

Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM – 71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (LST)
come anodo innovativo per celle a combustibile
ad ossido solido (SOFC)**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:

LORENA MILANDRI

Relatore:

Prof.ssa STEFANIA ALBONETTI

Correlatori:

Dott.ssa ALESSANDRA SANSON

Dott.ssa ELISA MERCADELLI

III° Sessione

Anno Accademico 2010-2011

Capitolo 1 - Scopo della tesi	3
Capitolo 2 - Introduzione	4
1.1 Introduzione.....	4
1.2 Cella a combustibile	5
1.3 Tipologia e caratteristiche delle celle a combustibile.....	6
1.4 Celle a combustibile ad ossido solido	9
1.4.1 Materiali per le celle a combustibile ad ossidi solidi.....	11
1.4.1.1 L' Elettrolita	12
1.4.1.2 Catodo.....	13
1.4.1.3 Anodo	14
1.4.1.4 Geometrie possibili	16
1.4.1.5 Celle e stacks.....	17
1.4.1.6 Vantaggi e svantaggi delle SOFC	18
Capitolo 3 - Anodi alternativi Ni-Free	20
3.1 Introduzione.....	20
3.2 Fluorite	21
3.3 Tugsteno Bronzo.....	22
3.4 Pirocloro.....	23
3.5 Perovskite.....	23
3.5.1 Cromiti	24
3.5.2 I Titanati.....	25
3.5.3 Molibdati.....	29
3.6 Metodi di sintesi di $\text{La}_{(1-3/2x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$	30
Capitolo 4 - Il processo ceramico	32
4.1 Ceramici tradizionali ed avanzati.....	32
4.2 Il processo ceramico	33
4.3.1 Proprietà delle polveri ceramiche	34
4.3.2 Sintesi delle polveri.....	35
4.3.2.1 Reazione allo stato solido	35

Indice

4.3.2.2 Sintesi Sol-Gel	36
Sol-gel da citrati e metodo Pechini	37
Termolisi del gel	37
4.4 Formatura	38
4.4.1 Consolidamento a secco: pressatura.....	38
4.5 Sinterizzazione	40
4.5.1 Sinterizzazione allo stato solido (SS).....	41
Capitolo 5 - Parte Sperimentale	43
5.1.1 Reazione allo stato solido.....	43
5.1.2 Reazione allo stato solido alternativa.....	45
5.1.3 Sintesi Chimica	46
5.2 Produzione pastiglie	47
5.2.1 Pastiglie porose di LST	47
5.2.2 Pastiglie porose di LST-GDC	48
5.3.5 Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS).....	55
5.3.6 Spettroscopia di fluorescenza di Raggi X (XRF).....	56
Capitolo 6 - Risultati e discussione.....	59
6.1 Introduzione	59
6.2 Precursori	60
6.3 Sintesi allo stadio solido	74
6.4 Sintesi allo stato solido alternativa.....	85
6.5 Sintesi Chimica	94
6.8 Pastiglie LST porose	105
6.9 Pastiglie LST-GDC	108
Capitolo 7 - Conclusioni	115
Allegato.....	118
Bibliografia	138

Capitolo 1 - Scopo della tesi

Molte delle problematiche che impediscono il miglioramento delle prestazioni di celle a combustibile ad ossido solido (SOFC) attualmente considerati stato dell'arte, sono legate alla possibilità di reperire un valido sostituto al CerMet a base Ni costituente il comparto anodico. Per questa ragione la ricerca è focalizzata alla sostituzione dei classici anodi basati sul nichel con elettrodi puramente ceramici.

Tra i possibili sistemi ceramici, il titanato di stronzio drogato con lantanio $\text{Sr}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{TiO}_3$ (LST) ha riscosso un notevole interesse per la possibilità di essere alimentato non solo con idrogeno ma anche con combustibili idrocarburici grazie alla sua elevata resistenza alla deposizione di carbone e all'avvelenamento da zolfo. LST Inoltre presenta una notevole stabilità chimica sia alle alte temperature che in condizioni riducenti e ossidanti.

In questo composto il ruolo di catalizzatore per l'ossidazione elettrochimica del combustibile è svolto dalla coppia $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ che si forma nelle condizioni riducenti tipiche del comparto anodico.

Nonostante i sistemi a base di lantanio stronzio titanato siano ampiamente descritti in letteratura, esistono pochi studi riguardo la sintesi e la messa a punto delle condizioni di processo per ottenere la fase perovskitica e la stechiometria di interesse. In letteratura i sistemi a base di LST vengono sintetizzati a temperature $\geq 1400^\circ\text{C}$ e per tempi che vanno dalle 4 alle 12 ore. Trattamenti termici così estremi portano inevitabilmente ad un aumento dei tempi di produzione e dei costi del prodotto finito, nonché rendono più difficili e costosi i successivi trattamenti termici di consolidamento.

Scopo di questa tesi è lo studio accurato delle condizioni di sintesi necessarie all'ottenimento del composto di interesse. In particolare verrà attentamente analizzata l'influenza della natura dei precursori sulla temperatura di formazione della fase perovskitica nonché le condizioni necessarie ad ottenere la fase pura con la corretta stechiometria.

Capitolo 2 - Introduzione

1.1 Introduzione

Uno dei maggiori problemi dei nostri tempi è la produzione di energia pulita e rinnovabile. L'utilizzo indiscriminato di combustibile fossile negli ultimi due secoli ha provocato, oltre all'esaurimento di questa fonte, un enorme aumento dell'inquinamento dell'aria e delle piogge acide, contribuendo alla formazione del buco dello ozono ed a emissioni di CO₂ che hanno determinato un aumento della temperatura della superficie terrestre^[1].

Lo sviluppo di energie alternative (eolico, solare, geotermico, biomasse) è stato fortemente incentivato nei paesi più industrializzati arrivando a coprire il 16% del fabbisogno energetico mondiale^[2]. Questi incentivi hanno indotto un sempre maggiore impegno della comunità scientifica verso tecnologie di produzione energetica alternative^[2]. Oltre alle celle fotovoltaiche, che convertono l'energia solare in elettricità, di notevole importanza sono anche le celle a combustibile, dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica di un combustibile (in generale idrogeno) e di un comburente (ossigeno) in elettricità, con acqua e calore come sottoprodotti. Questi dispositivi, oltre ad avere il vantaggio di produrre energia elettrica da fonti diverse da quelle fossili^[3], hanno una efficienza energetica maggiore rispetto ai tradizionali sistemi energetici, come è illustrato in figura 1.1.

Tuttavia per rendere le celle a combustibile una fattiva alternativa a sistemi di produzione di energia tradizionali sono necessari studi scientifici che ne migliorino la durata e che diminuiscano i costi tramite materiali più efficienti e processi di produzione economicamente competitivi.

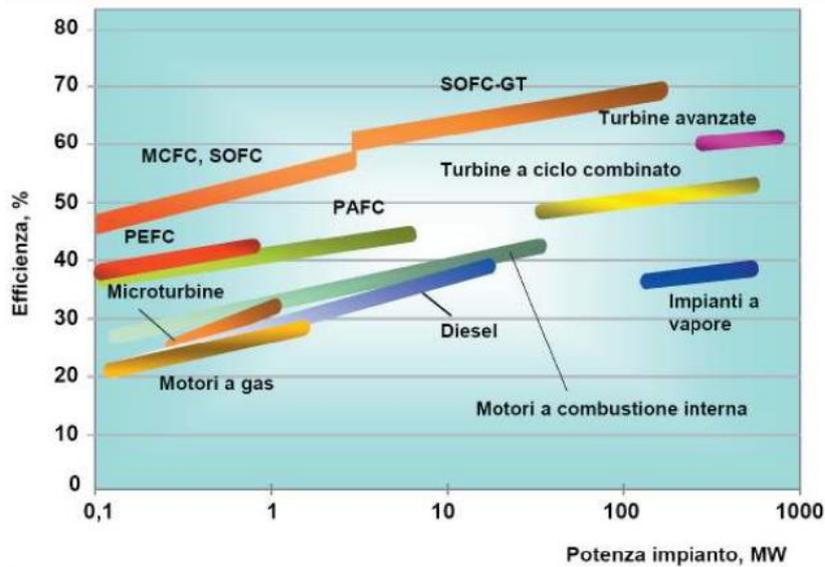


Figura 1.1: Efficienza dei vari dispositivi energetici in funzione della potenza sviluppata

1.2 Cella a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi che convertono direttamente l'energia chimica della reazione tra un combustibile ed un comburente, in energia elettrica con un'elevata efficienza di conversione data l'assenza dell'intervento intermedio di un ciclo termico (ciclo di Carnot) ^[4]. Una cella a combustibile, figura 1.2, è costituita da due elettrodi (catodo ed anodo) separati da un elettrolita: il combustibile, generalmente idrogeno, è alimentato all'anodo dove viene ossidato e gli elettroni prodotti donati ad un circuito esterno; l'ossidante, invece, viene mandato al catodo dove si riduce tramite gli elettroni provenienti dal circuito esterno.

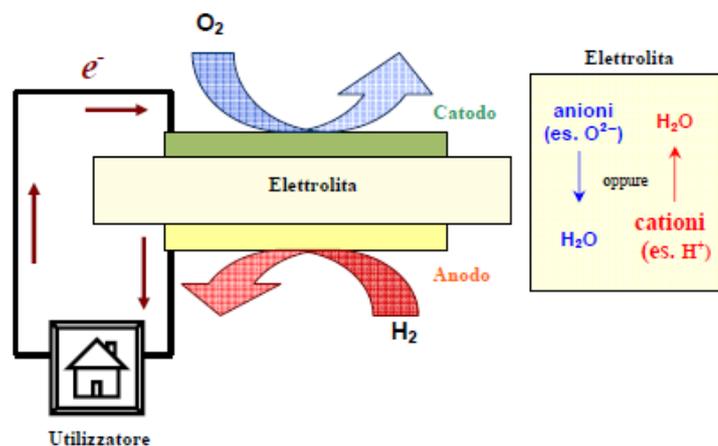
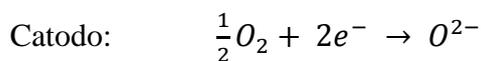
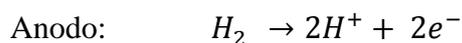


Figura 1.2: Schema di una cella a combustibile

Questo flusso di elettroni attraverso il circuito esterno produce direttamente una corrente elettrica a bassa tensione (circa 1 V). In questi dispositivi l'elettrolita svolge la funzione di conduttore di ioni tra i due elettrodi ed evita il diretto contatto tra combustibile e comburente ^[4].

Agli elettrodi, nel caso in cui il combustibile sia idrogeno, avvengono le seguenti reazioni:



Le celle a combustibile portano alla formazione di acqua che può prodursi all'anodo se a migrare sono gli ioni O^{2-} (conduttori anionici), oppure al catodo se a migrare sono gli ioni H^+ (conduttori protonici).

Un generatore a celle a combustibile, oltre allo stack di celle che producono l'energia elettrica, necessita di diversi sistemi ausiliari ^[5] :

- una sezione per la conversione del combustibile in idrogeno puro. I processi utilizzati per la produzione di idrogeno puro sono lo steam reforming, autothermal reforming o ossidazione parziale;
- un sistema che converte la corrente generata da continua in alternata (inverter).

1.3 Tipologia e caratteristiche delle celle a combustibile

Esistono diversi tipi di celle a combustibile che possono essere suddivise in base a diversi criteri, anche se il fattore discriminante più importante è il tipo di elettrolita. Infatti l'elettrolita condiziona fortemente la temperatura di esercizio della cella, il tipo di ioni e il meccanismo di diffusione ^[4]. Inoltre influenza sia la natura dei materiali degli altri componenti (anodo e catodo) che il combustibile di alimentazione. Le principali caratteristiche delle diverse tipologie di celle sono riportate in tabella 1.1.

Tabella 1.1 – Classificazione di celle a combustibile ^[4]

Tipologia	Anodo	Elettrolita	Ione migrante	Catodo	Temperatura	Combustibile
Cella Combustibile Alcalina (AFC)	Pt, Ni	KOH	OH ⁻	Ni	50-200°C	H ₂ puro
Cella Combustibile Elettrolita Polimerico (PEMFC)	Pt	Membrana polimerica	H ⁺	Pt	80°C	H ₂ , CH ₃ OH
Cella Combustibile ad Acido Fosforico (PAFC)	Pt	H ₃ PO ₄	H ⁺	Pt	200°C	H ₂
Cella Combustibile a Carbonati fusi (MCFC)	Ni	Carbonato Fuso	CO ₃ ²⁻	NiO	650°C	H ₂ , CO, CH ₄
Cella Combustibile ad Ossidi solidi (SOFC)	Cermet Ni- YSZ	YSZ, GDC Ba(Ce,Zr)O ₃	O ²⁻ H ⁺	A base di Lantanio	500-1000°C	H ₂ , CO, CH ₄ , C _n H _{2n+2}

Introduzione

Le celle a combustibile alcaline (AFC) e ad acido fosforico operano a bassa temperatura grazie alla presenza di metalli preziosi (Pt), ma devono essere alimentate con idrogeno puro altrimenti questi elementi catalitici vengono disattivati dall'ossido di carbonio che si produce a bassa temperatura. Le celle a combustibile ad ossido solido (SOFC) e a carbonati fusi (MCFC), invece, essendo sistemi ad alta temperatura, possono essere alimentate direttamente da idrocarburi poiché l'alta temperatura permette un reforming interno del combustibile e quindi la generazione in situ di H_2 ^[4].

Le celle a combustibile presentano una serie di vantaggi rispetto agli altri dispositivi tradizionali che producono energia elettrica (pile, motori a combustione) che le rendono commercialmente appetibili^[1]:

- **Flessibilità nell'uso del combustibile:** come combustibile possono essere utilizzati sia idrogeno puro che idrocarburi ^[6];
- **Basse emissioni.** le uniche emissioni di un sistema a celle a combustibile sono imputabile all'unità di produzione e purificazione dell'idrogeno e CO_2 nel caso di utilizzo di idrocarburi ^[6];
- **Assenza di parti in movimento**, quindi potenzialmente silenziose ed affidabili;
- **Elevata efficienza di conversione**^[1];
- **Efficienza indipendente dalle dimensioni dell'impianto.**

Purtroppo sono caratterizzate anche alcuni svantaggi:

- **Elevata temperatura di esercizio** per alcuni tipi di celle, che ne condiziona il tempo di vita;
- **Funzionamento ottimale con H_2 :** questo combustibile presenta dei problemi, oltre che di reperibilità, anche di stoccaggio e trasporto.

1.4 Celle a combustibile ad ossido solido

Le celle a combustibile ad ossido solido sono caratterizzate dal fatto che tutti i componenti (anodo, catodo, elettrolita) sono materiali ceramici. I materiali utilizzati nella produzione degli elettrodi devono possedere un'elevata attività catalitica, porosità aperta per permettere il trasporto del gas nei siti di reazione, e presentare una conducibilità sia ionica che elettronica ^[1]. L'elettrolita, invece, deve essere denso per prevenire il contatto tra combustibile e ossidante e presentare alti valori di conducibilità ionica per permettere la migrazione degli ioni ossigeno da un comparto della cella all'altro ^[4].

Dato che per il funzionamento della SOFC si raggiungono temperature elevate, i vari materiali devono avere una elevata resistenza alle alte temperature. Inoltre devono possedere coefficienti di espansione termica compatibili per evitare fenomeni di rottura o degradazione della cella durante fabbricazione o esercizio.

Una cella a combustibile ad ossido solido con conduzione di ioni ossigeno, può essere schematizzata come in figura 1.3, e le reazioni coinvolte sono le seguenti:

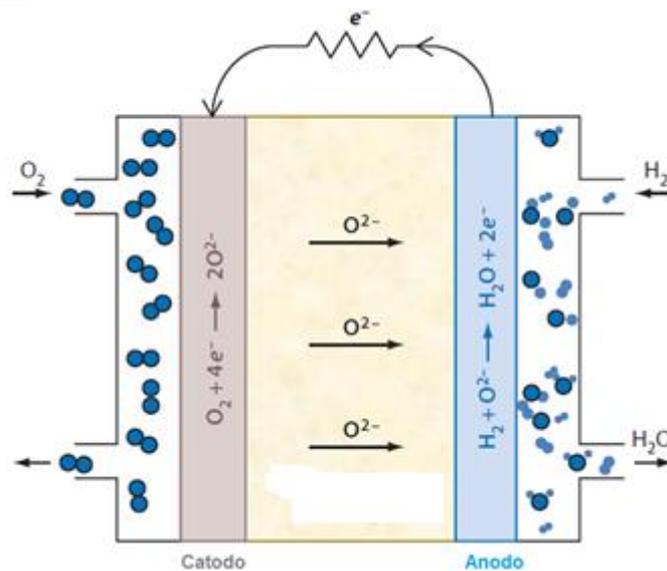
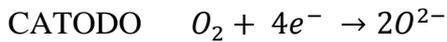
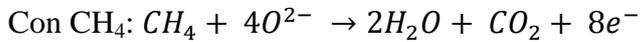
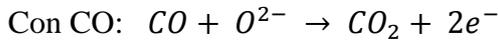
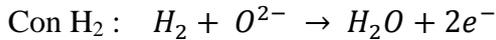


Figura 1.3: Schema di una SOFC con conduzione di ioni ossigeno

ANODO



Queste reazioni avvengono alla TPB (Triple-Phase-Boundary), sia all'anodo che al catodo, ed è la zona di incontro tra l'elettrodo, l'elettrolita, e il gas^[7]. Se l'elettrodo presenta solo conducibilità elettronica e l'elettrolita solo conducibilità ionica, questi siti sono localizzati solo in alcuni punti della superficie. Per ampliare i siti attivi, quindi, si utilizzano materiali MIEC (mixed ionic electronic conductivity) che presentano alti valori di conducibilità ionica ed elettronica. Il diverso meccanismo è illustrato in figura 1.4^[7].

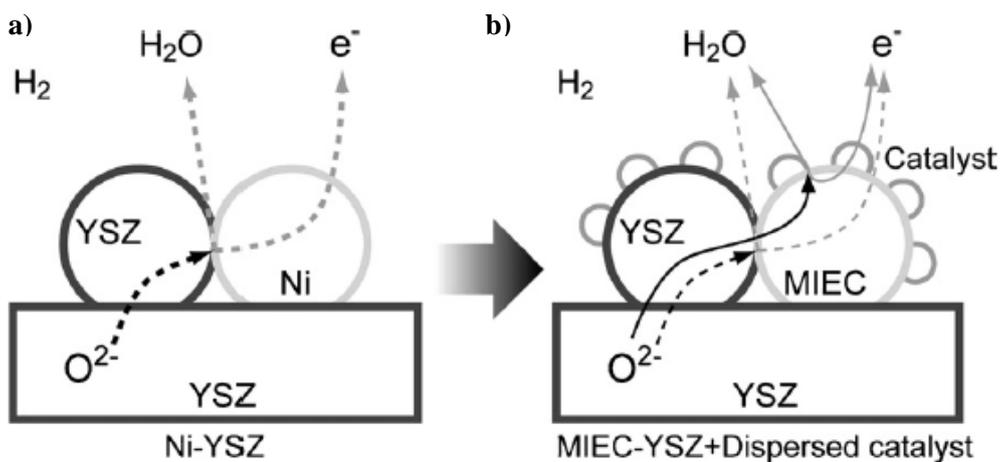
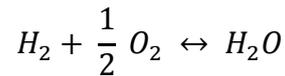


Figura 1.4: a) anodo in cui la TPB è localizzata solo in alcuni punti della superficie, b) ampliamento della TPB per la presenza di un ossido MIEC

Teoricamente, il potenziale generato da una cella può essere definito dall'equazione di Nerst. Nel caso di una cella alimentata ad H_2 , questo è esprimibile secondo la nota formula^[8]:

$$V_{Nerst} = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{P_{H_2 anodo} \cdot P_{O_2 catodo}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O anodo}}\right)$$

Riferito alla reazione:



E dove V^0 è il potenziale all'equilibrio nelle condizioni standard, n è il numero di elettroni coinvolti in ciascuna semi reazione, F è la costante di Faraday. In realtà il potenziale generato dalla cella è inferiore a quello ideale a causa di fenomeni dispersivi che avvengono sia all'elettrolita che agli elettrodi in condizioni di esercizio^[8]. Le perdite dell'elettrolita sono dovute alla resistenza superficiale R_e , tipica del materiale e calcolabile dalla conducibilità intrinseca e dallo spessore dello strato del materiale considerato: quindi l'energia potenziale persa per una corrente i è pari a $i \cdot R_E$. Agli elettrodi, invece, si hanno sia perdite dovute a fenomeni diffusivi dei reagenti gassosi che perdite di polarizzazione di natura puramente elettrica che avvengono all'interfaccia con l'elettrolita e vengono indicate come η_{anodo} e η_{catodo} ^[8]. Infine bisogna considerare una perdita di potenziale dovuta alla Fuel Utilization, cioè alla capacità del sistema di utilizzare tutto il combustibile con cui viene alimentata. Considerando tutti questi fenomeni il potenziale di cella reale è:

$$V = V_{Nerst} - (iR_E + \eta_{anodo} + \eta_{catodo}) - V_{Final\ Utilization}$$

Queste perdite possono essere minimizzate migliorando le proprietà dei diversi componenti della cella come la microstruttura, gli scambi cinetici, le proprietà di trasporto^[8].

1.4.1 Materiali per le celle a combustibile ad ossidi solidi

La scelta dei materiali per ciascun componente è fondamentale per le celle a combustibile. Infatti la determinazione di materiali idonei, l'ottimizzazione delle loro microstrutture e delle interfacce tra di essi può migliorare in modo significativo le prestazioni e la stabilità di una singola cella^[9].

1.4.1.1 L' Elettrolita

I materiali elettrolitici per SOFCs devono presentare dei requisiti molto specifici:

- Elevata densità per impedire il contatto diretto tra i reagenti gassosi;
- Elevata conducibilità ionica;
- Stabilità chimica alle alte temperature e nel tempo;
- Compatibilità chimica e termica con gli altri componenti del sistema;

L'elettrolita svolge il compito di trasportare gli ioni O^{2-} che si formano ad un elettrodo verso l'altro. La direzione del flusso degli ioni ossigeno dipende dal tipo di conducibilità dell'elettrolita: o anionica o protonica. Nel primo caso gli ioni O^{2-} sono trasportati dal catodo all'anodo dato che vengono prodotti dalla reazione di riduzione e si ha la formazione di acqua all'anodo; nel secondo caso, invece, ioni O^{2-} vengono trasportati dall'anodo al catodo poiché si producono dalla reazione di ossidazione con conseguente generazione di acqua al catodo.

Il materiale più utilizzato come elettrolita è la zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ) perché possiede un'adeguata conducibilità di ioni ossigeno e ha una buona stabilità sia in atmosfera ossidante che riducente. Il drogaggio con ossido di ittrio (circa 8% mol) è necessario perché induce il massimo incremento di conducibilità nella zirconia. La diffusione della YSZ come materiale elettrolitico nelle SOFCs è dovuto principalmente alle sue proprietà di stabilità chimica e termica e dalla sua elevata resistenza meccanica alle alte temperatura ^[10].

L'utilizzo di YSZ, però, risulta più indicato per SOFCs operative ad alta temperatura (800-1000°C) perché i valori di conducibilità diminuiscono di 30 volte passando dagli 800°C ai 1000°C ^[11]. Le celle a combustibile ad ossido solido operative a temperature intermedie (600-800 °C) utilizzano, invece, materiali elettrolitici a base di ossido di cerio (CeO_2) per la sua maggiore conducibilità ionica anche a temperature inferiori agli 800 °C. In particolare l'ossido di cerio drogato con gadolinio (GDC) mostra elevati valori di

conducibilità e struttura cristallografica molto simile a quella della ceria, dato che Ce^{4+} e Gd^{3+} hanno raggi ionici simili ^[12].

Purtroppo il cerio subisce una parziale riduzione (da Ce^{4+} a Ce^{3+}) quando è esposto a basse pressioni di ossigeno e a temperatura più alte di 800°C che inducendo un aumento del volume della cella cristallografica diminuisce le proprietà meccaniche dell'elettrolita. Nonostante questo la GDC ha una conducibilità ionica 2-3 volte maggiore rispetto alla zirconia stabilizzata con ittrio alle temperature intermedie ^[12].

In alternativa a questi sistemi, può essere utilizzato il gallato di lantanio (LaGaO_3) drogato con stronzio e magnesio (LSMG). Questo sistema come elettrolita dato che presenta una elevata conducibilità ionica, simile a quella della GDC, e bassi valori di conducibilità elettronica. Questo materiale, però, oltre ad essere più costoso rispetto alla ceria drogata con gadolinio, presenta anche problemi di durabilità poiché reagisce con il nickel ossido presente all'anodo formando un lantanio-nickel ossido ^[9]. Questo fenomeno può essere evitato ponendo tra i due materiali un strato di CeO_2 drogata con samario.

Tutti i materiali analizzati fino adesso sono dei conduttori ionici come esempio di conduttori protonici ricordiamo $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ (BC).

1.4.1.2 Catodo

Nella cella a combustibile il catodo è il luogo dove si ha la riduzione elettrocatalitica dell'ossigeno, quindi deve presentare le seguenti caratteristiche ^[13].

- Elevata attività catalitica nei confronti della riduzione dell'ossigeno;
- Elevata conducibilità elettronica e ionica;
- Compatibilità termica e chimica nei confronti dell'elettrolita e interconnettore;
- Adeguata porosità per permettere la diffusione dell'ossigeno all'interfaccia catodo/elettrolita;
- Stabilità chimica nel tempo e alle alte temperature.

I materiali che possiedono le caratteristiche idonee per essere applicati come catodi nelle celle a combustibile sono degli ossidi a struttura perovskitica ABO_3 . La perovskite maggiormente impiegata su alte temperature è $LaMnO_3$ drogato con Sr che presenta principalmente proprietà di conduttore elettronico; tale aspetto rende necessaria la combinazione di LSM con un materiale conduttore ionico per poterne aumentare le capacità catalitiche ^[14].

Per le temperatura intermedie il materiale catodico più utilizzato è $LaCoO_3$ drogato sia nel sito A con stronzio che nel sito B con ferro secondo la formula $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF). Questo materiale possiede un'elevata conducibilità sia ionica che elettronica, una buona attività catalitica nella riduzione dell'ossigeno ed ha un'ottima compatibilità con l'elettrolita a base di ossido di cerio ^[14].

1.4.1.3 Anodo

L'anodo è l'elettrodo in cui avviene la reazione di ossidazione del combustibile. Le caratteristiche che deve possedere sono le seguenti:

- Elevata attività elettrocatalitica nell'ossidazione del combustibile possibilmente anche nei confronti del reforming degli idrocarburi;
- Elevata porosità per facilitare l'ossidazione del combustibile nei siti catalitici e permettere la rimozione sia del combustibile che dei prodotti dalla superficie del sito catalitico;
- Compatibilità termica e chimica con gli altri elementi della cella a combustibile;
- Buona conducibilità sia elettronica che ionica.
- Stabilità chimica alle alte temperature e nel tempo.

I materiali che possono essere utilizzati per la produzione di anodi per le celle a combustibile sono i metalli dato che sono in grado di ossidare efficacemente il combustibile. In particolare il nickel ha delle ottime proprietà catalitiche e le sue caratteristiche economiche lo rendono adatto per questa applicazione.

Generalmente per essere impiegato nelle celle a combustibile deve essere disperso su un supporto ceramico.

Il materiale anodico più diffuso è il cermet Ni- $ZrO_2(Y_2O_3)$ perché è chimicamente stabile sia in atmosfera riducente che alle alte temperature ^[15]. Il Nickel è un ottimo catalizzatore per l'ossidazione dell'idrogeno e anche per il reforming del metano ^[9]. Il supporto ceramico, in questo caso YSZ, serve sia per evitare la sinterizzazione delle particelle metalliche, che diminuirebbe la attività catalitica del Ni, che per ottenere un coefficiente di espansione termica simile a quello degli altri componenti della cella; peraltro, aumenta la conducibilità ionica permettendo l'aumento delle zone di TPB (triple-phase-boundary). Per avere una conducibilità elettrica elevata la quantità di Ni che deve essere dispersa nel supporto è pari al 30-40% v/v ^[16]. Dato che Ni e YSZ sono immiscibili tra di loro e non reagiscono per un ampio range di temperatura, l'anodo può essere preparato attraverso una riduzione in situ di NiO su YSZ quando viene esposto al combustibile della cella ^[15]. Una delle principali problematiche connesse a questo materiale è che il nickel mostra una attività catalitica molto alta anche nei confronti del cracking degli idrocarburi con formazione di carbone che si deposita all'anodo producendo una notevole diminuzione delle performance dell'anodo ^[5]. Risulta inoltre molto sensibile all'avvelenamento di solfuri spesso presenti nel combustibile. Infine, i cambi di volume legati al ciclo redox da Ni a NiO spesso presenti nella cella possono comprometterne la stabilità chimica ^[5].

In alternativa sono stati proposti nuovi materiali che sono meno reattivi nei confronti del cracking degli idrocarburi come Cu/CeO₂, Cu/CeO₂/YSZ. CeO₂ svolge il ruolo di catalizzatore per l'ossidazione del combustibile, impedisce la deposizione del coke ^[9] e presenta un'alta attività catalitica nei confronti del reforming degli idrocarburi (produzione di idrogeno). Cu, invece, nonostante la bassa attività nell'ossidazione degli idrocarburi e non catalitica, non mostra la deposizione del carbone e anche se il suo basso punto di fusione non è compatibile per applicazioni HT-SOFC ^[17]. Purtroppo questi sistemi non presentano una attività catalitica di elettroossidazione paragonabile al cermet Ni/YSZ.

Nell'ultimo decennio la ricerca scientifica in questo campo si è focalizzata su nuovi materiali alternativi al nickel che posseggano le stesse caratteristiche elettrocatalitiche. Nel capitolo successivo verrà approfondito questo argomento.

1.4.1.4 Geometrie possibili

Le celle a combustibile ad ossido solido possono essere fabbricate in due configurazioni geometriche: tubolare e planare.

Nella geometria tubolare ^[17] il combustibile viene alimentato sulla superficie esterna del tubo, dove si trova l'anodo, mentre l'ossidante (cioè l'aria) viene alimentato all'interno del tubo, come si può vedere in figura 1.5^[6]. In questa tipologia di cella il catodo è l'elemento di supporto e viene prodotto tramite estrusione e successiva sinterizzazione, mentre l'anodo e l'elettrolita, che lo rivestono esternamente, vengono applicati successivamente. La cella tubolare mostra una ottima resistenza termo-meccanica.

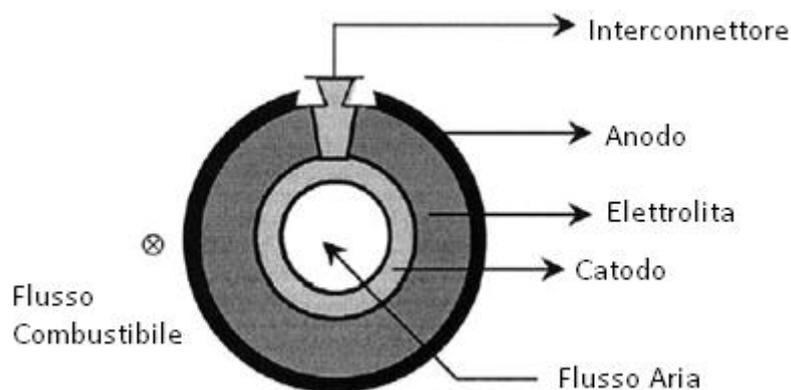


Figura 1.5: Cella a combustibile SOFC a geometria tubolare

La geometria planare, invece, ha il vantaggio di avere minor costi di fabbricazione perché è prodotta tramite tecniche molto diffuse come serigrafia e tape-casting, e offre una superiore potenza sviluppata. Grazie a queste caratteristiche la configurazione planare è maggiormente studiata e utilizzata rispetto a quella tubolare.

In questa geometria, in figura 1.6, tutti e tre i componenti della cella sono degli strati sottili piani, supportati o da un elettrodo o dall'elettrolita.

Nella configurazione elettrolita supportante, l'elettrodo ha uno spessore di circa 50 μm mentre l'elettrolita ha uno spessore tra i 100-150 μm e per questo sono necessarie alte temperature (1000°C) per avere una conduzione ionica sufficiente al funzionamento della cella. Nella configurazione elettrodo supportante, invece, l'elettrodo ha uno spessore di circa 500 μm mentre quello dell'elettrolita è inferiore ai 20 μm . In questo caso sono sufficienti temperature inferiori (800°C) per avere una conducibilità ionica elevata ^[18].

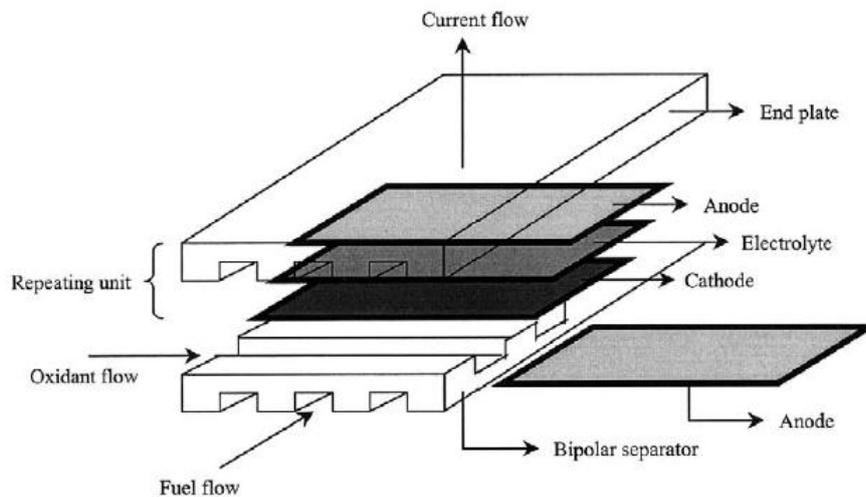


Figura 1.6: Cella a combustibile SOFC a geometria piana planare

1.4.1.5 Celle e stacks

Per ottenere una maggiore potenza in uscita, le celle a combustibili planari vengono accoppiate, in serie e in parallelo, tramite dei piatti polari (interconnettori) in modo da ottenere uno “stack”, come illustrato in figura 1.7 ^[19].

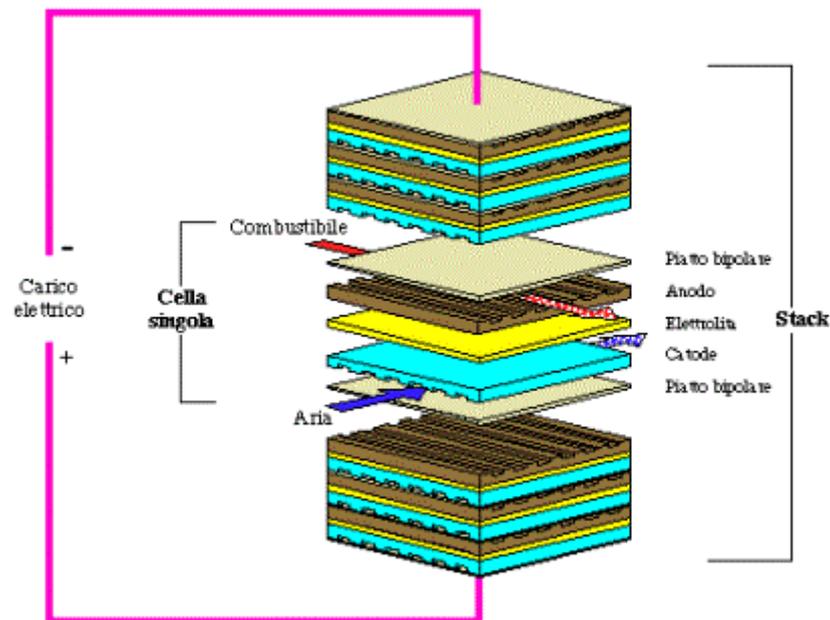


Figura 1.7: Stack di una SOFC planare

L'interconnettore svolge diverse funzioni: agisce da scambiatore di calore, da collettore di corrente e consente la distribuzione dei gas degli elettrodi. Per questo motivo il piatto bipolare deve avere particolari caratteristiche come elevata conducibilità elettrica e buona conducibilità termica, adeguata stabilità chimica e termica, bassa permeabilità ai reagenti gassosi. Inoltre deve presentare una buona resistenza meccanica e alla corrosione e, cosa molto importante, deve essere poco costoso e facilmente fabbricabile.

1.4.1.6 Vantaggi e svantaggi delle SOFC

I principali vantaggi di una cella a combustibile ad ossido solido possono essere così riassunte ^[20]:

- Possibilità di utilizzare diversi combustibili: idrogeno, idrocarburi, metanolo ed addirittura biogas;
- Modularità che permette di accrescere la potenza installata all'aumentare della domanda di energia elettrica con notevoli risparmi

sul piano economico e con tempi di costruzione che possono risultare notevolmente ridotti;

- Assenza di metalli catalitici costosi, se si esclude Ni;
- Possibilità di effettuare un reforming degli idrocarburi interno grazie all'elevata temperatura di esercizio;
- Stato solido di ciascun componente della cella a combustibile: la mancanza di parti liquide evita problemi di corrosione ed evaporazione (in diverse tipologie di celle l'elettrolita è liquido).
- Basso costo delle tecniche di produzione della cella;
- Possibilità di cogenerazione. Il calore cogenerato può essere disponibile a diversa temperatura, in forma di vapore d'acqua calda ed impiegato per altri usi.

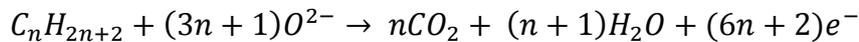
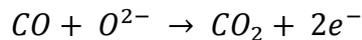
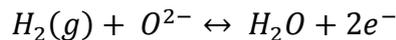
Allo stato attuale, le problematiche connesse alla SOFC sono dovute principalmente alle alte temperature di esercizio che causano una diminuzione della durata della cella ed un aumento dei costi. A causa di questo problema, la ricerca scientifica si è focalizzata sulla riduzione delle temperature di esercizio attraverso lo sviluppo di nuovi e più materiali ^[16].

La durata delle celle è inoltre molto condizionata dall'instabilità chimica e meccanica del cermet anodico. A questo scopo molti sono gli studi che mirano a sostituire il nickel come materiali altrettanto cataliticamente attivi ma più strutturalmente e chimicamente stabili.

Capitolo 3 - Anodi alternativi Ni-Free

3.1 Introduzione

L'anodo è il luogo dove avviene l'ossidazione elettrochimica del combustibile (H_2 , idrocarburi) secondo le seguenti reazioni:



Oltre ad avere proprietà elettrocatalitiche verso questa reazione, l'anodo deve avere un coefficiente di espansione termico compatibile con l'elettrolita e l'interconnettore e stabilità chimica in condizioni riducenti ^[21]. La reazione avviene al punto triplo TPB (triple-phase boundary) dove si incontrano e reagiscono gli ioni ossigeno (provenienti dall'elettrolita) gli elettroni della fase metallica e il gas; è quindi necessario che l'anodo permetta un adeguato trasporto ionico/elettronico e abbia un'adeguata porosità aperta per il flusso del gas^[22].

Il sistema che viene largamente utilizzato per la produzione di anodi per le SOFC è il cermet metallo-ceramico, Ni-YSZ (nickel supportato su zirconia stabilizzata con ittrio) ma è soggetto a questi fenomeni di degradazione^[21]:

- **formazione di carbone** a causa dell'elevata attività catalitica del Ni nei confronti del cracking degli idrocarburi che ne comporta la disattivazione;
- **avvelenamento del sito catalitico** per la presenza di impurezze di H_2S contenute nel combustibile;
- possibile **ossidazione di Ni a NiO** che comporta un aumento di volume provocando stress meccanici talmente elevati che possono andare a compromettere l'anodo in maniera irreversibile. Questo evento non dovrebbe avvenire perché l'atmosfera tipica anodica è riducente ma, soprattutto nelle applicazioni commerciali, ci possono essere fenomeni

di rottura dei sigillanti che determinano un cambiamento di atmosfera, oppure leaking di ossigeno durante i cicli di start-up/shut down del generatore^[23];

- **tendenza all'agglomerazione** per lunghi tempi di utilizzo della cella.

Recentemente, per superare questi problemi, sono stati proposti e sviluppati anodi basati su composti ceramici a base ossidica, per la loro miglior stabilità ai cicli redox. Questi ossidi, non essendo attivi nei confronti del cracking degli idrocarburi e quindi non si ha deposizione di coke, possono essere alimentati direttamente da idrocarburi, e non soffrono da avvelenamento da solfuri^[23]. Tra i materiali che soddisfano questi requisiti ci sono quelli con struttura fluoritica, tungsteno bronzo, pirocloro e perovskitica.

3.2 Fluorite

L'ossido di cerio (IV) drogato è stato studiato come materiale per anodi alternativi per le basse temperature grazie alle sue proprietà conduttive. È un ossido con struttura fluoritica (fig. 3.1) dove gli atomi di Cerio formano un reticolo a facce centrate e gli atomi di ossigeno occupano le cavità tetraedriche interstiziali. Presenta un'alta conducibilità sia ionica che elettronica in atmosfera riducente per la presenza della coppia $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ e una buona attività catalitica derivante dalla formazione e migrazione delle vacanze di ossigeno associate alla transizione reversibile $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ^[17]. Inoltre, data la sua elevata resistenza alla deposizione del carbone, può essere alimentato direttamente con idrocarburi. Tuttavia per avere prestazione in linea con i comuni cermet deve essere drogato con metalli nobili tipo Pt, Rh, Pd e Ru che permettono il reforming diretto degli idrocarburi per le loro capacità di rompere più facilmente il legame C-H^[17].

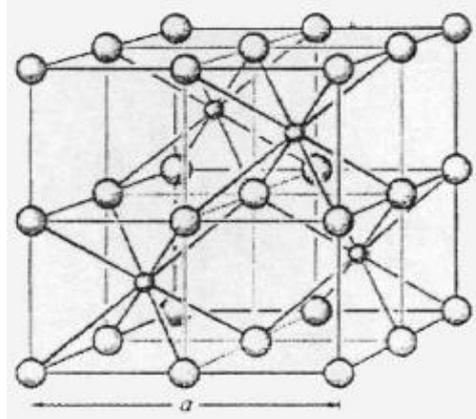


Figura 3.1: struttura fluorite

Sono stati inoltre studiati materiali in cui si ha una parziale sostituzione di Ce^{4+} con altri cationi come $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ e $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ che presentano una buona attività catalitica e mancanza di deposizione di carbone per un tempo di utilizzo superiore alle 20 h ^[24].

Infine, per sistemi quaternari tipo $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (dove l'ossido di zirconio costituisce la matrice fluoritica) l'ossido di titanio permette una estensione della TPB all'ossido di titanio e un aumento della conducibilità elettronica ed ionica per la presenza dello scandio ^[25].

3.3 Tugsteno Bronzo

Gli ossidi tugsteno bronzo hanno la struttura $\text{A}_2\text{BM}_5\text{O}_{15}$ (dove $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ e A o $\text{B} = \text{Ba}, \text{Na}$ etc..) e mostrano una struttura o tetragonale o ortorombica. Come si può vedere in figura 3.2, questi ossidi possono essere descritti come formati da ottaedri MO_6 che condividendo i vertici formano cavità pentagonali, triangolari, o quadrate dove sono presenti i cationi A. I materiali più studiati come anodi alternativi per SOFC hanno una composizione di tipo $(\text{Ba/Sr/Ca/La})_{0.6}\text{M}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ dove $\text{M} = \text{Mg}$ e mostrano una buona conducibilità e stabilità in atmosfera riducente ^[17].

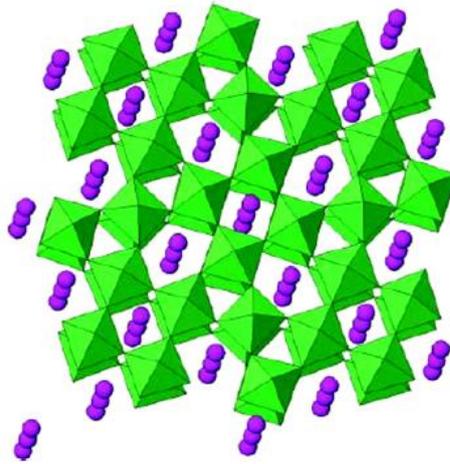


Figura 3.2: Struttura bronzo tungsteno

3.4 Pirocloro

La struttura degli ossidi di tipo pirocloro, $A_2B_2O_7$, è simile a quella fluoritica anche se si ha una diminuzione di $1/8$ di atomi di ossigeno con conseguente ordinazione dei due cationi e delle vacanze di ossigeno. Il materiale più studiato per applicazioni SOFC è l'ossido $Gd_2Ti_2O_7$ con parziale sostituzione di Gd^{3+} con Ca^{2+} che, aumentando le vacanze di ossigeno, determinano un aumento significativo della conducibilità ionica. Inoltre ha un'elevata conducibilità ionica ed elettronica anche in atmosfera riducente. Un altro metodo per incrementare la conducibilità elettronica, consiste nel drogare l'ossido con elementi che cambiano stato di ossidazione se sottoposti a basse pressioni di ossigeno come $Gd_2TiMoO_{7.6}$ ^[17].

3.5 Perovskite

La classe di materiali che negli ultimi anni sta prendendo il sopravvento sulle altre per le sue ottime caratteristiche intrinseche sono le perovskiti. Questi composti mostrano la struttura illustrata in figura 3.3

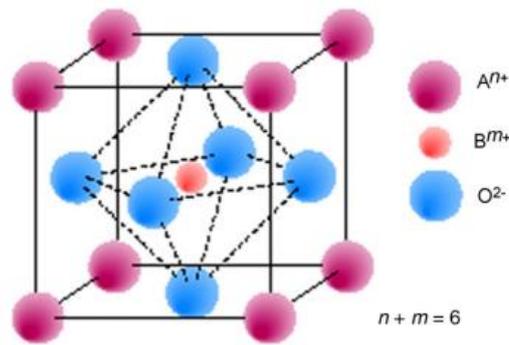


Figura 3.3: Struttura perovskitica

Il sito A contiene cationi con valenza $2+$, cioè cationi alcalino terrosi, o comunque cationi contenuti in quantità stechiometrica tale che la cui somma faccia sempre $2+$; il sito B può ospitare metalli di transizione a diversa valenza quali Ti, Cr, Ni, Fe, Co, Mo e Zr responsabili dell'attività catalitica e della conducibilità elettronica dei composti^[21]. Se nel cermet Ni-YSZ il nickel svolge sia la funzione del metallo catalitico che quella di conduttore elettronico, in questi sistemi, le due funzionalità possono essere separate sostituendo Ni con un conduttore elettronico e ionico (MIEC) e introducendo un catalizzatore disperso. In questo modo la TPB non è più confinata in una unica dimensione (come per Ni-YSZ), punto di contatto tra gas, Ni e YSZ, ma si estende anche alla seconda dimensione, cioè si ha a disposizione una superficie di contatto più che un singolo punto^[26].

I materiali perovskitici si suddividono in diverse categorie in base al catione che occupa il sito B e sono i cromiti, titanati e infine molibdati.

3.5.1 Cromiti

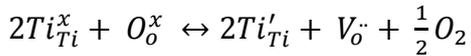
I cromiti di lantanio (LaCrO_3) sono stati inizialmente studiati come possibili materiali per gli interconnettori. Drogando il sito A con metalli alcalino terrosi (Mg, Ca, Sr) si ha un aumento della conducibilità elettronica di due ordini di grandezza e in particolar modo, se lo ione è Sr^{2+} , si ha una maggiore stabilità chimica in atmosfera riducente. $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ non è cataliticamente attivo nella deposizione di carbone e questo elemento lo rende un anodo potenziale per l'ossidazione diretta del metano^[27]. Introducendo un metallo di transizione nel sito B (Cu, Mn, Fe, Ti, V) si ha un incremento della attività catalitica e della

conducibilità ionica, parametri chiave per materiali costituenti un anodo operanti con idrocarburi. Una composizione molto studiata è $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ (LSMC) poiché ad alte temperature ha prestazioni simile al cermet Ni-YSZ, una buona stabilità chimica e un coefficiente di espansione termica molto simile a quello dell'elettrolita (YSZ)^[28]. Ultimamente è stato dimostrato che il composito $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCM)/YSZ ha una attività elettrochimica maggiore rispetto ai composti $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (A=Sr,Ba)/YSZ. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LCCM)/YSZ mostra infatti una resistenza di polarizzazione a 900°C in idrogeno di $1.4 \Omega \text{ cm}^2$, mentre LSCM/YSZ e LBCM/YSZ hanno, nelle stesse condizioni, una resistenza pari a 2.1 e $11.1 \Omega \text{ cm}^2$ rispettivamente^[29]. Le migliori proprietà catalitiche sono imputabili alla conducibilità di tipo del manganese alla sua capacità di disporsi secondo un numero di coordinazione inferiore promuovendo vacanze di ossigeno^[30]. Per aumentare le proprietà catalitiche per l'ossidazione di idrogeno e idrocarburi $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ viene infiltrato con nanoparticelle di Pd,Pt, Ru^[29], analogamente a quanto già visto per i composti del cerio.

3.5.2 I Titanati

In questa famiglia vengono inclusi tutti i composti derivanti dalla sostituzione cationica operata sullo stronzio titanato. Lo stronzio titanato (SrTiO_3) mostra una elevata stabilità chimica sia alle alte temperature che in condizioni riducenti ed ossidanti, ha una elevata resistenza alla deposizione di carbone (presenta una bassa attività catalitica per il cracking degli idrocarburi) e non risente della presenza di avvelenatori tipici quali H_2S ^[31]. La peculiarità di questa struttura sta nella presenza, in atmosfera riducente (tipica dell'anodo), della coppia redox $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Avendo un comportamento da semiconduttore di tipo *n*, può accettare elettroni nella banda di conduzione da idrocarburi e/o idrogeno, promuovendone la dissociazione. Poiché la formazione di Ti^{3+} è favorita in condizioni riducenti, l'atmosfera usata durante il processo di sintering gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà finali dell'anodo. Infatti più alta è la temperatura di sintering e più è forte

l'ambiente di riduzione, maggiore sarà la conducibilità del manufatto conseguenza di una più alta concentrazione di ioni Ti^{3+} [1]. La presenza di Ti^{3+} induce la formazione di vacanze ioniche durante riduzione, come si vede dall'equazione [32]:



Purtroppo questa struttura valori conducibilità ionica ed elettronica e attività catalitica non confrontabili con quelle del comune cermet anodico a base di Ni. Però possono essere opportunamente aumentate introducendo nella struttura opportuni droganti.

Negli ultimi anni sono state proposte differenti strutture difettive sia nel sito A che nel sito B con l'obiettivo di migliorare le loro proprietà e caratteristiche del composto iniziale. In particolare drogando il sito A (Sr^{2+}) con cationi più alto valenti si ottiene un sensibile miglioramento della conducibilità elettronica: gli elementi maggiormente introdotti sono il lantanio^[31,32,33] e ittrio^[6]. Il lantanio è un buon elemento elettron donatore anche perché il suo raggio ionico (0,132 nm) è simile a quello di Sr^{2+} (0,140 nm). Poiché si ha una differenza di valenza tra La^{3+} e Sr^{2+} , il drogaggio richiede un arrangiamento dei difetti del reticolo per mantenere l'elettroneutralità: in atmosfera riducente a causa della sostituzione, si ha una generazione di eccesso di ossigeno nella struttura e una maggior riduzione di Ti^{4+} a Ti^{3+} che aumenta la conducibilità elettronica (comportamento tipico da semi conduttore di tipo *n*). Il drogaggio con La, inoltre, produce un anodo maggiormente compatibile con l'elettrolita YSZ senza formazione di fasi secondarie neanche alle alte temperature (1100°C-1300°C). Studi recenti^[32] hanno dimostrato che l'utilizzo povere di LST pre-ridotta (flusso di 5% H_2/Ar) porta ad un aumento di conducibilità del sistema finale. Componenti che contengono LST presinterizzata, preparati in aria, mostrano infatti una conducibilità pari a 10^{-3} S/cm a 900°C, mentre quelli in cui è stata utilizzata polvere di LST pre-sinterizzata (1300°C per 10 h) e sempre preparati in aria si ha un aumento di conducibilità fino ad un valore di 44 S/cm. In atmosfera riducente si ha la formazione di un sottile film di materiale ridotto sulla superficie dei grani del materiale che, determinando un

percorso preferenziale per il movimento degli elettroni, porta ad un rapido aumento della conducibilità. Contestualmente avviene una graduale diffusione degli ioni ossigeno nel bulk con incremento sia dello spessore dello strato ridotto che del flusso degli elettroni e quindi di conducibilità. Quando tutta la superficie dei grani è ridotta si raggiunge un plateau di conducibilità che si riferisce al suo valore massimo (figura 3.4). Utilizzando LST pre-ridotta le dimensioni dei grani sono inferiori rispetto a LST non ridotta e di conseguenza sono minori anche le dimensioni dei bordi di grano. Questo porta ad una resistenza minore al movimento degli elettroni e quindi ad una conducibilità elettrica maggiore^[32].

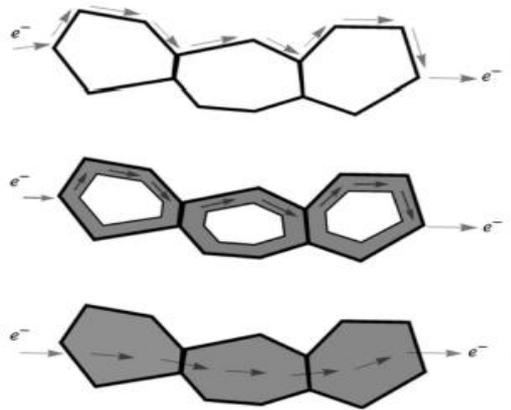


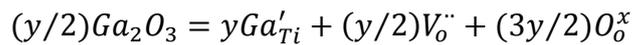
Figura 3.4: Processo schematico del meccanismo di riduzione di LST ad alta temperatura e per un determinato valore di pO₂

Sono state analizzate strutture che mostrano diverse percentuali di La, ed è stata individuata come ottimale quella per $x=0,4$. Per questa composizione si ha infatti un mantenimento della struttura perovskitica cubica: per $x>0,4$ si ha la formazione del pirocloro, mentre per $0,4<x<0$ si ha la struttura cubica e un effetto positivo dovuta alla rimozione di ioni ossigeno dalla struttura con limitazione dei difetti intrinseci di Schottky^[32]. Questa composizione è, per questo, l'oggetto del presente lavoro di tesi.

In base alla percentuale di sostituzione di Sr ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) cambiano anche le proprietà di conduzione del sistema: strutture con $x = 0.2-0.4$ mostrano un comportamento da metallo, cioè la conducibilità elettronica diminuisce

all'aumentare della temperatura, mentre per $x = 0.5$ il materiale mostra un comportamento tipico da semi conduttore con la conducibilità che aumenta aumentando la temperatura^[33].

Il drogaggio con Ba^[34] nel sito A in LST provoca un aumento dell'attività catalitica mantenendo la stessa stabilità chimica di LST sia in atmosfera ossidante che riducente, aumenta la conducibilità ionica e stabilizza la struttura modificata dalla parziale sostituzione di Sr²⁺ con La³⁺. Sono stati proposti anche sistemi LST drogati nel sito B con cationi tipo Co, Ga, Nb, Sc, Mn che mostrano sia un incremento di conducibilità ionica che la formazione di siti cataliticamente attivi in grado di promuovere la riduzione degli atomi di ossigeno a ioni. La struttura La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,07}Ti_{0,93}O_{3-δ}^[35] ha un'elevata conducibilità ionica ($\sigma = 6 \times 10^{-3}$ S/cm in Ar - 5% H₂) dovuta ad un incremento delle vacanze di ioni ossigeno e diminuzione dell'energia di migrazione degli stessi, mentre il doping con Sc^[31] produce sì un aumento di conducibilità ionica ma ne diminuisce la conducibilità elettronica requisito fondamentale per i materiali anodici. Materiali che incorporano Ga (come Sr_{0,9}Ti_{0,8}GaNb_{0,2}O₃^[36]) mostrano ottimi valori di conducibilità ionica perché il gallio, avendo numeri di ossidazione minore del titanio promuove l'aumento delle vacanze ioniche secondo l'equazione:



Non tutte le composizioni presenti in letteratura mostrano dei vantaggi: per esempio la sostituzione in LST del titanio con il manganese porta a strutture di tipo La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-δ} che passando da atmosfera ossidante a quella riducente espandono irreversibilmente causando tensioni meccaniche e mostrando inoltre una attività catalitica insignificante per l'ossidazione diretta di CH^[37].

Anche in questo caso, per aumentare l'attività di elettrossidazione del combustibile, come nel caso dei cromiti, si effettua una impregnazione di metalli catalitici nanoparticellari come Ru, Pd, Cu, Ni, e con ossidi catalitici come GDC (Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ}).

3.5.3 Molibdati

I molibdati, a differenza dei Cromiti e Titanati, sono i composti oggetto di studi più recenti. I molibdati presentano una struttura a perovskite doppia (figura 3.5). La struttura a doppia perovskite ($A_2BB_2O_6$) deriva da quella singola (ABO_3): in questo caso gli ottaedri BO_6 e B_2O_6 sono disposti alternativamente in due strutture cubiche a facce centrate alternate ^[38]. Il sito A occupato da metalli alcalini o cationi delle terre rare, mentre il sito B è occupato da metalli di transizione.

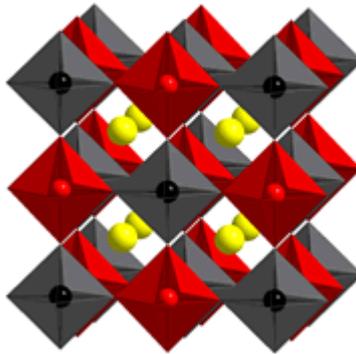
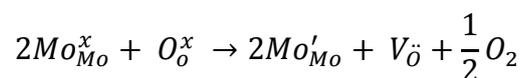


Figura 3.5: struttura della perovskite doppia

La perovskite doppia $Sr_2Mg_{1-x}Mn_xMoO_{6-\delta}$ (SMMO), mostra un'ottima stabilità, sia fisica che chimica, e una tolleranza alle impurezze di H_2S presenti nel metano in un range di temperatura che varia da $650^\circ C < T < 1000^\circ C$. Le proprietà catalitiche della perovskite doppia sono strettamente correlata alla propria conducibilità elettronica, alla delocalizzazione degli elettroni, comportamento tipico del metallo, ai diversi stati di ossidazione e disposizione dei cationi nel sito B. Questa struttura è caratterizzata dalla presenza di vacanze di ossigeno ed in atmosfera riducente va incontro al seguente equilibrio:



La presenza della coppia Mo^{6+}/Mo^{5+} determina una elevata conducibilità elettronica e la capacità di accettare elettroni dagli idrocarburi. L'attività catalitica di SMMO è dovuta alla capacità di Mo, Mg e Mn di disporsi secondo

una coordinazione inferiore a quella usuale ^[39]. Questo composto è però stabile in condizioni redox solo a temperature inferiori ai 900°C. A temperature superiori, a causa dell'elevata concentrazione di vacanze di ossigeno, si ha la parziale decomposizione della fase con formazione di una fase secondaria contenente Mg e Mo ^[40]. Modificando la perovskite doppia con introduzione di La³⁺ si ha un aumento delle proprietà elettrochimiche del composto che però ad alte temperatura subisce una trasformazione di fase irreversibile in condizioni ossidanti che porta alla decomposizione della struttura.

Il drogaggio della perovskite doppia con ferro A₂FeMoO_{6-δ} (A = metallo alcalino terroso) ne incrementa la stabilità fino ai 1200°C in condizione di basse pressioni di ossigeno. Le prestazioni elettrochimiche in idrogeno aumentano in base alla natura del catione alcalino terroso secondo l'ordine Ca₂FeMoO_{6-δ} < Ba₂FeMoO_{6-δ} < Sr₂FeMoO_{6-δ}. Le ridotte proprietà di Ca₂FeMoO_{6-δ} sono dovute ad un fenomeno di decomposizione ad alte temperature e presenza una bassa concentrazione di vacanze di ossigeno. In base a queste considerazioni Sr₂FeMoO_{6-δ} risulta il miglior materiale della famiglia in base all'alta conducibilità elettronica, elevata concentrazione di difetti di ossigeno, stabilità e compatibilità termica, eccellenti proprietà catalitiche ^[40].

3.6 Metodi di sintesi di La_(1-3/2x)Sr_xTiO₃

Per la sintesi delle polveri dei titanati il metodo più diffuso è la sintesi allo stato solido. Come reagenti, a parte l'ossido di titanio che è l'unico precursore di Ti considerato, sono molto utilizzati i carbonati e gli ossidi, anche se questi ultimi risultano essere meno reattivi, mentre solo pochi studi utilizzano come precursori i nitrati ^[32,33,41,42]. Un altro metodo abbastanza utilizzato è il metodo Pechini che è un particolare tipo di processo sol-gel che utilizza come precursore una soluzione contenente sali inorganici metallici (carbonati, nitrati, sali organici) glicole etilenico e acido citrico come agente chelante ^[26]. E' presente anche una modifica al metodo Pechini, detto GNP (glycine-nitrate process) nel quale al posto dell'acido citrico viene utilizzato acido acrilico e come sali metallici si usano i nitrati ^[43].

Lo svantaggio principale nella produzione di questi sistemi è la necessità di temperature di calcinazione troppo elevata: generalmente le T variano 1200°C ai 1350-1400°C per lunghi tempi di permanenza (12-10 h) ^[32]. Gli studi di letteratura non approfondiscono l'aspetto di sintesi concentrandosi quasi esclusivamente sulle proprietà elettrocatalitiche dei sistemi considerati. Dato che l'attività catalitica dell'anodo ceramico risulta essere inferiore rispetto al cermet Ni-YSZ, come per i sistemi precedenti, è stato proposto di introdurre tramite infiltrazione metalli catalitici come il rutenio e palladio^[26], che riduce cono anche la resistenza di polarizzazione dell'anodo. Può essere introdotto anche un ossido catalitico, generalmente ceria, che svolge in più il ruolo di conduttore elettronico ^[41].

La composizione per questo studio è stata scelta tra quelle possibili nella famiglia di soluzioni solide di titanato di stronzio drogato con lantanio ($\text{Sr}_{1-(3x/2)}\text{La}_x\text{TiO}_3$). Sebbene la conducibilità elettronica di questo materiale aumenti all'aumentare del contenuto di lantanio, per elevati valori di x si ha una distorsione del reticolo che passa da cubico a tetragonale ad ortorombico. È stata quindi scelta la composizione $\text{Sr}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$ (LST) in quanto possiede il più alto contenuto di lantanio pur mantenendo una struttura cubica [32].

In letteratura, per ottenere la fase perovskitica pura, i precursori vengono calcinati a minimo 1400°C per tempi che vanno dalle 4 alle 12 ore; un trattamento simile porta inevitabilmente ad un aumento dei tempi e dei costi del prodotto finito, nonché rende più difficile e costosi i successivi trattamenti termici di consolidamento (sinterizzazione). Tuttavia non esiste uno studio accurato sulle condizioni di sintesi minime necessarie all'ottenimento del composto di interesse. In questo lavoro ci si prefigge di investigare l'influenza della natura dei precursori sulla temperatura di formazione della fase perovskitica nonché le condizioni che permettono di ottenerla come unica fase .

Capitolo 4 - Il processo ceramico

4.1 Ceramiche tradizionali ed avanzate

In tempi recenti i materiali ceramici hanno suscitato interesse crescente, sia nella loro forma massiva che in quella di rivestimento. Questo sviluppo è legato alle sempre più estese applicazioni anche in settori strategici di estrema importanza come la produzione e conversione di energia.

Fino a circa 50 anni fa con il termine “materiali ceramici” (dal greco “keramicos” che significa materiale cotto) si indicavano solamente quei prodotti che oggi sono classificati come “ceramici tradizionali”: principalmente silicati (argilla, silice, feldspato) con piccole quantità di ossidi (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO). Negli ultimi decenni, accanto ai ceramici tradizionali, grazie al progredire delle conoscenze sulle relazioni tra proprietà e struttura, si è sviluppata una nuova generazione di materiali, generalmente indicati come “ceramici avanzati”, costituiti da ossidi, nitruri, boruri, carburi prodotti da materie prime di elevata qualità e da processi di trasformazione accuratamente controllati.

Ad oggi non esiste una definizione universalmente accettata per i ceramici avanzati anche se vari enti internazionali stanno tentando di circoscriverne l'ambito. Una definizione ricorrente in letteratura è la seguente: *“Si intendono ceramiche avanzate quei prodotti inorganici, non metallici, policristallini, provvisti di rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali”*. Per prestazioni “strutturali” si intende la capacità del ceramico di resistere alle sollecitazioni meccaniche ed all'usura. Vengono invece considerate “funzionali” le proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche^[44].

Il controllo delle proprietà dei materiali ceramici richiede necessariamente una conoscenza approfondita delle relazioni esistenti tra tutte le variabili coinvolte nel processo di fabbricazione: caratteristiche delle polveri, metodi e parametri del processo produttivo, microstruttura, proprietà strutturali e funzionali. Nel corso degli anni, si è assistito ad un costante miglioramento delle caratteristiche prestazionali dei ceramici avanzati. A questo ha corrisposto una continua

espansione degli impieghi di tali materiali che oggi sono utilizzati anche per la realizzazione dei tre elementi fondamentali (anodo, catodo ed elettrolita) delle SOFCs.

4.2 Il processo ceramico

In generale un manufatto ceramico viene prodotto compattando le polveri di partenza nella forma desiderata (formatura) che viene poi trattato termicamente a temperature sufficientemente elevate da ottenerne il consolidamento e quindi la stabilità meccanica.

La tecnica di formatura utilizzata è alla base delle loro caratteristiche finali di un materiale. È durante la fabbricazione che devono essere concretizzate quelle caratteristiche microstrutturali che conferiranno al pezzo finito i requisiti tecnologici richiesti^[45].

Le caratteristiche chimico-fisiche delle polveri di partenza sono determinanti nell'influenzare le caratteristiche del manufatto finale e per questo nel caso dei ceramici avanzati è richiesto l'uso di polveri di elevata purezza attraverso processi di purificazione. Questa è ottenibile da materie prime naturali oppure mediante sintesi chimica. Spesso la sintesi chimica è la strada obbligata per ottenere polveri con le proprietà desiderate.

La sequenza delle operazioni da compiere per la realizzazione di un manufatto ceramico è riportata figura 4.1. La microstruttura e di conseguenza le caratteristiche del prodotto finito, sono strettamente dipendenti da tutte le fasi del processo. Nel seguito queste verranno esaminate in relazione alla produzione di SOFCs, con particolare riferimento alle tecniche utilizzate per la sintesi della polvere LST oggetto di questo studio.

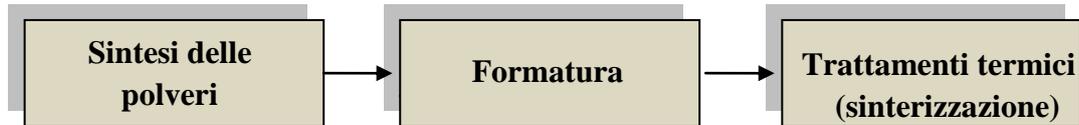


Figura 4.5: Scema del processo ceramico

4.3.1 Proprietà delle polveri ceramiche

Nella produzione di un qualsiasi materiale ceramico, le proprietà chimico-fisiche delle polveri usate come precursori, sono fondamentali per ottimizzare le caratteristiche del prodotto finale. Una polvere ideale dovrebbe avere composizione chimica e purezza rigorosamente controllate, dimensione delle particelle micronica o sub-micronica, assenza di agglomerati, morfologia sferica, distribuzione granulometrica stretta e centrata attorno al valore medio. Le caratteristiche fondamentali sono le seguenti ^[46]:

- **Purezza:** influenza le proprietà del prodotto finito modificandone caratteristiche come la reattività chimica e la resistenza meccanica. La presenza di inclusioni può compromettere le proprietà del materiale sinterizzato con modalità diverse a seconda della natura delle inclusioni stesse. Si possono formare regioni con differenti proprietà rispetto alla matrice, zone a bassa densità ed elevata porosità oppure aree con proprietà chimico-fisiche diverse.
- **Dimensione:** la granulometria e l'intervallo di distribuzione dimensionale delle particelle di polvere deve essere tale da consentire nel processo di formatura e consolidamento un impaccamento uniforme. Questo garantisce il minimo ritiro durante la fase di densificazione e permette di minimizzare la porosità residua.
- **Reattività:** è un parametro importante perché se è elevata consente l'abbassamento della temperatura e del tempo necessari alla sinterizzazione. Entrambi i parametri, sono termodinamicamente

favoriti per particelle ad alta superficie specifica aventi elevata energia libera superficiale.

- **Omogeneità composizionale:** polveri permette di minimizzare la formazione di possibili fasi secondarie che si comporterebbero come impurezze degradando le proprietà del prodotto finito. Elevata omogeneità si ottiene con una efficace miscelazione dei reagenti usati come precursori.

4.3.2 Sintesi delle polveri

I metodi di produzione delle polveri ceramiche impiegate nella produzione di materiali anodici per SOFCs possono essere suddivisi in due categorie principali:

- Miscelazione meccanica dei precursori (reazione allo stato solido);
- Sintesi chimica mediante sol-gel.

In letteratura la perovskite LST viene sintetizzata mediante la sintesi allo stato solido^[32,33]. I precursori utilizzati sono i carbonati, ossidi e nitrati di lantanio, mentre il precursore per il titanio è sempre TiO_2 e, generalmente, sono sottoposti a un processo di essiccamento causa la loro igroscopicità. I nitrati sono più reattivi dei carbonati ed ossidi ed infatti vengono calcinati a temperature inferiori.

4.3.2.1 Reazione allo stato solido

Questo metodo prevede la miscelazione meccanica (ball milling) degli ossidi di partenza ed il loro successivo trattamento ad elevata temperatura. Per reazione allo stato solido si forma il composto d'interesse. Non è raro che la calcinazione e la macinazione vengano ripetute più volte al fine di assicurare una reazione completa ed omogenea.

Questo tipo di preparazione può causare problemi di disomogeneità composizionale nel prodotto finito generata da una distribuzione non perfettamente omogenea dei componenti. Ulteriore svantaggio è la possibilità

che il materiale venga contaminato dai corpi macinanti durante la fase di miscelazione meccanica^[47].

4.3.2.2 Sintesi Sol-Gel

Il processo sol-gel fornisce un'importante via, alternativa alla sintesi tradizionale mediante miscelazione meccanica, per la realizzazione di materiali ceramici. Il metodo prevede l'utilizzo di opportuni precursori per la preparazione di una sospensione colloidale (il sol), che viene trasformata in una struttura tridimensionale solida (il gel) attraverso reazioni d'idrolisi e polimerizzazione. Processi d'essiccamento e trattamenti termici trasformano poi il gel in un ossido ceramico^[48].

Il processo sol-gel si differenzia in due modalità fondamentali a seconda della natura del precursore:

- Processo in acqua quando il precursore è costituito da un sale metallico oppure da un sale metallico più un opportuno agente complessante.
- Processo in solventi organici quando il precursore è un composto metallorganico (spesso alcossidi dei metalli).

La chimica del precursore consente, mediante reazioni di idrolisi e complessamento, la formazione del sol e quindi, mediante reazioni di condensazione, del gel. La scelta del precursore è quindi il primo e fondamentale stadio del processo sol-gel.

Quando non è possibile o conveniente utilizzare i sali dei metalli o gli alcossidi, si possono impiegare metodologie sol-gel alternative che permettono la formazione di sospensioni colloidali e gel mediante aggiunta di opportuni composti denominati agenti gelificanti. Precursori che si sono rivelati molto efficaci in questo caso sono organo-alcossisilani e complessi metallo-organici in genere. I chelanti dei metalli sono spesso anioni o acidi organici come l'acido citrico, l'acido ossalico e l'acido malonico. La cinetica degli stadi d'idrolisi e condensazione è spesso differente rispetto ai normali acquo-idrosso-ossido metalli^[49]. In generale, la presenza di un chelante consente di

ritardare l'idrolisi e la condensazione ottenendo un migliore controllo della cinetica di formazione della fase solida ostacolando la precipitazione selettiva degli ioni più insolubili.

Sol-gel da citrati e metodo Pechini

Tra i metodi sol-gel alternativi, il più utilizzato è senza dubbio il metodo dei citrati. Questo si adatta molto bene alla sintesi di ossidi a struttura perovskitica poiché facilmente adattabile alla sintesi di un numero quasi illimitato di ossidi misti.

Nei gel carbossilati, i cationi metallici reagiscono con il legante carbossilico per formare il complesso metallo-carbossilato. La struttura del complesso dipende dalla natura del legante, dal pH e dalla temperatura. Il classico meccanismo di chelazione consiste in successive reazioni di deprotonazione, complessazione e polimerizzazione^[49]. Concentrando la soluzione contenente i complessi metallo-carbossilato, la viscosità aumenta a tal punto da prevenire la precipitazione di tali complessi e, dopo un'ulteriore disidratazione, si arriva alla formazione di un gel trasparente. Il "crosslinking" tra i vari complessi metallo-carbossilato avviene tramite legami ionici metallo-carbossilato, legami ammonio-carbossilato, legami a idrogeno. La natura amorfa del gel potrebbe essere dovuta a numerosi fattori quali ad esempio l'alta viscosità della soluzione che previene un ordine a lungo raggio, l'impedimento sterico dovuto alla natura ingombrante dei complessi, e un'interconnessione casuale tra i complessi estesa alle tre dimensioni.

Una variazione del processo che parte da gel carbossilati, è il metodo Pechini^[50], dove viene utilizzato come solvente l'etilen glicole. Nel metodo Pechini, l'etilen glicole e i complessi metallo-carbossilato reagiscono per formare esteri, aumentando così il grado di "crosslinking" tra i vari complessi.

Termolisi del gel

Si definisce termolisi lo stadio del trattamento termico durante il quale la struttura a bassa densità del gel seccato viene consolidata per formare un ossido amorfo. Durante la termolisi si ha la completa rottura del network formato dai

complessi metallo-carbossile interconnessi tra loro. Solo dopo la completa disgregazione del network si ha la formazione della fase ossidica^[49].

4.4 Formatura

La formatura è lo stadio del processo ceramico durante il quale la polvere, ottenuta nella precedente fase di sintesi, viene consolidata a freddo in modo da conferire al materiale una forma simile a quella del prodotto finale. Il campione, consolidato nella forma desiderata, viene denominato “verde” fino allo stadio successivo di sinterizzazione. Poiché le polveri come tali non presentano plasticità, affinché la formatura si svolga correttamente, è necessario utilizzare uno o più additivi che ne garantiscono la possibilità di manipolazione^[51].

Esistono varie tipologie di processi di formatura e la scelta del processo più indicato dipende da molti fattori:

- Prestazioni richieste per il prodotto finale.
- Microstruttura del pezzo.
- Numero di pezzi da realizzare (costo specifico).
- Eventuali costi aggiuntivi (finitura).

In generale, i metodi di formatura si possono dividere in 3 categorie principali:

- Consolidamento a secco.
- Consolidamento in dispersione (acquosa o non acquosa).
- Consolidamento allo stato plastico.

4.4.1 Consolidamento a secco: pressatura

Con questo processo il consolidamento della polvere avviene sfruttando l'effetto della pressione. La pressatura di una polvere ceramica può realizzarsi in modi diversi:

- . pressatura uniassiale a freddo o a caldo;
- pressatura isostatica a freddo (CIP - Cool Isostatic Pressing) o a caldo (HIP- Hot Isostatic Pressing);

- pressatura a secco od a umido.

La pressatura uniassiale (figura 4.2) a freddo può essere definita come la compattazione e la contemporanea formatura di una polvere che può contenere contenente una piccola percentuale di legante organico o di acqua (%2) (in questo caso non è stato aggiunto nessun additivo) alla pressione di qualche decina di MPa.

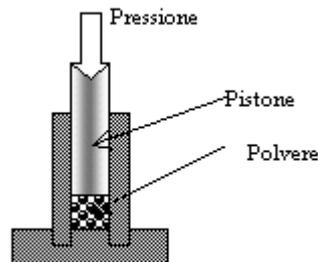


Figura 4.2: Pressatura uni assiale.

L'attività di pressatura è di solito ripartita in tre momenti:

- fase di riempimento;
- fase di compattazione;
- fase di estrazione.

In genere, dopo la pressatura, il pezzo presenta una distribuzione non omogenea della propria densità. Difetti comuni della uniassiale a freddo sono la laminazione e la formazione di fratture interne e localizzate, che possono portare alla rottura spontanea del pezzo dopo l'estrazione, e l'adesione della polvere alle pareti dello stampo. Mentre i primi due inconvenienti sono da associare alla disuniformità dimensionale dei grani di polvere, l'ultimo problema è legato alla precisione della costruzione dello stampo ed alla sua rigidità ^[51].

4.5 Sinterizzazione

La sinterizzazione è il processo di consolidamento di un agglomerato di polveri preconsolidato nel processo di formatura. Avviene come conseguenza di trattamenti ad elevata temperatura e consiste nella formazione di legami interparticellari all'interno di una struttura solida. Questa struttura densifica grazie a fenomeni di trasporto che spesso procedono su scala atomica ^[51]. Attraverso la sinterizzazione viene rafforzato il legame fra i grani (aumenta la superficie di contatto tra essi) e diminuisce la porosità (si trasferisce materia dalle particelle agli spazi vuoti).

Durante la sinterizzazione si può utilizzare anche la pressione, sfruttando un gas per trasferire energia termica e di pressione. Questa tecnica agevola la densificazione, consentendo di ridurre i tempi e la temperatura di sinterizzazione ed evitando una crescita eccessiva dei grani. La spinta termodinamica (driving force) che promuove la sinterizzazione è la diminuzione dell'energia libera superficiale attraverso la riduzione dell'interfaccia solido – vapore. L'elevata energia superficiale dei grani è sostituita da una minore energia a bordo grano con una variazione di energia libera data dall'equazione:

$$dG_{TOT} = dA_s \gamma_s + dA_b \gamma_b + PdV$$

dove dA_b è la variazione dell'area superficiale totale del bordo grano, dA_s la variazione dell'area totale dei pori, γ_s e γ_b rispettivamente l'energia specifica e l'energia libera superficiale del bordo grano, PdV il contributo alla variazione negativa dell'energia libera derivante dalla contrazione di volume causata dall'applicazione di una pressione esterna P nei processi di sinterizzazione sotto pressione.

Da un punto di vista microscopico tali trasformazioni si realizzano attraverso un trasferimento di massa dalle particelle all'area di contatto tra esse, a causa della differenza in energia libera delle particelle in dipendenza del raggio di curvatura. Il raggio di curvatura delle particelle da convesso, diventa concavo nell'area di contatto tra esse, determinando un trasferimento di atomi dalle particelle all'area di contatto. Più le particelle sono piccole e minore è il raggio

di curvatura rendendo significativa ai fini del processo la differenza di energia libera attraverso la superficie curva. Questo spiega perché l'uso di particelle molto fini (da dimensioni micrometriche in giù) favorisce il processo di sinterizzazione (figura 4.3).

Le considerazioni termodinamiche appena fatte sono comuni a tutti i processi di sinterizzazione (in fase vapore, in fase liquida, allo stato solido), quello che cambia sono i meccanismi di trasporto delle particelle che sono presenti nei vari processi ^[51]. Esistono tre diversi tipi di sinterizzazione:

- In fase vapore (VP).
- In fase liquida (LP).
- Allo stato solido (SS).

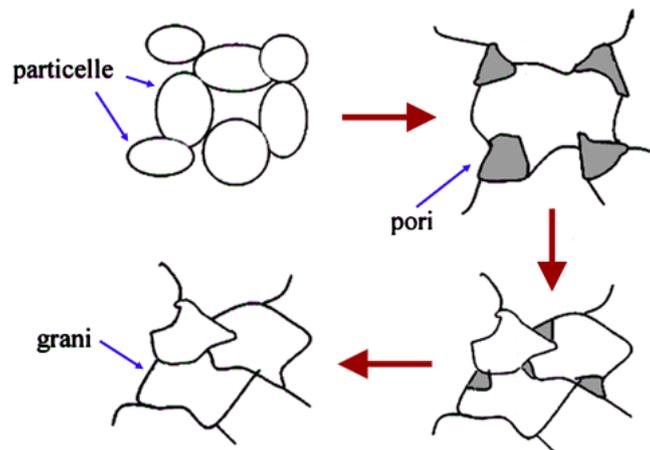


Figura 4.3: Rappresentazione schematica del processo di sinterizzazione.

4.5.1 Sinterizzazione allo stato solido (SS)

I meccanismi di trasporto di materia che si attivano nella sinterizzazione allo stato solido sono meccanismi di diffusione atomica promossi dalla presenza di vacanze reticolari. Gli atomi che confluiscono nella regione di contatto tra i grani provengono essenzialmente dalla superficie libera, dalla regione a bordo grano o direttamente dal reticolo. Il trasferimento di materia prevede due stadi:

- Trasferimento dalla superficie.
- Trasferimento dalle regioni a bordo grano e dalla massa.

Il primo stadio determina un aumento dell'area di contatto tra grani e la variazione della forma dei pori, ma non porta ad una diminuzione della distanza tra i centri dei grani ed alla densificazione. È particolarmente importante durante lo stadio iniziale della sinterizzazione e prevede un riarrangiamento dei grani durante il quale si massimizzano i punti di contatto. Il secondo stadio, coinvolge il trasferimento di materia dalla regione a bordo grano e dalla massa dei grani ed ha come effetto il ritiro e la riduzione della porosità. La velocità di sinterizzazione aumenta con l'aumentare della temperatura e al diminuire delle dimensioni delle particelle.

Capitolo 5 - Parte Sperimentale

In questo capitolo vengono descritte le procedure sperimentali e le apparecchiature utilizzate durante il lavoro di tesi. Lo schema di lavoro seguito è schematizzato in figura 5.1:



Figura 5.1: Schema del lavoro sperimentale

5.1 Sintetizzazione polvere LST

La polvere anodica è stata preparata sia mediante reazione allo stato solido che mediante sintesi chimica. A causa dell'igroscopicità dei precursori, il metodo di preparazione delle miscele precursore ha subito modifiche durante il lavoro sperimentale.

5.1.1 Reazione allo stato solido

Per studiare l'influenza della natura dei precursori sulla formazione della fase perovskitica sono state prese in considerazione 3 diverse miscele riportate in tabella 5.1.

I precursori pesati vengono essiccati a 105°C (temperatura di evaporazione dell'acqua di cristallizzazione) per 24 ore e quindi titolati tramite ICP per determinarne l'esatta stechiometria, riportata anch'essa nelle in tabella 5.1.

Tabelle 5.1: Precursori utilizzati per le 3 miscele di $\text{Sr}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$.

Miscela 1			
Precursori	Purezza	Ditta fornitrice	Massa molare (g/mol)
SrCO₃ x 1H₂O	99,90%	Aldrich	164,67
La₂(CO₃)₃ x 5H₂O	99,90%	Aldrich	545,86
TiO₂	99,50%	P25 Degussa	79,90

Miscela 2			
Precursori	Purezza	Ditta fornitrice	Massa molare (g/mol)
SrCO₃ x 1H₂O	99,90%	Aldrich	164,67
La₂O₃ x 3H₂O	99,99%	Aldrich	378,75
TiO₂	99,50%	P25 Degussa	79,90

Miscela 3			
Precursori	Purezza	Ditta fornitrice	Massa molare (g/mol)
Sr(NO₃)₂ x 0,25H₂O	99,00%	Aldrich	216,20
La(NO₃)₃ x 0,62H₂O	100%	Aldrich	336,11
TiO₂	99,50%	P25 Degussa	79,90

Le miscele così formate sono state miscelate per 48 ore in contenitori di plastica utilizzando come solvente etanolo assoluto e come corpi macinanti sfere di zirconia (in peso pari a 1,5 volte il peso della miscela di polvere). La sospensione omogenea ottenuta viene poi posta in stufa a 80°C per 2 giorni per far evaporare il solvente aggiunto in precedenza. Una volta essiccate le miscele vengono setacciate a 250 µm per omogeneizzare dimensionalmente le polveri e conservate sottovuoto per evitare la formazione di idrossidi. Campioni di 3-4 g di ogni miscela sono stati quindi posti in crogioli di zirconia, coperti con una lastrina (anch'essa di zirconia) per evitare fenomeni di contaminazione, e calcinati alla temperatura scelta con velocità di riscaldamento di 200°C/h, permanenza alla massima temperatura di 1 ora e raffreddamento libero in forni in aria.

Una volta raffreddate, le polveri sono state ripesate per osservare la perdita di peso e analizzate tramite XRD.

5.1.2 Reazione allo stato solido alternativa

La forte igroscopicità dei precursori ha evidenziato la necessità di trovare un metodo per avere dei precursori stabili nel tempo e a titolo noto. Per questo motivo sono state effettuate due soluzioni precursore di La/Sr sia carbonati che nitrati il cui titolo è stato determinato tramite analisi ICP. Per aggiustare il rapporto di La e Sr in queste soluzioni, che deve essere 1:1 in moli, sono state utilizzate delle soluzioni dei singoli precursori il cui titolo è stato sempre determinato tramite analisi ICP. Le soluzioni prodotte sono illustrate in tabella 5.2.

Tabella 5.2: Soluzioni di La/Sr per la sintesi allo stato solido e soluzioni stock.

Soluzioni precursori	
La ₂ (CO ₃) ₃	in HNO ₃ 5 M
SrCO ₃	
La(NO ₃) ₃	in H ₂ O
Sr(NO ₃) ₂	

Soluzioni Stock	
La ₂ (CO ₃) ₃	in HNO ₃ 5 M
SrCO ₃	in HNO ₃ 5 M
La(NO ₃) ₃	in H ₂ O
Sr(NO ₃) ₂	in H ₂ O

Alle soluzioni di La/Sr carbonati e nitrati è stato aggiunto l'ossido di titanio solido. In questo caso sono stati utilizzati due diverse tipologie di titania, le cui caratteristiche sono illustrate in tabella 5.3.

Tabella 1.3: Caratteristiche di TiO₂

	Struttura cristallografica	Area Superficiale	Distribuzione Cristalliti	Purezza
TiO₂ P25 Degussa	Anatasio 75% Rutilo 25%	50 m ² /g	30 nm	99.50 %
TiO₂ G5 Millennium Chemicals	Anatasio 100%	370 m ² /g	5-10 nm	82.64%*

Per l'evaporazione del solvente è stata effettuata una liofilizzazione. La liofilizzazione una tecnica che consente la creazione di polveri molto fini e reattive essa consiste in tre fasi: una evaporazione della soluzione in piccole gocce, un rapido congelamento delle stesse ed, infine, un processo di essiccamento sotto vuoto per sublimazione del solvente. In tal modo, si riesce ad ottenere una polvere ad alta omogeneità e composizione. Le miscele ottenute sono state poi miscelate per 48 ore in etanolo assoluto, insieme a corpi macinanti, e la sospensione omogenea ottenuta è stata poi posta in stufa a 80°C per 2 giorni per far evaporare il solvente aggiunto in precedenza. Una volta essiccate le miscele sono state setacciate a 250 µm. Campioni di 3-4 g delle due miscele sono stati quindi posti nei crogioli di zirconia, e calcinati alla temperatura scelta con velocità di riscaldamento di 200°C/h, permanenza alla massima temperatura di 1 ora e raffreddamento libero in aria. Una volta raffreddate, le polveri sono state ripesate per osservare la perdita di peso e analizzate tramite XRD, analisi ICP, micrografia SEM e analisi IR.

5.1.3 Sintesi Chimica

Per la sintesi chimica di LST è stata seguito il metodo Pechini, che è una sintesi sol-gel. I reagenti utilizzati sono i seguenti:

- Titanio Isopropossido al 97% Sigma Aldrich;
- Acido Citrico ≤99.5 % Sigma Aldrich;
- Etilen glicole Sigma Aldrich;

- Soluzione di La/Sr sia nitrati che carbonati.

In questa sintesi l'acido citrico svolge il ruolo dell'agente complessante, mentre l'etilen glicole reagisce con il complesso metallo-citrato formando degli esteri in modo da aumentare il grado di crosslinking tra i complessi. Il rapporto tra titanio isopropossido acido citrico e etilen glicole è 1/3/9 : l'agente chelante deve essere presente in eccesso per poter assicurare una completa complessazione dei cationi.

Il procedimento utilizzato è il seguente: all'etilen glicole è stato aggiunto il titanio isopropossido e dopo riscaldamento fino ai 60-70°C è stato aggiunto, lentamente e sotto agitazione, l'acido citrico. La soluzione è stata riscaldata fino alla completa dissoluzione dell'acido citrico. Prima di aggiungere la soluzione di La/Sr carbonati o nitrati, è stata determinata la concentrazione del titanio ponendo un'aliquota della soluzione in forno ad aria a 800°Cx4h (riscaldamento 200°C/h) in modo da ottenere TiO₂. Pesando la quantità di TiO₂ ottenuta è stata determinata la concentrazione del titanio nella soluzione di partenza. Dopo l'aggiunta della soluzione di La/Sr in quantità stechiometrica a quella di titanio/etilen glicole /acido citrico, la soluzione finale è stata posta sotto agitazione a 60°C per 24 h per permettere la formazione del gel. Successivamente il gel è stato essiccato a 250°C x 16 ore in un forno ad aria in modo da ottenere una resina di color nero. Campioni di circa 10 g di resina, posti in contenitori di zirconia, sono stati infine calcinati 700°Cx5h (riscaldamento 200°C/h) sempre in aria. Una volta raffreddate le polveri sono state analizzate tramite XRD, micrografia SEM e analisi ICP .

5.2 Produzione pastiglie

5.2.1 Pastiglie porose di LST

Sono state prodotte delle pastiglie di LST porose, utilizzando polveri che presentano la maggior percentuale di perovskite. Sono state prodotte due tipologie di pastiglie i cui componenti sono illustrati in tabella 5.4. La quantità di agente porizzante è pari al 30 % in volume.

Tabella 5.4: Caratteristiche delle pastiglie di LST porose.

Pastiglie Carbonati	
Polveri	Caratteristiche
LST: precursori di La/Sr carbonati e TiO ₂ G5	Polvere ottenuta tramite reazione allo stato solido
Amido di riso	Casa produttrice: Fluka

Pastiglie Nitrati	
Polveri	Caratteristiche
LST: precursori di La/Sr nitrati e TiO ₂ G5	Polvere ottenuta tramite reazione allo stato solido
Amido di riso	Casa produttrice: Fluka

Le polveri di LST e amido di riso sono state miscelate per 24 h in etanolo assoluto, con corpi macinanti di zirconia in contenitori di plastica. Dopo essiccamento in stufa ad aria a 80°C per 24 h, le miscele sono state setacciate a 250 µm. In seguito sono state prodotte delle pastiglie tramite pressatura a secco uniassiale di diametro 15 mm utilizzando circa 1.50 g. La polvere introdotta nello stampo ha subito una pre-pressatura fino a 10 bar, per eliminare l'aria interstiziale, e poi successivamente è stata pressata fino a 30 bar.

Le pastiglie ottenute sono state sinterizzate a 1400°C per 4 h in aria (riscaldamento 50°C/h fino a 600°C, 100°C/h da 600°C a 1400°C) su un supporto di zirconia. Una volta raffreddate sono state caratterizzate tramite XRD e micrografia SEM. Per effettuare l'analisi XRD è stato necessario macinare le pastiglie e setacciarle a 150 µm.

5.2.2 Pastiglie porose di LST-GDC

Sono state prodotte delle pastiglie di LST-GDC (Ce_{0.9}Gd_{0.1} O_{2-δ}) per studiare l'interazione tra il materiale anodico e quello elettrolitico. E' stata scelta la GDC perché è l'elettrolita utilizzato per le celle a combustibile ad ossido solido a temperatura intermedie. Le caratteristiche delle polveri utilizzate per la produzione delle pastiglie sono riportate in tabella 5.5.

Tabella 5.5: Caratteristiche delle pastiglie di LST-GDC porose

Polveri	Caratteristiche	Quantità
LST: precursori di La/Sr carbonati e TiO ₂ P25	Polvere ottenuta tramite reazione allo stato solido	50% in peso
GDC commerciale	Casa produttrice: Fuel Cell Material (GDC 20)	50% in peso
Amido di riso	Casa produttrice: Fluka	40% in volume della miscela LST-GDC

La miscela ottenuta è stata miscelata per 24 h in etanolo assoluto, con corpi macinanti di zirconia. Dopo essiccamento in stufa ad aria a 80°C per 24 h, la miscela è stata setacciata a 250 µm. Le pastiglie sono state prodotte tramite pressatura a secco uni assiale e lo stampo impiegato è di acciaio inox in modo da evitare fenomeni di corrosione. Per ottenere delle pastiglie di diametro di circa 15 mm è stata utilizzata una quantità di circa 1.50 g di miscela. Successivamente, la polvere introdotta nello stampo ha subito una prepressatura fino a 10 bar, per eliminare l'aria interstiziale, e poi successivamente è stata pressata fino a 30 bar.

Le pastiglie in verde sono state sinterizzate in diverse condizioni:

- Calcinazione in forno ad aria a 1400°Cx4h: riscaldamento a 50°C/h fino a 600°C, 100°C/h da 600°C fino a 1400°C (supporto zirconia);
- Calcinazione in forno ad aria a 1400°Cx4h (riscaldamento a 50°C/h fino a 600°C, 100°C/h da 600°C fino a 1400°C) e riduzione in 4% H₂ + Ar a 1100°Cx6h (riscaldamento 200°C/h e flusso di H₂ 1,5 L/h). Il supporto utilizzato è nel primo caso zirconia, nel secondo caso cordierite forata ;

- Calcinazione in 4% H₂ + Ar a 1400°Cx4h (riscaldamento 50°C/h fino a 600°C, 200°C/h fino a 1400°C e flusso di H₂ 1,5 L/h). Il supporto utilizzato è zirconia.

Le pastiglie sono state poi caratterizzate tramite analisi XRD, micrografia SEM e analisi XPS. Per effettuare sia l'analisi XRD che XPS le pastiglie sono state macinate e setacciate a 150 µm.

5.3 Caratterizzazioni

Le polveri ottenute sono state caratterizzate mediante:

- analisi spettroscopica di emissione atomica in plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES), per determinare il titolo dei precursori e per il controllo della stechiometria della polvere LST;
- analisi termogravimetrica (TG-DSC), per lo studio della perdita in peso del campione al variare della temperatura, in modo da stabilire la miglior temperatura di calcinazione;
- analisi ai raggi X, per l'identificazione delle fasi presenti dopo sintesi;
- analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM), per lo studio della morfologia delle particelle e l'analisi EDS per determinare la composizione delle tre miscele di partenza;
- La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) per determinare lo stato di ossidazione dei cationi;
- L'analisi di fluorescenza di Raggi-X (XRF) per determinare la stechiometria della perovskite;
- spettroscopia infrarossa (IR), per l'identificazione dell'eventuale organico rimasto adsorbito sul campione.

5.3.1. Spettroscopia di emissione atomica ICP

La spettrometria ad emissione atomica induttivamente accoppiata al plasma d'argon (Inductively Coupled Plasma) è una tecnica utilizzata per la determinazione di elementi inorganici presenti in matrici diverse.

Lo strumento base è costituito da una torcia dove viene generato il plasma ed introdotto il campione nebulizzato in argon, e dalla parte ottica che raccoglie e quantifica l'intensità luminosa emessa dagli elementi analizzati. Lo stato di plasma viene generato all'interno della torcia e viene mantenuto dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenze. In queste condizioni si possono raggiungere temperature comprese tra 7000 e 10000 K, alle quali tutti gli elementi presenti nel campione nebulizzato in argon raggiungono un livello energetico superiore al loro stato fondamentale. Gli elettroni dell'atomo eccitati tornano poi allo stato fondamentale per via diretta oppure attraverso livelli energetici intermedi; in questi passaggi avviene l'emissione di energia luminosa che genera uno spettro di emissione a diverse lunghezze d'onda (righe). Ciascuna riga dello spettro è originata da una particolare transizione elettronica tra due differenti livelli energetici, e poiché ciascuna specie atomica è caratterizzata da una serie di possibili stati o livelli energetici, gli atomi producono un proprio spettro di emissione caratteristico. L'intensità di una riga spettrale dipende sia dalla probabilità della transizione sia dal numero di atomi che sono in grado di effettuarla. Poiché a queste temperature il numero di atomi eccitati è rapportabile al numero complessivo di atomi presenti è possibile stabilire una buona relazione lineare tra l'intensità della radiazione emessa e la concentrazione di atomi presenti.

Quest'analisi è stata effettuata sui precursori delle varie miscele per determinarne l'esatta stechiometria e di conseguenza l'esatta massa molare. Mentre i nitrati di lantanio e stronzio sono stati sciolti in acqua, i carbonati di lantanio e stronzio e l'ossido di lantanio sono stati sciolti in acido citrico 1 M. Una volta titolati i precursori questi sono stati posti sottovuoto in quanto igroscopici. L'analisi è stata applicata anche per determinare il titolo esatto delle soluzioni di La/Sr carbonati e nitrati e delle soluzioni stock.

L'analisi tramite ICP è stata impiegata anche per determinare la stechiometria delle polveri di LST sintetizzate tramite sintesi chimica (soluzione La/Sr nitrati) e tramite sintesi allo stato solido.

Per poter avere delle soluzioni di LST è stato necessario effettuare una digestione acida indotta da microonde. Per sciogliere circa 40 mg di campione di LST sono stati aggiunti 4 mL di HNO₃ (al 65%) e 1 mL di HF (al 50%) e

successivamente è stato eseguito un ciclo al microonde. Una volta raffreddate le soluzioni ottenute, sono stati aggiunti 20 mL di una soluzione di $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ al 1,8 % e HCl al 10%. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ è un agente complessante in grado di rendere solubili eventuali precipitati di alcuni fluoruri. Dopo un ulteriore trattamento al microonde le soluzioni limpide sono state raffreddate e portate a volume.

5.3.2. Analisi termiche DSC e TGA

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è un'analisi termica con la quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici nella sostanza ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti allo stesso programma controllato di temperatura. Esistono due diverse tecniche di misurazione, a compensazione di energia o a flusso di calore.

La strumentazione utilizzata è una DSC a flusso di calore che è composta da un'unica camera riscaldata nella quale si depone sia il campione che il riferimento collegati ciascuno ad una termocoppia. La differenza di temperatura tra le due celle, che è proporzionale alla differenza nel flusso termico, viene utilizzata per determinare proprietà come capacità termica, entalpia di reazione, di formazione o transizione di fase.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica in cui si misura il peso di una sostanza, con l'uso di una termobilancia, mentre essa è soggetta ad riscaldamento controllato. Le informazioni ottenibili dal termogramma sono generalmente: stabilità termica, stabilità termoossidativa, contenuto di umidità e contenuto di altri composti volatili.

Entrambe le analisi sono state effettuate sui singoli precursori, sulle 3 miscele e sulle resine ottenute per sintesi chimica con velocità di riscaldamento di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a 1300°C in flusso d'aria. Sulla base dei dati ottenuti sulle 3 miscele sono state scelte le temperature di calcinazione.

5.3.3. Diffrazione a raggi X (XRD)

L'analisi diffrattometrica può essere eseguita sia su polveri che sui materiali densi e sfrutta la diffrazione dei raggi X di una selezionata lunghezza d'onda, da parte di famiglie di piani cristallografici paralleli, separati da una distanza d . Se l'angolo della radiazione incidente θ è tale da soddisfare la legge di Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{con } n = \text{numero intero}$$

Si ha interferenza positiva tra i raggi diffratti e quindi una radiazione con intensità misurabile.

Ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d . Dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente mediante dei diffrattogrammi registrati con gli standard JCPDS.

L'analisi è stata condotta sulle polveri calcinate alle varie temperature e sulle pastiglie precedentemente macinate e setacciate con setaccio da 150 μm , con un diffrattometro a raggi X (modello D8 advance Bruker con rivelatore Lynx-Eyes) utilizzando la radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). L'intervallo di indagine, in unità di misura 2θ , è stato scelto tra 10° e 80° con un passo di $0,02^\circ$ ed una velocità di scansione di 0,5 s/step.

In questo caso specifico i cartellini JCPDS di riferimento sono stati: 79-0188 ($\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$), 35-0734 (SrTiO_3), 84-1286 (TiO_2 rutilo), 76-0445 (TiO_2 anatasio), 83-1344 (La_2O_3), 05-0418 (SrCO_3), 01-084-1963 ($\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$), 01-076-1375 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 47-0890 ($\text{LaO}(\text{NO}_3)$) e 81-1066 ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), 75-0162 per ($\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$). Per la LST non è stato trovato nel database la scheda relativa all'esatta stechiometria desiderata ($\text{Sr}_{0,4}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$), è stata utilizzata perciò quella ad essa più simile cioè $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{TiO}_3$.

Per meglio valutare la composizione quantitativa di ogni singola fase sono stati anche eseguiti dei raffinamenti Rietveld sui singoli diffrattogrammi. Il metodo Rietveld è basato sulla simulazione di uno spettro di diffrazione da polveri misurato a partire dai modelli della struttura cristallina di ciascuna fase presente, allo scopo di ottenere il "miglior accordo" tra il profilo misurato e quello calcolato.

L'analisi del profilo osservato è basata sulla misura delle posizioni e delle intensità dei picchi. Dopo aver analizzato gli spettri di diffrazione, ed aver riconosciuto le fasi esistenti all'interno della miscela polifasica, si opera tramite raffinamenti successivi dei vari parametri per raggiungere il miglior accordo tra il profilo calcolato ed osservato. Quanto più i due profili saranno simili tanto più saranno esatti i parametri cristallografici utilizzati per la costruzione del profilo. Per raggiungere il "best fit" viene adottato l'algoritmo Rietveld, il quale definisce il valore dell'intensità calcolata punto per punto, per l'angolo 2θ .

5.3.4 Microscopia elettronica a scansione SEM/EDS

Lo studio sulla microstruttura e le dimensioni delle polveri viene svolto attraverso il microscopio a scansione elettronica (SEM) Leica Cambridge Stereoscan 438VP.

Il SEM utilizza un fascio di elettroni accelerato per effettuare una scansione sulla superficie del campione e registrare l'immagine che può essere prodotta da:

- elettroni secondari: che derivano da un urto anelastico del fascio che provoca l'espulsione di elettroni debolmente legati i quali, se hanno un'energia sufficiente, emergono in superficie;
- elettroni retrodiffusi: che derivano dall'urto elastico degli elettroni del fascio primario che collidono con gli elettroni più interni e vengono respinti all'esterno dopo aver rimbalzato con gli elettroni incontrati nel loro cammino.

Può essere ricostruita un'immagine del campione misurando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione.

L'accoppiamento al microscopio elettronico a scansione di sistemi di microanalisi che analizzano i raggi X caratteristici emessi dal campione permette tutta una serie di indagini, sia qualitative che quantitative, circa la composizione elementare dei materiali in esame. I due tipi di spettrometri

utilizzati per l'analisi dei raggi X sono a dispersione di lunghezza d'onda (WDS: "Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy") e quello a dispersione di energia (EDS, "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy"), come è il questo caso. Il fascio elettronico è una corrente di elettroni che sui campioni elettricamente non conduttivi provoca l'accumulo di una carica statica negativa, con inevitabili difficoltà nella formazione dell'immagine. Pertanto i campioni vengono ricoperti con un film conduttivo che può essere oro o carbonio; lo spessore del film conduttivo deve essere talmente sottile da non alterare dal punto di vista morfologico la superficie, per questo viene depositato mediante un processo di metallizzazione di tipo *sputtering*.

5.3.5 Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS) è una tecnica che si basa sull'analisi di fotoelettroni emessi, in seguito ad irraggiamento del campione con raggi X, in funzione della loro energia di legame. Il principio su cui si basa l'analisi XPS è l'effetto fotoelettrico: quando un sistema è colpito da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia $h\nu$, c'è una probabilità finita che un fotone sia assorbito e che un certo elettrone sia promosso ad un livello non occupato, o che sia emesso come fotoelettrone

Il bilancio energetico del processo corretto con la funzione lavoro del solido ϕS è descritto dalla relazione di Einstein:

$$h\nu = BE + KE + \phi S$$

in cui ν è la frequenza della radiazione incidente, BE (*Binding Energy*) è l'energia di legame dell'elettrone (*Binding Energy*) definita rispetto al livello di vuoto, mentre KE (*Kinetic Energy*) rappresenta l'energia cinetica del fotoelettrone e dipende dal livello da cui è stato emesso.

Nota la frequenza della radiazione incidente, è possibile calcolare l'energia di legame dell'elettrone foto emesso dalla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi.

Affinchè avvenga la fotoemissione, l'energia $h\nu$ della radiazione incidente deve essere superiore all'energia di legame: solo così si può indurre l'emissione di

elettroni da gusci differenti e da atomi differenti originando un fascio polienergetico di elettroni.

I picchi fotoelettronici cadono a valori di BE caratteristici per ogni singolo atomo e questo permette l'identificazione qualitativa degli elementi presenti nel campione. Inoltre la posizione dei picchi di un elemento può variare anche di qualche di eV a seconda dell'intorno chimico dell'elemento o in funzione dello stato di ossidazione.

Un fattore importante per la tecnica XPS riguarda la sua caratteristica di essere una tecnica così detta di "superficie". Va infatti considerato che la profondità di assorbimento dei fotoni X è generalmente nell'ordine dei μm .

Essenzialmente, uno spettrometro XPS è costituito da una sorgente di raggi X, una camera di fotoionizzazione in ultra-alto vuoto, un analizzatore d'elettroni, un rivelatore contatore di elettroni ed un elaboratore per l'acquisizione e la visualizzazione dei dati. L'analizzatore di elettroni consiste in un analizzatore elettrostatico a superfici emisferiche concentriche (CHA) nel quale gli elettroni uscenti dalla superficie del campione vengono discriminati in base alle loro energie cinetiche.

La necessità di lavorare in condizioni di UHV (*Ultra High Vacuum* $< 10^{-7}$ Pa) è dovuta principalmente a due motivi: in primo luogo, gli elettroni emergenti dalla superficie del campione nel tragitto verso l'analizzatore devono subire il minor numero possibile di urti; in secondo luogo, essendo l'XPS una tecnica con elevata sensibilità superficiale, è necessario ridurre il più possibile la contaminazione della superficie del campione dovuta a specie residue eventualmente presenti nella camera dell'analisi.

L'analisi XPS è stata svolta esternamente presso l'istituto CNR/ISMN di Palermo.

5.3.6 Spettroscopia di fluorescenza di Raggi X (XRF)

L'analisi di fluorescenza ai Raggi-X si basa sul principio che per cui ogni elemento, investito da un fascio di raggi-x, emette uno spettro di radiazioni X di lunghezza d'onda caratteristica. L'emissione di tale lunghezza d'onda è provocata dalla transizione di elettroni tra i vari orbitali. Dipende dal gap

energetico esistente fra questi ultimi e dalla lunghezza d'onda dei fotoni X emessi. L'apparecchiatura di fluorescenza di RX è dotata di un cristallo analizzatore e permette di isolare ogni singola lunghezza d'onda dello spettro emesso ed inviarla tramite un rivelatore che ne misura l'intensità. L'intensità delle radiazioni caratteristiche di ogni elemento è proporzionale alla sua concentrazione all'interno della matrice in cui si trova.

La trasformazione dalla misura dell'intensità di una radiazione caratteristica alla determinazione della concentrazione, espressa in percentuale in peso di un elemento, è reso possibile grazie ad una metodologia che permette le correzioni degli effetti matrice. Con tale termine si intende l'insieme delle influenze, fonti di errori, che vengono esercitate dalla natura del campione (a composizione sempre complessa) sull'intensità di una riga caratteristica di un qualsiasi suo elemento componente. E' noto infatti che l'intensità di una riga oltre ad essere in funzione della concentrazione dell'elemento in esame è condizionata anche della natura e concentrazione degli altri costituenti il campione, vale a dire della matrice in cui è immerso l'elemento da determinare.

I campioni sono stati preparati miscelando la polvere di LST con ceria, in quantità 0.3 g e 0.1 g. La miscela ottenuta è stata pressata a 100 kN in modo da ottenere delle pastiglie di diametro 1 cm.

5.3.7 Spettroscopia infrarossa (IR)

La radiazione infrarossa (IR) si riferisce, in generale a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde. La maggior parte delle applicazioni analitiche è ristretta alla porzione dello spettro riferita al medio infrarosso, compresa cioè tra i 4000 e i 400 cm^{-1} .

La spettroscopia infrarossa ha estese applicazioni sia in analisi qualitative che in quelle quantitative anche se, il suo utilizzo più importante è quello riferito all'identificazione dei composti attraverso il riconoscimento delle bande caratteristiche. In tabella 5.6 vengono riportati i valori indicativi di numero d'onda ai quali sono riscontrabili le bande di assorbimento di alcuni gruppi caratteristici.

Tabella 5.6 – Valori dei numeri d'onda ai quali si riscontrano gli assorbimenti di alcuni gruppi caratteristici

NUMERO D'ONDA (cm^{-1})	GRUPPO CARATTERISTICO
4000-2700	Stretching X-H (X= C, O, N, etc.)
2500-2000	Stretching dei legami tripli (es. $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$)
1900-1600	Stretching dei legami doppi (es. $\text{C}=\text{C}$)
1500-1200	Stretching dei legami singoli e deformazioni degli angoli di legame
< 1200	Stretching dei legami C-Y (Y= alogeno)

L'assorbimento della radiazione IR da parte di una molecola provoca transizioni vibrazionali e rotazionali. Affinché una molecola possa assorbire tale radiazione si deve avere un netto cambiamento del momento dipolare in seguito ad un moto vibrazionale o rotazionale. In questo modo infatti la molecola, vibrando, produce un campo elettrico oscillante che rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Capitolo 6 - Risultati e discussione

6.1 Introduzione

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi sono stati divisi in due parti. Nella prima parte di questo capitolo sono stati riportati e discussi i risultati delle analisi per la determinazione delle condizioni migliori per la sintesi della perovskite di $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (LST). Il metodo utilizzato per lo studio della sintesi della fase può essere così schematizzato:

1. Identificazione e analisi dei precursori;
2. Studio dell'influenza della temperatura di calcinazione nella formazione della fase perovskitica di interesse mediante sintesi allo stato solido;
3. Miglioramento del metodo di sintesi mediante solubilizzazione dei precursori e influenza della reattività di TiO_2 sulla formazione della fase;
4. Sintesi chimica di LST;
5. Caratterizzazione delle polveri sintetizzate mediante le due tipologie di sintesi (stato solido – sintesi chimica);
6. Determinazione della stechiometria di LST.

Successivamente è stata studiata la stabilità di LST sotto forma di pastiglie porose calcinate in aria ed ad alta temperatura. La perovskite per poter essere utilizzata come anodo nelle SOFC deve mantenere la sua struttura e non deve subire fenomeni di degradazione. E' stata studiata anche l'interazione LST e GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$), materiale elettrolitico, attraverso la produzione di pastiglie LST-GDC sinterizzate sia in aria che in atmosfera riducente. Tramite analisi XPS si è voluto verificare la presenza della coppia $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ necessaria per indurre l'ossidazione del combustibile.

6.2 Precursori

La natura dei precursori riveste una gran importanza nella sintesi di un composto ceramico. Essi devono essere facilmente manipolabili, poco costosi e stabili nel tempo per consentire l'ottenimento di stechiometrie ben definite. Da una accurata analisi della letteratura si è potuto constatare come i precursori più utilizzati per la sintesi della fase $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ siano carbonati, nitrati e ossidi dei cationi di interesse. Le caratteristiche di questi composti sono riassunte in tabella 6.1. Questi precursori presentano una diversa reattività che è proporzionale al loro costo che segue l'andamento: ossidi < carbonati < nitrati. I nitrati, infatti, in temperatura danno origine ad una reazione di combustione e il energetico favorisce la formazione del prodotto a temperature inferiori rispetto ai carbonati ed ossidi.

Tabella 6.2: Caratteristiche dei precursori considerati.

Precursori	Casa Produttrice	Purezza	Peso molecolare teorico [g/mol]
La_2O_3	Sigma-Aldrich	99.99 %	325,82
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	Sigma-Aldrich	99.9 %	457,84
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	99.5 %	336,11
SrCO_3	Sigma-Aldrich	99.9 %	147,63
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99.9 %	211,63
TiO_2	Degussa	99.5 %	79,79

Gli ossidi e i carbonati, altamente igroscopici, subiscono un processo di essiccamento prima di essere utilizzati per la sintesi. Le temperature di trattamento variano in funzione del componente considerato: da 105°C a 300°C per lo stronzio carbonato e il titanio ossido, a 800°C a 1500°C per il lantanio ossido [32]. Per quest'ultimo reagente non si può parlare quindi di essiccamento ma di vera e propria temperatura di calcinazione. Per questo

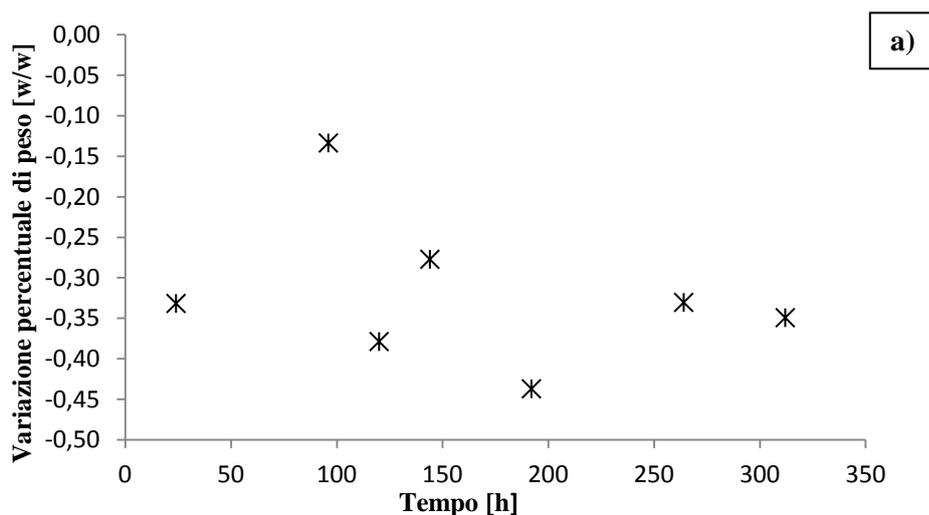
motivo è stato eseguito uno studio di disidratazione di tutti i composti nel tempo ponendo una aliquota di ciascuno in stufa a 105°C. In figura 6.1 sono riportate le variazioni di peso dei vari precursori in funzione del tempo.

Lantano

Come prevedibile dalle temperature considerate in letteratura, l'ossido di lantano non raggiunge peso costante nell'intervallo di tempo considerato. L'ossido inoltre, risulta talmente sensibile all'umidità che già in fase di raffreddamento all'aria e pesata si ri-idrata. La sua instabilità lo rende quindi difficilmente manipolabile in processi di sintesi di polveri stechiometriche. I trattamenti termici considerati in letteratura, inoltre, date le alte temperature considerate (maggiori di 800°C) causano una parziale sinterizzazione delle particelle che aggregandole ne diminuisce fortemente la reattività.

Il carbonato di lantano, invece, è particolarmente igroscopico: già dopo le prime ore perde circa il 20% del suo peso iniziale. A differenza dell'ossido, il carbonato si stabilizza dopo circa 300 h di essiccamento.

Tra i precursori del lantano, il nitrato è il composto che raggiunge un valore pressoché costante del peso dopo 150 h di essiccamento.



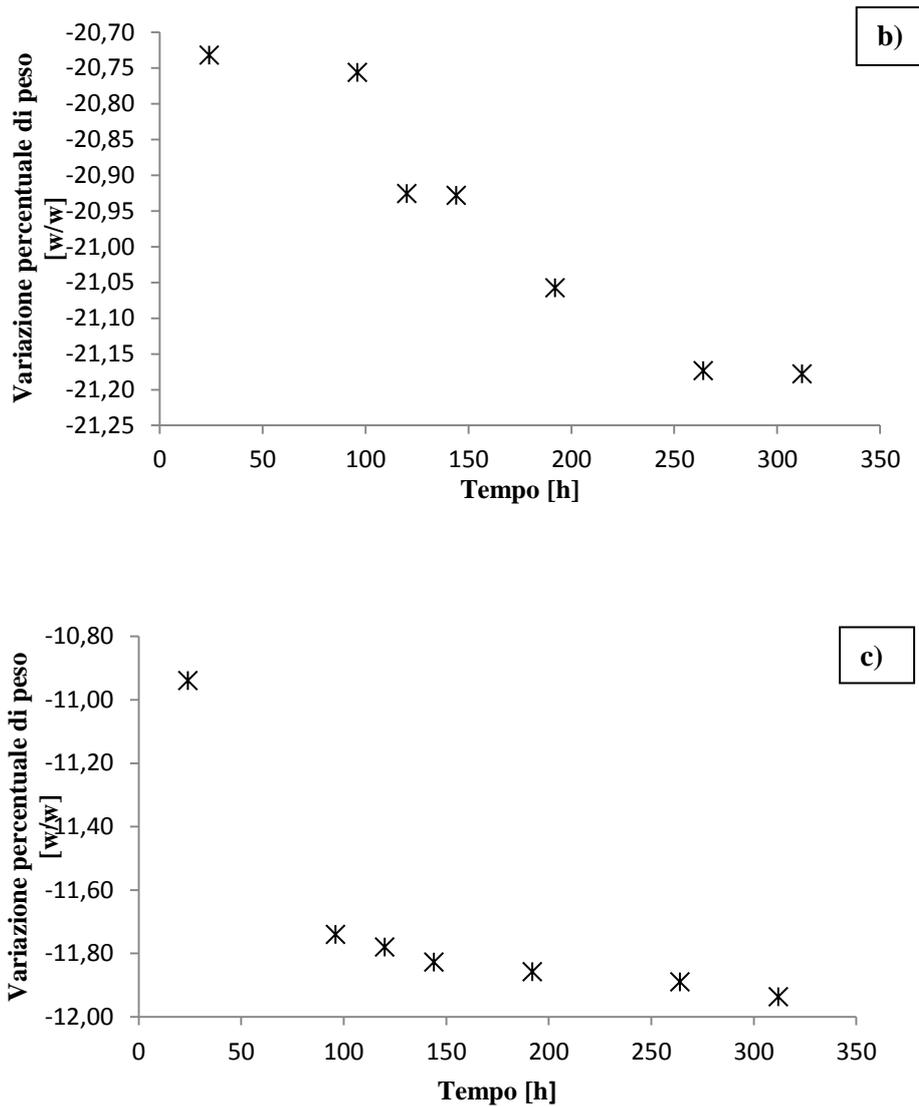


Figura 6.6: Variazione di peso nel tempo dei precursori di lantanio considerati:

a) La_2O_3 ; b) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$; c) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Per poter standardizzare il processo di produzione del sistema di interesse è necessario avere a disposizione precursori di titolo noto e stabile nel tempo. I trattamenti termici sopra i 250°C benché permettano di eliminare l'eventuale H_2O adsorbita, possono indurre forti aggregazioni delle polveri che ne riducono la reattività. In aggiunta non assicurano la costanza del peso in caso di reagenti altamente igroscopici, che possono ugualmente adsorbire forti quantità di acqua in condizioni di alta umidità atmosferica durante le operazioni di pesata. Un'alternativa è portare a saturazione il sale e poi titolarlo, assicurando così un peso molecolare costante.

Sono state fatte, quindi, prove di saturazione dei sali essiccati lasciandone una aliquota all'aria per 5 giorni. In figura 6.2 vengono riportati l'aumento percentuale di peso dei reagenti di lantano nel tempo.

Il grafico conferma che il carbonato si dimostra essere l'unico a raggiungere peso costante, mentre l'ossido e il nitrato di lantano confermano l'andamento descritto precedentemente.

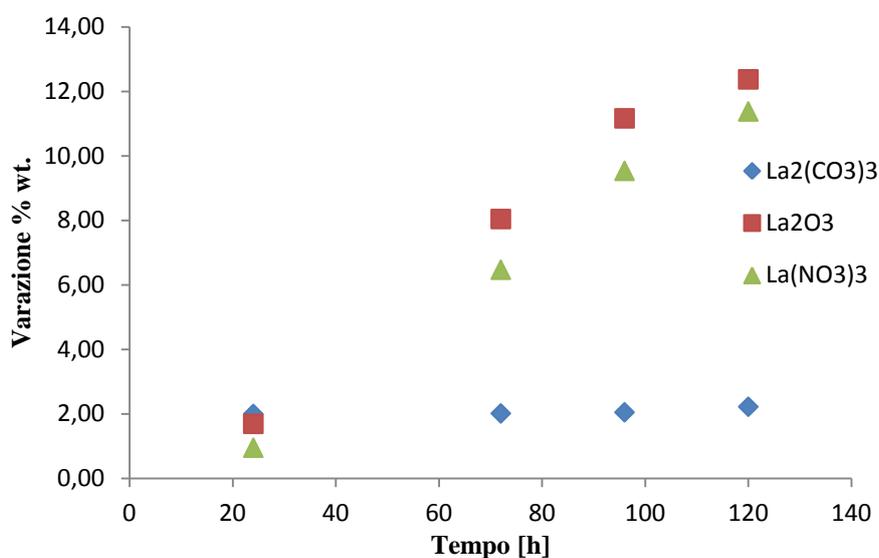


Figura 6.2: Aumento di peso dei sali di Lantano.

Per meglio comprendere questi andamenti, i precursori sono stati analizzati tramite diffrazione a raggi X e termo gravimetria con contemporanea calorimetria differenziale a scansione. Le analisi TG-DSC sono state fatte in flusso di aria con una velocità di riscaldamento di 10°C/min fino a 1300°C.

Il lantano ossido, La₂O₃, ha una struttura di tipo esagonale. L'esame della letteratura ^[52] ha suggerito che questo sale sia talmente igroscopico che a temperatura ambiente non solo si idrata ma cambia la propria struttura convertendosi in La(OH)₃. L'analisi XRD riportata in figura 6.3, ha infatti permesso di verificare come il precursore utilizzato sia formato da una miscela di La(OH)₃ e La₂O₃. Nel diffrattogramma sono riportati gli indici di Miller

principali delle due fasi. L'analisi TG-DSC, riportata in figura 6.4, presenza di 3 processi di decomposizione.

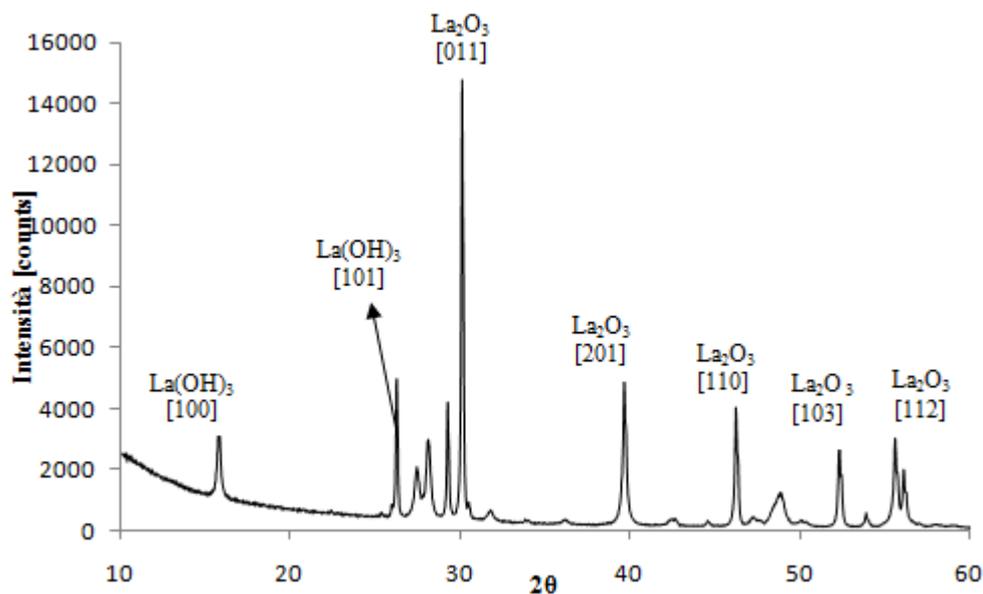


Figura 6.3: Difrattogramma La₂O₃.

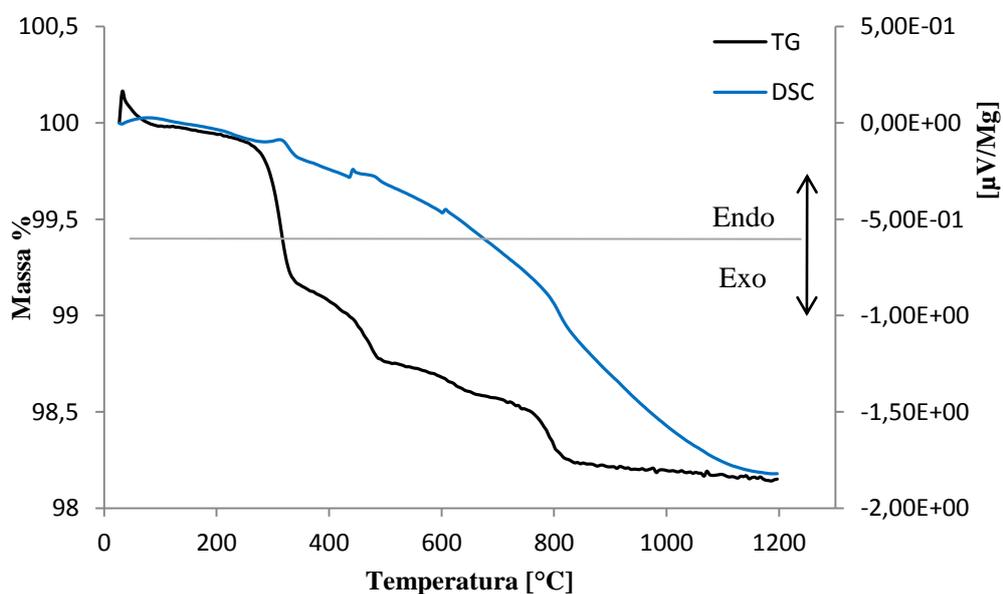
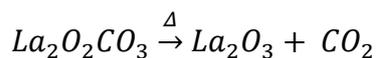


Figura 6.4: Analisi TG-DSC di La₂O₃.

I tre fenomeni possono essere ricondotti a 3 temperature tipiche delle trasformazioni riportate nelle due equazioni seguenti:





Le temperature di decomposizione sono:

- **T = 331°C** (picco endotermico): la percentuale $\text{La}(\text{OH})_3$ presente nel campione (a causa dell'acqua di idratazione La_2O_3 si trasforma a $\text{La}(\text{OH})_3$) si decompone a LaOOH (perdita dello 0.75% in peso);
- **T = 476°C** (picco endotermico) decomposizione di LaOOH a La_2O_3 (perdita di peso dello 1.18%) ;
- **T = 801°C** (picco endotermico) questa temperatura potrebbe corrispondere alla degradazione della fase $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. L'ossido di lantano, infatti, oltre a essere sensibile all'umidità, è anche sensibile alla CO_2 presente in atmosfera con la possibile formazione del carbonato. La perdita di peso è pari allo 1.7 %.

Per quanto riguarda il carbonato di lantano, il difrattogramma illustrato in figura 6.5, mostra i picchi principali di $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$.

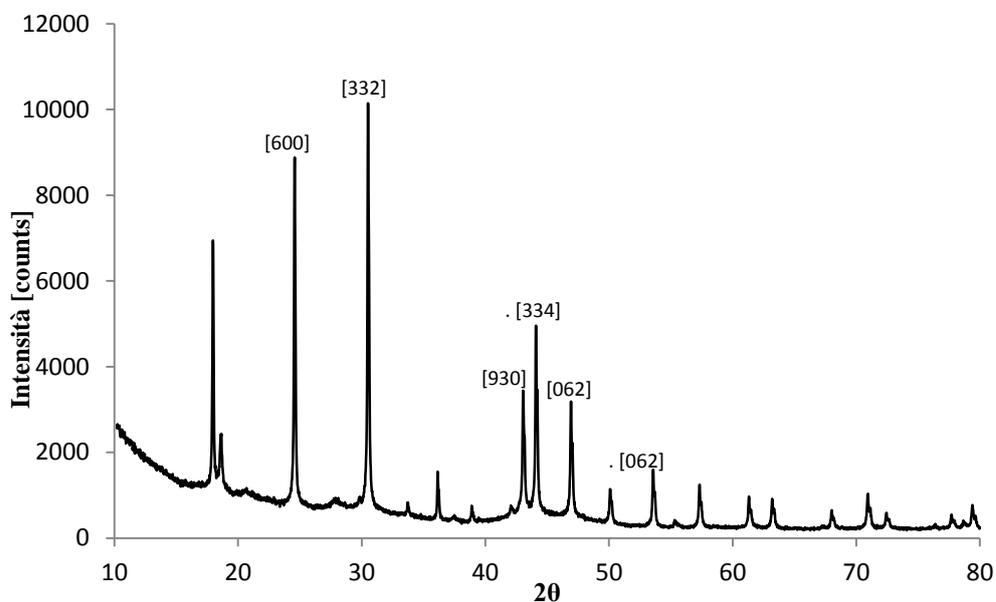


Figura 6.5: Difrattogramma $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$

L'analisi TG-DSC del carbonato di lantanio è riportata in figura 6.6 e mostra tre processi di decomposizione.

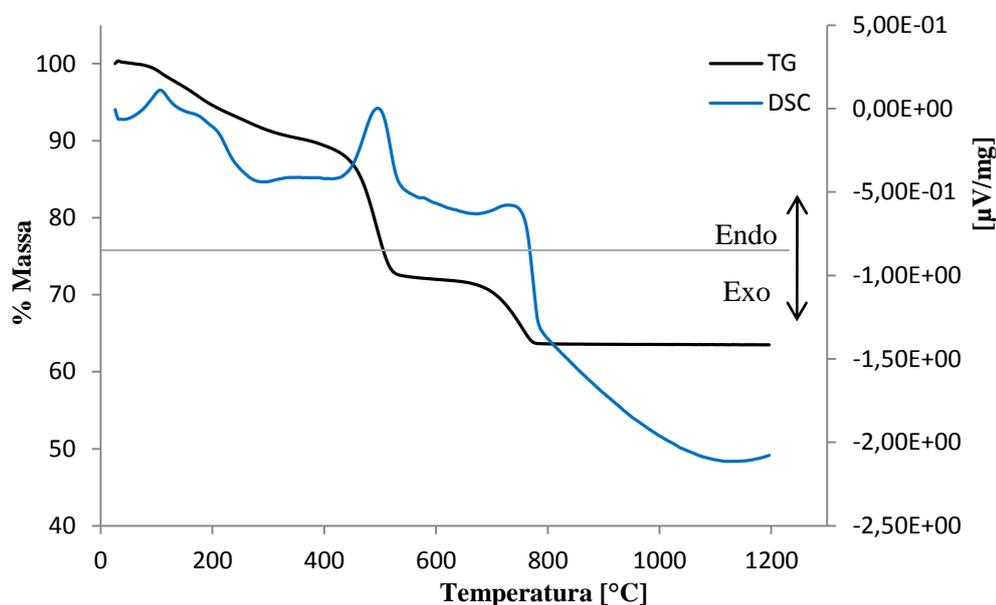
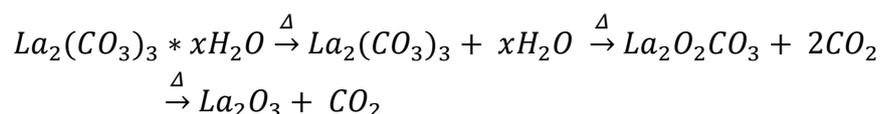


Figura 6.6: Analisi TG-DSC di $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$

Il meccanismo di decomposizione del carbonato di lantanio può essere così descritto:



Le temperature indicate si riferiscono a:

- **T = 106°C** (picco endotermico) perdita molecole d'acqua di idratazione (perdita di peso del 1.2 wt. %.);
- **T = 481°C** (picco endotermico) decomposizione a $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (perdita di peso del 25 wt. %.);
- **T = 771°C** (picco endotermico) decomposizione a La_2O_3 (perdita di peso del 37 wt.%.).

Anche nel caso del nitrato di lantanio, l'analisi XRD ha confermato la sua presenza. Il diffrattogramma del nitrato di lantanio è illustrato in figura 6.7 e sono riportati gli indici di Miller dei picchi principali.

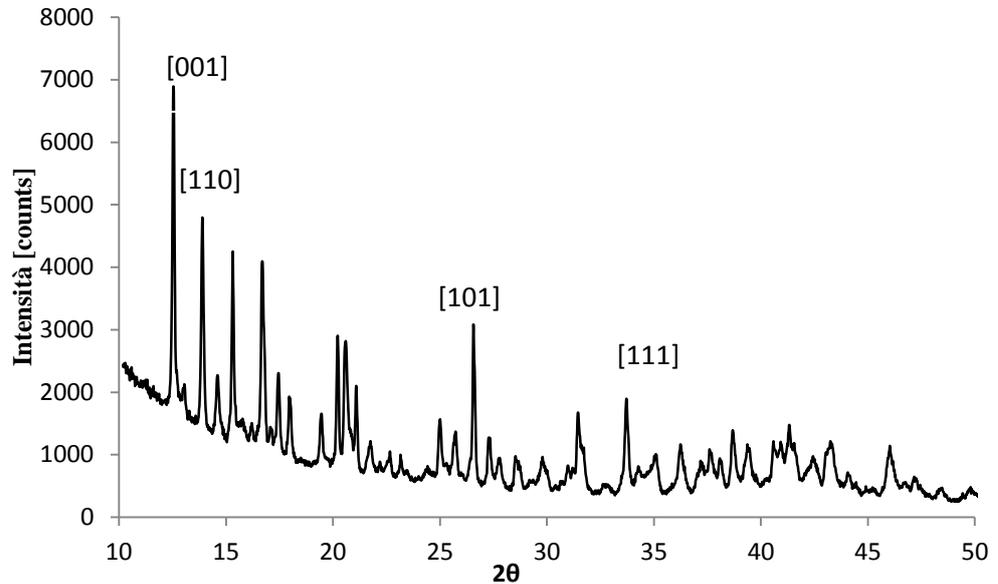


Figura 6.7: Difrattogramma di $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

L'analisi termica del nitrato di lantanio è illustrata in figura 6.8. Il meccanismo di degradazione del nitrato di lantanio è più complesso rispetto all'ossido e al carbonato di lantanio, dato che si hanno quattro processi di decomposizione.

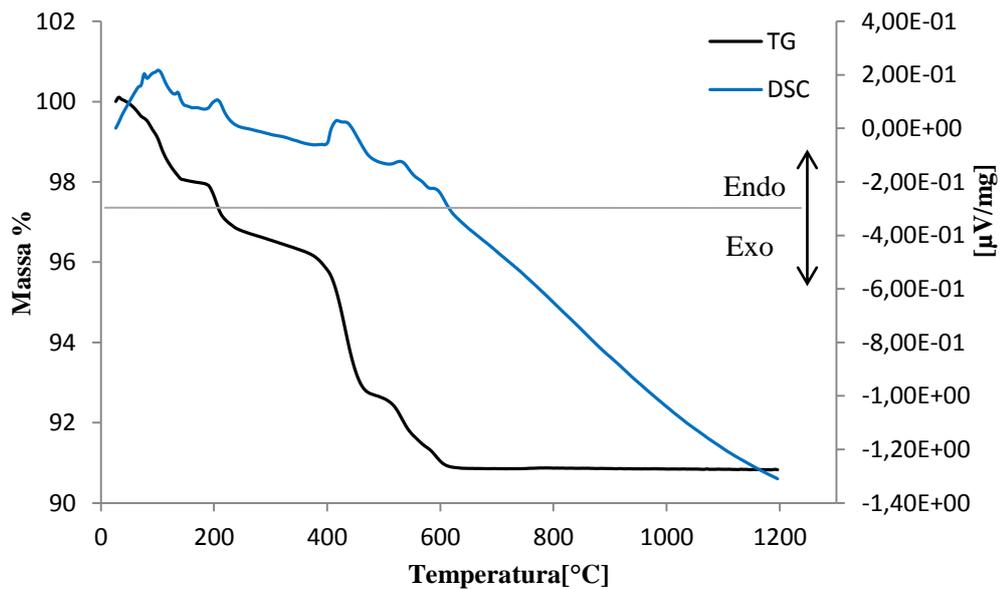
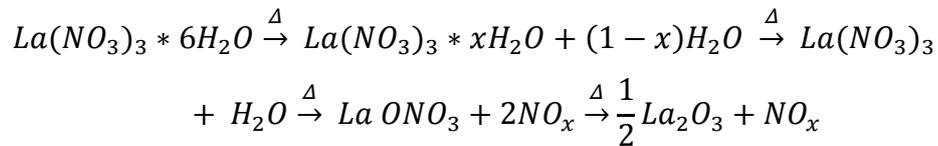


Figura 6.8: Analisi TG-DSC di $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Il processo di decomposizione può essere così descritto:



Le temperature indicate di seguito si riferiscono ai seguenti fenomeni:

- **T = 80°C** (picco endotermico) perdita di x molecole di acqua: (perdita di peso fino a 98.3 %);
- **T = 176°C** (picco endotermico) formazione del composto anidro (perdita fino a 97.39 %);
- **T = 456°C** (picco endotermico) decomposizione a LaONO_3 (perdita fino a 93.05 %);
- **T = 576°C** (picco endotermico) decomposizione a La_2O_3 (perdita fino a 91.03 %).

Stronzio

Anche per i composti dello stronzio considerati sono state effettuate degli studi di essiccamento. Gli andamenti sono riportati in figura 6.9.

Il carbonato e nitrato di stronzio raggiungono peso costante circa 200 h di essiccamento con una minor perdita di peso per carbonato di stronzio. Questo sale subisce generalmente un processo di essiccamento a 300°C prima di essere utilizzato nella sintesi della polvere.

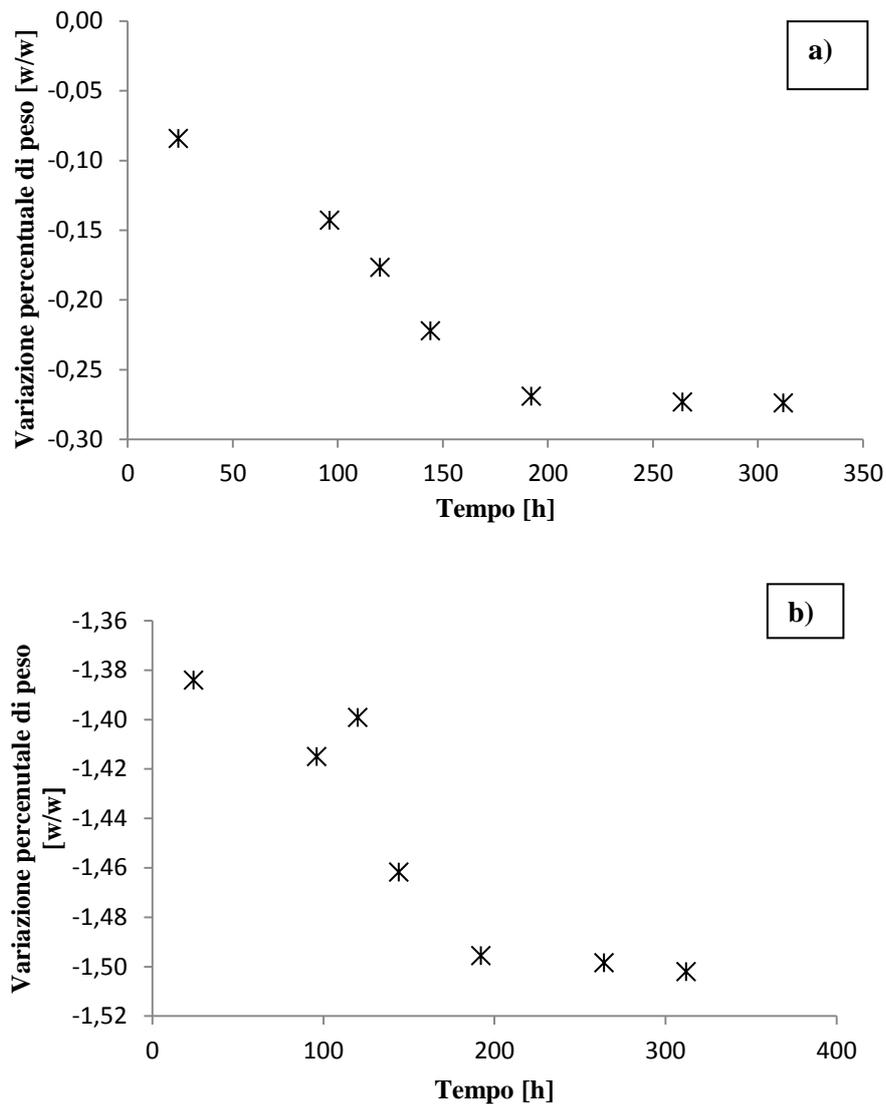


Figura 6.9: Variazione di peso nel tempo di a) SrCO₃, b) di Sr(NO₃)₂.

Le prove di idratazione di questi sali essiccati esposti all'aria, riportate in figura 6.10, confermando l'andamento di disidratazione precedentemente descritto, dato il nitrato di stronzio si idrata 3 volte di più del carbonato di stronzio. Tuttavia l'intervallo di tempo considerato non è necessario per raggiungere la completa saturazione.

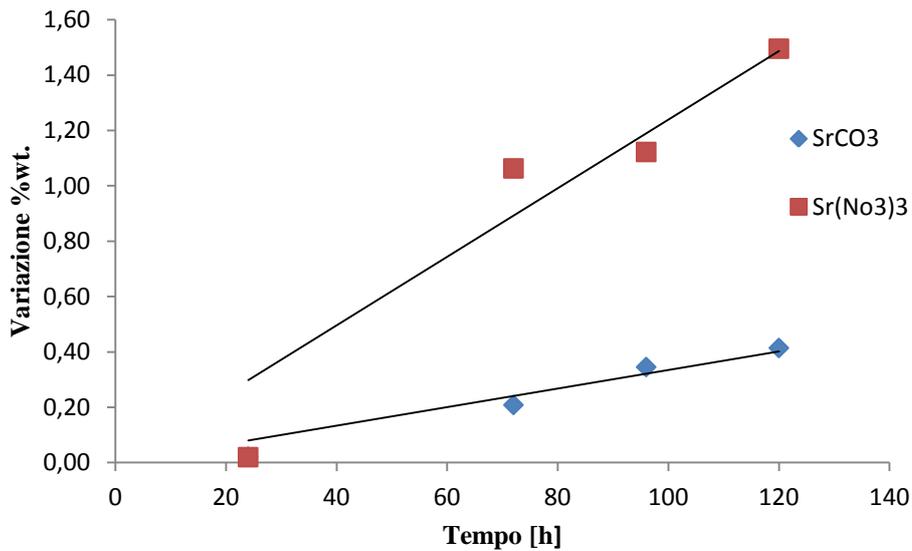


Figura 6.10: Aumento di peso dei sali di Stronzio.

Ogni composto, inoltre, è stato caratterizzato tramite analisi XRD e analisi termo gravimetrica.

Il diffrattogramma riportato in figura 6.11 mostra la presenza del carbonato di stronzio. In figura vengono riportati gli indici di Miller dei segnali principali.

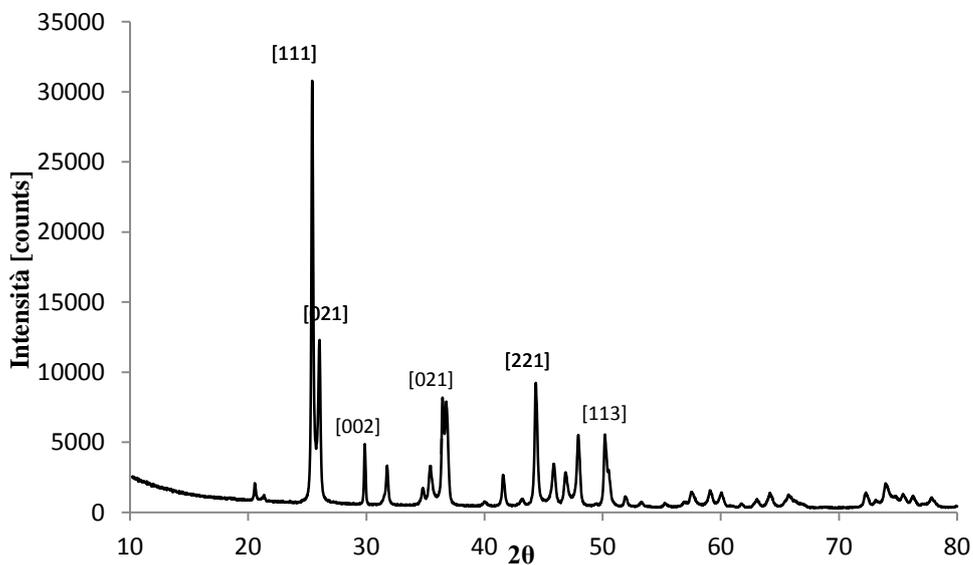
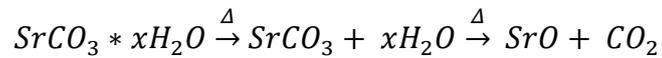


Figura 6.11: Diffrattogramma di SrCO₃.

L'analisi termica di questo composto presenta due processi di decomposizione, come si può vedere in figura 6.12, con formazione finale dell'ossido di stronzio.

La reazione di decomposizione è la seguente:



Le temperatura riportate si riferiscono ai seguenti fenomeni di degradazione:

- **T = 106°C** (picco endotermico) perdita delle molecole di acqua;
- **T = 1050°C** (picco endotermico) con formazione di SrO e perdita di peso del a 30.1 wt %.

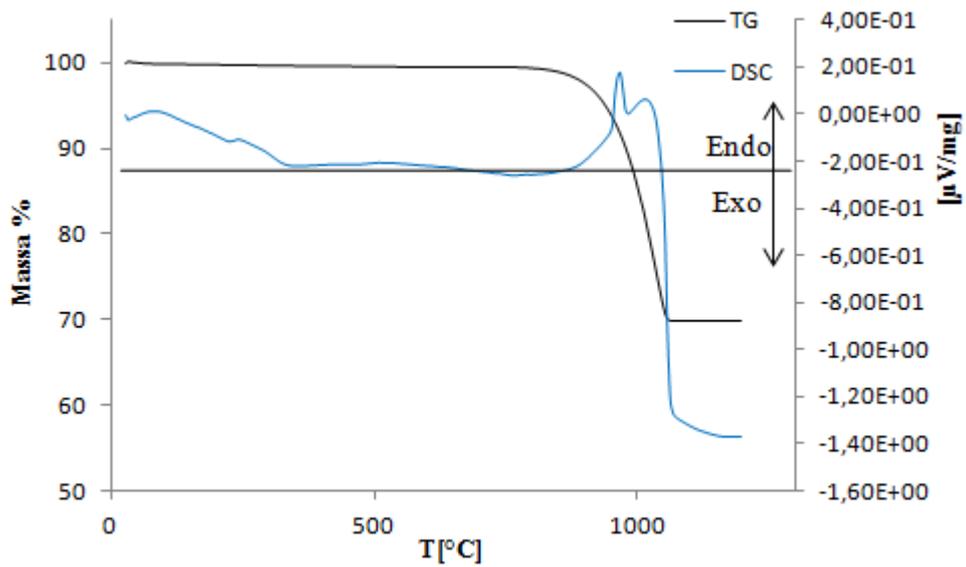


Figura 6.12: Analisi TG-DSC di SrCO₃.

Il digrattogramma del nitrato di stronzio è riportato in figura 6.13. Nella figura sono riportati gli indici di Miller dei segnali principali.

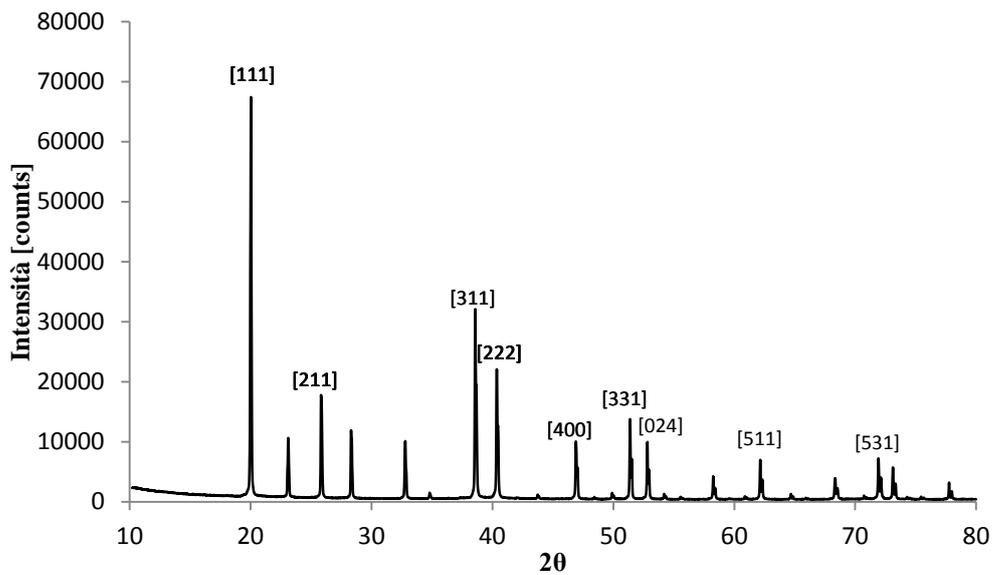


Figura 6.13: Difrattogramma di $Sr(NO_3)_2$.

In questo caso il nitrato di stronzio presenta un solo meccanismo di decomposizione, come si vede figura 6.14, a temperatura pari a $730^\circ C$ (decomposizione endotermica) con formazione di SrO (una perdita di peso del a 51.6 wt. %.).

La reazione di decomposizione è la seguente:

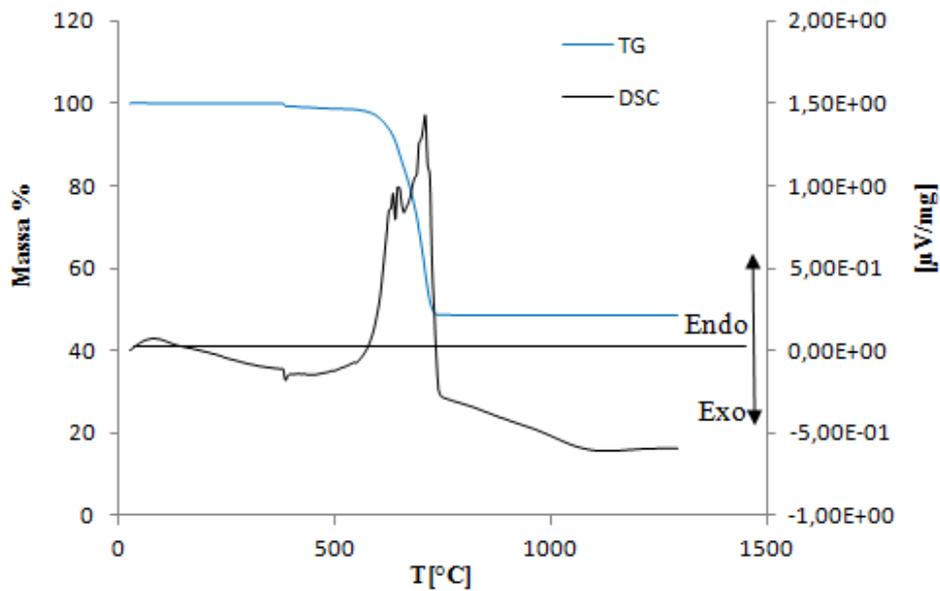
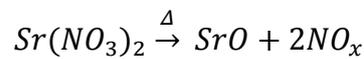


Figura 6.14: Analisi TG-DSC di $Sr(NO_3)_2$.

Le analisi effettuate sui precursori sia di lantanio che di stronzio confermano la forte tendenza all'idratazione dei composti. I reagenti di lantanio risultano più igroscopici di quelli di stronzio e addirittura l'ossido di lantanio presenta una fase secondaria $\text{La}(\text{OH})_3$ dovuta ad una reazione tra l'ossido e l'umidità dell'aria.

Dato che la conoscenza del titolo esatto dei precursori è di fondamentale importanza per l'ottenimento di una polvere ceramica stechiometrica, è stato necessario standardizzare il più possibile il processo di produzione della miscela di precursori e quindi anche la loro manipolazione. A questo scopo ogni sale, prima di essere miscelato, è stato essiccato a 105°C per 24 h ed è stato analizzato tramite ICP in modo da il titolo. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 6.2.

Tabella 6.3: Pesì molecolari precursori calcolati tramite ICP.

Precursore	P.M. Teorico [g/mol]	P.M. Sperimentale [g/mol]	Grado idratazione %
La_2O_3	325,82	378 ± 7	13.97
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$	457,84	545 ± 7	16.12
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	336 ± 7	-22.38
SrCO_3	147,63	164 ± 3	10.36
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	216 ± 3	2.11

Come si può vedere tutti i reagenti, nonostante il processo di essiccamento, mostrano un peso molecolare superiore a quello teorico a esclusione del nitrato di lantanio. Questo composto presenta una diminuzione del grado di idratazione dovuto all'eliminazione dell'acqua di idratazione dato che questo sale è l'unico per cui la casa produttrice specifica il numero di H_2O di cristallizzazione.

6.3 Sintesi allo stadio solido

Al fine di determinare la combinazione di precursori più adatti a produrre la fase perovskitica pura alla minore temperatura possibile, sono state prodotte tre diverse miscele. In un primo momento lo studio ha previsto di mantenere costante la natura del biossido di titanio in quanto risulta di natura nanometrica e quindi estremamente reattivo. Le tre miscele considerate sono elencate di seguito.

- **1:** SrCO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, TiO_2 ;
- **2 :** SrCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 ;
- **3:** $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiO_2 .

Al fine di ottimizzare il ciclo termico di calcinazione è necessario capire a che temperatura inizia a formarsi la fase perovskitica, sono state quindi effettuate analisi TG-DSC sulle le miscele. I grafici termici ottenuti per le prime due miscele sono riportati in figura 6.15 e 6.16.

Da un punto di vista termico, le trasformazione di fase possono essere identificate da picchi entalpici accompagnati da variazioni di peso. Queste trasformazioni, inoltre, sono generalmente endotermiche. Le miscele 1 e 2 presentano due picchi endotermici (870°C e 873°C rispettivamente) in prossimità del plateau dell'analisi termo gravimetrica. Questi picchi potrebbero quindi essere quelli relativi alla formazione della fase perovskitica. Per questo motivo sono state eseguite le analisi in temperatura delle due miscele (figura 6.17 e 6.18). Le temperature delle prove di calcinazione variano dai 500°C ai 1350°C per vedere l'evoluzione delle reazione e identificare a quale temperatura si ottiene la fase perovskitica pura. I picchi in parentesi si riferiscono agli indici di Miller della fase perovskitica con stechiometria $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$. In allegato sono riportati tutti i digrattogrammi nei quali sono indicati le fasi presenti. Alcune fasi non sono state quantificate poiché essendo fasi di neoformazione non se ne conosce la composizione esatta

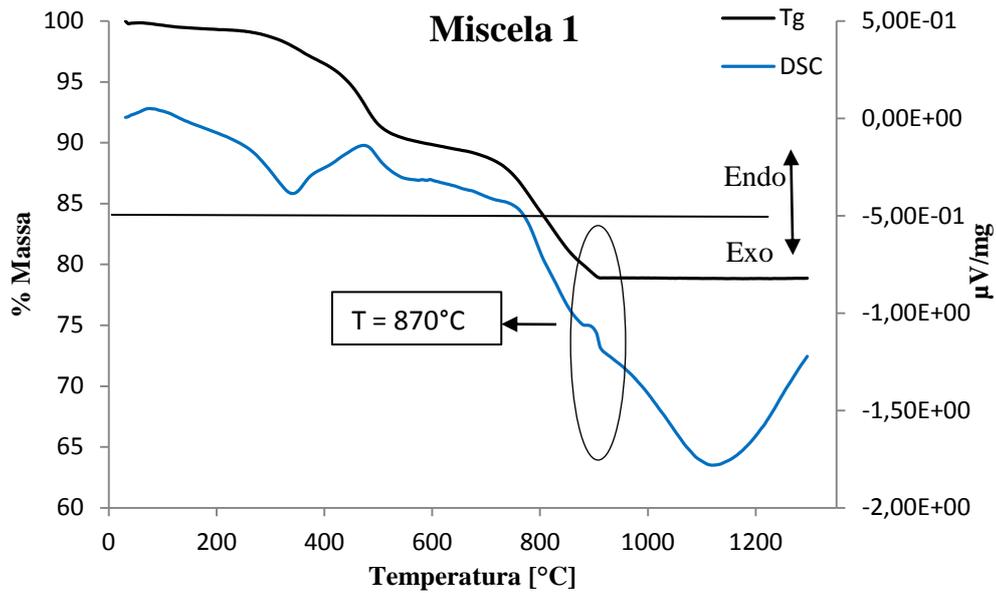


Figura 6.15: Analisi TG-DSC della Miscela 1 [SrCO₃ - La₂(CO₃)₃-TiO₂].

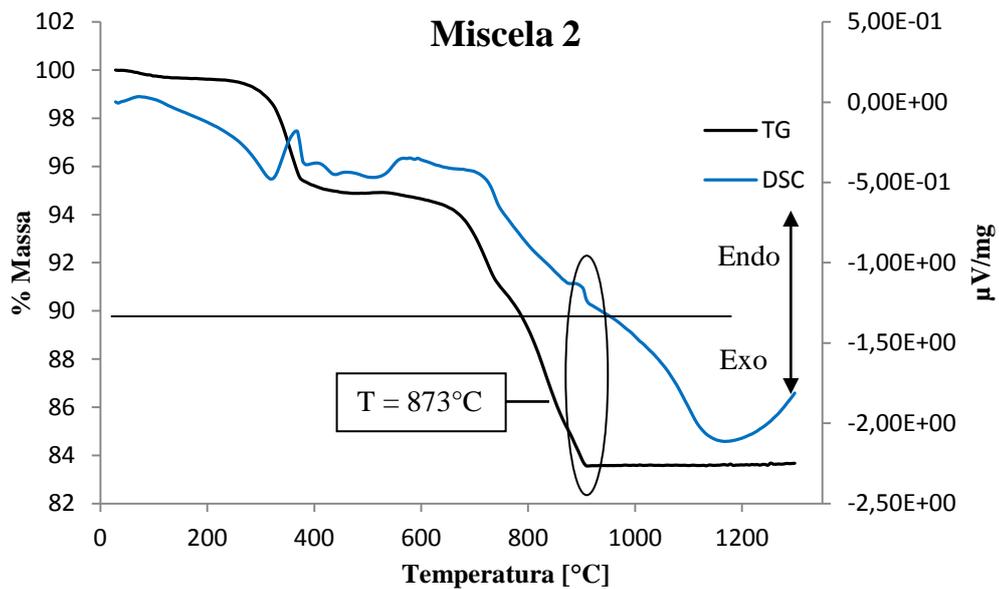
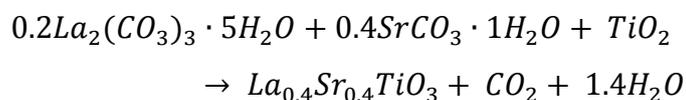


Figura 6.16: Analisi TG-DSC miscela 2 [SrCO₃ - La₂O₃ - TiO₂].

Il meccanismo di formazione della fase nel caso della 1 può essere così descritto.



Se la reazione fosse quantitativa, la perdita di peso teorica sarebbe del 27 wt.%. L'analisi termo gravimetrica rivela una perdita di peso pari al 21 wt.%. Questa differenza di perdita di peso può essere attribuita al fatto che non avviene completamente la reazione dato che a 1300°C oltre alla fase perovskitica c'è una seconda fase che è il pirocloro $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. In ogni caso dall'analisi termica si nota una marcata variazione di peso tra i 500°C e i 870°C dovuta alla decomposizione dei precursori come evidenziano le analisi diffrattografiche. Infatti a 500°C si hanno ancora tutti i precursori e all'aumentare della temperatura i loro segnali diminuiscono a favore della perovskite. La mancanza di variazione di peso dopo i 900°C è confermata dall'analisi XRD dato che a questa temperatura sono presenti solo i precursori ossidici che non si degradano e la LST.

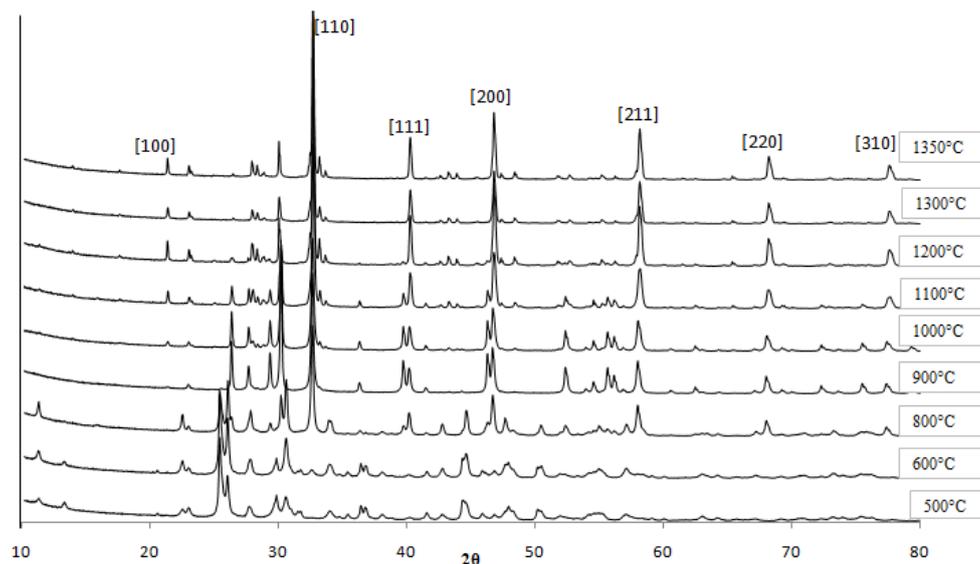
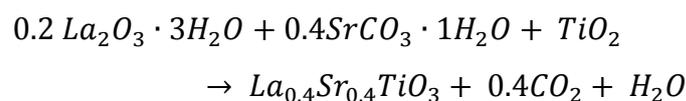


Figura 6.17: Raccolta diffrattogrammi miscela 1

La reazione per la miscela 2:



Questa mostra un valore di perdita di peso molto simile a quello teorico (rispettivamente 16.02 wt. % e 16.34 wt.%); e quindi ipotizzabile che a 1300°C

si abbia la completa formazione di LST. In realtà, dalle analisi diffrattometriche si evince che a 1300°C oltre alla perovskite sono presenti altre fasi che sono l'ossido di titanio e il pirocloro. Anche in questo caso l'analisi termica evidenzia una forte perdita di peso tra i 350°C e 870°C. Le analisi diffrattometriche evidenziano che anche in questo caso si una degradazione dei precursori e a 800°C inizia la formazione della fase perovskitica.

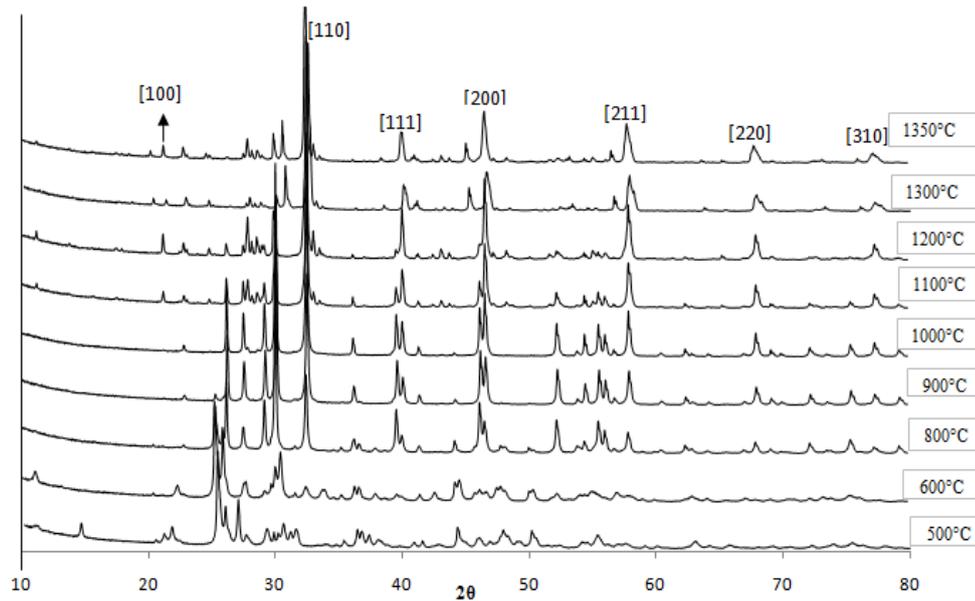


Figura 6.18: Raccolta diffrattogrammi miscela 2

Per quanto riguarda la miscela tre, l'analisi TG/DSC, riportata in figura 6.19, mostra un forte picco endotermico a 609°C.

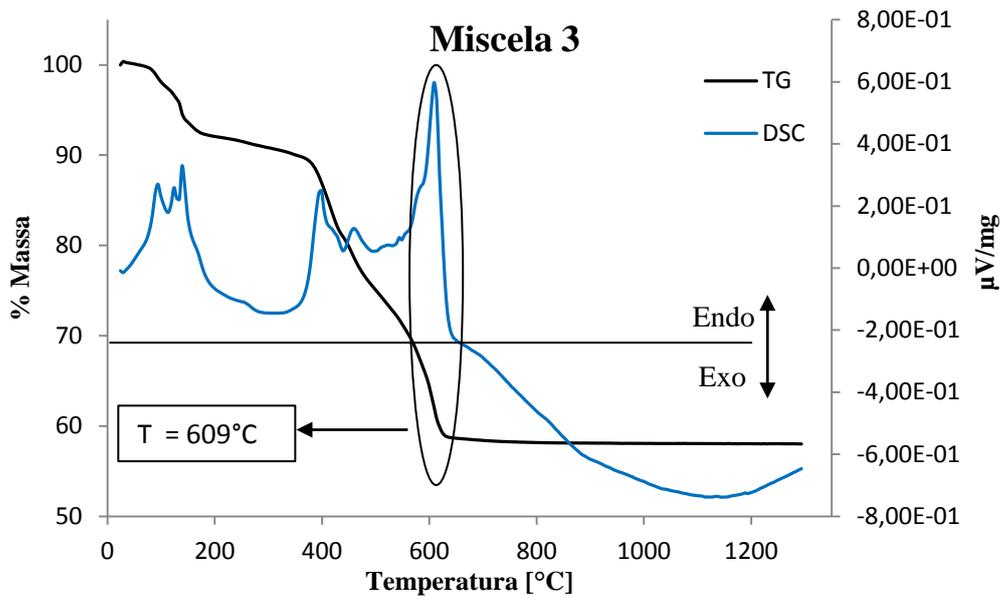
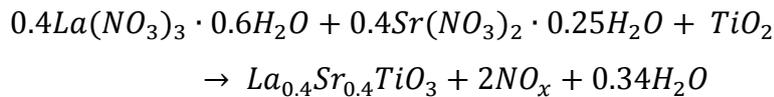


Figura 6.19: Analisi TG-DSC della miscela 3 [$Sr(NO_3)_2$ - $La(NO_3)_3$ - TiO_2]

La reazione per la miscela 3 può essere così descritta:



Questa miscela è l'unica che presenta una perdita di peso sperimentale (44.15% w.) maggiore di quella teorica (37.95% w.). Dall'analisi diffrattometriche della miscela calcinata alle varie temperature, riportate in figura 6.20, però, si ha a 1300°C la presenza solo della fase perovskitica e questa differenza di perdita di peso può essere imputabile ad un fenomeno di idratazione dei precursori nonostante il fatto che siano stati tenuti sotto vuoto. L'analisi termica sottolinea anche una forte variazione di peso tra i 150°C e 600°C e infatti le analisi diffrattometriche evidenziano che in questo intervallo si ha la degradazione dei precursori e a 600°C si ha la formazione della fase perovskitica desiderata. Si può notare la decomposizione del nitrato di lantanio a ossido di lantanio.

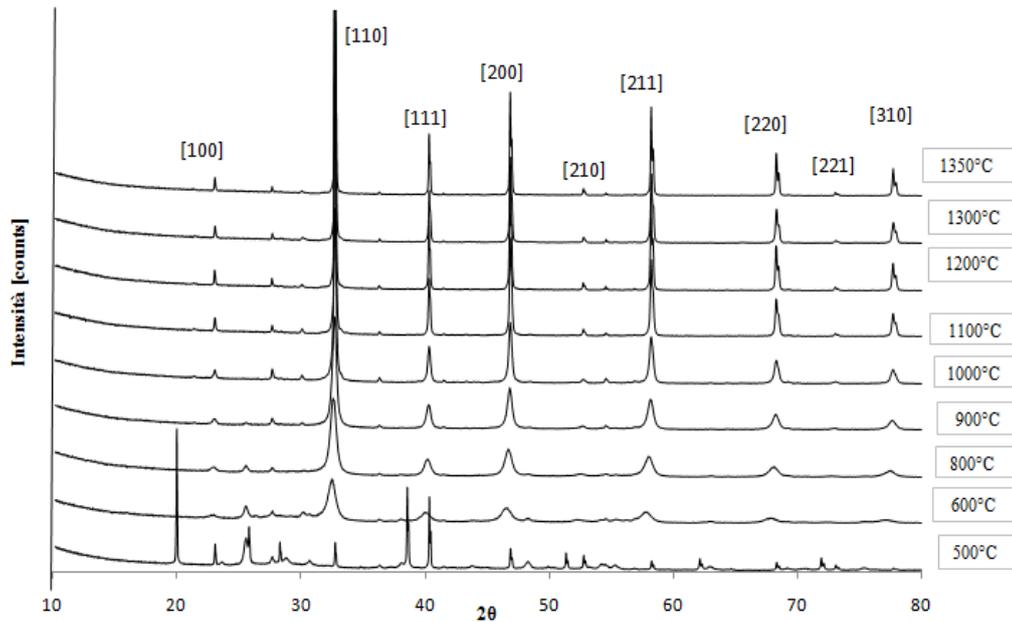


Figura 6.20: Raccolta diffrattogrammi miscela 3

Confrontando l'andamento delle tre miscele, è da sottolineare che la perovskite è già presente a 600°C, mentre per le miscele 1 e 2 è necessario raggiungere gli 800°C. L'ossido di titanio è presente in forma di anatasio nelle miscele 1 e 2 con piccole quantità di rutilo nella miscela 3. E' bene ricordare come l'anatasio sia la forma considerata generalmente stabile di TiO_2 fino a circa 500°C mentre a temperature superiori risulta più stabile il rutilo. A questo proposito è interessante notare la diversa temperatura di transizione dell'ossido di titanio da anatasio a rutilo nelle diverse miscele: nella miscela 1 la transizione di fase si ha tra i 500-600°C, come ci si aspetta, nella miscela 2 avviene tra i 600-800°C mentre nella miscela 3 il rutilo è presente già a 500°C. Questo diverso comportamento può essere dovuto alla diversa endotermicità delle miscele, come è evidente anche dai grafici TG-DSC. I risultati, inoltre, evidenziano come in tutte le miscele, anche a temperature elevate, vi sia la presenza di rutilo. Questa evidenza giustificata o da un eccesso di TiO_2 nelle miscele di partenza dovuta all'idratazione non controllabile dei precursori di lantanio e stronzio oppure dalla bassa reattività dell'ossido utilizzato.

Per capire meglio l'evoluzione delle reazioni per le tre miscele, nella tabella 6.3 sono riportate le percentuali relative di ogni fase presenti alle varie temperature calcolate mediante il metodo Rietveld.

Tabella 6.4: Percentuali in peso delle fasi presenti alle varie temperature

Miscela 1							
Temp. (°C)	SrCO ₃ %	La ₂ O ₂ (CO ₃) %	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ Anatasio %	TiO ₂ Rutilo %	LST %	La ₂ Ti ₂ O ₇ %
500	38,1	27,2	2,8	31,9	-	-	-
600	29,4	30,8	2,8	31,1	5,9	-	-
800	3,6	26,3	2,8	17	7,1	43,2	-
900	-	-	11,0	-	25,2	63,8	-
1000	-	-	8,2	-	18,9	60,8	12,1
1100	-	-	3,6	-	9,9	66,1	20,4
1200	-	-	-	-	1,1	72,1	26,8
1300	-	-	-	-	-	69,2	30,8
1350	-	-	-	-	-	73,6	26,4

Miscela 2							
Temp. (°C)	SrCO ₃ %	La ₂ O ₂ (CO ₃) %	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ Anatasio %	TiO ₂ Rutilo %	LST %	La ₂ Ti ₂ O ₇ %
500	40,4	6,4	6,8	46,4	-	-	-
600	28,0	29,8	3,4	38,8	-	-	-
800	16,8	-	11,4	19,5	20,3	32,0	-
900	-	-	11,5	1,8	33,8	52,9	-
1000	-	-	9,8	-	28,3	61,9	-
1100	-	-	4,7	-	13,2	63,8	18,3
1200	-	-	1,7	-	12,6	62,1	23,6
1300	-	-	1,5	-	4,7	79,6	14,2
1350	-	-	1,4	-	3,2	71,0	24,4

Miscela 3							
Temp. (°C)	Sr(NO ₃) ₂ %	LaO(NO) %	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ Anatasio %	TiO ₂ Rutilo %	LST %	La ₂ Ti ₂ O ₇ %
500	51,6	2,5	10,3	30,1	5,5	-	-
600	-	-	17,5	17,5	5,8	59,2	-
800	-	-	-	5,4	4,0	90,6	-
900	-	-	8,8	1,9	4,7	84,6	-
1000	-	-	-	-	7,4	85,8	6,8
1100	-	-	-	-	-	100	-
1200	-	-	-	-	-	100	-
1300	-	-	-	-	-	100	-
1350	-	-	-	-	-	100	-

La fase perovskitica pura si ottiene solo con la miscela 3 a partire da 1100°C, mentre per la miscela 1 si ottiene solo il 73,6% (a 1350°C) e per la miscela 2 il 79,6% (a 1300°C). A conferma dell'analisi TG-DSC, la miscela più reattiva è quella formata dai nitrati (3), seguita poi dalla miscela dei carbonati (1) ed infine dalla 2 dove il lantanio è sotto forma di ossido. E' quindi evidente come la refrattarietà della miscela è dovuta all'uso dell'ossido di lantanio dato che ancora a 1350°C se ne riscontra ancora la presenza.

In ogni miscela è presente una fase secondaria composta da lantanio e titanio con la seguente composizione $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pirocloro). Questo composto si forma intorno ai 1000-1100°C, quindi a temperature più alte della fase perovskitica. Il pirocloro si può formare o per reazione di La_2O_3 e TiO_2 oppure per collasso della fase perovskitica come conseguenza dell'evaporazione di SrO ad alta temperatura. In realtà nella miscela dei carbonati (1) passando dai 1300°C ai 1350°C parte del pirocloro si trasforma in perovskite entrando in cella, mentre nella miscela 2, alle stesse temperature, si ha una decomposizione della perovskite a favore del pirocloro e l'ossido di titanio non reagito contribuisce alla sua formazione. In ogni caso l'ossido di titanio e di lantanio che rimangono fuori dalla perovskite contribuiscono all'aumento del pirocloro. Nella miscela 3, invece, si ha la scomparsa del pirocloro a temperature maggiori di 1000°C mentre per le miscele 1 e 2, dopo i 1000°C.

La presenza della fase secondaria in queste due miscele contribuisce ad uno sbilanciamento della stechiometria della perovskite, che quindi presenta una composizione diversa da quella desiderata ($\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$). Questo fenomeno è evidenziato dal diverso posizionamento del picco, della miscela 3 a temperature maggiori di 1100°C, in cui si ha solo la fase perovskitica, rispetto a quelle delle miscele 1 e 2 alle rispettive temperature. La posizione del picco dipende dalla composizione della perovskite e quindi può spostarsi ad angoli maggiori o minori a seconda della stechiometria della struttura.

E' stato, inoltre studiato l'andamento del parametro di cella in funzione della temperatura è riportato in figura 6.21. Il parametro di cella dipende dalla distanza interplanare che a sua volta dipende dal posizionamento del picco: se il picco è spostato ad angoli maggiori allora la distanza interplanare nella cella è inferiore. In questo caso si parla di un solo parametro di cella perché la

perovskite ha una struttura cubica e l'equazione utilizzata per la determinazione del parametro di cella è la seguente:

$$a = dx \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Dove a è il parametro di cella, d è la distanza interplanare, e h, k, l sono gli indici di mille per quella distanza interplanare. In figura sono riportati i parametri di cella per il titanato di stronzio, e il titanato di stronzio drogato con lantanio della stechiometria desiderata. Nessuno dei grafici riportati mostra un chiaro andamento se non la miscela 3 che presenta però un dato anomalo relativo al trattamento a 1200°C. La corretta stechiometria sembra sia raggiunta solo nel caso della miscela 3 trattata a 1100°C.

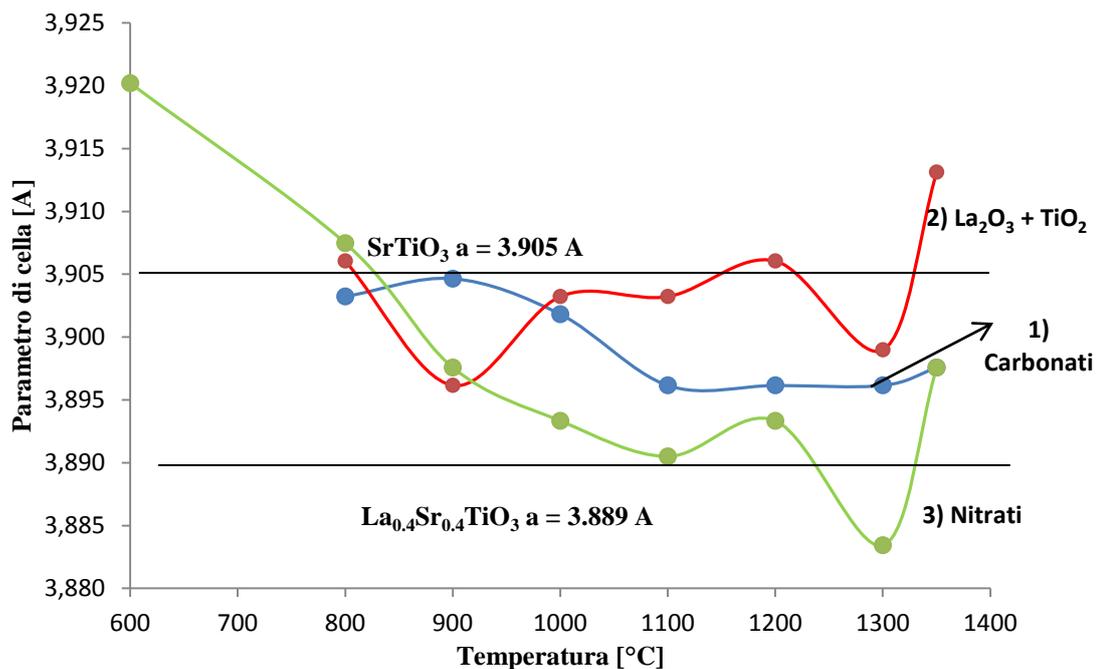


Figura 6.21: Andamento del parametro di cella in funzione della temperatura.

La variabilità del valore del parametro di cella è dovuto all'elevato numero di variabili presenti nel sistema di interesse: cationi di diverso raggio, stati di ossidazione diversi, vacanze di ossigeno, distorsioni di reticolari etc. Ad esempio, la sostituzione dello stronzio con lantanio presente nel sito con numero di coordinazione 12 nella perovskite, potrebbe distorcere il reticolo

come conseguenza della diversa dimensione e soprattutto del diverso numero di ossidazione.

I raggi ionici di Sr^{2+} e La^{3+} sono 1,13 nm e 1,16 nm rispettivamente quindi, l'effetto della diversa dimensione degli ioni è minimo. Tuttavia i diversi stati di ossidazione possono distorcere la struttura cristallina: infatti sostituendo Sr^{2+} con La^{3+} , secondo la notazione di Kroger-Vink, si viene a formare un elettrone che, per ricondurre il sistema all'elettroneutralità, potrebbe portare alla formazione di vacanze di ossigeno e quindi ad una diminuzione della dimensione della cella perovskitica oppure andare a ridurre il titanio presente nei siti ottaedrici facendolo passare da Ti^{4+} a Ti^{3+} il che porterebbe all'aumento delle dimensioni della cella .

E' chiaro quindi come i due effetti contrastanti rendono pressoché impossibile desumere la stechiometria di questo sistema da analisi diffrattometrica. Tra tutti i campioni il più interessante è quello della miscela 3 calcinato a 1100°C dato che il parametro di cella ha un valore molto simile a quello di $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$.

Le analisi XRD hanno evidenziato come non sia possibile ottenere la fase perovskitica pura se non con la miscela 3. Molto probabilmente questo fenomeno è dovuto al fatto che i precursori non sono in rapporto stechiometrico esatto tra loro e ciò impedisce la formazione della perovskite di stechiometria $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Per questo motivo è stata effettuata una analisi EDS sulle miscele 1, 2 e 3 per determinare le quantità atomiche degli elementi di titanio, lantanio e stronzio presenti. L'analisi è stata effettuata raccogliendo lo spettro di fluorescenza di un'area su diverse micrografia di un pellet ottenuto pressando opportunamente le polveri. Un esempio di spettro EDS ottenuto è presentato in figura 6.22.

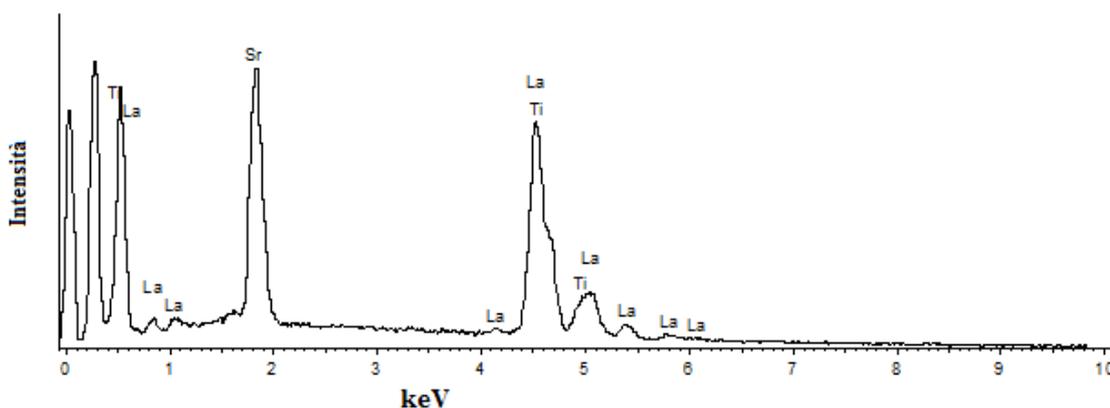


Figura 6.22: Spettro EDS della miscela precursore 1.

Le quantità atomiche teoriche per una stechiometria $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ e quelle sperimentali calcolate per le 3 miscele sono riportate in tabella 6.3.

Tabella 6.5: Percentuali analisi EDS degli elementi Sr, La, Ti

	Stronzio %	Lantanio %	Titanio %
Percentuali Teoriche	22.22	22.22	55.56
Miscela 1	28.9 ± 0.3	21.9 ± 0.6	49.2 ± 0.5
Miscela 2	30.3 ± 1.1	22.4 ± 0.8	47.2 ± 1.8
Miscela 3	26.0 ± 1.2	17.9 ± 1.4	56.0 ± 0.5

Come si può vedere nessuna miscela ha il rapporto stechiometrico desiderato. Sia per la miscela 1 (dei carbonati) che per la miscela 2 (in cui si ha l'ossido di lantanio) si ha un difetto di titanio. La miscela 3 dei nitrati, invece, presenta la quantità giusta di titanio. E' da sottolineare come tutte e tre le miscele presentano maggiori quantità di stronzio rispetto al lantanio questa eccesso può essere imputabile alla maggiore igroscopicità dei precursori di lantanio nonostante siano stati tenuti sotto vuoto.

Da questi studi si può affermare che nonostante si sia utilizzato un metodo standardizzato nella determinazione del titolo dei precursori, questi reagenti risultano talmente instabili nel tempo che la sintesi di una polvere ceramica

stechiometrica risulta impossibile. E' necessario mettere a punto un metodo attraverso cui il titolo dei reagenti venga mantenuto nel tempo.

6.4 Sintesi allo stato solido alternativa

I paragrafi precedenti hanno messo in evidenza come la forte igroscopicità dei sali di lantanio e stronzio considerati impedisca il raggiungimento della fase perovskitica con stechiometria voluta. E' stato quindi cambiato il procedimento solubilizzando i reagenti in modo da avere delle soluzioni stabili nel tempo da poter utilizzare nel processo. Le soluzioni effettuate, contenenti contemporaneamente lantanio e stronzio, sono state titolate tramite ICP. :

- Soluzione di $\text{SrCO}_3/\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ in HNO_3 5M (La^{3+} 1.40 M; Sr^{2+} 1.18 M).
- Soluzione di $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in H_2O (La^{3+} 0.60 M; Sr^{2+} 0.32 M) .

Il processo prevede di aggiustare la concentrazione dei due cationi con soluzioni stock dei singoli precursori, sempre titolati tramite ICP, e aggiungere il biossido di titanio solido disperdendolo nella soluzione perché è troppo refrattario per essere utilizzato in soluzione. La sospensione viene quindi essiccata fornendo la miscela dei precursori nell'esatta stechiometria.

Nella sintesi allo stadio solido l'unico elemento comune per le tre miscele è il biossido di titanio. Le precedenti analisi avevano evidenziato come questo non reagisca completamente ma rimanesse esterno alla fase perovskitica fino ad alta temperatura. Per poter valutare l'influenza della sua reattività sulla formazione della fase perovskitica sono stati considerati due diversi tipi di TiO_2 . Le caratteristiche delle due tipologie di biossido di titanio sono riassunte nella tabella sottostante:

Tabella 6.6: Caratteristiche di TiO₂

	Struttura cristallografica	Area Superficiale	Distribuzione Cristalliti	Purezza
TiO₂ P25 Degussa	Anatasio 75% Rutilo 25%	50 m ² /g	30 nm	99.50 %
TiO₂ G5 Millennium Chemicals	Anatasio 100%	370 m ² /g	5-10 nm	82.64%

L'ossido di titanio utilizzato precedentemente è il P25 della Degussa. La G5 ha un'area superficiale sette volte maggiore rispetto alla P25 e un valore medio dei cristalliti inferiore e dovrebbe quindi essere tendenzialmente più reattiva. Inoltre è da sottolineare la diversa struttura cristallografica delle due TiO₂: la P25 è composta da Anatasio e Rutilo, mentre la G5 è solo anatasio. Per quanto riguarda la purezza quella della TiO₂ P25 è indicata dalla casa produttrice, mentre per la TiO₂ G5 la purezza è stata calcolata sperimentalmente ponendo un'aliquota a 800°Cx4h. Le impurezze di quest'ultima sono da imputare a sostanze organiche adsorbite dalla titania.

Le miscele ottenute, illustrate in tabella 6.6, sono state quindi calcinate a diverse temperatura mantenendo costanti il tempo di permanenza alla massima temperatura (1h) e la velocità di riscaldamento (200°C/h). Le nuove miscele sono state quindi calcinate a 900°C e 1000°C. Queste due temperature sono quelle relative alla massima percentuale di perovskite prima della formazione del pirocloro.

Tabella 7.6: Miscele considerate per la sintesi di LST

Miscele	
I.	SrCO ₃ /La ₂ (CO ₃) ₃ in HNO ₃ 5M + TiO ₂ P25
II.	SrCO ₃ /La ₂ (CO ₃) ₃ in HNO ₃ 5M + TiO ₂ P25

III.	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 / \text{La}(\text{NO}_3)_3$ in $\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ P25
IV.	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 / \text{La}(\text{NO}_3)_3$ in $\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2$ G5

I diffrattogrammi ottenuti dalle diverse prove di calcinazione sono riportati nelle figure 6.23-6.24. I picchi in parentesi si riferiscono agli indici di Miller della fase perovskitica. Nella tabella 6.8 -6.9 sono invece riportate le percentuali relative di ogni fase presenti alle varie temperature calcolate mediante il metodo Rietveld. Come si può notare, i diffrattogrammi presentano una notevole diminuzione delle fasi secondarie rispetto a quelli mediante sintesi allo stato solido. Addirittura si ottengono percentuali di LST molto elevate a temperature inferiori, nonostante non si ottenga ancora una purezza del 100%, come si vede in tabella 6.7.

Tabella 6.8: Percentuale di LST nelle diverse miscele analizzate considerando anche quelle precedenti

Temperatura [°C]	Miscela 1	Miscela 2	Miscela 3	Miscela La/Sr carbonati + TiO ₂	Miscela La/Sr nitrati + TiO ₂
900	63.8 %	52.9%	84.6%	87.7% P25	94.7% P25
				90.8 % G5	88.4 % G5
1000	60.8%	61.9 %	85.8%	97.3% P25	98.7% P25
				98.2 % G5	96.8 % G5

E' possibile affermare come la reattività di TiO_2 sia un parametro molto importante per la formazione della fase perovskitica poiché passando dalla titania P25 (meno reattiva data la bassa area superficiale) alla G5 (più reattiva per l'alta area superficiale) si ha un aumento della percentuale LST ottenuta e solo l'anatasio come fase secondaria. Le percentuali maggiori di fase perovskitica si hanno per le seguenti condizioni di calcinazione:

- 1000°Cx1h utilizzando la soluzione di La/Sr carbonato con G5 (LST 98.2% w/w);
- 900°Cx1h utilizzando la soluzione di La/Sr nitrato con G5 (LST 98.7 % w/w).

Dalle analisi quantitative si nota un diverso meccanismo di reazione se si utilizza come precursore la soluzione di carbonati o di nitrati. Con la soluzione di carbonati, sia con il biossido di titanio a bassa o alta reattività, si ha un aumento della fase perovskitica in funzione della temperatura con rispettiva diminuzione di TiO_2 , (andamento lineare della % di LST in funzione della temperatura). Partendo dalla soluzione di La/Sr nitrato invece, all'aumentare della temperatura di calcinazione si ha l'uscita del lantanio dalla struttura perovskitica con formazione di La_2O_3 . Molto probabilmente si ha un andamento parabolico di LST in funzione della temperatura di calcinazione con un punto di massimo tra i 900°C-1000°C.

Si nota inoltre la mancanza della fase pirocloro $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ probabilmente dovuta al fatto che essendo il metodo di produzione della polvere perovskitica più accurato la sua formazione è inibita. Infine è da sottolineare la diversa transizione di fase anatasio e rutilo se si utilizza P25 e G5: nel primo caso, sia con la soluzione precursore di La/Sr di carbonato o nitrato, si ha una transizione tra i 900°C-1000°C, mentre nel secondo caso si ha la presenza solo di anatasio anche a 1000°C. La presenza di anatasio sopra i 600°C (transizione normalmente è tra i 500°C-600°C) può essere dovuta alla presenza di La^{3+} che disperdendosi nella struttura della titania inibisce la transizione di fase da anatasio a rutilo fino ai 1100°C [3]. Questo, però, potrebbe determinare una uscita di La^{3+} dalla perovskite che modificherebbe la stechiometria che si vuole ottenere.

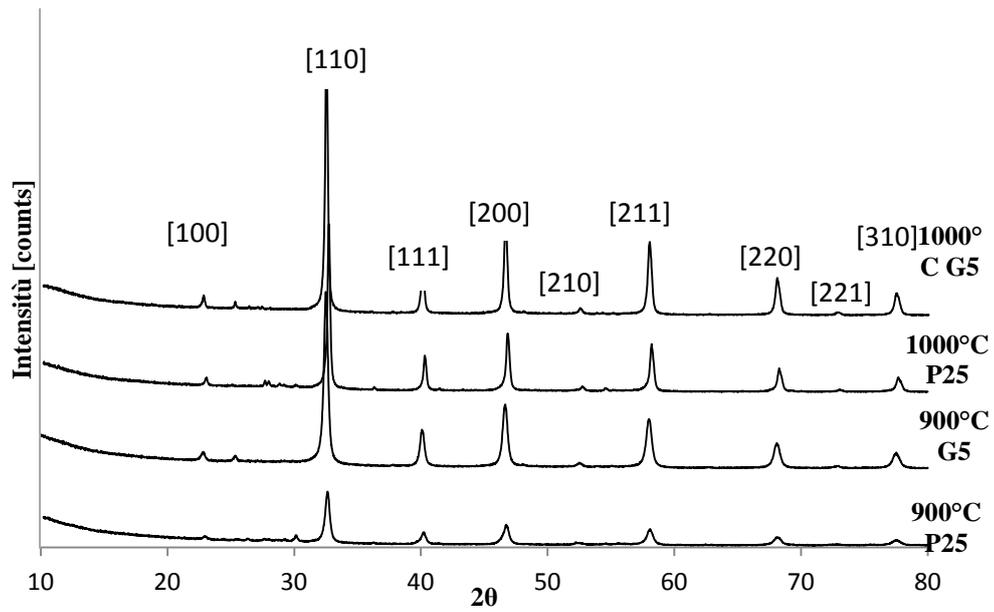


Figura 6.23: Raccolta digrattogrammi partendo dalla soluzione La/Sr carbonato

Tabella 6.8: Percentuali da analisi XRD delle fasi presenti alle varie temperature

Soluzioni precursore di La/Sr Carbonato					
	Temp. [°C]	LST %	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ Rutilo %	TiO ₂ Anatasio %
TiO ₂ P25	900	88.3±0.2	1.5±0.1	8.7±0.1	1.5±0.1
	1000	90.8±0.2	4.9±0.1	4.3±0.1	-
TiO ₂ G5	900	97.3 ±0.2	-	-	2.7±0.1
	1000	98.2±0.2	-	-	1.8±0.1

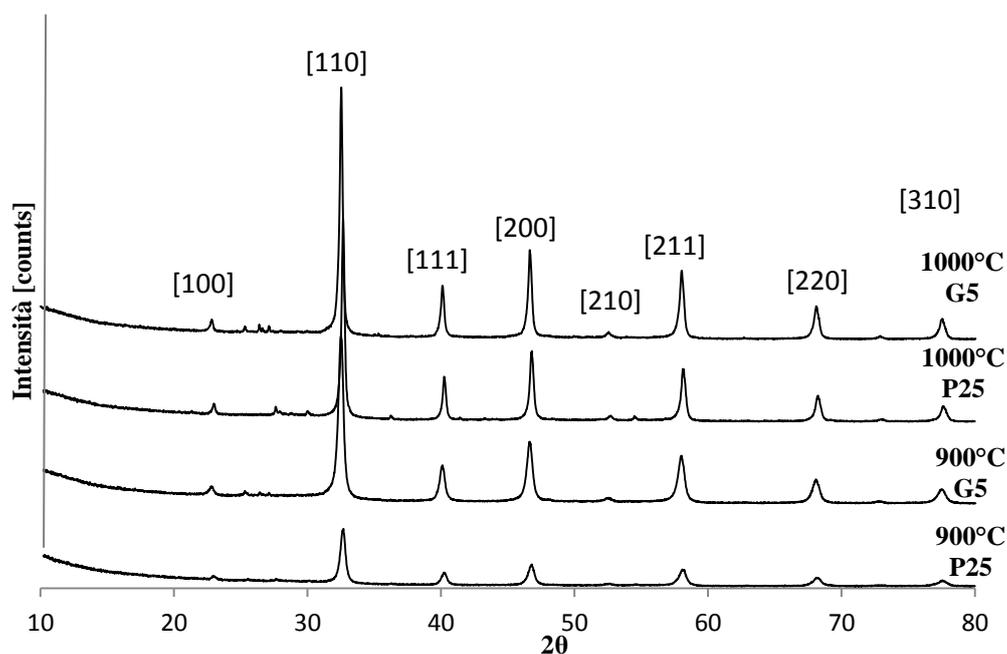


Figura 6.24: Raccolta digrattogrammi partendo dalla soluzione La/Sr nitrato

Tabella 6.9: Percentuali da analisi XRD delle fasi presenti alle varie temperature.

Soluzioni precursore di La/Sr Nitrato				
	Temperatura [°C]	LST %	La ₂ O ₃ %	TiO ₂ Rutilo % TiO ₂ Anatasio %
TiO ₂ P25	900	94.7±0.2	-	4.3±0.1 1.0±0.1
	1000	88.4±0.2	7.0±0.1	4.6±0.1 -
TiO ₂ G5	900	98.7±0.2	-	- 1.3±0.1
	1000	96.5±0.2	2.1±0.1	- 1.4±0.1

In ogni caso, in figura 6.25-6.36 viene indagato il parametro di cella in funzione della temperatura.

Come si può vedere, sia nel caso dei carbonati che dei nitrati, si ha una maggior diminuzione del parametro di cella con la TiO₂ G5, anche se non si arriva al valore per una perovskite con stechiometria La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃.

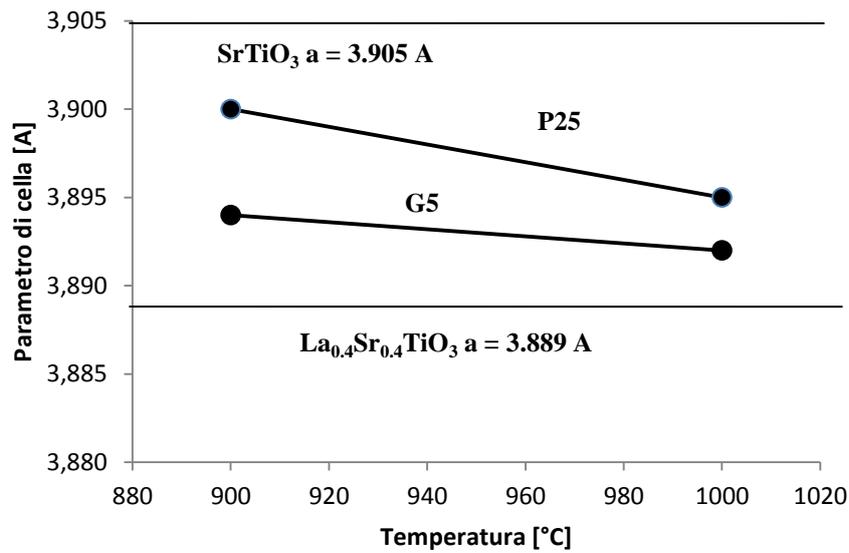


Figura 6.25: Andamento del parametro di cella in funzione della temperatura per soluzione di La/Sr carbonato

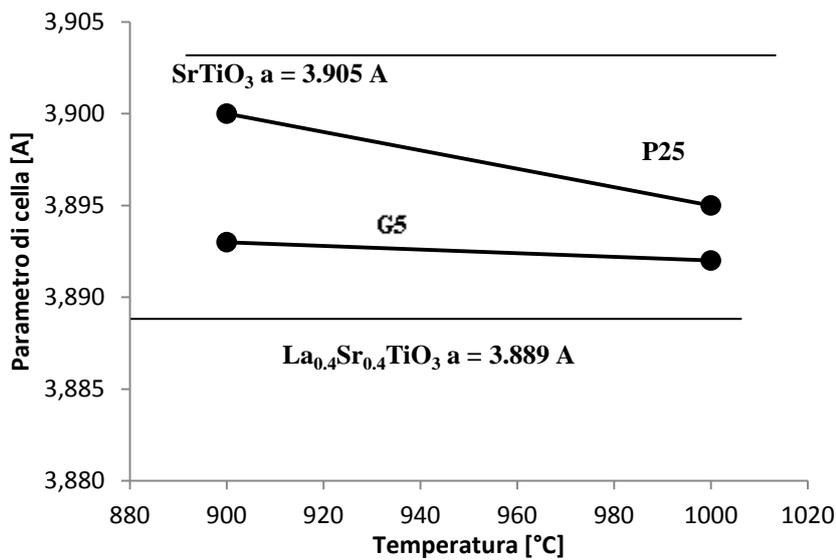


Figura 6.26: Andamento del parametro di cella in funzione della temperatura per soluzione di La/Sr nitrato

La reattività del biossido di titanio è quindi un parametro fondamentale per l'ottenimento della fase perovskitica pura. La presenza di un eccesso di TiO₂ del 2% potrebbe indicare la mancanza del raggiungimento del 100% di perovskite.

Per questo motivo sono state realizzate due nuove miscele di precursore dove G5 è stato ridotto del 2% in peso sia per i nitrati che per i carbonati. Le miscele di 900°C e 1000°C per 1h. I diffrattogrammi ottenuti sono illustrati in figura 6.27 insieme a quelli ottenuti precedentemente alle stesse temperature, mentre

in tabella 6.10 sono riportate le percentuali delle fasi presenti secondo il metodo Rietveld. I diffrattogrammi con le identificazioni delle fasi sono riportati in allegato. Come si può vedere i diffrattogrammi ottenuti presentano più fasi secondarie come il piroclore, lantanio ossido e titanio ossido. Per la miscela con carbonati non è stata identificata una fase. Inoltre si nota una forte diminuzione di fase perovskitica, in particolare per la miscela di carbonati. La diminuzione di TiO_2 nella miscela, quindi porta alla formazione di fase secondarie non desiderate. Questo significa che la quantità di TiO_2 aggiunta è in rapporto stechiometrico e non in eccesso.

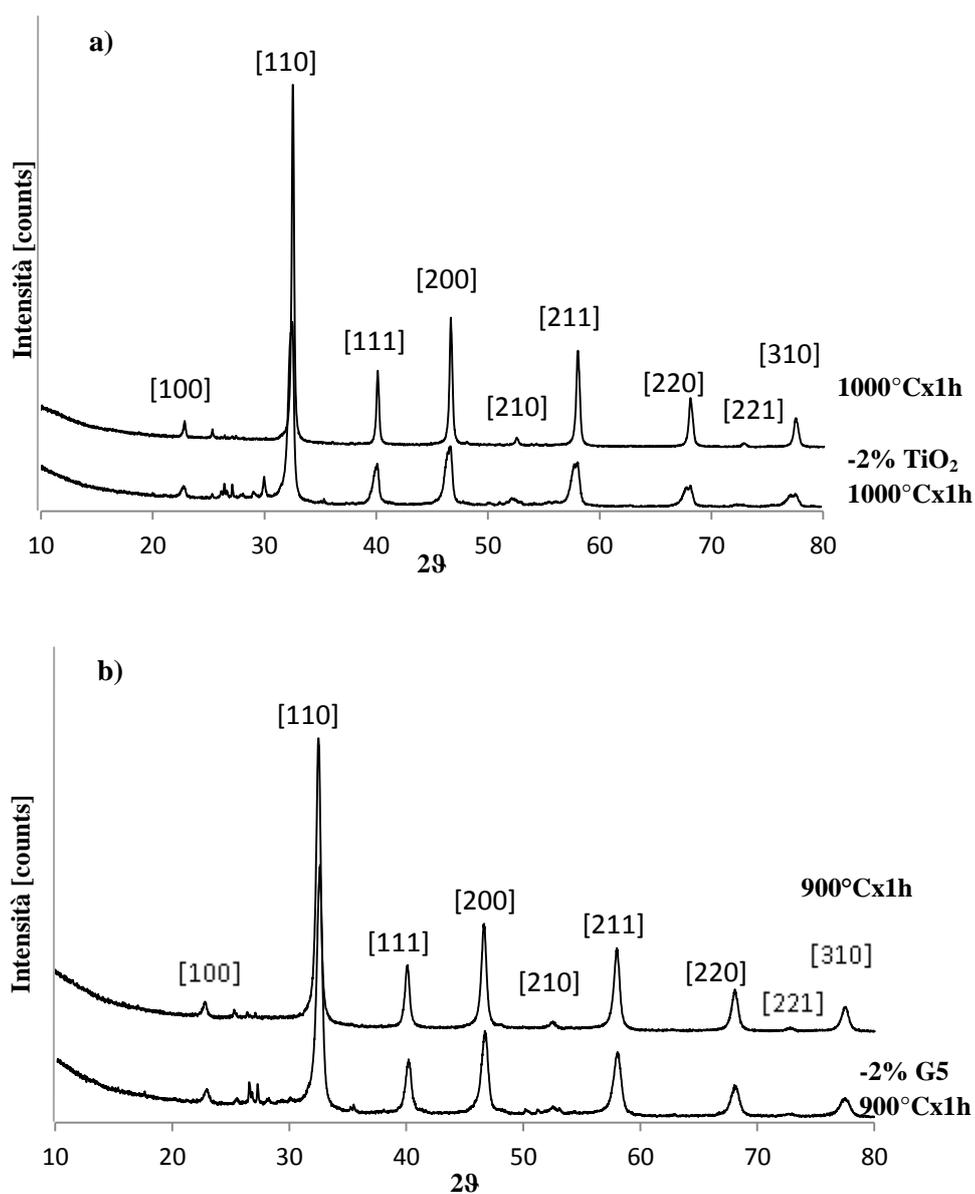


Figura 6.27: Diffrattogrammi ottenuti con meno TiO_2 a) Carbonati; b) nitrati

Tabella 6.10: Percentuali in peso delle diverse fasi

	LST %	La ₄ Ti ₉ O ₂₄ %	TiO ₂ Anatasio %	La ₂ O ₃ %	La ₂ Ti ₂ O ₇ %
900°C Carbonati	57.3±0.2	-	-	0.8±0.1	36.1±0.2
1000°C Nitrati	74.4±0.2	7.7±0.1	4.2±0.1	2.3±0.1	11.3±0.1

LST per essere utilizzato come anodo per le celle a combustibile ad ossido solido deve presentare la coppia Ti^{3+}/Ti^{4+} che gli conferisce la necessaria conducibilità elettronica. Questa coppia redox che si forma in atmosfera riducente e quindi è stata effettuata una prova di calcinazione dove soluzione di nitrati e G5 è stata calcinata in 4% H₂ (1,5 L/h) in Ar a 900°C per 1h (riscaldamento 200°C/h). Il diffrattogramma ottenuto è illustrato in figura 6. 28 insieme al grafico ottenuto per la stessa polvere calcinata alla stessa temperatura in aria.

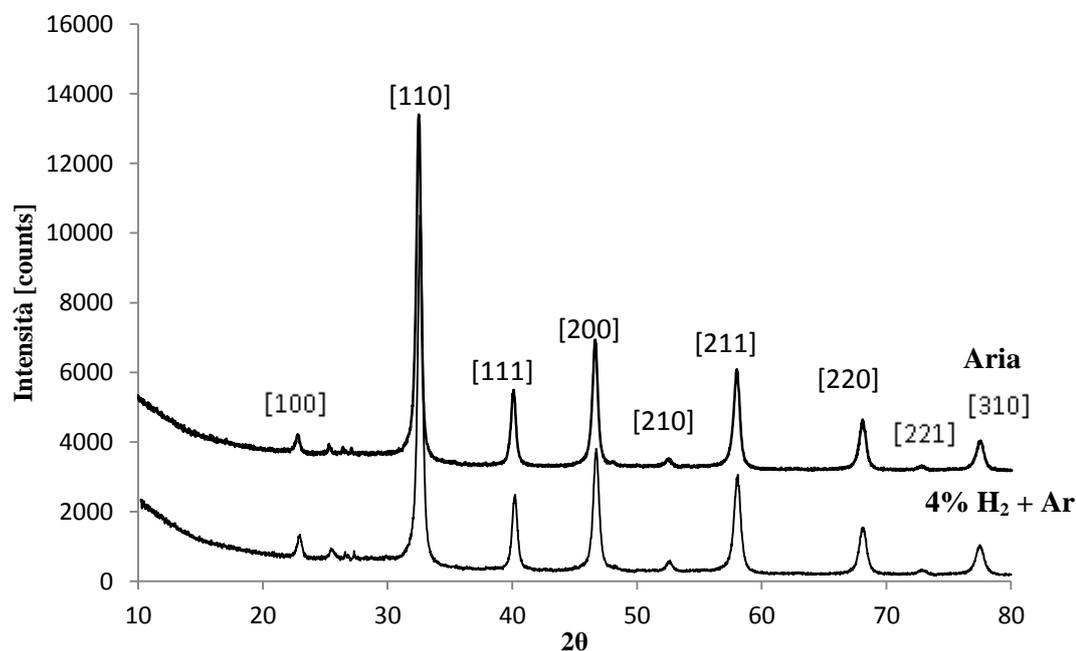


Figura 6.28: Confronto nitrati calcinati in aria e in atmosfera riducente

Cambiando l'atmosfera di calcinazione le fasi che si ottengono sono le stesse ma cambia il parametro di cella di LST. In atmosfera riducente il parametro di cella della perovskite dovrebbe essere maggiore data la presenza dello ione

Ti³⁺ che ha un raggio ionico di 81 pm mentre il Ti⁴⁺ è 68 pm. Infatti da analisi XRD i parametri di cella per la polvere di LST calcinata in aria e in idrogeno mostrano i seguenti valori:

- $a = 3.90790 \text{ \AA}$ in aria
- $a = 3.91326 \text{ \AA}$ in 4% H₂ + Ar.

L'atmosfera di calcinazione sembra che non influisca in alcun modo sulla formazione della fase perovskitica ma determina un aumento del parametro di cella molto probabilmente a causa della presenza del Ti³⁺.

6.5 Sintesi Chimica

Per confronto oltre alla sintesi allo stato solido è stata effettuata una sintesi chimica metodo comunemente utilizzato per produrre piccole quantità di polveri di questo sistema. In letteratura il metodo utilizzato è il metodo Pechini un tipo di sintesi sol-gel. In questo caso ^[53] viene utilizzato un composto organo-metallico come precursori del titanio e per il lantanio e lo stronzio si utilizzano le soluzioni preparate per il metodo precedente. Il solvente utilizzato è etilen glicole mentre l'agente complessante è acido citrico.

Le due miscele di precursori sono state analizzate tramite TG-DSC. L'analisi termica relativa alla miscela dei carbonati è illustrata in figura 6.2. Come si può vedere dal grafico la curva TG presenta due processi di perdita di peso corrispondenti a due picchi esotermici.

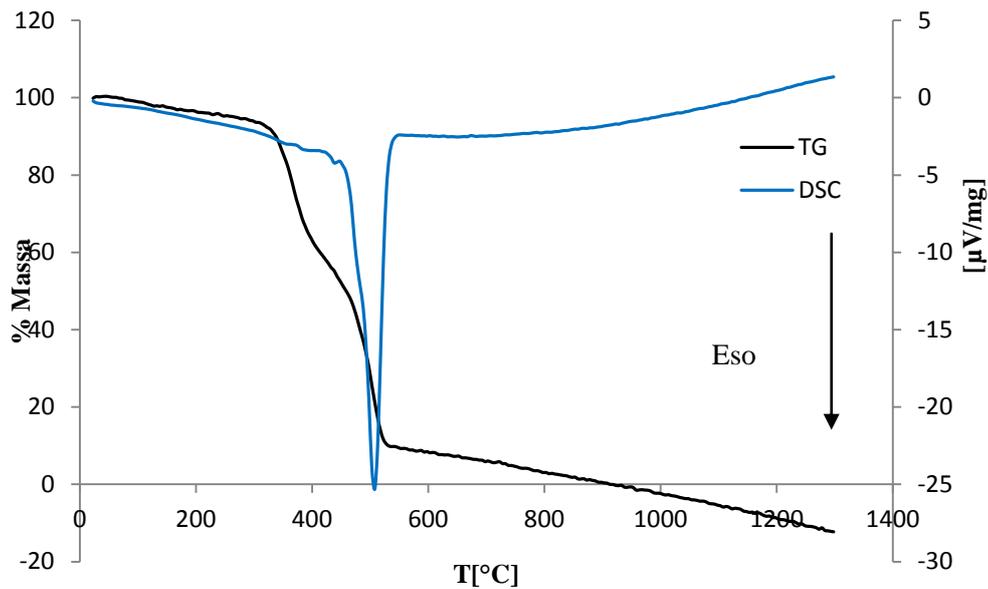


Figura 6.29: Analisi TG-DSC nel caso si utilizzi la soluzione di La/Sr carbonato

Le temperature in cui avvengono dei fenomeni di degradazioni sono le seguenti:

- **T = 400°C**: debole picco esotermico con corrispondente perdita di peso del 41.8%.
- **T = 508°C**: forte picco esotermico con corrispondente perdita di peso del 88.5 %. Questo picco è forse dovuto alla decomposizione dei residui carboniosi derivati dai precursori e contemporaneo inizio della formazione della fase perovskitica.

Dal grafico si nota anche che si ha una perdita di peso fino a -12 %. Questo fenomeno può essere causato da un possibile errore strumentale dovuto a un errato bilanciamento della bilancia. In questo caso, comunque, la formazione della fase perovskitica avviene a temperatura molto inferiore rispetto alla sintesi allo stato solido per la miscela di carbonati (870°C.)

Nel caso si utilizzi la soluzione dei l'analisi TG-DSC che si ottiene è illustrata in figura 6.30. Anche in questo il meccanismo di decomposizione e formazione della fase perovskitica è simile al caso precedente anche se si nota un profilo termico leggermente diverso forse dovuto alla diversa soluzione utilizzata.

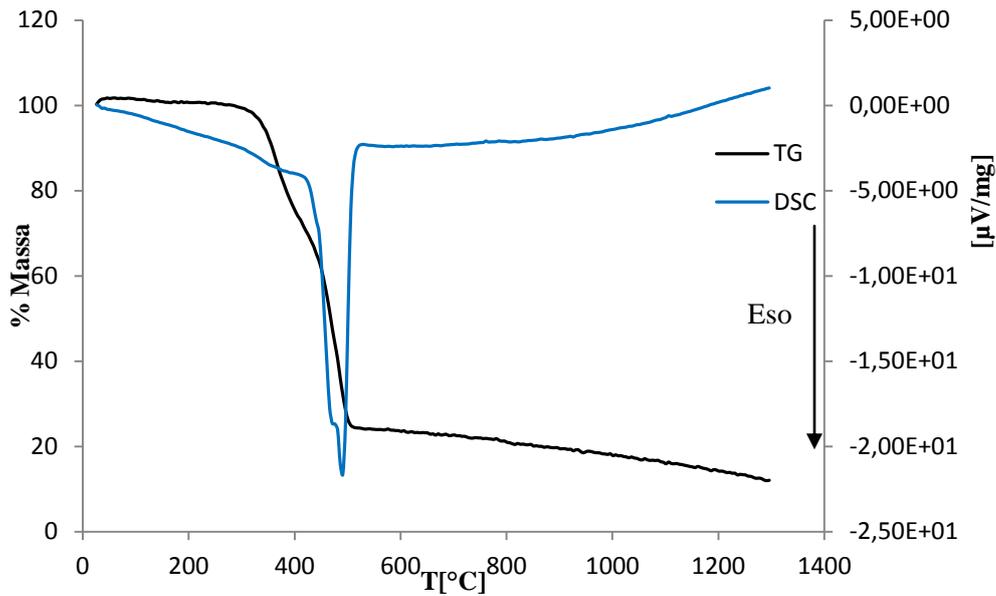


Figura 6.30: Analisi TG-DSC nel caso si utilizzi la soluzione di La/Sr nitrato

Si evidenziano due processi di perdita di peso:

- **T = 471°C**: si ha un debole picco esotermico subito accanto al picco più intenso con una perdita di peso del 32%;
- **T = 486°C** : forte picco esotermico con perdita di peso del al 74%. Anche in questo caso il picco è causato dalla decomposizione dei residui carboniosi.

Il peso non si stabilizza dopo quest'ultima temperatura, ma si ha una perdita del 87.5 %. La formazione della fase avviene dopo i 500°C, a differenza dei 608°C evidenziata per la sintesi allo stato solido per la miscela 3 dei nitrati.

La temperatura di formazione della fase dei carbonati e dei nitrati è molto simile probabilmente poiché i carbonati sono stati sciolti in HNO_3 5 M e molto probabilmente i carbonati solo diventati nitrati. La differenza di 20°C tra le due temperatura può essere dovuta ad un presenza residua di carbonati.

Sulla base di queste analisi il ciclo di calcinazione delle miscele è stato impostato secondo quanto riportato in figura 6.31.

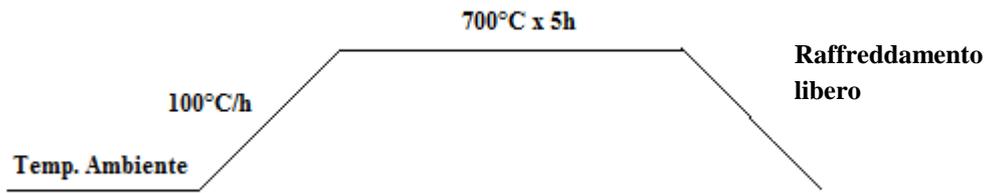


Figura 6.31: ciclo di calcinazione per la sintesi chimica

La temperatura di 700°C e il tempo di permanenza di 5 ore è stato scelto in base ad un'analisi della letteratura^[53].

Le miscele calcinate sono state quindi analizzate tramite rifrattometria a raggi X. I diffrattogrammi ottenuti sono stati riportati nel grafico in figura 6.32. I picchi in parentesi si riferiscono agli indici di Miller della fase perovskitica. Come si può vedere dal grafico in entrambi i casi si ottiene una fase perovskitica pura al 100%. Si nota la presenza una zona amorfa per angoli che variano da 20°-30° sia nel caso della soluzione dei carbonati che dei nitrati. L'unica differenza per i due diffrattogrammi è il leggero spostamento dei picchi della perovskite: passando da carbonati a nitrati il picco si sposta verso angoli minori.

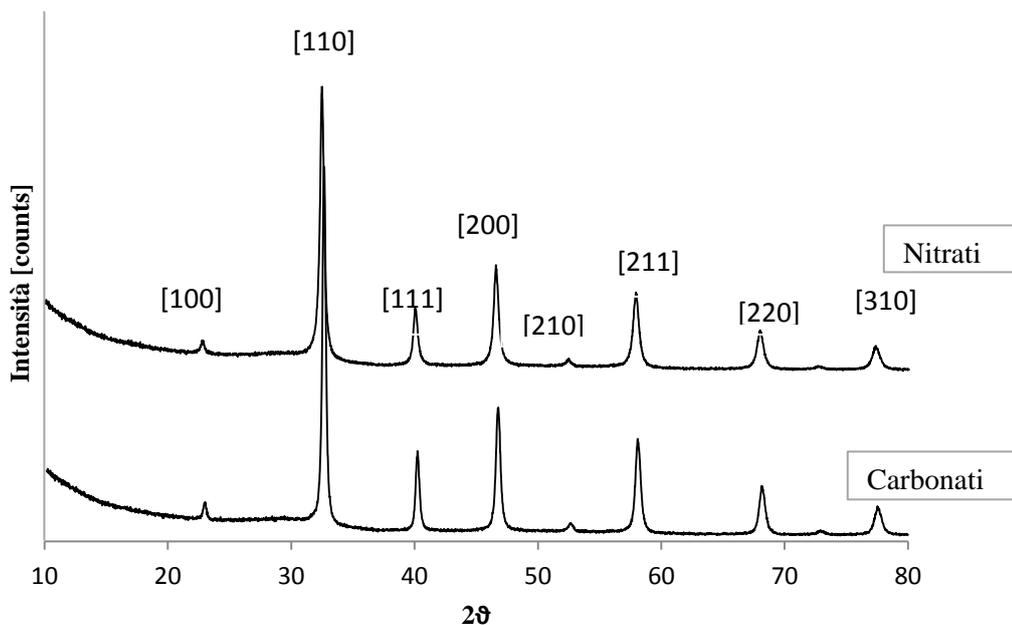


Figura 6.32: Diffrattogrammi della sintesi chimica

Il parametro di cella nei due casi, insieme a quello teorico e quelli ottenuti per sintesi allo stadio solido alternativa utilizzando G5 sono illustrati in tabella 6.10.

Tabella 6.10: Parametro di celle delle varie polveri ottenute e della LST teorica.

Sintesi Chimica Carbonati	Sintesi Chimica Nitrati	Sintesi stato solido carbonati e G5 1000°C	Sintesi stato solidi nitrati e G5 900°C	La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃
3.899 A	3.899 A	3.892 A	3.893 A	3.889 A

Come si può vedere i parametri di cella per le polveri ottenute tramite sintesi chimica sono maggiori di quelli ottenuti tramite sintesi allo stadio solido alternativa.

La polvere ottenuta dalla soluzione dei nitrati è stata sottoposta ad un ciclo di riduzione in 4% H₂+Ar a 1100°Cx6h (200°C/h). Il diffrattogramma ottenuto è illustrato in figura 6.33.

La polvere avendo subito un secondo processo di termico mostra intensità molto maggiori dei picchi caratteristici della perovskite. Si nota inoltre uno sdoppiamento dei picchi a grandi angoli probabilmente dovuto ad una possibile coesistenza di una struttura cubica e tetragonale di LST. Il parametro di cella determinato ($a = 3.9104$ A) è maggiore rispetto a quello della polvere che ha subito un solo processo termico e può essere riconducibile alla presenza della coppia cationica Ti³⁺/Ti⁴⁺.

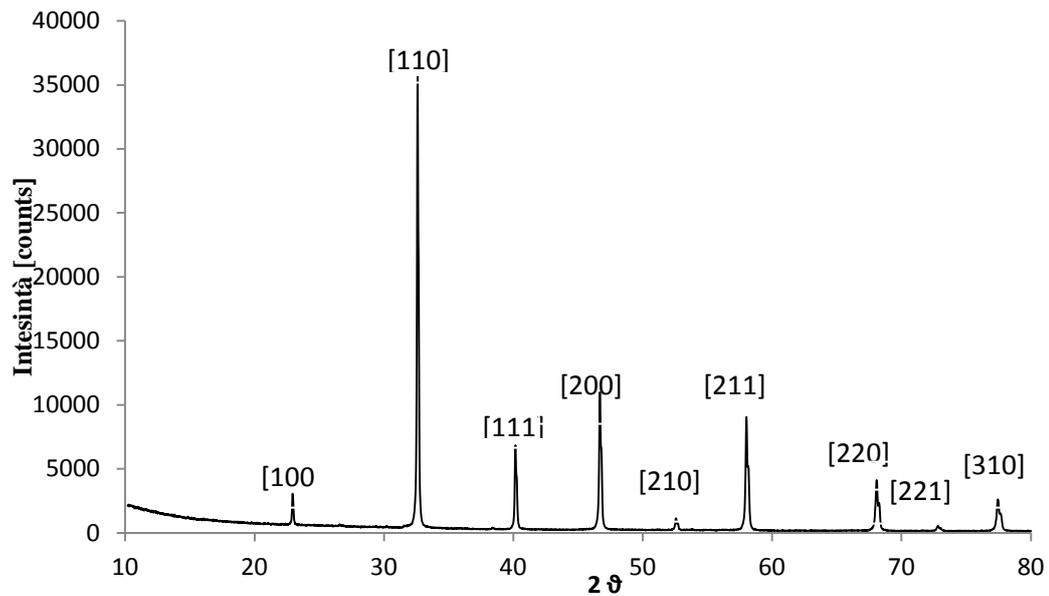


Figura 6.33: Difrattogramma polvere di LST ridotta

Come prevedibile la sintesi chimica è l'unica in grado di formare una fase pura a bassa temperatura. Tuttavia questo metodo non è adatto per la produzione di grandi quantità di polvere necessaria a formare anodi supportati per le celle a combustibile ad ossido solido. Per quanto riguarda la sintesi allo stato solido l'unico modo per avere dei precursori stabili è avere delle soluzioni di lantanio e stronzio il cui titolo deve essere determinato tramite analisi ICP. Inoltre un elemento importante per la formazione della perovskite è la reattività del diossido di titanio utilizzato: passando da una titania con area superficiale di 50 m²/g ad una con 370 m²/g a un complesso organo-metallico si passa dal 87% w/w di LST al 100% w/w.

Sulle polveri formate da fasi pure sono state compiute analisi chimiche e morfologiche al fine di ricavare la stechiometria e la distribuzione granulometrica. Sono state quindi considerate le seguenti polveri:

- LST ottenuta tramite sintesi allo stato solido con precursori la soluzione di carbonati e G5, calcinazione a 1000°C x 1h;
- LST ottenuta tramite sintesi allo stato solido con precursori la soluzione di nitrati e G5, calcinazione a 900°C x 1h;
- LST ottenuta tramite sintesi chimica, con soluzione dei nitrati.

Le analisi FT-IR sono state compiute per verificare la presenza dei residui organici e verificare la completa trasformazione dei carbonati in nitrati dato che sono stati sciolti in acido nitrico nelle polveri ottenute per sintesi allo stato solido alternativa.

I grafici ottenuti sono riportati in figura 6.35. Le polveri ottenute per sintesi allo stato solido mostrano spettri molto simili anche se nei carbonati si nota una banda a circa 2400 cm^{-1} che è una banda non dovuta al campione ma è un segnale dovuto all'analisi.

La LST chimica, invece, presenta delle bande di debole intensità intorno ai 1600 cm^{-1} corrispondenti agli stretching dei doppi legami C=C, e intorno ai 1400 cm^{-1} relativi agli stretching dei gruppi funzionali come C-O dovuti alla presenza di residui dei precursori utilizzati. La banda intorno ai 500 cm^{-1} , presente in tutte e tre le polveri, è una impronta digitale del legame metallo - ossigeno.

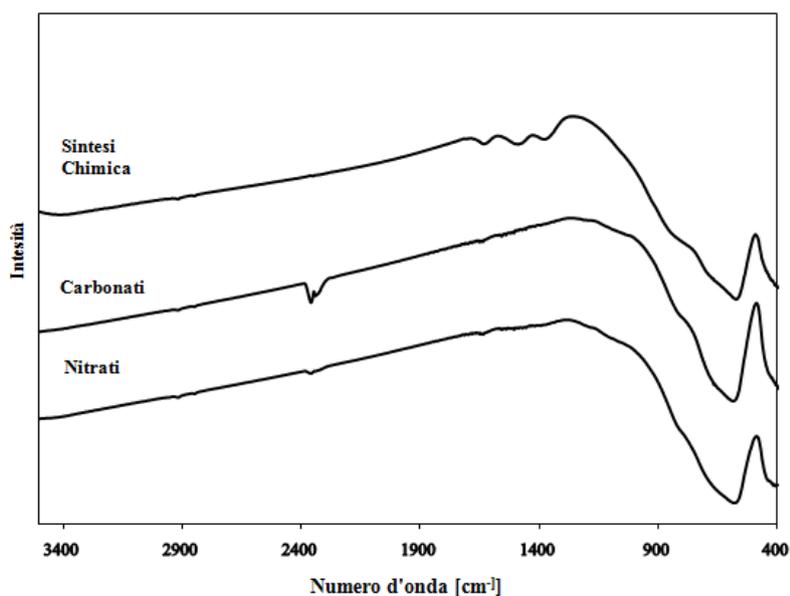


Figura 6.35: Spettro IR delle polveri di LST

Da queste analisi si può affermare che la polvere ottenuta dai carbonati e dai nitrati mostrano lo stesso spettro e molto probabilmente i carbonati sono stati trasformati in nitrati dato che sono stati sciolti in HNO_3 5M. La presenza della banda del legame metallo-ossigeno mostra la presenza di una fase a base ossidica come è appunto la perovskite.

Come precedentemente riportato, dalle analisi diffrattometriche non è possibile ricavare la stechiometria della perovskite. La composizione di LST è stata quindi analizzata attraverso due metodi: analisi XRF e analisi ICP. In entrambi i casi le polveri di LST analizzate sono le seguenti:

- LST ottenuta tramite sintesi allo stato solido con precursori la soluzione di nitrati e G5, calcinazione a 900°C x 1h;
- LST ottenuta tramite sintesi chimica, con soluzione dei nitrati.

I valori ottenuti tramite analisi XRF sono riportati in tabella 6.11:

Tabella 6.11: Risultati da analisi XRF

	% La w/w	% Sr w/w	% TiO ₃ w/w
Composizione Teorica	30 ±5	19±5	51 ±5
LST sintesi chimica	32±5	6±5	62±5
LST 900°Cx1h	23±5	17±5	63±5

La percentuale di titanio è espressa come TiO₃²⁻ cioè è la matrice della perovskite. In questo modo si ha una diminuzione dell'errore poiché indicando che la maggior composizione è composta da titanato lo strumento interpola le intensità degli altri elementi in base ad essa. In ogni caso, dalle analisi si può solo affermare che le due LST analizzate mostrano percentuali atomiche per La e Sr diverse, mentre si hanno valori simili per il titanio. Un'analisi più precisa si sarebbe potuta ottenere realizzando delle rette di taratura con gli standard dei singoli elementi. Questi non erano però disponibili al momento dello studio.

I dati ottenuti, invece, tramite analisi ICP sono riportati in tabella 6.12. I ppm teorici e sperimentali sono da riferirsi a una quantità di polvere pari a 0.04 g.

Tabella 6.12: Composizione delle due polveri determinata tramite analisi ICP

	ppm La	ppm Sr	ppm Ti
LST	160.1 ±0.8	31.8±0.9	94.3±1.5
sintesi chimica			
LST 900°Cx1h	116.8±0.6	68.1±2.0	102.6±1.6
Teorico	119.18	75.18	102.70

Come può vedere, la polvere ottenuta dai nitrati per sintesi allo stadio solido a 900°C ha dei valori dei singoli elementi molto vicino a quelli teorici. In realtà la quantità dello stronzio è inferiore a quella teorica, mentre lantanio e titanio sono in quantità giuste, considerando l'errore. Per la polvere ottenuta mediante sintesi allo stadio solido, invece, le quantità di lantanio stronzio e titanio sono molto differenti. La quantità di stronzio è la metà rispetto a quella che ci aspetterebbe, mentre il lantanio è presente in quantità maggiori.

Per la polvere ottenuta mediante sintesi allo stato solido è possibile determinare la stechiometria per vedere di quanto si allontana da quella teorica. La stechiometria calcolata è la seguente: $\text{La}_{0.39}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$. Da queste analisi si può affermare che la LST calcinata a 900°Cx1h risulta essere migliore perché mostra una stechiometria simile a quella teorica.

Le polveri ottenute sono state anche studiate tramite microscopia elettronica a scansione per determinare la forma e dimensione delle singole particelle (figure 6.36 – 6.38). Si nota una notevole differenza di morfologia tra le polveri sintetizzate tramite sintesi allo stato solido e sintesi chimica. Quest'ultima è caratterizzata da una aggregati a piattelli in cui si evidenzia la presenza di cavità a forma di stella, molto probabilmente causate dall'eliminazione gassosa dei residui carboniosi durante il ciclo di calcinazione. Inoltre le dimensioni delle particelle sono superiori ai 100 µm. Questa morfologia può essere dovuta

al fatto che le particelle abbiano sinterizzato durante il processo di calcinazione e che quindi fosse sufficiente una temperatura inferiore per avere la perovskite. Invece, le morfologie delle polveri di LST ottenute dalla sintesi allo stato solido aventi come precursori i nitrati e carbonati sono molto simili: sono caratterizzate da particelle sferiche regolari con dimensioni sub-micrometriche. Mentre la polvere ottenuta dai carbonati presenta dei piccoli aggregati, quella sintetizzata dai nitrati sembra più uniforme.

Si può affermare che dal punto di vista morfologico le polveri ottenute per sintesi allo stato solido hanno caratteristiche migliori per essere utilizzate per la formatura di pastiglie o lamine, poiché più uniforme è la granulometria, maggiore è l'impaccamento e più piccole sono le dimensioni maggiore sarà la reattività.

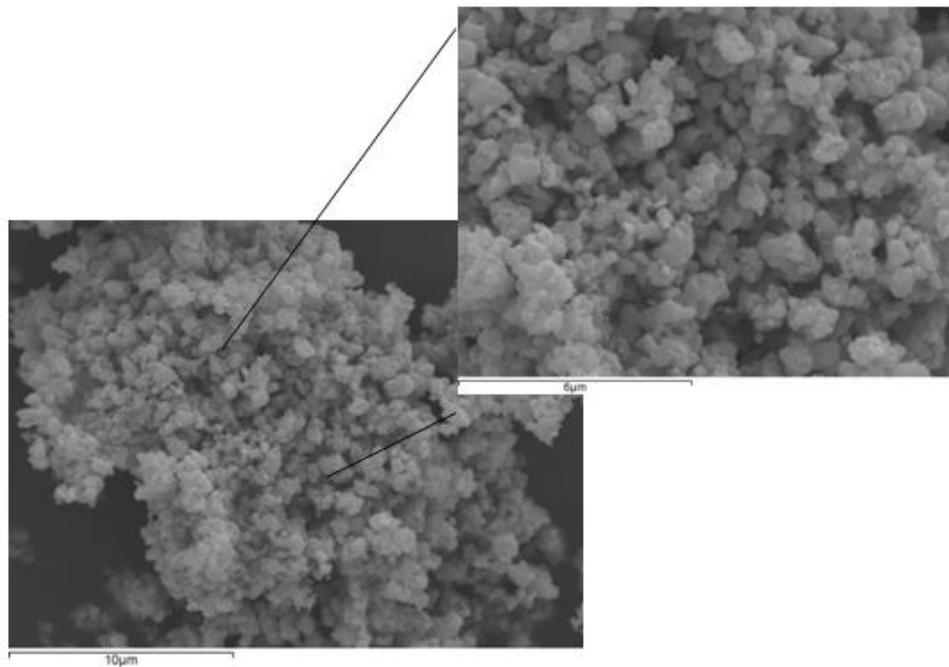


Figura 6.36: micrografia SEM per LST ottenuta dai carbonati e calcinata a 100°Cx1h

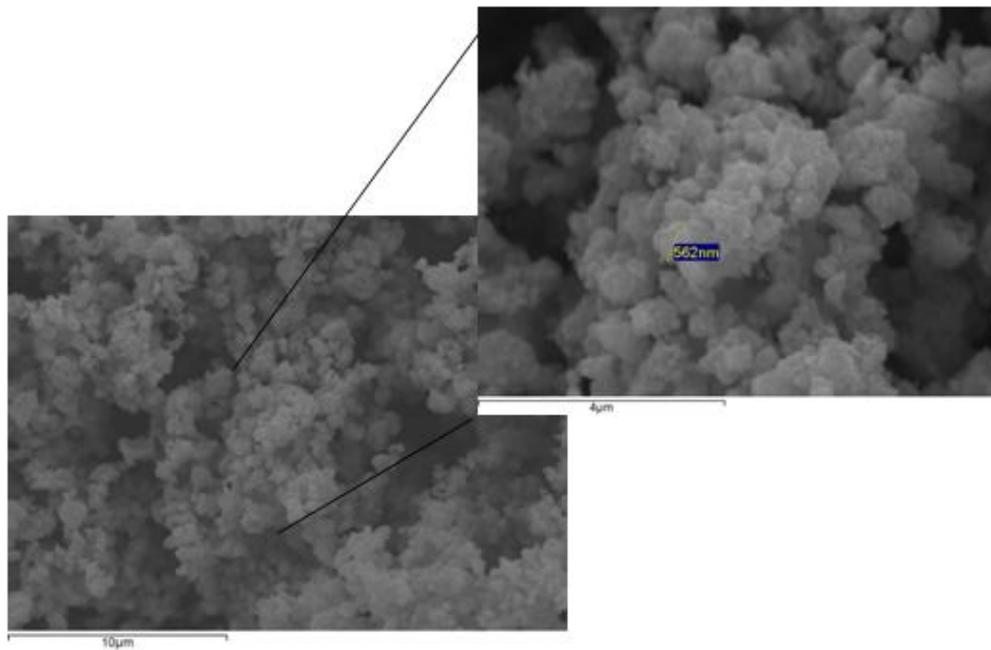


Figura 6.37: Micrografia SEM per LST ottenuta dalla soluzione dei nitrati a 900°Cx1h

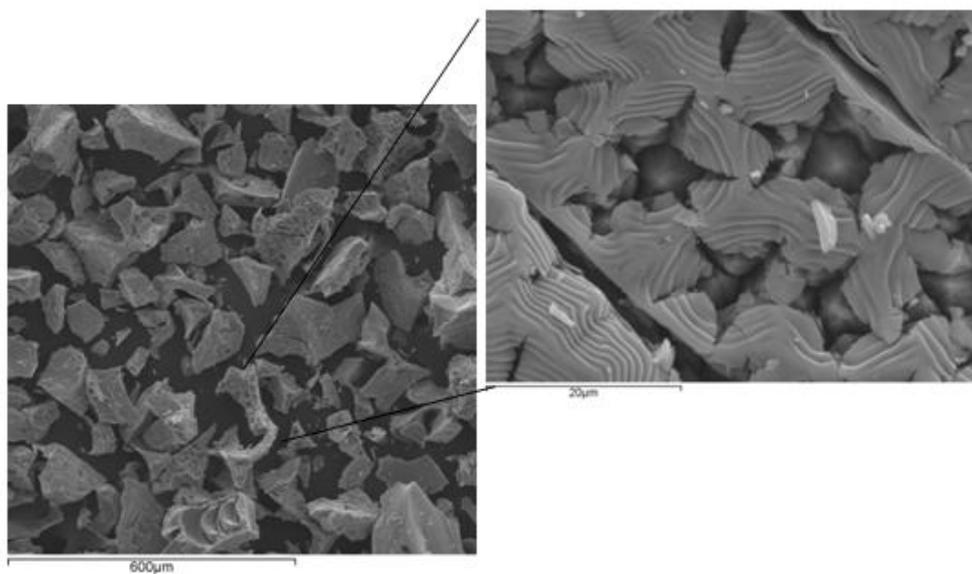


Figura 6.38: Micrografia SEM per LST ottenuta mediante sintesi chimica a 700°Cx5h

6.8 Pastiglie LST porose

Con le polveri precedentemente ottenute sono state prodotte delle pastiglie di LST per testarne le caratteristiche in fase di formatura. In tabella 6.13 sono specificate le polveri utilizzate. Le pastiglie hanno un diametro di 1.5 cm circa e sono state sinterizzate a 1400°Cx4h. Per la produzione di una semicella anodo supportata infatti queste condizioni di sinterizzazione sono necessarie per raggiungere la completa densificazione dello strato elettrolitico in un processo di co-firing (cottura simultanea dello strato anodico e di quello elettrolitico). E' necessario quindi determinare la stabilità della fase LST in

Figura 6.38: Micrografia SEM per LST ottenuta tramite sintesi chimica a 700°Cx5h

queste condizioni, nonché la porosità raggiunta in sinterizzazione in quanto questo è un parametro chiave per le performances anodiche.

A questo scopo alla polvere è stata aggiunto un porizzante (30% v/v di amido di riso).

Tabella 6.13: Caratteristiche polvere LST utilizzata per la produzione di pastiglie porose

	Precursori LST	Calcinazione polvere	Analisi XRD polvere
1	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ SrCO_3 G5 } Sciolti in HNO_3 5M	1000°Cx1h in aria	LST: 98.2% wt. TiO ₂ : 1.8% wt.
2	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ G5 } Sciolti in H ₂ O	900°Cx1h in aria	LST: 98.7% wt. TiO ₂ : 1.3% wt.

Le pastiglie così realizzate sono state caratterizzate tramite diffrattometria a raggi X e microscopia elettronica a scansione. I diffrattogrammi ottenuti sono stati riportati in figura 6.39. I picchi in parentesi si riferiscono agli indici di Miller della fase perovskitica, mentre in tabella 6.14 sono riportate le percentuali delle fasi presenti.

Innanzitutto, dato che le fase perovskitica ha subito un ulteriore processo termico le intensità sono elevate e quindi le dimensioni dei cristalliti sono maggiori rispetto alla LST dopo calcinazione. Confrontando la composizione

delle polveri di partenza con quella delle pastiglie si evince che per i carbonati si ha un aumento molto piccolo di fase perovskitica (da 98.2 % a 98.4%), mentre per i nitrati la fase perovskitica diminuisce passando dal 98.7 wt.% al 97.8 wt.%. Si verifica, quindi, una decomposizione di LST a favore di una fase secondaria che però non è stata identificata. Presumibilmente questa seconda fase è un composto del titanio dato che si ha anche una diminuzione del ossido di titanio rispetto alla polvere iniziale (da 1.3 wt.% a 0.8 wt.%). Un elemento in comune ad entrambi i diffrattogrammi delle pastiglie è che l'ossido di titanio presente è in fase rutilo, mentre nelle polveri di partenza era sotto forma di anatasio. Molto probabilmente l'ulteriore ciclo termico a cui è stata sottoposta la polvere ha favorito la transizione del rutilo ad anatasio. Infatti il rutilo è la fase stabile del biossido di titanio ad alte temperature.

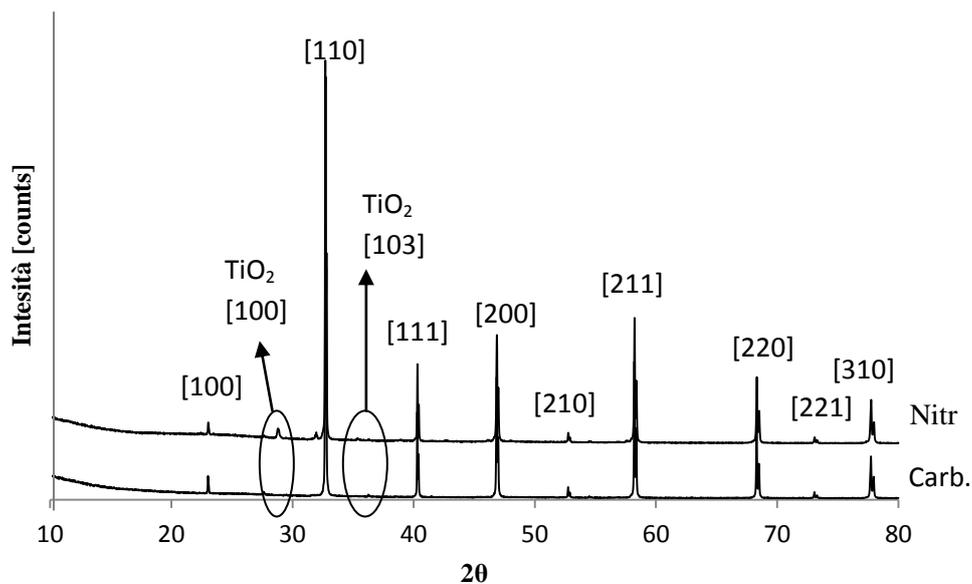


Figura 6.41: Diffrattogrammi delle pastiglie di LST porose

Tabella 6.14 Percentuali delle fasi presenti

	LST	TiO ₂ Rutilo
Carbonati	98.4±0.1	1.6±0.1
Nitrati	97.8±0.2	0.8±0.1

La morfologia delle fratture fresche delle pastiglie ottenute sono riportate in figura 6.39. Le pastiglie mostrano una morfologia simile. Entrambe presentano

pori di dimensioni intorno ai 6 μm , dimensioni dell'amido di riso utilizzato e sono distribuiti uniformemente lungo la superficie di frattura. E' da sottolineare, però, che la pastiglia dei nitrati risulta essere più densa data la minor presenza di pori lungo la superficie. Questa maggior densificazione può essere la causa della decomposizione della fase peroskitica.

Si nota anche come la frattura sia intergranulare, dove cioè i bordi di grano sono caratterizzati da un'alta energia e forze di legame inferiori rispetto ai cristalliti dei grani e quindi propagano la cricca di frattura. Nonostante l'introduzione di un agente porizzante, infine, le pastiglie risultano poco porose.

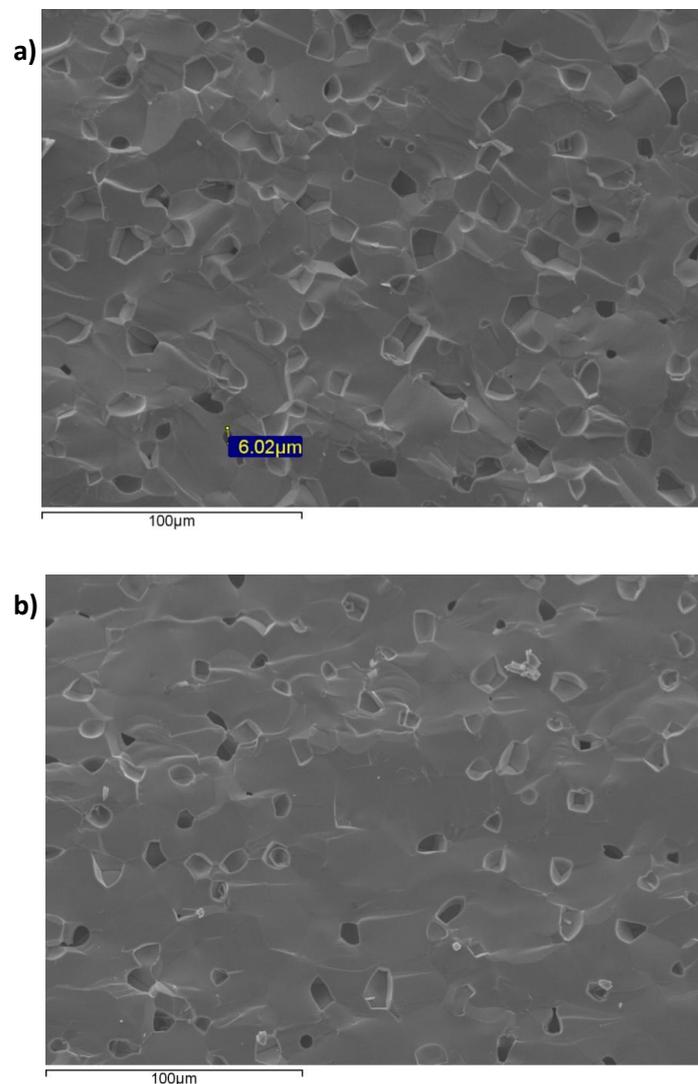


Figura6.39: Micrografia SEM della frattura della pastiglia di LST: a) precursori carbonati; b) precursori nitrati

Dalle analisi XRD e microstrutturali si può affermare che dopo i trattamenti termici si ha un mantenimento dalla fase perovskitica per quanto riguarda le polveri sintetizzate da carbonati, mentre per i nitrati si ha una piccola decomposizione di LST. Inoltre la percentuale di amido di riso utilizzata non è sufficiente per produrre pastiglie porose e questo è un notevole problema per l'applicazione in quanto la porosità è un requisito fondamentale per un materiale che deve essere utilizzato come anodo per applicazioni SOFC.

6.9 Pastiglie LST-GDC

In una cella a combustibile l'anodo deve essere compatibile con l'elettrolita e dimostrare una conducibilità mista elettronica-ionica che ne aumenti le performances. A questo scopo il materiale anodico viene miscelato con quello elettrolitico. Sono state quindi prodotte pastiglie di LST-GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.8}$) contenente un 50% in peso di questa seconda fase e un 40% v/v di amido di riso quale agente porizzante. Le pastiglie hanno subito 3 diversi cicli di sinterizzazione:

1. Sinterizzazione a $1400^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ in aria
2. Sinterizzazione a $1400^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ in aria e riduzione a $1100^{\circ}\text{C}\times 6\text{h}$ in 4% $\text{H}_2 + \text{Ar}$;
3. Sinterizzazione in in 4% $\text{H}_2 + \text{Ar}$ a $1400^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$

La polvere di LST utilizzata è quella sinterizzata a $1000^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ con precursori i nitrati e TiO_2 G5, mentre la polvere GDC è quella commerciale (GDC 20 Fuel Cell Materials).

Le pastiglie sono state analizzate tramite analisi XRD, SEM e XPS per verificare la presenza della coppia $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ necessaria per promuovere l'ossidazione del combustibile.

I diffrattogrammi ottenuti sono stati riportati in figura 6.40 – 6.42. Sono riportati i picchi caratteristici della fase LST e GDC e i diffrattogrammi delle due fasi singole. In figura sono riportati gli indici di Miller per i picchi principali di LST e GDC.

Per tutte e tre le condizioni di sinterizzazione si ha la formazione di fasi secondarie probabilmente dovuta alla reazione tra la GDC e LST che porta alla degradazione della perovskite con formazione di ossido di lantanio. Da questa analisi sembra che LST e GDC siano incompatibili.

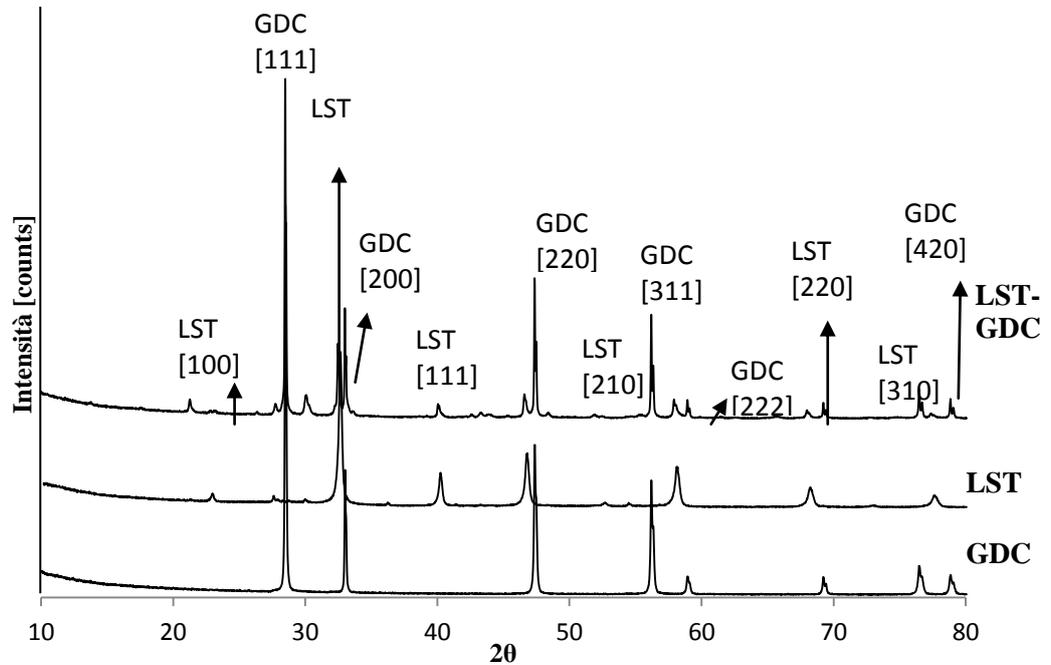


Figura 6.40: diffrattogramma pastiglia calcinata a 1400°Cx4h in aria

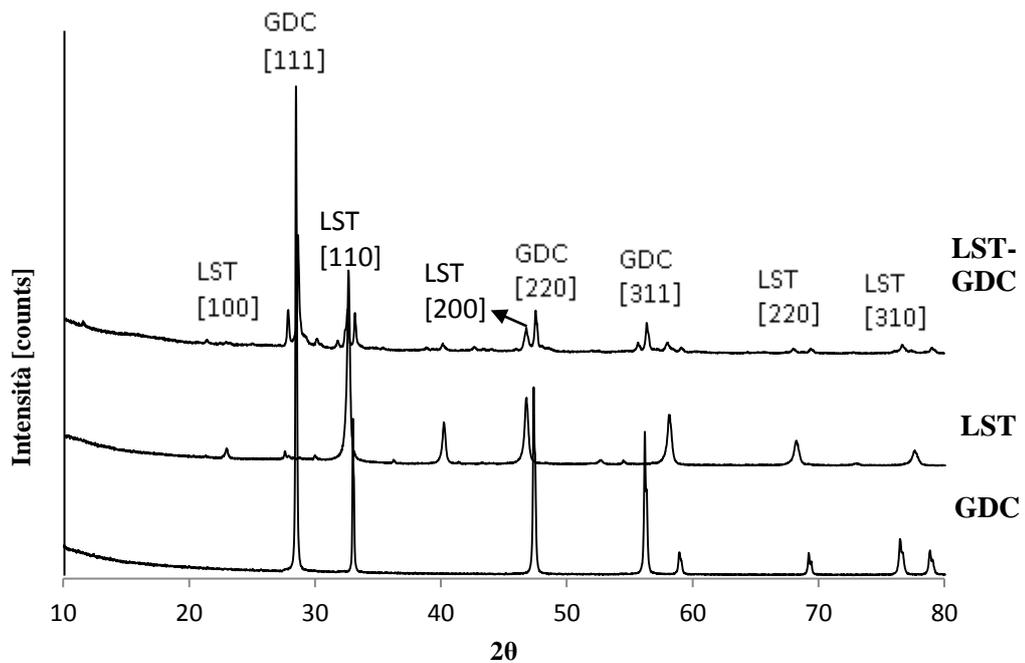


Figura 6.41: Diffrattogramma pastiglia calcinata a 1400°Cx4h in atmosfera riducente

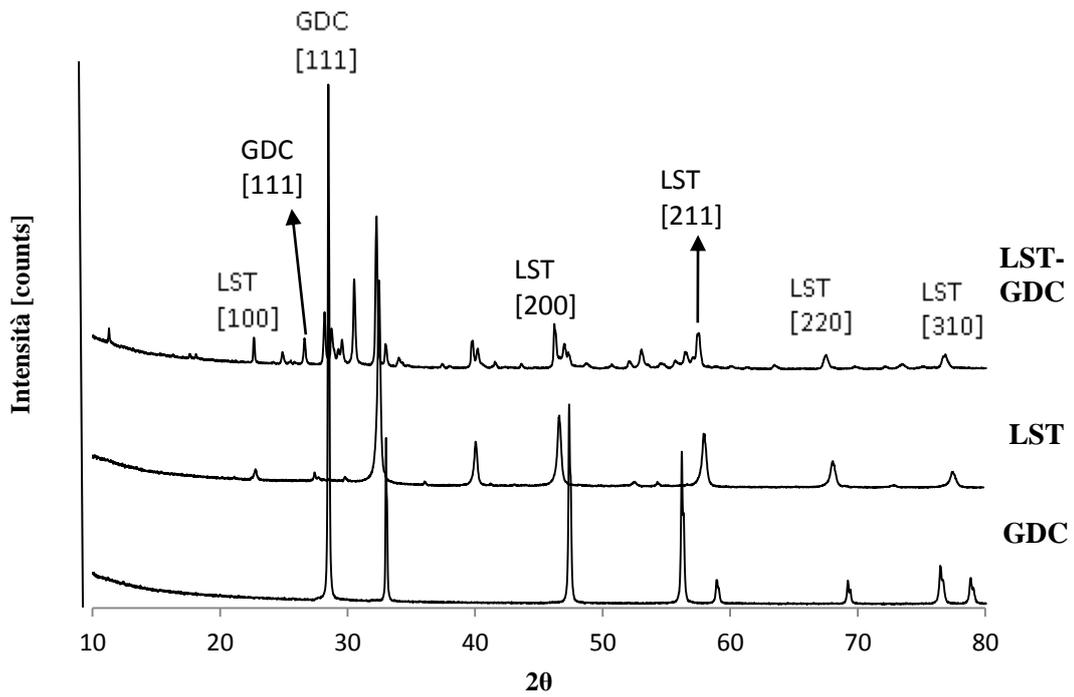
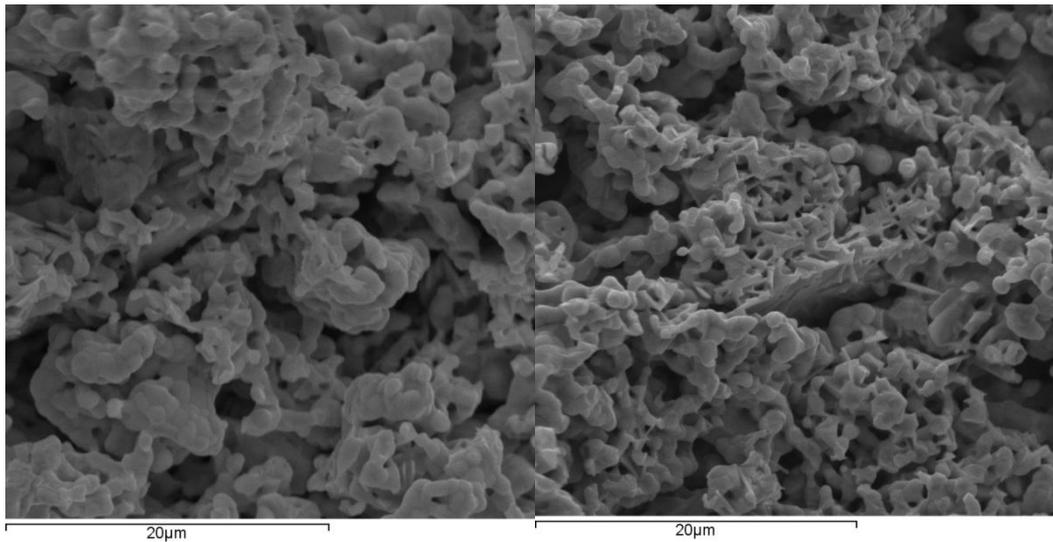


Figura 6.42: : Digrattogramma pastiglia calcinata a 1400°Cx4h e ridotta a 1100°Cx6h

In figura 6.43 sono riportate le micrografie delle pastiglie nelle diverse condizioni.

a) Calcinazione a 1400°C in aria



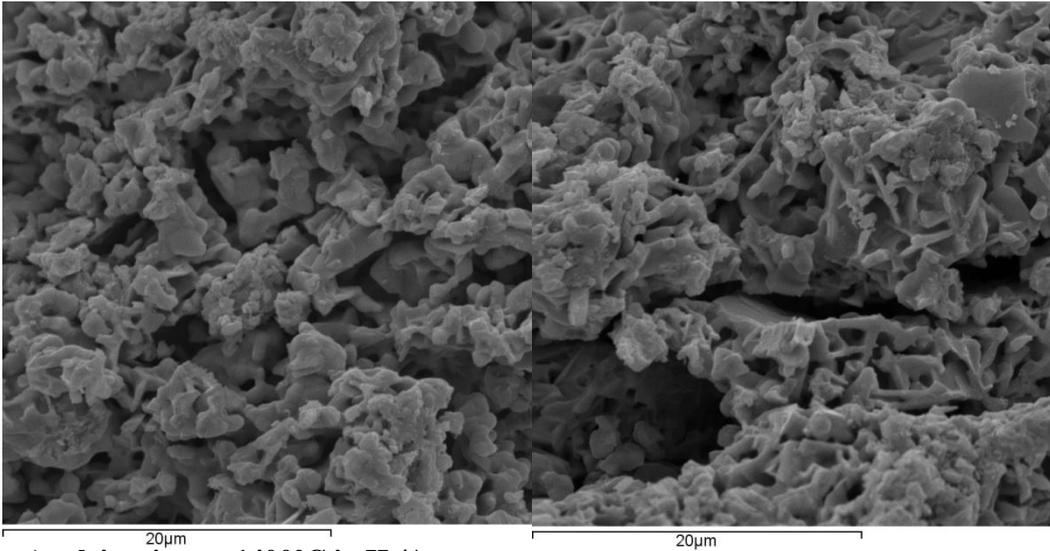
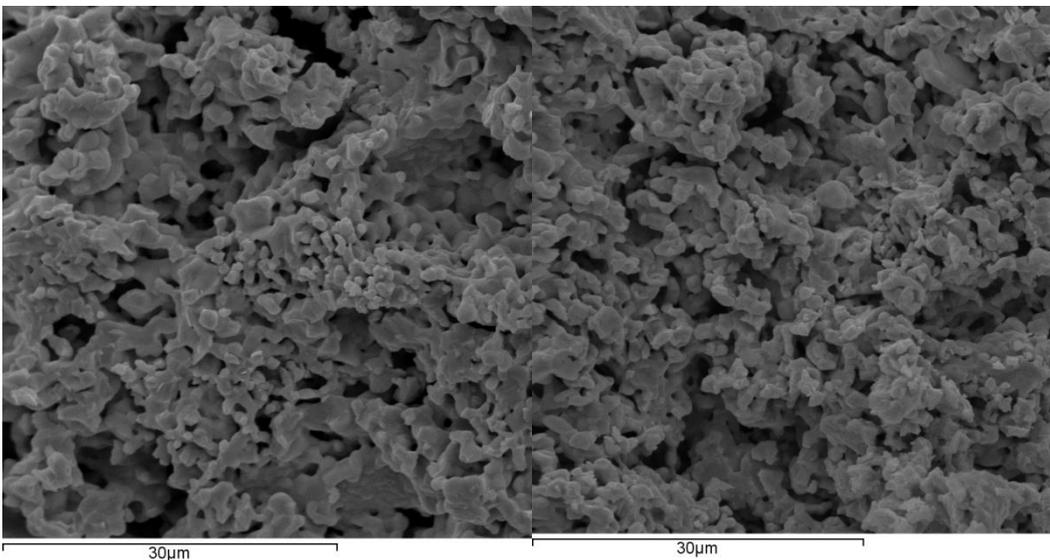
b) Calcinazione a 1400°C in aria e riduzione a 1110°Cx6h**c) calcinazione a 1400°C in H₂/Ar**

Figura 6.43: Micrografie di a): pastiglia calcinata in aria a 1400°Cx4h; b) calcinata a 1400°Cx4h in aria e ridotta a 1110°Cx6h in atmosfera riducente;c) calcinata in atmosfera riducente a 1400°Cx4h.

Come si può vedere in tutte e tre le pastiglie si ha la presenza di aggregati di particelle sferiche e aggregati con particelle lamellari. Tramite analisi EDS si è determinato che le particelle sferiche sono GDC (figura 6.44) mentre le lamelle sono LST (figura 6.45). A differenza delle pastiglie di LST pura, la presenza di GDC e un aumento del porizzante ha permesso l'ottenimento di manufatti con adatta porosità per le applicazioni di interesse.

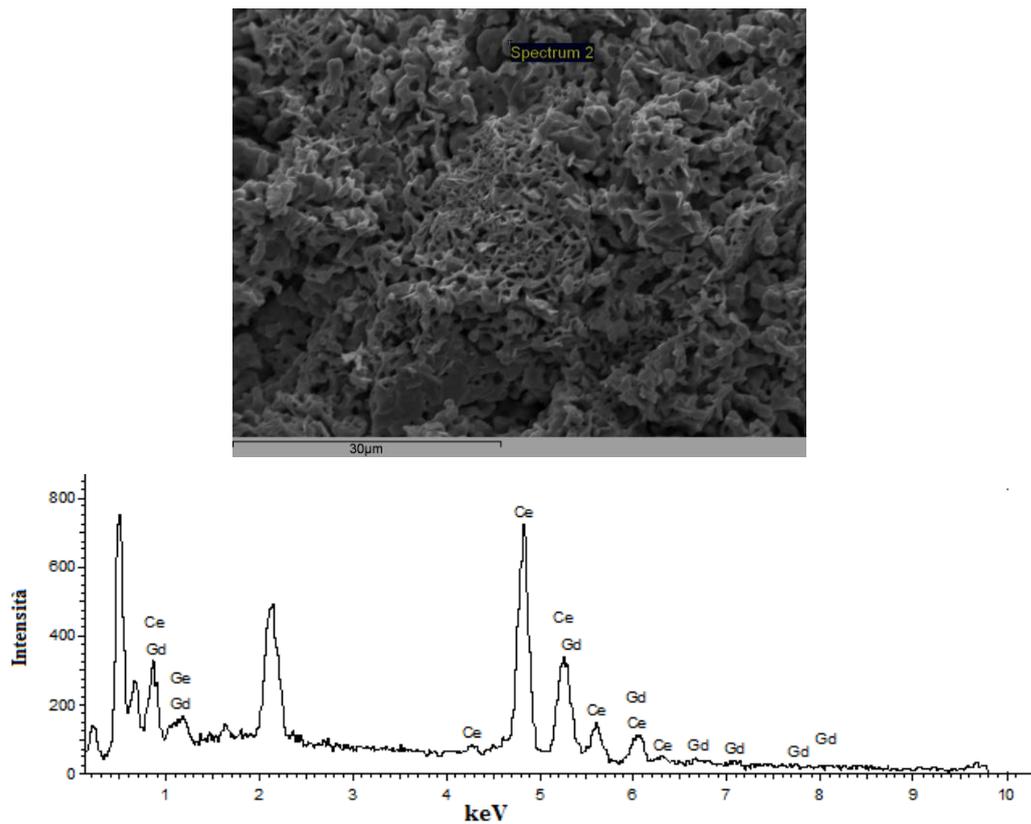
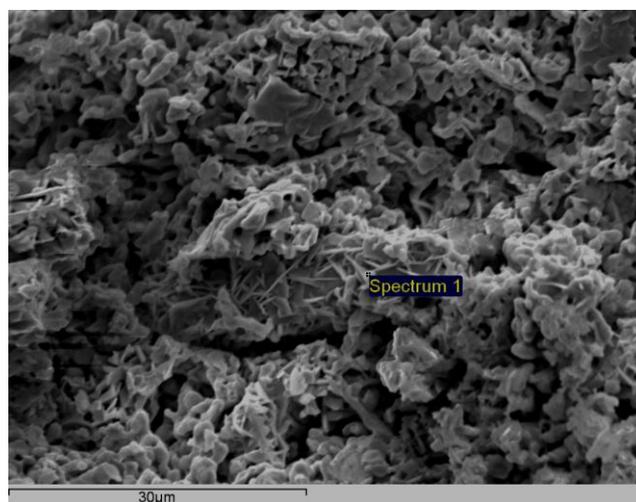


Figura 6.44: analisi EDS particelle di GDC



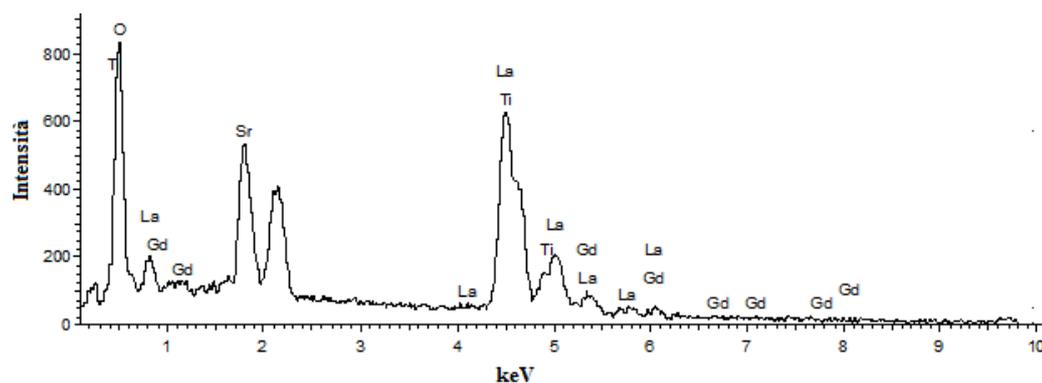


Figura 6.45: analisi EDS particelle LST.

Le analisi XPS (riportate in tabella 6.15) sono state effettuate per determinare lo stato di ossidazione degli elementi presenti nel cermet LST-GDC. Due elementi possono presentare stati di ossidazione diversi il cerio ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) e il titanio ($\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$). I dati ottenuti sono riportati in tabella 6.11. Dal punto di vista dell'energia di legame i dati più interessanti sono nella componente del cerio in cui effettivamente si vede un aumento della componente di Ce (III) dopo la riduzione. Il titanio non sembra influenzato dal processo di riduzione però potrebbe essere solo un effetto di superficie (con l'XPS è possibile analizzare solo i primi 2-3 nm del campione, per cui il Ti potrebbe essersi riossidato in superficie). Le energie di legame di lantanio stronzio e gadolinio sono quelle caratteristiche dello stato di ossidazione di La^{3+} , Sr^{2+} , Gd^{4+} . Il picco dell'ossigeno è formato da due componenti, quella a bassa energia (529.6-530. eV) è dovuto all'ossigeno di reticolo mentre quella a più alta energia (532.0-532.5 eV) è dovuta all'ossigeno adsorbito come ossidrili o più probabilmente come carbonato.

Tabella 6.15: Binding Energy (eV) dei diversi elementi.

	La 3d _{5/2}	Sr 3d _{5/2}	Ti 2p _{3/2}	Ce 3d _{5/2}	Gd 4d	O 1s
LST-GDC 1400°C in aria	834.0	133.7	458.4	Ce (III) 883.7 6% Ce(IV) 881.4 94%	144.0	529.6 (69%) 532.0 (31%)
LST-GDC 1400°C in aria 1100°C in H₂/Ar	834.1	134.2	458.6	Ce (III) 884.4 24% Ce(IV) 881.7 76%	143.9	529.9 (67%) 532.4 (33%)
LST- GDC 1400°C in H₂/Ar	834.4	134.5	458.7	Ce (III) 885.6 18% Ce(IV) 882.2 82%	143.4	530.1 (39%) 532.5 (61%)

In figura 6.48 è stato riportato lo spettro del Cerio. Le lettere U e V si riferiscono alle componenti 3d 5/2 e 3d 3/2 rispettivamente. La separazione è di circa 18.4 eV in accordo con la letteratura. Le tre paia di picchi (V, U; V^{II}, U^{II}; V^{III}, U^{III}) derivano dalla componente di Ce(IV). Il picco V^I deriva del Ce(III) (la componente U^I risulta fuori dal range di energia de legame registrato). Purtroppo l'analisi XPS non ha rivelato la presenza dello ione Ti³⁺ probabilmente a causa della riossidazione superficiale del titanio.

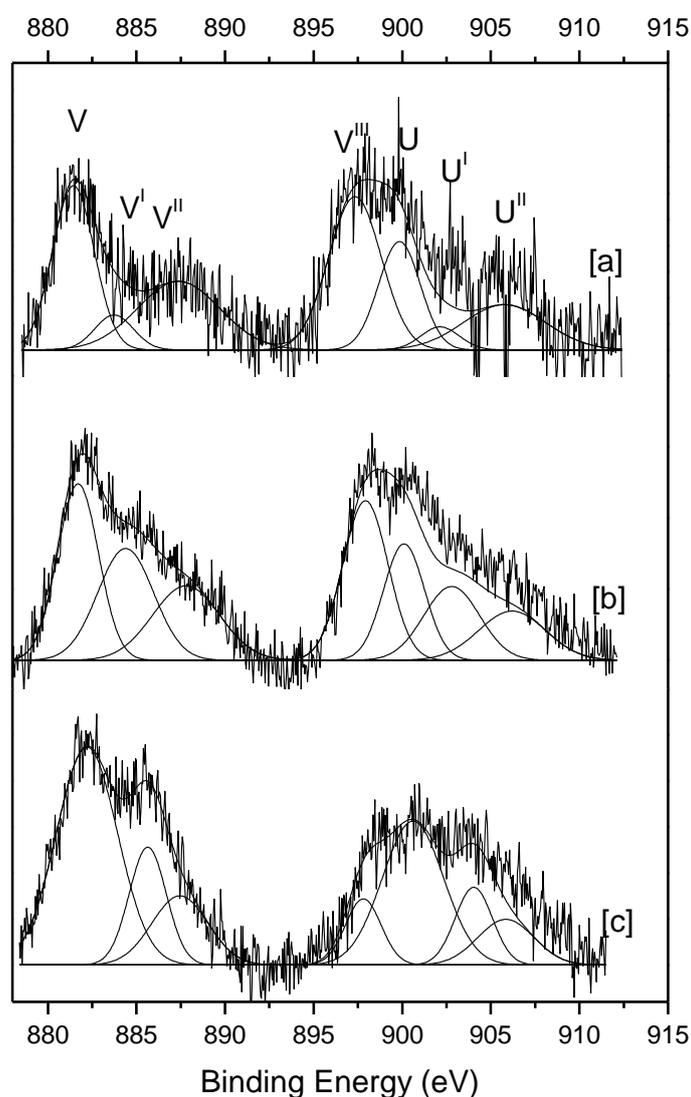


Figura 6.48: high resolution XPS region [a] sinterizzato in aria a 1400 °C x 4h; [b] sinterizzato in aria a 1400 °C x 4h e ridotto in 4% H₂/Ar a 1100 °C; [c] sinterizzato in 4% H₂/Ar a 1400 °C x 4h

Capitolo 7 - Conclusioni

Scopo di questo lavoro di tesi è stato lo studio dell'influenza della natura dei precursori sulla temperatura di formazione della fase perovskitica di stechiometria $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nonché delle condizioni che permettono di ottenerla come unica fase. Lo studio sui precursori considerati sia di lantanio (La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) che di stronzio (SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) ha evidenziato la loro forte sensibilità all'umidità atmosferica e di conseguenza l'instabilità nel tempo del loro titolo. I composti di lantanio risultano più igroscopici con l'ossido di lantanio che a temperatura ambiente non solo si idrata ma cambia la propria struttura convertendosi in $\text{La}(\text{OH})_3$.

La prima parte dell'attività ha considerato la possibilità di ottenere la fase perovskitica pura tramite reazione allo stato solido. Mentre nella seconda sono state introdotte alcune importanti modifiche alla metodologia classica nonché i risultati sono stati confrontati con quelli derivanti da polveri ottenute per via chimica.

Delle tre diverse combinazioni di precursori considerate, solo quella contenente $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, e TiO_2 ha permesso di ottenere la fase perovskitica pura per reazione allo stato solido nonostante l'ampio range di temperature di calcinazione considerato (800-1350°C).

Utilizzando una miscela di SrCO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, TiO_2 o di SrCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 , la quantità massima di perovskite ottenuta è stata rispettivamente pari al 73,6% o al 79,6%. La presenza di fasi secondarie nelle polveri ottenute a partire da queste due miscele è stata attribuita all'errato rapporto stechiometrico tra i precursori che non è possibile controllare accuratamente neppure titolando opportunamente i precursori.

Un accurato studio diffrattometrico delle tre miscele di precursori calcinate a diverse temperature, ha inoltre permesso di approfondire il meccanismo di formazione della fase perovskitica. Indipendentemente dalla natura dei precursori utilizzati, questa avviene sempre dopo, e per temperature superiori, a quella del pirocloro ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) che si forma come intermedio di reazione per temperature di calcinazione intorno ai 1000-1100°C. La natura delle miscele

precursori influenza inoltre la temperatura di transizione dell'ossido di titanio da fase anatasio a rutilo, generalmente riportata in letteratura nell'intorno dei 500°C. Ad esclusione della miscela a partire da TiO₂ e nitrati, per la quale già a 500°C si rileva la presenza di rutilo, per le altre due miscele questa transizione di fase avviene a più alte temperature (tra i 500 e gli 800°C), probabilmente a causa della stabilizzazione della struttura anatasio ad opera del lantanio.

La prima parte d'attività ha messo in evidenza come la formazione della fase perovskitica sia fortemente connessa alla natura e corretta composizione delle miscele dei precursori di partenza e come quest'ultima sia difficilmente raggiungibile a causa della forte igroscopicità dei reagenti utilizzati. Per questa ragione il processo di sintesi è stato modificato solubilizzando i precursori di lantanio e stronzio (La/Sr carbonati e La/Sr nitrati) ottenendo soluzioni stabili e a titolo noto nel tempo. L'utilizzo combinato di queste soluzioni con un ossido di titanio più reattivo (G5) ha permesso di mettere a punto un metodo di sintesi altamente riproducibile in grado di produrre polveri pure in condizioni di calcinazione più blande di quanto generalmente riportato in letteratura per sintesi allo stato solido (1000°C per le miscele di carbonati, 900°C per quelle di nitrati).

La fase perovskitica pura di LST è stata ottenuta tramite sintesi chimica utilizzando, oltre alle soluzioni di La/Sr carbonati o La/Sr nitrati un precursore metallo-organico di titanio piuttosto che il relativo ossido. In questo caso tuttavia, nonostante l'ottenimento della fase desiderata, l'analisi composizionale mediante ICP e del parametro di cella della perovskite cubica ha evidenziato il mancato raggiungimento della stechiometria voluta (La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃).

L'analisi ICP ha determinato come l'unica polvere per cui si ha una stechiometria molto vicina a quella desiderata è quella ottenuta a partire dalla soluzione di nitrati e G5 dopo calcinazione a 900°C ed è pari a La_{0.39}Sr_{0.36}TiO₃. Prove di calcinazione della medesima miscela in H₂/Ar a 900°C hanno evidenziato un aumento del parametro di cella molto probabilmente dovuto alla presenza della coppia redox Ti⁴⁺/Ti³⁺, necessaria per applicazioni anodiche nella cella SOFC.

L'analisi morfologia di questa polvere e di quella ottenuta per sintesi chimica ha evidenziato che mentre la prima presenta particelle sferiche regolari con dimensioni sub – micrometriche, idonee al successivo processo di pressatura, la seconda è composta da aggregati irregolari in cui si hanno delle cavità a forma di stella causate, molto probabilmente dall'eliminazione dei residui carboniosi. Questa morfologia può essere causata da una sinterizzazione delle particelle durante il processo di calcinazione.

La polvere ottenuta mediante processo modificato di sintesi allo stato solido, pur presentando un livello di purezza leggermente inferiore rispetto a quello ottenuto mediante sintesi chimica, possiede la corretta stechiometria e le migliori caratteristiche morfologiche per i successivi stadi di formatura e sinterizzazione.

Infine è stato condotto uno studio preliminare per la produzione di anodi porosi di LST. L'analisi diffrattometrica di pastiglie di LST con l'aggiunta del 30% vol. di porizzante prodotte a partire dalle miscele di La/Sr carbonato e G5 a 1000°C e La/Sr nitrato e G5 a 900°C e sinterizzate a 1400°Cx4h in aria mostra che nel primo caso si ha un mantenimento della fase perovskitica, mentre nel secondo caso si ha una leggera degradazione di LST (che passa da 98.7% a 97.8%) a favore di una seconda fase non determinata. In entrambi i casi tuttavia il livello di porosità raggiunto è troppo basso e non idoneo per applicazioni come anodi SOFC.

E' stata inoltre valutata la possibilità di produrre composti anodici LST-GDC ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) a partire da polvere sia calcinata in aria che presentano una incompatibilità dalle due fasi come è evidenziato da analisi diffrattometriche e morfologiche. Inoltre l'analisi XPS effettuata per determinare lo stato di ossidazione dei vari elementi non evidenzia la presenza di Ti^{3+} , che si dovrebbe formare in atmosfera riducente.

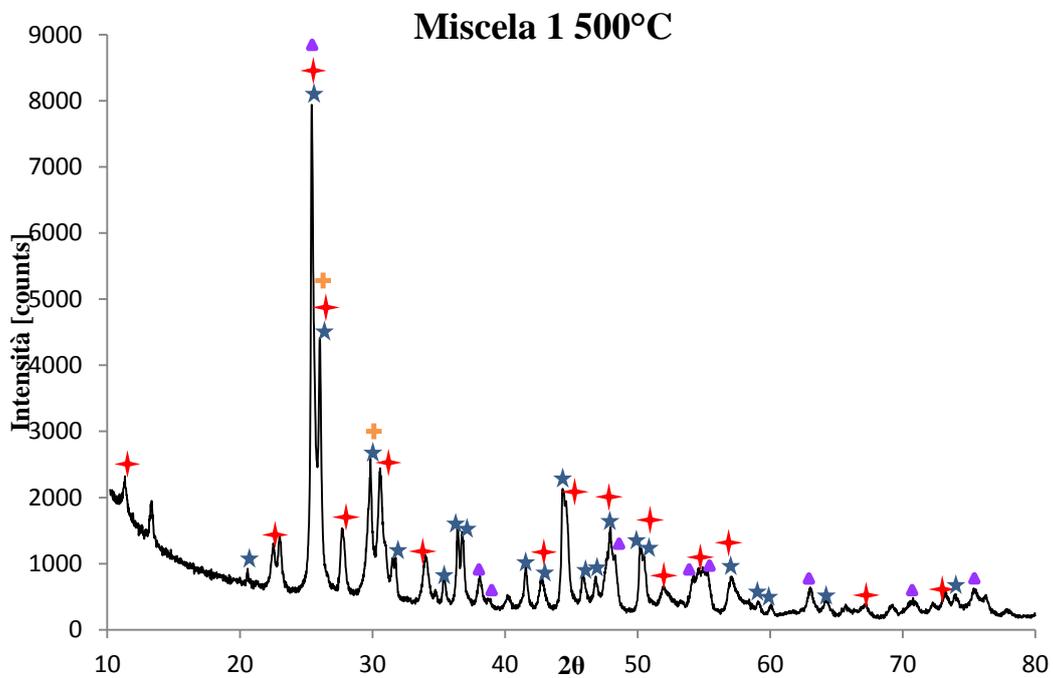
Sviluppi futuri saranno necessari per la messa a punto di anodi a base LST con un idoneo livello di porosità (40%vol) ottimizzando quantità e natura dell'agente porizzante e le condizioni di sinterizzazione. Infine data la necessità di avere la coppia $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, dovranno essere individuati tramite caratterizzazioni TPR (temperature programmed reduction) gli opportuni trattamenti termici richiesti per indurre la formazione di Ti^{3+} .

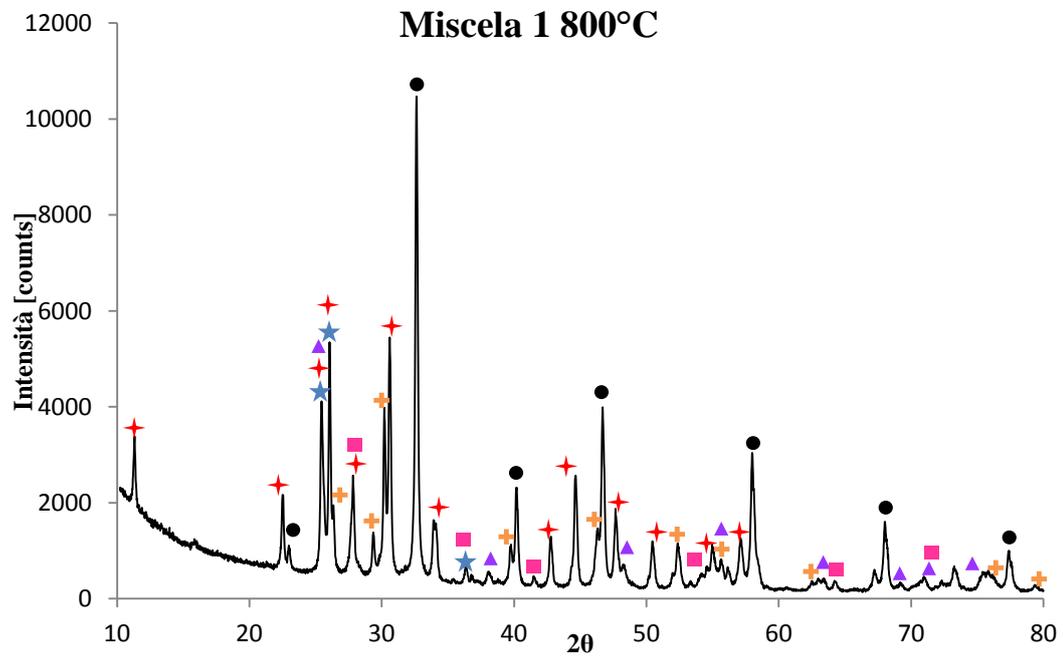
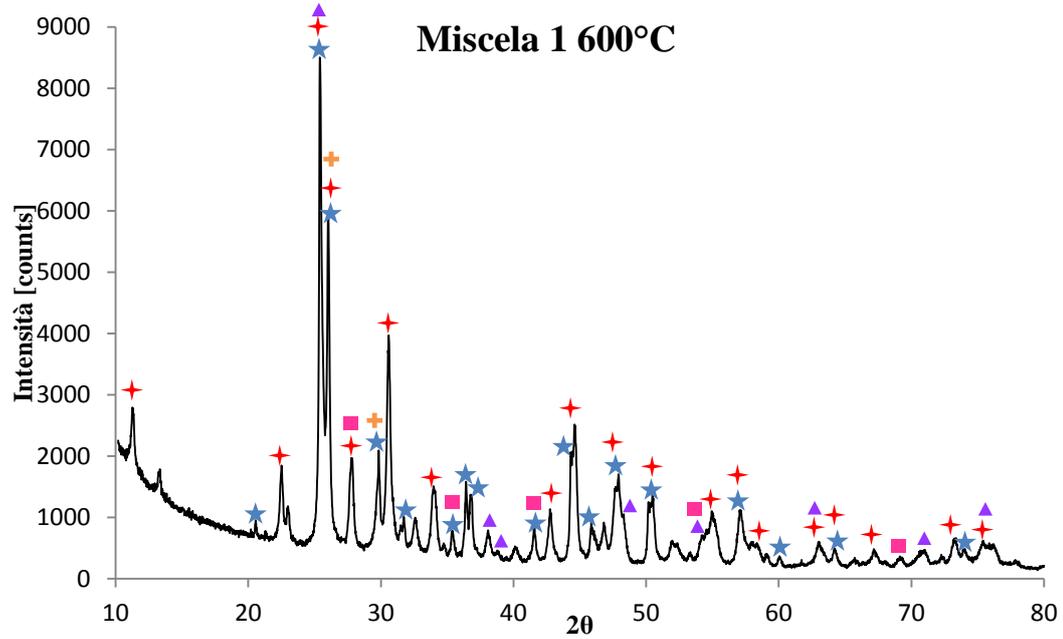
Allegato

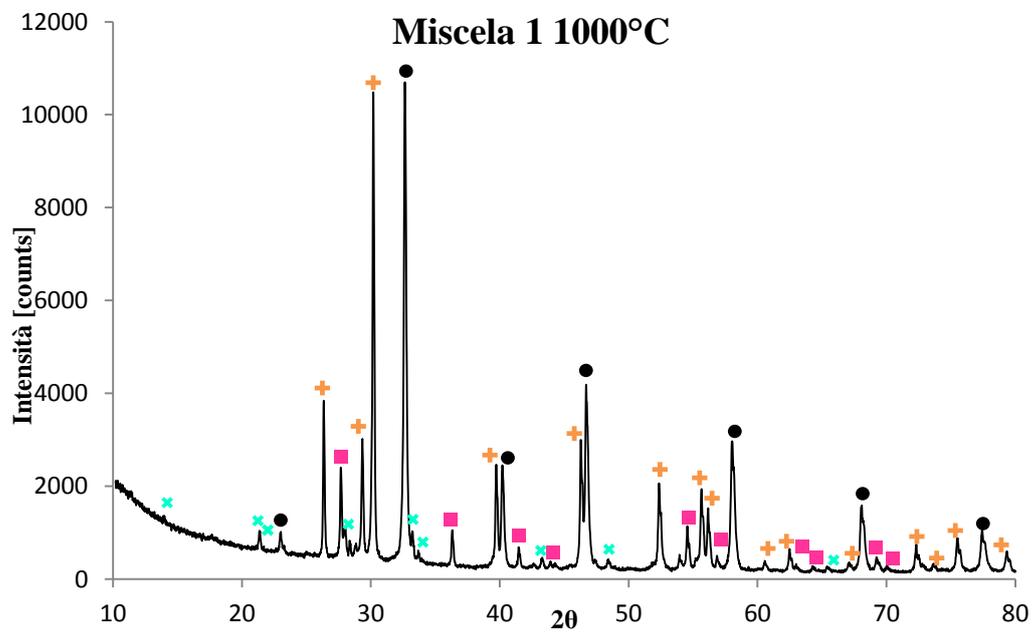
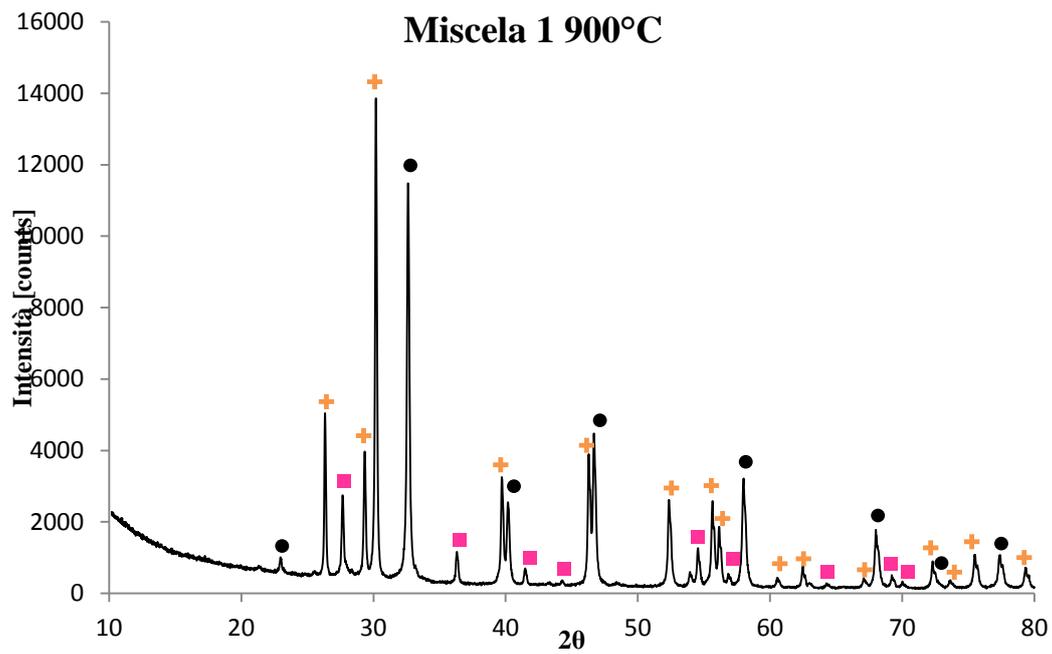
- ★ SrCO₃
- ★ La₂O₂(CO₃)
- ✚ La₂O₃
- ◆ Sr(NO₃)₂
- ▼ LaO(NO₃)
- ▲ TiO₂ Anatasio
- TiO₂ Rutilo
- Perovskite La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃
- ✿ Pirocloro La₂Ti₂O₇

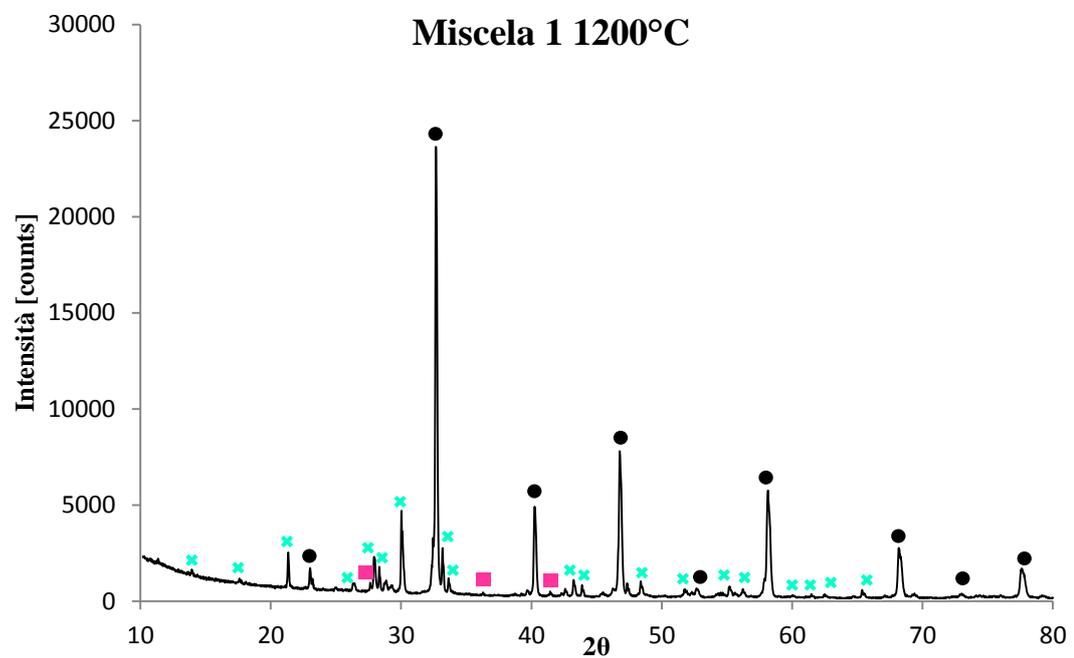
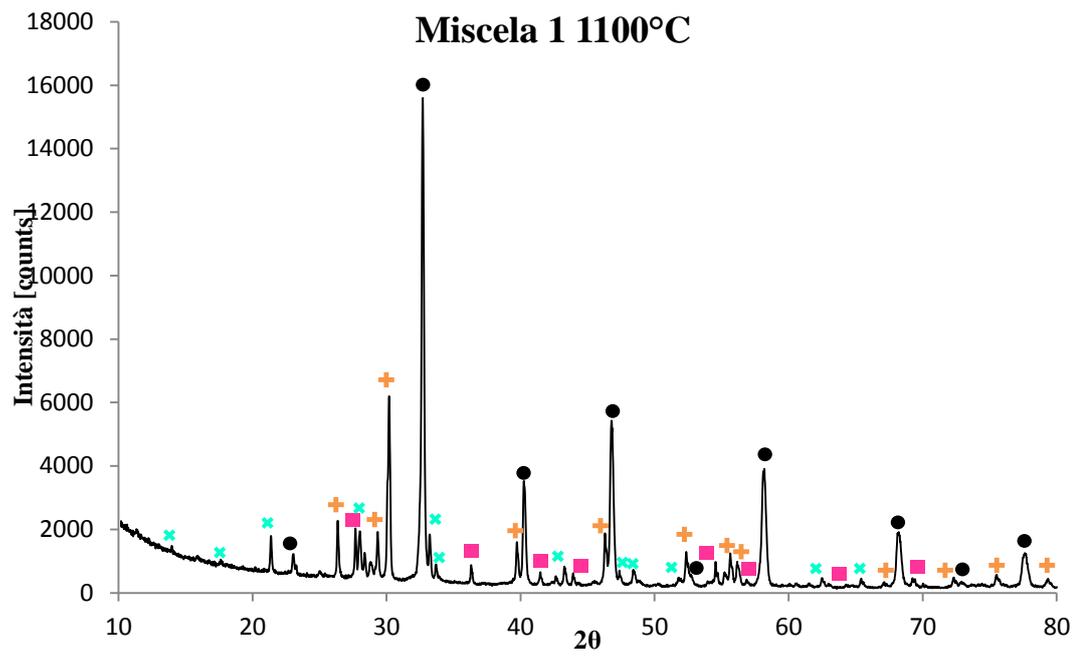
Sintesi allo stato solido

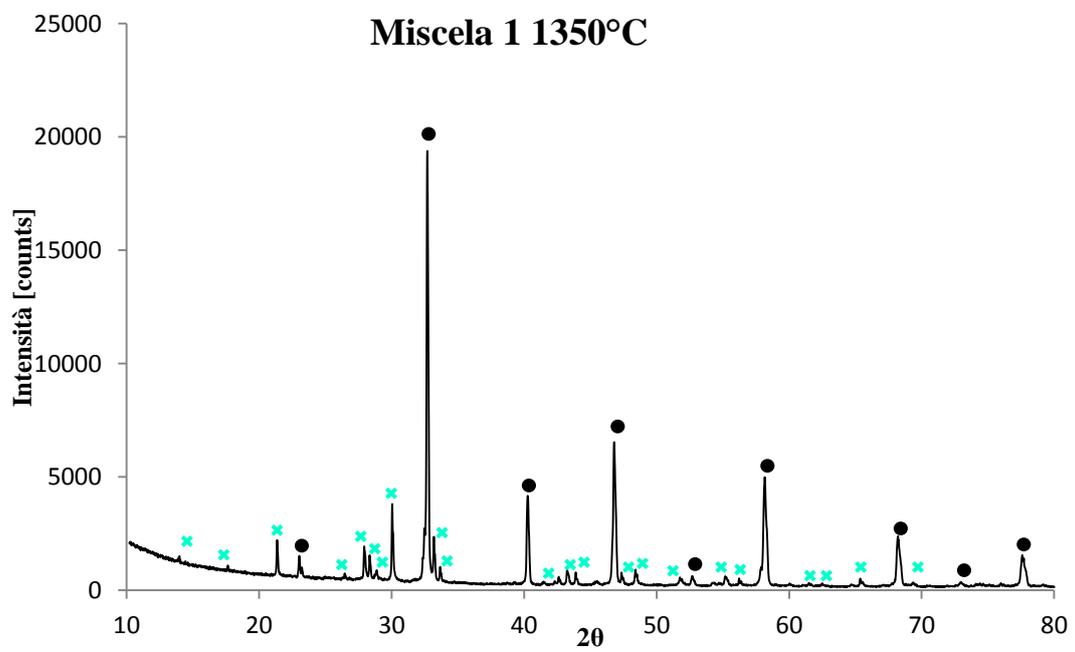
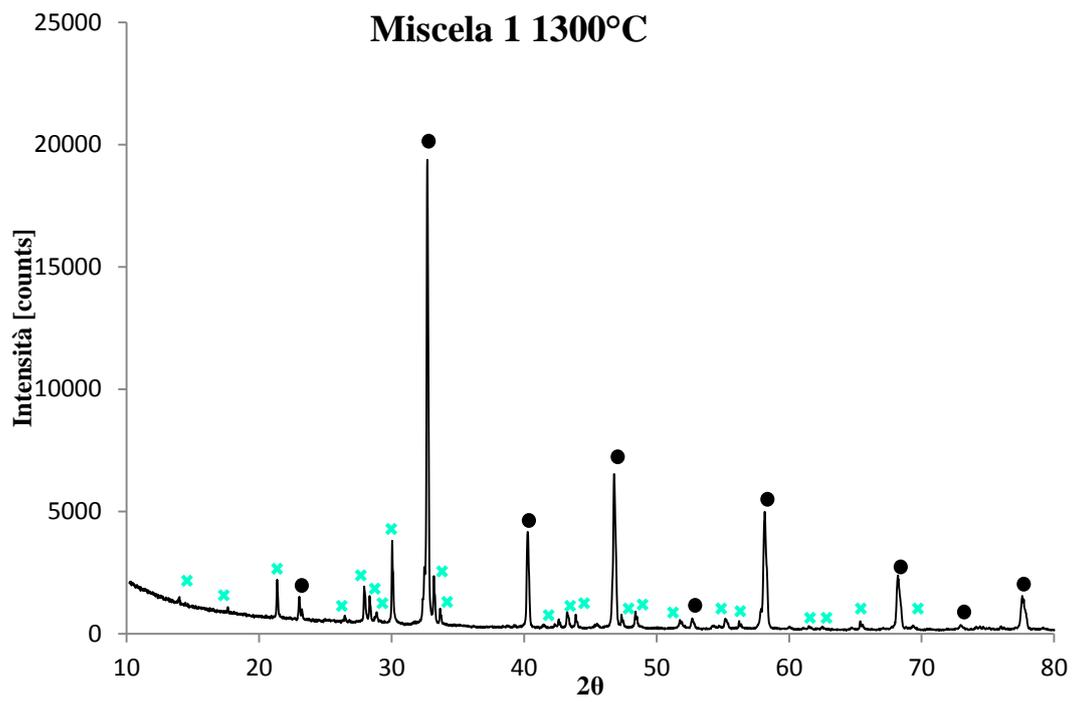
Miscela 1

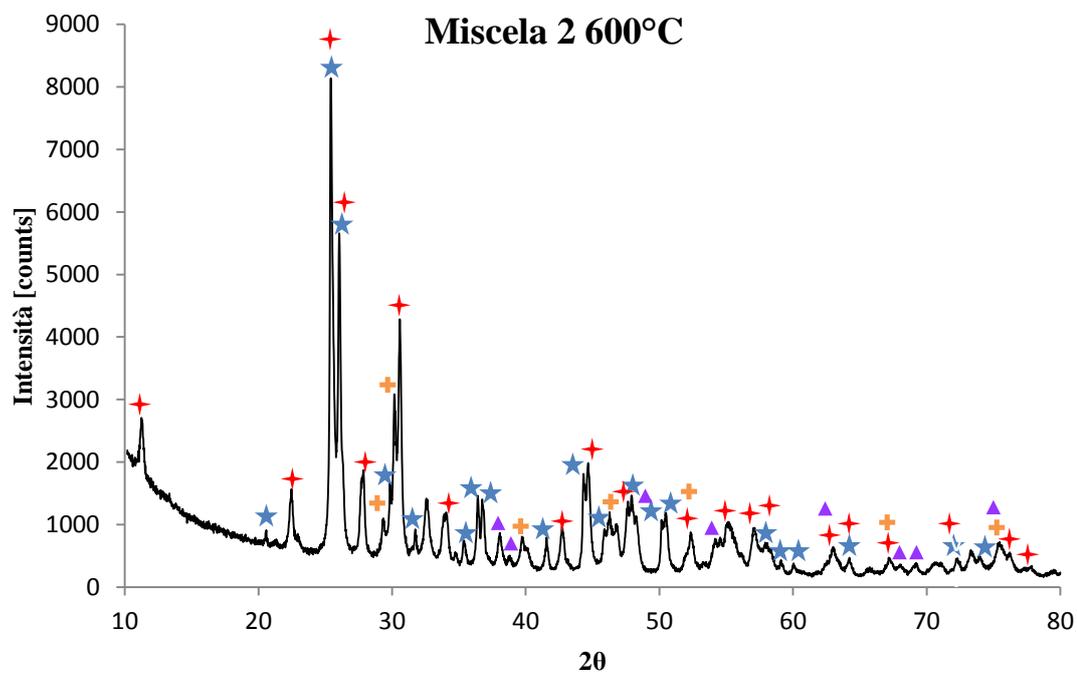
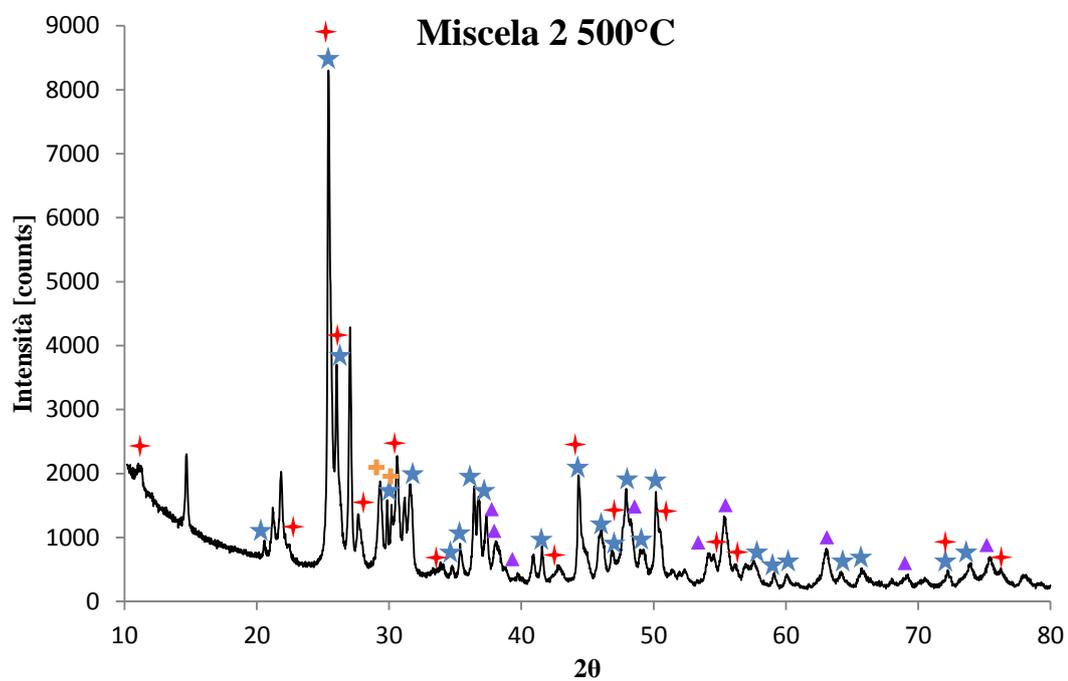


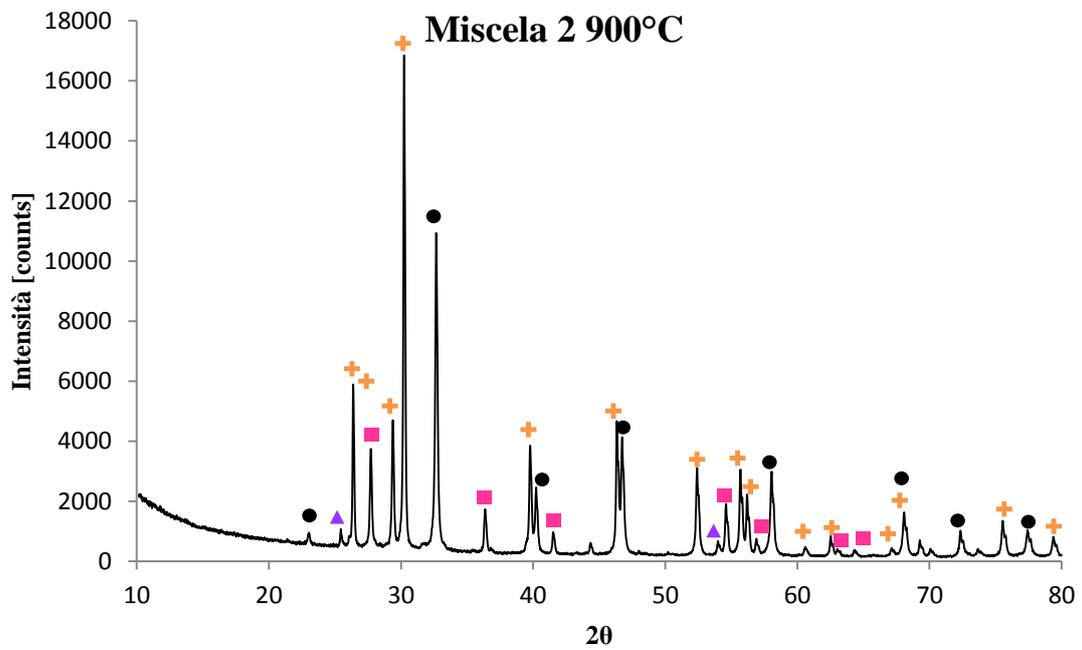
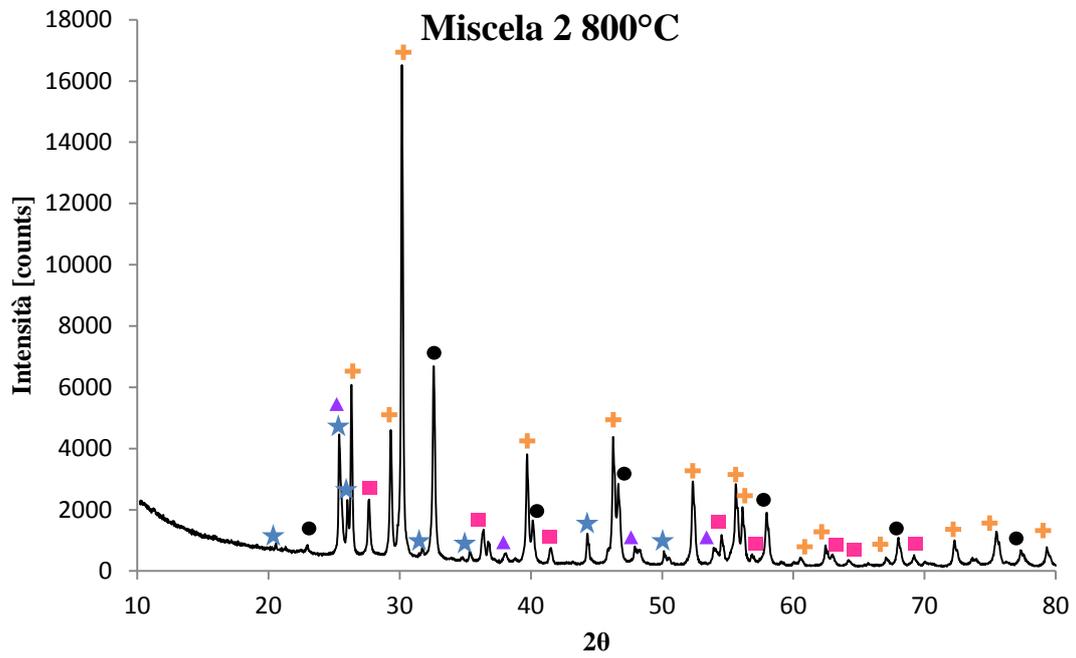


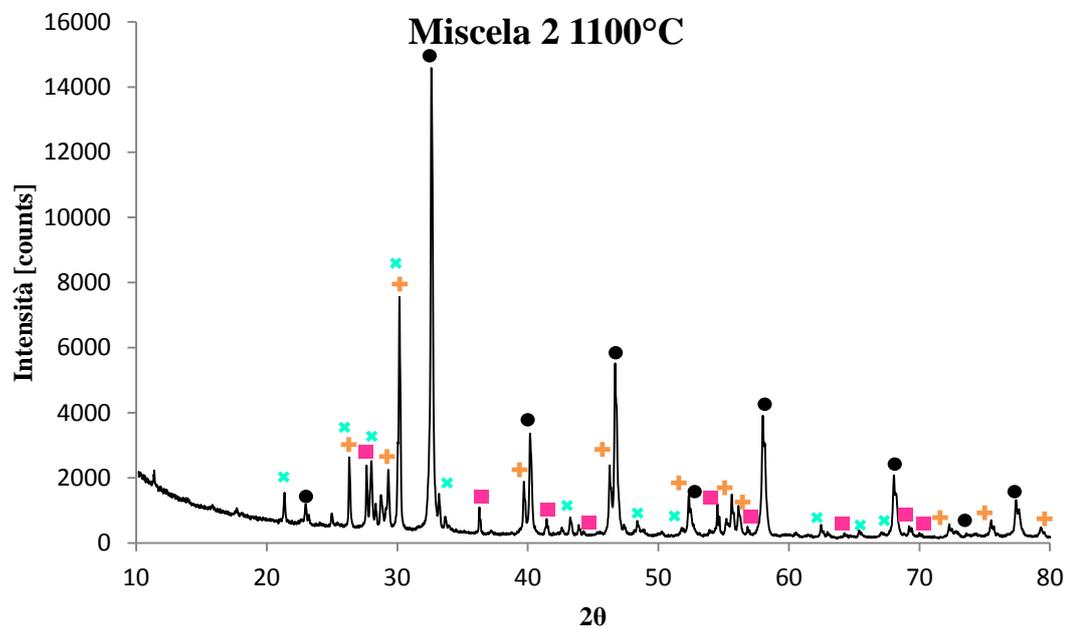
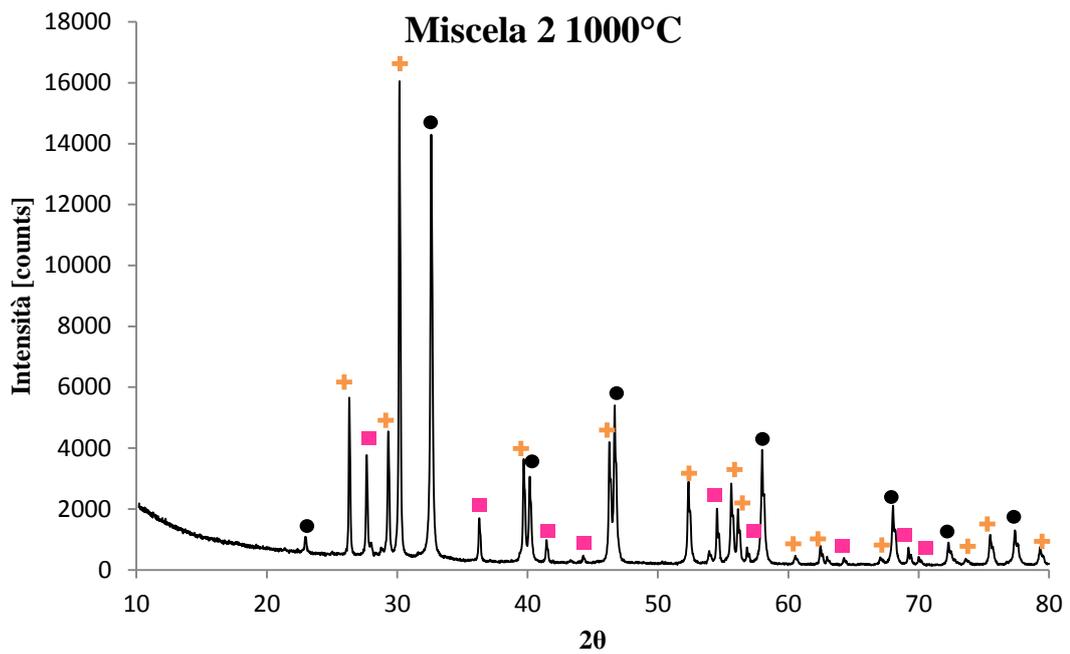


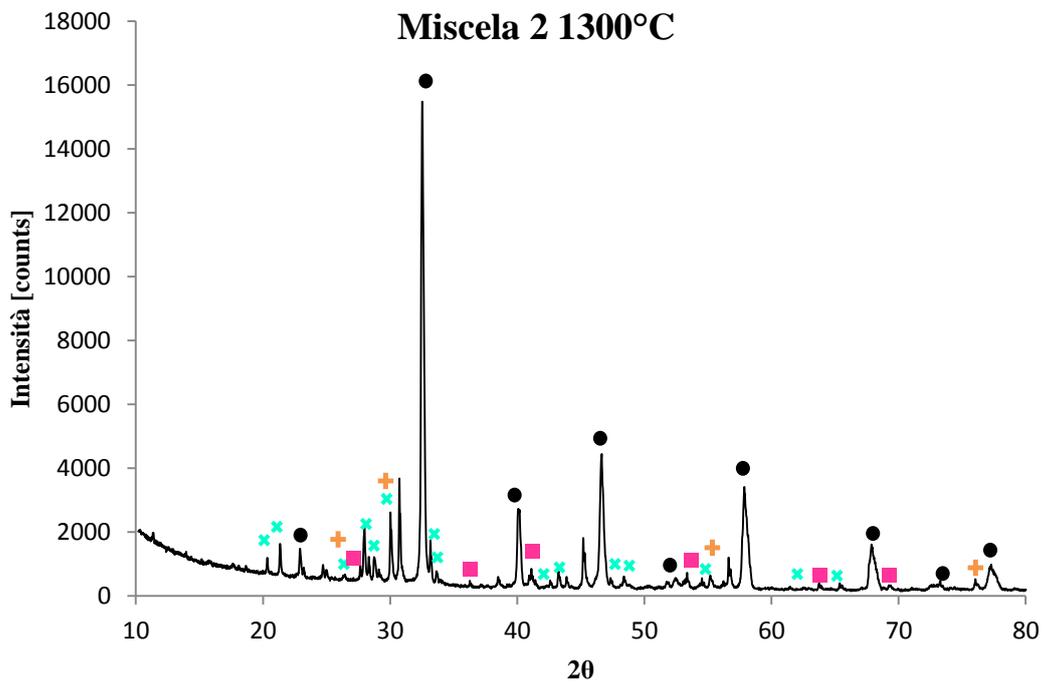
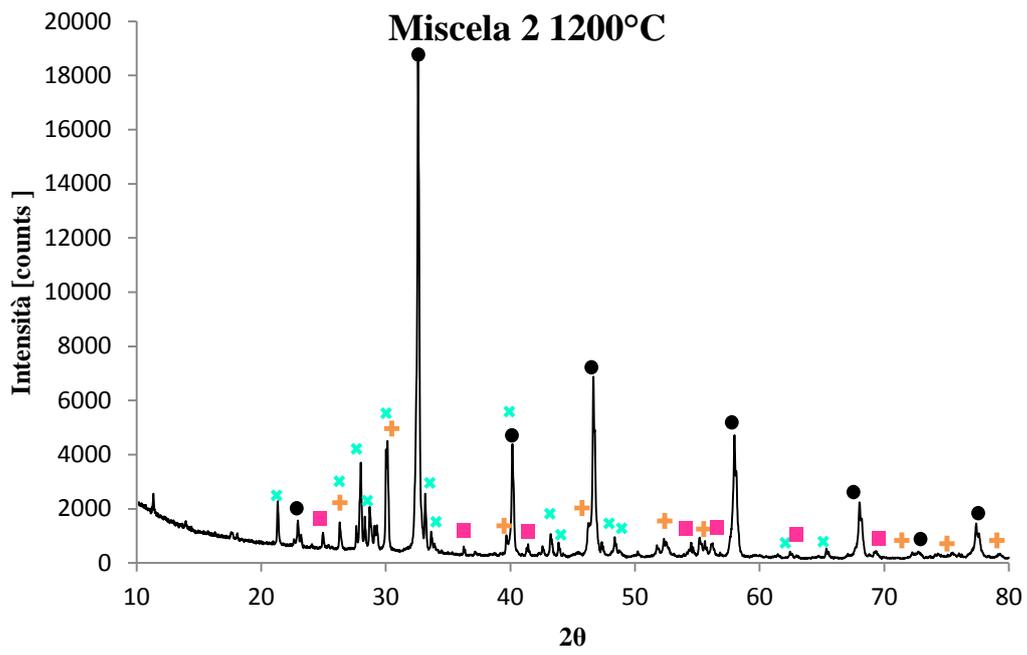


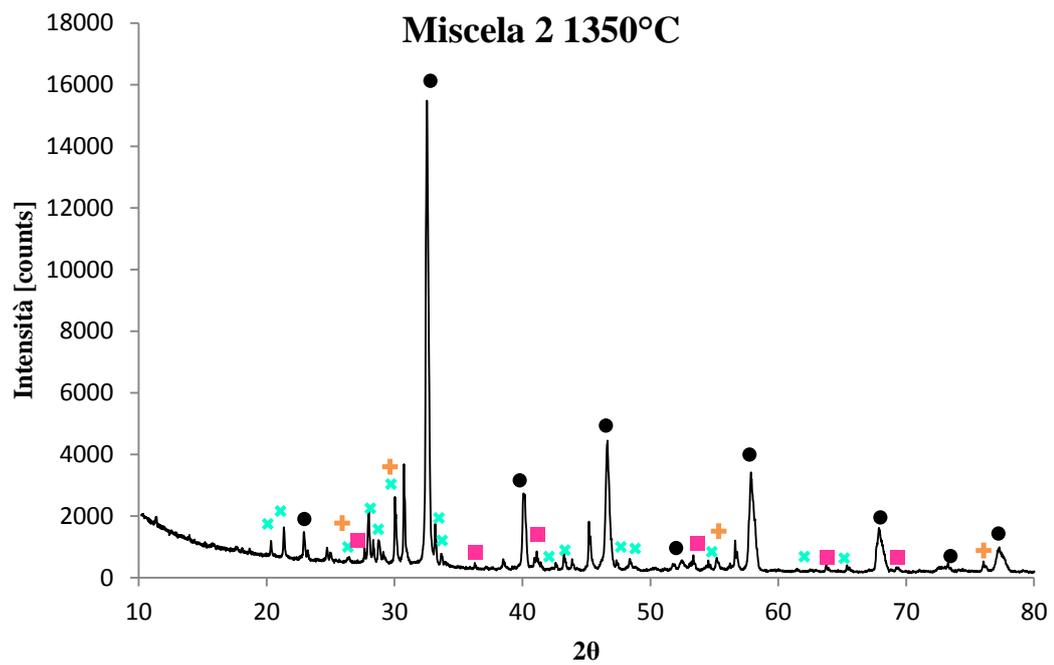


Miscela 2

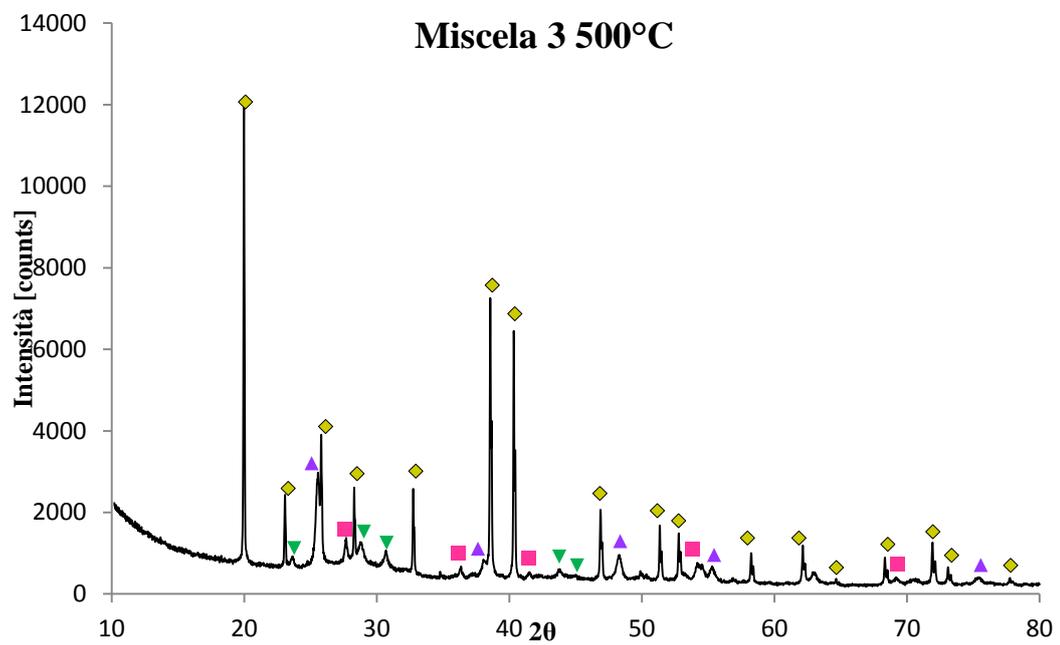


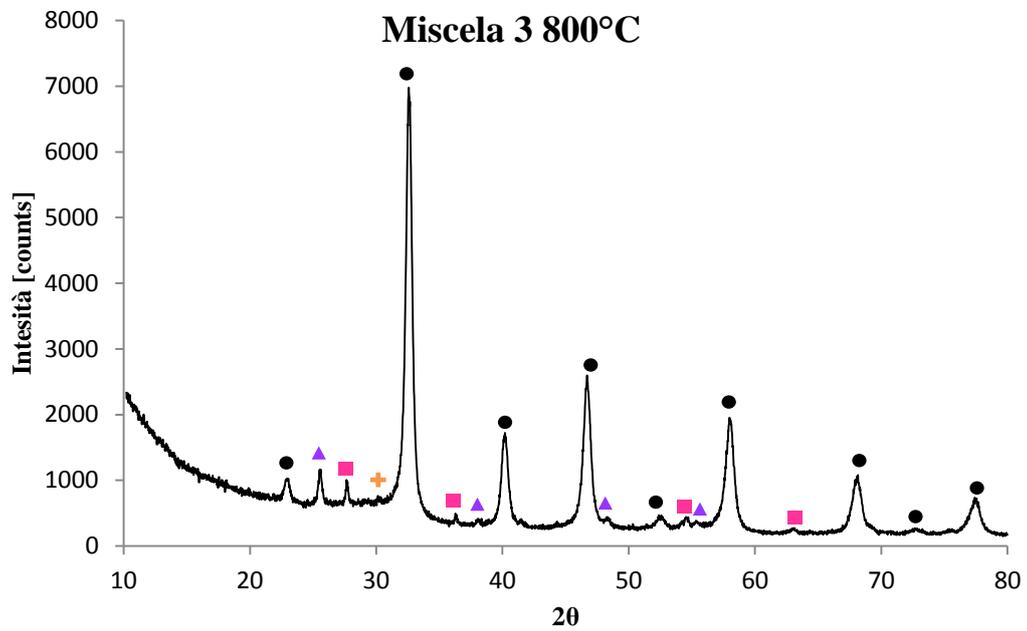
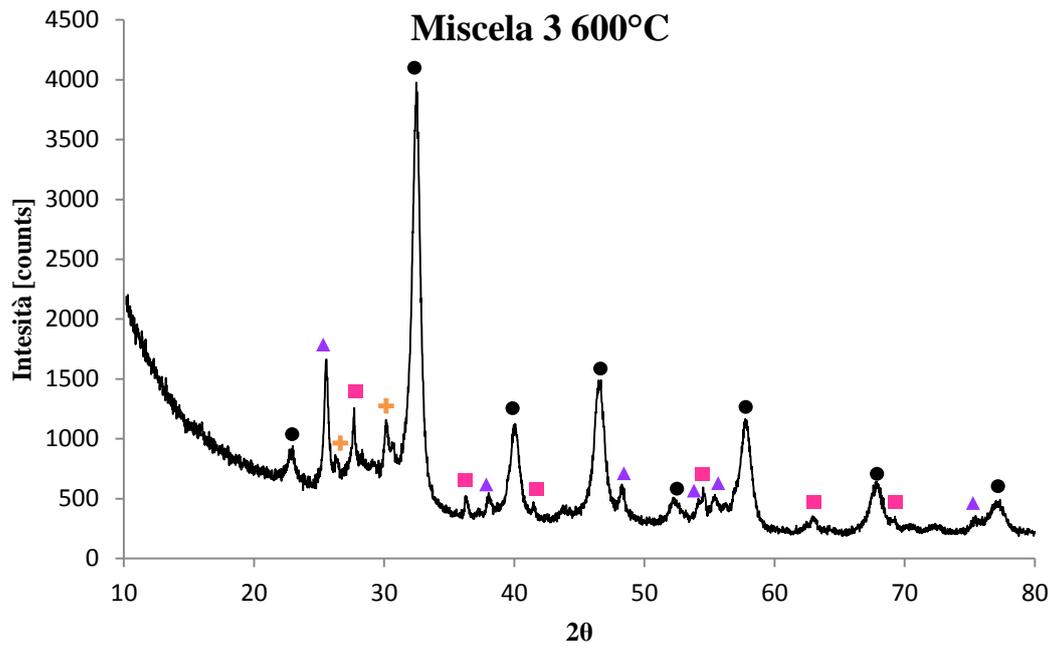


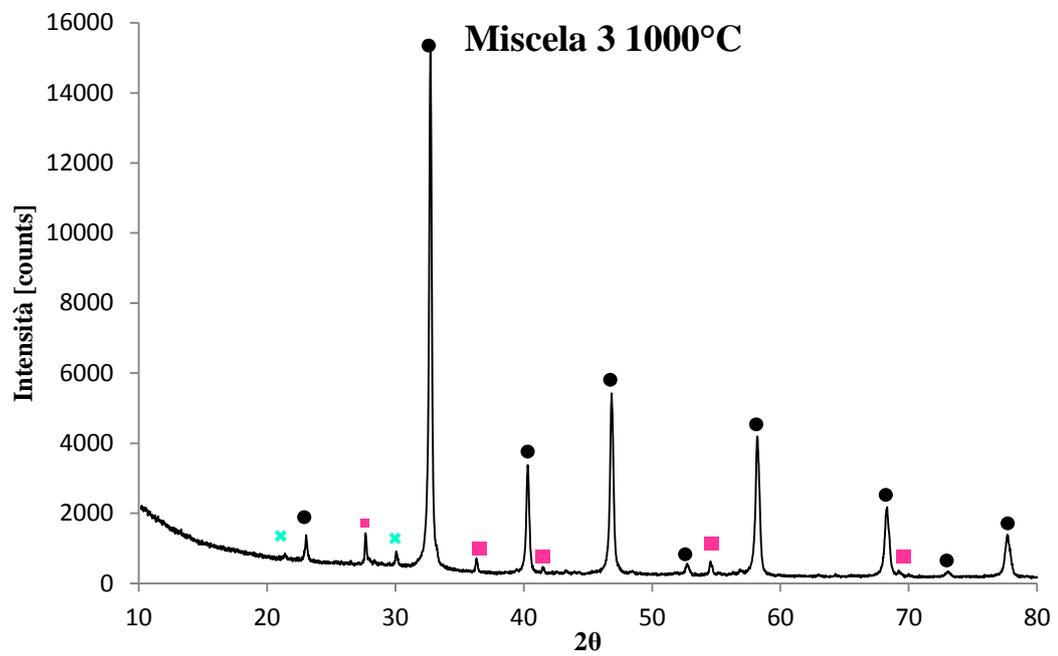
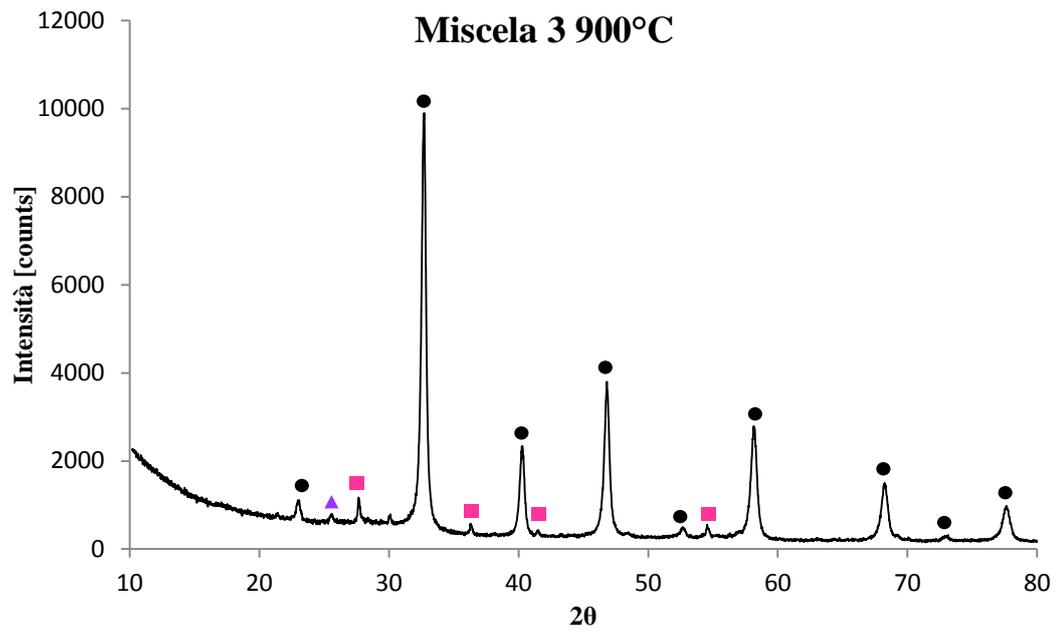


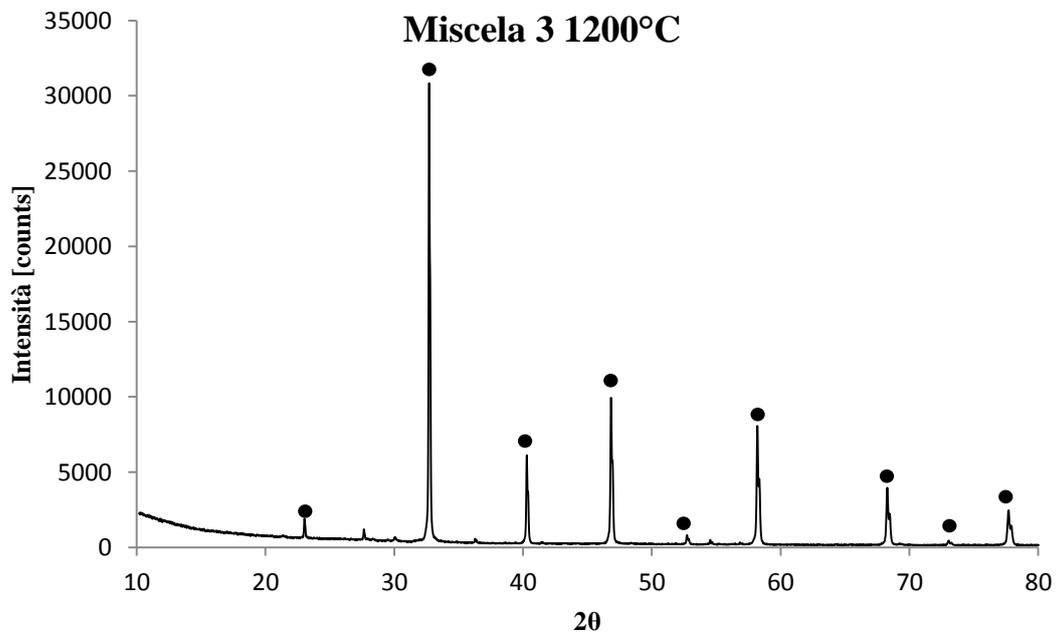
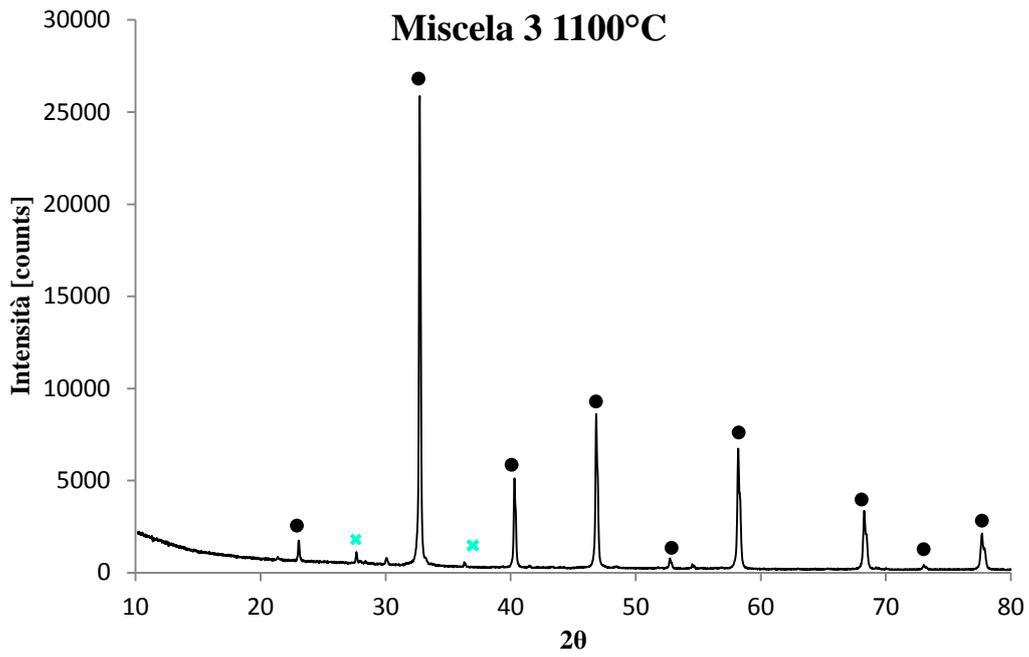


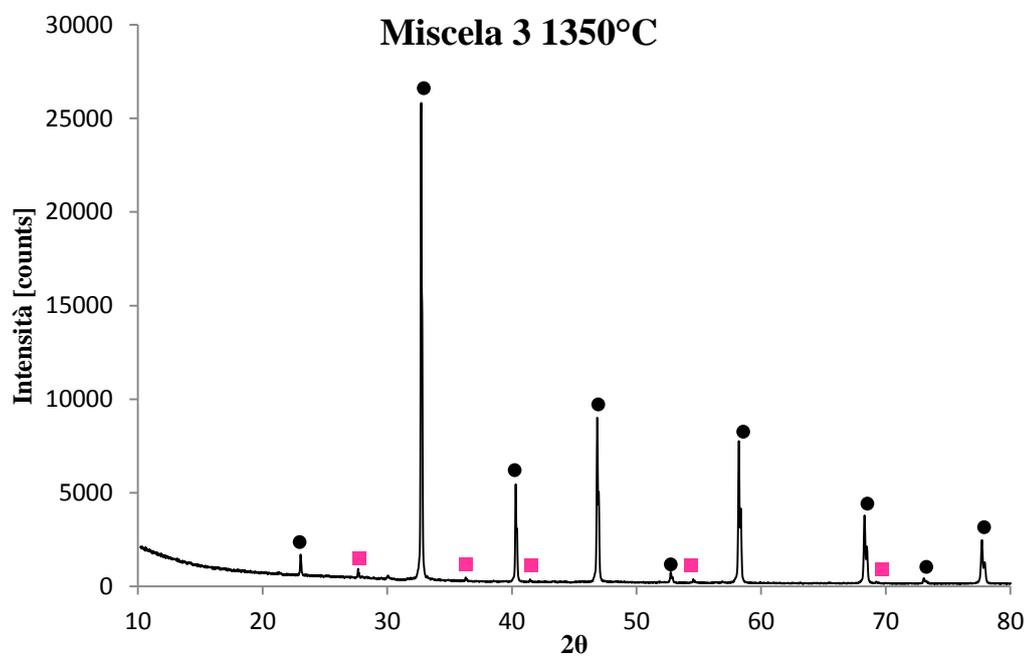
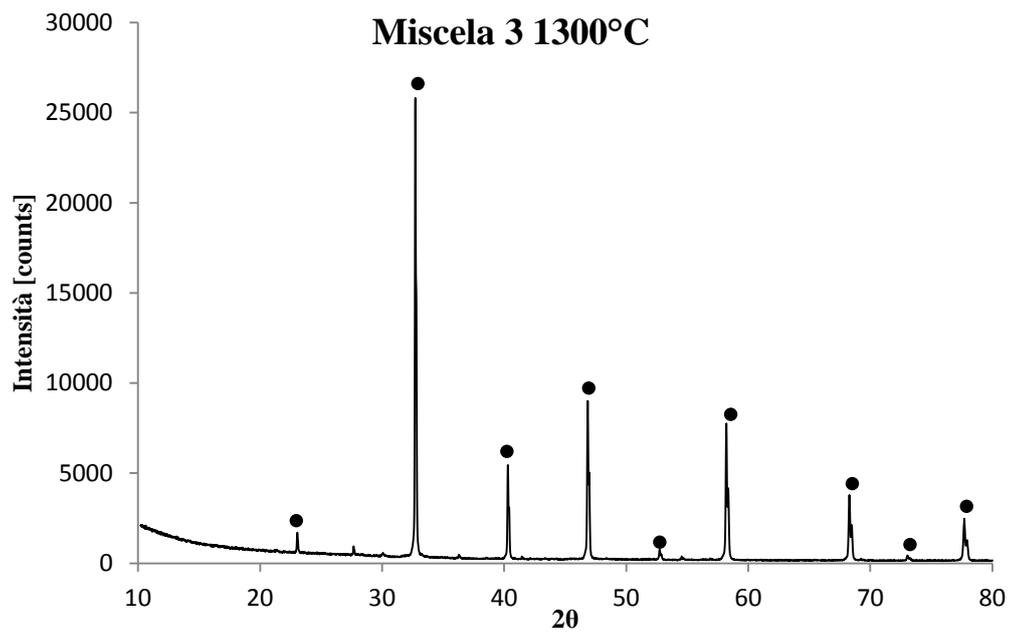
Miscela 3





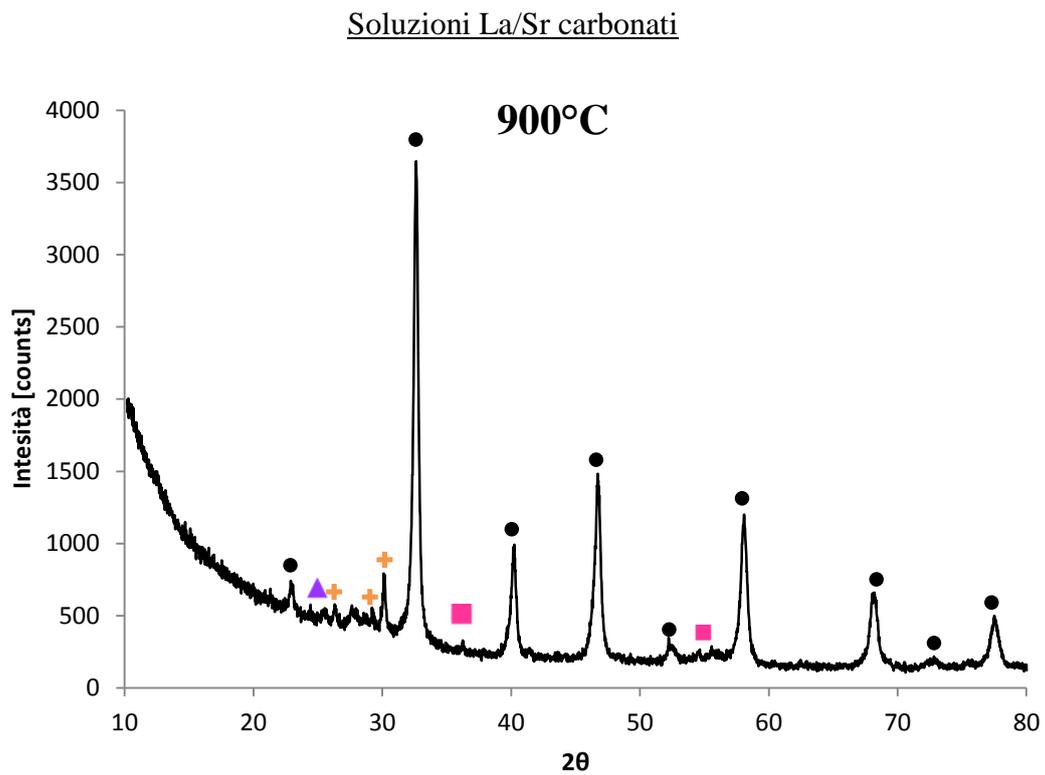


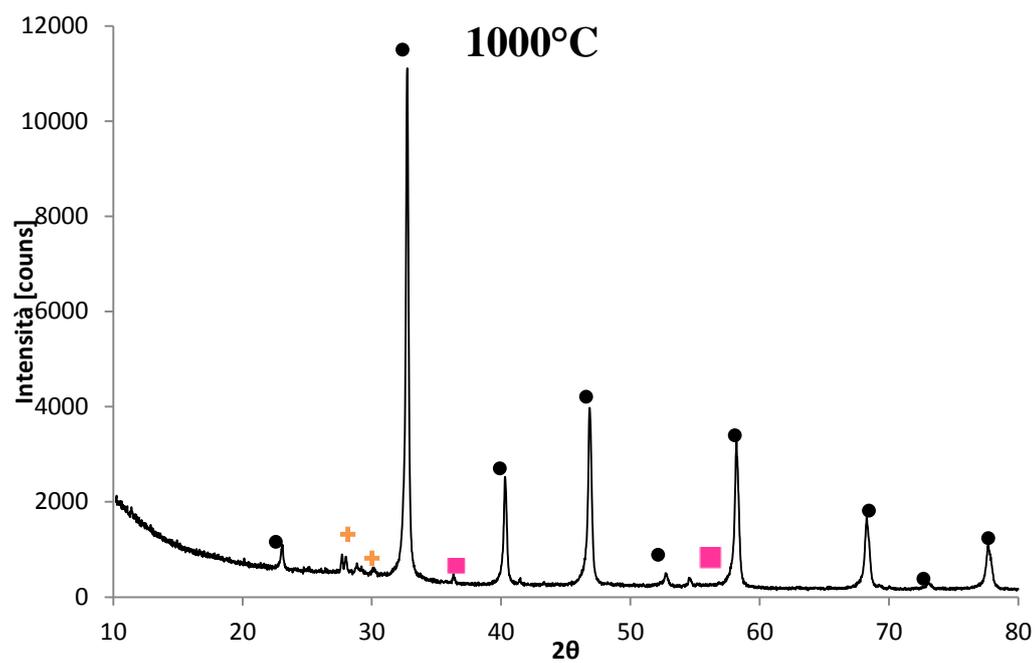




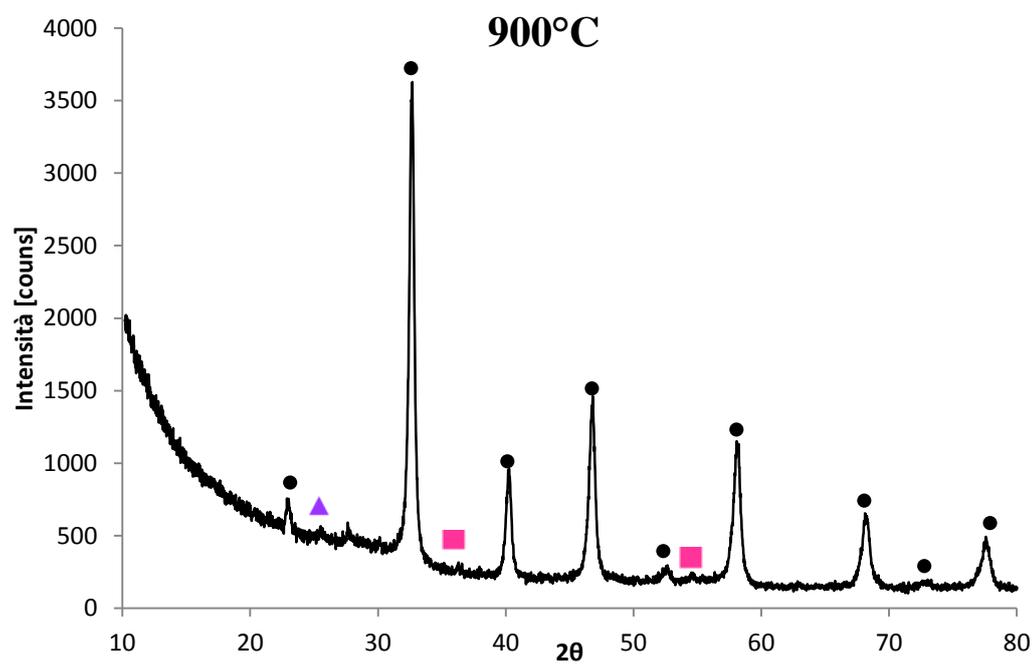
Sintesi allo stato solido partendo da soluzioni dei Sali di lantanio e stronzio e TiO₂ P25 Degussa

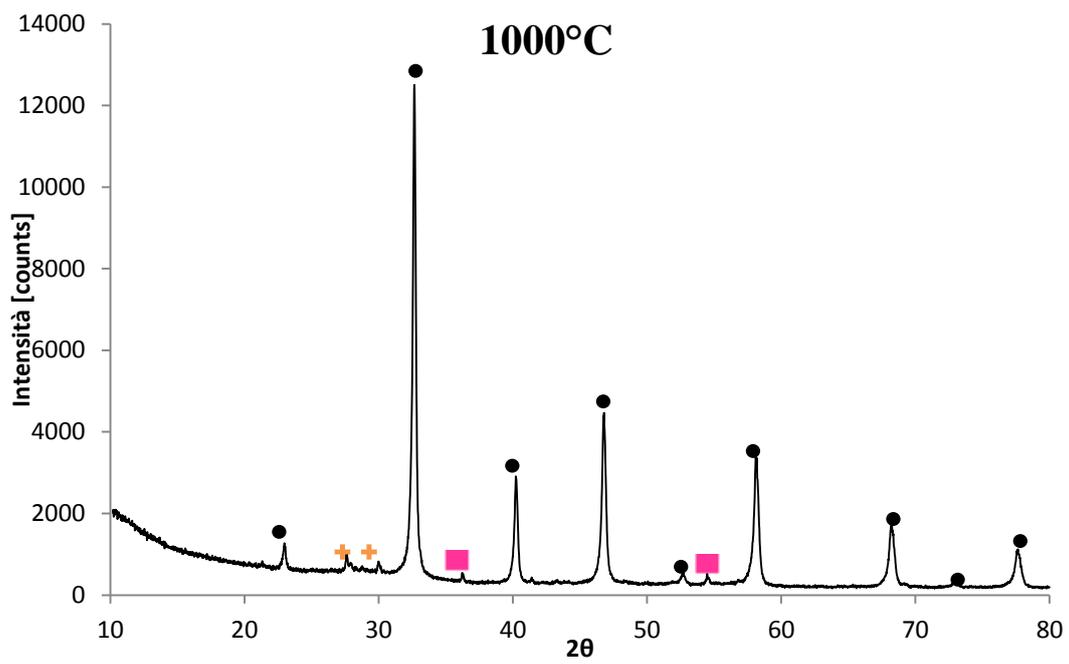
- ✚ La₂O₃
- ▲ TiO₂ Anatasio
- TiO₂ Rutilo
- Perovskite La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃
- ✿ Pirocloro La₂Ti₂O₇





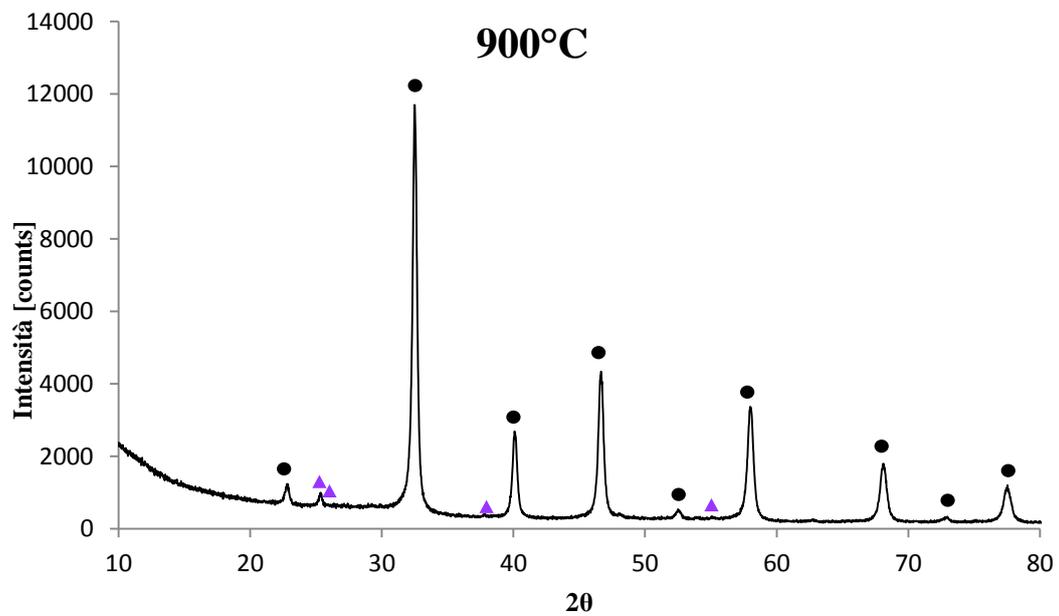
Soluzione La/Sr nitrati

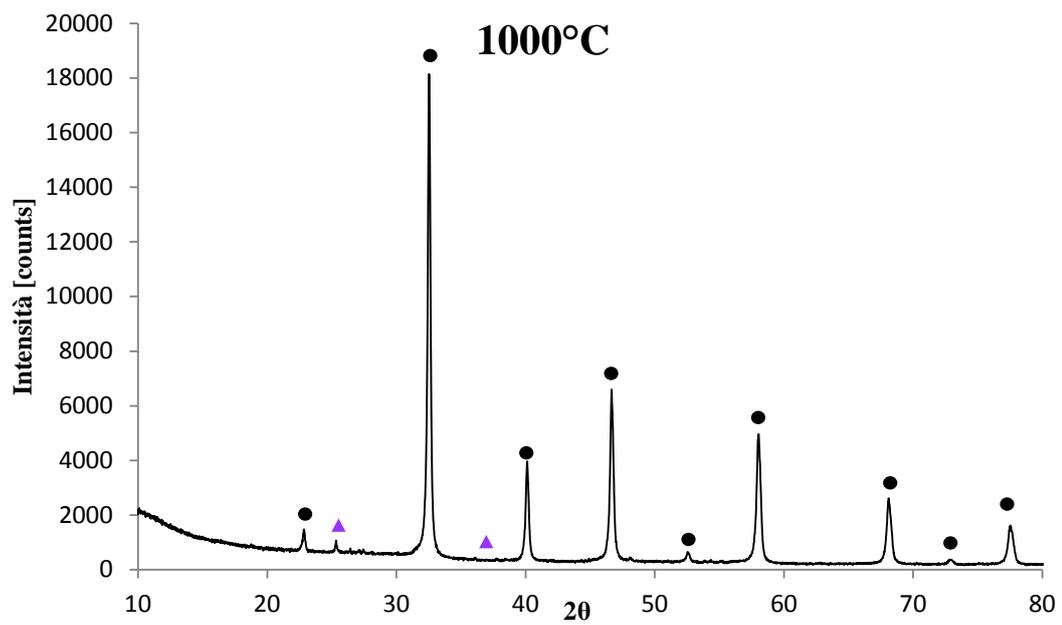




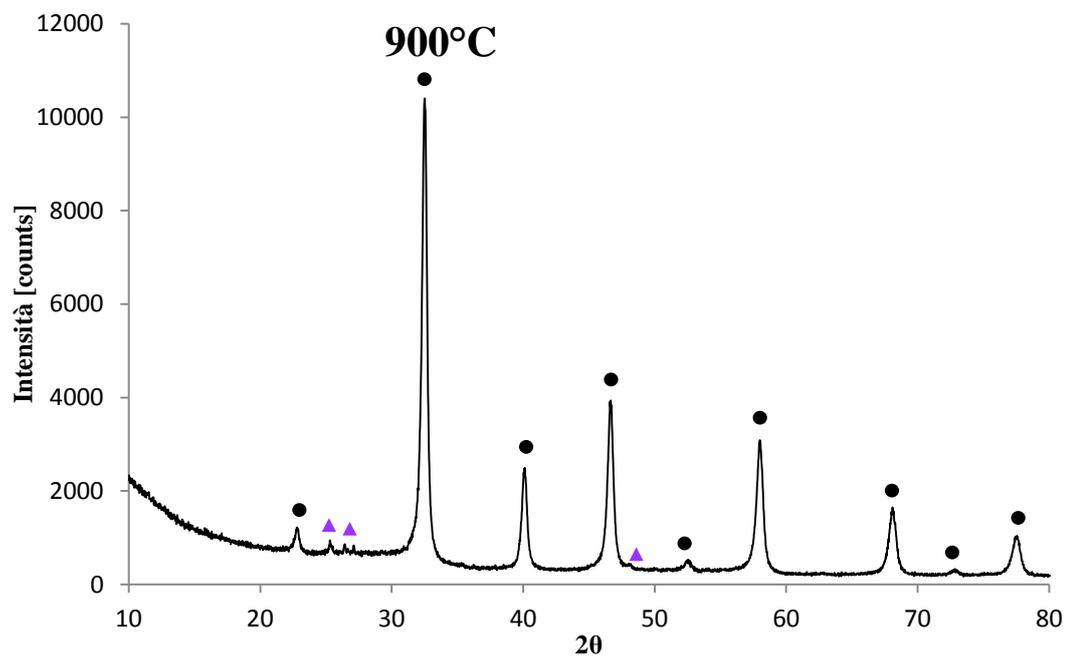
Sintesi allo stato solido partendo da soluzioni dei Sali di lantanio e stronzio e TiO₂ G5 Millennium

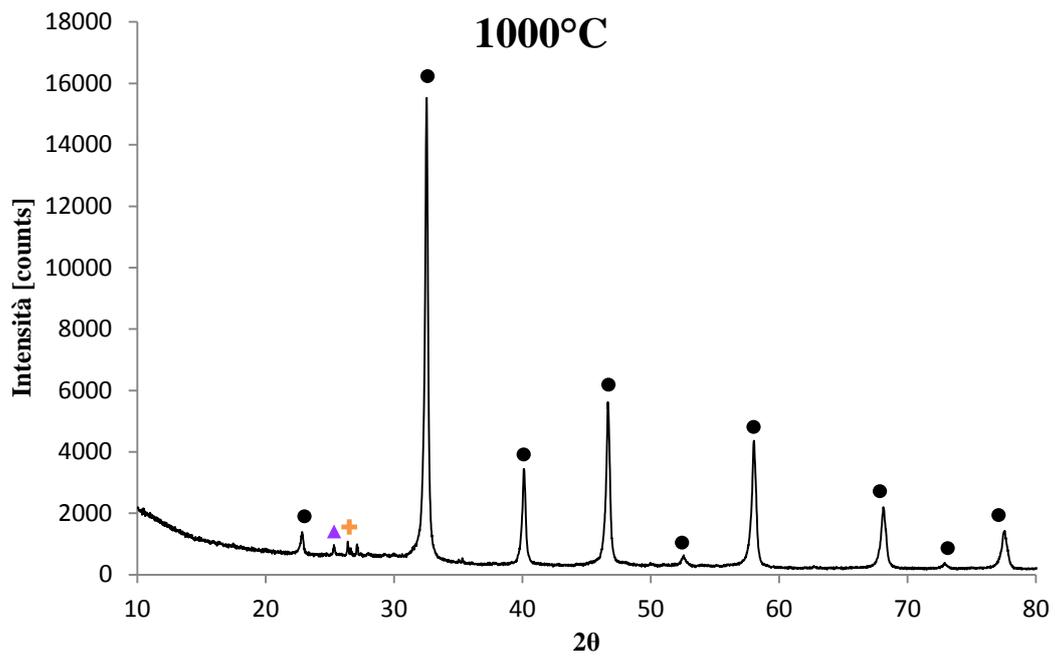
Soluzioni La/Sr carbonati





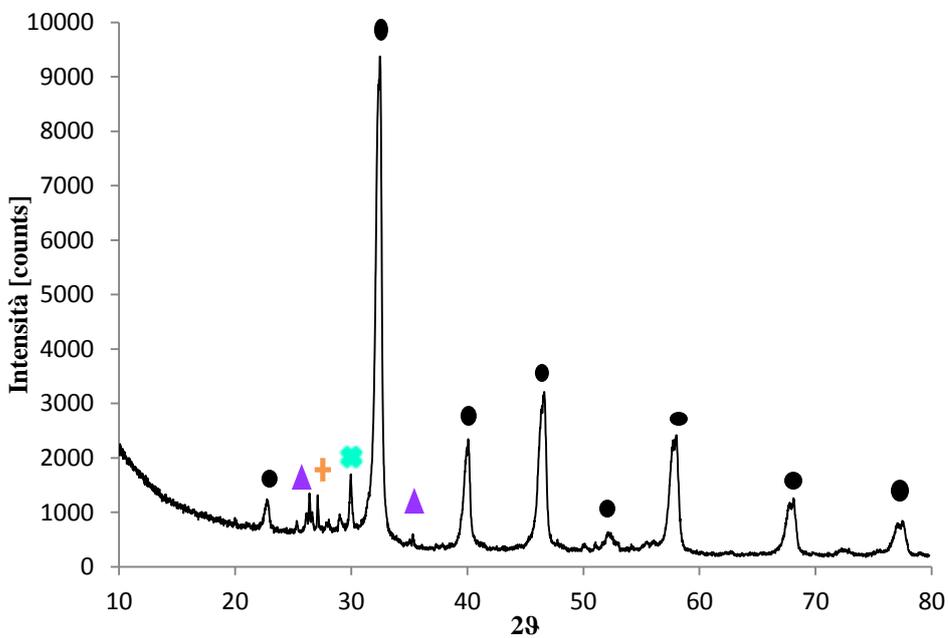
Soluzione La/Sr nitrati

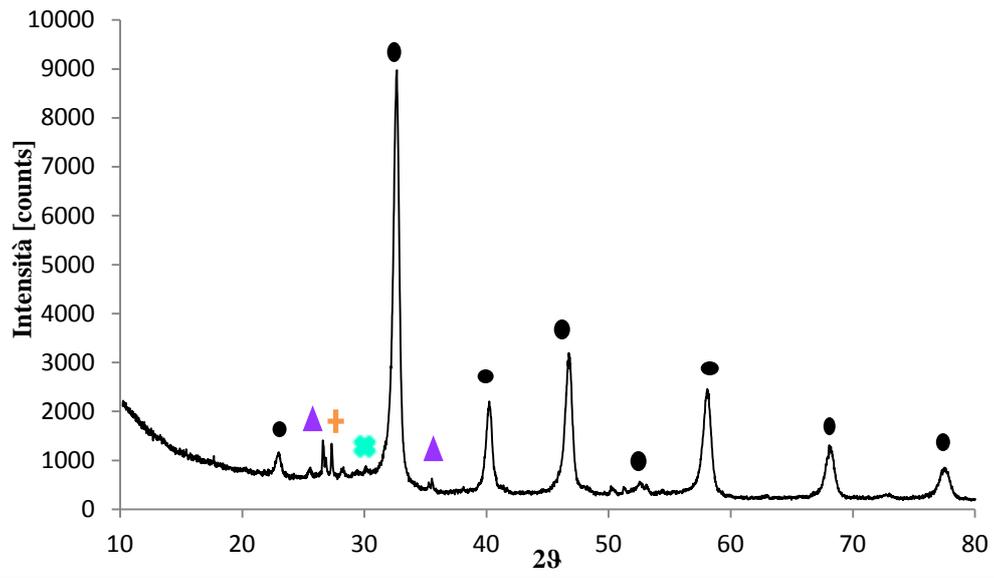




Sintesi allo stato solido partendo da soluzioni dei Sali di lantanio e stronzio e TiO_2 G5 Millennium (-2%)

Soluzione carbonati





Bibliografia

- [1] Menzler N. H., Tietz F., 2010. *Materials and manufacturing technologies for oxide fuel cells*. J. Matter Sci 45, 3109-3135.
- [2] Renewable energy policy network for 21st century. *Renewables 2011 globus status report*.
- [3] Nowotny J., Vezirglu T. N., 2011. *Impact of hydrogen on the environment*. International Journal of hydrogen energy, 36, 13218-13224.
- [4] Brett D., Atkinson A., Brandon P., Skinner S., 2008. *Intermediate temperature solid oxide fuel cells*. Chem. Soc. Rev. 37, 1568-1578.
- [5] Ronchetti M., 2009. *Celle a combustibile. Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*. Enea (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente).
- [6] Buodghene Strambouli A., Traversa E., 2002. *Solid oxide fuel cell (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of Energy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6, 433-455.
- [7] Ma Q., Tietz F., 2010. *Electrochemical performances of solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic anode materials*. Journal of Power Sources.
- [8] Gorte R.J., Vohs J. M., 2011. *Catalysis in Solid Oxide Fuel Cells*. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 2, 9-30.
- [9] Molenda J., Swierczed K., Zajac W., 2007. *Functional materials for the IT-SOFC*. Journal of Power Sources, 173, 657-670.
- [10] Mihn Q., 1993. *Ceramic Fuel Cells*. J. Am. Ceram. Soc., 76, 563 – 588.
- [11] Lee D.-S., Kim W. S., 2004. *Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs*. Solid State Ionics 176, 33-39.
- [12] Fu C.J., Liu Q.L., Chan S.H., Ge X.M., Pasciak G., 2010. *Effects of transition metal oxides on the densification of thin-film GDC electrolyte and on the performance of intermediate-temperature SOFC*, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 11200-11207
- [13] Zuo C., Zha S., 2006. *Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells*. Advanced Materials, 18, 3118-3320.
- [14] Sun C., Hui R., Roller J., 2010. *Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review*, J. Solid State Electrochem, 14, 1125-1144.
- [15] Zhu W. Z., Deevi S. C., 2003. *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*. Materials Science and Engineering A362, 228-239.

- [16] Fu Q., Tietz F., 2008. *Ceramic-based anode materials for improved redox cycling of solid oxide fuel cells.*, Fuel Cells, 5, 283-293.
- [17] Sun C., Stimming U., 2007. *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 171, 247-260.
- [18] Strakey J., Surdoval W., 2005. *U.S. Department of Energy's Solid Oxide Fuel Cells: Technical Advances*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2[4], 295-300.
- [19] www.fuelcells.it
- [20] Ronchetti M., 2009. *Celle a combustibile. Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*.
- [21] Goodenough J., Huang Y.-H., 2007. *Alternative anode materials for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 173, 1- 10.
- [22] C.W. Sun, J. Sun, G.L. Xiao, H.R. Zhang, X.P. Qiu, H. Li, L.Q. Chen, J.Phys. Chem. B 110 (2006) 13445–13452.
- [23] Cowin P., Petit C., Lan R., Irvine J.T.S., Tao Shanwen, 2011. *Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells* Adv. Energy Mater., 1, 314-332.
- [24] M.Wisniewski, A. Boreave, P. Gelin, Catal. Commun. 6 (2005) 596–600.
- [25] S.W. Tao, J.T.S. Irvine, Solid State Chem. 165 (2000) 12–18.
- [26] Kurokawa H., Yang L., Jacobson C., Jonghe L., Visco S., 2006. *Y – doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 164, 510-518.
- [27] Fergus J, 2006. *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*. Solid state ionics, 177, 1529-1541
- [28] L. Deleebeeck, J.L. Fournier, V. Birss, 2010. *Comparison of Sr-doped and Sr-free La_{1-x}Sr_xMn_{0.5}Cr_{0.5}O_{3±δ} SOFC Anodes*. Solid State Ionics, 181, 1229-1237.
- [29] Babaei A., Zhang L., Tan S. , Jiang S. *.Pd-promoted (La,Ca)(Cr,Mn)O₃/GDC anode for hydrogen and methane oxidation reactions of solid oxide fuel cells*.
- [30] *High-performance (La,Sr)(Cr,Mn)O₃/(Gd,Ce)O_{2-δ} composite anode for direct oxidation of methane*
- [31] Li X., Zhao H., Gao F., Chen N., Xu N., 2008. *La and Sc co-doped SrTiO₃ as novel anode materials for solid oxide fuel cells*, Electrochemistry Communications, 10, 1567-1570.
- [32] Neagu D., Irvine J., 2010. *Structure and Properties of La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃ Ceramics for Use as Anode Materials in Solid Oxide Fuel Cells*, Chem. Mater, 22, 5042 - 5043.

Bibliografia

- [33] Tsvetkova Y., Kozhukharov V., 2009. *Synthesis and study of compositions of the La-Sr-Ti-O system for SOFCs*, Materials and Design 30, 206-209.
- [34] Vincent A., Luo J., Chuang K., Sanger A., 2010. *Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 195, 769-774.
- [35] Li X., Zhao H., Xu N., Zhou X., Zhang C., Chen N., 2009. *Electrical conduction behavior of La, Co co-doped SrTiO₃ perovskite as anode material for solid oxide fuel cells*, International journal of hydrogen energy, 34, 6407-6414.
- [36] Xiao G., Dong X., Huang K., Chen F., 2011. *Synthesis and characterizations of A-site deficient perovskite Sr_{0.9}Ti_{0.8-x}Ga_xNb_{0.2}O₃*, Materials Research Bulletin, 46, 57-61.
- [37] Fu Q. X., Tietz F., Stöver D., 2006. *La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO_{3-d} Perovskites as Anode Materials for solid Oxide Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society, 153 (4) D74-D83.
- [38] E. J. Cussen and M. F. Thomas, 2005. *The First Layered Analogue of Sr₂FeMoO₆; the Structure and Electronic Properties of Sr₄FeMoO₈*. J. Mater. Chem., 15, 1084-1089
- [39] Lopez M., Martinez J., Morales J., Martin-Sedeno M., Nunez P., 2009. *High temperature phase transition in SOFC anodes based on Sr₂MgMoO_{6-d}*. Journal of Solid State Chemistry, 182, 1027-1034.
- [40] Zhanga L., Zhoua Q., Hea Q., Hea T., 2010. *Double-perovskites A₂FeMoO_{6-l} (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells*. Journal of Power sources, 195, 6356-6366-
- [41] Kim G. T., Gross D. M., Wang W. S., Vohs J., R.J. Gorte, *SOFC Anodes Based on LST-YSZ Composites and on Y_{0.04}Ce_{0.48}Zr_{0.48}O₂*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B360.
- [42] Yoo K., Choi G., 2009. *Performance of La-doped strontium titanate (LST) anode on LaGaO₃-based SOFC*, 180, 867-871.
- [43] Marina O., Canfield N., Stevenson J., 2002. *Thermal, electrical and electrocatalytic properties of lanthanum-doped strontium titanate*, Solid State Ionics, 149, 21-28.
- [44] W.F. Smith, 1990. *Principles of Materials Science and Engineering*, seconda edizione, McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- [45] W.E. Lee e W.M. Rainforth, 1994. "Ceramic Microstructure - property control by processing", prima edizione, Chapman & Hall, London.
- [46] A.J. Brown, J. Bultitude, J.M. Lawson, H.D. Winbow e S. Witek, 1991. "Raw

Materials” in “*Engineered Materials Handbook, Volumen 4: Ceramic and Glasses*”, Coordinatore tecnico S.J. Schneider, ASM International.

[47] P.K. Gallagher, 1991. “Ceramic Synthesis” in “*Engineered Materials Handbook, Volumen 4: Ceramic and Glasses*”, Coordinatore tecnico S.J. Schneider, ASM International.

[48] C.J. Brinker, G.W. Scherer, 1990. *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Inc..

[49] L.L. Hench, J.K. West, 1990. *The Sol-Gel Process*. Chem. Rev., 90, 33-72.

[50] M.P. Pechini, U.S. Patent 3,330,697, 1967.

[51] M.N. Rahaman, 2003. *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd Ed., Marcel Dekker Inc..

[52] Neumann A., Walter D., 2005. *The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide*. Thermochemica Acta, 445, 200-204.

[53] Merceroz C. M., Gauthier G., Roussel P., Huve M., Gelin P., Vannier R.N., 2011. *Synthesis and study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane*. Chem Mater, 23, 1539-1550.