

---

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

## **Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

# Deposizione per via elettrochimica di idrossidi LaSrFe per l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico

Tesi di laurea sperimentale

### **CANDIDATO**

Lorenzo Santi

### **RELATORE**

Chiar.mo Prof. Francesco Basile

### **CORRELATORE**

Dr. Marco Monti

**Sessione III** (indicare la sessione di laurea I, II o III)

---

**Anno Accademico 2014-2015**

---

## INDICE:

1. Introduzione	1
1.1.Applicazioni	1
1.2.Produzione	3
1.2.1. Reforming idrocarburi	4
1.2.2. Altri metodi di produzione	6
1.3.Celle combustibile	8
1.3.1. Principali tipologie di fuel cells	10
1.3.2. Celle ad elettrolizzazione	14
1.3.3. Elettrolisi ad alta temperatura	16
1.4.Caratteristiche cell SOE ed SOFC	19
1.4.1. Principali materiali utilizzati nelle celle	22
1.4.2. Materiali pervskitici	23
1.5.Metodi di sintesi	25
1.5.1. Sintesi elettrochimica	28
1.5.2. Caratteristiche sintesi elettrochimica	29
2. Parte sperimentale	34
2.1.Procedimento	35
2.2.Analisi dei campioni	36
3. Discussione e risultati	37
3.1.Studi preliminari	37
3.2.Misure del pH con elettrodo a vetro	42
3.3. Prove precipitazioni La Fe	45
3.4.Analisi deposizioni idrossidi con differenti composizioni di soluzione	47
3.5.Prove preliminari di precipitazioni	49
3.6.Analisi pH raggiunto sulla superficie elettrodica	51

3.6.1. Prove di pH in soluzione di $\text{KNO}_3$	51
3.6.2. Prove di pH in soluzione $\text{NH}_4\text{NO}_3$	55
3.7. Prove di pH in soluzione di $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$	60
3.8. Prove di precipitazione di idrossidi singoli	63
3.9. Prove di precipitazione di idrossidi misti	71
3.10. Deposizione di idrossidi di La Sr Fe	72
4. Conclusioni	78
5. Bibliografia	81

## 1.INTRODUZIONE:

Questo lavoro approfondisce lo studio della sintesi indotta per via elettrochimica di ossidi/idrossidi inorganici su supporto metallico allo scopo di produrre materiali che possano essere utilizzati nelle celle a combustibile o in celle elettrolitiche per l'utilizzo o la produzione di H<sub>2</sub>.

L'idrogeno rappresenta una delle molecole più importanti della chimica moderna e trova applicazioni in moltissimi campi: nell'industria petrolifera, nella produzione di chemicals e come vettore energetico sia per fonti stazionarie che per veicoli. Visto che la richiesta di H<sub>2</sub> è in netto aumento, e che si estende il campo di applicazioni in ambito energetico si rende necessario implementare nuovi sistemi di produzione, stoccaggio e trasformazione. I metodi tradizionali di produzione derivanti da combustibili fossili deve cercare di evolversi verso processi più sostenibili, per cui nuovi sistemi di produzione derivanti da biomasse o dall'acqua sono in fase di sviluppo. Parallelamente sono in fase di sviluppo nuovi sistemi di stoccaggio dell'idrogeno, o in alternativa nuove tecnologie che permettano la produzione di idrogeno nelle vicinanze dei siti che lo utilizzano.

Le principali tecnologie prese in esame in questo lavoro sono le celle a combustibile (anche dette fuel cell) e i sistemi a celle elettrolitiche o elettrolizzatori. Più specificamente, vengono studiati materiali a struttura perovskitica, costituiti da ossidi metallici misti a base di La, Sr e Fe, impiegate in FC ed EC operanti ad alta temperatura (attorno ai 1000°C).

### 1.1APPLICAZIONI:

L'idrogeno è prodotto in 500 miliardi di Nm<sup>3</sup> all'anno ed è utilizzato per la produzione di metanolo e ammoniaca, distillati medi e come reagente nelle idrogenazioni per saturare un doppio legame o nelle idrogenolisi per rimuovere zolfo, azoto e in generale un eteroatomo dalla molecola. In molti casi la reazione dipende dalla pressione parziale dell'idrogeno, quindi si necessita di reagenti ad alto grado di purezza e forti pressioni di esercizio.

I principali campi di applicazione dell'idrogeno vengono riportati qui di seguito:

**Petroleum processing:** nell'industria del petrolio, l'idrogeno reagisce per via catalitica con idrocarburi in una grande varietà di processi, tra cui l'idrocracking e l'idroprocessing; nel primo il cracking e l'idrogenazione dell'idrocarburo avvengono simultaneamente per produrre carburanti

raffinati, composti da molecole a basso peso molecolare e alto rapporto H/C. nell'idroprocessing l'idrogeno viene utilizzato per idrogenare composti di S e N e rimuoverli nelle forme  $H_2S$  e  $NH_3$ . La richiesta di idrogeno per tali processi è in netto aumento, soprattutto a causa delle regolamentazioni sempre più restrittive associate alle emissioni di gas serra e la necessità di raffinatori per aumentare i margini di profitto di composti grezzi di bassa qualità.

**Produzione petrolchimica:** molti composti petrolchimici sono prodotti utilizzando idrogeno, a partire dal metanolo; esso viene sintetizzato a partire da idrogeno e CO, che reagiscono su un catalizzatore ad alte pressioni e temperature e dall'ammoniaca in cui l'idrogeno reagisce con l'azoto su catalizzatori a base di Fe tale utilizzo costituisce il 50% dell'idrogeno prodotto. Altri utilizzi per l'idrogeno includono la produzione di butirraldeide da propilene per oxoprocess, l'acido acetico dal syngas, il butendiolo e THF da anidride maleica, e tanti altri.

Altri usi sono nell'ambito del riciclo delle plastiche: la plastica fusa viene idrogenata per scinderla e produrre molecole più leggere che possono essere riciclate per produrre altri polimeri.

**Idrogenazione olii e grassi:** l'idrogeno viene utilizzato ampiamente per diminuire il grado di insaturazione in olii e grassi. Durante il processo avvengono diversi cambiamenti nella molecola, tra i quali un aumento del punto di fusione, il miglioramento della resistenza all'ossidazione (fa sì che il materiale si preservi per un tempo maggiore). La reazione avviene solitamente su un catalizzatore a base di Ni. L'idrogeno viene anche utilizzato come riducente in catalizzatori come Ni per convertirlo dalla forma ossidata alla forma ridotta (quella attiva).

**Idrogeno come scavenger di ossigeno:** nei processi metallurgici, l'idrogeno miscelato con  $N_2$  è usato nei trattamenti termici per la rimozione di ossigeno; questo reagisce formando  $H_2O$ , il cui potenziale di ossidazione è molto più basso di quello dell'ossigeno; questo è utilizzato nelle reazioni di ricottura, fornace brazing e powered metal sintering. Nei Boiling Water Reactors (BWR) nell'industria nucleare, le tracce di ossigeno in acqua causano il fenomeno della IGSCC (Inter Granular Stress Corrosion Cracking): l'eccesso di radicali O risultante dalla dissociazione dell'acqua per colpa del flusso neutronico causa la corrosione degli impianti e aumenta notevolmente i livelli di radiazione; l'idrogeno viene alimentato per reagire con tali molecole fino a portarle a livelli inferiori ai 100 ppb; l'eccesso di idrogeno viene poi fatto reagire con ossigeno alimentato a valle del reattore.

Una simile applicazione si trova nei PWR (Pressure Water Reactors), sempre nell'industria nucleare.

Nell'industria della manifattura del vetro, questo galleggia in un bagno di stagno fuso, la cui ossidazione è prevenuta da una miscela di H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

**Idrogeno come carburante e vettore energetico:** La primaria applicazione dell'idrogeno come carburante è nell'industria aerea. La combinazione di idrogeno liquido e ossigeno rilascia una grande quantità di energia per unità di massa di propellente. Ad ogni modo, i costi di liquefazione e le tecnologie per mantenerlo liquido in sicurezza sono fattori che hanno escluso l'uso di idrogeno liquido come carburante nell'industria automobilistica. Visto che la combustione dell'idrogeno avviene con altissima efficienza e con meno emissioni rispetto alla benzina, esso sarebbe il combustibile più pulito. tuttavia Il problema più rilevante nel campo dello stoccaggio dell'idrogeno è il costo ad esso associato: vengono impiegati idruri metallici che assorbono reversibilmente idrogeno a temperatura ambiente e basse pressioni; alcuni esempi sono composti di LaNi e TiFe, MgNi e hanno l'abilità di immagazzinare l'idrogeno con densità molto maggiori, anche se il peso risulta elevato e i costi di tali idruri rimangono troppo alti per un'applicazione commercialmente redditizia.

Un'ulteriore possibilità di utilizzo di idrogeno in motori di autoveicoli prevede un suo utilizzo nelle fasi iniziali di accensione in virtù del fatto che la maggior parte dell'inquinamento prodotto dalle automobili avviene nelle fasi di accensione, poiché la marmitta, essendo ancora fredda, non catalizza la dissociazione dei composti inquinanti.

## **1.2 PRODUZIONE:**

I principali metodi di produzione di idrogeno richiedono per lo più il consumo di combustibili fossili, come nel caso dello steam reforming, l'ossidazione parziale degli idrocarburi pesanti, e la gassificazione del carbone. Altri processi in via di sviluppo sono il reforming e la pirolisi di biomasse o altri rifiuti a base di idrocarburi, fermentazione di biomasse e altri[1,2,3,4,5]. Una quota significativa di idrogeno è prodotta da processi di deidrogenazione per la produzione di olefine e aromatici.

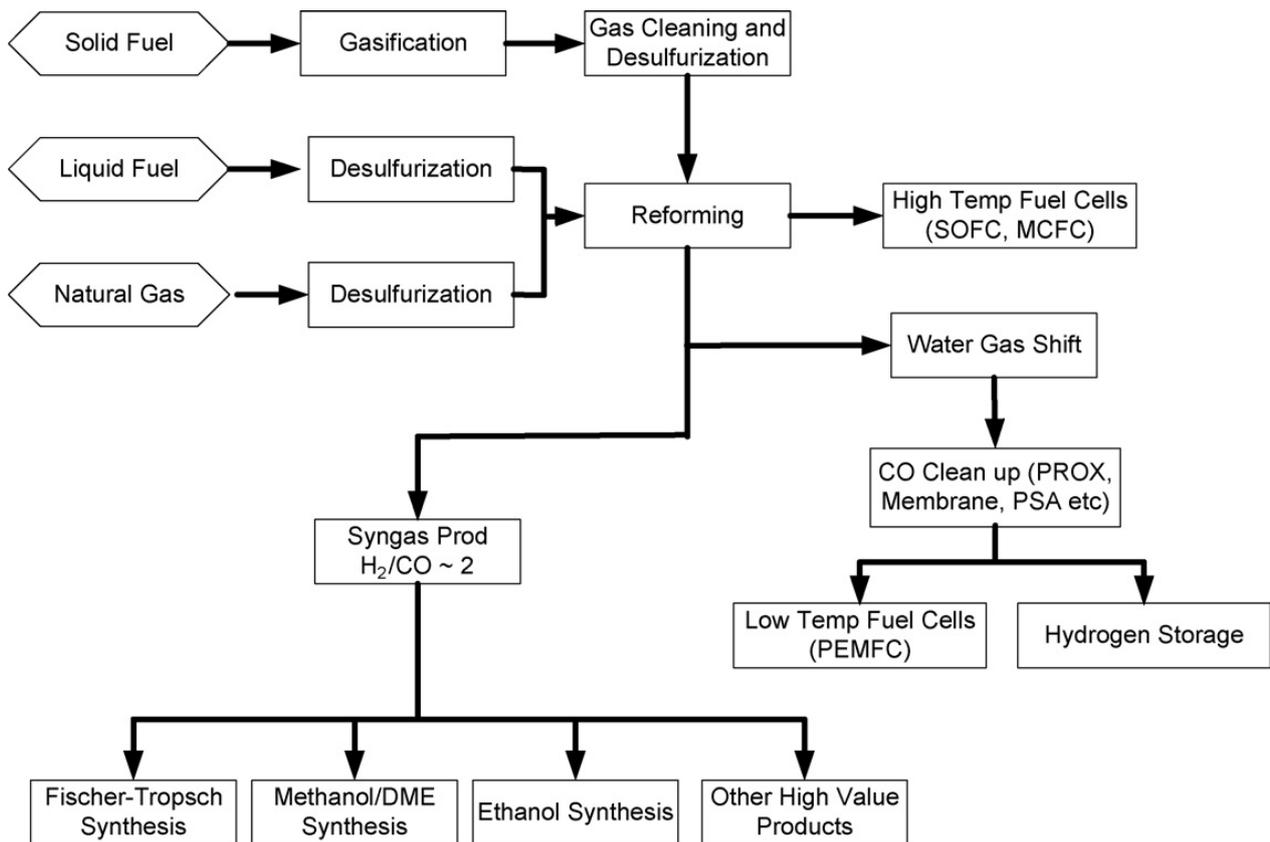


Figura 1: fuel processing di gas, liquidi e solidi per la produzione di idrogeno

Di seguito sono riportati alcuni esempi per la produzione di idrogeno attraverso tecnologie di fuel processing e da fonti alternative quali le biomasse e acqua.

### 1.2.1 REFORMING IDROCARBURI:

Esistono tre tecniche principali per la produzione di idrogeno dai combustibili idrocarburi: steam reforming, ossidazione parziale (POx) e autothermal reforming (ATR).

**Steam reforming:** produce una corrente gassosa composta principalmente di idrogeno, CO e CO<sub>2</sub>; il processo endotermico richiede una fonte di calore esterna; è il processo per cui si ha la maggior esperienza; presenta la più bassa temperatura di esercizio, ha il miglior rapporto H<sub>2</sub>/CO(3:1) e non richiede ossigeno; presenta comunque le più alte emissioni in aria.

**Autothermal reforming:** sfrutta l'ossidazione parziale per fornire calore e lo steam reforming per aumentare la produzione di idrogeno; il risultato è un processo termicamente neutro, tipicamente condotto a pressioni più basse del POx. Esso non ha bisogno di fonti di calore esterne, ma richiede un'unità di separazione dell'ossigeno molto costosa e complessa, in modo da fornire una corrente di ossigeno pura al reattore.

**Ossidazione parziale:** converte idrocarburi in idrogeno ossidando parzialmente (combustione) l'idrocarburo con un flusso di ossigeno; il calore necessario viene fornito dalla combustione stessa. E' meno sensibile all'avvelenamento da zolfo; non è necessario un catalizzatore, e si ha un basso SLIP di metano. Presenta però un basso rapporto H<sub>2</sub>/CO(al massimo 2:1), sono richieste altissime temperature di processo, che risulta in generale più complesso rispetto agli altri sopra descritti.

Dato che tutti i processi producono grandi quantità di CO, sono necessari uno o più reattori di water gas shift (WGS),tipicamente uno ad alta(>350°C) e uno a bassa temperatura(210-330°C). Il primo presenta una cinetica molto veloce, ma è limitato nella termodinamica del sistema a causa della quantità di CO che può esser convertito; viene quindi associato al secondo reattore per convertire CO a livelli maggiori di quelli ottenuti nel primo reattore.

I reattori ad alta temperatura adoperano catalizzatori a base di Fe, mentre quelli a bassa temperatura a base di Cu[6,7].

Le reazioni di reforming, WGS e di ossidazione possono essere generalizzate qui di seguito:

Tipologia reazione	Reazioni coinvolte	ΔH
steam reforming	1) $C_m H_n + m H_2 O \rightleftharpoons m CO + (m + \frac{1}{2} n) H_2$	ΔH dipende dall'idrocarburo, reazione endotermica
	2) $CH_3 OH + H_2 O \rightleftharpoons CO_2 + 3 H_2$	ΔH=+49kj/mol
Ossidazione parziale:	3) $C_m H_n + 1/2 m O_2 \rightarrow m CO + \frac{1}{2} H_2$	ΔH= dipende dagli idrocarburi, reazione esotermica

	4) $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\Delta H = -193,2 \text{ kJ/mol}$
Autothermal reforming:	5) $\text{C}_m\text{H}_n + \frac{1}{2} m \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{4} m \text{O}_2 \rightleftharpoons m\text{CO} + (1/2m + 1/2n)\text{H}_2$	$\Delta H =$ dipende dall'idrocarburo, termicamente neutro
	6) $4\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 11\text{H}_2$	$\Delta H = 0$
Formazione di coke:	7) $\text{C}_m\text{H}_n \rightarrow x \text{C} + \text{C}_{m-x}\text{H}_{n-2x} + x\text{H}_2$	$\Delta H =$ dipende dall'idrocarburo
	8) $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta H = 172.4 \text{ kJ/mol}$
	9) $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	
Water gas shift:	10) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H = -41.1 \text{ kJ/mol}$
	11) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (RWGS)	$\Delta H = +41.1 \text{ kJ/mol}$
Ossidazione CO:	12) $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = +283 \text{ kJ/mol}$

**Tabella 1:** principali reazioni coinvolte nei processi di reforming degli idrocarburi

I reattori di fuel processing sono progettati per massimizzare la produzione di idrogeno (equazioni 1-6, 10-12) e minimizzare la formazione di C (equazioni 7-9) adottando le condizioni operative più appropriate[8,9].

### 1.2.2 ALTRI METODI DI PRODUZIONE:

L'idrogeno è prodotto attraverso molti altri metodi oltre al reforming:

**Dalle biomasse:** questa fonte organica rinnovabile viene considerata il sostituto più probabile del petrolio; è accessibile attraverso una grande varietà di fonti, principalmente scarti animali, scarti solidi, residui delle coltivazioni, segatura, piante acquatiche e molte altre[10,11,12]. Per la produzione di idrogeno una delle tecnologie attualmente utilizzate che sfrutta le biomasse è la gassificazione: tipicamente usata con biomasse e carbone, è una tecnologia di cui si ha una grande esperienza ed è commercialmente utilizzata in molti processi. Si basa su un'ossidazione parziale dei materiali in una miscela di idrogeno, metano, CO, CO<sub>2</sub>, [13]. Il gas può essere trattato con l'aggiunta di vapore e/o ossigeno attraverso un processo analogo al reforming che produce una corrente di gas di sintesi che può essere sfruttata come alimentazione in un reattore Fischer-Tropsch per fare idrocarburi più pesanti, o in un reattore di WGS per la produzione di idrogeno[14].

**Dall'acqua:** più precisamente dalla scissione in idrogeno e ossigeno; gli usi commerciali risalgono al 1890[15]. lo splitting dell'acqua nella sua forma più semplice consiste nell'applicare una corrente attraverso due elettrodi per scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno. Elettroliti a bassa temperatura attualmente in commercio hanno un'efficienza tra il 56 e il 73%; essenzialmente il processo converte l'energia elettrica in energia chimica nella forma di idrogeno, con l'ossigeno come coprodotto. La tecnologia più comune utilizza elettroliti alcalini, ma si stanno sviluppando nuove tecnologie di membrane a scambio protonico (PEM) e celle ad ossidi solidi (SOEC). Questi ultimi sono i più efficienti elettricamente, ma sono anche la tecnologia meno sviluppata attualmente a causa di molteplici problemi, principalmente la corrosione, sigillature e cicli termici. Gli elettrolizzatori PEM sono più efficienti di quelli alcalini, non hanno problemi di corrosione o sigillature, ma sono più costosi. Gli elettrolizzatori più all'avanguardia sono unità ad alta pressione (maggiore di 1000 ppsig) che eliminano il costo per i compressori. Se non vengono usate fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica le emissioni di CO<sub>2</sub> di tali impianti sono maggiori che nei processi di steam reforming[16].

### 1.3.CELLE A COMBUSTIBILE:

Dopo aver descritto in termini generali i metodi principali di produzione e utilizzo di idrogeno, e quindi anche la produzione di idrogeno per via elettrolitica è opportuno approfondire la funzione dell' idrogeno come vettore energetico e in particolare l'uso in celle a combustibile.

L'invenzione della cella a combustibile come sistema di conversione di energia risale al 19° secolo, ed è attribuita a Sir William Grove, anche se il principio tecnico venne scoperto da Christian Friedrich Schönbein[17]. Le fuel cells sono considerate una delle tecnologie più antiche nel campo della conversione di energia elettrica, ma il loro sviluppo fu lento, poichè nel periodo della loro scoperta le principali fonti di energia (combustibili fossili) erano abbondanti e poco costose.

All'inizio del XX secolo la conversione di energia chimica in energia elettrica divenne importante a causa della sempre maggior richiesta di elettricità; vennero introdotti alcuni sistemi di immagazzinamento di energia elettrica, che con il tempo divennero sempre più imponenti.

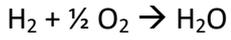
Le motivazioni principali alla base dello sviluppo delle fuel cells sono varie, quali la continua e drammatica diminuzione dei combustibili fossili, le conseguenze del consumo degli stessi sull'ambiente e la ricerca di una possibile indipendenza energetica dagli stati occidentali, dipendenti dal petrolio.

Le fuel cells raggiungono efficienze termiche maggiori dei motori convenzionali, e visto che l'unico prodotto di emissione è l'acqua, rappresentano le tecnologie meno inquinanti finora scoperte.

Le fuel cells sono celle galvaniche, nelle quali l'energia libera di una reazione chimica viene convertita in energia elettrica; la variazione dell'energia libera di Gibbs è legata al potenziale di cella[18]

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

In cui  $\Delta G$  è la variazione dell'energia libera, "n" è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, "F" la costante di Faraday e  $\Delta E$  rappresenta la variazione di potenziale di cella all'equilibrio termodinamico in assenza di un flusso di corrente. La reazione all'anodo è l'ossidazione diretta di idrogeno o l'ossidazione di metanolo. La reazione che avviene al catodo è la riduzione dell'ossigeno, e l'alimentazione è solitamente un flusso d'aria.



$$\Delta G = -237 \text{ kJ/mol}$$

Secondo la formula prima descritta, il  $\Delta E$  all'equilibrio risulta essere 1.23V, ed è il risultato della differenza dei potenziali di equilibrio anodico e catodico, i quali dipendono dalle reazioni chimiche che avvengono nei rispettivi elettrodi.

La struttura di base di tutte le fuel cell è molto simile: esse consistono di due elettrodi, separati da un elettrolita, connessi ad un circuito esterno; gli elettrodi devono essere permeabili ai liquidi o ai gas ( a seconda dell'alimentazione) e di conseguenza devono possedere struttura porosa; l'elettrolita, d'altro canto, deve essere il più impermeabile possibile ai gas.

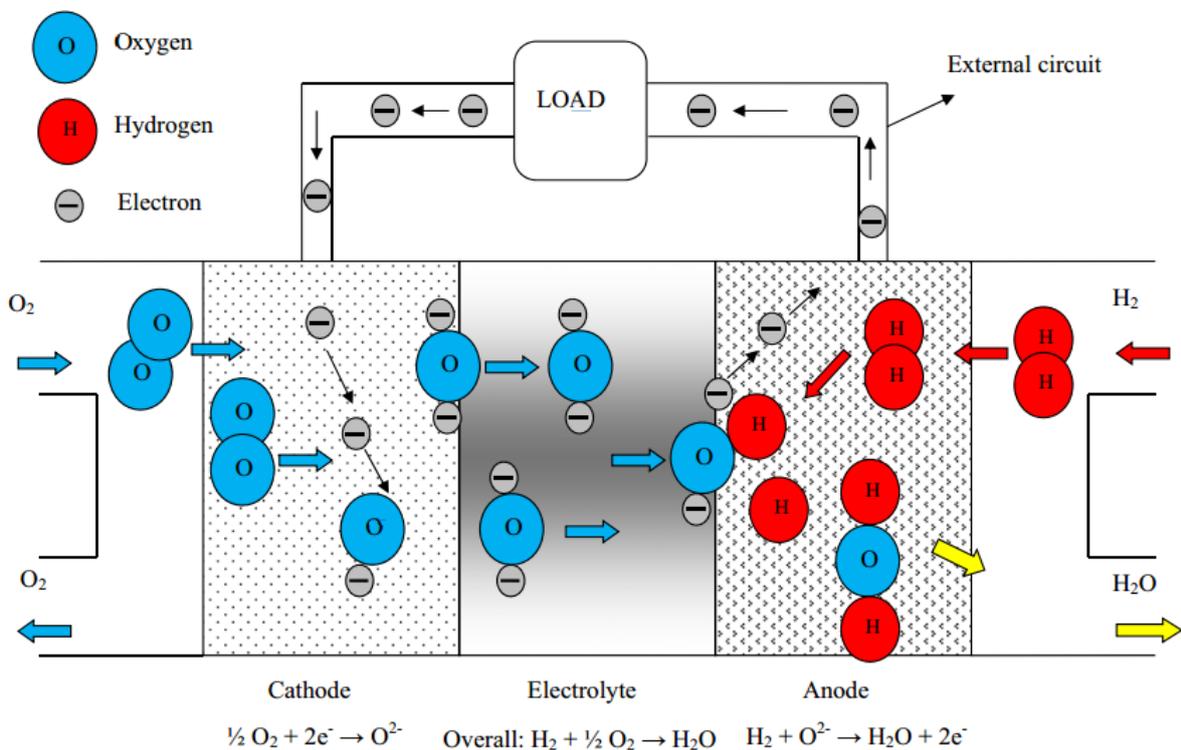
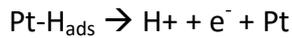
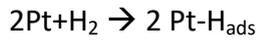


Figura 2: schema di funzionamento di una cella a combustibile

L'ossidazione dell'idrogeno avviene rapidamente su catalizzatori a base di Pt, e ad alte densità di corrente la cinetica è controllata dal trasferimento di massa; tale processo comporta l'adsorbimento del gas sulla superficie del catalizzatore seguito dalla dissociazione della molecola, dopodiché avviene l'ossidazione dei due ioni:



Pt rappresenta un sito attivo libero sulla superficie catalitica.

L'alimentazione ideale sarebbe idrogeno puro, ma è estremamente costoso e difficile da trasportare e immagazzinare; perciò vengono utilizzate correnti di gas naturale (propano o etanolo) sebbene debbano essere effettuati processi di reforming e separazione da sostanze contaminanti.

La reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) in presenza di un elettrolita acquoso può avvenire per una via diretta in cui vengono scambiati 4 elettroni, mentre la seconda consiste in una via indiretta in cui vengono scambiati solo 2 elettroni; la via diretta è preferibile in quanto non coinvolge specie perossidiche e l'efficienza faradica della reazione è molto maggiore, però consiste in vari step in cui l'ossigeno deve dissociarsi alla superficie dell'elettrodo, processo necessario affinché avvenga il trasferimento elettronico, e ricombinarsi con gli ioni idrogeno per formare l'acqua[19,20,21]

### **1.3.1 PRINCIPALI TIPOLOGIE DI FUEL CELLS:**

Le fuel cells sono tipicamente classificate a seconda del materiale elettrolitico impiegato; una seconda classificazione riguarda le temperature di esercizio, a bassa o alta temperatura: nella prima sono comprese le celle alcaline (AFC), le PEMFC, le DMFC e PAFC. Le celle che operano ad alta temperatura sono le MCFC e le SOFC. Le varie tipologie di cella sono rappresentate più in dettaglio nella seguente tabella, in ordine crescente di temperatura di esercizio.

	AFC (Alkaline)	PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane)	DMFC (Direct Methanol)	PAFC (Phosphoric Acid)	MCFC (Molten Carbonate)	SOFC (Solid Oxide)
<i>Operating temp. (°C)</i>	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000 low temperature (500-600) possible
<i>Anode reaction</i>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<i>Cathode reaction</i>	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Applications</i>	Transportation Space Military Energy storage systems			Combined heat and power for decentralised stationary power systems	Combined heat and power for stationary decentralised systems and for transportation (trains, boats, ...)	
<i>Realised Power</i>	Small plants 5-150kW modular	Small plants 5-250 kW modular	Small plants 5 kW	Small - medium sized plants 50kW - 11MW	Small power plants 100-kW- 2 MW	Small power plants 100-250kW
<i>Charge Carrier in the Electrolyte</i>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>

**Tabella 2:** tipi di fuel cell attualmente sviluppati e in uso

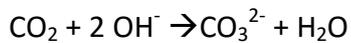
Di seguito viene fornita una breve descrizione di ogni tipologia di cella:

**AFC:** ha la più alta efficienza elettrica di tutte le fuel cell conosciute, ma funziona al meglio con gas molto puri, il che è considerato uno svantaggio in termini commerciali; l'elettrolita consiste in una soluzione acquosa di KOH (in concentrazioni medie comprese tra 30 e 45% w/w) che aumenta la velocità della reazione di riduzione dell'ossigeno rispetto alle celle a combustibile con elettroliti acidi, rendendo la AFC un sistema ideale per applicazioni specifiche, ad esempio in campo aerospaziale. La prima AFC risale al 1950, e forniva 5 kW di potenza, utilizzando un anodo di Ni e un catodo di NiO drogato con Li; le condizioni di esercizio prevedevano una pressione di 5MPa e una temperatura di 200°C. negli shuttle spaziali le AFC avevano il compito di produrre energia, e produrre acqua potabile. Attualmente le AFC operano a temperature inferiori ai 100°C, poiché non è più necessario alzare le temperature per ottenere un miglioramento rilevante della velocità di reazione di riduzione dell'ossigeno (sebbene continui ad essere un ottimo metodo per migliorare la cinetica di ossidazione dell'idrogeno).

Gli elettrodi impiegati sono a base di Ni, a volte impregnati di Pt o Pt/C; elettrodi alternativi sono composti da leghe di Pt-Co [22] e presentano un'attività maggiore per la riduzione dell'ossigeno grazie ad una maggior densità di corrente applicabile sul Pt. Nei modelli aerospaziali l'elettrolita liquido consisteva in una matrice stabilizzata di KOH, ma è stato successivamente stabilito che tale composizione costituiva uno svantaggio per le applicazioni prefisse; un flusso di KOH

circolante[23,24] (che impedisce le perdite di gas e può essere usato come liquido refrigerante) aumenta notevolmente i tempi di vita della cella.

Il problema maggiore riscontrato nelle AFC è la possibile formazione di carbonati in grado di distruggere l'elettrolita secondo la seguente reazione:



La formazione di carbonati è altamente distruttiva per l'elettrolita e le prestazioni della cella diminuiscono rapidamente; un buon modo per risolvere il problema è far circolare KOH invece di utilizzare una matrice stabilizzata, poiché in questo modo la soluzione alcalina può essere allontanata dal sistema tra un ciclo e l'altro diminuendo la possibilità di formazione di carbonati; inoltre la CO<sub>2</sub> può essere rimossa a monte della cella.

**PEM:** definite anche SPEFC (Solid POLYmer Electrolyte Fuel Cells) adoperano una membrana a scambio protonico come elettrolita; sono celle operanti a bassa temperatura, generalmente tra 85 e 115°C, utilizzate per la prima volta in ambito aereospaziale( il programma Gemini prevedeva una cella da 1kW come fonte di energia ausiliaria, ed è stata utilizzata anche per fornire acqua agli astronauti. La membrana polimerica è di polistirene solfonato (PSS) che non si è dimostrato abbastanza stabile per le applicazioni aereospaziali, il che ha convinto la NASA ad introdurre le AFC in sostituzione alle PEM. Un punto di svolta è stata l'introduzione del Nafion come membrana polimerica; esso possiede un'acidità e conduttività maggiori del PSS e sono decisamente più stabili. Il Nafion consiste in una strutta a base di PTFE, chimicamente inerte agli ambienti ossidanti o riducenti. il peso equivalente delle membrane proton conduttive a base polimerica è definito come il peso del polimero che neutralizzerebbe un equivalente di base, ed è inversamente proporzionale alla capacità di scambio ionico.

Le membrane nelle PEM sono generalmente riempite di acqua per tenere alta la conduttività[25,26]; uno dei principali problemi della tecnologia PEM risiede proprio nel controllo dell'acqua: essa può diffondere in altri componenti della cella per via elettro osmotica o retrodiffusione dal catodo verso la membrana. Una soluzione è costituita dall'umidificare il gas entrante nella cella, o nell'idratazione diretta della membrana attraverso stoppini di fibra porosi[ct] che garantiscono un rifornimento di acqua alla membrana.

Gli elettrodi delle PEM sono generalmente porosi e permeabili ai gasi, in modo da permettere all'alimentazione di arrivare nella zona di contatto tra il catalizzatore e il conduttore ionico ed elettronico. Il requisito principale di un buon elettrodo è un legame trifasico, tra l'alimentazione gassosa, le particelle del catalizzatore(solide) e il conduttore ionico(liquido); le particelle devono rimanere a contatto diretto con un conduttore elettronico (solitamente un supporto carbonioso) per assicurare che avvenga un regolare scambio elettronico al sito di reazione; il legame trifasico viene allestito impregnando la polvere del catalizzatore con un legante (solitamente una soluzione di Nafion) , dopodichè il tutto viene compresso sulla membrana.

Quando viene alimentato gas umido o una miscela acqua/metanolo lo strato catalitico deve possedere proprietà sufficientemente idrofobiche da prevenire l'allagamento dei pori, il che viene solitamente fornito aggiungendo PTFE come legante aggiuntivo al Nafion (che è idrofilo).

Sebbene sia stata studiata una grande varietà di catalizzatori, quelli a base di Pt si sono dimostrati i materiali più performanti per favorire la reazione di riduzione dell'ossigeno, in particolare viene utilizzato Pt disperso su C o Pt colloidale. Dato che alimentare ossigeno puro sarebbe estremamente costoso, l'alimentazione più comunemente utilizzata è l'aria, ma la bassa pressione parziale dell'ossigeno diminuisce la velocità di reazione di riduzione.

Passando ad analizzare l'altro elettrodo, l'efficienza della reazione di ossidazione dell'idrogeno è molto alta se viene utilizzato Pt e con un'alimentazione di idrogeno puro, anche se questo non viene mai praticato poiché sarebbe troppo costoso; in alternativa vengono utilizzate correnti di idrogeno non pure, contenenti tracce di CO, S ed NH<sub>3</sub>, le quali avvelenano il catalizzatore anodico; in particolare CO è uno dei composti più nocivi nelle fuel cell a basse temperature; nelle PEMFC e PAFC l'avvelenamento da CO avviene a causa dell'assorbimento delle specie nei siti attivi del Pt catalitico, cosicchè esso non sia più disponibile per la reazione di ossidazione. Per riattivare il sito CO deve essere ossidata a CO<sub>2</sub>.

Per evitare l'avvelenamento da CO viene costruito un congegno filtrante posto tra il reformer e la fuel cell, oppure si può aggiungere all'alimentazione una piccola quantità di ossigeno o di acqua ossigenata per ossidare CO prima che entri nella cella; quest'ultima alternativa richiede severi controlli di gestione del processo. Infine si possono applicare degli impulsi elettrici alla cella, i quali aumentano il potenziale anodico ai livelli dell'ossidazione di CO a CO<sub>2</sub>, in modo da pulire continuamente la superficie elettrodica[27]

**PAFC:** le celle ad acido fosforico rappresentano il massimo avanzamento tecnologico finora raggiunto per quanto riguarda lo sviluppo commerciale delle fuel cell. Le centrali elettriche basate sulle PAFC sono installate in tutto il mondo, e la potenza erogata varia tra i 5 e i 20 mW, permettendo di rifornire molte infrastrutture cittadine di energia, calore e acqua calda.

Le PAFC sono di semplice costruzione, stabili termicamente, chimicamente ed elettrochimicamente alle condizioni di esercizio (150-200°C).

All'inizio degli sviluppi di tale tecnologia, veniva utilizzato acido fosforico diluito, per evitare la corrosione di alcuni componenti della cella; oggi invece grazie al miglioramento della resistenza dei materiali è possibile utilizzare acido puro quasi al 100%, solitamente stabilizzato in una matrice di SiC.

Gli elettrodi di una PAFC sono composti generalmente da Pt disperso su un supporto carbonioso: per il catodo è necessaria una % maggiore di Pt per favorire la riduzione dell'ossigeno, mentre la reazione di ossidazione dell'idrogeno avviene all'anodo senza bisogno di un alto rapporto Pt/C.

Nelle PAFC è estremamente importante la presenza di uno strato idrofobico che sigilli la cella, poiché viene utilizzato un elettrolita acquoso, solitamente nella forma di una soluzione di PTFE in cui viene immersa la cella. Anche qui è necessario che i pori del catalizzatore non vengano allagati, e ciò si ottiene legando l'elettrodo al PTFE. La quantità di quest'ultimo componente deve essere attentamente calibrata, poiché una quantità troppo alta potrebbe portare all'occlusione dei pori.

### **1.3.2 CELLE AD ELETTROLIZZAZIONE:**

I sistemi opposti alle fuel cell sono le celle ad elettrolizzazione (EC), già precedentemente accennati; qui di seguito vengono approfonditi alcuni dei sistemi maggiormente utilizzati:

**Elettrolizzatori alcalini:** sono composti dai due elettrodi, un separatore microporoso e un elettrolita alcalino acquoso. L'acqua è un pessimo conduttore ionico, e per creare un efficiente elettrolita è necessario aggiungere degli ioni (quelli principalmente utilizzati sono NaOH e KOH) in modo che la reazione possa procedere senza troppa resistenza. I materiali conosciuti che sono applicabili nell'elettrolisi alcalina sono molto limitati a causa dell'elettrolita altamente corrosivo e le alte temperature di esercizio. Molte AEC operano tra i 70 e gli 80°C, con elettrolita KOH(25%w/w) ed elettrodi di Ni; anche se gli studi sull'elettrolisi alcalina a temperature superiori

ai 200°C sono molto pochi[28,29], è stato dimostrato che l'efficienza di produzione di H<sub>2</sub> su elettrodi di Ni aumenta significativamente ad alte temperature[30].

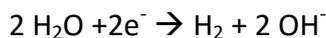
il materiale principalmente utilizzato come catodo è Ni o Cu ricoperto da ossidi metallici quali Mn,W,Ru. Sia Pt che Pd mostrano una bassa polarizzazione all'ossigeno rispetto a Ni, ma nonostante ciò quest'ultimo risulta commercialmente più profittevole poiché meno costoso[31,32].

L'elettrolita liquido non viene consumato nella reazione, ma deve essere sostituito dopo un certo lasso di tempo poiché avvengono comunque delle perdite, principalmente durante il recupero dell'idrogeno. Nelle celle alcaline l'acqua viene alimentata al catodo dove si decompone in H<sub>2</sub> e OH [33]; quest'ultimo diffonde attraverso il materiale elettrolitico all'anodo dove viene ossidato a O<sub>2</sub>, mentre l'idrogeno rimane nella soluzione alcalina[33] e viene successivamente separato in un separatore gas liquido al di fuori dell'elettrolizzatore[33]. Le densità di corrente normalmente applicate variano tra i 100 e 300 mA/cm<sup>2</sup> e si raggiungono efficienze medie del 50-60%. Le reazioni coinvolte sono:

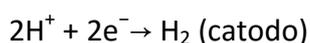
Anodo:



Catodo:



**Elettrolizzatore a scambio protonico (PEM):** utilizzano Pt nero, Ir, Ru, Rh per catalizzatore e una membrana di Nafion che separa sia gli elettrodi che i gas[34,35]. L'acqua è alimentata all'anodo dove viene scissa in protoni e ossigeno. i protoni diffondono attraverso la membrana fino al catodo dove vengono ricombinati a formare idrogeno molecolare; O<sub>2</sub> rimane indietro con l'acqua non reagita, quindi non c'è necessità di un'unità di separazione. Possono essere richieste unità di essiccazione a valle a seconda della purezza. Gli elettrolizzatori PEM hanno bassa resistenza ionica e quindi possono essere raggiunte 1600 mA/cm<sup>2</sup> mantenendo un'efficienza del 55-70%.



**Elettrolizzatore a ossidi solidi:** SOEC sono essenzialmente celle a combustibile ad ossidi solidi operanti a ciclo inverso e operano in maniera analoga al sistema alcalino, nel quale lo ione di ossigeno diffonde attraverso l'elettrolita lasciando l'idrogeno nell'alimentazione non ancora reagita. Questi sistemi impiegano energia termica come sostituto per parte dell'energia elettrica richiesta[36]; l'alta temperatura raggiunta aumenta l'efficienza dell'elettrolizzatore fino al 35% poiché diminuiscono le sovratensioni anodiche e catodiche.

Altri vantaggi sono l'uso di un elettrolita solido che non è corrosivo (a differenza del KOH utilizzato nei sistemi alcalini) e non ha problemi di distribuzione nella cella[36]. Naturalmente le alte temperature richiedono l'uso di materiali costosi, in aggiunta ad una fonte di calore; tali materiali sono simili a quelli adoperati nelle SOFC e hanno gli stessi problemi di sigillatura. L'efficienza dell'elettrolisi ad alta temperatura dipende dalla temperatura e dalla fonte termica; per fare un esempio, una SOEC operante da reattori nucleari può raggiungere un'efficienza del 60%.

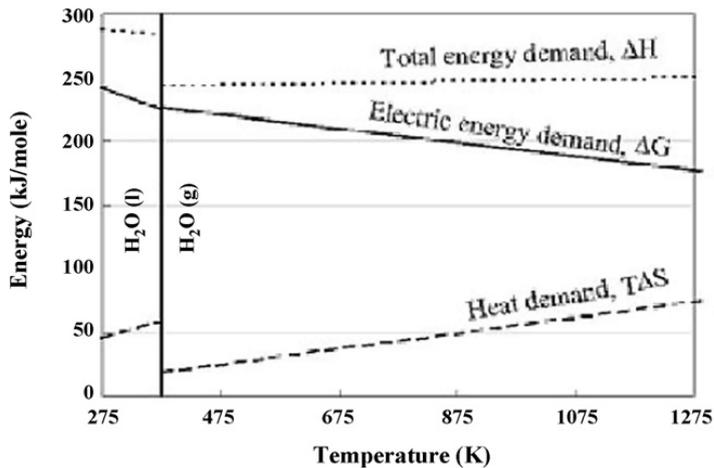
### **1.3.3 ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA:**

Gli elettrolizzatori esistenti sono classificati in base alla temperatura di esercizio: bassa (LTE) e alta temperatura (HTE). Queste tecnologie possono raggiungere alte efficienze energetiche (fino al 75%[37]), ma richiedono grandi quantità di energia elettrica per funzionare.

Attualmente esistono un certo numero di impianti di elettrolisi operanti a basse temperature, ma la ricerca per lo sviluppo delle SOEC continua ad andare avanti, soprattutto nel campo dell'elettrolisi a medie e alte temperature.

Le HTE sono promettenti tecnologie, poiché il processo di elettrolisi è tanto più endotermico quanto più aumenta la temperatura di esercizio, e di conseguenza diminuisce la quantità di energia necessaria.

La termodinamica della reazione è mostrata in Figura 3:



**Figura 3:** dati termodinamici della reazione di elettrolisi dell'acqua in funzione della temperatura, mantenendo costante la pressione di esercizio (0,1MPa).

Anche se la quantità di energia necessaria al processo ( $\Delta H$ ) aumenta, l'abbassamento di energia elettrica necessaria è un contributo più rilevante ai fini del calcolo della termodinamica del sistema, anche perché oltre due terzi del costo dell'idrogeno ricavato secondo questo processo è costituito dal dispendio di energia elettrica. Se si cerca di fornire il calore ulteriore necessario al processo attingendo da fonti esterne quali l'energia nucleare, o i calori in eccesso derivanti da processi industriali, l'utilità di questo processo diventa palese.

A questo si aggiunge l'effetto Joule: la potenza termica generata dal passaggio di corrente nel circuito può essere riutilizzata per diminuire la quantità di energia elettrica necessaria; in tal modo diminuiscono i costi di produzione.

Si definisce il *potenziale termo neutro* il potenziale al quale il calore generato per effetto Joule eguaglia il calore consumato nella reazione di elettrolisi

$$V_f = \frac{\Delta H_f}{nF} \quad (1)$$

Dove  $\Delta H_f$  è la quantità di calore necessaria al processo,  $n$  il numero di elettroni coinvolti nella reazione e  $F$  la costante di Faraday. Alle tipiche temperature di esercizio della SOEC (900/950°C) il potenziale termo neutro è circa 1,29V, pertanto in queste condizioni la cella si trova in un ideale equilibrio termico, con un'efficienza di conversione elettrica del 100%. Se si opera al di sotto del potenziale termo neutro(modalità endotermica), l'energia elettrica è inferiore all'entalpia della reazione, per cui la cella necessiterà di fonti esterne a cui attingere calore per mantenere la temperatura. In questo modo, possono essere raggiunte efficienze superiori al 100%. Al contrario, se si opera al di sopra del potenziale termo neutro(modalità esotermica), il calore generato per effetto Joule è superiore a quello necessario al processo, per cui parte di esso viene sprecato e

l'efficienza energetica scende sotto al 100%. A ogni modo, operare in modalità esotermica (a sovratensioni moderate) presenta alcuni vantaggi: anche se l'efficienza elettrica è minore, la densità di corrente aumenta, e di conseguenza aumenta la velocità di produzione di idrogeno. Un esempio di caso in cui queste condizioni sono favorevoli si presenta nelle centrali eoliche, in presenza di grandi correnti ventose e bassa richiesta di energia elettrica.

Finora si è assunto che la corrente di acqua in entrata si presentasse già allo stato gassoso. In caso contrario, nel calcolo del calore richiesto dal processo, deve essere presa in considerazione anche la potenza termica necessaria a vaporizzare l'alimentazione. Analizzando tale contributo in termini analoghi a quelli del potenziale termo neutro, si ottiene:

$$V_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{nF} \quad (2)$$

Dove  $\Delta H_{vap}$  indica il calore di vaporizzazione, e i restanti termini sono invariati. Dato che il calore di vaporizzazione è circa 40,65 KJ/mol, il potenziale di vaporizzazione è circa 0,21V. si deve tenere in conto che la potenza termica necessaria alla vaporizzazione dell'alimentazione è ottenuta dalle correnti in uscita attraverso un perfetto scambiatore di calore.

In definitiva il potenziale termo neutro può essere definito come la somma dei contributi (1) e (2) e alla temperatura di circa 950°C esso corrisponde a circa 1,5V. naturalmente questo è un dato indicativo, poiché fino ad ora non è stata presa in esame alcuna perdita di calore, il che richiede calcoli più complessi.

Inoltre, SOEC proton conduttori possono essere accoppiate direttamente a "reactor steam cycle" ad alta temperatura. Sfortunatamente tali conduttori si sono mostrati capaci di condurre anche gli ioni ossido ad alte temperature.

Sono state proposte HTES per produrre idrogeno dall'energia nucleare generata dai reattori ad alta temperatura refrigerati a gas (HTGR). Le HTES usano una combinazione di energia termica ed elettricità per scindere l'acqua in un elettrolizzatore operante ad alte temperature (800-1000°C), il quale porta alla diminuzione della sovratensione e al miglioramento della mobilità dello ione ossigeno, entrambi fattori vantaggiosi per ottenere un miglioramento nella produzione di idrogeno. Le HTES abbinata a processi ad alta temperatura sono capaci di produrre idrogeno senza l'emissione di gas serra come in un processo da idrocarburi e in condizioni sperimentali molto più semplici di un processo termochimico

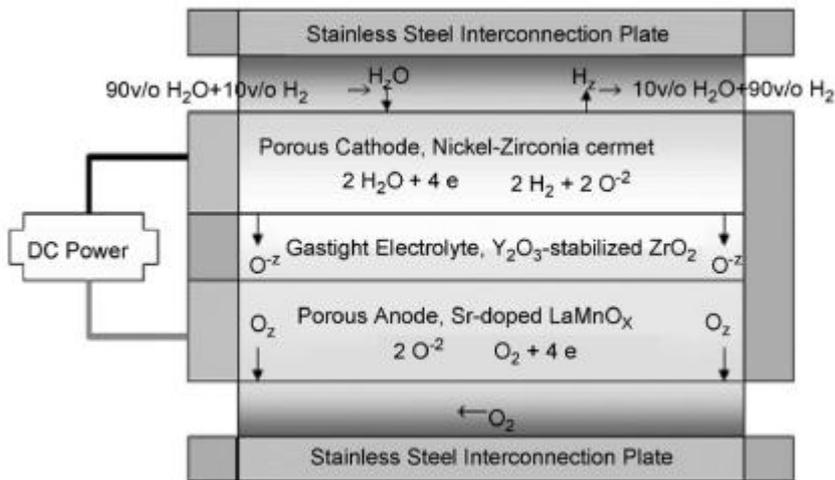


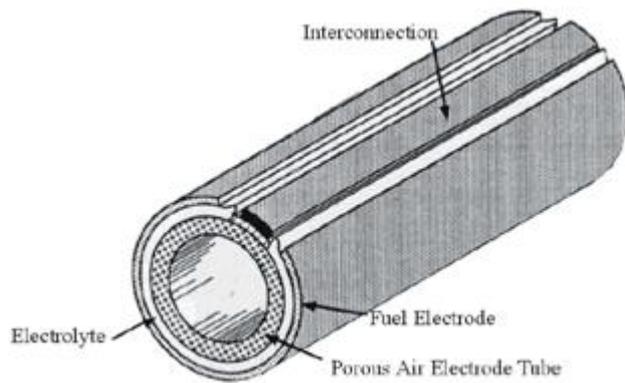
Figura 4: cella di elettrolizzazione ad alta temperatura

#### 1.4. CARATTERISTICHE CELLE SOE E SOFC:

Le SOFC impiegano un ossido solido come materiale elettrolitico, che risulta maggiormente stabile dei carbonati fusi poiché non ci sono problemi di dispersione di liquidi. La SOFC è un sistema bifasico solido/gas, quindi non ci sono problemi di gestione dell'acqua, allagamento dello strato catalitico o basse cinetiche di reazione di riduzione dell'ossigeno. D'altro canto risulta difficoltoso trovare materiali con la stabilità termica per operare ad alte temperature.

Analogamente alle MCFC è possibile che avvenga un reforming all'anodo, così come reazioni di ossidazione parziale e ossidazione diretta[38,39]. esistono varie tipologie di SOFC: i piatti piani hanno una maggior possibilità di accumulo, mentre i design tubolari hanno meno problemi di sigillamento. Un design compatto è più adatto a sopportare le alte densità di potenze raggiunte. È possibile riutilizzare l'energia termica fornita dai gas di scarico caldi in uscita dalla cella in altri sistemi di generazione di energia (es. turbine a gas) il che aumenta notevolmente l'efficienza elettrica (fino al 70%).

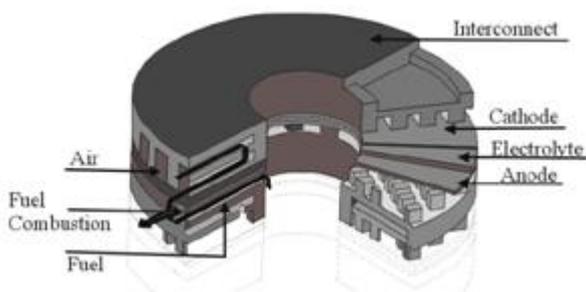
Allo scopo di migliorare tale efficienza sono stati proposti diversi design nel corso degli anni: la forma tubolare (Figura 5) rimane la più conosciuta ed utilizzata, poiché presenta una struttura autosigillante che migliora notevolmente la stabilità termica ed elimina la necessità di sigillanti termici ad alta resistenza. Inoltre può essere scisso in due sistemi, uno in cui passa il gas lungo l'asse del tubo e l'altro in cui il gas fluisce perpendicolarmente all'asse.



**Figura 5:** *fuel cell a struttura auto supportata tubolare*

Inizialmente i tubi erano composti di zirconia stabilizzato con Ca, su cui venivano spruzzati i composti attivi. Attualmente il supporto tubolare poroso è stato sostituito con un tubo elettrodico di LaMn (AES) che aumenta la densità di energia del 35%; essi vengono estrusi e sintetizzati e fungono da catodo. Gli altri componenti della cella sono strati sottili costruiti sul supporto AES depositati per electrochemical powder deposition (EVD), poichè con tale tecnica si ottengono dei film a spessore uniforme.

Un altro tipo di SOFC attualmente in fase di progettazione consiste nella HEXIS (Heat Exchanger Integrated Stack, illustrata in Figura 6), che può essere usata come piccolo impianto di cogenerazione: l'interconnessione serve come scambiatore di calore e come accumulatore di corrente.



**Figura 6:** *fuel cell a struttura HEXIS*

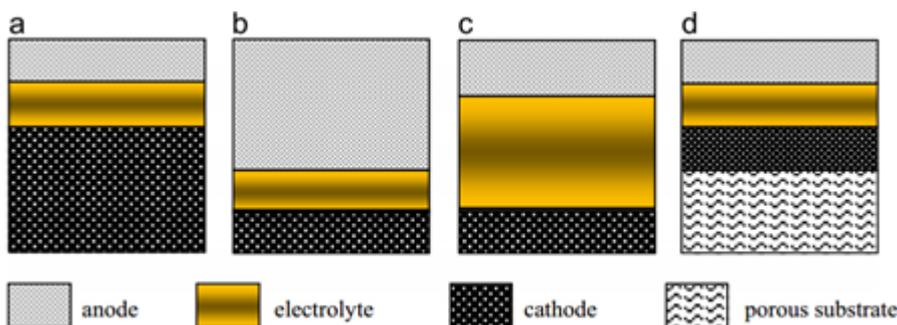
Il design planare è più efficiente e meno costoso di uno tubolare, poiché il percorso in cui passa la corrente è più corto. Ad ogni modo rimane problematico il sigillamento e i materiali di interconnessione. Per le operazioni a basse temperature, l'acciaio inossidabile si è rivelato un

buon materiale di interconnessione, mentre ad alte temperature sono state adoperate leghe metalliche o La Cr[40]. la rimozione del calore in un design planare può essere raggiunta per dissipazione diretta con spire ad aria, e più la cella è piccola migliore risulta lo scambio termico.

I componenti di una SOFC possono essere costruiti in modi diversi, la principale differenza nelle tecniche di preparazione consiste nel supporto di cella, la quale può essere auto supportata (l'elettrodo e l'elettrolita sostengono la struttura della cella, che non necessita di un substrato), a supporto anodico, catodico o elettrolitico.

In una struttura a supporto anodico, adoperano un elettrolita spesso 20  $\mu\text{m}$  la temperatura di esercizio può essere ridotta fino agli 800°C, che porta ad una diminuzione significativa dei materiali richiesti.

Le reazioni elettrochimiche hanno luogo nella regione di contatto tra tre fasi (TPB): un conduttore ionico, un conduttore elettronico (catalizzatore) e la fase del reagente. Per migliorare la conduttività ionica dell'elettrodo al fine di espandere la TPB fino ad includere tutto il volume dell'elettrodo, si necessita di aggiungere ad una certa quantità di materiale elettrolitico una corrispondente quantità di materiale catalitico.



**Figura 7:** configurazioni SOFC a supporto catodico (a), anodico (b), elettrolitico (c) o auto supportata(d)

Le SOFC, come già descritto in precedenza, possono essere classificate in base al tipo di supporto di cella, o alla temperatura di esercizio (alta, media o bassa). Nel caso di celle supportate elettrochimicamente, sebbene presentino problemi in caso di produzione di massa, hanno prestazioni relativamente alte, grazie al ridotto spessore dell'elettrolita. Le SOFC a supporto elettrolitico hanno strutture relativamente forti, e sono meno suscettibili a cedimenti di carattere meccanico.

La temperatura di esercizio a cui opera la SOFC dipende principalmente dal tipo di materiale elettrolitico utilizzato. HSOFC ( $T \approx 1000^\circ\text{C}$ ) impiegano elettroliti YSZ, che richiedono il raggiungimento di alte temperature per avere un'accettabile conducibilità ionica. Ad ogni modo, gli anodi più comuni sono a base di Ni, e la loro struttura risente dei cicli di riduzione e ossidazione a cui la SOFC può essere sottoposta nel corso della sua vita, poiché i cambiamenti volumetrici possono causare danni strutturali alla cella e quindi limitarne i tempi di vita. Le celle a supporto anodico hanno strati elettrolitici relativamente sottili, nell'ordine di alcuni micrometri, e sono quindi più vulnerabili ai cicli redox[41,42].

Le celle a supporto elettrolitico presentano diversi vantaggi rispetto a quelle a supporto anodico: per esempio sono meno suscettibili a fallimento a causa dei cicli redox,. Ad ogni modo, le prestazioni di tali celle sono relativamente basse a causa della necessità di impiegare strati di elettrolita molto spessi come principale supporto meccanico, e di conseguenza le temperature di esercizio richieste sono più alte per ottenere prestazioni accettabili. Le attuali modalità di assemblaggio delle SOFC consiste nel fabbricare elettroliti contenenti regioni sia a strato spesso che sottile. Le prime ( $150\text{-}200\mu\text{m}$ ) agiscono da supporto meccanico, mentre le ultime ( $30\text{-}50\mu\text{m}$ ) forniscono migliori prestazioni elettrochimiche grazie ai bassi percorsi di trasferimento ionico.

#### 1.4.1 PRINCIPALI MATERIALI USATI NELLE CELLE:

I materiali comunemente usati per le SOEC sono molto simili a quelli usati nelle SOFC. Le tre componenti principali sono l'anodo, il catodo, e l'elettrolita; qui sotto ne vengono riportati alcuni esempi:

- *Materiale elettrolitico:*
  - conduttore ionico denso di zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) drogato con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : alta conduttività ionica, stabilità termica e chimica alle temperature di interesse ( $800/100^\circ\text{C}$ )
  - ScSZ: zirconia stabilizzata con scandio
  - Lantanium Gallati (LGSM, a struttura di perovskite)
- Catodo:

- Ceria drogato di Sm (SDC) con nano particelle di Ni disperse
- Composti di ceria/titania
- Materiali a struttura di perovskite a base di La con componenti di Sr,Mg,Cr (LSCM *Anodo*):
  - Composti di La (principalmente LSF, LSCo, LSCF, LSCuF) o di Ni ( $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , SFM). Tutti a struttura perovskitica

Sebbene i materiali tipicamente impiegati nelle SOEC siano praticamente gli stessi di quelli delle SOFC, le condizioni operative sono diverse; questo ha fatto emergere diversi problemi. Bisogna considerare che le condizioni operative in modalità elettrolitica cambiano drasticamente, con conseguenze associate all'alta concentrazione di vapore e pressione parziale dell'ossigeno all'interfaccia[43]

#### 1.4.2. MATERIALI PEROVSKITICI:

Gli ossidi della perovskite sono un'importante classe di composti nella chimica dei materiali allo stato solido. Le perovskiti hanno formula generale  $\text{LnMO}_3$  ( $\text{Ln}$  =terra rara e  $\text{M}$ = metallo di transizione) e sono utilizzate per una vasta gamma di proprietà elettriche e magnetiche: ad esempio  $\text{LaNiO}_3$  è metallico a causa delle forti interazioni O-M-O[44], mentre  $\text{LaCoO}_3$  è un isolante a temperatura ambiente, mentre subisce una transizione a materiale metallico a  $1200^\circ\text{K}$ [45] ed è stato utilizzato con successo come catalizzatore redox per gli scarichi CO e NO delle automobili[46].  $\text{LaMoO}_3$  presenta un'enorme magnetoresistenza[47] e trova applicazioni come elettrodo nelle SOFC.  $\text{LaFeO}_3$  viene anch'esso usato come materiale elettrodico nei catalizzatori per la produzione di ossigeno[48]. Per un uso efficace di tali materiali, è necessario che essi si presentino come film sottili, come monostrato o layer by layer.

Agli inizi dello sviluppo delle SOFC è stato osservato che elettrodi di  $\text{LaSrMnO}_3$  erano stabili alle condizioni di lavoro della cella e possedevano un'alta attività per la riduzione ad alte temperature dell'ossigeno. Tuttavia a causa del basso coefficiente di diffusione che questo tipo di catodo ha verso l'ossigeno, è più appropriato l'uso di un catodo a due fasi perché risulta avere una sovratensione più bassa per la riduzione dell'ossigeno. Pertanto, dal momento che erano stati condotti studi sull'ossido di Zr drogato con Y al fine di essere utilizzato come elettrolita, si è osservato che un catodo costituito da una miscela di  $\text{LaSrMnO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  fornisce una migliore

attività per gli ioni  $O^{2-}$  e possiede una maggiore area elettroattiva, il che migliora anche l'attività catalitica complessiva a basse temperature

Le perovskiti a base dei metalli di transizione La e Sr rappresentano un'importante classe di materiali ceramici, che trovano impiego in numerose applicazioni industriali grazie alle loro proprietà elettriche e catalitiche. Per esempio, polveri fini di Ni e/o Co su una base di perovskite hanno grandi potenzialità come elettrocatalizzatori in ambienti alcalini e possono anche essere impiegati come catalizzatori di combustione in applicazioni a temperature intermedie o basse. un certo numero di perovskiti sono anche utilizzate in ambienti ad alta temperatura, sia come elettrodi che interconnessioni per SOFC o membrane permeabili all'ossigeno.

Un SOE ideale dovrebbe compiere l'elettrolisi dell'acqua al potenziale di Nernst, ma il potenziale applicato in un SOE reale deve essere un po' più alto per compensare le sovratensioni all'elettrodo e le cadute ohmiche dell'elettrolita. Recenti studi sull'operatività delle SOE ne limitano il limite inferiore di temperatura a  $1000^{\circ}C$ , sotto il quale le prestazioni dell'elettrolita e degli elettrodi non è abbastanza efficiente, almeno con le tecnologie attuali. Le SOFC invece forniscono buone prestazioni a temperature anche inferiori agli  $800^{\circ}C$ .

Visto che l'elettrodo all'aria è comunemente il componente limitante per le SOFC operanti in  $H_2$  si sono analizzati i vari effetti di composizione all'elettrodo. I catodi a base di La drogati con Sr (LsCo e LSF) presentano una perdita di polarizzazione molto più bassa rispetto ai catodi LaSrMn (LSM). la ragione principale per cui questi ultimi vengono utilizzati a dispetto di questa caratteristica sta nella loro maggiore facilità di assemblaggio e fabbricazione, poiché LSM può essere assemblata al YSZ a temperature relativamente alte senza formare strati isolanti di ossidi di La (nello specifico  $La_2Zr_2O_7$  e  $SrZrO_3$ ).

Uno studio recente [49] ha però determinato che l'impedenza dell'elettrodo attivato LSM-YSZ aumenta nel tempo durante la polarizzazione anodica. Un secondo studio[49] ha dimostrato che gli elettrodi LSF-YSZ forniscono ottime e stabili prestazioni durante il processo di elettrolisi, a differenza del LSM-YSZ che presenta pessime proprietà nelle medesime condizioni;

Alcuni studi [49] hanno portato alla conclusione che esiste una corrispondenza diretta tra le prestazioni di LSM, LSF e LSCo come anodi SOE e catodi SOFC: l'impedenza di tali elettrodi non subisce notevoli cambiamenti nell'inversione della polarizzazione (da anodica a catodica). Sebbene la relazione lineare tra il potenziale di cella e la densità di corrente (J) può essere attribuita ad un

effetto di compensazione tra i due elettrodi (lato alimentazione e lato ossigeno) per un singolo set di materiali, il fatto che tale linearità venga mantenuta per tre differenti elettrodi lato aria corrispondenti allo stesso elettrodo dell'alimentazione dimostra che l'impedenza dell'elettrodo non può variare significativamente a prescindere dal materiale utilizzato.

La disattivazione che avviene all'elettrodo LSM-YSZ durante la polarizzazione anodica suggerisce che questo materiale sia più efficace come catodo nelle SOFC che come anodo nelle SOE. È necessario polarizzare catodicamente la LSM-YSZ affinché esibisca buone prestazioni a basse temperature. L'attivazione associata a tale polarizzazione è stata ricondotta alla parziale riduzione del LSM, e tale stato non può essere mantenuto durante la polarizzazione anodica.

Elettrodi a base di LSF e LSCo non richiedono una polarizzazione per esibire basse impedenze come catodi nelle SOFC, e mantengono tale caratteristica anche come anodi nelle SOE. Il problema di tali materiali sta nella poca stabilità nel lungo periodo, vista la loro tendenza a compiere reazioni allo stato solido con YSZ. Ad ogni modo, composti LSF-YSZ sembrano ragionevolmente stabili come catodi nelle SOFC, o almeno a temperature inferiori agli 800°C[50].

Anche il cambiamento della pressione parziale dell'ossigeno all'anodo influisce sulla determinazione delle prestazioni dell'elettrodo; di solito per adempiere a tale scopo si misura la sovratensione, ma anche questa è difficile da determinare, per due ragioni principali: la necessità di adoperare un elettrodo di riferimento ( che può portare a risultati erronei in caso di un'errata valutazione della geometria di cella [51]) e la determinazione esatta del potenziale di Nernst in caso di sistema trifasico.

Secondo uno studio [49] la sovratensione è notevolmente ridotta in caso si lavori sotto ossigeno che sotto azoto.

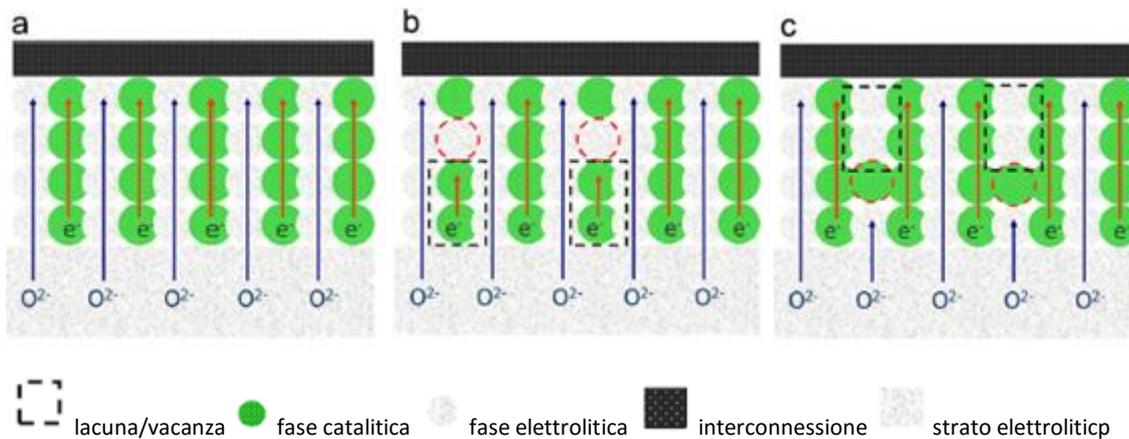
## **1.5 METODI DI SINTESI:**

la sintesi di una polvere con caratteristiche fisiche ben definite è il primo passo importante per arrivare ad un'applicazione efficace: per determinarle, il metodo di sintesi può influenzare notevolmente le prestazioni del materiale, ove esso sia impiegato come catalizzatore o processato in seguito come forma sinterizzata. Sebbene i cosiddetti "metodi ceramici", che consistono nell'

inviare sul campione una miscela in cui i reagenti secchi sono mescolati intimamente (tipicamente ossidi e/o carbonati), siano tutt'ora utilizzati in un gran numero di laboratori, sono stati proposti e sviluppati diversi metodi alternativi che hanno mostrato un'efficacia maggiore. I migliori risultati si sono avuti con i metodi SFIFD (Spray Freezing-Freeze-Drying)[cit], il metodo del citrato amorfo e quello recentemente sviluppato dell'esplosione del glicin nitrato. In contrasto con i metodi appena citati, quelli che si basano sulla precipitazione o complessazione richiedono l'aggiunta di quantità di agente complessanti o precipitanti in quantità relativamente grandi, che devono poi essere necessariamente rimossi in fasi successive (tipicamente per calcinazione) e ciò aumenta la possibilità di contaminazione. Sebbene il metodo esplosivo sembra ottenere eccellenti risultati, esso richiede misure di sicurezza consistenti per poter essere applicato in maniera sicura.

**Wet impregnated/infiltrated cells:** Come già descritto precedentemente, l'anodo o il catodo di una SOFC contengono generalmente catalizzatori o materiali elettrolitici allo scopo di migliorare le prestazioni della cella aumentando la lunghezza del TPB attivo. Questa struttura elettrodica è generalmente realizzata semplicemente mescolando le polveri del catalizzatore con quelle dell'elettrolita, secondo un rapporto precedentemente stabilito. A differenza degli studi teorici, dove i materiali ottenuti sono perfettamente omogenei, gli elettrodi ottenuti sperimentalmente sono materiali porosi eterogenei, e di conseguenza si prevede un andamento non omogeneo delle reazioni elettrochimiche che avvengono su di essi, principalmente a causa delle zone isolate o inattive delle TPB. Il numero delle zone inattive può variare da cella a cella a seconda della composizione dell'elettrodo, delle dimensioni della polvere, il tipo di miscelamento, e anche delle condizioni ambientali presenti durante il processo. Queste appena elencate rappresentano le principali cause per cui due celle apparentemente fabbricate allo stesso modo abbiano prestazioni differenti, e rappresentano i principali campi di ricerca e sviluppo degli ultimi studi, in particolare in quelli di scale up.

Alcune possibili formazioni di zone inerti sono mostrate in Figura 8:



**Figura 8:** esempio di struttura ideale (a), struttura con vacanze in cui è ostruito il passaggio elettronico(b) strutture con lacune in cui è ostruito il passaggio ionico(c)

Un esempio di microstruttura elettrodica ideale è rappresentata in Figura 8a, la quale non presenta alcuna lacuna ionica e quindi non sono ostacolati né il trasferimento ionico né quello elettronico. D'altro canto nelle figure 8b e 8c si possono notare formazioni di diverse lacune che impediscono o limitano la conduzione elettronica e ionica rispettivamente. In questi casi devono essere introdotte fasi elettroniche o conduttive in scala nanometrica allo scopo di aumentare il numero di siti attivi elettrochimici, e quindi migliorare le prestazioni della cella.

I metodi di wet impregnation/infiltration si sono dimostrati i più affidabili per risolvere questo genere di problema: si pone la soluzione sulla sommità dell'elettrodo poroso, ed essa si infila nell'intera struttura per capillarità dopo un certo numero di step ripetuti. Il sistema viene temprato a temperature inferiori a quella di sintering per formare nano particelle attorno alla struttura principale dell'elettrodo. Tramite questa tecnica è anche possibile impregnare il catalizzatore direttamente nella struttura dell'elettrolita poroso, la quale assicura la conduzione ionica nell'intero elettrodo, mentre la conduzione elettronica può essere ottenuta attraverso la formazione di una rete conduttiva tra le particelle di catalizzatore impregnate nell'elettrolita poroso.

**Mixed conductive phase infiltration:** la tecnica appena descritta viene impiegata principalmente per convertire, ove possibile, le dead zones in siti attivi elettrochimici o per migliorare le prestazioni di cella aumentando il numero di TPB. In questo aspetto,  $\text{CeO}_2$  drogata con Gd o Sm (GDC/SDC) è l'ossido più comunemente utilizzato per l'impregnazione sia dell'anodo che del catodo. I fattori che sembrano influenzare maggiormente le proprietà dell'elettrodo finale sono: l

a quantità di fase infiltrata, le proprietà strutturali e i parametri di infiltrazione (che includono il trattamento termico). In particolare, il controllo della porosità finale è molto importante per ottenere alte prestazioni elettrochimiche, dato che essa determina il numero di TPB e influenza il trasferimento di massa.

Altri metodi di sintesi sono via Pulsed Laser Deposition (PLD), rf sputtering o MOCVD[52,53,54]. ad ogni modo queste tecniche richiedono grandi quantità di energie e un sistema ad alto vuoto, oltre ad una fonte potente laser o ionica. La sintesi elettrochimica d'altro canto offre una via semplice ed economica alla preparazione di film di ossidi e idrossidi.

### **1.5.1. SINTESI ELETTROCHIMICA:**

Le difficoltà incontrate durante la sintesi di solidi inorganici, tenendo in conto che le limitazioni della diffusione allo stato solido, sono state tradizionalmente superate riducendo il volume delle particelle dei reagenti o eliminando direttamente la necessità della diffusione impiegando soluzioni solide o composti precursori. Queste due strategie hanno portato allo sviluppo di un vasto numero di procedimenti a basse temperature per la sintesi di solidi inorganici.

Una terza alternativa, applicabile nel caso in cui le specie diffuse siano cariche o il mezzo diffusivo sia poroso, stratificato o difettivo, sta nell'indurre la diffusione tramite l'applicazione di un potenziale elettrico. Questa tecnica, comunemente chiamata "elettrosintesi", può arrivare ai prodotti desiderati anche a temperatura ambiente, ed è stata inclusa in un gran numero di pubblicazioni come ottima tecnica sintetica nell'ambito della chimica allo stato solido.

Negli ultimi dieci anni sono stati raggiunti due rilevanti sviluppi:

Sul fronte scientifico, l'introduzione dei principi della "soft chemistry"[55] ha aggiunto una nuova prospettiva nella sintesi allo stato solido, concentrandosi su un approccio basato sui sistemi chimico-meccanici e il controllo cinetico lungo tutta la durata della reazione. Mentre l'attenzione era precedentemente focalizzata sulle vie a bassa temperatura, la possibilità di esercitare controllo cinetico sulle trasformazioni allo stato solido ha consentito l'accesso ad una grande varietà di materiali metastabili e le interessanti proprietà da essi mostrati[56].

Sul fronte tecnologico, la sfida nello sviluppare congegni elettronici a base di ossidi ha portato ad un enorme sforzo verso la fabbricazione di film ceramici, con uno spessore compreso tra la scala micrometrica e nanometrica. Attualmente, le tecniche utilizzate allo scopo includono la PLD, rf

sputtering, MOCVD. Molte di queste tecniche richiedono procedimenti a due step. Nel primo, il materiale ceramico è sintetizzato in bulk attraverso qualunque metodo convenzionale sia ritenuto più appropriato per l'esperimento specifico. Nel secondo step, un pellet pressato in ceramica è bersaglio del raggio di un laser ionico/elettronico ad alta potenza e viene catturato su un substrato freddo. Queste tecniche, come già spiegato, richiedono dispendiose quantità di energia e/o un ambiente ad alto grado di vuoto. Inoltre, la qualità e composizione del precipitato sono molto dipendenti dalla velocità di sputtering. Le tecniche finora menzionate non sono in grado di fornire strati di deposizione omogenei su supporti curvi, e non sono applicabili in fasi a bassa temperatura, poiché i fenomeni di irradiazione porterebbero alla decomposizione del materiale. È quindi necessario sviluppare nuove tecniche semplici e poco dispendiose per ottenere strati ceramici che possano essere assemblati su una grande varietà di superfici.

### **1.5.2. CARATTERISTICHE SINTESI ELETTROCHIMICA:**

la sintesi elettrochimica si ottiene facendo passare una corrente elettrica attraverso due o più elettrodi, separati da un elettrolita. Per definizione, la sintesi ha luogo all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Di seguito vengono elencate alcune caratteristiche che distinguono la sintesi elettrochimica dagli altri metodi di sintesi:

Ha luogo all'interno del doppio strato, il quale ha un enorme gradiente di potenziale (nell'ordine delle decine di migliaia di  $V/cm^2$ ). In tali condizioni, le reazioni portano comunemente a prodotti che non possono essere sintetizzati per normale via chimica.

Il prodotto è depositato sull'elettrodo sotto forma di strato sottile o ricopertura. Oltre a ciò, un'interfaccia liquido-solido facilita la crescita di uno strato di ricoprimento uniforme su substrati di qualunque forma, specialmente se un contro elettrodo di forma appropriata viene impiegato per fornire una polarizzazione uniforme

Essendo una tecnica impiegata a basse temperature, ha come limite il punto di ebollizione dell'elettrolita; si può compensare utilizzando come elettroliti dei sali fusi, che hanno temperature di ebollizione molto più alte degli elettroliti finora descritti.

Il controllo cinetico può essere esercitato attraverso il controllo della corrente che scorre nella cella, mentre il controllo termodinamico attraverso il controllo del potenziale applicato.

È una reazione di riduzione oppure di ossidazione. Compiendo piccoli aggiustamenti sul potenziale applicato, si può ottenere una variazione continua e controllata del potere ossidante o riducente, o una sua selezione specifica desiderata; questo non può avvenire in una normale sintesi chimica. La composizione del film può essere controllata agendo sulla composizione della soluzione. Gli esperimenti sono facili da condurre e gli strumenti sono economici e di facile utilizzo.

Esistono comunque alcuni svantaggi: lavorare a temperatura ambiente significa ottenere prodotti poco "ordinati", che conduce ad una difficile caratterizzazione precisa; a ciò si aggiunge il fatto che il prodotto presenta spesso delle impurezze amorfe. Infine, l'elettrodeposizione può avvenire solo su substrati conduttori.

Ad ogni modo, l'elettrosintesi è entrata di diritto a far parte della rosa di tecniche della "soft chemistry" poiché adempie ad entrambi gli scopi di ottenere fasi metastabili e far crescere strati sottili di materiali ceramici.

il successo di una reazione di elettrosintesi dipende dalla scelta adeguata dei seguenti parametri di reazione:

- Un elettrodo inerte o reattivo
- Elettrolita
- Temperatura, pH, concentrazione e composizione della soluzione elettrolitica
- Celle separate o comuni
- Modalità di sintesi: potenziostatica o galvanostatica

In una tipica elettrosintesi il reagente, dissolto nell'elettrolita, viene depositato come materiale solido: ciò ha come conseguenza la diminuzione dell'attività del reagente al procedere della reazione. I due parametri più importanti che determinano l'andamento della reazione sono:

Corrente di deposizione

Potenziale di cella

Entrambi possono essere controllati in funzione del tempo durante la reazione.

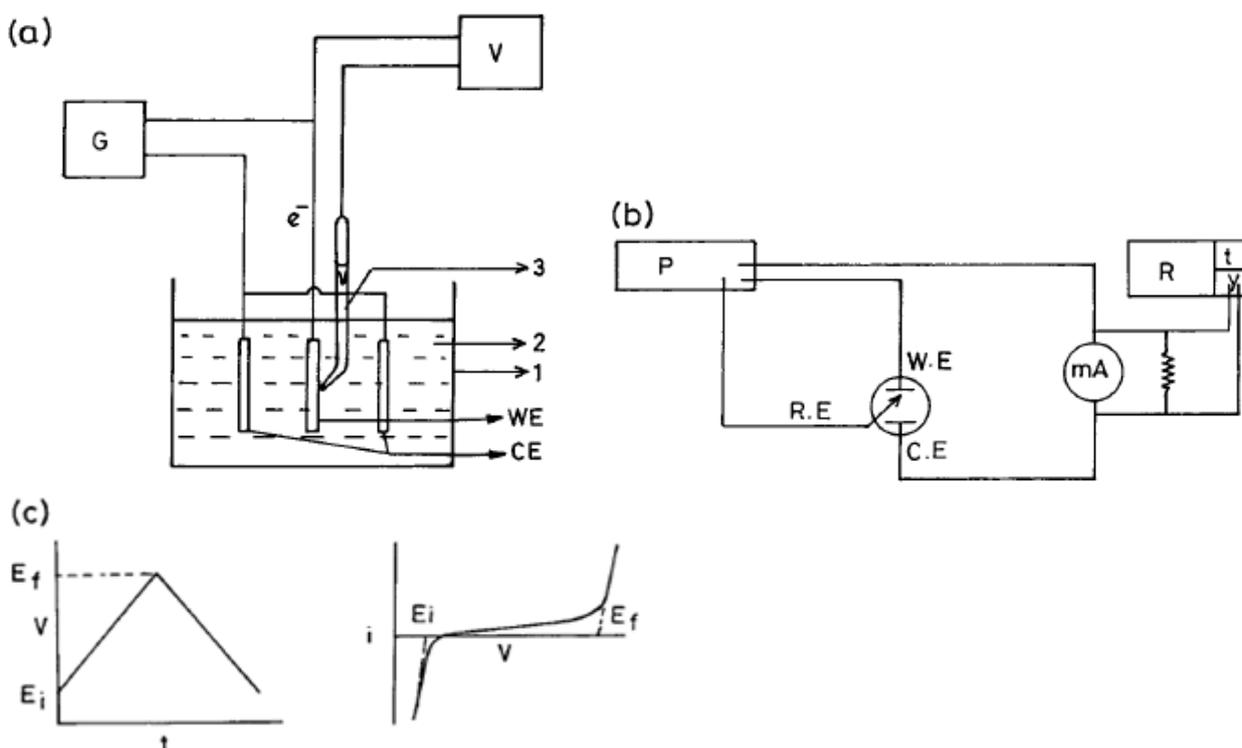
Nella sintesi galvanostatica, si può esercitare un controllo sulla velocità di reazione che porta alla deposizione e alla formazione dell'agente precipitante, garantendo una buona adesione e migliorando il controllo della morfologia. Con ogni evidenza il potenziale di cella cambia al

diminuire dell'attività del reagente, al ricoprimento dell'elettrodo e con il potenziale si modificano le condizioni di reazione che possono portare alla formazione di prodotti diversi .

Una sintesi potenziometrica avviene in una cella a tre elettrodi, polarizzando un elettrodo fino al potenziale desiderato rispetto ad un elettrodo di riferimento. In questo caso la corrente di cella decade rapidamente al procedere della reazione, ed entrambi gli aspetti sono dovuti alla velocità di diffusione delle molecole del reagente dal bulk all'elettrodo e l'aumento dell'attività delle stesse. La reazione solitamente porta all'ottenimento di un prodotto monobasico, e la sua composizione è selettiva in base al potenziale applicato.

In una sintesi potenziometrica, è possibile che non si conosca a priori il potenziale da applicare, per cui è necessario fare una LSV, con una rampa di potenziale compreso tra i valori  $E_i$  ed  $E_f$  (Figura) che rappresentano rispettivamente i potenziali a cui avviene l'elettrolisi nel solvente.

Una sintesi potenziometrica può essere portata a termine se la reazione ha luogo nella finestra di potenziale compresa nei due estremi appena descritti. In caso contrario è necessario che siano scelti un elettrodo e un solvente con l'appropriata finestra di potenziale, che includa il potenziale di riduzione. Una cella in cui l'anodo e il catodo sono separati tiene divisi anche i prodotti delle reazioni di ossidazione e riduzione, e la composizione dei prodotti è controllata dalla composizione dell'elettrolita. Nelle sintesi reali uno o più di questi parametri devono essere determinati empiricamente dopo numerose prove, tenendo sempre d'occhio la qualità del prodotto.



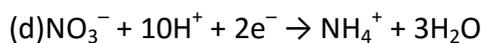
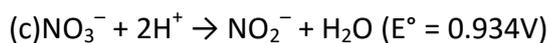
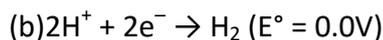
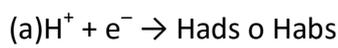
**Figura 9:** rappresentazione sintesi galvanostatica (a), potenziostatica (b), il potenziale applicator e la risposta della corrente di una cella elettrochimica durante un'operazione potenziodinamica(c).

Lo strato ceramico può essere depositato attraverso il metodo dell'elettrogenazione di basi. La precipitazione indotta per via elettrochimica avviene facendo passare corrente elettrica attraverso due o più elettrodi separati da un elettrolita: quando la corrente passa attraverso una soluzione di nitrati di metalli, questi si depositano sulla superficie del catodo come idrossidi

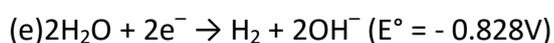
Il catodo rappresenta la struttura che deve essere ricoperta dal film depositato e costituisce l'elettrodo di lavoro (WE) nella cella elettrochimica impiegata per le sintesi.

La riduzione catodica di una soluzione di nitrati metallici porta all'incremento del pH sulla superficie e nelle immediate vicinanze del catodo. Le reazioni più significative responsabili dell'elettrogenazione di basi sono le seguenti:

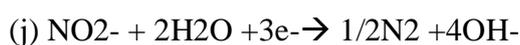
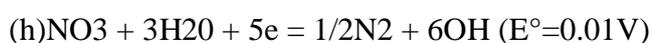
1. Reazioni che consumano  $H^+$ :



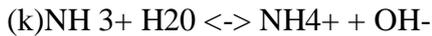
Reazione di elettrolisi dell'acqua:



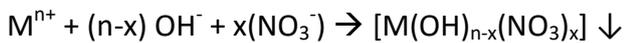
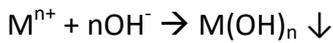
Reazioni di riduzione dell'anione:



- Reazione di equilibrio ammoniacale ammonio:

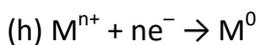


Tali reazioni e il conseguente aumento del pH all'interfaccia elettrodo/soluzione portano alla formazione di idrossidi e idrossinitrati metallici:



L'entità dell'aumento di pH dipende dal potenziale applicato e dalla natura dell'elettrodo di lavoro; ciascun materiale possiede una specifica conducibilità e ciascuna reazione di ossido-riduzione ha luogo, sulla sua superficie, ad un valore di potenziale più alto di quello standard, poiché esso è comprensivo di una sovratensione il cui valore dipende dal materiale costituente l'elettrodo[57].

Le reazioni di precipitazione degli idrossidi possono tuttavia competere con la reazione di riduzione dello ione metallico nel caso di elementi facilmente riducibili (come per esempio il Rh):



In generale è termodinamicamente preferita sulle altre la reazione che possiede il valore di potenziale più positivo quando un potenziale catodico è applicato. Reazioni del tipo (f) e (g) hanno un valore di potenziale più positivo rispetto alla maggioranza delle reazioni di riduzione dei cationi metallici. In un bagno contenente nitrati dunque la deposizione di idrossidi prevale su quella dei metalli[57].

Molti degli studi compiuti in questo campo [58] impiegano bagni di nitrati, assumendo implicitamente il ruolo preponderante della riduzione dei nitrati nell'elettrogenazione di basi.

Altre investigazioni sull'elettrosintesi di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [59] hanno mostrato che la resa del prodotto è molto più alta partendo da bagni di cloruri che da bagni di nitrati. Visto che gli ioni cloruro non partecipano in alcuna reazione di riduzione anionica, le reazioni di evoluzione di idrogeno (HER) sono le uniche responsabili dell'elettrogenazione di basi in un bagno di cloruri [60]. L'evoluzione dei gas genera porosità nello strato di precipitato; i trattamenti termici successivi alla deposizione

di idrossidi li decompongono nei rispettivi ossidi, conservando nel caso specifico la morfologia e porosità dei precursori [58].

## **2.PARTE SPERIMENTALE:**

La sintesi viene effettuata attraverso il metodo dell'elettrogenazione di basi.

Le misurazioni elettrochimiche sono state eseguite impiegando le tecniche di voltammetria ciclica e cronoamperometria, e sono state condotte impiegando un AUTOLAB (PGSTAT12, Metrohm) interfacciato con un pc. La cella elettrochimica a singolo comparto usata è costituita da un elettrodo di lavoro (WE), un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (Amel, SCE) e un elettrodo ausiliario, o controelettrodo, costituito da un filo di Pt (Sigma Aldrich, CE).

Sono stati impiegati come elettrodi lavoranti lastre di Pt e lastre di acciaio (55% circa di Fe, 15% circa di Cr, 6% Ni e 1,5% Mn) nelle prove di cronoamperometria, e fili di Pt nelle prove di voltammetria ciclica; è stata utilizzata anche una "gabbia" di acciaio nelle prove cronoamperometriche, ed essa è assimilabile ad una lastrina, poiché l'area elettroattiva è stata delimitata alla superficie piana al centro della gabbia. L'elettrodo ausiliario chiude il circuito permettendo il passaggio di corrente, ed è stato posizionato in modo da circondare sia lo SCE che il WE allo scopo di favorire lo scambio di carica e ottenere una deposizione uniforme.

Per mantenere basse le resistenze del sistema e quindi le cadute ohmiche, le aree elettroattive degli elettrodi di acciaio si sono sempre mantenute tra 1 e 2 cm<sup>2</sup> (area determinata geometricamente), mentre l'area del filo di Pt è stata determinata dopo ogni prova tramite voltammetria ciclica e successivo confronto con elettrodo di area nota; una spiegazione più esauriente di tale procedura viene descritta in seguito nella discussione dei risultati.

### **2.1.PROCEDIMENTO:**

Si prepara una soluzione di La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> di concentrazione totale dei metalli pari a 0,15M, con un preciso rapporto [La]/[Fe]. Può anche essere aggiunto Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in modo che [Sr]+[La]=[Fe] mantenendo sempre la concentrazione totale dei metalli a 0,15M. qualunque sia la composizione della soluzione, il pH viene sempre corretto con HNO<sub>3</sub> concentrato fino a circa 1,95 poiché studi precedenti hanno determinato tale pH come valore ideale per una buona efficienza di deposizione[61].

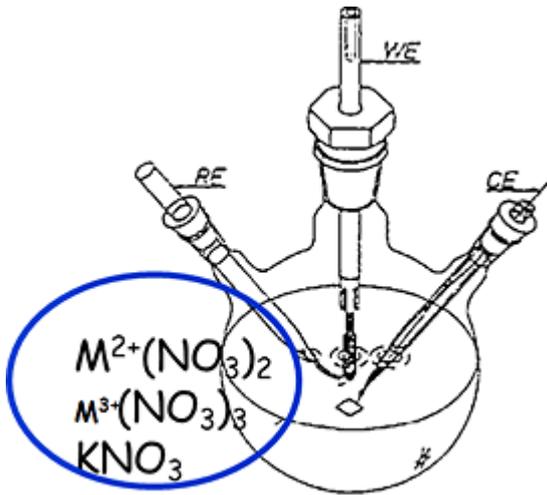


Figura 10: rappresentazione cella

200mL di tale soluzione vengono utilizzati nella prova e posti nella cella. L'elettrodo lavorante è collegato al contatto in modi diversi a seconda della tipologia dello stesso: la lastrina (di Pt o di acciaio) viene collegata direttamente, mentre la gabbia di acciaio e il filo di Pt sono legati al contatto tramite fili di Cu. Ad ogni modo, qualunque sia la tipologia di elettrodo lavorante, questo viene sempre lavato con acqua e successivamente con acetone prima di ogni prova. Nel caso in cui l'elettrodo sia stato precedentemente adoperato per una deposizione (e quindi sulla sua superficie sia rimasto del precipitato, nel caso della gabbia di acciaio o del filo di Pt) esso viene immerso in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M affinché il precipitato si sciogla, e successivamente si procede al lavaggio con acqua e acetone. Nel caso in cui il precipitato faticasse a sciogliersi, sono state effettuate prove di voltammetria ciclica in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M compiendo una decina di cicli circa a potenziali compresi tra 1,35 e -0,25V con velocità di scansione di 0,5V/s; questo metodo è stato impiegato anche per determinare la superficie elettroattiva dei fili di Pt.

Il contro elettrodo viene avvolto lungo le pareti della cella, in modo tale da essere sempre alla stessa distanza dal centro della cella, luogo dove viene immerso l'elettrodo. Sono stati studiati gli effetti di una variazione di densità di corrente applicata, compresa tra -1 e -60  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ; allo stesso modo anche l'influenza del tempo di sintesi è stato studiato, variando tra 50 e 1800s.

Dopodiché l'elettrodo viene estratto dalla soluzione, immerso delicatamente in acqua (1-2s) e successivamente in acetone (per lo stesso intervallo di tempo) e poi messo in stufa a 40°C in attesa di completa essiccazione.

## 2.2.ANALISI DEI CAMPIONI:

Lo sviluppo delle condizioni di sintesi è stato condotto sulla base dei risultati ogni volta ottenuti dall'analisi morfologica e compositiva mediante tecnologia SEM ed EDS.

I campioni di maggior interesse sono stati analizzati al SEM (microscopio elettronico a scansione) e un'indicazione della composizione è stata ottenuta mediante analisi EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Questa tecnica non è adatta per fornire una precisa quantificazione degli elementi presenti nei campioni a causa della loro superficie curva, come spiegato nel successivo paragrafo di discussione dei risultati. La caratterizzazione SEM ed EDS è stata eseguita utilizzando un 50 Instrument Series EVO (LEO ZEISS) dotato di un sistema di micro-analisi EDS INCAEnergy 350 e un INCASmartMap per visualizzare la variazione spaziale degli elementi (Oxford Instruments Analytical).

Il SEM rappresenta uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine morfologica non-distruttiva: esso consiste di una colonna elettronica in cima alla quale è collocato l'emettitore di elettroni (generalmente un filamento in tungsteno o di esaboruro di lantanio) che genera il fascio, fenditure per la collimazione dello stesso, una camera porta campioni e un sistema di rilevazione collegato ad un computer per l'elaborazione dei dati.

Un fascio di elettroni è generato al cannone elettrico, viene attratto all'anodo, condensato da una lente di condensazione e focalizzato sul campione da una lente. Viene data energia alle spire di scansione (variando il potenziale al generatore) ed esse creano un campo magnetico che deflette il raggio in uno schema preciso, sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo in questo modo la visualizzazione dell'immagine. Questa caratteristica differenzia il SEM da un microscopio ottico, il quale fornisce un'immagine reale del campione.

Il fascio di elettroni colpisce il campione, producendo elettroni "secondari" e "retrodifusi" (o "backscattered"), che vengono raccolti da un detector secondario o un detector backscatter, dove sono amplificati e analizzati. Vengono anche emessi raggi X caratteristici e radiazioni nel campo UV, visibile e IR.

Gli elettroni secondari sono convenzionalmente definiti come aventi energia pari o inferiore a 50eV e provengono dall'interazione del fascio primario e degli elettroni retrodifusi con gli elettroni di valenza. Gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla morfologia del campione in quanto l'immagine appare in rilievo poiché il segnale è rafforzato nelle zone in cui si risente di un effetto "di spigolo". Per quanto concerne invece gli elettroni retrodifusi, essi sono caratterizzati da un'energia superiore ai 50eV, derivano dal fascio primario in seguito all'interazione con i nuclei

atomici, e forniscono informazioni circa il numero atomico medio del volume di interazione. Questo risulta in diversi toni di grigio, tali che elementi più pesanti (con un elevato Z) appaiono in toni di grigio più chiaro.

L'ampiezza dell'area analizzata del campione dipende dalla precisione della convergenza del fascio di elettroni in uscita dal cannone elettrico. A focalizzazioni più precise corrisponde un'area meno ampia. La messa a fuoco è ottenuta variando la corrente erogata alle lenti di focalizzazione.

Misurando poi l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione, utilizzando un rivelatore a dispersione di energia, è possibile effettuare un'analisi qualitativa e quantitativa del campione, che possa pertanto riconoscere e quantificare gli elementi chimici presenti nella zona indagata (EDS, spettrometria per dispersione di energia).

Il campione è posto in una camera a alto vuoto ( $10^{-5}$  Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni) e deve essere conduttivo, altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione degli elettroni secondari.

Durante le analisi svolte per questo lavoro è stato notato che il raggio di elettroni che colpisce il campione ne altera fisicamente (anche se in modo lieve) la superficie, incidendola e delimitando l'area in esame; ad ingrandimenti più bassi infatti si può notare sporadicamente la forma rettangolare dell'ingrandimento più alto usato in precedenza.

### **3.DISCUSSIONE RISULTATI:**

#### **3.1. STUDI PRELIMINARI:**

Obiettivo del lavoro di tesi è la produzione di uno strato a base di LaSrFe attraverso la precipitazione di idrossidi su un supporto conduttore al fine di produrre uno strato  $\text{LaSrFeO}_3$  tipo peroskitico. In particolare sarà valutata la possibilità di ottenere un rapporto omogeneo e prossimo alla composizione  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$  attraverso il controllo della precipitazione assistita per via elettrochimica.

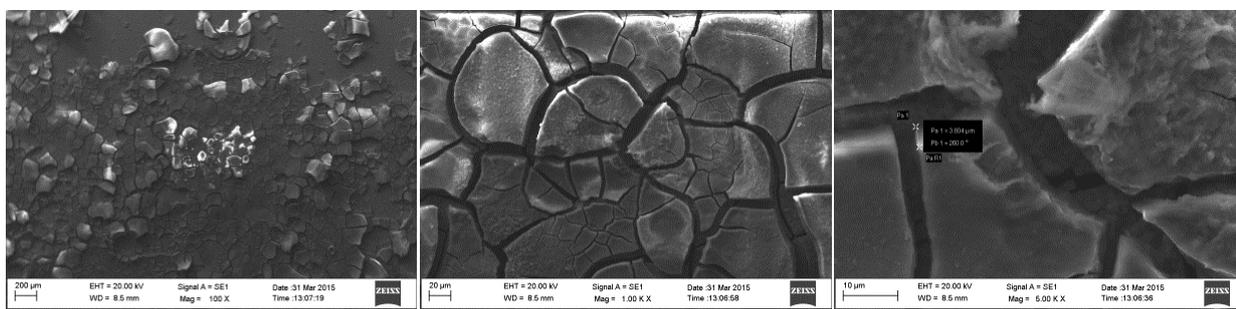
Si è deciso di studiare dapprima la coprecipitazione LaFe: la soluzione di partenza utilizzata è stata preparata con un rapporto  $\text{La/Fe}=0,66$  e una concentrazione totale di 0,15M, mantenendo un pH iniziale di circa 1,95 in coerenza con i lavori precedenti<sup>(61)</sup>. Le prove sono state effettuate principalmente su supporti di acciaio: le analisi EDS hanno mostrato una composizione del materiale di partenza contenente 55% circa di Fe, 15% circa di Cr, 6% Ni e 1,5% Mn. Un'analisi EDS dello stesso materiale calcinato a 800°C per 6h ha rilevato un'aumento di O sulla superficie

(dovuto alla formazione degli ossidi), e una diminuzione in % atomica di Fe, mentre la % di Cr assoluta è rimasta invariata mentre è cresciuto il rapporto Cr/Fe. La morfologia risulta notevolmente modificata dal trattamento ad alta temperatura, mostrando la comparsa di conformazioni cubiche su tutta la superficie. Queste osservazioni fanno quindi supporre che vi sia la preferenziale formazione di ossidi di cromo sulla lastrina durante questo processo.

Durante tutte le prove l'area del supporto è stata determinata geometricamente al fine di riuscire a definire il valore della corrente da applicare per ottenere la densità di corrente desiderata.

Le prove iniziali hanno avuto durata compresa tra i 1800 e i 7200s, allo scopo di determinare variazioni significative di precipitato in questo intervallo di tempo, con densità di corrente (J) di  $-10\text{mA/cm}^2$ . Per tempi superiori ai 1800s la quantità di precipitato è stata tale da formare degli accumuli che si staccavano dal supporto, per cui si è deciso di diminuire sia i tempi che la densità di corrente.

La prova successiva ha avuto durata di 1800s, con densità di corrente di  $-8\text{mA/cm}^2$  (Figura 11). La quantità di precipitato rimasto sul supporto è sufficiente per una buona analisi al SEM. Sono stati rilevati almeno due strati di depositato e la % atomica di La decresce all'allontanarsi dalla superficie dell'elettrodo. La % atomica di Fe è alta nelle vicinanze della superficie e cala all'allontanarsi dalla stessa, ma rimane molto più alta della % di La. È importante notare che la % atomica di Fe nelle vicinanze della superficie è data sia dal precipitato che dall'acciaio sottostante, per cui non è da considerarsi un dato attendibile nel calcolo del rapporto La/Fe. Questa valutazione può essere estesa a tutte le prove successive sull'acciaio.



(a)

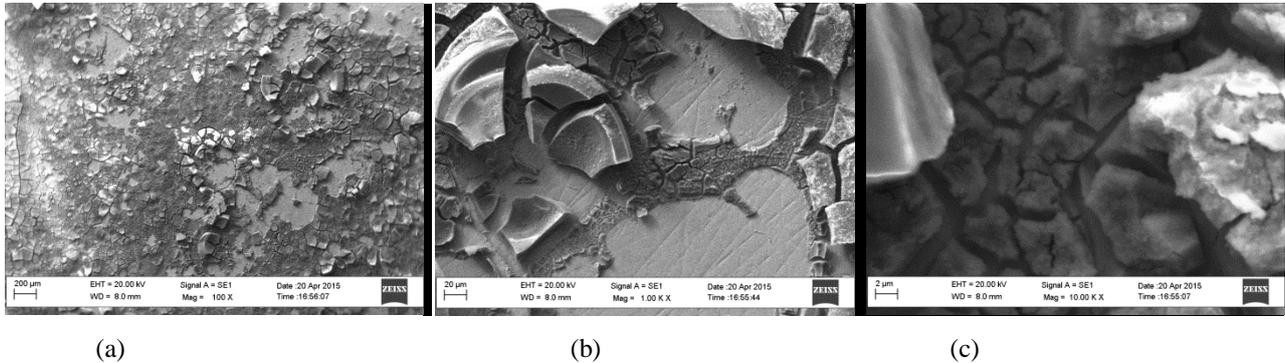
(b)

(c)

**Figura 11 a,b,c :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione  $\text{Fe}_9\text{La}_6$  (0,15M)  $-8\text{mA/cm}^2$  1800s

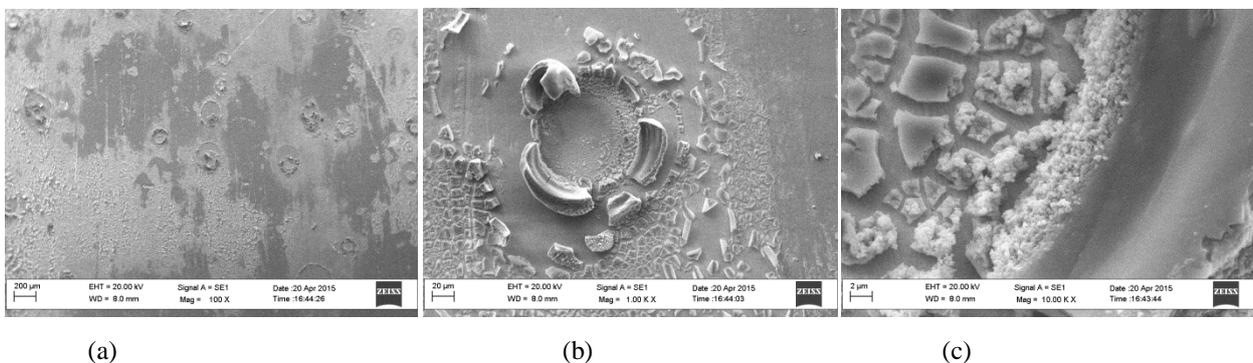
Le immagini al SEM hanno mostrato una grande formazione di bolle di  $\text{H}_2$  durante l'esperimento che hanno staccato parte del precipitato dalla superficie dell'elettrodo, formando imperfezioni sullo strato di idrossidi e diminuendone grandemente l'uniformità e l'adesione.

Nelle prove successive sono state quindi applicate  $J$  di  $-6$  e  $-4$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , sia per limitare l'innalzamento del potenziale, e di conseguenza la formazione di bolle, che per tentare di ottenere uno strato di precipitato uniforme, mantenendo comunque inalterate la durata delle prove. Si è deciso di effettuare due sintesi su un supporto di Pt per diminuire la resistenza totale del sistema e verificare l'adesione su un materiale diverso dall'acciaio.



**Figura 12 a,b,c** : ingrandimenti elettrodo Pt. Soluzione  $\text{Fe}^9\text{La}6$  ( $0,15\text{M}$ )  $-6\text{mA}/\text{cm}^2$  1800s

Si può notare che l'adesione è notevolmente migliore su un supporto di Pt (Figura 12) rispetto ad uno di acciaio. Sono ancora presenti le tipiche imperfezioni causate dalla generazione di bolle di  $\text{H}_2$ , ma in numero ed entità minori rispetto a quelle riscontrate a  $J$  più alte (Figura 11 a,b,c). Dalle analisi EDS il rapporto La/Fe (in % atomica) oscilla tra 0,4 e 0,8, aumentando all'allontanarsi dalla superficie.

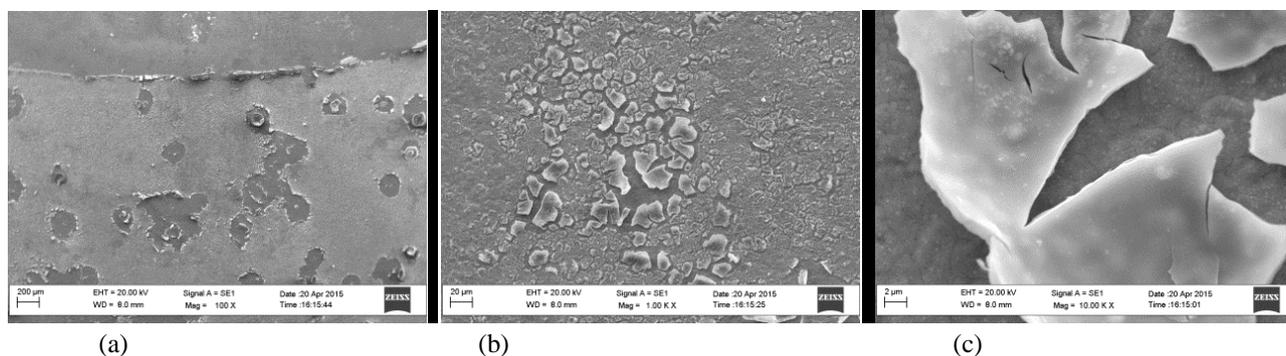


**Figura 13 a,b,c** : ingrandimenti elettrodo Pt. Soluzione  $\text{Fe}^9\text{La}6$  ( $0,15\text{M}$ )  $-4\text{mA}/\text{cm}^2$  1800s

Si può notare che applicando una  $J$  di  $-4\text{mA}/\text{cm}^2$  (Figura 13 a,b,c) si ottiene un singolo strato di precipitato, di cui però sono rimasti solo dei frammenti, mentre il resto della superficie

dell'elettrodo di Pt non risulta ricoperta da precipitato. Le analisi EDS hanno rilevato un'alta % atomica di Fe, ma una scarsa presenza di La.

E' stata fatta anche una prova su acciaio per verificare il comportamento a  $-4\text{mA/cm}^2$  (Figura 14 a,b,c).



**Figura 14 a,b,c :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione  $\text{Fe}_9\text{La}_6$  (0,15M)  $-4\text{mA/cm}^2$  1800s

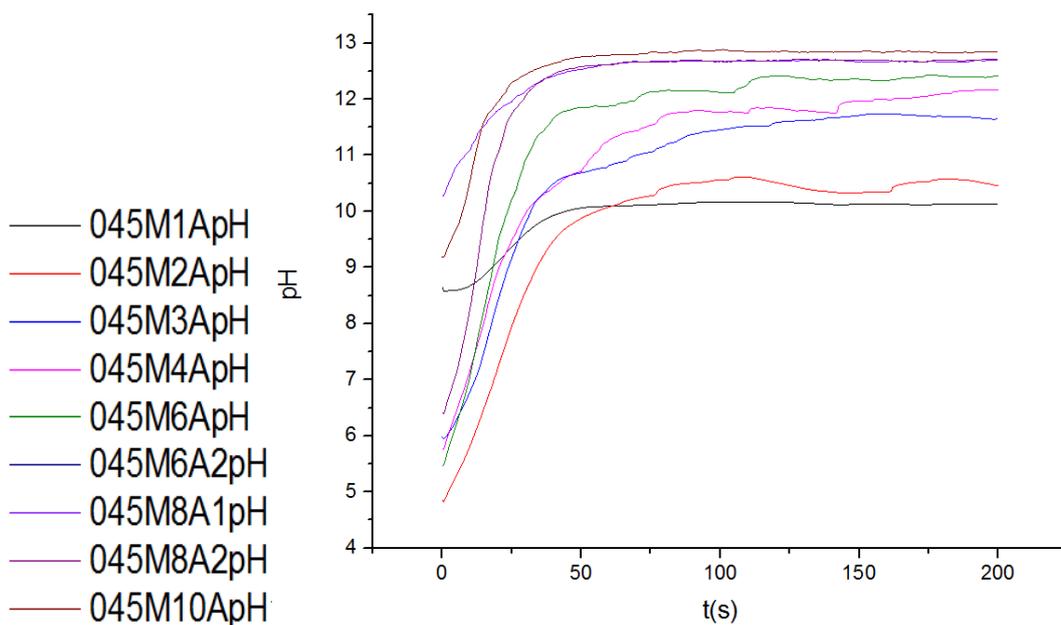
Le imperfezioni dovute alle bolle sono presenti in quantità analoghe a quelle trovate sul supporto in Pt. In questo caso è possibile notare come sia visibile un secondo strato compatto più esterno (Figura 14c) rispetto a quanto osservato su Pt. Probabilmente questo si era formato anche nella prova precedente ma in questo caso non si ha avuto il distacco durante le fasi di risciacquo o di essiccazione. La composizione di quest'ultimo è risultata essere in prevalenza di Fe, con rapporto La/Fe massimo di 0,16.

Si è concluso che abbassare la  $J$  sotto i  $-6\text{mA/cm}^2$  ha avuto come effetto la quasi totale scomparsa del La dal precipitato, e che quindi la  $J$  applicata non influisca solo sulla conformazione o quantità del precipitato, ma anche sulla sua composizione chimica. Questo fattore era in realtà previsto poiché se si vuole precipitare un materiale tramite la tecnica di elettrogenazione di basi, la quantità di precipitato dipende dalla quantità di basi generata. La densità di corrente applicata influisce principalmente sulla cinetica della reazione, non sulla termodinamica (per la quale si può fare maggiore riferimento al potenziale), pertanto ad una maggior densità di corrente corrisponde un maggior numero di elettroni scambiati ed quindi una maggior quantità di basi generate che determinano quindi il pH in prossimità dell'elettrodo e le conseguenti condizioni di precipitazione degli idrossidi in funzione di esso.

Infatti prendendo in considerazione i pH di precipitazione degli idrossidi delle specie interessate, si evidenzia come l'idrossido di La precipita circa a pH 8<sup>(62)</sup>, evidentemente non raggiunto nelle prove a bassa densità di corrente.

Per dare maggiore solidità a questa ipotesi sono state effettuate varie prove per determinare l'andamento del pH nelle vicinanze dell'elettrodo lavorante. A questo scopo è stato utilizzato un elettrodo a vetro, sul quale è stato posto un filo di Pt (elettrodo lavorante). Esso è stato avvolto attorno all'elettrodo a vetro, in modo che fosse il più vicino possibile alla membrana. All'estremità del filo è stato legato un cavo di rame, per permettere un buon collegamento al contatto. Per determinare l'area del filo con la massima precisione possibile si è fatta una cronoamperometria in  $\text{KNO}_3$  0,45M (in modo tale che la concentrazione dei nitrati fosse uguale a quella presente nella soluzione LaFe) e la si è confrontata con una stessa prova effettuata su un elettrodo di Pt di area nota. Tramite l'equazione di Cottrell, a parità di altre condizioni e sapendo l'area di uno dei due elettrodi, facendo il rapporto tra le correnti si è trovata l'area del filo di Pt.

Si è quindi proceduto a fare prove in galvanostatica variando la densità di corrente in  $\text{KNO}_3$  0,45M.



**Figura 15:** andamento del pH all'aumentare della densità di corrente su filo di Pt in  $\text{KNO}_3$  0,45M

Si nota che aumentando la corrente si ha un aumento del pH, e un raggiungimento più rapido del plateau.

Sono state effettuate le stesse prove preliminari anche con una soluzione di  $\text{KNO}_3$  0,45M ma di composizione 50%  $\text{H}_2\text{O}$  e 50% AcN, che si è già rivelata efficace in lavori precedenti nell'attenuare la formazione di bolle di  $\text{H}_2$ . I risultati mostrano un leggero aumento di pH a parità di densità di corrente applicata rispetto alle prove in 100%  $\text{H}_2\text{O}$ . Gli esperimenti utilizzando AcN sono stati momentaneamente messi da parte, poiché sono da verificare le solubilità dei sali utilizzati in soluzione: per esempio, il  $\text{KNO}_3$  in una soluzione al 100% di AcN è parzialmente solubile anche a basse concentrazioni (0,45M), mentre in  $\text{H}_2\text{O}$  si ha una massima solubilità (a T ambiente). Sebbene

operare in presenza di AcN diminuisca la formazione di bolle di H<sub>2</sub>, esso limita anche la generazione di basi, e di conseguenza rallenta la velocità di reazione. Sono auspicabili ulteriori studi su come trovare un giusto compromesso tra i due fattori.

### 3.2.MISURE DEL PH CON ELETTRODO A VETRO:

In generale si ricorda che la riproducibilità di queste prove è funzione dell'area dell'elettrodo e della geometria di cella (posizione relativa dei 3 elettrodi e posizione del filo di Pt sul bulbo dell'elettrodo a vetro). Inoltre il filo di platino usato non era particolarmente malleabile, ragione per cui l'aderenza ovvero la vicinanza al bulbo dell'elettrodo a vetro non era costante e la presenza di zone scoperte permettevano alla soluzione bulk di influenzare la misura del pH sviluppatosi alla superficie dell'elettrodo, portando all'identificazione di un valore più basso di quello reale.

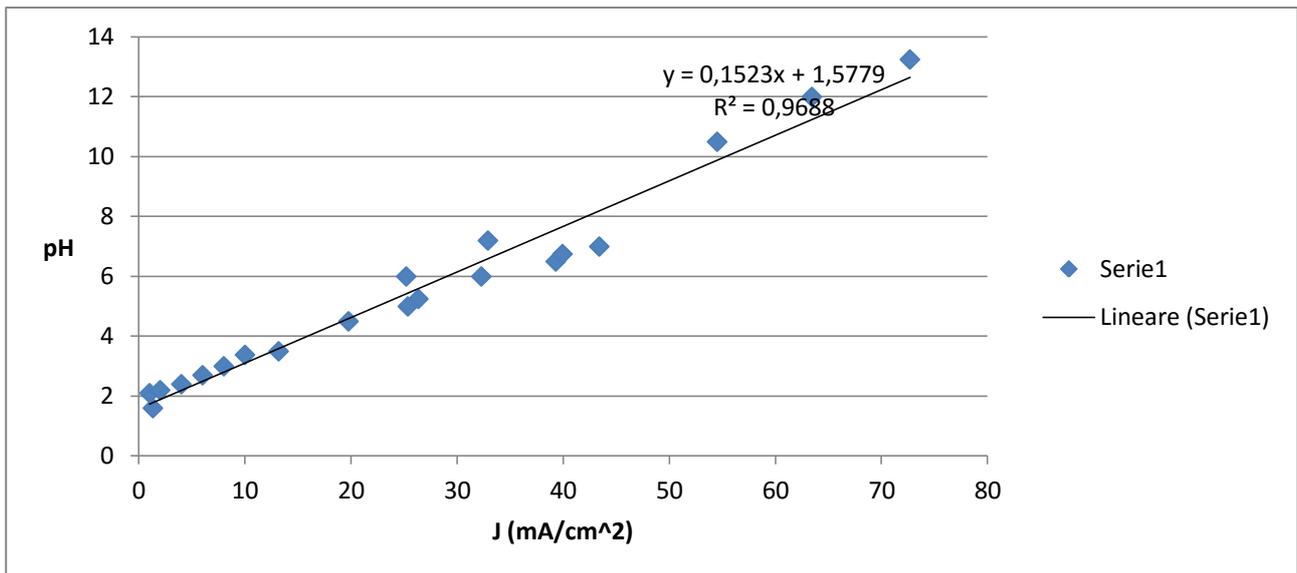
Si è comunque proceduto ad effettuare le stesse prove con la soluzione LaFe(100%H<sub>2</sub>O) utilizzata precedentemente.

Sono state effettuate prove con J comprese tra -1 e -75mA/cm<sup>2</sup> circa per un tempo arbitrario costante (circa 500s). All'aumentare della densità di corrente sono stati riscontrati problemi per quanto riguarda la determinazione dell'area superficiale dell'elettrodo: essa varia di prova in prova, probabilmente perché le procedure di lavaggio (in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M per 5') non puliscono bene la superficie; di conseguenza la corrente misurata in cronoamperometria non è più attendibile per la determinazione dell'area, e non è possibile determinare con precisione la densità di corrente applicata in galvanostatica. Si è provato a raggiungere lo stesso scopo tramite prove di voltammetria ciclica utilizzando l'equazione di Randles-Sevick:

$$i_p = 2,688 * 10^8 * n^{\frac{3}{2}} * A * D_0^{\frac{1}{2}} * C_0 * V^{\frac{1}{2}}$$

anche in questo caso la determinazione dell'area superficiale non si è rivelata attendibile; alcune spiegazioni potrebbero essere che il filo di Pt non era efficacemente collegato al contatto, che parte della soluzione si infiltrasse nello strato di teflon e parafilm che isolava il cavo di rame dalla cella (aumentando la resistenza sulla misura), o che il cavo di rame si ossidasse molto in fretta, riducendo le sue proprietà conduttive e alterando la misura al passare delle prove effettuate.

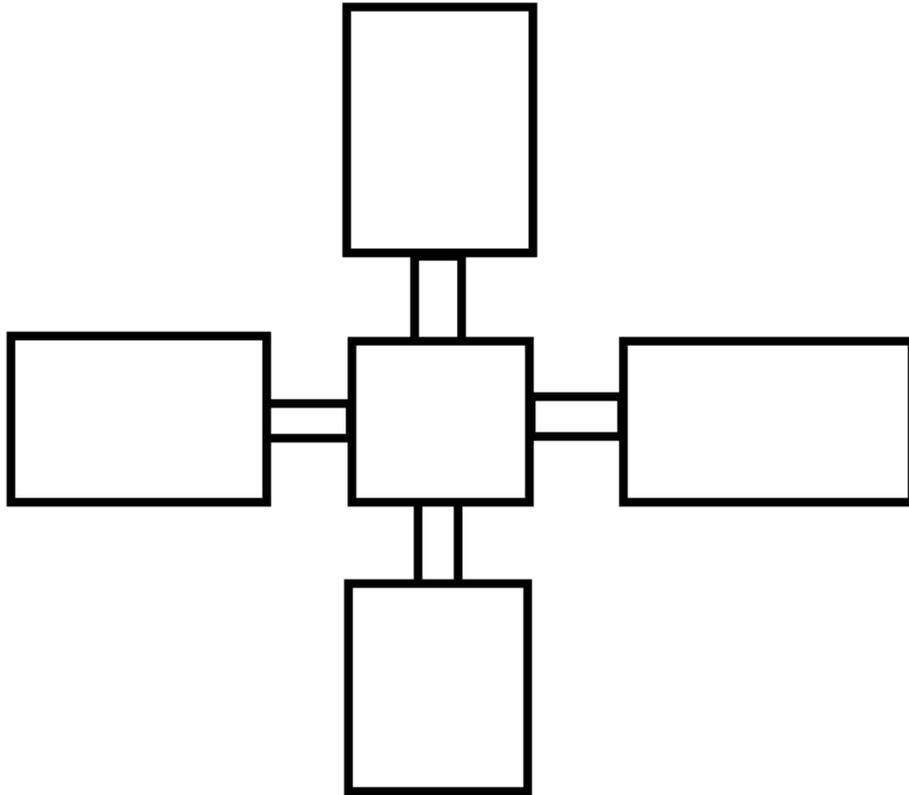
Si è tentato quindi di determinare l'area superficiale misurando la quantità di H<sub>2</sub> adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo<sup>(63)</sup> e sono state ricalcolate le aree di conseguenza. I risultati sono mostrati in Figura 16:



**Figura 16:** andamento pH in funzione della J applicata in soluzione La6Fe9(0,15M) su filo Pt

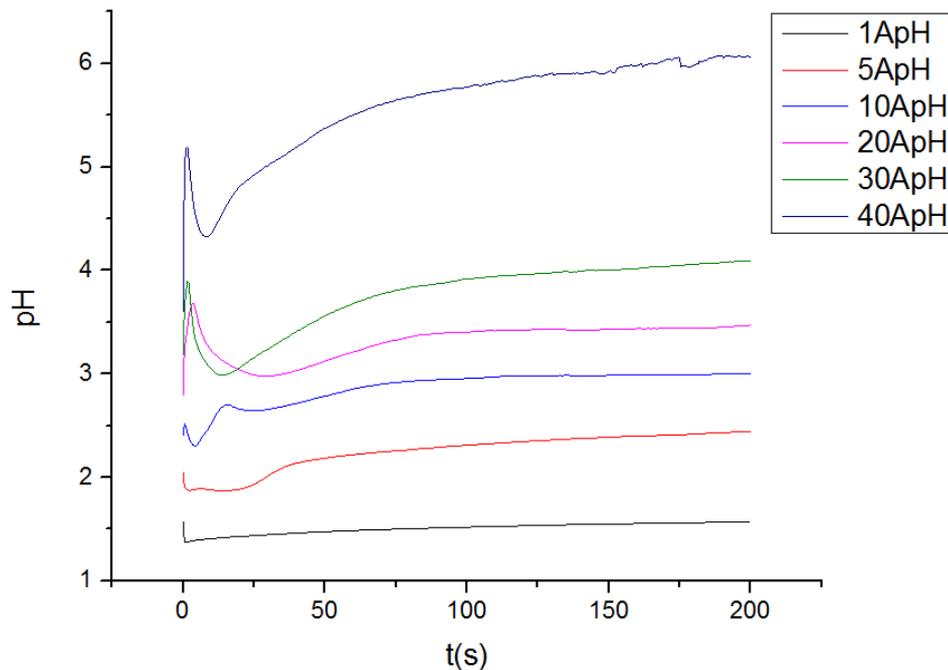
Le prove successive sono state effettuate su di un supporto di acciaio, per verificare le differenze rispetto alle misure su Pt.

Il supporto è stato costruito a forma di croce in modo da poter essere appoggiato sull'elettrodo a vetro nelle vicinanze della membrana(Figura17);



**Figura 17:** *modello di gabbia di acciaio utilizzato come elettrodo lavorante*

Alle estremità dei bracci sono stati fissati dei cavi di rame allo scopo di collegare la croce di acciaio al contatto, ed è stato verificato che questo fosse impermeabile alla soluzione e che il cavo di rame non fosse ossidato. L'area è stata calcolata geometricamente. I risultati sono mostrati in Figura 17. Anche in questo caso può comunque esserci l'influenza della soluzione bulk in quanto agli angoli della gabbia di acciaio vi erano delle zone in cui il bulbo non era in contatto con la superficie elettrodica.



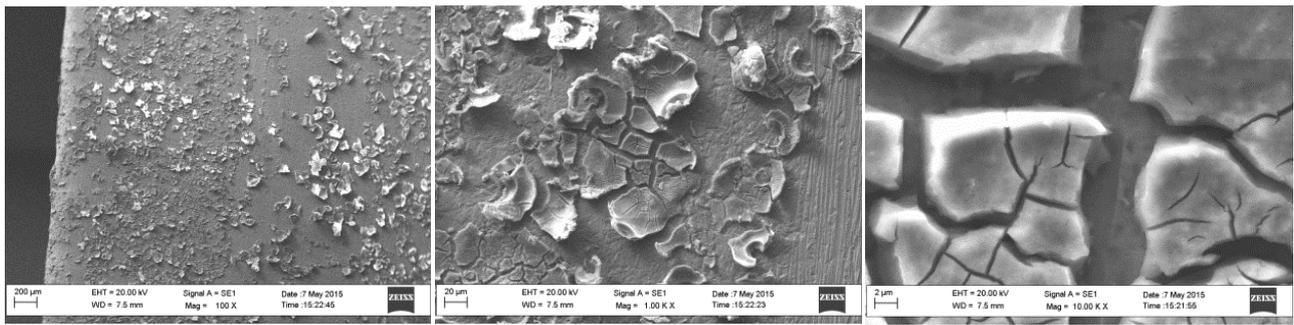
**Figura 18:** andamento del pH a differenti densità di corrente, in prove su croce di acciaio con soluzione  $La_6Fe_9$  0,15M

La misura del pH in questi esperimenti non supera i 6. La differenza rispetto alle misure su Pt può essere attribuita alle diverse resistenze dei materiali, e al fatto che il supporto non era direttamente o efficacemente collegato al contatto.

### 3.3. PROVE PRECIPITAZIONI LaFe:

Analizzando i dati ottenuti nelle prove di pH si è deciso di effettuare prove su lastre di acciaio (area geometrica  $1\text{ cm}^2$ ) collegate direttamente al contatto tramite un sottile “braccio” di acciaio con correnti superiori a quelle precedentemente utilizzate e in particolare 10 e 30 mA per aumentare il pH e consentire la precipitazione di La.

Le prime prove sono state effettuate per tempi di 1000s, nell’intervallo  $-10$  e  $-30\text{ mA/cm}^2$ . Nell’intervallo di correnti utilizzate si è notato il raggiungimento di un plateau del potenziale e la formazione di un primo strato di precipitato per tempi più brevi. Inoltre a completamento della prova (1000 s) si è osservata una scarsa adesione del deposito al supporto in virtù di una precipitazione massiva e di formazione di agglomerati, indicando che una migliore aderenza può essere ottenuta con tempi più brevi e precipitati meno spessi. Per questi motivi si è ridotto il tempo a 500s per le prove a  $-10\text{ mA/cm}^2$  e 250s per le prove a  $-20$  e  $-30\text{ mA/cm}^2$ . Inoltre per migliorare l’aderenza i supporti sono stati trattati meccanicamente (con carta vetrata rugosità 320).



(a)

(b)

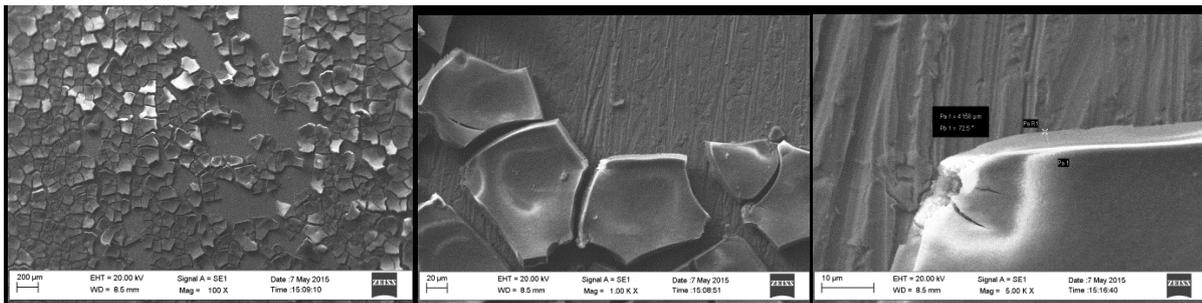
(c)



(d)

**Figura 19 a,b,c,d :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione  $Fe_9La_6$  (0,15M)  $-10mA/cm^2$  500s

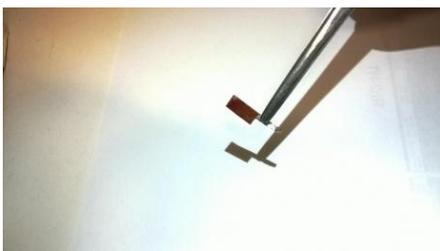
Le analisi EDS della prova a 10 mA (Figura 19) hanno mostrato un singolo strato di precipitato in cui la percentuale atomica di La è molto bassa (0,32%), probabilmente a causa della combinazione di tempi di reazione bassi e di bassa corrente.



(a)

(b)

(c)



(d)

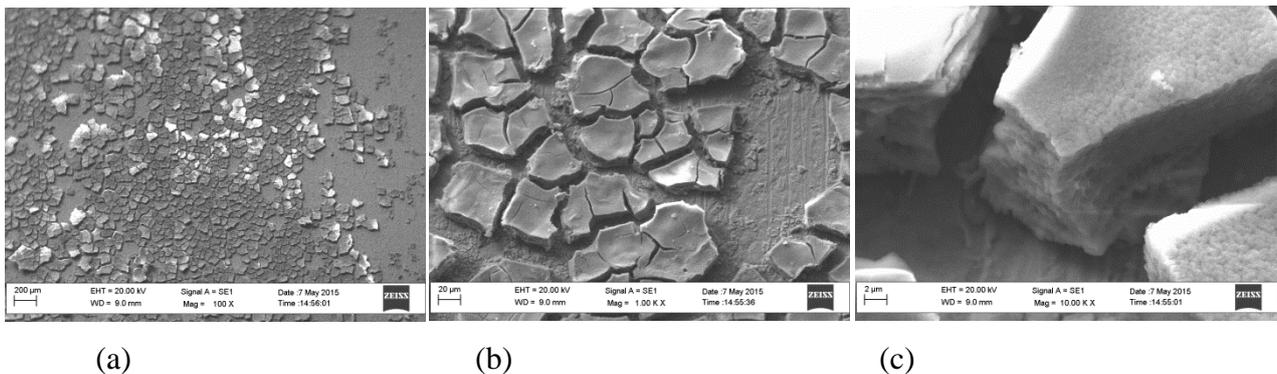
**Figura 20 a,b,c,d :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione  $Fe_9La_6$  (0,15M)  $-30mA/cm^2$  per 250s

A  $30\text{mA/cm}^2$  (Figura 20 a,b,c) si nota una maggior copertura sul supporto. Si è depositato nuovamente un singolo strato; le analisi EDS mostrano una percentuale atomica di La quasi costante (circa 5), e tale è anche il suo rapporto con il Fe (circa 0,3) più basso di circa la metà rispetto alle concentrazioni in soluzione tuttavia il risultato del rapporto può essere fortemente influenzato dalla presenza di Fe nel supporto che ne aumenta la percentuale atomica rilevata dall'analisi. Inoltre lo strato risulta tuttavia ancora con problemi di adesione.

### 3.4. ANALISI DEPOSIZIONE IDROSSIDI CON DIFFERENTI COMPOSIZIONI DI SOLUZIONE:

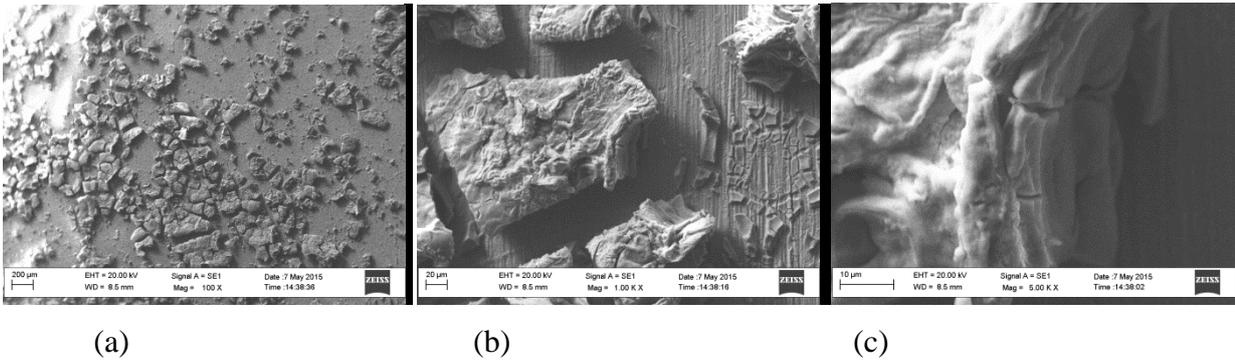
Si è deciso di effettuare alcune prove di deposizione variando il rapporto La/Fe per verificare se ci fossero cambiamenti nella composizione del precipitato.

Un maggior contenuto di La in soluzione dovrebbe portare ad una maggior quantità nel precipitato; la soluzione di partenza è stata preparata con rapporto La/Fe di 1:1 a concentrazione totale 0,15M, uguale a quella della soluzione La6Fe9. Le J applicate sono sempre nell'intervallo  $-10/-30\text{ mA/cm}^2$ .



**Figura21 a,b,c :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione Fe1La1 (0,15M)  $-20\text{mA/cm}^2$  per 250s

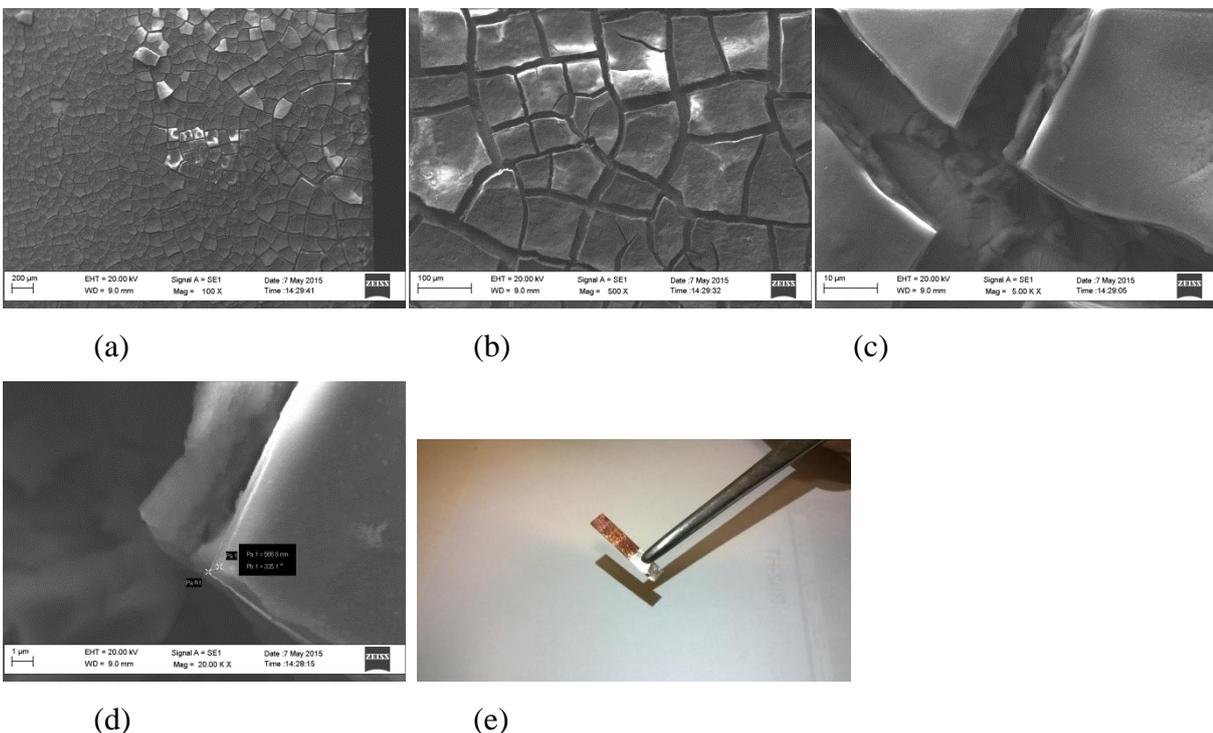
Nella prova effettuata a  $20\text{mA/cm}^2$  (Figura 21) la percentuale atomica di La rilevata dalle analisi EDS è aumentata rispetto alle prove effettuate con soluzioni La6Fe9; il rapporto La/Fe è inferiore alla metà rispetto a quello presente in soluzione ed oscilla tra 0,35 e 0,5 per tutto lo spessore dello strato; si riscontrano ancora problemi di adesione.



**Figura 22 a,b,c :** ingrandimenti elettrodo Steel. Soluzione  $FeLa1$  (0,15M)  $-30mA/cm^2$  per 250s

A  $30mA/cm^2$  (Figura 22) lo strato di precipitato è più spesso; il rapporto La/Fe è stato analizzato prendendo diversi punti rappresentativi di diversi spessori del precipitato. In queste prove si ottiene un rapporto tra 0,5 e 0,8, con un massimo di 1. I valori La/Fe mostrano un aumento rispetto alle prove precedenti verificando che il contenuto di La e di conseguenza il rapporto La/Fe sono proporzionali alla concentrazione dei componenti in soluzione e che la sua variazione rispetto al valore in soluzione può essere dovuta alla presenza del Fe sul supporto. Anche in questo caso permangono i problemi di adesione.

Per ovviare ai problemi di presenza del Fe sul supporto e quindi ai problemi di quantificazione del rapporto LaFe e per migliorare l'adesione la prova è stata effettuata su supporto di Pt (Figura 23), che si è sempre dimostrato un materiale su cui il precipitato presenta maggiore capacità di adesione.

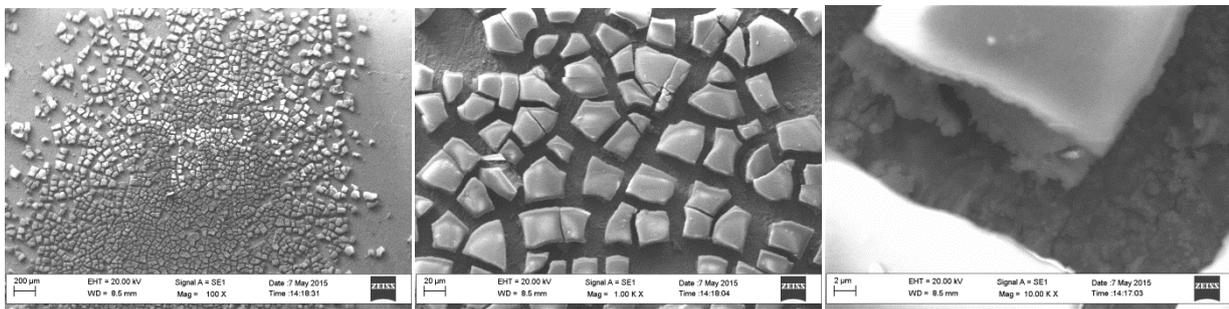


**Figura 23 a,b,c,d,e :** ingrandimenti elettrodo Pt. Soluzione  $FeLa1$  (0,15M)  $-30mA/cm^2$  per 250s

Si nota la presenza di un doppio strato di precipitato. Il rapporto La/Fe è superiore ad 1 vicino alla superficie del supporto e ha un andamento decrescente all'aumentare dello spessore del precipitato (0,5 sulla sommità). L'andamento medio del rapporto La/Fe è più alto rispetto a quello calcolato su supporto di acciaio a parità di condizioni per effetto della mancanza di Fe sul supporto. Tuttavia sul Pt si osserva una forte disomogeneità in funzione dello spessore.

### 3.5. PROVE PRELIMINARI DI PRECIPITAZIONE:

A questo punto è stato introdotto Sr come terzo elemento di composizione della soluzione. E' stata preparata una soluzione  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}$  (0,15M) con l'obiettivo di ottenere un precipitato di composizione  $\text{Sr}+\text{La}=\text{Fe}$  aggiustando la composizione della soluzione per ottenere lo stesso contenuto di nitrati.



(a)

(b)

(c)

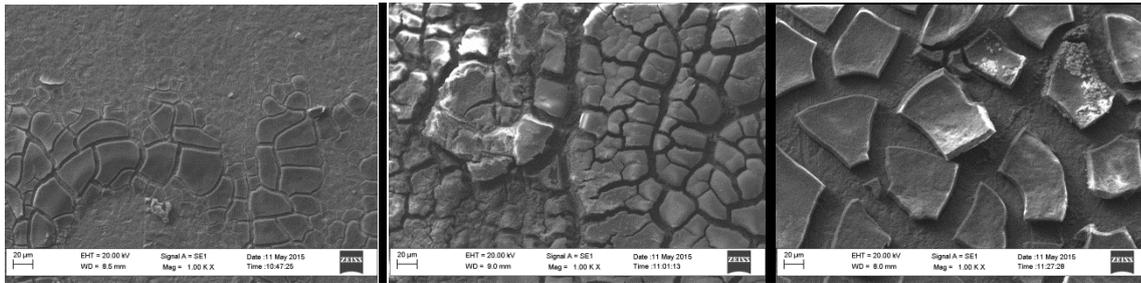


(d)

**Figura 24 a,b,c,d** : ingrandimenti elettrodo steel. Soluzione  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}$  (0,15M) -30mA/cm<sup>2</sup> per 250s

Le analisi EDS dei campioni in Figura 24 hanno rilevato una bassissima concentrazione di Sr (0,46 % atomico) e La (4% atomico).

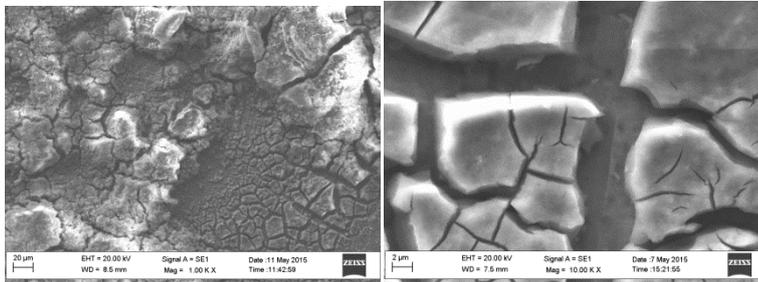
Sono state effettuate diverse prove con la soluzione a composizione  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}$ , a -10, -20 e -30 mA/cm<sup>2</sup> (figure 25, 26, 27).



25

26

27



28

29

**Ingrandimenti SEM :prova su Steel con soluzione  $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_1$  (0,15M) a  $-10mA/cm^2$  (25),  $-20$ (26) e  $-30$ (27,28,29)**  
 Anche nelle prove a  $-10$ (25) e  $-20mA/cm^2$ (26) la quantità di Sr depositato è ancora molto bassa, così come il rapporto La/Fe.

<b>J APPLICATA</b> (mA/cm <sup>2</sup> )	-10	-20	-30
<b>% ATOMICA</b>	0.39	0.468	3.934
<b>MEDIA DI Sr</b>			

**Tabella 3:** valutazioni percentuale atomica media Sr rispetto alle densità di corrente applicate

I rapporti medi La/Fe, Sr/La e Sr/Fe risultati dai campioni analizzati sono riportati in tabella 4

<b>Campione</b>	<b>La/Fe</b>	<b>Sr/La</b>	<b>Sr/Fe</b>
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>1</sub> - 30mA 250s 7-5-2015	0,4397268	0.0697251	0,0283201
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Fe <sub>1</sub> -20mA 250s 11-5-2015	0,2233112	0,1237737	0,0313687
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.41</sub> Fe <sub>1</sub> - 20mA 250s 11-5-2015	0,2935266	0,1282785	0,0819953

**Tabella 4:** rapport tra i componenti per diversi campioni

Dalle prove preliminari si evidenziano alcune difficoltà: bassa presenza di Sr, disomogeneità nella presenza di La rispetto allo spessore, scarsa adesione e formazione di bolle di idrogeno. Al fine di affinare le condizioni di precipitazione sono stati modificati e studiati i seguenti parametri:

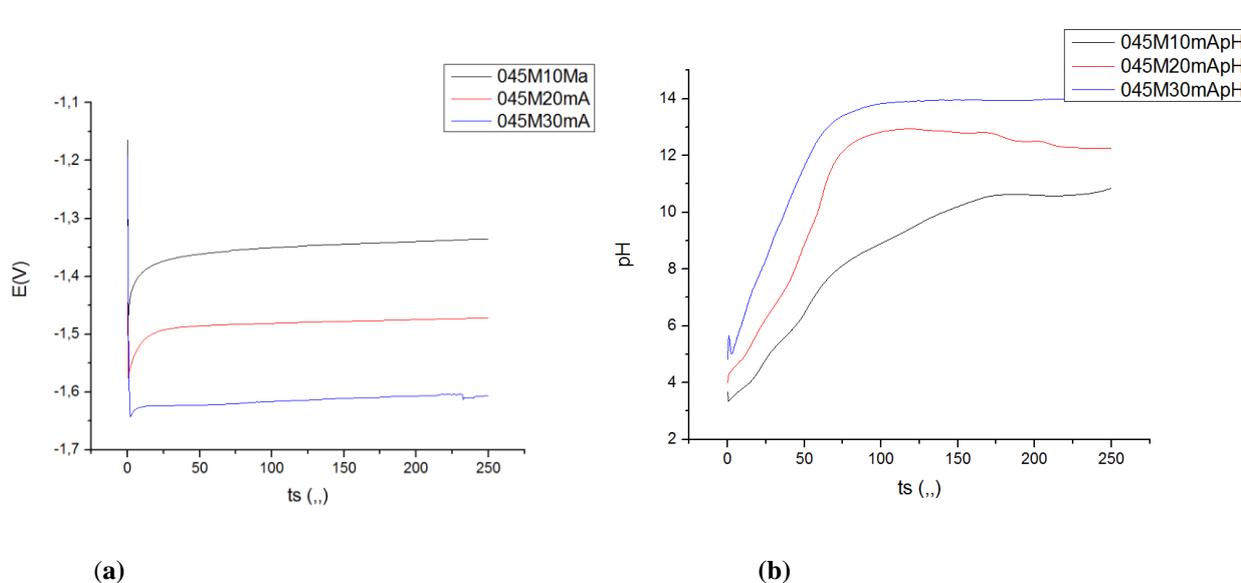
- composizione delle speci generatrici di basi in soluzione e conseguente misura del pH in funzione dell'intensità di corrente e del tempo.
- Precipitazione degli idrossidi singoli e bicomponenti per verificare la possibilità di precipitazione dei cationi e quindi prove finali di precipitazione di idrossi LaSrFe.

### 3.6. ANALISI PH RAGGIUNTO SULLA SUPERFICIE ELETTRODICA:

#### 3.6.1. PROVE DI PH IN IN SOLUZIONE DI $KNO_3$ :

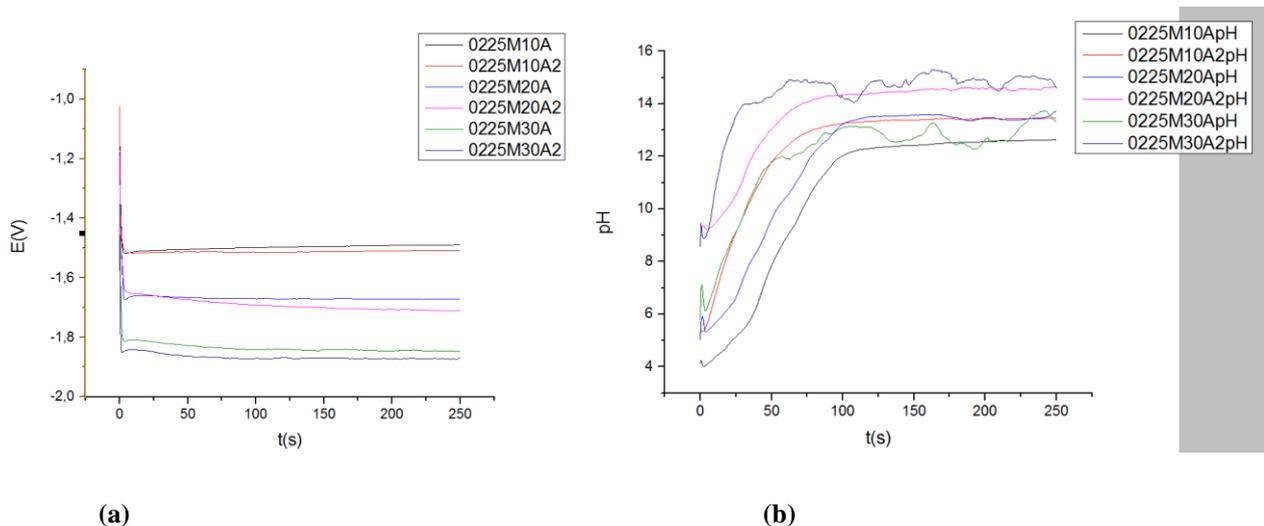
Per permettere un maggiore controllo della coprecipitazione sono stati ulteriormente approfonditi gli studi di pH per determinare le condizioni che vengono a crearsi sulla superficie elettrodica a seconda dei parametri utilizzati (composizione soluzione, pH, densità di corrente, tempo). Si è deciso di lavorare con soluzioni che non creassero precipitati, in modo da studiare l'andamento del pH in assenza di cationi in grado di catturare ioni  $OH^-$ .

Le prime prove sono state effettuate in una soluzione di  $KNO_3$  variando la concentrazione da 0,45M a 0.225M, (pH iniziale 5.5) con densità di corrente variabile fra 10 a 30 mA (Figura 30, 31)



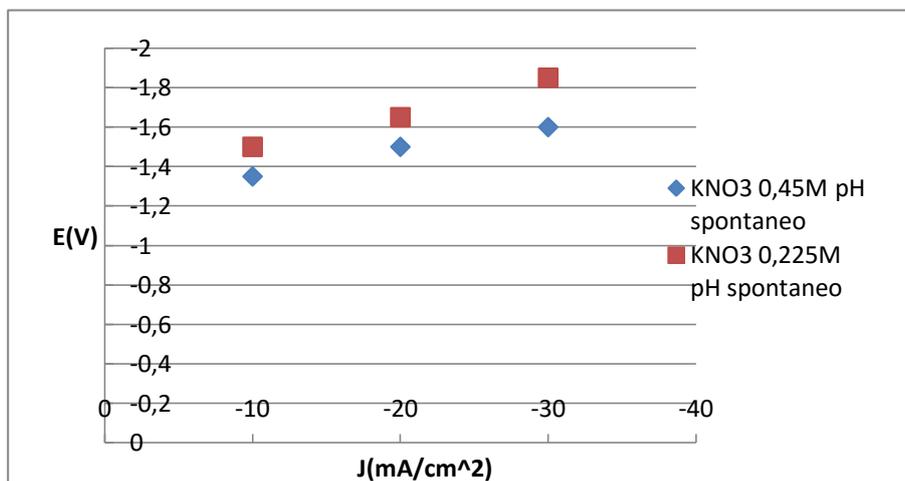
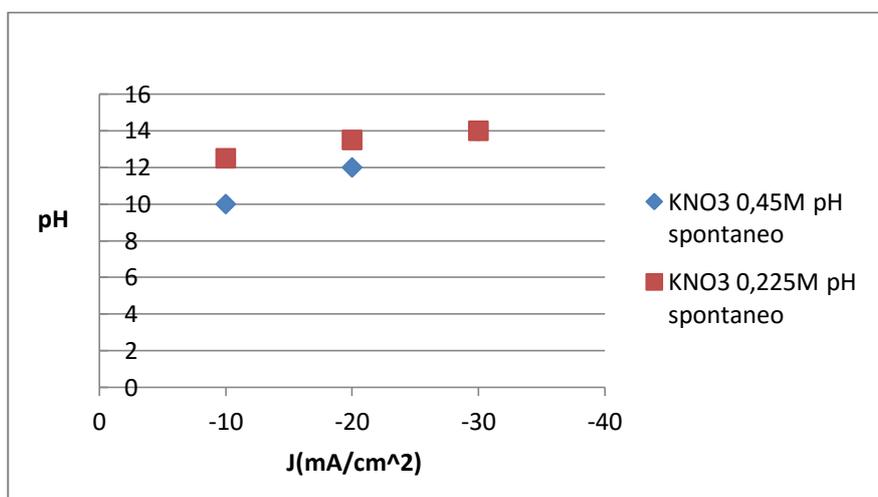
**Figura 30:** andamento dei potenziali (a) e del pH(b) in  $KNO_3$  0,45M a -10, -20 e -30 mA/cm<sup>2</sup>.

Sono state effettuate due prove per ogni densità di corrente per verificare la riproducibilità della misura.



**Figura 31:** andamento potenziali (a) e pH(b) in  $KNO_3$  0,225M a -10, -20 e -30  $mA/cm^2$

Si nota che a parità di  $J$  il pH di plateau della soluzione più concentrata è minore di quello della soluzione diluita (per il grafico di Figura 32 sono stati presi i valori medi di pH della soluzione 0,225M)



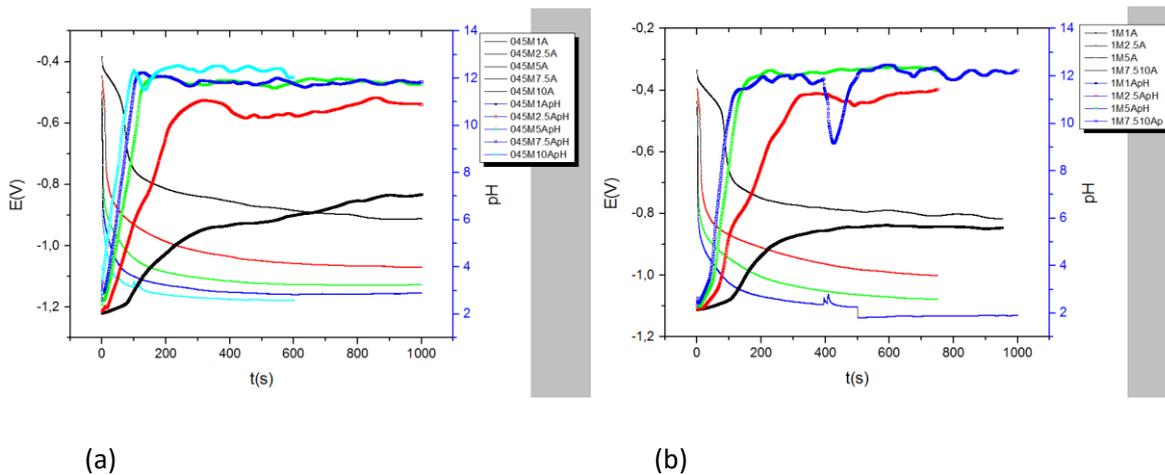
**Figura 32:** andamenti pH e V in funzione di J applicata per soluzioni  $KNO_3$  0,45 e 0,225M

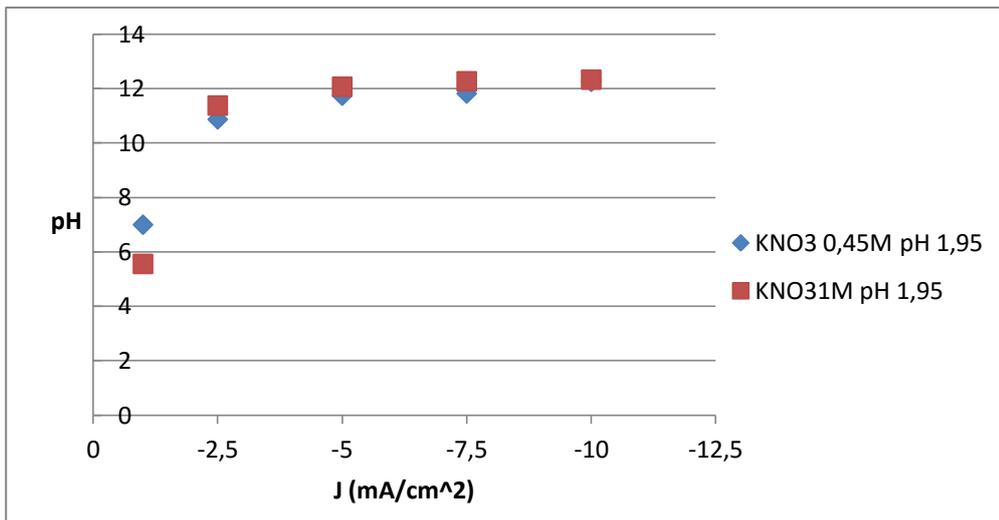
I dati ottenuti nelle prove a  $-30\text{mA}/\text{cm}^2$  sono molto irregolari a causa della formazione di bolle di idrogeno, la cui evoluzione aumenta all'aumentare della J applicata; il fenomeno risulta evidente da  $J = -10\text{mA}/\text{cm}^2$  in poi.

Si nota che il potenziale delle prove effettuate con la soluzione diluita è più alto rispetto a quello ottenuto con la soluzione concentrata, un effetto dovuto probabilmente alla maggior produzione di idrogeno.

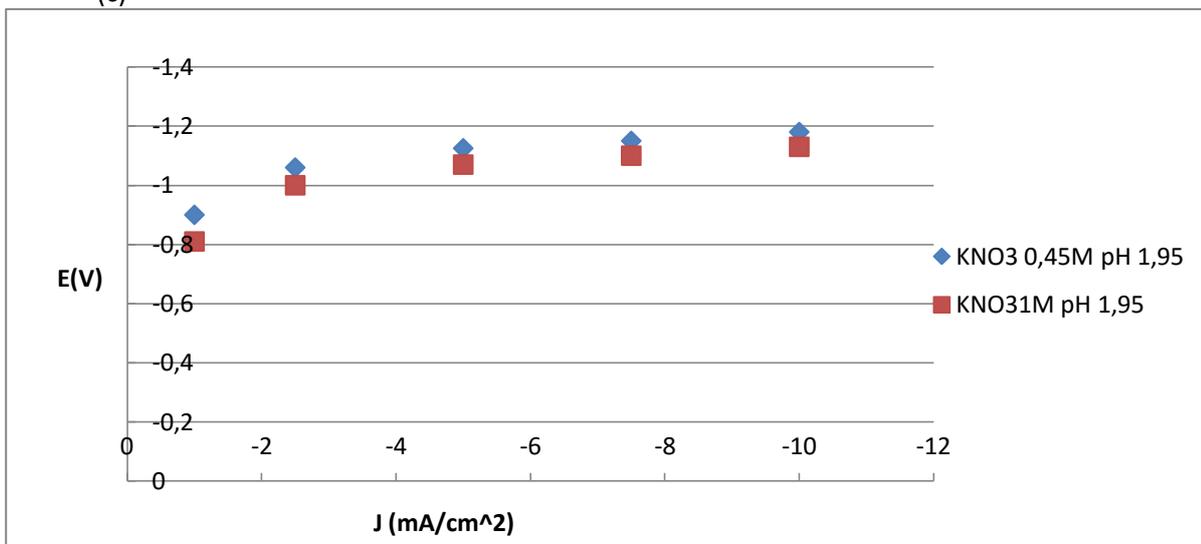
Se si analizzano le reazioni coinvolte nel processo (cap 1.5.2) si nota che le reazioni di riduzione dei nitrati hanno un potenziale più anodico rispetto alla riduzione degli  $H^+$ , quindi sono termodinamicamente favorite. Analizzando i dati sperimentali si è ipotizzato che al diminuire della concentrazione dei nitrati, le reazioni di riduzione degli  $H^+$  siano termodinamicamente favorite e avvengano in misura maggiore; questo spiegherebbe il potenziale più alto raggiunto nelle prove.

Si è deciso di fare prove anche in soluzione più concentrata (1M) per favorire termodinamicamente le reazioni di riduzione dei nitrati rispetto a quelle dell'idrogeno, e sono state confrontate con i risultati della soluzione 0,45M; a tal scopo sono state anche abbassate le correnti applicate. I risultati sono mostrati in Figura 33:





(c)



(d)

**Figura 33a,b:** confronto andamenti potenziale/pH/tempo di soluzione  $KNO_3$  1M(a) e 0,45M(b) a densità di corrente comprese tra -1 e -10mA/cm<sup>2</sup>.

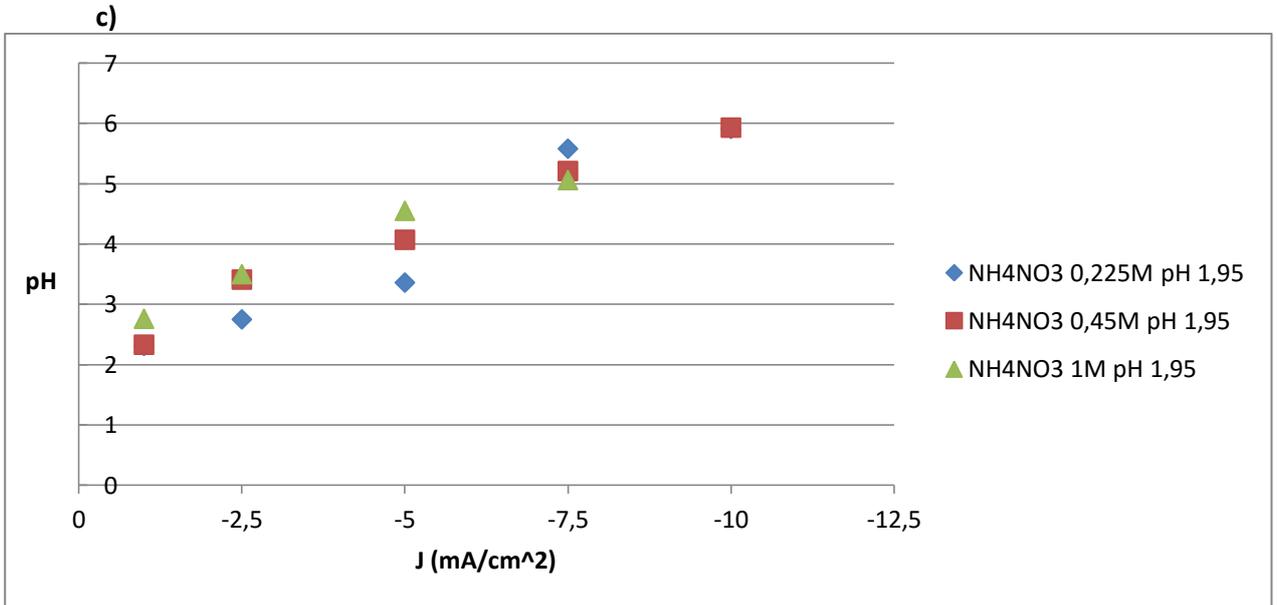
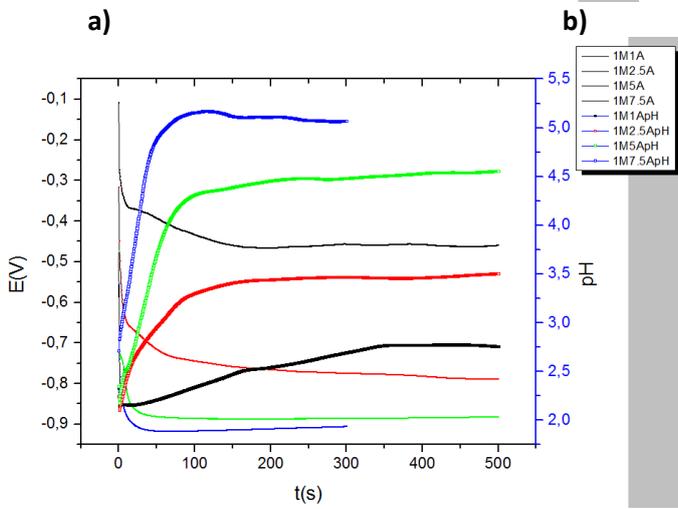
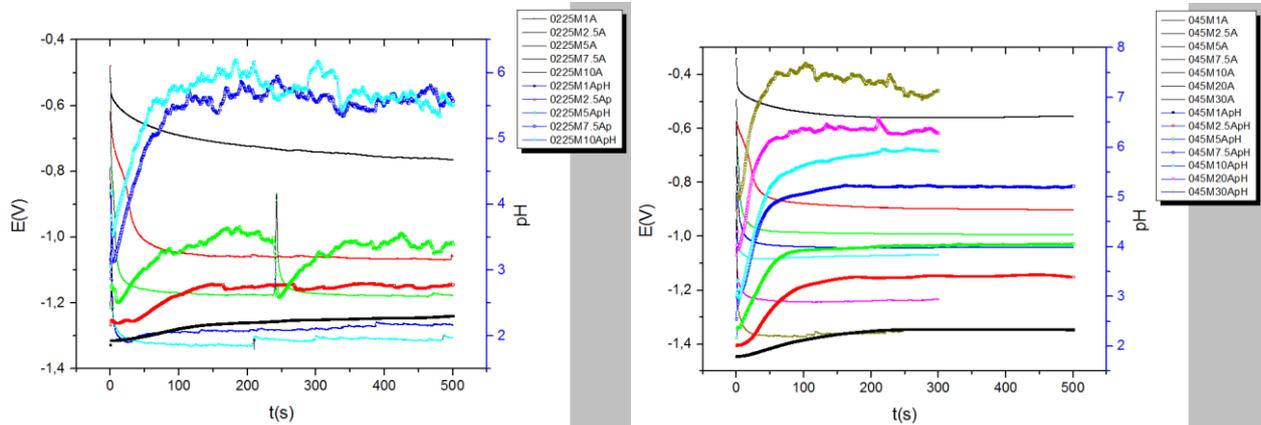
**Figura 33c,d:** andamenti pH (c) e potenziale (D) in funzione della J applicata

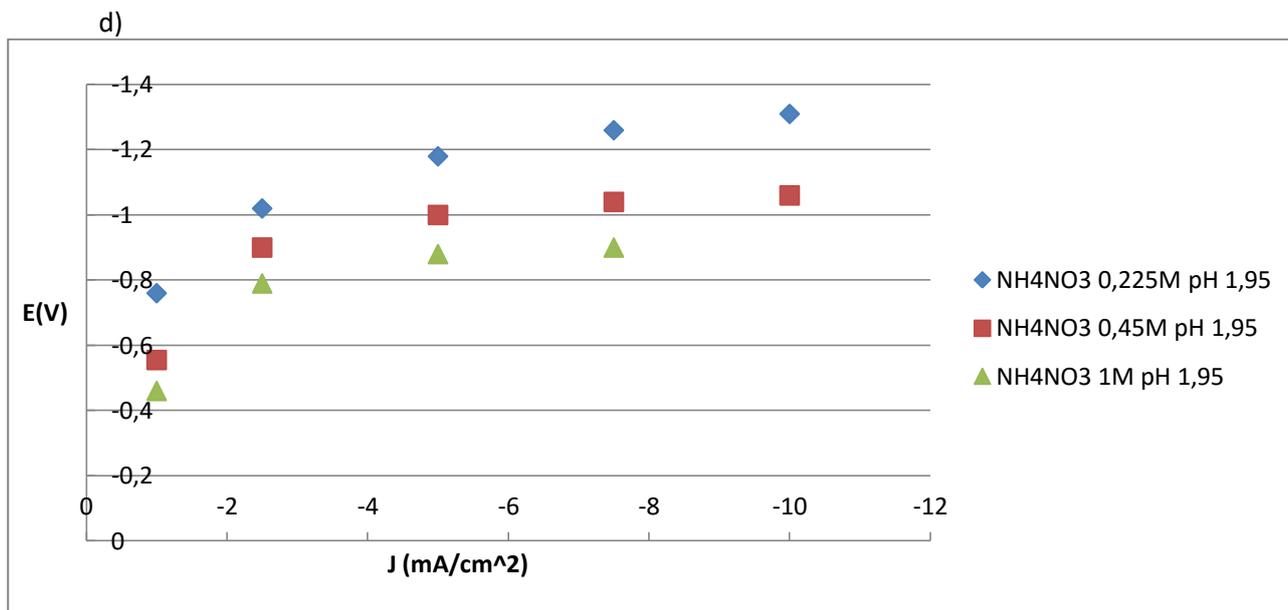
Si nota che a basse densità di corrente, all'aumentare della concentrazione dei nitrati il potenziale e il valore di plateau di pH è più basso. A densità di corrente via via crescenti alla soluzione più concentrata corrisponde un pH più alto e un potenziale più basso (anche se la differenza risulta minima)

### 3.6.2. PROVE DI PH IN SOLUZIONE DI $NH_4NO_3$ :

Le prove successive sono state compiute variando la fonte di nitrati, effettuando le prove in  $NH_4NO_3$ , nelle stesse condizioni delle prove in  $KNO_3$  (0,225, 0,45, 1M applicando densità di

corrente comprese tra  $-1$  e  $-10 \text{ mA/cm}^2$ , mostrate in Figura 34). la decisione è dovuta al fatto che la presenza di  $\text{KNO}_3$  in lavori precedenti ha portato a ritrovare tracce di potassio che inquinano il precipitato. Tuttavia, nonostante l'utilizzo di ammonio si evita la presenza di potassio, si sfavorisce termodinamicamente le reazioni di riduzione dei nitrati, in quanto si inserisce in soluzione un prodotto della riduzione (reazioni (g) e (k)).



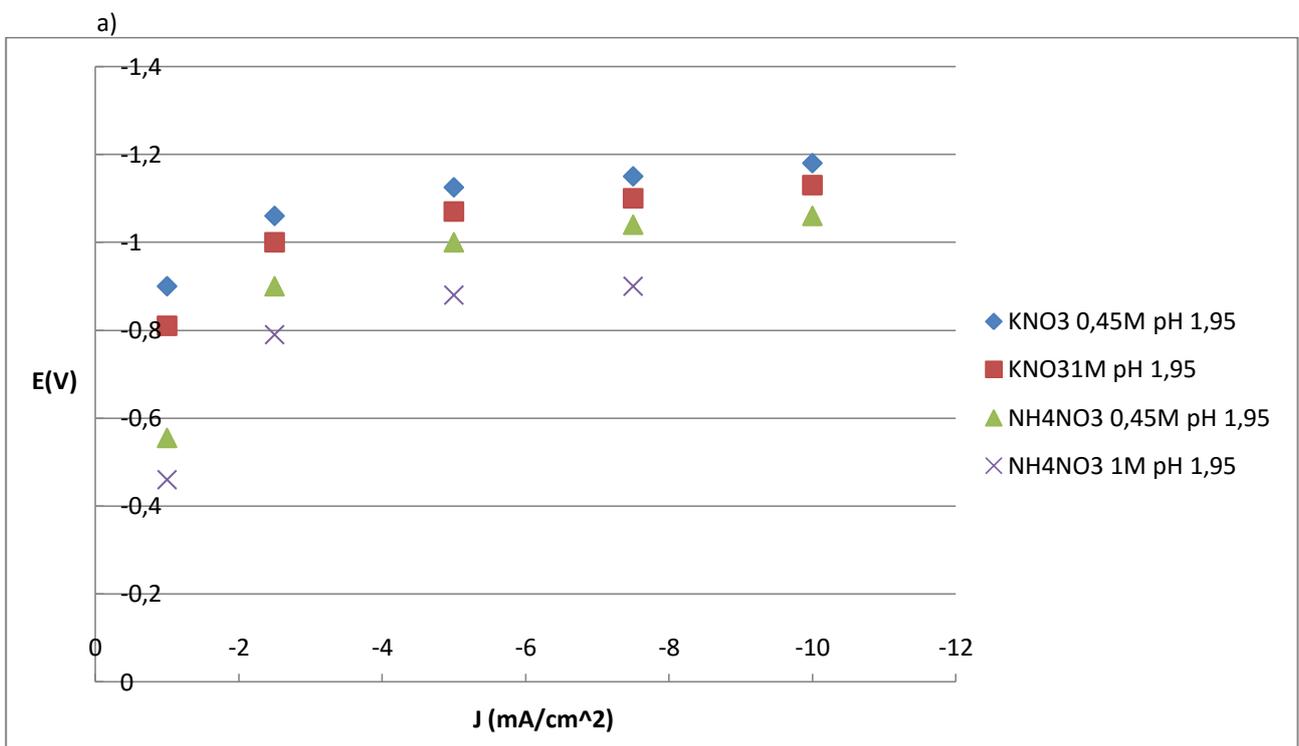
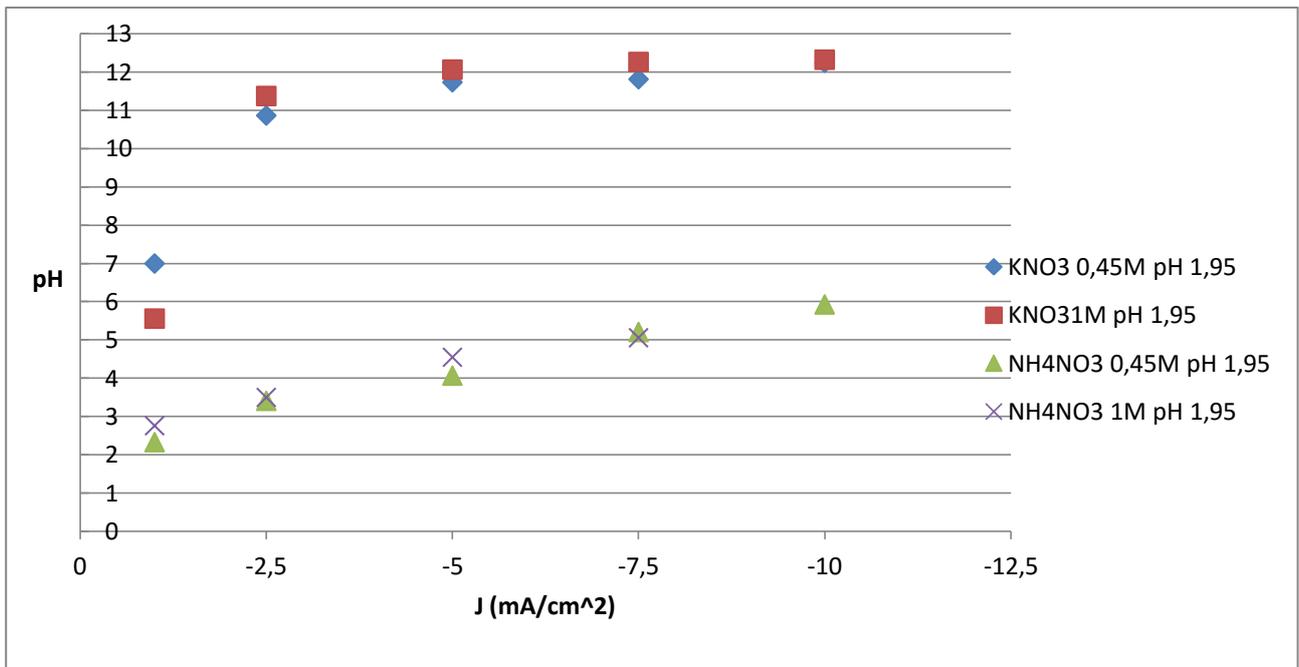


e)

**Figura 34:** andamento potenziali/pH/tempo soluzione  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,225M (a) 0,45M(b) 1M(c) a  $J$  comprese tra  $-1$  e  $-10\text{mA/cm}^2$  ( $-30\text{mA/cm}^2$  per la soluzione 0,45M). Le prove a  $-10$ ,  $-20$  e  $-30\text{mA/cm}^2$  della soluzione 1M non sono presenti per problemi nella raccolta dei dati.

**Figura 34d,e:** andamenti pH (d) e potenziali(e) in funzione della  $J$  applicata.

Si nota che a densità di corrente bassa le soluzioni concentrate raggiungono un pH di plateau leggermente più alto, mentre a valori di  $J$  più alte questo fenomeno tende ad attenuarsi, e i valori di pH sono circa coincidenti.; inoltre, confrontando in particolare i risultati delle soluzione 0,225 e 0,45M il pH della soluzione concentrata rimane stabile a correnti più alte rispetto alla soluzione diluita poiché c'è una minor formazione di bolle di idrogeno che interferiscono con la misura corretta del pH.



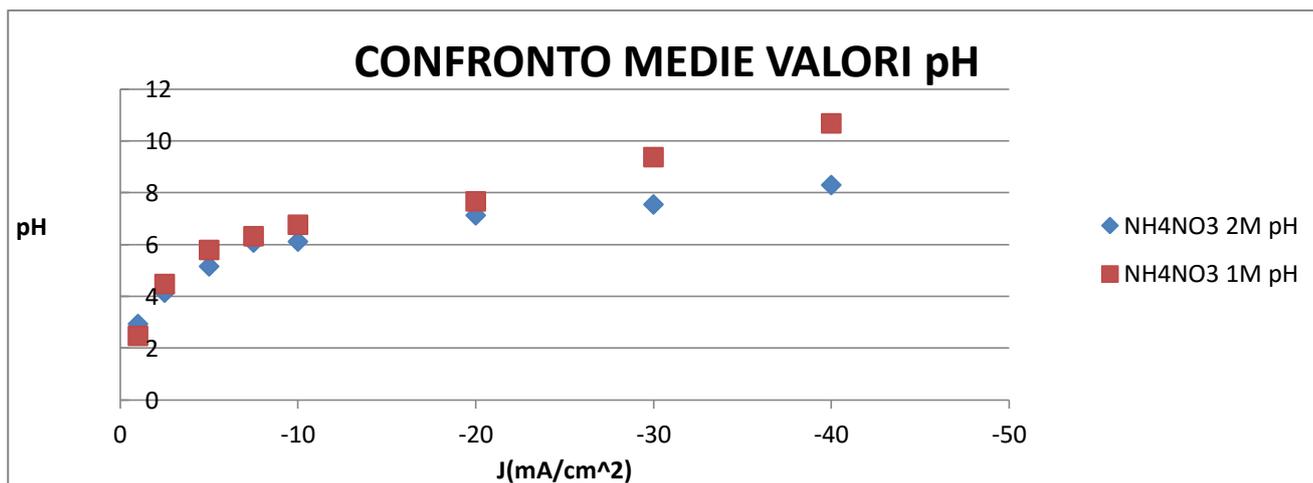
b)

**Figura 35a,b:** confronto pH (a) e potenziali(b) in funzione di J delle soluzioni di KNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> a concentrazione 0,45 e 1M

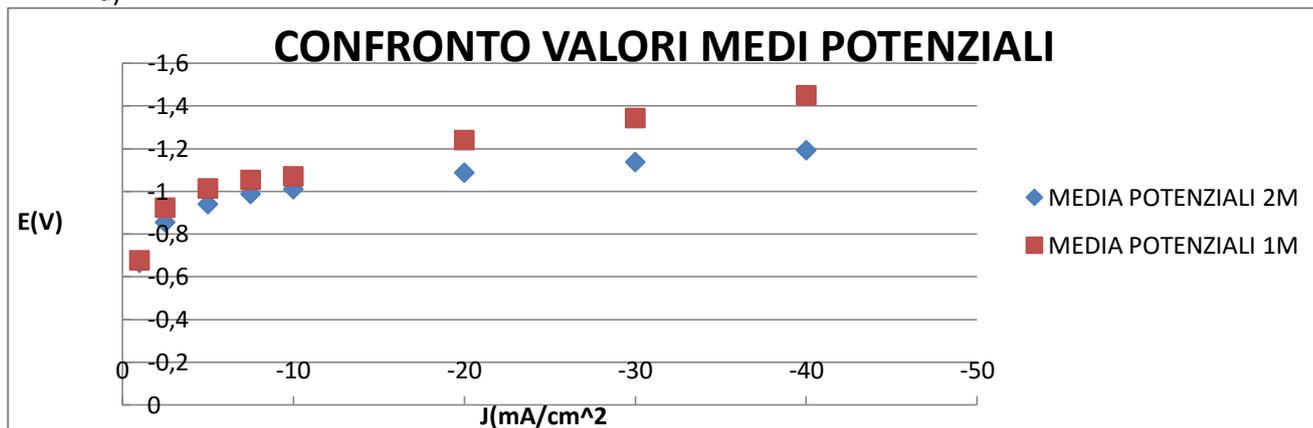
Confrontando i risultati ottenuti in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> con quelli in KNO<sub>3</sub> (Figura 35) si nota che a parità di concentrazione di nitrati e di densità di corrente il pH sulla superficie dell'elettrodo in soluzione di KNO<sub>3</sub> è più alto rispetto che in soluzione di NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>: per correnti tra -1 e -5 mA/cm<sup>2</sup> il pH in KNO<sub>3</sub> è circa 3 volte più alto, mentre a J tra -7,5 e -10mA/cm<sup>2</sup> il pH in KNO<sub>3</sub> è circa il doppio di quello in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. D'altro canto in quest'ultima il pH è più stabile e il potenziale più basso (circa

dimezzato a  $-1\text{mA/cm}^2$ , differente per poche decine di mV a J più alte), entrambi fattori molto utili nella deposizione della perovskite; un potenziale più basso implica una minor formazione di bolle di idrogeno e quindi una maggiore uniformità di deposizione, non più ostacolata dalla formazione delle bolle, mentre un andamento più stabile del pH può portare ad una maggiore uniformità per quanto riguarda la composizione dello strato.

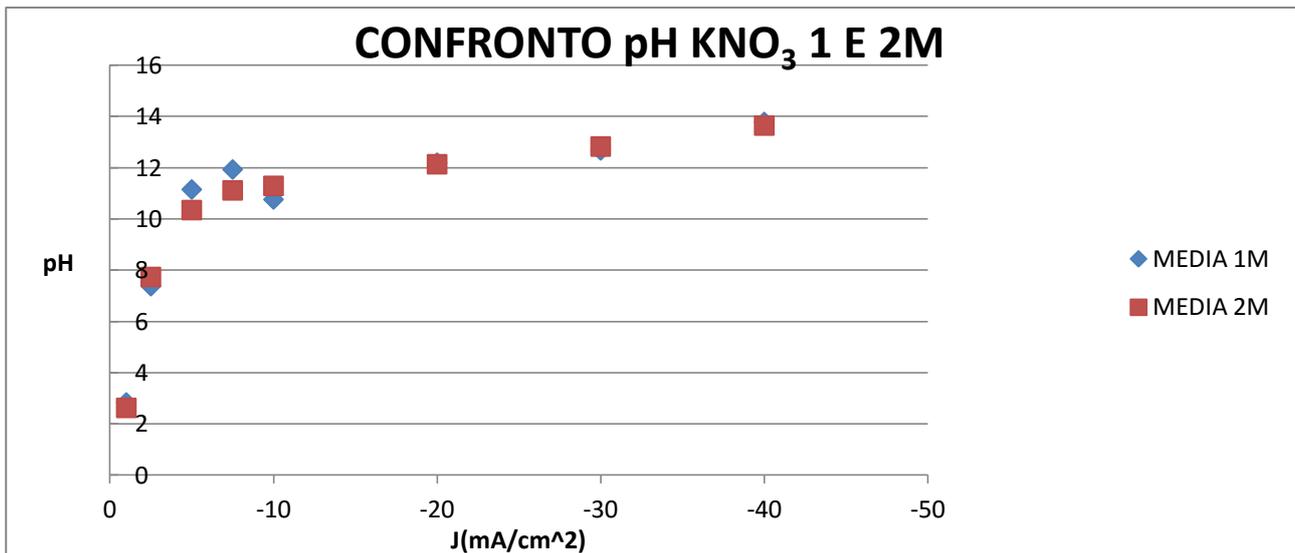
Si è deciso di aumentare ulteriormente la concentrazione delle soluzioni di  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  portandole a 2M; i risultati sono stati messi a confronto (in termini di pH e potenziali, Figura 36) con quelli ottenuti con le controparti più diluite.



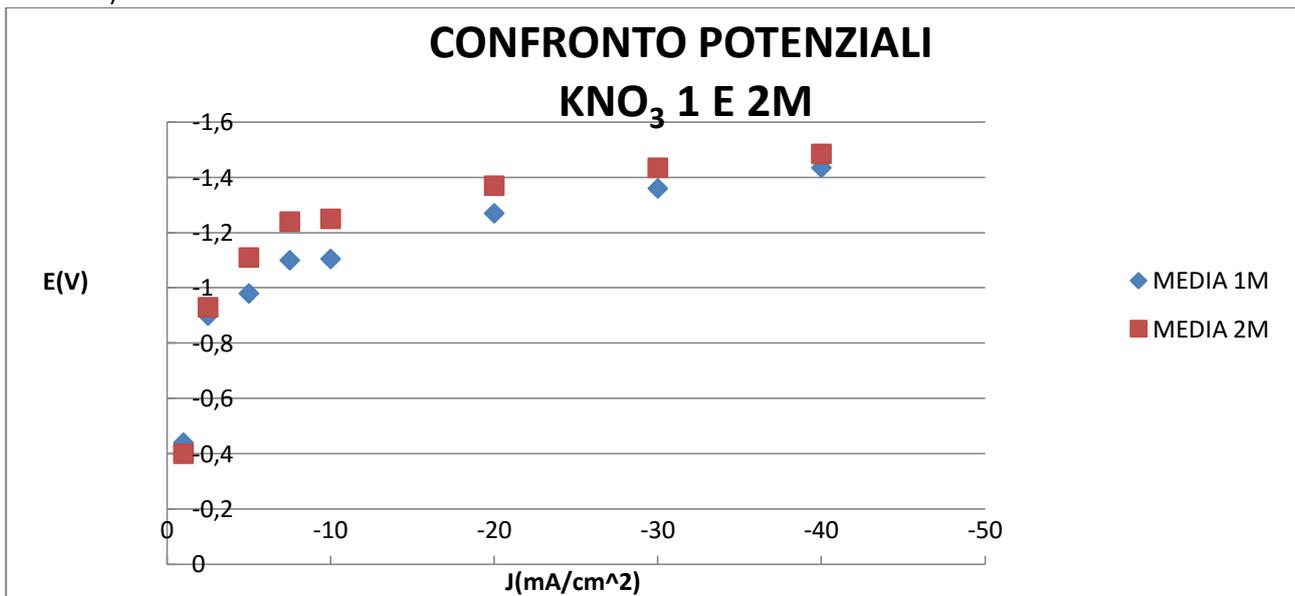
a)



b)



c)



d)

**Figura 36:** andamento potenziale /J e pH/J per soluzioni  $NH_4NO_3$  (a,b) e  $KNO_3$  (c,d)

Come si può notare, l'andamento dei potenziali e dei valori di pH delle soluzioni 1 e 2M di  $KNO_3$  è praticamente costante (le oscillazioni di potenziale a parità di corrente sono attribuibili a vari fattori, quali le variazioni di posizioni dei vari elettrodi al momento di ogni singola prova, l'ossidazione progressiva dei cavi di Cu che collegano l'elettrodo allo strumento, l'infiltrazione della soluzione sui contatti, e naturalmente la differenza di concentrazione delle soluzioni).

Ciò però non avviene nelle soluzioni di  $NH_4NO_3$ : a partire da  $J=-10\text{mA/cm}^2$  le variazioni di pH e di potenziale sono nette, e non attribuibili ai fattori elencati in precedenza poiché seguono un trend regolare, come si può vedere dai grafici in Figura 36a e 36b. Al contrario le oscillazioni di potenziale nelle prove in  $KNO_3$  sono casuali.

### 3.7. PROVE DI PH IN SOLUZIONI DI $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

Dopo aver effettuato queste valutazioni si può passare ad un'analisi specifica per entrambi i sistemi coinvolti.

**$\text{KNO}_3$ :** Aumentare la concentrazione dei nitrati favorisce termodinamicamente le reazioni di riduzione (c),(d),(f),(g),(h),(i). A J basse ( $-1$   $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ ) il pH raggiunge rapidamente valori basici (g,k). Da lì in poi aumentare la corrente non ha un conseguente aumento di pH, anche perché si va fuori scala dell'elettrodo a vetro di misurazione e l'andamento di pH diventa molto irregolare, a causa della maggior formazione di bolle di idrogeno e azoto rispetto a J basse. Aumentare la concentrazione non ha portato ad una variazione di pH ma solo ad una minima variazione di potenziale

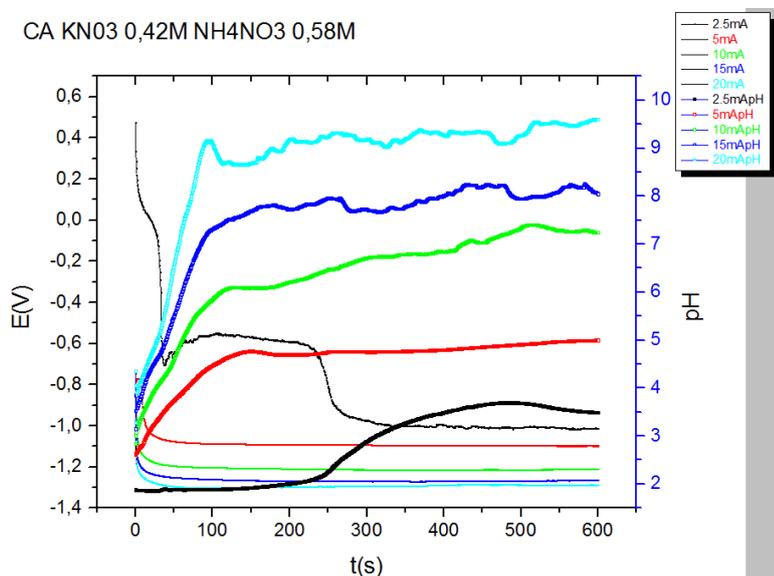
**$\text{NH}_4\text{NO}_3$ :** l'aumento della concentrazione dei nitrati ha un effetto analogo a quello riscontrato nei sistemi in  $\text{KNO}_3$ . Il pH cresce più lentamente, poiché le reazioni (d) e (g) non sono termodinamicamente favorite come in  $\text{KNO}_3$  (non c'è uno spostamento dell'equilibrio, poiché aumentano sia reagenti che prodotti in ugual misura). Sia i potenziali che i valori di pH sono molto simili a diverse concentrazioni per J comprese tra  $-1$  e  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$ . A J maggiori la soluzione più concentrata presenta potenziali e valori di pH più bassi rispetto ai rispettivi della soluzione diluita. È possibile ipotizzare che a J alte la quantità di ioni ammonio sia tale che si crei un effetto tampone che stabilizza il pH e ne impedisce la crescita secondo le reazioni (d), (g) e (i) che vanno a influenzare la (k).

Nel caso venga preso in esame l'utilizzo di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  concentrato nelle soluzioni di lavoro per la deposizione di perovskite, l'ultimo fenomeno comporta vantaggi e svantaggi: il mancato raggiungimento di pH elevati (e si intende valori fuori scala dell'elettrodo a vetro, quindi da circa 12 in su) può sfavorire la precipitazione degli idrossidi, ma la stabilizzazione del pH può comportare una migliore uniformità di deposizione, sia in termini quantitativi che di composizione poiché l'effetto tampone compensa le variazioni di pH che possono avvenire sulla superficie elettrodica durante la deposizione.

Allo scopo di ottenere a basse densità di corrente un pH di almeno 8 che raggiunga un plateau in tempi brevi (il termine è ancora da definire quantitativamente parlando), si è deciso di effettuare prove di pH con miscele di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  a diverse concentrazioni, ma sempre mantenendo la concentrazione totale di nitrati a 1M, in modo da avere dati confrontabili con quelli ottenuti in precedenza.

Al posto delle soluzioni di metalli nitrati si è utilizzato  $\text{KNO}_3$  a concentrazione 0,42M (la stessa presente se aggiungessimo i componenti metallici di concentrazione totale 0,15M), a cui è stato aggiunto  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,58M.

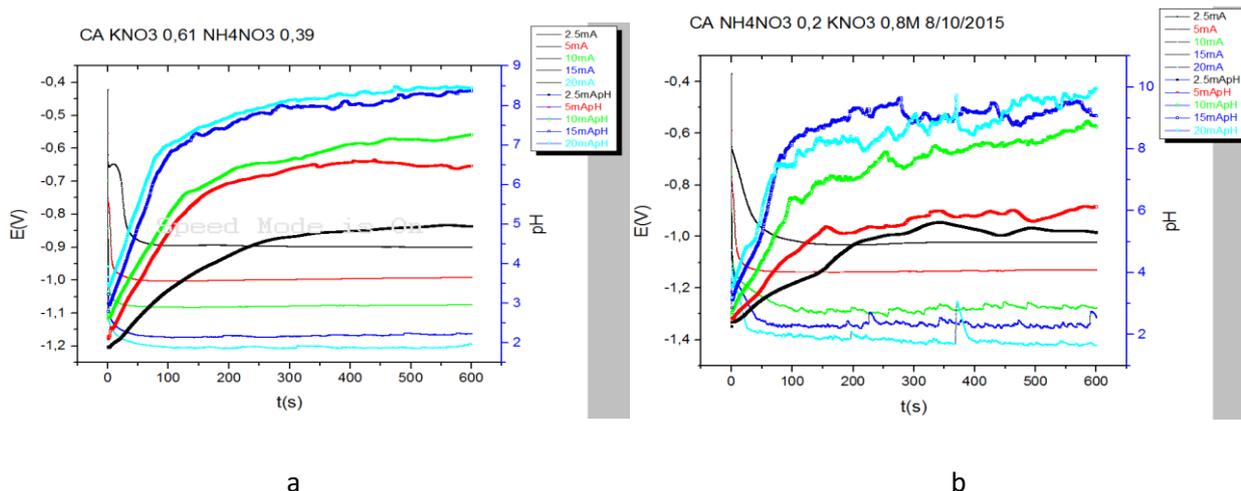
Il risultato delle prove è mostrato in Figura 37:

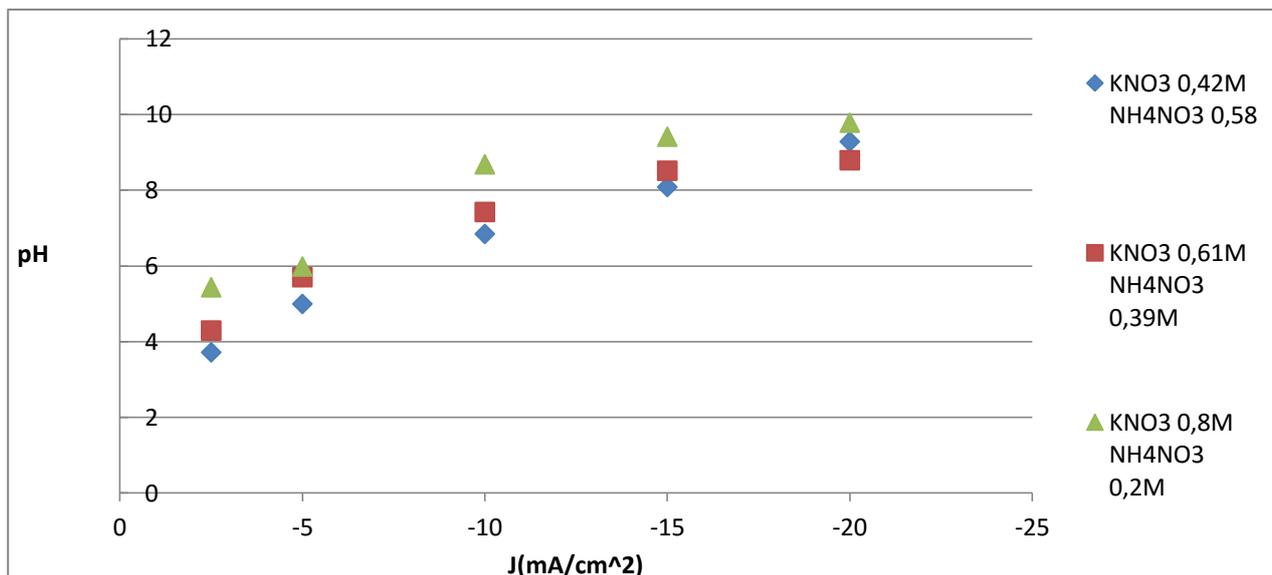


**Figura 37:** andamenti pH/t e potenziale/t soluzione  $\text{KNO}_3$  0,42/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,58

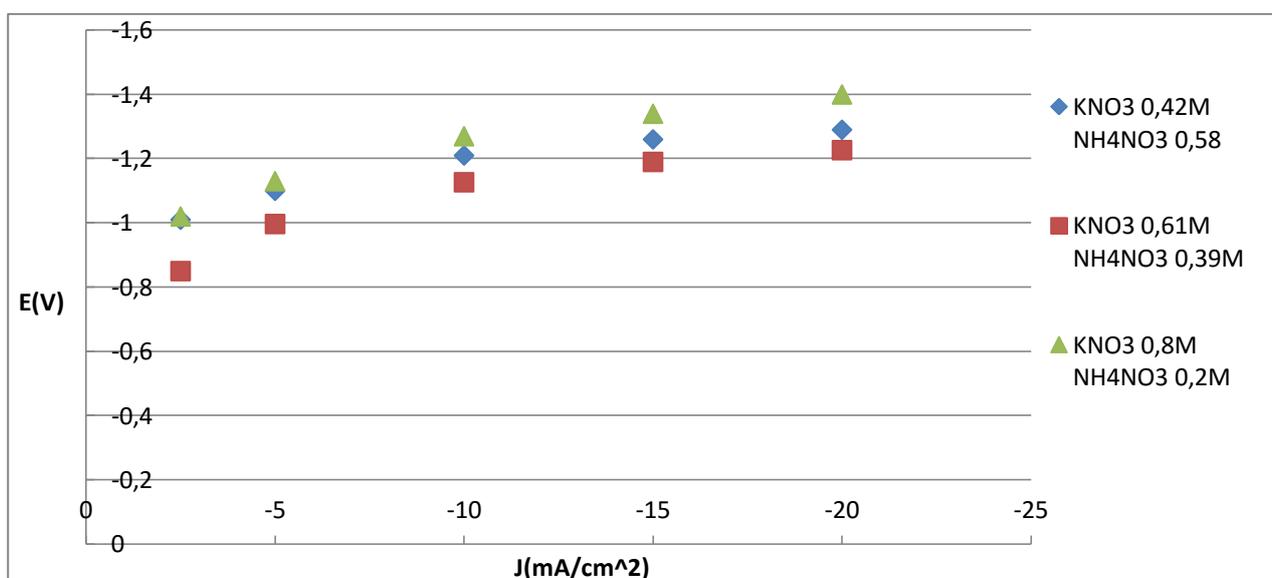
I risultati presentano l'andamento previsto, poiché sia il potenziale che il pH presentano valori intermedi tra quelli delle soluzioni di  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pure. Nelle prove successive la concentrazione di  $\text{KNO}_3$  è stata progressivamente aumentata allo scopo di seguire l'andamento del potenziale e del pH.

Le soluzioni analizzate hanno composizione  $\text{KNO}_3$  0,61M/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,39M e  $\text{KNO}_3$  0,8M/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2M(Figura 38 a e 38b).





c)



d)

**Figura 38:** andamenti potenziale/t e pH/t miscele soluzioni  $KNO_3$  0,61  $NH_4NO_3$  0,39(a)  $KNO_3$  0,8/ $NH_4NO_3$  0,2(b), e confronti pH(c) e potenziali(d) rispetto alle densità di corrente

Si può notare un progressivo aumento del potenziale all'aumentare della concentrazione di  $KNO_3$  (38d) e del pH (38c) a parità di densità di corrente. Questo è dovuto al maggior apporto di nitrati fornito da  $KNO_3$ , che ha un effetto positivo sulla termodinamica del sistema. L'effetto più evidente dell'incremento del potenziale è la formazione di bolle di idrogeno, che rendono instabile il pH e impediscono una misura affidabile dello stesso. In ogni caso, i pH raggiunti (e i rispettivi potenziali) nelle miscele sono più bassi rispetto a quelli misurati in soluzioni di  $KNO_3$  puro 1M, come previsto. Il pH risulta comunque più stabile rispetto alle soluzioni  $KNO_3$  pure, in accordo con i potenziali più bassi. Il raggiungimento del plateau in tempi brevi è ancora una meta da raggiungere.

In base ai dati raccolti, si nota che nella soluzione  $\text{KNO}_3$  0,61  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,39 il pH rimane abbastanza stabile anche ad alte densità di corrente ( $-20\text{mA}/\text{cm}^2$ ), e il pH raggiunto è circa 8,5. Nella soluzione  $\text{KNO}_3$  0,8M/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,2M il pH raggiunto è più alto, ma molto più instabile. Si è ipotizzato che una soluzione di composizione intermedia,  $\text{KNO}_3$  0,7M/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M avrebbe avuto proprietà intermedie tra le due analizzate.

### 3.8.PROVE DI PRECIPITAZIONE DI IDROSSIDI SINGOLI:

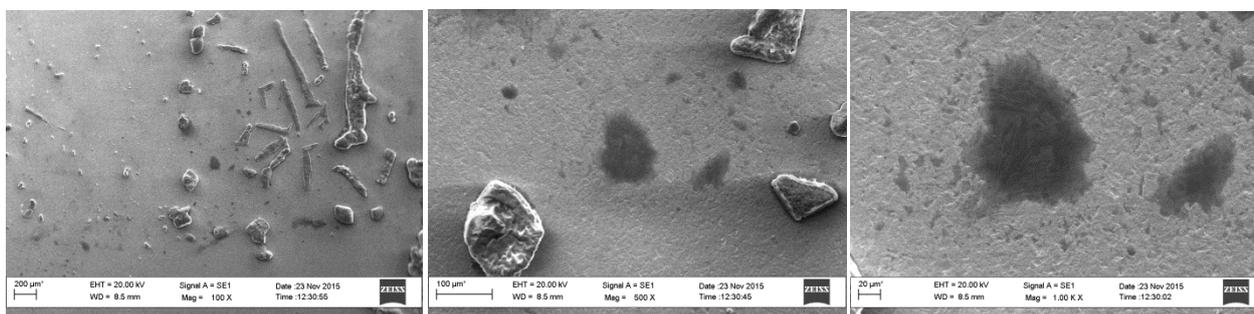
Finora sono state fatte misure di pH utilizzando come elettrodo la gabbietta d'acciaio intorno ad un elettrodo a vetro, in modo da misurare simultaneamente sia il potenziale sviluppato che il pH raggiunto. Questo metodo si è però rivelato poco preciso, come già precedentemente illustrato. Si è quindi deciso di procedere per un'altra via: sono stati presi in esame idrossidi di metalli aventi pH di precipitazione noto, e sono state fatte prove a J e tempi differenti per vedere se l'idrossido si depositasse sull'elettrodo. In questo modo si elimina la necessità di avere la gabbietta, tornando ad usare la lastrina di acciaio, e la determinazione del (minimo) pH raggiunto è più facile.

Sono stati scelti idrossidi di  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , con pH di precipitazione rispettivamente di circa 7 e 9.

Per poter confrontare i dati con quelli ottenuti precedentemente si è deciso di preparare una soluzione contenente  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$  (M= Co,Mg) 0,1M, aggiungendo  $\text{KNO}_3$  0,5M e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M. Adottando queste proporzioni la concentrazione totale di nitrati è 1M (come nelle prove precedenti), e la proporzione di  $\text{NO}_3^-$  derivanti da  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  è 0,7/0,3. Le prove sono state eseguite a J comprese tra  $-5$  e  $-20\text{mA}/\text{cm}^2$ , per tempi tra i 50 e 200s.

Una prima analisi a vista ha dimostrato che le prove in  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  non avevano ottenuto alcun precipitato per basse J ( $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ ) o per tempi inferiori ai 100s a J più alte. Le prove in Co invece anche a  $-5\text{mA}/\text{cm}^2$  hanno portato ad una deposizione dell'idrossido sulla superficie della lastrina, anche se non uniforme.

Le lastrine che hanno fornito una prova visiva di una effettiva deposizione sono state analizzate al SEM (Figura 39).



(a)

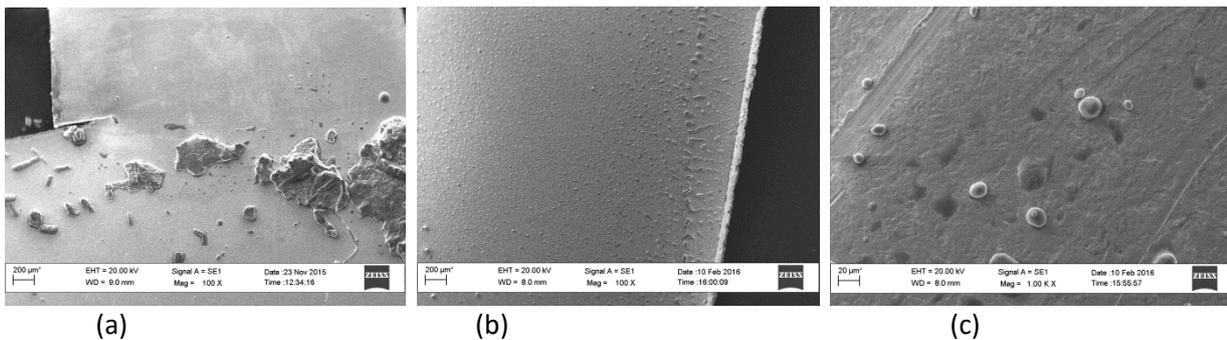
(b)

(c)

**Figura 39:** ingrandimenti lastrina Steel  $Mg(NO_3)_2$  0,1M  $KNO_3$  0,5M  $NH_4NO_3$  0,3M applicando  $-10mA/cm^2$  per 50s

Si nota (Figura 39) che la maggior parte della superficie elettrodica è scoperta, mentre in alcune aree circoscritte è presente del precipitato, ma a basse concentrazioni (meno del 2% atomico). I grandi conglomerati presenti nelle foto sono di K, non di Mg, mentre le macchie scure riportate negli ingrandimenti a 500 e 1000x sono formazioni di Mg.

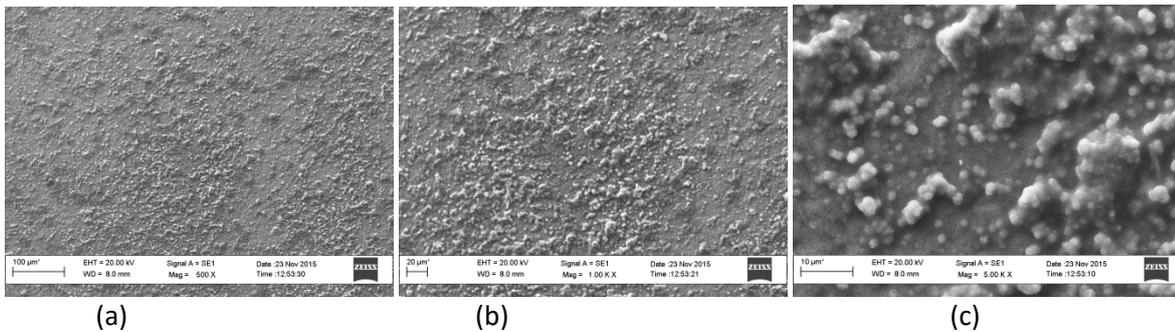
Nelle prove effettuate applicando la stessa J ma per tempi più lunghi (100 e 200s, Figura 40) la quantità di precipitato aumenta



**Figura 40:** ingrandimenti lastrina Steel  $Mg(NO_3)_2$  0,1M  $KNO_3$  0,5M  $NH_4NO_3$  0,3M applicando  $-10mA/cm^2$  per 100s(a) e 200s (b,c)

Anche qui gli accumuli di forma sferica sono di K (contenente naturalmente anche tracce di Mg), mentre le macchie scure sono più uniformemente distribuite sulla superficie della lastrina, e ne ricoprono una % maggiore. Negli agglomerati la % di Mg arriva anche al 14% ( la quantità può variare naturalmente a seconda della grandezza dell'agglomerato, e le % sono alte soprattutto nelle prove a 200s) mentre nelle zone scure varia dal 7 al 12%. È importante notare che anche se tale % è minore rispetto a quella rilevata negli agglomerati, nelle zone scure non c'è traccia di K e sono direttamente adese alla superficie, entrambi fattori molto rilevanti per avere un'idea precisa dell'effettiva quantità di Mg precipitato sulla lastrina.

Per le prove in Co, anche se la sua presenza è stata rilevata per J di  $-5mA/cm^2$ , sono necessari almeno 100s affinché la deposizione sia abbastanza rilevante da poter essere analizzata al SEM(Figura 41).



**FIGURA 41:** ingrandimenti lastrina Steel  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,1M  $\text{KNO}_3$  0,5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M applicando  $-5\text{mA}/\text{cm}^2$  per 100s

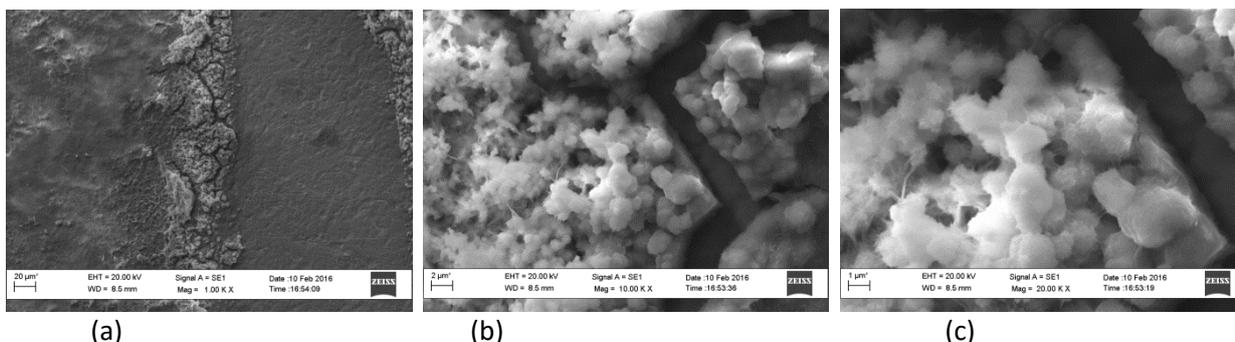
Il precipitato si presenta uniformemente disposto sulla superficie dell'elettrodo, con la caratteristica forma a palline. La % atomica di Co rimane circa costante (tra 5 e 7), e la quantità di K non è molto alta come nelle prove in Mg.

Dai dati ottenuti, si può affermare che applicando una J di  $-5\text{mA}/\text{cm}^2$  si raggiunge facilmente il pH di precipitazione di Co (circa 7) anche a 50s, ma per avere una deposizione abbastanza uniforme si devono aspettare almeno 100s. per Mg invece il discorso è differente: a  $-5\text{mA}/\text{cm}^2$  non si sono avute prove visive di precipitazione, a  $-10$  il precipitato è scarso e poco uniforme per tempi brevi (50s), e anche aumentando il tempo di deposizione fino a 200s meno della metà dell'elettrodo viene ricoperto e in maniera decisamente non uniforme; si può attribuire questo fenomeno alla scarsa uniformità della superficie di deposizione, per cui l'idrossido di Mg si forma solamente in zone preferenziali quali i bordi o delle concavità. Anche il potenziale catodico abbastanza alto (circa  $-1,3\text{V}$ ) che viene a formarsi causa la generazione di una grande quantità di bolle di idrogeno che causano la disgregazione di parti del precipitato sull'elettrodo.

Tuttavia non si può negare che sono state effettivamente rilevate delle tracce di Mg sulla lastrina, il che potrebbe suggerire che, nonostante tutto quello appena affermato, la corrente applicata sia sufficiente a generare in alcune zone preferenziali un pH abbastanza alto da far precipitare Mg.

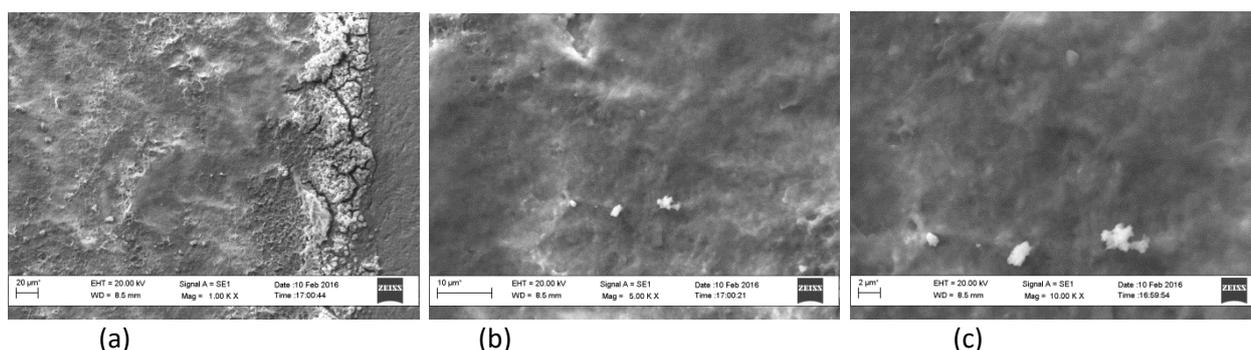
Avendo un'idea approssimativa dell'intervallo di pH che può essere raggiunto applicando le correnti sopra descritte ( $-5$  e  $-10 \text{mA}/\text{cm}^2$ ) per tempi compresi tra 50 e 200s, si è passati alle prove di precipitazione sugli idrossidi di interesse, cioè quelli di La e Sr. I pH di precipitazione sono circa 8 e 13 rispettivamente.

E' stata preparata una soluzione  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  0,1M con aggiunte di  $\text{KNO}_3$  0,5M e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M, analoga alle soluzioni di metalli preparate precedentemente, e le prove sono state eseguite applicando una J di  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  per 100s. i risultati sono mostrati in Figura 42 e 43:



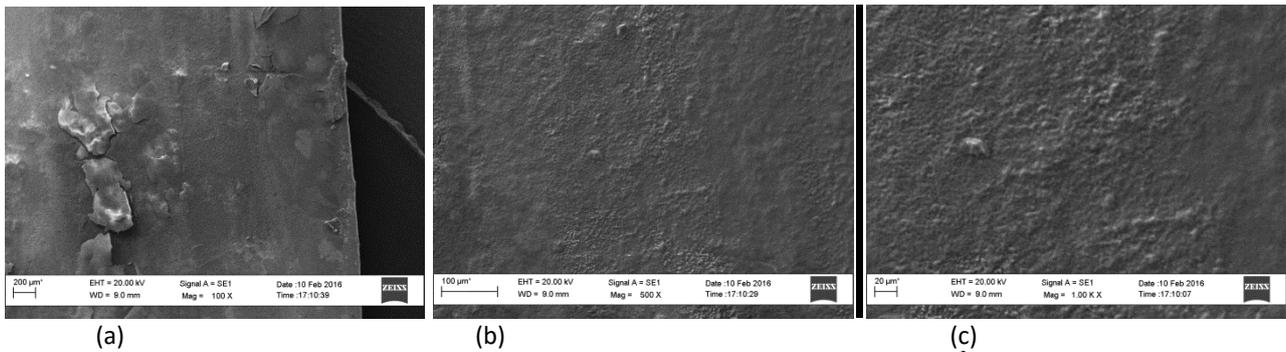
**Figura 42:** ingrandimenti successivi sezione porosa  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  0,1M  $\text{KNO}_3$  0,4M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M -10mA/cm<sup>2</sup> 100s

Si nota che la presenza di un singolo strato di precipitato che copre in maniera uniforme l'intera superficie dell'elettrodo. Le zone in cui il precipitato presenta delle crepe (dovute al processo di essiccazione, (Figura 42) presentano una morfologia diversa rispetto alle zone in cui esso è uniforme. Si può notare nella Figura 42 tale differenza, in cui una zona è di natura porosa, mentre l'altra in Figura 43 è compatta. La % media di La nella zona porosa è del 9/10%, mentre nella zona compatta si ha una composizione media del 5%. Non si è riusciti a determinare in maniera precisa lo spessore dello strato, ma un'analisi visiva suggerisce che sia compreso tra 1 e 3 µm. La bassa % media di La rilevata può essere attribuita anche al basso spessore dello strato. Il fascio elettronico del SEM ha uno spessore nell'ordine dei 5µm, per cui nell'analisi elementare EDS il fascio elettronico rileva anche la lastrina sottostante il precipitato, e quindi la % atomica di La è inferiore a quella in realtà presente nel precipitato.



**Figura 43:** ingrandimenti successivi sezione compatta  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  0,1M  $\text{KNO}_3$  0,4M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M -10mA/cm<sup>2</sup> 100s

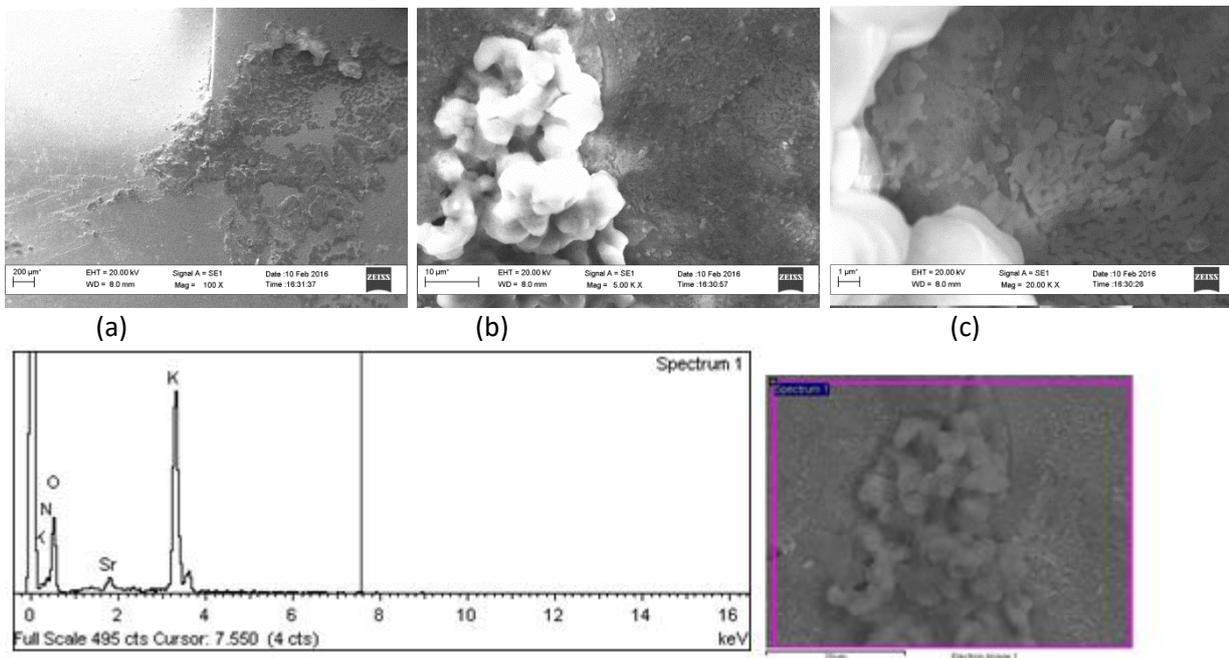
Vista l'ottima deposizione raggiunta a -10mA/cm<sup>2</sup> si è deciso di abbassare la corrente a -5mA/cm<sup>2</sup> per diminuire la produzione di H<sub>2</sub> e ottenere un precipitato più uniforme(Figura 44).



**Figura 44:** ingrandimenti successivi  $La(NO_3)_3$  0,1M  $KNO_3$  0,4M  $NH_4NO_3$  0,3M -5mA/cm<sup>2</sup> 100s

Si può notare che l'intera superficie dell'elettrodo è coperta da un uniforme strato compatto di precipitato. La % di La si aggira attorno al 5%, analoga alla % rilevata nelle prove a -10mA/cm<sup>2</sup>. Lo spessore dello strato è stato ipotizzato essere circa 1-2 μm, poiché il fascio elettronico del SEM penetra abbastanza da arrivare alla lastrina sottostante, per cui lo spessore non può essere superiore all'ipotesi qui sopra effettuata.

Le prove in Sr sono state effettuate applicando correnti di -5 e -10mA/cm<sup>2</sup> per 100s. I risultati sono illustrati di seguito in Figura 45:

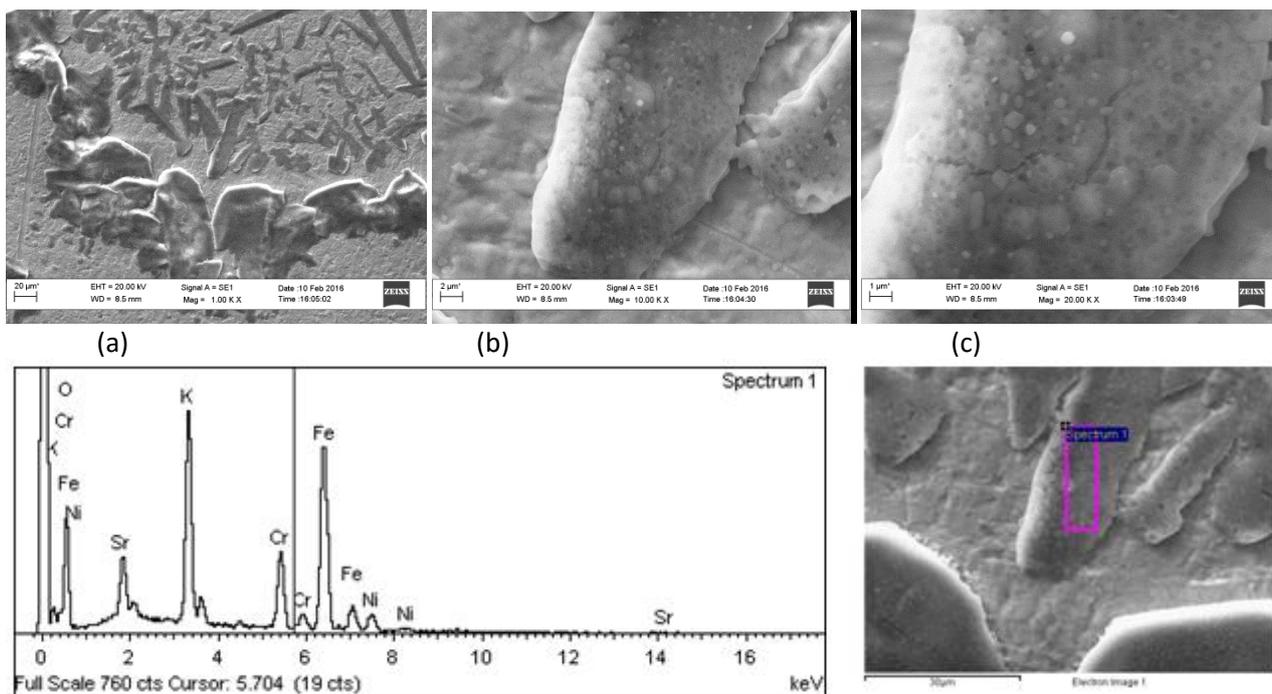


**Figura 45:** ingrandimenti successivi  $Sr(NO_3)_2$  0,1M  $KNO_3$  0,5M  $NH_4NO_3$  0,3M -5mA 100s e spettro EDS di una zona analizzata

Si può notare una non uniforme presenza di precipitato, principalmente costituito da K. Sr ha un pH di precipitazione molto alto, e le prove di pH effettuate in precedenza non garantiscono il raggiungimento di tale livello a correnti così basse, ma le analisi EDS hanno confermato la presenza di Sr sull'elettrodo; si può notare una grande abbondanza di K sulla superficie, il che può aver

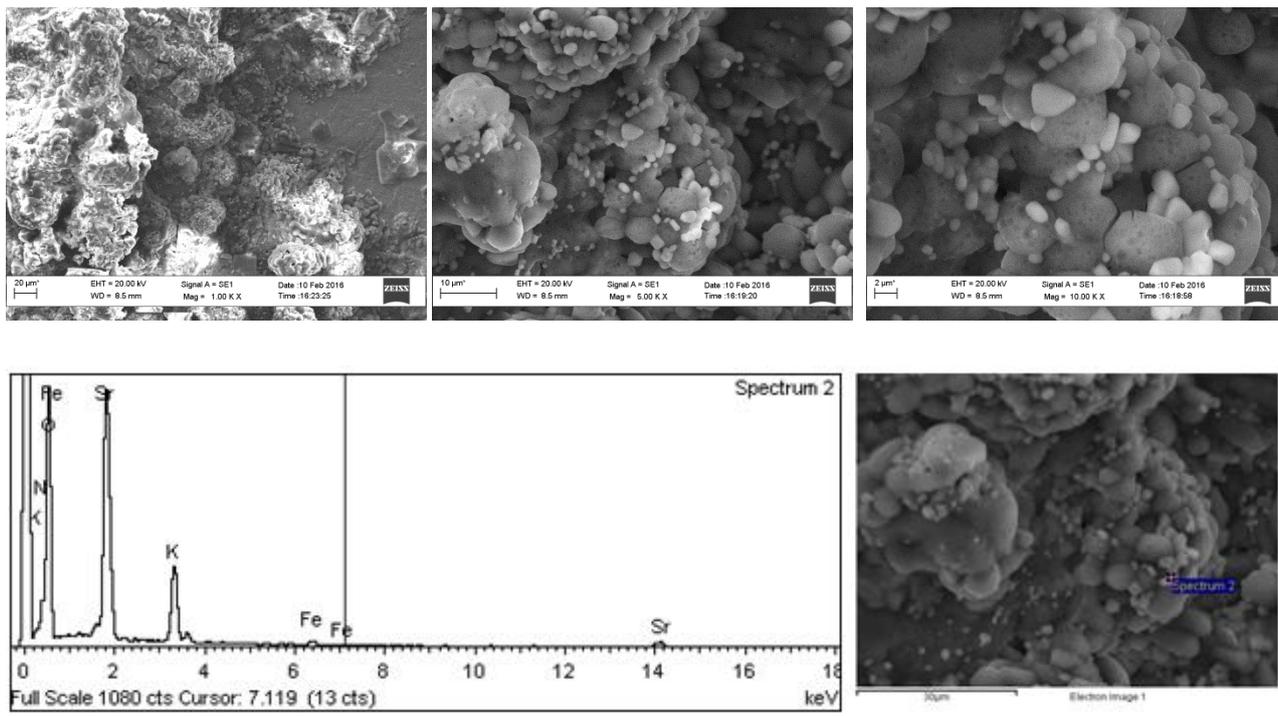
creato delle zone preferenziali in cui l'accumulo di carica ionica può aver raggiunto livelli abbastanza alti da far precipitare Sr come idrossido. Nelle figure appena mostrate Sr si presenta come precipitato amorfo, e dalle analisi EDS si può notare una "spalla" del segnale di O attribuibile allo ione nitrato; è opportuno evidenziare che dopo ogni prova di deposizione alcune gocce di soluzione acquosa rimangono sulla lastrina, ed è proprio allo scopo di rimuovere le tracce d'acqua che esse vengono successivamente poste in stufa; è probabile che, durante il processo di essiccazione, gli ioni  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{NO}_3^{2-}$  disciolti nell'acqua rimasta sulla superficie elettrodica si siano ricombinati a formare il precipitato amorfo sopra mostrato in Figura. In conclusione è possibile affermare che parte di Sr rilevato sull'elettrodo non si presenta in forma di idrossido, ma è semplicemente la forma salina inizialmente disciolta in soluzione, e tale affermazione è comprovata dalla morfologia del precipitato e dalla spalla del segnale di O nell'EDS.

Le analisi su campioni a  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  presentano dati leggermente differenti: l'aumento della corrente ha portato ad un aumento di % atomica media di Sr depositato, ed esso si presenta depositato in termini leggermente più uniformi. Nelle zone analizzate la % atomica media si aggira sempre attorno al 3%, non è stata riscontrata la presenza di N, ma si trova sempre assieme a K e in morfologie che non portano a presupporre la presenza di idrossidi.



**Figura 46:** ingrandimenti successivi  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  0,1M  $\text{KNO}_3$  0,5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  per 100s e spettro EDS di una zona analizzata

E' stato aumentato il tempo di deposizione a 200s, mantenendo invariata la densità di corrente e ipotizzando che il pH di precipitazione potesse essere raggiunto in tempi maggiori (Figura 47).



**Figura 47:** ingrandimenti successivi  $Sr(NO_3)_2$  0,1M  $KNO_3$  0,5M  $NH_4NO_3$  0,3M -10mA/cm<sup>2</sup> per 200s e spettro EDS di una zona analizzata

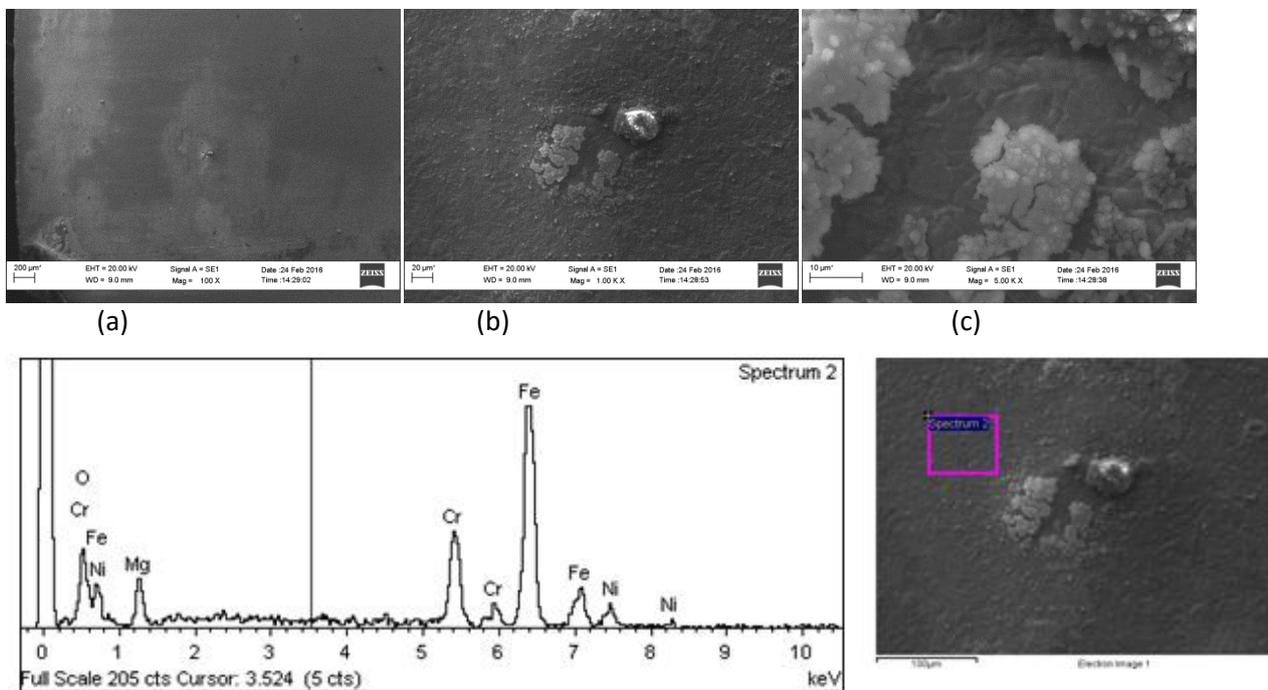
La % atomica di Sr è sempre circa del 4%, anche se in alcuni punti arriva anche al 20, ed è presente soprattutto nelle zone “bianche” delle immagini qui sopra riportate, mentre le zone più scure sono composte principalmente da K. La morfologia del precipitato è diversa rispetto a quella riscontrata nelle prove a 100s, ma la presenza della spalla del picco di O indicante la presenza di nitrati continua a far pensare che Sr precipitato non sia idrossido, o almeno che non ce ne sia quanto sembra suggerire la quantità e la morfologia del precipitato.

Ricapitolando, i dati ottenuti suggeriscono che nelle condizioni sperimentali applicate (-5/-10mA/cm<sup>2</sup> per 100/200s) è stato raggiunto pH 8 sull'intera superficie elettrodica (poiché si è registrata la deposizione di La uniforme), in alcune zone si è arrivati a pH 9 (poiché nelle zone irregolari della lastrina si sono trovate tracce di Mg) ma si può affermare che non si è riusciti ad arrivare a pH più basici, sempre nelle condizioni qui sopra descritte e con la composizione della soluzione costante ( $Mt(NO_3)_2$  0,1M +  $KNO_3$  0,5M +  $NH_4NO_3$  0,3M con Mt= Mg,Sr o  $Mt(NO_3)_3$  0,1M  $KNO_3$  0,4M+ $NH_4NO_3$  0,3M con Mt=La).

La questione della possibile influenza di K sulla precipitazione degli idrossidi rimane aperta, in particolare la possibilità che i metalli vengano rilevati sulla lastrina solo perché imprigionati nel K

precipitato durante la deposizione. Si è deciso di eliminare del tutto  $\text{KNO}_3$  dalla soluzione, e aumentare la concentrazione delle soluzioni dei nitrati metallici per mantenere una concentrazione dei nitrati totale pari a 1M.

Le prove appena descritte sono state quindi ripetute, ma utilizzando soluzioni  $\text{Mt}(\text{NO}_3)_2$  0,35M +  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M con  $\text{Mt}=\text{Mg},\text{Sr}$ , (rispettivamente figure 48 e 49).

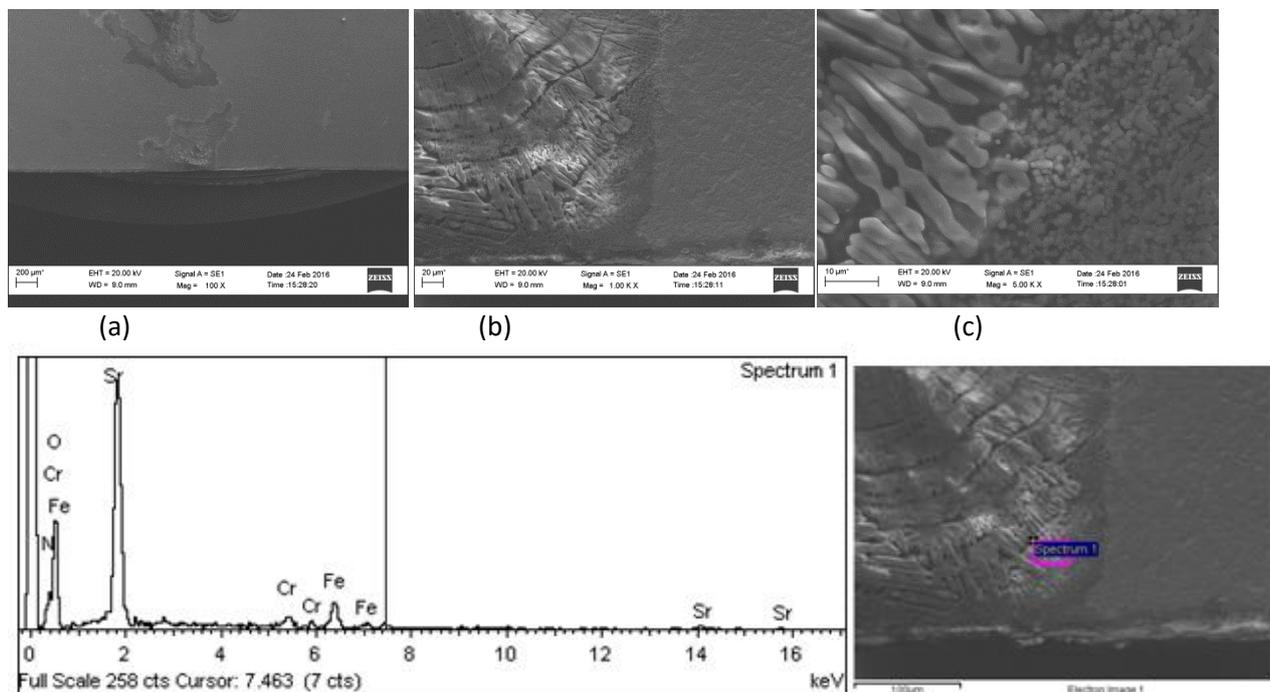


**Figura 48:** ingrandimenti successivi  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0,35M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3M -10mA/cm<sup>2</sup> per 100s e spettro EDS di una zona analizzata

Ad una prima analisi visiva la lastrina analizzata in Figura 48 non sembra ricoperta da uno strato di precipitato, ma l'analisi EDS mostra una buona presenza di Mg (12% atomico nello spettro riportato, che nella zona centrale della foto arriva anche al 20); l'assenza di N e la morfologia porta a pensare che sia presente sotto forma di idrossido, il che indicherebbe il raggiungimento del pH di precipitazione, anche se ciò non si è rivelato sufficiente al fine di ottenere un buon strato di precipitato.

Le prove effettuate utilizzando la soluzione di  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Figura 49) hanno portato a risultati differenti: le foto mostrano la presenza di Sr ma esso è sempre associato ad N e la morfologia sembra quasi suggerire che il precipitato sia solamente il residuo di essiccazione della soluzione. Più precisamente, al termine della prova sulla lastrina rimangono inevitabilmente delle gocce di soluzione, ed è proprio per eliminarle che si mette in stufa. Quando l'acqua evapora i sali disciolti in essa si depositano sulla superficie della lastrina, il che potrebbe far sembrare che sia avvenuta

effettivamente una deposizione quando in realtà non è mai avvenuta. Questo è stato confermato dalla particolare morfologia del precipitato e dalla presenza di N nelle analisi EDS.

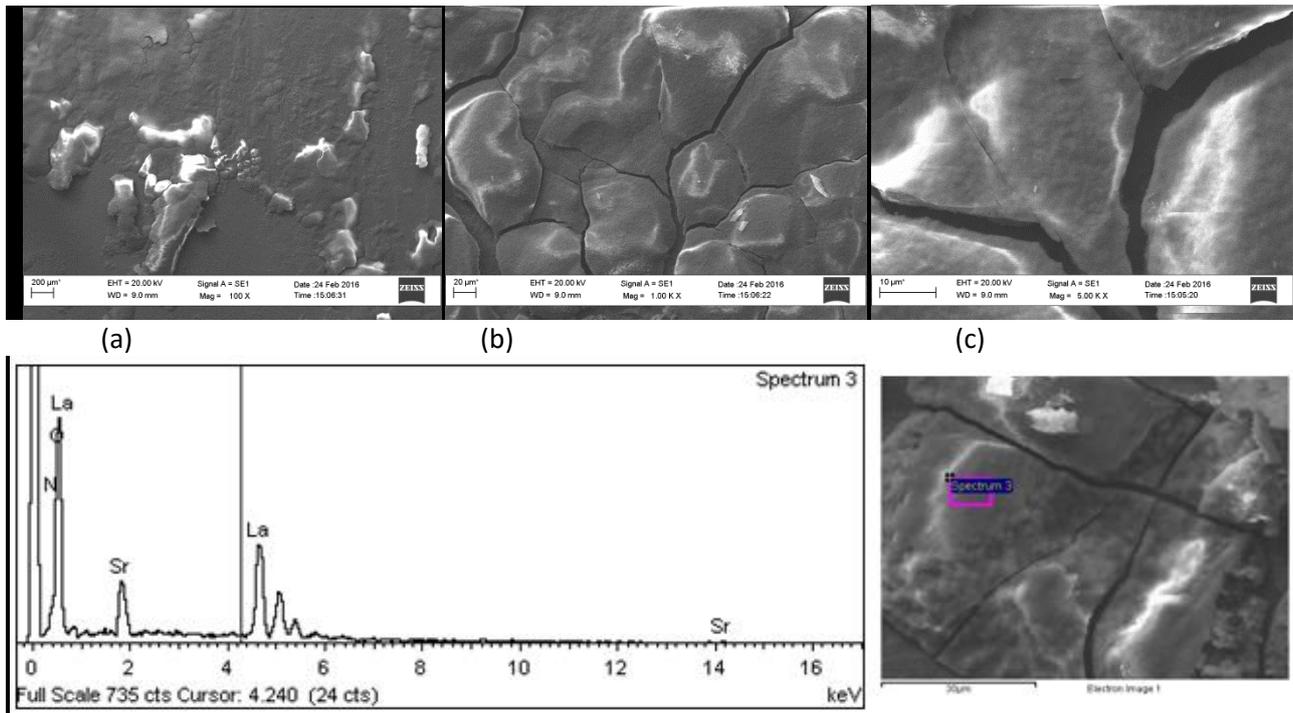


**Figura 49:** ingrandimenti successivi lastrina Steel  $Sr(NO_3)_2$  0,35M  $NH_4NO_3$  0,3M applicando una corrente di  $-10mA/cm^2$  per 100se relativo spettro EDS di una zona analizzata

### 3.9. PROVE DI PRECIPITAZIONE DI IDROSSIDI MISTI:

È chiaro che nelle condizioni adottate il pH di precipitazione di  $Sr(OH)_2$  non viene raggiunto; la precipitazione di Sr è comunque avvenuta (almeno in tracce) quando si era in presenza di K, come se questo agisse da agente coprecipitante. Dato che  $La^{3+}$  e  $Sr^{2+}$  hanno raggi atomici molto simili, è più che probabile che una miscela di Sr e La possa precipitare come idrossido misto ad un pH raggiungibile alle condizioni sperimentali adottate nelle ultime prove.

E' stata quindi preparata una soluzione di  $La(NO_3)_3$  e  $Sr(NO_3)_2$  in modo che la concentrazione totale dei metalli in soluzione fosse 0,15M con  $[Sr]/[La]=0,66$  e successivamente è stato aggiunto  $NH_4NO_3$  fino a portare la concentrazione totale dei nitrati a 1M. La soluzione risultate viene chiamata  $La_6Sr_4$ . Le prove sono state condotte per 100s applicando  $-10mA/cm^2$  (Figura 50).



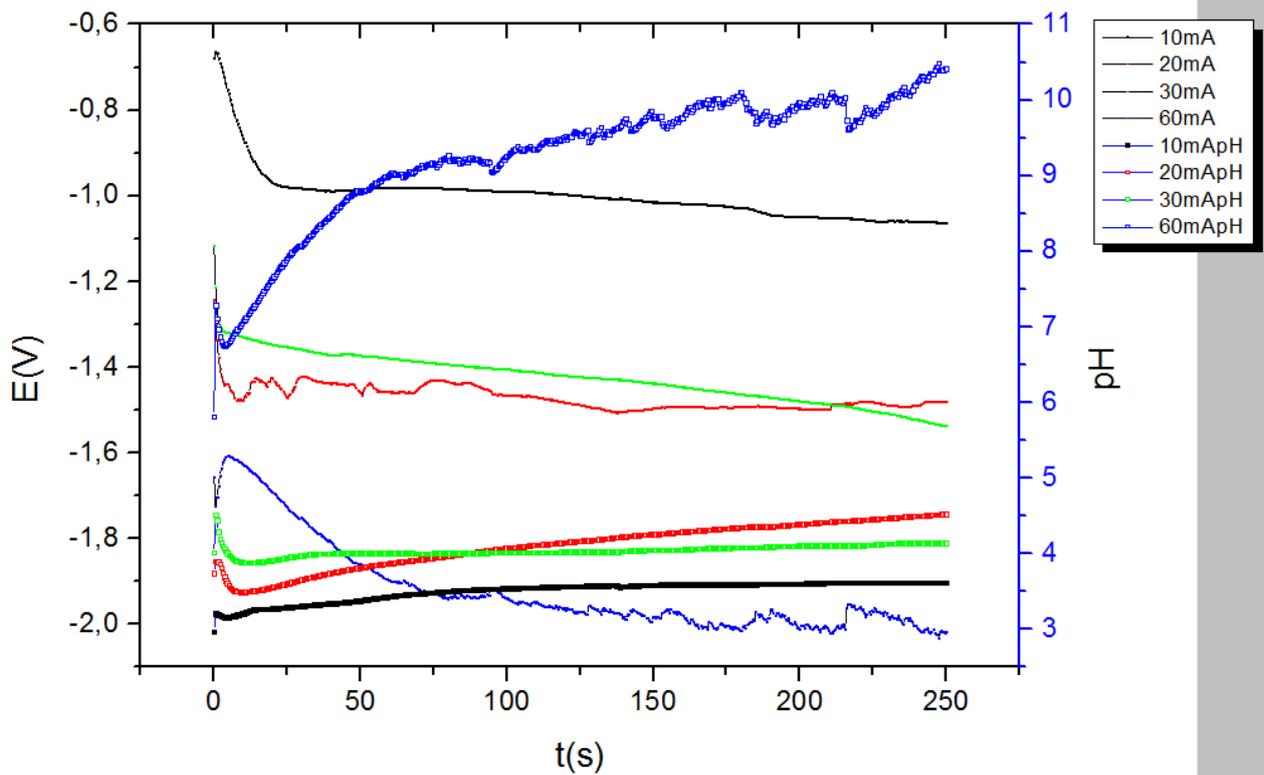
**Figura 50:** ingrandimenti successivi lastrina Steel La6Sr4 0,15M applicando  $-10\text{mA/cm}^2$  per 100s e relativo spettro EDS di una zona analizzata

Si può notare una buona uniformità di precipitato, anche se non ottimale. Il rapporto Sr/La è circa 1:3.

### 3.10. DEPOSIZIONE IDROSSIDI LaSrFe:

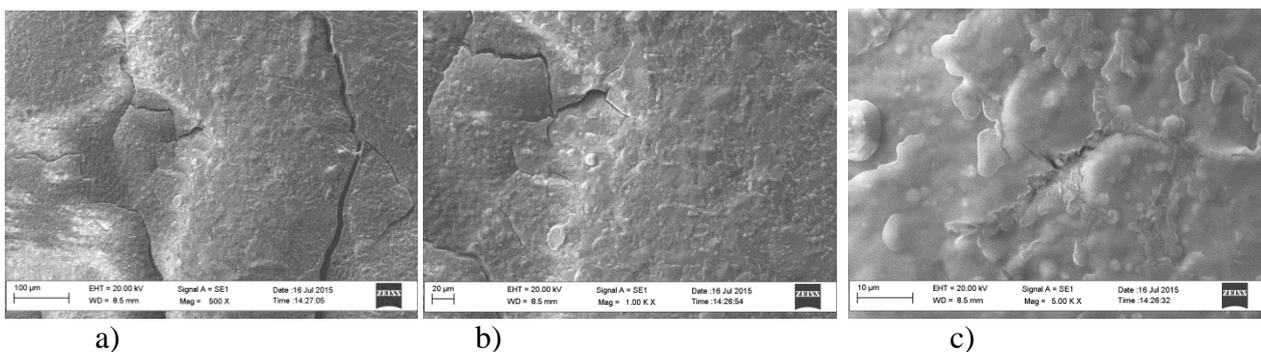
Partendo dagli studi sopra illustrati riguardo le prove di pH in varie composizioni del bagno si è proceduto ad alcune prove di pH nella soluzione di lavoro per la deposizione degli idrossidi LaSrFe di composizione  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_1$  (0,15M di concentrazione totale dei cationi);

Alla soluzione di partenza è stata aggiunta una quantità di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  pari a 0,58M, tale da portare la concentrazione totale di nitrati a 1M. Inoltre è possibile ipotizzare che alla concentrazione di 1M la forza del tampone sia sufficiente per stabilizzare ulteriormente il pH sulla superficie dell'elettrodo e consentire una migliore uniformità di deposizione in termini di rapporti tra gli idrossidi di Fe, Sr e La. Sono state fatte alcune prove di pH per trovare le densità di corrente ottimali da applicare per raggiungere il pH di deposizione degli idrossidi (Figura 51).



**Figura 51:** andamento pH e potenziale /tempo per soluzione  $La_06Sr_04Fe_1$  0,15M con  $NH_4NO_3$  fino a  $(NO_3^- = 1M)$

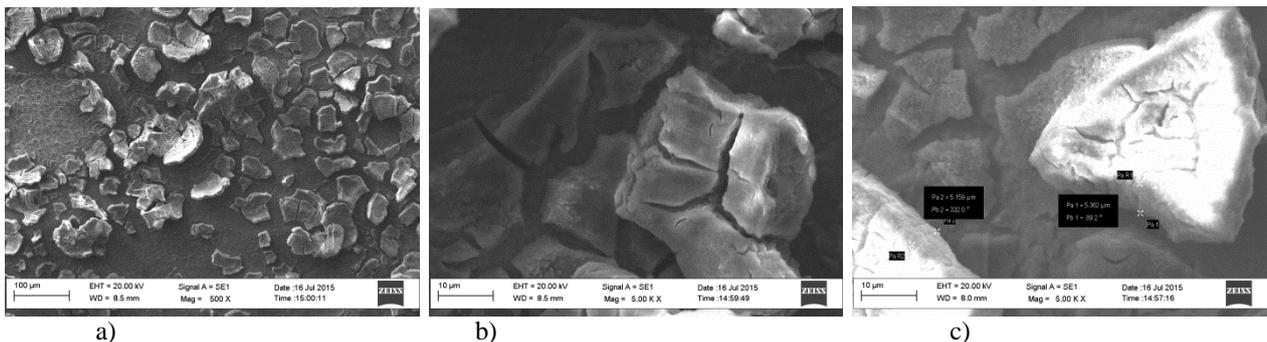
Come si può vedere, all'applicazione di una J di  $60mA/cm^2$  il pH raggiunto sulla superficie dell'elettrodo dovrebbe essere sufficiente per un'ottimale deposizione inoltre il precipitato comincia a formarsi sulla superficie elettrodica anche a brevi tempi di sintesi (meno di 100s). Ad ogni modo tale corrente è considerata troppo elevata per ottenere un precipitato con le caratteristiche desiderate, quindi si è deciso di effettuare deposizioni da 50s a J di  $-10 mA/cm^2$  (Figura 52). La decisione di di abbassare notevolmente i tempi di deposizione dovrebbe impedire al sistema di raggiungere potenziali tali da generare molte bolle di idrogeno e di conseguenza ottenere strati abbastanza sottili che non si stacchino dalla lastrina a causa della loro stessa massa.



**Figura 52:** ingrandimenti lastrina Steel  $La_06Sr_04Fe_1$  0,15M con  $NH_4NO_3$  (0,58M) applicando  $-10mA/cm^2$  per 50s.

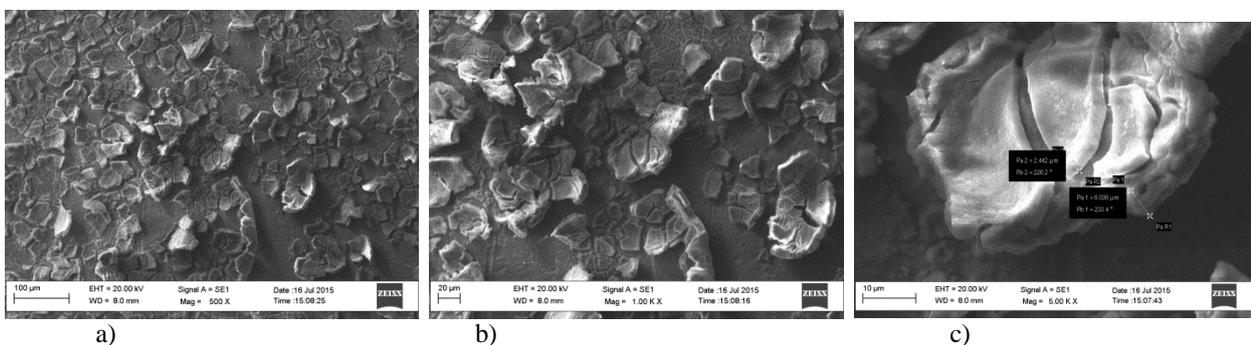
Dalle immagini SEM (Figura 52) si nota che il precipitato è compatto e non si è sfaldato molto durante il processo di essiccazione. Si nota la formazione di strutture sferiche di cui non si è ancora spiegata la presenza(52c).

Le analisi EDS mostrano un innalzamento dei rapporti Sr/La e Sr/Fe rispetto alle prove precedenti, ma un basso rapporto La/Fe, poiché rispetto alle soluzioni senza apporto maggiori di nitrati il pH è più basico, e quindi sono raggiunte condizioni più favorevoli per la precipitazione di Sr e La; Fe precipita lo stesso in buone quantità dato il pH di precipitazione più basso (circa 2). Si è deciso di aumentare la corrente, con prove di  $-20$  e  $-30$  mA/cm<sup>2</sup> (Figure 53 e 54). Come previsto l'aumento di J ha portato ad una maggior formazione di precipitato (e migliore aderenza sull'elettrodo), ma anche ad una sua ulteriore fragilità, come mostrato in Figura 53.



**Figura 53:** ingrandimenti lastrina Steel La06Sr04Fe1 0,15M con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,58M) applicando  $-20$  mA/cm<sup>2</sup> per 50s.

Si nota un grosso spessore dello strato (5,32μm). Il rapporto Sr/La è un po' più basso della precedente prova, mentre i rapporti Sr/Fe e La/Fe sono circa gli stessi.



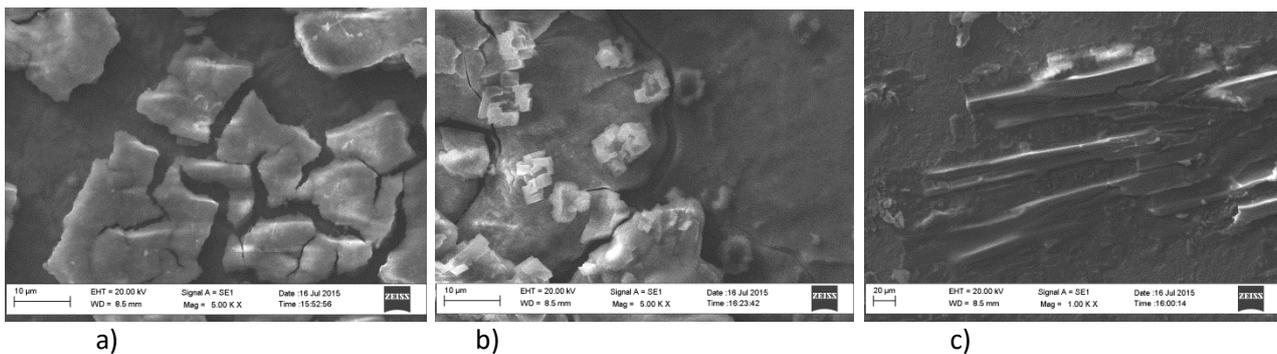
**Figura 56:** ingrandimenti lastrina Steel La06Sr04Fe1 0,15M con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,58M) applicando  $-30$  mA/cm<sup>2</sup> per 50s.

Anche qui in Figura 54 lo spessore dello strato aumenta (6,08 μm), così come la % atomica media di Sr e La. Le analisi EDS indicano bassi rapporti Sr/La e Sr/Fe e circa uguale i rapporti La/Fe.

Dato che le prove di pH effettuate in KNO<sub>3</sub> hanno portato ad un valore più alto di pH a parità di J rispetto alle prove in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, si è deciso di effettuare deposizioni analoghe a quelle appena

mostrate, utilizzando una soluzione di lavoro con stessa composizione, ma aggiungendo  $\text{KNO}_3$  al posto di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  per portare la concentrazione dei nitrati a 1M.

I risultati hanno mostrato una presenza consistente di K in tutte le prove effettuate, molto più alta delle % atomiche medie di Sr e La. Si è rilevata la presenza di cristalli di K che ricoprono la superficie dell'elettrodo di grossi spessori. Questo era già stato riscontrato nelle prove di pH descritte precedentemente, e anche se la presenza di K rappresenta un consistente impurezza del precipitato, si è comunque deciso di effettuare alcune prove aggiungendo nuovamente  $\text{KNO}_3$  (Figura 57) per avere un termine di paragone rispetto alle prove con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Figura 56).



**Figura 57:** ingrandimenti lastrina Steel La06Sr04Fe1 0,15M con  $\text{KNO}_3$  (0,58M) applicando -10mA(a) -20mA(b) per 5x10s e -20mA(c) per 50s.

Si ricorda che, in base alla composizione iniziale della soluzione di lavoro (La06Sr04Fe1) l'obiettivo della deposizione dovrebbe essere l'ottenimento dei seguenti rapporti:

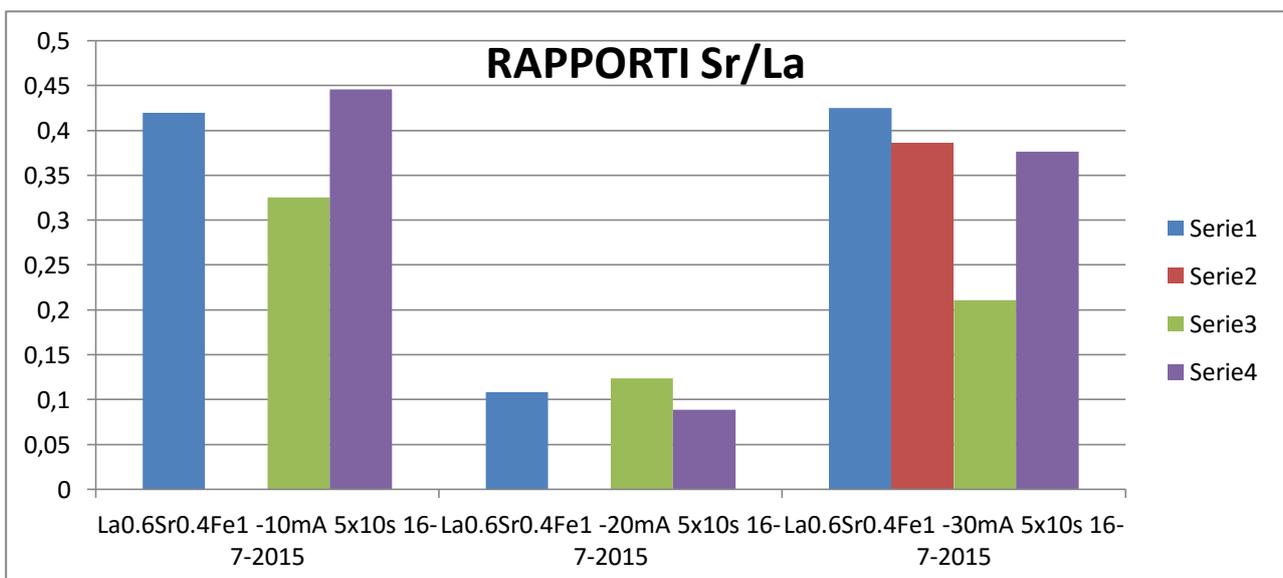
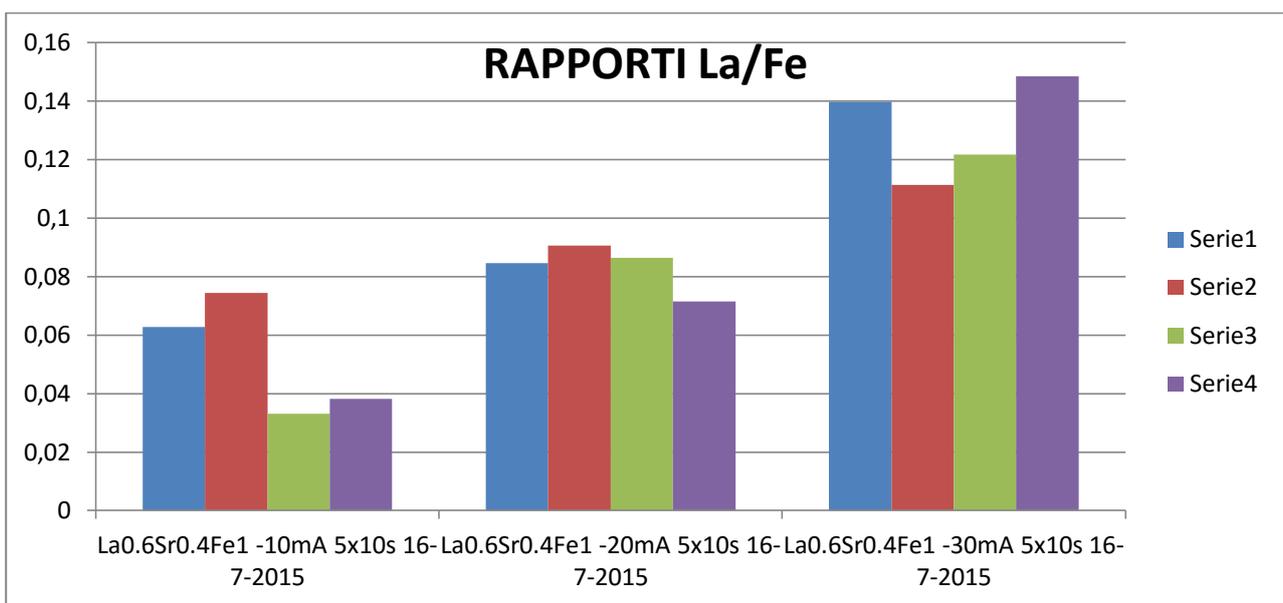
- $\text{La/Fe}=0,6$
- $\text{Sr/Fe}=0,4$
- $\text{Sr/La}=0,66$

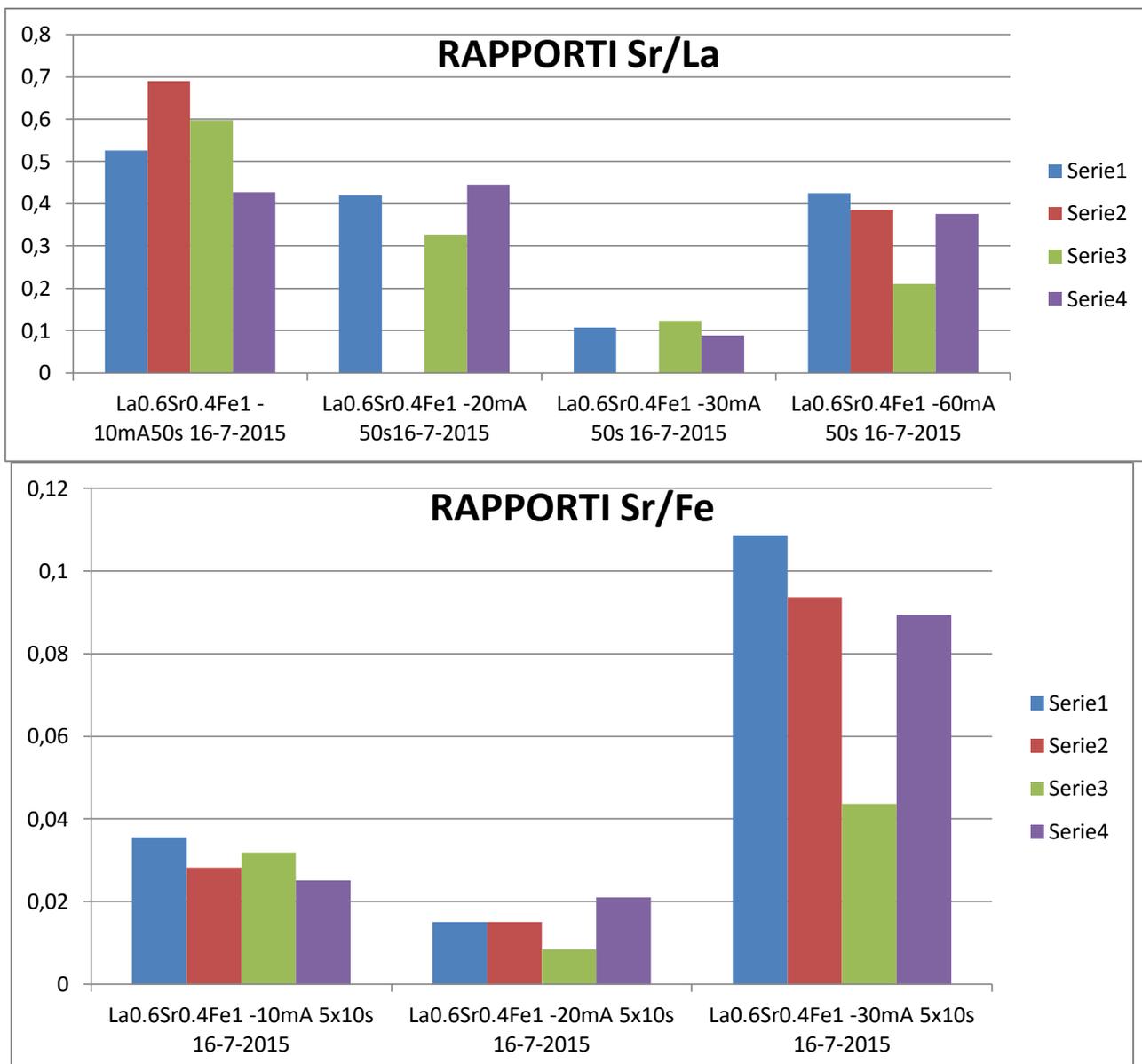
I rapporti migliori ottenuti nelle prove effettuate sono:

- $\text{La/Fe}=0,25$
- $\text{Sr/Fe}=0,06$
- $\text{Sr/La}=0,58$

Si nota che dalle prove effettuate i primi due rapporti sono ancora lontani dall'essere raggiunti, mentre il terzo è stato ottenuto nella prova a -10 mA/cm<sup>2</sup>.

Questo può essere attribuito al fatto che parte della % atomica media di Fe rilevata dalle analisi EDS appartiene all'elettrodo, e non al precipitato; ciò significa che la % atomica di Fe mostrata nei risultati è sicuramente più alta rispetto a quella realmente depositata come idrossido. Un buon modo per risolvere il problema è analizzare la sola polvere grattandola via dalla lastrina prima dell'analisi. Si nota inoltre che all'aumentare della corrente il rapporto La/Fe aumenta, e il rapporto Sr/Fe è molto più alto nella prova a  $-60\text{mA/cm}^2$  rispetto alle prove precedenti, il che potrebbe significare che all'aumentare della corrente aumenta il quantitativo di Sr e La depositato come conseguenza dell'aumento di pH, e che Sr ha necessità di una forte corrente (e quindi di pH molto più basici) per precipitare rispetto al La.





**Figura 58:** rapporti tra i componenti metallici presenti sugli elettrodi in prove effettuate a diverse  $J$

Facendo un'analisi quantitativa delle % atomiche di La e Sr all'aumentare della corrente, si nota che il La aumenta progressivamente all'aumentare della corrente tra -10 e -30 mA/cm<sup>2</sup>, mentre a -60 mA/cm<sup>2</sup> essa diminuisce. Sr invece aumenta all'aumentare della corrente, il che potrebbe significare che Sr ha bisogno di un pH più basico per precipitare rispetto a quello raggiunto nelle condizioni adottate in queste prove.

#### 4.CONCLUSIONI:

In questo studio sono state studiate le condizioni di lavoro ottimali al fine di ottenere un precipitato uniforme, omogeneo di idrossido misto di composizione  $\text{La}_6\text{Sr}_4\text{Fe}$  tramite il metodo di elettrogenazione di basi.

I parametri analizzati sono, , la composizione del bagno e le correnti applicate al fine da ottenere il pH di precipitazione desiderato. Sono state inoltre utilizzate soluzioni madri a diversa composizione per ottenere informazioni riguardo la variazione della composizione del precipitato.

Dato che la totalità delle prove illustrate in questo studio sono state eseguite in galvano statica, il controllo sulla differenza di potenziale che si genera agli elettrodi è funzione della corrente applicata (e quindi delle reazioni coinvolte) e della concentrazione dei componenti in soluzione.

I primi studi si sono infatti concentrati sulla modifica della corrente applicata su sistemi  $\text{LaFe}$ : una corrente inferiore ai  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  fa sì che il potenziale non superi i  $-1,2\text{V}$  e tale potenziale riduce l'evoluzione di  $\text{H}_2$  e permette una maggiore adesione del precipitato, tuttavia la % di La depositato all'elettrodo diminuisce all'abbassarsi della corrente. Studi successivi hanno dimostrato che aumentare la concentrazione dei nitrati del bagno ne favorisce termodinamicamente le reazioni di riduzione rispetto a quelle dell'idrogeno e di conseguenza diminuisce anche la differenza di potenziale.

Le prove a correnti superiori a  $-10\text{mA}/\text{cm}^2$  hanno portato ad un aumento della % atomica di La nel precipitato, poiché a correnti maggiori le reazioni di riduzione dei nitrati sono favorite e quindi aumenta la quantità di  $\text{OH}^-$  generati sulla superficie elettrodica. L'aumento della corrente favorisce però anche la produzione di  $\text{H}_2$ , che deve essere mantenuta il minimo possibile affinché il precipitato non si stacchi dall'elettrodo.

Da questi presupposti risulta evidente che il parametro principale da cui dipende la composizione del precipitato è il pH presente sulla superficie elettrodica. Le analisi di pH sulle soluzioni di partenza hanno permesso di evidenziare la correlazione fra corrente e pH che tuttavia il pH non è perfettamente misurabile in quanto il sistema è in continua evoluzione (area dell'elettrodo e la sua resistenza) in quanto, i cationi metallici reagiscono con gli  $\text{OH}^-$  prodotti precipitando sull'elettrodo e modificando la concentrazione di  $\text{OH}^-$  in soluzione,.

L'analisi di pH è stata quindi effettuata in soluzioni ( $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) in cui non erano presenti cationi di metalli di transizione e quindi eliminando la possibilità di formazione di precipitati. I risultati hanno dimostrato che il pH iniziale della soluzione influisce sul pH di plateau raggiunto durante la prova. Il bagno di  $\text{KNO}_3$  favorisce le reazioni di riduzione dei nitrati, il pH che si raggiunge al plateau è basico già a basse correnti ( $J \geq 5$ ) e basse concentrazioni di nitrati, però a basse concentrazioni di nitrati la reazione di riduzione di  $\text{H}^+$  è prevalente e le molte bolle generate impediscono l'uso di questo bagno.

Le prove in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  hanno portato a raggiungimenti di pH di plateau minori rispetto alle prove in  $\text{KNO}_3$  in quanto l'equilibrio della riduzione dei nitrati che produce  $\text{NH}_4^+$  è sfavorito dalla presenza di ammonio nella soluzione di partenza. Inoltre l'ammonio ha un potere tamponante della soluzione. Tale effetto è evidente ad elevate concentrazioni dei nitrati (1M).

Le prove eseguite in bagni misti  $\text{KNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$  a diverse concentrazioni dei due componenti ha confermato l'andamento sopra descritto; le miscele su cui ci si è concentrati sono state  $\text{KNO}_3$  0,42/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,58 e  $\text{KNO}_3$  0,7/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3 poiché con  $J$  applicate tra -5 e -10mA/cm<sup>2</sup> hanno mostrato il raggiungimento di pH 8 (circa) con un potenziale generato inferiore a -1,2V e una riduzione della formazione di  $\text{H}_2$ .

Tuttavia i valori di pH misurati sono soggetti ad errori : dovuti alla struttura stessa della gabbia d'acciaio utilizzata come elettrodo in particolare quanto la gabbia ha una distanza non omogenea dalla membrana e in alcuni punti risulta distante e quindi tende a misurare il pH della soluzione non in prossimità dell'elettrodo , Quest'errore sistematico porta o sottostimare il pH raggiunto. ..

Lo studio sulla precipitazione di idrossidi singoli su lastrina è stato compiuto allo scopo di verificare in maniera più attendibile i dati acquisiti nelle prove di pH. Sono stati presi in esame idrossidi di Co e Mg che precipitano rispettivamente a pH 7 e 9 circa (alle concentrazioni utilizzate in questo studio, naturalmente), ed è stato confermato che il pH di precipitazione viene raggiunto a correnti comprese tra -5 e -10mA/cm<sup>2</sup>.

La precipitazione dell'idrossido di La che da letteratura avviene a valori di pH 0 8.5 è stata verificata durante le prove di precipitazione dell'idrossido singolo a correnti  $\geq 5$  mA. Al contrario l'idrossido di Sr che precipita a pH  $\geq 13$  è stato osservato in tracce solo a correnti di 10 mA.

La precipitazione da soluzioni di La Sr contenente ha dimostrato che in presenza di La si osserva la coprecipitazione di entrambi gli idrossidi con correnti di -10mA/cm<sup>2</sup>. La coprecipitazione è

probabilmente favorita dai raggi ionici dei cationi  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  che risultano molto simili tuttavia il precipitato ha un rapporto La/Sr 3/1 rispetto alla soluzione in cui il rapporto è 3/2.

I dati fin qui raccolti hanno permesso di effettuare prove di precipitazione di LaSrFe migliorando notevolmente la qualità della deposizione: la composizione del bagno  $\text{KNO}_3$  0,42/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,58 e  $\text{KNO}_3$  0,7/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,3 ha permesso il raggiungimento del pH di precipitazione degli idrossidi misti applicando solo  $-10\text{mA/cm}^2$  la bassa corrente applicata assicura un miglior controllo sul processo, sfavorisce la formazione di bolle di  $\text{H}_2$  e garantisce la formazione di uno strato sottile e compatto, .

Il rapporto Sr/La , Sr/Fe depositato rimane comunque inferiore al rapporto presente in soluzione, inoltre si nota la presenza di eccesso di Fe che tuttavia potrebbe essere dovuto in prove a bassa corrente dove si ottengono strati sottili ( $1\ \mu\text{m}$ ) al Fe presente nel bulk .

Sviluppi futuri si concentreranno quindi sull'affinare la composizione del bagno, affinché anche a J più alte il potenziale rimanga sotto  $-1,2\text{V}$  e si ottenga lo stesso il pH di precipitazione necessario, oppure all'aumento della concentrazione di Sr nella soluzione dei metalli.

## 5.BIBLIOGRAFIA:

- 1- H.F. Abbas, W. Daud, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160–1190
- 2- M. Balat, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4013–4029
- 3- P.C. Hallenbeck, D. Ghosh, *Trends Biotechnol.* 27 (2009) 287–297.
- 4- M. Momirlan, T. Veziroglu, *Renew. Sust. Energy Rev.* 3 (1999) 219–231
- 5- M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energy Rev.* 11 (2007) 401–425.
- 6- R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 1–27.
- 7- C.S. Song, *Catalysis Today* 77 (2002) 17–49.
- 8- G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton (2003) pp. 5-1–5-23
- 9- P. Pietrogrande, M. Bezzeccheri, in: L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa (Eds.), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York (1993) pp. 121–156
- 10- O. Yamada, *Thin Solid Films* 509 (2006) 207–211
- 11- M. Steinberg, *Fuel Cell Science, Engineering and Technology–2004*,
- 12- *A Highly Efficient Combined Cycle Fossil and Biomass Fuel Power Generation and Hydrogen Production Plant with Zero CO<sub>2</sub> Emission*, American Society of Mechanical Engineers, New York, United States/Rochester, NY, United States, 2004, pp. 401–408
- 13- A. Demirbas, *Hydrogen Production from Carbonaceous Solid Wastes by Steam Reforming Energy Sources*, Part A, 30:924–931, 2008
- 14- G. Weber, Q. Fu, H. Wu, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 14 (2006) 33–49
- 15- J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabbara, J.M. Bowden, M.C. Montani, *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Society of Automotive Engineers Inc., Warrendale, PA, 1996, p. 548
- 16- C. Koroneos, A. Dompros, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1443–1450
- 17- U. Bossel, *The birth of the Fuel Cell*; European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf, 2000
- 18- P. W. Atkins, *Physical Chemistry*; 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994

- 19- A. Damjanovic, M. A. Genshaw and J. O. M. Bockris, *Journal of Chemical Physics* 1966, 45, 4057
- 20- A. J. Appleby and M. Savy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1978, 92, 15
- 21- V. S. Bagotsky, M. R. Tarasevich and V. Y. Filinovskii, *Elektrokhimiya* 1969, 5, 121
- 22- Y. Kiros, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, 2152
- 23- K. Kordesch, V. Hacker, J. Gsellmann, M. Cifrain, G. Faleschini, P. Enzinger, R. Fankhauser, M. Ortner, M. Muhr and R. R. Aronson, *Journal of Power Sources* 2000, 86, 162
- 24- K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Cifrain, S. Voss, V. Hacker, R. R. Aronson, C. Fabjan, T. Hezje and J. Daniel-Ivad, *Journal of Power Sources* 1999, 80, 190
- 25- M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. Saberi Niaki and U. Stimming, *Solid State Ionics, Diffusion & Reactions* 1995, 77, 65
- 26- T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* , 19, 1687
- 27- L. Carrette, K. A. Friedrich, M. Huber and U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 320
- 28- A. C. Ferreira, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, L. A. Avaca and B. Matvienko, *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18, 894–898.
- 29- Y. Ogata, H. Hori, M. Yasuda and F. Hine, *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135, 76–83
- 30- Anne Hauch,\* Sune Dalgaard Ebbesen, Søren Højgaard Jensen and Mogens Mogensen Highly efficient high temperature electrolysis *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 2331–2340
- 31- T. Ohta, J. E. Funk, J. D. Porter and B. V. Tilak, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1985, 10, 571–576
- 32- M. H. Miles, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 60, 89–96
- 33- National Academy of Science, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*, National Academies Press, Washington, DC, 2004
- 34- J. Turner, G. Sverdrup, M.K. Mann, P.-C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R.J. Evans, D. Blake, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2008) 379–407
- 35- J. Petterson, B. Ramsey, D. Harrison, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 28–34
- 36- R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, *Nuclear Engineering and Design* 233 (2004) 363–375
- 37- W. Donitz, R. Streicher, *Chem. Ing. Tech.* 52 (1980) 436–438
- 38- B. D. McNicol, R. T. Short and A. G. Chapman, *J. Chem. Soc. Faraday I* 1976, 72, 2735
- 39- X. Ren, M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, 143, L12

- 40- T.-P. Chen, J. D. Wright and K. Krist, Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), 1997; 69
- 41- Sarantaridis D, Chater RJ, Atkinson A. Changes in physical and mechanical properties of SOFCNi-YSZ composites caused by redox cycling. *J Electrochem Soc* 2008;155:B467–72
- 42- Dikwal CM, Bujalski W, Kendall K. Characterization of the electrochemical performance of micro-tubular SOFC in partial reduction and oxidation conditions. *J Power Sources* 2008;181:267–73
- 43- M.A. Laguna-Bercero Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources* 203 (2012) 4– 16
- 44- J.B. Goodenough, J.M. Longo and L.B. Tabellen, New Series III/4a (Springer Verlag, Berlin, 1970).
- 45- C.N.R. Rao and K.J. Rao, Phase Transitions in Solids (McGraw Hill, NY, 1978)
- 46- M.S.D. Read, M.S. Islam, G.W. Watson, F. King and F.E. Hancock, *J. Mater. Chem* 10 (2000) 2298
- 47- J. Toepfer and J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 130 (1997) 117.
- 48- S. Trasatti (Ed.), ‘Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Studies in Physical and Theoretical Chemistry’ (Elsevier, Amsterdam, 1981), Vol. 11, Parts A & B
- 49- Wang, W., Huang, Y., Jung, S., Vohs, J. M., & Gorte, R. J. (2006). A Comparison of LSM, LSF, and LSCo for Solid Oxide Electrolyzer Anodes
- 50- Y. Huang, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, A1592 (2004)
- 51- M. Mogensen and P. V. Hendriksen, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 2003-07, pp 1126
- 52- H. Yugami, H. Naito, H. Arashi and M. Ishigame, *Solid State Ionics* 86 (1996) 1307
- 53- B.Y. Liaw, R.E. Rocheleau and Q.-H. Gao, *Solid State Ionics* 92(1996) 85
- 54- M. Hartmanova, I. Thurzo, M. Jergel, J. Bartos, F. Kadlec, V. Zelezny, D. Tunega, F. Kundracik, S. Chromik and M. Brunel, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 969
- 55- Rouxel, J.; Tournoux, M.; Brec, J. *Soft Chemistry Routes to New Materials*; Trans Tech Publications: Switzerland, 1993
- 56- Gopalakrishnan, *J. Chem. Mater.* **1995**, 7, 1265
- 57- Basile, Gallucci, *Membranes for Membrane reactors International journal of Hydrogen energy* Volume 33, Issue 19, October 2008 pg 409-412
- 58- G. Helen Annal Therese and P. Vishnu Kamath *Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides Chemistry of materials*, 2000 pg 1195–1204

- 59- Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. J. Appl. Electrochem. 1998, 28, 539
- 60- G. H. A. Therese and P. V. Kamath, “Cathodic Reduction of Different Metal Salt Solutions. Part I: Synthesis of Metal Hydroxides by electrogeneration of Base,” J. Appl. Electrochem., 28(1998), 539–43
- 61- G. HELEN ANNAL THERESE, M. DINAMANI and P. VISHNU KAMATH  
*Electrochemical synthesis of perovskite oxides* Journal of Applied Electrochemistry (2005) 35:459–465
- 62- K.V. Kravchyk, G. Brotons, A.G. Belous, O. Bohnke, *Li<sub>3</sub>xLa<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> nanoparticles with different morphologies and self-organization, obtained from simple solution precipitation methods,*
- 63- *Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry* J. Chem. Educ., 2000, 77 (9), p 1195
- 64- Ki-Joong Kim, Ho-Geun Ahn. *A study on utilization of stainless steel wire cloth as a catalyst support* Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18 (2012) 668–673