati ricavati con le simulazioni sono stati utilizzati in un'equazione di tipo Arrhenius per il calcolo dell'energia di attivazione di ciascun arco (Figura 7.18).

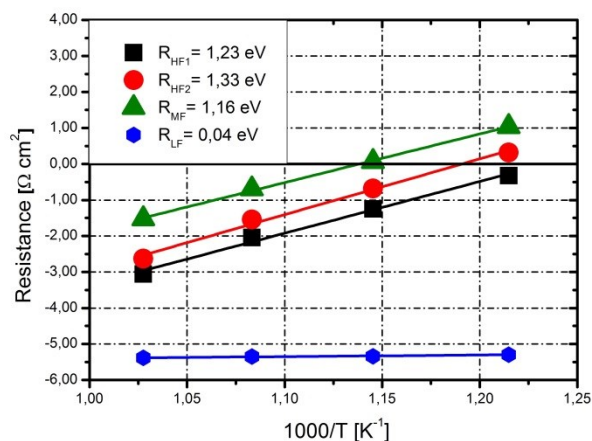


Figura 7.18 – Energie di attivazione del campione NBC5 per le prove in aria

L'analisi degli ordini di reazione ha portato i seguenti risultati (Figura 7.19).

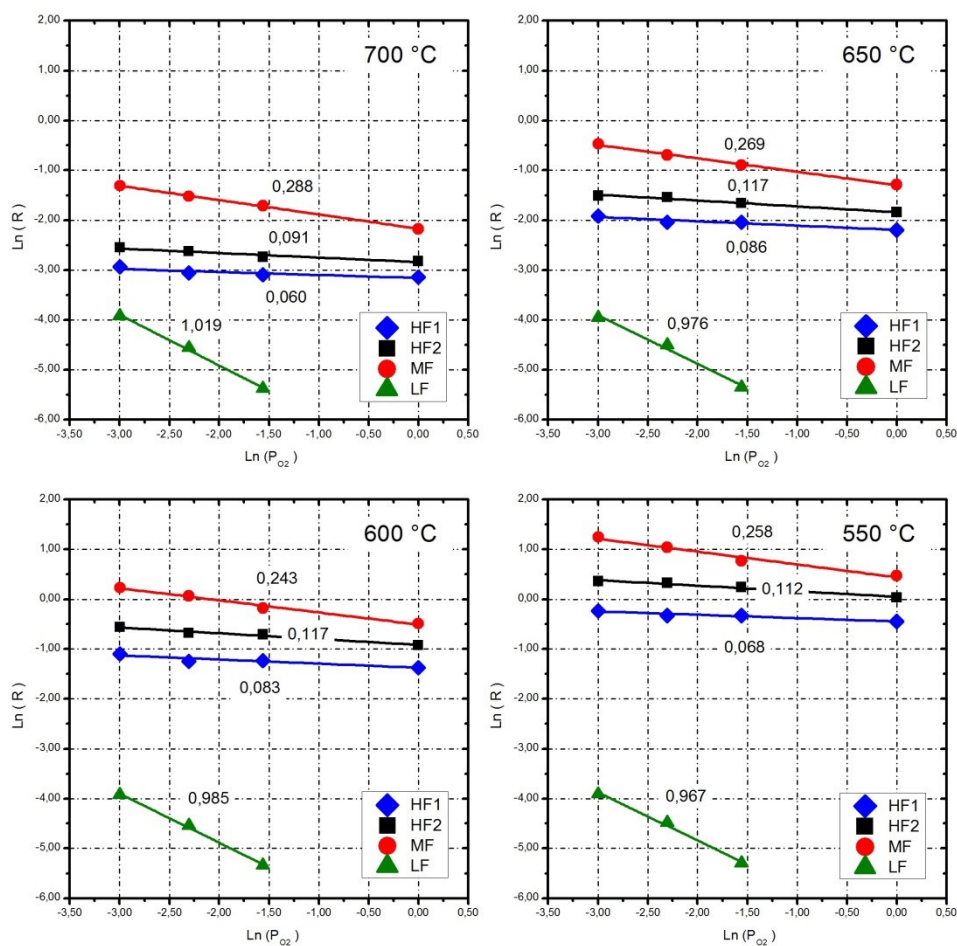
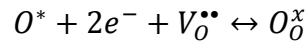


Figura 7.19 – Ordini di reazione del campione NBC5

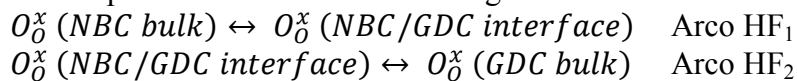
7.7.4 Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC5

Anche per il campione NBC5 l'arco a bassa frequenza è attribuibile alla diffusione del gas. Infatti il fenomeno a bassa frequenza presenta delle capacità elevate (10^{-2} F/cm² in aria), delle frequenze dell'ordine di 1 Hz, un'energia di attivazione pressoché nulla (0.04 eV) e un ordine di reazione unitario (0.967 – 1.019).

L'arco intermedio presenta invece delle capacità dell'ordine di 10^{-3} F/cm², delle frequenze comprese tra 1000 Hz e 40 Hz e un'energia di attivazione di 1.16 eV. Tali risultati, insieme a un ordine di reazione compreso tra 0.243 e 0.288, permettono di identificare questo fenomeno con un trasferimento di carica all'interno del materiale catodico:



Dalle analisi dei due fenomeni ad alta frequenza si possono trarre delle informazioni interessanti. Si tratta in entrambi i casi di processi molto veloci (2 – 6 kHz e 7 – 9 kHz) e con capacità molto basse (10^{-4} – 10^{-5} F/cm² in entrambi i casi). Per il processo più rapido è stata calcolata un'energia di attivazione di circa 1.23 eV e un ordine di reazione molto vicino a zero, mentre per l'altro sono stati trovati valori di 1.33 eV e circa 0.1. Gli ordini di reazione indicano che questi due processi sono correlabili ai seguenti fenomeni:



La prima reazione identifica un trasferimento di uno ione ossigeno all'interno del materiale catodico fino al raggiungimento dell'interfaccia con l'elettrolita, mentre la seconda corrisponde alla seconda fase di questo trasferimento, in altre parole al passaggio dello ione dall'interfaccia catodo/elettrolita all'elettrolita.

Per il campione NBC10 si era osservato che il fenomeno ad alta frequenza era attribuibile a un trasporto di carica nel bulk seguito dal trasferimento all'interfaccia. Anche per il campione NBC5 si trova lo stesso risultato, tuttavia, se prima le due fasi del fenomeno non erano distinguibili, ora lo sono, tant'è che nel modello è stato necessario aggiungere un arco. Questo risultato è direttamente attribuibile all'effetto che la sottostechiometria di bario ha avuto sui materiali catodici. Si può quindi dedurre che aumentando la deficienza di bario si riesce a promuovere la fase legata al trasporto dell'ossigeno nel bulk del materiale catodico. Un'ulteriore prova di questo fatto è fornita dai valori di energia di attivazione trovati per i fenomeni ad alta frequenza, che per maggiore chiarezza sono riportati nella Tabella 7.18.

E_{HF1}^{NBC5}	1.23 eV
E_{HF2}^{NBC5}	1.33 eV
E_{HF}^{NBC10}	1.00 eV

Tabella 7.18 – Confronto tra NBC5 e NBC10 relativo alle energie di attivazione dei fenomeni ad alta frequenza

Come si può notare, non solo nel campione NBC5 sono presenti due fenomeni, ma inoltre entrambi presentano delle energie di attivazione decisamente superiori rispetto a quelle calcolate per l'NBC10. Confrontando le resistenze di polarizzazione si giunge alla stessa conclusione: il fenomeno ad alta frequenza del campione NBC10 è meno resistivo dei due fenomeni ad alta frequenza del campione NBC5, come era già stato fatto notare nel paragrafo precedente.

Un'ulteriore prova a sostegno dell'effetto positivo che ha avuto la sottostechiometria di bario è costituita dai risultati delle analisi della termogravimetria e del contenuto di ossigeno nel reticolo (Figura 4.7 e Figura 4.9). Infatti da quelle prove era emerso un aumento della concentrazione di vacanze di ossigeno al diminuire del bario che si traduce in un miglioramento della capacità di trasportare ioni all'interno del materiale catodico.

7.7.5 Analisi dei risultati del campione NBC0

In questo campione, come nel precedente, è stata osservata la presenza di un ulteriore arco alle alte frequenze che subentra alle temperature più basse (650°C, 600°C, 550°C). Di conseguenza sono stati realizzati i fitting con i due diversi modelli a tre e a quattro archi e i risultati sono riportati nella Tabella 7.19 e nelle Figura 7.20 e Figura 7.21.

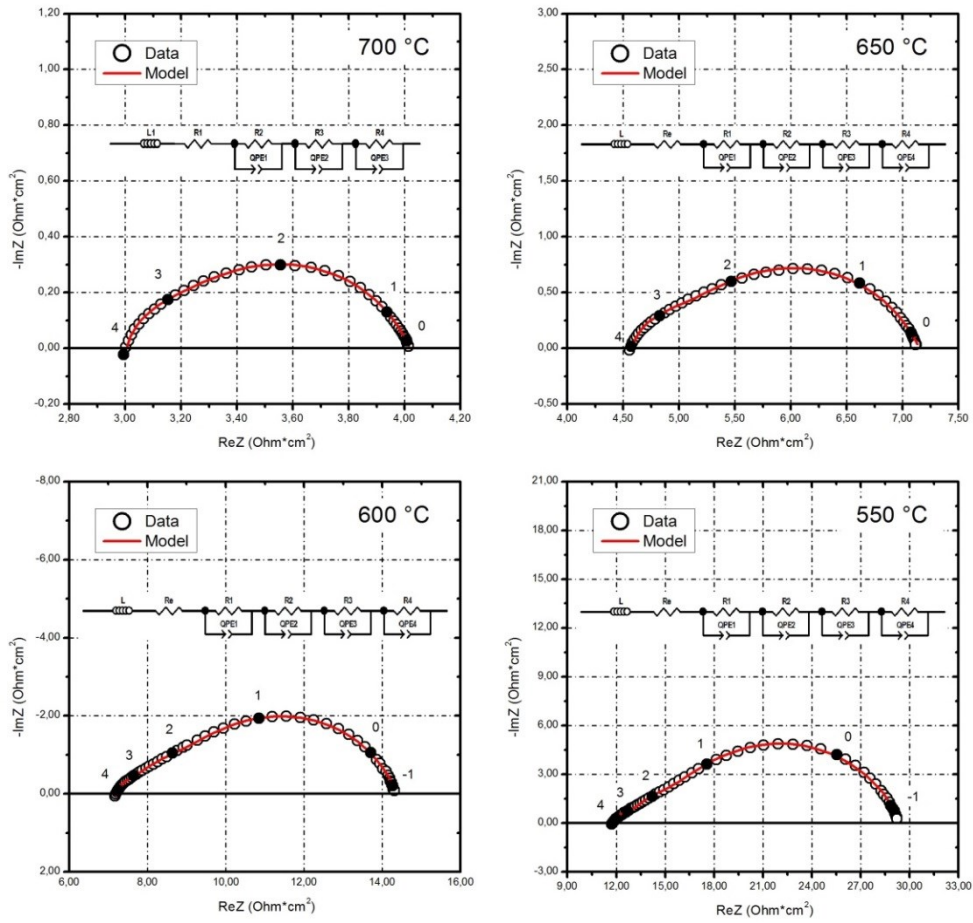


Figura 7.20 – Dati, simulazioni e modelli delle prove effettuate in aria per il campione NBC0 tra 700°C e 550°C.

Temperatura		750°C	700°C	650°C	600°C	550°C
L	[H]	2.75E-06	2.63E-06	2.77E-06	2.39E-06	1.03E-06
R_{Ohm}	[Ωcm²]	2.078	2.975	4.527	7.161	11.870
R_{HF1}	[Ωcm²]	-	-	0.191	0.530	1.291
QPE_{HF1-Q}	[F/cm²]	-	-	3.62E-04	1.53E-04	9.43E-05
QPE_{HF1-n}		-	-	0.875	0.871	0.885
C_{HF1}	[F/cm²]	-	-	9.23E-05	3.77E-05	2.91E-05
f_{HF1}	[Hz]	-	-	9.03E+03	7.96E+03	4.24E+03
R_{HF2}	[Ωcm²]	0.105	0.203	0.399	1.118	2.534
QPE_{HF2-Q}	[F/cm²]	1.45E-03	7.78E-04	1.31E-03	8.78E-04	9.00E-04
QPE_{HF2-n}		0.820	0.822	0.820	0.821	0.820
C_{HF2}	[F/cm²]	2.12E-04	1.16E-04	2.50E-04	1.93E-04	2.38E-04
f_{HF2}	[Hz]	7.13E+03	6.74E+03	1.60E+03	7.38E+02	2.64E+02
R_{MF}	[Ωcm²]	0.428	0.837	2.038	5.564	13.685
QPE_{MF-Q}	[F/cm²]	2.60E-03	1.88E-03	1.78E-03	2.10E-03	2.04E-03
QPE_{MF-n}		0.774	0.756	0.731	0.763	0.770
C_{MF}	[F/cm²]	3.57E-04	2.34E-04	2.24E-04	5.29E-04	6.99E-04
f_{MF}	[Hz]	1.04E+03	8.14E+02	3.49E+02	5.41E+01	1.66E+01
R_{LF}	[Ωcm²]	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005
QPE_{LF-Q}	[F/cm²]	1.76E+01	1.72E+01	1.70E+01	1.67E+01	1.65E+01
QPE_{LF-n}		0.941	0.937	0.953	0.950	0.971
C_{LF}	[F/cm²]	1.50E+01	1.45E+01	1.50E+01	1.47E+01	1.53E+01
f_{LF}	[Hz]	2.53E+00	2.30E+00	2.20E+00	2.16E+00	2.06E+00

Tabella 7.19 – Parametri dei fitting del campione NBC0 in aria

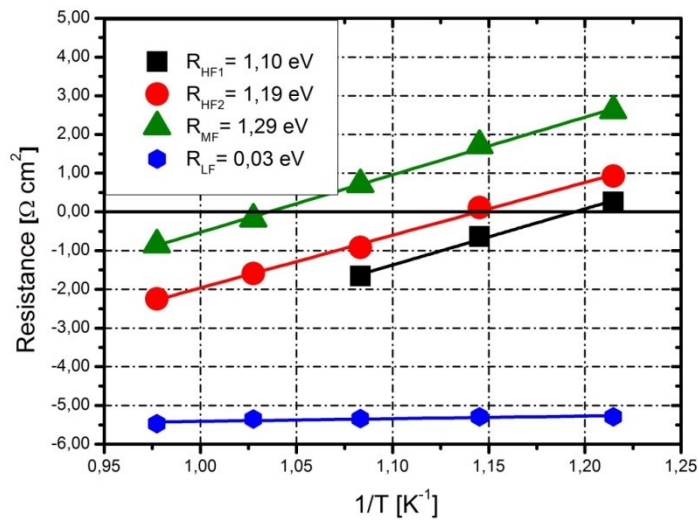


Figura 7.21 – Energie di attivazione degli archi ad alta e media frequenza del campione NBC0

7.7.6 Interpretazione dei fenomeni per il campione NBC0

Il campione NBC0 si è dimostrato da subito il meno attivo, presentando delle resistenze di polarizzazione a 700°C maggiori rispetto agli altri campioni. In aggiunta, analizzando le ASR sono state calcolate delle energie di attivazione più alte. Per queste ragioni si è scelto di non effettuare delle prove approfondite, limitando l'analisi alle prestazioni in aria ed escludendo quindi le prove al variare della concentrazione di ossigeno. Nonostante ciò, paragonando i parametri di fitting con quelli dell'NBC5 si possono osservare alcune analogie tra i valori di capacità e frequenza dei quattro archi che possono quindi essere prese come spunto per fornire un'interpretazione dei fenomeni.

L'arco a bassa frequenza (~ 2 Hz) ha una resistenza che rimane pressoché invariata con la temperatura e di conseguenza ha un'energia di attivazione nulla (0.03 eV), inoltre ha valori di capacità abbastanza elevati (~ 15 F/cm²). Anche in questo caso, quindi, si tratta di un fenomeno di diffusione del gas.

L'arco a frequenza intermedia ($10^3 - 10^1$ Hz e $4 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$ F/cm²) è attribuibile a un trasferimento di carica nel materiale catodico.

Infine, anche per questo campione, gli archi ad alte frequenze ($9 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^3$ Hz e $9 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$ F/cm²; $7 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3$ Hz e $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ F/cm²) si riferiscono ai due processi di trasporto di carica e di trasferimento all'interfaccia catodo – elettrolita, le cui reazioni sono riportate nel paragrafo precedente.

Effettuando un paragone con i primi due materiali catodici analizzati, si può notare che i trend già evidenziati nell'analisi del campione NBC5 sono ricalcati anche dal campione NBC0. Confrontandolo con il campione più attivo (NBC10) si osserva anche in questo caso un aumento delle resistenze degli archi a media e

ad alta frequenza. In particolare a 700°C si ottengono delle resistenze dell'arco ad alta frequenza di $0.203 \Omega cm^2$ (nel modello usato a questa temperatura è stato usato un solo arco ad alta frequenza) contro $0.047 \Omega cm^2$ per il campione NBC10, mentre per l'arco MF si trova $0.837 \Omega cm^2$ contro $0.055 \Omega cm^2$.

Si osserva anche un aumento delle energie di attivazione relative ai fenomeni ad alta frequenza indicando un miglioramento delle prestazioni per il campione NBC10 attribuibili alla sottostechiometria di bario, si passa infatti da 1.10 eV e 1.19 eV per il campione NBC0 a 1.00 eV per l'NBC10.

7.4 Conclusioni

Le prove di spettroscopia elettrochimica d'impedenza e le simulazioni sugli spettri sono state condotte su campioni catodici di bario cobaltiti a base di neodimio. Dall'analisi dei dati è emerso che il campione che presenta la migliore attività catodica è quello con la sottostechiometria più alta (NBC10) che presenta un'energia di attivazione dell'ASR di 1.13 eV. Analizzando la forma degli spettri è stata notata una progressiva diminuzione della resistenza di polarizzazione sempre a favore del campione NBC10. A tal proposito è stato trovato un valore di $0.102 \Omega cm^2$ alla temperatura di 700°C che è inferiore al valore ottimale per l'utilizzo in una cella a combustibile a ossidi solidi a temperatura intermedia [36]. Esaminando i grafici delle fasi e la forma degli spettri è stata notata la presenza di un possibile fenomeno aggiuntivo per i campioni NBC5 e NBC0, presenza che è stata poi confermata eseguendo i fitting. Analizzando separatamente i diversi contributi dell'attività catodica è stato possibile avere un'idea più chiara sull'influenza del bario all'interno della struttura cristallina dei materiali realizzati in questo lavoro di tesi.

I fenomeni più influenzati dalla sottostechiometria sono stati i processi ad alte frequenze che identificano il trasporto dello ione ossigeno nel bulk e il trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita. A tal proposito è stata registrata una diminuzione abbastanza netta dell'energia di attivazione per il campione NBC10 (1.00 eV) relativamente all'arco ad alta frequenza. Gli altri campioni, infatti, presentano due archi e, in aggiunta, entrambi hanno delle energie di attivazione più elevate.

Capitolo 8

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è quello di valutare l'applicabilità delle bario cobaltiti a base di neodimio come catodi per celle a combustibile a ossidi solidi a temperatura intermedia e di valutare l'effetto che la sottostechiometria di bario ha sulle prestazioni.

Nella prima parte ci si è occupati della preparativa, attraverso la reazione allo stato solido, e della caratterizzazione chimica di questi materiali (XRD, TG). Da queste analisi è stato possibile dedurre che le perovskiti a strati a base di neodimio sono in grado di tollerare sottostechiometrie di bario fino al 10%, senza la generazione di fasi secondarie. Dall'analisi ai raggi X è stato inoltre possibile osservare l'influenza della deficienza di bario sulle dimensioni del reticolo cristallino: tali dimensioni tendono a diminuire passando dal campione NBC0 a NBC10. È stato anche riscontrato un cambiamento di reticolo che passa da ortorombico a tetragonale. Tramite l'analisi termogravimetrica, si è osservata la capacità di questi materiali di scambiare ossigeno. A tal proposito è stata registrata la tendenza a generare delle vacanze all'interno del reticolo all'aumentare della temperatura, tendenza più accentuata per il campione NBC10 che per gli altri; questa aumenta all'aumentare della sottostechiometria di bario consentendo di avere un progressivo aumento passando dall'NBC0 all'NBC10.

Nella seconda parte del lavoro è stata realizzata e messa a punto la procedura per la realizzazione dei manufatti di misura (pellet, barre e celle doppie) e sono state effettuate delle prove per la loro caratterizzazione da un punto di vista morfologico (bilancia a galleggiamento, porosimetria a mercurio, microscopio ottico e a scansione elettronica). Tramite queste prove è stato possibile stimare alcune grandezze che sono state poi utilizzate per la rielaborazione delle prove di conducibilità e spettroscopia elettrochimica d'impedenza, quali la porosità e le dimensioni geometriche dei manufatti.

Nell'ultima parte sono state esaminate, dal punto di vista numerico e sperimentale, le proprietà elettrochimiche, tramite prove di conducibilità e di spettroscopia elettrochimica d'impedenza. Si è osservato un andamento a massimo della conducibilità caratterizzato da un miglioramento delle proprietà elettriche per il campione NBC5 rispetto al composto stechiometrico. Aumentando ulteriormente la deficienza di bario e passando quindi al campione NBC10, è stata registrata una diminuzione della conducibilità. Questo comportamento ha suggerito che al diminuire del bario reticolare subentrano due differenti meccanismi per la compensazione delle vacanze di bario generate aventi una duplice carica negativa: per l'NBC5 l'aumento

delle vacanze di bario è compensato dall'aumento di portatori di carica negativa che, macroscopicamente, si traduce in un miglioramento della conducibilità elettrica; per l'NBC10 l'aumento delle vacanze di bario viene compensato dall'incremento delle vacanze di ossigeno che contribuiscono a migliorare la conducibilità ionica a scapito di quella elettronica.

Infine, grazie alle prove di spettroscopia elettrochimica d'impedenza, è stato possibile approfondire i meccanismi di trasporto dell'ossigeno all'interno del reticolo, consentendo di esaminare in maniera molto dettagliata e precisa l'influenza della sottostechiometria di bario sull'intera attività catodica. Si è osservato che i materiali studiati, essendo *Mixed Ionic and Electronic Conductors* (MIEC), privilegiano un meccanismo di trasporto dello ione ossigeno che coinvolge il bulk. Inoltre questo meccanismo si è dimostrato dominante. Dall'analisi dell'Area Specific Resistance è emerso che il campione NBC10 risulta essere il più attivo, esibendo un'energia di attivazione dell'attività catodica di 1.13 eV e una resistenza complessiva di $0.102 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C , valore che risulta inferiore ed il 50% rispetto alla soglia massima per l'applicazione come catodo nelle celle IT-SOFC.

Le prove sperimentali sono state condotte anche al variare della pressione parziale dell'ossigeno per poter analizzare nel dettaglio il meccanismo della reazione di riduzione dell'ossigeno. È stata condotta un'analisi di modello attraverso l'approccio dei circuiti equivalenti che ha consentito di individuare gli stadi determinanti del processo e di identificare l'effetto del bario sul meccanismo di reazione. In particolare, nel campione NBC5 si sono rivelati determinanti gli stadi di formazione e inclusione dello ione ossigeno a partire da un atomo adsorbito ($E_{att,MF} = 1.16 \text{ eV}$) e gli stadi di trasporto nella fase catodica ($E_{att,HF1} = 1.23 \text{ eV}$ e $E_{att,HF2} = 1.33 \text{ eV}$). La diminuzione della quantità di bario ha accentuato gli stadi ad alta frequenza portando all'identificazione di un solo fenomeno ad alte frequenza caratterizzato da un'energia di attivazione di 1.00 eV attribuibile al trasporto dello ione ossigeno all'interno del bulk del catodo seguito da un trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Il processo a medie frequenze è stato attribuito all'inclusione dello ione ossigeno all'interno del materiale catodico. Si è osservato anche un cambio del fenomeno limitante a queste frequenze che, alla temperatura di 550°C , risulta essere l'adsorbimento dissociativo dell'ossigeno. Infine, il campione stechiometrico (NBC0) ha esibito delle resistenze di polarizzazione ($3.00 \Omega\text{cm}^2$ a 700°C) e un'energia di attivazione dell'ASR (1.29 eV) più elevate rispetto ai campioni precedenti. I processi limitanti per questo campione sono stati: il trasporto di carica nel bulk del catodo (1.10 eV) seguito dal trasferimento all'interfaccia elettrodo/elettrolita (1.19 eV) alle alte frequenze; l'inclusione dell'ossigeno nel materiale catodico (1.29 eV) alle frequenze intermedie.

Appendice A

Notazione di Kröger-Vink

In questa sezione è presente una breve descrizione della notazione di Kröger-Vink limitata alla presentazione degli elementi base trattati in questo lavoro di tesi in modo tale da facilitare la comprensione dei contenuti.

La notazione di Kröger-Vink è un insieme di convenzioni utilizzate per descrivere le cariche elettriche e la configurazione di un reticolo cristallino. Ogni elemento viene indicato nel seguente modo:



Dove:

- **A** può indicare un atomo (O, Co, Ba, ...), una vacanza (v) oppure un elettrone (e).
- **S** indica la posizione occupata da A all'interno del reticolo.
- **C** rappresenta la carica che possiede A ed è indicata tramite l'utilizzo di simboli. Per indicare una carica nulla si utilizza il simbolo X, mentre per una carica positiva o negativa si usa rispettivamente • o '.

Di seguito vengono presentati alcuni esempi.

Co_{Co}^{\bullet}	Indica un atomo di cobalto che occupa il sito reticolare del cobalto avente una carica positiva
O_O^X	Indica un atomo di ossigeno che occupa il sito reticolare dell'ossigeno avente una carica neutra
$v_O^{\bullet\bullet}$	Indica una vacanza in corrispondenza del sito reticolare che dovrebbe essere occupato da un atomo di ossigeno avente una doppia carica positiva
$v_{Ba}^{\prime\prime}$	Indica una vacanza in corrispondenza del sito reticolare che dovrebbe essere occupato da un atomo di bario avente una doppia carica negativa

Bibliografia

- [1] **Stuart B. Adler.** *Factors Governing Oxygen Reduction Reaction in Solid State Oxide Fuel Cell Cathodes.* Chem. Rev 2004 4791-4843
- [2] **J. Ross Macdonald.** *Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes.* J. Electroanal. Chem. 223 (1987) 25-50
- [3] **M. Ronchetti.** *Celle a combustibile: stato di sviluppo e prospettive della tecnologia.* 2002. ENEA
- [4] **R. Pelosato, A. Donazzi, G. Dotelli, C. Cristiani, I. Natali Sora, M. Mariani.** *Electrical characterization of co-precipitated LaBaCo₂O_{5+δ} oxides.* Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 4257-4272
- [5] **S. Pang, X. Jiang, X. Li, Q. Wang, Z. Su.** *Characterization of Ba-deficient PrBa_{1-x}Co₂O_{5+δ} as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources 204 (2012) 53-59
- [6] **M.J. Escudero, A. Aguadero, J.A. Alonso, L. Daza.** *A kinetic study of oxygen reduction reaction on La₂NiO₄ cathodes by means of impedance spectroscopy.* Journal of Electroanalytical Chemistry 611 (2007) 107-116
- [7] **M.B. Heaney.** *Electrical Conductivity and Resistivity.* 1999. CRC Press LLC
- [8] **J. Wright, A.V. Vikar.** *Conductivity of porous Sm₂O₃-doped CeO₂ as a function of temperature and oxygen partial pressure.* Journal of Power Sources 196 (2011) 6118-6124
- [9] **A. Arabaci, M.F. Öksüzömer.** *Preparation and characterization of 10 mol% Gd doped CeO₂ (GDC) electrolyte for SOFC.* Ceramics International 38 (2012) 6509-6515
- [10] **R. V. Mangalaraja, S. Ananthakumar, M. Paulraj, K. Uma, M. López, C. P. Camurri, R. E. Avila.** *Electrical and thermal properties of 10 mol% Gd³⁺ doped Ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique.* Processing and Application of Ceramics 3 [3] (2009) 137-143

- [11] **E.J. Zimney, G.H.B. Dommett, R.S. Ruoff, D.A. Dikin.** *Correction factors for 4-probe electrical measurement with finite size electrodes and material anisotropy: a finite element study.* Meas. Sci. Technol. 18 (2007) 2067-2073
- [12] **Haldor Topsoe, semiconductors division.** *Geometric factors in four point resistivity measurement.* 2nd revisited edition (1968)
- [13] **F. Jin, L. Li, T. He.** *NdBaCo_{2/3}Fe_{2/3}Cu_{2/3}O_{5+δ} double perovskite as a novel cathode material for CeO₂- and LaGaO₃- based solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources 273 (2015) 591-599
- [14] **F. Jin, H. Xu, W. Long, Y. Shen, T. He.** *Characterization and evaluation of double perovskites LnBaCoFeO_{5+δ} (Ln=Pr and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes.* Journal of Power Sources 243 (2013) 10-18
- [15] **Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, T. He.** *Performances of LnBaCo₂O_{5+x}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources 195 (2010) 2174-2181
- [16] **K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu.** *Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered LnBaCo₂O_{5+δ} as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs.* Acta Materialia 56 (2008) 4876-7889
- [17] **D. Chen, R. Ran, K. Zhang, J. Wang, Z. Shao.** *Intermediate-temperature of a polycrystalline PrBaCo₂O_{5+δ} cathode on samarium-doped ceria electrolyte.* Journal of Power Sources 188 (2009) 96-105
- [18] **J.H. Kim, L. Moggi, F. Prado, A. Caniero, J.A. Alonso, A. Manthiram.** *High temperature crystal chemistry and oxygen permeation properties of the mixed ionic-electronic conductors LnBaCo₂O_{5+δ} (Ln=Lanthanide).* Journal of The Electrochemical Society 156 (12) B1376-B1382 (2009)
- [19] **Erik B. Hansen.** *Of the influence of shape and variation in conductivity of the sample on four-point measurement.* Appl. Sci. Res. 1959
- [20] **S.B. Adler.** *Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} electrodes.* Solid State Ionics 111 (1998) 125-134
- [21] **S.L. Pang, X.N. Jiang, X.N. Li, H.X. Xu, L. Jiang, Q.L. Xu, Y.C. Shi, Q.Y. Zhang.** *Structure and properties of layered-perovskites LaBa_{1-x}Co₂O_{5+δ} (x=0-*

-
- 0.15) as intermediate-temperature cathode material. *Journal of Power Sources* 240 (2013) 54-59
- [22] **R. Amin, B. Kenney, K. Karan.** *Characterization of LBC-GDC composite cathodes for low temperature SOFCs.* *Journal of The Electrochemical Society* 158 (9) B1076-B1082 (2011)
- [23] **R. Amin, K. Karan.** *Characterization of $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ as a SOFC cathode material.* *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2) B285-B291 (2010)
- [24] **M.J Jørgensen, M. Mogensen.** *Impedance of solid Oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes.* *Journal of The Electrochemical Society* 148 (5) A433-A442 (2001)
- [25] **F. Mauvy, C. Lalanne, J.M. Bassat, J.C. Grenier, H. Zhao, L. Huo, P. Stevens.** *Electrode properties of $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln=La, Nd, Pr$) AC impedance and DC polarization studies.* *Journal of The Electrochemical Society* 153 (8) A1547-A1553 (2006)
- [26] **S. Primdhal, M. Mogensen.** *Gas diffusion impedance in characterization of oxide fuel cell anodes.* *Journal of The Electrochemical Society* 146 (8) 2827-2883 (1999)
- [27] **J.H. Kim, A. Manthiram.** *$LnBaCo_2O_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.* *Journal of The Electrochemical Society* 155 (4) B385-B390 (2008)
- [28] **S. Yoo, S. Choi, J. Kim, J. Shin, G. Kim.** *Investigation of layered perovskites type $NdBa_{1-x}Sr_xCoO_{5+\delta}$ ($x=0, 0.25, 0.75$ and 1.0) cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.* *Electrochimica Acta* 100 (2013) 44-50
- [29] **J. Wang, F. Meng, T. Xia, Z. Shi, J. Lian, C.Xu, H.Zhao, J.M. Bassat, J.C. Grenier.** *Superior electrochemical performance and oxygen reduction kinetics of layered perovskites $PrBa_xCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0.90-1.0$) oxides as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.* *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) I8392-I8404
- [30] **L. Jiang, F. Li, T. Wei, R. Zeng, Y. Huang.** *Evaluation of $Pr_{1+x}Ba_{1-x}Co_2O_{5+\delta}$ ($x=0-0.30$) as cathode materials for solid-oxide fuel cells.* *Electrochimica Acta* 133 (2014) 364-372

- [31] **J. Patakangas, Y. Ma, Y. Jing, P. Lund.** *Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC).* Journal of Power Sources 263 (2014) 315-331
- [32] **J. Nielsen, J. Hjelm.** *Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes.* Electrochimica Acta 115 (2014) 31-45
- [33] **B.C.H Steele.** *Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C.* Solid State Ionics 129 (2000) 95-110
- [34] **J.H. Kim, J.T.S. Irvine.** *Characterization of layered perovskites oxides $NdBa_{1-x}Sr_xCo_2O_{5+\delta}$ ($x=0$ and 0.5) as cathode materials for IT-SOFC.* International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 5920-5929
- [35] **M.E. Orazem, B. Tribollet.** *Electrochemical Impedance Spectroscopy.* WILEY. 2008
- [36] **B.C.H Steele.** *Survey of materials selection for ceramic fuel-cells.* Solid State Ionics 86-8 (1996) 1223-1234
- [37] **A.P. Khandale, S.S. Bhoga.** *$Nd_{1.8}Ce_{0.2}CuO_{4+\delta}:Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ as a composite cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.* Journal of Power Sources 268 (2014) 794-803
- [38] **J. OM Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gambola-Adelco.** *Modern Electrochemistry: fundamentals of electrodictics.*