

**Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna**

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

*Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali*

**SEMICELLE SOFC: STUDIO E PRODUZIONE  
DI ELETTROLITI CON PROCESSI A BASSO  
IMPATTO AMBIENTALE**

TESI DI DOTTORATO  
XXI CICLO

Presentata da:

**PATRIZIA MANGIFESTA**

Coordinatore:

Chiarissimo Prof. **LUIGI ANGIOLINI**

Relatore:

Prof. **FABRIZIO CAVANI**

Co-relatore:

Dott.ssa **ALESSANDRA SANSON**

CHIM/O4 CHIMICA INDUSTRIALE

Esame finale 2009

# **PAROLE CHIAVE**

Celle a combustibile ad ossido solido (SOFC)

Ceria drogata

Sinterizzazione

Additivi di sinterizzazione

Inchiostri serigrafici

# INDICE

1. <b>Scopo della tesi</b> .....	pag. 1
2. <b>Celle a combustibile</b> .....	5
2.1. Tipi di celle a combustibile.....	10
2.2. Celle a combustibile ad ossido solido (SOFC).....	11
2.2.1. Vantaggi delle celle a combustibile ad ossido solido (SOFC).....	14
2.3. Componenti delle SOFC.....	16
2.3.1. Elettrolita.....	16
2.3.2. Anodo.....	17
2.3.3. Catodo.....	19
2.4. Reazioni all'interno delle SOFC.....	20
Bibliografia.....	26
3. <b>Elettrolita solido</b> .....	29
3.1. Materiali per l'elettrolita solido.....	32
3.1.1. Ossido di cerio (Ceria, $\text{CeO}_2$ ).....	34
3.1.2. Materiali a base di ceria.....	35
3.1.3. La conduzione di ioni ossigeno all'interno dell'elettrolita...	36
3.2. Ceria drogata con gadolinio al 20% ( $\text{GDC}_{20}$ , $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ).....	40
3.3. Densità della membrana elettrolitica.....	43
3.4. Applicazioni della ceria e ceria drogata differenti dalle SOFC.....	46
Bibliografia.....	52
4. <b>Processo Ceramico</b> .....	55
4.1. Preparazione polveri ceramiche.....	56
4.2. Formatura.....	57
4.2.1. Tecniche e metodi di formatura.....	59
4.2.1.1. Pressatura uni assiale.....	59
4.2.1.2. Colaggio su nastro.....	60

4.2.1.3.	Barbottina da colaggio.....	61
4.2.1.4.	Serigrafia.....	63
4.2.1.5.	Inchiostri serigrafici.....	66
4.3.	Trattamento termico.....	67
4.3.1.	Essiccamento.....	68
4.3.2.	Debonding.....	68
4.3.3.	Sinterizzazione.....	71
4.3.3.1.	Tipi di sinterizzazione.....	72
4.3.3.1.1.	Sinterizzazione per vitrificazione o sinterizzazione viscosa.....	73
4.3.3.1.2.	Sinterizzazione in fase liquida.....	74
4.3.3.1.3.	Sinterizzazione allo stato solido.....	76
4.3.3.1.3.1.	Concetti di diffusione allo stato solido.....	77
4.3.3.1.3.2.	Stadi della sinterizzazione.....	81
4.3.3.2.	Sinterizzazione di multilaminati.....	84
4.3.3.3.	Utilizzo di droganti.....	85
	Bibliografia.....	88
<b>5.</b>	<b>Parte Sperimentale.....</b>	<b>91</b>
5.1.	Materiali e preparazione campioni per studi di sinterizzazione.....	91
5.1.1.	Drogaggio.....	91
5.1.1.1.	Ball milling.....	91
5.1.1.2.	Precipitazione.....	92
5.1.2.	Preparazione compatti di polvere.....	92
5.2.	Materiali per l'anodo.....	93
5.3.	Materiali per gli inchiostri.....	94
5.4.	Preparazione semicelle.....	96
5.5.	Tecniche di caratterizzazione.....	96
5.5.1.	Granulometria laser.....	96
5.5.2.	Superficie specifica.....	97
5.5.3.	Analisi termiche.....	98
5.5.3.1.	TG-DSC.....	98
5.5.3.2.	Dilatometria.....	100
5.5.4.	Diffrazione di raggi X (XRD).....	101
5.5.5.	Misura della densità in verde.....	103
5.5.6.	Misura della densità dei sinterizzati.....	103

5.5.7. Microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	104
5.5.8. Misure di potenziale zeta.....	106
5.5.9. Prove reologiche.....	108
5.5.10. Spettrofotometria UV-Visibile.....	109
5.5.11. Spettroscopia FT-IR.....	110
5.5.12. Prove di sedimentazione.....	112
Bibliografia.....	112
<b>6 Risultati e Discussione.....</b>	<b>115</b>
6.1. Studi di sinterizzazione.....	115
6.1.1. Polveri pure di GDC.....	116
6.1.2. CuO come drogante.....	124
6.1.3. Influenza della morfologia del drogante.....	132
6.1.4. Influenza del metodo di drogaggio.....	144
6.1.5. Meccanismo di sinterizzazione.....	148
6.2. Inchiostri serigrafici.....	164
6.2.1. Polveri ceramiche.....	168
6.2.2. Scelta del solvente.....	168
6.2.3. Scelta del disperdente.....	170
6.2.4. Scelta del legante.....	175
6.2.5. Formulazione degli inchiostri.....	181
6.2.6. Scelta di un nuovo legante.....	187
6.2.7. Formulazione dei nuovi inchiostri.....	202
Bibliografia.....	211
<b>7. Conclusioni.....</b>	<b>215</b>
Ringraziamenti.....	219

### **Leggenda degli acronimi** (in ordine alfabetico)

- AFC: celle a combustibile alcaline (Alkaline Fuel Cells).
- CMC: carbossimetilcellulosa.
- FC: celle a combustibile (Fuel Cells).
- GDC: ceria drogata con gadolinio al 20% (GDC20).
- GI: zona corrispondente all'interno delle particelle; utilizzato per indicare il contributo alla conduttività (Grain Interior o bulk).
- GB: zona corrispondente alla superficie delle particelle; utilizzato per indicare il contributo alla conduttività totale (Grain Boundary).
- HEC: idrossietilcellulosa.
- IT-SOFC: celle a combustibile ad ossido solido operative a temperature intermedie (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells).
- LCO: frazione di raffineria prodotta dalla reazione di cracking catalitico (Light Cycle Oil).
- LSCF: materiale costituente il catodo nelle SOFC composto da  $(La,Sr)(Cr,Fe)O_3$ .
- MCFC: celle a combustibile a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cells).
- MHEC: metilidrossietilcellulosa.
- MIEC: conduttore misto ionico elettronico (Mixed Ionic-Electronic Conductor).
- OSC: capacità di accumulo di ossigeno (Oxygen Storage Capacity).
- PAFC: celle combustibili ad acido fosforico (Phosphoric Acid Fuel Cells).
- PEMFC: celle a combustibile polimeriche (Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cells).
- PG: glicole propilenico.
- PVA: polivinilalcol.
- PVP: polivinilpirrolidone.
- SEOS: dispositivo per la separazione di  $O_2$  ad elevata purezza dall'aria (Solid Electrolyte Oxide Separation).
- SOFC: celle a combustibile ad ossido solido (Solid Oxide Fuel Cells).

- TPB: zona di contatto dei tre elementi anodo, elettrolita e gas combustibile (Triple-Phase Boundary).
- TWC: marmitte catalitiche di terza generazione (Three-Way Catalyst).
- YSZ: zirconia stabilizzata con ittria (Yttria-Stablized Zirconia  $Y_2O_3-ZrO_2$ ).



# Capitolo 1

## Scopo della tesi

Negli ultimi dieci anni, in seguito ai numerosi allarmi sui cambiamenti climatici, a causa dell'aumento dei costi dei combustibili fossili e del continuo incremento della richiesta energetica, si è assistito ad una domanda crescente di sistemi di produzione ed accumulo di energia sempre più efficienti. In tale ambito la tecnologia basata sull'utilizzo di celle a combustibile presenta numerosi vantaggi economici ed ambientali, rispetto ai convenzionali processi industriali. Le celle a combustibile (FC) sono dei sistemi elettrochimici in grado di trasformare direttamente l'energia chimica di un combustibile (generalmente  $H_2$ ) e di un comburente ( $O_2$ ) in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico; l'assenza di quest'ultimo permette di raggiungere un'efficienza maggiore rispetto alle macchine termiche convenzionali.

Il lavoro sviluppato nella presente tesi si colloca nell'ambito delle ricerche volte all'ampliamento della conoscenza ed al potenziamento di nuove tecnologie, che vede coinvolte, in un ruolo assolutamente non secondario, le celle a combustibile. Come verrà spiegato successivamente, tali sistemi rappresentano un sistema di conversione energetica molto promettente, sia per le loro caratteristiche quali il basso tenore di inquinamento acustico ed ambientale che per la loro promessa di maggiore efficienza rispetto ai sistemi tradizionali.

Esistono diversi tipi di celle a combustibile che possono essere differenziate in base alla natura dell'elettrolita che può essere costituito da una soluzione alcalina (AFC), da una membrana polimerica (PEMFC), da carbonati fusi (MCFC) o da una membrana ceramica (SOFC).

Le celle a combustibile ad ossido solido (SOFC), nelle quali il materiale elettrolitico è composto da una soluzione solida di ossidi, mostrano molteplici vantaggi rispetto alle altre celle, tra cui citiamo la versatilità nell'utilizzo di

diversi combustibili, la possibilità di cogenerazione, l'utilizzo di metalli non preziosi e di un composto elettrolitico solido stabile ai processi di corrosione, e quindi più gestibile. Perciò i materiali ed i relativi processi di produzione per questi dispositivi hanno ricevuto notevole attenzione in letteratura.

Le SOFC sono schematicamente costituite da due elettrodi di materiale ceramico poroso, separati da uno strato denso di materiale elettrolitico. Solitamente un elemento della cella (elettrodo o elettrolita) funge da supporto per gli altri strati: nel nostro caso è l'anodo il substrato che supporterà gli altri componenti della cella (sistema anodo-supportante). Per la deposizione dell'elettrolita sono stati utilizzati diversi metodi industriali, tra questi il più versatile, semplice ed anche meno costoso è la serigrafia. La serigrafia è una tecnica utilizzata in vari settori industriali. Consiste nella deposizione di un inchiostro sulla superficie di un supporto, con l'ausilio di un retino (schermo) e di una lama spalmatrice (racla). Nella produzione di SOFC, il materiale utilizzato attualmente come elettrolita è l'ossido di cerio drogato con gadolinio in percentuale del 10% (GDC10) o del 20% (GDC20). Le polveri devono essere ben disperse in un solvente e mediante l'impiego di opportuni additivi come leganti e plastificanti, si ottengono inchiostri serigrafici con le volute caratteristiche fisiche, in termini di viscosità, proprietà tissotropiche e stabilità. La semicella costituita dall'anodo supportante e dall'elettrolita subisce un trattamento termico di sinterizzazione ad alta temperatura ( $> 1300^{\circ}\text{C}$ ). Vi è la necessità di ottenere porosità diverse per i diversi componenti, utilizzando il medesimo ciclo di sinterizzazione. In particolare, l'elettrodo deve risultare poroso, per consentire al gas di raggiungere facilmente la superficie dell'elettrolita. Al contrario, l'elettrolita deve risultare non poroso per impedire il contatto diretto tra il gas anodico e il gas catodico che comporterebbe la perdita di efficienza della cella. Per raggiungere questo obiettivo, sinterizzando la semicella in un unico stadio, è possibile utilizzare delle polveri di granulometria fine (nanometrica e/o micrometrica) dotate di un'alta reattività che permette di raggiungere densità maggiori a temperature di sinterizzazione più basse. In alternativa possono essere utilizzati degli additivi di

sinterizzazione (normalmente ossidi di metalli di transizione, TMO) che offrendo un percorso alternativo al processo di sinterizzazione portano a ridurre notevolmente le temperature di trattamento termico. Questi additivi vengono introdotti alla polvere iniziale o come polveri tramite una miscelazione meccanica oppure sotto forma di sali. In quest'ultimo caso il sale viene disciolto in un opportuno solvente ed addizionato alla polvere. Dopo l'evaporazione del solvente e successivo trattamento termico dal sale si forma il rispettivo ossido. Entrambi i metodi garantiscono una buona omogeneità nella distribuzione del drogante all'interno della polvere iniziale. Anche con le polveri così drogate è possibile preparare gli inchiostri serigrafici in modo da sfruttare i benefici dell'additivo durante il trattamento termico.

Lo scopo di questo lavoro è stato lo studio e la realizzazione di elettroliti per semicelle SOFC (anodo + elettrolita) anodo supportanti con processi a basso impatto ambientale. Le tecniche utilizzate per produrre le semicelle offrono un'ottima riproducibilità, bassi costi e facile adattabilità ad uno scale up industriale. Nella prima parte del lavoro è stato affrontato lo studio del processo di sinterizzazione dell'elettrolita per comprendere il comportamento di questo materiale ad alta temperatura, selezionare i materiali di partenza e capire come la morfologia e la presenza di un drogante influenzano tale processo. In seguito a partire da questi dati è stato affrontato lo studio e la produzione di inchiostri serigrafici in matrice acquosa da depositare su anodi in verde da trattare in co-firing (cioè simultanea sinterizzazione di anodo ed elettrolita).

La produzione di inchiostri serigrafici in matrice acquosa a base di GDC non è stata mai riportata in letteratura, è stato quindi necessario individuare l'approccio e le condizioni ottimali per ottenere un inchiostro con le desiderate proprietà reologiche e di stabilità tale da essere utilizzato in serigrafia.

Di seguito dopo un'introduzione generale sulle SOFC, sull'elettrolita e sul processo ceramico si esporranno i risultati raggiunti.



## Capitolo 2

### Celle a combustibile

A seguito della crescita della popolazione mondiale, la domanda di energia nel mondo è in continua crescita con una velocità di incremento che varia nelle differenti regioni in funzione del loro sviluppo economico. Questo fenomeno si traduce inevitabilmente in un aumento del numero di rischi ambientali, noti o sospetti, riguardanti la salute, l'ambiente, il clima e il rifornimento idrico. Per la produzione di energia elettrica è atteso un aumento della velocità di crescita di oltre il 50% entro il 2060. Questo comporterebbe una pressione insostenibile sul settore dei servizi energetici e maggiori problemi correlati alle infrastrutture dedicate all'energia [1].

Gran parte dei problemi attinenti all'approvvigionamento energetico possono essere risolti attraverso l'utilizzo di risorse rinnovabili, solo in piccola parte già utilizzate.

Una soluzione alternativa può essere identificata nell'aumento della produttività energetica a seguito dell'utilizzo di impianti a maggiore efficienza. Sistemi di recupero del calore generato dalle centrali, possono per esempio portare il rendimento delle stesse anche oltre il 50%.

L'ottimizzazione dell'efficienza energetica oltre ad offrire vantaggi in termini di emissioni inquinanti, conseguenti al minore consumo energetico, permette un aumento di produzione senza la necessità di ampliamento di impianti.

Può essere conveniente considerare una diversificazione nella composizione delle risorse energetiche. Non è sempre vero che grandi centrali risultano meno costose delle corrispondenti di piccole dimensioni. Le perdite di linea possono infatti causare un aumento dei costi nella distribuzione, rendendo più vantaggiosa la generazione distribuita di energia in situ (micropower). Quest'ultima risulta infatti più affidabile e soprattutto permette la scelta diversificata delle risorse energetiche, necessaria poiché una modalità unica di approvvigionamento non può far fronte all'attuale domanda (come per i combustibili fossili, che ancora oggi coprono quasi tutto il fabbisogno

energetico globale). Questi sistemi di decentralizzazione ed integrazione, possono essere ampliati e replicati a livello globale, in modo da promuovere programmi di sviluppo sostenibile in tutto il mondo.

Tecnologie ad alta efficienza, come anche le risorse energetiche rinnovabili, richiedono alti costi di investimento iniziale con un elevato rischio economico. Questa è la maggiore barriera alla loro diffusione, che può essere superata sviluppando un modello affidabile per prevedere i costi di investimento nell'efficienza energetica, nelle infrastrutture di produzione, trasmissione e distribuzione, ma soprattutto i costi legati all'ambiente. L'obiettivo da raggiungere per rendere conveniente il settore delle energie rinnovabili è di ottenere un sistema energetico pulito, efficiente e sicuro, attraverso una vasta gamma di avanzate tecnologie, la cui scelta viene effettuata secondo parametri di costo, flessibilità ed eco compatibilità [2].

Nel corso degli anni è stata dedicata grande attenzione alla ricerca, studio e sviluppo di sistemi di energia che soddisfano tali requisiti. Tra questi, l'energia idroelettrica, per quanto sia un sistema relativamente pulito e rinnovabile, ha un potenziale di crescita piuttosto limitato. La maggior parte dei siti idonei sono stati sfruttati e le infrastrutture necessarie hanno costi eccessivi per i paesi che possiedono territori da sfruttare. Invece, tra le tecnologie da sviluppare troviamo l'energia eolica, quella solare, l'energia geotermica, quella prodotta sfruttando le correnti marine, le biomasse ed il biogas. L'energia geotermica ha buone prospettive di crescita in determinati paesi, ma sembra comunque limitata a produrre solo il 2% del fabbisogno energetico. Le biomasse ed il biogas sono limitati dalla disponibilità di materia prima, quindi dall'estensione dei territori necessari alle colture e dalla quantità dei residui di origine organica proveniente dai rifiuti, vegetali in decomposizione e liquami di origine animale.

Mentre i sistemi che sfruttano le correnti marine sono ancora in corso di studio da parte di alcuni paesi, tra i quali l'Italia, l'energia solare e quella eolica sembrano i sistemi che possono soddisfare una parte consistente del fabbisogno energetico globale. I pannelli fotovoltaici e gli aerogeneratori producono

direttamente energia elettrica senza alcun tipo di emissione e non soffrono per i costi variabili come i combustibili fossili. Il primo problema di queste due forme energetiche è legato alla discontinuità delle fonti. Per quanto i pannelli fotovoltaici raggiungano un'efficienza del 30%, anche nelle regioni più irradiate dal sole possono operare per un tempo quattro volte inferiore a quello di una centrale a carbone.

Le celle a combustibile (FC) rappresentano una alternativa pulita ai sistemi a combustione, generando corrente elettrica direttamente, senza un processo termico intermedio, tramite una tecnologia più efficiente e versatile. Pertanto questi sistemi consentono di ottenere rendimenti più elevati rispetto alle macchine termiche convenzionali (Figura 1) ed inoltre possono essere alimentate con  $H_2$ , gas naturale, combustibili fossili o prodotti da biomasse (Tabella 1) [3, 4].

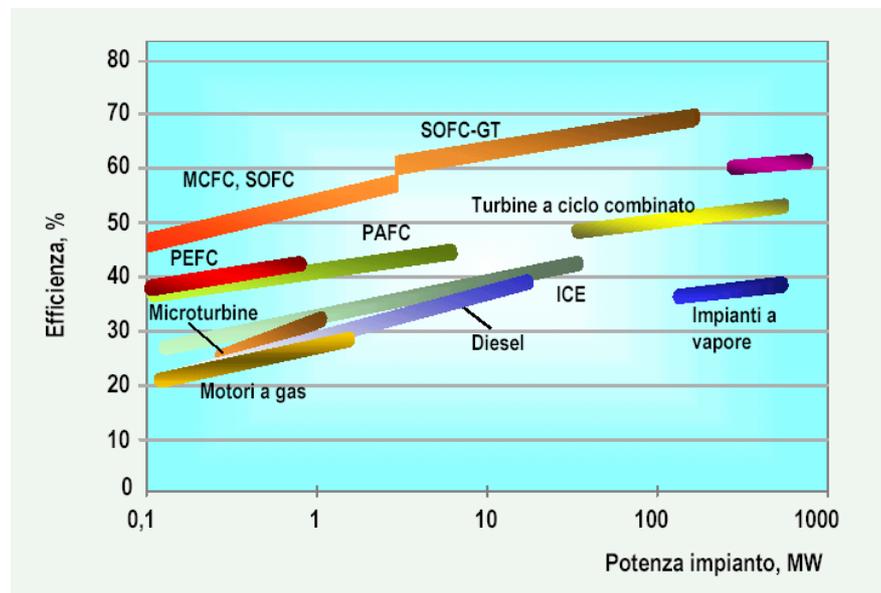


Figura 1. Efficienza dei differenti tipi di celle a combustibile [2].

Tabella 1. Caratteristiche tecniche dei differenti tipi di celle a combustibile [2].

Types	Electrolyte	Operating T (C)	Fuel
Alkaline (AFC)	Potassium hydroxide (KOH)	50–200	Pure hydrogen, or hydrazine
Direct methanol (DMFC)	Polymer	60–200	Liquid methanol
Phosphoric acid (PAFC)	Phosphoric acid	160–210	Hydrogen from hydrocarbons and alcohol
Sulphuric acid (SAFC)	Sulphuric acid	80–90	Alcohol or impure hydrogen
Proton-exchange membrane (PEMFC)	Polymer, proton exchange membrane	50–80	Less pure hydrogen from hydrocarbons or methanol
Molten carbonate (MCFC)	Molten salt such as nitrate, sulphate, carbonates...	630–650	Hydrogen, carbon monoxide, natural gas, propane, marine diesel
Solid oxide (SOFC)	Stabilised zirconia and doped perovskite	600–1000	Natural gas or propane
Solid polymer (SPFC)	Solid sulphonated polystyrene	90	Hydrogen

Le celle a combustibile (FC) sono dei sistemi elettrochimici in grado di trasformare direttamente l'energia chimica di un combustibile (generalmente  $H_2$ ) e di un comburente ( $O_2$ ) in energia elettrica, senza l'intervento intermedio di un ciclo termico. Le FC vengono considerate l'alternativa più promettente tra i sistemi di produzione energetica, grazie alla loro efficienza, alla versatilità in termini di combustibili (idrocarburi o  $H_2$ ) e alla possibilità di alimentare i dispositivi con carburanti a basso impatto ambientale o derivati da fonti rinnovabili, come gas naturale e biogas, considerati attualmente i maggiori candidati tra le risorse energetiche del futuro. Inoltre, le FC producendo bassi livelli di rumore, contribuiscono alla riduzione dell'inquinamento acustico particolarmente presente negli impianti eolici [3].

Schematicamente una FC può essere descritta come una pila, nella quale all'anodo, in contatto con  $H_2$ , avviene una reazione di ossidazione che libera elettroni. Al catodo viene consumato l'ossidante, solitamente  $O_2$ , e avviene una reazione di riduzione nella quale si consumano elettroni. Le due semi-reazioni (Eq. 1 e 2) possono essere così schematizzate:



L'acqua è l'unico prodotto della reazione, che si forma su uno dei due elettrodi e precisamente sull'anodo se a migrare saranno gli ioni  $\text{O}^{2-}$  o sul catodo se a migrare saranno gli ioni  $\text{H}^+$ .

Il circuito viene chiuso dall'elettrolita, che assicura la conduzione ionica, e da un circuito esterno nel quale passano gli elettroni, rendendo disponibile energia elettrica a bassa tensione (circa 1 V) (Figura 2).

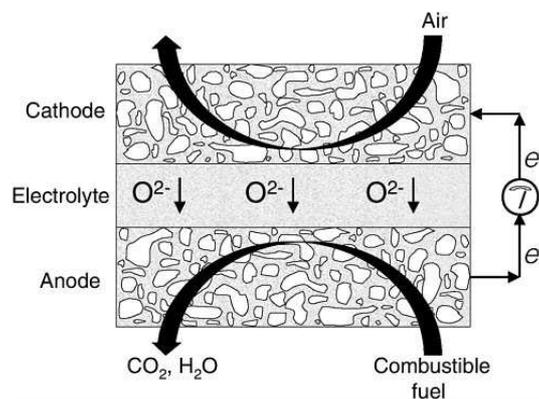


Figura 2. Rappresentazione schematica di una cella a combustibile [3].

Analogamente alle pile tradizionali, anche nelle FC si sfrutta un processo elettrochimico per ottenere energia elettrica, in questo caso il reagente anodico è un gas, tipicamente  $\text{H}_2$ , e non un metallo (rame, magnesio, sodio, alluminio, litio), mentre al catodo viene fatta fluire aria. Sia il gas riducente ( $\text{H}_2$ ) che quello ossidante (aria) sono forniti dall'esterno, rendendo possibile un funzionamento continuo [5]. Un tipico impianto con celle a combustibile è costituito da tre sezioni principali [6]:

- Una sezione di trattamento del combustibile che trasforma lo stesso in un gas che contiene  $\text{H}_2$  purificato. Il processo in genere utilizzato per gli idrocarburi a basso peso molecolare è il reforming catalitico, seguito dalla

reazione di shift per trasformare il monossido di carbonio in biossido di carbonio.

- Una sezione elettrochimica nella quale avviene la reazione tra l' $\text{H}_2$  e l' $\text{O}_2$  con produzione di energia elettrica.
- Un sistema di condizionamento della potenza elettrica nel quale avviene la trasformazione della corrente elettrica prodotta da continua ad alternata.

## 2.1. Tipi di celle a combustibile

L'elettrolita è un componente molto importante, in quanto condiziona fortemente la temperatura di esercizio della cella, il tipo di ioni, la direzione di diffusione, la composizione dei gas reagenti e la natura dei materiali costruttivi. Inoltre il tipo di elettrolita usato, e di conseguenza il tipo di ione trasportato, determina l'elettrodo nel quale si forma l' $\text{H}_2\text{O}$ , con un impatto significativo sulla progettazione dei materiali e sulla struttura dell'impianto.

Esistono diversi tipi di celle a combustibile:

1. celle a combustibile alcaline (AFC), nelle quali gli ioni trasportati  $\text{OH}^-$  derivano da una soluzione alcalina;
2. celle a combustibile polimeriche (PEMFC), nelle quali l'elettrolita è una membrana solfonica che garantisce il trasporto degli ioni  $\text{H}^+$ ;
3. celle combustibili ad acido fosforico (PAFC), nelle quali l'elettrolita è costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico che trasporta gli ioni  $\text{H}^+$ ;
4. celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), dove l' $\text{O}^{2-}$  viene trasportato come ione carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ ;
5. celle a combustibile ad ossido solido (SOFC), nelle quali l'elettrolita è una soluzione solida in grado di trasportare gli ioni  $\text{O}^{2-}$  o  $\text{H}^+$ , a seconda che esso sia un conduttore anionico o protonico.

Le AFC, PEMFC ed PAFC operano a bassa temperatura (minore di  $200^\circ\text{C}$ ) ed essenzialmente utilizzano  $\text{H}_2$  come combustibile, mentre sistemi come MCFC o SOFC operano ad alta temperatura ( $650^\circ\text{C}$  e  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ , rispettivamente) e

possono essere alimentate direttamente con idrocarburi, in quanto l'alta temperatura di esercizio permette di effettuare un reforming interno, rendendo inutile la sezione di trattamento del combustibile illustrato in precedenza [7]. Operando a queste temperature, l'impianto può essere completato da un sistema per il recupero del calore cogenerato e da un sistema di controllo per il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto [6].

## 2.2. Celle a combustibile ad ossido solido (SOFC)

La tecnologia delle membrane ceramiche offre notevoli vantaggi economici grazie alle loro proprietà strutturali, conduttive, elettriche ed elettrolitiche, nonché alla potenzialità di sviluppare processi produttivi più vantaggiosi per quanto riguarda ambiente e sicurezza. Per questo sono in corso continue ricerche dirette allo sviluppo di nuovi materiali ad elevata attività e per ottimizzare i costi di produzione e di gestione [5].

Le celle a combustibile ad ossido solido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) sono composte da due elettrodi porosi, separati da un elettrolita denso, ed ogni singola cella produce una potenza di circa  $1 \text{ W cm}^{-2}$ . Poiché non operano come singole unità, ma vengono connesse in serie per ottenere una potenza in uscita adatta ai diversi usi, deve essere considerata come parte costituente del sistema un separatore bipolare, detto anche interconnettore, uno strato di materiale adeguatamente denso per separare la corrente del combustibile da quella del gas ossidante. La disposizione in serie di celle a combustibile è detta "stack" (Figura 3) [8].

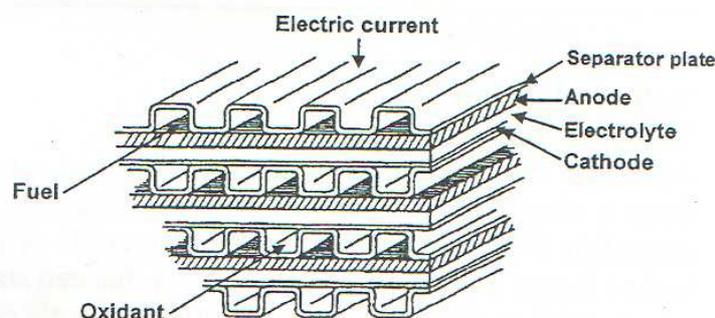


Figura 3. Tipico "stack" in SOFC planari [6].

Ogni componente deve avere proprietà stabili (chimiche, fisiche, morfologiche e dimensionali) nell'ambiente in cui opera. Deve possedere compatibilità chimica con gli altri componenti e proprietà conduttive stabili nelle condizioni operative. Inoltre, tutti i componenti devono avere coefficienti di espansione termici simili, per evitare fenomeni di separazione e rottura durante le fasi di produzione e conduzione del sistema.

Una caratteristica importante per ottenere una buona efficienza energetica è la porosità dei componenti: gli elettrodi devono possedere una porosità aperta adeguata ad una buona diffusione dei gas, mentre il materiale elettrolitico compreso tra loro deve evitare il contatto diretto tra i gas, che altrimenti reagirebbero senza produrre corrente elettrica.

Il materiale elettrolitico differenzia ulteriormente le celle SOFC, potendo essere un conduttore anionico di ioni  $O^{2-}$  o protonico di ioni  $H^+$ . I due tipi di elettrolita, a causa della differenza dello ione migrante, differiscono per il lato nel quale viene prodotta l'acqua, sottoprodotto derivante dalle reazioni di ossido riduzione che avvengono agli elettrodi. Come mostrato in Figura 4, nelle celle a conduzione anionica l'acqua si forma sulla superficie dove viene alimentato il combustibile, all'interfaccia dell'elettrolita con l'anodo, mentre nelle celle a conduzione protonica, avviene all'interfaccia con il catodo, dove ha accesso l'ossidante. Inoltre, nelle celle a conduzione protonica gas come il CO non possono essere utilizzati come combustibili, dal momento che avvelenano velocemente il materiale anodico [5].

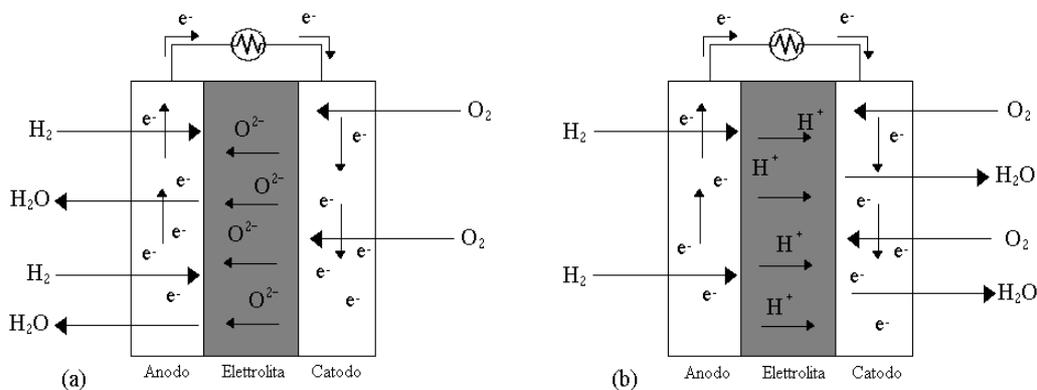


Figura 4. Rappresentazione schematica di una cella a combustibile con elettrolita a conduzione anionica (a) e protonica (b).

La maggior parte di questi sistemi utilizza come elettrolita zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ), ossidi misti a base di  $\text{LaMnO}_3$  come catodo e nichel metallico in una matrice ceramica a base di YSZ (cermet) come anodi. Gli interconnettori che separano le unità funzionali sono materiali ceramici a base di  $\text{LaCrO}_3$  drogato con calcio o stronzio. Per garantire la tenuta della cella, vengono utilizzati sigillanti in vetro o vetro-ceramica, che devono essere chimicamente compatibili con gli altri componenti e stabili in ampi intervalli di pressione e temperatura. I sistemi di FC così formati hanno una temperatura di esercizio di  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ; la riduzione della temperatura di esercizio di circa  $200^\circ\text{C}$  rende possibile la sostituzione degli interconnettori ceramici con quelli metallici, l'utilizzo di sigillanti più economici ed una minore degradazione dei componenti [9]. In questo modo si riducono i costi di produzione e di gestione del sistema, ma si osserva una diminuzione dell'attività catalitica degli elettrodi e della conduttività dell'elettrolita. È necessario pertanto lo studio e lo sviluppo di nuovi materiali con buone prestazioni a temperature inferiori a  $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ , che siano chimicamente e fisicamente stabili in ambiente riducente e/o ossidante, compatibili tra loro, meccanicamente resistenti e di basso costo. Tra i materiali che soddisfano questi requisiti, la ceria gadolinia, un ossido misto di  $\text{CeO}_4$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , risulta l'alternativa più promettente alla YSZ, per la sua alta conducibilità ionica a più basse temperature ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ).

Le SOFC sono state proposte in diverse configurazioni: tubolari, "segmented-in-series cell", monolitiche e planari, anche se attualmente solo le configurazioni tubolare e planare sembrano offrire possibilità di sviluppo. Nella configurazione tubolare il catodo è l'elemento di supporto e viene preparato tramite estrusione e successiva sinterizzazione, l'elettrolita viene applicato mediante deposizione elettrochimica e l'anodo tramite deposizione di slurry (Figura 5a). La configurazione planare prevede invece che tutti i componenti siano strati sottili planari supportati dall'elettrolita oppure da un elettrodo (Figura 5b) [9,10]. Nel modello elettrolita-supportante, lo spessore dell'elettrolita è di circa  $50\text{-}150\ \mu\text{m}$  e quindi sono necessarie elevate temperature ( $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ) per avere una sufficiente conduzione ionica. Al

contrario, nel modello elettrodo-supportante l'elettrolita ha uno spessore di circa 5-20  $\mu\text{m}$  e mostra una sufficiente conducibilità a temperature inferiori. Inoltre, il modello planare può essere formato con semplici processi di formatura, già in uso in campo industriale, come il colaggio su nastro, la serigrafia o il plasma spraying [9]. Attualmente si rivolgono maggiori attenzioni allo sviluppo di SOFC planari rispetto a quelle tubolari a causa della maggiore densità di potenza sviluppata da questa configurazione [10].

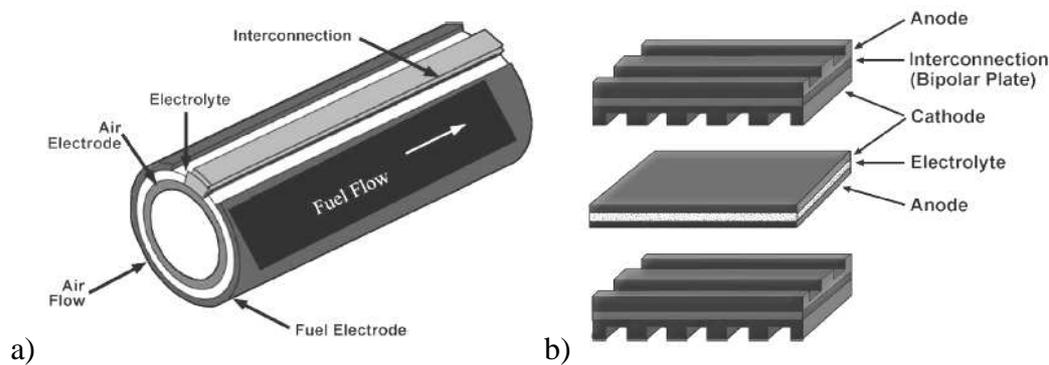


Figura 5. Configurazioni di SOFC: tubolare (a) e planare (b) [7].

### 2.2.1. Vantaggi delle celle a combustibile ad ossido solido (SOFC)

Le SOFC presentano diversi vantaggi tecnici rispetto alle altre tipologie di FC, come l'utilizzo di metalli non preziosi e di un composto elettrolitico solido stabile, che elimina i problemi di corrosione ed evaporazione, riducendo in questo modo i costi di gestione dell'intero sistema. I componenti, essendo tutti allo stato solido, possono essere fabbricati in strati molto sottili che permettono di progettare sistemi compatti e con forme ben precise, non raggiungibili in presenza di un elettrolita liquido [5]. Particolarmente vantaggiosa è la versatilità del sistema a funzionare con diversi combustibili: in teoria ogni gas che abbia capacità ossidanti o riducenti può essere utilizzato come combustibile o ossidante, in una SOFC. L' $\text{O}_2$  è il più comune ossidante, in quanto economico e reperibile nell'aria. L' $\text{H}_2$  è attualmente il combustibile più utilizzato, poiché possiede alta reattività e il maggiore potere calorifico. L' $\text{H}_2$  può essere facilmente prodotto da combustibili comuni come idrocarburi, alcoli

o carbone. L'impiego dei materiali ceramici risulta vantaggioso in quanto si ottengono dispositivi che operano ad alta temperatura ( $> 600^{\circ}\text{C}$ ), perciò le SOFC possono essere alimentate direttamente con idrocarburi. L'alta temperatura di esercizio promuove la cinetica delle reazioni, permette quindi di generare direttamente  $\text{H}_2$  durante la reazione all'interno della stessa cella (Figura 6), attraverso il reforming del combustibile (Eq. 3) e l'ossidazione del CO a  $\text{CO}_2$  tramite la reazione di water-gas shift (Eq. 4), reazioni che accoppiate generano  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  (Eq. 5).

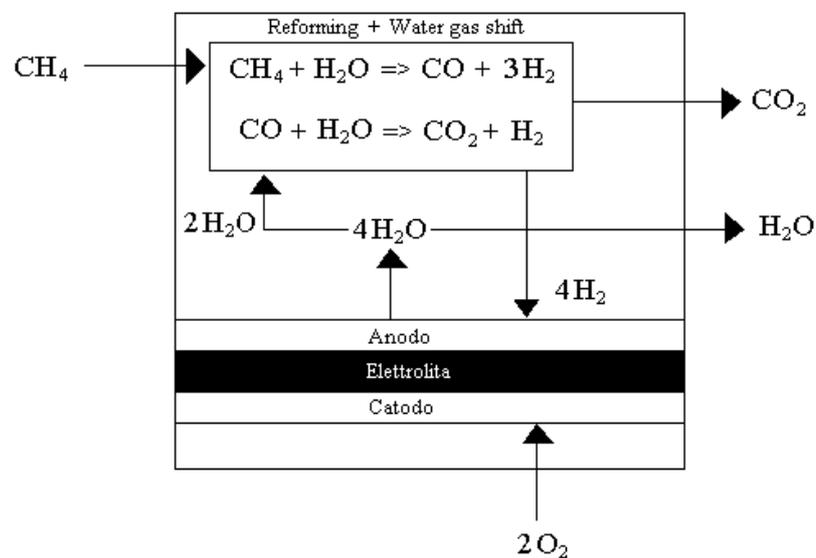


Figura 6. Rappresentazione schematica del reforming del combustibile all'interno di SOFC.

Diventa perciò inutile la sezione di trattamento del combustibile presente negli altri tipi di celle [7]. Inoltre, il calore generato può essere recuperato ed

utilizzato direttamente, oppure inviato ad un sistema di turbine a gas, incrementando l'efficienza totale in uscita [9].

### 2.3. Componenti delle SOFC

I tre principali elementi costitutivi di una cella di SOFC sono: elettrolita, catodo e anodo. L'elettrolita ed il catodo sono costituiti da materiali ceramici, mentre l'anodo da un cermet ed ognuno deve possedere particolari requisiti.

#### 2.3.1. Elettrolita

L'elettrolita è un conduttore ionico che ha il compito di trasportare gli ioni formati ad un elettrodo verso l'altro, assicurando il bilancio di cariche del flusso di elettroni e chiudendo il circuito elettrico. Gli elettroliti possono essere sia conduttori anionici che protonici. Nel primo caso essi trasportano dal catodo verso l'anodo gli ioni  $O^{2-}$ , che derivano dalla reazione di riduzione, mentre i conduttori protonici trasportano dall'anodo verso il catodo gli ioni  $H^+$  formati durante la reazione di ossidazione. Di conseguenza, il tipo di elettrolita determina l'elettrodo sul quale viene formata l'acqua: all'anodo con gli elettroliti anionici, al catodo con quelli protonici. L'elettrolita deve essere chimicamente stabile sia in ambiente riducente che ossidante e deve essere compatibile con gli altri componenti; infine, il suo coefficiente di espansione termica deve essere simile a quello degli altri componenti, affinché le superfici dell'elettrolita e degli elettrodi siano perfettamente in contatto e non si verifichino fratture. Al contrario degli elettrodi, non deve essere poroso, per evitare il mescolamento dei gas effluenti dall'anodo e dal catodo. È richiesta un'alta densità, che conferisca un'elevata conducibilità ionica alla minore temperatura operativa possibile; questa proprietà è particolarmente importante ed ha ricevuto grande attenzione in numerose ricerche dirette all'ottimizzazione del processo di "co-firing", nel quale tutti i componenti sono sinterizzati contemporaneamente nel sistema precedentemente formato.

Fino ad oggi, l'elettrolita più usato è stata la zirconia stabilizzata con ittrio

(YSZ) in quanto caratterizzata da una buona conducibilità di ioni ossigeno e stabilità sia in condizioni ossidanti che riducenti. La zirconia in forma pura non è un buon elettrolita a causa della sua modesta conducibilità ionica, ma l'aggiunta di ossidi divalenti o trivalenti come CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ed ossidi di terre rare aumenta la concentrazione delle vacanze di ossigeno. Di conseguenza, aumentando la mobilità anionica si ottiene una buona conducibilità in intervalli più ampi di pressione parziale dell'ossidante. Inoltre, la zirconia pura presenta differenti strutture cristalline a seconda della temperatura: per ottenere la struttura cubica tipo fluorite, stabile ed utile nei processi conduttivi, si devono raggiungere i 2370°C, mentre la presenza di determinati cationi aliovalenti stabilizza la struttura cubica dalla temperatura ambiente al punto di fusione [5]. La concentrazione del drogante è determinata dai valori di conducibilità, che raggiungono un massimo per determinate percentuali. Nell'intervallo di massima conducibilità, viene quindi scelta la quantità minima necessaria a stabilizzare la struttura cubica. Anche la temperatura influenza la conducibilità del materiale, per questo motivo il sistema deve raggiungere temperature operative di 900-1000°C. Attualmente, dato il maggiore interesse rivolto allo sviluppo di SOFC con temperature di esercizio intermedie (IT-SOFC, operative a 600-800°C), non si utilizza più la YSZ in quanto la sua conducibilità diminuisce di un ordine di grandezza passando da 1000°C a 800°C. In quest'ottica i materiali a base di ceria-gadolina (GDC) sono i più idonei perchè possiedono un'elevata conducibilità anionica a bassa temperatura, con minore energia di attivazione rispetto alla YSZ. La maggiore conducibilità aumenta l'efficienza del sistema, mentre una minore energia di attivazione della conduzione riduce di circa 200°C la temperatura di esercizio delle FC, diminuendo notevolmente i costi di produzione e di gestione [11].

### 2.3.2. Anodo

La funzione principale dell'anodo nelle SOFC è di fornire i siti catalitici per l'ossidazione del combustibile. Il materiale di cui è formato l'anodo deve

essere chimicamente e termicamente stabile sia alle temperature di sinterizzazione che alla temperatura di esercizio delle FC; deve risultare stabile nelle condizioni fortemente ossidanti in cui si trova ad operare ed essere compatibile con gli altri componenti delle FC. Inoltre, deve possedere una adeguata attività catalitica per la reazione di ossidazione del combustibile ed una sufficiente conduttività elettronica per convogliare il flusso elettronico nel circuito esterno. Infine, deve possedere una porosità adeguata a permettere la diffusione del gas combustibile fino alla zona di reazione elettrochimica, formata dal contatto tra le particelle metalliche dell'elettrodo e l'elettrolita.

I metalli possono essere utilizzati come materiali per formare gli anodi perchè sono in grado di ossidare il gas combustibile, ma considerate le elevate temperature di esercizio, solo metalli come Co, Ni o metalli nobili come Pd e Pt risultano adatti a questo scopo. Il Ni è l'elemento più utilizzato nella produzione di anodi grazie alle sue proprietà catalitiche nell'ossidazione ed al suo basso costo rispetto agli altri metalli. Per preservarne la struttura porosa ad alta temperatura e per lunghi periodi, il Ni metallico viene disperso all'interno di una matrice ceramica che ha il compito di fungere da supporto, di inibire l'accrescimento delle particelle metalliche e di fornire un coefficiente di espansione dell'anodo simile a quello degli altri componenti della cella. Materiali compositi di questo tipo, prodotti da metalli dispersi in matrici ceramiche, vengono chiamati "cermet"; la matrice ceramica è costituita comunemente dallo stesso materiale che costituisce l'elettrolita (es. YSZ).

Il Ni può essere disperso sulla superficie dell'ossido ceramico oppure venir formato a partire da NiO, che poi viene ridotto "in situ" a Ni metallico in flusso di idrogeno, che, oltre alla riduzione porta ad un aumento della porosità dell'anodo. La conduttività elettronica del cermet Ni/YSZ è fortemente dipendente dal contenuto di metallo, con una composizione ottimale corrispondente al 30% in volume. Per valori inferiori la conduttività risulta simile a quella dell'YSZ pura, mentre un contenuto maggiore di Ni comporta un cambiamento nel meccanismo di conduzione, per cui il cermet da conduttore ionico diventa un conduttore elettronico simile al metallo. Questo

fenomeno è dimostrato dalla diminuzione di conduttività all'aumentare della temperatura. Inoltre, si osserva un maggiore coefficiente di espansione rispetto agli altri componenti, fenomeno che può causare fratture del sistema durante le fasi di produzione e conduzione [5].

Attualmente, in seguito allo sviluppo di celle a combustibili operanti a temperatura intermedia (IT-SOFC), al posto di soluzioni solide a base di  $ZrO_2$  si predilige l'uso di materiali a base di  $CeO_2$  che mostrano ottime attività catalitiche a temperature più basse. L'utilizzo di materiali a base di  $CeO_2$  presenta diversi vantaggi tra i quali una migliore compatibilità con il Ni rispetto a soluzioni solide a base di  $ZrO_2$  ed una diminuzione della velocità di ossidazione del Ni e del sovra-potenziale dell'anodo [12,13].

### 2.3.3. Catodo

Il catodo è l'elettrodo sul quale avviene la riduzione elettrochimica del gas ossidante pertanto il materiale di cui è costituito deve possedere un'alta attività catalitica per la riduzione dell' $O_2$ . Inoltre, analogamente all'anodo, deve possedere un'elevata conduttività elettronica alla temperatura di esercizio della FC, essere stabile in condizioni ossidanti e deve essere chimicamente e termicamente compatibile con gli altri materiali del sistema. Infine, deve essere sufficientemente poroso per permettere il passaggio del gas fino all'interfaccia elettrodo/elettrolita, dove avviene la reazione di riduzione [5].

A causa dell'elevata temperatura operativa (900-1000°C), i materiali idonei per il catodo sono metalli nobili come Pt e Pd oppure ossidi misti di tipo perovskitico ( $ABO_3$ ). I metalli nobili, a causa del loro costo, non vengono usati mentre la scelta tra i materiali ceramici è limitata a  $LaMnO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $LaCrO_3$ ,  $In_2O_3$  drogato con Sn, in quanto solo questi ossidi misti possiedono le caratteristiche richieste [14]. Tra questi, quelli contenenti Co mostrano le migliori prestazioni, soprattutto se sostituiti nei siti A e B rispettivamente da Sr e Fe:  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$  (LSCF) [15]. A seguito della sostituzione nel sito A con cationi aliovalenti (cationi di valenza diversa) si formano delle vacanze di ossigeno, che a loro volta creano una variazione dello stato di valenza nel sito

B, mantenendo così la neutralità di carica e fornendo al materiale una buona conduttività sia elettronica che ionica [16]. I materiali a base di LSCF, in funzione della loro alta conducibilità, sono idonei ad essere utilizzati nelle IT-SOFC, mostrando inoltre un'ottima compatibilità con elettroliti a base di  $\text{CeO}_2$  [15-17].

## 2.4. Reazioni all'interno delle SOFC

Il voltaggio ( $E$ ) di una cella operativa, valutato intorno ad 1,0 V per un dispositivo che opera a  $800^\circ\text{C}$  alimentato con  $\text{H}_2$  puro e aria, è sempre più basso del voltaggio teorico ( $E^\circ$ ). La caduta di potenziale è dovuta ad una serie di fattori come la resistenza interna, l'incontro diretto tra combustibile ed ossidante, le correnti interne, la diminuzione di polarizzazione e le perdite nel trasporto e nella diffusione dei gas. Per lo sviluppo dei dispositivi è di fondamentale importanza minimizzare queste dispersioni, tramite l'ottimizzazione della cinetica dello scambio, delle proprietà del trasporto e della microstruttura. Due sono i parametri principali che riducono il voltaggio di cella: 1) la caduta ohmica ( $IR_i$ ), che aumenta con l'intensità della corrente elettrica che attraversa la cella; 2) le perdite per polarizzazione, indicate da  $\eta_a$  e  $\eta_c$  rispettivamente per l'anodo e per il catodo (Eq. 6).

$$E = E^\circ - IR_i - (\eta_a + \eta_c) \quad (6)$$

La caduta ohmica dipende dalla resistenza interna  $R_i$  dell'elettrolita e degli altri componenti della cella e si può abbassare riducendo lo spessore degli strati ed aumentando la loro densità, ottimizzando quindi i processi di formatura e di densificazione dei materiali. La polarizzazione è invece associata alle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interfaccia tra elettrodi ed elettrolita, e possono dipendere dall'attività catalitica degli elettrodi [18]. Queste comprendono la riduzione di  $\text{O}_2$  al catodo, reazioni di ossidazione di  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , di reforming del combustibile e le reazioni dei contaminanti all'anodo.

Al catodo, la reazione di riduzione dell'ossidante (in generale  $O_2$ ) avviene attraverso una serie di processi di superficie e all'interno dell'elettrodo, che possono essere schematizzati in diversi stadi come rappresentato in Figura 7.

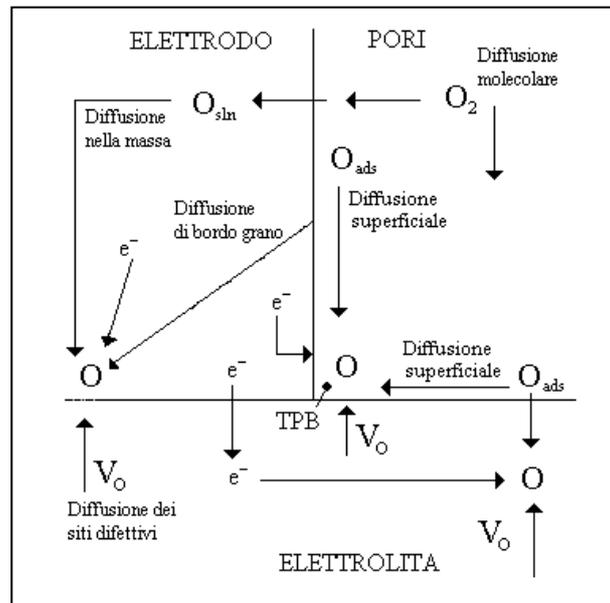
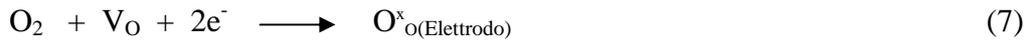


Figura 7. Diagramma schematico dei possibili stadi per la riduzione dell'ossigeno all'interfaccia elettrodo-elettrolita [5].

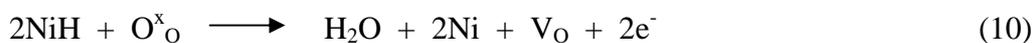
- Diffusione del gas verso la superficie o all'interno dei pori dell'elettrodo;
- Adsorbimento e dissociazione sulla superficie dell'elettrodo e dell'elettrolita;
- Diffusione dell'ossigeno adsorbito ( $O_{ads}$ ) nell'elettrodo, nell'elettrolita e, in superficie, verso il punto di triplo di contatto gas-elettrolita-elettrodo o verso l'interfaccia di contatto elettrolita-elettrodo;
- Diffusione dell'ossigeno disciolto ( $O_{sln}$ ) nell'elettrolita e nell'elettrodo;
- Diffusione delle vacanze ( $V_O$ ) nell'elettrolita e trasferimento elettronico;
- Trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita;

Le reazioni hanno luogo non solo al punto di triplo contatto gas-elettrodo-elettrolita (TPB o triple-phase boundary), ma anche sulla superficie dell'elettrodo secondo le seguenti equazioni, nelle quali viene indicato come l'ossigeno trasportato ( $O^x_O$ ) viene scambiato tra l'elettrodo e l'elettrolita, tramite le vacanze di ossigeno ( $V_O$ ) (Eq. 7 e 8):



Ossidi differenti mostrano attività catalitiche differenti in funzione della loro differente capacità di dissociare le molecole di  $\text{O}_2$ . Le vacanze di ossigeno giocano un ruolo importante essendo la concentrazione dei siti di assorbimento direttamente correlata alle vacanze di ossigeno all'interno dell'elettrodo. In generale l'assorbimento dissociativo di  $\text{O}_2$  è uno dei processi determinanti per la velocità di reazione. Nelle perovskiti drogate, ad esempio, è presente un determinato numero di siti difettivi dai quali dipende lo scambio di ossigeno ed anche la cinetica dei processi.

All'anodo, nel caso di celle a conduzione anionica, viene prodotta acqua dall'ossidazione dell' $\text{H}_2$ . Il meccanismo coinvolge anche l'assorbimento dell'idrogeno, seguito dalla reazione elettrochimica con gli ioni ossigeno trasportati dall'elettrolita ( $\text{O}^\text{x}_\text{O}$ ) (Eq. 9 e 10). Il Ni sembra essere il maggiore responsabile dell'attivazione di  $\text{H}_2$ , in accordo con l'osservazione che con l'aumento dei portatori di carica, aumenta anche la velocità di reazione [19, 20]. Il materiale elettrolitico, invece, ha un ruolo più importante nell'attività catalitica e la velocità di ossidazione degli idrocarburi e dell' $\text{H}_2$  e le entalpie di attivazione sono relativamente indipendenti dal materiale dell'elettrodo [21].



Il fattore determinante in questo caso risulta la capacità dell'elettrolita di condurre ioni  $\text{O}^{2-}$ : è perciò chiaro che la reazione ha luogo anche sulla superficie dell'elettrolita. È stato concluso che lo stadio determinante avviene sui siti reattivi elettrochimici ( $\text{V}_{\text{ERS}}$ ), attraverso i quali si diffonde l' $\text{H}_2$  trasportato ( $\text{H}_{\text{ERS}}$ ) (Eq. 11 e 12):



Le vacanze di ossigeno ( $V_{\text{O}}$ ) corrispondono ai siti attivi ( $V_{\text{ERS}}$ ): mediante questi gli elettroni migrano sulla superficie dell'elettrolita o verso l'anodo e, quindi, verso il circuito esterno (Figura 8). Sono perciò entrambe le superfici, dell'elettrolita e degli elettrodi, a contribuire al processo generale.

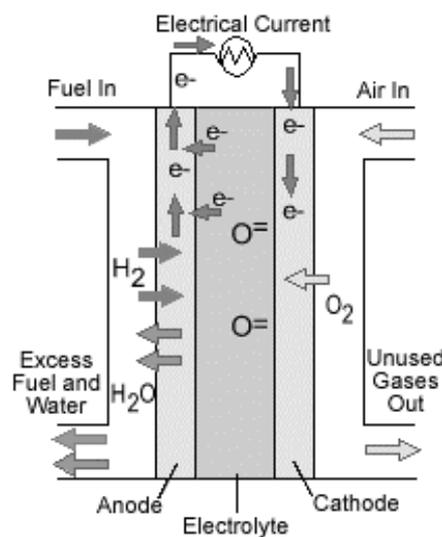


Figura 8. Rappresentazione del percorso degli elettroni nelle celle a combustibile anioniche alimentate ad  $\text{H}_2$  [22].

Sul Ni l'ossidazione dell' $\text{H}_2$  anidro avviene con un'alta resistenza interfacciale. Una piccola percentuale di  $\text{H}_2\text{O}$ , che è sempre presente nell'ambiente di reazione durante le fasi operative della cella, può ridurre significativamente la resistenza interfacciale all'elettrodo. Invece per valori elevati di  $\text{H}_2\text{O}$  la resistenza interfacciale aumenta con il rapporto di idrolisi  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ; la dipendenza della pressione parziale  $p(\text{H}_2\text{O})$  ha suggerito l'importanza dell'acqua nella reazione anodica [23]. Sembra che l'acqua venga adsorbita sulla superficie dell'elettrolita e favorisca la conduttività elettronica nel TPB, aumentando di conseguenza anche la velocità di reazione [5].

Interpretando la dipendenza della velocità di reazione dalle pressioni  $p(\text{H}_2)$  e  $p(\text{H}_2\text{O})$  sono stati proposti due possibili meccanismi che coinvolgono diversi stadi (Figura 9):

- i. Diffusione delle specie ( $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) in fase gas.
- ii. Adsorbimento dissociativo dei gas sulle superfici solide (formazione di  $\text{H}_{\text{ad}}$ ,  $\text{OH}_{\text{ad}}$  e  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$ , sulla superficie del metallo o dell'ossido).
- iii. Diffusione delle specie  $\text{H}_{\text{ad}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ad}}$  e  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , sulla superficie del catodo o di  $\text{H}_{\text{ad}}$  sui siti di reazione dell'anodo.
- iv. Trasferimento di carica tra i reagenti e formazione di  $\text{H}_2\text{O}$  nei siti di reazione

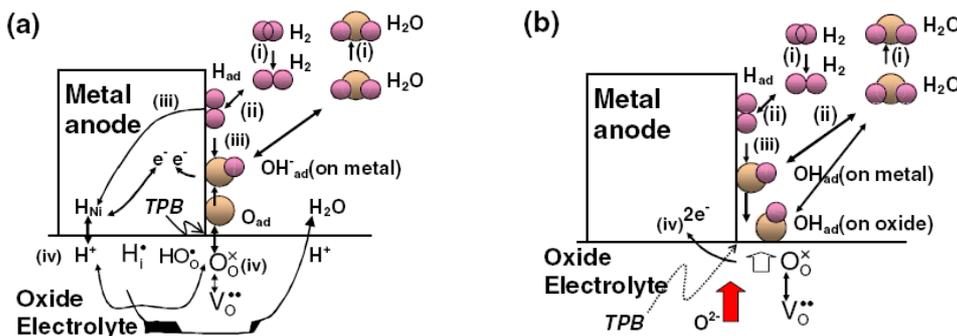
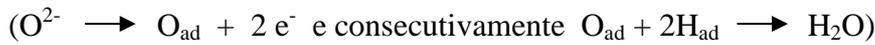


Figura 9. Meccanismo di reazione dell'ossidazione dell'idrogeno all'anodo per un elettrodo classico YSZ (a) e per un elettrodo GDC (b) [24].

Le ricerche sulla conduttività dell'anodo, hanno dimostrato che il principale sito di reazione è situato nella zona TPB (Figura 9a); con materiali a base di  $\text{CeO}_2$  aumenta l'area di attività elettrochimica e la formazione di  $\text{OH}_{\text{ad}}$  avviene anche al di fuori della regione TPB (Figura 9b). Questo è dovuto principalmente a due fattori relativi a questi materiali: le proprietà fisiche (come la conduttività ionica ed elettronica e la solubilità del protone  $\text{H}^+$ ) e l'attività catalitica superficiale nell'adsorbimento di  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , che permette la reazione anodica direttamente sulla superficie della  $\text{CeO}_2$  [24].

Le reazioni all'anodo possono comprendere anche l'ossidazione del CO, componente del gas di sintesi insieme all'H<sub>2</sub>. La via migliore per l'ossidazione del CO consiste nella reazione di water-gas shift (Eq. 13):



Analogamente all'H<sub>2</sub>O, il rapporto CO/CO<sub>2</sub> mostra un minimo della resistenza interfacciale del elettrodo, ma la resistenza dipende anche dalla dispersione delle particelle metalliche nel cermet, quindi dalla morfologia e dalle condizioni di preparazione dell'anodo. Per esempio, nel caso di anodi a base di cermet Ni/ZrO<sub>2</sub>, riducendo le dimensioni delle particelle di Ni si ha una riduzione della resistenza interfacciale [25,26].

Le impurezze presenti nel gas di alimentazione (gas naturale o derivato dal carbone) hanno un impatto importante sulla vita e sulle prestazioni delle SOFC. Tra queste, lo zolfo, presente nei combustibili come H<sub>2</sub>S, può diminuire significativamente l'efficienza del funzionamento dell'anodo a causa della formazione di NiS sulla superficie dell'elettrodo, o causare una deficienza di ossigeno nella reazione di water-gas shift. Se il contenuto di zolfo è inferiore ai 100 ppm, può essere eliminato con una sezione di trattamento del combustibile. Anche in questo caso risultano vantaggiosi materiali a base di CeO<sub>2</sub> poiché presentano un'alta resistenza all'avvelenamento da zolfo [27].

Come già visto in precedenza le SOFC, grazie alla temperatura elevata possono promuovere il reforming degli idrocarburi direttamente al loro interno (Eq. 14).



Il CO prodotto prende parte alla reazione di water-gas shift descritta precedentemente (Eq. 13). La reazione di reforming è favorita ad alta temperatura, bassa pressione operativa e da un'elevata frazione di vapore presente: di conseguenza, viene ottenuta una miscela composta da CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO. Il vapore necessario alle due reazioni (Eq. 13 e 14) viene prodotto

dalla reazione di ossidazione dell'idrogeno, ma nel caso di una presenza insufficiente di vapore può verificarsi la deposizione di residui carboniosi (Eq. 15 e 16).



Il coke può bloccare il flusso di gas e interferire col funzionamento dell'anodo bloccando i siti attivi. La soluzione consiste nell'utilizzo di anodi modificati con ceria drogata: come verrà descritto in seguito, questo materiale promuove l'ossidazione di  $\text{CH}_4$  e non comporta la formazione di quantità significative di peci, anzi è attivo nella rimozione di questi residui [28, 29].

### *Bibliografia*

- [1] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 297-306.
- [2] F. Abolfotuh, *Desalination* 209 (2007) 275-282.
- [3] V. V. Kharton, F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 515-516.
- [4] E. Roncari, *Lezioni Dottorato, ISTECH* (2003).
- [5] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563-588.
- [6] E. Riensche, J. Meusinger, *J. Power Sources* 71 (1998) 306-314.
- [7] B. C. H. Steele, *J. Mater. Science* 36 (2001) 1053-1068.
- [8] Y. Shiratori, Y. Yamazaki, *J. Power Source* 114 (2003) 80-87.
- [9] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 405-410.
- [10] J. M. Ralph, A. C. Schoeler, *J. Mater. Science* 36 (2001) 1161-1172.
- [11] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95-110.
- [12] F. Czerwinski, J. A. Szpunar, *Canad. Metallurg. Quat.* 34 (1995) 243-249.

- [13] F. Czerwinski, J. A. Szpunar, *Corr. Science* 39 (1997) 1459-1468.
- [14] H. Yamaura, T. Ikuta, *Solid State Ionics* 176 (2005) 269-274.
- [15] A. Hartley, M. Sahibzada, *Cat. Today* 55 (2000) 197-204.
- [16] S. Lee, K. S. Lee, *Solid State Ionics* 158 (2003) 287-296.
- [17] M. Sahibzada, S. J. Benson, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 285-290.
- [18] A. Lashtabeg, S.J Skinner, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3161-3170.
- [19] E. J. Schouler, H. S. Isaacs, *Solid State Ionics* 5 (1981) 555-558.
- [20] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek, J. *Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2141-2146.
- [21] B. C. Nguyen, T.A.Lin, D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1807-1815.
- [22] B. Dalslet, P. Blennow, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye. M. Mogensen, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 547-561.
- [23] D.W. Dees, U.Bachalandran, S.E. Dorris, J.J.Heiberger, C.C. McPheeters, J.J. Picciolo, *Proc. Symp. Fuel Cells*, (R.E. White and A.J. Appelby Ed.) The Electrochemical Society, Pennington NJ, 1989, pp.130-136.
- [24] T. Horita, H. Kishimoto, K. Yamaji, Y. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1941-1948.
- [25] D.W. Dees, U.Bachalandran, S.E. Dorris, J.J.Heiberger, C.C. McPheeters, J.J. Picciolo, *Proc. Symp. Fuel Cells*, (R.E. White and A.J. Appelby Ed.) The Electrochemical Society, Pennington NJ, 1989, pp. 317-321
- [26] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3042-3047.
- [27] E Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Appl. Catal B* 36 (2002) 193-206.
- [28] M. Mogensen, B. Kindl, B. Malmgren-Hansen, 1990 *Fuell Cell Seminar Abstracts*, Phoenix, AZ, 1990, pp-195-198.
- [29] U. Hennings, R. Reimert, *Appl. Catal. A* 325 (2007) 41-49.



## Capitolo 3

### Elettrolita solido

L'obiettivo principale nello sviluppo della tecnologia delle SOFC consiste nell'ottimizzare la potenza in uscita, l'efficienza ed allungare il tempo di vita del dispositivo. A questo scopo, le ricerche sono dirette principalmente allo sviluppo di materiali che abbiano proprietà vantaggiose, come un'alta conduttività a bassa temperatura, in modo da rendere più economiche le condizioni operative e allo stesso tempo rallentare il deterioramento dei materiali. I materiali in uso nella produzione di SOFC sono materiali ceramici, che rientrano nelle classi degli elettroliti solidi e conduttori misti ionico-elettronici: ossidi di metalli ai quali solitamente viene aggiunta una determinata percentuale di drogante per migliorarne le proprietà. Le proprietà che hanno permesso l'utilizzo di questo tipo di materiali si basano sulla parziale conduttività ionica ed elettronica: per gli elettrodi è necessario un materiale che mostri elevate conduttività di entrambe i tipi. Nel caso degli interconnettori, deve essere massima la conduttività elettronica e minima quella ionica, perciò possono essere utilizzati metalli o leghe. Per le membrane elettrolitiche, al contrario, è necessario un materiale che mostri il massimo della conduttività ionica per l'O<sub>2</sub> e la minima conduttività elettronica.

Lo studio sulla conduttività degli elettroliti solidi, è principalmente centrata in due direzioni: la prima riguarda l'ottimizzazione della microstruttura, le condizioni di processo e la composizione dei materiali elettrolitici solidi. La seconda, strettamente legata ai recenti sviluppi sul fronte dei materiali nanometrici, è focalizzata sullo sviluppo di conduttori di ioni ossigeno nanocristallini. La microstruttura ha un'influenza significativa sulle proprietà conduttive: ad esempio, la dimensione delle particelle o l'interazione dei componenti nei materiali ceramici compositi possono portare a variazioni di queste proprietà. La conduttività deve essere perciò analizzata non semplicemente come proprietà della fase ossido, ma anche come funzione della

microstruttura ceramica: il reticolo cristallino diventa un fattore sempre più importante nell'ottimizzazione delle prestazioni dei materiali.

Per l'utilizzo di elettroliti ad ossido solido nelle IT-SOFC, la necessità prioritaria è la diminuzione della resistività sulla superficie delle particelle, che può essere causata da vari fattori come l'inclusione di impurezze, dopanti o fasi secondarie, chiusura dei pori, formazione di fasi vetrose durante il processo di sinterizzazione. Il contributo della conduttività sulla superficie delle particelle può essere critica quando la temperatura è inferiore a 770-870°C. Nel caso si riduca la temperatura operativa aumenta la resistenza alla polarizzazione degli elettrodi. Inoltre, a causa di riscaldamenti locali dovuti a una corrente non uniforme o velocità di reazione diverse lungo l'elettrolita, si verifica una decomposizione irreversibile del materiale ceramico a scapito delle prestazioni. L'attenzione è quindi diretta alla modifica dell'elettrolita a base di  $\text{CeO}_2$  con alta attività elettrochimica, che possa aumentare la stabilità della membrana [1].

La microstruttura ha un ruolo particolarmente importante: con l'aumento delle dimensioni delle particelle si verifica un incremento della conduttività ionica totale, in quanto si riduce la superficie delle particelle, zona a maggiore resistività rispetto all'interno. In alcuni casi però diminuire la dimensione delle particelle può avere un effetto positivo sulla conduttività, probabilmente dovuto alla mancata transizione tra lo stato ordine-disordine (stato ordinato-impaccato) ed alla stabilizzazione di una fase disordinata (impaccata) ad alta temperatura [2]. Nelle particelle ceramiche la concentrazione di siti difettivi è notevolmente maggiore a bordo grano rispetto all'interno, a causa della segregazione del drogante in questa regione, pertanto si possono attendere minori energie di formazione delle vacanze, nonostante sia maggiore la quantità di impurezze che ostacolano la conduzione. È anche vero che l'area superficiale dei materiali nanometrici è così elevata da rendere bassa la concentrazione delle fasi estranee, traducendosi in una maggiore conduttività. Perciò le proprietà termodinamiche e di trasporto degli ossidi nanocristallini dipendono fortemente dai processi relativi alla regione superficiale [1].

La chimica degli ossidi dei metalli in genere è correlata ad una serie di fattori come la posizione nella tavola periodica, lo stato di ossidazione predominante del catione, il grado di insaturazione nella coordinazione dei cationi, la specie e la quantità di droganti introdotti. Inoltre, anche il metodo di preparazione e le condizioni dei trattamenti termici possono condurre a variazioni determinanti delle loro proprietà e del loro comportamento [3].

I droganti vengono aggiunti agli ossidi di metalli per modificarne determinate proprietà o, in alcuni casi, per attenuare o eliminare effetti indesiderati. Solitamente sono aggiunti come droganti alcuni cationi aliovalenti, cioè di valenza elettronica differente da quella del catione ospite. Cationi isovalenti, che hanno quindi la stessa carica del catione ospite, non hanno effetti di primo ordine sulla chimica difettiva ed il loro utilizzo è estremamente raro. L'ossigeno è l'unica specie volatile, in questi sistemi, e l'equilibrio termodinamico coinvolge l'equilibrio chimico con l'attività dell'ossigeno nell'ambiente esterno. Una soluzione di due ossidi binari in un'unica fase, senza spostamento o perdita di ossigeno, viene descritta come una soluzione solida stechiometrica. In base all'equilibrio termodinamico questa fase è stabile per un solo valore di attività di ossigeno ad ogni valore di temperatura considerato.

Per mantenere l'elettroneutralità, la carica dei cationi aliovalenti, deve essere compensata da una vacanza di carica opposta nel reticolo. Cationi droganti con carica minore del catione ospite vengono classificati come centri accettori mentre quelli con carica maggiore vengono definiti centri donatori. Questo comporta che i siti vacanti generati dagli accettori possano essere occupati in condizioni ossidanti, mentre quelli generati da donatori vengano compensati in condizioni riducenti. La carica extra negativa di un centro accettore può essere compensata da un diverso catione interstiziale, che nel caso di basse concentrazioni di drogante può essere lo stesso catione ospite, oppure da una vacanza di ossigeno. Nel caso di un centro donatore la carica positiva può essere compensata dalla vacanza di un catione o da un anione intermedio. Per compensare le vacanze presenti nelle soluzioni solide, è necessaria

l'interazione con l'ambiente esterno. Il materiale può acquistare o perdere ossigeno, a pressioni parziali di  $O_2$  maggiori o minori, in base all'equilibrio legato alla sua composizione stechiometrica ed alla temperatura [4, 5]. In ogni caso, la concentrazione dei siti difettivi è correlata alla pressione parziale del gas con il quale il materiale è in equilibrio. All'equilibrio, il potenziale chimico dell'ossido e del gas sono uguali (Eq. 1):

$$\Delta H(x) - T \Delta S(x) = \mu^{\circ}O_2(T) + RT \ln pO_2 \quad (1)$$

dove  $x$  è il numero di ioni ossigeno per ogni molecola che vengono rimossi per riduzione dal reticolo dell'ossido; per ogni ione rimosso si hanno determinati valori di entalpia ( $\Delta H$ ) ed entropia ( $\Delta S$ ). Infine  $\mu^{\circ}O_2(T)$  corrisponde al potenziale chimico dell' $O_2$  alla temperatura data. Riducendo l'attività di  $O_2$  vengono creati nuovi siti difettivi, si aumenta la conduttività di cariche elettroniche e la conduttività ionica, in accordo con l'equazione della formazione di vacanze di ossigeno (Eq. 2) [6].

$$\ln pO_2 = \Delta H(x) / RT - \Delta S(x) / R \quad (2)$$

### 3.1. Materiali per l'elettrolita solido

Nei primi studi l'ittria-zirconia (YSZ o  $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_2$ ) sembrava la scelta più opportuna per la produzione del materiale elettrolitico per le SOFC, benché il suo utilizzo comportasse notevoli problemi legati alle temperature operative eccessivamente elevate. Infatti, il più grande ostacolo alla diffusione delle SOFC è relativo alla temperatura operativa: perché l'YSZ abbia una sufficiente conduttività ionica (10 S/cm) ed elettronica (0,1 S/cm) sono necessarie temperature di 900-1000°C [7]. Temperature così elevate escludono la possibilità di utilizzo di materiali metallici all'interno della cella, ad esempio come interconnettori (economicamente vantaggiosi rispetto ai materiali ceramici), ed inoltre provocano una veloce degradazione della cella, un aumento della corrosività e diversi problemi con i sigillanti. Ridurre la temperatura operativa della cella è possibile riducendo lo spessore della

membrana elettrolitica, oppure utilizzando un materiale alternativo, con migliori proprietà conduttive rispetto all'YSZ. Attualmente, i materiali a base di  $\text{CeO}_2$  hanno ricevuto grande attenzione come alternativa all'YSZ, nella ricerca di un materiale che permettesse di ottenere le stesse prestazioni operando a temperature di  $500\text{-}700^\circ\text{C}$ , grazie alla loro maggiore efficienza (Figura 1 e 2) [5].

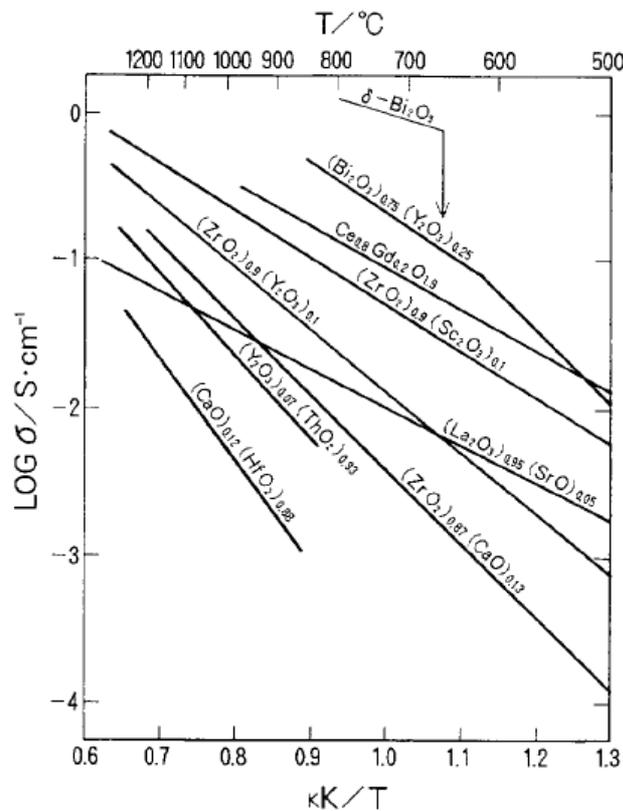


Figura 1. Conduttività elettrica di diversi ossidi con struttura fluorite [5].

I materiali a base di  $\text{CeO}_2$  possiedono la stessa capacità di condurre ioni ossigeno, elettroni e buchi di conduttività, perciò sono stati esclusi per lungo tempo come materiali elettrolitici. La  $\text{CeO}_2$  in atmosfera riducente, come nell'ambiente anodico, a causa della formazione di portatori di carica legata alla riduzione parziale del  $\text{Ce(IV)}$  a  $\text{Ce(III)}$ , diventa un conduttore misto ionico-elettronico (MIEC), acquista cioè buona conduttività di entrambe i tipi causando un corto circuito all'interno della cella. È stato poi osservato che,

abbassando la temperatura operativa a 500-600°C, si raggiungono delle condizioni favorevoli e si ottiene una conduttività ionica sufficientemente alta, mentre quella elettronica viene inibita [7].

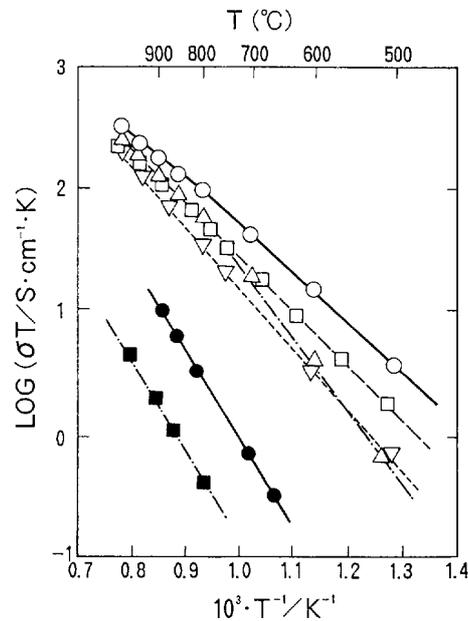
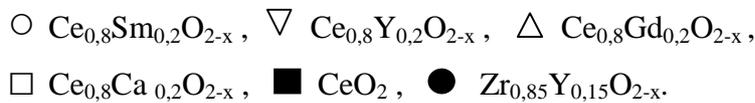


Figura 2. Conduttività ionica per ceria pura, drogata con diversi ossidi e ittria-zirconia [5]:



### 3.1.1. Ossido di cerio (Ceria, $\text{CeO}_2$ )

L'ossido di cerio puro comprende  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  con struttura esagonale,  $\text{CeO}_2$  con struttura cubica tipo fluorite e una serie di fasi intermedie con differenti composizioni che dipendono dai precursori utilizzati, dall'atmosfera e dalla temperatura di decomposizione. È di colore giallo opalescente, probabilmente dovuto al trasferimento di carica tra  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , ma il colore diventa blu e tende verso il nero quando non è di tipo stechiometrico  $\text{CeO}_{2-x}$ . La sua struttura, infatti, può tollerare un notevole grado di riduzione senza subire cambiamenti di fase, specialmente a temperature elevate. In generale, il colore è molto

sensibile anche alla presenza di altri lantanidi; aumentando la percentuale di drogaggio, il colore diventa più scuro e tende al marrone [3, 8].

La ceria stechiometrica non è un buon materiale elettrolitico, in quanto possiede scarsa conduttività ionica ed elettronica, ma la sua capacità di ridursi a composizioni non stechiometriche (come  $\text{CeO}_{1,82}$ ,  $\text{CeO}_{1,78}$ ) con trattamenti termici a temperature relativamente basse (500-700°C), conservando il reticolo cristallino inalterato, la rende un materiale di grande interesse. Può diventare un buon conduttore elettronico, ionico o un MIEC a seconda della composizione, della temperatura e della pressione parziale di  $\text{O}_2$  nella fase operativa [9]. Se drogata con ossidi di terre rare o cationi alcalino-terrosi, dimostra ottime proprietà elettrolitiche e catalitiche. Gli ossidi di metalli alcalini e di terre rare possiedono un'alta solubilità nella ceria, fino al 40% a seconda della natura dell'ossido e della temperatura raggiunta (1450-1750°C), dando origine a soluzioni solide, con caratteristiche differenti dal materiale puro. Gli ossidi generalmente utilizzati per migliorarne le proprietà di conduttività sono quelli di Ca, Mg, Ba, Sr, Gd, Y, Sm [5].

### 3.1.2. Materiali a base di ceria

Nella ricerca di un materiale maggiormente stabile, al fine di abbassare la temperatura operativa e minimizzare la pressione parziale di ossigeno, sono stati presi in considerazione come droganti diversi ossidi e differenti concentrazioni:  $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  (M = Gd, Sm, Y, Ca, Mg).

Gli ossidi con alta conduttività ionica hanno una struttura aperta, come quella cubica tipo fluorite, che mostra una buona tolleranza per alti livelli di disordine atomico introdotto tramite il drogaggio, l'ossidazione o la riduzione. La  $\text{CeO}_2$  ed altri ossidi binari come  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  e  $\text{PuO}_2$  possiedono questa struttura allo stato puro, mentre per altri come  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BiO}_2$  e  $\text{HfO}_2$  viene raggiunta ad alte temperature o può venire stabilizzata con il drogaggio. Con la presenza di un catione drogante aliovalente (con stato di ossidazione due o tre) all'interno della struttura cubica, vengono create delle vacanze di ossigeno, responsabili della conduzione di ioni ossigeno (Figura 3) [5].

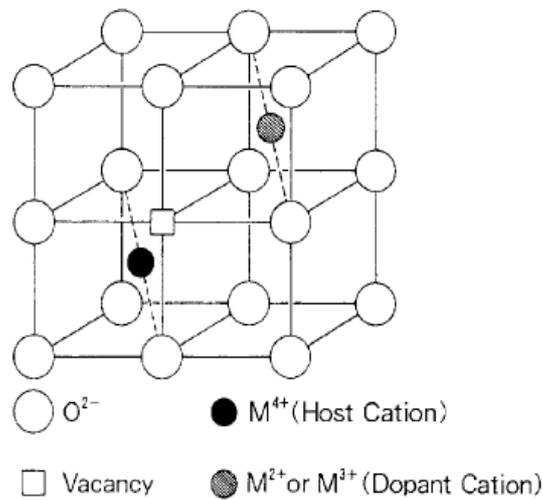


Figura 3. Sezione della struttura tipo fluorite, con presenza di un drogante ed evidenza della vacanza di ossigeno associata [5].

### 3.1.3. La conduzione di ioni ossigeno all'interno dell'elettrolita

Il cerio si trova solitamente in due stati di ossidazione Ce(III) e Ce(IV); la ceria è costituita principalmente dalla forma tetravalente, per le condizioni di temperatura ed atmosfera in cui viene prodotta. Quando la CeO<sub>2</sub> viene ridotta a CeO<sub>2-x</sub>, i buchi di carica negativa vengono formati dalla transizione a Ce<sup>3+</sup> e i siti interstiziali vengono occupati da una vacanza di ossigeno. Le vacanze di ossigeno possono essere introdotte con dei droganti con stato di ossidazione minore, come l'ossido di gadolinio (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o l'ossido di calcio (CaO<sub>2</sub>), o essere rimosse con un ossido di valenza più alta come l'ossido di niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Quando la vacanza di ossigeno viene introdotta con un drogante di valenza minore il Ce(IV) mantiene il suo stato di ossidazione (Figura 4).

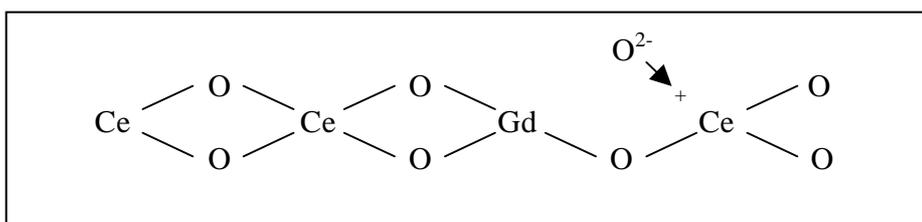


Figura 4. Conduzione dell'ossigeno all'interno del materiale.

La relativa facilità di riducibilità a Ce(III) a basse pressioni di ossigeno, rimane il principale svantaggio della ceria drogata. Questo fenomeno provoca l'aumento nel trasporto elettronico, con conseguente diminuzione della conduttività ionica, portando il sistema a delaminazione e fratture nella struttura. Questi problemi, possono essere risolti utilizzando il materiale in combinazione con altri elettroliti solidi come zirconia stabilizzata, in celle multistrato o diminuendo la temperatura operativa al di sotto dei 700°C. È difficile ottenere un multistrato stabile a causa dell'espansione termica differente per ogni componente della cella. Infine, ridurre la temperatura operativa riduce le prestazioni della cella [10,11].

I siti difettivi indotti dal dopante non sono liberi, ma legati al catione che li genera, perciò alla migrazione è legata ad una determinata energia di attivazione. La conduttività, per ossidi drogati con concentrazioni relativamente basse ( $X = 0,05$ ) di cationi trivalenti, viene generalmente espressa dalla seguente relazione (Eq. 3):

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

dove  $\sigma_0$  è il fattore pre-esponenziale, che a temperature relativamente basse risulta indipendente dalla concentrazione del drogante,  $E_a$  è l'energia di attivazione per la conduzione,  $k$  la costante di Boltzmann e  $T$  la temperatura assoluta. L'energia di attivazione è espressa dalla forma  $\Delta H_m + \Delta H_a$ , somma dell'entalpia di associazione  $\Delta H_a$  e di quella di migrazione  $\Delta H_m$  tra le vacanze di ossigeno e il catione drogante ( $M_{Ce}-V_O$ ). Per abbassare la temperatura operativa a 500°C è necessario minimizzare  $\Delta H_a$  per ottimizzare la concentrazione di vacanze di ossigeno libere [12].

L'entalpia di associazione, dovuta principalmente all'attrazione elettrostatica delle vacanze originata dalla loro carica effettiva all'interno del reticolo, può essere quindi correlata con il raggio ionico del catione drogante. Quando il catione drogante possiede raggio ionico simile a quello del catione ospite, viene raggiunto il minimo di entalpia di associazione tra le vacanze di ossigeno

e gli ioni del drogante (Figura 5), ottenendo la più bassa energia di attivazione e la massima conduttività per il materiale (Figura 6). Questa dipendenza è maggiore per cationi più grandi del catione ospite [5]; fino ad oggi, i materiali più promettenti sembrano essere  $\text{CeO}_2$  drogata con Gd e Sm (Tabella 1).

Tabella 1. Valori di conduttività ionica per differenti elettroliti a base di ceria [12].

Composition	Dopant	$r_d$ (Å)	$r_d - r_{\text{Ce}}$	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_0$	$\sigma$ , 500°C ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\sigma$ , 600°C ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\sigma$ , 700°C ( $\text{S cm}^{-1}$ )
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	$\text{Gd}^{3+}$	1.053	0.083	0.64	$1.09 \times 10^5$	0.0095	0.0253	0.0544
$\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$	$\text{Sm}^{3+}$	1.079	0.109	0.66	$5.08 \times 10^4$	0.0033	0.0090	0.0200
$\text{Ce}_{0.887}\text{Y}_{0.113}\text{O}_{1.9435}$	$\text{Y}^{3+}$	1.019	0.049	0.87	$3.16 \times 10^6$	0.0087	0.0344	0.1015
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	$\text{Gd}^{3+}$	1.053	0.083	0.78	$5.0 \times 10^5$	0.0053	0.0180	0.0470

Per l'ossido di cerio si ottiene il minimo di energia di associazione con droganti come  $\text{Y}^{3+}$  ( $R_i$ : 1,019 Å),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $R_i$ : 1,053 Å),  $\text{Sm}^{3+}$  ( $R_i$ : 1,073 Å), terre rare con il raggio ionico più vicino al raggio di  $\text{Ce}^{4+}$  ( $R_i$ : 0,97 Å).

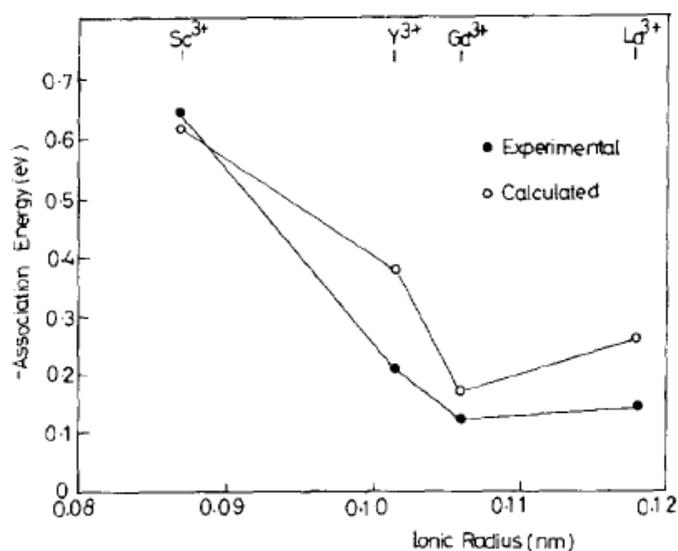


Figura 5. Energia di associazione, calcolata e osservata, delle vacanze di ossigeno per la  $\text{CeO}_2$  in funzione del raggio ionico del drogante [5].

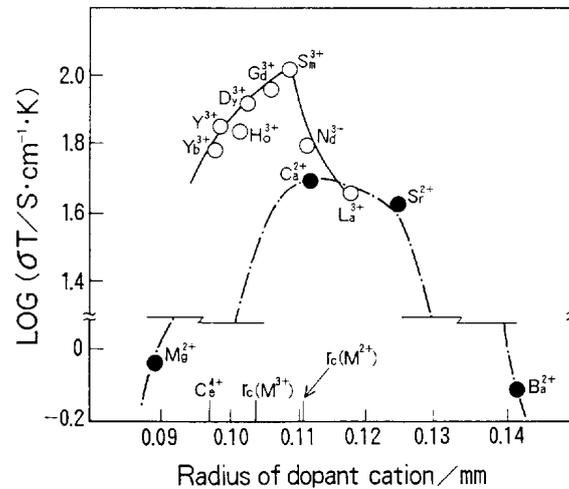


Figura 6. Conduttività ionica della ceria drogata in funzione del raggio ionico dei cationi divalenti o trivalenti [5].

Tramite simulazione atomistiche è stato dimostrato che tra i droganti il gadolinio mostra il minimo dell'energia di associazione ( $\text{Gd}_{\text{Ce}}\text{-V}_\text{O}$ ) [13]; quest'ultima coppia ionica risulta dissociata intorno a  $400^\circ\text{C}$ . A questa temperatura i siti difettivi sono liberi di muoversi e l'energia di attivazione può essere espressa dal solo termine  $\Delta H_m$ . Questo termine può essere incrementato dall'aumento della concentrazione di drogante, poiché si verifica una maggiore interazione tra le vacanze di ossigeno ( $\text{V}_\text{O}^- \text{-V}_\text{O}$ ). A temperature maggiori di  $700^\circ\text{C}$  invece predomina l'entalpia di associazione  $\Delta H_a$  e le vacanze non sono più libere di migrare. Quando ci si avvicina a questa temperatura la differenza nella conduttività tra materiali con diverse composizioni diminuisce gradualmente (Tabella 1). Per la maggior parte degli elettroliti di interesse tecnologico, la concentrazione delle vacanze libere  $[\text{V}_\text{O}]$  dipende della temperatura, è difficile perciò determinare una composizione ottimale adatta a tutte le situazioni. Per l'ossido di cerio drogato con ossidi di terre rare trivalenti ( $\text{ReO}_{1,5}$ ) la concentrazione minima teorica si aggira intorno all'8-12% [12,14]. Perciò, per ogni specie drogante, esiste una concentrazione ottimale per la quale si ottiene il minimo di energia di attivazione per il processo di conduzione (Figura 7) e di conseguenza la conduzione massima. Il gadolinio

mostra la più bassa energia di associazione per una percentuale del 10% ( $\text{Gd}_{\text{Ce}}\text{-V}_\text{O}$   $\Delta E = 0,64$  eV) (Tabella 1) [12].

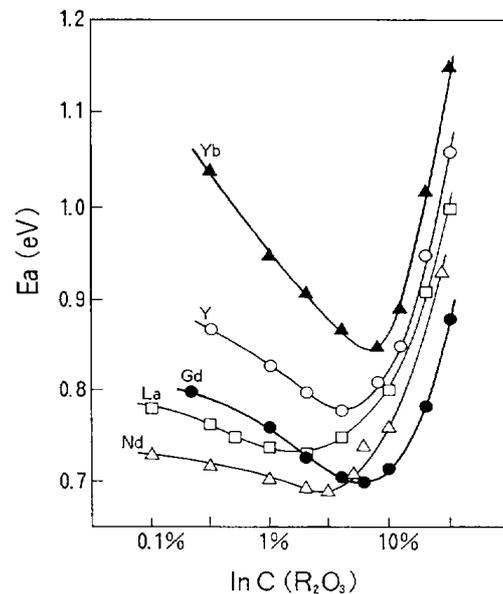


Figura 7. Energia di attivazione della conduttività della ceria drogata con diverse terre rare in funzione della concentrazione di drogante [5].

### 3.2. Ceria drogata con gadolinio al 20% ( $\text{GDC}_{20}$ , $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ )

La GDC presenta differenti vantaggi rispetto al convenzionale elettrolita a base di zirconia, come una conduttività elettrica maggiore di un ordine di grandezza rispetto all'YSZ ed una più alta conduttività ionica a più bassa temperatura (Figura 1 e 2), inoltre possiede una maggiore compatibilità chimica con il catodo a base di LSCF [materiale composto da  $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Fe})\text{O}_3$ ]. Stabilito che il gadolinio era il drogante migliore della ceria per ottenere le proprietà migliori, l'interesse è stato posto sulla scelta della composizione ottimale [6].

La conduttività ionica totale è la risultante di due contributi: a) il contributo della conduttività all'interno dei grani (bulk o GI: grain interior); b) il contributo della conduttività del bordo dei grani (GB: grain boundary), che solitamente risulta molto più bassa, e causa una forte diminuzione della conduttività totale (Figura 8).

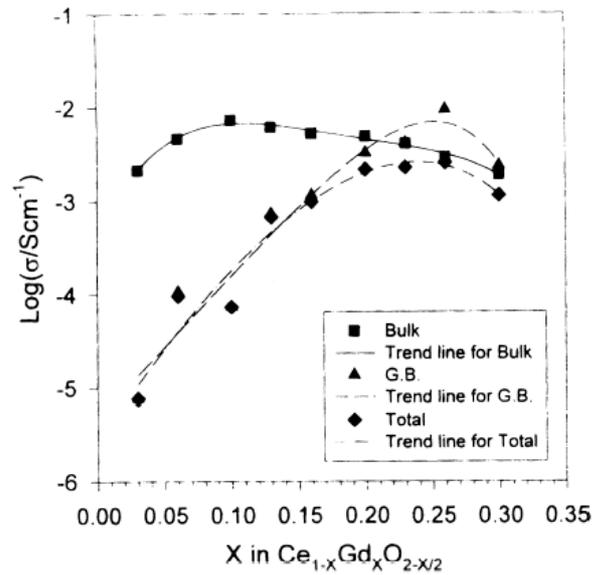


Figura 8. Conduttività a 500°C della  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  in funzione della concentrazione di drogante. In grafico sono riportati i valori della conduttività all'interno dei grani (Bulk o GI), a bordo grano (GB) e di quella totale [12].

Le cause primarie della resistenza del GB possono essere considerate la microporosità sulla superficie dei grani, la segregazione del drogante intorno alla superficie dei grani e, soprattutto, la formazione di fasi stabili secondarie dovute alle impurezze. Il problema della microporosità ha origine dal processo di sinterizzazione e rientra nel trattamento della microstruttura, mentre gli ultimi due dipendono direttamente dalle caratteristiche del materiale.

Nelle soluzioni solide di ceria drogata con Gd, il drogante presente all'interno del reticolo con carica effettiva negativa, tende a segregarsi al bordo del grano a causa del trasporto limitato per i cationi. La formazione di uno strato di gadolinio carico negativamente impedisce la migrazione delle vacanze di ossigeno  $V_O$ , con carica effettiva positiva, attraverso il bordo del grano [15,16]. Questo effetto di carica spaziale aumenta con l'aumentare della concentrazione del drogante.

Di gran lunga maggiore è l'effetto della resistenza alla conduttività GB attribuita alle impurezze. In particolare, la  $SiO_2$  è presente solitamente in quantità di 200 ppm o maggiori, come impurezza all'interno precursori o

derivando dai processi di produzione, in particolare dai materiale refrattari dei forni durante il processo di sinterizzazione. Questa specie compresa tra le particelle di GDC porta alla formazione di sottili strati di silice che impediscono la normale conduttività del materiale [17]. Dall'interazione tra  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  si originano fasi stabili, come  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  e  $\text{Gd}_2\text{SiO}_7$ . Queste reazioni contribuiscono alla riduzione degli strati di silicio che ricoprono la superficie dei grani, con un effetto positivo sulla conduttività. Aumentando il contenuto di drogante, quando questo diventa eccessivo la conduttività GB diminuisce a causa per l'effetto bloccante del  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  indissoluto (Figura 9) [18].

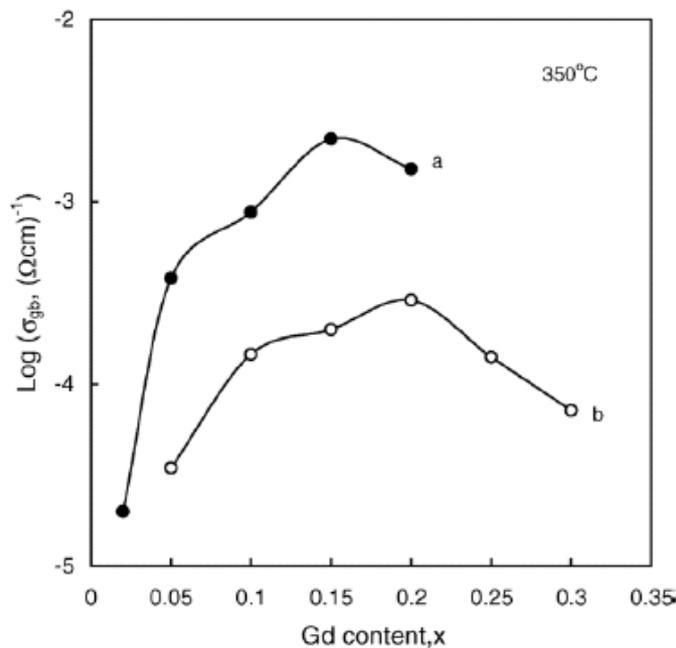


Figura 9. Conduttività GB per  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$  in funzione della concentrazione di drogante, misurata a  $350^\circ\text{C}$  per una quantità di impurezza di 30 ppm (a) e 200 ppm (b) di  $\text{SiO}_2$  [17].

Questo fenomeno, al contrario dell'effetto della carica spaziale, produce un aumento della conduttività con l'aumento della concentrazione di Gd aggiunto, entro un determinato intervallo di composizione. L'effetto della  $\text{SiO}_2$  è causa di incertezza tra i dati di letteratura sulla composizione ottimale, poiché determina uno spostamento del minimo di energia di attivazione e, quindi, del massimo di

conduttività da una quantità di Gd del 10-15% ad un valore intorno al 20% (Figure 9 e 10). Per temperature intermedie (500-600°C) la composizione ottimale di Gd è stata individuata in un intervallo dal 15 al 20% [18-20].

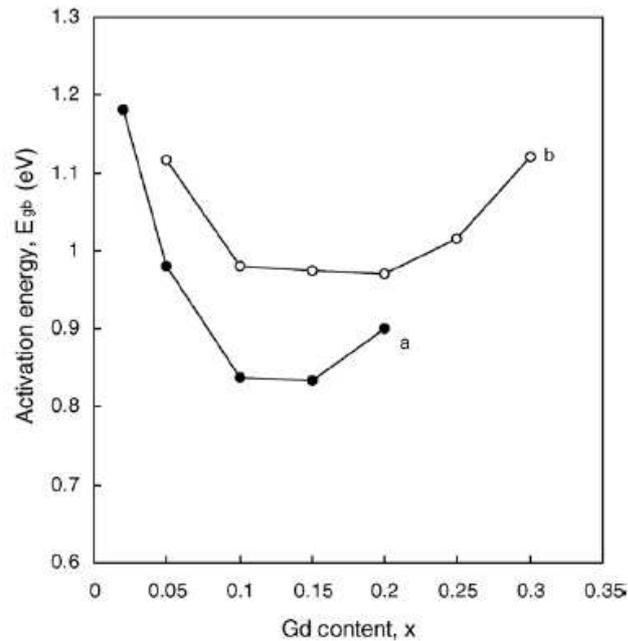


Figura 10. Dipendenza dalla concentrazione di Gd dell'energia di attivazione della conduttività ionica per  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  misurata tra 250°C e 450°C con una quantità di impurezza di 30 ppm (a) e 200 ppm (b) di  $SiO_2$  [16].

Nonostante gli effetti positivi sul contributo del GB, si riscontra una diminuzione della conduttività totale che scende da  $4,07 (\Omega m)^{-1}$  ( $T = 700^\circ C$ ), per un drogaggio del 15% ed un contenuto di 30 ppm di  $SiO_2$ , a  $3,39 (\Omega m)^{-1}$  per un drogaggio del 20%, quando il contenuto di  $SiO_2$  corrisponde a 200 ppm [18].

### 3.3. Densità della membrana elettrolitica

Come già evidenziato precedentemente, la densità della membrana elettrolitica deve essere maggiore di quella degli elettrodi. I gas devono poter diffondere attraverso il catodo e l'anodo, ma non devono attraversare la membrana elettrolitica, evitando il loro contatto diretto. A questo proposito gli strati possono essere sinterizzati in diversi momenti, con differenti condizioni di

processo, ed assemblati in seguito. La conduttività necessaria viene ottenuta formando una membrana elettrolitica con uno spessore di 10  $\mu\text{m}$ . Lamine di elettroliti dello spessore di circa 10  $\mu\text{m}$  sono difficili da trattare nei processi di produzione, soprattutto per la GDC che possiede una resistenza meccanica inferiore rispetto all' YSZ [21]. Invece gli elettrodi sono preferibili di maggiore spessore, riducendo così la perdita di potenziale dovuta alla resistenza interna [22]. Per questo motivo risulta conveniente utilizzare uno degli elettrodi come substrato per la deposizione dello strato elettrolitico. Nella configurazione elettrodo-supportato sono l'anodo o il catodo che supportano la sottile membrana elettrolitica e conferiscono la resistenza meccanica alla cella [23]. Per le celle di tipo elettrodo-supportate, gli strati possono essere formati e in seguito sinterizzati tutti nello stesso momento. Questa tecnica, detta "co-firing" e già citata precedentemente, permette di ottenere un sistema con migliori proprietà e con i vantaggi economici di un processo in un unico stadio.

I materiali altamente refrattari come gli ossidi delle terre rare sono particolarmente difficili da sinterizzare a temperature inferiori ai 1500°C in aria; solitamente questi tipi di ceramiche vengono sinterizzate a 1800°C in atmosfera di idrogeno [24]. Per la  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  la densità teorica può essere calcolata utilizzando la seguente relazione (Eq. 4):

$$d_{\text{th}} = 4 / N_A a^3 [ (1-x) M_{\text{Ce}} + x M_{\text{Gd}} + (2-0,5x) M_{\text{O}} ] \quad (4)$$

dove  $a$  è la costante di cella della soluzione solida a temperatura ambiente, che in questo caso corrisponde a 0,5422 nm,  $N_A$  è il numero di Avogadro e  $M$  sono i pesi molecolari relativi agli elementi presenti. Il valore di  $x$  si riferisce alla stechiometria della formula, che per la GDC20 corrisponde a 0,2 [25].

Per chiudere la porosità aperta ed evitare quindi che ci sia un contatto diretto tra i gas dal catodo all'anodo e viceversa, la membrana elettrolitica deve avere una densità maggiore al 94% del valore teorico. Inoltre, sembra che la resistenza di interno e bordo grano della GDC20 tenda a diminuire quando aumenta la densità. Raggiungendo un'alta densità si riduce la microporosità,

causa principale di perdita di conduttività. Nei campioni sinterizzati al 94% e 96% di densità, la conduttività aumenta da  $3,9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  a  $5,2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  [26]. Per una conduttività ottimale è necessario che i campioni abbiano una densità maggiore del 96%. La GDC raggiunge la porosità desiderata per le applicazioni come elettrolita solido a temperature superiori a  $1500^\circ\text{C}$  [27], che comportano non solo alti costi di produzione ed un elevato consumo energetico, ma rendono più difficile la possibilità di co-firing a causa di reazioni allo stato solido che si sviluppano tra l'elettrolita e gli altri componenti delle SOFC [28]. L'elevata temperatura di sinterizzazione può diminuire l'efficienza della cella in differenti modi: a) con la riduzione del Ce(IV) a Ce(III) e la conseguente diminuzione della conduttività ionica con formazione di un flusso di elettroni, che porta alla degradazione del materiale in seguito alla formazione di microfratture; b) gli elettrodi possono perdere la porosità adeguata per la diffusione dei gas verso l'elettrolita, cioè verso la zona TPB, dove avvengono i processi anodici descritti nel Capitolo 2.

La densità dei materiali ceramici dipende da molti fattori, principalmente dalle condizioni del processo di sinterizzazione, ma altrettanto importanti sono le caratteristiche della polvere. Queste dipendono dai metodi di sintesi e dalle condizioni dei processi e dei trattamenti termici. In generale, la causa di una bassa densità può essere attribuita alle maggiori dimensioni della polvere di partenza. I metodi di sintesi convenzionali della GDC danno origine a polveri micrometriche, per cui sono necessarie temperature non inferiori ai  $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$  [25]. Temperature maggiori danno materiali con densità più alta, ma possono anche condurre a reazioni interfacciali indesiderate, durante il processo di co-firing. Infatti una temperatura elevata comporta delle microfratture causate dall'emissione di  $\text{O}_2$  prodotto nella riduzione di  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ; inoltre il materiale dell'elettrodo potrebbe diffondere all'interno dell'elettrolita e, in alcuni casi, si può verificare una degradazione delle prestazioni per la diminuzione della porosità degli elettrodi o per la formazione di composti con scarsa conduttività all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Oltre ad evitare problemi legati alla resistenza meccanica, temperature più basse

consentono di ridurre i costi del processo per la produzione dei materiali [23, 25]. Per evitare le reazioni secondarie è molto importante cercare di ridurre la temperatura di sinterizzazione dell'elettrolita studiando i fattori che influenzano la densificazione.

La densificazione dipende dal metodo di formatura, dalle condizioni del processo termico (temperatura, tempo e ambiente) e anche dal materiale, quindi dalle caratteristiche della polvere (reattività, purezza, morfologia e dimensioni). Molti autori hanno rivolto la loro attenzione allo studio della riduzione della temperatura di sinterizzazione di questi elettroliti mediante drogaggio con ossidi di metalli di transizione come Cu, Co, Fe e Mn [29-32]. Recentemente è stata valutata la possibilità di sinterizzare la GDC a temperature inferiori ai 1000°C, con l'aggiunta di  $\text{CoO}_2$  in bassa quantità (2%) [33,34]. Gli additivi di sinterizzazione possono però aumentare la resistenza di bordo grano alla conduzione ionica, a causa dell'aggregazione degli ossidi dei metalli di transizione sulla superficie come fase separata. Tuttavia, come verrà maggiormente approfondito nel capitolo successivo, è normale che gli additivi di sinterizzazione presentino alcuni svantaggi al processo di sinterizzazione che tuttavia passano in secondo piano rispetto ai vantaggi forniti. In alternativa, per evitare questi inconvenienti la sinterizzazione può essere facilitata utilizzando particelle di dimensioni nanometriche, che possiedono migliori proprietà di sinterizzazione rispetto alla particelle micrometriche.

### **3.4. Applicazioni per materiali a base di ceria differenti dalle SOFC**

Gli ossidi dei metalli di terre rare (lantanidi) hanno trovato numerose applicazioni in svariati campi: ad esempio, in catalisi sono ritenuti tra i catalizzatori più attivi e selettivi per la trasformazione del metano a building blocks per l'industria chimica, processi di grande importanza, in quanto permettono di utilizzare le abbondanti risorse dei grandi giacimenti di gas naturale. Sono inoltre promettenti catalizzatori e/o supporti per le reazioni di idrogenazione, deidrogenazione, disidratazione ed isomerizzazione. I solidi

vetrosi di terre rare hanno trovato largo impiego nella produzione di materiali ottici, elettronici, medici, ed altre applicazioni di alta tecnologia, in quanto permettono di incrementare le proprietà ottiche e magnetiche, oltre a quelle strutturali [3].

La ceria, pura o drogata, ha ricevuto un grande interesse nel campo della catalisi (come supporto o promotore) ed in altri campi in numerose applicazioni. Oltre che come materiale di base per la produzione di componenti per SOFC, nel settore dei trasporti, viene utilizzata ceria drogata con zirconia nella produzione di marmitte catalitiche di terza generazione (TWC o Three-Way Catalyst), grazie alla maggiore capacità di riducibilità (OSC o Oxygen Storage Capacity) rispetto alla ceria pura [35], oppure come sensore di gas per automobili. Nella produzione di sensori per gas, il problema principale consiste nel lungo tempo di risposta alla variazione della pressione parziale di ossigeno. Strati sottili di particelle micrometriche di materiali a base di ceria consentono di diminuire notevolmente i tempi di risposta di questi dispositivi, grazie all'elevato coefficiente di diffusione per le vacanze di ossigeno. Inoltre, queste proprietà sono estremamente sensibili all'area superficiale, che aumenta al diminuire della dimensione media delle particelle [36].

Una caratteristica importante che la rende un interessante catalizzatore è la relativa facilità dei cicli redox a temperature inferiori ai 600°C. La presenza di CeO<sub>2</sub> risulta efficiente nel promuovere varie reazioni tra le quali l'attivazione della CO<sub>2</sub>, l'ossidazione del CO, la rimozione di CO/NO, in generale reazioni nelle quali è coinvolta l'attività del materiale in processi redox. In queste applicazioni, due fattori permettono ai materiali a base di ossido di cerio di essere particolarmente promettenti: la prima, riguarda la presenza del cerio in due stati di ossidazione Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, con la capacità di passare da una forma all'altra, CeO<sub>2</sub> in condizioni ossidanti e Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in condizioni riducenti. La seconda caratteristica, che la rende un ottimo conduttore ionico, è la tendenza alla formazione di vacanze di ossigeno, con una particolare efficienza nel trasporto di ioni ossigeno. Sembra infatti che i materiali composti da lantanidi abbiano attività comparabile alle perovskiti e agli esaalluminati [37]. Le sue

proprietà possono essere incrementate o variate, sostituendo una frazione di ioni  $Ce^{4+}$  con ioni differenti, in relazione alle proprietà che si vogliono introdurre o incrementare.

Altri vantaggi possono essere rilevati per i metalli nobili supportati con ceria-gadolinia. Eccetto i sistemi a base di Ni, i metalli nobili supportati, che lavorano a temperature più basse di  $700^{\circ}C$ , necessitano dell'aiuto di un supporto che possa immagazzinare carbonio. Se associati a materiali capaci di accumulare e rilasciare ossigeno, come ceria pura o drogata, risultano buoni catalizzatori per l'ossidazione catalitica del metano, la reazione di water-gas-shift e l'ossidazione selettiva del CO. La proprietà di accumulare e rilasciare ossigeno è particolarmente utile nella produzione di idrogeno attraverso lo steam reforming, in quanto uno dei principali problemi è la disattivazione del catalizzatore per deposizione di coke.

Ad esempio, in base allo stesso processo che avviene nelle SOFC per il reforming del metano, ceria e ceria drogata con zirconia possono essere accoppiate con Pt o Ni per ottenere gas di sintesi (miscela di  $H_2$  e CO), utilizzato per la produzione di reagenti e prodotti chimici di valore [38]. Un particolare vantaggio deriva dalla possibilità di ottenere contemporaneamente gas di sintesi ed energia elettrica nelle celle a combustibile. Attraverso l'ossidazione elettrocatalitica del  $CH_4$  ad opera dell' $O_2$  che viene trasportato elettrochimicamente dal conduttore ionico (Eq. 5).



L'acqua prodotta reagisce con il metano per dare gas di sintesi (Eq. 6).



I valori di conversione sono bassi, dal momento che non sono stati ancora perfettamente definiti alcuni aspetti come il ruolo dell' $O_2$  non stechiometrico, i parametri relativi alla microstruttura del materiale ed i parametri di reazione ottimali; tuttavia, in futuro i catalizzatori a basi di ceria in particolare la GDC, potrebbero essere di grande interesse per la conversione del gas naturale [38,

39]. La GDC pura non è attiva nella reazione di dry-reforming del CH<sub>4</sub> (Eq. 7), mentre è stato riportato [40] un catalizzatore Ni/GDC nel quale il CH<sub>4</sub> è dissociato sui centri metallici, mentre la CO<sub>2</sub> è attivato dal supporto.



La GDC è responsabile dell'attivazione della CO<sub>2</sub>, probabilmente grazie alla partecipazione dell'ossigeno reticolare, con formazione di carbonati. Ad alte temperature però la riduzione è inibita [40].

Un altro promettente processo proposto, nel quale è stato utilizzato un supporto a base di ceria, è uno schema di reforming del CH<sub>4</sub> in due stadi: il primo consiste nel cracking dell'idrocarburo a idrogeno, con deposizione di peci sul catalizzatore (Eq. 8).



Il secondo passaggio prevede la rigenerazione del catalizzatore per ossidazione dei residui carboniosi (Eq. 9).



È stato proposto un meccanismo nel quale gli idrocarburi si decompongono sul metallo in varie specie carboniose adsorbite sulla superficie, dove l'O<sub>2</sub> trasportato dal materiale reagisce dando CO. Se la quantità di ossigeno adsorbito sulla superficie è bassa, le peci adsorbite possono formare dei polimeri molto stabili, che non reagiscono con l'O<sub>2</sub> [35] ed ostacolano il contatto con la superficie del metallo, disattivando il catalizzatore [41]. Di primaria importanza è la capacità del sistema catalitico di immagazzinare O<sub>2</sub> e C, infatti l'O<sub>2</sub> immagazzinato può ossidare l'H<sub>2</sub> prodotto abbassando in questo modo la resa del processo. Il CO invece può disattivare velocemente il catalizzatore ricoprendo i siti attivi, quindi una buona capacità di accumulo permette una rapida ed efficace rigenerazione senza provocare danni alla struttura del catalizzatore. Il CO viene accumulato sulla superficie della ceria

come carbonati o carbonili; la formazione di queste specie avviene attraverso la formazione di formiati, prodotti da CO e da gruppi OH<sup>-</sup> che si formano sulla superficie della ceria (Figura 11) [42].

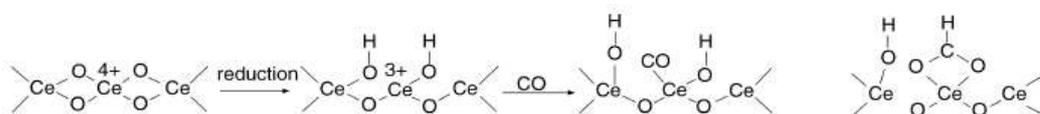


Figura 11. Meccanismo dell'accumulo di CO su ossido di cerio [42].

Questo permette di minimizzare il catalizzatore, con un uso inferiore di metalli nobili e, di conseguenza, una notevole riduzione dei costi di produzione. Si possono quindi ottimizzare i processi, ad esempio riducendo la presenza di vapore, utilizzato per la rimozione delle peci, allungando il tempo di vita del catalizzatore [35].

Sempre come supporto, la CeO<sub>2</sub> è stata provata nelle reazioni di ring-opening del LCO (light cycle oil) che costituisce il 10-20% in peso del prodotto del cracking catalitico. Il basso numero di cetano, legato alla presenza di elevate quantità di poliaromatici, di zolfo e di azoto ne fa una frazione di modesta qualità. In seguito a processi catalitici di idrotrattamento e ring-opening selettivo può essere ridotta la presenza di zolfo, azoto ed aumentato il numero di cetano. Nei catalizzatori utilizzati l'attività è determinata dalle vacanze elettroniche dei metalli nobili e dall'acidità del supporto; i siti acidi del supporto promuovono l'isomerizzazione degli anelli naftenici, rendendoli più reattivi nei confronti dell'apertura dell'anello. L'acidità del supporto può promuovere anche reazioni consecutive incontrollate di cracking non selettivo. La ceria appartiene al gruppo dei supporti anfoteri ed è caratterizzata da una distribuzione superficiale di siti acidi e basici. Il carattere anfotero può limitare le reazioni parassita, aumentando in questo modo la selettività nelle reazioni di ring-opening selettivo. Un catalizzatore composto da Pt e Ir supportati su CeO<sub>2</sub>, sembra essere uno dei catalizzatori maggiormente convenienti per questo tipo di reazioni. Oltre a possedere elevata attività e selettività, mostra una notevole resistenza all'avvelenamento da S e alla deposizione di peci [43].

Un ulteriore vantaggio dei supporti a base di ceria deriva dalla particolare resistenza ai contaminanti. La composizione del gas naturale varia per quanto riguarda gli idrocarburi presenti e la quantità e la natura delle impurezze, tra le quali una frazione importante è costituita da composti dello S a basso peso molecolare, come  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ , e composti organici come solfuri, disolfuri e mercaptani. A causa dell'elevata tossicità, la maggior parte viene rimossa alla sorgente, anche per il loro carattere corrosivo, in modo da allungare la vita dei materiali impiegati nel trasporto del gas. Nelle celle a combustibile, lo zolfo deve essere rimosso dall'alimentazione prima della produzione di idrogeno, in quanto può avvelenare il catalizzatore utilizzato per la reazione di ossidazione. In alternativa, può essere utilizzato un catalizzatore per il reforming del gas che resista allo zolfo, il processo si semplifica, in quanto diventa ad uno stadio, c'è la possibilità di riciclo dell'idrogeno e diminuiscono i costi essendo richiesta una quantità minore di materiale [44]. La ceria drogata con Gd mostra una buona tolleranza nei confronti dello zolfo e, sulla base delle sue caratteristiche di attività e selettività, è stata proposta come supporto per metalli nobili nei processi di reforming di diesel e gas naturale. La ceria in presenza di zolfo tende a formare  $\text{Ce}(\text{SO}_2)_3$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  in atmosfera riducente, anche in presenza di metalli nobili. La formazione di questi composti è termodinamicamente favorita rispetto all'interazione tra lo zolfo e la fase attiva, giustificando la tolleranza allo zolfo dei catalizzatori supportati su ceria, con una maggiore vita, variabile in funzione del metallo utilizzato come fase attiva, in particolare per Rh/GDC20 [40].

Tra le varie applicazioni, va menzionato anche il suo potenziale utilizzo nella produzione di  $\text{O}_2$ : sono stati realizzati dispositivi elettrochimici in grado di separare  $\text{O}_2$  ad elevata purezza dall'aria. Questi dispositivi [SEOS: solid electrolyte oxygen separation] si basano sul trasporto dell' $\text{O}_2$  attraverso una membrana di GDC, sotto l'influenza di un potenziale elettrico esterno applicato, e riescono a produrre  $\text{O}_2$  ad elevata pressione da un'alimentazione di aria a pressione ambiente [45].

*Bibliografia*

- [1] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 261-269.
- [2] M.C. Steil, J.Foultier, M. Kleitz, P. Labrune, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 815-818.
- [3] G.A.M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 37 (1996) 111-149.
- [4] D.M. Smyth, *Solid State Ionics* 129 (2000) 5-12.
- [5] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1-16.
- [6] B. Dalset, P. Blennow, P.V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 547-561.
- [7] G.M. Christie, F.P.F. Van Berkel, *Solid State Ionics* 83 (1996) 17-27.
- [8] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63-94.
- [9] J.G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. Mori, *J. Am. Cer. Soc.* 85 (2002) 2376-2378.
- [10] Natsuko Sakai, Yue Ping Xiong, Katsuhiko Yamaji, Harumi Yokokawa, Yoshitake Terashi, Hiroaki Seno, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2503-2507.
- [11] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 1105-1117.
- [12] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95-110.
- [13] L. Minervini, M.O. Zacate, R.W. Grimes, *Solid State Ionics* 116 (1999) 399.
- [14] R. Gerhardt-Anderson, A.S. Norwick, *Solid State Ionics* 5 (1981) 547.
- [15] X. Guo, *Solid State Ionics* 81 (1995) 235.
- [16] X. Guo, W. Sigle, J. Maier, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 77-87.
- [17] T.S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, S.H. Chan, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 563-568.
- [18] T.S. Zhang, J. Ma, S.H. Chan, P. Hing, J.A. Kilner, *Solid State Sci.* 6 (2004) 565-572.

- [19] G.B. Balazs, R. Glass, *Solid State Ionics* 76 (1995) 155.
- [20] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inone, H. Arai, *Solid State Ionics* 52 (1992) 165.
- [21] J. Cheng, et al *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 2437-2446.
- [22] D.C. Fee, S.A. Zwick, J.P. Ackerman, *Proc. High Temperature Solid Oxide Electrolytes*, Vol. 1, 1983, p. 27.
- [23] M. Mori, E. Suda, B. Pacaud, K. Murai, T. Moriga, *J. Power Sources* 157 (2006) 688-694.
- [24] P. Chen, I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583.
- [25] K.R. Reddy, K. Karan, *J. Electroceram.* 15 (2005) 45-56.
- [26] F. Nada, S. Komine, M. Kurumada, K. Furuya, *Abstracts of the 13<sup>th</sup> Symposium on Solid Oxide Fuel Cell*, Japan, 2004, p 158.
- [27] T. S. Zhang, J. Ma, *Solid State Ionics* 168 (2004) 187-195.
- [28] V. Gil, J. Tartaj, *J. Eur. Ceram Soc* 26 (2006) 3161-3171.
- [29] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, *Adv. Mater.* 14 (2001) 13.
- [30] E. Jud, C. B. Huwiler, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 3013-3019.
- [31] E. Jud and L. J. Gauckler, *J. Electroceram.* 14 (2005) 247-253.
- [32] P. Mangifesta, A. Sanson, E. Roncari, *ECS Trans.* 7 (2007) 2269.
- [33] C.M. Kleinlogel, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1999.
- [34] C. Kleinlogel and L. J. Gauckler, *Solid State Ionics* 135 (2000) 567-573.
- [35] U. Hennings, R. Reimert, *Appl. Catal. A* 325 (2007) 41-49.
- [36] N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki, *Sens. Actuators B* 87 (2002) 95-98.
- [37] M. O'Connell, M.A. Morris, *Catal. Today* 59 (2000) 387-393.
- [38] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.A. Valente, E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya, J.R. Frade, F.M.B. Marques, J. Rocha, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2179-2183.
- [39] V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev, V.V. Gal'vita, *Catal. Today* 42 (1998) 337-340.

- [40] E. Ramirez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Appl. Catal. B* 36 (2002) 193-206.
- [41] C. Bartholomew, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 17-60.
- [42] E. Odier, Y. Schuurman, C. Mirodatos, *Catalysis Today* 127 (2007) 230-237.
- [43] U. Nysten, L. Sassu, S. Melis, S. Jaras, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 1-13.
- [44] U. Hennings, R. Reimert, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 498-508.
- [45] A.V. Joshi, J.J. Stepan, D.M. Taylor, S. Elagovan, *J. Electroceram.* 13 (2004) 619-625.

## Capitolo 4

### Processo ceramico [1]

Si definiscono materiali ceramici quei prodotti ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, formati generalmente a freddo e consolidati mediante cottura. Tale definizione copre una gamma molto ampia di prodotti, per quanto concerne sia la composizione chimica, sia le materie prime (dai ceramici a base di argille e altri silicati, ai ceramici di ossidi puri, di nitruri, siliciuri, boruri ecc.), sia le proprietà e conseguentemente le applicazioni (dai ceramici per edilizia a quelli per alte temperature, per elettronica, per l'industria chimica, per l'industria nucleare ecc.). La lavorazione di tali materiali prevede la preparazione delle polveri iniziali, il loro consolidamento con le tecniche di formatura ed il successivo trattamento termico. L'insieme di questi stadi costituiscono l'intero processo ceramico ed ognuno di essi deve essere controllato per ottenere manufatti finali dalle caratteristiche desiderate.

In generale, i materiali ceramici usati in applicazioni tecnologiche possono essere divisi in due gruppi: "materiali ceramici tradizionali" e "materiali ceramici avanzati". Con il termine di "ceramici tradizionali" vengono usualmente indicati i prodotti ceramici di impiego ormai consolidato, ottenuti da materie prime largamente diffuse in natura, costituite essenzialmente da tre componenti: argilla, silice e feldspati.

La denominazione "ceramici tradizionali" è entrata in uso nella scienza e tecnologia dei materiali per distinguere questa categoria di materiali da quella dei "ceramici avanzati", che si riferisce alle applicazioni più recenti (nel campo dell'elettronica, della meccanica, della produzione di energia ecc.) e comprende materiali ottenuti da materie prime provenienti principalmente da processi di sintesi. I materiali ceramici avanzati sono tipicamente composti ad elevata purezza, formati soprattutto da ossidi, carburi o nitruri. Alcuni dei più importanti materiali ceramici avanzati sono l'allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), il nitruro di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), il carburo di silicio ( $\text{SiC}$ ) e la zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ). A questo proposito giova sottolineare che, salvo alcuni casi, in genere non si tratta di

materiali veramente nuovi, ma di nuove applicazioni di materiali già noti, le cui caratteristiche sono state migliorate e portate ai valori massimi raggiungibili con le tecniche disponibili. L'esigenza di prestazioni più elevate ha richiesto un maggior affinamento nella progettazione della microstruttura e più stringenti esigenze di controllo sia sulle materie prime che sulle caratteristiche del prodotto finito. Non di rado, infatti, le prestazioni dei materiali ceramici possono essere ritenute "tradizionali" o "avanzate" a seconda della purezza delle materie prime e dell'accuratezza del processo produttivo. Uno di questi materiali è l'allumina la quale trova diverse applicazioni sia come ceramico tradizionale (es. abrasivo) che come avanzato (es. supporti per circuiti elettronici).

Di seguito si descriveranno tutti gli stadi del processo ceramico focalizzando l'attenzione su gli argomenti trattati in questo lavoro.

#### **4.1. Preparazione delle polveri ceramiche**

Una polvere ideale dovrebbe avere composizione chimica e purezza rigorosamente controllate, dimensione delle particelle micronica o submicronica, assenza di agglomerati, distribuzione stretta e centrata intorno al valore medio con morfologia sferica. Queste condizioni non sempre sono soddisfatte soprattutto nel campo dei materiali ceramici tradizionali dove tuttavia non è richiesta una tale accuratezza. Al contrario la produzione di ceramici avanzati richiede l'utilizzo di polveri di elevata purezza e uniforme granulometria. Essi si possono ottenere da materie prime naturali attraverso una serie di trattamenti chimici di purificazione oppure tramite la sintesi di prodotti chimici più semplici.

In alcuni casi le polveri di partenza vengono addizionate con altre polveri ceramiche (drogaggio) per esaltare le proprietà intrinseche del materiale di partenza o per favorire i successivi trattamenti termici. La miscelazione di diverse polveri viene chiamata drogaggio e solitamente viene effettuata principalmente con due metodi: ball milling e precipitazione.

*Ball Milling.* Il metodo consiste nel miscelare le polveri, nelle quantità desiderate, tramite azione meccanica per mezzo di mezzi macinanti con o senza l'ausilio di un solvente. I materiali di partenza (polvere, mezzi macinanti e solvente) vengono introdotti in bottiglie di PET successivamente sigillate e poste su un mulino a rulli per il tempo stabilito. Durante il ciclo impostato le polveri vengono omogeneizzate e macinate sotto l'azione meccanica dei mezzi macinanti.

*Precipitazione.* Nel metodo della precipitazione le polveri da aggiungere vengono formate a partire dai rispettivi sali. Questi vengono disciolti in un opportuno solvente ed addizionato alla polvere. Dopo l'evaporazione del solvente e successivo trattamento termico si formano i rispettivi ossidi.

Entrambi i metodi garantiscono una buona omogeneità nella distribuzione dei droganti all'interno della polvere iniziale.

## **4.2. Formatura**

Durante lo stadio di formatura, le polveri opportunamente trattate ed additivate, vengono consolidate, con varie tecniche, a dare quello chiamato corpo "verde". Questo manufatto in verde è caratterizzato da un elevato grado di porosità che dipende dal tipo di polveri utilizzate, dal loro trattamento nonché dalla particolare tecnica di formatura utilizzata. La densità in verde può variare dal 50 al 70% del valore teorico.

Attraverso il processo di formatura viene conferito al prodotto ceramico la forma (più possibile vicina a quella finale) necessaria a soddisfare l'applicazione finale cui il manufatto è destinato. Se il prodotto finale deve essere denso è necessario che la formatura conferisca una elevata densità del verde, omogeneità della distribuzione delle polveri ceramiche e degli additivi di formatura, assenza di fessurazioni ed omogenea distribuzione della porosità residua. Sebbene il manufatto in verde sia piuttosto fragile deve possedere una consistenza tale da consentirne la maneggiabilità, la trasportabilità e la lavorabilità. Per molte applicazioni, infatti è necessario ottenere manufatti di

forma particolare e talvolta piuttosto complessa che richiedono una lavorazione del verde, prima di essere sottoposto al trattamento di sinterizzazione. Le forme che possono essere ottenute sono le più varie e complesse e ciascuna delle quali può essere ottenuta con tecniche particolari e con l'ausilio di additivi di formatura [2]. Gli additivi agiscono sull'interfase particella/mezzo disperdente o sull'interazione particella/particella e in base alla loro azione si dividono in disperdenti (o deflocculanti), leganti o plasticizzanti.

*Disperdenti o deflocculanti.* Questi additivi vengono utilizzati per migliorare l'omogeneità e la stabilità delle dispersioni. Sono in generale macromolecole di origine naturale o sintetica, a peso molecolare variabile e hanno gruppi funzionali polari o dissociabili che ne permettono l'ancoraggio alla superficie delle particelle. Tipici gruppi funzionali utilizzati per i disperdenti sono gruppi idrossilici, carbossilici, sulfonati, solfati, gruppi ammonio, ammino e immino.

*Leganti.* Le polveri ceramiche compattate in verde sono molto fragili e sono dotate di resistenza meccanica molto bassa (tipicamente minore di 1 MPa in compressione). L'unico modo di aumentare la resistenza meccanica del verde e quindi migliorarne la sua maneggiabilità è quello di introdurre, durante il processo di trattamento delle polveri, degli additivi opportuni. Durante il processo di granulazione delle polveri ceramiche questi additivi vengono aggiunti per migliorare lo scorrimento delle polveri negli stampi e quindi incrementare la densità in verde. In alcuni processi di formatura come tape casting o serigrafia, i leganti rivestono un ruolo chiave in quanto donano al manufatto verde le caratteristiche reologiche di interesse.

*Plasticizzanti.* La maggior parte dei leganti richiede l'associazione di plasticizzanti per migliorare la flessibilità e la lavorabilità di compatti in verde. La scelta di questo additivo influenza la compatibilità, l'efficienza e la qualità del manufatto ottenibile da vari processi di formatura. I plasticizzanti sono abitualmente composti organici a basso peso molecolare e basso punto di ebollizione, tra cui i più comunemente utilizzati sono glicoli o ftalati.

*Lubrificanti.* Vengono comunemente utilizzati in processi di formatura quali l'estrusione o l'iniezione in stampi per ridurre l'attrito tra le particelle o tra le

particelle e le pareti degli strumenti. I lubrificanti facilitano anche lo scorrimento delle particelle le une sulle altre durante la pressatura delle polveri in stampi e quindi aumentano la densità in verde dei manufatti.

Gli additivi giocano un ruolo importante nella produzione del corpo verde, infatti in molti casi la selezione degli additivi è di vitale importanza per la riuscita del processo di formatura.

#### **4.2.1. Tecniche e metodi di formatura**

I concetti espressi precedentemente come anche la funzione svolta dai vari additivi sono generali ed applicabili alla maggior parte dei processi di formatura. Per gli studi di sinterizzazione sono stati utilizzati campioni costituiti da polveri pressate (compatti). Le semicelle SOFC sono costituite da un anodo che agisce da supporto su cui viene depositato uno strato di elettrolita. Per realizzare le semicelle sono state utilizzate due tecniche largamente diffuse ed facilmente scalabili a livello industriale come il colaggio su nastro per l'anodo e la serigrafia per la deposizione dell'elettrolita. Di seguito, si espongono le tecniche ed i metodi utilizzati per la preparazione dei compatti di polvere per gli studi di sinterizzazione e delle semicelle anodo supportanti.

##### **4.2.1.1. Pressatura uniassiale**

I compatti di polvere per gli studi di sinterizzazione sono stati preparati tramite pressatura uniassiale. Questa tecnica consiste nell'applicazione di una pressione unidirezionale alla polvere contenuta in uno stampo rigido, come mostrato in Figura 1. La pressione viene esercitata mediante un pistone mobile.

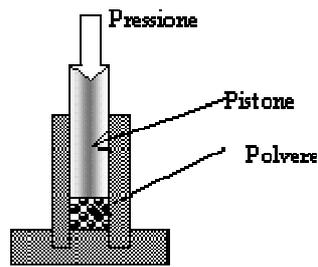


Figura 1. Pressatura uni assiale

Per quanto semplice, questa tecnica può presentare alcuni inconvenienti, tra cui:

- Densità irregolare dovuta a compattazione non uniforme della polvere
- Delaminazione del prodotto
- Adesione della polvere alle pareti dello stampo

Mentre i primi inconvenienti sono da imputare principalmente alla disomogeneità della polvere, l'ultimo dipende per lo più dalla precisione meccanica della costruzione dello stampo e dalla sua rigidità.

La riduzione di questi difetti si può ottenere con l'uso di lubrificanti che permettono un migliore scorrimento delle particelle [3].

#### 4.2.1.2. Colaggio su nastro

Il colaggio su nastro è una tecnica di formatura che permette di ottenere larghi manufatti sottili planari con spessore fino a 2 mm idonei ad essere utilizzati come componenti per SOFC. La tecnica offre un'ottima riproducibilità, semplicità, basso costo e facile adattabilità ad una produzione industriale. Il processo inizia con la preparazione di una barbotina, cioè di una sospensione stabile di polvere ceramica in una miscela costituita da solvente, disperdente, legante e plasticizzante che conferiscono alla sospensione caratteristiche reologiche specifiche.

La sospensione viene versata in un serbatoio che poggia su un nastro continuo polimerico (mylar) mobile. Lo spessore del film colato viene determinato e

controllato da un sistema di lame regolabili, rispetto al piano del nastro mobile, tramite viti micrometriche (Doctor Blade) (Figura 2).

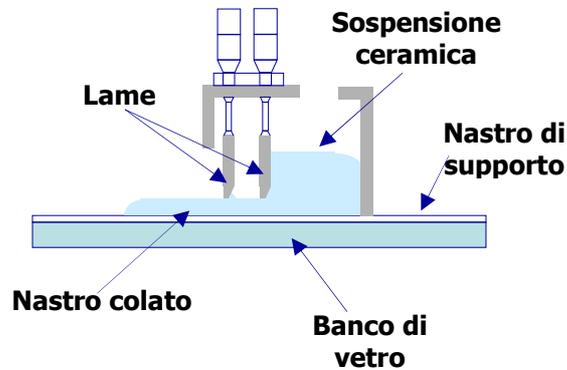


Figura 2. Schema Doctor Blade

Durante la colata il Doctor Blade è fisso mentre il mylar scorre con velocità impostata dall'operatore trasportando la barbottina all'interno di un tunnel chiuso saturo di solvente (lo stesso usato per la barbottina) dove la colata viene lasciata essiccare. Il corpo verde (tape) che si ottiene con questa tecnica è flessibile e plastico, e può essere facilmente tagliato con semplici strumenti da taglio da banco come forbici o cutters. Trattando termicamente il tape, si ottiene un manufatto piano e rigido ideale per essere usato nelle celle a combustibile planari [4].

#### 4.2.1.3. Barbottina da colaggio

La barbottina da colaggio è una sospensione stabile ed omogenea di polvere ceramica che contiene solvente, disperdente, legante e plasticizzante. I diversi componenti vengono mescolati tramite ball milling ed i materiali con cui sono costituiti la giara ed i mezzi macinanti vengono scelti in funzione delle polveri di partenza per evitare fenomeni di contaminazione. L'introduzione dei materiali all'interno della giara segue un ordine ben preciso. I mezzi macinanti sono i primi ad essere introdotti, dopo il solvente ed il disperdente. Successivamente alla completa dissoluzione del disperdente si introduce la

polvere ceramica e la sospensione viene posta su un mulino a rulli. Il processo di macinazione che ne consegue ha il ruolo di rompere gli agglomerati e dare la possibilità al disperdente di ricoprire la superficie della polvere mantenendo separate le particelle ceramiche per effetto sterico, elettrostatico oppure per una combinazione di entrambi. In seguito si procede all'aggiunzione del legante e del plasticizzante; il legante viene aggiunto prima del plasticizzante ed il tempo richiesto affinché si abbia la sua completa dissoluzione viene determinato sperimentalmente. In alcuni casi, come nel presente, vengono utilizzati anche altri additivi, come uno skin retarder ed un agente porizzante. Uno svantaggio correlato all'utilizzo di solventi organici nel processo del colaggio su nastro è la loro veloce evaporazione che porta alla formazione di una "pelle" superficiale alla barbotina. L'utilizzo di uno skin retarder previene l'insorgere di questo fenomeno diminuendo la tensione di vapore del solvente. L'agente porizzante invece aumenta il grado di porosità ed influenza la geometria dei pori donando nel contempo determinate caratteristiche morfologiche funzionali al manufatto finale. Entrambi questi additivi vengono aggiunti durante il processo di milling con tempistiche di introduzione determinate sperimentalmente. Trascorso il tempo di milling necessario alla sua omogeneizzazione la barbotina viene filtrata per separare i mezzi macinanti e posta all'interno di un becher. Successivamente, l'aria che si sviluppa durante il mescolamento e rimane intrappolata all'interno del sistema viene eliminata (deareazione) per evitare che la presenza di bolle d'aria creino difetti compromettendo l'omogeneità ed integrità del corpo verde. La barbotina viene per questo trasferita dentro un essiccatore mantenuto sotto vuoto e dotato di trappola ad azoto. La diminuzione di pressione influenza la tensione di vapore del solvente e facilita l'eliminazione delle bolle d'aria. Durante questa operazione si assiste anche ad una diminuzione del solvente dovuta alla sua evaporazione; quest'ultimo viene raccolto nella trappola e quantificato in modo da consentire la conoscenza dell'esatta composizione in ogni stadio del processo [4]. In seguito la barbotina viene colata, essiccata e tagliata o punzonata per ottenere campioni delle dimensioni desiderate che

successivamente vengono sottoposti ad idonei trattamenti termici. Il procedimento completo per la produzione di campioni di anodo mediante colaggio su nastro è schematizzato in Figura 3.

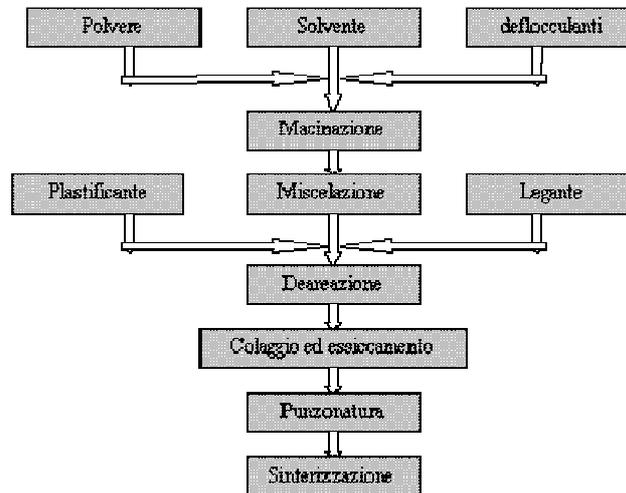


Figura 3. Schema del processo di colatura su nastro.

#### 4.2.1.4. Serigrafia

La serigrafia è una tecnica di stampa che ha origini antiche. E' stata usata principalmente nel settore dei ceramici tradizionali per riproduzioni grafiche o artistiche e nella decorazione delle piastrelle. A partire dagli anni '50 questa tecnologia ha trovato applicazione nella microelettronica e negli anni '70 la tecnica ha raggiunto la piena maturità; attualmente viene impiegata per la realizzazione di dispositivi miniaturizzati come circuiti, conduttori, isolanti, resistori, condensatori e sensori [5].

La serigrafia consiste nel forzare con una spatola di gomma o plastica, detta racla, un inchiostro (pasta), attraverso un retino, affinché si depositi sul substrato sottostante (Figura 4). Il substrato deve avere idonee caratteristiche di planarità e robustezza meccanica.

Il processo serigrafico può essere suddiviso in quattro passaggi fondamentali [6]:

1. Selezione e preparazione del substrato
2. Preparazione del materiale sottoforma di inchiostro
3. Deposizione per serigrafia dell'inchiostro sul substrato
4. Cottura del campione depositato con un profilo di temperatura prestabilito

Due componenti fondamentali della serigrafia sono il retino e la racla. Il retino è la matrice contenente l'immagine da riprodurre; è costituito da una trama fitta e regolare di fili teso su un supporto. I fili un tempo erano costituiti di seta, mentre attualmente si usano acciaio o nylon per garantire sufficiente resistenza all'usura [7].

Per ottenere l'immagine da stampare, si ricopre lo schermo con un emulsione fotosensibile, costituita da materiale polimerico, poi si sovrappone il positivo dell'immagine e si espone il sistema alla luce. Quest'ultima operazione permette la polimerizzazione dell'emulsione, che non avviene nella zona coperta con il positivo. Il successivo lavaggio con acqua calda porta via l'emulsione non polimerizzata lasciando libera l'immagine, attraverso cui potrà passare l'inchiostro [7].

Le caratteristiche del retino sono il grado di tensionamento, le dimensioni, la forma e la densità delle maglie (espressa come numero di maglie per cm) e il loro spessore, che dipende dal diametro dei fili, in genere fra 30 e 50  $\mu\text{m}$  e dalla natura dell'emulsione fotografica [6].

L'inchiostro, dapprima deposto sullo schermo in prossimità dell'immagine, viene trascinato dalla racla fino ad attraversarla completamente; durante questo movimento lo schermo viene abbassato fino a trovarsi in contatto con la parte sottostante, il substrato, al quale aderisce; dopo di ciò lo schermo si allontana. Pertanto la racla deve essere sufficientemente flessibile da seguire ogni possibile irregolarità della superficie del substrato, ma abbastanza rigida da mantenere costante l'angolo di incisione scelto e produrre un deposito uniforme. La racla generalmente costituita da gomma naturale, poliuretano o neoprene, resistenti ai solventi organici presenti negli inchiostri. Anche la

velocità e la pressione esercitate, nonché l'angolo fra la racla e la distanza iniziale fra substrato e schermo, sono fattori che devono essere controllati per ottenere uno spessore del deposito ottimale [7].

La serigrafia presenta dei limiti dovuti principalmente dalle dimensioni delle aperture delle maglie del retino ed il fatto che il retino stesso può impartire rugosità superficiale al film depositato (effetto memoria). Questo effetto si verifica principalmente con inchiostri dalle proprietà reologiche non del tutto ottimali, i quali una volta depositati, non riescono a livellarsi sul substrato, ma mantengono i segni impartiti dalle maglie del retino; questo effetto porta ad una deposizione incompleta e/o non omogenea e può giocare negativamente sulla sovrapposizione di strati. Inoltre, sempre in presenza di inchiostri non ottimali, i film depositati non riproducono con precisione l'immagine del retino portando ad una bassa risoluzione di stampa. Tuttavia, sebbene esistano altre tecniche per depositare i film spessi con maggiore precisione, la serigrafia presenta un vantaggio non trascurabile come il basso costo degli investimenti, la facilità della tecnica e l'alta riproducibilità.

I film depositati vengono trattati termicamente con programmi specifici attentamente studiati per evitare l'insorgere di difetti. In generale vi è una prima fase di essiccamento in cui viene evaporato il solvente a cui seguono la decomposizione termica dei costituenti organici a 300-400°C (de-bonding) e finale sinterizzazione dello strato [1].

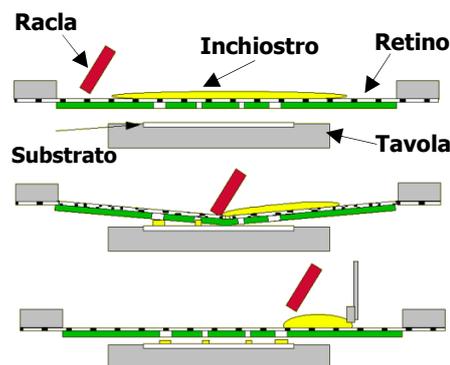


Figura 4. Schema di funzionamento della serigrafia.

#### 4.2.1.5. Inchiostri serigrafici

Gli inchiostri serigrafici sono dispersioni di ossidi inorganici o polveri metalliche in un fluido organico che costituisce il veicolo del sistema. Gli inchiostri sono costituiti da tre componenti principali: una fase funzionale, un sistema legante ed un veicolo [8]. La fase funzionale può essere un metallo o la polvere di un ossido. La granulometria delle polveri deve essere tale da permettere il completo passaggio attraverso le maglie dello schermo e pertanto deve essere rigidamente controllata [9]. Il legante permette l'adesione del film al substrato e tra le particelle di materiale attivo; esso può essere costituito sia da vetri, ossidi oppure da polimeri. Il veicolo organico, infine, è un elemento temporaneo e può essere costituito da uno o più solventi organici e additivi polimerici, i quali permettono di realizzare una sospensione omogenea e garantiscono le opportune caratteristiche di viscosità e stampabilità: sono infatti le caratteristiche reologiche e di tensione superficiale dell'inchiostro, che ne permettono lo scorrimento sul retino, il passaggio attraverso la maglia e l'adesione al substrato. Per essere stampabile, l'inchiostro deve possedere un comportamento pseudoplastico e tissotropico. La pseudoplasticità è una proprietà dei fluidi non newtoniani di diminuire la viscosità sotto l'effetto di una forza di taglio. Questa proprietà è molto importante in quanto descrive il comportamento dell'inchiostro durante il passaggio attraverso le maglie del retino serigrafico durante la stampa. Infatti l'inchiostro, per passare agevolmente, deve diminuire la propria viscosità per effetto della forza di taglio generata dalla racla (comportamento pseudoplastico); se in questo stadio la viscosità dell'inchiostro stesso è troppo alta si possono occludere le maglie del retino ottenendo un processo di stampa incompleto. La tissotropia invece è la capacità di un fluido di variare di viscosità sotto agitazione o variazione di temperatura e di ritornare alla viscosità precedente in stato di riposo, cessata l'agitazione, alla temperatura precedente l'agitazione. Questa proprietà influenza il livellamento dell'inchiostro sul substrato, infatti se dopo il passaggio attraverso il retino il valore di viscosità rimane basso per un certo

periodo, l'inchiostro ha la possibilità di riarrangiarsi sul substrato eliminando anche i segni impartiti dalle maglie del retino. Al contrario, senza comportamento tissotropico l'inchiostro recupera velocemente il valore di viscosità iniziale, ma non riesce ad eliminare i segni delle maglie, che pregiudicano la qualità delle deposizioni. È evidente che nella formulazione degli inchiostri venga ricercato sia un comportamento pseudoplastico che tissotropico, infatti è la variazione di viscosità collegata con la tissotropia che interviene specificatamente nella stampa serigrafica. Infatti l'inchiostro deve passare agevolmente attraverso le maglie del retino per azione della racla, e poi, una volta sul substrato, deve riacquistare la sua viscosità iniziale così che il deposito mantenga la forma delle aperture del retino desiderate [10]. Quindi la viscosità dell'inchiostro deve prima diminuire sotto l'azione di taglio della racla, diminuire durante il passaggio attraverso le aperture dello schermo e poi ritornare al valore iniziale non troppo velocemente. Questa condizione ideale si realizza tramite la corretta selezione degli additivi di formatura.

### **4.3. Trattamento termico**

Il trattamento termico dei corpi in verde rappresenta uno stadio chiave per ottenere un manufatto con le caratteristiche fisiche desiderate (densità, porosità e microstruttura). Questo processo prevede il riscaldamento del verde per allontanare gli eventuali composti organici utilizzati nel processo di formatura ed a più alta temperatura per avere la sinterizzazione del manufatto, cioè la formazione di un materiale denso e privo di porosità. Se nel verde è presente un'alta quantità di additivi organici, come avviene nelle comuni tecniche di formatura come tape casting e serigrafia, i campioni devono essere essiccati prima di essere sottoposti alla rimozione di tutti gli organici e successiva fase di sinterizzazione. In questi casi il trattamento termico può essere suddiviso in tre stadi essiccamento, debonding e sinterizzazione ed ognuno di essi deve essere accuratamente controllato per evitare la formazione di difetti nel manufatto finale.

### 4.3.1. Essiccamento

L'essiccamento del campione consiste nella rimozione del solvente usato nel processo di formatura ed in generale non comporta particolari problemi operativi. Tuttavia, se nel corpo verde sono presenti delle disomogeneità dovute ad un inadeguato processo di formatura, durante l'essiccamento si possono creare crepe oppure, nei campioni con un elevata quantità di solvente, deformazioni causate da tensioni dovute a gradienti di pressione generate dalla diversa concentrazione del solvente all'interno del corpo. E' fondamentale controllare la velocità di evaporazione del solvente in quanto se questa risulta eccessivamente alta si possono indurre stress che danneggiano il corpo verde. L'essiccamento dei campioni può essere effettuata a temperatura ambiente oppure in camere climatizzate con controllo accurato della temperatura e della concentrazione di solvente nell'aria.

### 4.3.2. Debonding

La rimozione degli additivi organici prima del processo di sinterizzazione viene comunemente riferita come debonding e rappresenta il secondo stadio del trattamento termico. Idealmente si desidera la completa rimozione degli additivi senza alterazione dell'impaccamento della polvere o produzione di qualsiasi altro difetto nel verde. L'eventuale presenza di residui carboniosi, derivanti da un combustione incompleta, o la creazione di difetti hanno un effetto negativo sull'evoluzione microstrutturale durante il successivo trattamento di densificazione e di conseguenza sulle proprietà finali del manufatto. Il debonding può costituire uno stadio critico soprattutto nei processi di formatura che richiedono un alto contenuto di additivi organici. La loro eliminazione può essere effettuata con tre diversi metodi: 1) estrazione capillare, 2) estrazione del solvente, 3) decomposizione termica. Tra questi metodi la decomposizione termica risulta il più diffuso e consiste nel trattare termicamente il corpo verde in modo da decomporre gli additivi e quindi

rimuoverli sottoforma di gas [11]. Il processo di debonding viene influenzato dalla natura chimica dei componenti che determina la temperatura ed i prodotti di decomposizione come pure da fattori fisici che influenzano il trasferimento di calore all'interno del corpo verde ed il trasporto di massa dei prodotti di decomposizione fuori da esso [12].

Generalmente il processo di debonding può essere suddiviso in tre fasi.

*I fase.* Nella prima fase la temperatura viene alzata fino ai valori (150-200°C) ai quali avviene l'eliminazione del solvente residuo ed il rammollimento dei polimeri che costituiscono il sistema legante oppure presenti come additivi. In questa fase è trascurabile sia la decomposizione chimica che la rimozione degli organici, ma altri fattori come ritiro, deformazione e formazione di bolle possono influenzare marcatamente l'uniformità strutturale del pezzo. Il ritiro deriva dal processo di riarrangiamento delle particelle di polvere che tendono ad assumere una densità di impaccamento maggiore sotto l'azione della tensione superficiale del polimero fuso. Il ritiro aumenta con il diminuire della densità di impaccamento del corpo verde [13]. Anche la deformazione viene favorita da basse densità di impaccamento così come la presenza di un alto contenuto di additivi organici e la loro bassa viscosità. La formazione di bolle deriva invece dalla iniziale decomposizione degli organici, dalla evoluzione del solvente residuo e da bolle intrappolate all'interno del manufatto durante il processo di formatura. Tutti questi fattori possono indurre la formazione di difetti durante la fase di debonding e danneggiare il corpo verde.

*II fase.* La seconda fase avviene nell'intervallo di temperatura compreso tra 200-400°C corrispondente alla decomposizione chimica ed evaporazione dei componenti organici. La natura della decomposizione dipende molto sia dalla composizione chimica degli organici che dall'atmosfera di trattamento in quanto i meccanismi coinvolti cambiano in presenza di un gas inerte o ossidante [14]. Nel primo caso si assiste ad una degradazione termica che porta alla scissione delle catene di polimero che diventano più corte e vengono rimosse per evaporazione. In condizioni ossidanti oltre alla degradazione termica si assiste anche alla degradazione per ossidazione che in genere

avviene attraverso la formazione di radicali liberi [14]. Rispetto alla degradazione termica, le reazioni di ossidazione portano alla decomposizione a più bassa temperatura ed aumentano la velocità con cui gli organici sono rimossi. La scelta dell'ambiente in cui condurre le analisi dipende sia dalla natura chimica dei composti organici che dalla polvere ceramica.

*III fase.* Questa fase avviene a temperature maggiori di 400 °C, durante la quale si ha l'eliminazione degli alto bollenti e dei residui carboniosi. In questo stadio la rimozione degli organici è facilitata dall'alta porosità del corpo e l'atmosfera (inerte o ossidante) deve essere attentamente scelta per evitare la ritenzione di un alto contenuto di residui organici.

Per corpi verdi contenenti piccole quantità di organici ( $\approx 5$  vol%) lo stadio di debonding può essere relativamente veloce e non costituisce uno stadio critico, al contrario per campioni con alto contenuto di organico questo stadio deve essere attentamente controllato. Un metodo per rendere più efficiente il debonding può essere quello di selezionare, per la formulazione del corpo verde, componenti che si decompongono in intervalli differenti di temperatura. In questo caso, la rimozione di organici a più bassa temperatura crea un network di porosità attraverso cui gli altri componenti possono essere rimossi con più facilità. Si deve ricordare che la decomposizione degli organici in un corpo verde ceramico è più complessa rispetto ai componenti puri, in quanto cambiano le temperature di decomposizione ed anche la polvere ceramica può influenzare le reazioni coinvolte e portare ad una variazione delle temperature [14]. Infatti organici che bruciano completamente allo stato puro possono lasciare residui non facilmente rimovibili sulla superficie della polvere in quantità che dipendono dalla composizione e superficie della polvere e dell'atmosfera e di trattamento.

Per prevenire la formazione di difetti è inoltre importante valutare correttamente la velocità di riscaldamento. Un alto gradiente termico infatti porta alla formazione di bolle, una rapida fusione degli organici e conseguente distorsione del corpo. Per ovviare a questi inconvenienti, inizialmente la velocità di riscaldamento deve essere bassa, minore di 1°C/min, con uno

stadio isoterma fino a che le porosità interparticellari sono occupate dagli additivi. Quando questi vengono eliminati e cominciano a formarsi i colli tra le particelle la velocità può aumentare.

### 4.3.3. Sinterizzazione

La sinterizzazione è un processo di densificazione di un compatto di polveri, con rimozione della porosità interstiziale, coalescenza e sviluppo di forti legami tra particelle adiacenti. Generalmente le polveri sono pressate prima del trattamento termico. In caso di polveri perfettamente sferiche e dello stesso diametro l'impaccamento massimo è del 74%, ma nella realtà non si utilizzano polveri con una ben precisa dimensione, quanto delle miscele con particelle di diverse dimensioni. In questo modo particelle piccole possono inserirsi negli interstizi lasciati dall'accostamento di particelle più grandi, con un miglioramento del grado di compattazione del verde.

La sinterizzazione è un processo irreversibile energeticamente favorito che porta alla diminuzione dell'energia libera del sistema. La driving force per il processo è la diminuzione di energia libera superficiale (dipendente dal raggio di curvatura delle particelle) e può essere promossa mediante, l'applicazione di una pressione esterna o a seguito di una reazione chimica.

La diminuzione dell'energia libera totale del sistema ( $\Delta G_T$ ) risulta dalla somma di tre diversi contributi (Eq. 1).

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_{gb} + \Delta G_s \quad (1)$$

Dove:

$\Delta G_v$  variazione di energia libera di volume;

$\Delta G_{gb}$  variazione di energia libera per la riduzione dei bordi di grano;

$\Delta G_s$  variazione di energia libera per la riduzione di superficie;

Il termine preponderante nell'equazione 1 è quello legato alla riduzione della superficie. Il  $\Delta G_s$  viene espresso come prodotto dell'energia superficiale  $\gamma_s$  per la variazione di area superficiale delle particelle A (Eq. 2).

$$\Delta G_s = \gamma_s \Delta A \quad (2)$$

Per le polveri l'energia di superficie per unità di volume è tanto più grande quanto più piccole sono le particelle che le compongono. La coalescenza di due particelle quindi portano ad una drastica diminuzione di superficie, che risulta energeticamente favorita soprattutto per le particelle nanometriche. In presenza di particelle fini, infatti, la variazione di superficie risulta maggiore durante la sinterizzazione e quindi maggiore sarà la differenza di energia libera [2]. Il processo viene influenzato non solo dalle dimensioni delle particelle, ma anche dalla loro distribuzione granulometrica che influenza la densità di impaccamento, la geometria dei pori e la crescita dei grani [15]. In un sistema ad alta densità di impaccamento le particelle sono in intimo contatto e quindi in posizione ottimale per densificare. Al contrario in presenza di pori di grandi dimensioni oppure con una ampia distribuzione dimensionale il processo viene sfavorito inducendo una diminuzione della velocità di ritiro e in contemporanea un aumento della temperatura di sinterizzazione [3].

#### 4.3.3.1. Tipi di sinterizzazione

Durante la sinterizzazione avviene un effettivo trasporto di materia. Le particelle si riarrangiano per eliminare la porosità, dare luogo a fenomeni di coalescenza dei grani (formazione dei colli) e sviluppare forti legami che portano all'avvicinamento dei centri delle particelle e conseguente consolidamento del manufatto. La riduzione di porosità è quindi il risultato del flusso di atomi costituenti le particelle che portano alla creazione di un manufatto ceramico meccanicamente consistente. Questo riarrangiamento atomico può avvenire secondo diversi meccanismi legati essenzialmente allo

stato in cui avvengono. Esistono quindi meccanismi di sinterizzazione di vetrificazione o sinterizzazione viscosa, fase liquida ed allo stato solido.

#### 4.3.3.1.1. Sinterizzazione per vetrificazione o sinterizzazione viscosa

In questo tipo di sinterizzazione il materiale presenta una fase liquida vetrosa, particolarmente viscosa, in tenori anche superiori al 20%. Questa fase liquida si infiltra, per scorrimento viscoso, nei pori tra le particelle riempiendoli. La successiva vetrificazione della fase liquida durante il raffreddamento porta all'ottenimento di un materiale denso. 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. L'equazione che regola la densificazione, secondo tale meccanismo, è l'equazione di Frenkel (Eq. 3):

$$\Delta V/V_0 = (9\gamma_s/4\eta r_0)*t \quad (3)$$

dove  $V_0$  è il volume del compatto di polveri prima della sinterizzazione,  $\Delta V$  la contrazione volumetrica dal compatto al prodotto sinterizzato,  $\gamma_s$  l'energia superficiale,  $r_0$  il raggio di curvatura delle particelle,  $t$  il tempo di permanenza e  $\eta$  la viscosità della fase vetrosa alla temperatura di sinterizzazione prescelta. Tale legge vale per particelle sferiche, o comunque di dimensioni omogenee, e in presenza di porosità interconnessa. Allorché la sinterizzazione procede e la porosità si riduce a pori isolati l'equazione di Frenkel perde significato e vale allora l'equazione di McKenzie-Shuttleworth (Eq. 4):

$$dp/dt = (3\gamma/2r_0\eta)(1-\rho) \quad (4)$$

dove  $\rho$  è la densità istantanea del materiale e  $r_0$  è il raggio iniziale delle particelle. La dipendenza funzionale dal tempo di sinterizzazione è indice di rallentamento della densificazione, dovuto alla corrispondente riduzione di

spinta termodinamica connessa con la diminuzione progressiva di superficie specifica durante il processo.

Nel caso esclusivo della sinterizzazione di un vetro la viscosità della fase vetrosa ( $\eta$ ) dipende solo dalla temperatura ( $\text{Log}\eta \propto 1/T$ ); nel caso generale, se la fase vetrosa scioglie parte della fase cristallina, la modificazione nella composizione del vetro nel corso della sinterizzazione può comportare una forte modificazione della viscosità della fase liquida e della sua velocità di scorrimento.

#### 4.3.3.1.2. Sinterizzazione con formazione di fase liquida

E' un importante processo di sinterizzazione per diversi tipi di materiali. In questo caso le polveri di partenza contengono additivi, in percentuale non superiore al 5%, atti alla formazione di una fase liquida. 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 conseguente riduzione di porosità; allo stesso tempo discioglie parzialmente il materiale di base che attraverso la fase liquida modifica la geometria dei grani, permettendo un più favorevole arrangiamento reciproco [16]. La quantità di fase liquida che si forma è molto più bassa rispetto alla sinterizzazione per flusso viscoso e questo rende difficile il controllo della composizione della stessa dato che le impurezze possono influenzare i fenomeni coinvolti in questo tipo di sinterizzazione.

Si possono individuare tre requisiti generali per il processo di sinterizzazione in fase liquida [2]

- Alla temperatura di sinterizzazione deve essere presente una quantità di fase liquida sufficiente.
- La fase liquida deve essere in grado di bagnare il solido (angolo di contatto  $< 90^\circ$ ) in modo da rendere minimi i contatti tra i grani.

- La polvere principale deve essere parzialmente solubile nella fase liquida stessa.

Il processo di densificazione in presenza di una fase liquida può essere suddiviso in tre fasi in funzione della densità del manufatto da formazione della fase liquida alla soluzione e precipitazione ed infine sinterizzazione solida (Figura 5) [17].

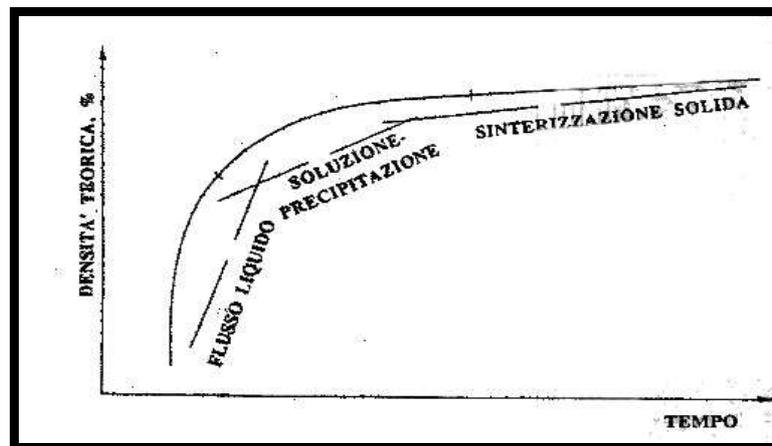


Figura 5. Stadi della sinterizzazione in fase liquida.

*I fase.* Nella prima fase si ha formazione della fase liquida e la sua distribuzione intorno alle particelle primarie per azione delle forze capillari. Le forze capillari sono dell'ordine di alcuni MPa e causano un rapido flusso della fase liquida negli spazi interparticellari e determinano il movimento e la riorganizzazione delle particelle.

*II fase.* La seconda fase di dissoluzione e precipitazione costituisce lo stadio più importante del processo. In questo stadio si ha la dissoluzione e diffusione del solido nella fase liquida e la successiva precipitazione su altre particelle. In questo stadio le particelle sono soggette a cambi di dimensione e forma.

*III fase.* Nell'ultima fase della sinterizzazione si assiste alla rimozione della porosità chiusa attraverso processi diffusivi. La completa rimozione può essere anche impossibile e contemporaneamente si assiste alla crescita dei grani.

La distribuzione della fase liquida e della fase cristallina che si forma in seguito al riscaldamento del sistema sono di importanza critica per le proprietà finali. La fase liquida solidifica infatti come fase amorfa generalmente a bordo grano costituendo un punto debole nelle applicazioni ad alta temperatura. Tuttavia la presenza della fase liquida rende il processo più veloce rispetto a quella allo stato solido permettendo un facile controllo dell'evoluzione microstrutturale e quindi di ottenere materiali con proprietà funzionali ottimizzate.

Questo meccanismo di sinterizzazione è stato riscontrato per importanti materiali ceramici avanzati, come carburo di silicio (SiC) il nitruro di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), additivati con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Questi due ossidi formano infatti una fase liquida che permette la sinterizzazione di questi materiali a temperatura decisamente inferiore rispetto a quando sono puri.

#### 4.3.3.1.3. Sinterizzazione allo stato solido

La sinterizzazione allo stato solido è il meccanismo prevalente nei materiali ceramici avanzati caratterizzati dall'assenza di una fase secondaria. 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. La densificazione si rende possibile grazie alla diffusione degli atomi attraverso il reticolo cristallino, la superficie, il bordo dei grani ed, in certi casi, tramite la fase gassosa che circonda le particelle. Tutti questi processi diffusivi avvengono a temperature molto elevate, ma comunque inferiori al punto di fusione del materiale. Sebbene siano necessarie temperature sufficientemente alte, la sinterizzazione allo stato solido può comunque procedere molto rapidamente, in quanto gli atomi devono percorrere distanze piccole, dell'ordine dei loro diametri.

## 4.3.3.1.3.1. Concetti di diffusione allo stato solido

Nella sinterizzazione allo stato solido il trasporto di materia avviene senza l'ausilio di una fase liquida o viscosa, ma mediante processi di migrazione di atomi o molecole nei reticoli cristallini. Nella maggior parte dei solidi, e particolarmente in quelli cristallini, gli atomi sono legati fortemente nelle loro posizioni di equilibrio nel reticolo, tuttavia le vibrazioni termiche, sempre presenti, permettono ad alcuni atomi di muoversi attraverso il reticolo sfruttando i difetti (vacanze) presenti nei solidi non ideali e generando un significativo trasporto di materia. Questo fenomeno viene chiamato diffusione allo stato solido ed è un processo attivato termicamente. La diffusione inoltre è funzione del gradiente di concentrazione della specie migrante. La prima legge di Fick descrive questa dipendenza quando essa sia indipendente dal tempo (Eq. 5).

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \quad (5)$$

Il coefficiente di proporzionalità che lega il flusso ( $J_x$ ) alla variazione di concentrazione ( $dC$ ) è noto come diffusività o coefficiente di diffusione  $D$ . Il coefficiente  $D$  è una proprietà del materiale stesso e dipende fortemente dalla temperatura. Il caso più comune si ha tuttavia quando la concentrazione della specie diffondente varia nel tempo, di conseguenza anche il gradiente di concentrazione ed il flusso variano nel tempo. Questa situazione è rappresentata dall'equazione 6 che è la seconda legge di Fick.

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dC_x}{dx} \right) \quad (6)$$

In un solido, la diffusione può essere vista come un periodico passaggio di atomi da un sito del reticolo cristallino ad un altro attraverso uno stadio intermedio, a più alta energia, che separa i due siti; la barriera energetica che bisogna superare nello stadio intermedio viene chiamata energia di attivazione.

Confrontando i dati sperimentali con le equazioni di Fick è possibile esprimere la diffusività  $D$  secondo l'equazione 7, forma che enfatizza la sua dipendenza dalla temperatura. In questo caso  $Q$  è l'energia di attivazione,  $R$  la costante dei gas e  $D_0$  una costante che dipende dal materiale.

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (7)$$

I diversi tipi di difetti presenti nel solido cristallino determinano il processo di diffusione di atomi e quindi il trasporto di materia: dal reticolo, dal bordo grano e dalla superficie [18].

*Diffusione dal reticolo ( $D_l$ ).* La diffusione avviene attraverso il bulk del reticolo cristallino. La barriera energetica associata ( $Q_l$ ) a questo processo è maggiore di quella che esiste per il movimento attraverso un liquido o un gas.

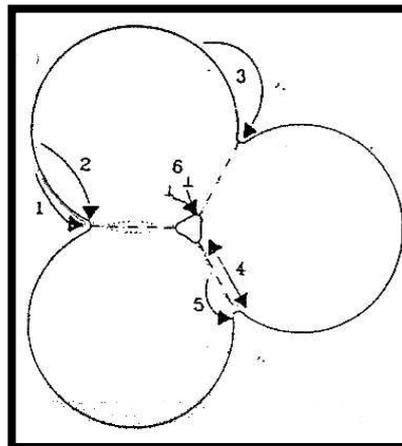
*Diffusione a bordo grano ( $D_{gb}$ ).* I grani di polvere sono separati l'una dall'altro da una regione ad alto disordine chiamato bordo di grano che ha un spessore di circa 0.5-1 nm. La diffusione può avvenire anche lungo la direzione di un bordo di grano, percorso facilitato rispetto alla diffusione all'interno del reticolo, poiché questa è una zona ad alta percentuale di difetti e quindi ad energia superiore a quella del reticolo. Di conseguenza l'energia di attivazione per la diffusione lungo i bordi dei grani ( $Q_{gb}$ ) è minore di quella necessaria per la diffusione di reticolo, mentre la velocità con cui avviene la diffusione è funzione della dimensione dei grani. Il processo è favorito dalla presenza di particelle fini in quanto queste presentano un'alta superficie e di conseguenza maggiore bordo di grano rispetto alle particelle di grandi [18].

*Diffusione superficiale ( $D_s$ ).* La superficie dei solidi cristallini non è piana, ma contiene molti difetti e la migrazione attraverso queste fratture costituisce il meccanismo di diffusione superficiale. Questo processo richiede un'energia di attivazione ( $Q_s$ ) minore rispetto agli altri due meccanismi [18].

Le energie di attivazione associate a questi tre processi di diffusione quindi, diminuiscono secondo l'ordine  $Q_l > Q_{gb} > Q_s$  mentre alle temperature alle quali avvengono normalmente le reazioni allo stato solido i coefficienti di diffusione variano nel seguente modo  $D_s > D_{gb} > D_l$ . Tuttavia l'importanza relativa dei tre

percorsi di diffusione non dipende solamente dal coefficiente di diffusione, in quanto la quantità di materia trasportata è data, a parità di gradiente di concentrazione e diffusività, per le leggi di Fick, dall'area disponibile attraverso cui viene la diffusione. Quindi se si ammette che lo spessore effettivo di un bordo di grano, oppure il percorso di diffusione su una superficie, sia dell'ordine di alcune distanze atomiche, le aree offerte dalla diffusione superficiale ed a bordo grano sono piccole se paragonate a quella disponibile per la diffusione su volume ( $D_V$ ). Infatti la diffusione attraverso i bordi di grano compete con la diffusione dal reticolo solo in materiali a grani finissimi.

L'esatto percorso che effettua la materia attraverso i processi di diffusione definisce il meccanismo di sinterizzazione. Per un sistema formato dal contatto di tre particelle sono stati identificati sei differenti meccanismi di sinterizzazione riportati in Figura 6 [2].



	<b>Tragitto</b>	<b>Sorgente</b>
1	Diffusione superficiale	Superficie
2	Diffusione reticolare dalla superficie	Superficie
3	Vaporizzazione	Superficie
4	Diffusione a bordo grano	Contatto tra grani
5	Diffusione reticolare dal bordo grano	Contatto tra grani
6	Flusso plastico	Dislocazione

Figura 6. Percorsi plausibili nella sinterizzazione a stato solido.

Tutti questi meccanismi portano al collegamento delle particelle con formazione di colli tra di esse durante la sinterizzazione, tuttavia solo alcuni di essi portano ad un ritiro quindi ad una densificazione. Per questo motivo usualmente vengono divisi in meccanismi di densificazione e non. Ogni meccanismo in cui la sorgente del materiale è la superficie delle particelle ed il bacino di raccolta è il collo di giunzione non può portare a densificazione poiché questo meccanismo non permette ai centri delle particelle di avvicinarsi tra di loro: la materia si ridistribuisce rimanendo sulla superficie (evaporazione-condensazione, diffusione superficiale e diffusione reticolare dalla superficie all'area del collo) (Figura 7a). Al contrario la diffusione a bordo grano e la diffusione reticolare dai bordi di grano sono i più importanti meccanismi di densificazione nei materiali policristallini e portano ad una effettiva densificazione (Figura 7b). Anche la formazione di un collo non determina un effettivo avvicinamento dei centri dei grani, mentre spostamenti di materia dall'interno dei grani, ovvero da migrazioni di atomi e vacanze a bordo grano, da migrazioni di atomi dal centro dei grani, da spostamenti di dislocazioni nel reticolo cristallino provocano una “deformazione” dei grani, che così possono impaccarsi efficientemente.

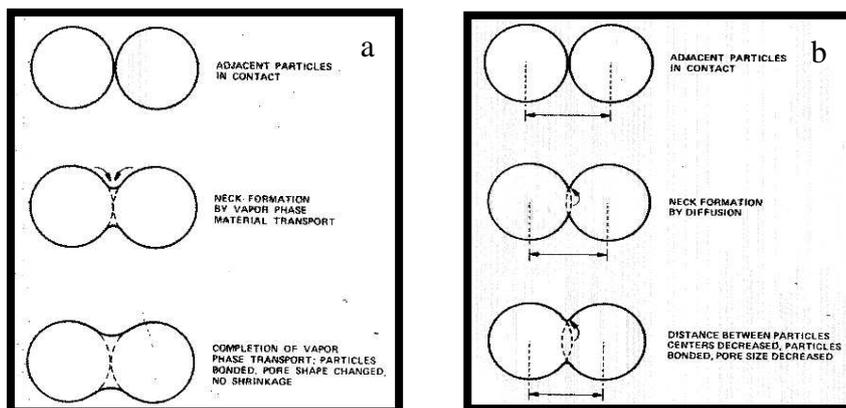


Figura 7. Schematizzazione del cambiamento di morfologia per due particelle sottoposti a meccanismi di a) non densificazione e b) densificazione.

In particolare il meccanismo di plastic flow, sebbene costituisca un meccanismo di densificazione acquista particolare importanza nella sinterizzazione delle polveri metalliche e pertanto non viene ulteriormente trattato in questo lavoro.

#### 4.3.3.1.3.2. Stadi della sinterizzazione

In generale il processo di sinterizzazione a stato solido viene suddiviso in tre stadi definiti in base alla microstruttura [19]:

- a) stadio iniziale (fino al 65% della densità)
- b) stadio intermedio (fino al 90% della densità)
- c) stadio finale (eliminazione porosità chiusa e crescita dei grani)

*Stadio iniziale.* Il primo stadio prevede il riarrangiamento delle particelle di polvere ad opera di movimenti traslazionali e rotazionali che massimizzano il numero di contatti tra le particelle. Raggiunta la temperatura per attivare i processi diffusivi, le particelle adiacenti si collegano, formando un “collo” di sinterizzazione. Il collo corrisponderà, alla fine della densificazione, ad un bordo di grano. Il meccanismo di formazione del collo è legato alla diversa concentrazione di vacanze e di atomi tra punti di contatto e spazi interstiziali: atomi diffondono dalla superficie verso gli spazi interstiziali, vacanze diffondono dagli spazi interstiziali alla superficie dei grani. Gli spazi interstiziali sono zone a maggiore concentrazione di vacanze, ovviamente, dato che in questi spazi non c'è materia, mentre le zone di contatto sono invece punti di concentrazione di materia. Tuttavia la formazione di colli non comporta un'effettiva densificazione. In Figura 8 si riporta una schematizzazione degli eventi che coinvolgono questo stadio.

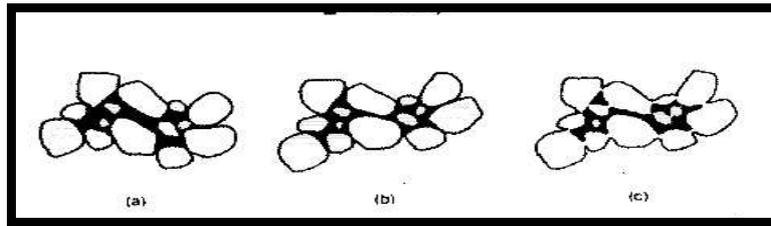


Figura 8. Rappresentazione degli eventi che coinvolgono il primo stadio di sinterizzazione. a) Particelle di partenza, b) Riarrangiamento e c) Formazione dei colli.

*Stadio intermedio.* Nel secondo stadio i grani sono bloccati e non sono più in grado di riarrangiarsi (Figura 9). La diminuzione di volume procede attraverso meccanismi diffusivi di densificazione e si assiste alla deformazione dei grani di polvere di partenza. La porosità da “interconnessa”, ovvero con un reticolo di canali definito, diventa chiusa e si raggiunge il 90% di densità.

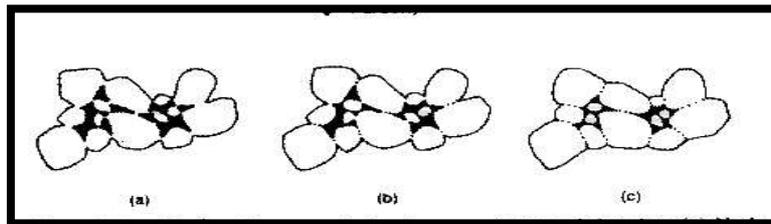


Figura 9. Rappresentazione degli eventi che coinvolgono il secondo stadio di sinterizzazione. a) Crescita dei colli e ritiro, b) Estensione dei bordi di grano e c) Continua crescita dei colli e dell'estensione dei bordi di grano

*Stadio finale.* Nello stadio finale di sinterizzazione si osserva l'eliminazione della porosità chiusa e l'ulteriore accrescimento dei grani (Figura 10).

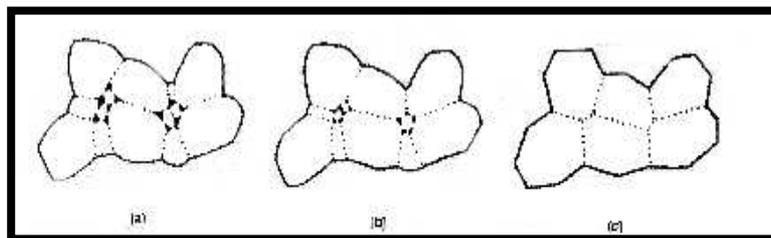


Figura 10. Rappresentazione degli eventi che coinvolgono il terzo stadio di sinterizzazione. a) Crescita dei grani con porosità discontinua, b) Crescita dei grani con riduzione della porosità e c) Crescita dei grani ed eliminazione della porosità.

In questa ultima fase la completa rimozione della porosità può risultare difficile e non sempre attuabile e nel contempo acquista importanza l'ingrossamento anomalo dei grani. Infatti, grani grossi (generalmente a più di 6 lati) tendono ad inglobare grani più piccoli, in modo da diminuire la superficie esposta (Figura 11) [2], in quanto minore sarà il rapporto superficie/volume e più bassa sarà l'energia totale del sistema. Anche l'ingrossamento anomalo dei grani può influenzare la rimozione di porosità e portare alla pratica impossibilità di completa sinterizzazione [6].

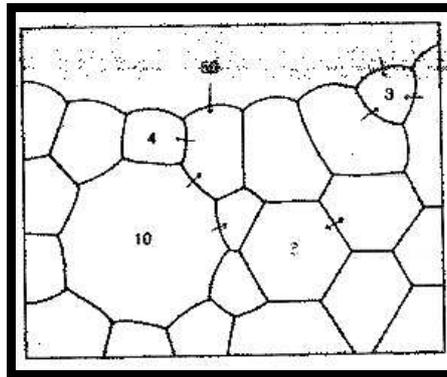


Figura 11. Movimento dei bordi di grano durante la crescita dei grani.

La sinterizzazione a stato solido può risultare difficoltosa soprattutto nel caso di materiali con forti legami covalenti e con bassi coefficienti di diffusione per esempio SiC o HfB<sub>2</sub> [20-21]. In questi casi infatti si predilige la sinterizzazione in fase liquida, tuttavia, la presenza di una fase secondaria che rammollisce, preclude l'utilizzo di questi materiali ad alte temperature. In questi casi, per evitare gli svantaggi correlati alla presenza di una fase secondaria, è quindi possibile sinterizzare questi materiali a stato solido applicando una pressione sinergicamente all'aumento di temperatura (hot pressing) [1, 20, 21]. L'applicazione della pressione esterna fornisce un'ulteriore driving force per la sinterizzazione permettendo di raggiungere una densità maggiore a temperature più basse come schematizzato in Figura 12.

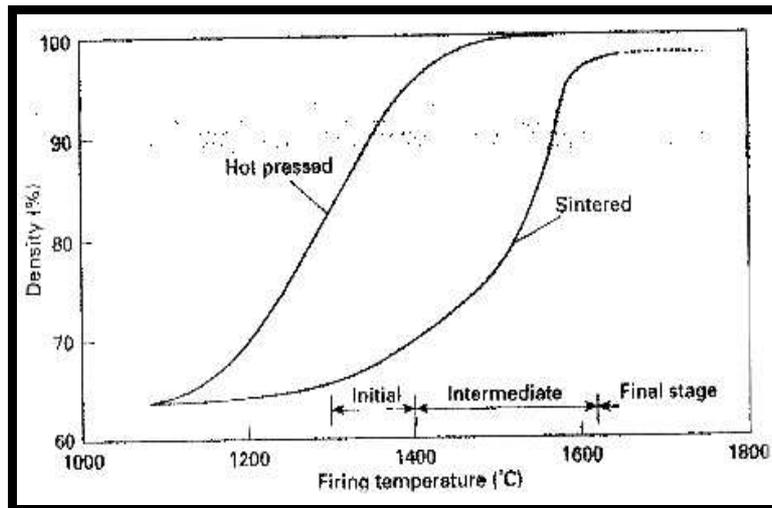


Figura 12. Rappresentazione di sinterizzazione con e senza l'applicazione di una pressione esterna (hot pressing)

#### 4.3.3.2. Sinterizzazione di multilaminati

I multilaminati sono dei manufatti costituiti da diversi strati sottili di materiali ceramici con spessore che può variare da alcuni fino ad alcune centinaia di micron. La loro produzione costituisce un importante settore industriale soprattutto nel campo della microelettronica per la preparazione di conduttori e resistori [22].

Uno stadio molto importante della loro preparazione è il co-firing, cioè il trattamento termico contemporaneo dei diversi strati. Quando strati costituiti da materiali differenti sinterizzano a velocità differente si creano stress che, non solo inibiscono la densificazione, ma portano alla crescita di difetti microstrutturali, come cracking e de laminazione. Analogamente può avvenire una densificazione anisotropa che causa l'incurvamento degli strati [23, 24]. La presenza di difetti può essere minimizzata rendendo compatibili le velocità di ritiro degli strati agendo sulle caratteristiche morfologiche della polvere, sulla densità di impaccamento e sui cicli termici di sinterizzazione. Tuttavia solo uno studio rivolto agli stress indotti può condurre ad una rigorosa analisi e soluzione degli eventuali problemi. Anche in questo caso, come nella sinterizzazione di compatti di polvere, è necessario controllare la crescita dei

grani in quanto la loro dimensione, distribuzione granulometrica ed orientazione possono influenzare le proprietà caratteristiche degli strati [25-26]. Infatti le variazioni dimensionali possono indurre delle tensioni che tendono a rompere gli strati in un gruppo di “isole” scoprendo anche il substrato. In questo caso la sinterizzazione di film policristallini è particolarmente difficile in quanto è suscettibile anche a cricche indotte dai bordi di grano. Questa situazione si verifica principalmente alla giuntura di tre grani, dove si possono sviluppare forti tensioni che portano alla rottura dei film. Un altro parametro da controllare è l'omogeneità degli strati, infatti i film sono stabili contro i piccoli difetti, ma diventano instabili in presenza di grandi difetti come i pinholes [1]. Pinholes con raggio al di sotto di un certo valore critico ritirano, ma superato questo valore critico, crescono e portano a rompere il film con successiva sinterizzazione ad isole.

#### 4.3.3.3. Utilizzo di droganti

L'utilizzo di droganti, cioè di additivi di sinterizzazione, è largamente diffuso nel campo ceramico in quanto favorisce il processo di densificazione a più bassa temperatura [27-31] e può aiutare anche il controllo della microstruttura. Nel caso dell' $\text{Al}_2\text{O}_3$  drogata al 0,25 wt% con MgO, per esempio l'utilizzo di ossido di magnesio evita l'eccessivo accrescimento dei grani dell'allumina in quanto facilita la mobilità dei pori e permette la loro migrazione con il bordo di grano ottenendo una microstruttura fine e priva di porosità. Tuttavia il ruolo svolto dal drogante non è sempre conosciuto in quanto esso influisce su diversi fattori che rendono difficile identificare la sua esatta funzione. Di conseguenza la selezione di additivi, rimane nella maggior parte empirica. I droganti vengono classificati in base alla valenza del catione rispetto a quella del catione ospitante. Si usa il termine aliovalente per indicare un drogante la cui valenza del catione è diversa da quella del catione ospitante, isovalente per indicare la stessa valenza. Nel caso di droganti aliovalenti se la valenza è maggiore del

catione ospitante il drogante è riferito come donatore, al contrario come accettore.

Nella sinterizzazione allo stato solido un drogante favorisce e/o migliora il processo di densificazione a seguito dell'influenza sulle variabili cinetiche e termodinamiche. Nel primo caso si assiste ad una alterazione dei coefficienti di diffusione di massa ( $D_{gb}$ ,  $D_l$  e  $D_s$ ) che risulta in un aumento del trasferimento di massa e conseguente sinterizzazione a temperature minori. Infatti la presenza di un drogante può modificare i difetti presenti nei cristalli ed alterare i coefficienti di diffusione dal reticolo cristallino; oppure la sua segregazione sulla superficie può modificare la struttura e composizione della materia influenzando di conseguenza i coefficienti di diffusione per il trasporto superficiale oppure a bordo grano. Il fenomeno della segregazione influisce anche sui fattori termodinamici in quanto altera le energie interfacciali e porta ad una modifica dell'energia superficiale  $\gamma_s$  e dell'energia a bordo grano  $\gamma_{gb}$ . Questo fenomeno porta a variazioni locali della driving force per la sinterizzazione che diminuisce il fenomeno dell'accrescimento dei grani in modo da ottenere una microstruttura più omogenea, che migliora la densificazione. Tuttavia, la segregazione del drogante, può portare a diminuire la mobilità del bordo grano che crea svantaggi nella densificazione [32].

In questo lavoro grande attenzione è stata rivolta al ruolo ricoperto dai droganti nel processo di sinterizzazione della ceria gadolinia (GDC). Infatti, l'aggiunta di ossidi dei metalli di transizione (TMO) come CoO, FeO, CuO alla GDC riduce la temperatura di sinterizzazione a seguito della formazione di una fase amorfa durante il trattamento termico oppure a seguito della modifica del percorso di diffusione della materia dell'ossido primario [32].

I TMO possono facilmente diffondere sulla superficie dei grani dell'ossido primario formando un film amorfo intorno agli stessi che riduce l'attrito interparticellare. Questo film porta alla formazione di un flusso viscoso di ossido, che conduce ad una rapida velocità di densificazione a più basse temperature rispetto al materiale non drogato. Diversamente, la presenza di un additivo può influenzare sia le variabili cinetiche che termodinamiche e dare

origine ad un percorso preferenziale alla diffusione di materia che riduce la temperatura di sinterizzazione [32]. Tuttavia, tranne in alcuni casi, è difficile individuare esattamente la funzione principale dei droganti in quanto, come già esposto, essi agiscono su diversi fattori che rendono l'analisi maggiormente complessa.

In questo lavoro lo studio di sinterizzazione è stato focalizzato per polveri di GDC pura e drogata con CuO. L'esatto ruolo svolto dal CuO come drogante è ancora in discussione infatti alcuni autori attribuiscono il suo effetto positivo alla formazione di una fase liquida [32-35], altri [36-38] rifiutano questa ipotesi ed attribuiscono la sinterizzazione principalmente alla formazione di un film amorfo [36, 37]. Nel primo caso la velocità di ritiro aumenta poiché la diffusione delle particelle in una fase liquida è enormemente favorita rispetto a quella allo stato solido, sebbene la velocità con cui essa avviene dipende anche dalla distribuzione e spessore della fase liquida stessa [39]. Diversamente altri autori [36, 37, 40] attribuiscono l'effetto positivo dei TMO alla facilità con cui essi possono diffondere sulla superficie dell'ossido primario e formare un film amorfo intorno ad essi che agisce da lubrificante. La velocità di ritiro aumenta poiché si riduce l'attrito tra le particelle e si facilita il loro riarrangiamento. La causa delle discordanze presenti in letteratura sono dovute probabilmente alla similitudine con cui agiscono i due meccanismi, infatti sia la fase liquida che la presenza di un film amorfo prevedono uno step di riarrangiamento delle particelle in quanto riducono la frizione interparticellare, sebbene poi differiscano per il meccanismo attraverso cui avviene il trasporto di materia: in presenza di una fase liquida si assiste ad un trasporto di materia attraverso la fase liquida, mentre la presenza di un flusso viscoso coinvolge un meccanismo di sinterizzazione a stato solido, in cui la materia viene trasportata attraverso processi diffusivi a stato solido [1, 2, 41]. Infatti come è stato fatto notare da Zhang [42], è improbabile che alla temperatura a cui si favorisce la sinterizzazione sia presente una fase liquida prodotta dalla fusione di un TMO. Perciò la sinterizzazione avviene a stato solido secondo un meccanismo di flusso viscoso. In questo lavoro, in accordo con l'ultima affermazione, i

benefici adottati dal CuO alla sinterizzazione sono attribuiti alla formazione di un film amorfo che induce un flusso viscoso e facilita il riarrangiamento delle particelle. Nei capitolo dedicato ai risultati e discussione verrà presentato lo studio ed i risultati che hanno portato a queste conclusioni.

### *Bibliografia*

- [1] H.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [2] W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, 448-515.
- [3] R. L. Coble. *J. App. Phys.*, 32, (1961), 793-99.
- [4] R. E. Mistler, E. R. Twiname, *Tape Casting Theory and Practise*, The Am. Cera, Soc. 735 Ceramic Place, Westerville, OH 43081, 2000.
- [5] G. Franzosi , J. M. Tulliani, *Ceramurgia*, 4, (1999), 273-283.
- [6] S. Chang, “Sensors- a comprehensive survey”, Ed. Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., (1989), vol.1, 171-175.
- [7] N. M. White N.M., “Thick film Sensors”, Ed. M.Prudenziati, Elsevier Science B.V., (1994), 3-33.
- [8] P. J. Holmes, R. G. Loasby, “Handbook of Thick Film Technology”, Glasgow: Electrochemical Publications LTD, (1976), 26-49.
- [9] R. E. Coté, R. J. Bouchard, “Thick-film technology in electronic ceramics: Properties, devices and applications”, Ed. Levinson L.M., New York: Dekker M. Inc., (1988), 307-370.
- [10] W. Göpel, K.D. Schierbaum, “Sensors-a comprehensive survey”, Ed. Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., (1991), vol. 2, 15-17.
- [11] W. W. Yang, K. Y. Yang, M. C. Wang, M. H. Hon, *Ceramics International*, 29, (2003), 745–756.

- [12] Y. Shengjie, Y. C. Lam, J. C. Chai, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 12, (2004), 311-323.
- [13] X. Q. Liu, Y. M. Li, J. L. Yue, F. H. Luo, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 18, (2008), 278-284.
- [14] M. Trunec, J. Cihlár, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, (1997), 203-209.
- [15] B. R. Patterson, V. D. Parkhe and J. A. Griffin, *Sintering '85*, Plenum Press, New York, 1985, 43-51.
- [16] O. A. Shlyakhtin, A. V. Orlov, Young-Jei Oh, *J Electroceram*, 17, (2006), 405-413.
- [17] M. Morteza. K. X. Mehrabadi, *Mechanics of Materials*, 28, (1998), 237-245.
- [18] A. L. , Maximenko, E. A. Olevsky, *Acta Materialia* 52, (2004), 2953-2963.
- [19] R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* 32, (1961), 787.
- [20] D. Sciti; A. Balbo; C. Melandri; G. Pezzotti, *J. Mat. Sci.*, 42, (2007), 5570-5575.
- [21] F. Monteverde, *J. Mat. Sci.*, 43, (2008), 1002-1007.
- [22] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, T. Hung and Z. Xu, *Mat. Sci. Engineering B*, 95, (2002), 1-5.
- [23] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, , *Mat. Sci. Engineering A*, 326, (2002), 202-207.
- [24] L. Tongxiang, Z. Junguo, W. Yinghua, L. Hengde, *J. Mat. Sci Lett*, 18, (1999), 157-158.
- [25] C. Sudakar, G. N. Subbanna, T. R. N., *J. Mat. Sci.*, 39, (2004), 4271-4287.
- [26] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, *Mat. Chem. Phys.*, 70, (2001), 326-329.
- [27] D. M. Smyth, *Solid State Ionics*, 129, (2000), 5-12.
- [28] S. Y. Yang, J. H. Lee, J. J. Kim, J. S. Lee, *Solid State Ionics*, 172, (2004), 413-416.
- [29] S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu, V. A. Drozd, R. S. Liu, *J. Power Sources*, 174, (2007), 828-831.

- [30] M. R. Varma, N. D. Kataria, *J. Mat. Sci.:Materials in Electronics*, 18, (2007), 441-446.
- [31] S. Kwon, C. C. Huang, E. A. Patterson, D. P. Cann, E. F. Alberta, *Mat. Lett.*, 62, (2008), 633-636.
- [32] J. D. Nicholas, L. C. De Jonghe, *Solid State Ionics*, 178, (2007), 1187-1194.
- [33] C. Kleinlogel, L. J. Gauckler, *Hawaii Electrochem Soc Proc 99-19* (1999), 225-232.
- [34] D.P. Fagg, G.C. Mather, J.R. Frade, *Chem. Mater. Sci.*, 9, 3-4, (2003), 214-219.
- [35] X. Zhang, C. Decès-Petit, S. Yick, M. Robertson, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, *J. Power Sources* 162 (2006) 480-485.
- [36] P. Mangifesta, A. Sanson, E. Roncari, *ECS Trans.* 7 (2007) 2269-2276.
- [37] J. P. Bonnet, N. Dolet, J. M. Heintz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, (1996), 1163-1169.
- [38] S. Ran, A. J. A. Winnubst, H. Koster, P. J. de Veen, D. H. A. Blank, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, (2007), 683-687.
- [39] E. Jud, C. B. Huwiler, L. J. Gauckler *J. Ceram. Soc. Japan*, 114, (2006), 963-969.
- [40] T. S. Zhang, J. Ma, Y. I. Leng, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 168, (2004), 187-195.
- [41] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley and Sons, New York, 1996, 67-141.
- [42] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 997-1003.

## Capitolo 5

### Parte Sperimentale

#### 5.1. Materiali e preparazione campioni per studi di sinterizzazione

In questo lavoro di tesi come materiali di partenza per gli studi di sinterizzazione della Ceria Gadolinia sono state utilizzate tre polveri pure commerciali (A, B e C) differenti tra loro per morfologia. Due di queste polveri (A e C) sono state fornite dalla stessa casa produttrice, Praxair (UK), mentre la polvere B è stata fornita dalla Fuel Cell Materials (USA) (Tabella I). Come droganti sono stati utilizzati due polveri di CuO a diversa morfologia (Aldrich) ed il sale di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Fluka) che dà luogo al corrispondente ossido (CuO) dopo decomposizione termica. Come solvente per il drogaggio della polvere è stato utilizzato Etanolo puro al 99 % (Fluka) (Tabella I).

Tabella I. Materiali di partenza e relative case produttrici dei prodotti utilizzati per gli studi di sinterizzazione.

<b>Sigla</b>	<b>Materiale</b>	<b>Fornitore</b>
A	GDC	Praxair
B	GDC	Fuel Cell Materials
C	GDC	Praxair
CuOmicro	CuO	Aldrich
CuOnano	CuO	Aldrich
CuOnit	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Fluka
EtOH	Etanolo	Fluka

##### 5.1.1. Drogaggio

Le polveri pure di GDC sono state drogate con ossido di rame tramite ball milling e precipitazione cui di seguito si indicheranno le condizioni utilizzate.

###### 5.1.1.1. Ball milling

Le polveri di GDC ed il CuO selezionato (CuOmicro o nano) vengono omogeneizzate con solvente (Etanolo) utilizzando delle sfere di  $\text{ZrO}_2$  come

mezzi macinanti secondo la proporzione  $1 \text{ cm}^3_{\text{polvere}} : 1,5 \text{ cm}^3_{\text{sfero}}$ , mentre per il solvente viene rispettata la proporzione  $1 \text{ cm}^3_{\text{polvere}} = 3 \text{ cm}^3_{\text{EtOH}}$ . Le bottiglie sono state sigillate con parafilm e poste per 24 h su mulino a rulli.

Dopo il ciclo di macinazione le sospensioni sono state trasferite in cristallizzatori, per far evaporare il solvente a temperatura ambiente ed essiccate ulteriormente in stufa a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  per 2 h. In seguito sono state macinate in un mortaio d'agata e setacciate a 125 mesh.

#### 5.1.1.2. Precipitazione

Dopo aver calcolato la quantità desiderata di  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  da aggiungere alla polvere, si discioglie il sale in etanolo in quantità pari a  $1 \text{ cm}^3_{\text{polvere}} = 3 \text{ cm}^3_{\text{EtOH}}$ . La soluzione viene addizionata alla polvere ceramica e tenuta in bagno di ultrasuoni per 10 minuti. La sospensione viene posta in una stufa ad aria statica impostando un ciclo termico con rampa di salita di  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $120^\circ\text{C}$  e successiva isoterma di 2 h per far evaporare il solvente. In seguito la polvere viene macinata in mortaio d'agata e calcinata a  $400^\circ\text{C}$  x 2 h per far formare l'ossido corrispondente. In seguito viene nuovamente macinata e setacciata a 125 mesh per eliminare gli eventuali aggregati formatisi durante il trattamento termico.

#### 5.1.2. Preparazione compatti di polvere

I campioni per gli studi di sinterizzazione sono costituiti da barette di polvere (compatti) ottenuti per pressatura. I compatti sono stati preparati senza l'ausilio di lubrificanti ed applicando una pressione uniassiale di circa 100 MPa su stampi rettangolari di 5 x 30 mm. Il carico in polvere all'interno dello stampo è stato sempre di circa 3 g in modo da ottenere uno spessore della barretta di circa 5 mm.

I compatti di polvere realizzati sono stati tagliati in modo da ottenere dei campioni di dimensione 5 x 5 x 6 mm da utilizzare per le prove dilatometriche.

## 5.2. Materiali per l'anodo

Il seguente lavoro prevede la realizzazione di un tape formato da polveri NiO-GDC in rapporto 70:30 in peso (rapporto che assicura il limite massimo di percolazione) mediante la tecnica del colaggio su nastro. La formulazione e la scelta degli additivi organici è stata basata in funzione di quanto già ottimizzato in precedenza. Le polveri iniziali sono materiali commerciali di NiO (J. T. Baker, USA) ed GDC (Praxair, UK). Come solvente è stata utilizzata una miscela azeotropica di Etanolo (EtOH) (Fluka) e Butanone (MEK) (Riedel-de Haën) con rapporto MEK-EtOH pari a 33-67 in peso. Il disperdente utilizzato è Glicerina Trioleata (GTO) (Fluka) che agisce da disperdente grazie alle presenza di lunghe catene. Come legante è stato scelto il polivinilbutirrale (PVB) (B98, Monsanto) e come plastificanti la coppia formata da polietilenglicole (PEG 400, Merk) e benzilbutilftalato (BBP) (Santicizer S160, Monsanto), questi ultimi in rapporto 30:70 in peso. Infine la formulazione prevede l'utilizzo di carbon black come agente porizzante e cicloesanone come skin retarder (Merk). L'esatta formulazione viene riportata in Tabella II.

Tabella II. Formulazione barbottina da colaggio.

	NiO	GDC	MEK+EtOH	GTO	C.B.	B98	Cicloesanone	S160	PEG400
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>Tape</b>	34.57	14.81	34.22	0.35	4.94	5.93	0.49	3.09	1.60

Per la preparazione della barbottina le polveri ceramiche sono state aggiunte singolarmente alla soluzione disperdente-solvente. La prima polvere introdotta è GDC che viene mantenuta in ball milling con sfere di ZrO<sub>2</sub> per 16 ore e solo dopo si introduce il NiO. L'introduzione del carbon black e del legante viene effettuata in step intervallati di circa 8 h per ottimizzare l'omogeneità della barbottina, mentre il cicloesanone e i due plastificanti sono introdotti per ultimi e miscelati. La barbottina viene quindi sottoposta a filtrazione e degasaggio e poi versata nel serbatoio del banco di colaggio dove, una volta raccolta, viene trasportata dal nastro di mylar siliconato (ad una velocità di 65 cm/min) con le

lame (regolate ad uguale altezza di 2 mm). Dai tape ottenuti sono stati ricavati dei campioni di diametro pari a 30 mm da utilizzare come substrati per la serigrafia dell'elettrolita.

### 5.3. Materiali per gli inchiostri

La formulazione degli inchiostri prevede l'utilizzo di una polvere di Ceria Gadolinia commerciale micrometrica (A) fornita dalla Praxair (UK) come fase funzionale, acqua distillata e 1,2 Propilen Glicole (PG, Riedel-de Haën) come solventi e diversi tipi di polimeri idrosolubili come leganti. La formulazione dell'inchiostro comprende anche l'utilizzo di un sale d'ammonio di un acido poliacrilico (PAA<sup>-</sup>) (Darvan 821A, Vanderbilt, USA) come disperdente. I materiali utilizzati e le rispettive funzioni sono riassunti in Tabella III.

Tabella III. Materiali utilizzati per la preparazione degli inchiostri serigrafici.

Materiali	Funzione	Compagnia	
Ceria Gadolinia	GDC	Polvere	Praxair
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Solvente	-
1,2 Propilen Glicole	PG	Solvente	Riedel-de Haën
Sale acido acrilico	PAA <sup>-</sup>	Disperdente	Vanderbilt
Metilidrossietilcellulosa	MHEC	Legante	Aqualon
Idrossietilcellulosa	HEC	Legante	Aqualon
Carbossimetilcellulosa	CMC	Legante	Tylose
Polivinilpirrolidone	PVP	Legante	Fluka
Polivinilalcol	PVA	Legante	Merck
Sodio alginato	ALG	Legante	Aldrich

La composizione dell'inchiostro è stata formulata in base ad una formulazione precedentemente ottimizzata per inchiostri serigrafici in matrice acquosa [1]. Per ogni inchiostro è stata utilizzata polvere di GDC micrometrica, una miscela di acqua distillata e 1,2 Propilen glicole (PG) al 50 wt%, PAA<sup>-</sup> come disperdente e due polimeri idrosolubili presenti ognuno al 50 wt% come sistema legante. Le caratteristiche reologiche dell'inchiostro vengono influenzate dal sistema legante. Per individuare quello migliore, in ogni inchiostro sono state mantenute costanti le quantità sia del carico in solido che

le quantità degli additivi, variando solo il tipo di sistema di leganti investigato. La composizione base di ogni inchiostro viene riportata in Tabella IV.

Tabella IV. Composizione degli inchiostri.

	<b>Polvere</b> (wt %)	<b>Solvente</b>		<b>PAA<sup>-</sup></b> (wt %)	<b>Legante</b>	
		PG (wt %)	H <sub>2</sub> O (wt %)		Leg <sub>1</sub> (wt %)	Leg <sub>2</sub> (wt %)
Inchiostro	50.70	24.11	24.11	0.02	0.53	0.53

La procedura di preparazione degli inchiostri può essere suddivisa in tre fasi:

1. Nella prima fase i leganti vengono disciolti in H<sub>2</sub>O, fino alla loro completa gelificazione. Nel caso dell'inchiostro PVA/Alg, il PVA viene precedentemente disciolto in acqua calda a circa 80°C e dopo aver fatto raffreddare la soluzione a temperatura ambiente si aggiunge il sodio alginato.
2. Nel secondo stadio la polvere viene messa nel mortaio d'agata, si aggiunge il disperdente e si bagna la polvere con il 1,2 Propilen glicole. A questa sospensione si aggiunge il legante, si miscela e si fa riposare il sistema.
3. Nell'ultimo stadio il sistema viene fatto riposare per 24 h per dare la possibilità a tutti i componenti di poter interagire tra di loro e con la superficie della polvere per formare una struttura omogenea.

L'inchiostro preparato con questa procedura viene in seguito trasferito in un mulino a tre rulli (Exact) per rompere gli eventuali grumi presenti ed omogeneizzare i componenti al meglio. Il mulino a tre rulli può lavorare controllando sia la distanza dei rulli (step 1 e 2) che la forza imposta sull'inchiostro (step 3 e 4) (Tabella V). Nel primo caso si imposta la distanza tra i rulli che corrisponde a quella effettiva; nel secondo caso si impone all'inchiostro una forza tale per cui la distanza tra i rulli tende a zero.

Tabella V. Ciclo di milling

Step	Gap roll <sub>1</sub> -roll <sub>2</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Gap roll <sub>2</sub> -roll <sub>3</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Milling time (min)
1	30	15	5
2	15	5	5
3	3	1	5
4	0	0	10

#### 5.4. Preparazione semicelle

Le semicelle anodo supportanti sono state preparate a partire dal tape di NiO-GDC e dagli inchiostri di GDC. Dal tape sono stati ricavati dei dischi di diametro pari a 30 mm su cui sono stati depositati gli inchiostri tramite serigrafia impostando la velocità delle racle uguale tra loro e pari a 70 mm/sec, una pressione pari a 2,5 Kg/F ed una distanza del retino dal substrato pari a 1 mm. Le semicelle così formate sono state asciugate a temperatura ambiente e successivamente sottoposte a trattamento termico.

#### 5.5. Tecniche di caratterizzazione

Sono di seguito riportate le tecniche sperimentali impiegate durante questo lavoro di tesi e citate nei capitoli seguenti.

##### 5.5.1. Granulometria laser [2]

La dimensione delle particelle delle polveri e la loro distribuzione dimensionale sono state determinate mediante un granulometro laser Malvern 3600D, in grado di indagare l'intervallo 10-6000 nm.

La tecnica sfrutta il fenomeno della diffrazione di Fraunhofer di un'onda elettromagnetica coerente e monocromatica sul contorno delle particelle in sospensione in un liquido inerte. Nel caso di questo lavoro di tesi, è stato impiegato acqua distillata in modo da inibire l'agglomerazione delle particelle.

Secondo il fenomeno della diffrazione di Fraunhofer, quando un raggio collimato di luce monocromatica interagisce con una particella, sospesa nel liquido inerte e di dimensioni superiori a quelle della lunghezza d'onda della radiazione incidente, viene diffratto di un angolo la cui ampiezza è funzione delle dimensioni della particella impattata: più piccola è la particella, più ampio è l'angolo di diffrazione. Se tutte le particelle sono sferiche e circa dello stesso diametro, l'energia diffratta si distribuisce secondo il cosiddetto "disco di Airy", ovvero ad una certa distanza si ha la formazione di una serie di circonferenze concentriche, il cui diametro è legato alla taglia delle particelle, ovvero più piccole sono le particelle, maggiore è il diametro della circonferenza di diffrazione. In questo strumento un generatore di fascio laser a bassa potenza a gas elio-neon produce un raggio parallelo di luce monocromatica nel visibile ( $\lambda = 0.63\mu\text{m}$ ). Una serie di lenti permette di espandere il fascio (beam expander) che andrà ad investire una zona della cella porta-campione a facce parallele e trasparenti: questa è la zona di misura della sospensione. La luce incidente è diffratta in ogni istante dal campione, producendo uno spettro di diffrazione che evolve, ma l'integrazione, in un opportuno periodo di tempo e sotto un flusso continuo di particelle attraverso l'area illuminata, diventa rappresentativa del sistema. Se il campione contiene una varietà di diametri, la distribuzione dimensionale delle particelle è ottenuta attraverso l'analisi della distribuzione di energia sui vari anelli di diffrazione formati. La luce diffratta quindi, attraverso un sistema ottico a trasformata di Fourier, arriva su un rivelatore multiplo, costituito da varie cellule fotoelettriche. Un amplificatore del segnale, un'interfaccia ed un computer per l'elaborazione dei dati raccolti completano il sistema e forniscono l'istogramma della distribuzione granulometrica della sospensione.

### 5.5.2. Superficie specifica [3]

La superficie specifica delle polveri è stata misurata con il metodo B.E.T. a singolo punto utilizzando azoto come gas adsorbente (Flowsorb II 2300,

Micromeritics). Il campione dopo essere stato pesato (circa 0,5 g) viene riscaldato per alcuni minuti a circa 120 °C sotto vuoto per eliminare acqua ed altri gas eventualmente adsorbiti sulla superficie della polvere. Il campione viene quindi immerso in un bagno d'azoto liquido (-196 °C); a questo punto lo strumento invia impulsi d'azoto gassoso nell'ampolla in cui è contenuto il campione e contemporaneamente misura la pressione, la quale diminuisce a seguito dell'adsorbimento del gas sulla superficie della polvere. Lo strumento continua ad inviare impulsi di gas d'azoto finché la pressione all'interno dell'ampolla rimane costante, indicando la completa copertura delle particelle con uno strato monomolecolare di gas (azoto). Quindi conoscendo il volume dello strato monomolecolare (uguale alla quantità di gas adsorbito, azoto), e conoscendo l'area della molecola di N<sub>2</sub>, è possibile risalire, attraverso l'equazione di B. E. T., all'area superficiale specifica del campione. Lo strumento in uso visualizza direttamente sul display il valore di area calcolato.

### 5.5.3. Analisi termiche [4]

Con il termine di analisi termiche si considera un gruppo di tecniche analitiche che misurano alcune proprietà fisiche del campione in funzione della variazione della temperatura e/o determinano la quantità di calore svolto od assorbito dal campione in seguito a trasformazioni chimiche o fisiche. Le tecniche utilizzate in questo lavoro sono la termo gravimetria (TG), l'analisi termica a scansione (DSC) e la dilatomètria.

#### 5.5.3.1. TG-DSC

Le analisi DSC e TG sono state condotte con un sistema d'analisi termica simultanea TG-DSC Netzsch STA 449 e con un modulo di controllo Du Pont 1090 Thermal analyser, apparecchiature in grado di sottoporre il campione ad un ciclo termico controllato, raccogliere ed analizzare i dati, registrarli e tracciare le curve. Il risultato è quindi un grafico nel quale sono tracciate in

funzione della temperatura le curve TG e DSC, con una più facile evidenziazione della concomitanza tra variazioni di massa ed effetti termici.

L'analisi DSC permette di seguire la variazione di calore generata dallo svolgimento o dall'assorbimento di calore in seguito a reazioni chimiche o a modificazioni della struttura (trasformazioni di fase, cristallizzazioni, amorfizzazioni, cambiamenti di stato, ecc.) del campione rispetto ad un riferimento, costituito da un materiale che, nell'intervallo di temperatura analizzato, è inerte (di solito si tratta di  $\alpha$ -allumina). I crogioli in allumina che contengono il campione ed il riferimento sono collegati a due termocoppie in opposizione e sottoposti allo stesso ciclo termico. L'accoppiamento dei segnali generati dalle due termocoppie permette di rilevare ogni differenza di calore tra il campione ed il riferimento. Variazioni di calore negative sono associate a trasformazioni esotermiche (cristallizzazione, adsorbimento chimico o fisico), quelle positive indicano trasformazioni endotermiche (fusione, sublimazione, desorbimento).

L'apparecchiatura, dotata anche di una microbilancia, consente di seguire le variazioni positive o negative di massa del campione legate alle trasformazioni chimiche o fisiche indotte dal trattamento termico, quali: decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas. L'asta della bilancia è dotata di un sistema di compensazione di peso elettromagnetico, per cui essa resta praticamente ferma nella posizione di partenza durante tutta la misura, poiché le variazioni di peso sono continuamente ed istantaneamente compensate. Su di essa è posizionato un trasduttore induttivo di spostamento, che serve appunto da indicatore della posizione. Il trasduttore è collegato con un ponte di Wheatston in uno stato elettricamente compensato. Pertanto, le variazioni di peso del campione sono trasmesse, attraverso piccoli movimenti dell'asta della bilancia, fino al ponte di Wheatston, il quale reagisce con una variazione di resistenza, che è il segnale che viene raccolto e, tramite un'interfaccia, trasmesso al computer.

I dati sono riportati su una curva avente in ascissa la temperatura o il tempo di trattamento ed in ordinata la massa del campione (o la sua variazione

percentuale), mentre sull'asse secondario dell'ordinata si riporta la variazione in flusso di calore. Ogni misura è stata condotta in aria, utilizzando circa 20 mg di campione.

### 5.5.3.2. Dilatometria

Quest'analisi viene effettuata sui campioni in verde, per studiarne il comportamento in densificazione durante un ciclo termico controllato, e su materiali densi per determinarne il coefficiente di dilatazione termica lineare.

Durante questa tesi di dottorato le misure sono state realizzate con un dilatometro Netzsch 402E per alta temperatura (1550°C), con tubo ad asta di  $\alpha$ -allumina, collegato ad un sistema di controllo e programmazione Netzsch 413. In Figura 1 è riportato il particolare dell'asta con il campione, che è posizionato orizzontalmente. I campioni sono stati preparati in forma di barrette lunghe circa 6 mm, ottenute pressando unì assialmente la polvere a 100 MPa.



Figura 1. Dilatometro Netzsch 402E: particolare dell'asta con il campione

L'apparecchiatura è costituita da un fornello programmabile e da un dilatometro, cioè da un particolare equipaggiamento in grado di rilevare le variazioni di lunghezza del provino alloggiato nell'opportuna sede, che corrisponde al centro del fornello. Il dilatometro è costituito da due tubi coassiali, dei quali quello esterno agisce, oltre che da supporto per il provino, anche da protezione per il tubo interno; quest'ultimo è portato a contatto con il

provino ed agisce da tastatore, cioè segue le variazioni di lunghezza del provino stesso, in espansione od in contrazione; questo tubo interno è direttamente collegato con un trasduttore di spostamento induttivo, che reagisce a questi movimenti con una variazione di induttività, che, tramite un opportuno sistema di amplificazione, è convertita in un potenziale d.c.. Il segnale è quindi inviato ad un sistema di registrazione dati. La registrazione delle variazioni dimensionali avviene in continuo, durante il ciclo termico a cui il provino è sottoposto.

#### **5.5.4. Diffrazione di raggi X (XRD) [5]**

La diffrazione di raggi X è una tecnica utilizzata per ottenere informazioni circa la struttura, la composizione e la taglia dei cristalliti dei materiali mono e policristallini. Gli spettri di diffrazione dei raggi X delle polveri sono stati realizzati con un diffrattometro Rigaku modello Miniflex, che utilizza la radiazione  $K\alpha$  del rame (0,154 nm). Un fascio di raggi catodici (elettroni) è prodotto da una sorgente, che consiste in un filamento caldo con due elettrodi metallici, fra i quali è mantenuta un'elevata differenza di potenziale che accelera gli elettroni dirigendoli verso l'anodo. Quest'ultimo è costituito da una placchetta di metallo (rame, nel caso in oggetto). L'anodo emette raggi X con un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro che sono strettamente dipendenti dalla tensione applicata e dal tipo di metallo. Il processo tuttavia non è per niente efficiente, dal momento che solo lo 0,1% della potenza erogata viene effettivamente utilizzata per la produzione di raggi X. Il restante 99,9% di essa viene trasformato in calore, per cui risulta di vitale importanza raffreddare l'anodo per evitarne la fusione; ciò è fatto facendo circolare dell'acqua in corrispondenza dell'anodo stesso. Per isolare una radiazione monocromatica dallo spettro ottenuto occorre introdurre un filtro, per cui solitamente si usano delle sottilissime lastre piane, dette finestre, in grado di assorbire particolari  $\Delta\lambda$  e lasciare quindi passare determinate lunghezze d'onda. Nel diffrattometro in uso si impiega un filtro di nichel dal quale

emerge solo la radiazione  $K\alpha$  del rame. La radiazione viene quindi collimata sul campione grazie ad una serie di fenditure. Se il campione è un materiale cristallino si comporta come un reticolo di diffrazione per la radiazione incidente. I raggi X, infatti, hanno una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi in un reticolo cristallino (0,001÷10 nm) cosicché, quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (Figura 2).

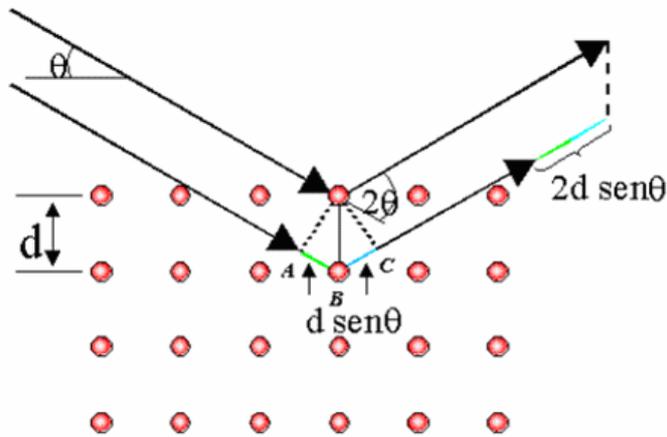


Figura 2. Schema della geometria della diffrazione di raggi X su un reticolo cristallino

Si ha interferenza positiva, e quindi un segnale sullo spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg, riportata come equazione (Eq. 1).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

in cui  $\theta$  è l'angolo di incidenza, uguale all'angolo di emissione, della radiazione X sul piano reticolare,  $d$  è la distanza tra 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  $d$  presenti nel campione cristallino, 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 ben cristallizzato, più intensi sono i picchi di diffrazione registrati.

Il porta-campione si trova all'interno di un goniometro motorizzato a due cerchi concentrici, di cui quello interno è solidale con il porta-campione e quello esterno con 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 contemporaneamente il rivelatore resta collimato sull'eventuale fascio diffratto. Il rivelatore legge l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporterà in funzione dell'angolo  $\theta$  di emergenza o  $2\theta$  di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di emergenza. Il risultato è un diffrattogramma o spettro di raggi X.

#### **5.5.5. Misura della densità in verde**

La densità dei campioni in verdi viene determinata misurando il volume geometrico ( $V$ ) ed il peso ( $w$ ) del campione; sperimentalmente si misurano le dimensioni del campione con un calibro o con un micrometro mentre il peso  $w$  (g) del campione viene invece determinato alla bilancia analitica. Per ogni parametro si effettuano cinque misure e si calcola il valore medio. Si calcola quindi la densità geometrica con la seguente formula:

$$\rho = w_{\text{medio}}/V_{\text{medio}}$$

#### **5.5.6. Misura della densità dei sinterizzati**

La densità dei campioni sinterizzati viene determinata con la bilancia di Archimede 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 in acqua, moltiplicato per la densità di un liquido ( $1 \text{ g/cm}^3$  per l'acqua distillata). Se si effettua una lettura della differenza di peso tra il campione a secco e quello immerso prima che il liquido abbia il tempo di penetrare nei pori aperti, si ha una misura della "densità bulk"; effettuando la misura lasciando al liquido il tempo di penetrare nei pori, si determina invece la cosiddetta "densità apparente". La densità bulk risulterà sempre inferiore alla densità apparente poiché il volume in bulk è superiore al volume apparente. Come dati di densità relativi ai campioni sinterizzati si riportano le densità bulk.

### **5.5.7. Microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM) [6]**

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzione media di  $2 \div 5 \text{ }\mu\text{m}$  (riferita al segnale generato dagli elettroni secondari). 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 che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione, viene raccolto su un particolare obiettivo e, dopo un'amplificazione, forma l'immagine. Quanto descritto avviene nel vuoto assicurato da un sistema di pompe. Le sorgenti impiegate in microscopia elettronica sono principalmente tre: catodi di tungsteno, di esaboruro di lantanio (LaB6) o ad emissione di campo. In Figura 3 è rappresentato uno schema dell'apparato strumentale.

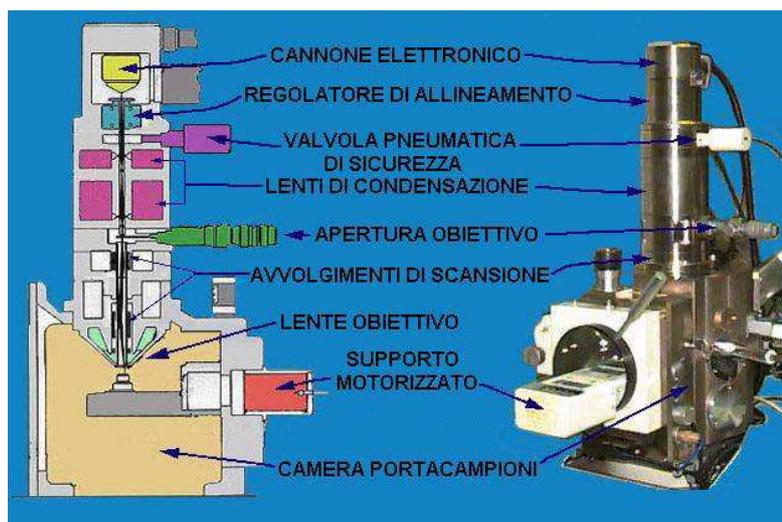


Figura 3. Schema dell'apparato strumentale SEM.

Tale microscopio permette l'uso di un'ampia gamma d'ingrandimenti che vanno da 15x a 500000x, possedendo una profondità di campo (differenza tra massima e minima distanza di focalizzazione) che risulta essere adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche. Una parte degli elettroni che colpiscono la superficie del materiale, elettroni primari, conservano la loro energia e vengono riflessi, mentre gli altri perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del materiale. Gli elettroni incidenti che hanno energia sufficiente riescono a ionizzare i livelli energetici più esterni degli atomi del materiale che, emettendo un fotone, producono raggi X. I raggi X prodotti possiedono energie che sono caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono essere sfruttati per ottenere, mediante un trasduttore, informazioni sulla composizione chimica del campione sotto forma di uno spettro che riporta i picchi relativi agli elementi. L'intensità della linea di un elemento è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso, l'analisi quantitativa si basa sul confronto dell'intensità con quella di un campione standard. Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia, sono prodotti diversi tipi di segnali; per la microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal

campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi 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, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni con energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni singole o multiple, elastiche e non, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. I BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza, dello spessore di circa qualche micron, e alla topografia. Per campioni non conduttori, la tecnica più diffusa per evitare accumuli di carica che impediscono di ottenere immagini SEM consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto. In questo lavoro di tesi è stato impiegato un microscopio SEM Leica Cambridge Stereoscan 438VP dotato di microsonda EDS Inca Energy 300 Oxford Instruments.

I campioni sono stati lucidati ed attaccati termicamente ad una temperatura di 100°C inferiore a quella di sinterizzazione per eliminare le impurità che si depositano a bordo grano. In seguito sono stati ricoperti tramite sputtering con oro per rendere le superfici conducibili.

### **5.5.8. Misure di potenziale zeta [7]**

La misura del potenziale zeta fornisce informazioni sulle caratteristiche fisiche e chimiche delle particelle in sospensione. Una particella superficialmente carica produce una distribuzione di ioni nella regione che la circonda, provocando un aumento della concentrazione di controioni (ioni di carica opposta a quella della particella) vicino alla superficie. Lo strato di liquido che circonda la particella è composto di due zone: una interna, detta strato di Stern, dove gli ioni sono fortemente legati ed una esterna, detta strato diffuso, dove le interazioni sono più deboli. Le due zone, Stern + diffuso, costituiscono un doppio strato elettrico intorno a ciascuna particella. All'interno dello strato

diffuso è possibile individuare un confine teorico entro il quale ioni e particelle formano entità stabili: quando la particella si muove gli ioni all'interno di questo confine si muovono con essa, mentre quelli al di fuori non viaggiano con la particella. Questo confine è chiamato "slipping plane". Il potenziale in corrispondenza di questo confine è conosciuto come potenziale zeta ( $\zeta$ ).

La stabilità delle dispersioni è fortemente influenzata dalla carica superficiale quindi se si applica un campo elettrico al mezzo liquido le particelle colloidali si muoveranno verso il polo di carica opposta (elettroforesi). La direzione dello spostamento indica il segno della carica sulla superficie, mentre la velocità con cui si muovono le particelle è proporzionale alla grandezza della carica. Quindi misurando sia la velocità sia la direzione dello spostamento in un campo elettrico noto è possibile calcolare la mobilità elettroforetica e da qui il potenziale zeta del sistema. Un valore elevato di potenziale zeta (più positivo di +30 mV e più negativo di -30 mV) è di solito associato ad una elevata stabilità della dispersione, mentre un valore basso (tra -30 e +30 mV), invece, può indicare la formazione di aggregati, causando una instabilità colloidale.

La maggior parte dei processi ceramici prevede uno stadio in cui le polveri ceramiche vengono disperse in un liquido. La conoscenza delle caratteristiche superficiali delle polveri ovvero tipo ed entità delle cariche, è fondamentale per la preparazione di sistemi stabili, in quanto da tali informazioni è possibile selezionare gli additivi migliori per stabilizzare al meglio le sospensioni.

Mediante la spettroscopia elettroacustica è possibile valutare entità e tipo di carica superficiale mediante la misura del potenziale zeta in funzione del pH o di particolari specie chimiche aggiunte alla sospensione. Questa tecnica consente inoltre di ottenere la distribuzione delle dimensioni delle particelle ceramiche in sospensione. Le misure elettroacustiche sono state eseguite mediante Acustosizer II, Colloids Dynamics, Sydney, Australia.

### 5.3.9. Prove reologiche

Le prove reologiche sono state condotte utilizzando il reometro Bohlin C-VOR 120, il cui sensore è a piatti paralleli lisci o zigrinati di diametro di 25 mm.

Le curve di flusso vengono registrate imponendo allo strumento di agire sul fluido con gradini successivi di sforzo via via crescente, mentre in ciascun gradino lo sforzo viene mantenuto costante; la durata di ogni step viene determinata dal raggiungimento di uno stato stazionario per la shear rate, e se questo non avviene entro 60 (o 90) secondi viene considerato l'ultimo valore di shear rate misurato. A questo punto il software ha a disposizione un valore di sforzo imposto e un valore di velocità di deformazione misurato, e per ogni gradino calcola il valore di viscosità del fluido; alla fine della misura si otterrà quindi una curva della viscosità in funzione dello sforzo o della shear rate.

Le prove in oscillatorio vengono condotte per ottenere informazioni sul comportamento viscoelastico del sistema; le più importanti sono le prove di frequency sweep le quali permettono di tracciare gli spettri meccanici. Scelta un'ampiezza (nei termini di sforzo o deformazione appartenenti al campo viscoelastico lineare) dell'onda sinusoidale imposta, vengono forniti vari "pacchetti" di onde di frequenze diverse, registrando per ognuno di questi il valore dei moduli elastico e viscoso. L'ampiezza del campo viscoelastico lineare si determina con le prove di stress o strain sweep: scelta una frequenza vengono forniti vari "pacchetti" di onde di ampiezza (rispettivamente sforzo o deformazione) diversa, registrando il valore di  $G'$  (modulo elastico) e  $G''$  (modulo viscoso) per ciascuno di questi. Il campo viscoelastico lineare corrisponde a  $G'$  e  $G''$  indipendenti dalla deformazione (o sforzo), e l'uscita da questa regione è indicata in genere da una progressiva diminuzione dei moduli all'aumentare dell'ascissa.

I gradini di velocità di deformazione permettono di evidenziare e qualificare le caratteristiche di tempo dipendenza del fluido, ossia il fatto che esso modifichi nel tempo la sua struttura, ferme restando le condizioni di moto. È possibile in questo modo individuare fenomeni di strutturazione e destrutturazione, qualora

si notino profili crescenti o decrescenti dello sforzo misurato a velocità di deformazione costante. Si parla di tizzotropia quando il fluido tende ad aumentare il valore dello sforzo nel passare da condizioni di moto severe a condizioni più blande, antitizzotropia quando questo accade in condizioni opposte. La tizzotropia è indice di una struttura interna che tende a disgregarsi ad alti shear, ma a riaggregarsi in condizioni di quiete maggiore. Questi meccanismi possono o meno essere reversibili, il che si nota comparando la risposta a gradini uguali di velocità di deformazione ma con storie reologiche diverse; se ad esempio si dovesse riscontrare un trend verso valori sempre crescenti dello sforzo per gradini alla stessa shear rate si avrebbe un materiale in continua aggregazione.

### 5.3.10. Spettrofotometria UV-Visibile [8]

Le misure di assorbimento ottico sono state realizzate utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer in grado di acquisire gli spettri di assorbimento in un range di lunghezze d'onda compreso tra 200-800 nm. All'interno dello strumento sono presenti due distinte sorgenti luminose, un tubo a scarica contenente deuterio, per fornire radiazioni nel campo dell'ultravioletto ed una lampada a filamento di tungsteno racchiusa in un bulbo contenente iodio, che emette radiazioni in un range compreso tra 350-800 nm (quindi nel visibile e nel vicino infrarosso). Il selezionatore di lunghezze d'onda è un monocromatore. Il percorso ottico della luce all'interno dello strumento è rappresentato nello schema riportato in Figura 4.

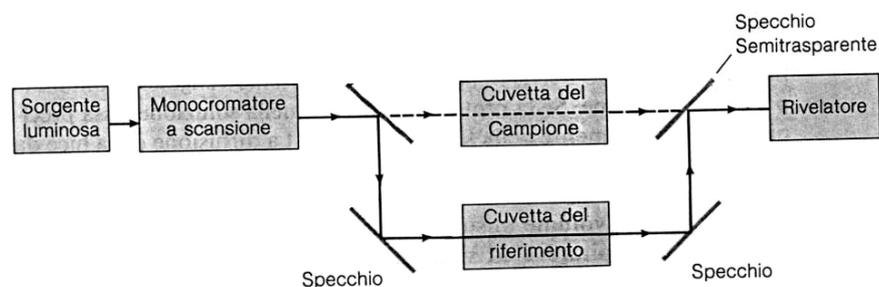


Figura 4. Diagramma schematico di uno spettrofotometro a doppio raggio.

All'uscita dal monocromatore la radiazione con la lunghezza d'onda selezionata, viene divisa in due raggi paralleli che illuminano rispettivamente la cuvetta dove è contenuto il campione ed una cuvetta che contiene una soluzione di riferimento costituita generalmente dal solvente in cui è diluito l'analita.

La legge di Lambert-Beer permette di correlare per ogni lunghezza d'onda, il rapporto tra l'intensità della radiazione incidente sul campione e l'intensità della radiazione emergente che si misura sperimentalmente, con la concentrazione dell'analita e con il suo coefficiente di estinzione molare (che è caratteristico per ogni analita ad una data lunghezza d'onda). Questo ci consente da un lato di poter ottenere informazioni quantitative (stimare la concentrazione dell'analita) e dall'altro di caratterizzarlo (mediante l'analisi della posizione dei picchi di assorbimento). Il segnale raccolto dalla soluzione di riferimento viene elaborato mediante software ed utilizzato per normalizzare lo spettro del campione al fine di eliminare un eventuale contributo all'assorbimento del campione dato dal solvente e delle pareti della cuvetta. Il detector è un tubo fotomoltiplicatore (PM) che dopo aver convertito la luce incidente in un segnale elettrico, trasmette tali segnali ad un microcomputer interno che li processa e li invia alle periferiche esterne per essere visualizzati come output (sotto forma di segnali digitali o elaborati come spettri).

In questo lavoro gli spettri di assorbimento sono stati acquisiti in un range spettrale compreso tra 200-300 nm disciogliendo i campioni in acqua distillata con concentrazione pari a 0.003 g/L.

### **5.3.11. Spettroscopia FT-IR [8]**

La spettroscopia infrarossa ha estese applicazioni in analisi qualitative e quantitative. Il suo uso più importante e caratteristico è tuttavia quello per l'identificazione di composti organici che danno, nella regione del medio infrarosso, spettri generalmente complessi. In molti casi infatti, lo spettro infrarosso di un composto organico fornisce una impronta digitale univoca che

è facilmente distinguibile dagli assorbimenti di tutti gli altri composti; solo gli isomeri ottici assorbono esattamente nello stesso modo. La spettroscopia infrarossa dunque, è utilizzata per studiare la struttura di una molecola. Oltre alla sua applicazione come metodo analitico qualitativo, la spettroscopia infrarossa può essere usata anche come metodo analitico quantitativo, in quanto l'elevata selettività del metodo spesso consente la determinazione quantitativa di un analita in una miscela complessa. La regione infrarossa dello spettro comprende radiazioni con numeri d'onda che vanno da circa 12800 a 10  $\text{cm}^{-1}$ , cioè con lunghezze d'onda da 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Sia per la strumentazione che per la sua utilizzazione lo spettro infrarosso è convenientemente suddiviso per praticità in regioni, dette *vicino*, *medio* e *lontano* infrarosso. La maggioranza delle applicazioni analitiche è tuttavia ristretta alla porzione del medio infrarosso compresa tra i 4000 e i 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La spettroscopia infrarossa permette di caratterizzare una sostanza attraverso la misura dell'energia assorbita dalle molecole nel passaggio tra stati vibrazionali diversi. Ogni moto vibrazionale ha luogo ad una determinata frequenza, che è caratteristica della molecola e della particolare vibrazione. L'energia associata ad un particolare moto vibrazionale è determinata dall'ampiezza di vibrazione. In accordo con la meccanica quantistica, solo alcune energie vibrazionali sono permesse, e corrispondono ad una serie di livelli di energia o stati vibrazionali. L'insieme degli stati vibrazionali permessi è caratteristico di ciascuna molecola e la individua univocamente.

Gli spettri IR dei campioni sono stati raccolti nel range 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizzando il metodo delle pastiglie di KBr. Lo strumento in dotazione è Thermo Nicolet-Avatar 320 FT-IR e consiste in un monocromatore per selezionare la lunghezza d'onda incidente, un sistema ottico per focalizzare la radiazione infrarossa incidente sul campione e riflessa, e un fotorivelatore.

### 5.3.12. Prove di sedimentazione

Le prove di sedimentazione sono una delle tecniche più utilizzate per determinare il livello di deflocculazione di un sistema ceramico disperso; si basano sull'equazione di Stokes. Nel presente lavoro di tesi queste prove sono state impiegate per verificare l'effetto disperdente dei tensioattivi in sospensioni acquose e scegliere quello maggiormente idoneo al nostro scopo. Si effettuano ponendo le sospensioni in cilindri graduati ed osservando la velocità con cui le particelle ceramiche si depositano sul fondo. La compattezza e l'altezza del sedimento, verificate qualitativamente e quantitativamente dall'operatore, mostrano il livello di deflocculazione; Una bassa velocità di sedimentazione e l'assenza di un liquido surnatante limpido sono indici di una buona stabilità della sospensione.

#### *Bibliografia*

- [1] A. Sanson, P. Mangifesta, E. Roncari, Berlin, Proc. 10<sup>th</sup> international conference and exhibition of the european ceramic society, (2007), 825-830.
- [2] B. J. P. R. Berne, R. Pecora, Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics, (2000), Courier Dover Publications, 10-37.
- [3] P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, (1997), Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 53-152.
- [4] G. Della Gatta, A. Lucci, Principi ed Applicazioni di Calorimetria e Analisi Termica, (1983), Ed. Piccin, 1-15.
- [5] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, X-Ray Diffraction: A Practical Approach, (1998), Ed. Springer, 3-19.
- [6] 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, (2003), Ed. Springer, 21-60.

- [7] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, (1997), Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 273-280.
- [8] W. H. Brown, C. Foote, *Chimica organica*, (1999), Ed. EdiSES, 496-520.



## Capitolo 6

### Risultati e discussione

#### 6.1. Studi di sinterizzazione

La prima parte del lavoro è stata ampiamente dedicata allo studio dei meccanismi di sinterizzazione dell'elettrolita, fenomeno chiave per l'ottenimento di semicelle anodo/elettrolita con adeguate caratteristiche morfologico-funzionali. In particolare, lo studio è stato focalizzato sulla possibilità di abbassare la temperatura di sinterizzazione della GDC. Questa può essere diminuita agendo sulla polvere tal quale (riducendone la granulometria), sulla velocità di riscaldamento durante il trattamento termico o introducendo degli additivi di sinterizzazione.

Le polveri nanometriche, rispetto a quelle micrometriche, possiedono un'alta "driving force" per la sinterizzazione dovuta ad una maggiore area superficiale, mentre una lenta rampa di riscaldamento porta ad una densificazione a più basse temperature [1-3]. In quest'ultimo caso, le particelle più fini, avendo più tempo per diffondere all'interno del materiale, portano ad un riarrangiamento delle particelle di dimensioni maggiori favorendone la sinterizzazione. La sinterizzazione quindi può essere promossa utilizzando polveri nanometriche e rampe di riscaldamento più lente.

L'aggiunta di ossidi dei metalli di transizione (TMO), come CoO, FeO, CuO, può ridurre ulteriormente la temperatura di sinterizzazione a seguito della formazione di una fase amorfa durante il trattamento termico oppure a seguito della modifica del percorso di diffusione della materia dell'ossido primario [1-15]. Infatti come esposto nel Capitolo 4 la presenza di un additivo può influenzare sia le variabili cinetiche che termodinamiche e dare origine ad un percorso preferenziale alla diffusione di materia che riduce la temperatura di sinterizzazione [1]. Tranne in alcuni casi, è difficile individuare esattamente la funzione esplicitata dei droganti in quanto essi agiscono su diversi fattori che

rendono l'analisi maggiormente complessa.

In questo lavoro lo studio di sinterizzazione è stato condotto per polveri di GDC pura e drogata con CuO, per la sua maggiore efficienza rispetto agli altri TMO, il suo basso costo e bassa tossicità.

L'efficacia di un additivo dipende dalla quantità in cui è presente, in genere < 5 mol%, e dalla sua dispersione all'interno del campione. Le tecniche utilizzate per aggiungere il CuO alla GDC sono state il ball milling e la precipitazione, le quali assicurano un'ottima dispersione del drogante nella polvere iniziale. È stato verificato che la procedura adottata per il drogaggio porta ad una diversa morfologia della polvere finale e quindi ne influenza il comportamento in sinterizzazione. In questo modo è stato possibile studiare l'influenza del drogante sul processo di sinterizzazione ed il suo effetto in base al metodo di drogaggio. Questi effetti sono stati ulteriormente analizzati studiando il meccanismo di sinterizzazione in dettaglio.

### **6.1.1. Polveri pure di GDC**

Nella prima parte del lavoro è stata dedicata ampia attenzione allo studio del processo di sinterizzazione delle polveri pure per comprenderne il comportamento ad alte temperature ed avere indicazioni su come agire per ridurre la temperatura di sinterizzazione. A questo scopo sono stati presi in considerazione tre lotti di polvere commerciale di ceria gadolinia pura di seguito denominati A, B e C. Le polveri A e C sono state fornite dalla Praxair (UK) e sono differenti tra loro per area superficiale e granulometria mentre la polvere B proviene dalla Fuel Cell Materials (USA). Le polveri, così come acquistate dalle case produttrici, sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico per poterne interpretare correttamente il comportamento durante la sinterizzazione. Le analisi di area superficiale specifica (SSA) mostrano per A e B un basso valore di SSA (5.2 e 9.2 m<sup>2</sup>/g rispettivamente), mentre per C un alto valore (45.0 m<sup>2</sup>/g). Le analisi di distribuzione granulometrica, riportate in

Figura 1, mostrano per i campioni A e B una distribuzione granulometrica allargata con particelle distribuite in tre intervalli granulometrici, diversamente la polvere C presenta una distribuzione granulometrica bimodale, spostata verso dimensioni delle particelle più piccole.

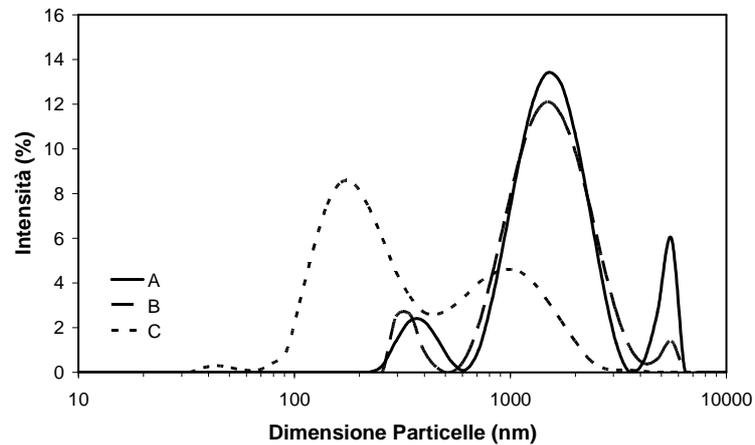


Figura 1. Distribuzione granulometrica delle polveri di GDC (A, B e C).

In accordo con le altre caratterizzazioni, le micrografie SEM, effettuate sulla frazione più fine, mostrano per tutti i campioni delle particelle di natura sferica di dimensione decrescenti passando dal campione A al C (Figura 2).

Infine i pattern di diffrazione, raccolti nell'intervallo range 15-65° (2-theta) mostrano per tutti i campioni i tipici riflessi della struttura fluorite della ceria mentre la forma alta e stretta dei picchi indica un alto grado di cristallinità (Figura 3).

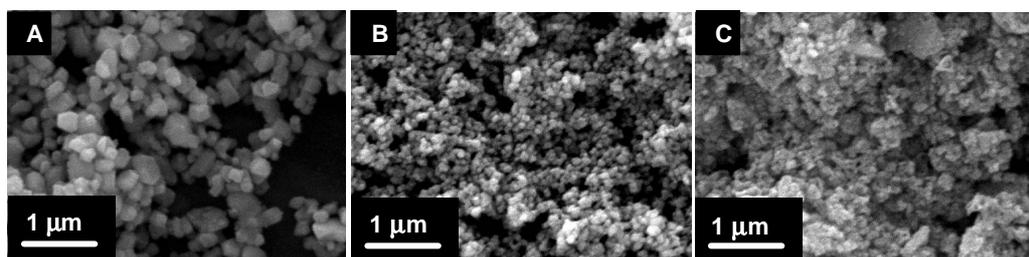


Figura 2. Micrografie SEM delle polveri di GDC (A, B e C).

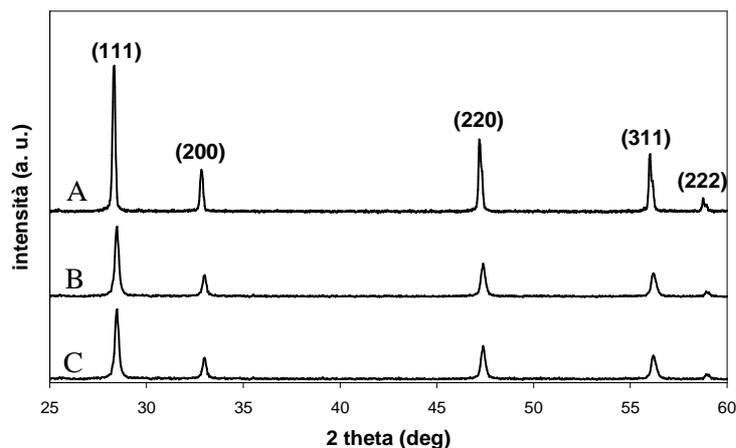


Figura 3. XRD pattern delle polveri A, B e C.

Successivamente alle analisi morfologiche, le polveri sono state pressate uniaxialmente in stampi rettangolari per preparare dei pellets (5 x 5 x 6 mm) da utilizzare per le analisi dilatometriche, che sono state condotte in leggero flusso d'aria con velocità di riscaldamento costante (10°C/min) fino a 1500°C, la temperatura massima raggiungibile dallo strumento. Le curve del ritiro lineare e della velocità di ritiro in funzione della temperatura sono riportate in Figura 4.

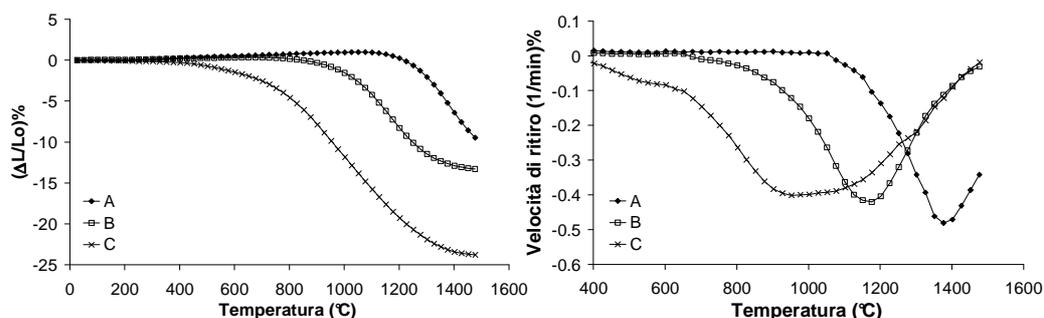


Figura 4. Curve dilatometriche e velocità di ritiro delle polveri A, B e C.

Come atteso le curve di ritiro rispecchiano le caratteristiche morfologiche delle polveri di partenza: una maggiore SSA sposta la temperatura di inizio sinterizzazione ( $T_{\text{onset}}$ ) e la temperatura a cui la velocità di ritiro è massima ( $T_{\text{max}}$ ) verso valori minori come diretta conseguenza della maggiore reattività delle polveri fini (Figura 4 e Tabella I).

Tabella I. Polveri e loro caratteristiche di sinterizzazione.

<b>Polvere</b>	<b>SSA</b> (m <sup>2</sup> /g)	<b>ρ<sub>g</sub></b> (%)	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max</sub></b> (°C)	<b>ΔL</b> (%)	<b>ρ<sub>s</sub></b> (%)
A	5.2	55	1241	1376	10.2	92
B	9.2	56	990	1176	13.4	94
C	45.0	45	680	952	23.8	94

$\rho_{\text{theor.}} = 7.34 \text{ g/cm}^3$

Infatti, come noto dalla letteratura [1], 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 morfologia della polvere di partenza, oltre ad influenzare le temperature caratteristiche di sinterizzazione ( $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{max}}$ ), influisce anche sul valore della velocità e sull'intervallo di temperatura in cui avviene la sinterizzazione ( $\Delta T_{\text{sint}}$ ). In termini generali, la velocità di sinterizzazione è all'incirca proporzionale all'inverso delle dimensioni delle particelle, mentre l'intervallo di distribuzione granulometrica influenza l'intervallo di sinterizzazione ( $\Delta T_{\text{sint}}$ ) in modo direttamente proporzionale [12]. Tuttavia, le sole indicazioni riguardanti la morfologia della polvere iniziale sono insufficienti per predire ed interpretare correttamente una curva di ritiro in quanto a tal fine si necessita di una completa e dettagliata descrizione del corpo verde che includa anche la dimensione e distribuzione della porosità. Infatti, il campione C, nonostante possieda il più stretto range di distribuzione granulometrica e sia composto da particelle più fini, contrariamente a quanto atteso, mostra il più ampio range  $\Delta T_{\text{sint}}$  e nel contempo anche la più bassa velocità di ritiro (Figure 1, 4 e Tabella I). In questo caso sia il maggiore  $\Delta T_{\text{sint}}$  che la minore velocità sono correlate alla maggiore porosità del campione in verde C rispetto ad A e B come evidenziato dalla sua più bassa densità in verde ( $\rho_g$ ) (Tabella I). La velocità di ritiro infatti diminuisce molto se nel campione sono presenti pori di grandi

dimensioni oppure se è presente una ampia distribuzione porosimetrica portando contemporaneamente ad aumentare il  $\Delta T$  di sinterizzazione [16]. Per il campione C, è possibile ipotizzare che i pori presenti siano anche di dimensione maggiore rispetto a quelli presenti in A e B. Infatti i corpi in verde preparati a partire da polveri con una distribuzione granulometrica stretta presentano minori densità di impaccamento e pori più grandi rispetto a verdi preparati da polveri con una distribuzione più allargata. Ad una minore densità di impaccamento è associata la maggiore porosità dovuta ad un meno efficace riempimento delle porosità intergranulari, come noto dai modelli proposti in letteratura [17].

Quest'ultima ipotesi può essere ulteriormente confermata confrontando i campioni A e B che mostrando una densità del verde confrontabile (55% e 56% rispettivamente) possiedono presumibilmente lo stesso grado di porosità. Il campione B mostra una velocità di ritiro minore rispetto ad A in quanto la sua distribuzione granulometrica, leggermente più stretta, porta alla formazione di pori di dimensione maggiore che diminuiscono la velocità di ritiro rispetto al campione A. Da quest'ultimo confronto risulta plausibile che non sia tanto il grado di porosità totale ad influenzare la velocità di ritiro, ma piuttosto la dimensione dei pori derivante dalla distribuzione granulometrica. Tuttavia né le curve di ritiro né la curva della velocità di ritiro in funzione della temperatura raggiungono un plateau indice di un processo di sinterizzazione completo. Nonostante l'alta temperatura di sinterizzazione (1500°C) inoltre i campioni non raggiungono valori di densità relativa ( $\rho_s$ ) superiori al 94% (Tabella D). Questo fenomeno è attribuito alla presenza di agglomerati di grandi dimensioni che richiedono alte T di sinterizzazione. Inoltre a queste temperature va tenuto in considerazione anche il processo di parziale riduzione degli ioni  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  che porta alla formazione di vacanze di ossigeno con aumento della porosità del materiale. E' noto infatti che per  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ , a 1300°C ed in atmosfera ossidante, è possibile osservare la riduzione degli ioni  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  a seguito di un cambio di ibridizzazione degli orbitali  $4f$  del cerio e degli orbitali  $2p$  dell'ossigeno indotto dallo ione  $\text{Nd}^{3+}$  [18]. E' probabile che, in presenza di

$Gd^{3+}$  si presenti un fenomeno analogo data la simile configurazione rispetto al  $Nd^{3+}$  impedendo al materiale di arrivare a densità relative prossime al 100% (Tabella I).

Per investigare più dettagliatamente la variazione di densità, i campioni sono stati sinterizzati a tre diverse temperature, 900, 1200 e 1500°C per 15 minuti, ed i valori di densità relativa sono stati misurati con il metodo di Archimede (Figura 5). La densità dei campioni A e C aumenta notevolmente passando da 900°C a 1200°C mentre il campione B già a 900°C raggiunge un valore prossimo al 95% della densità teorica. Per temperature maggiori di 1200°C per i campioni A e B si assiste ad una lieve diminuzione di densità attribuita alla parziale riduzione del  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ , mentre per C si registra un ulteriore sensibile aumento, dovuto all'accrescimento dei grani che contribuisce alla rimozione della porosità.

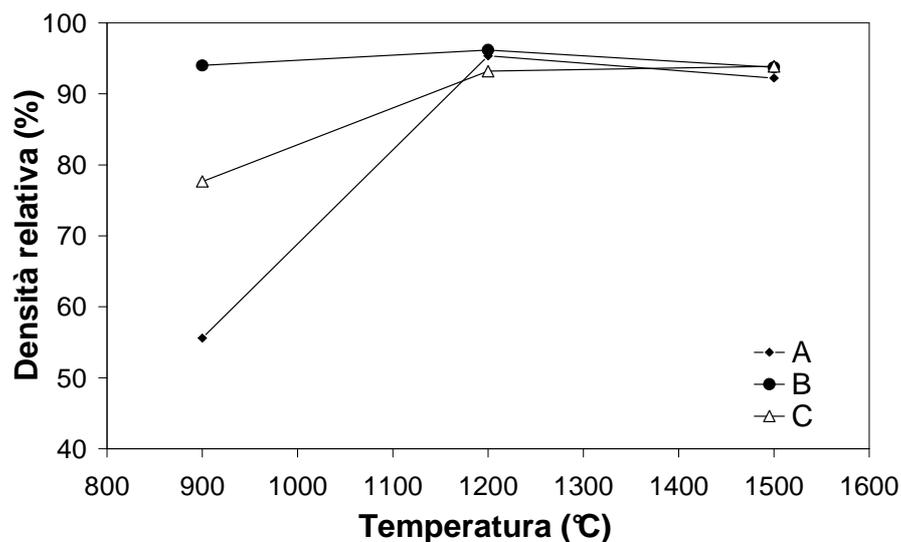


Figura 5. Variazione della densità in funzione della temperatura delle polveri A, B e C.

I campioni sinterizzati nelle precedenti condizioni sono stati lucidati, attaccati termicamente ad una temperatura di 100°C inferiore a quella di sinterizzazione e sottoposti ad analisi SEM per seguire l'evoluzione della microstruttura. A 900 e 1200°C tutti i campioni mostrano una microstruttura porosa e solo

aumentando la temperatura a 1500°C diventano ben densificati con pochi pori isolati ed una microstruttura ben definita (Figura 6). A differenza degli altri, il campione B a 1200°C presenta dei grani di diversa dimensione in quanto raggiungendo già a 900°C un alto valore di densità a questa T inizia la densificazione delle particelle di dimensione maggiore (Figura 6).

L'andamento della dimensione dei grani alle diverse temperature di sinterizzazione è riportata in Figura 7. Tutti i campioni seguono lo stesso andamento raggiungendo valori confrontabili tra loro, anche se il campione C data la natura nanometrica delle sue polveri porta ad un aumento un po' più accentuato (Figura 7). Tutte le analisi confermano che, nonostante sia possibile modulare la temperatura di sinterizzazione agendo sulle caratteristiche morfologiche della polvere, è necessario operare ad alte temperature per ottenere un materiale denso e con porosità trascurabile. Inoltre queste temperature, anche se promuovono efficacemente la densificazione, portano ad una serie di svantaggi come promozione del processo di riduzione da parte del  $Ce^{4+}$  ed aumento della dimensione dei grani che ledono le proprietà conduttive e meccaniche del materiale comportando contemporaneamente alti costi di produzione.

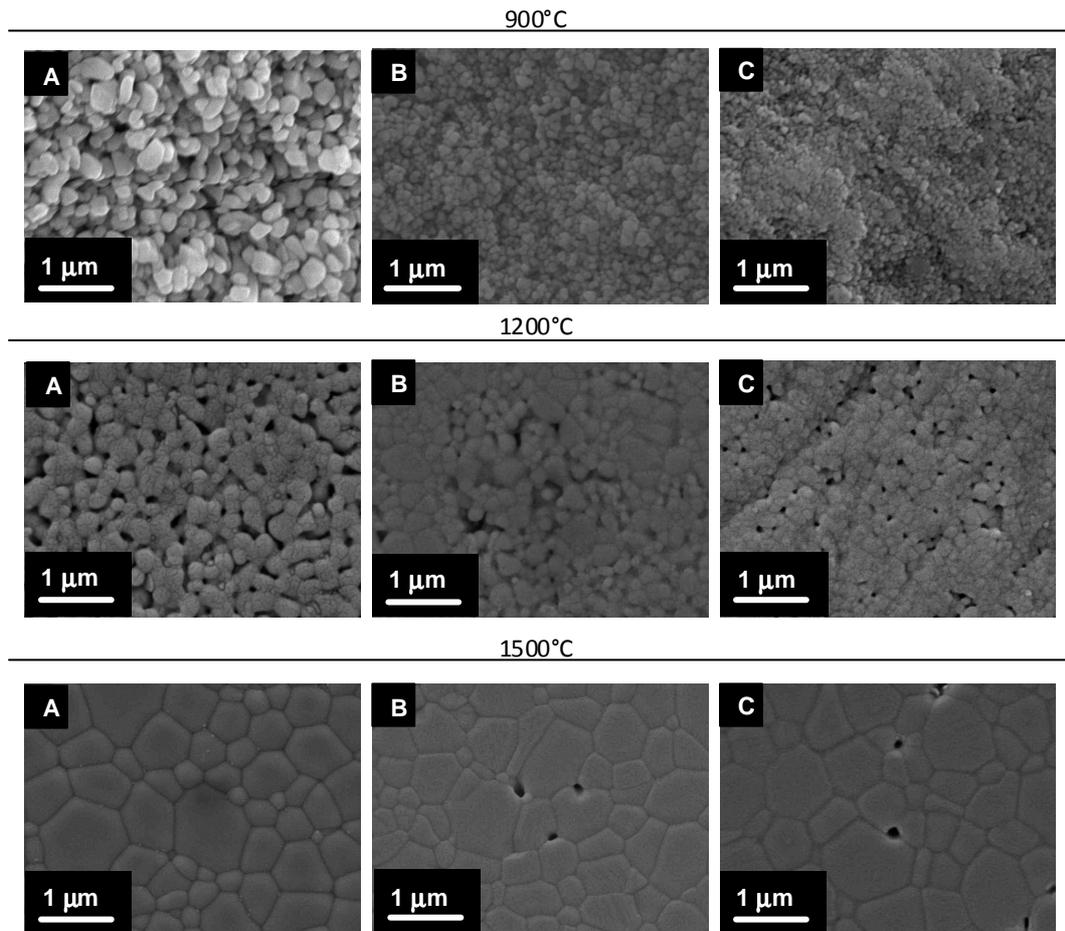


Figura 6. Micrografie SEM dei campioni sinterizzati a 900, 1200 e 1500°C.

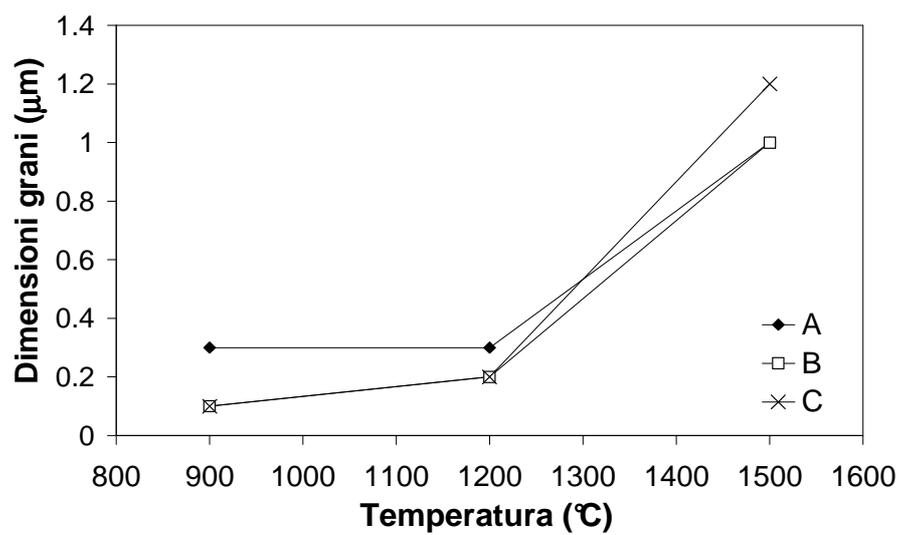


Figura 7. Dimensione dei grani a differenti temperature di sinterizzazione.

### 6.1.2. CuO come drogante

Gli esperimenti di dilatomètria condotti in precedenza sulle polveri di GDC pura confermano che le temperature caratteristiche di sinterizzazione possono essere diminuite agendo sulle caratteristiche morfologiche della polvere di partenza, ma si necessita comunque di alte temperature, maggiori di 1200°C, per ottenere un materiale denso e con una microstruttura ben definita. La temperatura di sinterizzazione può essere ridotta anche utilizzando come additivi di sinterizzazione gli ossidi di metalli di transizione (TMO) (es. CuO, CoO, FeO); infatti la loro aggiunta in quantità comprese tra 1-5mol%, riduce notevolmente la temperatura di sinterizzazione e nel contempo promuove la velocità di ritiro [1].

Per questo lavoro è stato scelto come additivo di sinterizzazione l'ossido di rame (CuO) per la sua maggiore attività, la sua bassa tossicità e basso costo. L'effetto positivo del CuO sul processo di sinterizzazione è riportato in letteratura [1, 5-9 ], tuttavia è necessario valutarne la concentrazione ottimale per ottenere i massimi benefici. L'influenza della quantità di CuO sul processo di sinterizzazione è stata esaminata preparando cinque diversi lotti di GDC nanometrica (C) drogati dall'1 al 5mol% con CuO tramite ball milling. Il comportamento in sinterizzazione è stato studiato tramite analisi dilatometriche con velocità di riscaldamento costante (10°C/min) fino a 1200°C. La temperatura di sinterizzazione è stata diminuita in quanto dai dati riportati in letteratura [5-9] si evince che in presenza di CuO 1200°C è una temperatura sufficientemente alta per ottenere un ritiro lineare completo.

L'introduzione del CuO, anche in basse percentuali, provoca una diminuzione della densità del corpo verde rispetto al campione non dopato in quanto la presenza di un ossido con morfologia diversa da quello principale può influenzare la geometria di impaccamento (Tabella II). Tuttavia come prevedibile, la presenza del CuO, nonostante provochi una diminuzione di densità, per tutte le percentuali, riduce sia la temperatura che l'intervallo di sinterizzazione. Una sua maggiore quantità aumenta invece il ritiro lineare per

quantità fino al 3mol%; oltre questa concentrazione, sebbene la curva di sinterizzazione sia spostata verso temperature minori, il valore del ritiro lineare rimane costante (Figura 8). Le curve dilatometriche dei campioni dopati mostrano un ritardo nell'inizio sinterizzazione rispetto al materiale puro, ritardo generalmente attribuito ai loro valori più bassi di densità in verde [3]. Tuttavia, in questo caso, le cause che portano a questo andamento sono diverse da quelle riportate in letteratura che attribuiscono questo effetto ad una minore densità del verde. Infatti una maggiore quantità di drogante, nonostante provochi una diminuzione più marcata di densità in verde, riduce in modo direttamente proporzionale la  $T_{\text{onset}}$  rispetto al campione puro (Tabella II). Riportando in grafico il  $\Delta T_{\text{onset}}$  ( $\Delta T_{\text{onset}} = T_{\text{onset}} \text{ puro} - T_{\text{onset}} \text{ drogato}$ ) tra il campione puro e drogato in funzione della quantità di drogante, si osserva che questo diminuisce in modo direttamente proporzionale all'aumentare della quantità di CuO (Figura 9). Infatti in quest'ultima situazione è possibile ottenere una maggiore distribuzione di CuO tra le particelle di GDC che riduce l'attrito interparticellare e favorisce il riarrangiamento in modo più efficace diminuendo la  $T_{\text{onset}}$  (Tabella II). Le cause che portano ad una  $T_{\text{onset}}$  più alta rispetto al materiale puro verranno analizzate nel paragrafo successivo.

Tabella II. Polveri utilizzate con diverse percentuali di CuO.

<b>Campione</b>	<b>CuO (mol%)</b>	<b><math>\rho_g</math> (%)</b>	<b><math>T_{\text{onset}}</math></b>	<b><math>T_{\text{max}}</math></b>
C	0	45	680	952
C+1CuO	1	45	901	973
C+1,5CuO	1,5	41	893	943
C+2CuO	2	41	889	939
C+3CuO	3	39	873	925
C+5CuO	5	37	812	860

- la densità percentuale ( $\rho_g$ ) è calcolata considerando una densità teorica di 7.34 g/cm<sup>3</sup> per GDC ed una densità teorica di 6.00 g/cm<sup>3</sup> per CuO (x CuO + y GDC).

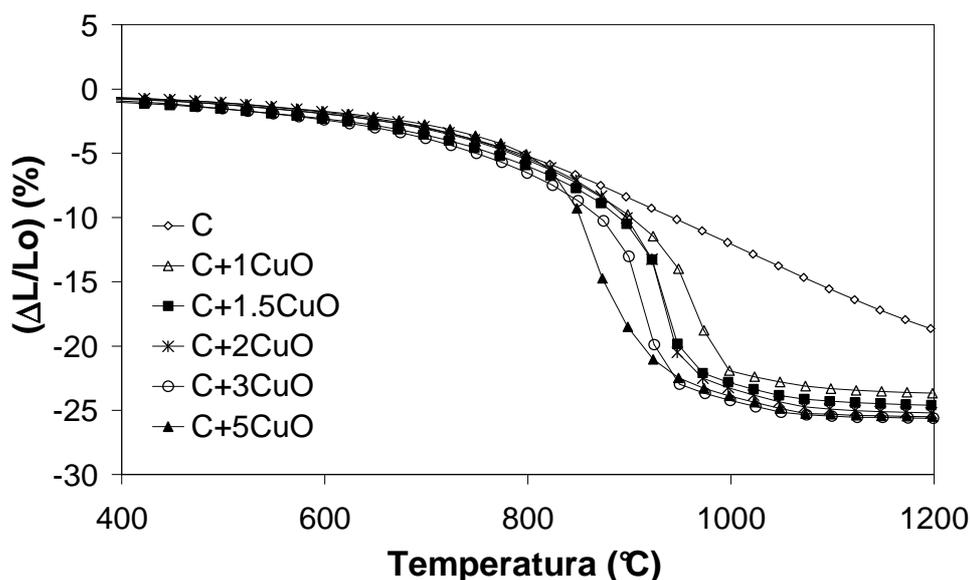


Figura 8. Curve dilatometriche dei campioni dopati con diverse percentuali di CuO.

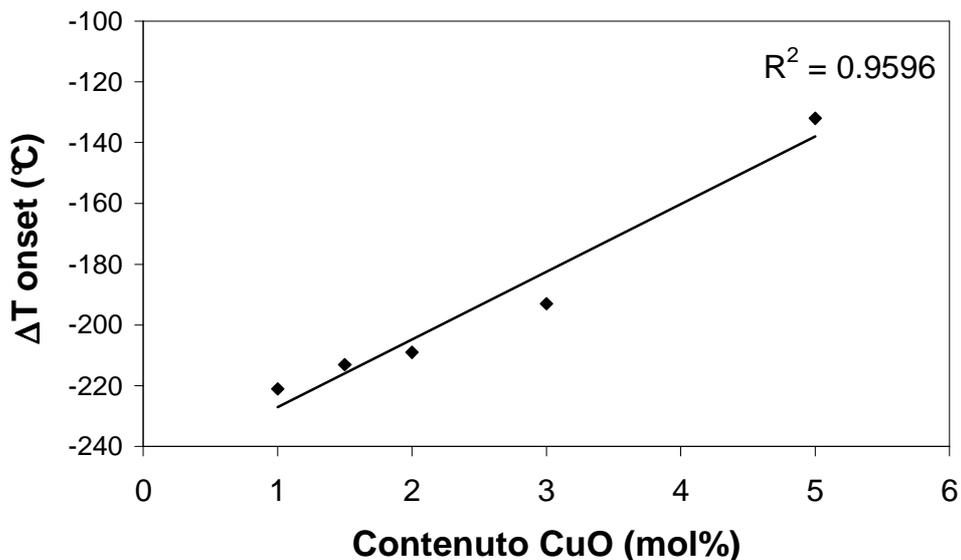


Figura 9. Variazione del  $\Delta T_{onset}$  in funzione del contenuto di CuO.

Il CuO, inoltre, aumenta di diversi fattori la velocità di ritiro rispetto al campione puro; fino al 3 mol% si osservano dei picchi molto definiti dalla forma alta e stretta, mentre per valori oltre il 3mol% la velocità diminuisce e si osserva un picco più ampio (Figura 10). Una maggiore concentrazione di

drogante, aumenta in modo proporzionale la velocità di ritiro spostando progressivamente la  $T_{\max}$  verso temperature minori, fino alla concentrazione di 3mol%. Oltre, sebbene si osservi una  $T_{\max}$  minore, la velocità di ritiro diminuisce ed il picco diventa più allargato, indicando un processo di densificazione più graduale (Figura 10). Questi risultati suggeriscono che l'aggiunta di CuO promuove il processo di sinterizzazione a seguito della formazione di un film amorfo intorno alle particelle di GDC: un aumento della concentrazione di drogante favorisce il processo in quanto permette una sua maggiore distribuzione tra le particelle di GDC, ma oltre il 3mol% si osserva una diminuzione. Una concentrazione di drogante maggiore porta a ricoprire più efficacemente le particelle di GDC provocando un riarrangiamento delle stesse a T minori; nel contempo, però, provoca un aumento dello spessore del film amorfo che incide in modo inversamente proporzionale alla velocità di ritiro in quanto l'aumento della distanza tra i grani aumenta anche la distanza di diffusione, inducendo un processo di sinterizzazione più graduale. In Figura 11 è schematizzata la situazione descritta.

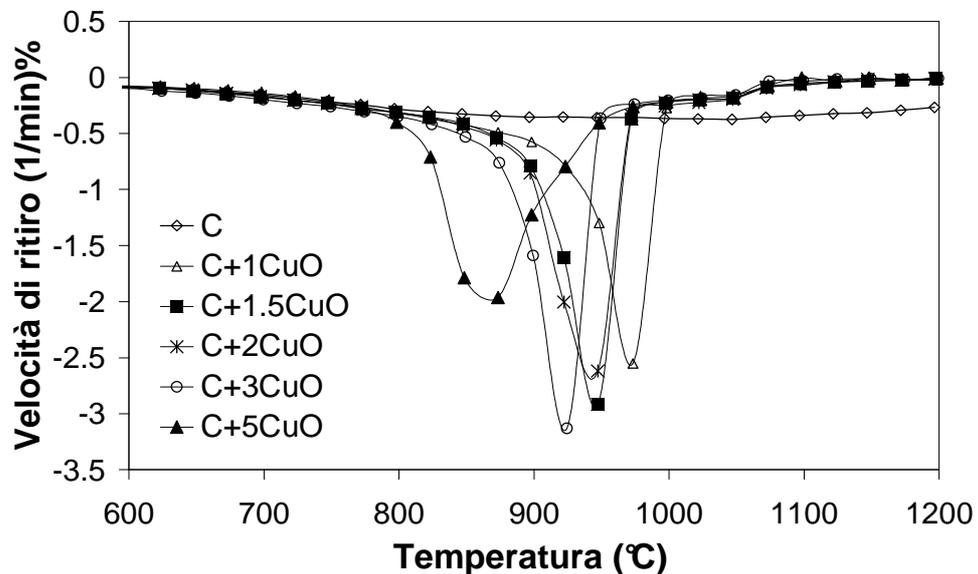


Figura 10. Curve di velocità di ritiro in funzione della temperatura dei campioni dopati con varie percentuali di CuO.



Figura 11. Schematizzazione di due particelle separate dal film amorfo a diverso spessore.

Il fatto che la velocità di ritiro diminuisca oltrepassando il 3mol% potrebbe essere anche correlato al limite di solubilità del CuO all'interno della GDC in quanto superato questo limite il drogante si segrega a bordo grano aumentando la distanza tra i grani e quindi la distanza di diffusione.

Mori et al [19] hanno riportato come per concentrazioni  $\geq 3$  mol% si osservi la presenza di una seconda fase di CuO nello spettro di diffrazione della GDC. Per verificare questo fenomeno sono state condotte delle analisi XRD sui campioni C, C+1CuO, C+3CuO e C+5CuO sinterizzati a 900°C, temperatura all'incirca intermedia tra le  $T_{max}$  dei campioni dopati, cioè nell'intervallo in cui la velocità di ritiro raggiunge i valori più alti (Tabella II).

Dai pattern di diffrazione solo il campione C+5CuO mostra la presenza di due riflessi a circa 35° e 39° (2-theta) attribuiti entrambi al CuO, indice del fatto che, oltrepassando il limite di solubilità, parte del CuO non entra nella struttura cristallina della GDC ma si posiziona a bordo grano come una fase indipendente (Figura 12).

Per comprendere meglio le possibili interazioni tra GDC e CuO è stato calcolato il parametro di cella "a" della GDC pura mettendolo a confronto con quello dei campioni C+1CuO, C+3CuO e C+5CuO, per verificare l'eventuale formazione di un ossido misto tra CuO e GDC. La GDC appartiene al gruppo spaziale cubico a facce centrate le cui dimensioni reticolari sono uguali lungo le direzioni dei tre assi: parametro "a".

Quest'ultimo, riportato in Figura 13, è stato calcolato dalla seguente formula per strutture cubiche a facce centrate:

$$1/d^2 = (h^2+k^2+l^2)/a^2$$

Dove  $h$ ,  $k$  e  $l$  sono gli indici di Miller che individuano le famiglie dei piani cristallini e “ $d$ ” è la distanza interplanare.

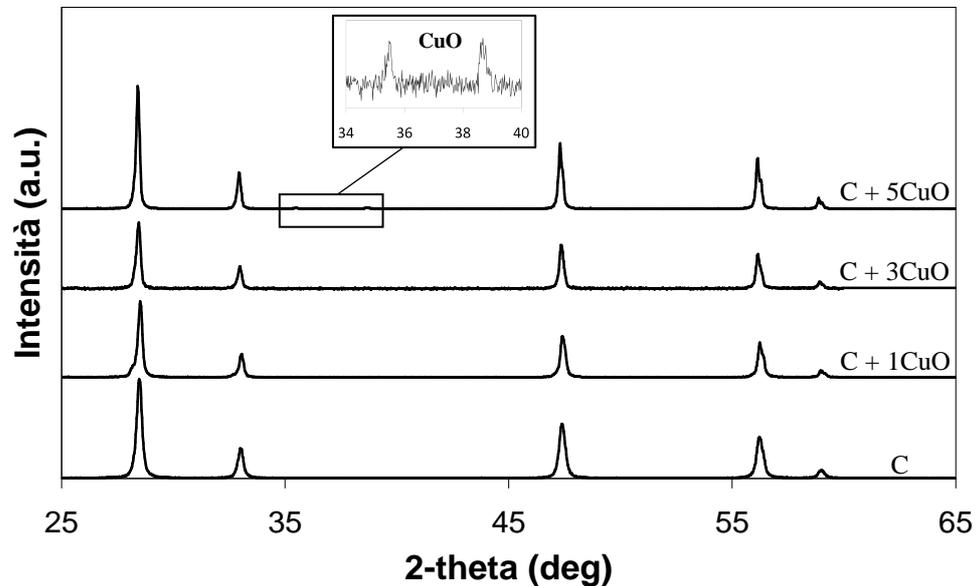


Figura 12. XRD pattern dei campioni puro C e dopato con 1, 3 e 5mol% di CuO sinterizzati a 900°C.

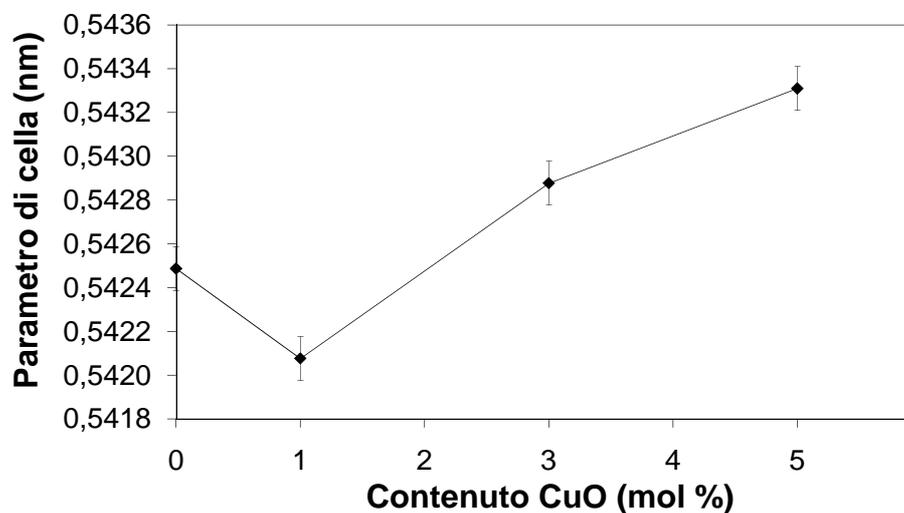


Figura 13. Variazione del parametro di cella “a” del campione puro C e dopato al 1, 3 e 5mol% con CuO sinterizzati a 900°C.

A 900°C il campione C+1CuO mostra un parametro di cella “a” più basso rispetto al campione puro C, mentre per quantità superiori di drogante si assiste ad un progressivo aumento del parametro “a” anche maggiore rispetto al

campione C. Questo andamento suggerisce che il catione  $\text{Cu}^{2+}$  sostituisce il catione  $\text{Ce}^{4+}$  di dimensioni maggiori, conducendo ad una contrazione della cella elementare che risulta in una diminuzione del parametro “a”. Per concentrazioni più alte di 1 mol%, si supera il limite di solubilità e parte del CuO entra negli spazi interstiziali della struttura della GDC provocando una distorsione del reticolo cristallino che risulta in un aumento del parametro di cella, aumento più marcato ovviamente nel caso del campione C+5CuO. Questo dato è in accordo con quanto riportato in letteratura da Mori et al. dove il limite di solubilità è  $< 3\text{mol}\%$ . Tuttavia questo aspetto richiede una maggiore precisione del calcolo del parametro “a”, con l’ausilio di algoritmi matematici ed anche maggiori approfondimenti con tecniche di indagine mirate a determinare l’esatta collocazione del CuO. La microstruttura dei campioni è stata valutata tramite analisi SEM dopo sinterizzazione a  $1200^\circ\text{C}$  (Figura 14). Come atteso ed in accordo con le analisi dilatometriche, a questa temperatura il processo di sinterizzazione è completo ed i campioni drogati presentano una microstruttura priva di porosità tranne per il campione C+5CuO. In quest’ultimo caso si osserva una microstruttura non definita e molto porosa causata probabilmente dall’eliminazione della maggiore quantità di CuO. Infatti la temperatura di fusione dei materiali diminuisce proporzionalmente con il diminuire delle dimensioni delle particelle o con il diminuire dello spessore nel caso dei film; sebbene il CuO fonda a  $1326^\circ\text{C}$ , in questo caso, dato il basso spessore del suo film all’interno della matrice di GDC è ipotizzabile che  $1200^\circ\text{C}$  sia una temperatura sufficientemente alta per avere la sua fusione e parziale evaporazione con creazione di pori non eliminabili. Infatti dalle analisi EDX condotte in situ non è stata rilevata la presenza di CuO dovuta alla diminuzione della quantità con cui è presente e quindi non rilevabile dallo strumento in uso (il picco relativo all’oro è presente poiché la superficie del campione è stata ricoperta con questo metallo durante la sua preparazione per tale analisi). Nonostante ciò un aumento della percentuale di CuO sembra non influire in modo rilevante sulla dimensione dei grani (Figura 15).

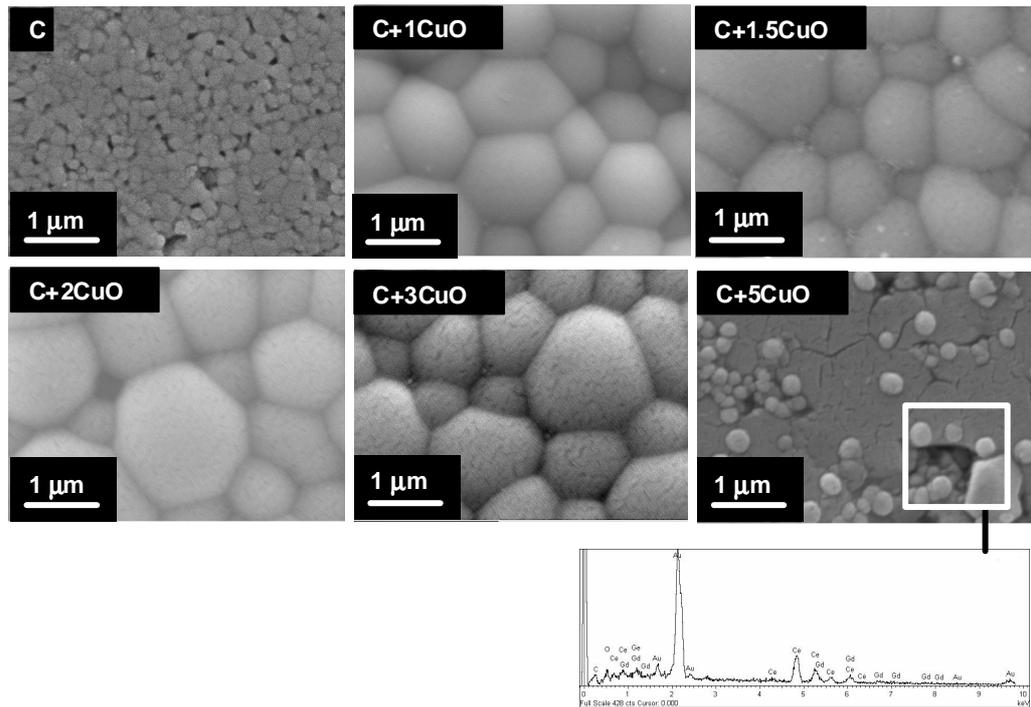


Figura 14. Micrografie SEM del campione C e dopato alle varie percentuali di CuO e sinterizzati a 1200°C.

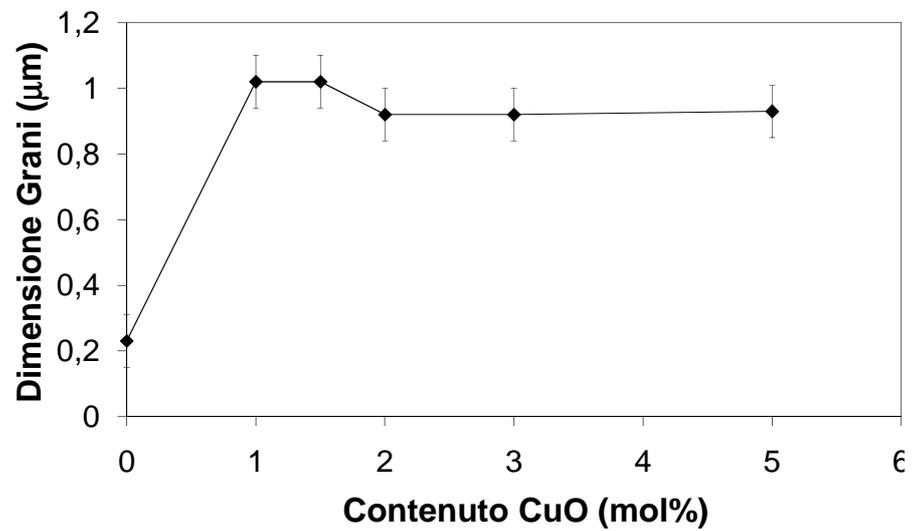


Figura 15. Andamento della dimensione dei grani a 1200°C in funzione del contenuto di CuO.

In conclusione a seguito dei risultati ottenuti la concentrazione 3 mol% è stata considerata come ottimale, in grado di massimizzare sia il ritiro lineare che la velocità di ritiro.

### 6.1.3. Influenza della morfologia del drogante

Come già verificato, le curve di ritiro nonché il processo di sinterizzazione dipendono in ugual misura sia dalla morfologia della polvere di partenza che dalla struttura del corpo verde; in questa ottica è interessante considerare anche la morfologia del drogante e l'influenza che esso apporta alla struttura del corpo verde. L'effetto della morfologia del drogante sul processo di sinterizzazione è stato verificato effettuando i drogaggi tramite ball milling utilizzando due polveri di CuO con diversa morfologia e dimensione delle particelle e fissando la concentrazione ottimale del drogaggio a 3 mol%. I due droganti sono stati caratterizzati mediante misura della SSA con il metodo B.E.T. ed analisi morfologica tramite microscopia elettronica a scansione. Il risultato delle analisi attribuiscono alle polveri di CuO due diversi valori di area superficiale: 2,1 e 24,7 m<sup>2</sup>/g per CuO micrometrico e nanometrico rispettivamente. Nel contempo le caratterizzazioni SEM, in accordo con le misure di SSA, mostrano particelle di CuO micrometrico di dimensione nettamente superiore al CuO nanometrico (Figura 16). Il primo drogante testato è il CuO micrometrico con cui sono stati dopati i campioni di GDC pura (A, B e C cfr paragrafo 6.1.1.) precedentemente presi in considerazione ottenendo i campioni A+3CuO, B+3CuO e C+3CuO.

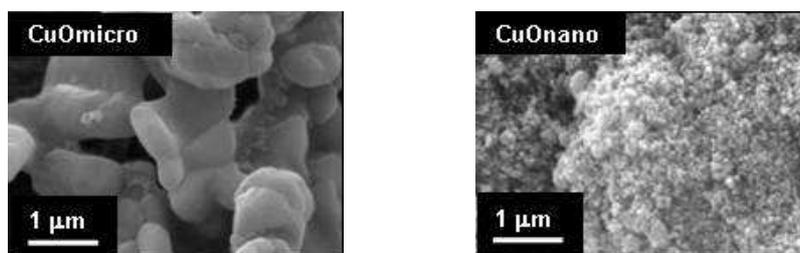


Figura 16. Micrografie SEM dei campioni di CuO a bassa ed alta SSA.

Come atteso il processo di ball milling utilizzato per drogare le polveri modifica le caratteristiche morfologiche delle polveri di partenza, inducendo una leggera aggregazione, che ne diminuisce il valore di SSA ed aumenta le dimensioni delle particelle (Tabella III). In particolare, dalle analisi di

distribuzione granulometrica il picco relativo alle particelle più fini, presente nei campioni puri, scompare in quelli drogati (Figura 17) indicando un'aggregazione delle particelle più fini su quelle di dimensione maggiore;

Tabella III. Caratteristiche di sinterizzazione dei campioni A, B e C drogati con 3mol% di CuO. Nelle parentesi sono riportati i valori relativi ai campioni puri.

Polvere	SSA (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_g$ (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	$\Delta L$ (%)	$\rho_s$ (%)
A+3CuO	5.0 (5.2)	52 (55)	921	950	15.3	97
B+3CuO	8.6 (9.2)	55 (56)	850	935	16.9	95
C+3CuO	33.6 (45.0)	39 (45)	873	920	25.6	94

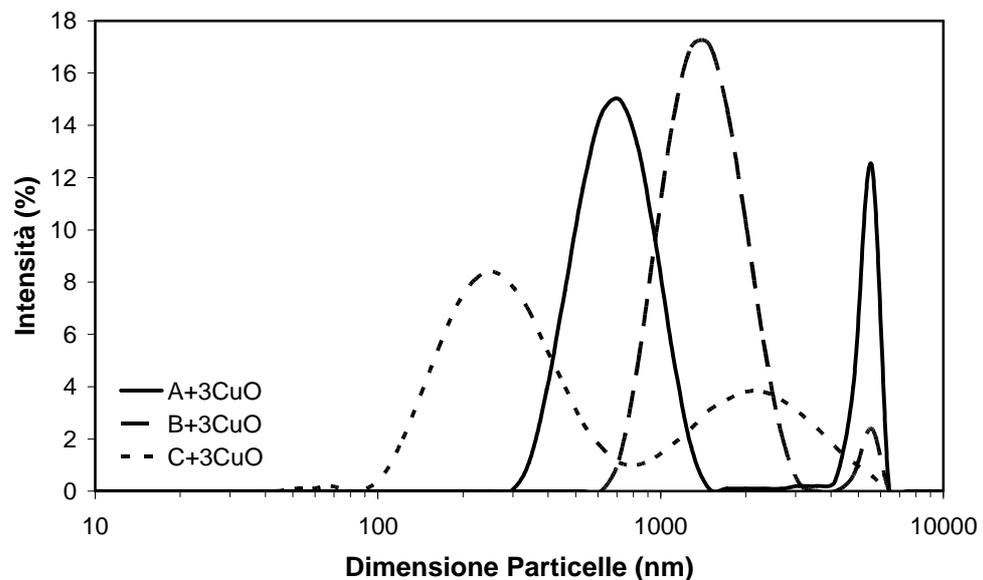


Figura 17. Distribuzione granulometrica dei campioni A+3CuO, B+3CuO e C+3CuO.

solo nel caso del campione C anche il picco relativo alle particelle più grandi si sposta verso valori maggiori di diametro (confrontare Figura 1 e 17). Per tutti i campioni si assiste conseguentemente ad una diminuzione di  $\rho_g$  (Tabella III) in quanto l'aumento del diametro medio delle particelle provoca un aumento della porosità intergranulare e contemporaneamente l'introduzione di un ossido diverso, in questo caso anche con un basso valore di SSA, può portare ad una

geometria di impaccamento non ideale. La formazione di aggregati è più evidente per il campione C a causa della sua maggiore reattività superficiale che favorisce l'aggregazione della polvere di partenza e come diretta conseguenza porta anche a diminuire notevolmente il valore di  $\rho_g$  (45% vs 39% rispettivamente per il campione puro e dopato).

Dopo la caratterizzazione le polveri sono state pressate uniassialmente ed il comportamento in sinterizzazione è stato studiato tramite analisi dilatometrica con velocità di riscaldamento costante ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) fino a  $1200^\circ\text{C}$ , temperatura sufficientemente alta per avere un processo di sinterizzazione completo (Figura 18). Per ogni polvere l'effetto del CuO come sintering aid è chiaramente visibile: a prescindere dai valori di SSA, il processo non solo è completo nell'intervallo di temperatura considerato, ma si assiste ad una notevole riduzione del  $\Delta T_{\text{sint}}$  e della  $T_{\text{max}}$  indotto dal drogaggio. Questi effetti sono dovuti alla formazione di un film amorfo indotto dal CuO che riduce l'attrito interparticellare e facilita il riarrangiamento delle particelle. Le curve sono riportate in Figura 18 e messe a confronto con i campioni puri.

Per i campioni dopati la curva di velocità di ritiro in funzione della temperatura è caratterizzata da due picchi a differenti temperature. Il picco a più bassa temperatura è dovuto alla sinterizzazione delle particelle e la temperatura ( $T_{\text{max}}$ ) a cui cade dipende dalla dimensione delle stesse (Figura 17 e Figura 18). Come atteso, la  $T_{\text{max}}$  diminuisce all'aumentare del valore di SSA secondo l'ordine  $A+3\text{CuO} > B+3\text{CuO} > C+3\text{CuO}$ . Il secondo picco in tutti i casi cade a circa  $1060^\circ\text{C}$ ; questo picco è maggiormente visibile per il campione  $A+3\text{CuO}$  perché cade nello stesso intervallo di temperatura del primo, mentre per  $B+3\text{CuO}$  e  $C+3\text{CuO}$  si osserva un picco di minore intensità (Figura 18). Quest'ultimo picco è attribuibile al processo di riduzione del CuO a  $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  [20]; l'eliminazione di  $\text{O}_2$  porta ad un più veloce riarrangiamento della porosità che viene evidenziato dalla variazione della velocità della curva di ritiro. Per verificare questo fenomeno sul campione  $A+3\text{CuO}$ , che mostra questo fenomeno in modo più marcato, è stata condotta un'analisi DSC e la curva risultante è stata sovrapposta alla curva della velocità di ritiro (Figura

19). In questo modo è possibile osservare la coincidenza del picco attribuito alla riduzione del CuO con il secondo picco della curva di velocità. Dalla curva DSC il primo picco endotermico a 1060 °C è attribuito al processo di riduzione del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{1+}$ , mentre a più alta temperatura (1170°C) l'altro picco endotermico viene attribuito al processo di fusione del CuO [20]. Come precedentemente esposto la curva della velocità di ritiro in funzione della temperatura mostra due picchi di cui il primo è attribuito alla sinterizzazione delle particelle che provocano ritiro, mentre l'altro contributo al ritiro deriva dall'eliminazione dell' $\text{O}_2$  a seguito del processo di riduzione che porta alla creazione di porosità che viene poi eliminata ritirando. Dal confronto di queste analisi è chiaramente visibile la coincidenza della temperatura a cui cadono questi picchi. Risulta quindi plausibile attribuire il secondo picco della velocità di ritiro alla riduzione del CuO in quanto questo fenomeno si osserva anche per gli altri campioni.

Dalle curve di velocità di ritiro dei campioni drogati riportati in Figura 18 si osserva inoltre come la formazione di un film amorfo indotto dal CuO faciliti il riarrangiamento delle particelle portando all'aumento della velocità di ritiro rispetto ai campioni puri di circa il doppio nel caso di A+3CuO e B+3CuO, e di circa otto volte per C+3CuO. L'aumento così marcato per il campione C+3CuO è correlabile alla maggiore porosità del campione.

Nelle densificazioni con formazione di flusso viscoso il film amorfo che si crea penetra nei pori assicurando il contatto tra i grani, quindi un numero sufficiente di pori assicura un più facile ed agevole trasporto delle particelle [21]. Infatti in presenza di porosità le particelle sono più libere di scivolare le une su le altre e si riarrangiano più facilmente come schematizzato in Figura 20.

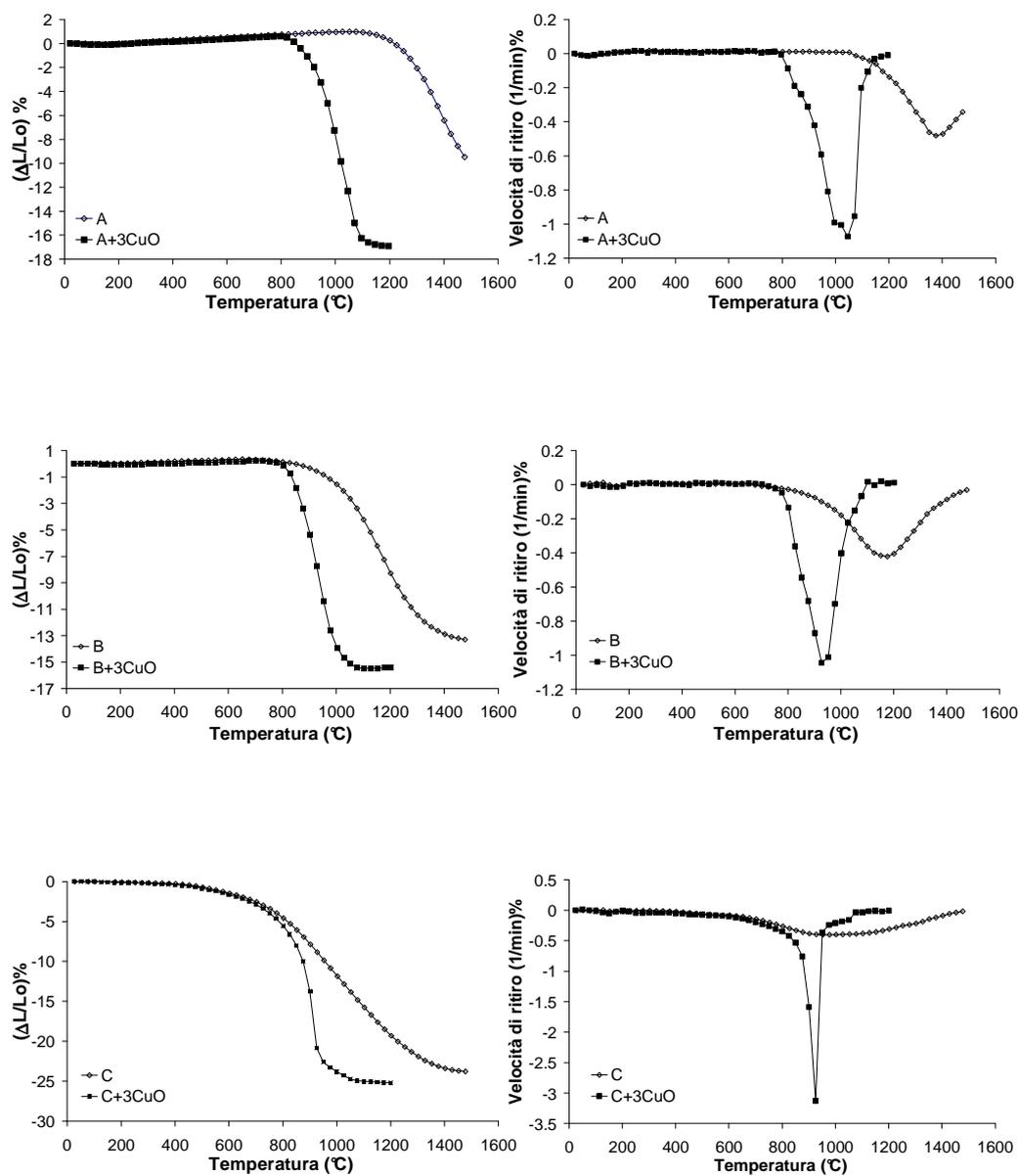


Figura 18. Curve dilatometriche e velocità di ritiro dei campioni A e A+3CuO, B e B+3CuO e C e C+3CuO.

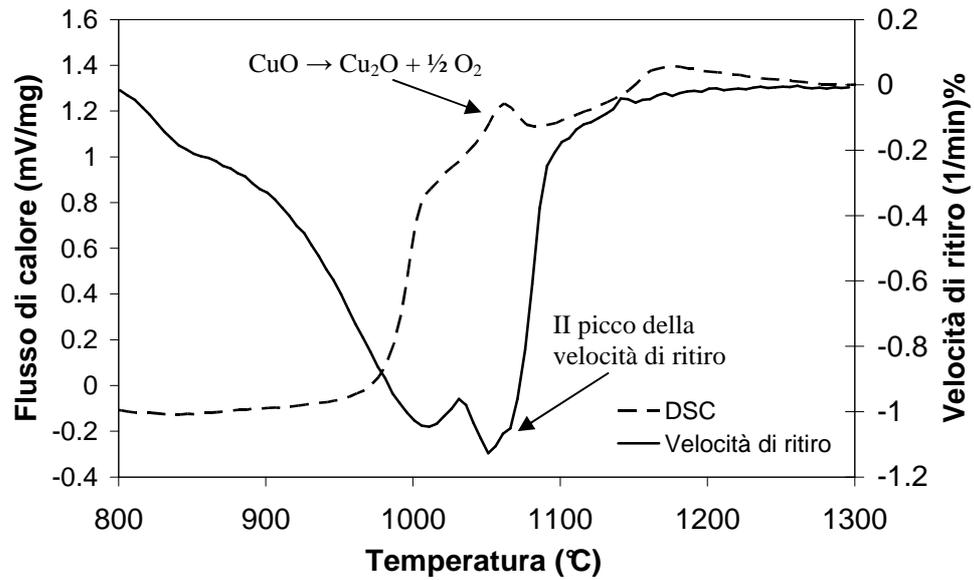


Figura 19. Analisi DSC e velocità di ritiro del campione A+3CuO.

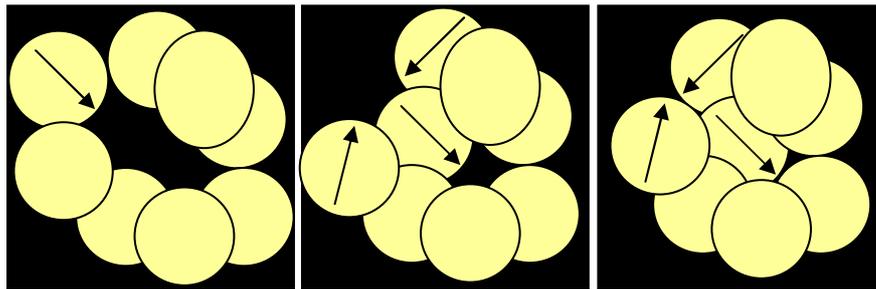


Figura 20. Schematica rappresentazione della possibilità di mozione delle particelle in una microstruttura sufficientemente porosa.

Nel campione C+3CuO la presenza di pori di dimensioni maggiori o più semplicemente la maggiore porosità implica una struttura più aperta del corpo verde rispetto ad A+3CuO e B+3CuO che crea un forte gradiente di concentrazione che favorisce la mobilità delle particelle, che scivolando molto più agevolmente all'interno dei pori aumentano la velocità di ritiro. Al contrario per A+3CuO e B+3CuO la minore porosità rende più lento il riarrangiamento delle particelle da parte del flusso viscoso e questo porta ad un minore aumento della velocità.

Un altro aspetto interessante è l'influenza del CuO sulla temperatura di inizio sinterizzazione per le polveri di partenza di diversa morfologia: in presenza di

polveri micrometriche la  $T_{\text{onset}}$  diminuisce rispetto ai campioni puri A e B, mentre per polveri nanometriche (C+3CuO) la  $T_{\text{onset}}$  aumenta rispetto al campione puro. E' ipotizzabile una dipendenza della  $T_{\text{onset}}$  dalle dimensioni relative polvere/drogante. Assumendo una natura sferica delle particelle, è possibile calcolarne il diametro medio dalle misure di area superficiale specifica B. E. T. tramite la equazione 1 [2]:

$$\Phi = 6/(\rho \times \text{SSA}) \quad (1)$$

dove  $\rho$  è il valore di densità teorica del materiale ed SSA è il valore di area superficiale specifica. Calcolando il diametro medio delle particelle sia delle polveri A, B, C che del drogante CuO micrometrico e riportando in grafico il  $\Delta T_{\text{onset}}$  in funzione del rapporto  $\Phi_{\text{GDC}}/\Phi_{\text{CuO}}$  si osserva che maggiore sarà il rapporto e maggiore sarà il  $\Delta T_{\text{onset}}$  tra materiale puro e drogato (il  $\Delta T_{\text{onset}}$  viene calcolato facendo la differenza tra la  $T_{\text{onset}}$  del campione puro e drogato). Per una diminuzione di questo rapporto, come accade per la polvere nanometrica C+3CuO si assiste ad un aumento della  $T_{\text{onset}}$  maggiore rispetto al campione puro (Figura 21). E' quindi possibile affermare che l'efficacia di un drogante nel diminuire la temperatura di inizio sinterizzazione è tanto più marcata quanto maggiore è il rapporto tra i diametri medi dell'ossido primario e drogante.

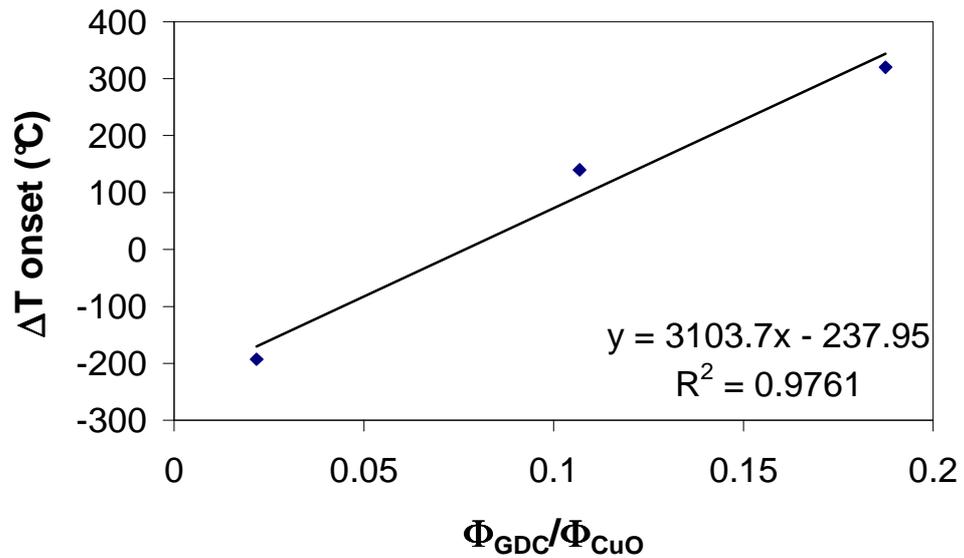


Figura 21. Grafico della variazione del  $\Delta T_{\text{onset}}$  in funzione del rapporto  $\Phi_{\text{GDC}}/\Phi_{\text{CuO}}$  per i campioni A, B e C drogati con 3mol% di CuO.

Per approfondire ulteriormente questo argomento sono stati preparati altri due lotti di polvere a partire dalla polvere A e C drogandole con il 3mol% di CuO a maggiore area superficiale ( $24.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tramite ball milling ottenendo A+3CuOnano e C+3CuOnano. Il comportamento in sinterizzazione di questi ultimi due campioni è stato seguito tramite analisi dilatometrica e confrontato con i campioni A+3CuO e C+3CuO (Tabella IV Figura 22).

Tabella IV. Caratteristiche di sinterizzazione dei campioni A e C drogati con 3mol% di CuO micrometrico e nanometrico.

Polvere	SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\rho_g$ (%)	$T_{\text{onset}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
A+3CuO	5.0	52	919
A+3CuOnano	5.2	53	913
C+3CuO	33.8	39	873
C+3CuOnano	36.3	41	790

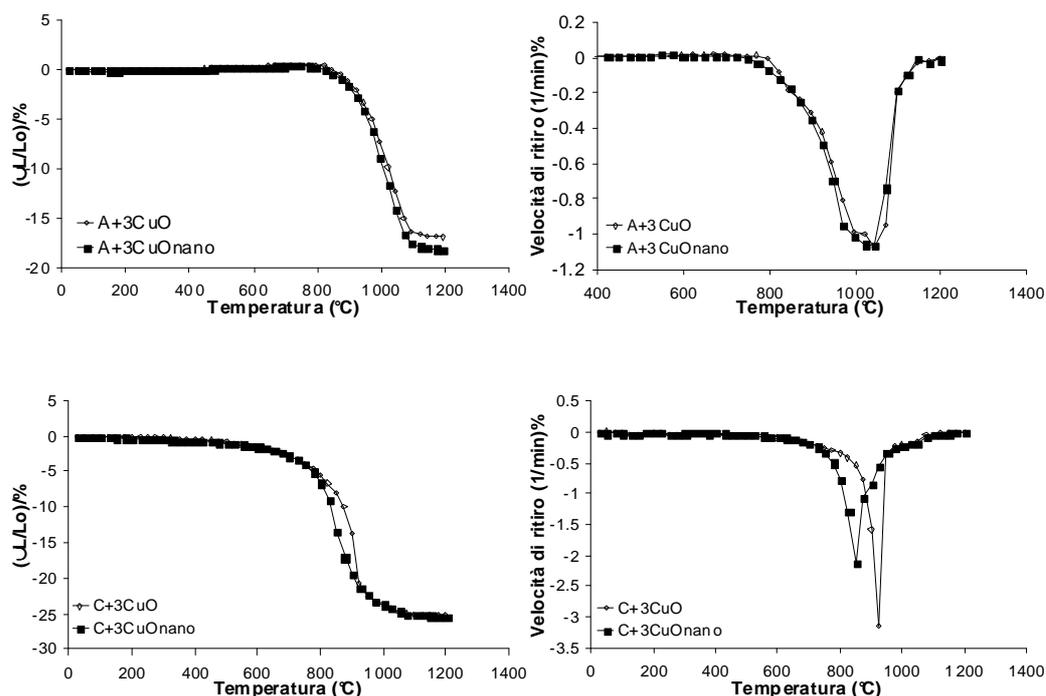


Figura 22. Curve dilatometriche e velocità di ritiro dei campioni A e C dopati con CuO micrometrico e nanometrico.

In entrambi i casi, l'utilizzo di un drogante più fine porta ad uno spostamento della  $T_{\text{onset}}$  verso temperature minori, ma mentre per il campione A+3CuOnano lo spostamento è minimo, per il campione C+3CuOnano lo spostamento è di 83°C. Per spiegare questa differenza è stato applicato un semplice modello geometrico simile a quello a due sfere generalmente accettato per i processi di sinterizzazione in fase liquida [12]. E' ben noto come nelle sinterizzazioni in fase liquida il dopante sia collocato vicino ai colli formati dalle particelle della fase principale [22], più vicino al collo il dopante e maggiore sarà il suo effetto. Il confronto è plausibile in quanto, sia nella sinterizzazione in fase liquida che allo stato solido con flusso viscoso, si prevede uno stadio di riarrangiamento delle particelle facilitato appunto dalla presenza di una "seconda fase" perché quest'ultima riduce la frizione interparticellare, (indipendentemente dal meccanismo di sinterizzazione, deve trovarsi in prossimità dei colli dell'ossido primario).

Prendiamo in considerazione due particelle di raggio  $R_1$  and  $R_2$  e calcoliamo il

massimo raggio ( $R_3$ ) che può avere una particella di CuO per essere completamente confinata all'interno del neck space delimitato dal punto di contatto delle particelle 1 e 2 e dalla retta  $r$  tangente alle due (Figura 23).

Assumiamo che le particelle siano impenetrabili e sferiche ed indichiamo con  $T_1, T_2, T_3$  i punti di contatto con la retta tangente  $r$ ,  $C_1, C_2, C_3$  i centri delle sfere considerate ed infine  $P_1, P_2, P_3$  i punti ottenuti tracciando le perpendicolari da  $C_2$  a  $C_1T_1$ , da  $C_3$  a  $C_2T_2$  e  $C_2T_1$ . In questo modo è possibile individuare i triangoli rettangoli  $C_1C_2P_1$ ,  $C_2C_3P_2$  e  $C_1C_3P_3$  a cui applicando il teorema di Pitagora per calcolare  $C_2P_1$ ,  $C_3P_2$  and  $C_3P_3$ , otteniamo  $C_2P_1 = 2\sqrt{R_1R_2}$ ,  $C_3P_2 = 2\sqrt{R_2R_3}$ ,  $C_3P_3 = 2\sqrt{R_1R_3}$ . Infine, ponendo l'uguaglianza  $C_2P_1 = C_3P_2 + C_3P_3$  si ottiene:

$$R_3 = \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2 + 2\sqrt{R_1R_2}} \quad (2)$$

Questa equazione permette di ottenere il valore del raggio massimo che può avere la particella del drogante per essere confinata nel neck space definito dal raggio di due particelle  $R_1$  and  $R_2$ . Questa equazione è stata usata per calcolare il massimo raggio del drogante per le polveri A e C di GDC pura e i relativi valori di  $R_3$  sono stati comparati con i valori del raggio dei droganti CuO e CuOnano derivati dalle analisi B. E. T. (eq. 1).

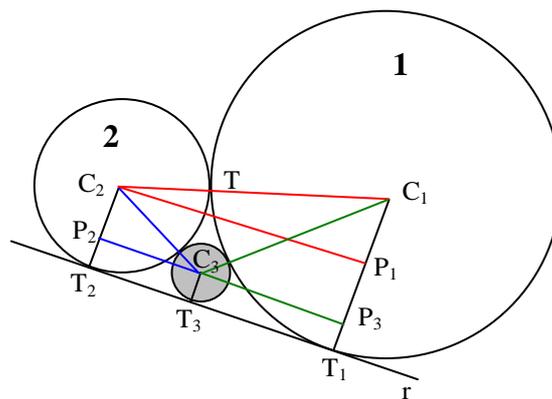


Figura 23. Rappresentazione schematica di due particelle di GDC il cui neck space è saturato da una particella di drogante.

I due droganti presentano una distribuzione granulometrica monomodale, mentre troviamo una distribuzione essenzialmente tri-modale e bimodale per i campioni A e C rispettivamente (Figura 1). In queste condizioni, dall'incontro di particelle di diversa dimensione si creano neck-space di dimensione diversa in cui è possibile confinare il CuO. Per questo motivo per A e C sono stati considerati i raggi medi delle particelle acquisiti dalle analisi di distribuzione granulometrica (Figura 1) e riportati in Tabella V.  $R_3$  è stato calcolato per tutte le possibili combinazioni tra questi valori in modo da prendere in considerazione la natura multimodale delle polveri (Tabella VI). Ovviamente maggiore è il raggio delle particelle di GDC considerate e maggiore sarà il neck space disponibile e di conseguenza maggiore sarà la dimensione delle particelle di CuO che vi possono essere confinate.

Il confronto tra i valori relativi al neck space (Tabella VI) ed i raggi di CuO e CuOnano riportati in Tabella V permette di osservare come per la polvere A, lo spazio intergranulare possa essere effettivamente saturato già dal CuO micrometrico e quindi questo sia già molto efficace nel processo di sinterizzazione.

Tabella V. Raggi medi delle polveri A e C, ricavati dalle analisi granulometriche, e dei due droganti CuO e CuOnano calcolati secondo l'equazione 1.

<b>Polvere</b>	<b><math>R_1</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_2</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_3</math></b> ( $\mu\text{m}$ )
A	0.198	0.742	2.78
C	0.095	0.553	-
CuO	0.214	-	-
CuO nano	0.019	-	-

Tabella VI. Raggio massimo ( $R_3$ ) delle particelle che possono essere ospitate all'interno del neck space creato dall'incontro di particelle di GDC.

<b>Polvere</b>	<b><math>R_1R_1</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_1R_2</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_1R_3</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_2R_2</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_2R_3</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>R_3R_3</math></b> ( $\mu\text{m}$ )
A	0.049	0.086	0.124	0.185	0.323	0.695
C	0.024	0.047	-	0.138	-	-

L'introduzione di un drogante di più piccole dimensioni non induce nella polvere A una sostanziale diminuzione della  $T_{\text{onset}}$  rispetto a quanto si usa CuOmicro. Infatti, anche se solo due delle possibili combinazioni danno come risultato  $R_3 > 0.214 \mu\text{m}$ , queste combinazioni risultano le più probabili in quanto formate dall'incontro di particelle presenti in numero maggiore (cfr Figura 1). Infatti nel campione A le particelle con raggio  $R_2$  ed  $R_3$  sono quelle più numerose e quindi la loro probabilità di combinazione sarà molto più alta rispetto alla combinazione con  $R_1$ ; in questa situazione i neck-space in grado di ospitare il CuOmicro sono quelli più numerosi e quindi il drogante è quasi del tutto confinato tra i colli formati. Per C l'incontro tra le particelle crea dei neck space di dimensioni tali per cui solo il CuO nanometrico vi può essere completamente confinato e diminuire in modo efficiente la frizione interparticellare e per questo motivo si osserva una  $T_{\text{onset}}$  a temperatura più bassa.

E' quindi possibile affermare che il valore di  $T_{\text{onset}}$  dipende dai valori rispettivi di diametro medio delle particelle dell'ossido primario e del drogante. Un drogante più fine apporta maggiori vantaggi perchè è più uniformemente distribuito, riduce più efficacemente l'attrito durante la sinterizzazione ed inoltre porta ad una densità del verde simile al campione non drogato, offrendo una geometria di impaccamento maggiormente favorita (Tabella IV). Inoltre, a parità di quantità di drogante il CuO nanometrico presenta un diametro medio che riempie più efficacemente i colli tra le particelle di GDC e quindi riduce più efficacemente l'attrito interparticellare. Un effetto simile è stato notato anche nella sinterizzazione del tungsteno drogato con nichel a diversa granulometria [22]. Anche in questo caso le particelle più fini di drogante raggiungono i colli più facilmente rispetto a particelle più grandi e promuovono più efficacemente la sinterizzazione [22].

La  $T_{\text{onset}}$  però può essere ridotta fino ad un certo limite che dipende dalla morfologia della polvere di partenza e del drogante. Nel caso del campione A+3CuOnano lo spostamento verso T minori è meno apprezzabile in quanto in presenza di polveri con bassa area superficiale anche l'utilizzo di CuO

micrometrico è sufficiente a saturare tutti i colli e quindi l'utilizzo di ossido di rame nanometrico non apporta sostanziali benefici. Quindi l'efficacia di un drogante dipende dalla sua capacità di saturare i neck space creati dalle particelle di ossido primario; dopo la completa saturazione non si osservano più marcati benefici. L'utilizzo di CuO nanometrico non ha particolare influenza sulla velocità di ritiro del campione A+3CuOnano, mentre la riduce nel caso di C+3CuOnano (Figura 22). Anche in questo caso la spiegazione è legata alla porosità del materiale: ad una densità più alta corrisponde un grado di porosità minore ed una struttura più chiusa del corpo verde che inibisce parzialmente il riarrangiamento delle particelle e la riduzione della porosità.

#### **6.1.4. Influenza del metodo di drogaggio**

Dai dati ricavati in precedenza si evince che il processo di sinterizzazione è fortemente dipendente dalla morfologia della polvere di partenza e del drogante. Acquista quindi particolare importanza anche la procedura adottata per il drogaggio della GDC in quanto può apportare delle modifiche alla morfologia iniziale della polvere ed influenzarne la geometria di impaccamento. I metodi più utilizzati per drogare un materiale sono il ball milling e la precipitazione i quali assicurano entrambi una buona omogeneizzazione delle polveri di partenza, ma si differenziano per la collocazione del drogante. Tramite ball milling il drogante è in intimo contatto con l'ossido primario, ma non necessariamente ricopre le particelle interamente, al contrario durante il drogaggio per precipitazione il drogante ricopre interamente le particelle con un sottile film [23] (Figura 24). Con quest'ultima procedura il sale preventivamente disciolto in soluzione impregna la polvere di ossido primario e viene trasformato in ossido durante il trattamento termico di calcinazione. L'ossido corrispondente si forma direttamente sulle particelle di ossido primario rivestendole con un sottile strato [23]. La precipitazione dovrebbe favorire la sinterizzazione in quanto permette una più omogenea dispersione del drogante sulla polvere dell'ossido primario.

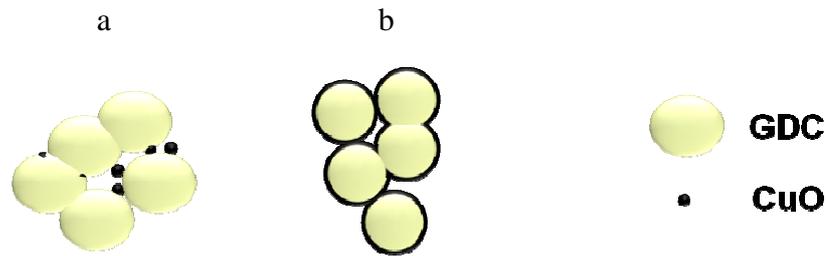


Figura 24. Rappresentazione schematica della morfologia della polvere drogata a) via ball milling, b) via precipitazione.

Per investigare gli effetti del metodo di drogaggio sul processo di sinterizzazione, il campione C precedentemente considerato, è stato drogato con il 3 mol% partendo da  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . I dati ottenuti sono stati confrontati con i campioni drogati tramite ball milling con CuO a diversa morfologia (C+3CuO e C+3CuOnano) ed il campione puro C. A differenza del ball milling, il drogaggio con i sali di nitrato induce solo una leggera aggregazione della polvere iniziale che diminuisce il valore di SSA e porta ad un aumento delle particelle fini, a scapito degli aggregati più grandi, rispetto al campione puro (Tabella VII Figura 25).

Tabella VII. Valori di SSA, densità in verde e temperature caratteristiche di sinterizzazione dei campioni C, C+3CuO, C+3CuOnano e C+3CuOnit.

<b>Polvere</b>	<b>SSA</b> ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<b><math>\rho_g</math></b> (%)	<b><math>T_{\text{onset}}</math></b> ( $^{\circ}\text{C}$ )	<b><math>T_{\text{max}}</math></b> ( $^{\circ}\text{C}$ )
C	45.0	45	680	952
C+3CuO	33.6	39	873	920
C+3CuOnano	36.3	41	790	852
C+3CuOnit	42.8	40	849	905

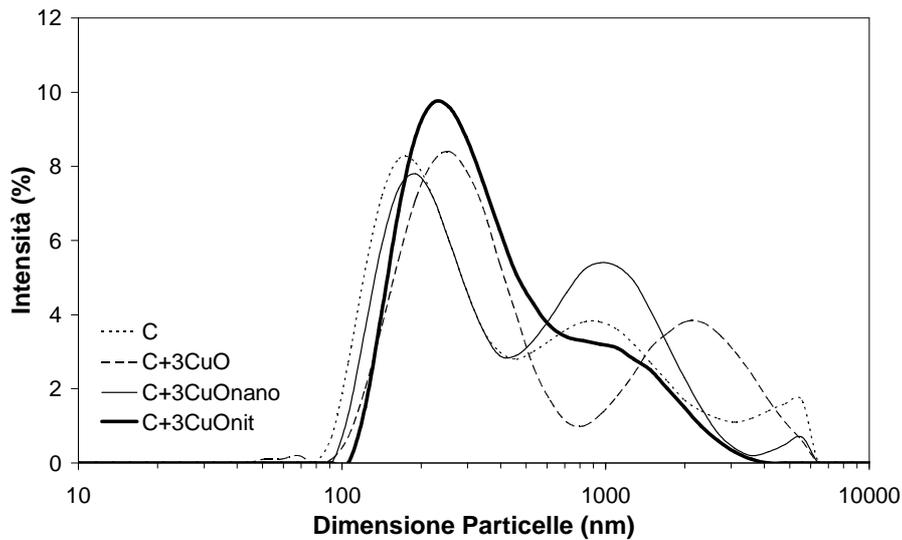


Figura 25. Distribuzione granulometrica del campione C+3CuOnit confrontato con i campioni C puro, C+3CuO e C+3CuOnano preparati via ball milling.

Il drogaggio tramite precipitazione in analogia al ball milling porta alla scomparsa del picco relativo alle particelle più fini presenti nel campione puro, ma complessivamente induce un grado di aggregazione minore rispetto agli altri campioni drogati. Il comportamento in sinterizzazione è stato studiato tramite dilatomètria fino a 1200°C ed i dati sono stati confrontati con i campioni C+3CuO e C+3CuOnano. I tre campioni raggiungono gli stessi valori di ritiro lineare, ma cambiano le temperature caratteristiche di sinterizzazione come  $T_{\text{onset}}$  e  $T_{\text{max}}$ , in particolare i valori relativi al campione C+3CuOnit sono intermedi tra quelli del campione C+3CuO e C+3CuOnano (Tabella VII, Figura 26).

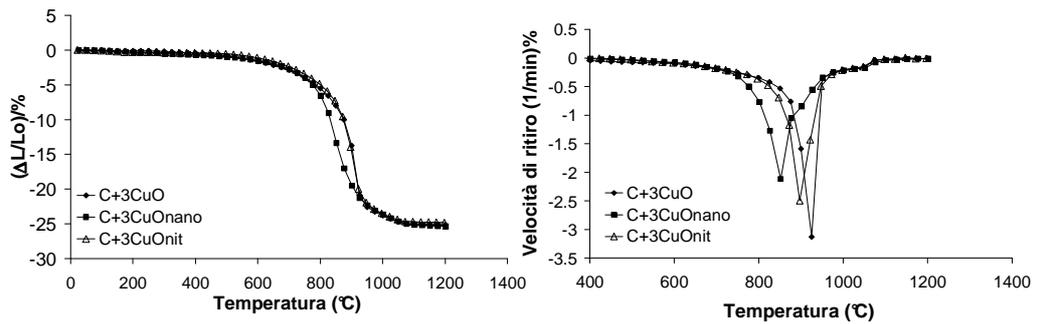


Figura 26. Curve dilatometriche e velocità di ritiro dei campioni C+3CuO e C+3CuOnano preparati via ball milling e confrontati con il campione C+3CuOnit preparato via precipitazione.

Il drogaggio tramite precipitazione in analogia al ball milling porta alla scomparsa del picco relativo alle particelle più fini presenti nel campione puro, ma complessivamente induce un grado di aggregazione minore rispetto agli altri campioni drogati. Il comportamento in sinterizzazione è stato studiato tramite dilatomia fino a 1200°C ed i dati sono stati confrontati con i campioni C+3CuO e C+3CuOnano. I tre campioni raggiungono gli stessi valori di ritiro lineare, ma cambiano le temperature caratteristiche di sinterizzazione come  $T_{onset}$  e  $T_{max}$ , in particolare i valori relativi al campione C+3CuOnit sono intermedi tra quelli del campione C+3CuO e C+3CuOnano (Tabella VII, Figura 26). La spiegazione di questo fenomeno è correlata alle dimensioni e collocazione delle particelle di CuO formate in seguito a trattamento termico. Queste sono probabilmente di dimensioni intermedie tra CuO micrometrico e nanometrico e/o collocate in maniera sfavorevole rispetto ai colli dei grani di GDC [22]. Infatti, sebbene la precipitazione non alteri marcatamente la morfologia della polvere di partenza e si ottenga una dispersione ottimale del drogante, probabilmente la sua collocazione non è ottimale per diminuire efficacemente la temperatura di sinterizzazione. Per confermare questa ipotesi saranno necessarie ulteriori indagini volte ad indicare l'esatta collocazione del CuO. Anche la velocità di ritiro ha un valore intermedio tra i due precedenti campioni come diretta conseguenza di un valore di porosità intermedio tra gli altri due campioni.

Questi confronti mettono in luce che nel processo di sinterizzazione il parametro chiave è la dimensione e collocazione delle particelle di CuO, in quanto la morfologia della polvere di partenza può dare solo un'idea della risultante curva di ritiro. I fenomeni di aggregazione indotti dal drogaggio, molto evidenti nel ball milling, non influenzano negativamente la sinterizzazione stessa in quanto gli aggregati che si formano sono soffici e si rompono durante i processi di pressatura, necessari alla preparazione dei pellets. Tramite drogaggio per precipitazione è possibile inoltre ottenere particelle di CuO più piccole variando parametri come velocità e temperatura di essiccazione della polvere, tuttavia questo controllo può risultare difficoltoso e comunque porta alla formazione delle particelle in posizione non ottimali alla sinterizzazione [22]. Queste difficoltà scompaiono nel ball milling in quanto è possibile stabile a priori la dimensione delle particelle di drogante utilizzate, inoltre risulta molto vantaggioso in quanto è un metodo semplice, poco costoso e praticamente privo di parametri da controllare.

### **6.1.5. Meccanismo di sinterizzazione**

Le differenze indotte dal metodo di drogaggio sono state ulteriormente analizzate studiando in dettaglio il meccanismo di sinterizzazione dei campioni  $C+3CuO$  e  $C+3CuOnit$  e confrontando i dati con il campione puro C. Il meccanismo di sinterizzazione definisce il percorso del trasporto di materia affinché ci sia densificazione cioè la riduzione del rapporto superficie/volume con conseguente diminuzione dell'energia libera del sistema. Nei materiali policristallini il processo di sinterizzazione è un fenomeno complesso in quanto sono possibili diversi percorsi che definiscono appunto il meccanismo. In pratica più di un meccanismo può operare durante un dato processo di sinterizzazione, rendendo questo tipo di analisi più difficoltosa [13]. Inoltre come visto in precedenza, il processo di sinterizzazione viene influenzato sia dalla morfologia della polvere di partenza che da quella del drogante. Risulta quindi interessante confrontare gli effetti dei due metodi di drogaggio.

Il processo di sinterizzazione a stato solido viene generalmente suddiviso in tre stadi: iniziale, intermedio e finale, dove ognuno di questi rappresenta un range di densità relativa in cui la microstruttura del materiale può essere considerata definita. In particolare nel primo stadio la densità relativa raggiunge il 65 % di quella teorica, nell'intermedio raggiunge un valore compreso tra il 65 e 90% e nel finale oltre il 90%. Tuttavia, Du e Cock [24] hanno dimostrato che il processo di sinterizzazione può essere suddiviso in soli due stadi: l'iniziale per valori di densità relativa fino al 90% e finale per valori di densità maggiori del 90%. Quest'ultimo approccio è stato utilizzato anche da Zhang [15] per lo studio del processo di sinterizzazione del CeO<sub>2</sub> dopato con FeO ed in analogia a quanto riportato in letteratura lo stesso metodo è stato adottato in questo lavoro.

Il meccanismo di sinterizzazione è stato investigato conducendo esperimenti di dilatomètria in condizioni isoterme ed applicando l'equazione sviluppata da Kuczynski et al [13]:

$$(\Delta L/L_0)^{m/2} = - (H / 2^m a^p)t \quad (3)$$

Dove  $m$  e  $p$  sono esponenti numerici identificativi del meccanismo di sinterizzazione coinvolti, mentre  $H$  è una funzione che contiene tutti i parametri geometrici caratteristici del sistema considerato ed "a" è il raggio delle particelle. Riportando l'equazione in forma logaritmica è possibile conoscere il valore del parametro  $m$  dalla pendenza ( $1/m$ ) del plot  $\ln(\Delta L/L_0)$  in funzione di  $\ln(t)$ . I valori possibili di  $m$  sono riportati in Tabella VIII.

Dagli esperimenti di dilatomètria è possibile calcolare anche l'energia di attivazione apparente del processo di sinterizzazione nei diversi stadi utilizzando l'equazione sviluppata da Young and Cutler in condizioni di riscaldamento costante (CHR) [25]:

$$((\Delta L/L_0)/ T) = A \exp(-Q/(n + 1)RT) \quad (4)$$

Dove  $(\Delta L/L_0)$  è il ritiro lineare alla temperature  $T$  (K),  $Q$  (KJ/mol) è l'energia di attivazione apparente,  $A$  è una costante che dipende dalle proprietà del materiale ed  $n$  è un parametro che descrive il meccanismo di sinterizzazione coinvolto. Conoscendo il valore di  $n$ ,  $Q$  può essere determinato dalla pendenza del grafico ottenuto riportando  $\ln[(\Delta L/L_0)/ T]$  in funzione di  $1/T$ . Il grafico ha una singola pendenza se il processo di sinterizzazione è dominato da un singolo meccanismo oppure da più meccanismi con gli stessi valori di energia di attivazione, mentre una variazione della pendenza indica un cambio del meccanismo di sinterizzazione (con diversi valori di energia di attivazione) oppure un cambio di importanza dei meccanismi competitivi.

Tabella VIII. Valori di  $m$  secondo l'equazione 3.

<b>Meccanismo</b>	<b>m</b>
Diffusione superficiale	7
Diffusione reticolare dalla superficie	4
Vaporizzazione	3
Diffusione a bordo grano	6
Diffusione reticolare da bordo grano	5
Flusso viscoso	2

Come già riportato, per conoscere il valore  $Q$  bisogna essere a conoscenza del valore del parametro  $n$ . Questo viene calcolato utilizzando l'equazione sviluppata da Bannister conducendo esperimenti di dilatomatria in condizioni isoterme [26]:

$$(\Delta L/L_0)^{n+1} = \text{cost} \exp(-Q/RT)t \quad (5)$$

Anche in questo caso riportando in forma logaritmica l'equazione e riportando in grafico  $\ln(\Delta L/L_0)$  in funzione di  $\ln(t)$  si ottiene una linea retta con pendenza pari a  $(1/n+1)$  da cui è possibile conoscere il valore di  $n$  che assume i valori di 0, 1 e 2 per flusso viscoso, diffusione reticolare e diffusione a bordo grano

rispettivamente. Conducendo gli esperimenti in condizioni isoterme a diverse temperature è possibile investigare se uno o più meccanismi di sinterizzazione dominano lo stadio iniziale.

Le equazioni 3 e 5, seppur diverse dal punto di vista matematico, sono volte entrambe a dare indicazioni riguardo al meccanismo di sinterizzazione. In questo caso l'equazione 3 è stata usata per studiare in dettaglio i meccanismi di sinterizzazione, in quanto sono noti un numero maggiore di parametri identificativi dei meccanismi. Formalmente anche l'equazione 5 fornisce indicazioni riguardo al meccanismo, ma per essa sono noti solo tre valori del parametro  $n$  riconducibili a meccanismi noti ed è per questo motivo che essa è stata usata quasi esclusivamente per calcolare i valori di  $n$  da sostituire nell'equazione 4 per calcolare i valori di energia apparente  $Q$ . Tuttavia i dati ricavati dall'equazione 5, anche se meno dettagliati rispetto a quelli ottenuti dall'equazione 3, possono essere confrontati con quest'ultimi per verificare la correttezza dei modelli assunti.

Lo studio del meccanismo di sinterizzazione è stato investigato nell'intervallo di temperatura compreso tra 600-900°C, cioè nello stadio iniziale di sinterizzazione dove i campioni non superano il 90% di densità (secondo l'approssimazione [24]), conducendo esperimenti di dilatomia in condizioni isoterme ed elaborando i dati secondo l'equazione 3. Le analisi sono state condotte in flusso d'aria con velocità di riscaldamento di 20°C/min fino alla temperatura desiderata e con successiva isoterma di due ore.

Gli esperimenti sono stati condotti per il campione C,C+3CuO e C+3CuOnit, questi ultimi drogati con il 3mol% di CuO tramite ball milling e precipitazione rispettivamente. I valori di  $m$  trovati, calcolati secondo l'equazione 3, sono riportati in Tabella IX.

Tabella IX. Valori del parametro  $m$  secondo l'equazione 3 per i campioni C, C+3CuO e C+3CuOnit..

$T_{\text{sint}}$ (°C)	$m$ (C)	$m$ (C+3CuO)	$m$ (C+3CuOnit)
600	4.8	5.3	5.3
700	5.0	5.3	5.3
750	6.0	5.2	4.9
800	6.2	4.0	3.8
830	6.0	3.8	2.8
850	5.8	3.4	2.3
870	6.0	3.0	2.4
900	6.1	2.0	2.9

Nel caso della GDC pura sono stati identificati due meccanismi di sinterizzazione. Nell'intervallo di temperatura compreso tra 600-700°C il meccanismo predominante è la diffusione reticolare da bordo grano ( $m = 5$ ), mentre a più alta temperatura il meccanismo evolve a diffusione dal bordo grano ( $m = 6$ ). I dati sono in accordo con quanto riportato dalla letteratura; Jud et al [3] hanno riportato per la sinterizzazione della ceria gadolinia due meccanismi dominanti: diffusione dal reticolo e diffusione dal bordo grano. Gli stessi autori hanno identificato nel passaggio dal primo al secondo stadio di sinterizzazione il meccanismo di diffusione superficiale. In genere questo meccanismo gioca un ruolo chiave a basse temperature a causa del suo basso valore di energia di attivazione rispetto agli altri meccanismi di trasporto e la sua importanza declina all'aumentare del grado di densificazione sebbene possa svolgere un ruolo chiave influenzando la rimozione della porosità durante la crescita dei grani [14]. Per verificare la presenza di questo meccanismo e confrontare i dati con quanto riportato in [3], sono state condotte due ulteriori prove a 500 e 1000°C. La prova a 500°C cade nell'intervallo di temperatura in cui i campioni in esame non superano il 90% di densità, quindi nello stadio iniziale di sinterizzazione. A più alta temperatura invece (1000°C) i campioni superano il 90% di densità ed inizia il secondo stadio di sinterizzazione. I dati ricavati da queste due prove indicano la presenza di diffusione reticolare dalla superficie ad entrambe le temperature ( $m = 3.7$  e  $4.0$ ).

a 500 e 1000°C rispettivamente) diversamente da quanto riportato in letteratura.

Nel caso dei campioni drogati sono stati identificati diversi meccanismi, in particolare nell'intervallo 600-750°C, in analogia con il campione puro, il meccanismo coinvolto è la diffusione dal bordo grano che evolve poi a diffusione reticolare dalla superficie a 800°C. Con l'aumento della temperatura i due campioni presentano sostanzialmente gli stessi meccanismi ma si differenziano leggermente per le temperature a cui essi avvengono; infatti nel caso del campione C+3CuO anche a 830°C troviamo ancora come meccanismo prevalente la diffusione reticolare dalla superficie che evolve a flusso viscoso (900°C) passando attraverso il meccanismo di vaporizzazione ( $T = 850-870^\circ\text{C}$ ). Nel caso del campione C+3CuOnit i meccanismi coinvolti sono gli stessi ma cambiano le temperature caratteristiche, infatti già a 830°C il parametro "m" approssima un meccanismo di vaporizzazione che nell'intervallo 850-870°C evolve verso il flusso viscoso per poi tornare nuovamente alla vaporizzazione (900°C). Le differenze di temperature sono imputabili alla diversa morfologia delle particelle di CuO introdotte via ball milling e precipitazione. Infatti le particelle di dimensioni minore formate dalla precipitazione "fondono" a più bassa temperatura influenzando i relativi meccanismi di sinterizzazione. Tuttavia in entrambi i casi, la presenza del CuO nei due campioni dopati, a temperature maggiori di 700°C influenza in modo considerevole il meccanismo di sinterizzazione rispetto al campione puro.

La presenza del meccanismo di vaporizzazione è direttamente correlata alla presenza del CuO nei campioni. Da prove sperimentali, è noto che i materiali che mostrano una perdita di peso durante il trattamento termico sinterizzano passando attraverso un meccanismo di vaporizzazione favorito dalla presenza di polveri fini con alta area superficiale ed in atmosfera ossidante [14]. Per confermare questo fenomeno sono state condotte delle analisi termogravimetriche TG-DSC sui campioni drogati e sul campione puro (Figura 27). Le analisi sul campione puro mostrano una perdita di peso di circa il 3 wt% nell'intervallo 50-1350°C, la quale può essere suddivisa in due stadi: il

primo a  $T < 200^{\circ}\text{C}$ , mentre il secondo nel range compreso tra  $200$  e  $900^{\circ}\text{C}$ . La prima perdita di peso è dovuta all'evaporazione dell'acqua adsorbita come mostrato dal picco endotermico nella curva DSC, la successiva è dovuta al desorbimento della  $\text{CO}_2$  dalla superficie dell'ossido [27]. Nell'intervallo  $700$ - $1350^{\circ}\text{C}$  la curva DSC mostra un ampio picco esotermico correlabile alla sinterizzazione della polvere. Come il campione puro, anche quelli drogati mostrano una perdita di peso nell'intervallo di temperatura considerato, ma in questi ultimi due casi le curve termogravimetriche possono essere suddivise in quattro stadi. Il primo fino a circa  $150^{\circ}\text{C}$ , caratterizzato da un picco endotermico, è dovuto all'evaporazione dell'acqua adsorbita. Nell'intervallo  $150$ - $360^{\circ}\text{C}$ , la seconda perdita di peso è dovuta alla combustione del solvente usato per il processo di dopaggio, come evidenziato dal picco esotermico a circa  $300^{\circ}\text{C}$  nella curva DSC. Nel caso del campione  $\text{C}+3\text{CuOnit}$  il picco è di minore entità perché la preparazione di questa polvere prevede anche una calcinazione a  $400^{\circ}\text{C}$  durante la quale si allontana la maggior parte del solvente utilizzato.

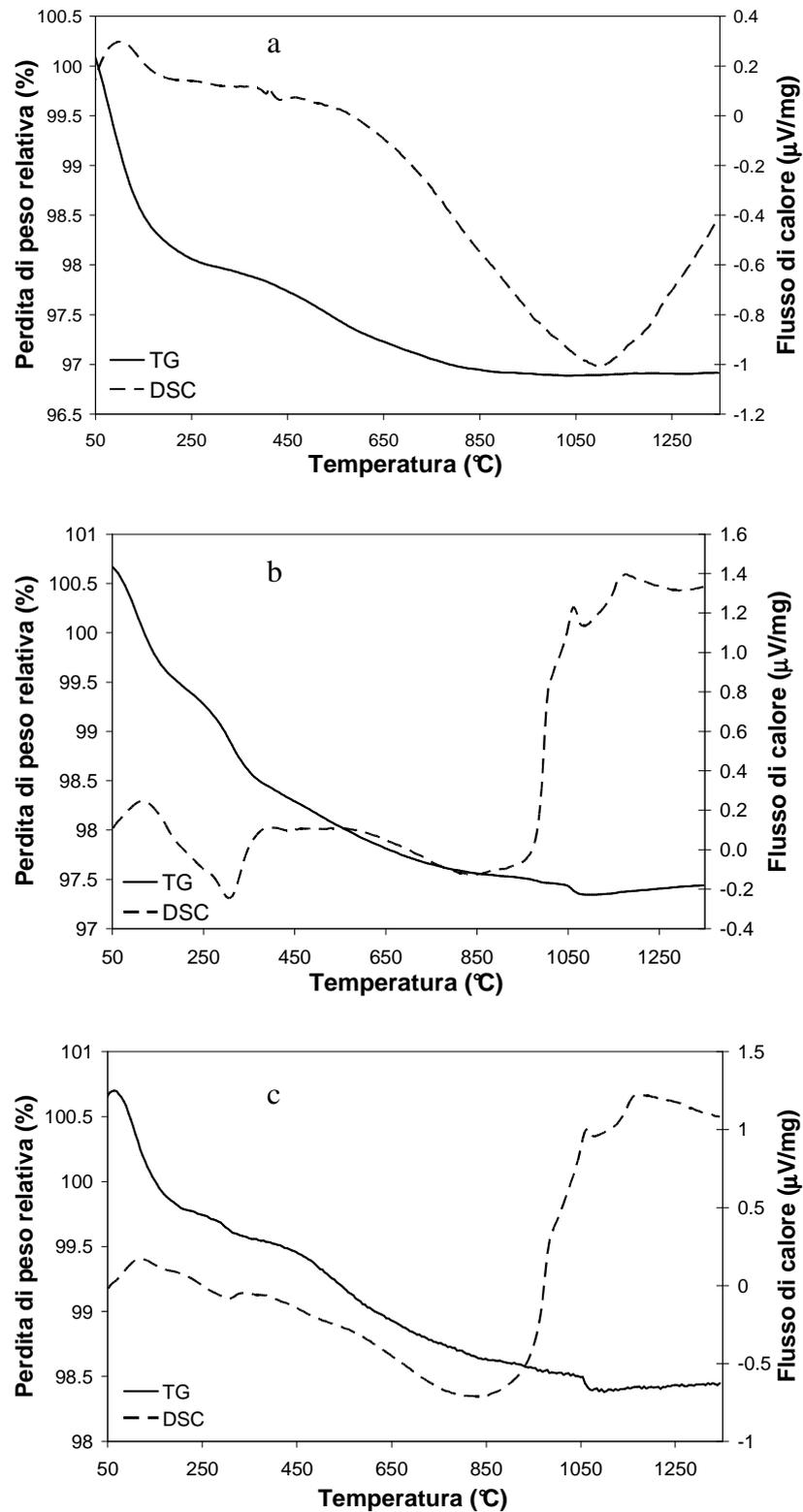


Figura 27. Analisi termica TG-DSC effettuata sui campioni a) C, b) C+3CuO e c) C+3CuOnit.

Nell'intervallo compreso tra 360-1000°C la piccola perdita di peso è dovuta al desorbimento della CO<sub>2</sub>, mentre l'ultima perdita di peso a circa 1060 °C è correlabile al processo di riduzione del CuO a Cu<sub>2</sub>O [20]. Infine altri due eventi termici, identificati nella curva DSC, mostrano un ampio picco esotermico compreso tra 600-1000°C dovuto al processo di sinterizzazione ed uno endotermico a circa 1170 °C dovuto alla fusione del CuO [20]. Le analisi sui campioni dopati mostrano sostanzialmente gli stessi eventi termici, ma nel caso del campione C+3CuOnit gli eventi endotermici correlati alle transizioni di stato del CuO a Cu<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> (1060°C) ed alla fusione del CuO (1170°C) avvengono a temperatura leggermente inferiore rispetto a C+3CuO. La leggera differenza di temperatura può essere correlata alla dimensione delle particelle di CuO più fini, ottenute per decomposizione del nitrato, che fondono a temperatura più bassa e possono influenzare anche la differenza di temperatura dei meccanismi di reazione. Infatti, come osservato anche precedentemente dagli esperimenti di dilatomètria, il campione C+3CuOnit mostrava una curva di sinterizzazione spostata a T inferiori attribuita alle particelle di CuO di dimensione inferiore a quelle introdotte tramite ball milling. Questo effetto si ripercuote direttamente sul meccanismo di sinterizzazione facendolo avvenire a temperature più basse. Tuttavia, sebbene con temperature differenti, per entrambi i campioni drogati i dati indicano un fenomeno di vaporizzazione del CuO che porta alla formazione di un flusso viscoso intorno alle particelle di GDC che ne favorisce la sinterizzazione. Come per il campione puro, anche per quelli dopati sono stati condotti due esperimenti a 500 e 1000°C per investigare la presenza del meccanismo di diffusione superficiale. I risultati a 500°C mostrano diffusione reticolare dalla superficie e diffusione reticolare dal bordo grano ( $m = 3.8$  ed  $m = 5.3$ ) per C+3CuO e C+3CuOnit rispettivamente e diffusione superficiale a 1000°C ( $m = 7$  ed  $m = 6.5$ ) per entrambi i campioni. La presenza di quest'ultimo meccanismo nei campioni dopati ad alta temperatura è plausibile e può essere correlata al riarrangiamento della porosità dovuto al processo di riduzione da CuO a Cu<sub>2</sub>O che avviene in questo intervallo di temperatura.

I valori di energia di attivazione associati al processo di sinterizzazione ed in corrispondenza dei vari meccanismi sono stati calcolati applicando l'equazione 4 con esperimenti di dilatomatria in condizioni di CHR. Il valore del parametro  $n$  da sostituire all'eq. 4 è stato invece calcolato applicando l'equazione 5 in condizioni isoterme. Data la dipendenza del valore di energia di attivazione dalla temperatura, questa è stata calcolata per tre diverse velocità di riscaldamento cioè 5, 10 e 20 °C/min in flusso d'aria. Le rispettive curve dilatometriche sono riportate in Figura 28.

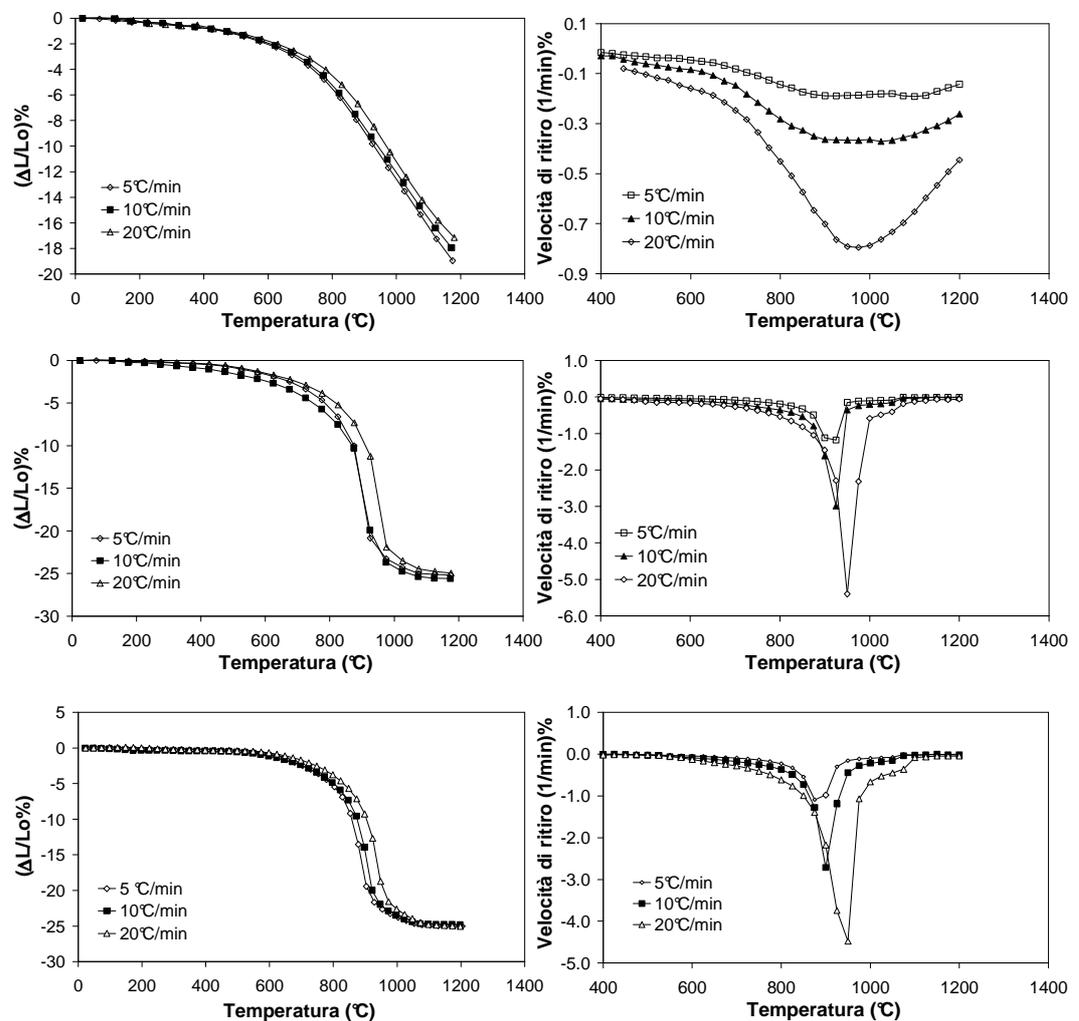


Figura 28. Curve dilatometriche e velocità di ritiro dei campioni C, C+3CuO e C+3CuOnit a tre diverse velocità di riscaldamento.

Come atteso, all'aumentare della velocità di riscaldamento le curve di ritiro, si spostano a temperature più alte come anche la temperatura a cui la velocità di ritiro è massima ( $T_{max}$ ) (Figura 28). Infatti una lenta rampa di riscaldamento promuove la densificazione a più bassa  $T$ , in quanto lascia più tempo agli atomi di diffondere all'interno della struttura e questo favorisce il riassetto delle particelle [2]. Questo effetto è più pronunciato nel caso dei campioni dopati, dove fino a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  non c'è una marcata influenza della velocità di riscaldamento, ma a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  la curva è chiaramente spostata verso valori maggiori. Queste differenze possono essere imputate alle differenze del meccanismo di sinterizzazione indotte dal CuO. Infatti un'alta velocità di riscaldamento lascia meno tempo al film amorfo indotto dal CuO di diffondere all'interno della matrice di GDC e di conseguenza la curva si sposta a  $T$  maggiori. Tuttavia la velocità di riscaldamento influenza positivamente la velocità di ritiro, infatti un suo aumento sebbene sposti la  $T_{max}$  verso valori maggiori di temperatura, aumenta notevolmente il valore di velocità. In questo caso raggiungendo velocemente un alto valore di  $T$  si provoca la sinterizzazione contemporanea delle particelle più fini e di quelle più grandi apportando un notevole contributo al ritiro e quindi alla velocità con cui avviene. Nel caso del campione C a bassa velocità di riscaldamento ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) la curva della velocità di ritiro mostra due massimi a  $900$  e  $1100^{\circ}\text{C}$ , mentre per velocità di riscaldamento maggiori si osserva la coalescenza di questi due picchi in uno più ampio. La presenza dei due picchi è correlata alla distribuzione bimodale del campione (cfr Figura 1), infatti per basse velocità di riscaldamento e quindi per lunghi tempi di diffusione è possibile separare il contributo al ritiro delle particelle più fini con quelle più grandi, mentre per tempi di diffusione minori (velocità di riscaldamento maggiori) sia le particelle più fini che più grandi sinterizzano alla stessa temperatura dando luogo ad un unico picco allargato [28]. Per C+3CuO e C+3CuOnit si osserva un unico picco molto definito che si sposta verso temperature maggiori all'aumentare della velocità di riscaldamento (Figura 28). I dati relativi agli esperimenti di dilatomia sono riassunti in Tabella X.

Tabella X. Temperature caratteristiche di sinterizzazione dei campioni C, C+3CuO e C+3CuOnit.

Campione	$T_{\text{onset}}$ (°C)			$T_{\text{max}}$ (°C)		
	5	10	20	5	10	20
	(°C/min)	(°C/min)	(°C/min)	(°C/min)	(°C/min)	(°C/min)
C	680	704	788	-	950	975
C+3CuO	859	873	900	925	925	950
C+3CuOnit	827	848	878	900	900	950

I valori di energia di attivazione apparente, (Q), sono stati calcolati nell'intervallo di temperatura compreso tra 600-900°C ed in corrispondenza dei meccanismi individuati precedentemente applicando l'equazione 1 a tre temperature di riscaldamento diverse. I valori del parametro "n", da sostituire nell'eq. 4 sono stati calcolati nello stesso intervallo di temperatura, applicando l'eq. 5 (Tabella XI). Anche se letteratura sono noti solo tre valori di n associati a tre diversi meccanismi (n = 0, 1 e 2 per flusso viscoso, diffusione reticolare e diffusione a bordo grano rispettivamente) questi sono in accordo con i dati ricavati dall'equazione 3 identificando la presenza dei stessi meccanismi. I valori di energia apparente (Q) calcolati per i tre campioni sono riportati in Tabella XII. Per i campioni C e C+3CuO è possibile riconoscere due trend comuni: un aumento della temperatura, da 600 a 900°C, provoca un aumento del valore di energia di attivazione attribuito al cambio di meccanismo di sinterizzazione, mentre una velocità di riscaldamento maggiore porta ad una diminuzione della barriera energetica associata al meccanismo che diminuisce i valori di energia apparente Q a parità di temperatura e di meccanismi coinvolti. Differentemente dagli altri, il campione C+3CuOnit segue questo trend solo a basse velocità di riscaldamento (5°C/min), infatti il valore di energia di attivazione aumenta all'aumentare della temperatura (da 700 a 900°C), mentre per velocità di riscaldamento maggiori i valori di Q a 830/850 °C tendono ad essere più bassi per poi aumentare di nuovo. Anche in questo caso un aumento della velocità di riscaldamento provoca una diminuzione dei valori di Q, anche

se per velocità di riscaldamento pari a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $900^{\circ}\text{C}$  troviamo un valore di Q alto.

Tabella XI. Valori di n trovati secondo l'equazione 3 per i tre campioni considerati.

<b>Campione</b>	<b>T(<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>600</b>	<b>700</b>	<b>750</b>	<b>800</b>	<b>830</b>	<b>850</b>	<b>870</b>	<b>900</b>
C	n	1.41	1.52	2.00	2.13	2.00	1.85	2.01	2.01
C+3CuO	n	1.67	1.63	1.58	1.02	0.89	0.68	0.50	$5.22 \cdot 10^{-3}$
C+3CuOnit	n	1.62	1.64	1.48	0.98	0.39	0.16	0.21	0.46

Le motivazioni di questo trend diverso dagli altri due campioni devono essere ancora maggiormente approfondite. Infatti sembra insolito che il campione C+3CuO presenti valori di Q più alti rispetto al campione drogato tramite ball milling, nonostante la temperatura di onset delle curve dilatometriche cadano a temperature più basse. Tuttavia è possibile ipotizzare che i valori più alti siano associati ad una diversa collocazione del drogante che, anche se promuove il processo di sinterizzazione, richiede una maggiore energia di attivazione. Per chiarire ulteriormente come il metodo di drogaggio possa influenzare la sinterizzazione è stata effettuata un'analisi microstrutturale sia sui campioni tal quali (r. m.) che sinterizzati a  $800$ ,  $900$ ,  $1000$  e  $1200^{\circ}\text{C}$  per seguire l'evoluzione della microstruttura (Figura 29).

Tabella XII. Meccanismi di sinterizzazione e valori di energia di attivazione apparente calcolati per C, C+3CuO e C+3CuOnit.

Campione	n (medio)	T (°C)	Meccanismo	Q (Kj/mol)		
				5 (°C/min)	10 (°C/min)	20 (°C/min)
C	1.46	600-700	Diffusione reticolare da bordo grano	55	50	47
	2.00	750-900	Diffusione a bordo grano	113	109	97
C+3CuO	1,63	600-750	Diffusione reticolare da bordo grano	79	62	52
	0,96	800-830	Diffusione reticolare dalla superficie	110	79	80
	0,59	850-870	Vaporizzazione	125	87	81
	$5.22 \cdot 10^{-3}$	900	Flusso viscoso	189	127	79
C+3CuOnit	1.58	600-750	Diffusione reticolare da bordo grano	108	88	73
	0.98	800	Diffusione reticolare dalla superficie	129	102	88
	0.39	830	Vaporizzazione	121	92	72
	0.185	850-870	Flusso viscoso	167	117	80
	0.46	900	Vaporizzazione	229	240	164

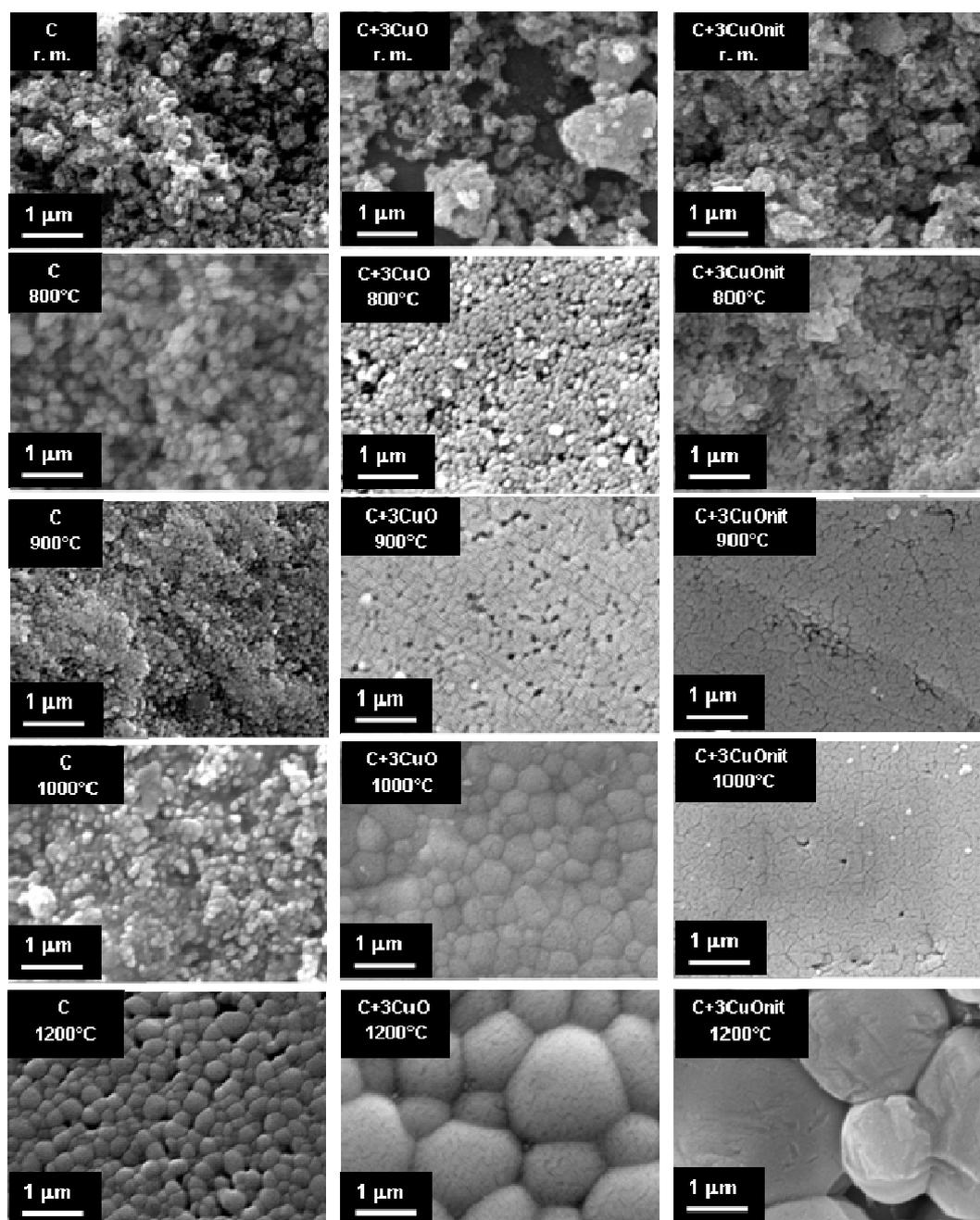


Figura 29. Micrografie SEM delle polveri iniziali e dei pellets sinterizzati a diverse temperature.

Le micrografie delle polveri di partenza mostrano particelle fini per tutti i campioni e nel caso di quelli dopati qualche aggregato dovuto al processo di drogaggio. Per il campione C, fino a 900°C il processo di densificazione non è ancora iniziato e la microstruttura è costituita essenzialmente dalle particelle di

polvere. Alzando la temperatura di sinterizzazione di 100°C, inizia la sinterizzazione dei grani che aumenta ovviamente a 1200°C dove la microstruttura appare maggiormente definita con porosità residua al punto triplo.

La presenza del CuO nei campioni C+3CuO e C+3CuOnit. ha un significativo effetto sul processo di sinterizzazione, infatti in entrambi i casi già ad 800°C si verifica la sinterizzazione dei grani e l'innalzamento della temperatura promuove il processo di densificazione. Tuttavia i due campioni già a 900°C mostrano una microstruttura diversa e nel caso del campione drogato tramite precipitazione si assiste ad un accrescimento dei grani più accentuato rispetto al campione C+3CuO. Il fenomeno è ben visibile a 1200°C dove in presenza di C+3CuOnit troviamo dei grani di grande dimensione essenzialmente sferici e con un alto grado di porosità. Al contrario il campione C+3CuO mostra un'eterogenea distribuzione morfologica dei grani e soprattutto priva di porosità. Queste differenze portano ad ipotizzare che dopo il primo stadio di sinterizzazione la presenza del CuO, addizionato via nitrato, porti ad un marcato cambio del meccanismo di densificazione ed ad un anomalo accrescimento dei grani in direzione soprattutto radiale. Forse proprio a causa di questo effetto, molto più evidente ad alta temperatura, si registrano valori molto più alti di energia di attivazione per il campione C+3CuOnit sebbene le particelle formate in seguito a calcinazione siano di dimensione inferiore a quelle introdotte via ball milling. Anche in questo caso tuttavia si necessitano di analisi specifiche volte ad individuare in modo univoco l'esatta collocazione del drogante.

Questi dati confermano come il ball milling sia il metodo preferibile per drogare una polvere di GDC con CuO. Per questo motivo questa procedura è stata adottata per preparare le polveri da utilizzare nella formulazione degli inchiostri serigrafici.

## 6.2 Inchiostri serigrafici

Gli inchiostri serigrafici sono delle sospensioni di polveri ceramiche in un veicolo che contiene solvente, disperdente e legante (Capitolo 4). Tutti i componenti del veicolo interagiscono con la superficie della polvere per cui è importante conoscerne le caratteristiche morfologiche. Per questo motivo, nei paragrafi precedenti è stata dedicata grande attenzione alla caratterizzazione delle polveri iniziali ed alla selezione della più opportuna per la formulazione degli inchiostri. Questi vengono utilizzati in serigrafia: una tecnica di stampa su un supporto mediante l'uso di un retino. Essa consiste nel fare passare l'inchiostro serigrafico attraverso le maglie aperte di un tessuto tecnico (retino) in modo da depositare l'inchiostro su un supporto con spessori da 5-40  $\mu\text{m}$ . La tecnica, seppur molto semplice, offre un'ottima precisione e riproducibilità, nonché una facile adattabilità su larga scala [29-30].

Il processo serigrafico presenta una specificità che lo rende unico: il principio per cui una racla spinge un inchiostro o una pasta attraverso un tessuto, ottenendo un passaggio uniforme e controllato. Per soddisfare questi requisiti la tecnica stessa richiede l'utilizzo di inchiostri con determinate proprietà reologiche, come pseudoplasticità e tissotropia che ne permettono lo scorrimento sul retino, il passaggio attraverso la maglia e l'adesione al substrato (Capitolo 4).

Le formulazioni degli inchiostri serigrafici industriali generalmente fanno uso di solventi organici come terpineolo e butil carbitolo acetato, che però richiedono l'uso di idrocarburi clorurati sia per regolarne la viscosità che per pulire gli strumenti utilizzati durante le deposizioni. In tal modo si rendono i processi più costosi non solo dal punto di vista delle materie prime, ma anche a seguito dei costi di smaltimento dei diluenti [31]. Durante il drying in forno degli strati depositati, inoltre i vapori dei solventi, miscelandosi con l'aria, possono creare delle atmosfere esplosive [32]. Una possibile soluzione sia da un punto di vista ambientale che economico è quella di utilizzare sistemi acquosi. Per tanto l'obiettivo di questa parte del lavoro consiste nella

formulazione di un inchiostro ceramico in base acquosa da utilizzarsi nel processo serigrafico dell'elettrolita in modo da ridurre i costi di produzione e contribuire a rendere il processo più rispettoso dell'ambiente.

La formulazione di un inchiostro serigrafico adatto al processo di stampa richiede la conoscenza delle proprietà morfologiche della polvere di partenza, il suo comportamento in sospensione, le proprietà del solvente, il comportamento in stampa durante il processo ed infine il suo comportamento in densificazione ad alte temperature. L'ottimizzazione di tutti questi parametri portano ad ottenere uno strato elettrolitico denso e privo di difetti superficiali. Come osservato precedentemente, le polveri nanometriche possiedono un alto valore di area superficiale e di conseguenza un'alta driving force per il processo di sinterizzazione; tuttavia le stesse forze che promuovono la densificazione a temperature più basse spesso portano a marcati effetti di agglomerazione e di conseguenza a basse densità di impaccamento ed eterogenea porosità che rallentano la densificazione stessa. Inoltre le polveri nanometriche risultano più difficili da disperdere e portano alla formulazione di inchiostri con bassi valori di carico in solido, generalmente compreso tra il 20-30 wt%, quindi con un basso potere coprente richiedendo diverse applicazioni per coprire adeguatamente il substrato [33-34]. Inoltre un alto contenuto di solventi nell'inchiostro rende critico lo stadio di essiccamento del film e contemporaneamente comporta l'emissione di grandi quantità di solventi nell'ambiente. Pertanto lo sviluppo di inchiostri con basse percentuali di solvente, cioè ad alto "carico solido", offrono dei vantaggi sia dal punto di vista applicativo che ambientale.

Per questo motivo lo studio è stato condotto utilizzando una polvere di GDC micrometrica evitando in tal modo gli svantaggi correlati alle polveri fini e rivolgendo l'attenzione principalmente allo studio dell'effetto del solvente sulla velocità di essiccazione ed alla selezione del migliore legante in soluzione acquosa. Infatti nel processo serigrafico lo studio del solvente e del legante rappresenta uno stadio chiave nella formulazione dell'inchiostro stesso in quanto il solvente determina la velocità di essiccamento dell'inchiostro durante

il processo serigrafico, mentre il legante ne influenza le proprietà reologiche [34]. In questo lavoro sono stati considerati come solventi miscele di acqua distillata e 1,2 Propilenglicole. La presenza degli additivi alcolici (glicoli) è molto utile a causa del loro doppio ruolo: come co-solventi influenzando la temperatura di evaporazione e come pseudo-surfatanti aiutando la stabilizzazione dei sistemi dispersi a seguito della formazione di interazioni idrofobiche tra le catene cellulose stesse e con i co-soluti in soluzione [34-35]. A basse concentrazioni i glicoli hanno un ruolo essenzialmente pseudo surfatante ed inducono la formazione di network tra l'acqua ed il legante; al contrario ad alte concentrazioni, prevale l'effetto della co-solvenza che porta alla rottura dei sopracitati network ed alla separazione di fase [35].

La corretta selezione dei leganti è di fondamentale importanza per il processo serigrafico in quanto essi, non solo determinano le caratteristiche reologiche dell'inchiostro, ma ne permettono l'aderenza al substrato. La mancanza di aderenza, infatti porta a fenomeni di delaminazione tra gli strati durante il successivo trattamento termico. Come leganti sono stati presi in considerazione derivati idrosolubili della cellulosa i quali negli ultimi anni hanno ricevuto molta attenzione a causa dell'abbondanza delle materie prime, il loro basso costo e biodegradabilità [36-38] e tre polimeri idrosolubili di natura sintetica i quali possiedono proprietà disperdenti e stabilizzanti per le sospensioni: il polivinil-pirrolidone (PVP), polivinil-alcol (PVA) e polietilene glicole (PEG) [39-41]. La caratteristica comune di questi polimeri è di possedere dei gruppi idrofili in grado di stabilire interazioni ad idrogeno sia con le proprie catene che con gli altri componenti dell'inchiostro. Questa caratteristica dà la possibilità di ottenere degli inchiostri in cui tutti i componenti sono perfettamente omogeneizzati. Le strutture chimiche dei leganti sono riportate in Figura 30.

Gli inchiostri formulati con questi materiali sono stati caratterizzati reologicamente e stesi su anodi in verde di NiO/GDC per preparare le semicelle anodo supportanti successivamente trattate termicamente in un unico stadio (co-firing). In questo caso è necessario ottimizzare il ciclo di burn-out

degli organici per evitare la creazione di difetti durante il trattamento termico (Capitolo 4). Inoltre è importante che l'elettrolita densifichi a temperatura più bassa dell'elettrodo supportante per preservarne la microstruttura ed il suo grado di porosità. L'ottimizzazione del co-firing permette di ridurre notevolmente sia costi che i tempi di produzione.

Di seguito, partendo dai dati acquisiti nei paragrafi precedenti, si presenterà lo studio che ha portato alla formulazione degli inchiostri serigrafici ed all'ottimizzazione del trattamento termico per ottenere uno strato elettrolitico perfettamente denso.

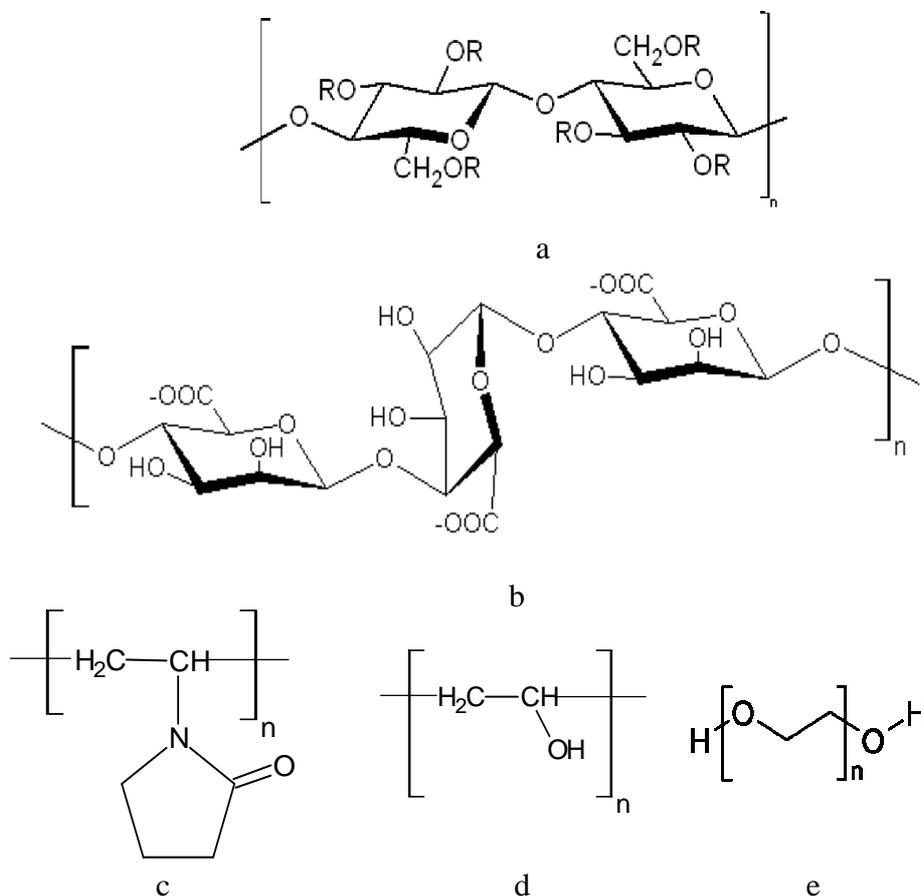


Figura 30. Leganti utilizzati nelle formulazioni di inchiostri serigrafici. a) Derivati idrosolubili della cellulosa. R= H o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, H o C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>OH, H o CH<sub>2</sub>COONa, per HEC, MHEC e CMC rispettivamente. Ogni gruppo è sostituito in modo casuale. b) Alginato. c) PVP. d) PVA, e) PEG.

### 6.2.1. Polveri ceramiche

Lo studio è stato condotto utilizzando una polvere di GDC micrometrica (A) fornita dalla Praxair e la stessa drogata con 3mol% di CuO tramite ball milling (A+3CuO). Questi lotti sono stati scelti in quanto la loro natura micrometrica permette di ottenere degli inchiostri con alto carico in solido e non presentano particolari problemi legati al costo ed alla loro dispersione; inoltre gli studi di sinterizzazione hanno dimostrato che la morfologia delle polveri porta ad una buona densità di impaccamento che massimizza anche la velocità di sinterizzazione. La morfologia della polvere riveste un ruolo chiave non solo nei trattamenti termici, ma anche nella formulazione degli inchiostri in quanto tutti gli additivi, come disperdente e legante, agiscono sulla superficie della polvere stessa. Per questo motivo è necessario conoscere le proprietà chimico-fisiche e morfologiche delle polveri per poter formulare un buon inchiostro. Le polveri A ed A+3CuO sono state già caratterizzate per gli studi di sinterizzazione ed i risultati sono riassunti in Tabella XIII.

Tabella XIII. Caratteristiche morfologiche delle polveri di partenza.

Sigla	Materiale	SSA (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_{\text{teorica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Phi_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi_3$ ( $\mu\text{m}$ )
A	GDC	5.22	7.34	0.396	1.484	5.560
A+3CuO	GDC+3CuO	5.02	7.34	0.712	5.560	

- SSA = area superficiale specifica
- $\Phi$  = diametro medio delle particelle acquisito mediante analisi DLS

### 6.2.2. Scelta del solvente

La scelta del solvente costituisce un aspetto molto importante in quanto esso deve essere in grado di sciogliere completamente tutti i componenti organici dell'inchiostro e deve regolare la velocità di essiccamento. La mancanza del primo requisito non permetterebbe la completa omogeneizzazione dei componenti e porterebbe a fenomeni di separazione di fase, mentre una

velocità di evaporazione non idonea porterebbe alla creazione di difetti nel film depositato. In questo lavoro, come solventi, sono stati presi in considerazione sia acqua distillata che 1,2 Propil glicole (PG) i quali sono completamente miscibili tra loro senza formazione di azeotropi, entrambi solubilizzano i leganti selezionati e stabiliscono interazioni con gli altri componenti dell'inchiostro portando alla formazione di un network ben strutturato [35]. Tuttavia nessuno dei due, presi singolarmente, costituisce il solvente ideale. L'utilizzo solo di H<sub>2</sub>O porta ad un inchiostro che si essicca velocemente, mentre l'utilizzo solo di PG porta alla formulazione di un inchiostro con una viscosità molto bassa non adatto al processo serigrafico [34]. Come già evidenziato il PG è fondamentale in quanto non solo regola la velocità di evaporazione dell'H<sub>2</sub>O, ma può aiutare anche la dispersione della polvere. Proprio per questo motivo è stato scelto di utilizzare una miscela dei due. In accordo con la legge di Raoult, la pressione di vapore totale di un sistema binario formato da due liquidi, completamente miscibili, varia in funzione della composizione della miscela. In questo caso il PG possiede un valore di pressione di vapore molto più basso rispetto a quello dell'acqua (10.6 Pa contro i 2340 Pa dell'H<sub>2</sub>O) [42] e quindi rallenta la velocità di evaporazione in modo direttamente proporzionale alla sua quantità. Tuttavia un'eccessiva quantità di PG porta alla formazione di bolle all'interno dell'inchiostro a causa del suo valore di tensione superficiale più basso rispetto a quell'acqua (31 vs 73 dine/cm per PG ed H<sub>2</sub>O rispettivamente) [42]. Per selezionare la miscela ideale dei due è stato misurato il valore di tensione superficiale di miscele H<sub>2</sub>O/PG con percentuali di PG variabili da zero a 100 (Figura 31). L'introduzione del PG abbassa il valore di tensione superficiale: inizialmente piccole aggiunte provocano una marcata diminuzione che diventa più lieve all'aumentare della quantità di PG aggiunto. In particolare nell'intervallo fra il 50 e 70 % di PG la variazione della tensione superficiale è molto contenuta. Come solvente quindi è stata selezionata la miscela formata da H<sub>2</sub>O e PG in rapporto ponderale 50:50 in quanto presenta un valore di tensione superficiale e di vapore all'incirca intermedio tra i due componenti puri.

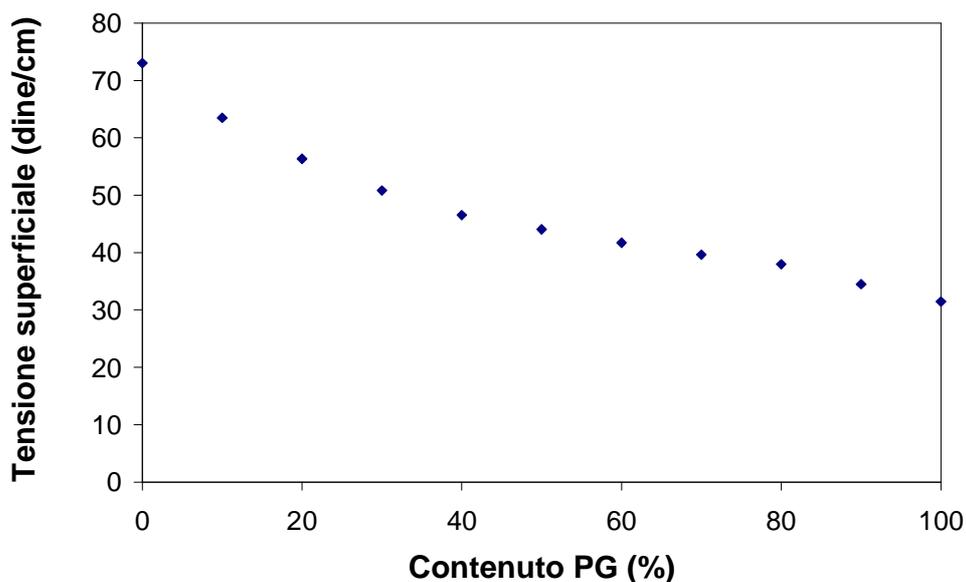


Figura 31. Tensione superficiale della miscela H<sub>2</sub>O/PG in funzione del contenuto di PG.

### 6.2.3. Scelta del disperdente

Il secondo aspetto analizzato è la stabilità della GDC pura (A) in una sospensione acquosa. La formazione di eventuali aggregati di polvere porterebbe ad una separazione di fase tra la polvere ed i componenti organici e degradazione dell'inchiostro con perdita di ogni idoneità per il processo serigrafico; al contrario la presenza di una polvere ben dispersa nel solvente permette anche alle catene polimeriche del legante di interagire in modo ottimale con la superficie della polvere stessa formando un sistema in cui la polvere è perfettamente dispersa all'interno della matrice polimerica. La stabilità di A in soluzione acquosa è stata investigata tramite misure di potenziale zeta: una proprietà fisica mostrata da ogni particella in sospensione. Un alto valore di potenziale zeta (in valore assoluto) indica una sospensione stabile in quanto le particelle non agglomerano a causa di repulsioni elettrostatiche, al contrario un valore basso indica una scarsa stabilizzazione. Generalmente un potenziale zeta di 30 mV (in valore assoluto) viene considerato come il valore minimo per considerare una sospensione stabile

[43]. Un valore di potenziale zeta positivo indica che la superficie della polvere presenta una carica positiva, al contrario negativa. In questo caso la misura è stata effettuata su una sospensione al 5 vol% di GDC in H<sub>2</sub>O e l'andamento del potenziale zeta in funzione del pH è riportato in Figura 32.

La GDC al suo pH naturale (6.09) mostra un valore di potenziale zeta pari a 50 mV, indice di una buona stabilizzazione elettrostatica; dopo il punto isoelettrico (pH = 8.14) si assiste ad un cambio della carica superficiale, da positivo a negativo, fenomeno attribuibile all'assorbimento del gruppo OH<sup>-</sup> sulla superficie della polvere. Il valore massimo di stabilizzazione elettrostatica si raggiunge a circa pH 10 dove il valore del potenziale zeta è di circa -63 mV.

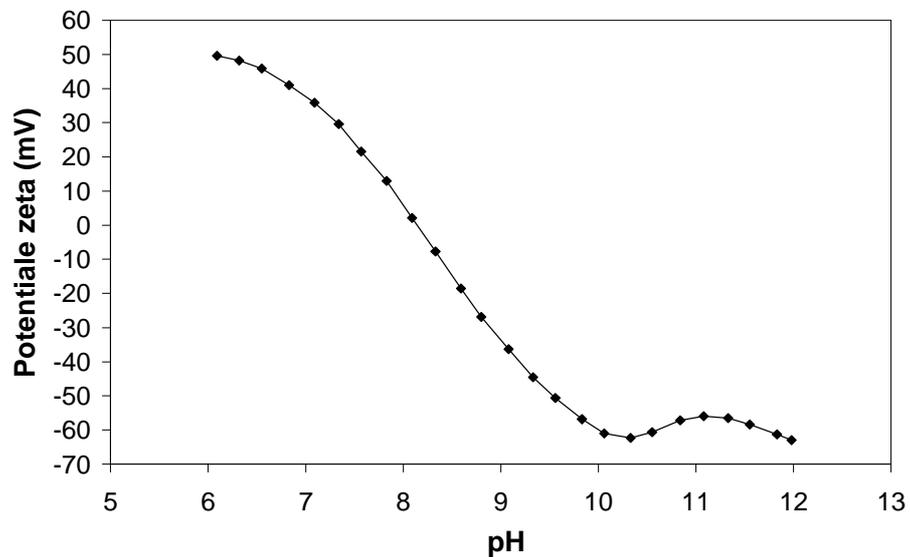


Figura 32. Potenziale zeta in funzione del pH per una sospensione acquosa di GDC.

Nonostante la GDC possa essere ben dispersa operando sul pH in quanto è possibile superare il valore di 30 mV, è stato comunque deciso di utilizzare un disperdente per ottenere una dispersione ottimale e stabile nel tempo. Per poter individuare il miglior disperdente da aggiungere sono state effettuate delle prove di sedimentazione utilizzando otto disperdenti diversi. Essendo prodotti commerciali non è possibile conoscerne l'esatta struttura chimica, ma solo un'indicazione di carattere generale riguardo al gruppo funzionale: acrilico per

i disperdenti 1, 3, 4 e 8, carbossilico per 2 e 7, ammino per il 6 e presenza di cariche sia negative che positive per il disperdente 5 (Tabella XIV). Le prove si effettuano ponendo le sospensioni in cilindri graduati ed osservando la velocità con cui le particelle ceramiche si depositano sul fondo, la compattezza e l'altezza del sedimento. Una bassa velocità di sedimentazione e l'assenza di un liquido surnatante limpido sono indici di una buona stabilità della sospensione. Per le prove di sedimentazione della GDC pura sono state preparate otto sospensioni all'1 vol% di GDC in H<sub>2</sub>O/PG mentre per il calcolo della quantità di deflocculante da aggiungere, si utilizza la seguente uguaglianza ponendo il secondo termine uguale a  $2 \cdot 10^{-4}$ . Questo valore deriva da prove sperimentali precedentemente condotte nel nostro laboratorio e già utilizzato per la formulazione degli inchiostri serigrafici in matrice acquosa [34].

$$\frac{g_{\text{disperdente}}}{g_{\text{polvere}} \cdot SSA_{\text{polvere}}} = \frac{g_{\text{disperdente}}}{m^2} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Tabella XIV. Disperdenti per soluzioni acquose utilizzate per le prove di sedimentazione.

<b>Sigla</b>	<b>Disperdente</b>	<b>Produttore</b>	<b>Descrizione</b>
1	Duramax D3007	Rohm and Haas	Polimero acrilico
2	Acumer 9210	Rohm and Haas	Policarbossilato
3	Duramax B1050	Rohm and Haas	Polimero acrilico
4	Dolapix CA	Zschimmer & Schwarz	Polimero acrilico
5	Dolapix PC 33	Zschimmer & Schwarz	Polielettrolita
6	Dolapix A 88	Zschimmer & Schwarz	Ammino Alcol
7	Norasol 570 N	Norsohaas	Policarbossilato
8	Darvan 821-A	Vanderbilt	Acido poliacrilico

Tutti i disperdenti testati, tranne il numero 3, risultano efficienti, riuscendo a mantenere la sospensione ben defloccolata anche dopo 36 h dall'inizio della prova, tra questi è stato scelto il numero 8 in quanto a fine prova presenta un

surnatante ancora torbido indice del fatto di una buona stabilizzazione anche delle particelle più fini (Figura 33). Nel caso del disperdente 3 la sospensione comincia a deflocculare quasi immediatamente dopo il suo trasferimento nel cilindro con formazione di un surnatante limpido; la causa di questo comportamento è da attribuire alla degradazione del prodotto. Come detto il disperdente 8, un sale di ammonio di un acido poliacrilico (PAA<sup>-</sup>) è stato scelto come disperdente migliore e la sua concentrazione ottimale da aggiungere all'inchiostro è stata determinata tramite misure di potenziale zeta. La misura è stata effettuata su una sospensione di GDC (5 vol%) in H<sub>2</sub>O/PG in rapporto ponderale 1:1 ed utilizzando il PAA<sup>-</sup> come titolante; in tal modo seguendo il potenziale zeta in funzione del volume di PAA<sup>-</sup> aggiunto è possibile trovare la concentrazione di disperdente che assicura la massima stabilità della sospensione.



Figura 33. Comportamento dopo 36 ore delle sospensioni di GDC con i diversi disperdenti considerati. (I numeri corrispondono ai disperdenti riportati in tabella XIV).

La curva del potenziale zeta in funzione della quantità di PAA<sup>-</sup> (Figura 34) mostra un profilo sigmoideo i cui valori di inizio e fine sono simmetrici. È interessante notare l'effetto pseudo-surfatante indotto dal PG che porta il potenziale zeta da + 50 mV in acqua ad +218 mV nella miscela dei due

solventi (Figura 32 ed 34). La sospensione risulta perfettamente stabilizzata anche in assenza di disperdente, inoltre ulteriori aggiunte fino ad 1 ml non provocano variazioni del potenziale zeta, mentre oltre questo valore si osserva un netto viraggio che porta il potenziale zeta a -218 mV. In questo caso, è possibile ipotizzare che ci sia un assorbimento competitivo del PG e PAA<sup>-</sup> sulla superficie della GDC, dove per quantità minori di 1 ml prevale il PG, mentre oltre prevale l'assorbimento di PAA<sup>-</sup> che induce una carica negativa sulla GDC. Da questi risultati si deduce che il disperdente non apporta ulteriore stabilizzazione alla sospensione, ciò nonostante il cambio di carica superficiale può favorire l'interazione ad idrogeno con i gruppi idrofili presenti sulle catene polimeriche. Infatti al fine di formulare un inchiostro stabile è importante che tutti i componenti interagiscano con la superficie della polvere.

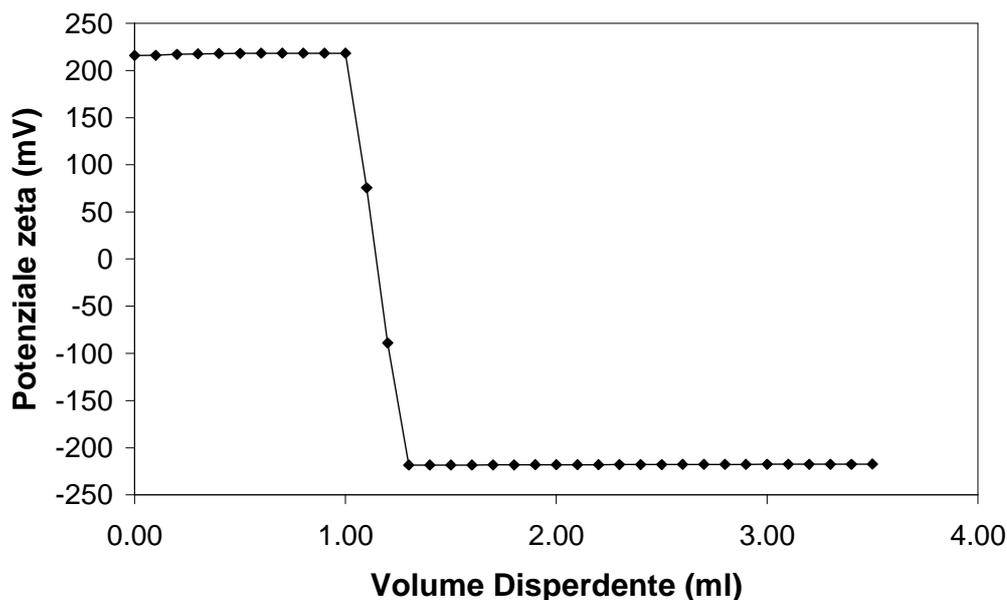


Figura 34. Potenziale zeta di GDC in funzione di PAA<sup>-</sup> aggiunto.

La presenza di una carica superficiale negativa favorisce l'interazione e porta alla formazione di un sistema ben strutturato ed omogeneo dove la polvere stessa si posiziona a ponte tra le catene polimeriche, agendo essa stessa da legante favorendo l'instaurazione di network tra tutti i componenti

dell'inchiostro. Pertanto anche se il PAA<sup>-</sup> non apporta ulteriore stabilizzazione alla sospensione è stato deciso di utilizzarlo per l'effetto che porta ad un cambio di carica superficiale; come quantità ottimale è stata scelta la quantità minima che porta il potenziale zeta al valore di -218 mV.

#### **6.2.4. Scelta del legante**

La funzione principale del legante è di legare insieme le particelle di polvere e farle aderire, sotto forma di film sottile coerente, alla superficie del supporto. Il legante dona all'inchiostro determinate caratteristiche reologiche, come pseudo plasticità e tissotropia, fondamentali nel processo serigrafico [36]. La pseudo plasticità è una caratteristica dei fluidi non newtoniani la cui viscosità diminuisce all'aumentare dello sforzo di taglio applicato. Mentre la tissotropia è la diminuzione della viscosità apparente in condizioni di gradiente di velocità o sforzo di taglio costante, seguito da un graduale recupero secondo un ciclo di isteresi quando sforzo o gradiente cessano. Il recupero del valore iniziale dipende dal tempo. La scelta del legante costituisce un altro aspetto cruciale nella formulazione degli inchiostri [44].

In questo caso l'attenzione è stata focalizzata su sistemi formati da due polimeri in grado di interagire tra di loro per formare un interpolimero con caratteristiche sinergiche tra quelle dei singoli componenti. Infatti, i polimeri in soluzione possono interagire tra di loro tramite legami ad idrogeno tra i gruppi sostituenti oppure via interazioni idrofobiche tra le catene polimeriche. Le interazioni portano alla formazione di un reticolo polimerico intermolecolare (interpolimero) le cui caratteristiche reologiche dipendono dalla forza e dalla natura delle interazioni stabilite [37,38]. Una diretta conseguenza dell'effetto sinergico dell'interpolimero è l'incremento di viscosità che si traduce nella possibilità di modulare la viscosità del sistema variando il tipo di polimeri utilizzati [45]. Questo fenomeno migliora la stabilità alla temperatura o alle forze di taglio del sistema e nel contempo può essere sfruttato anche per formulare inchiostri con alti carichi in solido, in quanto si necessita di piccole

quantità di legante per raggiungere la viscosità desiderata. Quindi sia le interazioni ad idrogeno che quelle idrofobiche, portano ad un aumento della viscosità e di conseguenza, modificando semplicemente la natura e la forza delle interazioni tra i singoli polimeri, è possibile ottimizzare la viscosità dell'inchiostro finale.

Le analisi di spettroscopia FT-IR offrono un semplice e veloce metodo per individuare e quantificare il grado di interazione che si stabilisce tra i due polimeri leganti. Questo può essere valutato confrontando gli spettri dei singoli polimeri, della miscela dei polimeri preparata tramite miscelazione meccanica e della stessa miscela fatta precipitare in soluzione acquosa [46]. La miscela precipitata viene preparata sciogliendo i polimeri in acqua e quindi facendoli interagire tra di loro per formare l'interpolimero che in seguito viene recuperato effettuando un'estrazione con acetone. Lo spettro della semplice miscela meccanica corrisponde alla sovrapposizione degli spettri dei singoli componenti della miscela; al contrario lo spettro della miscela precipitata, qualora si crei interazione, mostra bande di assorbimento, dove può avvenire l'interazione, spostate a numeri d'onda minori o maggiori a seconda che i due polimeri interagiscono tramite interazioni ad idrogeno o idrofobiche. L'instaurarsi delle prime porta ad un allungamento dei legami ed alla formazione di un network aperto che si traduce nella richiesta di minore energia per far vibrare i legami; al contrario le interazioni idrofobiche portano ad un raggomitolamento generale delle catene che richiedono maggiore energia per far vibrare i legami. Quindi secondo questo principio un  $\Delta\nu > 0$  indica un'interazione principalmente via idrogeno, altrimenti  $\Delta\nu < 0$  un'interazione idrofobica (il  $\Delta\nu$  viene calcolato dalla differenza dei numeri d'onda del picco di assorbimento considerato tra quello della semplice miscela meccanica e precipitata,  $\Delta\nu = \nu_{\text{miscela semplice}} - \nu_{\text{miscela precipitata}}$ ).

Le miscele di polimeri considerate in questo lavoro, sebbene differenti per struttura chimica, interagiscono tra di loro via interazioni ad idrogeno ed idrofobiche ed in tutti i casi sono presenti in rapporto 1:1 rispetto al peso, rapporto che assicura il massimo dell'interazione [47].

I primi sistemi indagati sono quelli formati da CMC-MHEC, PVP-MHEC, PVP-Alg e PVA-Alg, le analisi FT-IR sono state condotte per ogni polimero e gli spettri sono stati confrontati con quelli ottenuti dalla semplice e precipitata miscela. La Figura 35 mostra lo spettro della singola MHEC ed CMC, della rispettiva miscela e della miscela precipitata. Tre regioni degli spettri sono di grande importanza: quella dello stretching del gruppo C-O ( $1085-1150\text{ cm}^{-1}$ ), del gruppo C=O ( $1600-1750\text{ cm}^{-1}$ ) e del gruppo O-H ( $3200-3550\text{ cm}^{-1}$ ) dove può avvenire interazione ad idrogeno. Nello spettro della MHEC il picco situato a  $1000-1180\text{ cm}^{-1}$  è attribuito allo stretching del gruppo C-O, il picco a  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  allo stretching del gruppo C-H, mentre l'ampia banda a numeri d'onda maggiori è dovuta allo stretching del gruppo O-H. Lo spettro della CMC mostra un picco intenso a  $1635\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching del gruppo carbonile C=O, mentre le altre bande fra  $1000-1200$ ,  $2800-3000$  e  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$  sono attribuite in analogia a quanto fatto MHEC. Lo spettro della miscela (CMC-MHEC 50:50 in peso presenta le bande di assorbimento a numeri d'onda caratteristici dei componenti puri, mentre lo spettro della miscela precipitata mostra uno spettro simile alla semplice miscela, ma le bande dei gruppi O-H e C-O sono spostate a numeri d'onda minori, fenomeno attribuibile all'instaurazione di un legame ad idrogeno. In particolare la banda del gruppo C=O è spostata di soli  $5\text{ cm}^{-1}$ , indicando che il gruppo carbonile interagisce via idrogeno in misura minore rispetto agli altri gruppi.

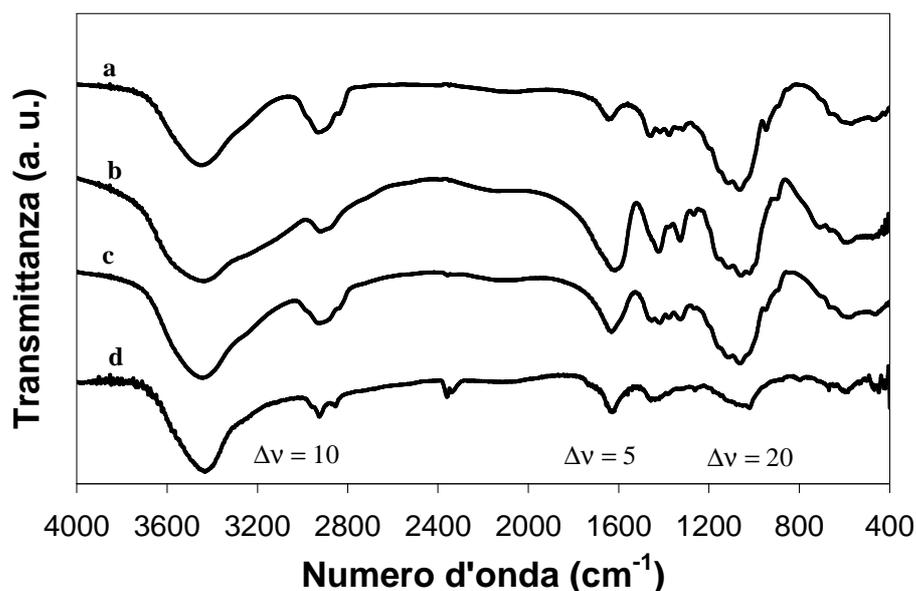


Figura 35. Spettri FTIR di a) MHEC, b) CMC, c) CMC-MHEC miscela e d) CMC-MHEC miscela precipitata.

Gli spettri di PVP, PVA e delle loro rispettive miscele semplici e precipitate sono riportati in Figura 36, 37, 38. Le bande sono state assegnate come per gli spettri dell'MHEC e CMC ed anche in questo caso le regioni di interesse sono situate nell'intervallo di numeri d'onda dove cadono gli stretching dei gruppi C-O, C=O ed O-H. Nel caso del PVP la banda a 1020-1300 cm<sup>-1</sup> è attribuita allo stretching del gruppo N-C, tuttavia questo gruppo non partecipa al legame idrogeno a causa del suo ingombro sterico, mentre per il PVA, lo stretching per il gruppo C=O non è presente. Infine l'alginato presenta le stesse bande di assorbimento dei derivati idrosolubili della cellulosa. Per la miscela precipitata PVP-MHEC si osserva un andamento simile al sistema MHEC-CMC, dove, anche in questo caso le bande prese in considerazione sono spostate a numeri d'onda minori, indicando che tra i due polimeri avviene un'interazione ad idrogeno.

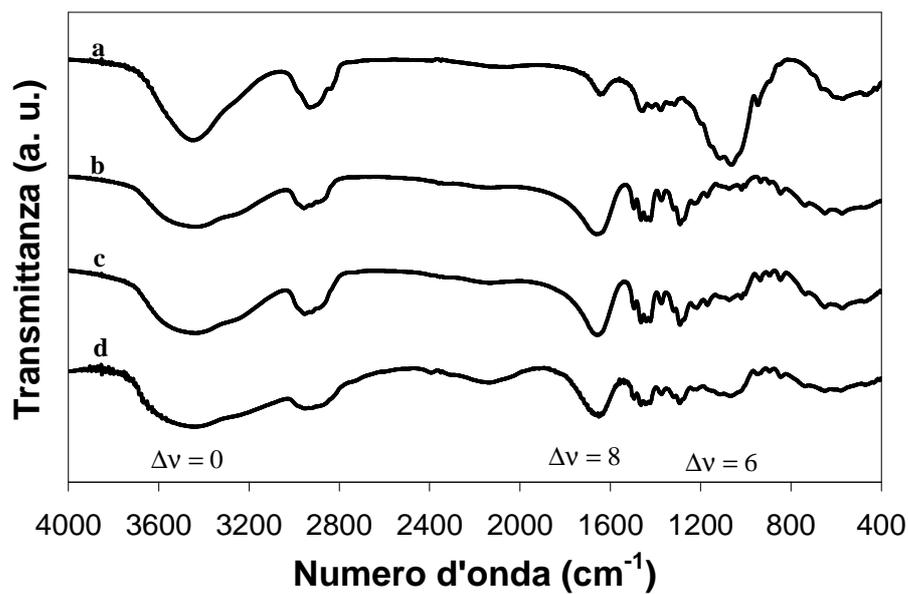


Figura 36. Spettri FTIR di a) MHEC, b) PVP, c) PVP-MHEC miscela e d) PVP-MHEC miscela precipitata.

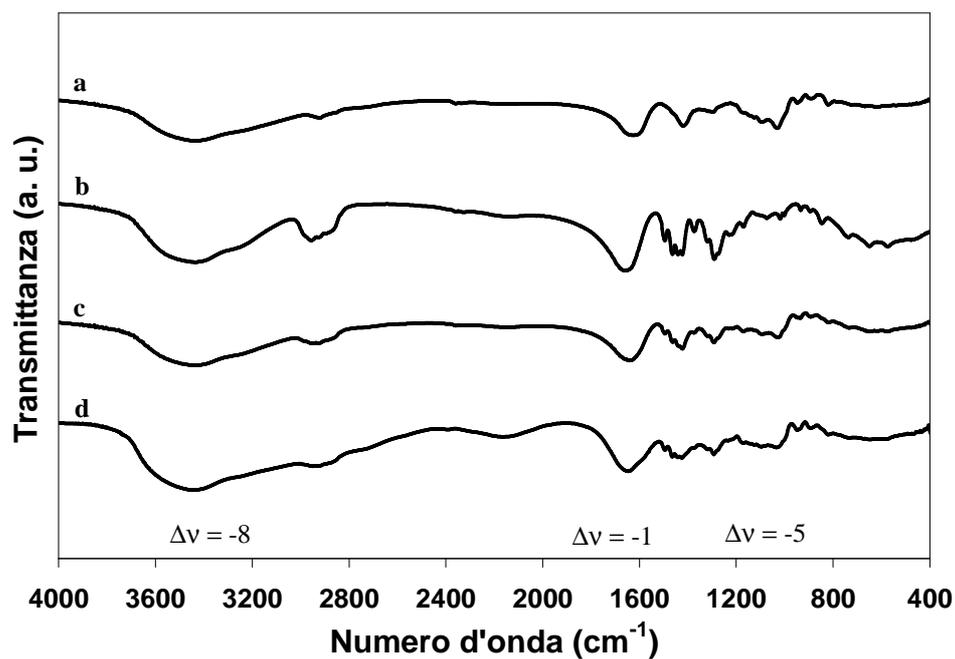


Figura 37. Spettri FTIR di a) Alg, b) PVP, c) PVP-Alg miscela e d) PVP-Alg miscela precipitata.

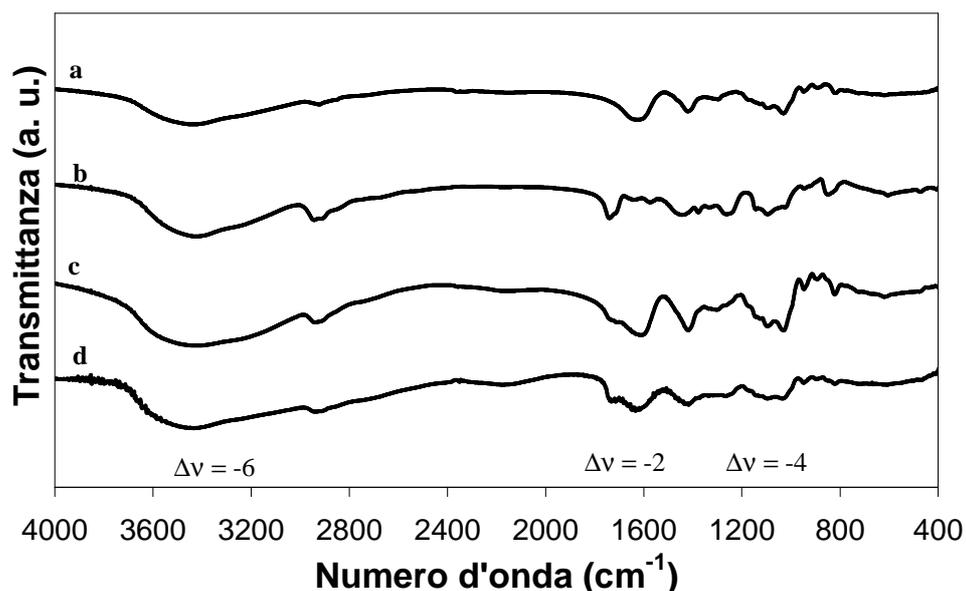


Figura 38. Spettri FTIR di a) Alg, b) PVA, c) PVA-Alg miscela e d) PVA-Alg miscela precipitata.

Le interazioni tra PVP-MHEC sono più deboli rispetto a quelle osservate per il sistema CMC-MHEC. La maggiore interazione tra PVP ed MHEC avviene via il gruppo carbonile C=O, mentre il gruppo O-C mostra uno spostamento di  $6 \text{ cm}^{-1}$  ed il gruppo OH non partecipa all'interazione (Tabella XV).

A differenza degli altri, i sistemi PVP-Alg e PVA-Alg mostrano bande di assorbimento spostate a numeri d'onda maggiori (Figura 37-38, Tabella XV). Questo fenomeno indica che tra i polimeri costituenti il sistema non avviene un'interazione idrogeno, ma essi interagiscono principalmente attraverso interazioni idrofobiche che portano alla formazione di aggregati legati idrofobicamente simili alle micelle tensioattive. Il reticolo polimerico che si forma richiede maggiore energia per vibrare in quanto le catene polimeriche sono in intimo contatto e fortemente legate tra loro.

Tabella XV. Spostamenti di banda ( $\Delta\nu$ ) per i sistemi di leganti indagati via analisi FT-IR.

Sistema		Interazione		
		O-H	C=O	C-O
CMC-MHEC	$\Delta\nu$	10	5	20
PVP-MHEC	$\Delta\nu$	0	8	6
PVP-Alg	$\Delta\nu$	-8	-1	-5
PVA-Alg	$\Delta\nu$	-6	-2	-4

Quindi è possibile ipotizzare che i legami ad idrogeno nei sistemi MHEC-CMC ed PVP-MHEC distendono le catene polimeriche e portano alla formazione di interpolimero la cui struttura è aperta. Al contrario, in PVP-Alg e PVA-Alg, i polimeri si avvolgono su se stessi portando ad una struttura più chiusa che richiede maggiore energia per vibrare. La formazione di un reticolo polimerico maggiormente aperto permette una dispersione più omogenea della polvere al suo interno aumentando anche l'interazione con la superficie della polvere. In questo modo è possibile ottenere un inchiostro in cui tutti i componenti interagiscono efficacemente con la polvere aumentandone la stabilità.

### 6.2.5. Formulazione degli inchiostri

I primi quattro lotti di inchiostri sono stati formulati, mantenendo costante il carico in polvere (A), la composizione e la quantità del solvente ( $H_2O/PG = 1/1$ ), la natura e la quantità di disperdente ( $PAA^-$ ) e variando quindi solo la natura del sistema di leganti, ma senza alterarne la quantità. La quantità è stata decisa in base a quanto ottimizzato in precedenza per inchiostri in matrice acquosa [34]. Le composizioni realizzate sono riportate in Tabella XVI.

Tabella XVI. Composizione degli inchiostri realizzati.

Inchiostro	Polvere A (wt %)	Solvente		PAA <sup>-</sup> (wt %)	Legante	
		PG (wt %)	H <sub>2</sub> O (wt %)		Leg <sub>1</sub> (wt %)	Leg <sub>2</sub> (wt %)
A(CMC-MHEC)	50.70	24.11	24.11	0.02	0.53	0.53
A(PVP-MHEC)	50.70	24.11	24.11	0.02	0.53	0.53
A(PVP-Alg)	50.70	24.11	24.11	0.02	0.53	0.53
A(PVP-Alg)	50.70	24.11	24.11	0.02	0.53	0.53

La preparazione degli inchiostri prevede uno stadio preliminare di miscelazione nel mortaio d'agata, seguito da trattamento in mulino a tre rulli dove si ottiene un'omogeneizzazione ottimale; sul prodotto finale viene eseguita un'attenta analisi reologica.

Le curve di flusso mostrano un comportamento di tipo pseudo plastico tipico degli inchiostri utilizzati per il processo serigrafico. Infatti durante il processo di stampa la viscosità degli inchiostri deve diminuire per permetterne un agevole passaggio attraverso le maglie del retino. Al contrario se la viscosità dell'inchiostro è troppo alta può occludere le maglie del retino ottenendo un processo di stampa incompleto. Gli inchiostri presentano valori di viscosità iniziali simili tra loro, che diminuiscono gradualmente all'aumentare dello shear rate (Figura 39). Ad alti shear rate, gli inchiostri mostrano valori di viscosità nettamente più bassi rispetto a quelli iniziali e tra tutti l'inchiostro A(PVP-MHEC) è quello che mostra il valore più basso.

Gli inchiostri si differenziano tra loro per il comportamento tissotropico (Figura 40). Solo gli inchiostri con i sistemi PVP-MHEC ed CMC-MHEC recuperano lentamente il valore di equilibrio della viscosità mentre gli altri due sistemi praticamente non mostrano comportamento tissotropico, riacquistando velocemente il valore di equilibrio della viscosità. Quest'ultima proprietà è molto importante in quanto influenza il livellamento dell'inchiostro sul substrato. Se dopo il passaggio delle racle il valore di viscosità rimane basso per un certo periodo, l'inchiostro ha la possibilità di riarrangiarsi sul substrato eliminando i segni lasciati dalle maglie del retino. Al contrario, senza

comportamento tissotropico l'inchiostro recupera velocemente il valore di viscosità iniziale, non riuscendo quindi ad eliminare i segni delle maglie.

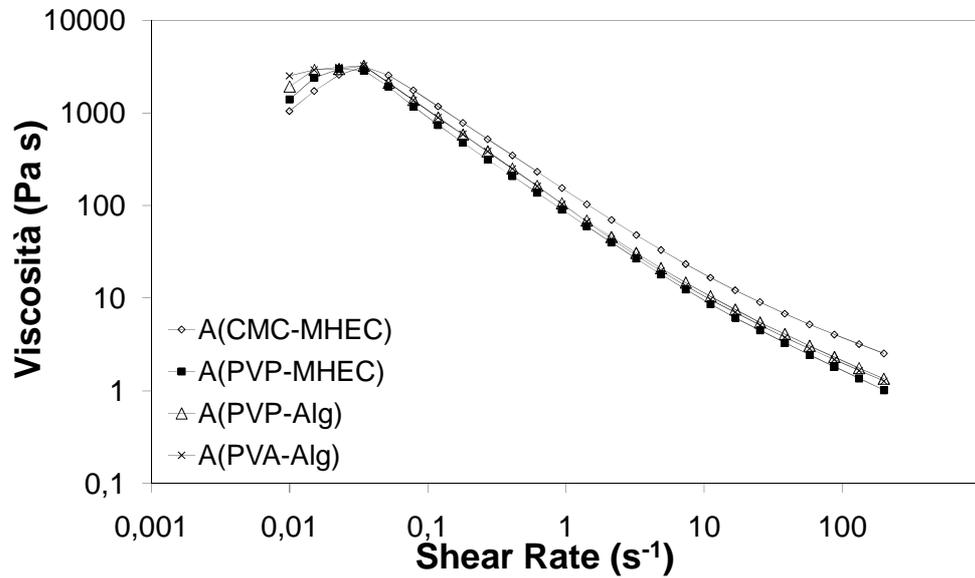


Figura 39. Curve di flusso degli inchiostri preparati.

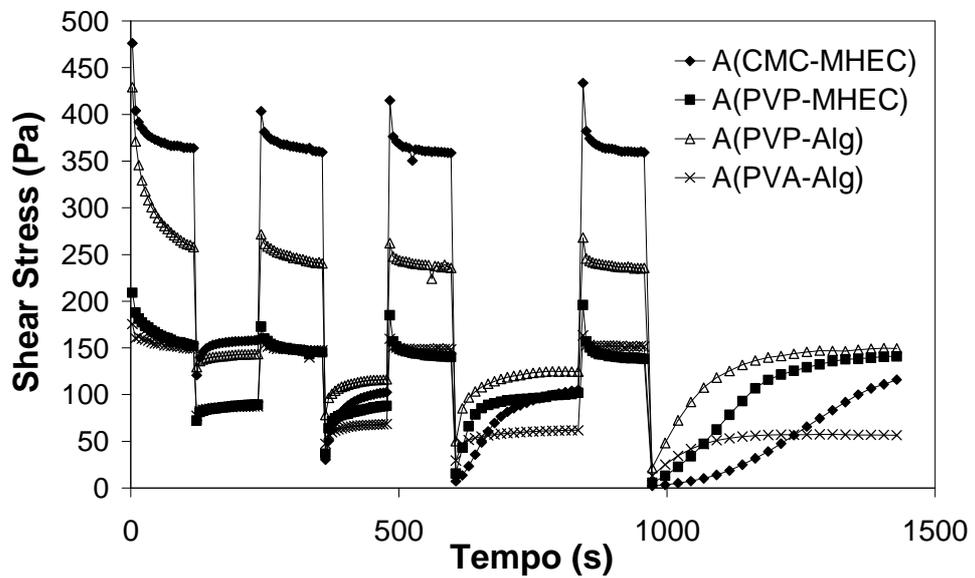


Figura 40. Comportamento tissotropico degli inchiostri investigati.

Confrontando i dati ricavati dalle analisi di caratterizzazione FT-IR sui sistemi leganti (Tabella XV) con le analisi tissotropiche (Figura 40) si osserva che i sistemi che mostrano comportamento tissotropico, sono quelli che

interagiscono principalmente via interazione idrogeno. In questi casi la formazione di un interpolimero ben reticolato reagisce agli sforzi di taglio deformandosi, ma senza rottura della struttura originaria. Il sistema riacquista il valore iniziale di viscosità dopo un certo tempo secondo un processo reversibile.

Gli inchiostri sono stati depositati tramite serigrafia su anodi in verde di NiO/GDC contenenti carbon black. Quest'ultimo conferisce un buon grado di porosità e nel contempo favorisce il ritiro lineare dell'anodo durante il trattamento termico aiutando il processo di densificazione dell'elettrolita.

I film depositati in verde sono stati osservati tramite microscopia ottica e in nessun caso è stata ottenuta una deposizione ottimale. Infatti, come notato dalle curve di flusso, i valori troppo alti di viscosità ad alti shear rate portano a delle deposizioni con difetti, molto più evidenti nel caso degli inchiostri A(PVP-Alg) ed A(PVA-Alg). In questi ultimi due casi, l'assenza del comportamento tissotropico non permette nemmeno agli inchiostri di livellarsi sul substrato e di attenuare i segni lasciati dal retino (Figura 41). Il risultato migliore comunque è stato ottenuto con l'inchiostro A(PVP-MHEC) come legante il quale mostra il migliore livellamento sul substrato; infatti sebbene l'inchiostro A(CMC-MHEC) mostri un comportamento tissotropico migliore rispetto all'inchiostro A(PVP-MHEC) recuperando più lentamente il valore iniziale di viscosità (Figura 40), il suo alto valore di viscosità ad alti shear rate produce difetti di deposizione più marcati che in seguito non vengono del tutto eliminati.

Le semicelle sono state in seguito trattate termicamente a 1500°C per 2h seguendo un ciclo termico precedentemente ottimizzato. Il ciclo prevede un burn out fino a 600°C, per eliminare completamente tutti gli organici, ed uno stadio di sinterizzazione fino a 1500°C. In nessun caso si è ottenuto un film densificato ed anzi con gli inchiostri A(PVP-Alg) ed A(PVA-Alg) il film è risultato completamente criccato (Figura 42-45).

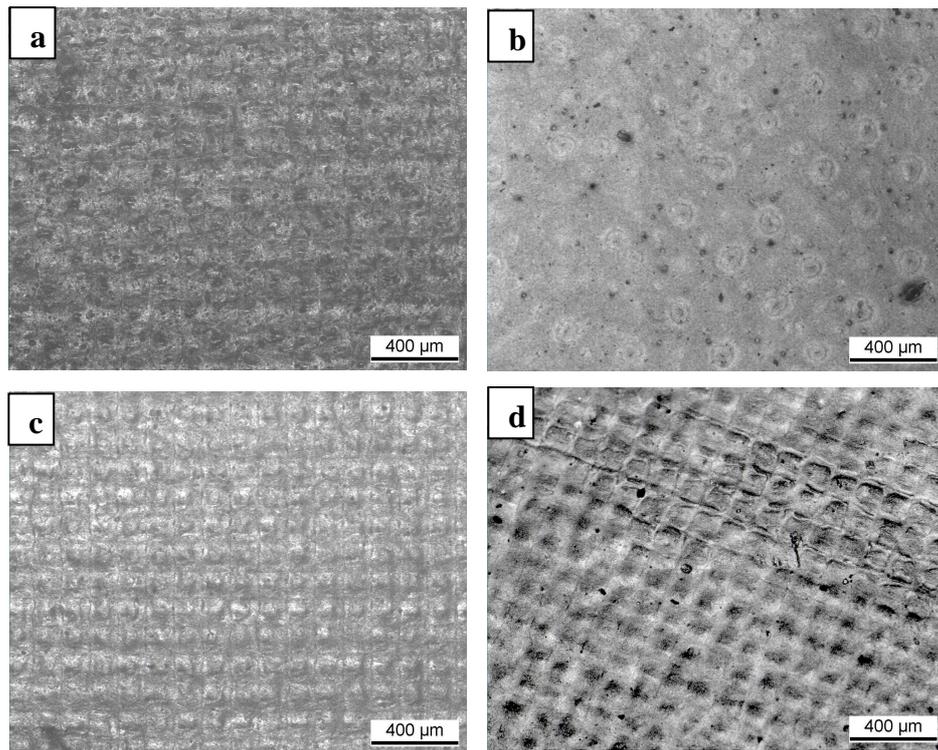


Figura 41. Micrografie ottiche dei film depositati. a) A(CMC-MHEC), b) A(PVP-MHEC), c) A(PVP-Alg) e d) A(PVA-Alg).

In questi ultimi due casi, la marcata presenza di cricche è dovuto ad un comportamento reologico non ottimale degli inchiostri che crea difetti già nel film in verde dopo deposizione. Come osservato anche dalle analisi FT-IR (Tabella XV), i polimeri di questi sistemi interagiscono principalmente via interazioni idrofobiche e quindi la mancanza di una buona reticolazione non permette l'interazione ottimale con la polvere e la sua completa dispersione all'interno della matrice polimerica. Le disomogeneità dello strato depositato creano delle tensioni e stress durante la sinterizzazione che rompono il film in un gruppo di "isole" lasciando scoperto anche il substrato [13]. Al contrario i leganti CMC-MHEC ed PVP-MHEC mostrano una buona interazione via idrogeno e quindi la formazione di un network maggiormente strutturato; i risultanti inchiostri si livellano meglio sui substrati ottenendo in fase di cottura un film sinterizzato continuo e privo di cricche. Inoltre nel caso di A(PVP-MHEC) un valore di viscosità minore permette un livellamento migliore del

film sul substrato. I risultati indicano che gli inchiostri contenenti CMC-MHEC ed PVP-MHEC mostrano un buon grado di interazioni ad idrogeno ed un comportamento tissotropico che assicura un buon riarrangiamento sul substrato; tuttavia i valori di viscosità ad alti shear rate risultano troppo alti per livellare efficacemente. Il fenomeno è più accentuato per l'inchiostro A(CMC-MHEC) proprio a causa del suo più alto valore di viscosità, nonostante il sistema di leganti mostra il più alto grado di interazione ad idrogeno rispetto agli altri sistemi investigati ed il migliore comportamento tissotropico.

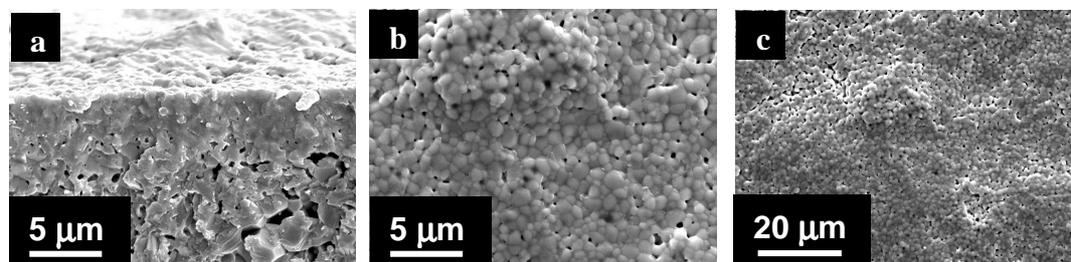


Figura 42. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro CMC-MHEC). La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

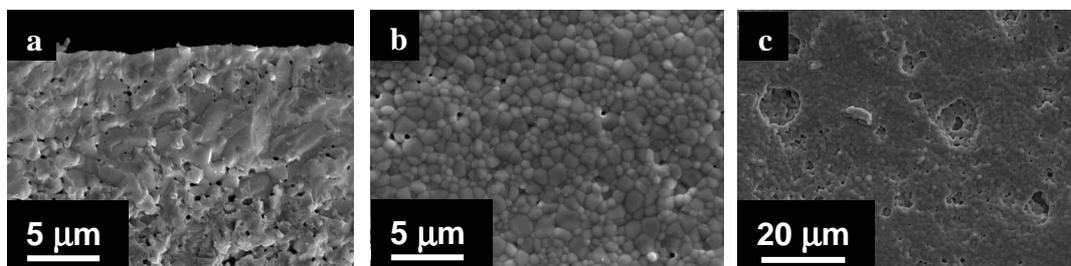


Figura 43. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro PVP-MHEC). La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

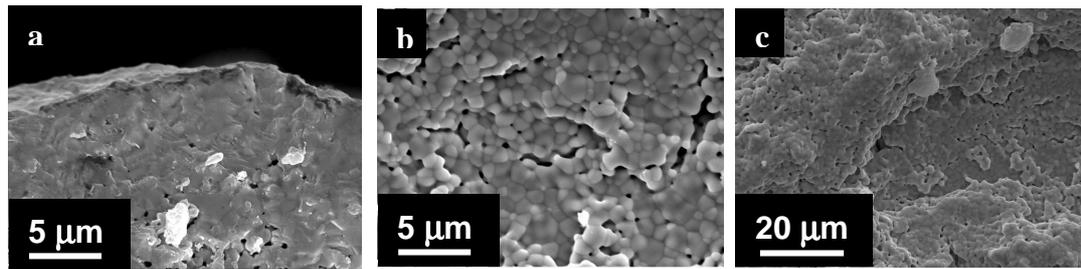


Figura 44. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro PVP-Alg). La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

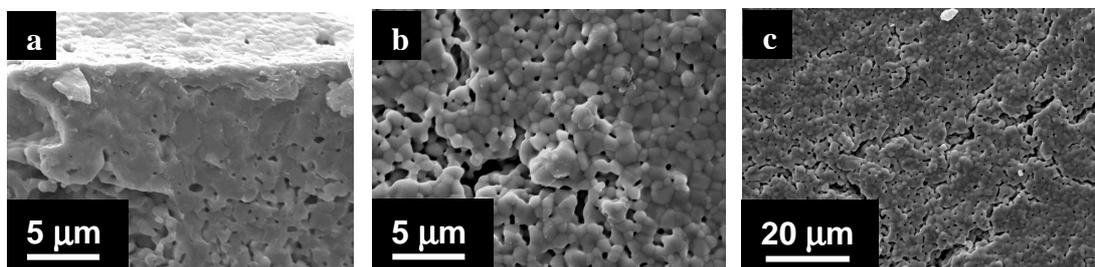


Figura 45. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro PVA-Alg). La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

#### 6.2.6. Scelta di un nuovo legante

Per migliorare la qualità delle deposizioni, è necessario ottenere un inchiostro che mostri ad alti shear rate un valore di viscosità più bassa rispetto ai precedenti e contemporaneamente possenga un buon comportamento tissotropico. Una possibile soluzione a questo problema potrebbe essere la formulazione di un inchiostro contenente il sistema CMC-MHEC come legante, ma in quantità minore all'1 wt% utilizzato in precedenza per diminuire la viscosità dell'inchiostro finale (Tabella XVI). Infatti la viscosità dipende anche dal rapporto legante/polvere e quindi, variando la percentuale del legante oppure il carico in solido, è possibile modulare la viscosità dell'inchiostro. Una quantità di legante minore del 1 wt% ha portato a un inchiostro troppo liquido per essere applicato tramite serigrafia ed a fenomeni di separazione di fase in quanto il legante, data la bassa quantità, non riesce ad interagire con tutte le

particelle di polvere. Per questo motivo l'attenzione è stata rivolta alla ricerca di un altro sistema di leganti che assicurasse una buona reticolazione tra i polimeri, una viscosità bassa ed un buon comportamento tissotropico nel risultante inchiostro. E' stato quindi investigato il sistema PVP-MHEC, tuttavia come osservato dalle analisi FT-IR tra i due polimeri il grado di interazioni ad idrogeno è minore rispetto al sistema CMC-MHEC. Per questo motivo, nella formulazione di un nuovo inchiostro, è stato cercato un altro derivato idrosolubile della cellulosa in grado di stabilire un grado maggiore di interazioni ad idrogeno con PVP. Contemporaneamente è stato investigato anche il polietilene glicole (PEG) come possibile legante. Questo polimero, grazie alla presenza di gruppi idrofili, è in grado anch'esso di stabilire interazioni con gli altri componenti dell'inchiostro in maniera analoga al PVP. Il PEG, inoltre, possiede anche una funzione di plastificante per le cellulose, in quanto introducendosi tra le sue macromolecole ne agevola lo scorrimento. Quest'ultima proprietà potrebbe quindi aiutare a migliorare la qualità delle deposizioni [41].

Come co-legante sia per il PVP che per il PEG è stata scelta l'idrossietilcellulosa (HEC) che si differenzia dalla MHEC per l'assenza di un gruppo metile sul gruppo R sostituito della cellulosa ( $R = H$  o  $C_2H_4OH$ ,  $H$  o  $C_3H_6OH$ , per HEC e MHEC rispettivamente, Figura 30). La presenza di un gruppo sostituito con catena più corta crea minore ingombro sterico e quindi può agevolare l'interazione con l'altro polimero il che porta ad aumentare il grado di reticolazione del sistema di leganti.

Per formulare i nuovi inchiostri sono state investigate tre diverse HEC, denominate HEC 1, HEC 2 ed HEC 3, con un diverso grado di sostituzione del gruppo R (Figura 30) e diversa lunghezza delle macromolecole dove la maggiore presenza del gruppo R e maggiore lunghezza di catena si traduce in una maggiore viscosità dell'inchiostro (Tabella XVII). Analogamente a quanto fatto precedentemente il grado di interazione delle HEC, con il PVP ed il PEG è stato investigato via spettroscopia FT-IR ed in seguito per confermare le interazioni, i sistemi sono stati analizzati anche via spettroscopia UV, in quanto

anche questa tecnica offre un semplice e veloce metodo per quantificare le interazioni.

Tabella XVII. Viscosità dei derivati idrosolubili della cellulosa

<b>Cellulosa</b>	<b>Viscosità (mPa s)</b>
HEC 1	8000-11000
HEC 2	6000-7500
HEC 3	300-500

Analogamente a quanto fatto precedentemente le bande prese in considerazione sono quelle situate nella regione in cui può avvenire un'interazione ad idrogeno cioè quelle relative agli stretching dei gruppi O-H, C=O e C-O dove, dallo spostamento delle stesse, è possibile individuare il grado di interazione.

Nelle Figure 46, 47 e 48 si riportano gli spettri IR dei sistemi di PVP con HEC 1, HEC 2 ed HEC 3, in ogni figura è riportato lo spettro dei composti puri, della miscela semplice (preparata tramite miscelazione meccanica) e di quella precipitata (disciolta in acqua e precipitata con acetone). Anche in questo caso sono state confrontati gli spettri delle miscele semplici e precipitate tenendo conto dello spostamento delle bande di interesse. L'interazione delle HEC con il PVP provoca in tutti i casi uno spostamento verso numeri d'onda minori come indicazione di un'interazione ad idrogeno maggiore anche a quanto constatato nel caso della miscela con MHEC (Figura 36). Il grado di interazione maggiore è dovuto probabilmente al minore ingombro sterico del gruppo sostituito nei polimeri HEC rispetto ad MHEC, che quindi riesce meglio ad interagire con il PVP.

Nei sistemi con HEC lo shift maggiore verso numeri d'onda minori lo si constata nelle miscele con HEC 1 ed HEC 3 cioè le due cellulose a più alta e bassa viscosità rispettivamente. Nel primo caso la buona interazione può essere attribuita alla maggiore presenza dei gruppi sostituenti R che di conseguenza formano un alto grado di interazioni. Al contrario, con HEC 3 a seguito del minore numero di gruppi R ed una lunghezza di catena minore, si crea una più

facile coordinazione con il PVP che porta ad aumentare maggiormente il grado di interazione ad idrogeno anche rispetto ad HEC 1 (Figure 46-48).

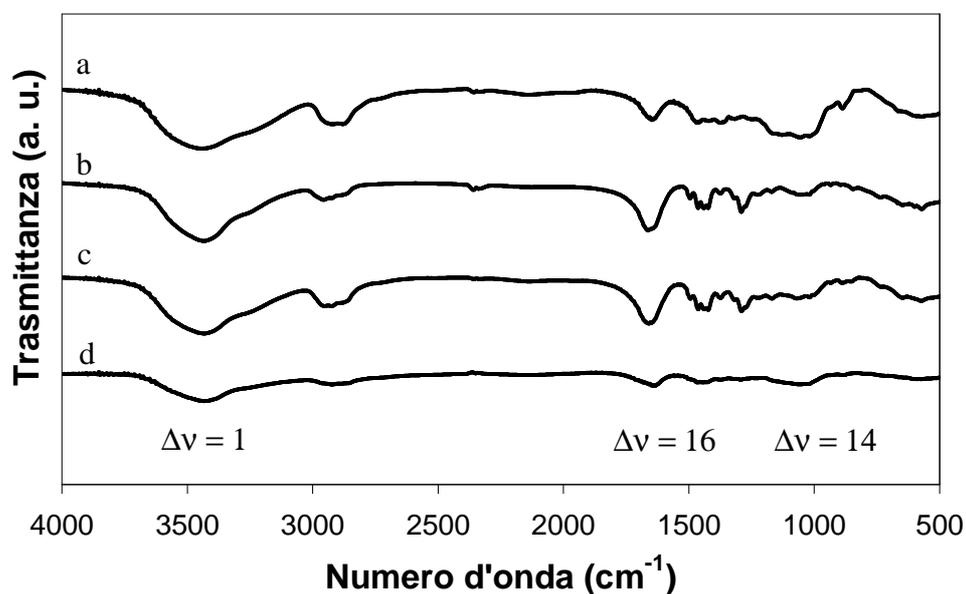


Figura. 46. Spettri FTIR di a) HEC 1, b) PVP, c) PVP-HEC 1 miscela e d) PVP-HEC 1 miscela precipitata.

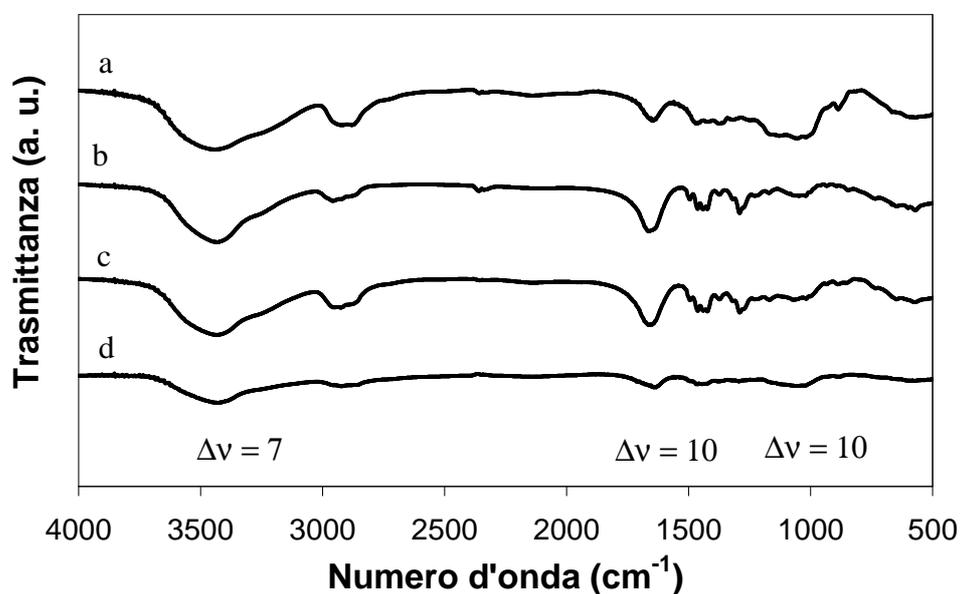


Figura. 47. Spettri FTIR di a) HEC 2, b) PVP, c) PVP-HEC 2 miscela e d) PVP-HEC 2 miscela precipitata.

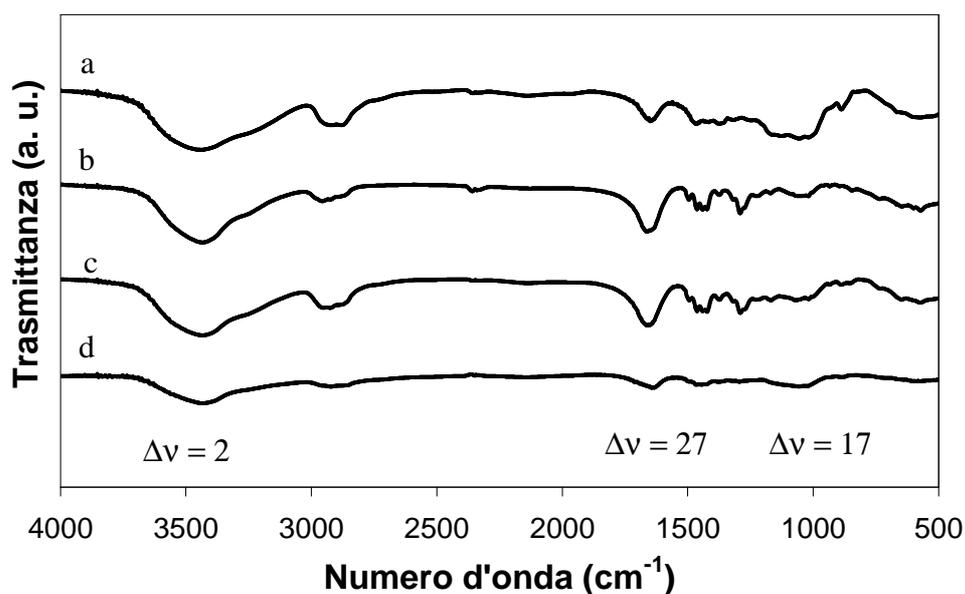


Figura 48. Spettri FTIR di a) HEC 3, b)PVP, c)PVP-HEC 3 miscela e d)PVP-HEC 3 miscela precipitata.

Nelle figure 49, 50 e 51 si riportano gli spettri FT-IR del PEG e delle relative miscele semplici e precipitate con HEC 1, HEC 2 ed HEC 3. Dallo spettro del PEG puro, la regione situata tra 1085-1150 cm<sup>-1</sup> viene attribuita allo stretching del gruppo C-O, tra 1400-1800 cm<sup>-1</sup> al bending dei gruppi C-H, mentre tra 3200-3500 cm<sup>-1</sup> allo stretching del gruppo OH. Anche in questo caso le bande prese in considerazione sono quelle in cui può avvenire un'interazione ad idrogeno.

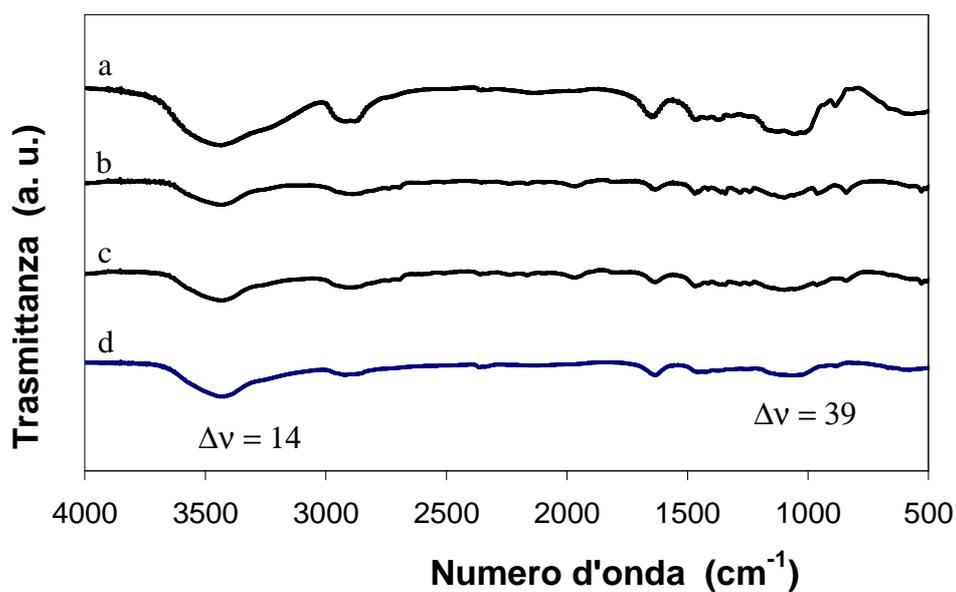


Figura. 49. Spettri FTIR di a) HEC 1, b) PEG, c) PEG-HEC 1 miscela e d) PEG-HEC 1 miscela precipitata.

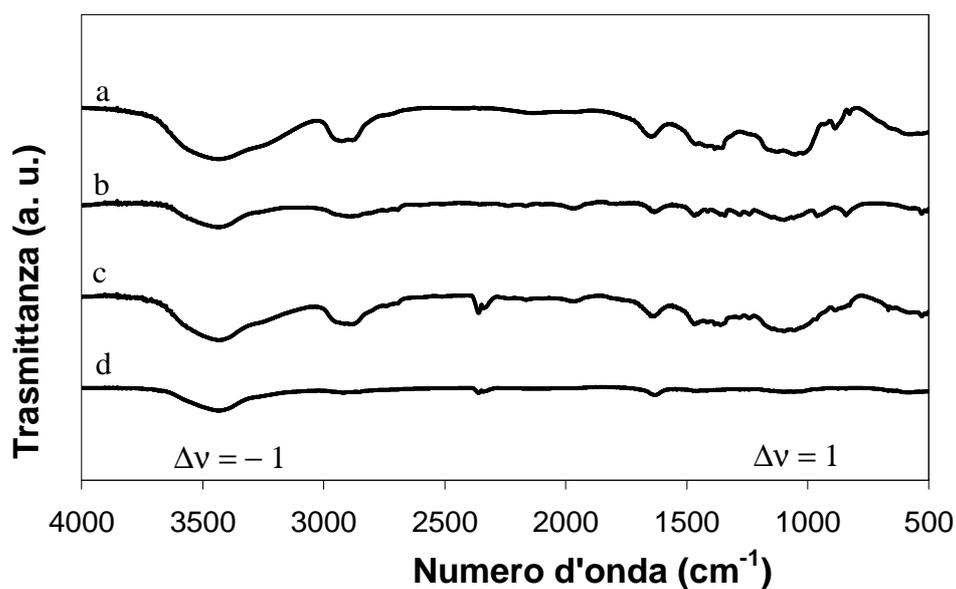


Figura. 50. Spettri FTIR di a) HEC 2, b) PEG, c) PEG-HEC 2 miscela e d) PEG-HEC 2 miscela precipitata.

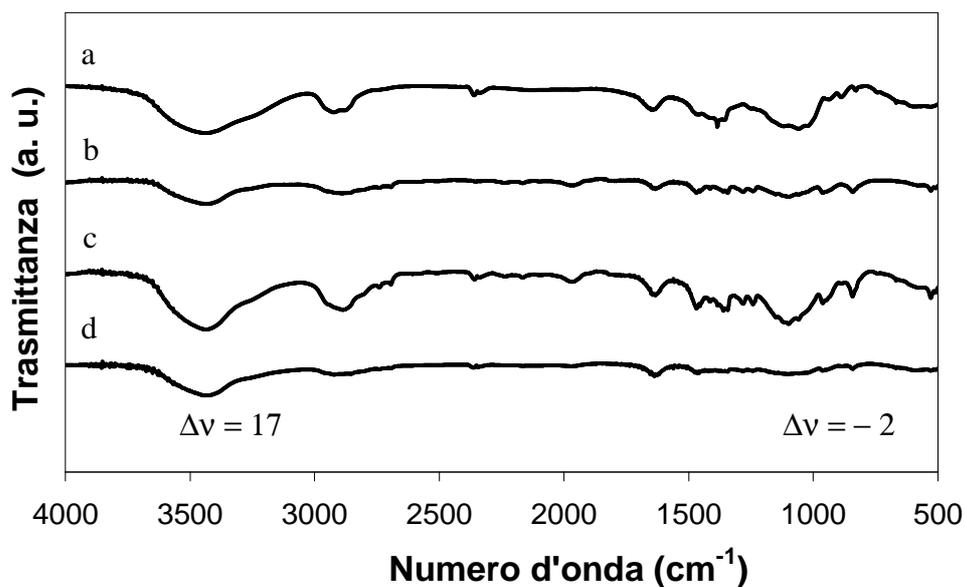


Figura.51. Spettri FTIR di a) HEC 3, b)PEG, c)PEG-HEC 3 miscela e d)PEG-HEC 3 miscela precipitata.

Anche nel caso delle miscele con PEG si crea un'interazione ad idrogeno ed in analogia a quanto osservato con il PVP, il maggiore shift verso numeri d'onda minori si trova nel caso della miscela con HEC 1 ed HEC 3 a più alta e bassa viscosità rispettivamente (Figure 49-51). Nel primo caso questo fenomeno è correlato al maggior grado di sostituzione del derivato della cellulosa che offre quindi un numero maggiore di gruppi sostituenti con cui interagire, mentre per l'HEC 3 la buona interazione è dovuta al minore ingombro sterico del polimero. Tuttavia a differenza di quanto osservato nel caso del PVP il grado di interazione maggiore si ha in presenza della cellulosa maggiormente sostituita (HEC 1) (Tabella XVIII) e la spiegazione di questo fenomeno è da ricercare probabilmente nella diversa struttura chimica dei polimeri PVP e PEG (Figura 30). Infatti il PEG ha una struttura maggiormente lineare rispetto al PVP e per la sua funzione di plastificante si posiziona a ponte tra le catene di cellulosa. In questo caso la presenza di un alto numero di sostituenti sulla HEC 1 provoca un alto grado di interazione via idrogeno; al contrario in presenza di un numero minore di gruppi sostituenti come avviene nelle HEC 2 e 3, le catene del PEG e della cellulosa sono più in intimo contatto e si stabilisce anche un'interazione

idrofobica come constatato dallo shift verso numeri d'onda maggiori. Anche in questo caso però l'HEC 3 riesce a meglio interagire con il PEG portando ad una migliore reticolazione.

Tabella XVIII. Spostamenti di banda ( $\Delta\nu$ ) per i sistemi di leganti indagati via analisi FT-IR.

Sistema	Interazione			Interazione					
		O-H	C=O	C-O	O-H	C=O	C-O		
PVP-HEC 1	$\Delta\nu$	1	16	14	PEG-HEC 1	$\Delta\nu$	14	-	39
PVP-HEC 2	$\Delta\nu$	7	10	10	PEG-HEC 2	$\Delta\nu$	-1	-	1
PVP-HEC 3	$\Delta\nu$	2	27	17	PEG-HEC 3	$\Delta\nu$	17	-	-2

I sistemi analizzati via FT-IR sono stati ulteriormente indagati tramite analisi UV, infatti ogni polimero considerato possiede dei gruppi cromofori (C=C, C=O, O-H), gruppi funzionali in grado di assorbire radiazione nell'intervallo UV. Anche in questo caso, se tra i polimeri di una miscela si instaura un'interazione, si osserva un'unica banda spostata a lunghezze d'onda maggiori rispetto ai singoli componenti [46]. Per confermare le interazioni tra i sistemi indagati le analisi UV sono state condotte nell'intervallo 200-300 nm per ogni polimero e per la miscela in acqua. In seguito sono state effettuate altre analisi sulle miscele di leganti, ma scegliendo come solvente quello utilizzato nella formulazione degli inchiostri cioè H<sub>2</sub>O/PG in rapporto ponderale 1:1. In questo caso prendendo in considerazione lo spostamento delle bande di assorbimento è possibile analizzare il grado di interazione tra i due polimeri, ma anche con il solvente.

Nelle figure 52, 53, 54 sono riportati gli spettri UV del PVP, delle cellulose HEC 1, HEC 2 ed HEC 3 e delle rispettive miscele di leganti. Nel caso dell'HEC 1 (Figura 52) il picco di assorbimento non è visibile probabilmente a causa del suo alto valore di viscosità rispetto alle altre due HEC. Infatti l'assorbimento UV è influenzato anche dalla disposizione nello spazio degli orbitali interessati alle transizioni, e minore sarà il gap energetico tra gli orbitali minore sarà l'energia da fornire per far avvenire le transizioni; dato che le catene dei polimeri ad alta viscosità (come HEC 1), sono maggiormente

aggrovigliate, questo porta a disporre nello spazio i cromofori in maniera sfavorevole alle transizioni ed alla delocalizzazione di carica. A questo effetto va aggiunto anche che l'alto grado di sostituzione R introduce un numero maggiore di gruppi  $-C_2H_4OH$  al posto di H che diminuiscono il grado di solvatazione con il solvente  $H_2O$  e di conseguenza anche la delocalizzazione di carica. La somma di questi effetti fa sì che il picco di assorbimento cada a lunghezze d'onda minori di 200 nm e quindi non osservabile con la strumentazione in uso. Al contrario, le bande delle HEC 2 e 3, a minore viscosità, cadono oltre i 200 nm. Nel caso di HEC 3 è possibile osservare la banda di assorbimento a lunghezze d'onda ancora maggiori rispetto ad HEC 2; questo conferma che al diminuire della viscosità del polimero il picco di assorbimento si sposta a lunghezze d'onda maggiori in quanto le catene sono più libere nello spazio e quindi le transizioni sono maggiormente favorite (Figura 53-54). In tutti i casi l'interazione con il PVP, porta ad un unico profilo di banda a lunghezze d'onda maggiori rispetto ai singoli componenti in quanto l'avvenuta interazione tra i polimeri, aumenta la delocalizzazione della carica, che si traduce in una diminuzione dei dislivelli energetici tra gli orbitali. Parallelamente all'aumento della lunghezza d'onda si osserva un aumento dell'intensità del picco di assorbimento dovuta appunto ad una coniugazione più estesa degli orbitali in cui è possibile de localizzare la carica.

Confrontando gli spettri delle tre miscele PVP-HEC 1, PVP-HEC 2 e PVP-HEC 3 (Figura 55), si osserva che la miscela PVP-HEC 3 mostra il profilo spostato a lunghezze d'onda maggiori, seppur il profilo di banda è quasi sovrapponibile a quello del sistema PVP-HEC 2.

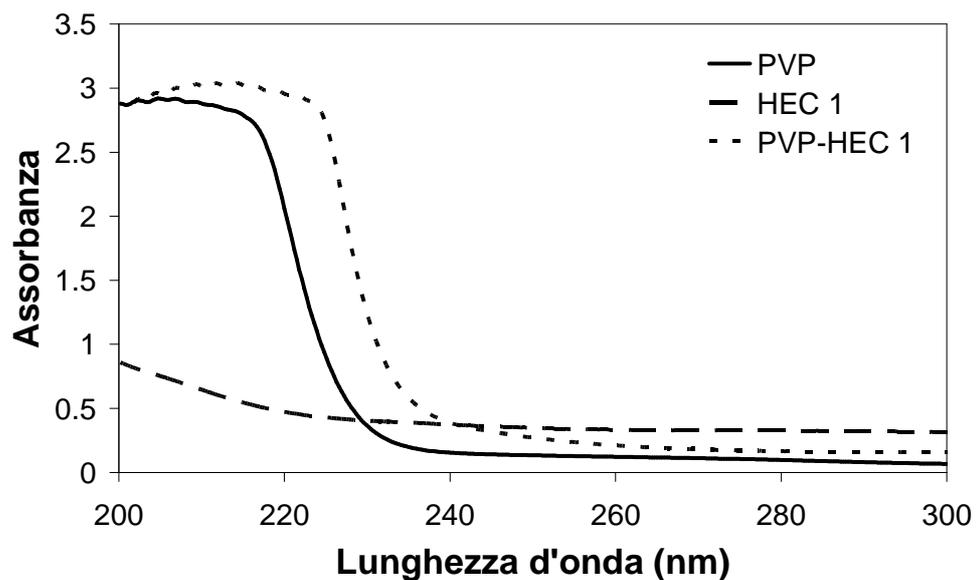


Figura 52. Spettro UV del PVP, HEC 1 e della rispettiva miscela in acqua.

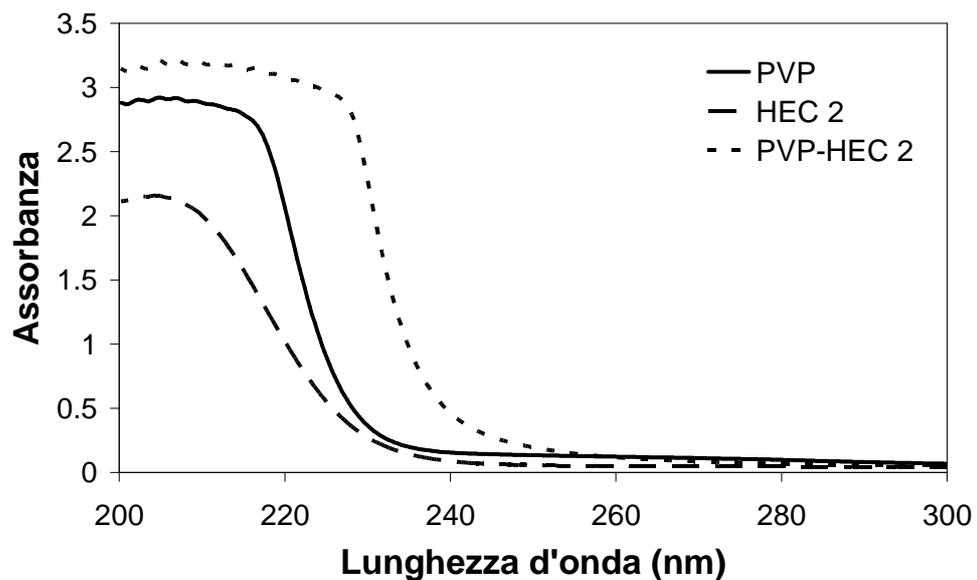


Figura 53. Spettro UV del PVP, HEC 2 e della rispettiva miscela in acqua.

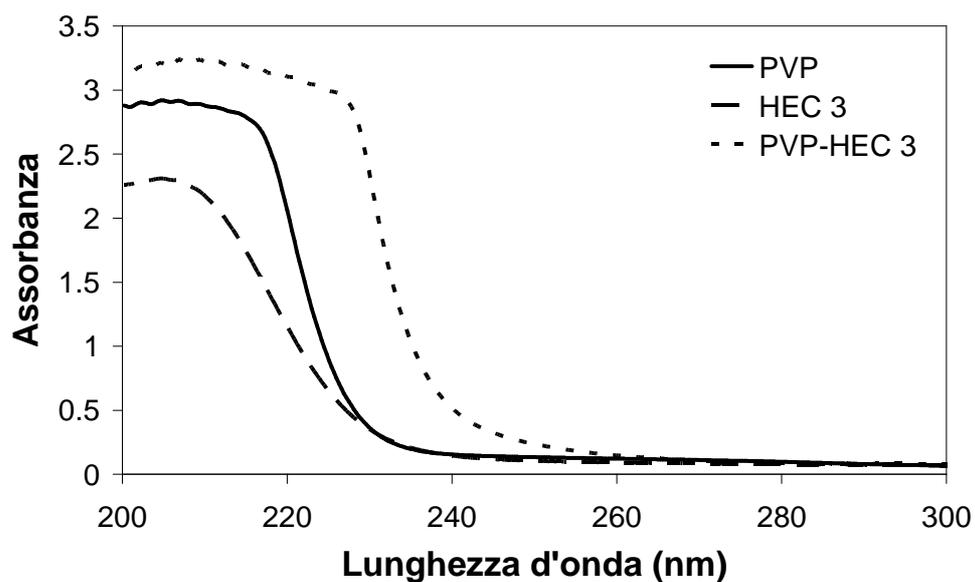


Figura 54. Spettro UV del PVP, HEC 3 e della rispettiva miscela in acqua.

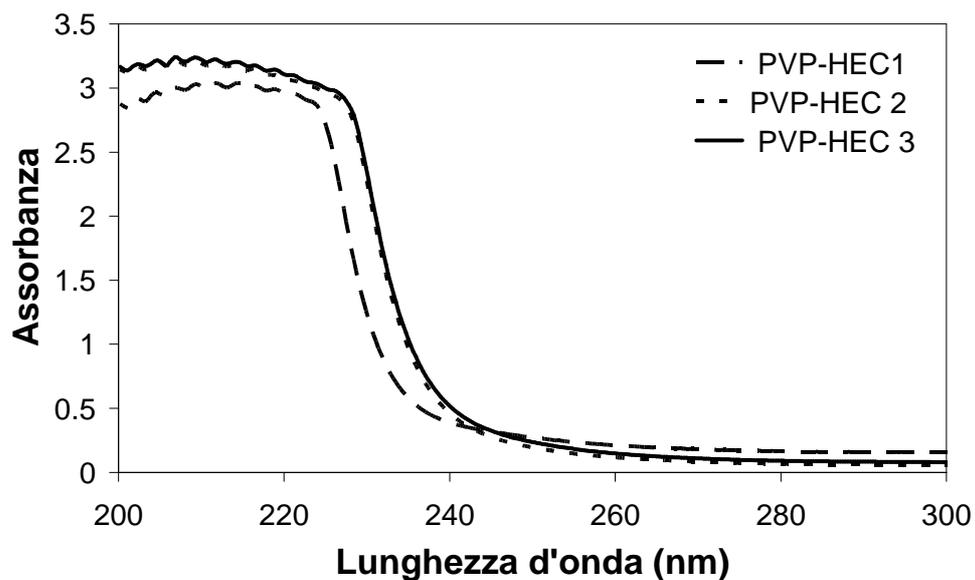


Figura 55. Spettri UV delle miscele PVP-HEC 1, PVP-HEC 2 e PVP-HEC 3 in acqua.

Nelle figure 56, 57, 58 si riportano i grafici UV delle miscele con il PEG dove il suo picco di assorbimento non compare nel grafico perché il suo gruppo cromoforo (O-H) assorbe a lunghezze d'onda minori di circa 180 nm e pertanto non è compreso nell'intervallo selezionato.

Anche in questi casi si osserva una situazione analoga a quanto riscontrato con le miscele del PVP, infatti in tutti i casi l'interazione dei polimeri in soluzione porta ad ottenere un sistema di orbitali più esteso in cui è possibile de localizzare la carica che si traduce in uno shift verso lunghezze d'onda maggiori ed in un aumento dell'intensità del segnale rispetto ai singoli componenti. Tuttavia nel caso del PEG-HEC 1 non è possibile confermare questo fenomeno in quanto il picco di assorbimento cade a lunghezze d'onda minori di 200 nm. Anche in questo caso, dal confronto delle miscele per PEG-HEC 2 ed PEG-HEC 3 si osserva uno spettro quasi coincidente, spostato solo leggermente verso lunghezze d'onda maggiori per il sistema PEG-HEC 3 (Figura 59).

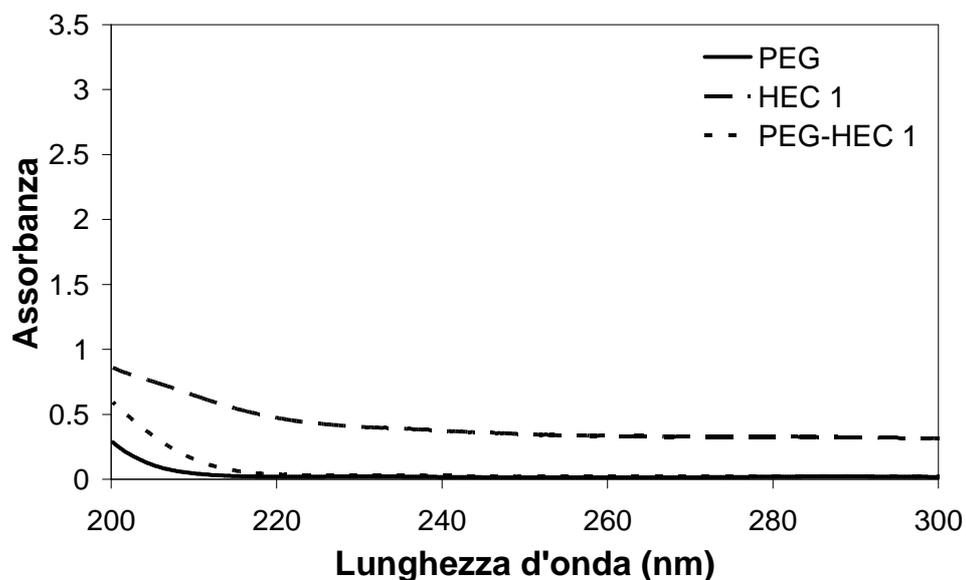


Figura 56. Spettro UV del PEG, HEC 1 e della rispettiva miscela in acqua.

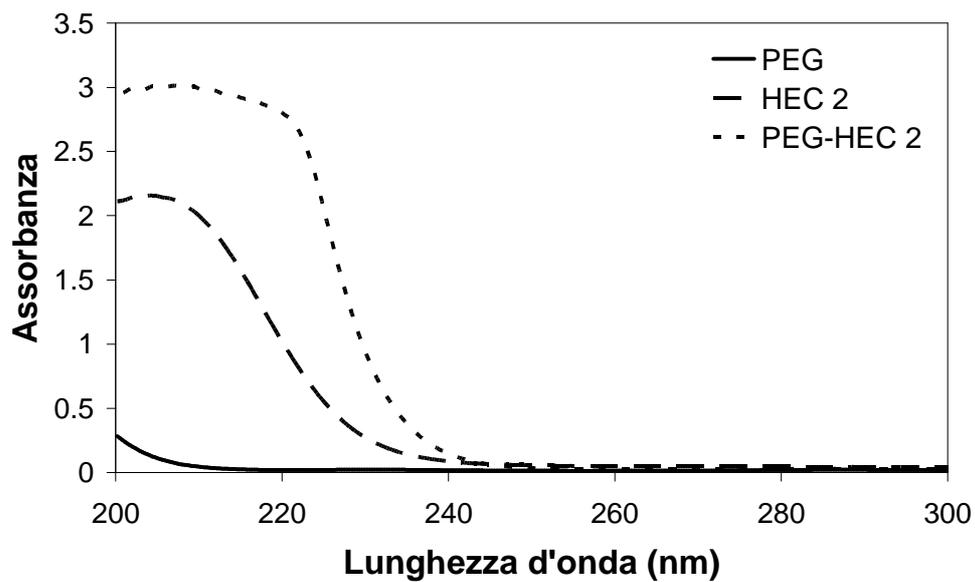


Figura 57. Spettro UV del PEG, HEC 2 e della rispettiva miscela in acqua.

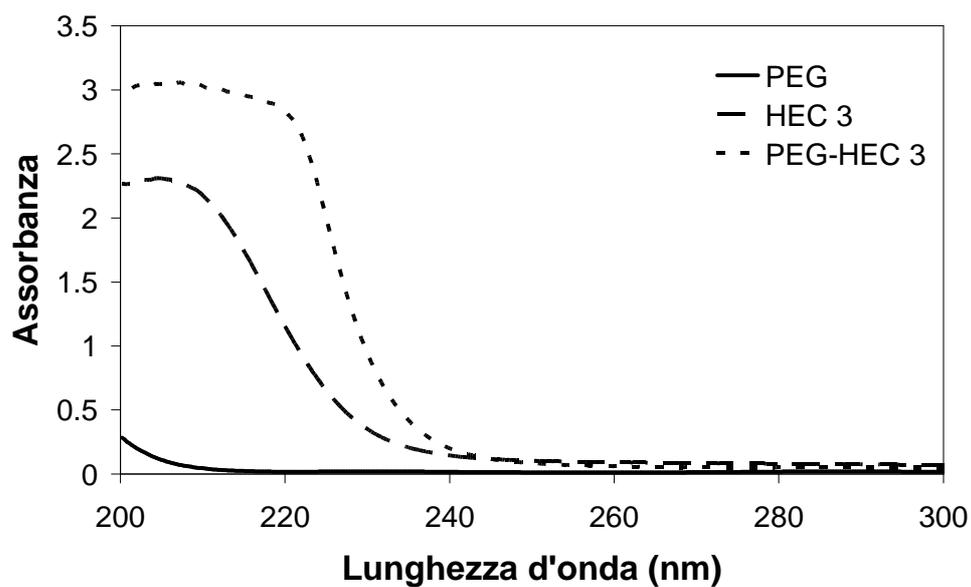


Figura 58. Spettro UV del PEG, HEC 3 e della rispettiva miscela in acqua.

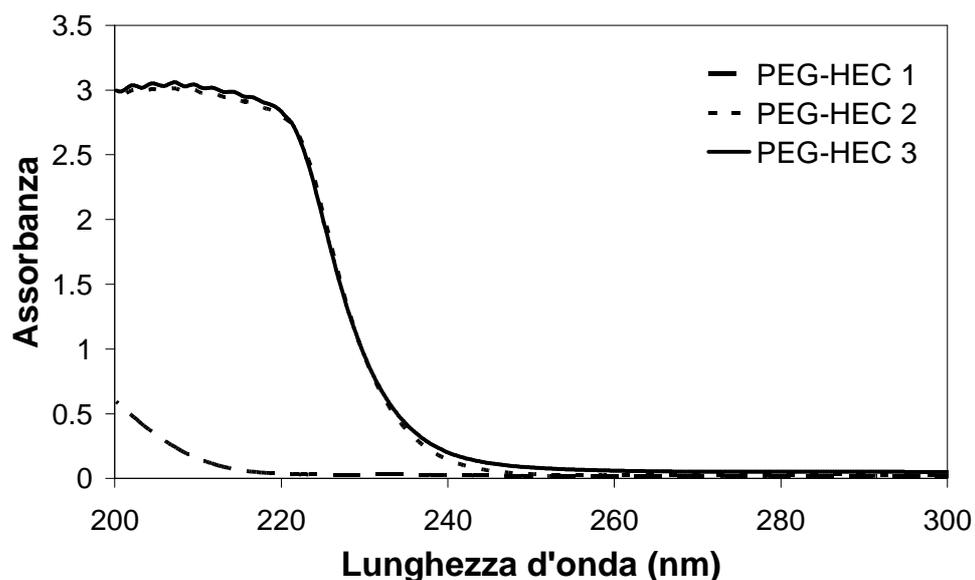


Figura 59. Spettri UV delle miscele PEG-HEC 1, PEG-HEC 2 e PEG-HEC 3 in acqua.

Per tutti i sistemi indagati tramite UV, il grado di interazione maggiore si instaura con l'HEC 3 sia in soluzione con il PVP che con il PEG. Nel caso del PVP sia i dati FT-IR che UV confermano questo fenomeno, al contrario per il PEG i dati sono in leggero contrasto. Infatti dai dati FT-IR si osserva un alto grado di interazione tra il PEG ed HEC 1 (Tabella XVIII), ma questo fenomeno non viene confermato dai dati UV a causa del limite di rilevabilità inferiore dello strumento che non permette di osservare il picco di assorbimento. Anche se tra il PEG ed HEC 1 si instaura un alto grado di interazione questo sistema non è stato considerato ulteriormente a causa dell'alto valore di viscosità della cellulosa che si traduce in un più alto valore di viscosità dell'inchiostro risultante. Per lo stesso motivo anche il sistema formato dall'interazione tra PVP-HEC 1 non è stato ulteriormente considerato e sono state condotte ulteriori analisi per verificare l'influenza del PG (co-solvente) sui picchi di assorbimento solo sulle miscele formate con HEC 2 ed HEC 3. La misura è stata effettuata utilizzando come solvente la stessa miscela H<sub>2</sub>O/PG utilizzata nella formulazione degli inchiostri. Anche il solvente può determinare degli shift dei valori di assorbimento in quanto la creazione di un'interazione tra il solvente e la molecola assorbente determina un abbassamento o innalzamento

generale di tutti i livelli energetici [48]. L'introduzione del PG provoca uno spostamento batocromico (lunghezze d'onda maggiori) delle bande di assorbimento indicando che anche il PG interagisce con i polimeri e favorisce le transizioni in gioco, probabilmente a seguito di una polarizzazione attrattiva che diminuisce il gap energetico degli orbitali. Il fenomeno viene osservato sia per le miscele con PVP che con quelle di PEG (Figure 60, 61) ed è di maggiore effetto nel caso delle miscele con HEC 3 a più bassa viscosità. Dai dati raccolti si evince che i sistemi più promettenti sono quelli in cui è presente l'HEC 3 in quanto si ha una buona interazione tra i polimeri del sistema, confermata sia via FT-IR che UV, e con il solvente. Inoltre la sua bassa viscosità aiuta a diminuire la viscosità dell'inchiostro finale permettendogli un più agevole passaggio tra le maglie del retino durante il processo di stampa. Per questo motivo gli inchiostri sono stati preparati solo con i sistemi PVP-HEC 3 e PEG-HEC 3.

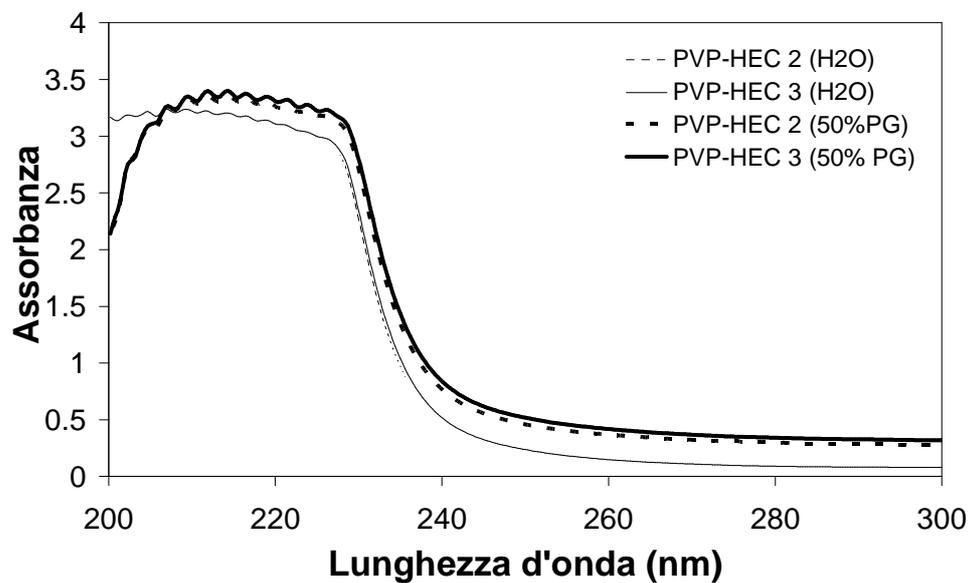


Figura 60. Spettri UV delle miscele di PVP-HEC 2 e PVP-HEC 3 in acqua e nella miscela H<sub>2</sub>O/PG.

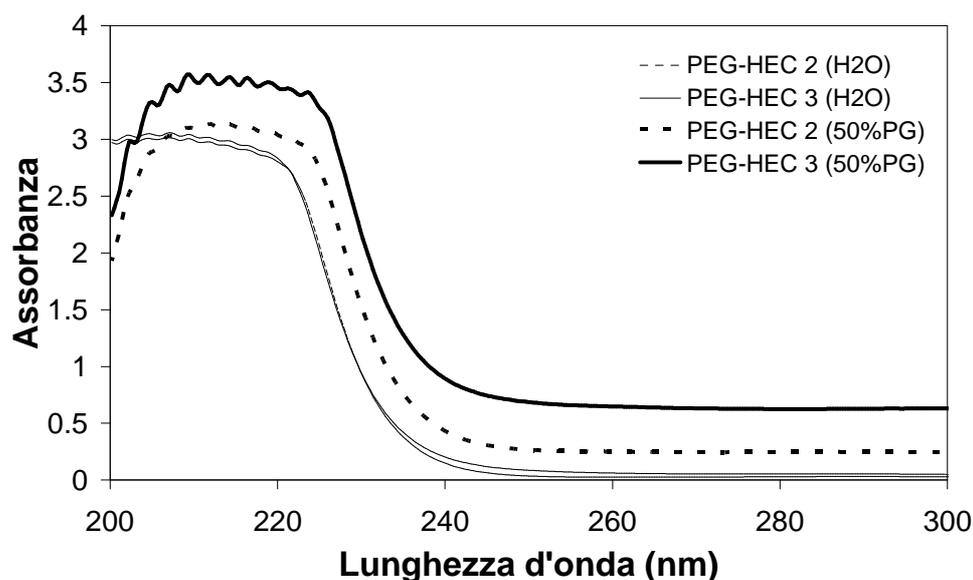


Figura 61. Spettri UV delle miscele di PEG-HEC 2 e PEG-HEC 3 in acqua e nella miscela H<sub>2</sub>O/PG.

### 6.2.7. Formulazione dei nuovi inchiostri

Gli inchiostri sono stati preparati rispettando la formulazione precedente (Tabella XVI), ma cambiando il sistema di leganti. In questo caso come polvere di partenza si utilizza sia la GDC micrometrica (A) che la stessa drogata con il 3 mol% di CuO (A+3CuO). Con il sistema PEG-HEC 3 è stato formulato l'inchiostro A(PEG-HEC 3), mentre con il sistema PVP-HEC 3 sono stati preparati due lotti di inchiostri di cui in uno è stata usata la polvere A, ottenendo l'inchiostro A(PVP-HEC 3), mentre nell'altro si è usata la polvere A+3CuO ottenendo, l'inchiostro A+3CuO(PVP-HEC 3). Quest'ultima scelta è stata fatta per valutare se l'effetto positivo del CuO, osservato dagli studi di sinterizzazione, si ripercuote anche sul processo di sinterizzazione dei film sottili. Gli inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A(PEG-HEC 3) sono stati sottoposti ad analisi reologica, mentre l'inchiostro A+3CuO(PVP-HEC 3) è stato tralasciato data l'analoga formulazione ad A(PVP-HEC 3). Le curve di flusso ed il comportamento tissotropico degli inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A(PEG-HEC 3) sono stati confrontati con quella dell'inchiostro A(PVP-MHEC) con cui

precedentemente era stato ottenuto il migliore risultato (Figure 62, 63). Entrambi i nuovi inchiostri mostrano un comportamento di tipo pseudo plastico la cui viscosità ad alti shear rate è minore rispetto ad A(PVP-MHEC), in particolare nel caso di A(PVP-HEC 3). Quest'ultima situazione facilita il passaggio dell'inchiostro attraverso le maglie del retino e migliora il processo serigrafico. L' inchiostro inoltre presenta un buon comportamento tissotropico, migliore anche rispetto all'inchiostro A(PVP-MHEC) ed anche questa costituisce una situazione ideale in quanto un lento recupero del valore di viscosità iniziale assicura un migliore livellamento sul substrato. Al contrario l'inchiostro con A(PEG-HEC 3), non mostra praticamente comportamento tissotropico e recupera abbastanza velocemente il suo valore di equilibrio di viscosità. I comportamenti osservati sono riconducibili al grado di interazione che si stabilisce tra i due polimeri del sistema legante: una maggiore interazione via idrogeno forma un interpolimero con migliore comportamento tissotropico. Infatti un aumento di queste interazioni forma un reticolo polimerico stabile che reagisce agli sforzi di taglio ritornando al suo valore di viscosità iniziale senza distruzione del reticolo. Il sistema PVP-HEC 3 mostra un grado di interazione maggiore rispetto al sistema PVP-MHEC e di conseguenza un migliore comportamento tissotropico. Diversamente i polimeri del PEG-HEC 3 interagiscono anche via interazioni idrofobe portando alla formazione di un reticolo che sottoposto ad uno sforzo di taglio si deforma, ma senza recupero della struttura originaria.

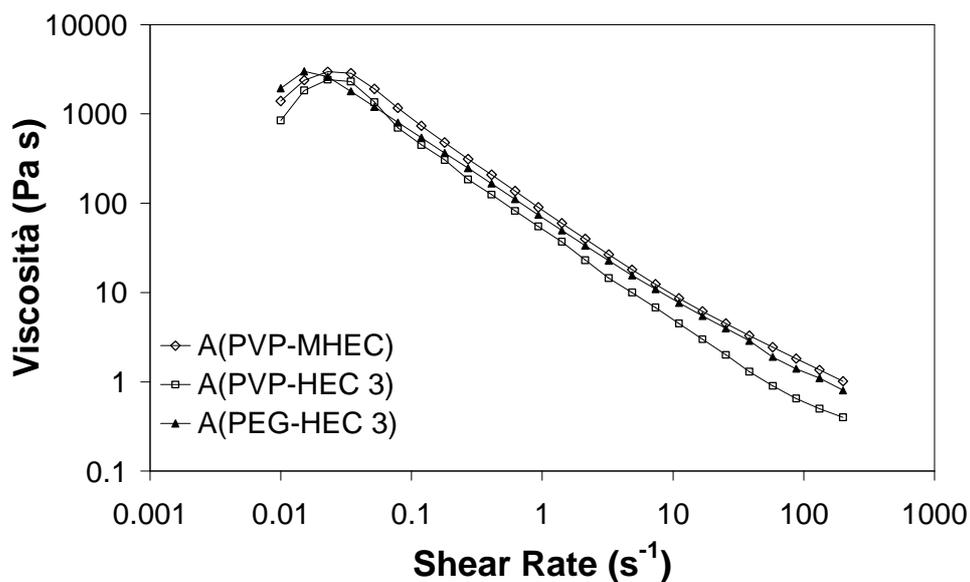


Figura 62. Curve di flusso degli inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A(PEG-HEC 3) confrontati con A(PVP-MHEC).

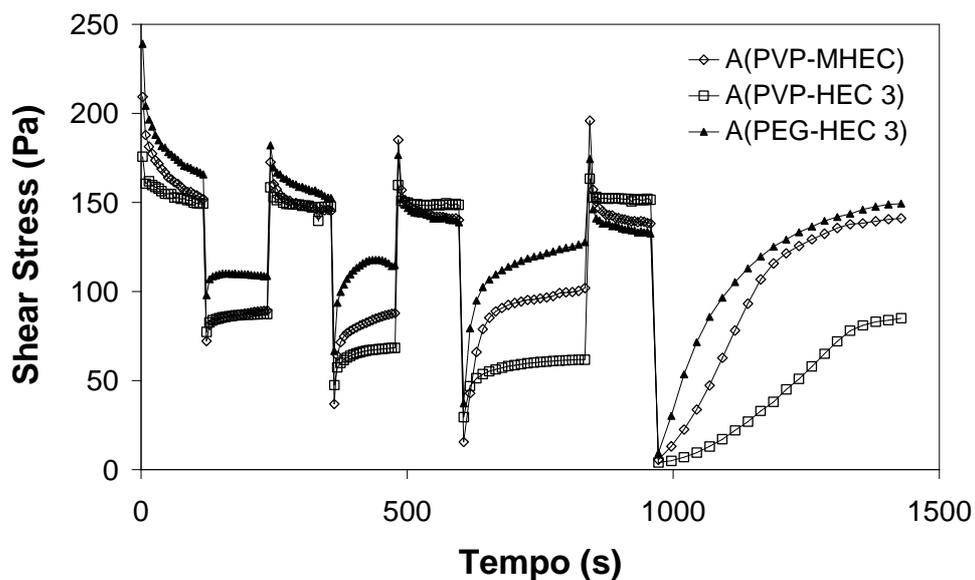


Figura 63. Comportamento tissotropico degli inchiostri PVP-HEC 3 e PEG-HEC 3 confrontati con l'inchiostro PVP-MHEC.

I nuovi lotti di inchiostri sono stati stesi tramite serigrafia su anodi in verde di NiO/GDC contenenti carbon black come agente porizzante ed i campioni sono stati osservati tramite microscopia ottica (Figura 64). In accordo con i dati reologici, gli inchiostri formulati con il sistema PVP-HEC 3 mostrano un buon

livellamento sul substrato, mentre quello con il sistema PEG-HEC3 mostra dei difetti di deposizione dovuti ad un valore più alto di viscosità ad alti shear rate ed alla mancanza di comportamento tissotropico. Dato che i difetti dei campioni in verde vengono accentuati durante il trattamento termico è stato deciso di sinterizzare solo le semicelle con inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A+3CuO(PVP-HEC 3). Prima di procedere al trattamento termico sono state effettuate delle analisi termiche TG/DSC sia sugli inchiostri che sul tape utilizzato per ottimizzare il ciclo di debonding dei composti organici. Affinché l'eliminazione di tali materiali sia completa e proceda senza danneggiare il campione nel suo complesso occorre determinare la temperatura a cui avvengono tutti gli eventi termici per poter impostare adeguate rampe di riscaldamento.

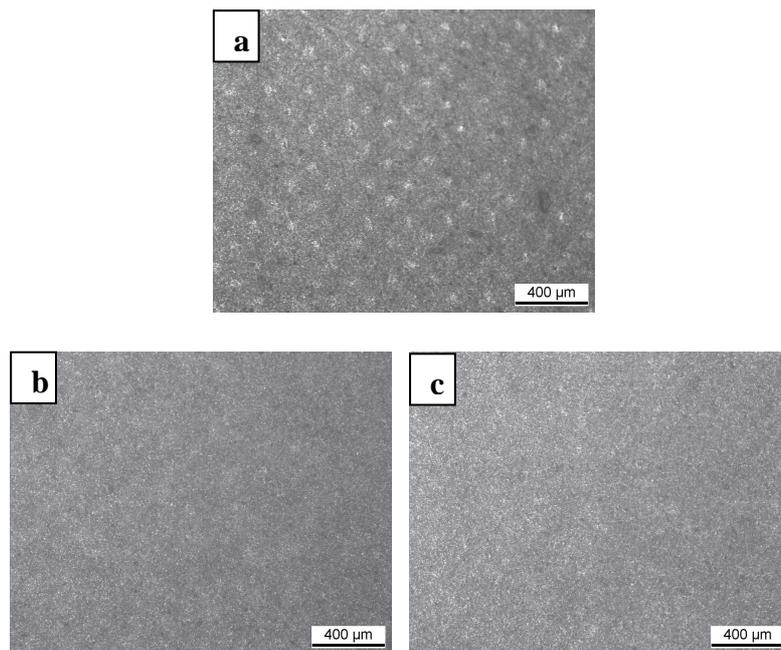


Figura 64. Micrografie ottiche dei film depositati. a) A(PEG-HEC 3), b) A(PVP-HEC 3), c) A+3CuO(PVP-HEC 3).

La Figura 65 mostra le analisi termiche TG/DSC condotte sui due inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A+3CuO(PVP-HEC 3) fino a 800°C in flusso d'aria. Per entrambi i campioni la curva termogravimetrica può essere suddivisa in due

stadi a cui corrispondono due perdite in peso. Di queste la maggiore avviene a circa 140 °C ed è correlata all'evaporazione del solvente H<sub>2</sub>O/PG mentre a più alta temperatura la perdita di peso è dovuta alla combustione dei componenti organici, principalmente il legante. La curva termogravimetrica mostra una perdita in peso circa del 30 %, minore rispetto alla percentuale totale di tutti i componenti organici presenti nell'inchiostro, che è di circa 50 wt% (Tabella XVI). Ciò indica che durante la preparazione dell'inchiostro una buona parte dell'acqua presente nella formulazione evapora portando ad un inchiostro con un carico in polvere maggiore. Questo evento costituisce un vantaggio in quanto si ottiene un inchiostro con un potere coprente maggiore che necessita di un numero minore di applicazioni per raggiungere lo spessore desiderato, tuttavia pregiudica l'esatta riproducibilità dell'inchiostro. La curva DSC mostra in corrispondenza delle due principali perdite di peso, due eventi termici di cui il primo endotermico associato appunto all'evaporazione del solvente, mentre a più alta temperatura l'evento esotermico è associato alla combustione del legante.

Nel caso dell'inchiostro contenente CuO il picco esotermico, relativo alla combustione dei composti organici, è spostato a più bassa temperatura in quanto, come riportato dalla letteratura ossidi misti misti di CeO<sub>2</sub> e CuO sono ottimi catalizzatori per le reazioni di ossidazione degli idrocarburi e quindi favoriscono la reazione di combustione a temperature minori. Inoltre in presenza di CuO l'inchiostro raggiunge una leggera perdita in peso maggiore rispetto all'inchiostro senza CuO a seguito dell'instaurarsi dell'equilibrio redox che porta all'allontanamento dell'ossigeno con conseguente perdita di peso [27].



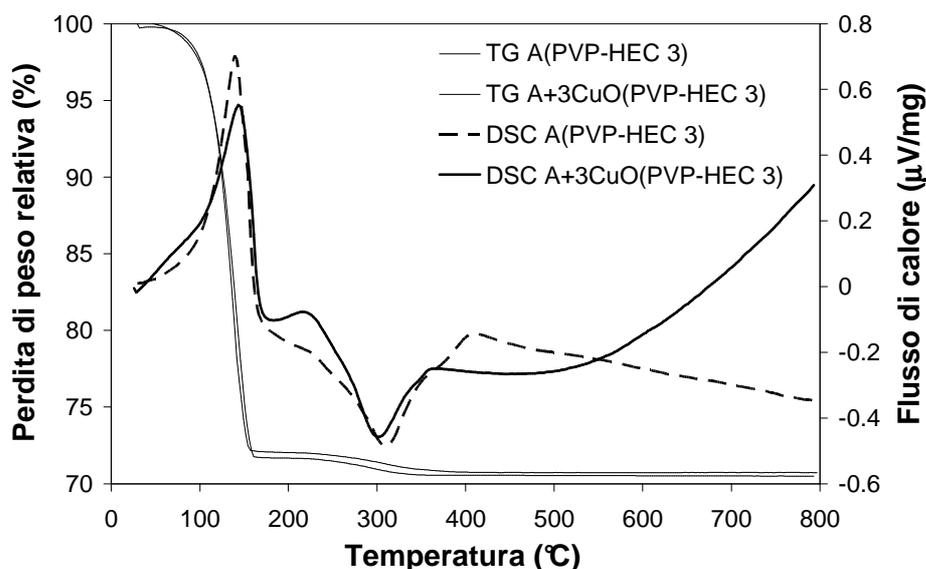


Figura 65. Analisi Termica TG/DSC degli inchiostri A(PVP-HEC 3) ed A+3CuO(PVP-HEC 3).

In Figura 66 si riporta l'analisi TG-DSC del tape utilizzato per le deposizioni. La formulazione prevede come polvere iniziale una miscela di NiO/GDC con rapporto 70/30, come solvente una miscela azeotropica alcol etilico ed butanone, come disperdente glicerina trioleata (GTO). Il sistema legante è costituito da un polimero commerciale (B98) e si utilizzano due tipi di plastificanti per donare al tape la flessibilità e plasticità richiesta. Nella formulazione viene utilizzato anche il carbon black (C.B.) che agisce da porizzante e nel contempo favorisce il ritiro lineare durante il trattamento termico.

La curva termogravimetrica può essere suddivisa in tre stadi a cui, nel primo stadio sono associati due eventi termici di tipo endotermico di cui il primo a temperature minori di 100°C, è dovuto all'evaporazione del solvente residuo, mentre il secondo a circa 230°C, è dovuto all'evaporazione del disperdente GTO (Bp 235-240°C) e del plastificante PEG400 (Bp 250°C). Nell'intervallo di 300-450°C, ed in corrispondenza della seconda perdita di peso, troviamo due picchi esotermici relativi alla combustione dei composti organici; questi picchi coprono del tutto un ulteriore evento di tipo endotermico, a circa 350°C, e relativo all'evaporazione del plastificante S160 (Bp 370°C). Nell'intervallo

450-600°C la curva termogravimetrica mostra un'ulteriore perdita in peso, dovuto alla perdita del carbon black, a cui è associato un evento termico esotermico.

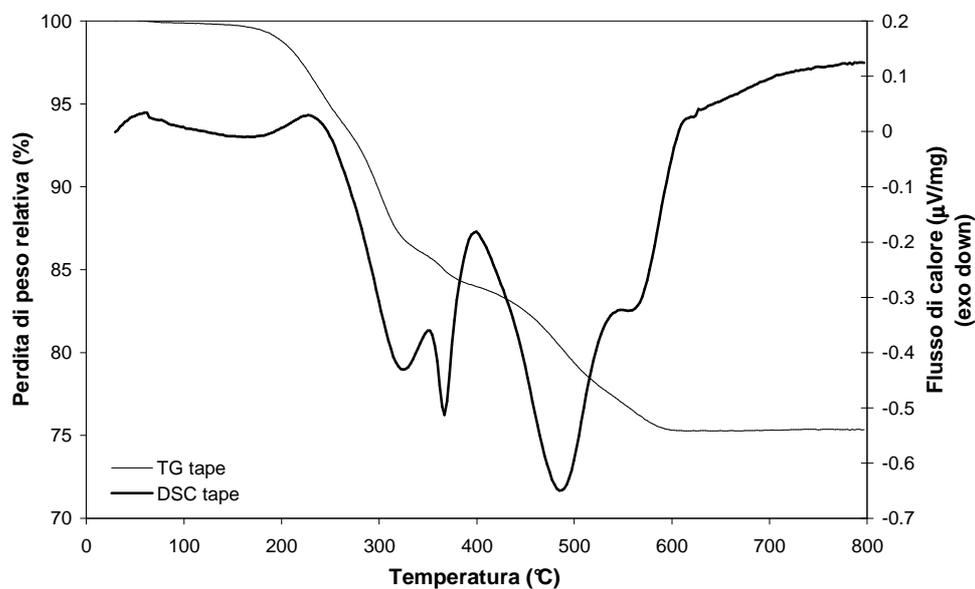


Figura 66. Analisi Termica TG/DSC del tape (NiO/GDC + C.B.).

Sovrapponendo le analisi termiche TG/DSC sia dell'inchiostro A+3CuO(PVP-HEC 3) che del tape è possibile confrontare più agevolmente le temperature a cui avvengono gli eventi termici di entrambi per mettere a punto un idoneo ciclo di debonding (Figura 67).

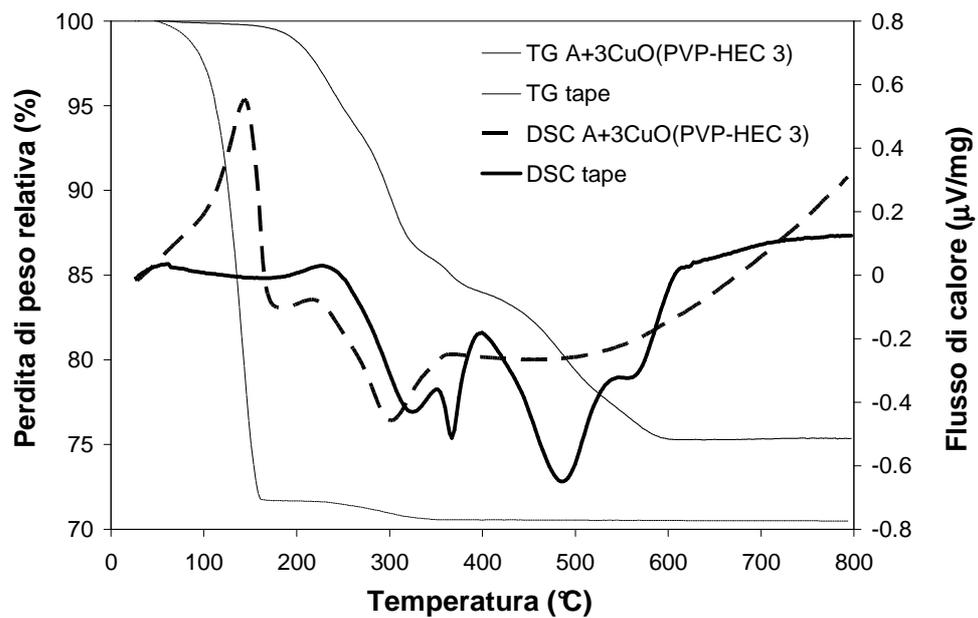


Figura 67. Analisi termica TG/DSC dell'inchiostro A+3CuO(PVP-HEC 3) e del tape.

Fenomeni di evaporazione/combustione avvengono in tutto l'intervallo 100-600°C, in particolare i componenti dell'inchiostro vengono eliminati a temperatura più bassa del tape. Questa situazione è importante in quanto, l'eliminazione degli organici dell'inchiostro crea un network di porosità attraverso cui gli altri componenti possono essere rimossi con maggiore facilità; in questo modo si evita la generazione di tensioni e stress tra gli strati del tape e dell'inchiostro durante il debonding che pregiudicano la planarità delle semicelle. Nel ciclo di debonding si imposta una rampa di riscaldamento lenta fino a 600°C per evitare la creazione di difetti nel film depositato (Figura 67).

In ciclo completo è riportato qui di seguito:

Debonding

30°C/h fino a 100°C

5°C/h fino a 600°C

30°C/h fino a 100°C

## Sinterizzazione

30°C/h fino 1500°C

Permanenza 2 h

50°C/h fino a 600°C.

Le semicelle sono state in seguito trattate termicamente fino a 1500°C per 2h e la microstruttura è stata analizzata tramite microscopia elettronica (Figure 68-69).

L'analisi microstrutturale mostra per entrambi un processo di sinterizzazione completo e privo di difetti superficiali, indice del fatto che l'inchiostro ha un buon comportamento reologico che permette di ottenere una deposizione priva di difetti. Tuttavia l'inchiostro contenente CuO porta ad ottenere un film completamente denso e con porosità quasi assente. Questo effetto è maggiormente visibile nelle micrografie riguardante la sezione delle semicelle, dove nel caso dell'inchiostro con CuO si osservano solo alcuni pori, che tuttavia sono assenti sulla superficie. Inoltre con questo inchiostro si migliora l'aderenza al sottostante tape, il che assicura una maggiore resistenza meccanica della semicella.

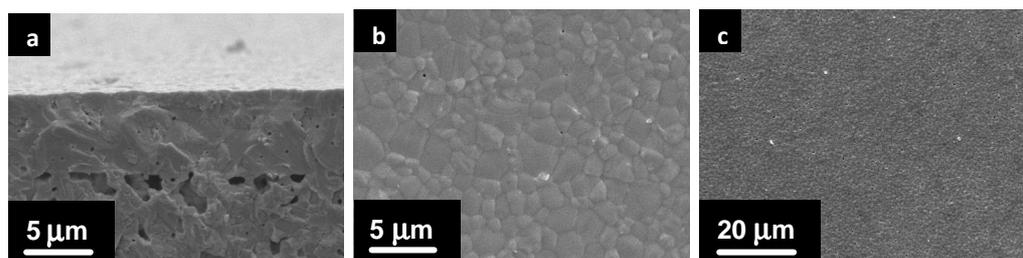


Figura 68. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro PVP-HEC 3. La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

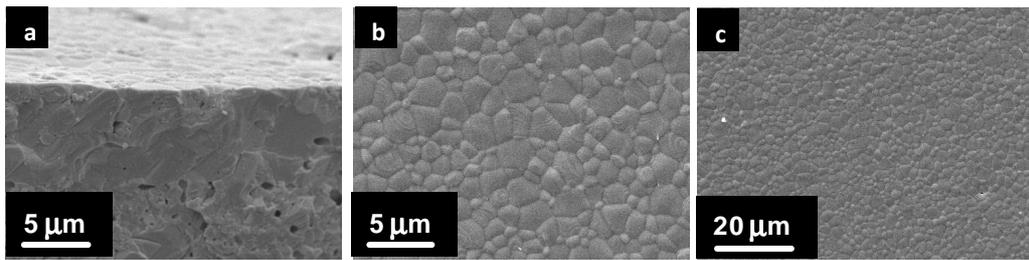


Figura 69. Micrografie SEM del tape NiO/GDC + C.B. serigrafato con inchiostro (CuO)PVP-HEC 3. La semicella è stata sinterizzata a 1500°C per 2h. a) sezione, b) e c) superficie.

Quindi anche in questo caso, in accordo con gli studi di sinterizzazione, si conferma che il CuO è un effettivo sintering aid che promuove il processo di densificazione. Nella sinterizzazione di film lo step principale è la formulazione di un inchiostro con determinate caratteristiche reologiche per ottenere una deposizione priva di difetti superficiali e questo obiettivo si raggiunge con una corretta selezione dei componenti iniziali dell'inchiostro.

### *Bibliografia*

- [1] J. D. Nicholas, L. C De Jonghe, *Solid State Ionics*, 178, (2007), 1187-1194.
- [2] E. Jud, L. J. Gauckler, *J. of Electroceramics*, 14, (2005), 247-253.
- [3] E. Jud, C. B. Huwiler, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, (2005), 3013-3019.
- [4] C. Kleinlogel, L. J. Gauckler, *Hawaii Electrochem Soc Proc* 99–19 (1999), 225–232.
- [5] D.P. Fagg, G.C. Mather, J.R. Frade, *Chem. Mater. Sci.*, 9, 3-4, (2003), 214-219.
- [6] X. Zhang, C. Decès-Petit, S. Yick, M. Robertson, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, *J. Power Sources* 162 (2006) 480-485.
- [7] P. Mangifesta, A. Sanson, E. Roncari, *ECS Trans.* 7 (2007) 2269-2276.
- [8] J. P. Bonnet, N. Dolet, J. M. Heintz, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, (1996), 1163-1169.

- [9] S. Ran, A. J. A. Winnubst, H. Koster, P. J. de Veen, D. H. A. Blank, J. Eur. Ceram. Soc., 27, (2007), 683-687.
- [10] E. Jud, C. B. Huwiler, L. J. Gauckler J. Ceram. Soc. Japan, 114, (2006), 963-969.
- [11] T. S. Zhang, J. Ma, Y. I. Leng, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, Solid State Ionics, 168, (2004), 187-195.
- [12] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1976, 448-515.
- [13] H.N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, New York, 2003, 470-539.
- [14] R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley and Sons, New York, 1996, 67-141.
- [15] T. Zhang, P. Hing, H. Huang, J. Kilner, J. Mater. Sci., 37 (2002) 997-1003.
- [16] R. L. Coble. J. App. Phys., 32, (1961), 793-99.
- [17] J. Ma, L. C. Lim, J. Eur. Ceram. Soc., 22, (2002), 2197-2208.
- [18] T. Higuchi, K. Kobayashi, T. Hattori, A. Fukushima, S. Shin, T. Tsukamoto, Jpn. J. App. Phys., 43, (2004), 1463-1465.
- [19] M. Mori, E. Suda, B. Pacaud, K. Murai, T. Moriga, J. Power Source, 157, (2006), 688-694.
- [20] E.M. Levin, C.R. Robbinson, H. McMundie, Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceram. Soc. Inc., New York, 1969.
- [21] W. Schatt, Sintering '85, Plenum Press, New York, 1985, 133-141.
- [22] I. H. Moon. J. Less-Common Met., 102, (1984), 219-226.
- [23] T. Ishihara, Solid State Ionics, 132, (2000), 209-216.
- [24] Z.Z. Du, A.C.F. Cocks, Int. J. Solids Struct., 31 (1994), 1429-1445.
- [25] W.S. Young, I.B. Cutler, J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970) 659-663.
- [26] M.J. Bannister, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 548-553.
- [27] A. Pintar, J. Batista, S. Hočevár, J. Colloid Interf. Sci., 307, (2007), 145-157.

- [28] E. R. Leite, M. A. L. Nobre, M. D. Ribeiro, E. Longo, J. A. Varela, J. Mater. Sci., 33, (1998), 4791-4795.
- [29] D. S. Tsoukleris, I. M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A. I. Kontos, V. Belessi, M. C. Bernard, P., Solar Energy, 79 (2005), 422-430.
- [30] T. Ma, T. Kida, M. Akiyama, K. Inoue, S. Tsunematsu, K. Yao, H. Noma, E. Abe., Electrochemistry Comm., 5 (2003), 369-372.
- [31] R. Hünert, Microelectronics J., 28 (1997), 6-7.
- [32] M. M. El-Molla, R. Schneider, Dyes and Pigments, 71 (2006), 130-137.
- [33] P. Bowen, T. Ziebelen, M. Staiger, H. Hofmann, C. Carry, F. Herbst, C. Legros, Key Engineering Mat., 206 - 213 (2002), 261-264.
- [34] A. Sanson, P. Mangifesta, E. Roncari, Berlin, Proc. 10<sup>th</sup> international conference and exhibition of the european ceramic society, (2007), 825-830.
- [35] P. P. Kundu, M. Kundu, M. Sinha, S. Choe, D. Chattopadhyay, Carbohydrate Polym., 51 (2003), 57-61.
- [36] C. Clasen, W.-M. Kulicke, Prog. Polym. Sci., 26 (2001), 1839-1919.
- [37] L.-M. Zhang, Carbohydrate Polym., 45 (2001), 1-10.
- [38] K. Thuresson, B. Lindman. Colloids and Surfaces A, 159 (1999), 219-226.
- [39] H. Wang, X. Q. Jianguo Chen, X. Wang, S. Ding, Mater. Chem. Phys., 94, (2005), 449-453.
- [40] J.-H. Kim, R. E. Robertson, Advn Cem Bas Mat., 8, (1998), 66-76.
- [41] K. Mosèn, K. Bäckström, K. Thalberg, T. Schaefer, A. Axelsson, H. G. Kristensen Eur. J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 64, (2006), 206-211.
- [42] R. C. Weast, S. M. Selby, C. D. Hodgman: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 46<sup>th</sup> ed. The Chemical Rubber Co., Ohio, (1965-1966), D-95-D-108.
- [43] P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, (1997), Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, Chap. 7.

- [44] L. Lo Giudice, *Graphics*, 10, (2003), 74.
- [45] R.K. Wanchoo, P.K. Sharma, *Eur. Polym. J.*, 39 (2003), 1481-1490.
- [46] L. M. Zhang, *Colloid and Polymer Science*, **277** (1999), 886-890.
- [47] C. Alvarez Lorenzo, R. Duro, J. L. Gómez-Amoza, R. Martinez-Pacheco, C. Souto, A. Concheiro, *Colloid Polym Sci*, 279, (2001), 1045-1057.
- [48] R. M. Silverstein, G. Clayton Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & sons, Inc, New York, 1963, 289-315.

## Capitolo 7

### Conclusioni

Il progetto di ricerca è stato focalizzato sullo studio di elettroliti a base di ossido di cerio drogato con gadolinio (GDC), anche drogati con CuO, identificato come materiale molto promettente sulla base delle indicazioni di letteratura disponibili. L'obiettivo finale era la realizzazione di una semicella SOFC anodo supportante il cui elettrolita fosse perfettamente denso e prodotto con processi a basso costo ed impatto ambientale. Questo è stato raggiunto studiando in dettaglio il processo di sinterizzazione della GDC per capire come migliorare la sua densificazione ed ottimizzando la formulazione degli inchiostri serigrafici in matrice acquosa per processi a basso impatto ambientale.

Gli studi di sinterizzazione hanno messo in luce come il processo sia influenzato dalla morfologia della polvere di partenza e dalla distribuzione porosimetrica del corpo verde. Il drogaggio si rende necessario per diminuire la temperatura di sinterizzazione, ma esso influenza sia la morfologia della polvere iniziale che la microstruttura del corpo verde, incidendo pesantemente sul processo di sinterizzazione in totale. Per questo motivo sono state valutate due diverse procedure per effettuare il drogaggio: ball milling e precipitazione, metodi che assicurano una buona dispersione del drogante all'interno della polvere iniziale.

Dai risultati ottenuti dagli studi di sinterizzazione è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- Le polveri drogate mostrano una temperatura di inizio sinterizzazione ( $T_{\text{onset}}$ ) che dipende dalle dimensioni delle particelle della GDC e del CuO. Infatti si stabilisce una dipendenza lineare tra la variazione della  $T_{\text{onset}}$  in funzione del rapporto tra il diametro medio delle particelle di GDC e CuO. L'efficacia del drogante, in questo tipo di sinterizzazione, nel diminuire la  $T_{\text{onset}}$  è tanto più marcata quanto maggiore è il rapporto tra i diametri medi

dell'ossido primario e drogante (polvere di GDC micrometrica con CuO nanometrico).

- Nella sinterizzazione il parametro chiave è la dimensione e collocazione del drogante rispetto alla polvere iniziale. Un drogante più fine apporta maggiori vantaggi perché è più uniformemente distribuito e riduce più efficacemente l'attrito durante la sinterizzazione. Il drogante agisce più efficacemente quando è collocato all'interno del neck space creato da due particelle di ossido primario; in questa posizione riduce maggiormente l'attrito interparticellare e di conseguenza la temperatura di sinterizzazione. La riduzione di quest'ultima quindi è favorita da particelle fini di drogante che raggiungono la posizione ottimale più facilmente rispetto a particelle più grandi.
- Dal confronto tra le procedure di drogaggio risulta che il ball milling è il metodo preferibile per aggiungere il CuO alla polvere iniziale in quanto il drogante raggiunge con facilità la posizione in cui esso è maggiormente attivo: all'interno del neck space. I campioni preparati per ball milling, dopo sinterizzazione, mostrano una microstruttura definita e densa. Al contrario, con la precipitazione la collocazione del drogante non è ottimale e questo comporta una microstruttura estremamente porosa.

Le polveri sottoposte agli studi di sinterizzazione sono state utilizzate per la preparazione di inchiostri serigrafici in matrice acquosa. La formulazione di un inchiostro serigrafico adatto al processo di stampa richiede la conoscenza delle proprietà morfologiche della polvere di partenza, le proprietà del solvente, il comportamento in stampa durante il processo serigrafico ed infine il suo comportamento in densificazione ad alte temperature. Partendo dai dati acquisiti in precedenza (caratteristiche morfologiche e comportamento in sinterizzazione delle polveri) l'attenzione è stata rivolta alla formulazione di inchiostri serigrafici ed alla realizzazione di semicelle SOFC anodo supportanti. Questi studi hanno portato alle seguenti conclusioni:

- Il solvente riveste un ruolo chiave negli inchiostri in quanto deve sciogliere perfettamente tutti i componenti e determina la velocità di essiccamento dei film depositati. Il solvente migliore per tale scopo risulta una miscela di H<sub>2</sub>O e 1, 2 Propilen Glicole in rapporto ponderale 1:1. Il suo utilizzo ha ottimizzato la viscosità dell'inchiostro e regolato la velocità di essiccazione dei film migliorando la qualità delle deposizioni. Questo solvente, inoltre, interagisce sia con la superficie della polvere che con il legante portando ad un inchiostro omogeneo e stabile nel tempo.
- Il parametro chiave per l'ottenimento di deposizioni serigrafiche prive di difetti è la pseudoplasticità dell'inchiostro collegata al suo comportamento tissotropico. Tali requisiti vengono raggiunti con la scelta di un opportuno sistema di leganti che dona le caratteristiche reologiche di interesse. Il risultato migliore è stato ottenuto con un sistema di leganti formato da Polivinilpirrolidone ed Idrossietilcellulosa (rapporto ponderale 1:1). Le catene di questi polimeri interagiscono via interazioni ad idrogeno. Queste portano alla formazione di un reticolo polimerico con "struttura aperta" che, quando sottoposto ad uno sforzo di taglio, diminuisce di viscosità (comportamento pseudoplastico), ma dopo riacquista il valore iniziale di viscosità senza distruzione della struttura originaria (comportamento tissotropico). Il legante interagisce con la superficie della polvere e promuove la sua dispersione all'interno del reticolo polimerico contribuendo alla stabilità ed omogeneità dell'inchiostro.
- Le analisi termiche condotte sia sul tape che sugli inchiostri hanno permesso di mettere a punto un ciclo di burn-out per il trattamento in co-firing anodo/elettrolita. L'impostazione di una rampa di riscaldamento molto lenta fino alla completa eliminazione degli organici ha evitato la generazione di tensioni e stress tra gli strati del tape e dell'inchiostro durante il debonding che pregiudicano la planarità delle semicelle. In seguito al trattamento termico di sinterizzazione sono state ottenute delle

semicelle planari in cui lo strato elettrolitico mostra una buona aderenza al substrato ed una microstruttura definita e priva di porosità.

I risultati ottenuti mostrano che la corretta selezione dei componenti dell'inchiostro e l'ottimizzazione dei trattamenti termici permettono di ottenere una semicella SOFC prodotta con processi a costo contenuto e maggiormente ecocompatibili.

L'ulteriore ottimizzazione dei processi produttivi e caratterizzazioni di tipo elettrochimico estendono ulteriormente la ricerca e lo sviluppo di questi dispositivi.

## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare in primo luogo il dott. G. De Portu, direttore dell'ISTEC-CNR, per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro di tesi. Inoltre ringrazio tutto il personale dell'ISTEC-CNR, sempre gentile e disponibile.

Desidero ringraziare vivamente la mia famiglia che ha sempre riposto piena fiducia nelle mie potenzialità.

Un grazie particolare ai miei amici di sempre (Primiano, Alessandro, Valentina, Mirko, Primo ed Alessandra) con cui ho condiviso la maggior parte delle mie indimenticabili “esperienze bolognesi”. Di loro mi ricorderò per sempre perché, sebbene ognuno di loro sia unico, l'elemento che li accomuna è l'innata simpatia ed onestà. Un grazie anche ai mitici Domenico e Wallace, che entreranno a far parte del club “esperienze bolognesi”.

Infine desidero ringraziare veramente di cuore il mio caro Alessio per la pazienza con cui ha saputo attendermi, ma anche l'impazienza con cui ha saputo spronarmi. Grazie ancora per l'incrollabile sostegno dimostratomi, fondamentale per la conclusione di questo percorso.