

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio ed ottimizzazione di processi per la  
produzione di membrane ceramiche per la  
separazione di idrogeno

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Daniel Montaleone

**RELATORE**

**Prof.ssa** Stefania Albonetti

**CORRELATORI**

**Dr.ssa** Alessandra Sanson

**Dr.ssa** Elisa Mercadelli

Sessione II

---

Anno Accademico 2013-2014

---



## **RIASSUNTO**

Questa tesi descrive l'attività scientifica svolta presso l'istituto CNR-ISTEC di Faenza. Lo scopo è stato lo studio e l'ottimizzazione del processo per la realizzazione di una membrana ceramica permselectiva all'idrogeno usufruibile in applicazioni industriali. Grazie alle prove effettuate è stata possibile la realizzazione tramite colaggio su nastro dei due strati ceramici che formano la membrana: un supporto poroso e un film sottile e denso. I nastri, dopo essiccamento, sono stati tagliati con la geometria desiderata, impilati uno sull'altro, termocompressi e sinterizzati. L'attività svolta ha permesso l'ingegnerizzazione di una membrana ad elevato contenuto tecnologico con le proprietà necessarie per poter essere impiegata in un processo di purificazione di idrogeno più semplice, efficiente ed economico rispetto a quelli utilizzati fino ad ora.

## **ABSTRACT**

This work describes the scientific activity carried out at the ISTEC-CNR institute in Faenza. The main goal was to study and optimise the process for the realization of a ceramic hydrogen permselective membrane suitable for industrial applications.

Thanks to the analysis that has been carried out, it was possible, through tape casting, to obtain the two ceramic layers that make the membrane: a porous support and a thin dense film. The tapes, after drying, were then cut, according to the desired shape, stacked one above the other, co-fired and sintered.

This activity has led to the engineering of a membrane with high technological content and with the properties required in order to be used in a process of hydrogen purification, which is easier, more efficient and cheaper than those that have been used up to now.



# INDICE

<b>SCOPO DELLA TESI</b>	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1- INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
1.1 Metodi di produzione dell'idrogeno	4
1.1.1 Steam Reforming	4
1.1.2 Gassificazione	5
1.1.3 Elettrolisi	6
1.1.4 Fonti alternative	6
1.2 Tecniche per la purificazione dell'idrogeno	7
1.2.1 I processi di separazione per adsorbimento	7
1.2.2 La distillazione criogenica	8
<b>CAPITOLO 2 – MEMBRANE DI SEPARAZIONE</b>	<b>11</b>
2.1 Membrane porose	12
2.2 Membrane dense metalliche	14
2.3 Membrane dense ceramiche	16
2.4 Geometrie di membrane ceramiche	22
<b>CAPITOLO 3 – SISTEMI PEROVSKITICI CONDUTTORI PROTONICI</b>	
3.1 Meccanismo di formazione del protone	25
3.2 Meccanismo di conduzione protonica	28
3.3 Stabilità chimica dei conduttori protonici	30
<b>CAPITOLO 4 – PROCESSO CERAMICO</b>	<b>37</b>
4.1 Il processo ceramico	37
4.2 Proprietà delle polveri ceramiche	38
4.3 Formatura	39

4.3.1 Tape Casting	40
4.3.2 Laminazione	48
4.4 Debonding	48
4.5 Sinterizzazione	49
4.5.1 Sinterizzazione di bilayer	52
4.5.2 Additivi di sinterizzazione	53
<b>CAPITOLO 5 – PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>55</b>
5.1 Processo di realizzazione delle membrane	55
5.1.1 Formatura tramite tape casting del supporto	55
5.1.2 Formatura tramite tape casting dello strato denso	59
5.1.3 Punzonatura e laminazione	60
5.1.4 Trattamento di debonding e sinterizzazione	61
5.2 Tecniche di caratterizzazione	62
5.2.1 Diffrazione ai raggi X	62
5.2.2 Misura della densità dei sinterizzati	64
5.2.3 Analisi termiche	65
5.2.4 Microscopia elettronica a scansione	67
<b>CAPITOLO 6 – RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>71</b>
6.1 Materie prime	73
6.1.1 Fase a conduzione protonica	73
6.1.2 Fasi a conduzione elettronica	81
6.2 Compatibilità chimica e termomeccanica tra la fase a conduzione protonica ed elettronica	84
6.3 Sinterabilità del materiale composito BCZY-GDC	93
6.4 produzione membrane asimmetriche BCZY/BCZY-GDC	108
6.4.1 Formatura tramite tape casting	108
6.4.2 Punzonatura e laminazione del bilayer	119
6.4.3 Debonding e sinterizzazione	121
<b>CAPITOLO 8 – CONCLUSIONI</b>	<b>135</b>

## **SCOPO DELLA TESI**

L'aumento della domanda energetica per far fronte alle esigenze dello sviluppo economico mondiale, la necessità dell'utilizzo di energia meno inquinante e l'esaurimento delle risorse energetiche non rinnovabili hanno portato alla formulazione di una "hydrogen economy" come possibile risposta per uno sviluppo sostenibile.

L'ottenimento di idrogeno puro a costi contenuti rappresenta uno dei principali ostacoli all'attualizzazione della "hydrogen economy" in quanto, nel bilancio economico dei processi industriali per la produzione di idrogeno, le operazioni di purificazione necessarie per garantire l'ottenimento di idrogeno ad elevata purezza rappresentano un costo considerevole.

Una delle proposte più promettenti in termini di costi ed efficienza di purificazione consiste nell'impiego di membrane per la separazione di H<sub>2</sub> dalle miscele gassose ottenute negli impianti industriali (principalmente impianti di steam reforming).

Le membrane che garantiscono una selettività del 100% all'idrogeno sono membrane dense sulle quali la molecola di H<sub>2</sub> si adsorbe, si dissocia e ionizza. I protoni e gli elettroni migrano per diffusione attraverso la membrana e la molecola viene riformata dalla parte del permeato. Questo meccanismo è utilizzato dalle membrane dense metalliche che tuttavia subiscono processi degradativi a causa delle condizioni operative degli impianti, in particolare a causa delle elevate temperature di esercizio richieste (800°C ca.) e alla presenza di impurezze quali H<sub>2</sub>S, CO e CO<sub>2</sub>.

Lo scopo di questa tesi è la realizzazione una membrana ceramica costituita da un supporto poroso e da un film sottile e denso, entrambi realizzati tramite colaggio su nastro. Il supporto deve conferire resistenza meccanica e favorire la cinetica di scambio all'interfaccia gas-solido aumentando la superficie di contatto, mentre il film sottile e denso è quello responsabile della separazione vera e propria.

Lo strato sottile e denso che si vuole realizzare deve essere formato da un materiale composito ceramico-ceramico (cer-cer), ovvero un sistema in cui sono presenti due fasi ceramiche, una conduttrice protonica ed una conduttrice elettronica, in modo tale da garantire una permeazione dell'idrogeno in maniera non galvanica (cioè senza campo elettrico applicato), aspetto molto importante nel bilancio energetico del processo.

## Scopo della tesi

La membrana realizzata interamente con materiali ceramici offre vantaggi significativi in termini di stabilità termomeccanica e termochimica rispetto alle più comuni membrane metalliche.

In dettaglio il lavoro svolto può essere riassunto:

- Individuazione delle due fasi ceramiche con compatibilità chimica e termomeccanica per la realizzazione del composito cer-cer;
- Studio sull'additivazione di un promotore di sinterizzazione per il sistema individuato;
- Ottimizzazione della sospensione utilizzata per il processo del colaggio su nastro per l'ottenimento dei due strati che costituiscono la membrana;
- Ottimizzazione delle condizioni per la sinterizzazione della membrana realizzata.



# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

L'aumento della domanda energetica per far fronte alle esigenze dello sviluppo economico mondiale, la necessità dell'utilizzo di energia meno inquinante e l'esaurimento delle risorse energetiche non rinnovabili hanno portato alla formulazione di una "hydrogen economy" come possibile risposta per uno sviluppo sostenibile. L'idrogeno è un combustibile intrinsecamente pulito poiché può essere bruciato senza produrre CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, particolato ed altri residui carboniosi dannosi sia per l'uomo che per l'ambiente, inoltre può essere utilizzato sia come vettore che accumulatore energetico.

Tuttavia, l'idrogeno molecolare non è stoccato in giacimenti naturali, ma è contenuto in molecole di natura organica o inorganica dalle quali deve essere estratto tramite reazioni chimiche che oltre all'idrogeno producono specie non desiderate dalle dev'essere purificato.

Perché l'idea di un nuovo sistema energetico mondiale economicamente ed ecologicamente sostenibile basato sull'idrogeno si attualizzi, occorre superare ostacoli di tipo tecnologico essenzialmente legati alla sua produzione o separazione. In particolare è necessario migliorare la durata e diminuire i costi dei dispositivi in grado di utilizzare l'idrogeno per produrre energia (celle a combustibile) o di separarlo da altri componenti per ottenerlo con la desiderata purezza. Contestualmente è necessario sviluppare le infrastrutture dedicate al trasporto ed allo stoccaggio del combustibile, non ancora diffusi nonostante i progressi compiuti negli ultimi anni.

Per lo sviluppo fattivo di un'economia energetica basata sull'idrogeno sono quindi necessarie diverse innovazioni scientifiche che rendano più competitive le tecnologie al momento utilizzate per il suo impiego.

## 1.1 Metodi di produzione dell'idrogeno

Ad oggi, come riportato in figura, oltre il 90% della produzione globale di idrogeno deriva da processi che utilizzano combustibili fossili (metano, carbone, idrocarburi leggeri)<sup>1</sup>.

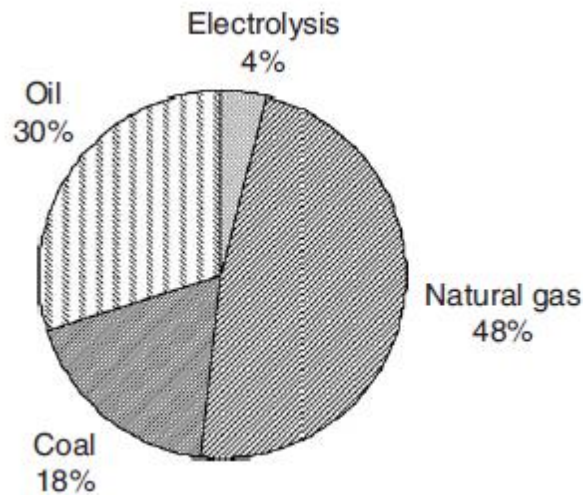


Figura 1 Fonti per la produzione di idrogeno.

In visione di una maggior autonomia dalle fonti energetiche non rinnovabili, altri processi stanno attualmente riscuotendo grande interesse per la produzione di idrogeno pulito da fonti alternative, come ad esempio la produzione fotobiologica, la fermentazione batterica, la fotoelettrolisi e la termolisi.

### 1.1.1 Steam Reforming

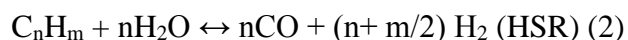
Il processo attualmente più utilizzato per la produzione di idrogeno è lo steam reforming di gas naturale, Gas di Petrolio Liquefatti (GPL) e di combustibili liquidi come la nafta.

In generale, lo steam reforming converte gli idrocarburi in idrogeno ed ossidi di carbonio, come si può vedere dalle equazioni elencate di seguito<sup>2</sup>.

Nel caso di Steam Reforming di Metano (MSR) la reazione prevede la produzione contemporanea di ossido di carbonio oltre che di idrogeno:



Il Reforming può essere effettuato anche su Idrocarburi superiori (HSR), secondo la reazione (2):



Lo steam reforming, sia nel caso del metano che in quello degli idrocarburi superiori, viene quasi sempre accompagnato da una reazione di Water Gas Shift (WGS), un'ulteriore conversione del monossido di carbonio a biossido di carbonio che aumenta l'efficienza di conversione dell'intero processo.



Il gas prodotto dalle reazioni di steam reforming e WGS contiene quindi mediamente il 74% di H<sub>2</sub>, il 18% di CO<sub>2</sub>, il 7% di CH<sub>4</sub> e 1% di CO. Da questa miscela l'idrogeno deve quindi essere separato mediante processi di separazione<sup>3</sup>.

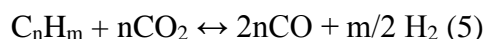
### **1.1.2 Gassificazione**

Un altro processo industrialmente utilizzato è quello di gassificazione, che è in grado di convertire qualsiasi materiale carbonioso in gas ricco in idrogeno.

Durante questa tipologia di processi avviene principalmente l'ossidazione parziale di una grande varietà di materiali, che comprende carbone, residui di raffineria, gas, coke, biomasse ed altri materiali considerati scarti o rifiuti. Questi poi reagiscono con ossigeno o vapore acqueo per formare una miscela gassosa di CO e H<sub>2</sub>.

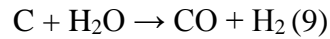
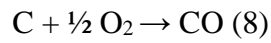
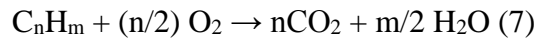
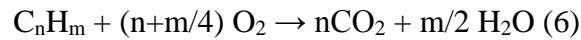
A causa della composizione molto eterogenea dei residui idrocarburi la determinazione della chimica di reazione è piuttosto complessa. Si ipotizza che avvengano numerose reazioni di reforming, combustione, water gas shift e cracking, le principali delle quali sono elencate di seguito:

*Reforming* (fortemente endotermica)

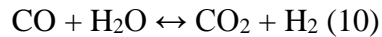


## Introduzione

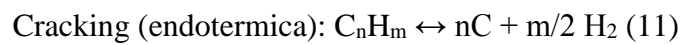
*Combustione* (fortemente esotermica)



*Water gas shift* (moderatamente esotermica)



*Formazione di residui carboniosi*

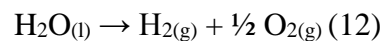


La temperatura di gassificazione varia tra gli 850 ed i 1500°C, a seconda del tipo di gassificatore e della carica.

Il gas prodotto dal processo viene successivamente “pulito”, in modo che elementi presenti in tracce o altre impurezze siano riciclati, recuperati o scaricati e per recuperare l’idrogeno purificato.

### **1.1.3 Elettrolisi**

Oltre che in molecole organiche, l’idrogeno è anche contenuto nella molecola d’acqua, che può essere quindi convertito idrogeno e ossigeno tramite il processo di elettrolisi (12):



L’elettrolisi è un processo conosciuto da molto tempo (la sua scoperta si deve a Faraday nel 1820) ed industrialmente utilizzato dal 1980. L’elevato costo però ne limita attualmente la diffusione al 5% delle tecnologie conosciute. Fino a quando l’energia elettrica sarà prodotta mediante i combustibili fossili, infatti, il costo dell’idrogeno ottenuto mediante questo processo sarà superiore di quello dell’idrogeno prodotto mediante steam reforming<sup>4</sup>. Un panorama energetico che consideri l’utilizzo di fonti rinnovabili porta, invece, ad avere condizioni più favorevoli per l’elettrolisi che può essere vista anche come possibilità per immagazzinare l’energia prodotta in surplus sotto forma di un vettore energetico pulito di facile trasporto e utilizzo. Tale processo è inoltre molto studiato perché produce flussi di idrogeno e ossigeno ad elevata purezza<sup>5</sup>. Come si può vedere dalle reazioni

riportate, escludendo il processo di idrolisi, non si ottiene H<sub>2</sub> puro, ma contenuto all'interno di una miscela di gas, e gran parte dell'investimento di capitale per la realizzazione degli impianti di produzione di idrogeno viene impiegato per i processi di separazione e purificazione, causa principale dell'aumento del costo della produzione di H<sub>2</sub>.

#### **1.1.4 Fonti alternative**

Una sempre maggiore attenzione stanno ricevendo tecnologie che sfruttino fonti alternative ai combustibili fossili per la produzione di idrogeno. Uno di questi esempi è la fotoelettrolisi, in cui una cella solare ricava energia elettrica dalla luce che viene utilizzata in un processo assimilabile a quello dell'elettrolisi dell'acqua.

Altre tecniche per l'ottenimento di idrogeno utilizzano l'azione di particolari batteri. Un esempio è la fermentazione anaerobia, nella quale si ottiene una miscela gassosa contenente idrogeno, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dai carboidrati contenuti nelle biomasse utilizzate per alimentare le coltivazioni batteriche. Invece i batteri nel caso dei processi fotobiologici, con il contributo della radiazione solare, ricavano idrogeno dall'acqua nel processo di nitrogenasi. Tuttavia lo stato dell'arte dei processi che coinvolgono attività biologiche è ancora lontano dall'attualizzazione di tecnologie disponibili per il commercio<sup>2</sup>.

### **1.2 Tecniche per la purificazione dell'idrogeno**

Le tecniche industriali finora utilizzate per la purificazione sono principalmente la Pressure Swing Adsorption (PSA), la distillazione criogenica e l'utilizzo di membrane selettive.

#### **1.2.1 I processi di separazione per adsorbimento (PSA)**

Questi processi sfruttano la maggiore diffusività di un componente della miscela di interesse nella matrice di un solido rispetto alla diffusività degli altri componenti. Le sostanze adsorbenti utilizzate per la separazione dell'anidride carbonica dall'idrogeno sono le zeoliti ed i carboni attivi; tali sostanze vengono rigenerate o riducendone la pressione oppure aumentandone la temperatura. Tali processi operano generalmente a pressioni comprese tra i 10 ed i 40 bar ed a basse temperature di alimentazione (5°-40°C) in modo tale da riuscire a garantire un grado di purezza soddisfacente<sup>6</sup>. Gli impianti commerciali comprendono generalmente un certo numero di reattori di PSA, operanti alternativamente in adsorbimento ed in rigenerazione.

## Introduzione

Durante lo step di adsorbimento il gas in uscita dal reformer viene introdotto nei reattori ad alta pressione dove le impurità vengono adsorbite e una corrente di idrogeno con alti gradi di purezza viene estratta. Quando l'adsorbente raggiunge il suo limite, l'unità di adsorbimento viene esclusa dalla linea di processo e la corrente di alimentazione viene dirottata su di una unità rigenerata. In questo modo viene mantenuto il processo in continuo.

Per recuperare l'idrogeno intrappolato nel materiale adsorbente nell'unità posta fuori linea, questa viene depressurizzata in equicorrente rispetto alla direzione del flusso gassoso purificato per recuperare ulteriori quantità di idrogeno con un elevato grado di purezza. A questo punto le impurezze a loro volta adsorbite sul materiale si spostano sulla superficie del letto adsorbente saturandolo e questo viene rigenerato mediante una ulteriore depressurizzazione effettuata questa volta in regime di controcorrente rispetto al normale utilizzo.

Infine viene effettuata una purificazione a bassa pressione con una corrente di idrogeno ad alto grado di purezza per riportare il letto adsorbente alle condizioni ottimali e successivamente il ciclo di rigenerazione si compie ripressurizzando l'apparato alle condizioni di processo. Per questo processo dunque si richiedono fasi di pressurizzazione e depressurizzazione e utilizzo di correnti gassose che lo rendono complesso e con elevati costi di gestione.

### **1.2.2 La distillazione criogenica**

Questo processo sfrutta le differenti temperature di ebollizione delle specie chimiche contenute in una miscela liquida<sup>7</sup>.

La miscela distillata può essere sia l'aria atmosferica, sia la miscela di componenti chimici che esce dai processi industriali sopra descritti, ovvero miscele di H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o idrocarburi non reagiti. Il principale costo di questa tecnica è dovuto dall'elevato asporto di calore per garantire il funzionamento del processo in quanto la temperatura di ebollizione per l'idrogeno a pressione atmosferica è infatti pari a -252.88°C<sup>8</sup>; inoltre non si riesce a raggiungere un grado di purezza di idrogeno maggiore del 95%.

Le due tecniche finora illustrate risultano essere troppo costose o inefficienti per l'ottenimento di H<sub>2</sub> ad elevata purezza, per ciò la ricerca si sta focalizzando su processi di separazione con membrane permselective.

L'utilizzo di questi sistemi, oltre ad ottenere H<sub>2</sub> puro, richiede un minor costo di investimento e di utilities negli impianti in cui sono installate, rappresentando la migliore alternativa ai processi industriali finora utilizzati.

Le differenti tipologie di membrane sono descritte nel capitolo seguente.

**Bibliografia**

---

- <sup>1</sup> R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney “*Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods*” *Renew. Sust Energ. Rev.* 12 (2008) 553–563.
- <sup>2</sup>J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang “An overview of hydrogen production technologies” *Catal. Today* 139 (2009) 244–260.
- <sup>3</sup> N. W. Ockwig, T. M. Nenoff “*Membranes for Hydrogen Separation*” *Chem. Rev.* 107 (2007) 4078-4110.
- <sup>4</sup> K. L. Eccleston “*Solid Oxide Steam Electrolysis for High Temperature Hydrogen Production*” Tesi di Dottorato (2006) University of St. Andrews.
- <sup>5</sup> X. Yang “*Cathode Development for Solid Oxide Electrolysis Cells for High Temperature Hydrogen Production*” Tesi di Dottorato (2009) University of St. Andrews.
- <sup>6</sup> S. Sircar, T. C. Golden “*Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption*” *Separ. Sci. Technol.* 35 (2000) 667-687.
- <sup>7</sup> S. Adhikari, S. Fernando “*Hydrogen Membrane Separation Techniques*” *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 875-881.
- <sup>8</sup> [http://www.treccani.it/enciclopedia/idrogeno\\_\(Enciclopedia-Italiana\)](http://www.treccani.it/enciclopedia/idrogeno_(Enciclopedia-Italiana))



## CAPITOLO 2

### MEMBRANE DI SPARAZIONE

Si possono identificare due principali tipologie di membrane in base al meccanismo di separazione:

- *Membrane microporose*: sono composte da materiali a base di silicati o zeoliti che fungono da setacci molecolari e che discriminano le specie chimiche che permeano la membrana in base all'ingombro sterico della molecola;
- *Membrane dense*: sono membrane sulle quali la molecola di H<sub>2</sub> si adsorbe, si dissocia e ionizza: i protoni così formati migrano per diffusione attraverso la membrana e la molecola viene riformata dalla parte del permeato, mentre il flusso elettronico viene garantito dall'applicazione di un potenziale elettrico.

I differenti meccanismi di separazione portano a differenti valori di selettività alla permeazione della molecola H<sub>2</sub>: con per le membrane dense si ottiene una selettività del 100%, valore che non può essere ottenuto con l'impiego di membrane porose a causa del processo di separazione competitivo tra le differenti specie della miscela gassosa.

In Figura 1 sono riportate le tipologie di membrane che possono essere impiegate in processi di purificazione di idrogeno.

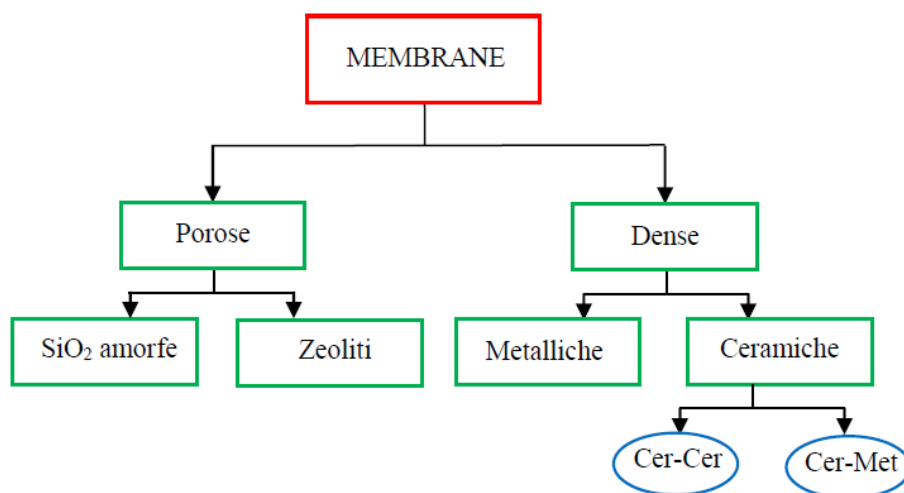


Figura 1 Rappresentazione schematica delle principali tipologie di membrane. Le sigle Cer-Cer e Cer-Met indicano due membrane composite rispettivamente formate da fasi ceramio-ceramico e ceramico-metallo (vedi testo).

## 2.1 Membrane porose

Una membrana ceramica porosa può essere considerata come un multilayer di materiali ceramici impilati in modo tale da ottenere una distribuzione dei pori di dimensioni progressivamente decrescente. Con l'utilizzo di questi sistemi, la molecola, per permeare attraverso la membrana, deve attraversare inizialmente strutture macroporose (diametro pori > 50 nm), successivamente quelle mesoporose (diametro pori compreso tra 2 e 50 nm) ed infine le microporose (diametro pori < 2 nm).

Per la realizzazione di queste membrane vengono utilizzati sistemi a base di SiO<sub>2</sub> amorfa o con l'impiego di alluminosilicati cristallini (zeoliti).

Le membrane a base di SiO<sub>2</sub> amorfa sono quelle più studiate in quanto semplici ed economiche da realizzare, anche se sono sistemi chimicamente instabili in ambienti contenenti acqua. Per incrementare la stabilità chimica di questi sistemi sono state realizzate membrane di SiO<sub>2</sub> drogato con ossidi di metalli (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) che oltre ad essere più stabili manifestano valori di selettività all'idrogeno maggiori.

Le zeoliti invece sono sistemi cristallini formati da un network tridimensionale sviluppato in maniera tale da formare una porosità con caratteristiche geometriche controllate. Tali strutture manifestano una maggiore stabilità chimica e termica rispetto alle membrane a base di silice a prezzo di una maggior complessità nel processo di sintesi.

Inoltre la selettività dei sistemi cristallini può essere compromessa dalla presenza di porosità dovuta a difetti interstiziali che può portare al passaggio di molecole gassose indesiderate.

Il principio di funzionamento di separazione per le membrane porose è regolato da tre differenti meccanismi:

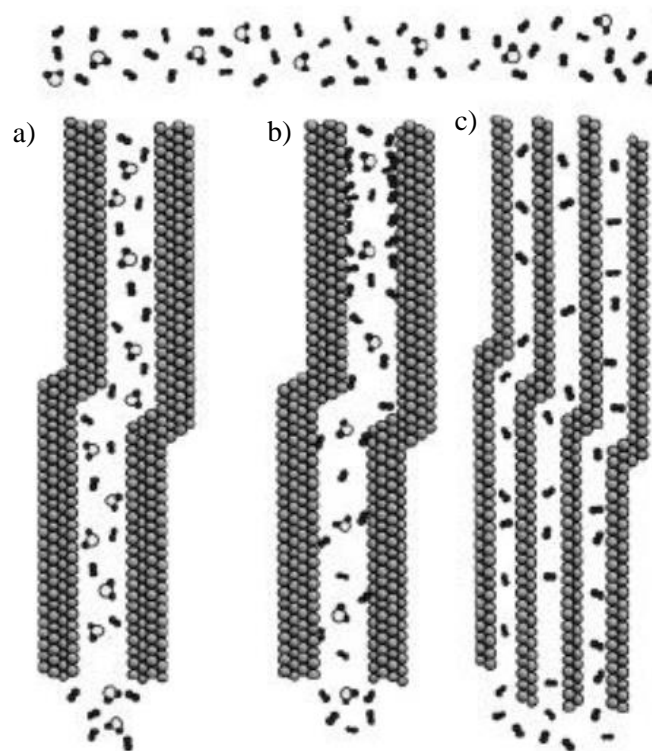
- Diffusione di Knudsen, nel caso in cui la diffusione avvenga attraverso pori con diametro maggiore di 2 nm. In questo caso, la selettività è sostanzialmente indipendente dalla temperatura, ma è direttamente proporzionale al quadrato del rapporto dei pesi molecolari.

Generalmente la capacità separativa per i sistemi che funzionano secondo questo meccanismo non è tale da renderli utilizzabili.

- Diffusione superficiale, si ha quando una molecola si adsorbe preferenzialmente sulla superficie dei pori della membrana. Il meccanismo in questo caso comporta

la diffusione della specie adsorbita lungo la superficie dei pori e la selettività aumenta quando si opera a basse temperature. La diffusione superficiale può avvenire in concomitanza della diffusione di Knudsen.

- Setaccio molecolare, è un meccanismo di separazione che si verifica nei sistemi microporosi dove le piccole molecole gassose permeano all'interno della struttura porosa della membrana mentre le specie ad elevato peso molecolare rimangono all'esterno. Il trasporto delle molecole è un processo attivato, con il flusso di permeato che aumenta con la temperatura.

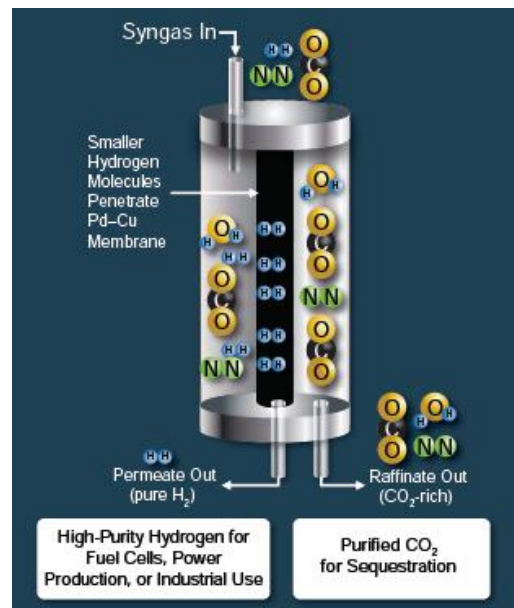


*Figura 2 Schema dei tre differenti meccanismi diffusi per membrane porose; a) diffusione Knudsen, b) diffusione superficiale, c) Setaccio molecolare.*

È importante osservare come nessuna membrana porosa sia in grado di garantire la permeazione esclusiva dell'idrogeno, ma la selettività varia a seconda del tipo di membrana, del meccanismo di diffusione e delle condizioni operative. In questi sistemi infatti tutte le molecole che sono presenti nella miscela gassosa competono nella permeazione.

## 2.2 Membrane dense metalliche

Le membrane dense più utilizzate sono lastre o film metallici depositati su supporti macroporosi capaci di dissociare cataliticamente sulla superficie la molecola di idrogeno contenuta in una miscela gassosa e di condurre sia i protoni che gli elettroni attraverso il bulk della membrana per poi riassociarli e formare nuovamente la molecola di idrogeno dal lato del permeato.

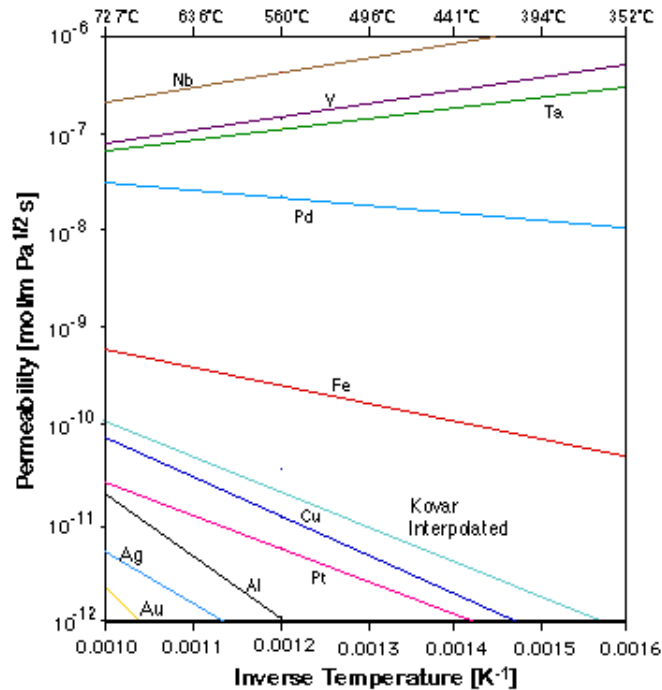


*Figura 3 Illustrazione del principio operativo per una membrana separatrice di idrogeno.*

I metalli che possono essere impiegati per la realizzazione di queste membrane tipicamente hanno elevate permeabilità, diffusività e solubilità nei confronti dell'idrogeno. Il metallo più studiato è il Pd in quanto catalizza le reazioni di dissociazione/associazione ed è altamente permeabile da H<sub>2</sub>. Tuttavia le membrane a base di Pd, oltre ad avere un elevato costo, possono subire avvelenamento da impurezze contenute nella miscela gassosa da separare (in particolare H<sub>2</sub>S e CO) che porta ad una drastica diminuzione delle performance interferendo con l'attività catalitica del metallo. Il principale problema dell'impiego di Pd è l'infragilimento da idrogeno, fenomeno che può essere minimizzato creando leghe con Ag, Cu o Au<sup>1</sup>.

Recentemente sono state sviluppate membrane metalliche non contenenti leghe di metalli come V, Nb e Ta. Questi metalli hanno valori di permeabilità maggiori rispetto a Pd ma sono meno stabili chimicamente alle temperature previste per le applicazioni industriali di interesse. Come si può vedere dalla Figura 4, la permeabilità all'idrogeno decresce con

l'aumento della temperatura nel caso di questi metalli. Questo fenomeno è causato da una diminuzione della solubilità dell'idrogeno più veloce dell'aumento del coefficiente diffusivo.

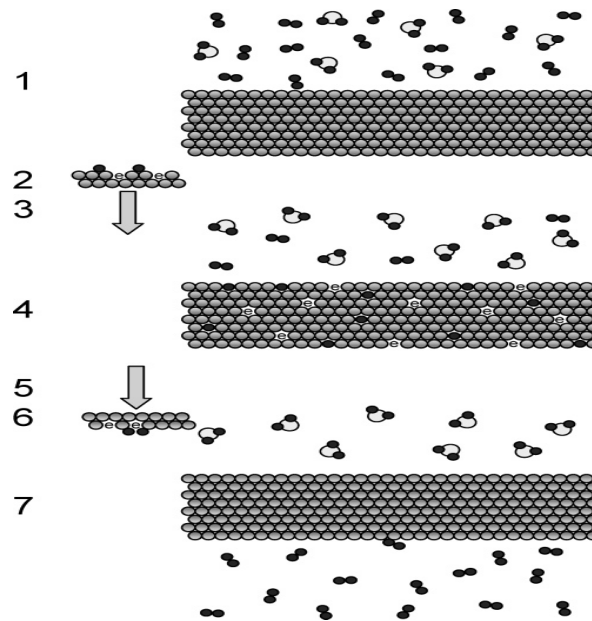


REB Research & Consulting, 1996

Figura 4 Permeabilità all'idrogeno di differenti metalli in funzione della temperatura.

In una membrana densa, H<sub>2</sub> permea attraverso il materiale solido secondo i seguenti step (meccanismo della diffusione in soluzione) riportati in Figura 5:

1. Diffusione dalla fase bulk del gas alla superficie metallica;
2. Dissociazione di H<sub>2</sub> chemisorbito in ioni idrogeno (H<sup>+</sup>) ed elettroni (e<sup>-</sup>);
3. Adsorbimento degli ioni H<sup>+</sup> nel bulk della membrana;
4. Diffusione delle specie H<sup>+</sup> ed e<sup>-</sup> attraverso la membrana;
5. Desorbimento degli ioni H<sup>+</sup> dal bulk della membrana alla superficie;
6. Riassociazione di protoni ed elettroni per formare la molecola H<sub>2</sub>;
7. Retrodiffusione della molecola formatasi dalla superficie metallica al bulk della fase gassosa del permeato.



*Figura 5 Schema della diffusione in soluzione composto dai sette step.*

La diffusione del protone nella matrice metallica, a differenza dei meccanismi visti nel caso di membrane microporose, permette il raggiungimento di una selettività del 100% all'idrogeno. Questa caratteristica rende le membrane separatrici metalliche quelle fino ad ora maggiormente utilizzate. Tuttavia questi sistemi presentano molti limiti applicativi:

- non possono essere utilizzati ad elevate temperature (temperatura massima di esercizio di  $600^{\circ}C$ ), quindi possono essere utilizzate esclusivamente in impianti di water gas shift a bassa temperatura, oppure in impianti funzionanti a temperature inferiori previo raffreddamento della corrente gassosa;
- sono facilmente avvelenabili da idrocarburi ad alte temperature, oltre che da  $H_2S$  e  $CO$ .

### **2.3 Membrane dense ceramiche**

Recentemente sono stati presi in considerazione sistemi ceramici capaci di separare idrogeno attraverso il meccanismo della soluzione solida vista in precedenza per le membrane metalliche. Il principale vantaggio dei materiali ceramici consiste nella maggiore inerzia chimica e termochimica rispetto ai metalli.

Il principale limite dei materiali ceramici invece consiste nelle scarse proprietà di conduzione elettrica che dovrebbe affiancare la mobilità protonica. Per i sistemi ceramici che manifestano solo proprietà di conduzione protonica è quindi necessario l'ausilio di un generatore di corrente che imprime una differenza di potenziale in modo tale da permettere la permeazione dell'idrogeno sotto forma di  $H^+$  ed  $e^-$  (elettroni) all'interno della membrana. Questo meccanismo non è vantaggioso in quanto utilizza una tecnologia energivora.

Per rendere il meccanismo di separazione dell'idrogeno non galvanico, ovvero senza la necessità di fornire corrente dall'esterno, la membrana deve possedere sia proprietà di conduzione elettronica che protonica, in modo tale che la driving force della diffusione sia la differenza di pressione parziale di  $H_2$ . In questo modo si ottiene un flusso protonico che va dall'ambiente a pressione parziale maggiore verso quello a pressione.

Per aumentare le prestazioni delle membrane si può intervenire modificandone il design: è possibile incrementare il flusso di permeato costruendo membrane bi-layer asimmetriche, ovvero formate da un supporto poroso e da un film sottile e denso.

Il supporto deve conferire resistenza meccanica e favorire la cinetica di scambio all'interfaccia gas-solido aumentando la superficie di contatto. Sopra di esso viene saldamente depositato attraverso tecniche differenti il sottile film denso responsabile della separazione dell'idrogeno dalla miscela gassosa.

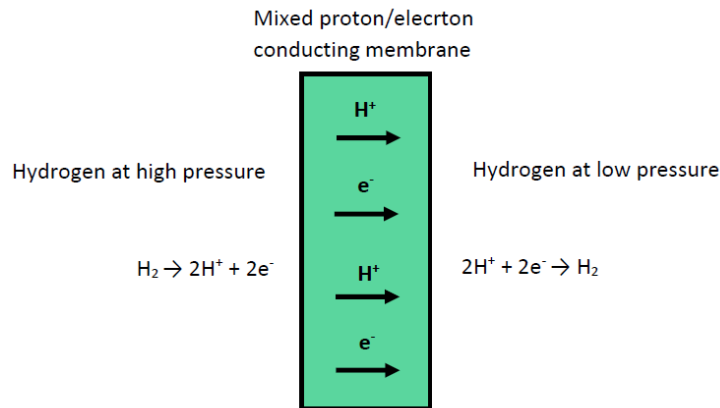
Le membrane dense ceramiche per la separazione di  $H_2$  devono possedere:

- Elevata selettività nei confronti dell' $H_2$ , in modo tale da poter eliminare step successivi di purificazione
- Elevate conducibilità protonica ed elettronica, così da ottenere una diffusione della specie  $H^+$  col minor dispendio elettrico possibile
- Elevata velocità di dissociazione e ricombinazione della molecola nelle interfacce solido-gas, per incrementare la velocità di permeazione del gas
- Resistenza meccanica sufficiente per poter essere inserite in un processo industriale
- Resistenza chimica in ambienti aggressivi ( $H_2S$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) anche ad elevate temperature.

Numerosi cerati e zirconati con struttura perovskitica, come  $SrCeO_3$ ,  $BaCeO_3$  e  $SrZrO_3$ , manifestano proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica ad elevate temperature (anche superiori ai  $900^\circ C$ ) interessanti per questa applicazione.

## Membrane di Separazione

Generalmente, come già detto nel paragrafo precedente, il limite applicativo di questi materiali consiste nella scarsa conduzione elettronica, che non ne permette l'utilizzo come membrane separatrici per differenza di pressione parziale di  $H_2$ .

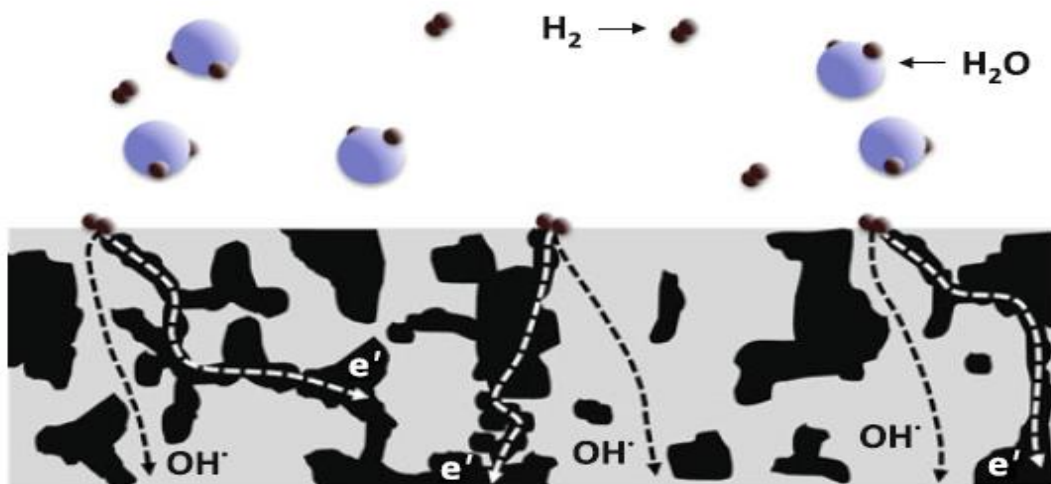


*Figura 6 Membrana a conduzione mista protonica/elettronica separatrice per differenza di pressione parziale di  $H_2$ .*

Il trasporto elettronico può essere aumentato drogando gli ossidi ceramici con opportuni cationi multivalenti<sup>3</sup> (terre rare come  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ), ma non raggiunge comunque valori soddisfacenti.

Per incrementare le proprietà elettroniche sono stati quindi sintetizzati compositi ceramico-metallico (cer-met) inserendo nel sistema conduttore protonico un metallo<sup>4</sup>. Il composito viene realizzato in modo tale da assicurare una conduzione mista protonica-elettronica sufficiente. Se il metallo, oltre ad essere conduttore elettronico, forma soluzioni solide con l'idrogeno (ad esempio Ni o Pt), la permeazione risulta essere ulteriormente incrementata. È stato dimostrato che il nichel, oltre a migliorare la conducibilità, favorisce anche la cinetica di scambio superficiale tra gas e solido<sup>5</sup>. Sebbene resistenti a  $CO_2$  ed umidità, i sistemi cer-met sono attaccabili da  $H_2S$  e presentano problematiche di incompatibilità termomeccanica a causa dell'accoppiamento di una fase ceramica ed una metallica<sup>6</sup>.

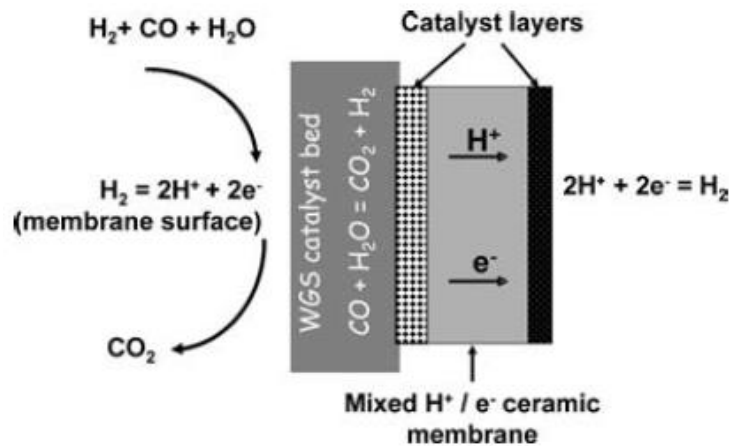




*Figura 7 Schema di funzionamento di una membrana conduttrice mista protonica ed elettronica. In grigio scuro è rappresentata la fase responsabile della conduzione protonica, mentre in nero quella elettronica.*

La tipologia di membrane più promettenti risultano essere le membrane di materiale composito ceramico-ceramico (membrane “cer-cer”), dove alla fase conduttrice protonica viene affiancato un altro materiale conduttore elettronico di natura ceramica.<sup>7</sup> Le due fasi devono lavorare in maniera sinergica senza interagire chimicamente tra di loro, in modo tale da non creare fasi secondarie indesiderate che comprometterebbero le proprietà del sistema.

Membrane composte interamente da fasi ceramiche offrono vantaggi significativi rispetto ai cer-met in termini di stabilità termomeccanica e termochimica in quanto si tratta di compositi formati da fasi esclusivamente ceramiche, quindi con proprietà maggiormente compatibili.<sup>8</sup> In particolare, le membrane ceramiche a conduzione mista protonica-elettronica, opportunamente ottimizzate, possono operare ad elevate temperature (fino a 1000°C) con buona stabilità chimica, conducibilità e quindi elevata efficienza di separazione. Tali proprietà rendono le membrane cer-cer i migliori candidati per sistemi di separazione integrati all'interno di impianti di steam reforming<sup>9</sup> (Figura 8) o di gassificazione, processi che operano a temperature non compatibili con sistemi contenenti metalli.



*Figura 8 Rappresentazione di una membrana densa ceramica a conduzione mista integrata ad un processo catalitico di water gas shift. La continua rimozione dell'idrogeno da parte della membrana sposta l'equilibrio della reazione a conversioni maggiori di CO.*

La possibilità di utilizzare dispositivi di separazione integrati, oltre che semplificare l'intero processo produttivo di H<sub>2</sub> puro, lo rende più efficiente. La continua rimozione dall'ambiente di reazione negli impianti di WGS e di gassificazione dell'idrogeno prodotto promuove la conversione dei reagenti in equilibrio termodinamico coi prodotti secondo il principio di Le Châtelier.

In Figura 9 viene riportato un possibile flow sheet che schematizza il processo di gassificazione e di steam reforming con l'impiego di membrane permselective all'idrogeno. La parte più interessante del diagramma di flusso è rappresentata dagli step finali, in cui si può vedere come il gas permeato dalle membrane abbia una purezza tale da poter essere direttamente impiegato nelle tecnologie per produrre energia elettrica, oltre che nei processi di prodotti chimici.

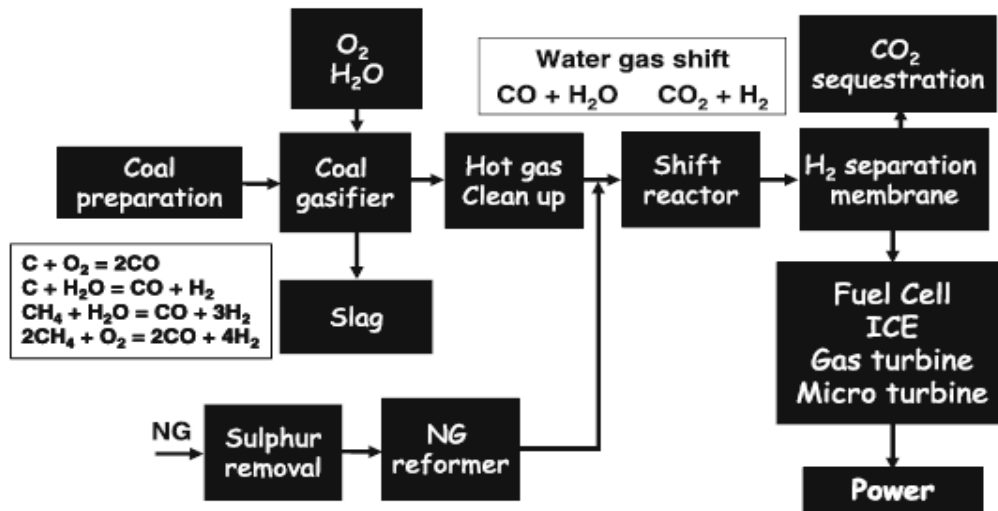


Figura 9 Flow sheet di processi di gassificazione/reforming di gas naturale per la produzione di H<sub>2</sub> (NG Natural Gas, ICE Internal Combustion Engine).

Il principale limite di questa tipologia di membrane è legato alla instabilità dei sistemi utilizzati (a base di bario cerato) in presenza di CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S in significative concentrazioni. Molti sforzi sono stati quindi rivolti ad incrementare la stabilità termodinamica di questa tipologia di materiali senza alterarne le proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica. In più la realizzazione di un materiale composito, seppur costituito da due fasi ceramiche, richiede elevata compatibilità termochimica e termomeccanica non sempre facilmente raggiungibile.

In Tabella 1 sono riassunte le caratteristiche per le tre tipologie di membrane introdotte.

	Range di temperature ottimale	Selettività H <sub>2</sub>	Flusso H <sub>2</sub>	Specie chimiche dannose	Principali materiali	Meccanismo di trasferimento
Ceramiche microporose	200-600°C	Moderata	Elevata	H <sub>2</sub> O, HCl	Silicati, zeoliti	Setaccio molecolare, diffusione superficiale
Metalliche dense	300-600°C	Elevata	Elevata	H <sub>2</sub> S, HCl, CO	Pd e sue leghe	Diffusione in soluzione
Ceramiche dense	600-900°C	Elevata	Moderata	H <sub>2</sub> S	SrCeO <sub>3</sub> , BaCeO <sub>3</sub>	Diffusione in soluzione

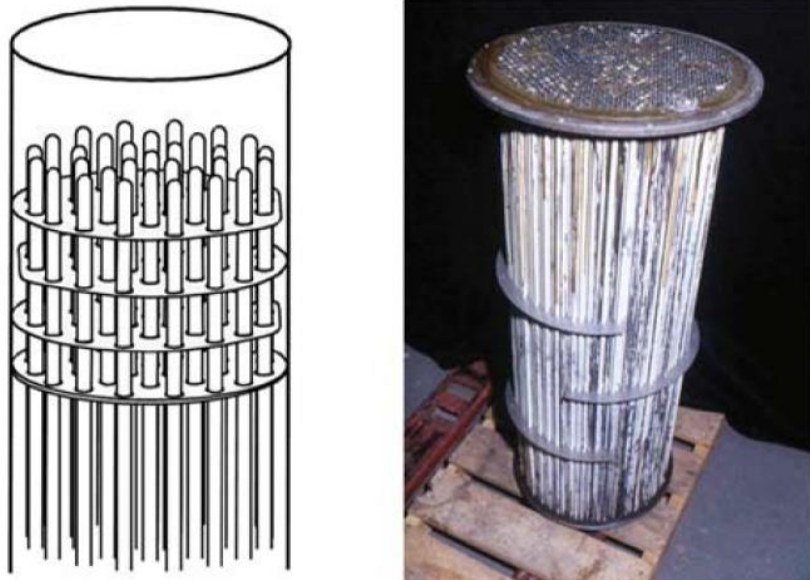
Tabella 1 Proprietà delle tre principali tipologie di membrane selettive all'idrogeno.

## 2.4 Geometrie di membrane ceramiche

Come descritto nei capitoli precedenti, le membrane dense, sia quelle metalliche che quelle ceramiche, possono essere considerate dei bilayer ceramici costituiti da uno strato denso e sottile posto su di un supporto spesso poroso. La realizzazione di un manufatto con tale design richiede l'ottimizzazione di tutte e fasi del processo che comprende lo studio delle polveri di partenza, il processo di formatura e il trattamento termico per l'ottenimento di un materiale consolidato e avente le caratteristiche microstrutturali desiderate.

Il processo di formatura imprime al materiale la forma del manufatto finale e permette l'ottenimento di membrane con geometria differente. Le due geometrie principalmente utilizzate sono quella tubolare e quella pannello.

Nella configurazione tubolare lo strato spesso supportante viene generalmente ottenuto per estrusione e successivamente sinterizzato. La fase attiva viene depositata tramite una tecnica di deposizione di film sottile. La miscela gassosa dalla quale dev'essere separato l'idrogeno viene alimentata all'interno del canale centrale e l'idrogeno gassoso permea all'interno della struttura porosa del supporto e si dissocia quando entra in contatto con lo strato denso. Protone ed elettrone migrano all'interno della struttura cristallina e si riassociano dalla parte del permeato per formare la molecola  $H_2$ .



*Figura 8 Disposizione delle membrane con geometria tubolare a fascio tubiero.*

La configurazione tubolare conferisce un'elevata resistenza meccanica del sistema alle tensioni che si creano nel dispositivo dovute all'elevata temperatura di esercizio. Per questo è la geometria più utilizzata nel caso di membrane composte da fasi con proprietà termomeccaniche non perfettamente compatibili, ad esempio per le membrane metalliche supportate su ceramici<sup>10</sup>.

La geometria planare<sup>11</sup> invece, offre considerevoli vantaggi in termini di un minor costo di fabbricazione dei dispositivi grazie alle tecniche che permettono la realizzazione di strati planari a basso costo, come il colaggio su nastro o la serigrafia.

Gli strati ottenuti possono poi essere impilati in stack (Figura 9) per minimizzare il volume occupato dall'apparato di separazione a parità di prestazioni.

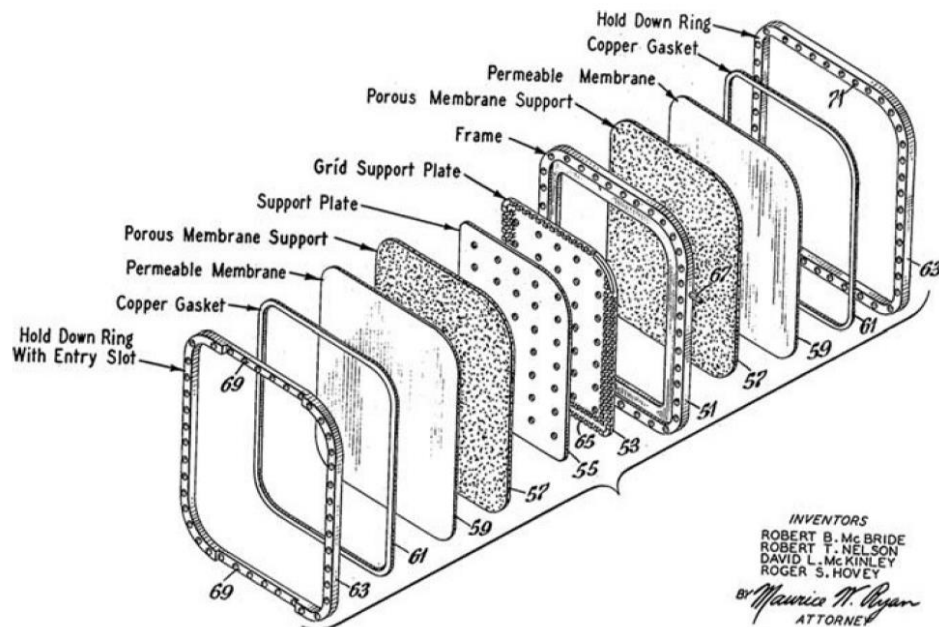


Figura 9 Esploso di uno stack di membrane planari.

**Bibliografia**

---

<sup>1</sup> Diego Pizzi “*Caratterizzazione di membrane inorganiche per la separazione di idrogeno da gas di reforming*” Tesi di Dottorato di Ricerca (2008) Università di Bologna.

<sup>2</sup> S. J. Doong, F. Lau, E. Ong “*Mixed Protonic-Electronic Conducting Membrane for Hydrogen Production from Solid Fuels*” A.C. Bose (ed.) Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications (2009).

<sup>3</sup> S. Fang, L. Bi, L. Yan, W. Sun, C. Chen, W. Liu “*CO<sub>2</sub>-Resistant Hydrogen Permeation Membranes Based on Doped Ceria and Nickel*” J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10986–10991.

<sup>4</sup> M. Liu, W. Sun, X. Li, S. Feng, D. Ding, D. Chen, M. Liu, “*High-performance Ni-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> (BZCYYb) membranes for hydrogen separation*” International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 14743-14749.

<sup>5</sup> C. Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu “*Composite Ni-Ba(Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> membrane for hydrogen separation*” Journal of Power Sources 159 (2006) 1291–1295.

<sup>6</sup> S. Fang, L. Bi, X. Wu, H. Gao, C. Chen, W. Liu “*Chemical stability and hydrogen permeation performance of Ni-BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-i</sub> in an H<sub>2</sub>S-containing atmosphere*” Journal of Power Sources 183 (2008) 126–132.

<sup>7</sup> C. Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu “*Composite Ni-Ba(Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> membrane for hydrogen separation*” Journal of Power Sources 159 (2006) 1291–1295.

<sup>8</sup> J. S. Fish, S. Ricote, F. Lenrick, L. Reine, W. Tim, C. Holgate, R. O’Hayre, N. Bonanos “*Synthesis by spark plasma sintering of a novel protonic/electronic conductor composite: BaCe<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub>/Sr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.9</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> (BCZY27/STN95)*” J. Mater. Sci. 48 (2013) 6177–6185.

<sup>9</sup> J. W. Phair, S. P. S. Badwal “*Review of proton conductors for hydrogen separation*” Ionics 12 (2006) 103–115.

<sup>10</sup> D.H. Anderson, C.R. Evenson IV, T.H. Harkins, D.S. Jack, R. Mackay, M.V. Mundschauf “*Process Integration and Scale-Up for H<sub>2</sub> Production and CO<sub>2</sub> Sequestration*” A.C. Bose (ed.), Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications, Springer Science+Business Media, (2009).

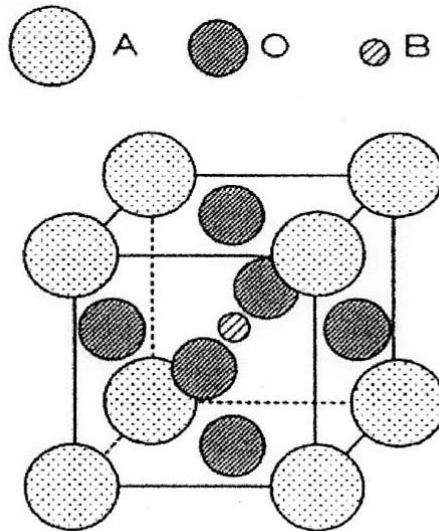
<sup>11</sup> R.B. McBride, R.T. Nelson, D.L. McKinley, R.S. Hovey “*Hydrogen continuous production method and apparatus*” U.S. Patent 3,336,730 (1967) B2.

## CAPITOLO 3

### SISTEMI PEROVSKITICI

### CONDUTTORI PROTONICI

Negli anni '80 Iwahara<sup>1,2</sup> et al. scoprirono che gli ossidi con struttura perovskitica possiedono proprietà di conduzione protonica ad elevata temperatura. La formula generale utilizzata per descrivere la stechiometria di questi sistemi è  $ABO_3$ , dove A è un catione bivalente ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) posto ai vertici della cella pseudo-cubica, B è un catione tetravalente ( $Ce^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ) posto al centro della cella e O sono gli ioni  $O^{2-}$  contenuti nelle facce del cubo in modo tale da formare una geometria ottaedrica con l'atomo centrale.



*Figura 1 Struttura cubica di una generica perovskite  $ABO_3$ .*

#### 3.1 Meccanismo di formazione del protone

La conduzione protonica dei sistemi perovskitici tipo  $SrCeO_3$  e  $BaCeO_3$  aumenta se gli ossidi vengono drogati con cationi trivalenti, come  $Nd^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , in quanto vengono a formarsi vacanze di ossigeno all'interno della struttura cristallina responsabili della mobilità protonica all'interno del materiale. L'idrogeno è un donatore nei confronti degli ossidi, e in certe condizioni, può essere ionizzato a protone. Il protone è una particella elementare con carica positiva con un raggio di soli  $10^{-15}$  m ( $10^5$  volte più piccola di ogni altra specie chimica) che appena formatosi sulla superficie di un ossido viene attratto dalla nube elettronica degli ioni  $O^{2-}$  formando lo ione idrossido  $OH^-$ . In questo modo, il protone

occupante un sito vicino ad uno ione ossigeno può essere considerato come un protone interstiziale o, più precisamente, come un ione idrossido  $\text{OH}'_{\text{O}}$  secondo la notazione Kroger-Vink. Questa notazione rappresenta un insieme di convenzioni usate per descrivere carica elettrica e posizione dei difetti reticolari nelle strutture cristalline.

Dato il formato generico  $M_S^C$ ,  $M$  corrisponde alla specie chimica, che può essere:

- atomi - indicati dal proprio simbolo chimico (ad esempio: Si, Ni, O, Cl)
- vacanze - indicate con "V"
- elettroni - indicati con "e"
- lacune - indicate con "h".

S posto come pedice indica il sito reticolare occupato dalla specie chimica. Ad esempio si consideri un atomo di nichel (Ni) che occupa un sito del rame (Cu), in questo caso la M sarà sostituita da Ni e S da Cu. Nel caso che il sito occupato sia interstiziale si usa il simbolo 'i'.

C posto come apice indica la carica elettrica della specie relativamente al sito che occupa. Continuando con l'esempio precedente, spesso il Ni ha la stessa valenza del Cu, dunque la carica relativa è zero. Per indicare la carica nulla si usa il simbolo X. Un simbolo ● indica una singola carica positiva, mentre se ripetuto due volte rappresenta due cariche positive. Infine, col simbolo ' si indica una singola carica negativa (e con due una doppia carica negativa).

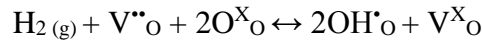
La conduzione protonica negli ossidi perovskitici viene promossa grazie alla vacanza di ossigeni causata dalla sostituzione nel reticolo di ioni tetravalenti con ioni trivalenti. Ad esempio, per bario cerati drogati con ittria, il processo di formazione delle vacanze di ossigeno può essere schematizzato secondo le notazioni di Kroger-Vink come segue<sup>3</sup>:



Come descritto dall'equazione, quando un atomo di  $\text{Y}^{3+}$  sostituisce un atomo di  $\text{Ce}^{4+}$  nella struttura cristallina ( $\text{Y}'_{\text{Ce}}$ ) si forma una vacanza di ossigeno,  $\text{V}''_{\text{O}}$ , che è coinvolto nella reazione che porta alla formazione del protone localizzato attorno alla nube elettronica dello ione  $\text{O}^{2-}$  responsabile della conducibilità protonica.



Infatti, il meccanismo di dissociazione della molecola  $H_2$  può essere descritto come segue in due step<sup>4,5</sup>:



Come si può vedere, la dissociazione di una molecola di idrogeno causata dalla presenza di difetti come vacanze di ossigeno forma due specie protoniche legate agli ioni  $O^{2-}$  ( $OH^{\bullet}O$ ) del reticolo e due elettroni ( $e'$ ).

Il meccanismo che porta alla formazione dei protoni ed elettroni per dissociazione della molecola di idrogeno sopra descritto è reversibile, quindi è una possibile razionalizzazione del processo di riassociazione della molecola che ha luogo nella parte del permeato quando questi tipi di materiali vengono impiegati nella realizzazione di membrane.

Come si può vedere dalla Figura 2, la velocità di dissociazione ad elevate temperature per sistemi  $BaCeO_3$  dopati con Y è comparabile con quella raggiunta dal Ni a temperature inferiori.

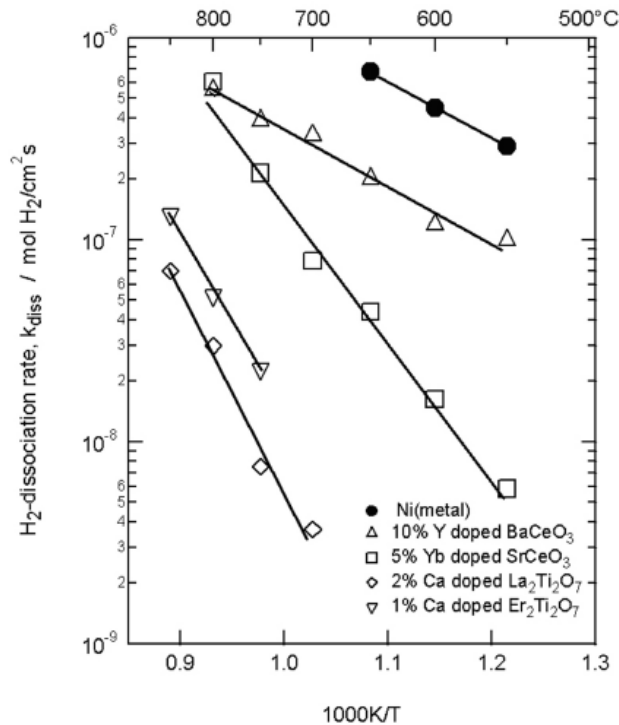


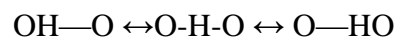
Figura 2 Velocità di dissociazione della molecola  $H_2$  in funzione della temperatura e della tipologia di materiale.

Possedere elevate velocità di dissociazione della molecola di idrogeno permette il raggiungimento di elevate prestazioni della membrana realizzata con tali materiali, soprattutto a temperature superiori di 700°C.

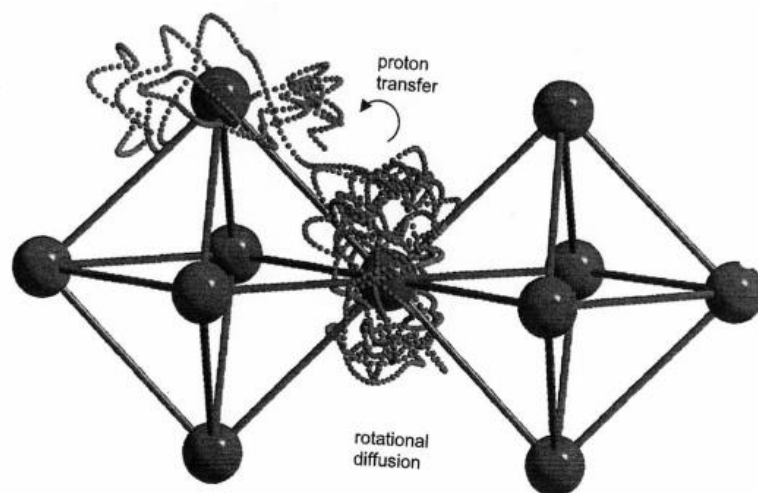
Dopo dissociazione, i protoni formati devono percorrere il corpo della membrana per poter restituire l'idrogeno in forma molecolare. Il meccanismo di conduzione protonica di sistemi perovskitici è stato ampiamente studiato, ed è riportato brevemente nel paragrafo successivo di questo elaborato.

### 3.2 Meccanismo di conduzione protonica

Simulazioni<sup>6</sup> e studi basati sull'effetto isotopico<sup>7,8</sup> indicano che il meccanismo di conduzione protonica per questi sistemi sia il trasferimento protonico chiamato "hopping", secondo il quale il protone passa da uno ione O<sup>2-</sup> all'altro seguendo lo schema<sup>9</sup>:



I tre stati schematizzati raffigurano la migrazione del protone passante per uno stato di transizione ad elevata energia.



*Figura 3 Rappresentazione del grado di libertà di movimento del protone all'interno della struttura perovskitica e del meccanismo di migrazione da un sito all'altro.*

Come si può vedere dalla Figura 3, i moti del protone all'interno della matrice ceramica sono sostanzialmente la diffusione rotazionale attorno allo ione  $O^{2-}$ , a bassa energia di attivazione e che non permette la migrazione del protone ad elevate distanze, e moti vibrazionali di stretching, che possono permettere il passaggio del protone da un sito di minima energia all'altro<sup>10</sup>. La diffusività dei protoni in ossidi ceramici può essere espressa:

$$D_{H^+} = (1 - X_{H^+}) a Z s_{OH-O}^2 v_{H^+} \exp \frac{\Delta S}{k} \exp \frac{-\Delta H}{kT}$$

Dove:

- $X_{H^+}$  è la frazione di protoni situati in prossimità di uno ione  $O^{2-}$ ,
- $a$  è un fattore geometrico,
- $Z$  è il numero dei siti prossimi,
- $s_{OH-O}$  è la distanza tra i due ioni  $O^{2-}$ ,
- $v_{H^+}$  è la frequenza della vibrazione che permette il trasferimento del protone,
- $\Delta S$  e  $\Delta H$  sono le energie di attivazione per la migrazione protonica.

L'energia di attivazione richiesta ad un protone per saltare da un minimo di energia all'altro è in funzione della distanza O-O in quanto con l'aumento della distanza la densità elettronica diminuisce e tra i due siti il potenziale aumenta. L'energia di attivazione è quindi alta in sistemi rigidi e non polarizzabili, mentre diminuisce considerabilmente anche se temporaneamente durante le vibrazioni nei sistemi più "soft" in cui si assiste ad un accorciamento e allungamento più pronunciati dei legami. I moti vibrazionali dei sistemi più meno rigidi, oltre a favorire la migrazione protonica diminuendo la distanza O—O, permettono anche la linearizzazione dell'angolo di legame OH—O con un conseguente aumento delle proprietà di conduzione protonica<sup>11</sup>.

### 3.3 Stabilità chimica dei conduttori protonici

In termini di conducibilità protonica i materiali più performanti sono quelli a base di BaCeO<sub>3</sub>, i quali però risultano essere particolarmente instabili in presenza di CO<sub>2</sub>, come si può vedere dalla figura riportata di seguito.

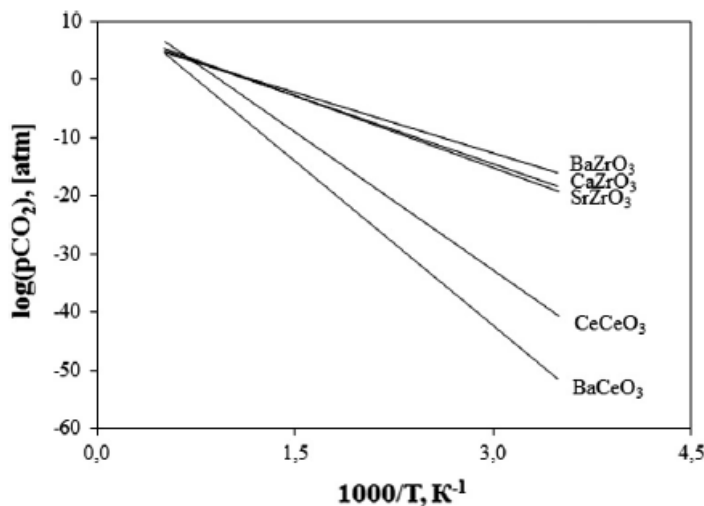
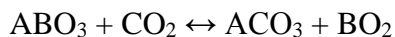


Figura 4 Grafico che raffigura la condizione limite di stabilità nei confronti della CO<sub>2</sub> di alcuni ossidi perovskitici in funzione della temperatura.

Nel grafico in Figura 4 è raffigurata a una linea la pressione parziale di CO<sub>2</sub> limite per differenti sistemi che definisce zona di stabilità chimica. Per valori di pressione parziale di CO<sub>2</sub> superiori alla linea di stabilità si verifica la carbonatazione dell'ossido secondo la reazione:



Come si può vedere, a parità di temperatura, i sistemi perovskitici cerati (ad esempio BaCeO<sub>3</sub>) sono più sensibili alla CO<sub>2</sub> rispetto ai sistemi zirconati (BaZrO<sub>3</sub>).

Oltre che nel grafico riportato, è ben noto in letteratura che sistemi SrZrO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub> manifestano una migliore stabilità chimica rispetto a BaCeO<sub>3</sub><sup>12</sup>, a discapito di proprietà di conducibilità protonica meno performante<sup>13</sup>.

Al fine di ottenere un materiale avente sia le buone proprietà di conduzione protonica manifestate dal sistema BaCeO<sub>3</sub> sia la stabilità chimica del sistema BaZrO<sub>3</sub>, sono stati studiati materiali perovskitici in cui il sito A è occupato dal catione Ba<sup>2+</sup>, mentre il sito B dai cationi Ce<sup>4+</sup> e Zr<sup>4+</sup> in quantità relative variabili e con l'eventuale presenza di ioni

trivalenti. Le proprietà dei sistemi finali dipendono dal contenuto relativo dei singoli elementi e dalla natura dello ione trivalente utilizzato come dopante<sup>14</sup>.

Come si può vedere dalle curve termogravimetriche riportate in Figura 5, la fase che manifesta migliori proprietà di conduzione protonica ( $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ) è anche quella con minor resistenza chimica nei confronti di  $\text{CO}_2$  evidenziate dal notevole incremento di peso a  $500^\circ\text{C}$  circa dovuto alla reazione di carbonatazione che porta alla distruzione della struttura perovskitica:

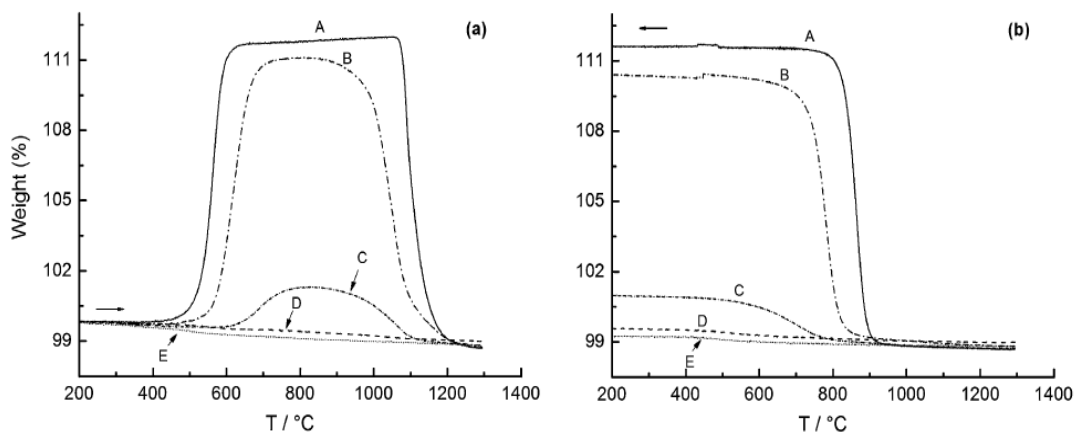
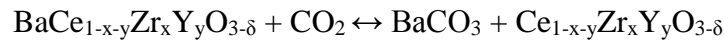


Figura 5 Curve TGA per provini di  $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$  (A:  $\text{Zr} = 0.0$ ; B:  $\text{Zr} = 0.1$ ; C:  $\text{Zr} = 0.2$ ; D:  $\text{Zr} = 0.3$ ; E:  $\text{Zr} = 0.4$ ): a) fase di riscaldamento; b) fase di raffreddamento.

Sopra i  $1000^\circ\text{C}$  il carbonato non è più stabile e il peso del campione ritorna al valore iniziale. Tuttavia in fase di raffreddamento il sistema acquisisce nuovamente  $\text{CO}_2$  rendendo impossibile l'ottenimento della fase perovskitica senza impurezze dovute a residui di  $\text{BaCO}_3$ .

È sufficiente un basso grado di sostituzione (20%) degli atomi di  $\text{Ce}^{4+}$  da atomi di  $\text{Zr}^{4+}$  per ottenere un sistema perovskitico ( $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ) che manifesta un incremento notevole della resistenza alla carbonazione (Figura 5) pur mantenendo una buona conduzione protonica<sup>15</sup>.

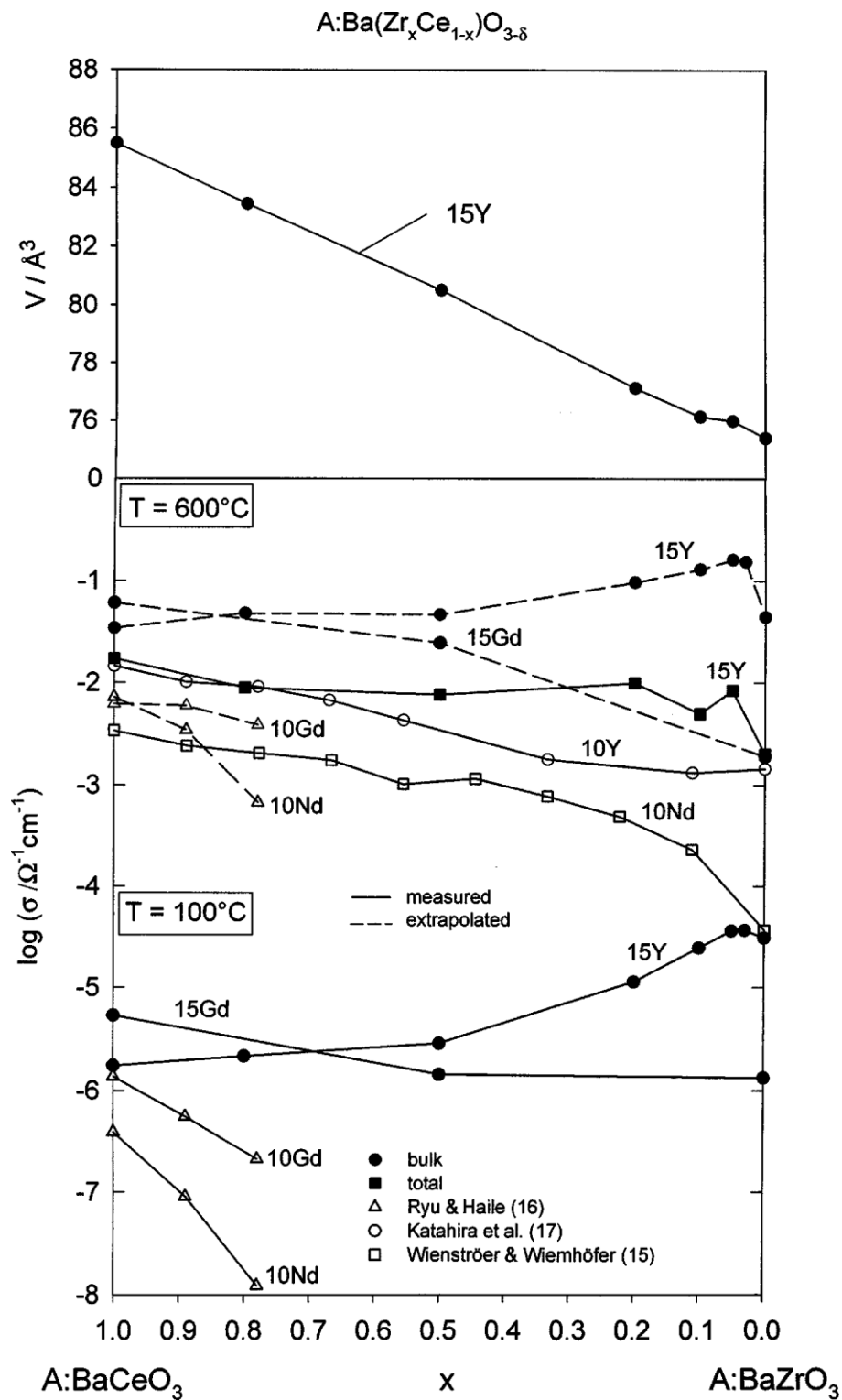


Figura 6 Valori di conducibilità protonica a 600°C e a 100°C di vari sistemi perovskitici BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> dopati con differenti terre rare trivalenti. In alto è riportata l'evoluzione del volume di cella del sistema drogato col 15% di Y in funzione della percentuale di Zr presente.

Dalla Figura 6 si può vedere come la conducibilità protonica totale sia migliore per BaCeO<sub>3</sub> drogata con Y alla temperatura di interesse (600°C)<sup>16</sup>, e come decresca aumentando il

contenuto di zirconio. Tale andamento è in correlazione con il valore del volume di cella: a volumi di cella maggiori (a basso contenuto di  $Zr^{4+}$ ) corrisponde una migliore conducibilità protonica. Ciò è dovuto, come detto in precedenza, alla maggior facilità dei sistemi con volumi di cella maggiori e flessibili a formare e rompere il legame a idrogeno tra gli ioni  $O^{2-}$  del lattice cristallino e il protone che permea il materiale.

Come emerge dagli studi riportati, i sistemi  $BaCeO_3$ - $BaZrO_3$  opportunamente dopati con terre rare trivalenti rappresentano i sistemi ceramici perovskitici con le migliori proprietà in termini di conducibilità protonica e di stabilità chimica, fattori che li rendono i migliori candidati per l'impiego in tecnologie utili in processi industriali.

Per questo motivo, alla luce degli studi riportati, verrà preso in considerazione il sistema  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$ , che risulta possedere le buone proprietà di conduzione protonica dei sistemi cerati drogati con il 15% di  $Y^{3+}$  e la stabilità chimica dei sistemi zirconati.

## **Bibliografia**

---

- <sup>1</sup> H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, K. Ogaki “*Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>*” J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 529-533.
- <sup>2</sup> H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda “*Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production*” Solid State Ionics 3 (1981) 359-363.
- <sup>3</sup> D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras “*BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application*” Prog. Mater. Sci. 60 (2014) 72–129.
- <sup>4</sup> M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada “*Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO<sub>3</sub> Part 1: The defect concentration of BaCe<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Y and Yb)*” Solid State Ionics 180 (2009) 127–131.
- <sup>5</sup> T. Norby, R. Haugrud “*Dense Ceramic Membranes for Hydrogen Separation*” In: Nonporous Inorganic Membranes (2006) 1-48.
- <sup>6</sup> E. Matsushita, T. Sasaki “*Theoretical approach for protonic conduction in perovskite-type Oxides*” Solid State Ionics 125 (1999) 31–37.
- <sup>7</sup> A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb “*Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic Conductors*” Solid State Ionics 97 (1997) 17–26.
- <sup>8</sup> E. Matsushita, A. Tanase “*Theoretical approach for protonic conduction in perovskite-oxide Ceramics*” Solid State Ionics 97 (1997) 45–50.
- <sup>9</sup> A. S. Nowick, Y. Du, K.C. Liang “*Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites*” Solid State Ionics 125 (1999) 303–311.
- <sup>10</sup> N. Bonanos “*Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*” Solid State Ionics 53-56 (1992) 967-974
- <sup>11</sup> T. Norby “*Proton Conductivity in Perovskite Oxides Perovskite*” Oxide for Solid Oxide Fuel Cells, Springer Science Business Media (2009).
- <sup>12</sup> S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu “*Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*” J. Mater. Sci.36 (2001) 1149 – 1160.
- <sup>13</sup> S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalo`, S. Boldrini, L. Malavasic, R. Gerbasid “*High conductivity and chemical stability of BaCe<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub> proton conductors prepared by a sol–gel method*” J. Mater. Chem., 18 (2008) 5120–5128.



- <sup>14</sup> Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao “Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting  $BaZr_yCe_{0.8-y}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  ( $0.0 \leq y \leq 0.8$ ) for fuel cell applications” *J. Power Sources* 193 (2009) 400–407.
- <sup>15</sup> K.D. Kreuer “Proton-Conducting Oxides” *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 333–359.
- <sup>16</sup> M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada “Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide  $BaCeO_3$  Part 2: The electrical conductivity and diffusion coefficient of  $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ” *Solid State Ionics* 179 (2008) 2240–2247.



## **CAPITOLO 4**

### **PROCESSO CERAMICO**

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 di compositi ceramici per la separazione dell'idrogeno da miscele gassose.

#### **4.1 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 scelta della tecnica di formatura utilizzata è critica in quanto determina le caratteristiche finali del manufatto. Infatti è dalla formatura che vengono impresse al materiale le caratteristiche microstrutturali che conferiranno al pezzo finito i requisiti tecnologici richiesti.

Un altro fattore che incide sulle caratteristiche del prodotto finale è la natura chimico-fisica delle polveri di partenza.

## 4.2 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 che vengono esaminate nelle polveri ceramiche sono quindi:

- **Purezza:** influenza le proprietà del prodotto finito modificandone le 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:** permette di minimizzare la formazione di possibili fasi secondarie che si comporterebbero come impurezze degradando le proprietà del prodotto finito.

### 4.3 Formatura

La formatura è lo stadio del processo ceramico durante il quale la polvere viene consolidata 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 garantiscono la manipolazione del corpo verde.

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).

Perché le membrane protoniche manifestino le prestazioni desiderate devono essere costituite da un supporto di spessore compreso tra i 400 e 800  $\mu\text{m}$  e da un layer con proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica con uno spessore di circa 10  $\mu\text{m}$ . Il manufatto finale risulta quindi un bilayer asimmetrico.

Per la produzione dei layer si possono utilizzare diverse tipologie di tecniche che si differiscono sia per i principi fisici e/o chimici del meccanismo di formatura, sia per lo spessore dello strato che si vuole ottenere. Questi metodi possono essere suddivisi in tre grandi famiglie: metodi chimici, fisici e processi che coinvolgono polveri ceramiche. Dei primi fanno parte le tecniche di deposizione chimica in fase vapore (CVD), spin-coating, dip-coating e spray pirolisi. Il metodo di deposizione pulsata laser (PLD) invece rientra nella categoria dei metodi fisici. I processi che coinvolgono polveri ceramiche sono invece la deposizione elettroforetica, lo spray colloidale, il colaggio su nastro e la serigrafia<sup>1</sup>, tutte tecniche che necessitano la produzione di una sospensione con le caratteristiche reologiche ottimali a seconda della metodologia di applicazione.

In tabella vengono schematicamente riassunte le differenti tecniche e le loro caratteristiche.

Tecnica	Velocità di deposizione o spessore del film depositato	Metodo	Caratteristiche e limitazioni	Limitazioni
CVD	1-10 $\mu\text{m/h}$	C	Deposizione di diversi materiali, temperature elevate.	Gas corrosivi, bassa velocità di deposizione
Dip e spin coating	0.1-1 $\mu\text{m}$	C	Filmi sottili, basse temperature di sinterizzazione, controllo stechiometrico.	Rischio di formazione di cricche durante essiccamento, il processo va ripetuto più volte.
Spray pirolisi	5-60 $\mu\text{m/h}$	C	Tecnica robusta, possibile scalabilità.	Utilizzo di sali corrosivi ed alte temperature.
PLD	Bassa velocità	F	Deposizione del materiale con la stechiometria desiderata.	Difficile scalabilità, temperatura e costo elevati.
EPD	200 $\mu\text{m}$	P	Substrati di diverse forme, semplice e scalabile.	Spessore non omogeneo
Spray colloidale	1-100 $\mu\text{m}$	P	Robusta, semplice scalabilità.	Difficile riproducibilità.
Colaggio su nastro	20-200 $\mu\text{m}$	P	Tecnica robusta, semplice scalabilità.	Possibile formazione di cricche durante essiccamento.
Serigrafia	10-100 $\mu\text{m}$	P	Tecnica robusta, semplice scalabilità, substrati planari e consolidati.	Ottimizzazione delle proprietà reologiche dell'inchiostro.

Tabella 4.1 Principali tecniche utilizzate (C = metodo chimico, F = metodo fisico, P = metodo con polvere ceramica) per la deposizione di film e loro caratteristiche.

Tra i possibili processi sopraelencati, il colaggio su nastro (tape casting) è il più idoneo per la produzione di componenti ceramici di superficie ampia, sottili e piani oltre che essere un processo di formatura facilmente scalabile. Per questo motivo è una tecnica importante nel settore dei materiali ceramici avanzati, tanto da essere quella maggiormente utilizzata per la produzione di membrane ad elevato contenuto tecnologico.<sup>2,3</sup>

### 4.3.1 Tape Casting

Il colaggio su nastro è la tecnica più utilizzata per la produzione degli strati costituenti le membrane per processi di separazione di idrogeno in quanto consente la produzione di nastri ceramici con una buona resistenza meccanica in verde e spessori che possono variare da 1.5 mm a poche decine di micrometri.

Il processo, schematizzato in Figura 4.1, prevede la realizzazione di una sospensione composta dalla polvere ceramica in un solvente (organico o acqua) con l'aggiunta di diversi additivi organici (deflocculanti, leganti, plastificanti, tensioattivi). La sospensione (o barbottina) così ottenuta viene, quindi, de-aerata e in seguito colata su un supporto polimerico mobile ed infine essiccata.

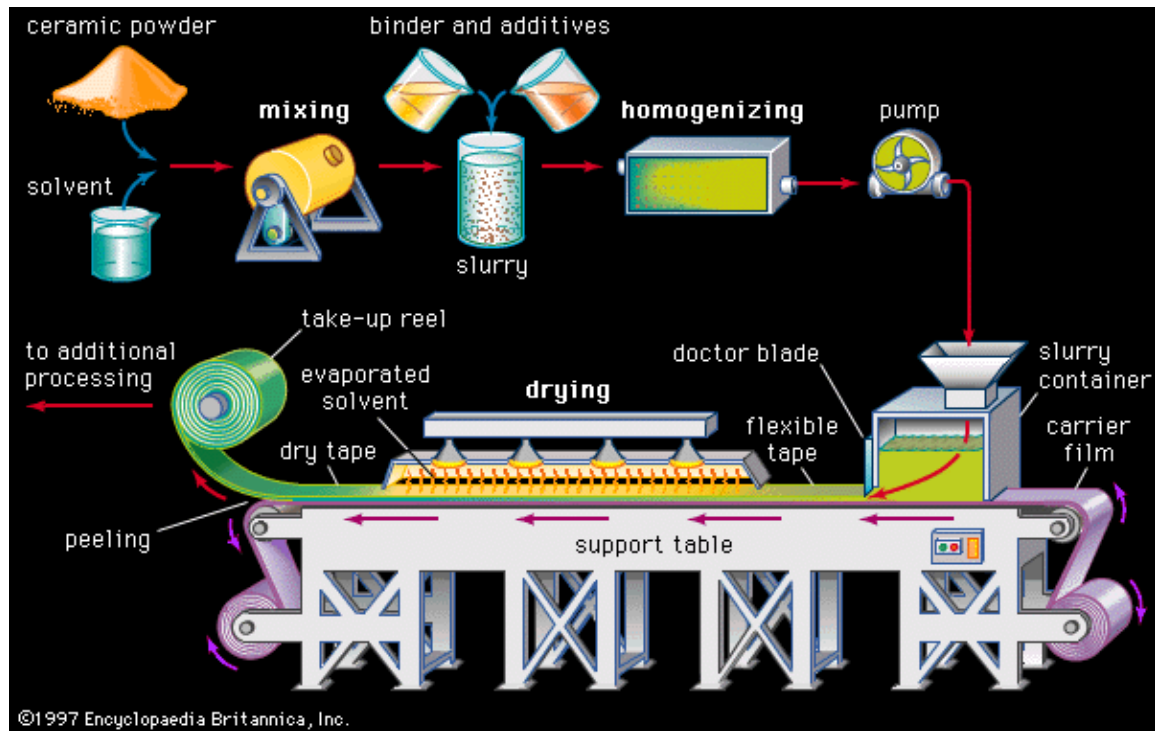


Figura 4.1 Rappresentazione schematica del processo di colaggio su nastro.

La miscela colata viene poi essiccata, formando un nastro in verde (non ancora sottoposto a trattamenti termici) sottile e flessibile.

Una volta ottenuti singolarmente gli strati per tape casting, si procede con un'operazione di termocompressione (o laminazione) per ottenere multilaminati, i quali dovranno subire un processo di trattamento termico di debonding per eliminare l'organico contenuto nel verde, e il processo di sinterizzazione delle polveri per ottenere la minor porosità residua nello strato denso e la porosità ottimale nel supporto (Figura 2).

La buona riuscita del nastro in verde, in termini di integrità, uniformità composizionale, giusto equilibrio fra plasticità ed elasticità e facilità di distacco dal supporto, dipende fortemente dalle caratteristiche reologiche, dalla stabilità e dall'omogeneità della sospensione da colare. La messa a punto del processo non può prescindere dall'ottimizzazione della sospensione: è necessario quindi studiare e conoscere i

## Processo Ceramico

componenti organici necessari alla sua preparazione. Il ruolo di ciascun componente viene trattato nei paragrafi seguenti.

### Polveri ceramiche

Dopo la rimozione degli additivi organici ed il consolidamento finale, le caratteristiche delle polveri e la porosità definiscono le proprietà del prodotto finale. Le altre sostanze presenti nella sospensione servono a facilitare la formazione di un manufatto con la forma e/o le dimensioni richieste, mantenendo le particelle nella configurazione desiderata, prima del trattamento termico.

### Solventi

Per ottenere una sospensione fluida adatta al colaggio è necessario sospendere la polvere in un liquido che ha anche il compito di sciogliere gli altri componenti per creare un sistema omogeneo. Per poter sciogliere i diversi componenti presenti è spesso vantaggioso utilizzare miscele di solventi che, oltre ad avere un elevato potere solvente, consentono un maggiore controllo sulla velocità di essiccamento, sulla reologia delle sospensioni e riducono i costi. Per esempio, l'utilizzo di miscele azeotropiche consente di combinare la capacità solvente dei singoli componenti con la proprietà di evaporare ad una singola temperatura, garantendo così l'omogeneità composizionale durante l'essiccamento.

### Deflocculante

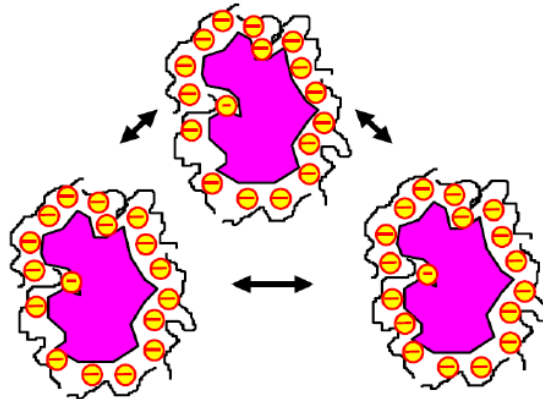
Le diverse funzioni del deflocculante all'interno di una sospensione si possono schematicamente così riassumere:

- separare le particelle primarie in modo che il legante possa rivestirle individualmente;
- aumentare la percentuale di solido nella sospensione, senza un incremento consistente della viscosità anche dopo l'aggiunta di legante. Una minore quantità di organico andrà di conseguenza a diminuire l'entità del ritiro del manufatto durante la sinterizzazione;
- diminuire la quantità di solvente necessario per disperdere le polveri, così da rendere il processo più economico e l'essiccamento più veloce.

In generale i deflocculanti sono in grado di stabilizzare una sospensione attraverso due diversi meccanismi (o una loro combinazione): stabilizzazione elettrostatica o

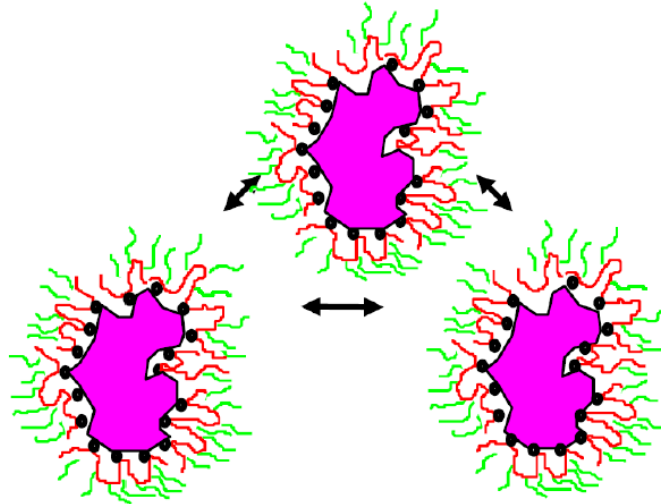


stabilizzazione sterica. La stabilizzazione elettrostatica consiste nel caricare elettrostaticamente con cariche dello stesso segno la superficie delle particelle grazie all'aggiunta di un disperdente ionico (acido furoico, acido citrico, ecc.). In questo modo, la repulsione reciproca supera le forze di attrazione fra le particelle, responsabili della loro flocculazione (Figura 4.2).



*Figura 4.2 Rappresentazione della stabilizzazione elettrostatica.*

Nella stabilizzazione sterica vengono invece fatte adsorbire sulla superficie delle polveri delle macromolecole (oli, polimeri a lunga catena, ecc.) che aumentano la repulsione tra le particelle impedendo, grazie al loro ingombro sterico, il reciproco avvicinamento. L'affinità del deflocculante per la polvere ceramica e la lunghezza delle catene polimeriche sono i principali fattori che influenzano l'efficienza della repulsione (Figura 4.3).



*Figura 4.3 Rappresentazione della stabilizzazione sterica.*

### Leganti

Il legante o i leganti che vengono utilizzati nella produzione di nastri ceramici sono considerati l'additivo più importante dell'intero processo.

Essenzialmente, il manufatto in verde è una matrice polimerica impregnata con una grande quantità di solido ceramico; è quindi corretto definire il prodotto che ne risulta come un 'polimero caricato'. Il legante è la sola fase continua nel verde, influenzandone le proprietà di resistenza, tenacità, flessibilità, plasticità omogeneità, attitudine alla laminazione del nastro e la sua compatibilità con eventuali inchiostri serigrafici.

Solitamente i leganti sono polimeri a lunga catena o loro precursori (monomeri o emulsioni di particelle), che formano i polimeri a lunga catena durante l'essiccamento. La lunghezza della catena ha un importante ruolo: polimeri con bassi pesi molecolari, cioè con catene corte, impartiscono una minore viscosità alla sospensione rispetto a polimeri con elevato peso molecolare. Questo comporta la possibilità di realizzare una sospensione con un elevato carico di materiale ceramico, maggiore di quello ottenibile partendo da un sistema a viscosità maggiore. Tuttavia, i polimeri a basso peso molecolare tendono a formare un nastro con modesta resistenza meccanica, richiedendo così l'uso di quantità elevate di additivo.

I fattori da considerare nella scelta del legante comprendono la solubilità nel solvente scelto, la viscosità della sospensione finale, il costo, le proprietà meccaniche del nastro, la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) o la capacità di modificare la  $T_g$  da parte dei

plastificanti, l'atmosfera richiesta dalla polvere nel trattamento termico, il tipo di ceneri residue e la temperatura di debonding

### Plastificanti

La maggior parte delle formulazioni per il colaggio su nastro richiede l'utilizzo di uno o più plastificanti, che hanno il compito di rendere il nastro più flessibile e plastico (cioè in grado di deformarsi permanentemente), in modo da renderlo maneggiabile senza incorrere nella formazione di difetti<sup>4</sup>.

In base alla loro azione, si distinguono plastificanti del I Tipo (gli ftalati sono quelli più diffusi) e plastificanti del II Tipo (tra cui i glicoli), il cui effetto sulle proprietà meccaniche del nastro è schematizzato in Figura 4.4.

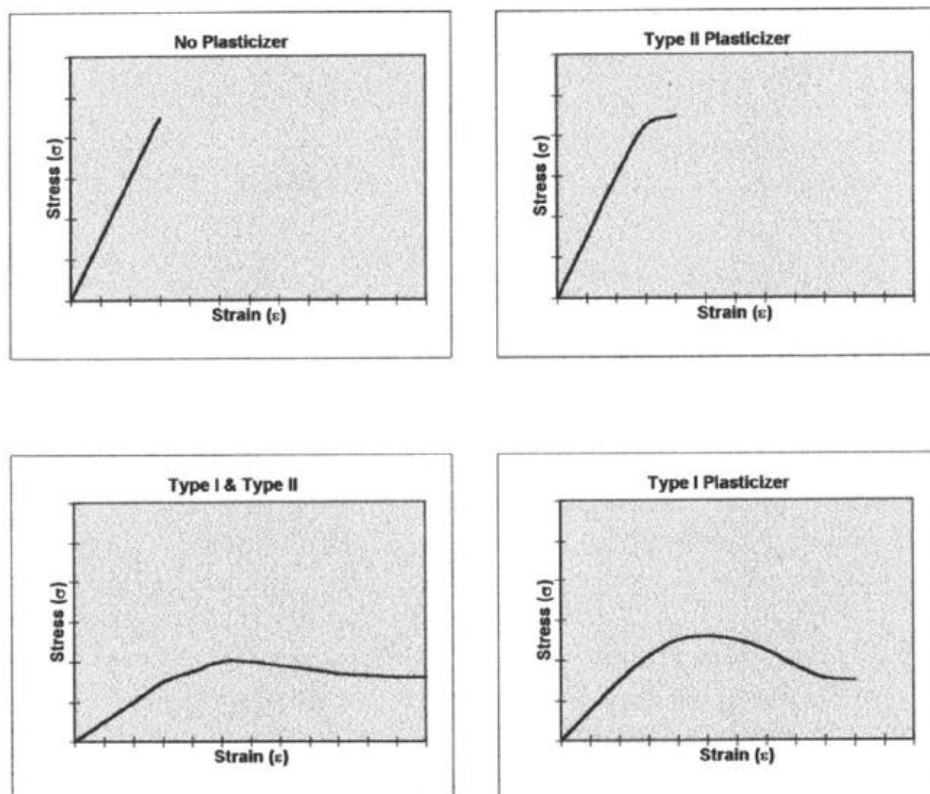


Figura 4.4 Effetto dei plastificanti del I e II Tipo sulle proprietà del nastro in verde<sup>5</sup>.

I plastificanti del I Tipo possono essere descritti come modificatori della Tg (temperatura di transizione vetrosa) del legante permettendo alle catene polimeriche del legante di allungarsi o deformarsi sotto l'effetto di una forza applicata.

Sono due i meccanismi in base ai quali i plastificanti del I Tipo possono modificare la Tg di una macromolecola: accorciando la lunghezza della catena polimerica o dissolvendola

## Processo Ceramico

parzialmente. Entrambi questi meccanismi rendono il nastro più flessibile, infatti all'abbassarsi della Tg aumenta la capacità della catena polimerica di allungarsi se sottoposta a stress e di orientare la propria struttura senza subire danneggiamenti.

I plastificanti del II Tipo si comportano come lubrificanti nella matrice organica del legante, non solo permettendo una maggiore mobilità delle sue catene all'interno del manufatto in verde, ma anche prevenendone la reticolazione. Questi effetti si riflettono in un più grande sforzo a rottura ed anche in una diminuzione della tensione di snervamento della matrice (Figura 4.4), proprietà meccaniche che aiutano a prevenire la formazione di crepe nel caso di nastri ad elevato spessore. Infatti, l'evaporazione del solvente dai nastri colati può avvenire solo nella direzione che dal nastro trasportatore porta verso la superficie esterna del manufatto, e può quindi portare all'insorgere di stress residui in grado di danneggiare il materiale in verde. Per i loro effetti, i plastificanti del II Tipo sono anche chiamati "aiutanti alla laminazione", in quanto promuovono la deformazione del materiale evitando la formazione di cavità quando più strati sono sovrapposti.

### Sequenza di aggiunta dei componenti

Per l'ottimizzazione di una sospensione per il colaggio, è importante considerare sia la sequenza di aggiunta delle polveri e dei vari additivi organici che la scelta del tempo di miscelazione. Il primo stadio prevede un processo di ball milling (da 2 a 24 h) del sistema solvente-deflocculante con la polvere ceramica.

Alla sospensione viene, quindi, aggiunto il legante e poi i plastificanti; in genere occorrono almeno 12h per completare la dissoluzione del legante ed un analogo tempo miscelazione per la reazione del legante con i plastificanti. Questi tempi di macinazione possono comunque variare in funzione della natura dei componenti (polvere inorganica e additivi organici) della sospensione.

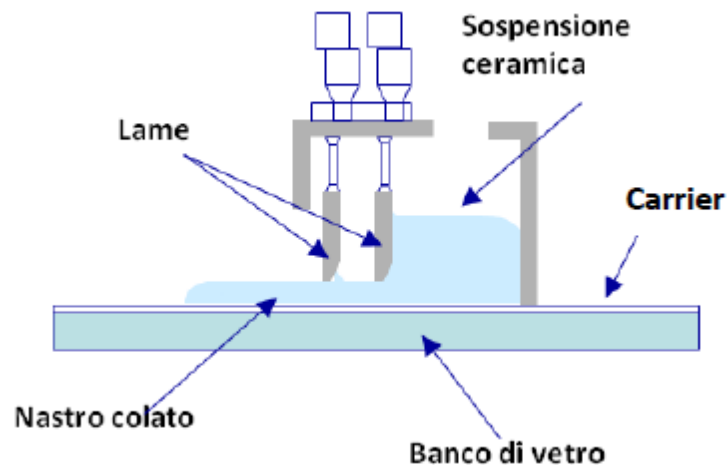
### Colaggio su nastro della sospensione

Dopo aver prodotto una sospensione stabile ed omogenea, è necessario rimuovere i corpi macinanti, gli eventuali grumi e l'aria intrappolata nel sistema durante il mescolamento. Infatti, grumi e bolle d'aria causano imperfezioni, che inducono difetti (cricche) nel tape in verde.

La sospensione viene filtrata versandola all'interno di un tessuto con maglie di dimensioni opportune, raccogliendo il filtrato in un becher oppure direttamente nel serbatoio.

Anche il processo di de-areazione può essere realizzato con differenti tecniche: la più comune, è quella di introdurre la sospensione, mantenuta sotto agitazione, all'interno di una camera, messa poi in depressione.

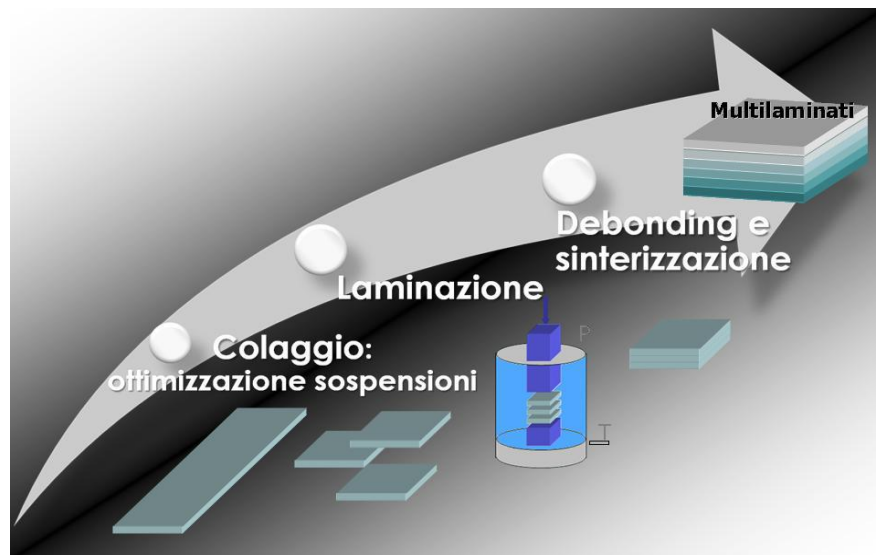
La sospensione degassata viene poi colata all'interno di un serbatoio appoggiato su un carrier mobile all'estremità del quale si trova una lama (o una coppia di lame, definita doctor blade) e, successivamente, trascinato dal carrier messo in movimento (Figura 4.6).



*Figura 4.6 Rappresentazione schematica del distributore per il banco di colaggio.*

L'altezza della lama rispetto al nastro definisce lo spessore del materiale colato, che passa poi in una camera di essiccazione, dove ha luogo l'evaporazione del solvente. Il nastro è poi staccato dal supporto e punzonato nella forma e dimensione adatta al manufatto che si desidera ottenere.

Una volta ottenuti singolarmente gli strati per tape casting della geometria desiderata, si procede con un'operazione di termocompressione (o laminazione) per ottenere multilaminati, che dovranno poi subire un processo di trattamento termico di debonding per eliminare l'organico contenuto nel verde, e di sinterizzazione per ottenere la minor porosità residua nello strato denso e la porosità ottimale nel supporto (Figura 4.7).



*Figura 4.2 Schematizzazione degli stadi necessari alla produzione di un multilaminato.*

#### **4.3.2 Laminazione**

La laminazione è il processo per la realizzazione di multilaminati; i nastri ottenuti per colaggio, una volta punzonati, ovvero tagliati secondo la geometria e dimensione desiderata, sono impilati uno sull'altro. Applicando una definita pressione ad un'opportuna temperatura si ottiene l'adesione tra gli strati e la produzione del multilaminato in verde. Questo processo deve garantire un'ottima laminazione tra gli strati, limitando il più possibile l'effetto di "squeezing", cioè la perdita di materiale che può anche indurre le deformazioni del multilaminato.

Poiché dal processo di laminazione dipendono le caratteristiche del prodotto finale, è necessaria un'ottimizzazione delle condizioni di termocompressione, in termini di temperatura, pressione e tempo. La temperatura deve assicurare il rammollimento dei nastri in verde, superando la temperatura di transizione vetrosa del legante e permettendo così lo scorrimento viscoso degli strati sottoposti a pressione. Chiave del processo è quindi l'individuazione della giusta combinazione di temperatura e pressione che garantisca la perfetta adesione tra gli strati, limitando nel contempo la formazione di stress interni al campione.

#### **4.4 Debonding**

Quando la formatura del ceramico richiede che il campione contenga un'elevata quantità di materiale organico nello stato in verde (come accade nel colaggio su nastro), si rende

necessaria una fase di “debonding”, cioè un trattamento termico per eliminare i componenti organici. Affinché la volatilizzazione di questi materiali sia completa e proceda senza danneggiare il campione, occorre determinare con attenzione la temperatura e la velocità di riscaldamento. A questo scopo viene effettuata un’analisi termogravimetrica di tutti i componenti e del nastro stesso. Gli organici utilizzati nella formulazione della sospensione, vengono scelti anche in base alla cinetica con la quale vengono rilasciati dal materiale in verde. È necessario che il legante, presente in quantità maggiore rispetto a deflocculante, plastificanti e tensioattivi, si decomponga a temperature più elevate di quelle di questi ultimi, per sfruttare la porosità creata dall’eliminazione degli altri organici e preservare l’integrità del manufatto. Al trattamento termico di debonding segue il processo di sinterizzazione del ceramico.

## **4.5 Sinterizzazione**

La sinterizzazione è il processo di consolidamento di un agglomerato di polveri pre-consolidate nello stadio di formatura. Attraverso la sinterizzazione viene rafforzato il legame fra i grani (aumentando la superficie di contatto tra essi) e diminuita la porosità (mediante il trasferimento di materia agli spazi vuoti). La spinta termodinamica che promuove la sinterizzazione è la diminuzione dell’energia libera superficiale dovuta alla riduzione dell’interfaccia solido–vapore. La diminuzione dell’energia libera totale del sistema ( $dG_{TOT}$ ) risulta dalla somma di due diversi contributi:

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

dove:

$dA_b$ : variazione dell’area superficiale totale del bordo grano;

$dA_s$ : variazione dell’area totale dei pori;

$\gamma_s$  e  $\gamma_b$  : energia specifica ed energia libera superficiale del bordo grano.

Da un punto di vista microscopico, queste trasformazioni si realizzano attraverso un trasferimento di massa dalle particelle all’area di contatto tra esse, dovuta alla diminuzione di energia libera connessa al raggio di curvatura. In sinterizzazione, nell’area di contatto,

quest'ultimo da convesso diventa concavo, promuovendo così il passaggio di atomi dal bulk delle particelle a quest'area. Più le particelle sono piccole, minore è il raggio di curvatura, più è significativa la differenza di energia libera più efficiente è il passaggio di materia. Per questo motivo l'utilizzo di particelle molto fini (di dimensioni almeno micrometriche) favorisce il processo di sinterizzazione. Il processo di sinterizzazione può, in generale, essere suddiviso in tre stadi<sup>6</sup>: iniziale, intermedio e finale (Figura 4.8).

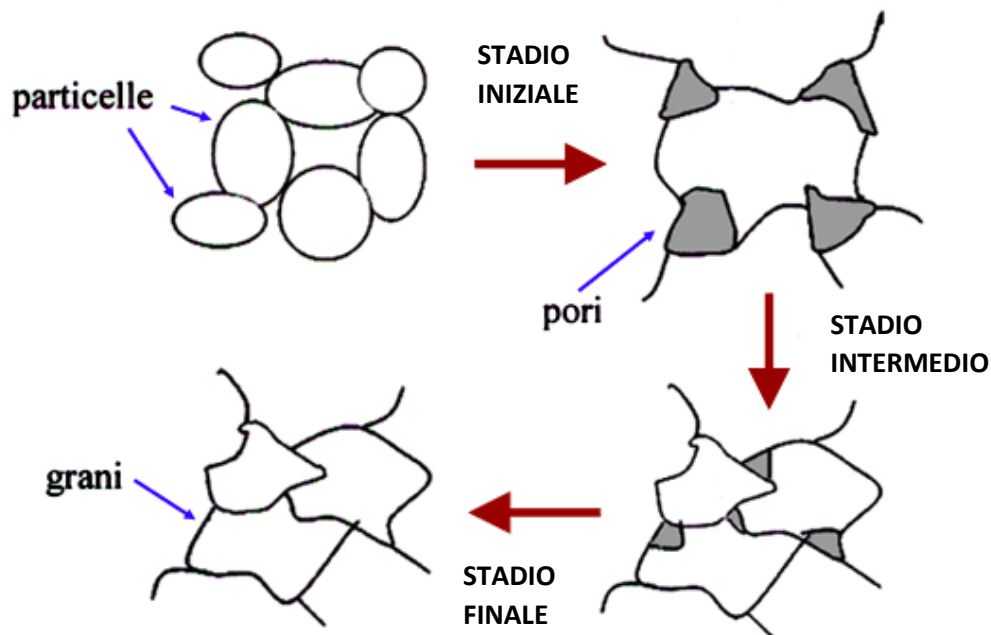


Figura 4.3 Rappresentazione schematica del processo di sinterizzazione.

Il primo stadio (che porta a densità di circa il 65%) prevede un riarrangiamento delle particelle che permette di massimizzare il numero di contatti tra le stesse. In questo stadio avviene la formazione dei colli di sinterizzazione cioè dei punti di contatto tra le singole particelle. Durante lo stadio intermedio (in cui si raggiungono densità fino al 90%) avviene la contrazione di volume indotta dalla diffusione, i grani si deformano e la porosità aperta si riduce. Nello stadio finale si osserva, invece, l'eliminazione della porosità chiusa e l'ulteriore accrescimento dei grani (Figura 4.8)

Mentre tali considerazioni sono comuni a tutti i processi di sinterizzazione (in fase vapore, in fase liquida, allo stato solido, in fase vetrosa), i meccanismi di trasporto delle particelle variano in base ai diversi tipi di sinterizzazione, che possono, tuttavia, essere presenti in contemporanea<sup>7</sup>. Si possono, infatti, identificare tre tipologie di sinterizzazione:



1. vetrificazione; durante la cottura si forma una consistente fase liquida (anche in tenori superiori del 20% in volume) che riempie le porosità e, successivamente, vetrifica per raffreddamento. Questo meccanismo è tipico di materie prime silicatiche, impiegate per esempio nella manifattura di prodotti ceramici tradizionali a pasta compatta quali il grés e la porcellana. E' però in genere evitato per applicazioni in materiali ceramici avanzati perché porta a disomogeneità strutturali e modeste proprietà meccaniche;
  
2. Sinterizzazione in fase liquida; alla temperatura di cottura, è presente una minima quantità di liquido viscoso (generalmente inferiore al 5% in volume) che permette il trasporto di massa per capillarità, incrementando la densificazione. Il processo avviene a temperature più basse rispetto al materiale senza additivi in quanto, la fase liquida "lubrifica" i grani rendendone possibile il mutuo scorrimento e la conseguente riduzione di porosità; allo stesso tempo, questa fase discioglie parzialmente il materiale di base modificando la geometria dei grani, e permettendo così un loro più favorevole arrangemento<sup>8</sup>.

I requisiti fondamentali per questo tipo di sinterizzazione sono quindi la presenza di una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione, una buona bagnabilità del solido ed il controllo della solubilità nel liquido.

Si evidenziano tre stadi (Figura 4.9):

- i) Formazione della fase liquida e sua distribuzione intorno alle particelle primarie dove avviene il riarrangiamento delle particelle;
- ii) Dissoluzione e diffusione del solido nella fase liquida e successiva precipitazione su altre particelle; in cui le particelle sono soggette a cambi di dimensione e forma.
- iii) Rimozione della porosità residua attraverso processi diffusivi dove avviene anche l'accrescimento dei grani.

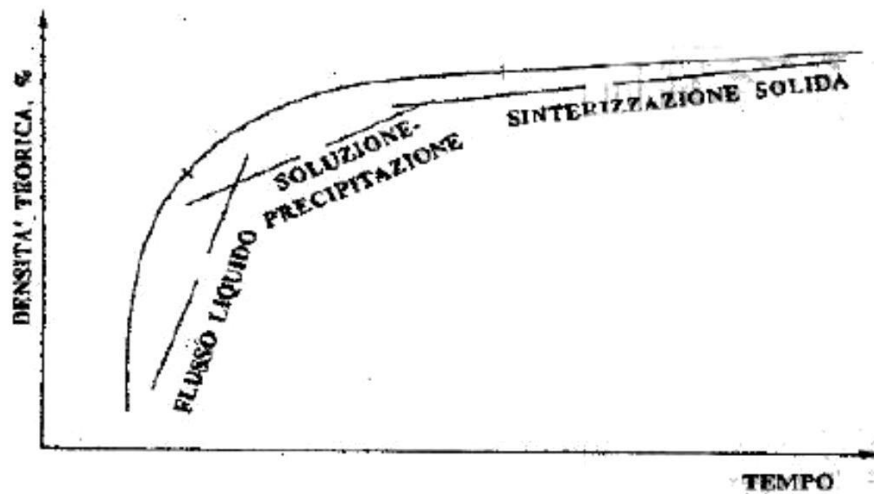


Figura 4.4 Stadi della sinterizzazione in fase liquida.

I materiali densificati per sinterizzazione in fase liquida presentano fasi a bordo grano vetrose o parzialmente cristalline;

3. Sinterizzazione alla stato solido: il trasporto di materia avviene per diffusione attraverso dislocazioni o bordi di grano. L'assenza di una fase secondaria intergranulare induce nei materiali eccellenti proprietà di resistenza meccanica alle alte temperature; di contro, il meccanismo diffusivo, in assenza di una fase liquida, è piuttosto lento. In generale, per questo processo, la velocità di sinterizzazione aumenta con la temperatura ed al diminuire delle dimensioni delle particelle.

#### 4.5.1 Sinterizzazione di bilayer

Per la realizzazione di una membrana per la separazione di idrogeno asimmetrica, ovvero su un supporto spesso e poroso sul quale è saldamente depositato un film sottile e denso occorre co-sinterizzare i due layer laminati, cioè il trattamento termico contemporaneo dei due elementi che permette la completa sinterizzazione del film sottile pur mantenendo un supporto della necessaria porosità. L'accoppiamento di materiali diversi, che presentano cioè velocità ed entità di ritiro differenti, provoca l'insorgere di stress che non solo inibiscono la densificazione, ma portano alla crescita di difetti microstrutturali, come cricche e de-laminazioni. Allo stesso modo può avvenire una densificazione anisotropa che causa l'incurvamento del manufatto<sup>9</sup>. Per evitare la formazione di questi difetti nel prodotto finito, è necessario che i profili di sinterizzazione dei due layer siano il più possibile compatibili. Tali profili, sono strettamente correlati non solo alle caratteristiche

delle polveri di partenza ma anche a variabili come quantità e tipologia di additivi derivanti dal metodo di formatura scelto. Diversi sono i metodi per modificare la sinterabilità delle polveri riportati in letteratura: l'aggiunta di diverse quantità e tipologie di agenti porizzanti<sup>10</sup>, la variazione delle dimensioni iniziali delle particelle<sup>11</sup> e l'aggiunta di additivi di sinterizzazione<sup>12</sup>, un composto che, aggiunto in piccole quantità, è in grado di modificare il profilo di sinterizzazione di una polvere.

#### **4.5.2 Additivi di sinterizzazione**

Un additivo di sinterizzazione si può definire come un composto che, aggiunto in piccole quantità, è in grado di modificare il profilo di sinterizzazione di una polvere<sup>13</sup>. Nella sinterizzazione allo stato solido un drogante favorisce e/o migliora il processo di densificazione influenzando sia le variabili cinetiche che termodinamiche del processo. La presenza di un drogante può, infatti, modificare i difetti presenti nei cristalli ed alterare i coefficienti di diffusione nel reticolo cristallino influenzando la cinetica del processo. Quindi si ottiene in un aumento del trasferimento di massa e conseguentemente a temperature di sinterizzazione minori. L'additivo di sinterizzazione può anche segregare sulla superficie influenzando anche i fattori termodinamici in quanto altera le energie interfacciali e porta ad una modifica dell'energia superficiale ( $\gamma_s$ ) e dell'energia a bordo grano ( $\gamma_b$ )<sup>14</sup>.

Questo fenomeno porta a variazioni locali della driving force per la sinterizzazione che può anche diminuire il fenomeno dell'accrescimento dei grani in modo da ottenere una microstruttura più omogenea, che può migliorare la densificazione.

In questa tesi l'additivo di sinterizzazione è stato utilizzato per variare il profilo di sinterizzazione del sistema scelto in base alle analisi effettuate al fine di ottenere un film sottile denso supportato su di uno strato spesso e poroso.

## **Bibliografia**

---

- <sup>1</sup> J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler “*Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*” Solid State Ionics 131 (2000) 79–96.
- <sup>2</sup> Elangovan et al. United States Patent US 7,258,820 B2.
- <sup>3</sup> Elangovan et al. United States Patent US 8,012,380 B2.
- <sup>4</sup> R.E. Mistler, E.R. Twiname “*Tape Casting, Theory and Practice*” The American Ceramic Society Editor (2000) 7-62.
- <sup>5</sup> R.E. Mistler, D.J. Shanefield, R.P. Runk “*Tape Casting of Ceramics, in: Ceramic Processing Before Firing*” Wiley & Sons (1978) 417-430.
- <sup>6</sup> R.L. Coble “*Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models*” J. Appl. Phys. 32 (1961) 787-792.
- <sup>7</sup> T. Zeng, M.L. Dong, H. Chen and Y.L. Wang “*The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application*” Mat. Sci. Eng. B 131 (2006) 181-185.
- <sup>8</sup> O.A. Shlyakhtin, A.V. Orlov, Y. J. Oh “*Liquid phase low temperature sintering of niobate and cerate fine powders*” J. Electroceram. 17 (2006) 405–413.
- <sup>9</sup> R. Zuo, L. Li, Z. Gui “*Modified cofiring behaviors between PMN-PNN-PZT piezoelectric ceramics and PZT-doped 70Ag–30Pd alloy metallization*” Mat. Sci. Eng. A 326 (2002) 202- 207.
- <sup>10</sup> J.J. Haslam, A.Q. Pham, B.W. Chung, J.F. DiCarlo, R.S. Glass “*Effects of the Use of Pore Formers on Performance of an Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell*” J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 513–518.
- <sup>11</sup> K.F. Chen, X.J. Chen, Z. Lu, N. Ai, X. Q. Huang, W. H. Su “*Performance evolution of NiO/yttria-stabilized zirconia anodes fabricated at different compaction pressures*” Electrochim. Acta 54 (2009) 1355–1361.
- <sup>12</sup> M. Cologna, V.M. Sglavo “*Sintering and Deformation of Solid Oxide Fuel Cells Produced by Sequential Tape Casting*” Int. J. Appl. Ceram. Technol. 7 (2010) 803–813.
- <sup>13</sup> D.M. Smyth “*The effects of dopants on the properties of metal oxides*” Solid State Ionics 129 (2000) 5–12.
- <sup>14</sup> J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe “*Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide*” Solid State Ionics 178 (2007) 1187–1194.

## **CAPITOLO 5**

### **PARTE SPERIMENTALE**

Le attività svolte in questo periodo di tesi sono state rivolte allo studio ed ottimizzazione del processo produttivo di una membrana ceramica per la separazione di idrogeno, ovvero la realizzazione di un bilayer formato da un film sottile e denso supportato di un nastro poroso con spessore maggiore mediante tecniche economiche e facilmente industrializzabili.

La produzione del bilayer prevede la realizzazione di entrambi gli strati con il processo di formatura tape casting, la loro successiva laminazione e i trattamenti termici per l'ottenimento del manufatto consolidato.

In questo capitolo vengono descritti i materiali, le procedure sperimentali e le tecniche di caratterizzazione impiegate per lo studio.

#### **5.1 Processo di realizzazione delle membrane**

##### **5.1.1 Formatura tramite tape casting del supporto**

In questo paragrafo è riportato il processo di formatura per l'ottenimento di uno strato con spessore di circa 400  $\mu\text{m}$ , integro, flessibile e sufficientemente elastico.

Le formulazioni per l'ottenimento della sospensione sono costituite da:

- Polvere (BCZY, Fuel Cell Materials) che viene dispersa all'interno di una matrice polimerica;
- Solvente, miscela azeotropica metiletilchetone (MEK, Romil-SA) -etanolo (EtOH, Fluka), (rapporto volumetrico 64:36), permette la formazione di un sistema omogeneo e avente la giusta viscosità per il colaggio;

## Parte Sperimentale

- Deflocculante (glicerina trioleata, Fluka), separa e stabilizza le particelle di polvere in modo tale che possano essere meglio bagnate e con una quantità di solvente inferiore;

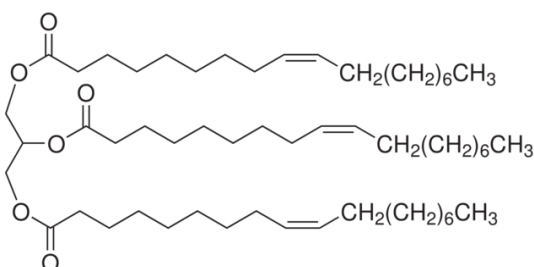


Figura 5.1 Struttura chimica della glicerina trioleata (GTO).

- Legante (terpolimero B98, Monsanto), è la fase che forma la matrice polimerica e che conferisce le proprietà meccaniche del tape essiccato;

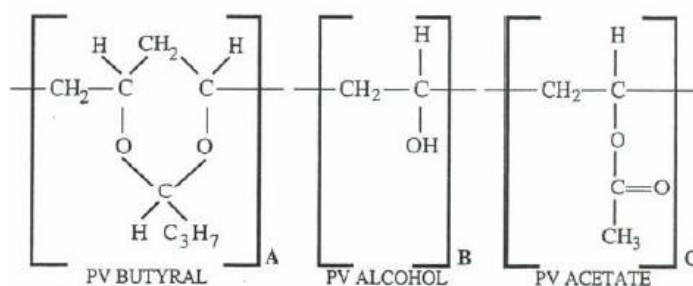


Figura 5.2 Struttura chimica del terpolimero B98 commerciale utilizzato come legante. Nelle parentesi quadre sono indicati i differenti gruppi presenti: A acetali, B idrossilici e C acetati.

- Plasticizzante (benzilbutilftalato S160, Monsanto), abbassa la Tg (temperatura di transizione vetrosa) della fase polimerica e ne modifica le proprietà meccaniche di flessibilità ed elasticità;

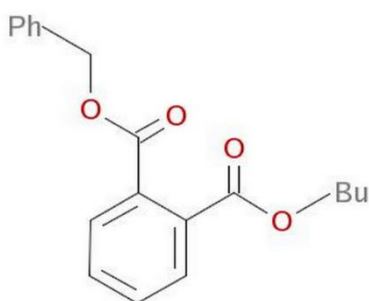


Figura 5.3 Struttura chimica del plasticizzante benzilbutilftalato (S160).

- Agente porogeno (Amido di riso, Fluka), viene inserito per ottenere una macroporosità in fase di debonding dello strato spesso che deve fungere da supporto.

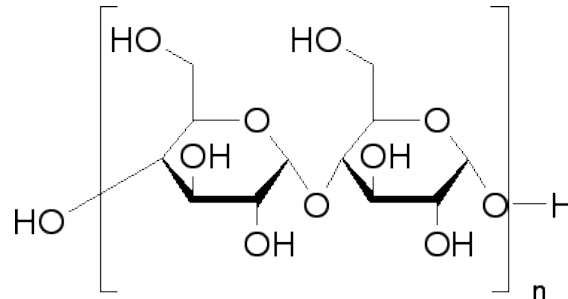


Figura 5.4 Struttura chimica dell'amido.

La preparazione della sospensione ceramica (barbottina) è una fase cruciale del processo, in quanto da essa dipendono le caratteristiche fisiche e meccaniche del film in verde ottenuto.

La barbottina viene ottenuta aggiungendo i vari componenti, solidi o liquidi, in più step per ottenere una sospensione stabile e uniforme. Dopo ogni aggiunta è programmato un periodo di miscelazione di “ball milling” dove la sospensione viene mescolata dall’azione di mezzi macinanti sferici di zirconia ( $ZrO_2$ ) all’interno di una giara posta su rulli rotanti (Figura 5.5).

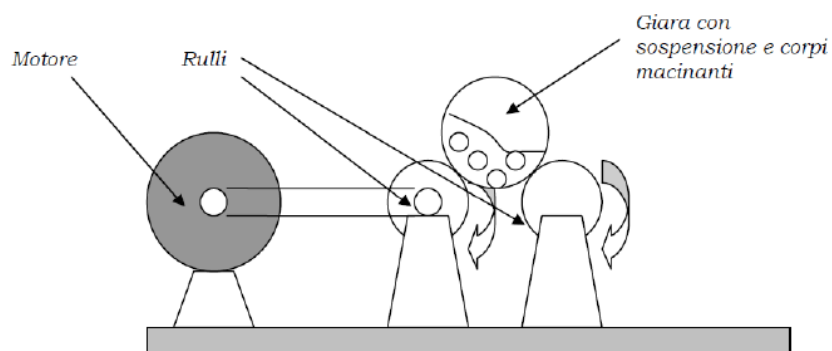
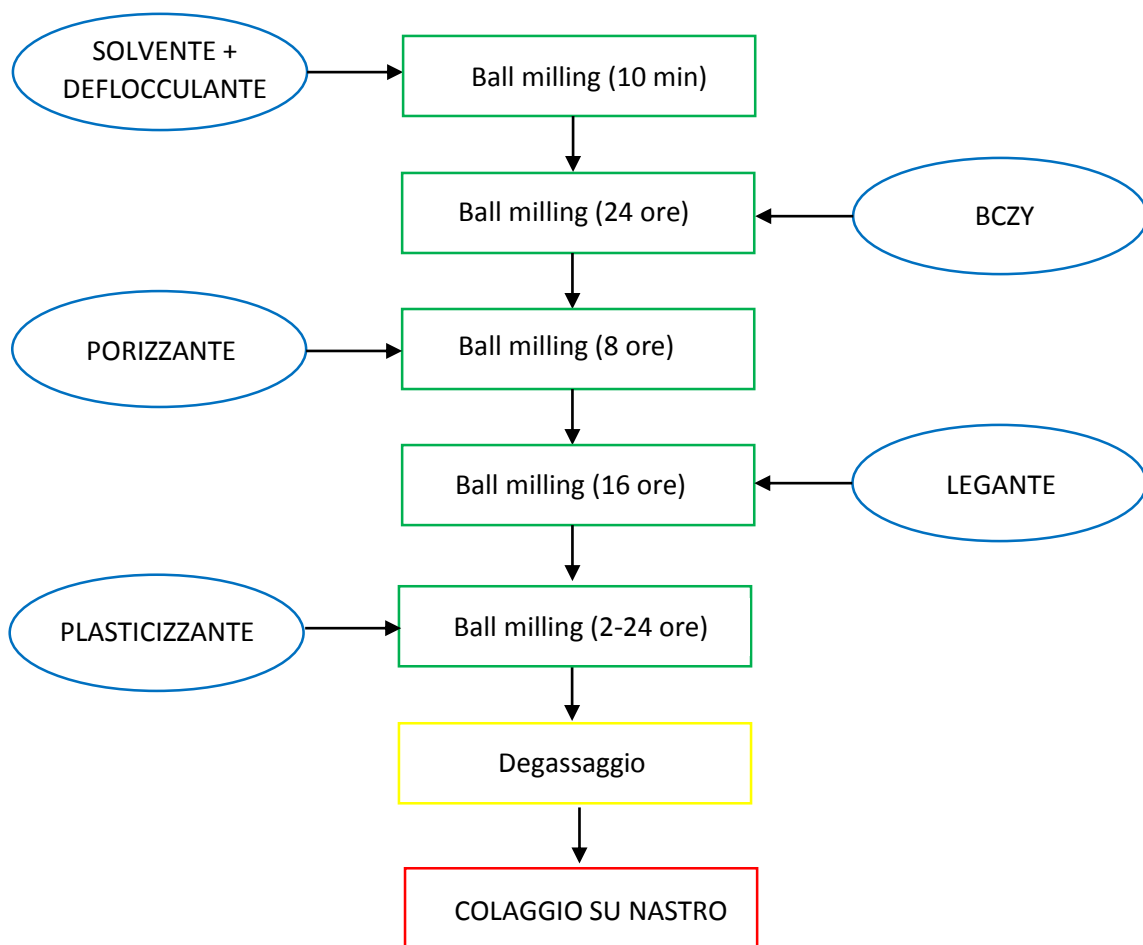


Figura 5.5 Rappresentazione schematica di un sistema a rulli per ball milling.

## Parte Sperimentale

Le variabili di processo sono molteplici: oltre alla natura chimico-fisica dei componenti utilizzati, si può intervenire sulla sequenza di aggiunta, sul rapporto delle fasi utilizzate e sul tempo di miscelazione di ogni step.

In Figura 5.6 si riporta il processo seguito per la realizzazione della sospensione e la sua preparazione per il colaggio.



*Figura 5.6 Schema del processo per l'ottenimento di una sospensione per tape casting.*

La sospensione, dopo filtrazione e degassaggio, viene versata nel serbatoio del banco di colaggio e trasportata sul nastro di mylar siliconato sotto le lame fisse del serbatoio che lasciano una distanza di 1.5 cm dal banco di colaggio. L'essiccamento del materiale appena colato avviene lungo il banco da colaggio, in ambiente saturo di solvente.



### 5.1.2 Formatura tramite tape casting dello strato denso

Il film sottile è un composito formato da due fasi ceramiche: la fase BCZY per imprimere al materiale proprietà di conduzione protonica e la fase GDC per fornire la proprietà di conduzione elettronica.

Le formulazioni per l'ottenimento della sospensione sono costituite dagli stessi elementi delle formulazioni del supporto descritti nel paragrafo precedente. Le uniche differenze consistono nel numero delle fasi ceramiche e nell'assenza dell'agente porizzante che non viene prodotto in quanto si vuole ottenere un film sottile e denso.

Lo schema del processo è riportato in Figura 5.7.

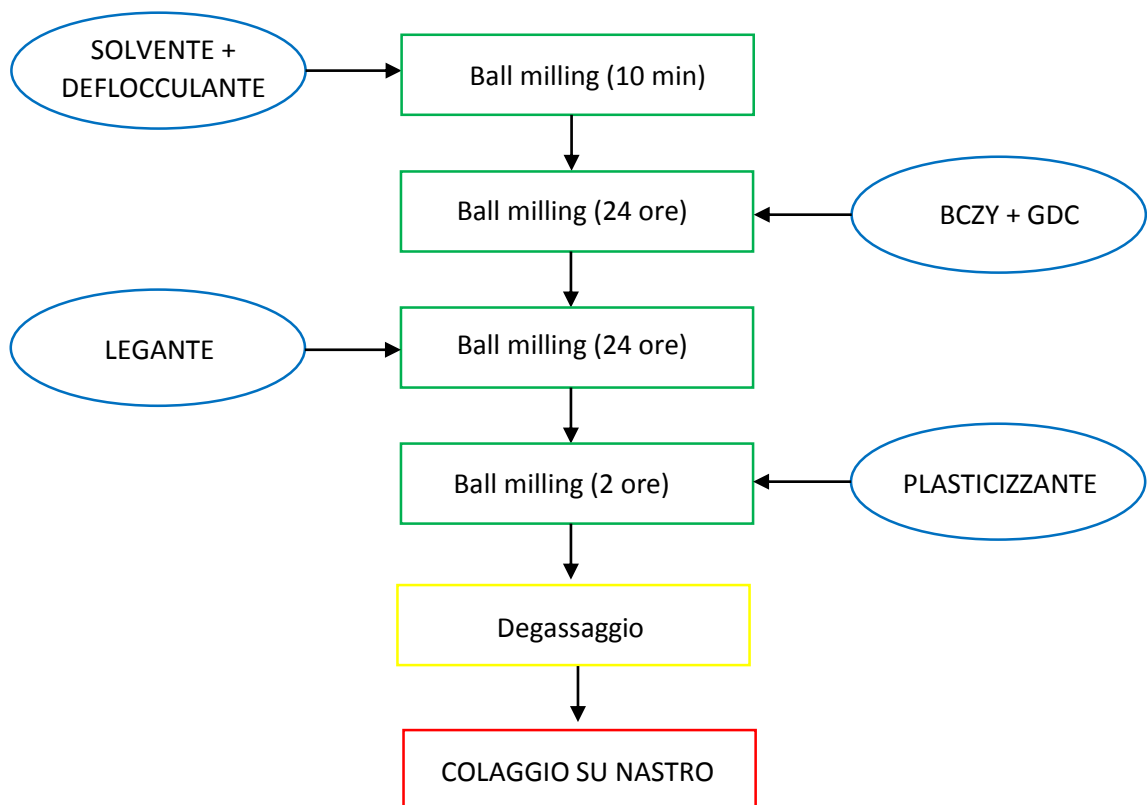


Figura 5.7 Schema del processo per l'ottenimento di una sospensione per il tape casting dello strato sottile.

La sospensione, dopo filtrazione e degassaggio, viene versata nel serbatoio del banco di colaggio e trasportata sul nastro di mylar siliconato sotto le lame del doctor blade (Figura 5.8) regolate per lasciare un gap tra le lame e il banco di 200 $\mu$ m. L'essiccamento del materiale appena colato avviene lungo il banco da colaggio, in ambiente saturo di solvente.

## Parte Sperimentale

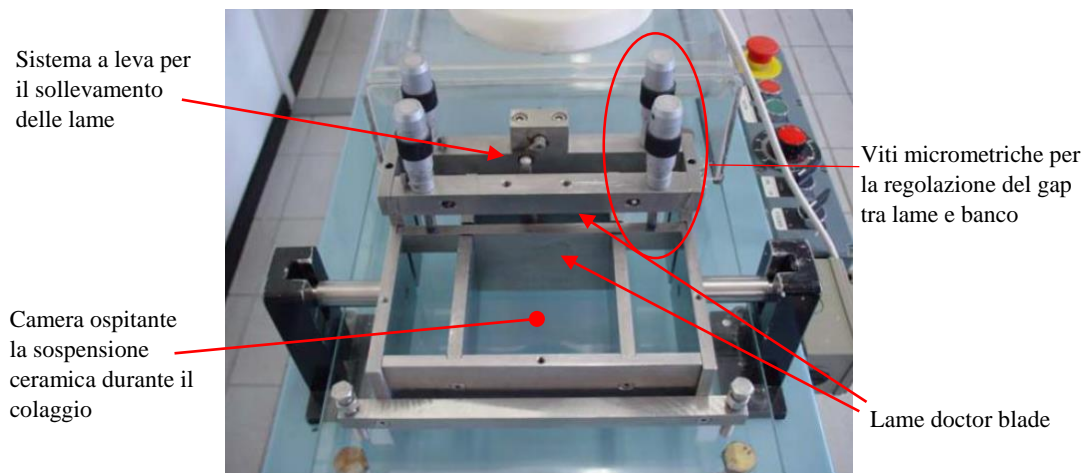


Figura 5.8 Foto del distributore doctor blade per il banco di colaggio.

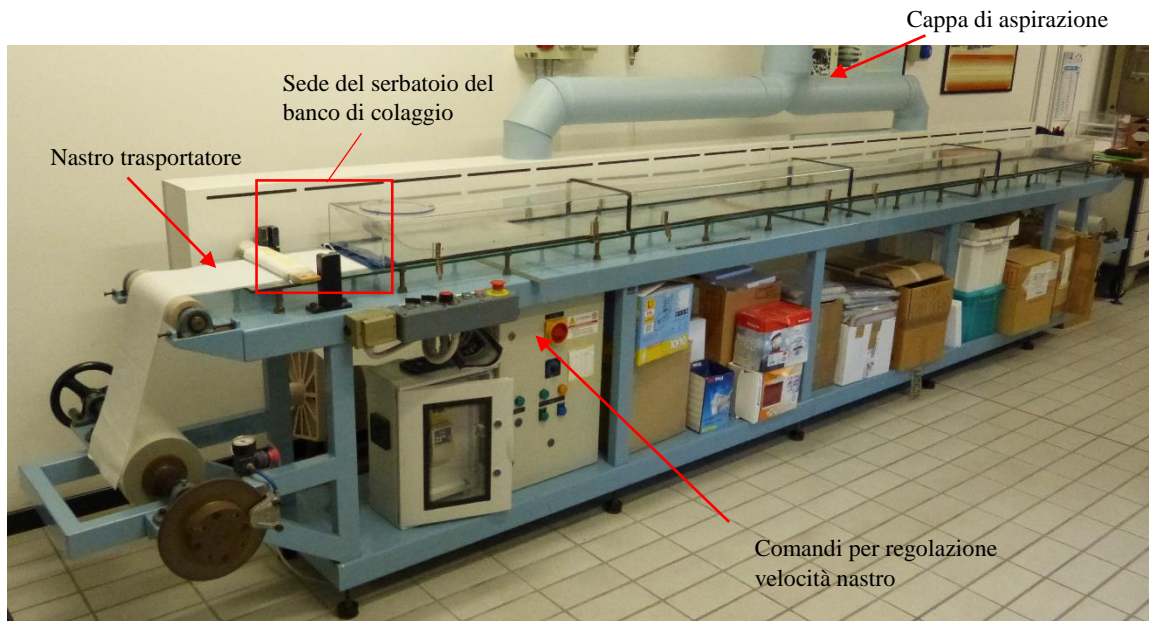


Figura 5.9 Foto del banco di colaggio del laboratorio di formatura presso ISTEK.

### **5.1.3 Punzonatura e laminazione**

Per la produzione di bilayer gli strati in verde vengono punzonati utilizzando fustelle circolari o rettangolari (Figura 5.10 a), e poi accuratamente sovrapposti ed impilati.

Il processo di laminazione è stato effettuato applicando una pressione compresa tra i 3 e 4 bar per mezzo di una pressa pneumatica (Figura 5.10 b) ad una temperatura di 50°C per un tempo di 10 minuti.



Figura 5.10 a) Tipologie di fustelle utilizzate per la punzonatura; b) termopressa utilizzata per la laminazione dei due strati.

#### 5.1.4 Trattamento di debonding e sinterizzazione

Il bilayer termocompresso viene quindi posto tra due piastre di zirconia (che non presentano alcuna reattività con i manufatti nelle condizioni di cottura considerate), distanziate da spessori dello stesso materiale di poco più alti dei campioni (circa 500 $\mu$ m). Il trattamento termico di debonding per tutti i bilayer laminati è stato effettuato seguendo il programma termico utilizzato in precedenti lavori per sistemi con un contenuto di organico simile<sup>1</sup>:

1. 50°C/h fino a 150°C;
2. 4°C/h fino a 600°C.

Tali condizioni permettono l'eliminazione della fase organica contenuta nei tape senza indurre la formazione di modifiche strutturali indesiderate o la rottura del pezzo dovuta ad una violenta combustione e conseguente sviluppo di gas.

## Parte Sperimentale

Il trattamento termico di sinterizzazione è stato effettuato con un riscaldamento dei bilayer a 200°C/h fino a 1400 °C con permanenza di 4 ore.

La rappresentazione schematica del set-up di cottura convenzionale è stata riportata in Figura 5.11.



*Figura 5.11 Rappresentazione schematica del set-up convenzionale per i trattamenti termici di bilayer.*

## **5.2 Tecniche di caratterizzazione**

### **5.2.1 Diffrazione ai raggi X (XRD)**

La diffrazione di raggi X permette di ottenere informazioni sulla struttura, la composizione e le dimensioni dei cristalliti nei materiali<sup>2</sup>. Gli spettri di diffrazione dei raggi X delle polveri utilizzate sono stati raccolti utilizzando il diffrattometro D8 ADVANCE, LynkEye detector-Bruker AXS che utilizza la radiazione  $K\alpha$  del rame (0,154 nm). Un fascio di raggi catodici (elettroni) viene prodotto dalla sorgente (un filamento caldo posto tra due elettrodi metallici), fra i quali viene mantenuta un'elevata differenza di potenziale. Questa è in grado di accelerare gli elettroni dirigendoli verso l'anodo, in questo caso di rame. L'anodo emette i raggi X in un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro strettamente dipendenti dalla tensione applicata e dal tipo di metallo. Poiché solo lo 0,1% della potenza erogata viene effettivamente utilizzata per la produzione di raggi X, mentre il restante 99,9% viene trasformata in calore, tutto il sistema viene mantenuto refrigerato. Per isolare una radiazione monocromatica dallo spettro ottenuto, occorre introdurre un filtro, solitamente delle sottilissime lastre piane dette finestre, in grado di assorbire particolari  $\Delta\lambda$  e lasciare quindi passare solo la lunghezza d'onda di interesse ( $\lambda$ ). Nel diffrattometro in esame viene utilizzato un filtro di Ni in grado di assorbire tutte le lunghezze d'onda tranne la radiazione  $K\alpha$  del rame. La radiazione viene quindi collimata sul campione utilizzando una serie di

fenditure. Se il campione è un materiale cristallino si comporta come un reticolo di diffrazione nei confronti della radiazione incidente. Avendo i raggi X una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi nel reticolo cristallino (0,001÷10 nm), quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (Figura 5.12)

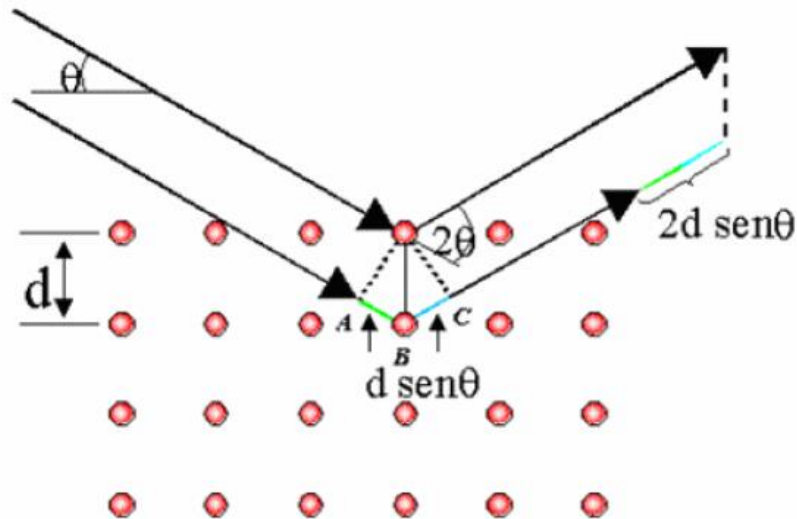


Figura 5.12 Geometria della diffrazione dei raggi X in un reticolo cristallino.

Si ha un'interferenza positiva, e quindi un segnale nello spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg:

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

dove  $\theta$  è l'angolo di incidenza, uguale all'angolo di emissione della radiazione X sul piano reticolare,  $d$  è la distanza tra due piani cristallografici adiacenti,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente e  $n$  è un numero intero.

Dall'equazione di Bragg è possibile calcolare le distanze interplanari  $d$  che sono in stretta relazione con la geometria e le dimensioni della cella elementare. Le intensità delle radiazioni diffratte dipendono invece dalla localizzazione degli atomi nella cella elementare: tanto più il materiale è cristallino più intensi sono i picchi di diffrazione registrati.

Il porta-campione si trova all'interno di un goniometro motorizzato a due cerchi concentrici, dei quali quello interno è solidale con il porta-campione e quello esterno con

## Parte Sperimentale

il rivelatore. Il goniometro ruota fra due angoli prefissati: mantenendo quindi fissa la direzione del fascio, questa rotazione permette di far ruotare l'angolo di incidenza dei raggi X sul campione, mentre il rivelatore resta contemporaneamente collimato sull'eventuale fascio diffratto. Il rivelatore legge l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporta in funzione dell'angolo  $\theta$  di emergenza o  $2\theta$  di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di quello di emergenza, costruendo così un diffrattogramma o spettro dei raggi X. I diffrattogrammi sono stati acquisiti per valori di  $2\theta$  compresi tra  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , tipici per la diffrazione di sistemi perovskitici, e con una velocità di  $0.02^\circ$  al minuto a temperatura ambiente utilizzando come sorgente di raggi X la radiazione  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Il diffrattometro utilizzato permette anche di effettuare le analisi fino alla temperatura di  $1500^\circ\text{C}$ . Per questo tipo di analisi, la temperatura della camera calda del diffrattometro viene aumentata fino ad un valore desiderato e viene acquisito lo spettro. La possibilità di aumentare la temperatura del sistema che si vuole studiare permette l'acquisizione degli spettri a temperature crescenti per lo studio di eventuali trasformazioni di fase.

### **5.2.2 Misura della densità dei sinterizzati**

La densità dei campioni sinterizzati viene determinata con la bilancia di Archimede (Figura 5.13) attraverso la quale è possibile ricavare la densità apparente di un sistema di particelle consolidate tramite una misura idrostatica. La densità si ricava dividendo il peso del campione per il suo volume che, sulla base del principio di Archimede, equivale alla differenza in peso tra il campione a secco e quello immerso nel solvente, moltiplicato per la densità del solvente utilizzato ( $0.785 \text{ g/cm}^3$  per l'isopropanolo).

Effettuando la misura lasciando al liquido il tempo di penetrare nei pori, si determina la cosiddetta “densità apparente”.



*Figura 5.13 Bilancia di Archimede per la determinazione della densità.*

### **5.2.3 Analisi termiche**

Sotto il termine generale di “analisi termiche” vengono raggruppate tecniche analitiche che misurano la variazione di peso o la quantità di calore emesso o assorbito in seguito a trasformazioni chimiche o fisiche, oppure la variazione di dimensione del campione, in funzione della temperatura<sup>3</sup>. In questo lavoro di tesi sono state utilizzate la termogravimetria (TG), la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e la dilatomètria.

#### TG-DSC

La combinazione delle tecniche TG e DSC ha permesso di determinare il comportamento in temperatura della polvere BCZY e la temperatura di decomposizione del sale  $Zn(NO_3)_2$  utilizzato come promotore di sinterizzazione. Le analisi DSC e TG sono state condotte con un sistema d’analisi termica simultanea TG-DSC Netzsch STA 449, equipaggiata con un modulo di controllo Du Pont 1090 Thermal Analyser, in grado di sottoporre il campione ad un ciclo termico controllato e raccogliere ed analizzare i dati, evidenziando le correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici. La calorimetria differenziale a scansione (DSC) misura il calore richiesto per mantenere alla stessa temperatura il

## Parte Sperimentale

campione ed un appropriato materiale di riferimento (di solito  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), determinando la variazione di entalpia legata al cambiamento di stato del campione. L'analisi DSC permette quindi di seguire la variazione di calore generata da reazioni chimiche o modificazioni strutturali (trasformazioni di fase, cristallizzazioni, amorfizzazioni, cambiamenti di stato, ecc.) del campione. I crogioli in allumina che contengono il campione ed il riferimento sono collegati a due termocoppie in opposizione e sottoposti allo stesso ciclo termico; variazioni di calore negative sono associate a trasformazioni esotermiche come cristallizzazione, adsorbimento chimico o fisico, mentre quelle positive indicano trasformazioni endotermiche come fusione, sublimazione, desorbimento.

L'apparecchiatura è dotata anche di una microbilancia per seguire le variazioni di peso del campione legate alle trasformazioni chimiche o fisiche indotte dal trattamento termico (decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas, ecc.). Il grafico ottenuto riporta in ascissa la temperatura (o il tempo del trattamento ad una definita temperatura) ed in ordinata il peso del campione (o la sua variazione percentuale), mentre su un secondo asse in ordinata viene riportata la variazione del flusso di calore. Le misure sono state condotte in aria, utilizzando circa 20 mg di campione e velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

## Dilatometria

L'analisi dilatometrica viene svolta sui campioni compattati a freddo per studiare la variazione dimensionale del materiale a seguito di un graduale riscaldamento. L'apparecchiatura è costituita da un fornello programmabile nel quale sono contenuti due tubi coassiali: quello più esterno agisce da supporto per il provino mentre quello interno viene portato a contatto con il campione in modo da seguire le sue variazioni di lunghezza; il tubo interno è direttamente collegato ad un trasduttore di spostamento che converte la variazione di dimensione in un segnale elettrico. Le analisi sono state effettuate in un intervallo di temperatura tra i 25 e i 1500°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min, utilizzando lo strumento Netzsch 402E.



In Figura 5.14 è riportato il particolare dell'asta con il campione, che è posizionato orizzontalmente. I campioni sono stati preparati in forma di barrette, ottenute pressando uniassialmente la polvere a  $750 \text{ kg/cm}^2$  utilizzando stampi rettangolari di dimensioni  $0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ .



*Figura 5.14 Particolare dell'asta del dilatometro Netzsch 402E.*

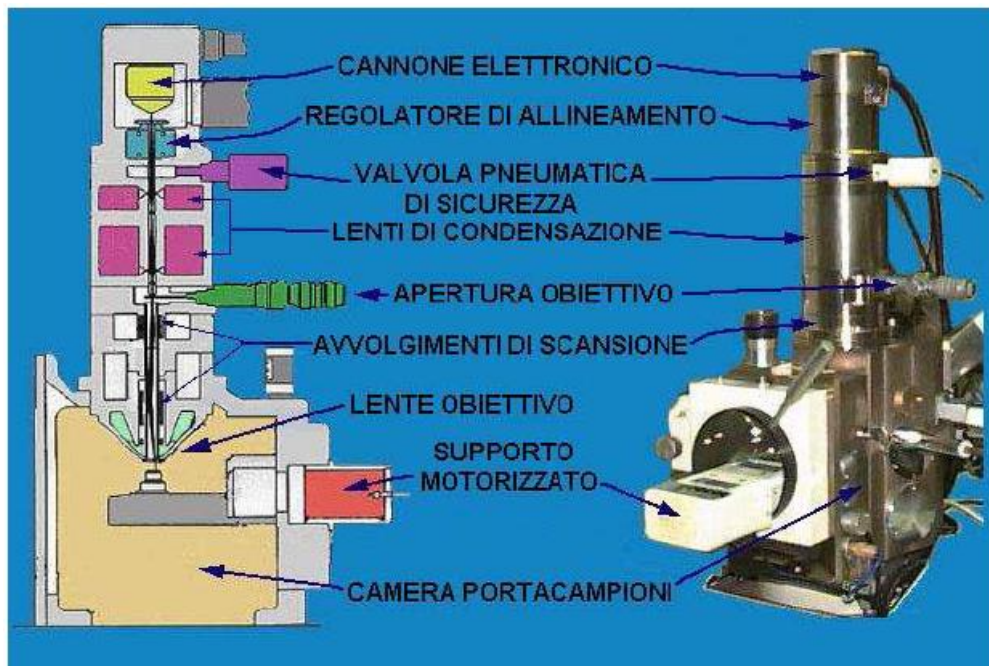
#### **5.2.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)**

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solidi, con una risoluzione media di  $2 \div 5 \text{ nm}$  (riferita al segnale generato dagli elettroni secondari)<sup>4</sup>. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente di conveniente intensità e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad un'elevata tensione in un range compreso fra 20 e 100.000 V. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione e viene raccolto su un particolare obiettivo formando dopo amplificazione l'immagine, il tutto operando ad un livello elevato di vuoto (Figura 5.15).

Le sorgenti impiegate in microscopia elettronica sono principalmente tre: catodi di W,  $\text{LaB}_6$  o ad emissione di campo. Il SEM permette di ottenere un'ampia gamma d'ingrandimenti compresi fra 15x e 500.000x, con una profondità di campo (differenza tra la massima e la minima distanza di focalizzazione) adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche. Una parte degli elettroni che colpiscono la superficie

## Parte Sperimentale

del materiale (elettroni primari) conservano la loro energia e vengono riflessi, mentre gli altri perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del materiale.



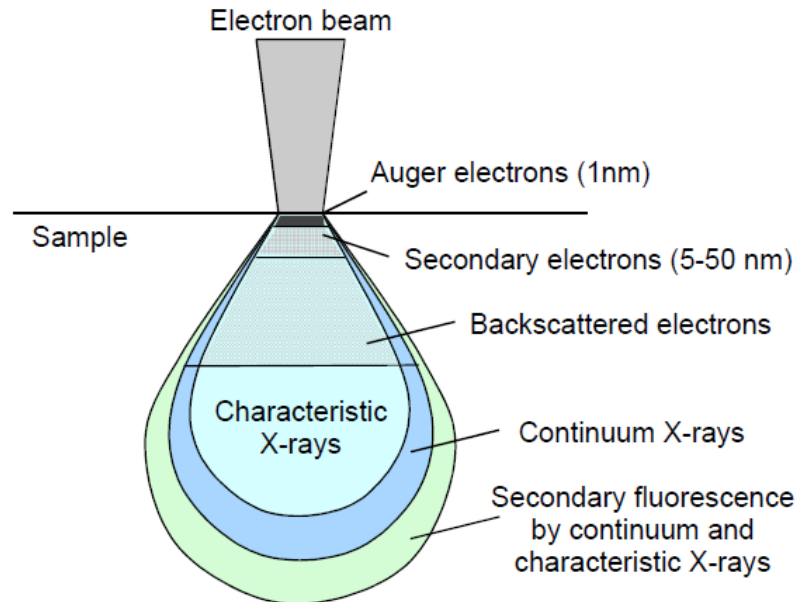
*Figura 5.15 Rappresentazione schematica di un SEM.*

Gli elettroni incidenti che hanno un'energia sufficiente ionizzano i livelli energetici più esterni degli atomi del materiale che, emettendo un fotone, producono raggi X. I raggi X prodotti possiedono energie caratteristiche degli atomi di origine e possono quindi essere sfruttati per ottenere, informazioni sulla composizione chimica del campione. Lo strumento fornisce infatti uno spettro formato dai picchi caratteristici degli elementi presenti. L'intensità del picco di un elemento è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso; confrontando l'intensità del segnale acquisito con quella di un campione standard è quindi possibile un'analisi quantitativa.

Quando una superficie è investita da elettroni ad elevata energia, vengono prodotti diversi tipi di segnali; nella microscopia elettronica a scansione sono di interesse principalmente i segnali relativi agli elettroni secondari ed a quelli retrodiffusi.

Gli elettroni secondari (segnale SE) sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia 50 eV; essi provengono da una profondità di superficie di pochi nm e derivano dall'interazione del fascio primario con gli elettroni di valenza del campione. Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici.

Gli elettroni retrodiffusi (segnale BSE, Back-Scattered Electron), sono elettroni con energia  $> 50$  eV, che derivano principalmente dalle interazioni singole o multiple, elastiche e non, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione.



*Figura 5.16 Illustrazione del volume di generazione delle radiazioni causate dall'interazione del fascio elettronico col campione.*

I BSE forniscono informazioni sul numero atomico medio della zona di provenienza (spessore di qualche  $\mu\text{m}$ ) e sulla topografia.

Per campioni ceramici non conduttori è necessario rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico, prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto, per evitare accumuli di carica che impediscono l'acquisizione di immagini. In questo lavoro di tesi è stato impiegato il microscopio SEM Leica Cambridge Stereoscan 438VP.

Per le analisi micrografiche i campioni sono stati ricoperti d'oro mediante sputtering.

**Bibliografia**

---

- <sup>1</sup> E. Mercadelli, A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari, C. Galassi “*Tape cast porosity-graded piezoelectric ceramics*” J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1461-1467.
- <sup>2</sup> C. Suryanarayana, M. Grant Norton “*X-Ray Diffraction: A Practical Approach*” Ed. Springer (1998) 3-19.
- <sup>3</sup> G. Della Gatta, A. Lucci “*Principi ed Applicazioni di Calorimetria e Analisi Termica*” Ed. Piccin (1983) 1-15.
- <sup>4</sup> J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, C.E. Lyman, D.C. Joy, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael “*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*” Ed. Springer (2003) 21-60.

## **CAPITOLO 6**

### **RISULTATI E DISCUSSIONE**

In questo capitolo viene riportata l'attività svolta presso i laboratori ISTECH per la realizzazione di una membrana ceramica asimmetrica, ovvero formata da uno strato denso e sottile con proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica, supportata da uno strato poroso con spessore maggiore che fornisca stabilità meccanica all'intero sistema.

La morfologia porosa del supporto inoltre deve favorire la cinetica di scambio all'interfaccia gas-solido aumentando la superficie di contatto e quindi l'efficienza di separazione.

Perché la membrana funzioni senza applicazione di una differenza di potenziale, occorre che lo strato denso abbia proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica. Deve quindi essere composto da due fasi ceramiche aventi proprietà differenti, una fase con proprietà di conduzione protonica, ed una responsabile della conduzione elettronica.

La prima parte del capitolo comprende una fase di caratterizzazione delle materie prime e lo studio di compatibilità chimica e termomeccanica tra le due fasi necessarie a poter individuare la coppia migliore conduttore protonico/conduttore elettronico tra quelle prese in considerazione.

Lo stadio critico consiste nella realizzazione dello strato ceramico sottile e denso per la natura refrattaria delle due fasi ceramiche utilizzate e della loro elevata temperatura di sinterizzazione. Infatti, per cercare di ottenere una buona densità del materiale, occorre raggiungere elevate temperature e permanervi per un periodo di tempo necessario affinché si verifichi una diffusione atomica tra grano e grano che porti alla diminuzione della porosità. Tuttavia, in queste condizioni operative, si possono verificare l'alterazione della struttura cristallina desiderata o interazioni chimiche tra le due fasi ceramiche costituenti, con conseguente formazione di nuove fasi e diminuzione delle prestazioni della membrana.

Oltre che una stabilità chimica, le due fasi devono avere proprietà termomeccaniche compatibili, in modo tale che non si formino tensioni durante la fase di sinterizzazione responsabili della formazione di eventuali cricche e delaminazioni che comprometterebbero l'integrità strutturale del manufatto ottenuto.

## Risultati e Discussione

Nella seconda parte vengono riportati i risultati ottenuti dallo studio sugli additivi di sinterizzazione, utilizzati per promuovere la densificazione del materiale.

Nell'ultima parte invece, sono riportati i risultati relativi all'ottimizzazione del processo di formatura di colaggio su nastro utilizzato per ottenere sia il supporto poroso che lo strato denso e sottile con proprietà di conduzione mista. I due strati vengono poi sovrapposti e termo pressati, in modo tale da ottenere il bilayer in verde (cioè non ancora sinterizzato) che successivamente è sottoposto ad un ciclo termico di debonding, dove viene eliminata la componente organica, e di sinterizzazione, durante il quale viene ridotta la porosità e il manufatto assume la stabilità meccanica voluta.

Per questo lavoro sono state utilizzate polveri commerciali, considerando come componente a conduzione protonica il più stabile ed efficiente presente in letteratura (bario cerato zirconato,  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ ), e quattro differenti composti a conduzione elettronica.

Tabella 6.1 Proprietà principali delle polveri di partenza utilizzate.

	<b>Fase protonica</b>	<b>Fasi elettroniche</b>			
<b>Acronimo</b>	<i>BCZY</i>	<i>Ceria</i>	<i>LNC</i>	<i>LST</i>	<i>GDC</i>
<b>Formula</b>	$\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$	$\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$
<b>Azienda</b>	FuelCellMaterials	Pi-Kem	Next Tech Materials	Next Tech Materials	FuelCellMaterials
<b>Densità</b>	6.20 g/cm <sup>3</sup>	7.22 g/cm <sup>3</sup>	7.21 g/cm <sup>3</sup>	5.23 g/cm <sup>3</sup>	7.32 g/cm <sup>3</sup>

## 6.1 Materie Prime

### 6.1.1 Fase a conduzione protonica

Per la caratterizzazione delle materie prime è stata utilizzata la tecnica di diffrazione ai raggi X (XRD), che permette la determinazione della struttura cristallografica delle fasi considerate ed è utile per l'individuazione di possibili trasformazioni dovute a trattamenti termici o alla presenza di altri composti. Infatti, dalla sovrapposizione dei diffrattogrammi di polveri o miscele prima e dopo trattamento, è possibile individuare se le fasi presenti nel sistema hanno interagito o se il sistema stesso non è stabile alle temperature richieste per l'ottenimento di uno strato denso durante la sinterizzazione delle polveri.

Per una miglior accuratezza è stato scelto di effettuare le analisi aggiungendo alle polveri analizzate una determinata aliquota di standard interno ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -corindone JCPDS 42-1468), di cui sono esattamente noti i valori di angolo di ogni picco. Questo componente viene utilizzato come riferimento per poter individuare cambiamenti nella posizioni dei picchi delle fasi studiate causati da aberrazioni strumentali.

La fase ceramica scelta come conduttore protonico dello strato sottile della membrana è bario cerato zirconato drogato con ittrio con struttura perovskitica e stechiometria  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY). Questo composto è un noto conduttore di specie  $\text{H}^+$  particolarmente efficiente a valori di temperature prossime ai  $600^\circ\text{C}$  e relativamente stabile in presenza di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  grazie alla presenza dello ione  $\text{Zr}^{4+}$  nel reticolo cristallino.

Tuttavia il diffrattogramma raccolto sulle polveri così come ricevute dal fornitore (Figura 6.1), mostra come la fase non sia completamente stabile in presenza della  $\text{CO}_2$  contenuta nell'atmosfera a temperatura ambiente.

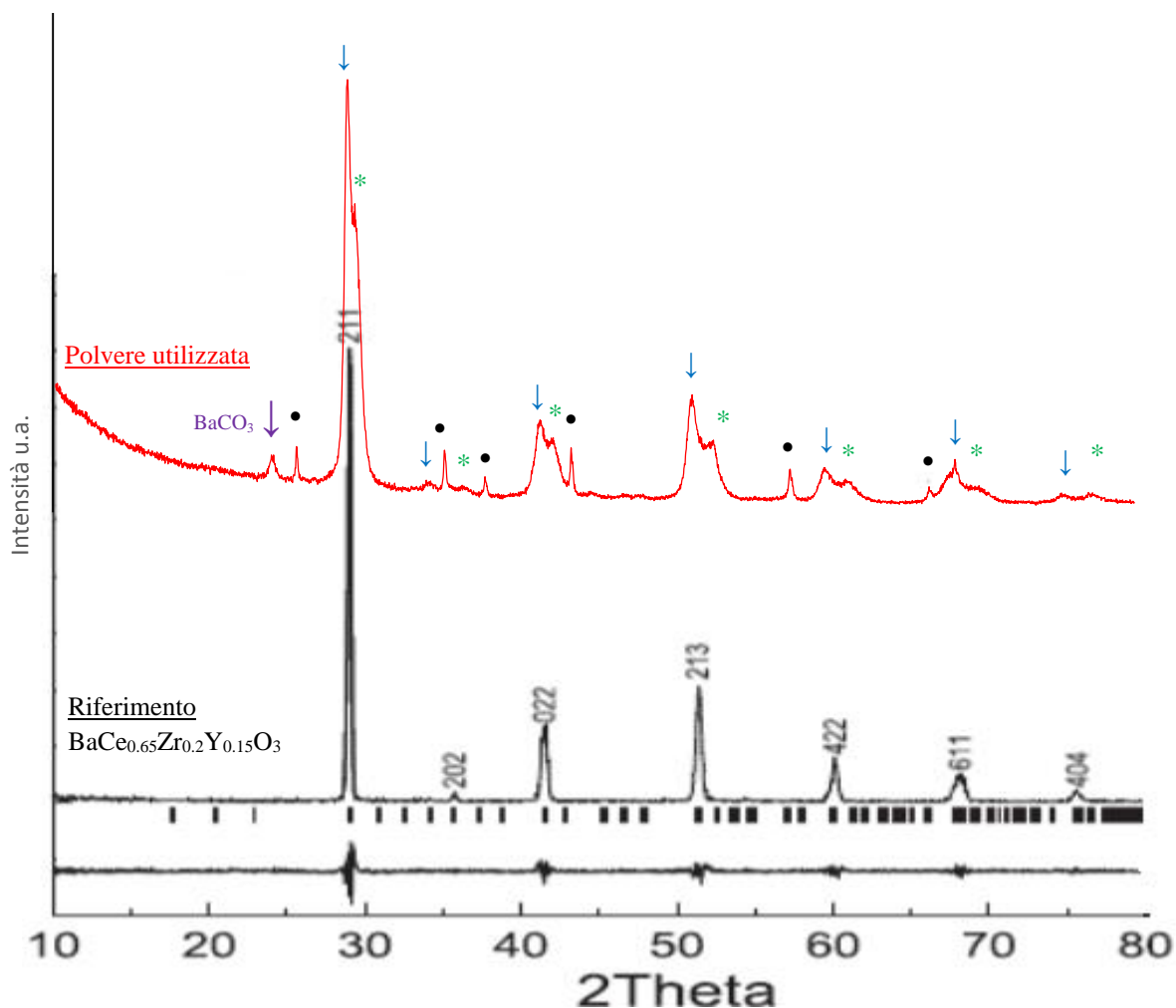
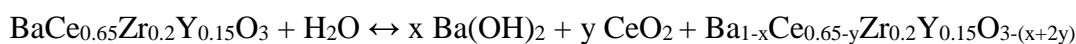
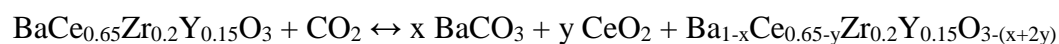


Figura 6.1 Confronto tra il diffrattogramma della polvere BCZY utilizzata ( $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$ ) con quello di riferimento. La polvere BCZY utilizzata risulta essere un sistema bifasico composto da  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY ↓) e una fase Ba-deficiente (\*). Col simbolo • è indicato  $Al_2O_3$  utilizzato come riferimento interno.

Si nota infatti il picco a  $2\theta = 24^\circ$  relativo al bario carbonato. Questo comportamento è imputabile alla reattività del bario con l'atmosfera a temperatura ambiente.

In presenza di umidità atmosferica e  $CO_2$ , il bario strutturale può infatti reagire secondo le reazioni:



Confrontando il diffrattogramma ottenuto della polvere BCZY utilizzata con quello del sistema  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  disponibile in letteratura (Figura 6.1), si può vedere come la



polvere BCZY utilizzata non sia monofasica ortorombica<sup>1</sup>, ma una miscela di due fasi perovskitiche con parametri di cella simili a differente contenuto di Zr e Ce che portano alla presenza di picchi sdoppiati ( $2\theta = 30^\circ, 42^\circ, 52^\circ, 60^\circ$ )<sup>2</sup>. Questo fenomeno è noto in letteratura, sia per i sistemi  $\text{BaCeO}_3$  che  $\text{BaZrO}_3$  drogati con cationi aliovalenti, e può essere causato dalla formazione di  $\text{BaCO}_3$ . Infatti, l'allontanamento di una parte del bario dalla struttura perovskitica monofasica di partenza ha portato alla formazione di una fase secondaria con un sistema deficiente in bario. Dal momento che la fase con un minor contenuto di bario ha parametri reticolari inferiori, è lecito pensare che tra la coppia di picchi quello a valori di angolo minore sia della fase perovskitica  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  di partenza, mentre il picco a valori di angolo maggiore sia dovuto alla fase Ba-deficiente. La risoluzione della struttura della fase Ba-deficiente della polvere BCZY sarebbe possibile solo tramite l'utilizzo di metodi di simulazione tipo il metodo Rietveld, che permette un'analisi quantitativa e strutturale dei sistemi a più fasi. La complessità strutturale dei sistemi bario cerati drogati è ben nota in letteratura e, come si può vedere dal diagramma di fase riportato (Figura 6.2), a seconda della quantità di Zr nel sistema  $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ , si possono avere strutture differenti.

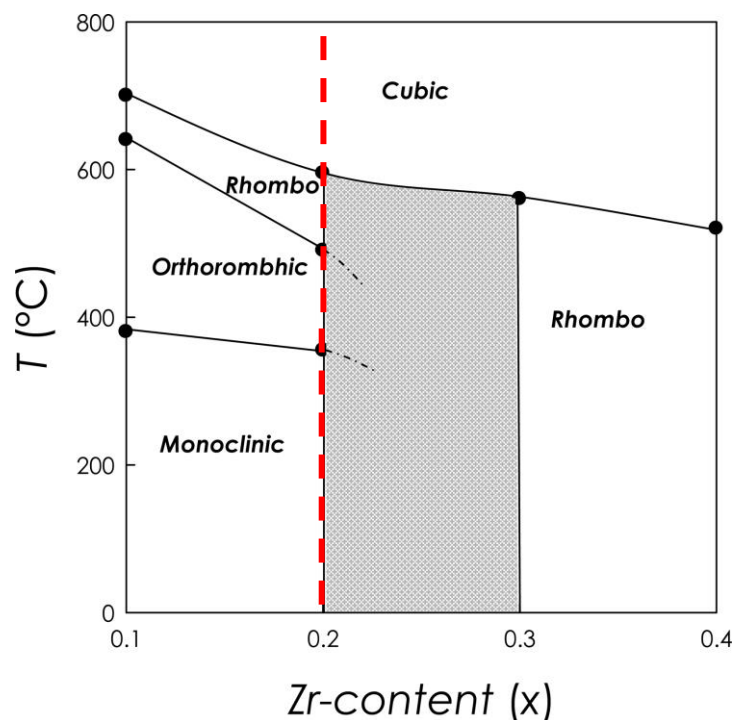


Figura 6.2 Diagramma di fase schematico di  $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ , la linea rossa indica il campo di esistenza della polvere con la stechiometria uguale al sistema BCZY utilizzato.

## Risultati e Discussione

In particolare per la stechiometria della polvere utilizzata,  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ , tratteggiata con la linea rossa nel diagramma di fase, possono coesistere differenti sistemi cristallografici che rendono il diffrattogramma complesso.

Per verificare che l'utilizzo di un sistema non puro porti comunque all'ottenimento della fase desiderata durante la sinterizzazione ad elevata temperatura, è stata condotta un'analisi XRD sulla polvere BCZY dopo essere stata calcinata a  $1400^\circ\text{C}$  per 4 ore, condizioni simili alle quali sarà sottoposto il sistema durante il ciclo termico di sinterizzazione.

I picchi del diffrattogramma della polvere dopo calcinazione (Figura 6.3) corrispondono in termini di valore di angoli ed intensità a quelli dei diffrattogrammi riportati in letteratura ottenuti tramite raffinamento Rietvelt sullo stesso sistema  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  calcinato ad elevata temperatura<sup>3,4</sup>. La fase della polvere BCZY trattata termicamente risulta quindi essere la fase ortorombica della struttura perovskitica desiderata. Inoltre dopo il trattamento termico non è più visibile il picco dovuto alla presenza di  $\text{BaCO}_3$ , che quindi si decompone ad elevate temperature.

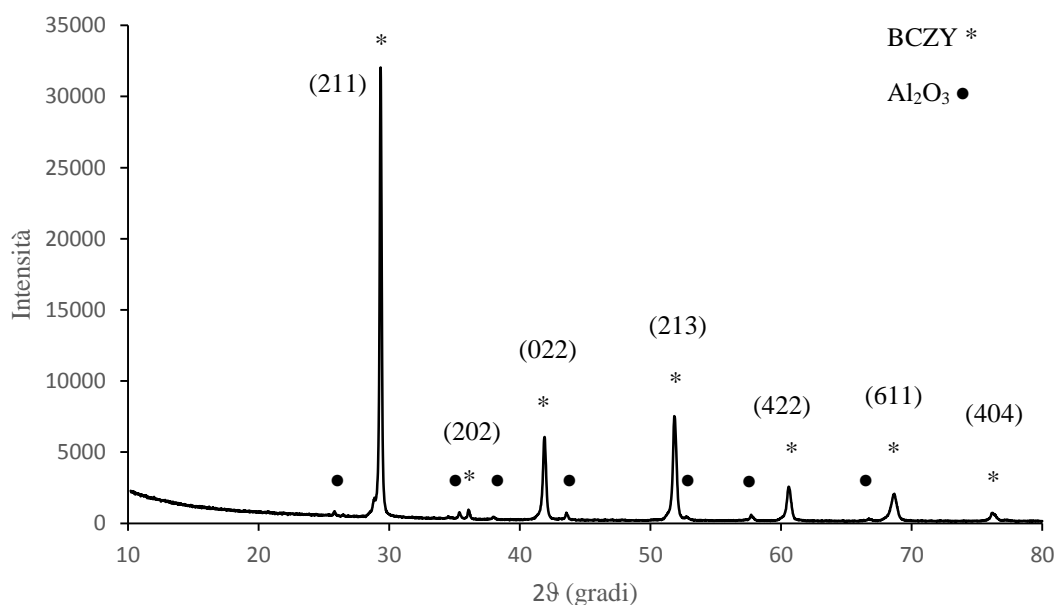


Figura 6.3 Diffrattogramma  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) trattata termicamente alla temperatura di  $1400^\circ\text{C}$  in presenza di un riferimento interno ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Nella figura sono stati anche indicati i valori di indici di Miller di ogni singolo picco. Questi valori sono stati poi utilizzati per il calcolo dei parametri di cella del sistema analizzato.

Per una cella cristallina ortorombica l'equazione che lega gli indici di Miller ai parametri di cella e alle distanze interplanari è:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

dove:

d = distanza interatomica da diffrattogramma sperimentale

h, k, l = indici di Miller da diffrattogrammi in letteratura

a, b, c = parametri di cella

Nella Tabella 6.2 sono riportati i valori dei parametri di cella calcolati tramite l'equazione sopra per il sistema studiato in questo elaborato e quelli riportati in letteratura.

Fase	Riferimento	Sistema cristallino	Parametri di cella (Å)		
			a	b	c
BaCe <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.2</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	Questo elaborato	Ortorombico	8.7 ± 0.1	5.7 ± 0.6	6.9 ± 1.4
	3	Ortorombico	8.666	6.193	6.193
	4	Ortorombico	8.764	6.242	6.215

Tabella 6.2 Parametri di cella della fase BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> calcinata calcolati dal diffrattogramma sperimentale e quelli riportati in letteratura per lo stesso sistema.

Dal confronto dei dati riportati in tabella è possibile dire che i valori dei parametri di cella calcolati sono confrontabili con quelli riportati in letteratura, e che quindi la struttura cristallina della perovskite sia quella desiderata.

Per cercare di interpretare i due differenti diffrattogrammi della BCZY prima e dopo trattamento termico, sono state condotte acquisizioni in camera calda; dove una goccia di sospensione della polvere di interesse in etanolo viene posta su di una piastrina di Pt a sua volta inserita in una camera calda nel diffrattometro. La temperatura della camera

## Risultati e Discussione

può essere aumentata durante l'analisi. Gli spettri sono stati acquisiti a 200, 400, 600, 800, 1000 e 1200°C.

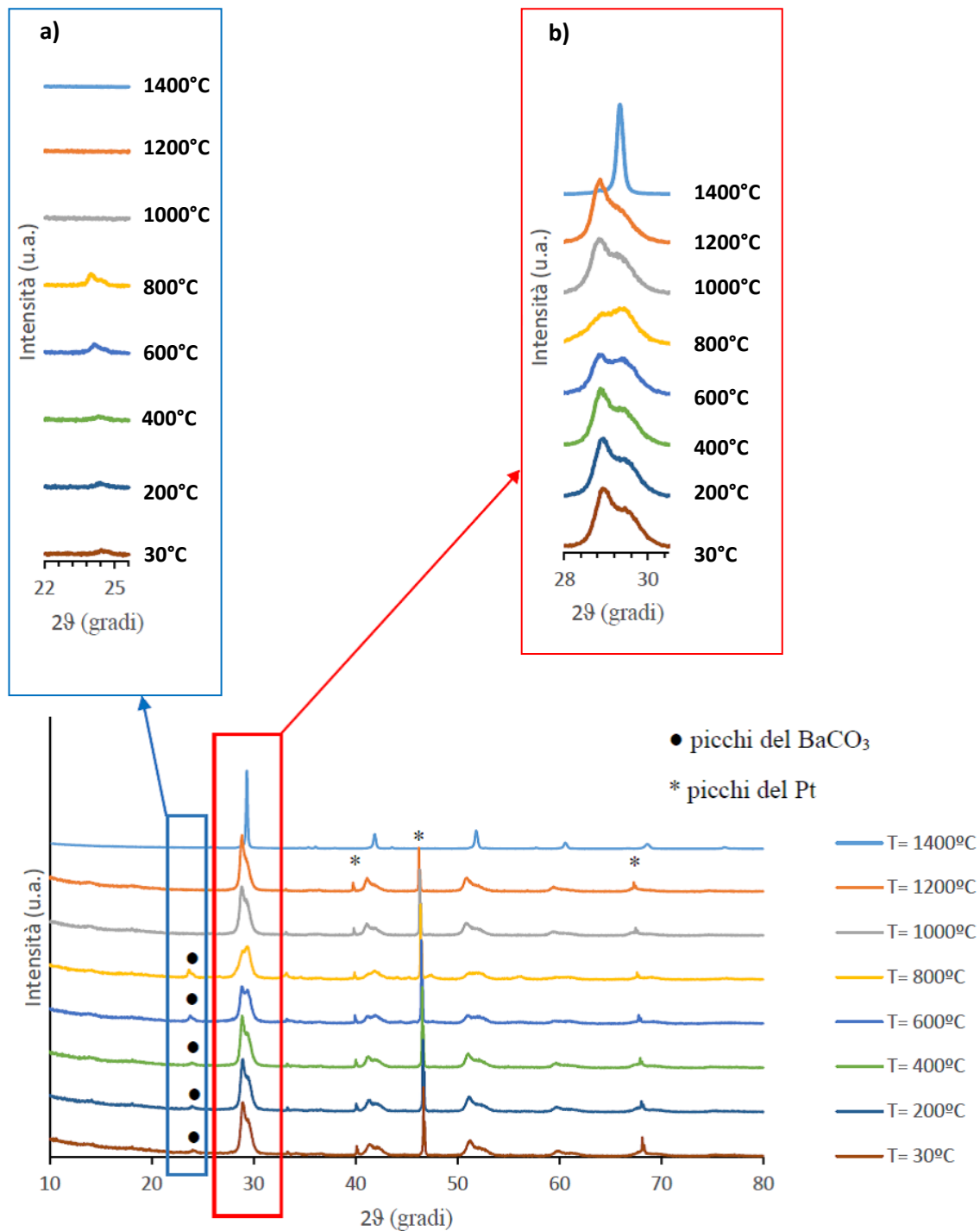


Figura 6.4 Diffattogrammi  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) in camera calda fino all'acquisizione a 1200°C e confronto con diffattogramma  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) dopo trattamento termico a 1400°C con riferimento interno ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ingrandimento a) sviluppo in funzione della temperatura dei picchi dovuti alla presenza di  $\text{BaCO}_3$ . Ingrandimento b) sviluppo in funzione della temperatura dei picchi più intensi della fase perovskitica.

In Figura 6.4, oltre agli spettri acquisiti durante l'analisi in camera calda, è stato inserito anche il diffrattogramma della BCZY trattata a 1400°C per poter meglio mettere in risalto le differenze dei picchi in tutto l'intervallo di temperature studiato.

Le modifiche strutturali delle fasi costituenti le polveri portano a cambiamenti delle intensità relative dei picchi, fenomeno ben osservabile per i picchi presenti attorno a valori di  $2\theta = 30^\circ$  (ingrandimento b): il doppio picco a temperatura ambiente vede cambiare le sue intensità relative a causa dei cambiamenti strutturali che si verificano aumentando la temperatura, fino alla formazione di un singoletto che testimonia la presenza di una struttura monofasica ortorombica.

Un ruolo importante in queste trasformazioni gioca il bario.

Il  $\text{BaCO}_3$  presente nel sistema si decompone a temperature superiori a 800°C, probabilmente attraverso la reazione:



Il bario ossido formato ad elevate temperature può quindi rientrare nella struttura perovskitica, o sublimare cambiando la stechiometria del sistema. Quest'ultimo effetto si traduce in una modifica dello spettro XRD sia in termini di intensità che di posizione dei picchi.

Confrontando i due ingrandimenti a) e b) riportati in Figura 6.4, è possibile notare che:

- fino alla temperatura di 800°C i picchi della fase  $\text{BaCO}_3$  attorno a  $25^\circ$  aumentano di intensità, mentre le intensità relative dei picchi della fase perovskitica si invertono, testimoniando una sempre maggiore presenza della fase Ba-deficiente;
- a temperature superiori di 800°C, i picchi relativi al carbonato scompaiono mentre i picchi della fase perovskitica tornano a valori di intensità relativa originari;
- il diffrattogramma ottenuto dopo calcinazione a 1400°C risulta avere il picco più intenso ad un valore intermedio tra i due picchi più intensi presenti a temperature inferiori. Ciò è spiegabile tenendo conto della volatilità del bario contenuto nella fase perovskitica. Come già menzionato in precedenza, la perdita di bario dalla struttura provoca una contrazione dimensionale della cella, ovvero distanze interplanari minori ed uno spostamento del picco ad angoli di diffrazione maggiori.

## Risultati e Discussione

Inoltre, anche il bario costituente la fase perovskitica possiede una certa volatilità, come si può vedere dalla perdita di massa di un provino di BCZY nel grafico della Analisi Termogravimetrica (TGA) e dalla letteratura<sup>5</sup>.

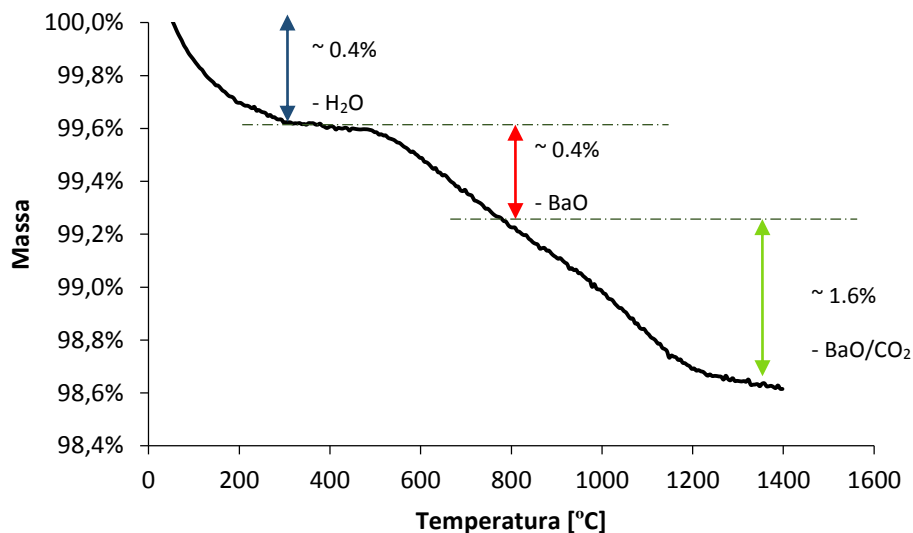
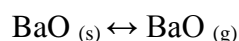


Figura 6.5 Analisi termogravimetrica del sistema  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY).

L'iniziale perdita di massa (fino ai 200°C circa) è associata alla disidratazione della polvere BCZY dovuta all'allontanamento di molecole d'acqua adsorbite sulla superficie. La perdita di massa che si registra attorno a 600°C indica che è in corso la sublimazione dell'ossido di bario che si allontana dal sistema perovskitico:



Alle temperature di 800°C si verifica la decomposizione del carbonato che comporta una perdita di massa del campione presente come impurezza nella polvere che produce  $CO_2_{(g)}$  e  $BaO_{(s)}$ :



$BaO_{(s)}$  prodotto dalla reazione può a sua volta o rientrare nella struttura cristallina perovskitica o allontanarsi col meccanismo descritto dalla reazione sopra.

Data la concomitanza delle reazioni, è impossibile effettuare un'analisi qualitativa che monitori l'allontanamento del bario dalla fase BCZY con la tecnica termogravimetrica.

Dunque, la complessità dello studio cristallografico del sistema BCZY non è dato solo dalla natura complessa della struttura, ma anche dalla sua instabilità chimica e dalla mobilità del bario che può entrare ed uscire dal sistema perovskitico.

Le analisi effettuate evidenziano come il problema principale per la fase BCZY sia la sua instabilità chimica e strutturale sia a temperatura ambiente, in cui si verifica la carbonatazione del bario, sia a temperature maggiori a causa delle volatilità dello stesso. Questi cambiamenti possono compromettere la proprietà di conduzione protonica e quindi l'efficienza di separazione della membrana che si vuole realizzare.

Alla luce di queste considerazioni emerge il problema di mantenere la temperatura più bassa possibile durante la realizzazione della membrana, soprattutto in fase di sinterizzazione delle polveri.

### 6.1.2 Fasi a conduzione elettronica

Le fasi prese in esame per conferire alla membrana le proprietà elettroniche da affiancare quelle protoniche delle fase BCZY, sono quelle risultate più performanti nella realizzazione di sistemi a conduzione elettronica per celle a combustibile ad ossido solido con stabilità chimica in un ambiente simile a quello a cui dovrà essere sottoposta la membrana oggetto del presente studio (Tabella 6.3).

	Fase	JCPDS	Sistema cristallino	Parametri di cella (Å)		
				a	b	c
<b>Ceria</b>	CeO <sub>2</sub>	34-394	Cubico	5.41 ± 0.01		
<b>GDC</b>	Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	50-20	Cubico	5.38 ± 0.02		
<b>LNC</b>	La <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>	32-296	Romboedrico	5.46*	13.13*	
<b>LST</b>	Sr <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> TiO <sub>3</sub>	55-926	Cubico	3.90 ± 0.04		

Tabella 6.3 Caratteristiche cristallografiche delle fasi conduttrici protoniche. \* parametri del cartellino di riferimento, non calcolati in base al diffrattogramma.

I diffrattogrammi presentati in Figura 6.6 mostrano come tutti i sistemi siano cristallini con struttura riconducibile a quanto presente in letteratura: cubica per CeO<sub>2</sub>, GDC e LST; romboedrica nel caso di LNC.

## Risultati e Discussione

Il basso segnale e il forte allargamento dei picchi nel caso di GDC è attribuibile alla nanocristallinità della polvere (5-10 nm) riconoscibile anche dall'elevata superficie specifica di questo sistema (220 m<sup>2</sup>/g).

Per il calcolo dei parametri di cella delle fasi con struttura cubica, l'equazione utilizzata è:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

dove:

d = distanza interatomica da diffrattogramma sperimentale

h, k, l = indici di Miller da diffrattogrammi in letteratura

a = parametro di cella per geometria cubica



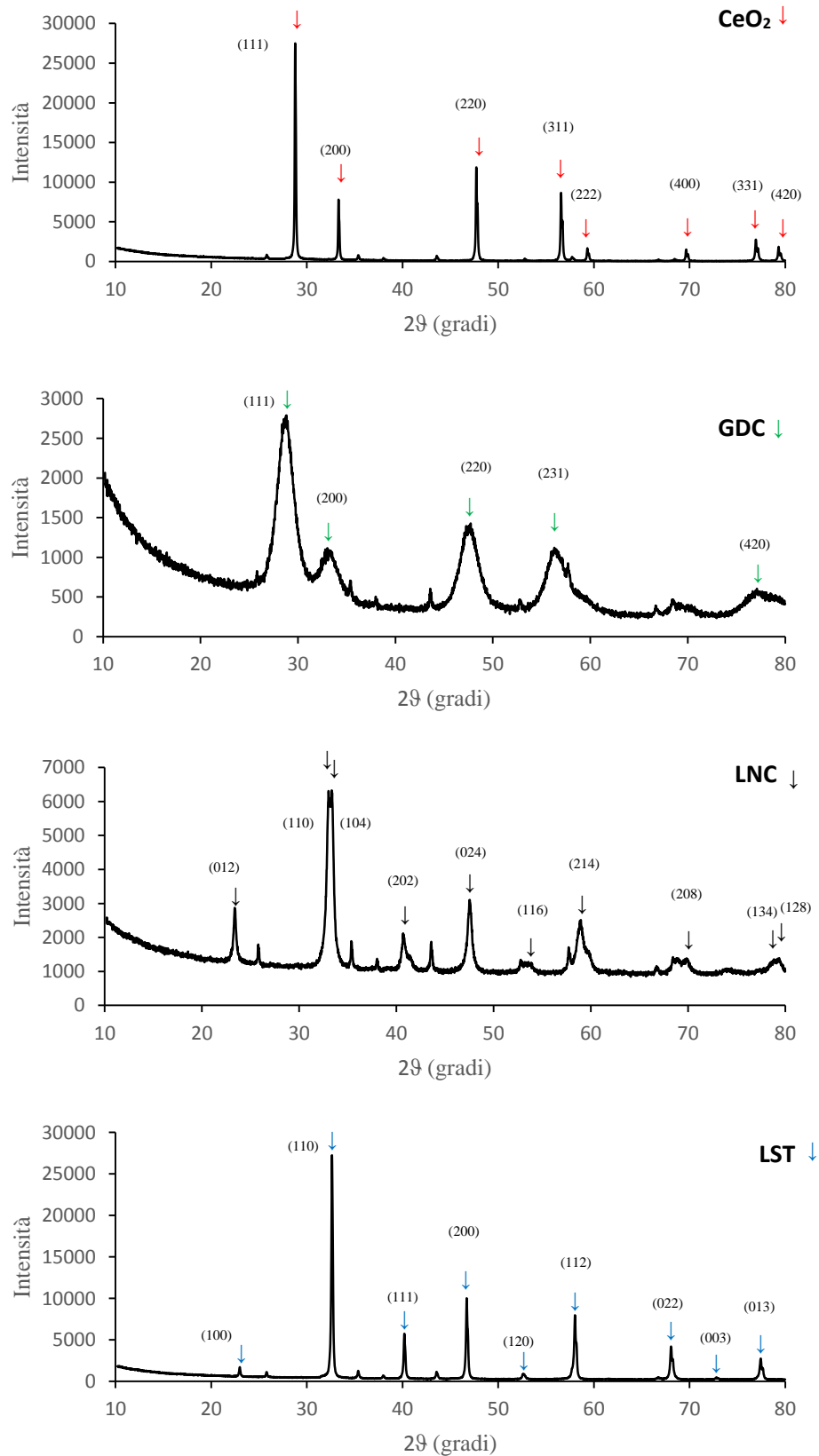


Figura 6.6 Diffratogrammi delle fasi conduttrici elettroniche. Tutti i picchi non indicizzati corrispondono allo standard interno  $Al_2O_3$  utilizzato per ogni analisi.

## **6.2 Compatibilità chimica e termomeccanica tra la fase a conduzione protonica ed elettronica**

Per ottenere un materiale composito, cioè un sistema prodotto accoppiando due fasi a diversa tipologia di conduzione, occorre verificare che le due fasi di interesse non interagiscano alle temperature necessarie alla produzione e utilizzo del manufatto con materiali di natura refrattaria come i ceramici.

Le elevate temperature (fino ad un massimo di 1500°C) sono necessarie per ottenere uno strato denso con la minor porosità residua possibile.

Per verificare la compatibilità chimica alle temperatura di sinterizzazione di questi sistemi (circa 1400°C), sono state così effettuate analisi di diffrazione dei raggi-X sulle polveri trattate termicamente a tale temperatura.

Operativamente, sono state preparate miscele contenenti sia la fase elettronica che quella protonica, trattate poi a 1400°C per 4 ore, infine macinate e setacciate con maglie da 0.1 mm e sottoposti ad analisi XRD.

Come nell'analisi delle polveri singole, anche in questo caso le analisi sono state condotte con lo standard interno Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-corindone, che permette il corretto allineamento dei diffrattogrammi che si vogliono confrontare e permette l'apprezzamento di eventuali spostamenti di picchi meno accentuati e con maggior precisione.

La miscela è costituita in volumi uguali di fase elettronica e protonica, in modo tale che per ogni protone formato dalla molecola di H<sub>2</sub> che dev'essere trasportato attraverso la membrana, sia permessa anche la migrazione dell'elettrone, come richiede la stechiometria della reazione di dissociazione che avviene sulla superficie della membrana:



Le due fasi costituenti lo strato denso e sottile responsabile della separazione vera e propria dell'H<sub>2</sub>, oltre ad essere stabili chimicamente in temperatura, devono anche

possedere proprietà termomeccaniche compatibili, in quanto un comportamento differente dei due sistemi durante sinterizzazione può portare alla formazione di tensioni che possono generare cricche e delaminazioni compromettendo così l'integrità della membrana durante il ciclo di produzione ed eventuale esercizio.

Dall'analisi XRD delle miscele trattate ad alta temperatura è emerso che i sistemi instabili nell'intervallo di temperature considerato siano quelli ottenuti miscelando a BCZY LNC e LST.

Infatti, come si può vedere dalla Figura 6.1, il trattamento a 1400°C di queste miscele porta alla formazione di nuove fasi ben identificabili dall'analisi XRD.

Nel caso della miscela delle polveri BCZY e LNC trattate a 1400°C, oltre alle fasi di partenza, sono presenti anche le fasi BaO (\*) (JCPDS 01-0746) segregato dalla fase del bario cerato e La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> (●) (JCPDS 76-0055), formatasi dalla fase La<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub>.

Dalla sovrapposizione dei diffrattogrammi prima e dopo trattamento termico si nota come i picchi della fase BCZY abbiano subito uno spostamento a valori di 2θ maggiori: ciò è spiegabile tenendo conto che se dalla perovskite di partenza è segregato BaO, questo ha portato alla formazione del sistema Ba<sub>1-x</sub>Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>, ovvero una BCZY Ba-deficiente, che ha presumibilmente parametri reticolari leggermente differenti da quella di partenza e pertanto presenta un diffrattogramma con picchi spostati.

Anche la fase LST risulta essere instabile alle temperature raggiunte in presenza della fase BCZY, in quanto l'analisi XRD della miscela delle due fasi rivela anche la presenza di CeO<sub>2</sub> (#) segregata dalla fase BaCe<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3</sub> e responsabile dello spostamento dei picchi della stessa: dalla sovrapposizione dei diffrattogrammi è apprezzabile lo spostamento dei picchi a valori di angolo maggiori della fase conduttrice protonica a causa dell'uscita del cerio dalla struttura<sup>6</sup>. Questo fenomeno è dovuto ad una diminuzione dei parametri di cella: uscendo il catione Ce<sup>4+</sup> (50.87 Å) dalla struttura perovskitica, in percentuale diventa più presente Zr<sup>4+</sup> (50.72 Å), con raggio ionico minore. Il grado di sostituzione del sito B della generica perovskite ABO<sub>3</sub> da parte di un catione rispetto all'altra apporta quindi modifiche nei piani reticolari del sistema, che si traduce in uno spostamento dei picchi del diffrattogramma.

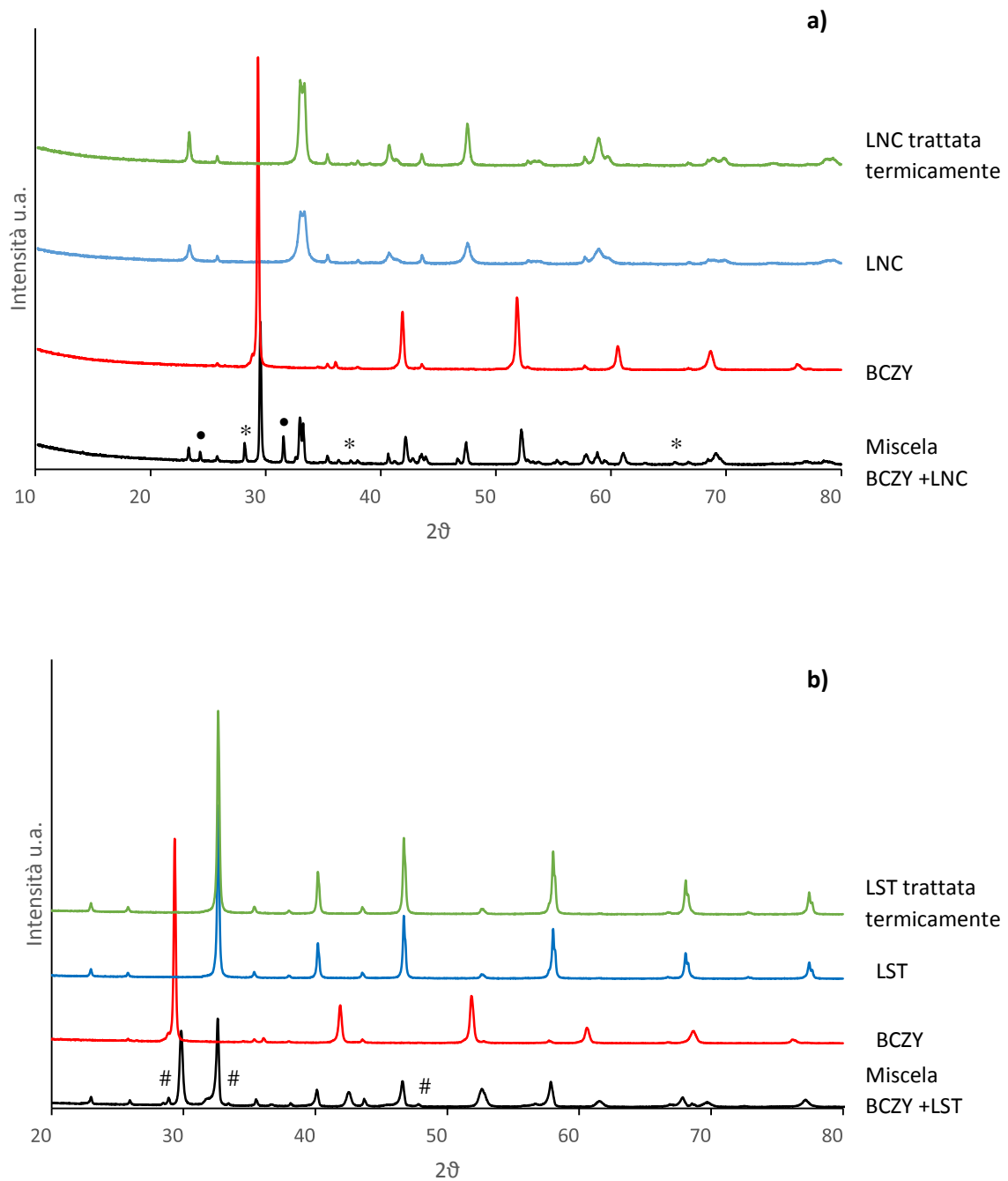


Figura 6.1 Confronto a) tra la miscela  $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  (LNC) e  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) con la fase  $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  (LNC) prima del trattamento termico e con  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY), con il simbolo  $\bullet$  sono indicati i picchi della fase  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , mentre con il simbolo  $*$  sono indicati i picchi della fase  $\text{BaO}$  (vedi testo; b) tra la miscela  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  (LST) e  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) con la fase  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  (LST) prima del trattamento termico e con  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY), con il simbolo  $\#$  sono indicati i picchi della fase  $\text{CeO}_2$ .

A differenza delle fasi elettroniche trattate precedentemente, la formazione di fasi secondarie non è stata riscontrata dall'analisi XRD dei due sistemi contenuti  $\text{CeO}_2$  o GDC. In entrambi i casi sono infatti chiaramente distinguibili i picchi delle singole fasi anche

nei diffrattogrammi raccolti sulle polveri singole di  $\text{CeO}_2$  e GDC e quelli delle miscele trattate termicamente (Figura 6.2).

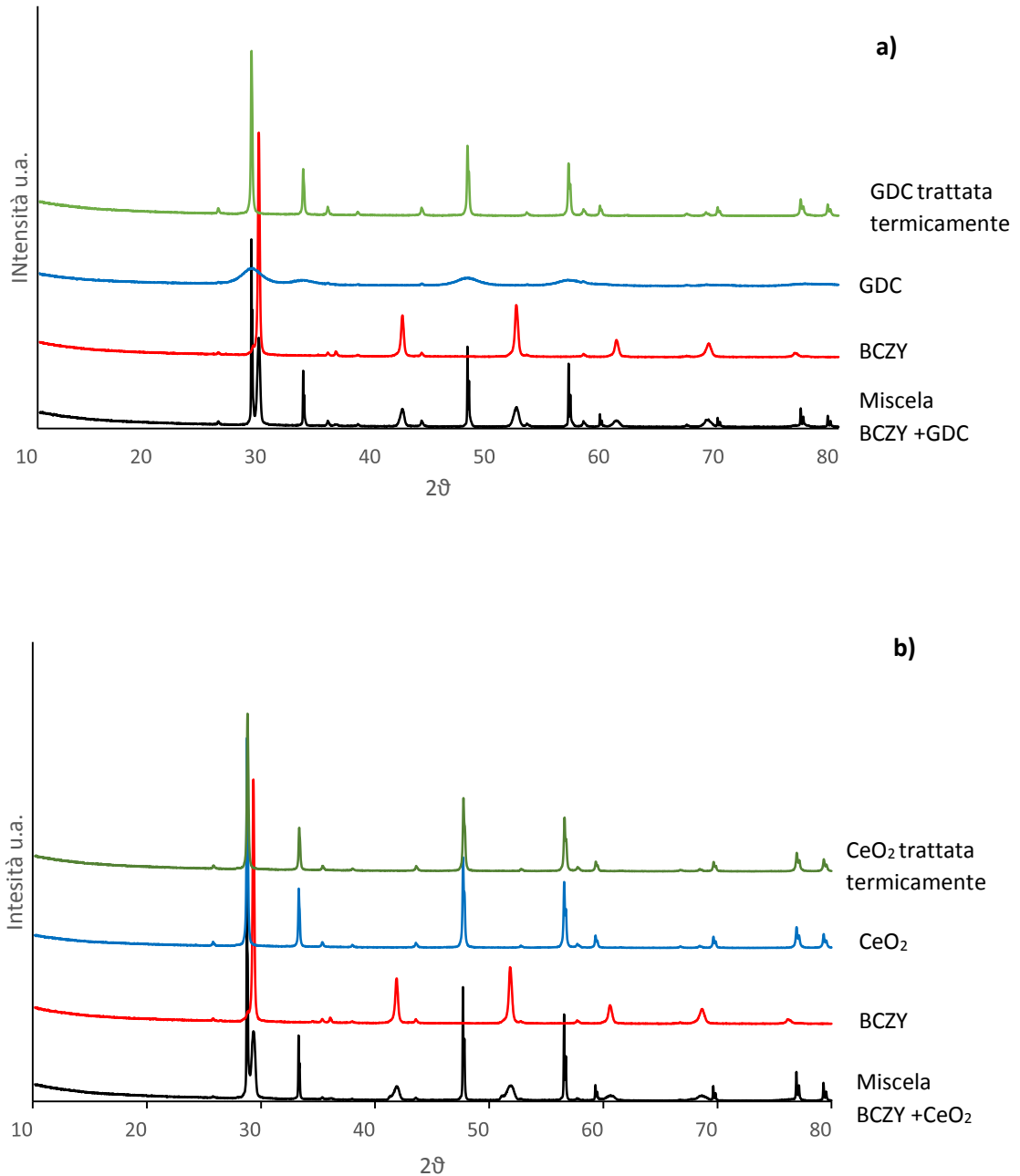


Figura 6.2 Confronto a) tra la miscela  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (GDC) e  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) con la fase  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (GDC) prima e dopo il trattamento termico in atmosfera ossidante e con  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY), b) tra la miscela  $\text{CeO}_2$  e  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY) con la fase  $\text{CeO}_2$  prima e dopo il trattamento termico e con  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$  (BCZY).

La differenza dei diffrattogrammi della polvere singola di GDC non trattata termicamente da quella presente nella miscela è dovuto all'accrescimento dei cristalliti della polvere di alta area superficiale ( $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ), indotta dalla temperatura di trattamento. Dal momento che l'ambiente nel quale il materiale composito realizzato dev'essere utilizzato è nettamente riducente, sono state eseguite anche analisi XRD sui sistemi

BCZY-GDC e BCZY-CeO<sub>2</sub> trattati termicamente a 1400°C sotto flusso di H<sub>2</sub>/Ar (Figura 6.3).

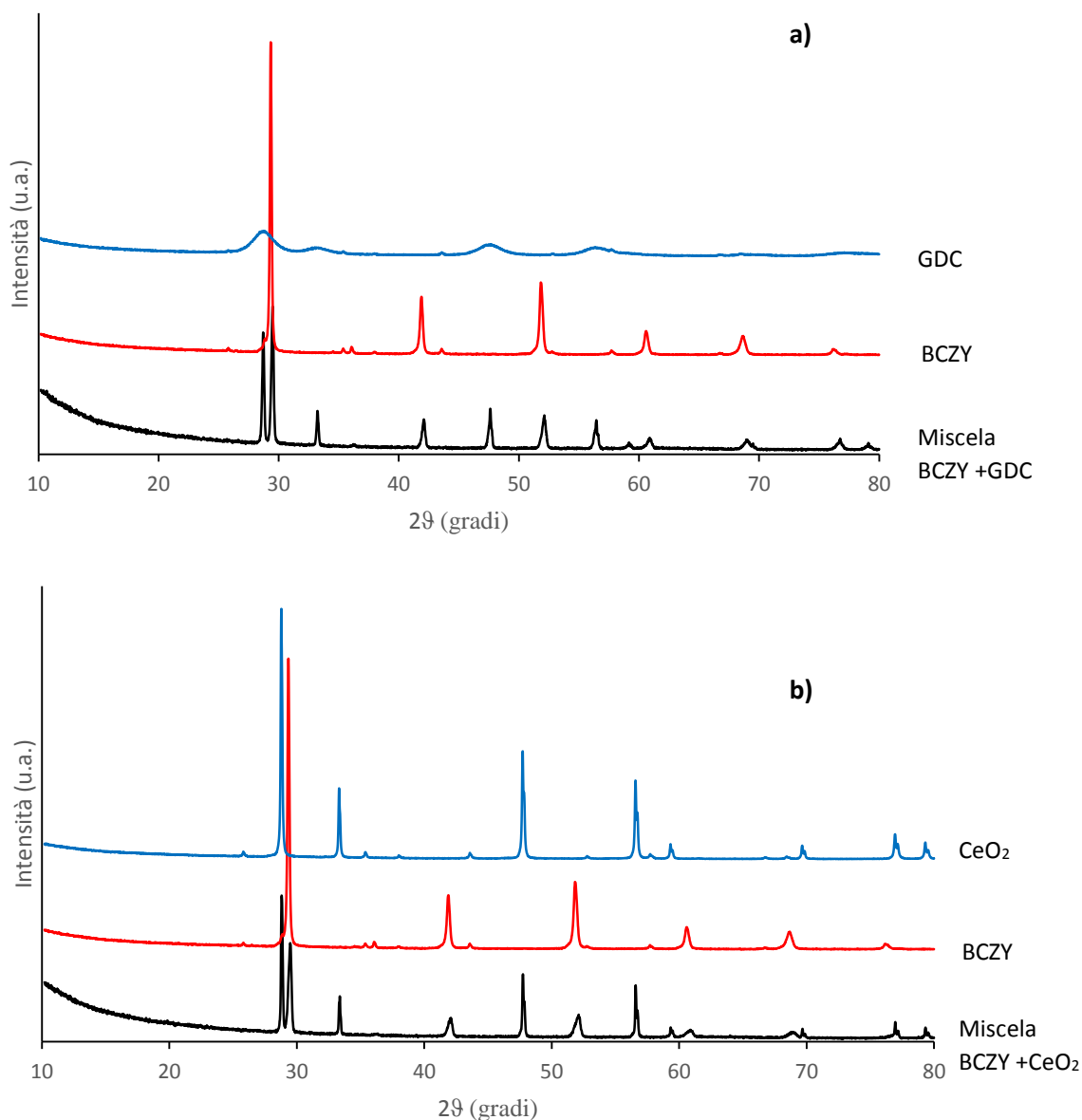


Figura 6.3 Confronto a) tra la miscela  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC) e  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY) con la fase  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$  (GDC) prima del trattamento termico in atmosfera riducente e con  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY), b) tra la miscela  $CeO_2$  e  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY) con la fase  $CeO_2$  prima del trattamento termico e con  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$  (BCZY).

Dall'analisi XRD non emergono interazioni chimiche tra le fasi o decomposizioni dovute all'ambiente riducente i quanto i diffrattogrammi sono sovrapponibili. Come nel caso di GDC trattata in aria (Figura 6.2), anche in atmosfera riducente si assiste ad un aumento delle dimensioni dei cristalliti di questo composto con la temperatura.

Dalle prove fin qui compiute quindi, la ceria e la ceria drogata gadolinio sono tra le selezionate le uniche fasi potenzialmente utilizzabili per la produzione di un materiale composito con BCZY. Come già detto in precedenza tuttavia, la stabilità chimica non è l'unica proprietà che questi sistemi devono soddisfare per poter essere considerati nella produzione di membrane per la separazione di idrogeno.

Un'altra importante caratteristica è la loro compatibilità termomeccanica.

A questo scopo sono state quindi effettuate prove dilatometriche su pastiglie ottenute con le polveri delle miscele, in modo tale da determinare il comportamento delle polveri in funzione della temperatura ed ottenere informazione sulla temperatura di inizio sinterizzazione ( $T_{\text{onset}}$ ), ovvero la temperatura alla quale si innescano i processi diffusivi degli atomi tra grani che permettono la chiusura delle porosità e l'ottenimento di un pezzo denso.

Per la realizzazione dei provini, le polveri sono state setacciate a 0.1 mm, quindi sottoposte a pressatura uniassiale in uno stampo rettangolare di dimensioni 0.5 cm x 3 cm ad una pressione di 750 kg/cm<sup>2</sup>.

Tutte le prove dilatometriche sono state condotte con una rampa di temperatura di 5°C/min fino a 1500°C.

In Figura 6.4 sono riportate le curve di sinterizzazione relative a BCZY e a due polveri di GDC di diversa area superficiale.

La prima GDC è la polvere testata in precedenza di superficie specifica pari a 220 m<sup>2</sup>/g (GDC\_AA), la seconda è una polvere della stessa composizione, ma di superficie specifica molto inferiore (6.8 m<sup>2</sup>/g, GDC\_BA).

La Figura 6.4 mostra come la polvere di GDC ad elevata area superficiale utilizzata nell'analisi XRD non abbia proprietà termomeccaniche compatibili con la fase BCZY, anche se risulta chimicamente stabile con essa: le  $T_{\text{onset}}$  delle due differiscono notevolmente (1190°C) così come i ritiri nell'intervallo di temperature indagato. Queste differenze di reattività potrebbero creare stress durante il trattamento termico che, non solo inibiscono la densificazione, ma possono portare alla rottura e delaminazione del pezzo.

## Risultati e Discussione

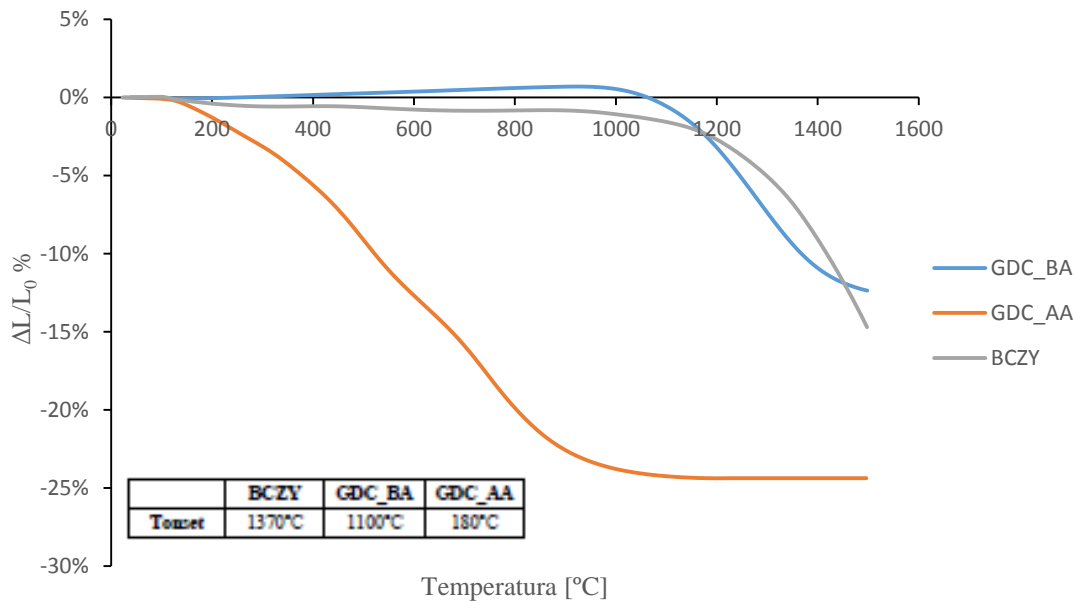


Figura 6.4 Confronto fra le curve dilatometriche delle polveri di GDC a differente area superficiale con quella della polvere BCZY.

Il differente comportamento termomeccanico registrato delle polveri di GDC a differente area superficiale rispecchia quello atteso in quanto, come noto dalla letteratura<sup>7</sup>, ad una maggiore area superficiale è associata una maggiore driving force per il processo di sinterizzazione che si traduce in una diminuzione della temperatura di densificazione.

La Figura 6.11 mostra come la polvere GDC\_BA abbia una T<sub>onset</sub> e un ritiro maggiormente compatibili a BCZY anche rispetto a CeO<sub>2</sub>.



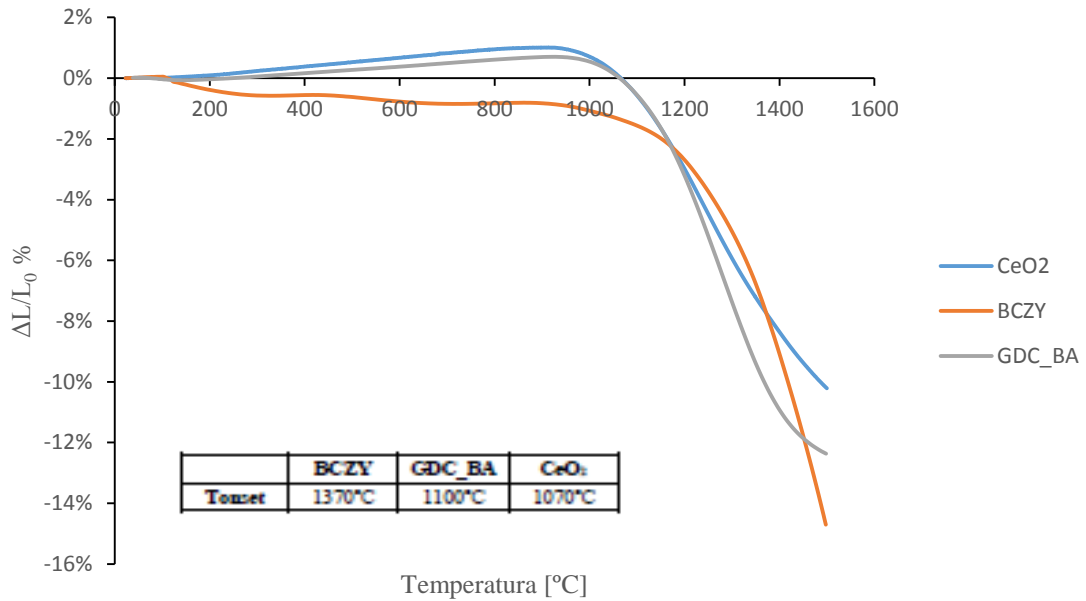


Figura 6.5 Confronto fra le curve dilatometriche di GDC\_BA, BCZY e CeO<sub>2</sub>.

Tale comportamento è confermato dalle analisi riportate in Figura 13, dove vengono confrontate le miscele con le due fasi elettroniche indagate.

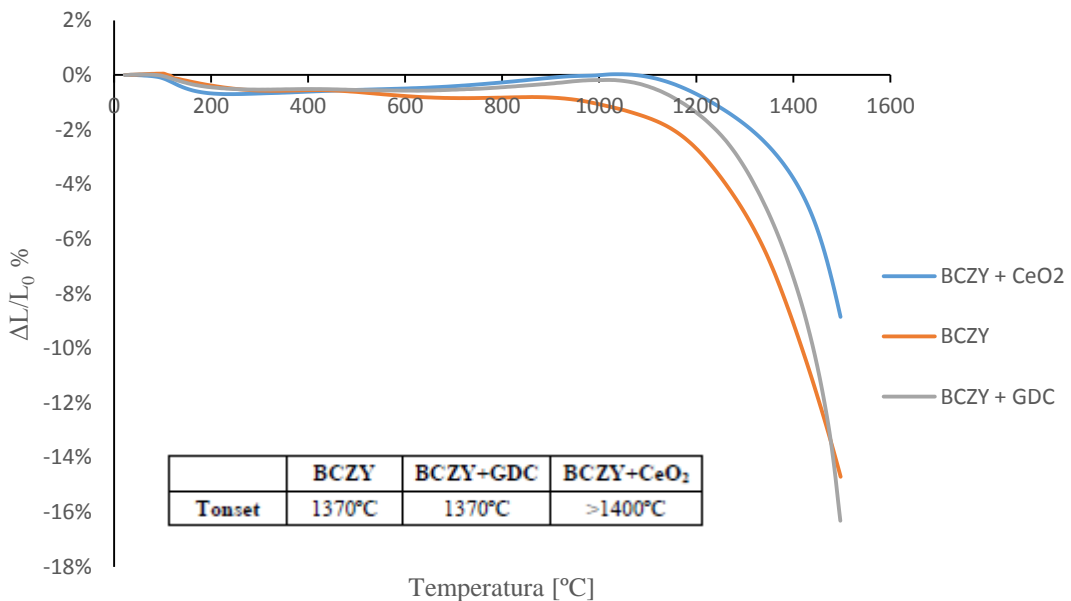


Figura 6.6 Confronto fra le curve dilatometriche della miscela di BCZY con GDC e quella della miscela BCZY e CeO<sub>2</sub>.

Dall'analisi delle curve delle miscele è possibile vedere come l'introduzione delle fasi refrattarie GDC e CeO<sub>2</sub> influisca sulla curva di sinterizzazione di BCZY.

## Risultati e Discussione

CeO<sub>2</sub> è molto più refrattaria e ritarda l'inizio di densificazione e la fa avvenire a temperature maggiori. La GDC invece, non solo ha la stessa temperatura di onset, ma addirittura promuove il ritiro facendolo avvenire in un range di temperature più ristretto.

Grazie alle analisi effettuate è stato possibile individuare la GDC come il sistema avente le migliori proprietà termomeccaniche tra quelle esaminate, essendo più compatibile con BCZY. Questa caratteristica permette il raggiungimento di una temperatura inferiore in fase di processo, con un conseguente abbassamento dei costi operativi per la realizzazione della membrana e riduzione del rischio di depauperamento di bario di BCZY a causa della volatilità, che ne comprometterebbe le proprietà di conduzione protonica.

Queste considerazioni portano ad indicare il sistema GDC come la fase elettronica più opportuna per la realizzazione della membrana a conduzione mista.

Tuttavia, come si può vedere dalla Figura 6.12, la miscela scelta presenta una temperatura di inizio sinterizzazione troppo elevata: nonostante le prove prevedano il raggiungimento di 1500°C, la curva non raggiunge il plateau caratteristico di fine sinterizzazione. Non è quindi possibile apprezzare appieno il ritiro massimo del materiale.

E' dunque necessario diminuire la temperatura di sinterizzazione del sistema BCZ-GDC per evitare che un'evaporazione sensibile del BaO porti ad un decremento della proprietà di conduzione protonica della fase.

Nel capitolo successivo viene quindi esposta la soluzione indagata per la soluzione a tale problema.

### 6.3 Sinterabilità del materiale composito BCZY-GDC

Le analisi precedenti hanno messo in luce come i sistemi studiati abbiano bisogno di alte temperature di sinterizzazione che oltre a comportare alti costi di processo, possono indurre la perdita di bario dalla struttura perovskitica compromettendo la funzionalità di conduzione protonica della membrana.

Risulta quindi necessario ridurre le temperature di densificazione del manufatto.

Una tecnica che viene utilizzata in campo ceramico per favorire la sinterabilità di sistemi refrattari è l'utilizzo di una fase che viene aggiunta alle polveri di partenza e che, interagendo con esse, favorisca la mobilità degli atomi in modo tale da abbassare la temperatura richiesta per ottenere un materiale con bassa porosità residua.

È stata quindi compiuta un'intensa ricerca bibliografica volta ad identificare il miglior additivo di sinterizzazione per il sistema di interesse.

In particolare il componente dovrebbe essere attivo sia nei confronti di BCZY che di GDC per indurre un processo omogeneo di densificazione.

La ricerca si è quindi focalizzata sui sistemi a base zirconato, cerato o cerato zirconato ed è stato trovato che per promuovere la densificazione vengono generalmente utilizzati composti di Cu, Co, Ni e Zn<sup>8</sup>.

Orlov et al. studiarono<sup>9</sup> per primi l'influenza del Cu nella sinterizzazione del sistema BaCeO<sub>3</sub>, riuscendo a raggiungere densità del 95% con l'aggiunta del 0.5% in peso di CuO. Il meccanismo secondo il quale CuO riesce a promuovere la sinterizzazione passa attraverso la formazione dell'eutettico BaCuO<sub>2</sub>•CuO che a 900°C è in fase liquida e promuove la mobilità delle particelle<sup>10</sup>.

Anche il Co risulta promuovere la sinterizzazione dei sistemi BaCe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> incrementandone la mobilità a bordo grano, come dimostra la minor temperatura di sinterizzazione necessaria per ottenere una densità del 93% della fase BaCe<sub>0.825</sub>Y<sub>0.1</sub>Co<sub>0.075</sub>O<sub>3</sub> (1300°C) rispetto alla fase BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (1550 °C)<sup>11</sup>.

È stato osservato che anche il Ni induce un abbassamento della temperatura di sinterizzazione grazie all'induzione di una maggiore mobilità del bordo grano. Tuttavia non risulta essere così efficiente come gli altri elementi riportati in quanto, a parità di condizioni, si ottengono densità minori del 15% a causa del basso limite di solubilità dell'elemento nel reticolo, che si aggira attorno all'1% molare. In più il Ni può portare

## Risultati e Discussione

alla formazione di impurezze durante il trattamento termico, come BaNiO<sub>3</sub> o BaY<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub><sup>12</sup>.

L'analisi della letteratura ha permesso di evidenziare come lo zinco ossido sia il miglior additivo<sup>13</sup> per sistemi BaCe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> drogato con Y. Infatti ZnO promuove la densificazione del sistema zirconato senza la formazione di fasi indesiderate e ne può aumentare la conducibilità elettrica, proprietà che si vuole incrementare nel sistema utilizzato per la realizzazione della membrana a separazione di idrogeno.

In letteratura è riportato che il meccanismo secondo il quale agisce l'ossido di zinco per promuovere la densificazione si basa sulla formazione dell'eutettico BaO•ZnO, secondo la reazione<sup>14</sup>:



La fase liquida formatasi durante il trattamento termico favorisce il mutuo scorrimento dei grani grazie ad un'azione di lubrificazione dovuta ad una buona bagnabilità del solido e la conseguentemente riduce la porosità del sistema.

Tuttavia, come si può vedere dalla reazione sopra, la stechiometria della fase perovskitica risulta essere alterata dalla formazione dell'eutettico: si viene a formare un sistema deficiente in bario, che può portare a proprietà di conduzione protonica non più ottimali.

In Tabella 6.4 sono riportati i sistemi di letteratura in cui ZnO è stato utilizzato, per completezza è stato riportato che l'effetto dello zinco su GDC.

Tipo di fase	Concentrazione ZnO	T sinterizzazione con ZnO (°C)	T sinterizzazione senza ZnO (°C)	Densità relativa senza ZnO (%)	Densità relativa con ZnO (%)	Fonte
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	4% n/n	1300	1325	68	96	15
BaZr <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	4% n/n	1300	1300	60	95	12
SrZr <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2.95</sub>	2% n/n	1350	1350	85	95	16
	3% n/n				96	
	4% n/n				97	
	5% n/n				95	
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.3</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	2% n/n	1300	1300	66	97	17
	4% n/n	1320	1320	57	95	18
Ba <sub>1.03</sub> Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.4</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.5 % w/w	1250	1250	50	96	14
	1% w/w	1150	1250	50	84	
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	1% n/n	1200	1300	95	97	19

Tabella 6.4 Analisi bibliografica sulla sinterabilità di sistemi a base zirconato, cerato o cerato zirconato.

Risulta evidente come l'aggiunta dell'additivo di sinterizzazione permetta un notevole aumento nella densità ottenuta e che la percentuale ottimale di ZnO per sistemi zirconati si aggira attorno al 4 % molare, mentre per i cerati è sufficiente l'1 % molare: questa differenza deriva dalla natura maggiormente refrattaria dei zirconati rispetto ai cerati.

Inoltre l'aggiunta di ZnO nel caso del sistema GDC, oltre a promuoverne la densificazione, ne aumenta la conducibilità elettrica in ambiente riducente, proprietà importante per additivi di sinterizzazione di sistemi utilizzati per la separazione di idrogeno<sup>19</sup>.

Lo zinco ossido è stato quindi considerato come additivo di sinterizzazione per il presente studio. Nel processo ceramico vengono utilizzati principalmente tre metodi per inserire nel sistema un additivo di sinterizzazione:

- Può essere aggiunto durante il processo di sintesi della fase desiderata andando a modificare la stechiometria del sistema, se solubile, anche solo parzialmente, in esso. Ad esempio può essere aggiunto ZnO agli ossidi di partenza di Ba, Ce, Zr e Y, in modo tale che dopo trattamento termico si ottenga la fase BCZY contenente all'interno dell'abito cristallino anche atomi di Zn che ne modificano la sinterabilità. Questo metodo non è particolarmente efficiente in quanto nella

sinterizzazione sono coinvolti principalmente gli atomi situati in prossimità del bordo grano quindi solo una frazione dell'additivo introdotto nel sistema esplica la sua funzione.

- Oppure può essere inserito nel sistema BCZY già sintetizzato sotto forma di ZnO. La miscela viene poi sottoposta a ball milling in modo tale da porre in intimo contatto le due polveri. L'utilizzo di questa tecnica può presentare problemi in fase di omogeneizzazione, in quanto l'additivo di sinterizzazione, perché espliciti la sua funzione, deve circondare le particelle di polvere da sinterizzare senza formare aggregati o zone disomogenee.
- Infine può essere introdotto nel sistema sotto forma di sale disciolto in una soluzione utilizzata per impregnare la polvere BCZY, e che viene trasformato in ossido durante un blando trattamento termico della polvere impregnata. L'ossido si forma direttamente sulle particelle di BCZY, rivestendole. La tecnica della precipitazione del precursore garantisce una migliore e più omogenea dispersione dell'additivo, favorendo la sinterizzazione.

Nella attività svolta presso ISTEC è stato condotto uno studio sull'utilizzo dell'additivo di sinterizzazione in tre forme differenti. In questo studio in fase di additivazione è stato tenuto conto della differente percentuale di promotore di sinterizzazione che richiedono le due polveri che devono formare il composito. Infatti per il sistema BCZY è necessario il 4 % molare di Zn, mentre per il sistema GDC è sufficiente l'1% molare. Lo zinco è stato additivato alla miscela BCZY-GDC sotto forma di polvere di ZnO, sotto forma di ZnO ottenuto per calcinazione di un sale precursore e sotto forma di sale come verrà spiegato più in dettaglio in seguito.

Additivo sotto forma di ZnO

Una tipologia di additivazione sperimentata è quella che prevede l'utilizzo di Zn sotto forma di polvere (ossido secondario) di ZnO (Sigma-Aldrich, dimensioni particelle medie  $\leq 100\text{nm}$ ) aggiunta a quelle di GDC e BCZY (ossidi primari). La miscelazione è stata effettuata per via umida utilizzando etanolo in ball milling in cui sono state inserite le polveri BCZY, GDC e ZnO. La sospensione è stata poi portata a secchezza e la polvere ottenuta è stata macinata con mortaio d'Agata e setacciata a  $100\ \mu\text{m}$ . Le piccole dimensioni delle particelle di ZnO permettono una distribuzione più efficiente dell'additivo, che rivestono in modo omogeneo le particelle degli ossidi da sinterizzare.

Additivo ZnO ottenuto per calcinazione di un sale precursore

Un'altra tipologia sperimentata prevede l'utilizzo dell'additivo sotto forma di ZnO ottenuto per calcinazione del sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , scelto in base alle considerazioni che saranno esposte nel prossimo paragrafo. Il sale viene aggiunto alla sospensione delle polveri di GDC e BCZY in etanolo, sempre tenendo conto delle relative percentuali molari di Zn necessari per ogni fase. La miscelazione è stata effettuata per via umida in etanolo tramite ball milling. La sospensione contenente entrambi gli ossidi primari e il sale precursore è stata poi portata a secchezza con rotavapor per accelerare il processo di precipitazione del sale sulle particelle degli ossidi primari. Successivamente il sistema è stato calcinato a  $600^\circ\text{C}$  per 30 minuti in modo tale da ottenere l'ossido dalla decomposizione del nitrato. L'ossido formatosi seguendo questa metodologia si trova nella forma e nella posizione più efficiente per promuovere la densificazione in quanto è uniformemente distribuito tra le particelle da sinterizzare.

Additivo  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Con quest'ultima tecnica di additivazione sperimentata si utilizza direttamente il precursore sotto forma di sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich). Per le prove di sinterabilità le polveri BCZY e GDC in etanolo sono additate con l'aggiunta del sale alla sospensione. La miscelazione è stata effettuata per via umida tramite ball milling. La

## Risultati e Discussione

polvere ottenuta dopo essiccamento è stata macinata con mortaio d'Agata e setacciata a 100  $\mu\text{m}$ .

La scelta del sale nitrato è il risultato di prove di solubilità (Tabella 6.5) di vari sali nella miscela azeotropica metiletilchetone-etanolo, il solvente utilizzato nel processo di formatura di tape casting per la realizzazione degli strati della membrana.

Sale	Concentrazione soluzione ottenuta
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	8.40 mol/L
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	<0.23 mol/L
$\text{ZnCl}_2$	7.73 mol/L

Tabella 6.5 Prove di solubilità dei sali precursori dell'additivo di sinterizzazione.

Le prove di solubilità sono state effettuate in questo solvente perché l'intento è quello di introdurre l'additivo di sinterizzazione direttamente in fase di formatura, senza nessun pretrattamento delle polveri. In questo modo il sale viene considerato come tutti gli altri componenti della sospensione che viene colata per ottenere gli strati attraverso tape casting.

Questo metodo di additivazione rappresenta quindi una via innovativa per il processo di realizzazione delle membrane in quanto permetterebbe di evitare una fase di pretrattamento delle polveri previsto per il metodo di additivazione classico descritto in precedenza (Figura 6.13).

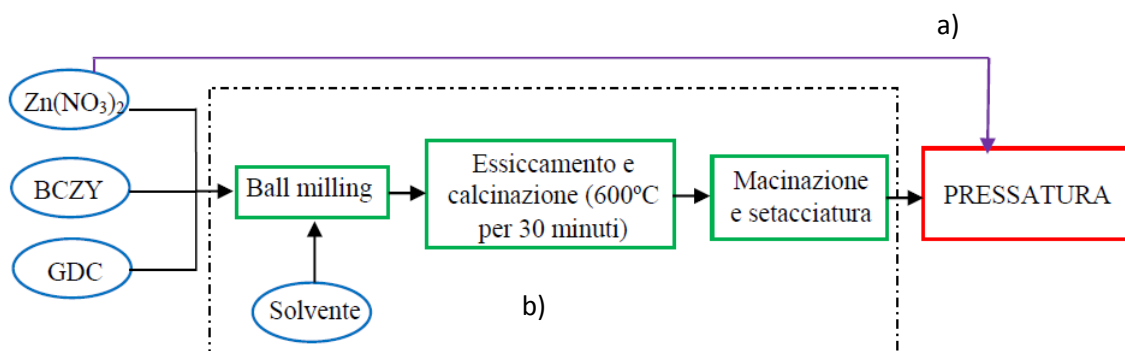


Figura 6.7 Confronto schematico delle operazioni richieste per le differenti additivazioni, a) via sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e b) via sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  calcinato.



Ciò si riflette in un processo più appetibile a livello industriale in quanto presenta una maggior semplicità, velocità ed economicità.

Come si può vedere, le tre differenti tipologie di additivazione, non solo portano alla formazione di sistemi che differiscono per natura e disposizione delle fasi presenti, ma portano anche a processi di realizzazione del manufatto finale che differiscono nel numero e nella tipologia delle operazioni.

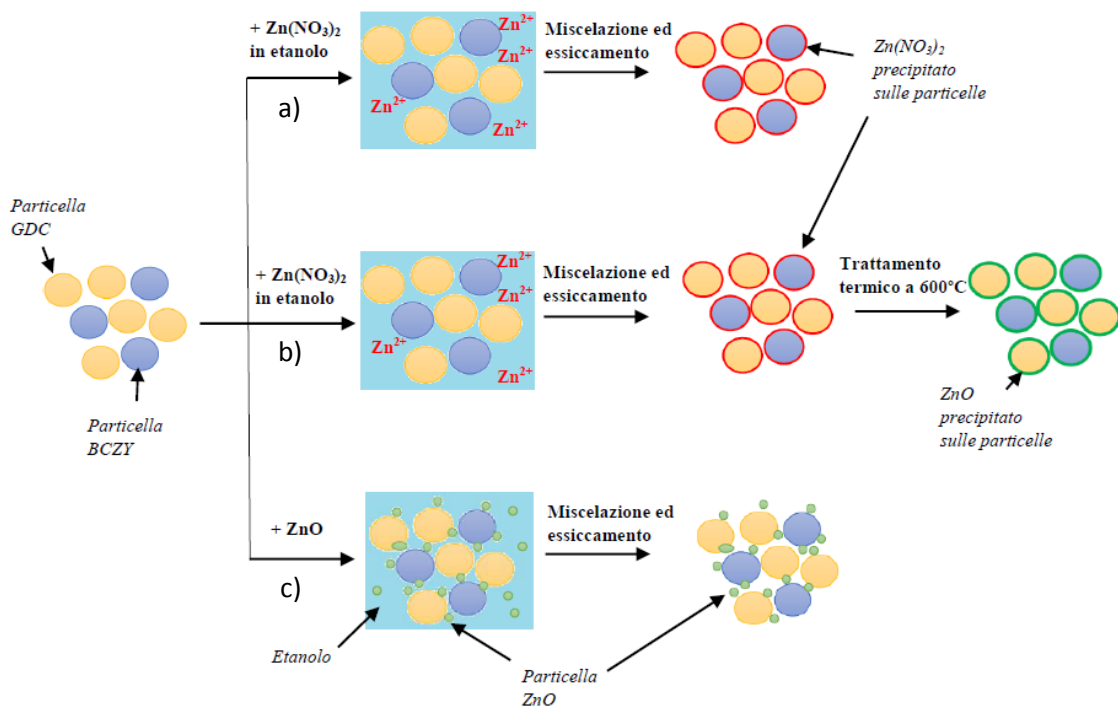


Figura 6.8 Rappresentazione dei passaggi e delle fasi nei tre metodi di additivazione studiati: a) sotto forma di  $Zn(NO_3)_2$  b) di  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e c)  $ZnO$ .

Per lo studio della sinterabilità del sistema, prove dilatometriche sono state effettuate non solo sulle singole fasi additate, ma anche sulla miscela BCZY-GDC in rapporto volumetrico 50:50 con la relativa quantità di Zn per ogni fase. Le prove termomeccaniche riportate non solo permettono l'analisi di come l'additivo modifichi il processo di densificazione di ogni fase e della miscela, ma anche la comparazione dei differenti metodi di addizione.

Dall'analisi delle curve riportate in Figura 13 è possibile vedere come l'1% molare di Zn abbassi la  $T_{onset}$  della polvere GDC di circa  $150^\circ C$  (da  $1100$  a  $940^\circ C$ ) indipendentemente dal metodo di aggiunta. Così come la temperatura di inizio sinterizzazione, anche le

## Risultati e Discussione

velocità massime di ritiro nei tre casi sono pressoché identiche e portano ad un valore di ritiro maggiore rispetto alla polvere non additivata. L'unica differenza riscontrata consiste nelle entità di ritiro massimo (Tabella 6.5) in quanto la curva ottenuta con il sale di Zn calcinato presenta il ritiro maggiore (15.68%) dovuto ad un migliore impaccamento e alla più efficiente distribuzione dell'additivo rispetto a quando si trova sotto forma di ossido (Figura 6.9)

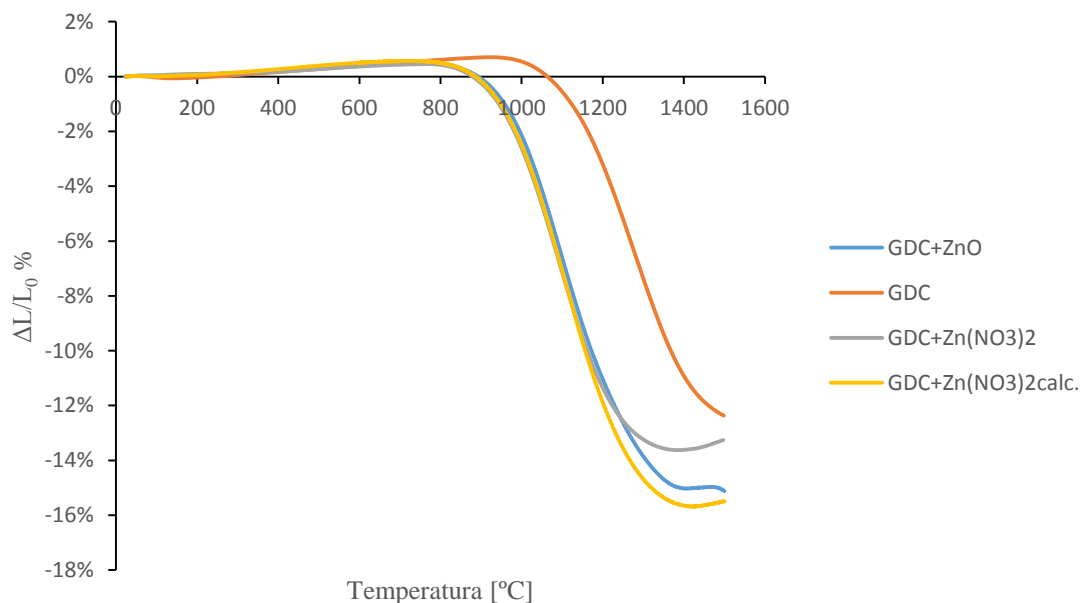


Figura 6.9 Confronto fra le curve dilatometriche di GDC con i tre differenti metodi di additivazione e senza additivo.

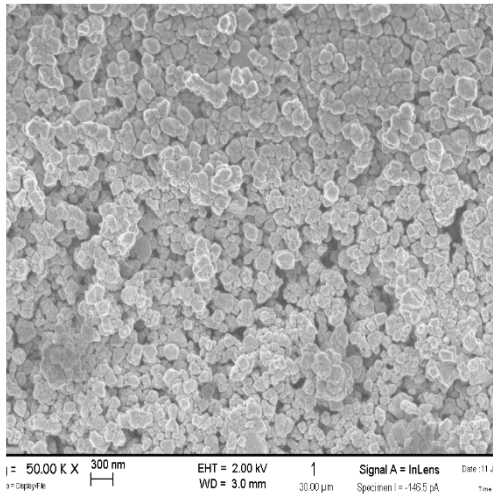
	<b>GDC</b>	<b>GDC+ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>GDC+ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato</b>	<b>GDC+ ZnO</b>
<b>Tonset (°C)</b>	1300°C	1000 °C	1000 °C	1000 °C
<b>Ritiro massimo (%)</b>	12.37%	13.63%	15.68%	15.12%

Tabella 6.6 Caratteristiche delle curve dilatometriche della polvere GDC senza additivo di sinterizzazione e delle polveri con i tre metodi di additivazione.

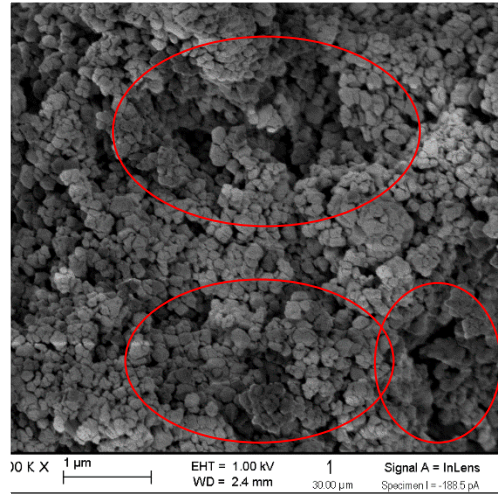
In Figura 6.10 è possibile vedere come la polvere pressata con l'additivo ZnO presenti un maggior grado di porosità, come evidenziato dai cerchi in rosso.

Il fatto che il ritiro della polvere additivata con il sale non calcinato sia minore è imputabile alla decomposizione del nitrato che in temperatura crea delle porosità che il sistema non riesce più a chiudere.

Morfologia polvere GDC con  $Zn(NO_3)_2$  calcinato.



Morfologia polvere GDC con ZnO.



*Figura 6.10 Confronto tra le morfologie delle polveri pressate di GDC con due differenti additivi di sinterizzazione.*

L'andamento delle prove sulla polvere di GDC non è rispecchiato dal comportamento termomeccanico della polvere di BCZY additivato nelle tre differenti modalità (Figura 6.11).

## Risultati e Discussione

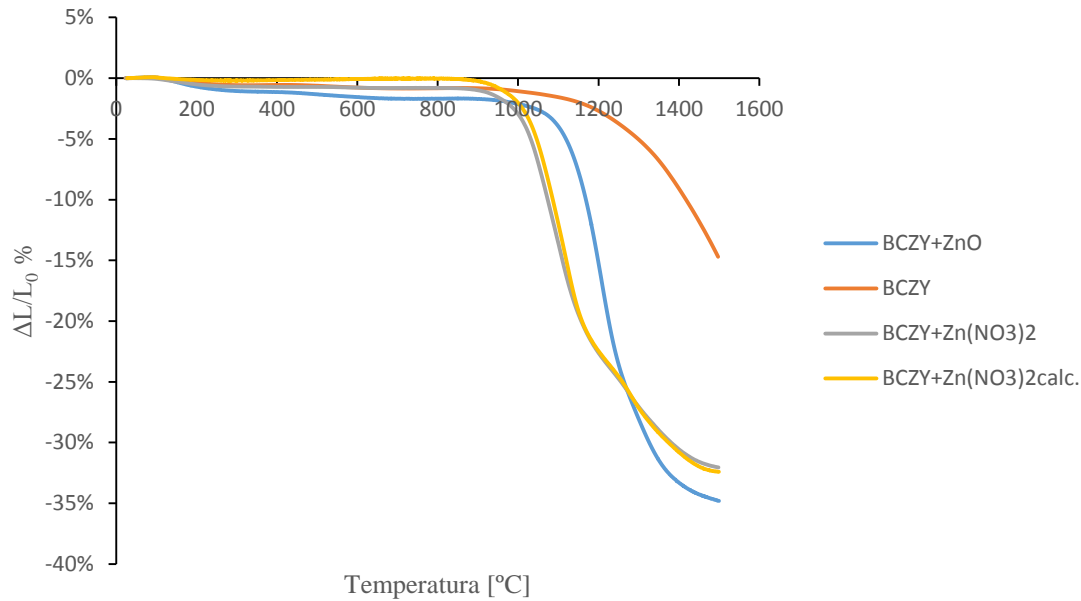


Figura 6.11 Confronto fra le curve dilatometriche di BCZY con i tre differenti metodi di additivazione e senza additivo.

In termini di diminuzione di temperatura di inizio sinterizzazione, l'additivo più efficiente risulta essere  $Zn(NO_3)_2$  calcinato. Tuttavia dall'analisi emerge che, nonostante ZnO diminuisca in misura minore la  $T_{onset}$  rispetto alle altre forme di additivo (Tabella 6.7), garantisce un ritiro maggiore in un intervallo di temperature minore rispetto alle densificazioni ottenute col nitrato o nitrato calcinato.

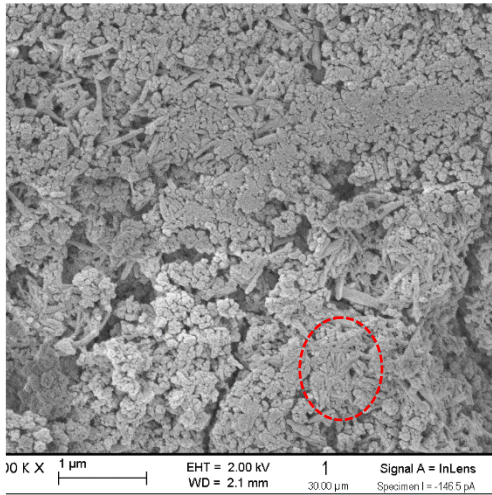
	<b>BCZY</b>	<b>BCZY + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>BCZY + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato</b>	<b>BCZY + ZnO</b>
<b>Tonset (°C)</b>	1370°C	1020 °C	1000°C	1100°C
<b>Ritiro massimo (%)</b>	14.71%	32.05%	32.41%	34.81%

Tabella 6.7 Caratteristiche delle curve dilatometriche della polvere BCZY senza additivo di sinterizzazione e delle polveri con i tre metodi di additivazione.

Il sistema BCZY quindi, a differenza di GDC, riesce a raggiungere una maggior densità pur partendo da un impaccamento non efficiente dovuto alle particelle aciculari di ZnO.

Dalla Figura 6.12 si può vedere come le particelle aciculari di ZnO siano presenti in tutta la matrice, nonostante formino alcuni aggregati (cerchio tratteggiato rosso).

Morfologia polvere BCZY con ZnO.



Morfologia polvere GDC con ZnO.

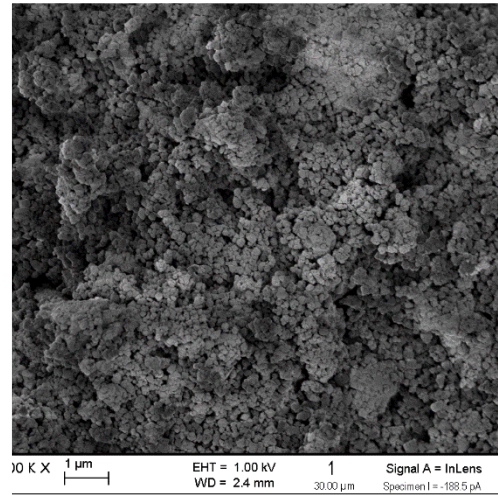


Figura 6.12 Confronto tra le morfologie delle polveri pressate di BCZY e GDC additivate con ZnO. A sinistra, cerchiato in rosso, un aggregato delle particelle di ZnO.

La temperatura di inizio sinterizzazione della polvere BCZY diminuisce di circa 300°C con l'aggiunta del 4% molare di Zn nitrato e Zn nitrato calcinato, inoltre permette di apprezzare a pieno lo sviluppo della curva dilatometrica che presenta due velocità massime di sinterizzazione (la prima a 1100°C e la seconda a 1300°C) che possono essere dovute ad una distribuzione granulometrica bimodale delle particelle di BCZY, difficilmente apprezzabile dalle analisi di microscopia eseguite.

Dal confronto tra la curve dilatometriche della miscela BCZY-GDC additivata e quella della stessa miscela (Figura 6.13), è possibile rilevare una diminuzione di circa 300°C della  $T_{\text{onset}}$  dovuta all'utilizzo dell'additivo di sinterizzazione nelle tre forme. Anche se le tre curve sono molto simili, l'additivazione col sale nitrato calcinato porta ad un ritiro leggermente maggiore del sistema (Tabella 6.8).

## Risultati e Discussione

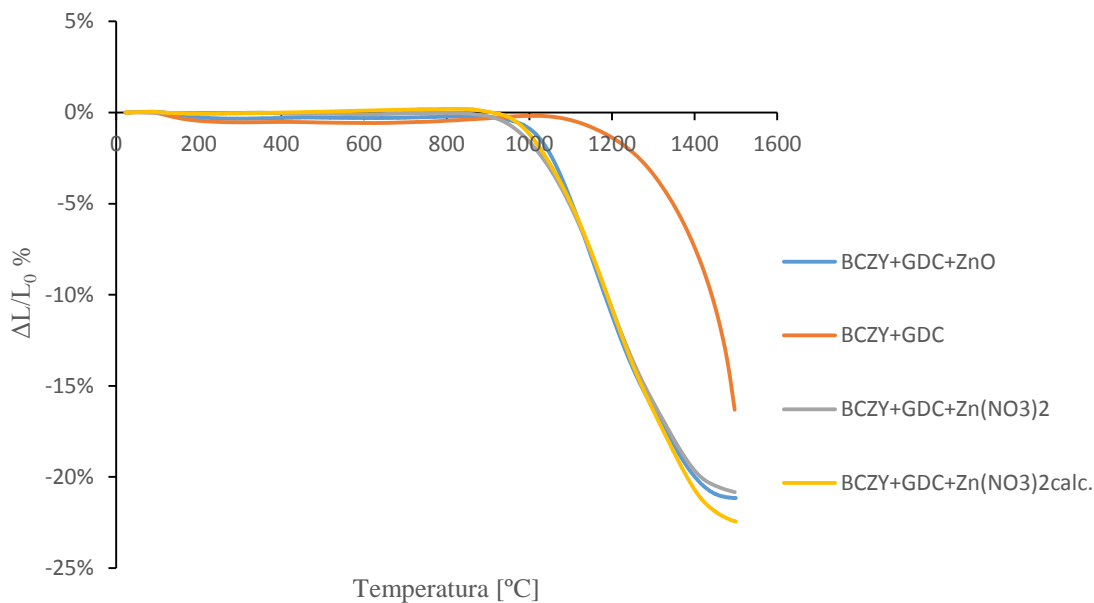


Figura 6.13 Confronto fra le curve dilatometriche delle miscele BCZY-GDC con i tre differenti metodi di additivazione e senza additivo.

	<b>BCZY + GDC</b>	<b>BCZY + GDC + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>BCZY + GDC + Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato</b>	<b>BCZY + GDC + ZnO</b>
<b>Tonset (°C)</b>	1370°C	1000 °C	980°C	1020°C
<b>Ritiro massimo (%)</b>	16.31%	20.84%	22.46%	21.16%

Tabella 6.8 Caratteristiche delle curve dilatometriche della miscela BCZY-GDC senza additivo di sinterizzazione e delle polveri con i tre metodi di additivazione.

Per studiare la sinterabilità del sistema, oltre ad analisi dilatometriche, sono state anche effettuate misure di densità in verde e in sinterizzato di pastiglie della miscela BCZY-GDC con i tre differenti additivi: la miscela con Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la miscela con Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato e la miscela con ZnO.

Per la realizzazione delle pastiglie, sono stati utilizzati due metodi di pressatura: la pressatura uniassiale in uno stampo circolare di 1.5 cm di diametro ad una pressione di 750 kg/cm<sup>2</sup> e la pressatura isostatica a freddo a 3000 bar (CIP).

Le pastiglie sono poi state sinterizzate a 1400°C con un tempo di permanenza di 4 ore e con una rampa di riscaldamento di 150°C/h.

I valori di densità relativa riportati in Tabella 6.9 sono stati ottenuti con il metodo di Archimede in isopropanolo. Generalmente il mezzo utilizzato per eseguire queste prove è l'acqua, tuttavia a causa dell'instabilità chimica in ambiente acquoso dei sistemi studiati, è necessario utilizzare un fluido differente.

Additivo miscela	Pressatura	Densità in verde %	Densità sinterizzati %
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Uniassiale	49,3 ± 0,2	97,3 ± 0,3
	CIP	59,7 ± 0,5	97,3 ± 0,7
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> calcinato	Uniassiale	48,6 ± 0,2	97,3 ± 0,3
	CIP	57,3 ± 0,1	97,6 ± 0,3
ZnO	Uniassiale	47,4 ± 0,1	95,9 ± 0,3
	CIP	55,9 ± 0,4	96,8 ± 0,1

Tabella 6.9 Valori di densità calcolate con il metodo di Archimede in isopropanolo delle pastiglie di miscela BCZY-GDC additivate con in tre metodi.

La differente tecnica di pressatura porta a valori di densità differenti soprattutto nei provini in verde, infatti la pressatura isostatica a freddo permette il raggiungimento di valori di densità maggiori rispetto alla pressa uniassiale grazie alla maggior pressione raggiunta in fase di formatura che permette un miglior impaccamento delle polveri.

La differenza delle due tecniche di formatura non risulta però così apprezzabile nel confronto dei pezzi sinterizzati. I valori simili di densità delle pastiglie sinterizzate indica che non è necessario raggiungere elevate pressioni in fase di formatura per ottenere buoni valori di densità.

Dall'analisi effettuata è anche possibile vedere come l'additivazione con ZnO dia valori di densità inferiori rispetto agli altri metodi, risultato in accordo con le analisi dilatometriche (Figura 6.13). Ciò è imputabile ad un impaccamento meno efficiente delle polveri con l'additivo, come si può vedere dall'analisi di microscopia a scansione elettronica (SEM) (Figura 6.14).

Dalla morfologia delle polveri pressate della miscela BCZY-GDC con ZnO riportata in Figura 19, si può infatti vedere come le particelle dell'ossido di Zn dalla forma aciculare non si dispongano tra le particelle degli ossidi primari in maniera ottimale, ma lascino nel campione in verde una grande porzione di volume non occupato dalle particelle che non si riesce a colmare in fase di sinterizzazione.

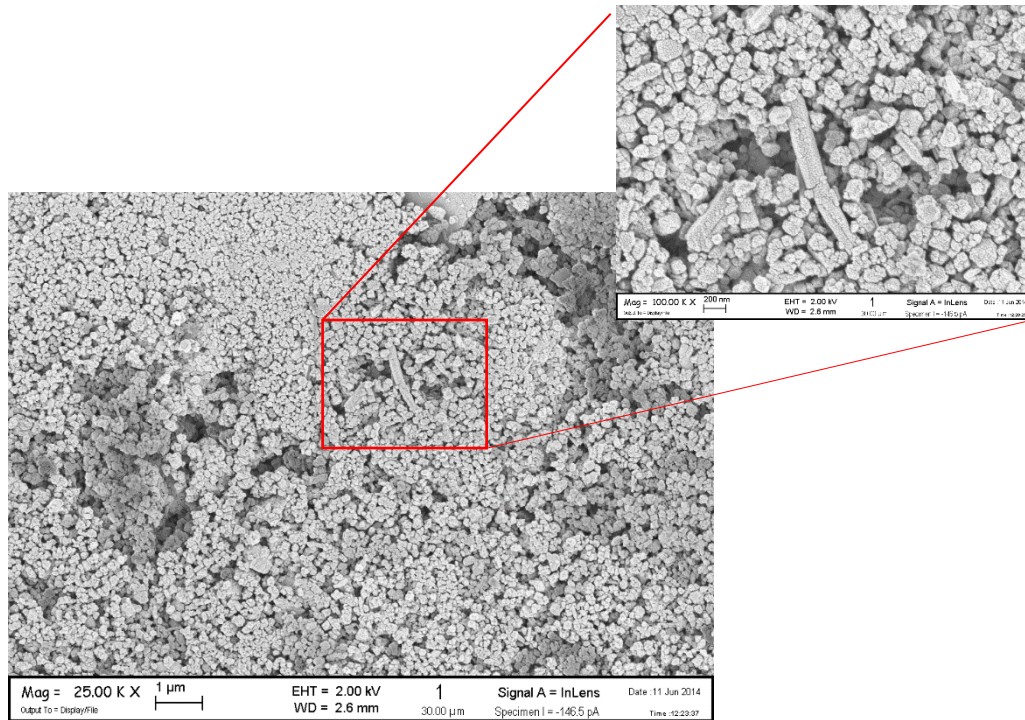


Figura 6.14 Immagine SEM della miscela BCZY-GDC additivata con ZnO con ingrandimento del particolare della particella con forma aciculare dell'additivo.

Al contrario, la tecnica di additivazione con  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  calcinato presenta una morfologia molto più omogenea e con una porosità in verde minore (Figura 6.15): ciò è in linea con un valore maggiore di densità (circa 97%, contro il 95% raggiunto con l'utilizzo di ZnO).



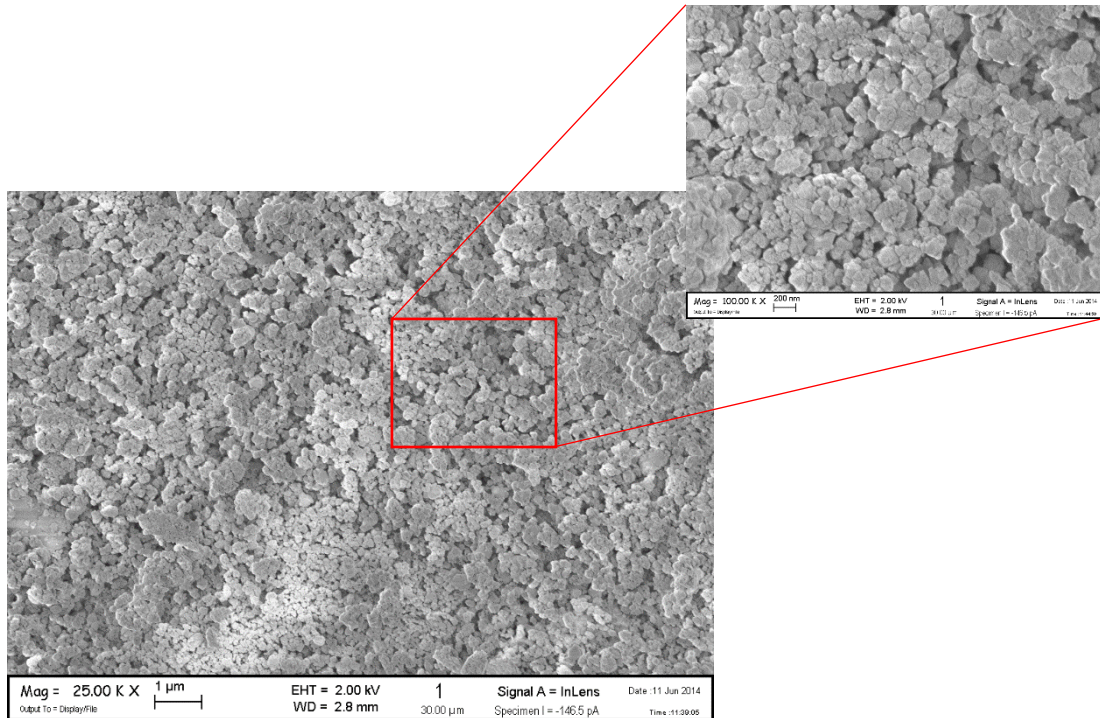


Figura 6.15 Immagine SEM della miscela BCZY-GDC additivata con  $Zn(NO_3)_2$  calcinato con ingrandimento.

In base ai risultati delle analisi sulla sinterabilità del materiale composito BCZY-GDC è possibile dire che con tutte e tre le tre tecniche di additivazione studiate si ottiene una buona densificazione del pezzo. Tuttavia i risultati migliori si registrano con l'utilizzo del sale nitrato precursore, sia nella forma tal quale che in quella calcinata, mentre con l'additivazione di ZnO si registrano valori di densità minore a causa del meno efficiente impaccamento dopo pressatura. I provini che hanno mostrato valori di densità maggiori sono quelli in cui è stato utilizzato  $Zn(NO_3)_2$  calcinato, additivo risultato più performante anche con le analisi dilatometriche (Figura 6.13).

L'utilizzo di un sale solubile nel solvente utilizzato permette il miglior grado di omogeneizzazione e quindi di impaccamento durante la fase di formatura che si traduce in una minor porosità residua dopo sinterizzazione.

## **6.4 Produzione membrane asimmetriche BCZY/BCZY-GDC.**

Il colaggio su nastro (tape casting) è il processo di formatura più idoneo per la produzione di componenti ceramici di superficie ampia, sottili e piani difficili da ottenere per pressatura. Per questo motivo è una tecnica importante nel settore dei materiali ceramici avanzati. In questo elaborato si vuole ottenere uno strato sottile, dell'ordine delle decina di micron), il più denso possibile contenente le fasi BCZY e GDC supportato su un nastro più spesso (ordine di centinaia di micron) poroso.

Per la produzione di un bilayer, i due nastri in verde ottenuti dopo evaporazione del solvente possono essere punzonati (tagliati) con la geometria desiderata, impilati uno sull'altro per poi essere sottoposti al processo di laminazione (termocompressione), al quale seguono i trattamenti termici di debonding per l'eliminazione degli additivi organici e di sinterizzazione che porta al consolidamento del manufatto finale.

La realizzazione di bilayer mediante tape casting prevede quindi le seguenti fasi:

1. realizzazione di una sospensione stabile e con proprietà reologiche adatte al colaggio;
2. processo di punzonatura e laminazione;
3. trattamento termico di debonding e sinterizzazione.

### **6.4.1 Formatura tramite tape casting**

Per le formulazioni delle colate con la polvere BCZY, è stata presa come riferimento la formulazione ottimizzata da prove precedenti realizzate presso ISTECH per il colaggio della polvere di BCY ( $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ ), sistema che differisce chimicamente da quello utilizzato in questa attività di tesi per la presenza del catione  $\text{Zr}^{4+}$ .

#### Ottimizzazione formulazione e processo per ottenimento del supporto poroso.

Per l'ottenimento di un supporto con spessore maggiore rispetto al film supportato, la distanza fra il nastro trasportatore e la parte inferiore della lama utilizzata per la stesura della barbotina è stata fissata a 1.5 mm, in modo tale da ottenere dopo evaporazione del solvente nastri con spessore di circa 400  $\mu\text{m}$ .

In Tabella 6.10 sono riportate le composizioni delle sospensioni utilizzate nel processo di ottimizzazione. In particolare la formulazione contiene, oltre alla polvere BCZY in soluzione di miscela metiletilchetone-etanolo, anche la glicerina trioleata (GTO) come deflocculante, l'amido di riso come porizzante, il legante commerciale B98 (Monsanto) e il plasticizzante benzilbutilftalato S160 descritti nel Capitolo 5 "Parte Sperimentale" di questo elaborato.

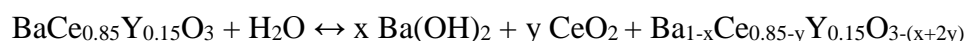
		Colata 1	Colata 2	Colata 3
<b>Materiali [vol.%]</b>	BCZY	12,08	11,90	9,60
	MEK+EtOH	60,56	61,14	61,50
	GTO	1,30	1,28	1,04
	A.RISO	8,05	7,93	6,40
	B98	8,58	8,45	10,23
	S160	9,42	9,28	12,23

Tabella 6.10 Materiali per il colaggio del supporto poroso.

Le prime due prove (Colata 1 e Colata 2) vengono effettuate utilizzando la stessa formulazione ma con due tempi di miscelazione del plastificante differenti: la Colata 1 con tempo di miscelazione in ball milling di 24 ore, mentre per la Colata 2 il tempo di miscelazione è stato ridotto a due ore.

Nonostante la prima colata derivi da esperienze precedenti, la variazione del tempo di miscelazione è stato considerato per l'effetto che può indurre in sistemi a base di bario. È stato verificato infatti come la polvere di BCY ( $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ ) se sottoposta a lunghi cicli di macinazione porti alla formazione di un gel che impedisce il colaggio. Tale fenomeno è in genere legato a reazioni di peptizzazione promossa da idrossidi di bario, la cui formazione è favorita da lunghi tempi di miscelazione.

Infatti è ben noto che i materiali bario cerati in presenza di acqua formano l'idrossido di bario:



L'acqua può essere presente nei solventi organici utilizzati per la formatura se non disidratati perfettamente.

## Risultati e Discussione

A sua volta il bario idrossido all'interno della sospensione può reagire a sua volta con i gruppi idrossilici -OH terminali del legante o con altro bario idrossido formando un network che conferisce proprietà reologiche alla sospensione non ottimali per il processo di formatura.

Nonostante la differenza di composizione chimica della polvere utilizzata per quest'attività di tesi consista solo nella sostituzione di un 20 % del Ce con Zr, è stato scelto di verificare l'aumento esponenziale delle viscosità nell'ultimo stadio di aggiunta adottando nelle prime due colate tempi di miscelazione differenti.

Durante la preparazione della Colata 1 (Tabella 6.10) non si è verificata la formazione del gel, fenomeno che può essere dovuto alla miglior stabilità chimica conferita dallo zirconio, come già discusso nel Capitolo 2: i sistemi bario zirconati infatti hanno una minor tendenza a formare idrossidi o carbonati di bario rispetto ai bario cerati, responsabili delle interazioni descritte sopra.

Tuttavia il tape dopo essiccamento non risulta integro, ma sono presenti numerose crepe dovute alla bassa percentuale di legante utilizzata, come si può vedere dalla Figura 20. La miscelazione eccessiva può causare una degradazione meccanica delle macromolecole del legante che non riesce più ad esercitare la sua funzione di matrice nella quale mantenere unite e fisicamente connesse le particelle di polvere.



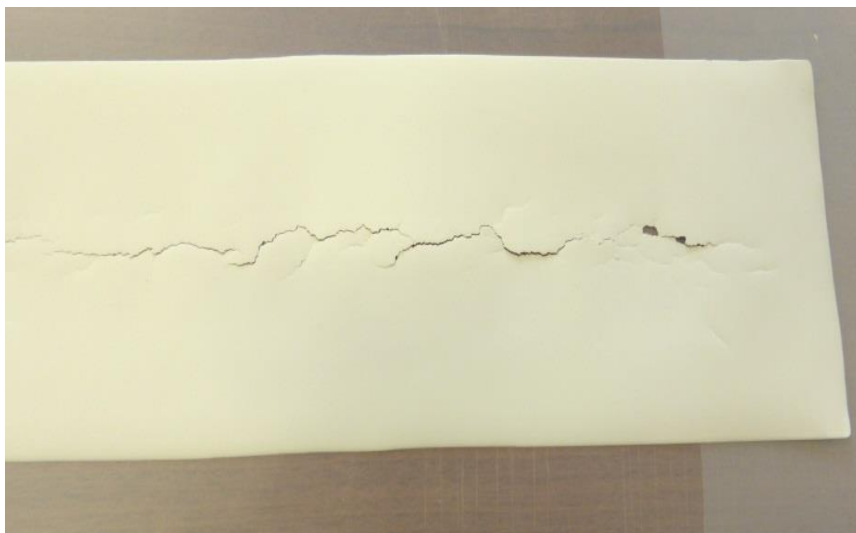
*Figura 6.16 Fratture Colata 1 presenti lungo tutta la lunghezza del nastro.*

L'eccessiva miscelazione in ball milling può infatti andare a modificare le interazioni tra le fasi costituenti il sistema, in particolare tra il legante e il plastificante e/o tra il legante e il disperdente, responsabili dell'integrità del tape.

La necessità dell'aggiunta di legante nella formulazione è confermata dal sistema difettivo riscontrato anche nel tape della Colata 2, che dopo essiccamento presenta una lunga cricca nella zona centrale e risulta essere molto rigido e fragile (Figura 6.17).

La differente morfologia della frattura avvenuta durante essiccamento è probabilmente dovuta al diverso tempo di macinazione dello step finale della preparazione della sospensione, in quanto è l'unico parametro che varia tra le due prove.

Il tempo di miscelazione inferiore nello step finale è preferibile in quanto la superficie del tape ottenuto con la Colata 2 non presenta più gli avvallamenti in superficie dovuti alla degradazione meccanica del legante.



*Figura 6.17 Frattura della Colata 2 presente nella zona centrale del nastro.*

A causa della formazione dei difetti presenti nelle colate effettuate, è stato scelto di incrementare la quantità di legante (B98) e di plasticizzante (S160) del 50% (Tabella 6.10), con lo scopo di fornire al materiale una maggior flessibilità ed elasticità per impedire la frattura durante essiccamento.

L'evaporazione del solvente è un fenomeno superficiale e graduale che crea tensioni all'interno della struttura del tape. Se il nastro da colare non possiede un quantitativo di legante sufficiente da conferire al sistema le proprietà meccaniche necessarie per

## Risultati e Discussione

sopportare questi sforzi, viene meno l'integrità strutturale e insorgono le cricche. È infatti noto che la difficoltà dell'ottenimento di tape integri aumenta all'aumentare dello spessore del nastro che si vuole colare in quanto il processo lento di evaporazione del solvente porta a tensioni e disomogeneità nel tape che ne compromettono la funzionalità. Per controbilanciare l'aumento della parte di organico della formulazione, è stata aumentata anche la percentuale di solvente, in modo tale da garantire una buona miscelazione del sistema necessario per l'ottenimento di sospensioni omogenee.

Grazie a queste modifiche nelle formulazioni, si è riusciti ad ottenere con la Colata 3 un tape integro, flessibile ed elastico, con un lievissimo grado di difettività dovuta alla presenza di piccoli e sporadici grumi (Figura 6.18).



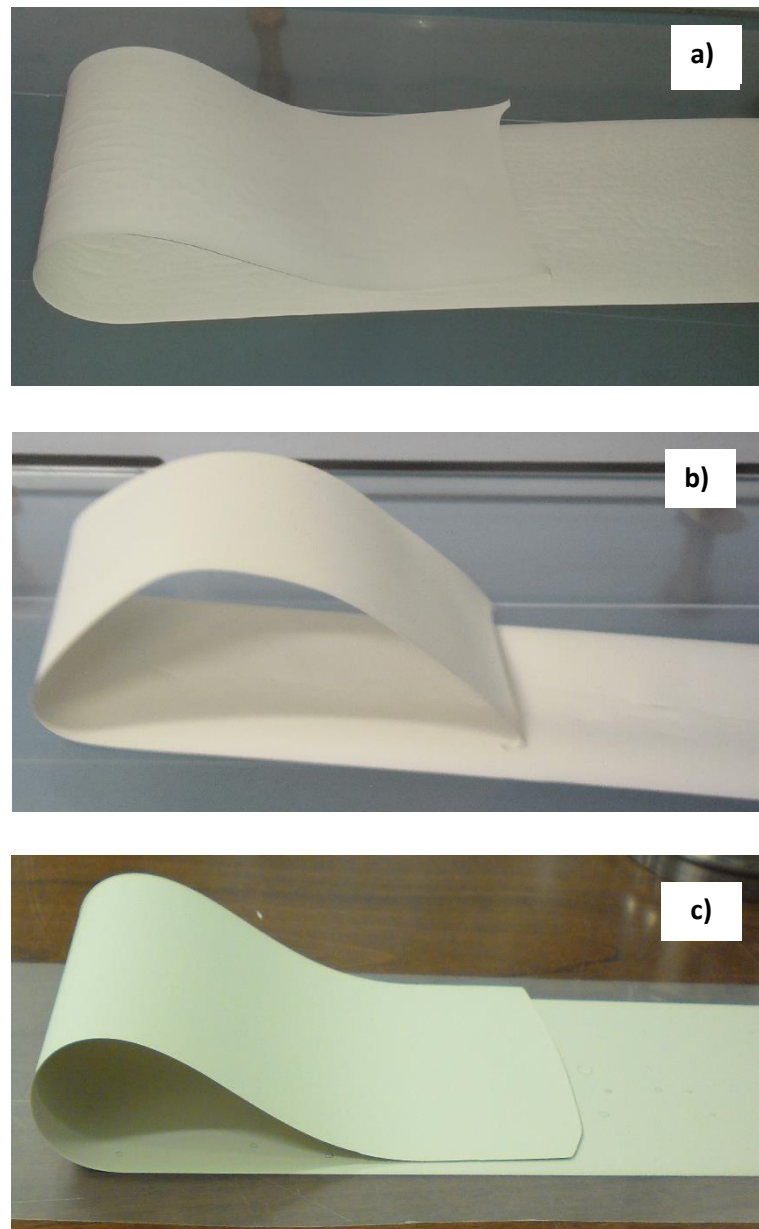
*Figura 6.18 Foto di grumi della Colata 3.*

I difetti possono essere dovuti all'inglobatura di piccoli grumi essiccati e caduti durante il processo di filtrazione immediatamente precedente al colaggio.

Per tutti e tre i tape è stato misurato uno spessore omogeneo di circa 400 $\mu$ m.

Il processo di ottimizzazione è ben visibile in Figura 23, dove sono messe a confronto le tre colate effettuate.

Nella Colata 1 (Figura 6.19 a) sono visibili numerose e piccole cricche che permettono al tape di ripiegarsi su se stesso nonostante sia rigido. Anche il tape in verde ottenuto con la Colata 2 è molto rigido (Figura 6.19 b), infatti non si riesce a ripiegare su se stesso come un nastro flessibile.



*Figura 6.19 Foto dei nastri di supporto a) Colata 1: il tape risulta rigido e sono visibili le fratture; b) Colata 2: il tape risulta rigido; c) Colata 3: tape avente plasticità ottimale e assenza di difetti.*

L'aumento della percentuale di legante per conferire una struttura più consolidata al tape e di plastificante per aumentarne la tenacità hanno permesso l'ottenimento di un tape flessibile tale da poter essere maneggiato senza che si verifichi la formazione di difetti (Figura 6.19 c).

Ottimizzazione formulazione e processo per ottenimento dello strato denso

Come già menzionato, lo strato denso e sottile è quello che conferisce al bilayer le proprietà di conduzione mista, e quindi deve essere composto da una fase conduttrice protonica ed una elettronica che lavorino sinergicamente per la permeazione di H<sub>2</sub>.

In Tabella 6.11 sono riportate tutte le formulazioni delle barbotine per le colate e il loro processo di preparazione indicando per ogni step quale tipo di fase viene aggiunta e il tempo di miscelazione in ball milling.

		Colata 4	Colata 5	Colata 6	Colata 7	Colata 8
Materiali [vol. %]	BCZY	12,03	5,67	5,67	5,68*	5,67
	GDC	-	5,67	5,67	5,68*	5,67
	ZnO	-	-	-	-	0,11
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	0,23	-	-
	MEK+EtOH	74,58	70,35	70,15	70,32	70,24
	GTO	1,3	1,22	1,22	1,22	1,22
	B98	4,07	8,62	8,61	8,63	8,62
	S160	5,99	8,47	8,45	8,47	8,47
Processo	I stadio: ball milling 10 min	GTO + solv.	GTO + solv.	GTO + solv. + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	GTO + solv.	
	II stadio: ball milling 24 h	BCZY	BCZY + GDC	BCZY + GDC	BCZY + GDC additivati con Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> calcinato	BCZY + GDC
	III stadio: ball milling 24 h	B98				ZnO
	IV stadio: ball milling 2 h	S160				B98 <sup>+</sup>
	V stadio: ball milling 2 h	-	-	-	-	S160

Tabella 6.11 Materiali e processo per il colaggio del film sottile. (\*) percentuale volumetrica delle polveri già additivate con Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato. (+) per questo stadio il tempo di ball milling è durato 24 h.



L'ottimizzazione del processo per l'ottenimento del tape è stata sviluppata per step: prima è stata ottimizzata la colata con la sola fase BCZY (Colata 4), poi è stato studiato il processo con l'aggiunta della fase GDC (Colata 5) nel sistema, infine è stato studiato l'effetto dovuto all'introduzione nel sistema dell'additivo di sinterizzazione nelle tre metodologie viste nello studio di sinterabilità (Colate 6, 7, 8).

Per la prima formulazione (Colata 4), si è partiti dalla formulazione ottimizzata del supporto, e contiene solo la fase BCZY conduttrice protonica per ottenere le prime informazioni del nuovo sistema che si vuole studiare: utilizzando la formulazione riportata in tabella è stato ottenuto un tape con spessore di circa 25 µm, privo di difetti superficiali, ma fragile e poco elastico.

Per migliorare le proprietà meccaniche del tape, come nel caso del colaggio del supporto, la percentuale di legante e plasticizzante utilizzate per le sospensioni successive sono state incrementate del 30%.

Adottando questa modifica del quantitativo di legante e plasticizzante è stata realizzata una sospensione stabile e con le giuste proprietà reologiche per essere colata contenente sia la fase BCZY che GDC. Come si può vedere dalla Tabella 11, le due fasi sono state aggiunte in egual volume, in modo tale che il layer formato abbia proprietà di conduzione mista protonica ed elettronica nella misura richiesta dalla stechiometria della reazione di dissociazione che ha luogo sulla superficie della membrana:



Dato che per questa formulazione è stata sostituita la metà del volume di BCZY con GDC, e avendo le due polveri aree specifiche simili, il quantitativo di disperdente è stato lasciato invariato, in quanto la sua funzione di stabilizzazione prevede un meccanismo di interazione con l'area superficiale della la polvere. Il tape ottenuto con questa formulazione risulta essere, dopo essiccamento, privo di difetti superficiali e con buone proprietà meccaniche.

Ottenuta una sospensione del sistema BCZY-GDC stabile, si è proseguito aggiungendo al sistema l'additivo di sinterizzazione, introdotto nelle formulazioni delle barbotine delle Colate 6, 7 e 8 in quantità tale da rispettare le formulazioni dei sistemi delle prove di sinterizzazione delle pastiglie e delle prove dilatometriche, ovvero introducendo per la fase BCZY il 4% molare di Zn e per la fase GDC l'1% molare. E' inoltre da notare che per tutte e tre le metodologie di additivazione, le due polveri non sono additate

singolarmente, ma vengono introdotte entrambe contemporaneamente nel sistema che contiene il quantitativo totale di additivo richiesto. Anche nel caso dell'utilizzo di  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  calcinato le operazioni di precipitazione dell'additivo sotto forma di sale sulla superficie degli ossidi primari e di successiva decomposizione per l'ottenimento dell'ossido di zinco sono state effettuate sulla miscela BCZY-GDC e non sulle polveri singole.

Questa operazione permette, oltre ad una esemplificazione del processo, anche una comparazione del comportamento dei tape additivati in fase di sinterizzazione.

Quindi, con la Colata 6, è stato introdotto nel sistema il sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  nella prima fase di miscelazione col solvente, in modo tale che le polveri aggiunte nel secondo step si ritrovino in un ambiente uniforme, mantenendo costanti le quantità di organico della colata precedente. La presenza del sale nella sospensione non ha dato interazioni indesiderate tra le fasi costituenti la sospensione e, come si può vedere dalla Figura 6.20, anche in questo caso il tape risulta omogeneo, oltre che possedere buone proprietà meccaniche e senza difetti.

Anche la sospensione di polveri di ossidi primari rivestiti con l'additivo tramite pre-trattamento termico utilizzata nella Colata 7 è risultata essere stabile e il tape ottenuto presenta tutte le caratteristiche ottimali desiderate.

Per l'utilizzo del precursore sotto forma di ossido (Colata 8) è stato necessario implementare un ulteriore stadio di miscelazione (Tabella 6.11) in modo tale da garantire l'omogeneizzazione della sospensione, e quindi l'ottenimento di un tape con migliori proprietà meccaniche e chimiche, come si può vedere dalla Figura 6.20.

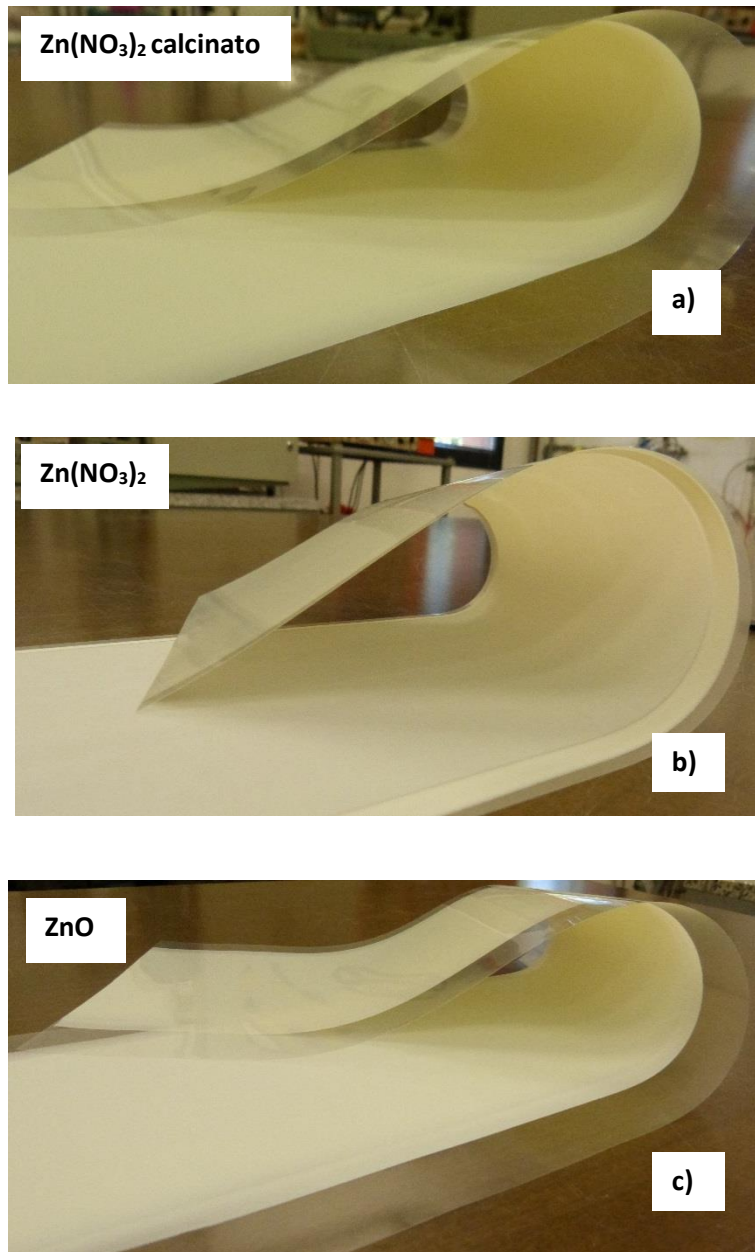


Figura 6.20 Foto dei tape sottili (20  $\mu\text{m}$  circa) a) additivato con  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  calcinato b) additivato con  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  c) additivato con  $\text{ZnO}$ .

Analizzando e confrontando i processi di preparazione delle sospensioni con l'additivo di sinterizzazione per il colaggio su nastro (Figura 6.21), è possibile vedere che nel caso dell'utilizzo del sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  solubilizzato nel solvente il processo risulta estremamente semplificato, in quanto la solubilizzazione è un passaggio che non presenta particolari difficoltà operative.

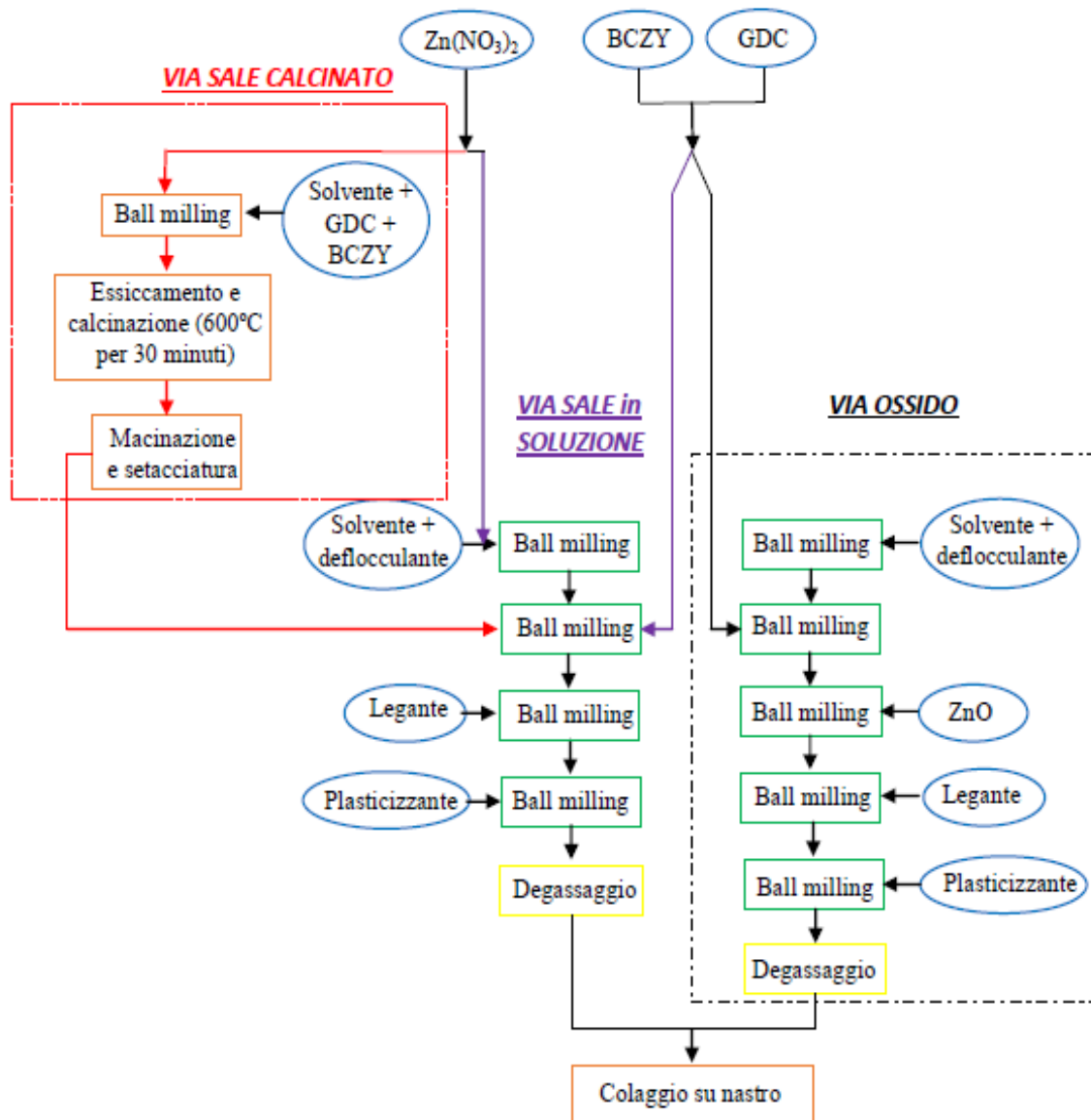


Figura 6.21 Schema dei processi globali per l'ottenimento di una sospensione per tape casting con i tre differenti metodi di additivazione.

L'esemplificazione del processo viene meno quando, come nel caso della Colata 7, si utilizzano le polveri di ossidi primari rivestiti con l'additivo, in quanto è necessario un pre-trattamento schematizzato in figura che comprende la calcinazione del sale precipitato sulle particelle di GDC e BCZY a 600°C per 30 minuti (riquadro rosso).

Invece l'utilizzo del promotore di sinterizzazione sotto forma di polvere di ZnO, come nel caso della Colata 8, richiede un passaggio di miscelazione ball milling in più durante la fase della preparazione della barbotina (riquadro tratteggiato nero).

#### **6.4.2 Punzonatura e laminazione bilayer**

Come già detto in precedenza, uno dei vantaggi della formatura per tape casting è l'ottenimento di un manufatto flessibile, con geometria piana, che può essere sagomato con comuni utensili da taglio nella forma desiderata.

Per ottenere i provini con la forma circolare richiesta dalla geometria del portacampione dell'impianto che testa la permeazione di idrogeno, i nastri in verde sono stati inizialmente punzonati per conferire una geometria quadrata (6.7 x 6.7 cm), quindi sono stati impilati in modo tale da ottenere la geometria del manufatto desiderata (un film sottile di miscela BCZY-GDC supportato su di un nastro spesso di BCZY) e laminati. Applicando una certa pressione ad una opportuna temperatura si induce l'adesione dei due strati in un bilayer in verde. Il processo di laminazione prevede un accurato controllo delle variabili temperatura, pressione e durata dell'applicazione della pressione, in modo tale da ottenere un rammollimento della fase polimerica dei tape che, unito all'azione della pressione protratta nel tempo, ne permette l'adesione. Temperature o pressioni troppo basse non permettono l'adesione dei due strati, mentre condizioni eccessivamente spinte possono portare all'effetto di "squeezing", ovvero alla deformazione del laminato con perdita del materiale.

La fase di ottimizzazione del processo di laminazione è schematizzato in Tabella 6.12, dove si può vedere come la termocompressione preveda una prima fase di omogeneizzazione della temperatura (primo step) a pressione atmosferica, seguita da una seconda fase in cui è applicata la pressione voluta.

## Risultati e Discussione

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Numero step</b>	<b>Pressione (bar)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Note</b>
<i>Prova 1</i>	40	Primo step:	1	5	Nessuna adesione.
		Secondo step:	3	5	
<i>Prova 2</i>	50	Primo step:	1	5	Adesione solo nei bordi.
		Secondo step:	3	5	
<i>Prova 3</i>	50	Primo step:	1	5	Adesione migliorata ma non completa.
		Secondo step:	4	5	
<i>Prova 4</i>	50	Primo step:	1	5	Buona adesione senza fenomeni di squeezing apprezzabili.
		Secondo step:	4	8	

*Tabella 6.12 Prove per l'ottimizzazione del processo di laminazione per l'ottenimento della membrana asimmetrica.*

La prima prova viene eseguita con parametri standard di laminazione di bilayer che però non portano all'adesione dei due strati a causa della temperatura non sufficientemente elevata da indurre il rammollimento del sistema polimerico dei tape in modo tale da saldarli tra loro. La temperatura è stata quindi incrementata di 10°C mantenendo invariati gli altri parametri di tempo e pressione esercitata (Prova 2). L'adesione ottenuta non è completa, ma è presente solo nei bordi dei layer. Questo fenomeno è spiegabile tenendo conto del fatto che il calore penetra nel materiale dalla superficie esterna, quindi i bordi hanno una permanenza alla giusta temperatura di laminazione per un periodo di tempo maggiore. Tale supposizione è confermata dal miglioramento della qualità dell'adesione aumentando la pressione applicata, anche se l'adesione dei due layer non è ancora completa.

Per ottenere la laminazione del bilayer è stata dunque necessaria una maggior permanenza in temperatura, 12 minuti rispetto ai 10 iniziali (Prova 4).

Una volta ottenuto il bilayer a geometria quadrata, sono stati ottenuti i provini con l'utilizzo di un punzone con geometria circolare (diametro 2.6 cm).

### 6.4.3 Debonding e sinterizzazione

L'effetto dell'additivo di sinterizzazione è dipendente non solo dal materiale ma anche dal metodo di formatura. Per questo motivo l'influenza del metodo di additivazione è stato anche studiato su multilayer ottenuti per laminazione di 10 film ricavate dalle colate ottimizzate in precedenza sinterizzati a 1400°C. Infatti, rispetto alle prove di sinterizzazione con le polveri, nel caso dei multilayer il sistema che si vuole sinterizzare contiene anche la fase organica necessaria per il processo di formatura che può andare ad interferire con l'azione dell'additivo.

Con questa prova si vuole indagare la densificazione dello strato responsabile della separazione vera e propria, che quindi deve possedere la densità maggiore possibile in modo tale da assicurare la permeazione esclusiva dell'idrogeno. L'utilizzo di multilayer si rende necessario in quanto un singolo strato ceramico in verde ha circa 20 µm di spessore e quindi non possiede le proprietà meccaniche necessarie per essere manipolato dopo sinterizzazione.

I risultati della misura di densità col metodo di Archimede riportati in Tabella 6.13, si discostano da quelli ottenuti dall'analisi delle pastiglie (Tabella 6.9).

<b>Provino</b>	<b>Densità tape sinterizzati %</b>	<b>Densità delle corrispondenti pastiglie %</b>
Multilayer con Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	96,4 ± 2	97,3 ± 0,3
Multilayer con Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> calcinato	95,3 ± 2	97,3 ± 0,3
Multilayer con ZnO	97,3 ± 1	95,9 ± 0,3

Tabella 6.13 Confronto tra densità di multilayer ottenuti con i tre differenti metodi di additivazione.

In particolare dal confronto emerge che la densificazione dei multilayer contenenti Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato portino a valori di densità inferiore (96 e 95% rispettivamente) rispetto al 97% ottenuto con i provini sotto forma di pastiglie.

È comunque da sottolineare che l'errore associato alla misura dell'analisi riportata in Tabella 13 di densità dei multilaminati, a causa del minor peso, sia generalmente molto maggiore rispetto a quello delle pastiglie, come si può vedere dai valori delle deviazioni standard percentuali riportate. In Figura 27 sono riportate le immagini SEM dei multilayer sinterizzati con i tre differenti additivi. In particolare si può osservare come si

## Risultati e Discussione

ottengano risultati differenti nei tre casi a parità di condizioni operative di laminazione e sinterizzazione.

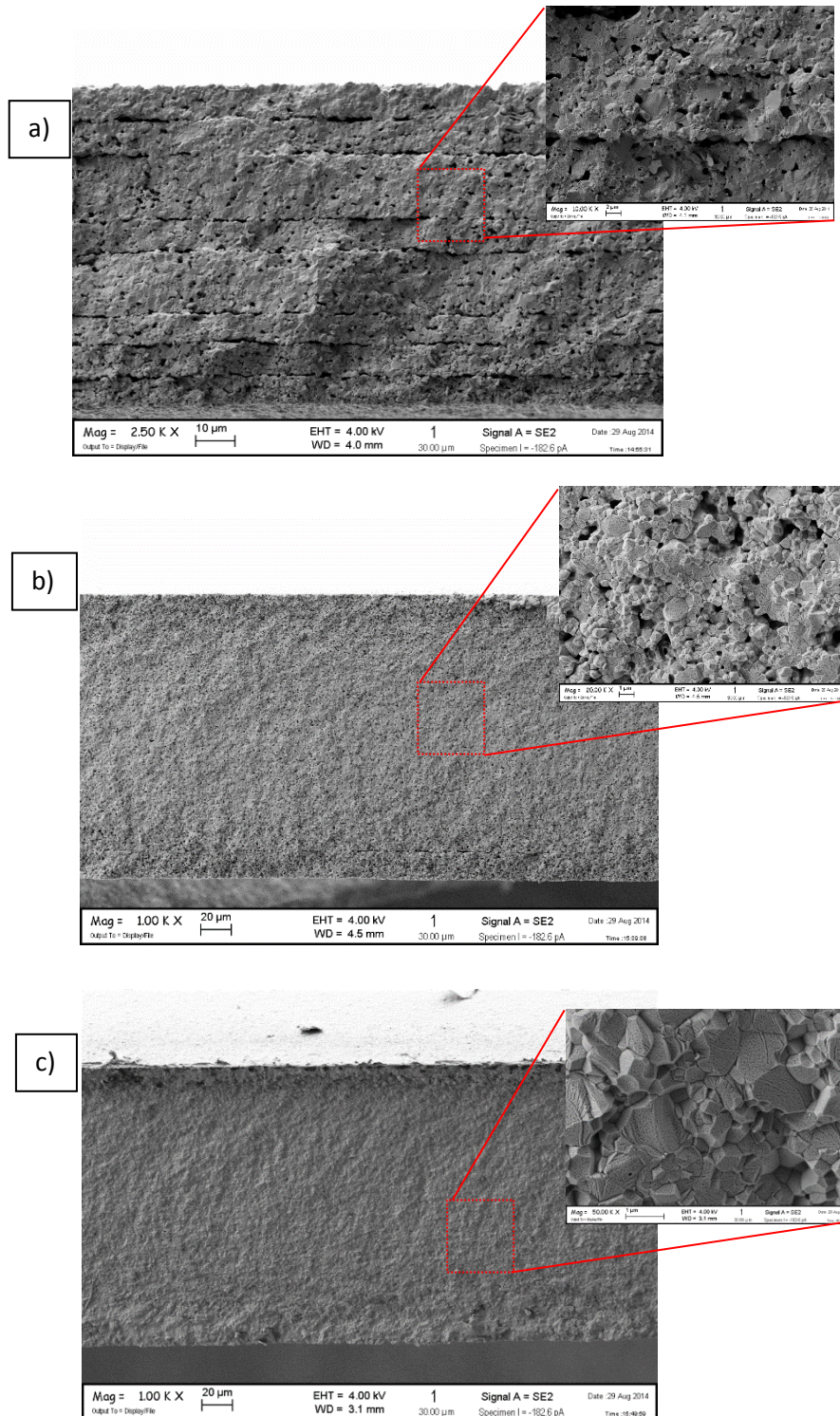


Figura 6.22 Immagini SEM dei multilayer sinterizzati con l'additivo a)  $Zn(NO_3)_2$ , b)  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e c) ZnO.



In particolare nella Figura 6.22 a) si possono distinguere i 10 strati distinti costituenti il multilayer a causa di una non ottimale procedura di laminazione. Macroscopicamente il multilayer appariva ben laminato, tuttavia con l'analisi microscopica si è visto che gli strati non sono ben adesi per formare un unico pezzo, ma ci sono delle cavità tra gli strati adiacenti. Tale fenomeno è possibile che sia dovuto ad una insufficiente quantità di fase organica nel tape che ha portato ad una scarsa adesione.

Il multilayer sinterizzato con  $Zn(NO_3)_2$  calcinato ha manifestato migliori proprietà di laminazione, tuttavia non ottimale in quanto è comunque visibile uno dei dieci layer staccato dal resto del pezzo.

L'additivo ZnO porta ad una densificazione del multilayer maggiore rispetto al sale nitrato e al sale nitrato calcinato, come è ben visibile nell'ingrandimento riportato in Figura 6.22 c). Inoltre si può vedere come il multilaminato in esame presenti una bassa porosità residua grazie ad una laminazione efficiente che ha permesso il consolidamento dei 10 strati in un unico pezzo durante la sinterizzazione, a differenza del caso del multilaminato con  $Zn(NO_3)_2$ .

La dipendenza dell'effetto dell'additivo di sinterizzazione dal metodo di formatura, oltre dai valori di densità riportati in Tabella 6.13, lo si può notare anche con le analisi di microscopia elettronica riportata in Figura 6.23, in cui si confrontano le immagini delle fratture lucidate della pastiglie sinterizzate con l'additivo  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e ZnO. In particolare si può notare come l'additivo ZnO porti ad una inferiore porosità rispetto al multilayer sinterizzato (Figura 6.22 c), mentre nel caso dell'additivo  $Zn(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2$  calcinato i multilayer (Figura 6.22 a e b) manifestano una maggiore densità rispetto alle pastiglie (Figura 6.23 a e b).

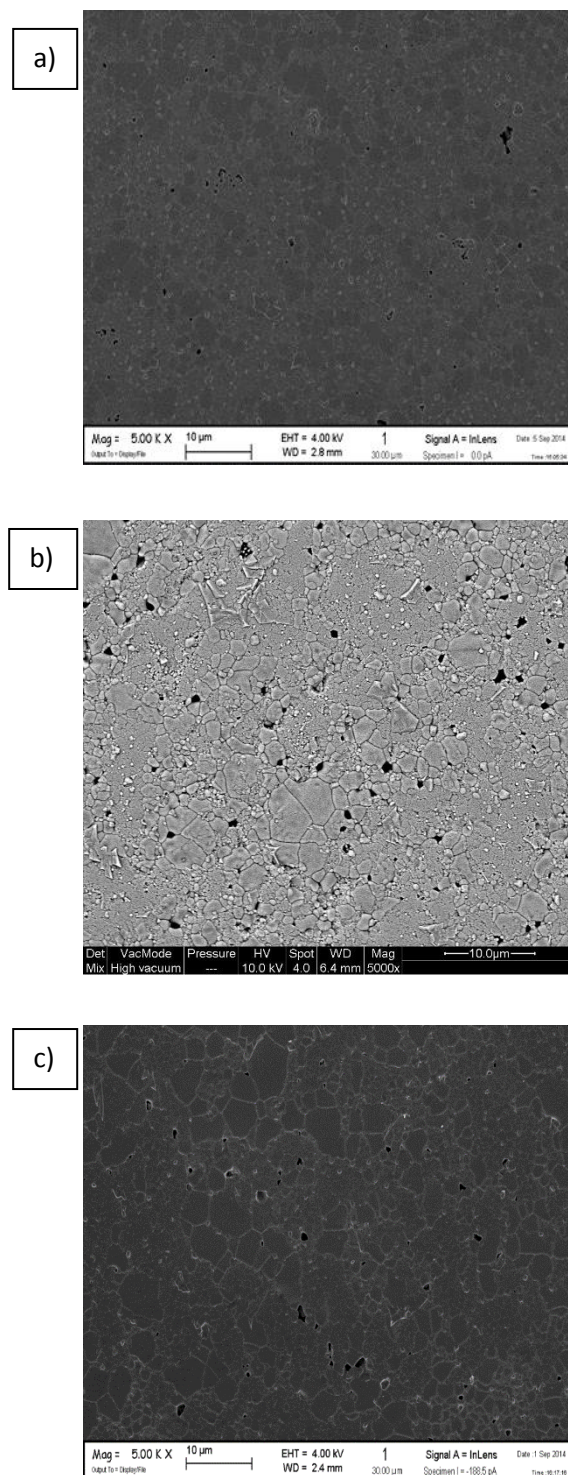


Figura 6.23 Immagini SEM delle fratture lucidate delle pastiglie sinterizzate con l'additivo a)  $Zn(NO_3)_2$ , b)  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e c)  $ZnO$ .

Le differenze dei risultati ottenuti sono spiegabili tenendo conto della differente tecnica di formatura utilizzata.

Con la pressatura, le particelle vengono forzate ad entrare in un contatto più intimo, quindi non c'è una elevata libertà di riarrangiamento durante lo stadio iniziale della sinterizzazione delle particelle. Ciò favorisce una maggior densificazione nel caso in cui l'additivo di sinterizzazione sia distribuito omogeneamente, ovvero quando gli atomi di Zn hanno accesso alle fasi BCZY e GDC coprendo una distanza molto breve. Questi requisiti si verificano nel caso degli additivi  $Zn(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2$  calcinato, in quanto, essendo depositati sulla superficie delle particelle degli ossidi primari, richiedono una mobilità sufficiente minima per poter esplicare la funzione di densificazione.

Invece le particelle di ZnO necessitano di una maggior mobilità per esplicare al meglio la loro funzione a causa della sua distribuzione non uniforme, e questa libertà di movimento è concessa nel caso del colaggio su nastro: la densità dei tape ottenuti con ZnO risulta quindi maggiore di quella ottenuta nei campioni prodotti per pressatura.

In base a quanto precedentemente osservato sono stati quindi prodotti bilayer ottenuti per laminazione dello strato spesso ottimizzato con i layer addittivati.

Oltre che per il processo di formatura e laminazione, anche per i trattamenti termici è stata necessaria una fase di ottimizzazione del processo di sinterizzazione.

Il trattamento termico di debonding per tutti i bilayer laminati è stato effettuato seguendo il programma termico:

1. 50°C/h fino a 150°C;
2. 4°C/h fino a 600°C.

Tali condizioni permettono l'eliminazione della fase organica contenuta nei tape senza indurre la formazione di modifiche strutturali indesiderate o la rottura del pezzo dovuta ad una violenta combustione e conseguente sviluppo di gas.

## Risultati e Discussione

Con la prima cottura sono stati sinterizzati i seguenti bilayer a 200°C/h fino a 1400 °C con permanenza di 4 ore:

- Bilayer additivati via  $Zn(NO_3)_2$ ;
- Bilayer additivati via  $Zn(NO_3)_2$  calcinato;
- Bilayer additivati via  $ZnO$ .

La temperatura massima raggiunta in fase di sinterizzazione è stata scelta in base alle prove dilatometriche effettuate (Figura 6.13).

I provini dopo cottura si sono conservati integri, anche se leggermente deformati, come si può vedere in Figura 6.24 a causa del differente ritiro dello strato poroso e strato denso. In particolare i provini erano stati rivolti con lo strato sottile a contatto con la lastra di  $ZrO_2$  utilizzata come supporto inerte.



*Figura 6.24 Foto membrane BCZY/BCZY-GDC dopo sinterizzazione.*

L'effetto è schematizzato in Figura 6.25, dove il particolare incurvamento è dovuto alle differenti velocità o entità di ritiro dei due strati. Una possibile spiegazione è data dal fatto che lo strato sottile non abbia raggiunto la stessa entità di ritiro dello strato poroso.

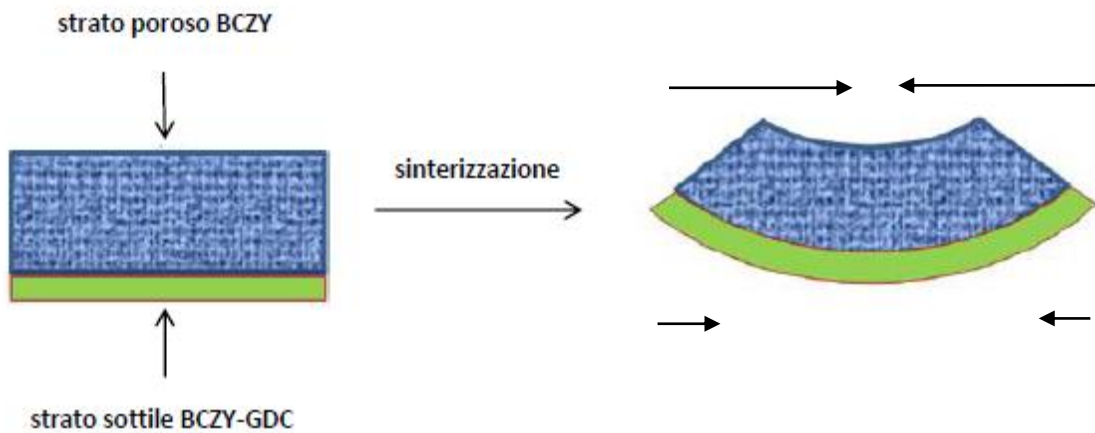


Figura 6.25 Rappresentazione schematica della deformazione del bilayer durante sinterizzazione.

Il meccanismo ipotizzato trova conferma con l'analisi di microscopia elettronica riportata in Figura 6.28, dove è visibile l'elevato grado di porosità residua del film sottile presente con tutti e tre i metodi di additivazione, indice che la temperatura raggiunta in fase di sinterizzazione non è sufficientemente elevata.

Per incrementare la densità dello strato sottile è stata aumentata la temperatura di sinterizzazione da 1400°C a 1450°C mantenendo inalterati i parametri per il trattamento di debonding e la velocità di riscaldamento.

Sono quindi stati ottenuti per tutte e tre le formulazioni bilayer integri e sufficientemente planari (Figura 6.26).



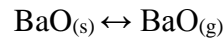
Figura 6.26 Membrane sinterizzate a 1450°C

Come si può vedere dalle analisi SEM in Figura 6.28 e dai valori di ritiro riportati in Tabella 6.14, l'aumento di temperatura ha indotto una maggior densificazione dello strato

## Risultati e Discussione

sottile del bilayer in tutti e tre i casi di additivazione, che risulta essere comunque non ottimale.

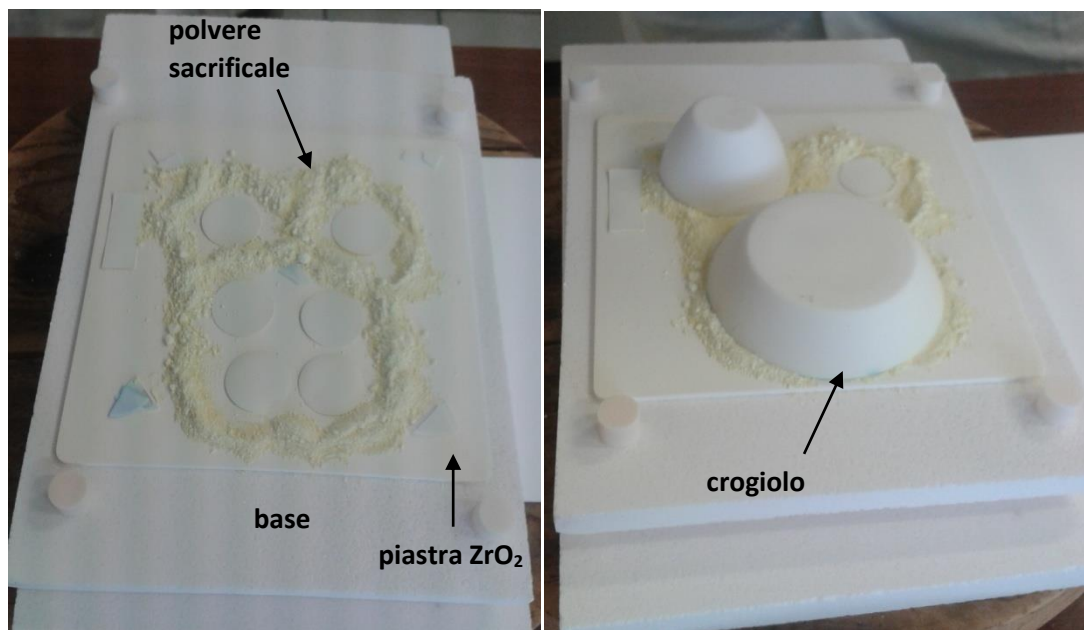
Per promuovere la densificazione è quindi necessario alzare ulteriormente la temperatura di sinterizzazione. Tuttavia l'alta temperatura promuove però anche la volatilizzazione dalla struttura perovskitica con l'aumento della temperatura tramite la reazione di sublimazione:



Dunque, per migliorare il processo di sinterizzazione sono state effettuate cotture di bilayer modificando l'assetto utilizzato per la cottura, ovvero circondando i provini con polvere di BCZY sacrificale denominato "pack" e coprendoli con crogioli di allumina.

Questo differente set-up permette in teoria di deprimere l'evaporazione del bario dalla struttura perovskitica del campione creando un equilibrio di scambio con il pack. È pertanto fondamentale che l'ambiente all'interno del crogiolo sia perfettamente isolato da quello esterno, in modo tale da non subire modifiche di scambio che porterebbero alla sublimazione di altro bario.

La perdita di bario, oltre ad inficiare la stechiometria del sistema, potrebbe anche portare a cali di densità del sistema.



*Figura 6.27 Set-up per la cottura con "pack".*

A differenza dei risultati emersi dalle prove di sinterabilità eseguite sui multilayer e sulle pasticche, per i quali i tre metodi di additivazione danno risultati di sinterizzazione comparabili, nel caso della sinterizzazione dei bilayer è possibile osservare un certo andamento di ottimizzazione.

Infatti con l'analisi SEM delle fratture delle membrane asimmetriche sinterizzate in Figura 6.28, e con le immagini delle superfici delle membrane riportate in Figura 6.29, è possibile vedere come i risultati migliori sono stati ottenuti con l'additivo sotto forma di ZnO. La superficie densa riportata in Figura 6.29 ottenuta con questo tipo di additivo utilizzando il pack di polvere BCZY sacrificale risulta possedere una minor porosità residua rispetto a tutti gli altri bilayer.

Un'ulteriore osservazione che si può fare riguarda le densificazioni comparabili ottenute con gli additivi  $Zn(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2$  calcinato. Ciò indica che il processo di realizzazione delle membrane può essere effettivamente ottimizzato rendendolo più semplice e veloce come schematizzato in Figura 6.21 in quanto lo step di pretrattamento termico delle polveri prima della formatura non risulta apportare miglioramenti in termini di maggiori densità in fase di sinterizzazione.

Tuttavia l'additivazione con  $Zn(NO_3)_2$  dev'essere ulteriormente ottimizzato in quanto lascia comunque una certa porosità residua nel film sottile, come si può vedere bene dall'analisi SEM della superficie della membrana (Figura 6.29).

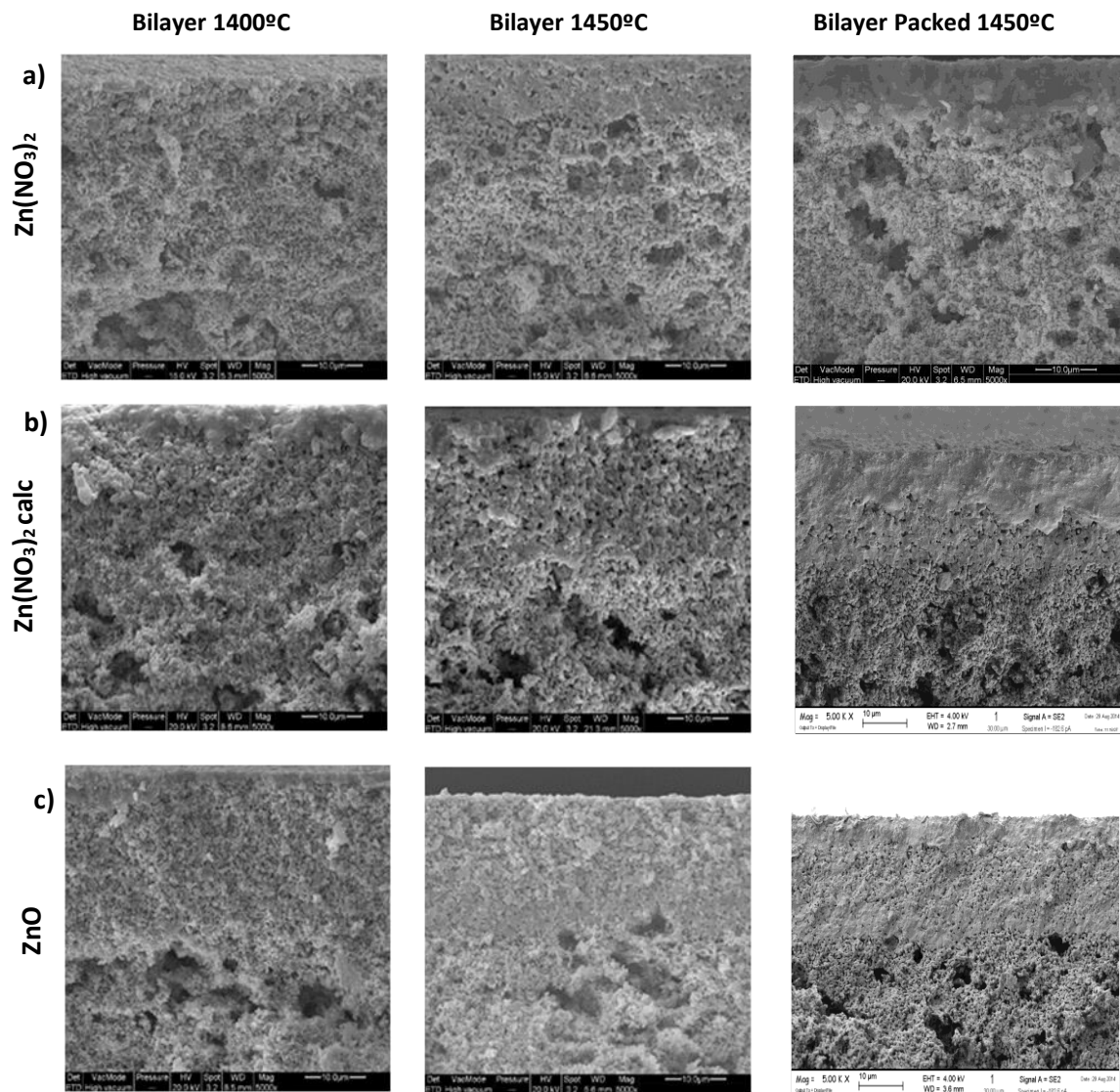


Figura 6.28 Immagini SEM delle membrane ottenute attraverso sinterizzazione con i differenti metodi di additivazione e a 1400°C e 1450°C con e senza “pack” sinterizzate con l’additivo a)  $Zn(NO_3)_2$ , b)  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e c) ZnO.



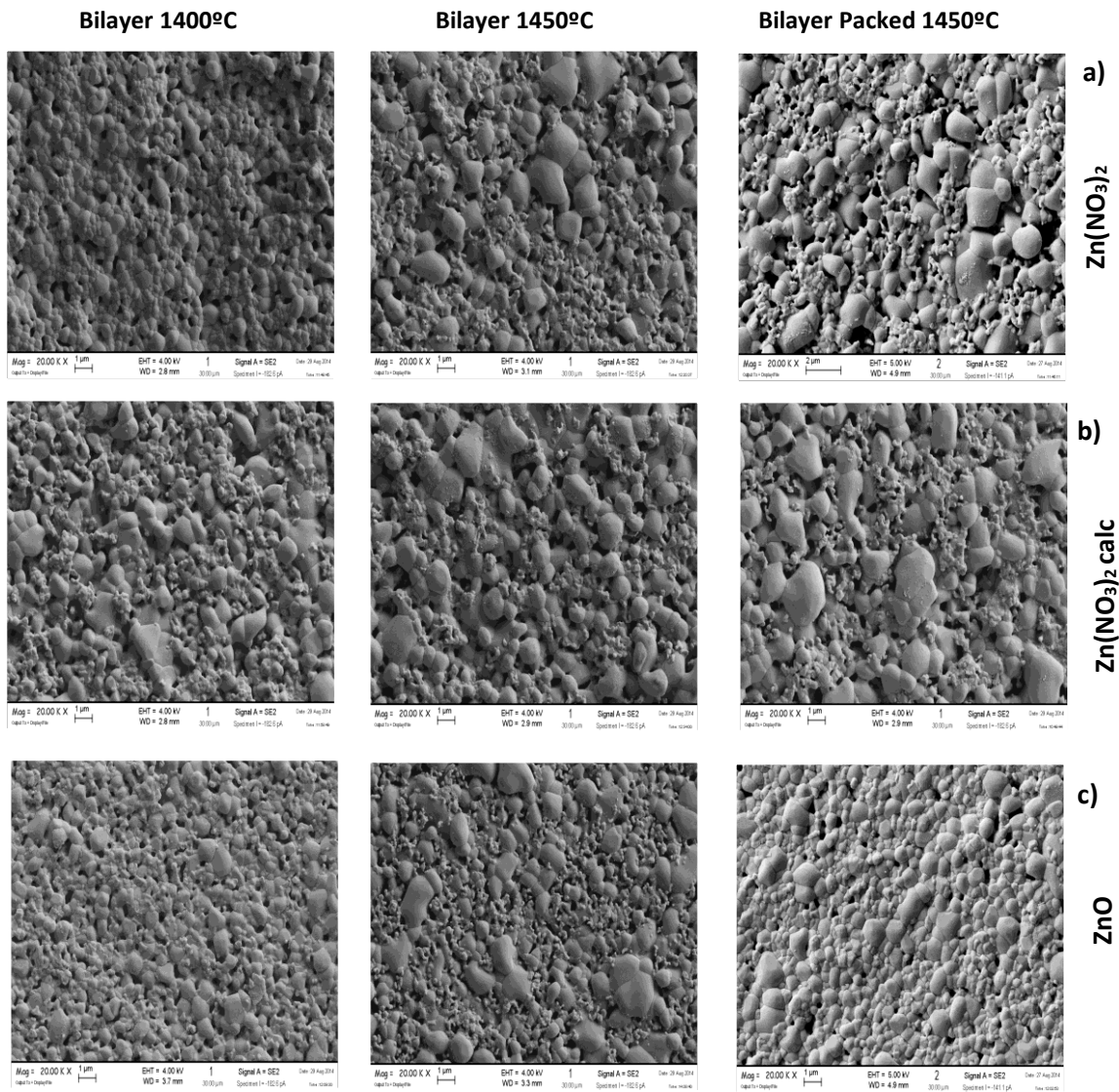


Figura 6.29 Immagini SEM delle superfici dello strato denso dei bilayer ottenuti attraverso sinterizzazione con i differenti metodi di additivazione e a 1400°C e 1450°C con e senza “pack” sinterizzate con l’additivo a)  $Zn(NO_3)_2$ , b)  $Zn(NO_3)_2$  calcinato e c) ZnO.

Additivo	$\Delta L/L_0$ (%) Bilayer	$\Delta L/L_0$ (%) Bilayer	$\Delta L/L_0$ (%) Bilayer
	1400°C	1450°C	Packed 1450°C
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	17,79±0,01	20,6±0,01	19,71±0,01
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinato</b>	18,32±0,01	21,06±0,01	20,94±0,01
<b>ZnO</b>	18,06±0,01	20,9±0,01	21,25±0,01

Tabella 6.14 Ritiri percentuali delle membrane dopo sinterizzazione.

## Risultati e Discussione

In conclusione si può affermare che lo studio sulla sinterizzazione delle membrane asimmetriche realizzate tramite tape casting ha permesso l'individuazione dell'additivo ZnO come il migliore tra quelli studiati. La membrana, per poter esplicare le migliori performance in termini di separazione dell'idrogeno, deve possedere la massima densità possibile e l'utilizzo di ZnO ha permesso l'ottenimento di membrane con una piccola porosità residua.

Infatti è stato osservato che gli additivi  $Zn(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2$  calcinato promuovono in misura minore la sinterizzazione, lasciando un certo grado di porosità nello strato sottile della membrana.

Tuttavia ulteriori prove devono essere effettuate per cercare di raggiungere valori di densità maggiori, ad esempio andando a studiare l'effetto del raggiungimento di temperature maggiori in fase di sinterizzazione sulla densificazione e sulla stechiometria del sistema BCZY, in particolare monitorando quantitativamente la presenza del bario all'interno della struttura perovskitica.

## Bibliografia

---

- <sup>1</sup> L. Malavasi et al. “*Combined Neutron and Synchrotron X-ray Diffraction Investigation of the  $BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-\delta}$  Proton Conductors*” Chem. Mater. 23 (2011) 1323–1330.
- <sup>2</sup> M. Amsif, D. Marrero-López, J.C. Ruiz-Morales, S.N. Savvin, P. Núñez “*The effect of Zn addition on the structure and transport properties of  $BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{3-\delta}$* ” J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1553–1562.
- <sup>3</sup> D.K. Lim, C.J. Park, M.B. Choi, C.N. Park, S.J. Song “*Partial conductivities of mixed conducting  $BaCe_{0.65}Zr_{0.2}Y_{0.15}O_3$* ” Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 10624-10629.
- <sup>4</sup> S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, S. Daolio, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, R. Gerbasi “*Barium Non-Stoichiometry Role on the Properties of  $Ba_{1+x}Ce_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-d}$  Proton Conductors for IT-SOFCs*” Fuel Cells 5 (2008) 360–368.
- <sup>5</sup> S. M. Haile, G. Staneff, K. H. Ryu “*Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*” J. of Mater. Sci. 36 (2001) 1149 – 1160.
- <sup>6</sup> S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, W.G. Coors “*Conductivity study of dense  $BaCe_xZr_{(0.9-x)}Y_{0.1}O_{(3-d)}$  prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C*” Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012 ) 7954-7961.
- <sup>7</sup> J. D. Nicholas, L. C. De Jonghe “*Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide*” Solid State Ionics 178 (2007) 1187–1194.
- <sup>8</sup> D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias, P. Tsiakaras, “*BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application*” Progr. Mater. Sci. 60 (2014) 72–129.
- <sup>9</sup> Orlov, Shlyakhtin, Vinokurov, Knotko, Tret'yakov “*Preparation and properties of fine BaCeO<sub>3</sub> powders for low-temperature sintering*” Inorg. Mater. 41 (2005) 1194–200.
- <sup>10</sup> R.S. Roth, K. L. Davis “*Phase equilibria and crystal chemistry in the system Ba–Y–Cu–O*” Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 303-312.
- <sup>11</sup> T. Shimura, H.I. Tanaka, H. Matsumoto, T. Yogo “*Influence of the transition-metal doping on conductivity of a BaCeO<sub>3</sub>-based protonic conductor*” Solid State Ionics 176 (2005) 2945-2950.
- <sup>12</sup> P. Babilo, S. M. Haile “*Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO*” J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2362-2368.

- <sup>13</sup> A. Slodczyk, M. D. Sharp, S. Upasen, P. Colomban, J. A. Kilner “*Combined bulk and surface analysis of the BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.16</sub>Zn<sub>0.04</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCZYZ) ceramic proton-conducting electrolyte*” Solid State Ionics 262 (2014) 870–874
- <sup>14</sup> C. Zhang, H. Zhao, N. Xu, X. Li, N. Chen “*Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba<sub>1.03</sub>Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.4</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> synthesized via citrate–nitrate method.*” Int. J. Hydrogen Energy 36 (2009) 2739-2746
- <sup>15</sup> S. Tao, J. T. S. Irvine “*A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers*” Adv. Mater. 18 (2006) 1581-1584.
- <sup>16</sup> Z. Peng, et al. “*Influences of ZnO on the properties of SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2.95</sub> protonic conductor*” J. Am. Ceram. Soc. 9 (2008) 1534-1538.
- <sup>17</sup> H. Wang, R. Peng, X. Wu, J. Hu, C. Xia “*Sintering behavior and conductivity study of yttrium-doped BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> solid solutions using ZnO additives*” J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2623-26239.
- <sup>18</sup> Y. Li et al. “*Stable and easily sintered BaCe<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.3</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-1</sub> electrolytes using ZnO and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additives for protonic oxide fuel cells*” Electrochim. Acta 95 (2013) 95–101.
- <sup>19</sup> L. A. Villas-Boas et al. “*Zn as sintering aid for ceria-based electrolytes*” Solid State Ionics 262 (2014) 522-525.

## CAPITOLO 7

### CONCLUSIONI

L'attività svolta ha permesso lo studio e l'ottimizzazione di un processo facilmente industrializzabile ed economico per la realizzazione di una membrana ceramica ad elevato contenuto tecnologico permselectiva all'idrogeno.

La membrana realizzata tramite colaggio su nastro è formata da un supporto poroso di BCZY ( $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ ) e da un film sottile e denso composto da due fasi ceramiche: una con proprietà di conduzione protonica (BCZY) e l'altra con proprietà di conduzione elettronica ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , GDC).

Dai risultati ottenuti in questo studio si può concludere che:

1. La fase conduttrice protonica BCZY presenta una certa reattività con l'atmosfera a temperatura ambiente, anche se dopo trattamento termico a  $1400^\circ\text{C}$  è possibile comunque ottenere la fase ortorombica desiderata;
2. Le fasi conduttrici elettroniche indagate ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  e  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ) sono stabili a  $1400^\circ\text{C}$ , la temperatura necessaria per la sinterizzazione di questi sistemi;
3. Le fasi  $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$  e  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$  reagiscono chimicamente in temperatura con la fase BCZY risultando incompatibili per la realizzazione dello strato sottile della membrana;
4. La GDC è il sistema più compatibile con BCZY per la realizzazione del nastro sottile e denso della membrana in quanto manifesta la maggior compatibilità chimica e termomeccanica;
5. È necessario l'utilizzo di un additivo di sinterizzazione ZnO che permetta la sinterizzazione della miscela BCZY-GDC alla minor temperatura possibile per ottenere una buona densificazione dello strato sottile della membrana. Sono stati esaminati tre diversi metodi di additivazione di ZnO. L'additivazione via sale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  risulta essere più veloce ed economica rispetto alle tecniche in cui l'additivo viene utilizzato sotto forma di  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  calcinato e ZnO;

## Conclusioni

6. Lo studio sulla sinterabilità del sistema ha dimostrato che la temperatura di inizio sinterizzazione diminuisce di circa 300°C con tutte e tre le tecniche;
7. Lo studio e l'ottimizzazione di sospensioni per il colaggio su nastro dello strato spesso supportante ha permesso l'ottenimento di nastri ceramici di BCZY con agente porizzante di spessore di circa 400µm, flessibili e privi di difetti superficiali;
8. Lo studio e l'ottimizzazione di sospensioni per il colaggio su nastro dello strato sottile ha permesso l'ottenimento di nastri ceramici contenenti BCZY, GDC e l'additivo di sinterizzazione con spessore di poche decine di micrometri, integri e flessibili;
9. L'ottimizzazione della fase di laminazione ha permesso il raggiungimento di una buona adesione del nastro sottile con quello spesso necessaria per la realizzazione di un bilayer che non presenti fenomeni di delaminazione durante la sinterizzazione;
10. Lo studio e l'ottimizzazione dei trattamenti termici sui bilayer e di un adatto set-up di cottura hanno permesso l'ottenimento di membrane integre e con uno strato sottile formato dal sistema BCZY-GDC sufficientemente denso grazie all'utilizzo di ZnO come additivo di sinterizzazione.
11. L'additivo ZnO risulta essere il più efficiente rispetto a  $Zn(NO_3)_2$  e  $Zn(NO_3)_2$  calcinato per la sinterizzazione dei bilayer. Questi ultimi portano ad una densificazione paragonabile tra loro, ma inferiore rispetto a quella ottenuta con ZnO.

I risultati ottenuti hanno dimostrato come sia possibile incrementare il grado di densificazione del sistema BCZY-GDC tramite l'ausilio dello zinco. Questo agisce da promotore di sinterizzazione permettendo l'ottenimento di una membrana densa e permselectiva all'idrogeno a temperature inferiori. L'abbassamento della temperatura di sinterizzazione è necessario per prevenire la volatilizzazione del bario dalla struttura di BCZY, e conseguentemente un peggioramento delle proprietà di conduzione.

L'attività svolta ha inoltre permesso l'individuazione degli aspetti che potranno essere ulteriormente considerati per l'ottenimento di una membrana con le caratteristiche ottimali:

1. Semplificazione del processo di additivazione tramite  $Zn(NO_3)_2$ . Ulteriori studi possono essere effettuati per verificare la fattibilità della semplificazione del processo data dall'utilizzo del sale  $Zn(NO_3)_2$  rispetto alle altre tecniche di additivazione. I risultati ottenuti con questo tipo di additivo lasciano un ampio margine di miglioramento, conseguibile verificando se con l'aumento della temperatura sono raggiungibili valori di densità maggiori senza compromettere la stabilità della fase BCZY;
2. Planarità della membrana. È necessario migliorare tutte le fasi di processo per la produzione di membrane perfettamente planari;
3. Funzionalità della membrana. Occorre verificare l'efficienza di separazione delle membrane realizzate attraverso test di permeazione di idrogeno in impianti dedicati, in modo tale da poter proporre questo tipo di membrane composite ceramico-ceramico come un'alternativa migliore alle tecnologie di separazione e purificazione dell'idrogeno utilizzate ad oggi.