

DOTTORATO DI RICERCA IN
CHIMICA INDUSTRIALE

Ciclo XXV

Settore Concorsuale di afferenza: 03/C2

Settore Scientifico disciplinare: CHIM/04

**CELLE AD OSSIDI SOLIDI PER ELETTROLISI
AD ALTA TEMPERATURA**

Presentata da: **Angela Gondolini**

Coordinatore Dottorato:

Prof. Fabrizio Cavani

Relatore:

Prof. Stefania Albonetti

Correlatori:

Dr.ssa Alessandra Sanson

Prof. Angelo Vaccari

*Solo chi ricerca, e sente che deve farlo, ha in uggia dogmi e ideologie,
non si rassegna a verità codificate,
già impacchettate e pronte per il commercio di anime.*

Antonio Castronuovo, Se mi guardo fuori

PAROLE CHIAVE

- Elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC)
- LSM-GDC
- Sinterizzazione reattiva
- Colaggio su nastro
- Serigrafia

INDICE

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1-LA PRODUZIONE DI IDROGENO	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Metodi di produzione dell'idrogeno	4
1.2.1 Steam reforming	5
1.2.2 Gassificazione	7
1.2.3 Elettrolisi	9
1.2.3.1 Aspetti termodinamici	10
1.2.4 Le diverse tipologie di elettrolizzatori	12
1.2.4.1 Elettrolizzatori alcalini	13
1.2.4.2 Elettrolizzatori polimerici	15
1.2.4.3 Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo degli elettrolizzatori convenzionali	16
CAPITOLO 2-GLI ELETTROLIZZATORI AD OSSIDI SOLIDI	19
2.1 Introduzione	19
2.1.1 Polarizzazione di cella	20
2.1.1.1 Polarizzazione ohmica	21
2.1.1.2 Polarizzazione di concentrazione	22
2.1.1.3 Polarizzazione di attivazione	23
2.2 Celle elettrolitiche ad ossidi solidi (SOEC)	24
2.2.1 L'elettrolita	24
2.2.1.1 Ceria drogata con gadolinio (GDC)	27
2.2.2 Elettrodi	31
2.2.2.1 Anodo	32
2.2.2.1.1 Lantanio stronzio manganiti (LSM)	33

2.2.2.2 Catodo	37
2.2.3 Lo stack	37
2.3 Vantaggi e svantaggi delle SOEC	39
CAPITOLO 3-METODOLOGIE DI PRODUZIONE DI ELETTROLIZZATORI AD OSSIDI SOLIDI	45
3.1 Introduzione	45
3.2 Metodi di formatura di SOEC planari	46
3.2.1 Produzione dell'elemento supportante	47
3.2.1.1 La pressatura	48
3.2.1.2 Il colaggio su nastro	49
3.2.1.2.1 Polveri ceramiche	50
3.2.1.2.2 Solventi	50
3.2.1.2.3 Omogeneizzanti	51
3.2.1.2.4 Deflocculanti	51
3.2.1.2.5 Leganti	54
3.2.1.2.6 Plastificanti	56
3.2.1.2.7 Preparazione della sospensione	60
3.2.1.2.8 Colaggio su nastro della sospensione	61
3.2.2 Tecniche di produzione di strati sottili	64
3.2.2.1 Deposizione chimica in fase vapore (CVD)	65
3.2.2.2 Deposizione elettrochimica in fase vapore (EVD)	65
3.2.2.3 Spin e dip-coating	67
3.2.2.4 Spray pirolisi	69
3.2.2.5 Tecniche di spray termico convenzionali	70
3.2.2.6 Deposizione pulsata laser (PLD)	71
3.2.2.7 Deposizione fisica in fase vapore (PVD)	72
3.2.2.8 Deposizione elettroforetica (EPD)	73
3.2.2.9 Spray colloidale (WPS)	73
3.2.2.10 Colaggio su nastro	74

3.2.2.11 Serigrafia	75
3.2.2.11.1 Gli inchiostri serigrafici	76
3.2.2.11.2 Preparazione di un inchiostro serigrafico	78
CAPITOLO 4-TRATTAMENTI TERMICI	87
4.1 Stadio di debonding	87
4.2 Sinterizzazione	89
4.2.1 Sinterizzazione di multilayer	92
4.2.1.1 Aggiunta di additivi di sinterizzazione	93
4.2.1.1.1 Additivi di sinterizzazione per ceria drogata a gadolinio	94
4.2.1.2 Influenza del metodo di formatura	99
CAPITOLO 5-PARTE SPERIMENTALE	103
5.1 Produzione della miscela di precursori	103
5.2 Colaggio su nastro	104
5.2.1 Sospensione anodica	104
5.2.2 Sospensione elettrolitica	105
5.3 Serigrafia	105
5.4 Trattamento di debonding e sinterizzazione	106
5.5 Tecniche di caratterizzazione	107
5.5.1 Diffrazione di raggi X (XRD)	107
5.5.2 Determinazione della superficie specifica	109
5.5.3 Analisi termiche	109
5.5.3.1 TG-DSC	110
5.5.3.2 Dilatometria	111
5.5.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	112
5.5.5 Misure reologiche	114
5.5.5.1 Reologia delle paste serigrafiche	115

5.5.6 Prove di sedimentazione	116
5.5.7 Porosimetria ad intrusione di mercurio	116
5.5.8 Misure di resistenza meccanica	118
5.5.9 Misure di permeabilità	120
CAPITOLO 6-RISULTATI E DISCUSSIONE	123
6.1 Introduzione	123
6.2 Anodo supportante	126
6.2.1 Produzione della polvere anodica	126
6.2.2 Ottimizzazione della sospensione per colaggio su nastro	136
6.2.3 Studio dei trattamenti termici	140
6.2.3.1 Ottimizzazione del trattamento termico di rimozione degli organici (debonding)	140
6.2.3.2 Comportamento termo-meccanico del nastro ceramico anodico durante il debonding	145
6.2.3.3 Ottimizzazione della temperatura di sinterizzazione	158
6.2.4 Produzione di anodi ceramici ad elevata area e loro caratterizzazione	164
6.2.4.1 Caratterizzazioni composizionali	166
6.2.4.2 Permeabilità ai gas	168
6.2.4.3 Proprietà meccaniche	169
6.3 Bilayer anodo-elettrolita	172
6.3.1 Caratterizzazione della polvere elettrolitica	172
6.3.2 Inchiostri serigrafici di GDC	181
6.3.2.1 Deflocculante	183
6.3.2.2 Formulazione e caratterizzazione degli inchiostri	185
6.3.2.3 Deposizione serigrafica	187
6.3.2.4 Trattamenti termici dei film depositati	188
6.3.3 Produzione della membrana elettrolitica mediante serigrafia	193
6.3.3.1 Aggiunta di additivi di sinterizzazione	201
6.3.3.1.1 Scelta del tipo di additivo	201

6.3.3.1.2 Scelta della quantità ottimale di drogante	203
6.3.3.1.3 Drogaggio della polvere elettrolitica	204
6.3.3.2 Formulazione degli inchiostri serigrafici	207
6.3.3.2.1 Trattamenti termici dei film depositati	207
6.3.3.3 Produzione della membrana elettrolitica mediante l'aggiunta di additivi di sinterizzazione	209
6.3.4 Produzione della membrana elettrolitica mediante colaggio su nastro	215
6.3.4.1 Metodi di laminazione	215
6.3.4.2 Produzione di nastri ceramici per applicazioni elettrolitiche	217
6.3.4.3 Laminazione	220
CAPITOLO 7-CONCLUSIONI	235
ALLEGATO 1	239

SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi anni la crescita esponenziale della popolazione mondiale ed un incrementato sviluppo economico hanno portato ad un considerevole aumento della domanda energetica. Per il soddisfacimento di tale richiesta assieme ad uno sviluppo rispettoso e compatibile con l'ambiente occorre puntare sull'innovazione scientifica e su nuove risorse tecnologiche, efficaci ed economicamente accessibili, che permettono di modificare in modo sostanziale il futuro del sistema energetico mondiale.

In questo scenario un'economia basata sull'idrogeno presenterebbe enormi vantaggi economici ed ambientali rispetto all'utilizzo dei convenzionali combustibili fossili. Oltre che alle infrastrutture necessarie al suo trasporto e gestione e a sistemi in grado di utilizzarlo come combustibile, è necessario però individuare nuove tecnologie per la sua produzione.

Le celle ad ossidi solidi per elettrolisi ad alta temperatura (SOEC) sono dispositivi che producono l'idrogeno con un'elevata efficienza. L'utilizzo di una temperatura elevata (600-1000°C) permette, infatti, una maggior velocità di produzione e costi elettrici minori dei corrispondenti sistemi a celle polimeriche o alcaline.

Lo scopo di questa tesi è stata la produzione di un elettrolizzatore ad ossidi solidi (SOEC) mediante tecniche economiche e facilmente industrializzabili. Fondamentale a questo scopo è stata la realizzazione di una semicella costituita da un elettrodo poroso ed un elettrolita denso: questo è, infatti, lo stadio più importante (e più complesso) nella produzione della cella.

Le tecniche utilizzate per la produzione di questo sistema sono state il colaggio su nastro e la serigrafia che si prestano particolarmente per la produzione di layer di spessori compresi, rispettivamente, tra i 50 μm ed i 1.5 mm ed 1 a 50 μm . In particolare, l'elemento supportante è stato prodotto mediante colaggio su nastro.

Anche se generalmente, le celle SOEC, vengono prodotte catodo supportate, in questo studio, l'elemento supportante scelto è stato l'anodo poiché questo garantisce una migliore stabilità meccanica all'intera cella. Tale substrato è stato ottenuto mediante un metodo innovativo di sinterizzazione denominato sinterizzazione reattiva, processo cioè che prevede la formazione della fase di interesse in un unico trattamento termico di eliminazione degli additivi organici e consolidamento del manufatto finale. La membrana elettrolitica per l'ottenimento del bilayer anodo-elettrolita, è stata prodotta mediante entrambe le tecniche considerate (serigrafia e colaggio su nastro). Particolare attenzione è stata rivolta, in questa fase, allo studio dei profili di sinterizzazione delle polveri e all'influenza della tecnica di formatura sulla sinterabilità dei layer prodotti al fine di ottenere una semicella planare costituita da un elettrodo poroso ed una membrana elettrolitica densa.

CAPITOLO 1

LA PRODUZIONE DI IDROGENO

1.1 Introduzione

Negli ultimi anni la crescita esponenziale della popolazione mondiale ed un incrementato sviluppo economico, hanno portato ad un considerevole aumento della domanda energetica. Questi fattori hanno indotto una generale presa di coscienza sui limiti fisici dello sviluppo e sulla necessità di perseguire un modello di “sviluppo sostenibile”, uno sviluppo cioè che soddisfi le necessità del presente senza però compromettere tale possibilità alle generazioni future [1]. Per far questo occorre puntare sull’innovazione scientifica e su nuove risorse tecnologiche, efficaci ed economicamente accessibili, che permettano di modificare in modo sostanziale il futuro del sistema energetico mondiale [1].

Il soddisfacimento delle richieste di energia assieme ad uno sviluppo rispettoso e compatibile con l’ambiente rappresentano, quindi, uno dei problemi più importanti, delicati ed urgenti che le generazioni attuali e future sono chiamate a risolvere [1].

In questo scenario un’economia basata sull’idrogeno presenterebbe enormi vantaggi economici ed ambientali rispetto all’utilizzo dei convenzionali combustibili fossili.

Innanzitutto, l’idrogeno puro, combustibile intrinsecamente pulito poiché completamente privo di carbonio, può essere bruciato senza produrre CO, CO₂, particolato ed altri residui carboniosi dannosi sia per l’uomo che per l’ambiente. Può inoltre essere impiegato come “vettore energetico” in quanto, presenta il rapporto più elevato tra energia immagazzinata/peso (densità energetica) rispetto agli altri combustibili convenzionali (metano, propano, etc.) [2]. In particolare, la sua applicazione come “accumulatore” di energia da fonti rinnovabili sta riscuotendo un interesse sempre maggiore. Tali fonti producono, infatti, energia

in maniera discontinua, con dei picchi di produzione che, generalmente, non possono essere riversati interamente nella rete elettrica. L'idrogeno è il candidato ideale per l'accumulo del surplus energetico generato da queste fonti (solare e eolico in primis) che può poi venir restituito sotto forma di elettricità alimentando al bisogno l'idrogeno stoccato ad un sistema di celle a combustibile, oppure essere trasportato altrove [2,3].

L'idrogeno inoltre, a differenza di altri combustibili, è una fonte pressoché inesauribile: è l'elemento più abbondante in natura e può essere prodotto anche mediante elettrolisi diretta dall'acqua.

A fronte di questi vantaggi, l'economia basata sull'idrogeno non ha ancora trovato completa attuazione. L'utilizzo dell'idrogeno come combustibile e, più in generale, come vettore energetico, richiede infatti la messa a punto di tecnologie necessarie per agevolarne la produzione, il trasporto, l'accumulo e l'utilizzo nonché le necessarie infrastrutture [1]. Il più grande ostacolo è attualmente rappresentato dai costi. E' quindi necessario puntare sull'innovazione scientifica per rendere possibile l'affermarsi di nuove tecnologie che rendano l'uso dell'idrogeno sempre più competitivo.

1.2 Metodi di produzione dell'idrogeno

Attualmente oltre il 90% dell'idrogeno prodotto deriva, direttamente o indirettamente, da processi che prevedono l'utilizzo di combustibili fossili. Si stanno però, sempre più diffondendo sistemi di produzione dell'idrogeno (tra cui l'elettrolisi) intrinsecamente puliti.

In generale, l'idrogeno può essere ottenuto da 4 tipologie di fonti:

- *Fonti primarie*: idrocarburi, carbone e gas naturale;
- *Composti intermedi*: prodotti di raffineria, metanolo ed ammoniaca;
- *Fonti alternative*: biomasse, biogas, alghe e batteri;
- *Acqua*.

Esistono molti modi di produrre l'idrogeno. La scelta del più adatto è dettata dalle necessità produttive e dal costo delle materie prime da alimentare [4,5]. Il metodo più importante è lo *steam reforming* del gas naturale e degli idrocarburi, seguito dalla gassificazione del carbone, delle sabbie bitumose, etc. Per la produzione su larga scala, lo steam reforming è diventata la soluzione più diffusa; a partire dagli anni '90 si sta, inoltre, assistendo ad una rinascita del processo di gassificazione, precedentemente svolto quasi esclusivamente da carbone, che coinvolge ora i residui pesanti della raffinazione [5,6].

Oltre ai metodi precedentemente descritti, crescente importanza stanno acquisendo i processi di elettrolisi.

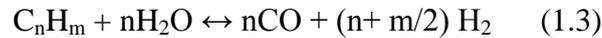
L'elettrolisi delle molecole d'acqua è, infatti, un processo diretto e pulito per ottenere idrogeno che non porta ad emissioni inquinanti. Oggigiorno, però, questa tecnologia copre solo il 5% della produzione mondiale, in quanto il costo energetico ad essa connesso la rende meno conveniente rispetto ad altre tecnologie. Nel momento, però, in cui l'energia elettrica provenisse da fonti rinnovabili (eolico, geotermico, fotovoltaico, ecc.) essa può rivelarsi competitiva [5,6].

Molti altri processi stanno attualmente riscuotendo grande interesse per la produzione di idrogeno pulito [8]: la produzione fotobiologica, la fermentazione batterica, la fotoelettrolisi e la termolisi sono solo alcuni esempi.

1.2.1 Steam reforming

Il processo attualmente più utilizzato per la produzione di idrogeno è lo *steam reforming*. I combustibili utilizzati variano dal gas naturale e Gas di Petrolio Liquefatti (GPL) ai combustibili liquidi, fino alla nafta e, in certi casi, il cherosene.

In generale, lo steam reforming converte gli idrocarburi in idrogeno ed ossidi di carbonio. Di seguito sono elencate le principali reazioni coinvolte durante questo processo per il metano (1.1-2) e un generico idrocarburo (1.3) [5,6].



La reazione 1.1 (steam forming del metano) è reversibile e fortemente endotermica; per questo, per l'ottenimento della massima conversione, deve essere effettuata in condizioni di alta temperatura, bassa pressione e con un elevato rapporto vapore-metano. Quando si sostituisce parzialmente il vapore al biossido di carbonio (reazione 1.2) si effettua, invece il reforming con CO_2 ; questa reazione può essere conveniente quando si dispone di una fonte di anidride carbonica a basso costo.

La reazione riportata in 1.3 è invece lo steam reforming degli idrocarburi superiori, quelli cioè costituiti da due o più atomi di carbonio.

Lo steam reforming viene sempre accompagnato da una reazione di *water gas shift* ossia un'ulteriore conversione del monossido di carbonio a biossido (reazione 1.4), che aumenta l'efficienza di conversione dell'intero processo poiché diminuisce i valori di CO fino a 0,2-0,4% del volume iniziale.

I moderni impianti per la produzione di idrogeno mediante steam reforming sono generalmente progettati in previsione di un basso rapporto vapore/carbonio. Se, infatti, un rapporto elevato (4-5 mol $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$) aumenta la conversione degli idrocarburi, uno basso (2,5 o inferiore) permette di ridurre il flusso di massa nell'impianto e quindi le dimensioni delle apparecchiature utilizzate. Gli impianti progettati in questo modo sono, quindi, quelli che richiedono minori investimenti e costi operativi fornendo, allo stesso tempo, una maggiore efficienza energetica [3,5].

Il gas prodotto dalla reazione di steam reforming, contenente elevate percentuali di idrogeno, viene poi inviato all'unità di purificazione che, mediante adsorbimento selettivo su setacci molecolari dei vari costituenti della corrente

gassosa, consente l'ottenimento di idrogeno con un elevato grado di purezza (99.9% o superiore).

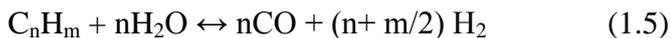
1.2.2 Gassificazione

Il processo di gassificazione è in grado di convertire qualsiasi materiale carbonioso in gas, costituito prevalentemente da monossido di carbonio e idrogeno. La gassificazione è, in generale, un processo che richiede elevati investimenti di capitale ma che può trasformare un'ampia varietà di cariche di basso valore, di difficile lavorazione o di oneroso smaltimento, in prodotti di mercato [7].

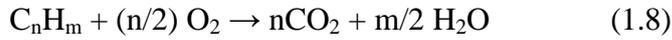
La tecnologia di gassificazione dominante è l'ossidazione parziale, che produce un gas di sintesi costituito da monossido di carbonio ed idrogeno in vari rapporti, la cui somma è generalmente più dell'85% in volume del totale; la restante parte è costituita da biossido di carbonio e metano. L'ossidazione parziale può essere applicata a feedstock solidi, liquidi o gassosi come carbone, residui di raffineria, gas, coke, biomasse ed altri materiali considerati scarti o rifiuti. Questi poi reagiscono con ossigeno, generalmente di purezza tra il 95 ed il 99% in volume, e/o vapore acqueo in difetto di ossigeno [3,7].

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

- *Reforming* (fortemente endotermica)



- *Combustione* (fortemente esotermica)



- *Water gas shift* (moderatamente esotermica)



- *Formazione di residui carboniosi*



Le concentrazioni delle singole specie e le condizioni operative determinano quali siano le reazioni prevalenti. Le reazioni con l'ossigeno (1.7-1.9) sono essenzialmente complete, così come lo sono quelle nelle quali si ha la formazione di carbonio (1.12-1.13). La temperatura di gassificazione varia tra gli 850 ed i 1500°C, a seconda del tipo di gassificatore e della carica. Temperature più basse minimizzano il consumo di ossigeno ma rallentano la cinetica delle reazioni. A temperature inferiori a 900°C infatti, la gassificazione di carbone e residui petroliferi necessita di un catalizzatore ma questa soluzione non è praticabile a causa della presenza di ceneri, zolfo e varie impurezze che ne provocherebbero la disattivazione.

Il gas prodotto dal processo viene successivamente “pulito”, in modo che elementi presenti in tracce o altre impurezze siano riciclati, recuperati o scaricati.

Lo zolfo, per esempio, viene convertito in solfuro di idrogeno (H_2S) e solfuro di carbonile (COS), mentre l'azoto viene trasformato in ammoniaca e acido cianidrico [3,7].

La gassificazione, soprattutto del carbone, è una tecnologia applicata industrialmente da lungo tempo ma che a partire dal 1990 ha subito un nuovo impulso (con una crescita del 50% della capacità mondiale), grazie soprattutto all'utilizzo dei residui pesanti della raffinazione. Questa tecnologia ha assunto un nuovo importante ruolo anche nell'ambito della produzione di energia elettrica da carbone in quanto è stata percepita come una tecnologia capace di migliorare l'accettabilità del carbone dal punto di vista dell'impatto ambientale, e i relativi rendimenti di conversione [7].

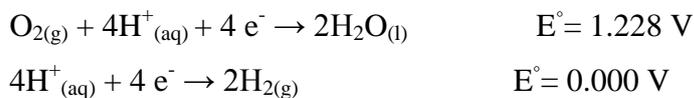
1.2.3 Elettrolisi

La conversione dell'acqua in idrogeno (e ossigeno) attraverso l'elettrolisi è un processo conosciuto da molto tempo (la sua scoperta si deve a Faraday nel 1820) ed industrialmente utilizzato dal 1980. L'elevato costo però ne limita attualmente la diffusione al 5% delle tecnologie conosciute. Fino a quando l'energia elettrica sarà prodotta mediante i combustibili fossili, infatti, il costo dell'idrogeno ottenuto mediante questo processo sarà superiore di quello dell'idrogeno prodotto mediante steam reforming [3,4,8]. Un panorama energetico che consideri l'utilizzo di fonti rinnovabili porta, invece, ad avere condizioni più favorevoli per l'elettrolisi che può essere vista anche come possibilità per immagazzinare l'energia prodotta in surplus sotto forma di un vettore energetico pulito di facile trasporto e utilizzo. Tale processo è inoltre molto studiato perché produce flussi di idrogeno ed ossigeno ad elevata purezza [4,8]. Anche la produzione di quest'ultimo gas è molto interessante poiché utilizzato in molti processi industriali come la combustione ed il trattamento degli idrocarburi, la produzione di semi-conduttori e il trattamento delle acque reflue. La produzione di ossigeno puro è, inoltre, particolarmente importante per applicazioni in campo medico [9].

1.2.3.1 Aspetti termodinamici

La reazione di equilibrio tra acqua, idrogeno e ossigeno molecolare fornisce un sistema nel quale l'energia può essere immagazzinata attraverso l'elettrolisi dell'acqua.

Le due semi-reazioni, che definiscono la stabilità elettrochimica dell'acqua, sono state riportate di seguito nella notazione convenzionale [11]:



I potenziali standard di riduzione (E°) sono quelli riferiti alle reazioni in condizioni standard, ossia a temperatura ambiente (25°C), e quando tutti i reagenti ed i prodotti hanno una concentrazione 1 M per le soluzioni e di 1 atm per i gas. In una cella elettrochimica la reazione di riduzione avviene al catodo, mentre quella di ossidazione avviene all'anodo. Il potenziale standard di cella E°_{cella} è la differenza tra il potenziale standard al catodo (E°_{catodo}) e quello all'anodo (E°_{anodo}), in accordo con l'equazione 1.14.

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} \quad (1.14)$$

Le condizioni sperimentali corrispondono, però, raramente a quelle standard, per questo, viene utilizzata l'equazione di Nernst (1.15):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.15)$$

dove n è il numero di elettroni trasferiti per reazione, R è la costante dei gas (8.3145 J/mol K), F è la costante di Faraday ($9.6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$), T è la temperatura in kelvin e a_{H_2} , a_{O_2} e $a_{\text{H}_2\text{O}}$ sono le attività dell'idrogeno, ossigeno ed acqua all'equilibrio.

Il potenziale di Nerst (E), anche detto “voltage a circuito aperto” (OCV) è il voltage reversibile di cella che esiste ad una data temperatura e una determinata pressione parziale.

Tale potenziale è correlato all'energia libera di reazione, ΔG , come viene riportato nella seguente equazione:

$$\Delta G = -n F E^\circ \quad (1.16)$$

Una reazione con un ΔG negativo è spontanea e può compiere lavoro liberando energia mentre un ΔG positivo, indica una reazione non spontanea che, per essere attivata, necessita di lavoro. L'elettrolisi dell'acqua è una reazione non spontanea poiché opera a potenziali negativi, necessita quindi di energia elettrica per avvenire [10,11].

La domanda di energia totale (ΔH) per la produzione di idrogeno da parte di una cella elettrolitica può essere espressa come

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.17)$$

dove ΔG e $T\Delta S$ sono rispettivamente le richieste di energia elettrica e quella di energia termica per la reazione di elettrolisi. Il grafico relativo alla termodinamica associata all'elettrolisi è mostrato in Figura 1.1.

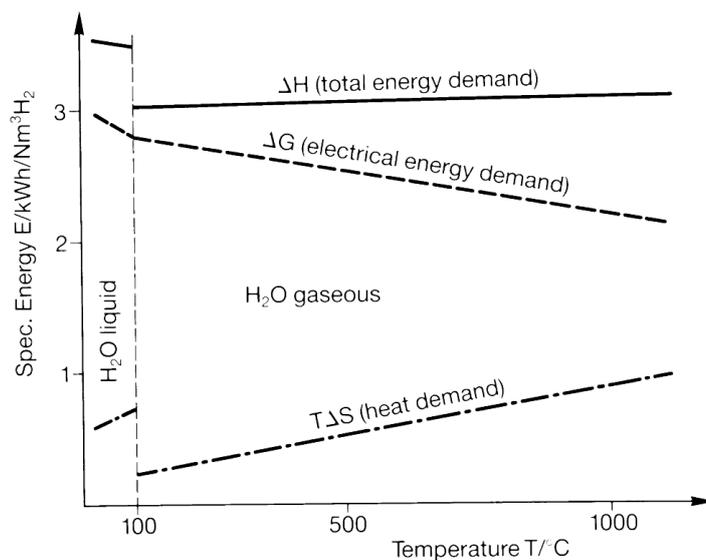


Figura 1.1 – Termodinamica della reazione di elettrolisi [3].

Come si può notare dal grafico riportato in Figura 1.1 il vantaggio termodinamico nell'utilizzo dell'elettrolisi a temperature superiori ai 100°C è legato al fatto che la richiesta totale di energia (ΔH) è più bassa nel caso dell'acqua in fase vapore rispetto a quella in fase liquida. Questa energia, inoltre non varia sensibilmente con l'aumento di temperatura, mentre temperature elevate aumentano la cinetica di reazione agli elettrodi [3].

1.2.4 Le diverse tipologie di elettrolizzatori

Come precedentemente descritto, il processo di elettrolisi separa l'acqua nei suoi elementi costituenti (idrogeno ed ossigeno) mediante l'utilizzo di energia elettrica. Quest'ultima causa la migrazione degli ioni caricati positivamente (idrogeno) verso l'elettrodo caricato negativamente (catodo) e di quelli negativi (ossigeno) verso l'elettrodo positivo (anodo). Al catodo avviene una reazione di riduzione che forma idrogeno gassoso mentre all'anodo avviene un'ossidazione a formare ossigeno puro. La decomposizione dell'acqua avviene quindi attraverso due reazioni parziali agli elettrodi, che sono separati da un elettrolita responsabile della conduzione ionica.

Le diverse tipologie di elettrolizzatori si possono classificare sulla base dei diversi elettroliti utilizzati: alcalini, a membrana polimerica e ad ossidi solidi [3,8]. Un voltaggio pari a 1.23 V è necessario per separare l'idrogeno e l'ossigeno dell'acqua a 25°C e 1 atm. Questo voltaggio varia ovviamente a seconda della pressione e temperatura applicata durante la reazione.

In Tabella 1.1 sono state riportate le caratteristiche dei tre tipi di elettrolizzatori comunemente considerati [3].

Tabella 1.1 – Tipologie di elettrolizzatori e loro caratteristiche.

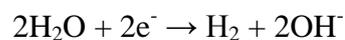
	Alcalini	Polimerici	Ad ossidi solidi
Elettrolita	KOH	Membrana polimerica	Elettrolita solido
Portatori di carica	OH ⁻ , K ⁺	H ⁺	O ²⁻
Alimentazione	H ₂ O _(liq)	H ₂ O _(liq)	H ₂ O _(gas)
Temperatura di esercizio (°C)	80	100	800-900

Di seguito verrà descritto il funzionamento e le caratteristiche degli elettrolizzatori alcalini e polimerici mentre gli elettrolizzatori ad ossidi solidi saranno diffusamente trattati nel secondo capitolo, in quanto specifico oggetto di questa tesi.

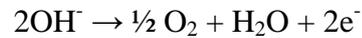
1.2.4.1 Elettrolizzatori alcalini

Gli elettrolizzatori alcalini sono tipicamente costituiti da due elettrodi, una membrana separatrice microporosa e da un elettrolita alcalino acquoso che è generalmente composto dal 30% in peso di KOH o NaOH. Il materiale catodico più comunemente utilizzato in questi dispositivi è il nichel ricoperto da materiale catalitico, generalmente platino. Per l'anodo vengono invece utilizzati metalli come nichel o rame, ricoperti da ossidi metallici come l'ossido di manganese, tungsteno o rutenio [4].

In una cella alcalina, l'acqua, viene introdotta al catodo dove è decomposta in idrogeno e OH⁻ in accordo con la reazione



Gli ioni OH^- migrano poi, attraverso l'elettrolita, verso l'anodo, dove avviene la formazione di O_2 secondo la reazione



Una membrana di amianto separa il comparto anodico da quello catodico prevenendo il miscelamento dei gas prodotti. Lo schema di una cella alcalina è riportato in Figura 1.2.

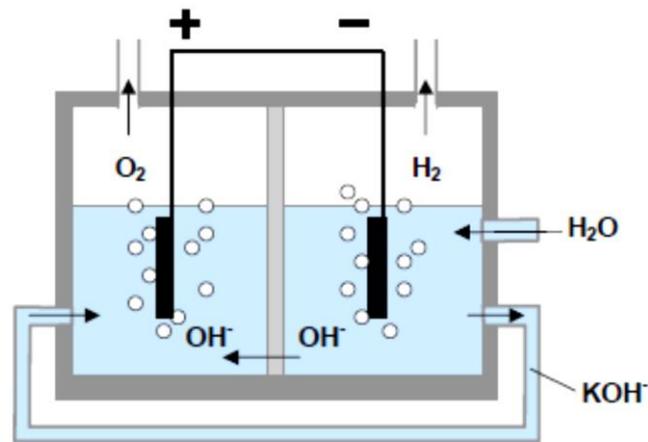


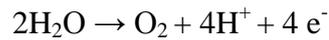
Figura 1.2 – Schema di un elettrolizzatore alcalino [3].

L'idrogeno prodotto viene accumulato nella soluzione alcalina e separato in un secondo momento attraverso un separatore gas-liquido posto all'esterno dell'elettrolizzatore.

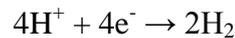
Questi sistemi sono attualmente i più utilizzati per la produzione di idrogeno e quelli che necessitano del minor investimento di capitale. Se comparati con le altre tecnologie di elettrolisi presentano una bassa efficienza (tra il 50 ed il 60%) per cui necessitano di un grande dispendio di energia elettrica [8].

1.2.4.2 Elettrolizzatori polimerici

Gli elettrolizzatori polimerici utilizzano una membrana polimerica a scambio protonico come elettrolita solido. L'acqua viene generalmente alimentata all'anodo, dove avviene la reazione di ossidazione riportata di seguito



Gli ioni H^+ prodotti migrano attraverso la membrana polimerica dal comparto anodico a quello catodico, dove reagiscono a dare idrogeno puro:



I catalizzatori utilizzati come elettrodi in queste celle sono a base di platino, iridio, rutenio e rodio, mentre la membrana polimerica che agisce da separatore di elettrodi e di gas, è costituita da Nafion variamente dopato [3,4,8,12]. Lo schema di una cella polimerica è riportato in Figura 1.3.

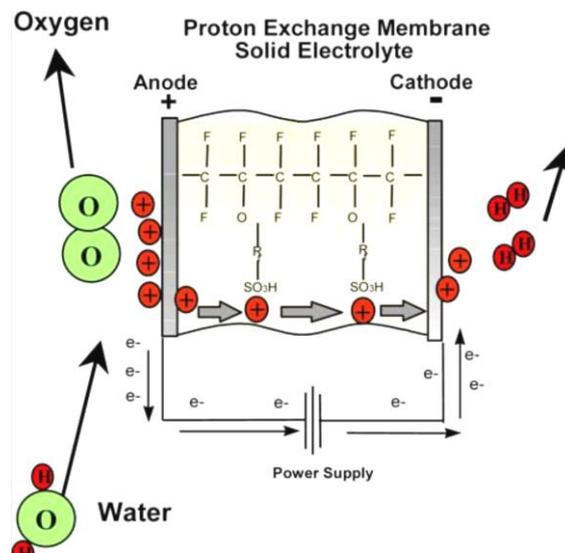


Figura 1.3 – Schema di un elettrolizzatore polimerico [12].

Rispetto alle celle alcaline, quelle polimeriche mostrano oltre ad una superiore efficienza (60-70%), anche una maggiore affidabilità e sicurezza legate all'utilizzo di un elettrolita solido invece di una soluzione caustica [3,8,12].

1.2.4.3 Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo degli elettrolizzatori convenzionali

I metodi convenzionali di produzione di idrogeno mediante elettrolizzatori (alcalini e polimerici) presentano diversi vantaggi e svantaggi.

Il primo svantaggio riguarda il flusso di idrogeno prodotto che, pur essendo libero da inquinanti, è saturato da vapor d'acqua; questo rende necessario un processo di essiccamento prima dell'utilizzo o dell'immagazzinamento dell'idrogeno. Entrambe le tecnologie di produzione di idrogeno richiedono, inoltre, l'utilizzo di costosi metalli preziosi come catalizzatori che ne promuovano l'efficienza [3].

Un ulteriore svantaggio è legato alla possibile contaminazione: l'elettrolita alcalino adsorbe, infatti, molto facilmente l'anidride carbonica formando carbonati mentre, la membrana polimerica, necessita dell'utilizzo di acqua ultra-pura onde evitare l'accumulo dei cationi e l'incremento della resistenza di cella [8].

I principali vantaggi sono invece da attribuirsi alla bassa temperatura di esercizio che consente di avere il processo di elettrolisi senza nessun addizionale dispendio termico. Inoltre tali celle, hanno una fase di start-up e shut-down piuttosto veloce e, grazie alle basse temperature di esercizio, meno critica rispetto a quella delle celle che lavorano ad alta temperatura. Le celle polimeriche presentano una fragilità inferiore rispetto a quelle ad ossidi solidi e per questo, possono essere sfruttate per la produzione di idrogeno ed ossigeno in applicazioni mobili.

Nonostante questi vantaggi il rendimento tra il 50 ed il 70% dei processi convenzionali di elettrolisi spiega la loro attuale bassa diffusione. Per incrementare l'efficienza energetica si stanno attualmente sviluppando degli

elettrolizzatori ad ossidi solidi che lavorano ad elevata temperatura. Questi sistemi operano, infatti, tra i 600 ed i 1000°C, temperature alle quali la reazione ha un'efficienza superiore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Energia per l'astronave Terra* **2008**, Zanichelli.
- [2] S. Giammartini, *Energia, ambiente e innovazione* 1/2007, http://old.enea.it/produzione_scientifica/pdf_EAI/2007/Appunti_idrogeno.pdf.
- [3] Kelcey Lynne Eccleston, *Solid Oxide Steam Electrolysis for High Temperature Hydrogen Production*, University of St. Andrews, 2006.
- [4] Xuedi Yang, *Cathode Development for Solid Oxide Electrolysis Cells for High Temperature Hydrogen Production*, University of St. Andrews, 2009.
- [5] T. Rostrup-Nielsen, K. Aasberg-Petersen, *Idrogeno e gas di sintesi*, Enciclopedia Treccani (Cap 10.3).
- [6] Bent Sorensen, *Hydrogen and Fuel Cell*, Elsevier 2005, Chapter 2.
- [7] G. Collodi, D. Sanfilippo, *Gassificazione*, Enciclopedia Treccani (Cap 7.3).
- [8] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, *Catalysis Today* 139 (2009), 244-260.
- [9] J. Balej. *International Journal of Hydrogen Energy* 10 [2] (1985), 89–99.
- [10] Rodney L. LeRoy, Christopher T. Bowen, Donald J. LeRoy. *Journal of the Electrochemical Society* 127 [9] (1980), 1954-1962.
- [11] M.D. Merril, *Water electrolysis at the thermodynamic limit*, the Florida state University College of Art and Sciences, 2008.
- [12] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsytkin, R. Tunold, *Energy* 32 [4] (2007), 431–436.

CAPITOLO 2

GLI ELETTROLIZZATORI AD OSSIDI SOLIDI

2.1 Introduzione

Gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) sono multistrati ceramici costituiti da un elettrolita denso posto tra due elettrodi porosi.

Il funzionamento di una SOEC è schematizzato in Figura 2.1.

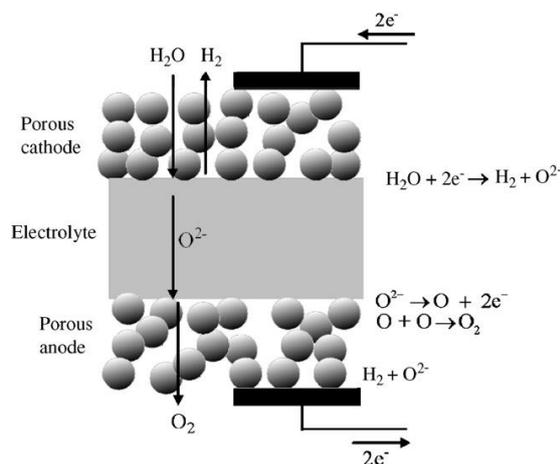


Figura 2.1 – Rappresentazione schematica del funzionamento di una cella SOEC [1].

Il vapor d'acqua è alimentato al catodo e quando viene applicato un potenziale, questo diffonde nei siti reattivi e viene dissociato in idrogeno gassoso e ioni O²⁻. L'idrogeno prodotto diffonde fino la superficie catodica, dove viene raccolto, mentre gli ioni O²⁻ migrano attraverso l'elettrolita verso l'anodo, dove sono ossidati ad ossigeno gassoso.

Le SOEC operano in un intervallo di temperatura tra i 600 ed i 1000°C dove la cinetica di reazione è piuttosto veloce e permette quindi l'utilizzo di metalli non preziosi agli elettrodi. Rispetto agli elettrolizzatori convenzionali, questi sistemi non richiedono una purificazione dell'acqua o la rimozione

dell'eventuale CO₂ presente nel gas alimentato, che anzi può essere alle volte utilizzata come feedstock utile.

I materiali utilizzati nella fabbricazione degli elettrodi devono avere buone proprietà di conduzione elettronica e ionica e presentare elevata porosità ed attività catalitica per le reazioni di interesse.

L'elettrolita solido deve invece possedere un'elevata conduttività ionica che, ad alte temperature, permetta la migrazione di ioni O²⁻ dal compartimento catodico a quello anodico. Inoltre, tale materiale, deve essere sufficientemente denso da evitare il contatto diretto tra i gas, che altrimenti si ricombinerebbero cortocircuitando la cella.

2.1.1 Polarizzazione di cella

Come precedentemente descritto, l'OCV è una grandezza che si misura quando non viene applicato alcun potenziale alla cella. Quando al contrario, la cella è in esercizio, viene misurata la cosiddetta *polarizzazione di cella* che è la caduta di potenziale causata dai diversi fenomeni conduttivi e resistivi che avvengono durante il funzionamento della stessa. La polarizzazione totale di cella (η) nel caso di una cella elettrolitica, è definita come la somma dei diversi contributi di polarizzazione: la polarizzazione ohmica (η_{ohm}), la polarizzazione di concentrazione (η_{conc}) e quella di attivazione (η_{act}) [5,6]. La polarizzazione totale è quindi data dalla seguente relazione:

$$\eta = \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{act}}, \quad (2.1)$$

Il diagramma densità di corrente/voltaggio di Figura 2.2 illustra i contributi delle diverse tipologie di polarizzazione all'andamento del potenziale di cella.

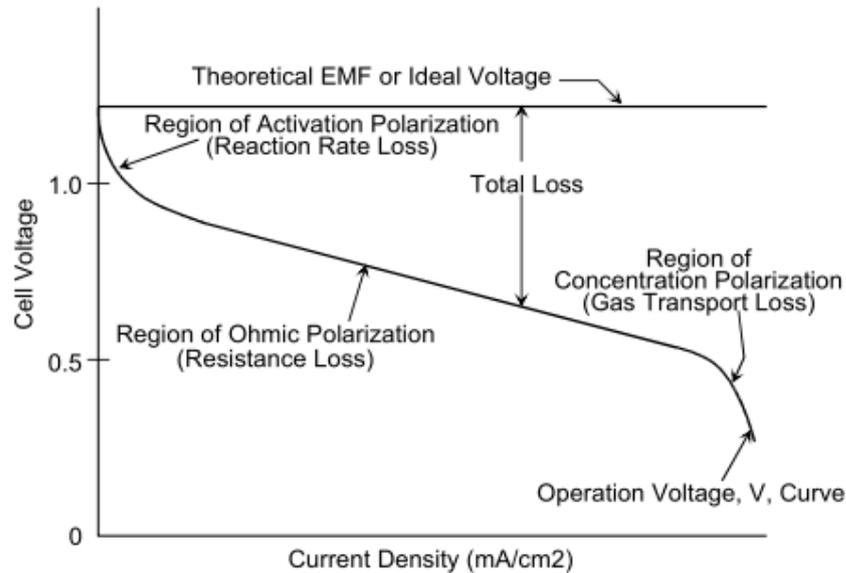


Figura 2.2 – Diagramma densità di corrente/voltaggio che illustra i contributi dei diversi tipi di polarizzazione presenti in una cella elettrolitica [2].

In teoria, il potenziale di cella dovrebbe rimanere costante ed essere indipendente dalla corrente di cella (parte lineare del grafico di Figura 2.2). In pratica, è sempre inferiore rispetto a quello teorico a causa dei tre contributi di polarizzazione precedentemente enunciati.

La polarizzazione di attivazione ha generalmente un andamento non lineare e fornisce un contributo dominante specialmente a basse densità di corrente (Figura 2.2). Anche la polarizzazione di concentrazione ha un andamento non lineare ma il suo contributo è dominante a densità di corrente elevate. La polarizzazione ohmica possiede, invece, un andamento lineare ed il suo contributo è evidente nella zona centrale del diagramma potenziale/corrente (Figura 2.2), dove cioè gli altri contributi sono meno importanti [2].

2.1.1.1 Polarizzazione ohmica

La polarizzazione ohmica è causata dalla resistenza dei contatti elettrici, degli interconnettori, degli elettrodi così come dalla resistenza ionica dell'elettrolita. E' quindi strettamente dipendente dai materiali e dalla geometria

della cella. Il maggior contributo alla polarizzazione ohmica è generalmente dato dalla resistività ionica dell'elettrolita poiché quest'ultima è molto superiore a quella elettronica del catodo e dell'anodo.

La polarizzazione ohmica è proporzionale alla densità di corrente e l'espressione generale che descrive il suo andamento è riportata nell'equazione 2.2.

$$\eta_{\text{ohm}} = i r \quad (2.2)$$

dove, i è la densità di corrente e r è la resistenza ohmica [5,6].

2.1.1.2 Polarizzazione di concentrazione

Come precedente descritto, le specie reattive in una cella elettrolitica sono tutte gassose; le velocità di reazione al comparto anodico e catodico, dipendono quindi dai fenomeni di trasporto dei gas attraverso i materiali porosi costituenti. La resistenza al trasporto dei gas attraverso gli elettrodi a una data densità di corrente, si riflette, quindi, direttamente sulle performace elettrochimiche con una perdita di potenziale. Questa perdita viene detta polarizzazione di concentrazione ed è direttamente correlata alla diffusività delle specie gassose, alla microstruttura dell'elettrodo, alla pressione parziale dei gas ed alla densità di corrente. L'espressione generale che descrive la polarizzazione di concentrazione è la seguente:

$$\eta_{\text{conc}} = RT/nF \ln (1 - i/i_l) \quad (2.3)$$

dove i_l è la densità di corrente limite, cioè la corrente alla quale il vapore viene consumato ad una velocità uguale alla sua massima velocità di alimentazione; tale parametro è funzione della diffusività del gas e della sua pressione parziale [5,6].

2.1.1.3 Polarizzazione di attivazione

La polarizzazione di attivazione è definita come la barriera di energia da superare per promuovere la reazione agli elettrodi. Questa polarizzazione è strettamente collegata al trasferimento di carica attraverso il quale le speci neutre sono convertite in ioni e viceversa; è quindi strettamente dipendente dal meccanismo di trasferimento di carica e di elettro-catalisi ai punti tripli (TPB) dove cioè elettrolita, elettrodo e gas combustibile entrano in contatto [7].

La reazione agli elettrodi coinvolgono, in generale, diversi step [7]:

- (1) adsorbimento superficiale delle specie gassose;
- (2) dissociazione delle molecole adsorbite ad atomi;
- (3) diffusione superficiale fino al TPB;
- (4) formazioni di ioni per trasferimento elettronico e successivo incorporamento di questi ioni nell'elettrolita.

La polarizzazione di attivazione è funzione delle proprietà del materiale e della sua microstruttura, della temperatura, dell'atmosfera di reazione e della densità di corrente. L'espressione generale per questo tipo di polarizzazione è data da:

$$\eta_{\text{act}} = RT/n\alpha F \ln(1 - i/i_o) \quad (2.4)$$

dove α è il coefficiente di trasferimento di carica per il materiale elettrodico mentre i_o è la densità di corrente di scambio. Quest'ultimo parametro rappresenta la corrente registrata in assenza di elettrolisi ed a polarizzazione nulla: può essere pensata come la corrente di "background" alla quale la corrente osservata a varie polarizzazioni è normalizzata.

2.2 Celle elettrolitiche ad ossidi solidi (SOEC)

Come è stato descritto nel paragrafo precedente, le performance elettrochimiche di un elettrolizzatore dipendono fortemente dalle caratteristiche e proprietà microstrutturali degli elementi che la costituiscono. Per le condizioni di esercizio tipiche delle SOEC, i componenti devono presentare stabilità ad alte temperature ed in ambienti ossidanti e riducenti. Le proprietà di espansione termica inoltre, devono essere tali da non generare stress termici durante le fasi operative e garantire la stabilità chimica all'interfaccia dei diversi elementi della cella [1,7].

Una progettazione adeguata, la scelta dei materiali più idonei, l'ottimizzazione delle microstrutture dei singoli elementi e delle interfacce fra di essi, possono, infatti, migliorare significativamente le performance e la stabilità di una singola cella elettrolitica [9]. Nel proseguo i singoli elementi della cella verranno diffusamente descritti.

2.2.1 L'elettrolita

L'elettrolita per applicazioni SOEC deve possedere ben precise caratteristiche e cioè:

- Elevata conducibilità ionica.
- Conducibilità elettronica nulla.
- Elevata densità e assenza di porosità che impediscano il contatto diretto tra i reagenti gassosi.
- Stabilità chimica nel tempo ad alte temperature.
- Compatibilità chimica e termica con le altre componenti del sistema.

L'elettrolita è un conduttore ionico che ha il compito di trasportare gli ioni formati da 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, trasportano gli ioni O^{2-} che

derivano dalla reazione di riduzione, dal catodo verso l'anodo, mentre i conduttori protonici trasportano dall'anodo verso il catodo gli ioni H^+ formati durante la reazione di ossidazione. Il tipo di elettrolita quindi determina l'elettrodo al quale viene alimentata l'acqua: al catodo nel caso degli elettroliti anionici, all'anodo in quelli protonici.

Gli elettroliti generalmente utilizzati per la conduzione protonica sono a base di $BaCeO_3$ drogato, materiale avente una buona conduttività ma che presenta problemi di carbonatazione se esposto alla CO_2 atmosferica.

L'elettrolita anionico più usato è, invece, la zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ). Questo composto è caratterizzato, oltre che da un'ottima conducibilità alle temperature di esercizio ($800-1000^\circ C$), da una elevata stabilità sia in condizioni ossidanti che riducenti; è a queste caratteristiche che è principalmente legato l'utilizzo di YSZ, nonostante altri materiali possiedano caratteristiche di conducibilità ionica migliori risultano infatti, generalmente più meccanicamente fragili [1,7].

L'ossido di zirconio (ZrO_2) ha un elevato punto di fusione (circa $2700^\circ C$) ma presenta una trasformazione di fase, da monoclina a tetragonale, a circa $1100^\circ C$ che porta ad una variazione di volume potenzialmente distruttiva. Questa trasformazione di fase può, però, essere evitata, aggiungendo elementi alcalino-terrosi o terre rare. Questi composti stabilizzano la struttura della cella ed incrementano contemporaneamente la concentrazione di vacanze di ossigeno aumentando la conduttività ionica del materiale. In Tabella 2.1 sono stati riportati alcuni dati sperimentali che mostrano come, il drogaggio con Y_2O_3 , e Sc_2O_3 , aumenti maggiormente la conducibilità ionica della zirconia rispetto a quanto indotto mediante drogaggio con MgO , La_2O_3 e CaO [1].

Tabella 2.1 – Conducibilità ionica della zirconia drogata con diversi elementi a 1000°C.

Materiale	Conduttività (S/cm)	Riferimenti
Y ₂ O ₃ (8 mol%)- ZrO ₂	0.13	[10]
CaO (12.5 mol%)-ZrO ₂	0.055	[11]
La ₂ O ₃ (5 mol%)-ZrO ₂	0.0044	[11]
MgO (13.7%)-ZrO ₂	0.098	[12]
Sc ₂ O ₃ (9-11 mol%)-ZrO ₂	0.28-0.34	[13]

La zirconia drogata con scandia mostra la più elevata conduttività ionica in quanto il raggio ionico dello ione Sc³⁺ è di dimensioni molto simili a quello di Zr⁴⁺. In accordo con Kilner e Brook [14] la differenza tra i raggi ionici di elemento ospitante e ospite influenza direttamente la conduzione ionica di ossigeno. Nonostante la sua elevata conduttività, la ScSZ non è molto utilizzata nella produzione di SOEC per l'elevato costo e la bassa reperibilità dell'ossido di scandio. Di contro, l'YSZ è molto più economica ed offre la miglior combinazione tra conduttività ionica e stabilità chimica rendendola il materiale convenzionalmente utilizzato per applicazioni SOEC.

La necessità di individuare sistemi che lavorino a temperature intermedie (600-800°C), ha spinto la ricerca verso la progettazione di materiali che mantengano un'elevata conducibilità ionica nel range considerato. Tali materiali, oltre a rendere più economiche le condizioni operative, permettono di rallentare il deterioramento dei componenti costituenti la cella elettrolitica [1,7].

In quest'ottica sono stati studiati i materiali a base di LaGaO₃. Dopando questi materiali con lo stronzio è possibile incrementare, infatti, la conducibilità a

valori superiori a quelli di YSZ e ScSZ [15]. A 800°C, per esempio, la conducibilità di LSGM è circa di 0.17 S/cm mentre per YSZ è di 0.026 S/cm, quindi circa di un ordine di grandezza inferiore. I due valori, inoltre, divergono sempre più scendendo in temperatura [1].

Il problema maggiore per questi materiali è la loro elevata reattività con l'elettrodo a base di nichel a dare nichelati. Queste fasi, che si formano a partire da 1200°C, portano ad un significativo decremento delle performance di cella [16]. L'introduzione di un layer additivo di GDC all'interfaccia elettrodo-elettrolita permette di mitigare leggermente queste reazioni [17,18].

I materiali a base di ceria-gadolinia (GDC), sono un'altra classe di materiali considerata promettente per applicazioni elettrolitiche a temperature intermedie per la loro elevata conducibilità anionica a bassa temperatura e minore energia di attivazione [8]. Questo materiale è stato considerato in questo lavoro di tesi per la produzione dello strato elettrolitico.

2.2.1.1 Ceria drogata con gadolinio (GDC)

La ceria o biossido di cerio (CeO_2) presenta una struttura di tipo fluoritico (Figura 2.3) costituita da un reticolo cubico a facce centrate di ioni Ce^{4+} con le cavità tetraedriche occupate da ioni O^{2-} . La dimensione della cella cristallografica finale dipende dalla temperatura e dalla pressione di ossigeno presente che influenzano lo stato di ossidazione del cerio e le vacanze di ossigeno [19].

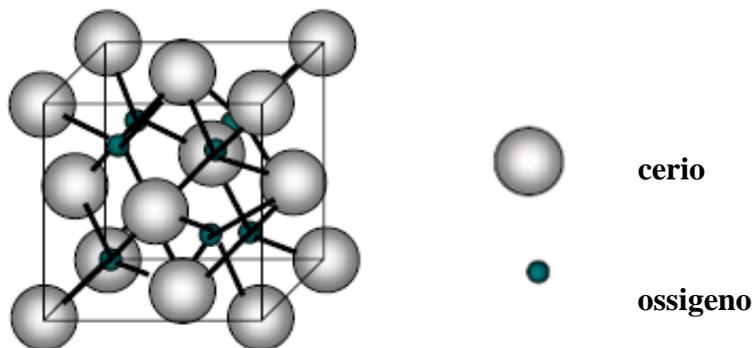


Figura 2.3 – Cella unitaria fluoritica del biossido di cerio.

Se drogato con ossidi di terre rare o cationi alcalino-terrosi, il CeO_2 dimostra ottime proprietà di conduzione ionica [19]. Gli ossidi di questi elementi, infatti, possiedono una elevata solubilità nella ceria (fino al 40% in base al tipo di ossido e alla temperatura raggiunta) e portano quindi alla formazione di soluzioni solide con caratteristiche conduttive migliorate rispetto al materiale puro. I cationi generalmente utilizzati per migliorare le proprietà di conduttività della ceria sono Yb, La, Gd, Y, Sm [20].

Se si prende in considerazione la natura del drogante (generalmente indicato con Ln) si osserva come la conducibilità del sistema $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ sia, come descritto precedentemente per YSZ, dipendente dal raggio ionico dell'elemento drogante (Figura 2.4). Più precisamente, la conducibilità, pur aumentando con l'incremento del raggio ionico (per esempio da Yb a Sm), diminuisce quando il raggio dello ione dopante supera il valore di 0,109 nm. Il maggior valore di conducibilità viene raggiunto, quindi, come nel caso della zirconia, quando il raggio ionico del drogante è prossimo a quello dell'atomo ospitante; l'introduzione di uno ione con raggio simile a quello del Ce^{4+} (0,087 nm) infatti non provoca distorsioni del reticolo fluoritico, facilitando quindi il passaggio degli ioni O^{2-} che viene invece impedito dalla distorsione reticolare causata da ioni di grandi dimensioni.

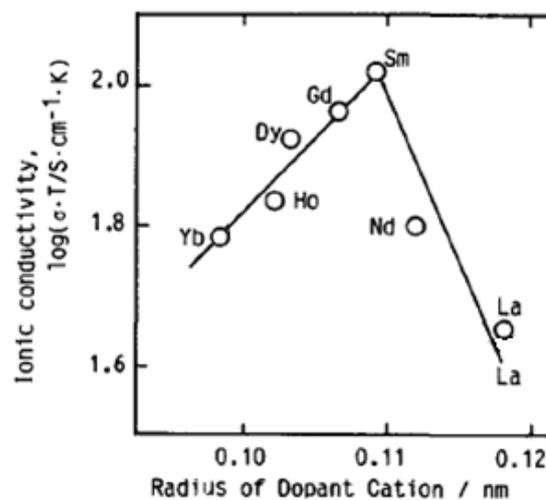


Figura 2.4 – Dipendenza della conducibilità ionica di sistemi $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ dal raggio cationico del dopante a 800°C e concentrazione dello ione dopante al 10% molare [21].

I dati sopra riportati indicano quindi che, per l'ottenimento di buone proprietà conduttive, i principali candidati per il drogaggio di sistemi a base di ossido di cerio, sono atomi come gadolinio e samario.

In modo analogo a quanto accade per la zirconia, la sostituzione di cationi Ce^{4+} con ioni trivalenti delle terre rare (Sm^{3+} , Gd^{3+}) causa la formazione di vacanze di ossigeno (Figura 2.5) che migliorano la mobilità anionica e portano il sistema ad avere elevati valori di conduttività [22].

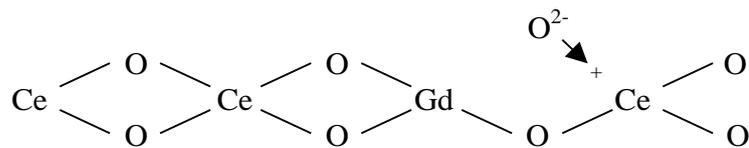


Figura 2.5 – Conduzione dell'ossigeno all'interno del materiale.

Comprensibilmente, la conducibilità ionica dei sistemi $CeO_2-Ln_2O_3$ dipende anche dalla concentrazione di ione drogante solubilizzato nel reticolo (Figura 2.6). Più precisamente, la conducibilità aumenta con la concentrazione di dopante, fino ad un massimo oltre il quale la tendenza si inverte. La Figura 2.6 illustra questo andamento per il sistema $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ alla temperatura di $500^\circ C$.

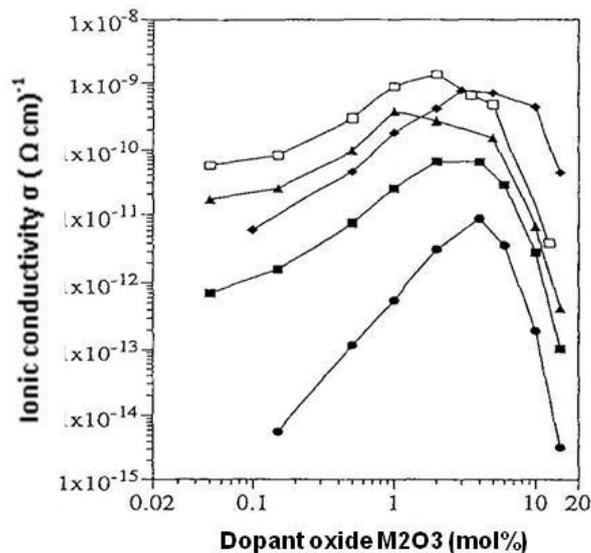


Figura 2.6 – Conducibilità ionica di soluzioni solide di $CeO_2-Ln_2O_3$ in funzione della concentrazione di drogante per $M = Yb$ (●), Y (■), Gd (◆), La (▲) e Nd (□) a temperatura di $500^\circ C$.

La concentrazione ottimale di dopante da utilizzare per ottenere la migliore conducibilità per GDC è tuttavia ancora materia di dibattito in quanto sembra essere fortemente dipendente dal metodo di produzione della polvere. Per queste ragioni viene generalmente indicato come ottimale per le prestazioni di GDC l'intervallo tra i 15 ed i 25mol% di Gd^{3+} . Kudo e Obayashi [23], ad esempio, osservano un massimo di conduttività a concentrazioni di dopante uguale a 20mol% mentre, Zha et al. [24] e Seo et al. [25], la osservano rispettivamente a 15 e 25mol%. L'effetto della concentrazione di gadolinio sulla conduttività ionica è mostrato in Figura 2.7.

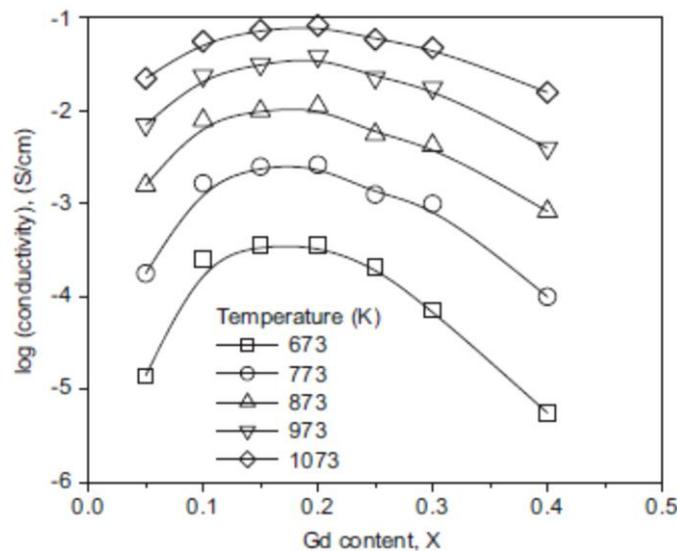
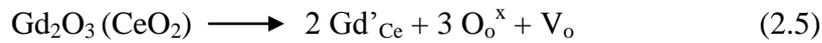


Figura 2.7 – Andamento della conducibilità ionica della GDC in funzione della concentrazione di dopante a diverse temperature [26].

Si può notare come, le conduttività riscontrate nell'intervallo di concentrazione di ioni Gd^{3+} tra gli 0.15 e gli 0.25 siano, come preventivato, piuttosto simili. Valori di conduttività leggermente superiori si riscontrano, però, a concentrazioni di dopante pari allo 0.2 a temperature superiori ai 400°C (673 K). Per questo, tale composizione è stata presa in considerazione in questo lavoro di dottorato.

La formazione dei difetti a seguito della dissoluzione di gadolinia (Gd_2O_3) nella fase della ceria, può essere descritta tramite la notazione di Kroger-Vink [31]

(Equazione 2.5). Tale notazione evidenzia come l'introduzione di una molecola di Gd_2O_3 nel reticolo del CeO_2 generi una vacanza di ossigeno.



Le vacanze di ossigeno quindi, sono dei 'compensatori di carica' che si creano durante l'introduzione del catione dopante all'interno della struttura, per ristabilire l'elettroneutralità del sistema.

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

La Tabella 2.2 [27] riassume, inoltre, dati di conduttività media della ceria drogata con cationi diversi a temperature di 700 e 800°C. In particolare il sistema $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ mostra, a queste temperature, una conduttività ionica superiore rispetto al $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ ed al $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{2-\delta}$ e per questo motivo è una delle composizioni più studiate per elettroliti per applicazioni SOEC.

Tabella 2.2 – Conducibilità ionica a temperature diverse di campioni di CeO_2 drogati con vari ioni [27].

	Ione dopante	σ a 700°C (Ωcm)⁻¹	σ a 800°C (Ωcm)⁻¹
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$	Gd^{3+}	4.2	9.0
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$	Sm^{3+}	4.1	8.8
$Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$	Y^{3+}	3.5	7.7

2.2.2 Elettrodi

Gli elettrodi per applicazioni SOECs devono possedere ben precise caratteristiche, quali:

- Elevata attività catalitica nei confronti della reazione di interesse.
- Buona conducibilità elettronica e ionica.
- Porosità tale da permettere la permeazione dei reagenti gassosi.
- Stabilità chimica nel tempo ad alte temperature.
- Compatibilità chimica e termica con le altre componenti del sistema.

I materiali elettrodi per applicazioni SOEC vengono generalmente miscelati con la fase elettrolitica a conduzione ionica per l'ottenimento di una maggior efficienza di cella. Così facendo, infatti, vengono incrementati i siti di reazione anche detti punti tripli (o TPB) che sono i siti di compresenza delle tre fasi (gas, elettrolita, anodo) dove avvengono le reazioni di ossido-riduzione.

2.2.2.1 Anodo

L'anodo è l'elettrodo al quale avviene l'ossidazione elettrochimica degli ioni O^{2-} ; il materiale di cui è costituito deve, pertanto, possedere un'alta attività catalitica per questa reazione.

A causa dell'elevata temperatura operativa (fino ai $1000^{\circ}C$) e l'atmosfera fortemente ossidante, i materiali idonei per formare la fase attiva anodica sono costituiti da metalli nobili come platino e palladio oppure da ossidi misti di tipo perovskitico (ABO_3). I metalli nobili, a causa del loro costo, non vengono attualmente più usati mentre, tra i materiali ceramici, solo alcuni ossidi misti possiedono le caratteristiche richieste. Tra questi, il lantanio manganito drogato con stronzio ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$), è il materiale più utilizzato per la sua eccellente stabilità a lungo termine, le buone proprietà catalitiche ad elevate temperature ed il coefficiente di espansione termica molto simile a quello degli elettroliti comunemente utilizzati per queste applicazioni SOEC [28]. Molti altri anodi alternativi sono stati attualmente sviluppati [29]: lantanio stronzio cobaltiti (LSC) e lantanio stronzio ferriti (LSF), per esempio, mostrano in esercizio, una polarizzazione inferiore rispetto a quella riscontrata per gli anodi di LSM. Le lantanio ferriti, in particolare, mostrano performance eccellenti soprattutto se

sostituite nei siti A e B rispettivamente da Sr e Fe: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [29]. I materiali a base di LSCF, oltre alla loro alta conducibilità, presentano un'ottima compatibilità termomeccanica con elettroliti a base di cerio ossido e sono quindi idonei per applicazioni IT-SOEC [27,31]. Anche le bario stronzio cobalto ferriti (BSCF) stanno attualmente riscuotendo sempre più interesse grazie alle elevate performance elettrochimiche sia a basse, sia ad elevate densità di corrente [30].

Stronzio ferro molibdati (SFM) e neodimio nichelati (NN) sono, infine, dei potenziali candidati, oltre che per la loro elevata attività catalitica, per la loro stabilità durante il funzionamento della cella [1]. Nonostante lo sviluppo di nuovi materiali anodici, tuttavia, l'LSM è ancora il più utilizzato per queste applicazioni grazie alla maggiore stabilità e la buona compatibilità con gli altri componenti della cella.

2.2.2.1.1 Lantanio stronzio manganiti (LSM)

I lantanio manganiti (LaMnO_3) appartengono alla famiglia delle perovskiti e possiedono quindi struttura ABO_3 . Idealmente la cella perovskita è caratterizzata da un reticolo cubico compatto nella quale gli ioni A^{n+} sono posti ai vertici del cubo mentre, gli ioni O^{2-} e quelli B^{m+} si trovano, rispettivamente, al centro delle facce e del corpo del cubo (Figura 2.8).

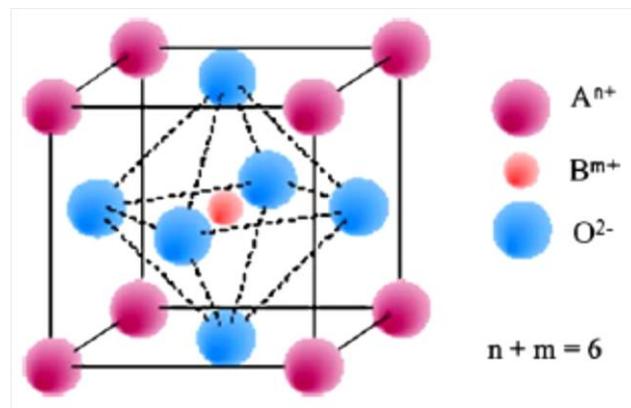


Figura 2.8 – Cella unitaria di una perovskite [35].

Il lantanio manganito presenta una struttura ortorombica a temperatura ambiente mentre, dopo i 600°C, si trasforma a reticolo romboedrico. Questa trasformazione è attribuita all'ossidazione di alcuni degli ioni Mn^{3+} a Mn^{4+} ed è, quindi, strettamente dipendente alla concentrazione di manganese ed alla stechiometria del materiale. Dopando il manganito con cationi a bassa valenza, come lo stronzio, viene influenzata la temperatura di trasformazione, rendendo la struttura stabile in tutto l'intervallo di temperatura di interesse per le applicazioni SOEC (600-1000°C). Il $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$, più precisamente, presenta struttura ortorombica fino a valori di x uguali a 0.2, mentre può essere monoclinico o esagonale per livelli di x tra gli 0.2 e gli 0.3. Quando il livello di stronzio supera il 30mol% la struttura torna ad essere ortorombica.

Drogando il lantanio manganito con lo stronzio, inoltre, sia la conduttività elettronica che l'attività catalitica aumentano considerabilmente. Mizusaki et al. [35], hanno proposto vari modelli difettivi che spiegano questa aumentata conducibilità dell'LSM rispetto a quella manganito di lantanio. In questi modelli, è descritto come lo stronzio non si limita ad incrementare la concentrazione di vacanze di ossigeno, come nel caso degli altri anodi perovskitici ma, ossida gli ioni di manganese secondo l'equazione 2.6 [35,36].



Questa reazione (2.6) è la responsabile dell'incremento di conduttività elettronica del materiale anodico. Alcuni autori [36] hanno inoltre studiato la variazione di conduttività di questo materiale sulla base della concentrazione di dopante utilizzata. La conduttività di LSM aumenta con l'incremento di tale concentrazione fino ad un valore di 0.5 come dimostra il grafico di Figura 2.9. Per valori superiori a questo dato la conduttività, invece, decresce.

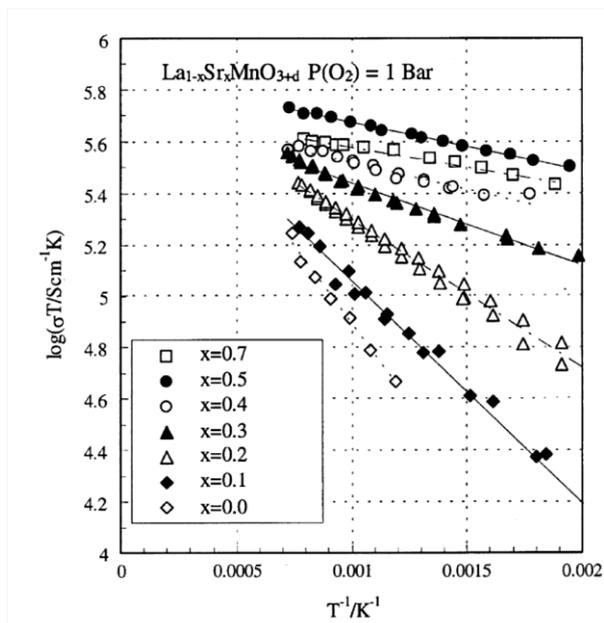


Figura 2.9 – Andamento del logaritmo della conducibilità per la temperatura in funzione di $1000/T$ di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) [36].

Come è stato precedentemente descritto, le caratteristiche che deve possedere un buon anodo per applicazioni SOEC non sono solo legate all'elevata conducibilità elettronica, ma anche alla compatibilità termomeccanica con gli altri componenti della cella e, in particolare con l'elettrolita, che è direttamente a contatto con esso. Per questo, per la scelta della composizione ottimale dell'elettrodo, è necessario prendere in considerazione i coefficienti di espansione termica (TEC) di anodo ed elettrolita [37]. Il TEC relativo a $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, l'elettrolita preso in considerazione in questo studio, è pari a $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ per temperature che vanno dai 300 ai 1100°C [37].

In Tabella 2.3 sono stati riportati i coefficienti di espansione termica relativi a diverse composizioni di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [36].

Tabella 2.3 – Coefficienti di espansione termica di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ [36].

TEC $\times 10^{-6}$ (tra 800 e 900 °C)	
LaMnO_3	9.0
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	11.2
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	12.0
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.7
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12.7

Poiché il coefficiente di espansione termica della GDC è coincidente a quello di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, molti autori [38-41], propendono per l'utilizzo di questa composizione rispetto a quella che presenta la conduttività più elevata. Questo è il motivo per cui, anche in questa tesi di dottorato, è stata presa in considerazione questa stechiometria.

Come descritto in precedenza (Capitolo 2.2.2), per l'ottenimento di un'elevata efficienza di cella ed aumentare la compatibilità termica con l'elettrolita, l'elettrodo deve essere costituito dalla fase anodica attiva (in questo caso LSM) ma deve anche contenere la fase a conduzione ionica (elettrolita). Così facendo si aumentano, infatti, il numero di punti tripli (TPB) cioè i siti reattivi dove avviene la reazione di ossidazione. Per questo, l'interazione di LSM con gli elettroliti convenzionalmente utilizzati (YSZ e GDC), è stata accuratamente studiata da molti autori [7,36,42-44]. Mentre la reattività tra LSM e YSZ a formare fasi di $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (detrimentali per le performance elettrochimiche) è fortemente documentata [7, 3, 42], nel caso dell'accoppiamento con la GDC non vengono riscontrate interazioni tra i due materiali. Per questo l'anodo di LSM è particolarmente adatto per l'accoppiamento con l'elettrolita di GDC.

2.2.2.2 *Catodo*

Per fabbricare catodi per SOEC possono essere utilizzati materiali metallici in grado di fornire siti attivi per la riduzione del vapor d'acqua. In particolare il nickel è un materiale che, per le sue proprietà catalitiche e le caratteristiche economiche, si presta particolarmente a tale scopo.

Generalmente, l'utilizzo del Ni implica la sua dispersione all'interno di una matrice ceramica che ha il compito di fungere da supporto, di inibire l'accrescimento delle particelle metalliche in condizioni di esercizio 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).

Come precedentemente descritto, attualmente lo sviluppo di celle operanti a temperatura intermedia (IT-SOEC) ha promosso l'utilizzo di materiali a base di CeO_2 rispetto a soluzioni solide a base di ZrO_2 . L'utilizzo di questi materiali presenta diversi vantaggi tra i quali una migliore compatibilità con il nichel rispetto a soluzioni a base di ZrO_2 ed una diminuzione della velocità di ossidazione del nichel e della polarizzazione dell'anodo [1,7].

2.2.3 *Lo stack*

Per l'ottenimento della quantità di idrogeno ed ossigeno desiderate, le singole celle, costituite da anodo, catodo ed elettrolita, vengono collegate in serie separate da piatti bipolari che garantiscono il collegamento elettrico su cui vengono sigillate. La configurazione di una cella sigillata viene riportata in Figura 2.10.

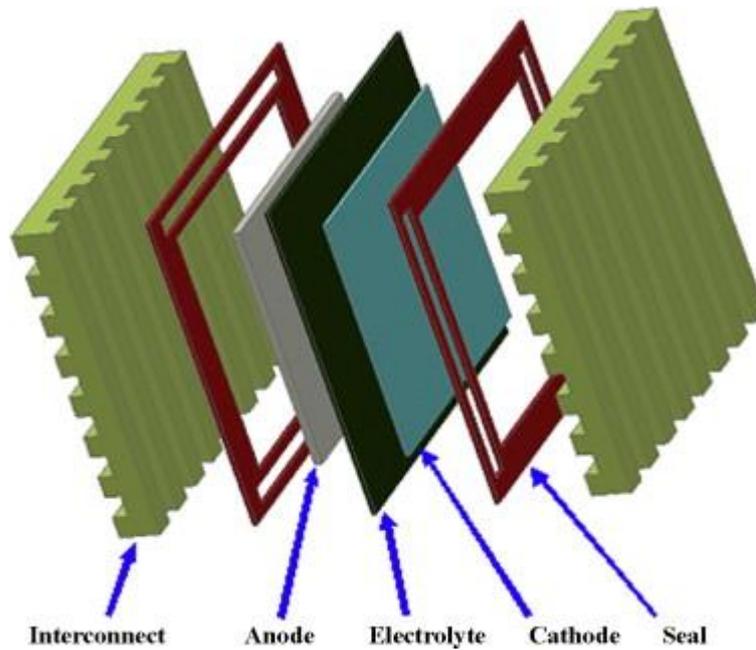


Figura 2.10 – Configurazione di una cella sigillata.

Questi piatti sono anche detti interconnettori, e consentono di impilare più celle insieme costituendo un raggruppamento comunemente definito ‘stack’ (Figura 2.11).

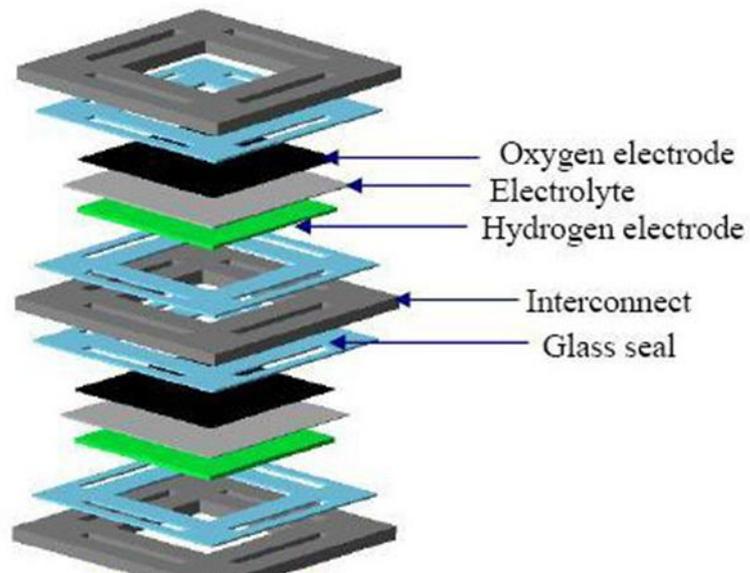


Figura 2.11 – Configurazione di uno stack.

Il piatto bipolare ha la funzione di connettore elettrico tra due celle adiacenti. Molti costruttori realizzano i canali di diffusione dei reagenti all'interno del piatto stesso così da integrare il più possibile le fasi di lavorazione (Figura 2.10).

Un interconnettore deve assicurare [7]:

- Elevata conducibilità elettrica e termica;
- Leggerezza;
- Resistenza meccanica;
- Resistenza agli ambienti ossidanti e riducenti;
- Impermeabilità ai reagenti;
- Economicità del materiale utilizzato e dei suoi processi di fabbricazione.

2.3 Vantaggi e svantaggi delle SOEC

Le caratteristiche che rendono le SOECs particolarmente interessanti rispetto ad altri tipi di celle e fanno sì che siano un promettente oggetto di studio e di ricerca sono di seguito considerate.

Stato solido dei componenti. Lo stato solido dei componenti permette di eliminare i problemi connessi alla corrosione e all'evaporazione dell'elettrolita tipiche delle celle alcaline riducendo i costi di esercizio dell'intero sistema. Inoltre permette la loro fabbricazione in strati molto sottili consentendo la progettazione di sistemi compatti e con forme ben precise non ottenibili con elettroliti liquidi.

Utilizzo di metalli non preziosi per la catalisi. L'utilizzo di metalli non preziosi permette la riduzione dei costi di produzione e di esercizio delle celle elettrolitiche.

Possibilità di utilizzo di acqua non precedentemente purificata. Rispetto agli elettrolizzatori convenzionali, questi sistemi non richiedono una purificazione dell'acqua o della rimozione dell'eventuale CO₂ dal gas.

Possibilità di cogenerazione. Grazie all'alta temperatura di esercizio, il calore generato può essere recuperato ed utilizzato direttamente, oppure inviato ad un sistema di turbine a gas, incrementando l'efficienza totale del sistema.

Elevate efficienze. Grazie all'elevata temperatura di esercizio questi sistemi possono raggiungere efficienze del 90% quando vi è la possibilità di cogenerazione [1].

I principali effetti indesiderati relativi alla progettazione e all'impiego delle SOECs sono legati all'elevata temperatura di esercizio.

Attualmente infatti uno dei freni all'utilizzo commerciale di queste celle è rappresentato dalla loro limitata durata temporale dovuta alle elevate tensioni meccaniche che si generano a seguito delle dilatazioni termiche durante la produzione ed in condizioni di esercizio.

Per questi motivi, le attuali ricerche puntano a ridurre le condizioni operative delle SOECs ricercando materiali per il catodo, l'anodo e l'elettrolita adatti a garantire una elevata efficienza a temperature inferiori, aumentandone al contempo la durata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 2337-2354.
- [2] Kelcey Lynne Eccleston, *Solid Oxide Steam Electrolysis for High Temperature Hydrogen Production*, University of St. Andrews, 2006.
- [3] A. Momma, T. Kato, Y. Kaga, S. Nagata. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 105 (1997): 398-402.
- [4] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai. *Solid State Ionics* 86-88 (1996): 1245-1249.
- [5] J. Larminie, A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Chichester: John Wiley and Sons, Ltd, 2000.
- [6] E. Ivers-Tiffée, A. Virkar. "Electrode Polarisation." In *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, edited by S. Singhal, and K. Kendall, 231-88. Oxford: Elsevier Ltd, 2003.
- [7] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993): 563-588.
- [8] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J.W. Kim, *Solid State Ionics* 131 (2000): 189-198.
- [9] <http://www.eos.polito.it/fuel2.htm>.
- [10] K. Prabhakaran, M.O. Beigh, J. Lakra, N.M. Gokhale, S.C. Sharma. *Journal of Materials Process and Technology* 189 [1-3] (2007): 178-181.
- [11] T.H. Etsell, S.N. Flengas. *Chemical Reviews* 70 [3] (1970): 339-376.
- [12] E.N.S Muccillo, M. Kleitz. *Journal of the European Ceramic Society* 15 [1] (1995): 51-55.
- [13] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic. *Solid State Ionics* 136-137 (2000): 91-99.
- [14] J.A. Kilner, R.J. Brook. *Solid State Ionics* 6 [3] (1982): 237-252.
- [15] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita. *Journal of the American Chemical Society* 16 [9] (1994): 3801-3803.
- [16] X.G. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, et al. *Solid State Ionics* 133[3-4] (2000): 153-160.

- [17] L.G. Cong, T.M. He, Y. Ji, P.F. Guan, Y.L. Huang, W.H. Su. *Journal of Alloys and Compound* 348[1–2] (2003): 325–331.
- [18] R. Subasri, T. Mathews, O.M. Sreedharan. *Materials Letters* 57[12] (2003): 1792–1797.
- [19] A. Trovarelli, *Catalysis by ceria and related materials*, 2002, Imperial College Press.
- [20] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics*, 83 (1996): 1-16.
- [21] S.C. Singhal, K. Kendall, *High temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, design and applications* 2006, Elsevier Advanced Technology Oxford.
- [22] IOP Emergine Technology Review, *The fuel Cell Review* Aug-Sept 2004.
- [23] T. Kudo, H. Obayashi. *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976): 415–419.
- [24] S. Zha, C. Xia, G. Meng. *Journal of Power Sources* 115 (2003): 44–48
- [25] Seo et al. *Carbon* 43 (2005): 1944-1953
- [26] L. Li, G. Jinsen, X. Chunming, M. Xianghai, *Chemical Engineering Journal* 116 (2006): 155-161.
- [27] J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996): 1255-1258.
- [28] C. Yang, A. Coffin, F. Chen. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010): 3221-3226.
- [29] M.A. Lagura-Bercero. *Journal of Power Sources* 203 (2012): 4-16.
- [30] Y. Bo, Z. Wenqiang, X. Jingming, C. Jing. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 6873-6877.
- [31] F. Kroger, H.J. Vink, *Solid State Physics* 3, (1965): 304.
- [32] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000): 95-110.
- [33] T.S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, S.H. Chan, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006): 563-568.
- [34] U. Kolitsch, H.J. Seifert, F. Aldinger, *Journal of Alloys Compound* 257 (1997): 104-114.
- [35] C. Sun, R. Hui, J. Roller. *Journal of Solid State Electrochemistry* 14 (2010): 1125–1144.

- [36] S.P. Jiang. *Journal of the Materials Science* 43 (2008): 6799-6833.
- [37] E.Y. Pikalova, A.N. Demina, A.K. Demin, A.A. Murashkina, V.E. Sopernikov, N.O. Esina. *Inorganic Materials* 43 [7] (2007): 735-742.
- [38] M. Zhang, M Yang, Z. Hou, Y. Dong, M. Cheng. *Electrochimica Acta* 53 [15] (2008): 4998-5006.
- [39] W. Li , T.F. Tian , F.Y. Shi , Y.S. Wang, C.S. Chen, *Industrial Engineering Chemical Research* 48 [12] (2009): 5789–5793.
- [40] T. Hibinoa, H. Tsunekawab, S. Tanimotob, M. Sanob, *Journal of the Electrochemical Society* 147 [4] (2000): 1338-1343.
- [41] T. Hibinoa, S. Wangb, S. Kakimotoc, M. Sanoc, *Electrochemesty Solid-State Letters* 2[7] (1999): 317-319.
- [42] S.P. Jiang, J.G. Love, J.P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A.E. Hughes et al *Solid State Ionics* 121 (1999): 1-10.
- [43] G.C. Kostogloudis, C. Ftikos, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999): 497-505.
- [44] H.S. Yoon, S.W. Choi, D. Lee, B.H. Kim *Journal of Power Sources* 93 (2001): 1-7.

CAPITOLO 3

METODOLOGIE DI PRODUZIONE DI ELETTROLIZZATORI AD OSSIDI SOLIDI

3.1 Introduzione

Come descritto nei capitoli precedenti, gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) possono essere considerati dei multistrati ceramici costituiti da un elettrolita denso posto tra due elettrodi porosi. La realizzazione di un manufatto con questa architettura richiede un'attenta ottimizzazione di tutte le fasi del processo: dallo studio delle caratteristiche delle polveri di partenza, ai trattamenti termici necessari al loro consolidamento, passando per i processi di formatura. La scelta di questi ultimi in particolare, è strettamente dipendente dalla geometria di cella considerata. Allo stato attuale esistono, infatti, due tipi principali di SOEC in fase di sviluppo: a geometria tubolare ed a geometria planare.

Nella configurazione tubolare (Figura 3.1) il catodo è l'elemento di supporto e, viene generalmente preparato mediante estrusione e successiva sinterizzazione; l'elettrolita e l'anodo lo rivestono esternamente e vengono applicati mediante tecniche di deposizione di film sottili.

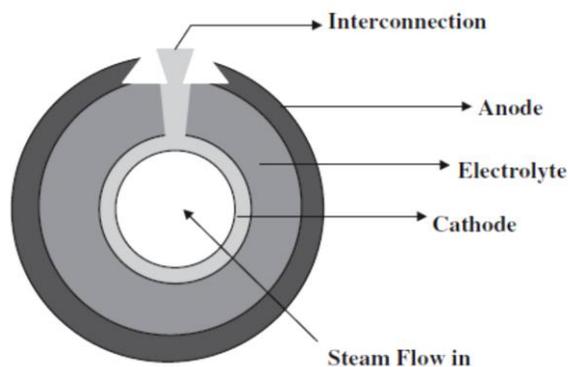


Figura 3.1 – Rappresentazione schematica di una SOEC tubolare [1].

Il vapor d'acqua viene alimentato all'interno del canale centrale e ridotto ad idrogeno gassoso e ioni O^{2-} che migrano verso l'esterno della struttura. L'ossigeno gassoso viene, quindi, estratto dal layer esterno della SOEC. La configurazione tubolare conferisce un'elevata resistenza meccanica del sistema alle tensioni che si creano nel dispositivo dovute all'elevata temperatura di esercizio.

La geometria planare invece (Figura 3.2), offre considerevoli vantaggi in termini di un minor costo di fabbricazione dei componenti e di potenza sviluppata.

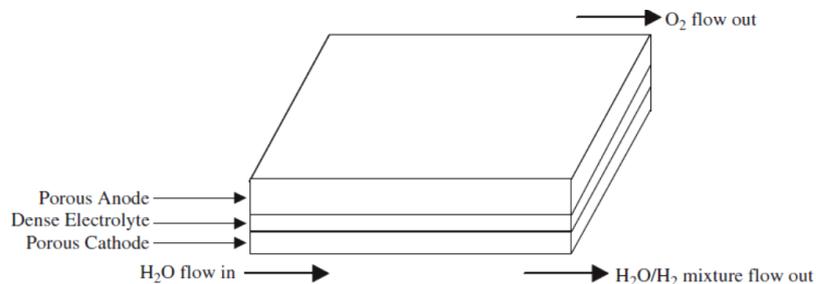


Figura 3.2 – Rappresentazione schematica di una SOEC planare [1].

Le migliori performance di una cella planare sono da attribuire alla distribuzione più uniforme delle specie gassose agli elettrodi [1].

Per questo motivo e per la maggior semplicità produttiva, attualmente, gli elettrolizzatori planari sono quelli più diffusamente considerati [1,2].

3.2 Metodi di formatura di SOEC planari

Durante lo stadio di formatura, le polveri opportunamente trattate ed additivate, vengono consolidate, a dare quello che è generalmente chiamato corpo "verde". Mediante questi processi viene conferito al prodotto ceramico la forma (più possibile vicina a quella finale) necessaria a soddisfare l'applicazione a cui è destinato; per questo motivo è necessario scegliere accuratamente il processo più adatto.

Nel caso di SOEC planari, gli strati che costituiscono i singoli elementi della cella, devono possedere un'alta area superficiale, un basso spessore ed essere perfettamente planari. Nella scelta della tecnica di formatura fondamentale importanza riveste lo spessore complessivo del dispositivo. Una cella SOEC è, infatti, costituita da un elettrodo supportante di spessore compreso tra i 400 e gli 800 μm e da due layer attivi, l'elettrolita ed il secondo elettrodo, che devono presentare uno spessore tra i 5 ed i 20 μm . Il primo passo per la realizzazione della cella è, quindi, la produzione dell'elemento supportante. Questo dovrà supportare il "peso meccanico" dell'intera cella e su di esso saranno successivamente depositati gli altri elementi. L'elemento supportante di una cella SOEC è generalmente il catodo che, come precedentemente descritto (Capitolo 2.2.2.2), è un materiale composito costituito da nickel disperso nella matrice ceramica elettrolitica. Questo è prodotto utilizzando ossido di nickel che viene successivamente ridotto in fase di esercizio della cella, aumentandone la porosità. Il nichel può subire ri-ossidazione in fase di esercizio. Questi cicli redox creano contrazioni ed espansioni di volume che minano la stabilità strutturale dell'intera cella. Per questo, nel presente studio, è stato scelto come elemento supportante l'anodo che garantisce una maggiore stabilità all'intera struttura. Per la produzione di questo elemento le tecniche di formatura convenzionalmente utilizzate sono la pressatura ed il colaggio su nastro.

Per la produzione degli altri layer si possono utilizzare diverse tipologie di tecniche che saranno estesamente trattate in questo capitolo.

Le diverse caratteristiche microstrutturali che devono possedere i diversi layer citati sono strettamente dipendenti dai parametri di formatura e dagli additivi introdotti durante questi processi.

3.2.1 Produzione dell'elemento supportante

Di seguito sono trattate le tecniche di produzione dell'elemento supportante: la pressatura ed il colaggio su nastro.

3.2.1.1 La pressatura

Questa tecnica prevede l'applicazione di una pressione unidirezionale alla polvere contenuta in uno stampo rigido, come mostrato in Figura 3.3. La pressione viene esercitata mediante un pistone mobile.

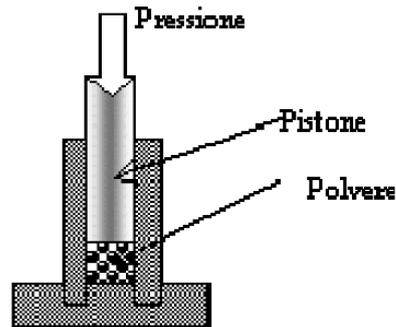


Figura 3.3 – Rappresentazione schematica della pressatura uniaassiale.

L'operazione di pressatura può essere suddivisa in tre fasi:

1. Riempimento dello stampo con la polvere ceramica;
2. Compattazione della polvere;
3. Estrazione del corpo ceramico formato dallo stampo.

I difetti che si possono comunemente riscontrare nella pressatura uniaassiale sono la mancanza di omogeneità del manufatto formato, la laminazione, la formazione di fratture interne e localizzate; la polvere può inoltre rimanere adesa alle pareti dello stampo causando difetti che possono portare alla rottura spontanea del pezzo dopo l'estrazione. Mentre i primi due inconvenienti sono da associare alla disuniformità dimensionale dei grani di polvere o ad un errato caricamento, l'ultimo problema è legato alla precisione della costruzione dello stampo ed alla sua rigidità.

Questi difetti possono essere ridotti mediante l'uso di lubrificanti che permettono un migliore scorrimento delle particelle tra loro e lungo le pareti dello stampo [4].

Nonostante la pressatura sia una tecnica economica e facilmente industrializzabile, è poco utilizzata per la produzione di supporti per celle SOEC

a causa dell'elevato rapporto area/spessore che questi elementi devono possedere. La produzione di un corpo verde ad elevata superficie e spessore inferiore al millimetro aumenta, infatti, esponenzialmente la possibilità di rottura del pezzo durante la fase di estrazione e manipolazione del pezzo formato.

3.2.1.2 Il colaggio su nastro

Il colaggio su nastro è la tecnica più utilizzata per la produzione degli elementi supportanti per applicazioni SOEC, in quanto consente la produzione di nastri ceramici con una buona resistenza meccanica in verde, con una superficie elevata e spessori tra i 50 μm ed i 1.5 mm.

Il processo, schematizzato in Figura 3.4, prevede la realizzazione di una sospensione composta dalla polvere ceramica in un solvente (organico o acqua) con l'aggiunta di diversi additivi organici (deflocculanti, leganti, plastificanti, tensioattivi). La sospensione (o barbotina) così ottenuta viene, quindi, de-aerata e in seguito colata su un supporto polimerico mobile ed infine essiccata.

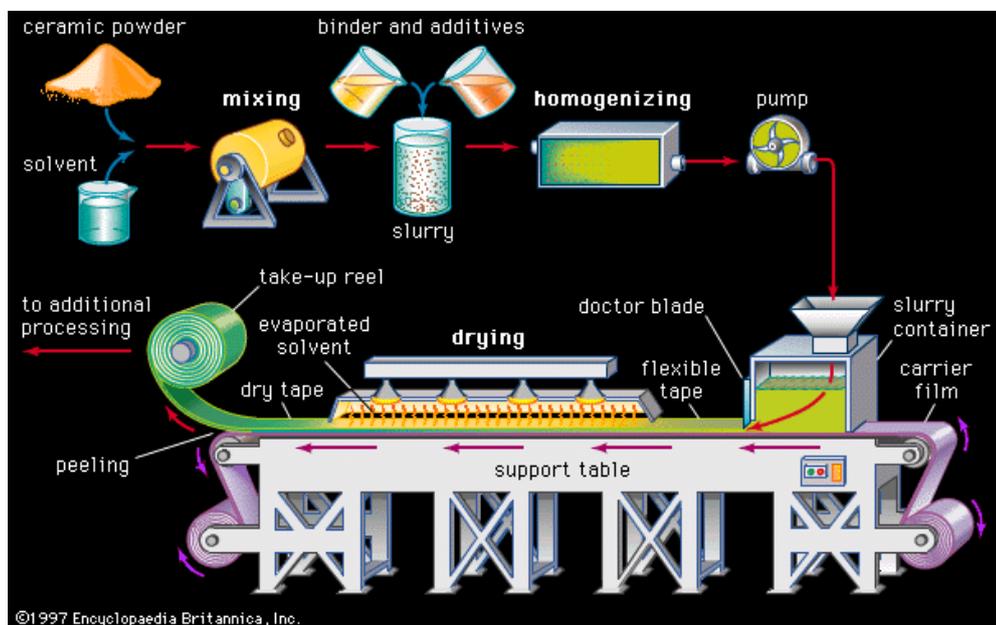


Figura 3.4 – Rappresentazione schematica del processo di colaggio su nastro [5].

La buona riuscita del nastro in verde, in termini di uniformità composizionale, giusto equilibrio fra plasticità ed elasticità, facilità di distacco dal supporto, ecc, dipende fortemente dalle caratteristiche reologiche, dalla stabilità e dall'omogeneità della sospensione da colare.

La messa a punto del processo non può quindi prescindere dall'ottimizzazione della sospensione: è necessario studiare e conoscere la natura e le interazioni tra i vari componenti organici necessari alla sua preparazione. Il ruolo di ciascun componente verrà trattato diffusamente nei paragrafi seguenti.

3.2.1.2.1 Polveri ceramiche

Mentre gli additivi organici servono a facilitare la formazione di un manufatto con la forma, le dimensioni e le caratteristiche richieste, le caratteristiche delle polveri e la porosità definiscono le proprietà del prodotto finale. I parametri più importanti per descrivere il comportamento di una polvere sono la sua distribuzione granulometrica e dimensione media, l'area superficiale e la forma delle particelle che la compongono, nonché la sua densità e purezza.

3.2.1.2.2 Solventi

Per ottenere una sospensione fluida adatta al colaggio è necessario sospendere la polvere in un liquido (detto solvente), che ha anche il compito di sciogliere gli eventuali componenti organici presenti per creare un sistema omogeneo. Il colaggio su nastro può utilizzare come solvente sia l'acqua che varie sostanze organiche; per poter sciogliere i diversi componenti presenti è spesso vantaggioso utilizzare miscele di solventi che, oltre ad avere un elevato potere solvente, consentono un maggiore controllo sulla velocità di essiccamento e sulla reologia delle sospensioni. Per esempio, l'utilizzo di miscele azeotropiche (Tabella 3.1) consente di combinare la capacità solvente dei singoli componenti con un'unica temperatura di evaporazione, garantendo così l'omogeneità composizionale del tape durante l'essiccamento.

Tabella 3.1 - Solventi e miscele azeotropiche usate nel processo di colaggio su nastro [6].

<i>Metiletilchetone (MEK)</i>	<i>1,1,1 tricloroetano (TCE)</i>	<i>MEK-metanolo-butanolo</i>
<i>MEK-etanolo</i>	<i>TCE-etanolo</i>	<i>MEK-metanolo</i>
<i>Xilene-etanolo</i>	<i>TCE-MEK-etanolo</i>	<i>Toluene-etanolo-cicloesanone</i>
<i>MEK-toluene</i>	<i>TCE-acetone</i>	<i>MEK-etanolo-cicloesanone</i>
<i>MEK-acetone</i>	<i>Toluene-etanolo</i>	<i>MEK-etanolo-xilene-cicloesanone</i>
<i>Toluene</i>	<i>MEK-etanolo-toluene</i>	<i>Butanolo-isopropanolo-xilene-nitropropano</i>

I solventi organici sono preferiti all'acqua in quanto in grado di solubilizzare una gamma più vasta di additivi utilizzati per la preparazione delle sospensioni. Inoltre, poiché molte polveri tendono a reagire con l'acqua, esse richiedono l'utilizzo di un solvente anidro. In questo lavoro è stata utilizzata la miscela azeotropica metiletilchetone-etanolo (MEK:EtOH = 66:34 v/v %).

3.2.1.2.3 Omogeneizzanti

Si chiamano omogeneizzanti quei composti organici in grado di ritardare la formazione di un film (pelle) sulla superficie della sospensione all'interno del serbatoio prima del colaggio o durante lo stadio di essiccamento del nastro. Questo film superficiale si forma quando la velocità di essiccamento del solvente è troppo elevata.

L'omogeneizzante più comune è il cicloesanone. Essendo un componente meno volatile dei composti organici utilizzati come solventi, mantiene liquida la superficie superiore del nastro, facilitando così la diffusione del solvente verso la superficie ed evitando la formazione di un film superficiale prima che il corpo del nastro sia completamente essiccato.

3.2.1.2.4 Deflocculanti

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

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

Evidenze sperimentali [7] mostrano che densità più elevate si raggiungono, a parità di sistema, quando il legante é aggiunto a sospensioni ben deflocculate e disagglomerate. Una sospensione deflocculata permette infatti una più elevata densità del materiale in verde (e di conseguenza del sinterizzato) grazie ad una migliore efficienza d'impaccamento durante l'evaporazione del solvente. Inoltre la mancanza di agglomerati garantisce un sistema ed un nastro omogenei e privi di difetti. Il deflocculante limita anche la formazione di floccule, prevenendo così l'insorgere di regioni a maggiore porosità, legate alla presenza di vuoti interstiziali. I deflocculanti più utilizzati sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 - Principali deflocculanti utilizzati nei processi di colaggio su nastro [6].

<i>Acido linoleico</i>	<i>Esteri sintetici</i>
<i>Acido oleico</i>	<i>Silicato di sodio</i>
<i>Acido furoico</i>	<i>Dibutil ammina</i>
<i>Acido laurico</i>	<i>Poliisobutilene</i>
<i>Acido citrico</i>	<i>Idrocarburi alifatici</i>
<i>Acido stearico</i>	<i>Polivinil pirrolidone</i>
<i>Sali di acidi poliacrilici</i>	<i>Ploivinil butirrale</i>
<i>Sali di acidi metacrilici</i>	<i>Estere fosforico</i>
<i>Menhaden fish oil</i>	<i>Glicerina trioleata</i>

In generale i deflocculanti sono in grado di stabilizzare una sospensione attraverso due diversi meccanismi (o una loro combinazione): tramite stabilizzazione elettrostatica o stabilizzazione sterica. La stabilizzazione elettrostatica prevede il ricoprimento della superficie delle particelle con cariche dello stesso segno per mezzo di un disperdente ionico (acido furoico, acido citrico, ecc.). In questo modo, la repulsione reciproca tra le singole particelle

supera le mutue forze di attrazione, responsabili della loro flocculazione (Figura 3.5).

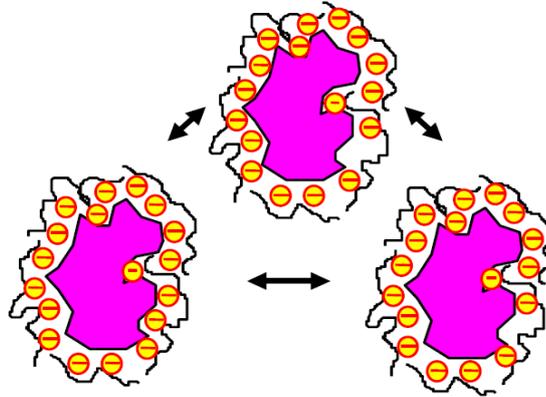


Figura 3.5 - Stabilizzazione elettrostatica.

Nella stabilizzazione sterica vengono invece fatte adsorbire sulla superficie delle polveri delle macromolecole (oli, polimeri a lunga catena, ecc.) che aumentano la repulsione tra le particelle impedendo, grazie al loro ingombro sterico, il reciproco avvicinamento (Figura 3.6). L'affinità del deflocculante per la polvere ceramica e la lunghezza delle catena polimerica sono i principali fattori che influenzano l'efficienza della repulsione.

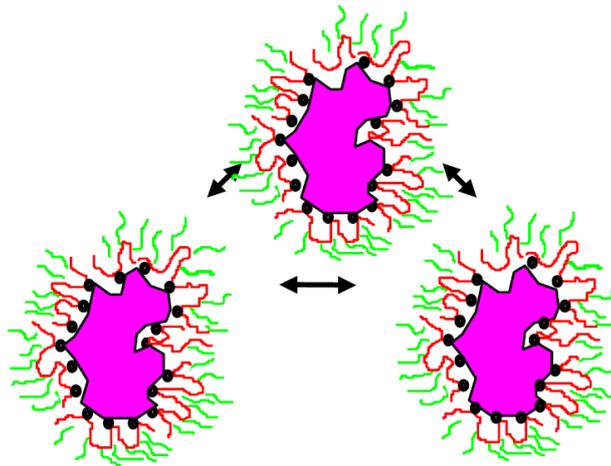


Figura 3.6 - Stabilizzazione sterica.

A volte il legante può agire come deflocculante, con un'efficacia maggiore del deflocculante stesso, frapponendosi tra le particelle e creando un network polimerico che le unisce da una parte, mantenendola al contempo separate.

3.2.1.2.5 Leganti

Il legante o i leganti che vengono utilizzati nella produzione di nastri ceramici sono considerati l'additivo più importante dell'intero processo. Il manufatto in verde, è essenzialmente una matrice polimerica impregnata con una grande quantità di solido ceramico; é quindi corretto definire il prodotto che ne risulta come un 'polimero caricato'. Il legante è la sola fase continua nel verde, e ne influenza quindi le proprietà di resistenza, tenacità, flessibilità, plasticità, omogeneità, attitudine alla laminazione e la sua compatibilità ad eventuali inchiostri serigrafici utilizzati per le deposizioni degli altri elementi di cella.

Solitamente i leganti sono polimeri a lunga catena o loro precursori (monomeri o emulsioni di particelle) che formano i polimeri a lunga catena durante l'essiccamento. La lunghezza della catena ha un importante ruolo: polimeri con bassi pesi molecolari, cioè con catene corte, impartiscono una minore viscosità alla sospensione rispetto a polimeri con elevato peso molecolare. Questo comporta la possibilità di realizzare una sospensione con un elevato carico di materiale ceramico, maggiore di quello ottenibile partendo da un sistema a viscosità maggiore. Tuttavia, i polimeri a basso peso molecolare tendono a formare un nastro con modesta resistenza meccanica, che richiede quindi un'elevata quantità di questo additivo per poter manipolare successivamente il manufatto. Una soluzione pratica molto diffusa è quella di utilizzare polimeri a basso peso molecolare con particelle di piccole dimensioni che impartiscono alte viscosità alla sospensione e, viceversa, polimeri ad elevato peso molecolare con particelle di grandi dimensioni, le cui sospensioni presentano viscosità modeste.

I fattori da considerare nella scelta del legante comprendono la sua solubilità nel sistema solvente di interesse, la viscosità della sospensione finale, il costo, le proprietà meccaniche del nastro, la temperatura di transizione vetrosa (T_g), l'atmosfera richiesta dalla polvere nel trattamento termico, il tipo di ceneri residue e la temperatura di debonding. Una panoramica dei principali leganti utilizzati nel processo di colaggio su nastro è mostrata nella Tabella 3.3.

Tabella 3.3 - Principali leganti utilizzati nei processi di colaggio su nastro [6].

Vinilici	Acrilici
<i>Polivinil alcol (PVA)</i>	<i>Poliacrilato estere</i>
<i>Polivinil butirrale (PVB)</i>	<i>Polimetilmetacrilato</i>
<i>Polivinil cloruro (PVC)</i>	<i>Polietilmetacrilato</i>
<i>Vinil cloruro acetato</i>	
Cellulose	Altri
<i>Acetato di cellulosa</i>	<i>Resine di petrolio</i>
<i>Nitrocellulosa</i>	<i>Polietilene</i>
<i>Metil cellulosa</i>	<i>Polietilen ossido</i>
<i>Etil cellulosa</i>	<i>Polipropilene carbonato</i>
<i>Idrossietil cellulosa</i>	<i>Politetrafluoroetilene</i>
<i>Idrossipropil etil cellulosa</i>	<i>Poli-alfa-metilstirene</i>
Leganti per sospensioni acquose	<i>Poliisobutilene</i>
<i>Polivinil alcol</i>	<i>Polipropilene atattico</i>
<i>Cellulose:etil, metil, idrossietil, idrossipropil,</i>	<i>Polibutene atattico</i>
<i>Emulsioni: lattici acrilici, polipropilene</i>	<i>Poliuretano</i>
<i>carbonato, PVB</i>	

Il legante utilizzato in questo lavoro di tesi è il PVB, componente perfettamente solubile nella miscela MEK-EtOH.

Polivinil-butirrale (PVB)

Il PVB (nome commerciale Butvar®, registrato dalla Solutia, USA) è la resina polivinilica più largamente utilizzata per la preparazione di sospensioni ceramiche in solventi organici. Questa macromolecola può essere descritta come un ter-polimero costituito delle seguenti unità:

- polivinil-alcol;
- polivinil-acetato;

- polivinil-butirrale.

Gli acetali, come il PVB, sono prodotti dalla reazione di condensazione di aldeidi e polivinil-alcoli con catalisi acida (Figura 3.7), con produzione di un emiacetale. Gli emiacetali sono difficilmente isolabili a causa della loro scarsa stabilità, e reagiscono quindi facilmente con un'altra molecola di alcol per formare un acetale stabile.

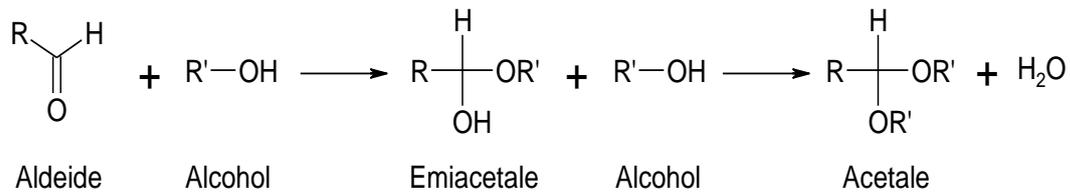


Figura 3.7 - Schema della reazione di condensazione per la sintesi di acetali.

Le condizioni di reazione e le concentrazioni dell'aldeide e dell'alcol devono essere strettamente controllate per formare polimeri con le predeterminate proporzioni di gruppi acetali (A), idrossilici (B) e acetati (C) (Figura 3.8).

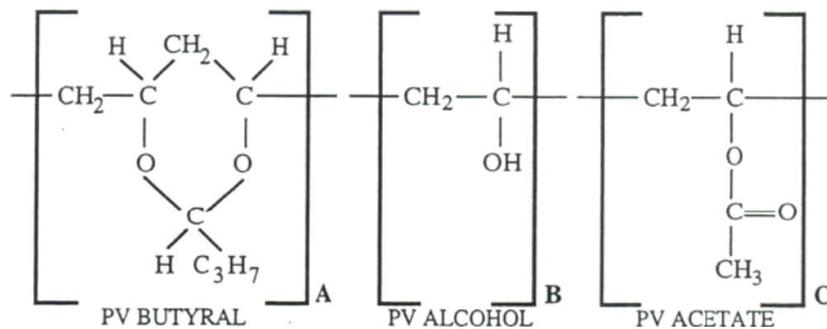


Figura 3.8 - Struttura chimica del PVB commerciale.

Questi tre gruppi influenzano infatti la reattività del polimero con le polveri ceramiche.

3.2.1.2.6 Plastificanti

La maggior parte delle formulazioni per il collaggio su nastro richiede l'utilizzo di uno o più plastificanti, che hanno il compito di rendere il nastro più

flessibile (i.e. permettendogli di piegarsi senza rompersi) e plastico (cioè in grado di deformarsi permanentemente), in modo da renderlo maneggiabile senza incorrere nella formazione di difetti.

In base alla loro azione, si distinguono plastificanti del I Tipo (gli ftalati sono quelli più diffusi) e plastificanti del II Tipo (tra cui i glicoli), il cui effetto sulle proprietà meccaniche del nastro è schematizzato in Figura 3.9.

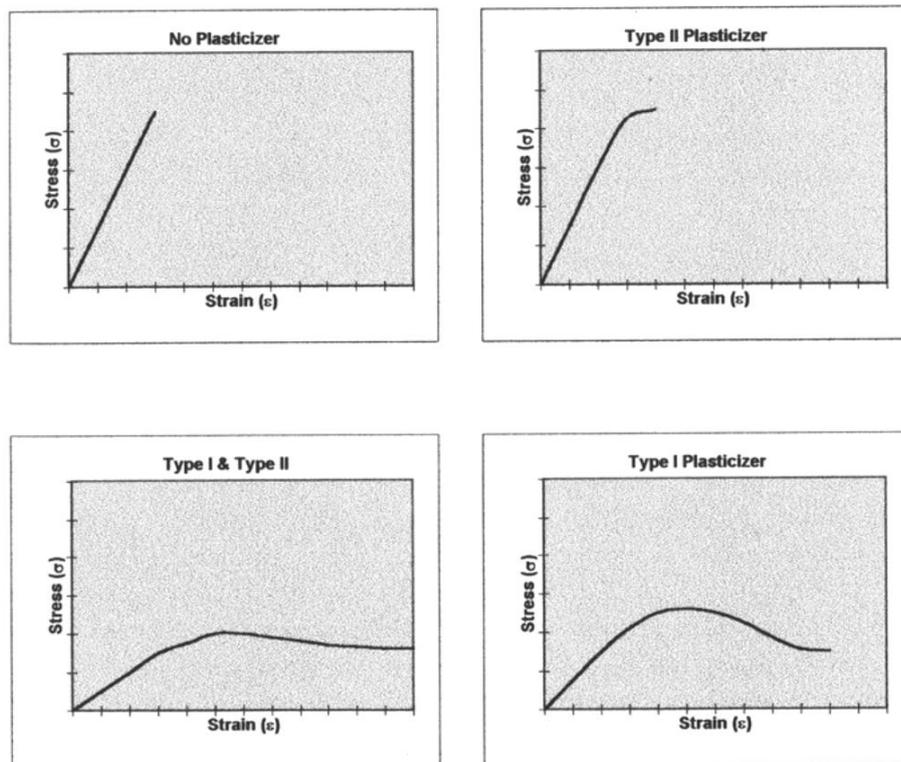


Figura 3.9 - Effetto dei plastificanti del I e del II Tipo sulle proprietà del nastro in verde [6].

Plastificanti del I Tipo

I plastificanti del I Tipo possono essere descritti come modificatori della T_g (temperatura di transizione vetrosa) del legante permettendo alle catene polimeriche del legante di allungarsi o deformarsi sotto l'effetto di una forza applicata. La T_g di polimeri amorfi o parzialmente cristallini corrisponde alla transizione reversibile da solido vetroso, rigido e fragile, a solido gommoso,

flessibile e deformabile, come conseguenza della libertà di rotazione delle catene attorno ai singoli legami. In pratica, quindi:

- Al di sotto della T_g , le catene macromolecolari sono bloccate in una situazione di non equilibrio termodinamico e possiedono esclusivamente moti vibrazionali intorno alle posizioni di equilibrio.
- Sopra la T_g , le catene macromolecolari possiedono anche moti torsionali.
- Molto al di sopra della T_g , in quello che viene chiamato stato viscofluido, le macromolecole possiedono moti traslazionali e il polimero si comporta come un liquido ad elevata viscosità.

Sono due i meccanismi in base ai quali i plastificanti del I Tipo possono modificare la T_g di una macromolecola: accorciando la lunghezza della catena polimerica o dissolvendola parzialmente. Entrambi questi meccanismi rendono il nastro più flessibile. All'abbassarsi della T_g , aumenta la capacità della catena polimerica di allungarsi e di ri-orientare la propria struttura senza subire danneggiamenti. Diversi componenti della famiglia degli ftalati sono anche buoni solventi per il legante: in pratica, la sola differenza fra i plastificanti del I Tipo ed i solventi é la volatilità, dalla quale dipende la velocità di evaporazione. L'aggiunta di plastificanti del I Tipo, oltre al già citato aumento della flessibilità, porta ad una diminuzione nella tenacità del nastro, nonché all'aumento dell'adesione di quest'ultimo al nastro trasportatore.

Plastificanti del II Tipo

I plastificanti del II Tipo si comportano come lubrificanti nella matrice organica del legante, non solo permettendo una maggiore mobilità delle sue catene all'interno del manufatto in verde, ma anche prevenendone la reticolazione. Questi effetti si riflettono in un più grande sforzo a rottura ed anche in una diminuzione della tensione di snervamento della matrice (Figura 3.9). Dal punto di vista della lavorabilità, queste proprietà portano ad una minore fragilità e ad una maggiore probabilità di deformazione plastica. Quest'ultima caratteristica è necessaria nel caso occorra realizzare un campione multistrato mediante

termocompressione (processo di laminazione), cioè quando si richiede che ogni singolo strato aderisca perfettamente all'altro. La capacità del nastro di deformarsi, contribuisce infatti ad evitare la presenza di spazi vuoti fra i monostrati sovrapposti; per questo effetto i plastificanti di II Tipo sono definiti anche 'promotori di laminazione'.

L'aumento dello sforzo a rottura e la diminuzione della tensione di snervamento aiutano a prevenire la formazione di crepe nel caso di nastri ad elevato spessore. Infatti, l'evaporazione del solvente dai nastri colati può avvenire solo nella direzione che dal nastro trasportatore porta verso la superficie esterna del manufatto, e può quindi portare all'insorgere di stress residui in grado di danneggiare il materiale in verde.

I plastificanti del II Tipo favoriscono inoltre la mobilità della sospensione prima dell'essiccamento: nel caso di sospensioni con comportamento pseudoplastico (la maggior parte dei sistemi preparati per colaggio su nastro), la loro azione diminuisce la viscosità a bassi sforzi di taglio applicati attenuando così questo comportamento. I plastificanti del II Tipo possono, inoltre, aiutare il flusso sotto le lame ed evitare la formazione di solchi nel nastro, dovute a comportamenti eccessivamente pseudoplastici, tissotropici e dilatanti delle sospensioni.

Questo tipo di plastificanti inoltre agevolano il distacco dal nastro trasportatore lubrificando l'interfaccia fra il nastro e la superficie di polimero, acciaio o vetro usati come supporti. Come già riportato, questa proprietà benefica nel caso di campioni monostrato, può inibire la capacità di laminazione, favorendo il distacco fra i singoli strati da comprimere ed è quindi non perseguita nel caso di multistrati da realizzare con questa tecnica.

Mentre gli effetti sopra citati possono essere positivi o negativi, sicuramente negativa è la tendenza dei plastificanti del II Tipo a dare separazione di fase per migrazione. Come accade per i lubrificanti, i plastificanti del II Tipo hanno una minima tendenza a reagire chimicamente con gli altri componenti del sistema, con un positivo comportamento inerte che porta però anche ad una certa disomogeneità. Questa disomogeneità si manifesta sottoforma di difetti superficiali, quando il plastificante usato non è compatibile con il legante; nei

casi di separazione di fase il nastro risulta rigido, con una superficie oleosa. Anche quando gli additivi sono compatibili, la scarsa solubilità di questi polimeri può promuovere la separazione di fase nei materiali immagazzinati per lungo tempo, facendo insorgere gli stessi difetti prima citati.

3.2.1.2.7 Preparazione della sospensione

Dispersione e macinazione

Il primo stadio nella preparazione di una sospensione per il colaggio su nastro è la scelta delle condizioni di mescolamento e macinazione. Il processo ampiamente più diffuso è il “ball milling”, realizzato all’interno di una giara dotata di corpi macinanti

Le variabili in questo processo sono:

- tipo di materiale costituente i corpi macinanti;
- volume dei corpi macinati introdotti nella giara;
- velocità di rotazione del sistema;
- tempo di macinazione.

Il materiale con il quale sono costituiti i corpi macinanti deve essere scelto in funzione delle polveri ceramiche di partenza: i più utilizzati sono ceramici inerti, quali allumina o zirconia.

Il volume dei mezzi macinanti varia solitamente fra un terzo ed un mezzo del volume complessivo della giara, mentre meno determinante è la loro forma (sferica, cilindrica, ecc.). La carica di tutti i componenti della sospensione all’interno della giara di solito occupa i due terzi del volume complessivo (mezzi macinanti compresi).

La velocità di rotazione del sistema viene stabilita in funzione del diametro e densità dei corpi macinati; quando la velocità di rotazione è lenta la carica (cioè l’insieme dei materiali in sospensione) ha un movimento o rotazione a cascata, che causa un continuo rimescolamento mentre i corpi macinanti subiscono un rotolamento reciproco, senza alcun effetto di caduta. Viceversa,

quando la velocità di rotazione è elevata la carica risale lungo la parete interna della giara, per effetto della forza centrifuga e degli attriti; i corpi macinanti, raggiunta una certa altezza, ricadono liberamente sulla carica generando un'azione meccanica di macinazione molto più energica.

Sequenza di aggiunta dei componenti

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

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

3.2.1.2.8 Colaggio su nastro della sospensione

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

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

Anche il processo di de-aerazione può essere realizzato con differenti tecniche: la più comune, è quella di introdurre la sospensione, mantenuta sotto agitazione, all'interno di una camera, messa poi in depressione. Il mescolamento tende ad abbassare la viscosità di un sistema pseudo-plastico, come sono la

maggior parte delle sospensioni per il colaggio su nastro, favorendo così il degasaggio. Di solito il grado di vuoto richiesto è basso, compreso fra 635 e 700 mm di Hg, e può quindi essere ottenuto con una semplice pompa di Venturi.

La sospensione degasata viene poi colata all'interno di un serbatoio appoggiato su un carrier mobile all'estremità del quale si trova una lama (o una coppia di lame, definita doctor blade) e, successivamente, trascinata dal carrier messo in movimento (Figura 3.10).

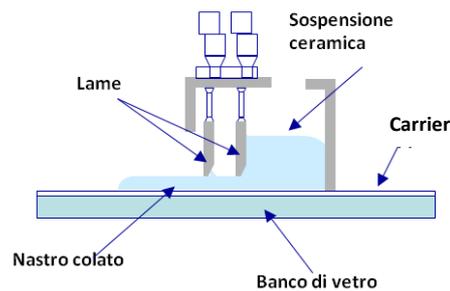


Figura 3.10 – Rappresentazione schematica del distributore per il banco di colaggio.

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

Viscosità e reologia delle sospensioni

La viscosità di una sospensione (o di un liquido) può essere considerata come una misura dell'attrito interno, cioè della resistenza interna che la sospensione oppone al moto; è quindi la proprietà che determina l'entità del flusso della sospensione sotto le lame. La viscosità è una proprietà che dipende dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione del sistema; è cioè una funzione dello stato chimico-fisico del materiale, oltre che delle condizioni di moto e del tempo. La maggior parte dei fluidi (acqua, solventi, etc.) possiede una viscosità costante al variare dello sforzo applicato (comportamento newtoniano).

Le sospensioni preparate per il colaggio su nastro hanno, invece, generalmente un comportamento di tipo pseudoplastico, particolarmente adatto a

questa tecnica di formatura. La sospensione pseudoplastica presenta una diminuzione della viscosità nel passaggio sotto le lame, seguita da un successivo incremento. Questo comportamento consente di colare strati anche di spessore elevato senza che ci sia lo sbordamento laterale di materiale, definito con il termine 'sdraiamento'.

Un'altra proprietà reologica spesso mostrata dalle sospensioni per il colaggio su nastro è la tissotropia, ovvero la tendenza ad aumentare la viscosità nel tempo in assenza di sforzi di taglio applicati. Quando non è sottoposto a sforzi di taglio, il sistema tende a strutturarsi con la formazione di legami a corto raggio, riproducendo la struttura tipica di una matrice vetrosa. Questa proprietà, che dipende dal tempo, garantisce il rapido aumento della viscosità della sospensione appena colata, evitando lo sdraiamento. La combinazione fra tissotropia e plasticità porta ad un comportamento definito plastico, proprio di sistemi che mostrano una deformazione reversibile solo se lo sforzo di taglio applicato supera un valore di soglia, definito 'limite di scorrimento'. Superato questo limite, il comportamento reologico viene definito come pseudoplastico. Assolutamente inadatte al colaggio su nastro sono invece le sospensioni dilatanti, per le quali la viscosità aumenta linearmente all'aumentare dello sforzo di taglio e quindi non permetterebbe il corretto passaggio sotto le lame. I principali andamenti reologici riscontrabili per sospensioni ceramiche sono rappresentati in Figura 3.11.

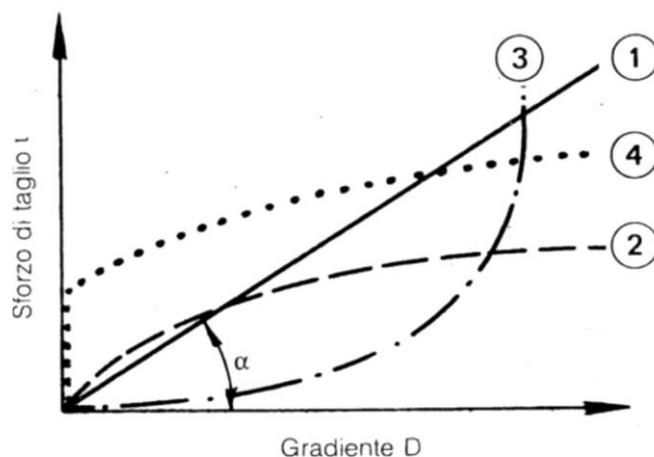


Figura 3.11 - Tipiche curve di flusso: 1) comportamento newtoniano; 2) pseudoplastico; 3) dilatante; 4) plastico [8].

Essiccamento

La rimozione del solvente dal materiale colato è uno stadio particolarmente critico, soprattutto nel caso di nastri ad alto spessore. Infatti, il nastro durante l'essiccamento è soggetto a forti stress strutturali, che tendono a deformarlo e, nel peggiore dei casi, a romperlo. Per limitare questi problemi, l'essiccamento viene compiuto in ambienti saturi di solvente, per renderlo il più graduale possibile. Nel processo di essiccamento il solvente viene eliminato fluendo attraverso il corpo poroso del nastro verso la superficie esterna, in seguito ad un gradiente di composizione; è proprio quest'ultima a causare una dilatazione dei pori attraverso i quali si muove il liquido e la già citata deformazione della struttura.

Il colaggio su nastro è una tecnica robusta, semplice, facilmente scalabile e riproducibile; questa tecnica è stata scelta per la produzione dell'elemento supportante di questo lavoro di tesi.

3.2.2 Tecniche di deposizione di strati sottili

Di seguito sono descritte le diverse tecniche di formatura per la deposizione degli strati attivi (elettrolita e secondo elettrodo) di SOEC. Questi metodi possono essere suddivisi in tre grandi famiglie: metodi *chimici*, *fisici* e *processi che coinvolgono polveri ceramiche*. Dei primi fanno parte le tecniche di deposizione chimica in fase vapore (CVD), deposizione elettrochimica in fase vapore (EVD), spin-coating, dip-coating e spray pirolisi. Nei metodi fisici si contano, invece, la deposizione fisica in fase vapore (PVD), il metodo di deposizione pulsata laser (PLD) e le tecniche di spray termico convenzionali. I processi che coinvolgono polveri ceramiche sono invece la deposizione elettroforetica, lo spray colloidale, il colaggio su nastro e la serigrafia [9], tutte tecniche cioè che passano per la produzione di una sospensione.

Nel proseguo le tecniche elencate verranno brevemente descritte.

3.2.2.1 Deposizione chimica in fase vapore (CVD)

La deposizione chimica in fase vapore è una tecnica attraverso la quale uno o più precursori gassosi formano il materiale di interesse reagendo sulla superficie di un substrato opportuno. I vapori reagenti sono trasportati sulla superficie del substrato (su cui si adsorbono) da un gas (azoto, argon, etc), la reazione chimica porta alla formazione di prodotti solidi che si accrescono con la temperatura. Una rappresentazione schematica del processo è riportata in Figura 3.12.

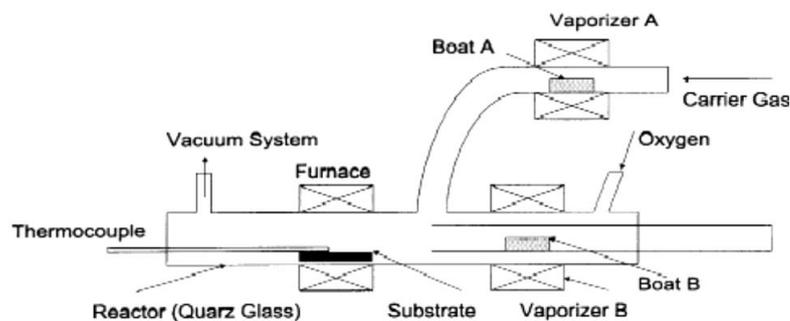


Figura 3.12 – Rappresentazione schematica di un apparato per la deposizione chimica in fase vapore.

Il substrato utilizzato per la deposizione viene pre-riscaldato a temperature tra i 600 ed i 1200°C a seconda della reattività dei precursori scelti. Mediante questa tecnica possono essere prodotti sia elettrodi [10] ma soprattutto elettroliti [9] per applicazioni SOEC.

La tecnica CVD produce film uniformi, estremamente puri, riproducibili e aderenti. I principali svantaggi sono legati all'elevata temperatura di reazione, alla presenza di gas corrosivi ed alla bassa velocità di deposizione che permette la deposizione di un film di 20 μm solo dopo diverse ore [11].

3.2.2.2 Deposizione elettrochimica in fase vapore (EVD)

La deposizione elettrochimica in fase vapore è un processo CVD modificato, originariamente sviluppato da Westinghouse [12]. In questo processo, un substrato ceramico poroso divide il comparto di reazione in due camere, una

riempita con il reagente metallico e l'altra con il reagente a base di ossigeno (è possibile utilizzare anche vapor d'acqua). Il processo EVD è suddiviso in due stadi: il primo step consiste nella chiusura dei pori del substrato attraverso la reazione di CVD tra i vapori dei precursori di metallo e l'ossigeno. L'accrescimento del film ossidico procede, successivamente, attraverso un meccanismo di diffusione allo stato solido degli ioni O^{2-} prodotti dalla riduzione dell'acqua. Tali ioni reagiscono poi con i precursori metallici a formare gli ossidi di metallo. Il solido prodotto è, quindi depositato come un film sopra il substrato. In Figura 3.13 viene riportato lo schema dell'intero processo.

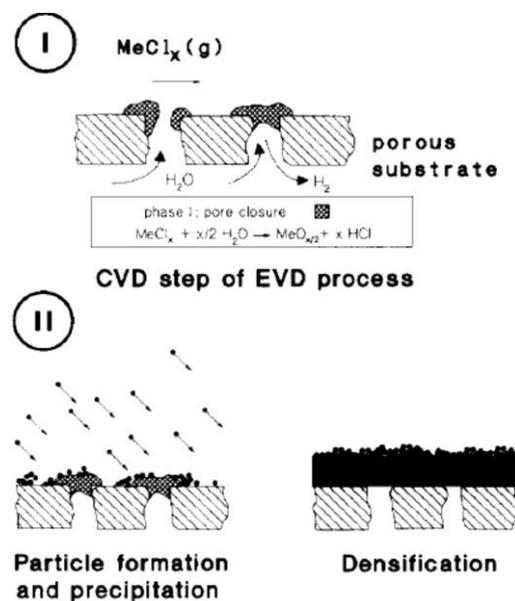


Figura 3.13 – Rappresentazione schematica dei due step che coinvolgono il processo di EVD: chiusura dei pori mediante CVD (I), accrescimento del layer grazie al gradiente di potenziale (II) [13].

Le velocità di accrescimento che si possono raggiungere mediante l'impiego di questa tecnica sono tra i 2.8 ed i 52 $\mu\text{m/h}$ [14]. Nonostante l'elevata temperatura di reazione e la presenza di gas corrosivi, questa tecnica è, utilizzata per la produzione di elettroliti ed interconnettori per applicazioni SOEC [9].

3.2.2.3 Spin e dip-coating

Lo spin ed il dip-coating sono tecniche molto versatili e facilmente applicabili a livello industriale, generalmente utilizzate in campo SOEC per la produzione di elettroliti.

Il processo di spin-coating prevede la formazione di film sottili tramite l'applicazione di un fluido sulla superficie del supporto in rotazione. La forza centrifuga impostata permette l'omogenea distribuzione del precursore su tutto il substrato portando alla formazione di film ad elevata uniformità e con un preciso controllo dello spessore. In Figura 3.14 sono schematizzate le fasi di questo processo.

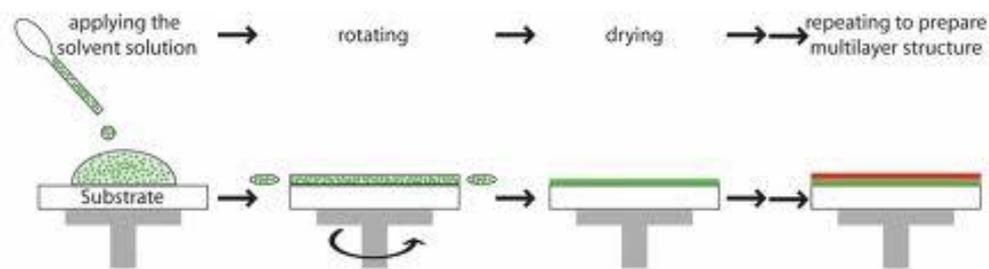


Figura 3.14 – Rappresentazione schematica delle fasi del processo di spin-coating.

Nella prima fase il precursore viene depositato sulla superficie del supporto. Successivamente, il supporto viene accelerato fino al raggiungimento della velocità di rotazione ottimale che viene poi mantenuta costante al fine di produrre un film sottile e piuttosto omogeneo. Lo spessore finale del film è principalmente controllato dalla viscosità del fluido. Il film prodotto viene poi lasciato essiccare in aria o in vuoto e poi sottoposto ad un consolidamento preliminare del film, definito baking, solitamente compiuto tramite contatto diretto del supporto su piastre riscaldanti; questo ulteriore trattamento viene particolarmente impiegato per la realizzazione di deposizioni in serie sul medesimo supporto.

Nel dip-coating, invece, la deposizione avviene per immersione del substrato in un liquido con permanenza in condizioni e tempi definiti ed estrazione a velocità controllata. La schematizzazione del processo è riportata in Figura 3.15.

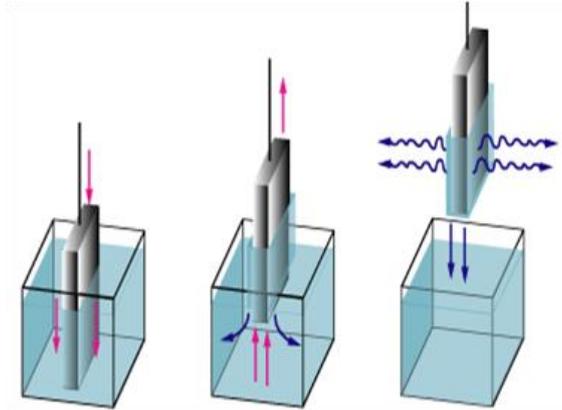


Figura 3.15 – Rappresentazione schematica delle fasi del processo di dip-coating.

Il substrato viene, inizialmente, immerso nella soluzione di precursori, in condizioni di pressione e temperatura stabilite. Dopo una certa permanenza, il campione viene poi estratto a velocità controllata portando alla formazione del film liquido adeso al supporto. Si passa quindi alla fase di stabilizzazione del film sottile per evaporazione, parziale o totale, del solvente e ricaduta del liquido in eccesso.

Il film così ottenuto è quindi generalmente sottoposto ad un ciclo preliminare di essiccamento seguito da una fase di consolidamento e densificazione tramite trattamento termico. Lo spessore finale del film dipende strettamente dalla concentrazione della soluzione di precursore, dalla sua viscosità e dalla velocità di estrazione dal bagno di reazione.

I processi di spin e dip-coating possono essere impiegati per soluzioni organiche, inorganiche o sistemi sol – gel; questi ultimi sono sfruttati in misura predominante nel caso della produzione di elettroliti per applicazioni SOEC poiché portano alla produzione di layer densi con un elevato grado di purezza.

I precursori utilizzati sono alcossidi del metallo di interesse ($M(OR)_n$ dove R è generalmente un gruppo alchilico), reagenti particolarmente reattivi in

presenza di acqua. La reazione alla base del metodo sol-gel è l'idrolisi e la policondensazione di questi reagenti che avviene durante la deposizione, incentivata dall'evaporazione del solvente. In Figura 3.16 viene riportato lo schema di questa reazione.

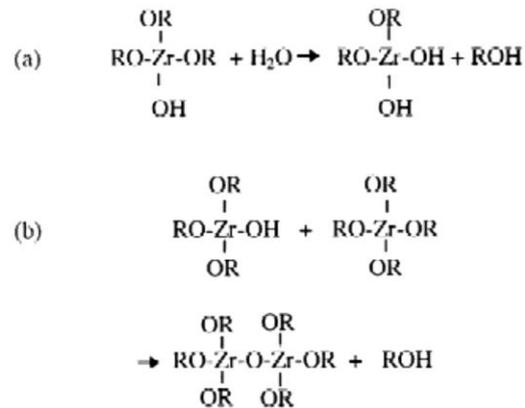


Figura 3.16 – Reazione di idrolisi (a) e policondensazione (b) che avvengono durante il processo sol-gel.

La microstruttura desiderata è determinata dalla reattività dei precursori e dalle condizioni di deposizione [15]. Una volta ricoperti mediante le tecniche sopracitate, i layer prodotti necessitano uno stadio di essiccamento e di trattamento termico per la cristallizzazione del film. Il processo di ricopertura ed essiccamento vengono, quindi ripetuti fino all'ottenimento dello spessore desiderato.

Questo metodo permette un attento controllo stechiometrico del layer prodotto, della sua purezza ed una facilità di deposizione mediante diverse tecniche. Gli svantaggi sono invece legati al rischio di formazione di cricche a causa del notevole restringimento del gel durante il processo di essiccamento ed ai tempi di processo talvolta lunghi.

3.2.2.4 *Spray pirolisi*

Nel metodo di spray pirolisi una soluzione di sali di metallo (generalmente acquosa o alcolica) è spruzzata sopra un substrato caldo per l'ottenimento del film ossidico corrispondente. Le gocce spruzzate raggiungono

la superficie del substrato subendo una decomposizione pirolitica. In Figura 3.17 viene schematizzato il processo di spray pirolisi.

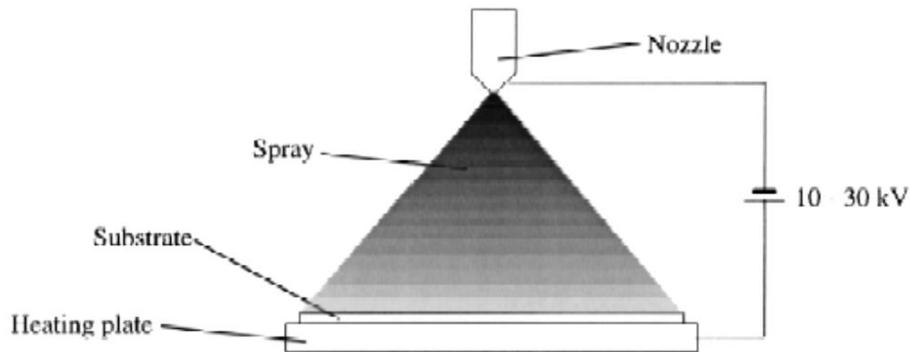


Figura 3.17 – Rappresentazione schematica del processo di spray pirolisi.

Gli atomizzatori per la pirolisi possono essere a gas [18], ultrasonici [19] ed elettrostatici [20]; queste tre tipologie utilizzano rispettivamente gas ad alta velocità, irradiazione ultrasonica e elevato voltaggio. La tecnica di atomizzazione determina la distribuzione dimensionale della goccia, l'efficienza e l'angolo di spray.

Questa tecnica viene generalmente utilizzata per la produzione di elettroliti per SOEC. La tecnica prevede l'utilizzo di sali corrosivi e di alte temperature ma, di contro, permette un facile controllo dei parametri di processo ed una relativamente facile industrializzazione.

3.2.2.5 Tecniche di spray termico convenzionali

Le tecniche spray convenzionali sono metodi per la produzione di layer tra i 50 ed i 500 μm tramite il riscaldamento del materiale all'interno di un gas che viene poi accelerato ad alte velocità e diretto verso la superficie del substrato da ricoprire. Questo processo può essere applicato per la produzione di elettroliti [9] per applicazioni SOEC, anche se, a causa della porosità del layer ottenuto [21], è generalmente più adatto per la produzione degli elettrodi.

Tra queste tecniche le più importanti sono lo spray di fiamma (FS), lo spray con arco elettrico (EAS) e il plasma spray in aria (APS). Gli elevati costi di questi metodi li rendono tuttavia poco interessanti per l'applicazione a livello industriale.

3.2.2.6 Deposizione pulsata laser (PLD)

La deposizione laser è un'importante tecnica per depositare film sottili di svariati materiali. Mediante questa tecnica si possono depositare praticamente tutti i materiali preservandone la stechiometria [22]. Il set-up base per questa deposizione è mostrato in Figura 3.18.

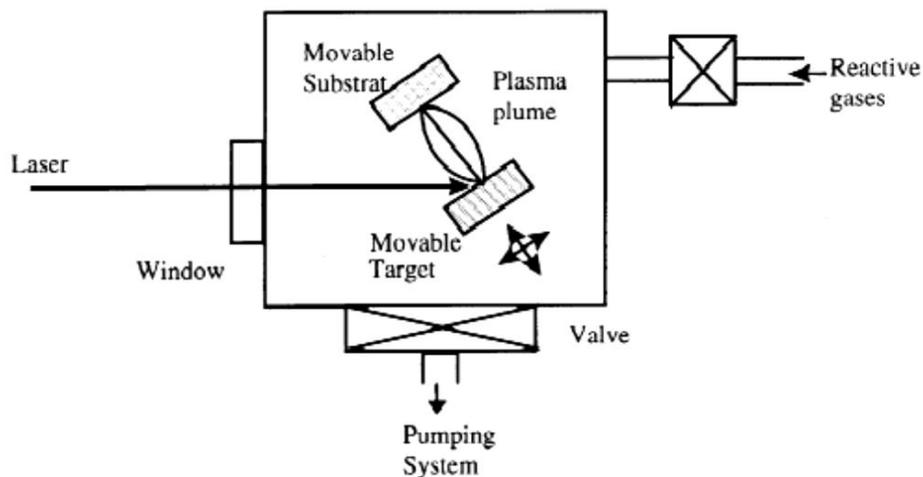


Figura 3.18 – Rappresentazione schematica del processo di PLD.

In questo processo un fascio laser passa attraverso una finestra ottica urtando contro il materiale del target che viene di conseguenza vaporizzato e depositato sul substrato sotto forma di film. La tecnica richiede temperature che vanno dai 500 ai 700°C per depositare film cristallini e anche la produzione di multi-layers mediante la sostituzione del target. Questo metodo è utilizzato prevalentemente per la produzione di layer densi (elettroliti) per applicazioni SOEC ma, in letteratura, vengono citati anche alcuni esempi di produzione di

elettrodi [23,24]. L'alto costo dell'apparecchiatura e la temperatura di esercizio elevata sono i principali limiti della tecnica.

3.2.2.7 Deposizione fisica in fase vapore (PVD)

La deposizione fisica in fase vapore (PVD) è un termine generale che sta ad indicare una famiglia di tecniche di sputtering, tra cui quello a radio-frequenza (RF) è il più ampiamente utilizzato per applicazioni SOEC. Questa tecnologia viene generalmente utilizzata per la produzione di elettroliti con velocità di deposizione che sono, però, piuttosto basse ($0.25 \mu\text{m/h}$) [9].

Con questa tecnica una camera in vuoto viene riempita con il gas di sputtering mentre viene applicato al catodo un voltaggio negativo di forte entità. Gli ioni positivi del plasma vengono così accelerati ed impattano sul target: il materiale espulso condensa quindi sulla superficie del campione producendo un film denso ed omogeneo. In Figura 3.19 è stato schematizzato, a titolo d'esempio, lo schema del processo di RF-sputtering.

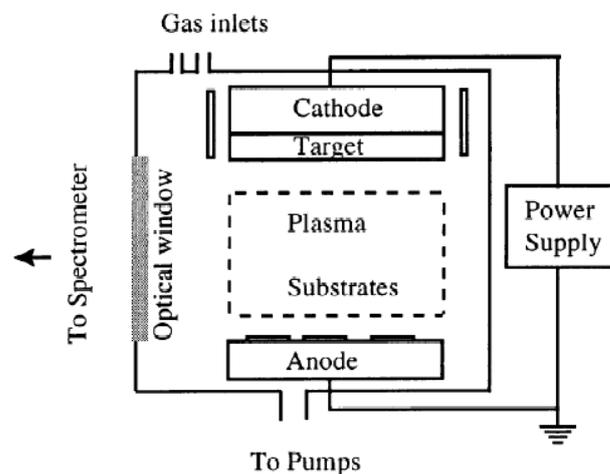


Figura 3.19 – Rappresentazione schematica del processo di RF-sputtering.

Con questo processo possono essere depositati film ceramici di diversa natura su vari substrati e la deposizione avviene a temperatura ambiente. Tuttavia il processo procede con una bassa velocità di deposizione dei layer ($0.25 \mu\text{m/h}$):

sono infatti necessarie diverse ore per la produzione di un layer con spessori adeguati per applicazioni SOEC.

3.2.2.8 *Deposizione elettroforetica (EPD)*

Nella tecnica di deposizione elettroforetica (EPD), le particelle di polvere elettricamente cariche sono depositate da una sospensione su un elettrodo metallico o un substrato conduttivo attraverso l'applicazione di un campo elettrico. La velocità di deposizione è controllabile attraverso il potenziale applicato e può essere anche piuttosto veloce (1 mm/min). In Figura 3.20 è stata riportata una rappresentazione schematica del metodo.

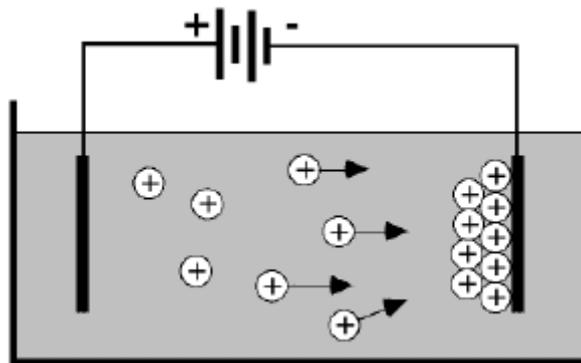


Figura 3.20– Rappresentazione schematica del processo di deposizione elettroforetica.

Questa tecnica viene generalmente applicata per la produzione di layer densi [9] ed ha numerosi vantaggi quali la possibilità di depositare componenti di diverse forme e la facile scalabilità, tuttavia i layer presentano spesso spessori non molto omogenei.

3.2.2.9 *Spray colloidale (WPS)*

Lo spray colloidale (WPS) è una tecnica semplice, economica e facilmente scalabile che permette l'ottenimento di layer porosi e densi di spessore tra i 5 ed i 100 μm . Può quindi essere utilizzata sia per la produzione di elettroliti [25,26] sia

di elettrodi [27] per applicazione SOEC. Tale tecnica consiste nello spruzzare, attraverso un ugello, la sospensione del materiale di interesse su un substrato che può essere mantenuto a temperatura ambiente o riscaldato fino ai 200°C. La scelta di questa temperatura è strettamente correlata al solvente utilizzato nella sospensione. In Figura 3.21 è schematicamente raffigurato il processo di spray.

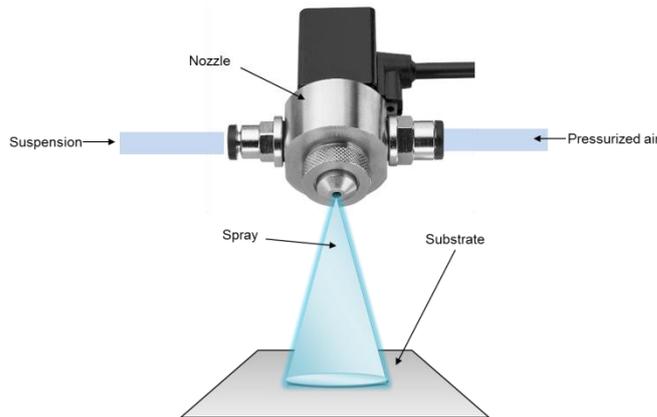


Figura 3.21– Rappresentazione schematica del processo di spray colloidale.

Le caratteristiche del film depositato dipendono strettamente dai parametri di processo quali l'altezza di spruzzo, la portata di sospensione e la pressione di atomizzazione.

Nonostante la tecnica sia piuttosto semplice e scalabile è necessaria una perfetta stabilizzazione della sospensione per evitare sedimentazioni del materiale durante il processo.

3.2.2.10 Colaggio su nastro

Il colaggio su nastro può essere utilizzato, oltre che per la produzione dell'elemento supportante, anche per ottenere gli altri strati delle SOEC. Per la descrizione dettagliata del processo si rimanda al Capitolo 3.2.1.2. Il nastro elettrolitico ottenuto per colaggio, una volta punzonato, ovvero tagliato secondo la geometria e dimensione desiderata, è impilato su quello elettrodico. Applicando una definita pressione ad un'opportuna temperatura (processo definito 'termocompressione') si ottiene l'adesione tra gli strati e la produzione del bilayer in verde. Poiché da questo processo dipendono le caratteristiche del

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

3.2.2.11 Serigrafia

La serigrafia è una tecnica di deposizione e stampa molto diffusa nel mondo industriale e viene comunemente utilizzata per la preparazione di elettrodi [27] ed elettroliti [9] per applicazioni SOEC; questa tecnica consiste nel forzare con una spatola di gomma o plastica (detta racla) un inchiostro attraverso un retino, per depositarlo con una predefinita forma su un supporto sottostante. Come indicato in Figura 3.22a, l'inchiostro serigrafico è posto nella parte superiore del retino, opportunamente fissato ai bordi di un telaio, il substrato viene posizionato subito sotto e mantenuto in posizione mentre scorre la racla.

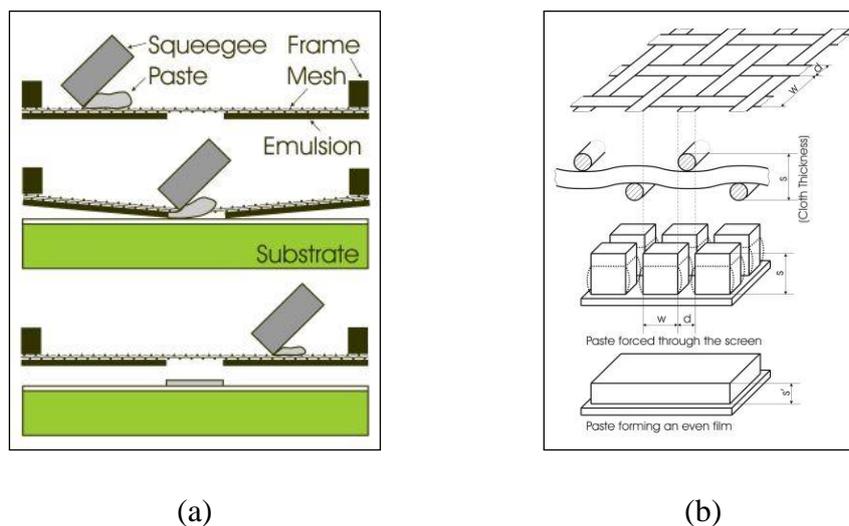


Figura 3.22 - Schema semplificato del processo di stampa: (a) il movimento della racla deposita l'inchiostro sul supporto, (b) livellamento dell'inchiostro.

Il retino è costituito di un tessuto le cui maglie sono aperte solo nella parte necessaria a formare la geometria da riprodurre; si crea quindi una sorta di stampo, dove le parti ostruite del retino non compaiono nel disegno finale. Sul retino viene fatta scorrere la racla, che trascina l'inchiostro impartendogli una pressione controllata per permettere la stampa. A causa di questa pressione, il retino subisce una deformazione fino al contatto col supporto, rilasciando l'inchiostro del materiale di interesse.

Al termine dell'operazione di stampa la racla si risollewa e sulla superficie del substrato, in corrispondenza delle maglie aperte, risulta depositato uno strato d'inchiostro di spessore variabile in funzione di differenti parametri: viscosità dell'inchiostro, spessore del tessuto del retino, distanza substrato-retino, pressione della racla, ecc. Alla fine della stampa l'inchiostro appena depositato sul supporto, viene lasciato livellare (Figura 3.22 b) per permettergli di riempire gli spazi vuoti lasciati dalle maglie del retino ed ottenere così un film omogeneo. I film depositati sono essiccati all'aria o in stufa.

3.2.2.11.1 Gli inchiostri serigrafici

Gli inchiostri serigrafici sono sistemi complessi non all'equilibrio, con proprietà reologiche strettamente connesse alla natura ed alle quantità dei componenti che li costituiscono. Essi possono essere visti come dispersioni di polveri ceramiche o metalliche in un fluido (organico o acquoso) che costituisce il veicolo del sistema. Gli inchiostri sono costituiti da tre componenti principali: una fase funzionale, un sistema legante ed un veicolo [30].

La fase funzionale può essere una polvere ceramica o metallica, la cui distribuzione granulometrica deve essere attentamente controllata affinché passi attraverso le maglie del retino. Il veicolo è costituito da uno o più solventi organici e da alcuni additivi polimerici che hanno la funzione di disperdere la polvere, formando una sospensione stabile ed omogenea. Infine, può essere anche presente un ulteriore componente (costituito da materiali a base vetrosa, ossidica

o polimerica), che favorisce l'adesione del film al substrato e tra le particelle di materiale attivo.

La scelta della giusta combinazione dei vari componenti è un fattore fondamentale per ottenere un inchiostro omogeneo, stabile nel tempo e con le appropriate caratteristiche reologiche per il processo serigrafico. Esso deve presentare la giusta combinazione di pseudoplasticità e tissotropia per essere stampabile e formare film di buona qualità [31].

La pseudoplasticità è la proprietà dei fluidi non newtoniani di diminuire la viscosità sotto l'effetto di una forza di taglio. Gli inchiostri serigrafici debbono avere un valore di viscosità variabile nei vari stadi del processo serigrafico (Figura 3.23): è necessaria dapprima una bassa viscosità quando l'inchiostro deve essere forzato attraverso le maglie del retino; una volta effettuata la stampa, invece, il film deve mantenere la forma senza sbordare, e quindi richiede valori più alti di viscosità. Per fluidi ideali o newtoniani, la viscosità è indipendente dallo sforzo di taglio applicato ("shear rate") e varia solamente con la temperatura. Viceversa, un inchiostro serigrafico deve cambiare viscosità in funzione della pressione applicata, possedendo cioè un comportamento pseudoplastico [32].

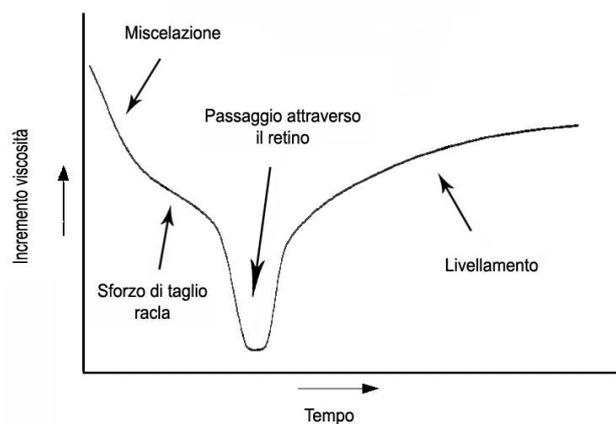


Figura 3.23 - Variazione della viscosità di un inchiostro nei differenti stadi del processo serigrafico.

La tissotropia, invece, è la capacità di un fluido di variare la sua viscosità sotto agitazione, per poi recuperare il valore iniziale, una volta cessato lo stress applicato. Questo comportamento è molto importante nello stadio di livellamento

dell'inchiostro sul supporto: infatti, se il valore di viscosità subito dopo la deposizione rimane basso per un certo tempo, l'inchiostro può recuperare la propria struttura, andando a riempire i segni lasciati dalle maglie del retino [33]. Questo comportamento è ascrivibile alla capacità delle catene polimeriche di stirarsi/distendersi durante l'applicazione di uno sforzo di taglio, recuperando poi la loro tipica conformazione d'equilibrio nello stato di quiete, ricreando un sistema strutturato, con la formazione di legami a corto raggio, tipico di una matrice vetrosa.

È evidente come nelle formulazioni degli inchiostri si ricerchi sia un comportamento pseudoplastico che tissotropico: è infatti la variazione di viscosità collegata alla tissotropia il principale fattore che determina la buona riuscita della stampa serigrafica. La viscosità dell'inchiostro deve dapprima diminuire sotto l'azione della racla, durante il passaggio attraverso le aperture del retino, per poi tornare al valore iniziale in un tempo sufficientemente lento da consentire il livellamento, ma non troppo lungo da dar luogo a fenomeni di sbordamento.

3.2.2.11.2 Preparazione di un inchiostro serigrafico

Come già riportato, la scelta della natura e quantità degli additivi organici è il parametro chiave per ottenere inchiostri con appropriate caratteristiche reologiche. La formulazione e preparazione dell'inchiostro è quindi lo stadio cruciale del processo serigrafico, questo step è reso ancora più difficile dalla modesta presenza in letteratura di dati riguardanti l'ottimizzazione di questi sistemi. In genere, gli additivi organici componenti un inchiostro sono gli stessi utilizzati nella preparazione delle sospensioni per il colaggio su nastro, illustrati nel Capitolo 3.2.1.2.

Deflocculante

Come nel caso delle sospensioni per il colaggio, l'aggiunta di deflocculanti serve a stabilizzare le sospensioni attraverso meccanismi di stabilizzazione elettrostatica, sterica o loro combinazioni. Una discussione più

approfondita dei deflocculanti maggiormente utilizzati è stata riportata nel precedente Capitolo 3.2.1.2.

Leganti

Come nel caso delle sospensioni per il colaggio, i leganti più largamente utilizzati per gli inchiostri sono materiali polimerici. La cellulosa, il legante più utilizzato, è un idrocarburo naturale costituita da unità di formula $C_6H_{10}O_5$ e con peso molecolare variabile a seconda della lunghezza della catena, fra 50000 e 500000 u.m.a (Figura 3.24). Per la produzione di paste serigrafiche l'etilcellulosa è la più utilizzata in quanto i gruppi etilici ($-CH_2OCH_2CH_3$) hanno un carattere non ionico, che la rendono solubile nei liquidi non polari utilizzati per la produzione di paste serigrafiche.

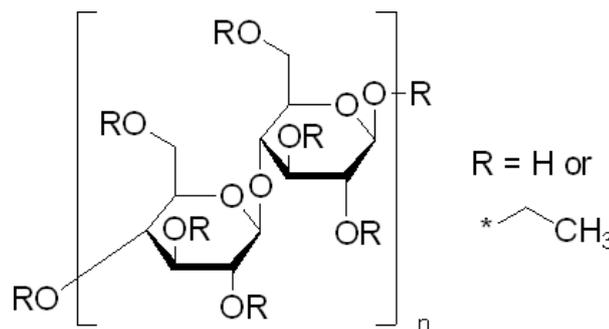


Figura 3.24 - Struttura della cellulosa.

Solventi

La scelta del solvente nella preparazione di inchiostri serigrafici dipende fortemente dal tipo di supporto sul quale deve essere effettuata la deposizione. Il terpineolo ($C_{10}H_{17}OH$), pur essendo il solvente più largamente utilizzato nelle formulazioni di inchiostri serigrafici grazie al suo elevato potere solvente ed all'elevata temperatura di ebollizione, non può essere utilizzato su substrati in verde. Infatti, avendo un gruppo alcolico nella sua struttura chimica, il terpineolo è un buon solvente sia per i leganti utilizzati nelle formulazioni degli inchiostri (cellulose) che per i leganti vinilici utilizzati nei substrati in verde ottenuti mediante colaggio su nastro. Per applicare quindi il processo di cofiring, cioè la cottura simultanea del substrato e del film depositato, è necessaria la sostituzione

del terpineolo con un altro solvente (il più utilizzato è il butil-carbitol-acetato o BCA) che non interagisca chimicamente col legante del substrato e ne prevenga la dissoluzione.

Plastificanti

La loro funzione è quella di impartire plasticità ed elasticità al film depositato; una descrizione più dettagliata di questi componenti è già stata riportata nel Capitolo 3.2.1.2. Solitamente, viene aggiunto un plastificante del II Tipo, con un'azione lubrificante, che agendo fra le catene del legante migliora le caratteristiche reologiche dell'inchiostro serigrafico.

Omogeneizzazione

L'ultimo stadio fondamentale nella preparazione dell'inchiostro è la fase di omogeneizzazione. Questa fase viene svolta utilizzando un miscelatore a tre rulli (Figura 3.25) che sfrutta la forza di taglio esercitata dai tre rulli adiacenti disposti orizzontalmente, che ruotano in direzioni opposte ed a velocità crescenti. In questo sistema l'inchiostro subisce forti sforzi di taglio che svolgono una funzione di miscelazione ed omogeneizzazione [34].

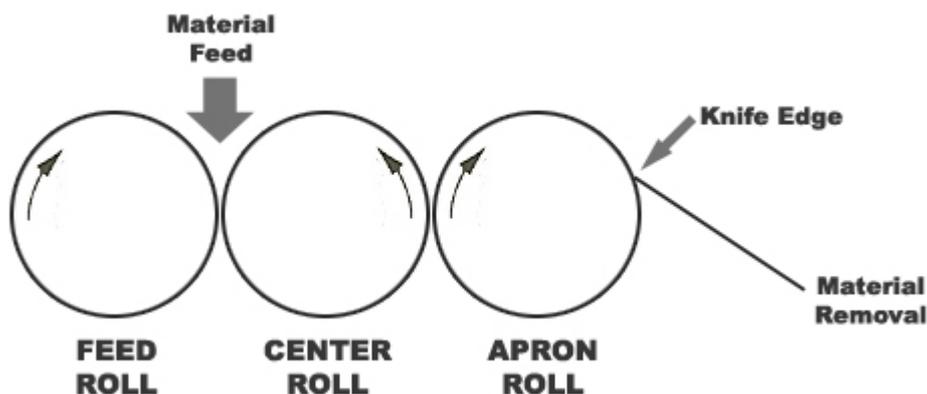


Figura 3.25 - Principio di funzionamento del miscelatore a tre rulli.

Il processo serigrafico permette la continuità e velocità di stampa, il basso consumo di materiale, la facilità di automazione e di applicazione a livello industriale, il basso costo di investimento e la facilità e riproducibilità della tecnica.

Con questa tecnica non è possibile stampare su superfici che non siano perfettamente planari e che abbiano una bassa resistenza meccanica. Con questa tecnica vengono quindi considerati solo substrati in verde, sinterizzati o comunque che presentino un grado di consolidamento adeguato.

In Tabella 3.4 vengono schematicamente riassunte le tecniche utilizzate per la deposizione dei film sottili con le loro caratteristiche [9].

Tabella 3.4 – Principali tecniche utilizzate per la deposizione dei film attivi per applicazioni SOEC e loro caratteristiche. Il costo è riferito all'apparecchiatura (C:costoso, E:economica).

Tecnica	Elemento depositato	Velocità di deposizione o spessore	Costo	Caratteristiche e limitazioni
CVD	Elettrolita, elettrodo	1-10 $\mu\text{m}/\text{h}$	C	Deposizione di diversi materiali, temperature elevate, gas corrosivi
EVD	Elettrolita	3-50 $\mu\text{m}/\text{h}$	C	Temperature elevate, gas corrosivi
Sol-gel per dip e spin-coating	Elettrolita	0.5-1 μm ogni strato	E	Film sottili, basse temperature di sinterizzazione, formazione di cricche durante essiccazione, il processo va ripetuto più volte

Spray pirolisi	Elettrolita	5-60 $\mu\text{m/h}$	E	Tecnica robusta, possibile scalabilità, utilizzo di sali corrosivi ed alte temperature
Spray termico	Elettrolita, elettrodo	100-500 $\mu\text{m/h}$	C	Alte velocità di deposizione, deposizione di diverse composizioni produzione film porosi, elevate temperature
PLD	Elettrolita, elettrodo	Velocità bassa	C	Difficile scalabilità, temperatura elevata
RF-sputtering	Elettrolita		C	Basse temperature di deposizione, utilizzo di diversi substrati
EPD	Elettrolita	1 mm/min, 200 μm	E	Substrati di diverse forme, semplice scalabilità, spessore non omogeneo
Spray colloidale	Elettrolita, elettrodo	1-100 μm	E	Robusta, semplice scalabilità, difficile riproducibilità
Colaggio su nastro	Elettrolita, elettrodo	20-200 μm	E	Tecnica robusta, semplice scalabilità, possibile formazione di cricche durante essiccaamento
Serigrafia	Elettrolita, elettrodo	10-100 μm	E	Tecnica robusta, semplice scalabilità, substrati planari e consolidati

La tecnica che è stata scelta per la produzione dell'elettrolita, in questo studio, è la serigrafia. Questa tecnica è, infatti, economica, facilmente scalabile e particolarmente adatta alla deposizione su substrati verdi prodotti mediante colaggio su nastro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 2337-2354.
- [2] N. Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993): 563-588.
- [3] <http://www.fuelcells.it>.
- [4] R. L. Coble. *Journal of the Applied Physics*, 32, (1961), 793-99.
- [5] <http://www.britannica.com>
- [6] R. E. Mistler and E. R. Twinn, *Tape Casting, Theory and Practice*, The American Ceramic Society Westerville, Ohio (USA), 2000, 7-62.
- [7] R. E. Mistler, D. J. Shanefield and R. P. Runk, *Tape Casting of Ceramics*, in: *Ceramic Processing Before Firing* (G. Y. Onoda Jr and L. L. Hench, Ed.s), Wiley & Sons, New York (USA), 1978, 417-430
- [8] M. Nagliati, *Ottimizzazione e caratterizzazione di sospensioni ceramiche per l'ottenimento di strati sottili mediante colaggio su nastro*, Tesi di Dottorato in Chimica Industriale, ALMA MATER STUDIORUM - Università degli Studi di Bologna, 2002.
- [9] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler. *Solid State Ionics* 131 (2000) 79-96.
- [10] Y. Liu, S. Zha, M. Liu. *Advanced Materials* 16 [3] (2004): 256–260.
- [11] D.A. Glocker, S.I. Shah (Eds.), *Handbook of Thin Film Process Technology*, Institute of Physics Publishing, 1995.
- [12] U. Pal, S.C. Singhal, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990): 2937-2941.
- [13] V.E.J. van Dielen and J. Schoonman, *Solid State Ionics* 57 (1992):141-145.
- [14] J.P. Dekker, V.E.J. van Dielen, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 51 (1992): 143-145.
- [15] C.J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward, in: L.L. Hench, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley, New York, 1988, 223.
- [16] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990

- [17] <http://www.chim.unipr.it/lab-vetro/solgel/2%20-%20Sol-gel.pdf>.
- [18] K.L. Choy, W.E. Lee (Ed.), *British Ceramic Proc.*, 54 (1995), 65.
- [19] H. Ruiz, H. Vesteghem, A.R. Di Giampaolo, J. Lira. *Journal of Surface and Coatings Technology*, 89 (1997): 77-81.
- [20] C.H. Chen, K. Nord-Varhaug, J. Schoonman. *Journal of Material Synthesis and Processing*, 4 (1996): 189-194.
- [21] L.W. Tai, P.A. Lessing. *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991): 501-504.
- [22] A. Ahmed, E. Ahmed. *Materials World*, June (1993), 344.
- [23] X. Chen, N.J. Wu, D.L. Ritums, A. Ignatiev. *Thin Solid Films* 342 [1-2] (1999): 61-66.
- [24] K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen, E. J. Cairns. *Journal of the Electrochemical Society* 143 [6] (1996): 1821-1827.
- [25] P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich, E. Gehain. *Solid State Ionics* 135 (2000): 373-380.
- [26] E. Schüller, R. Vaßen, D. Stöver. *Advanced Eng Materials* 4 [9] (2002):659-662.
- [27] F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stover. *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 373-381.
- [28] A. Hobby, *Screen printing for the industrial user*, Applications Manager DEK Printing Machines, Amsterdam (NL) 1997.
- [29] M.R. Parikh, W.F. Quilty and K.M. Gardiner, SPC and setup analysis for screen printed thick films, *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 14 (1991) 493-498.
- [30] P.J. Holmes and R.G. Loasby, *Handbook of thick film technology*, Electrochemical Publications, Glasgow (UK), 1976, 26-49.
- [31] A. Sanson, E. Mercadelli, E. Roncari, R. Licheri, R. Orrù, G. Cao, E. Merlone-Borla, D. Marzorati, A. Bonavita, G. Micali and G. Neri, Influence of processing parameters on the electrical response of screen-printed SrFe_{0.6}Ti_{0.4}O_{3-δ} thick films, *Ceram. Intern.* 36 (2010): 521-527.
- [32] N.M. White, *Thick film technology*, in: *Thick Film Sensors*, Elsevier Science, Maryland Heights (USA), 1994, 3-33.

[33] W.Gopel and K.D. Schierbaum, SnO₂ Sensors: Current Status and Future Prospects, in: Sensors – a comprehensive survey (W. Gopel, J. Hesse and J.N. Zemel, Ed.s), Vol. 2, Weinheim (D), 1991 15-17.

[34] A. Sanson, D. Gardini, G. Montanari, C. Galassi, E. Roncari, Key role of milling in the optimization of TiO₂ nanoinks, J. Mater. Res. 21 (2006): 1561-1569.

CAPITOLO 4

TRATTAMENTI TERMICI

Il trattamento termico dei corpi formati rappresenta uno stadio fondamentale per l'ottenimento di un manufatto con le caratteristiche finali desiderate (densità, porosità e microstruttura). Questo processo prevede il trattamento in temperatura del verde, per allontanare gli eventuali composti organici utilizzati nel processo di formatura, e per consolidare meccanicamente il pezzo (sinterizzazione). Entrambi questi processi devono essere accuratamente ottimizzati per evitare la formazione di stress nel manufatto finale e per l'ottenimento della microstruttura desiderata.

4.1 Stadio di debonding

Quando la formatura del ceramico richiede che il campione contenga un'elevata quantità di materiale organico nello stato in verde (come accade nel colaggio su nastro e nella serigrafia), si rende necessaria una fase di "debonding", cioè un trattamento termico che ne permetta l'eliminazione. Affinché la degradazione di questi materiali sia completa e proceda senza danneggiare il campione, occorre determinare con attenzione la temperatura e la velocità di riscaldamento. A questo scopo viene effettuata l'analisi termogravimetrica di tutti i componenti e del nastro stesso. Per questo motivo, gli organici utilizzati nella formulazione della sospensione, vengono scelti anche in base alla cinetica con la quale decompongono e abbandonano il materiale in verde. E' necessario inoltre che il legante, presente in quantità maggiore rispetto a deflocculante, plastificanti e tensioattivi, si decomponga a temperature più elevate di quelle di questi ultimi, per sfruttare la porosità creata dall'eliminazione degli altri organici e preservare l'integrità del manufatto.

Il processo di debonding può, generalmente, essere suddiviso in tre fasi [1] strettamente connesse alla temperatura di decomposizione degli additivi presenti nel tape.

Nella prima fase (fino a circa 200°C) avviene l'eliminazione del solvente residuo ed il rammollimento dei polimeri che costituiscono il sistema legante. In questa fase è trascurabile sia la decomposizione chimica che la rimozione degli organici ma altri fattori, come la deformazione e la formazione di bolle, possono influenzare marcatamente l'uniformità strutturale del pezzo. La deformazione viene favorita dall'alta densità di impaccamento del pezzo e dalla presenza di un alto contenuto di additivi organici. La formazione di bolle deriva, invece, dall'iniziale decomposizione degli organici e dall'evoluzione del solvente residuo. Tutti questi fattori possono indurre alla formazione di difetti durante la fase di debonding e possono essere evitati o, perlomeno, limitati utilizzando velocità di riscaldamento moderatamente lente (30-50°C/h).

Nella seconda fase (tra 200 e 400°C) avviene, invece, la decomposizione chimica dei componenti organici. La natura della decomposizione dipende strettamente sia dalla tipologia di additivi aggiunti, sia dall'atmosfera utilizzata per il trattamento termico. I meccanismi coinvolti nella decomposizione cambiano infatti se il processo avviene in presenza di un gas inerte o ossidante [2]. 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 (cracking termico). In condizioni ossidanti, si assiste alla degradazione per ossidazione che, in genere, avviene attraverso la formazione di radicali liberi [2]. Rispetto alla degradazione termica, le reazioni di ossidazione, portano alla decomposizione a più bassa temperatura ed aumentano la velocità con cui gli organici vengono rimossi.

Nella terza, ed ultima fase (oltre i 400°C), si ha l'eliminazione dei residui carboniosi. In questo stadio la rimozione degli organici è facilitata dall'elevata porosità del corpo parzialmente debondato e, l'atmosfera (inerte o ossidante), deve essere attentamente scelta per evitare la ritenzione di un alto contenuto di residui organici.

Al trattamento termico di debonding segue il processo di sinterizzazione del ceramico.

4.2 Sinterizzazione

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

$$dG_{TOT} = dA_s \gamma_s + dA_b \gamma_b \quad (4.1)$$

dove

dA_b : variazione dell'area superficiale totale del bordo grano;

dA_s : variazione dell'area totale dei pori;

γ_s e γ_b : energia specifica ed energia libera superficiale del bordo grano.

Da un punto di vista microscopico, queste trasformazioni si realizzano attraverso un trasferimento di massa dalle particelle all'area di contatto tra esse, dovuta alla diminuzione di energia libera connessa al raggio di curvatura. In sinterizzazione, nell'area di contatto, quest'ultimo da convesso diventa concavo, promuovendo così il passaggio di atomi dal bulk delle particelle a quest'area. Più le particelle sono piccole, minore è il raggio di curvatura, più è significativa la differenza di energia libera più efficiente è il passaggio di materia. Per questo motivo l'utilizzo di particelle molto fini (di dimensioni almeno micrometriche) favorisce il processo di sinterizzazione.

Il processo di sinterizzazione può, in generale, essere suddiviso in tre stadi [5]: iniziale, intermedio e finale (Figura 4.1).

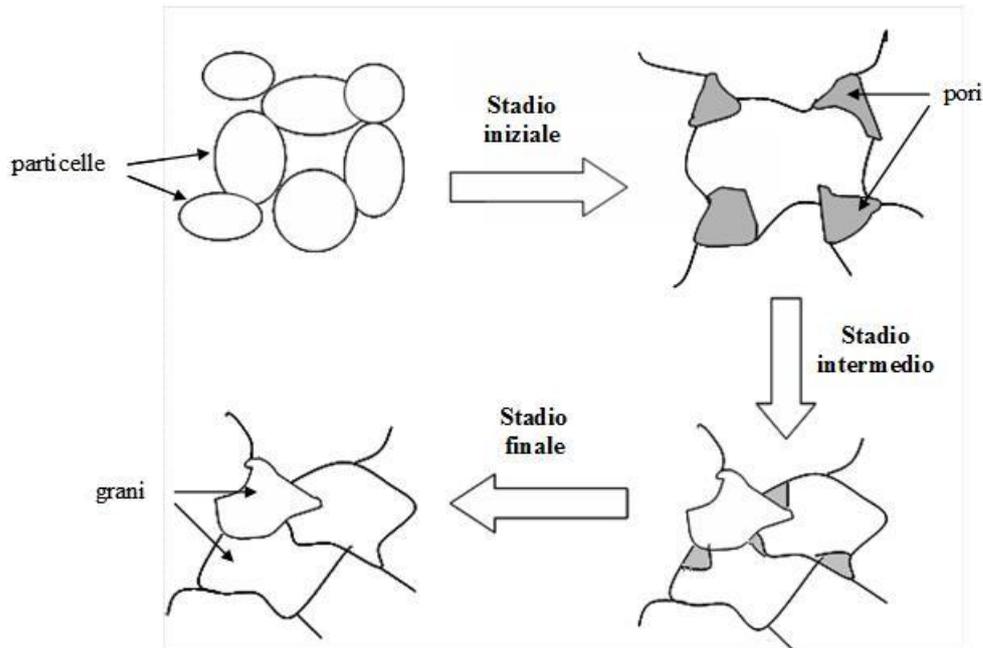


Figura 4.1- Stadi successivi della sinterizzazione.

Il primo stadio (che porta a densità di circa il 65%) prevede un riarrangiamento delle particelle che permette di massimizzare il numero di contatti tra le stesse. In questo stadio avviene la formazione dei colli di sinterizzazione cioè dei punti di contatto tra le singole particelle. Durante lo stadio intermedio (in cui si raggiungono densità fino al 90%) avviene la contrazione di volume indotta dalla diffusione, i grani si deformano e la porosità aperta si riduce. Nello stadio finale si osserva, invece, l'eliminazione della porosità chiusa e l'ulteriore accrescimento dei grani (Figura 4.1)

Mentre tali considerazioni sono comuni a tutti i processi di sinterizzazione (in fase vapore, in fase liquida, allo stato solido, in fase vetrosa), i meccanismi di trasporto delle particelle variano in base ai diversi tipi di sinterizzazione, che possono, tuttavia, essere presenti in contemporanea [3]. Si possono, infatti, identificare tre tipologie di sinterizzazione:

1. vetrificazione; durante la cottura si forma una consistente fase liquida (anche in tenori superiori del 20% in volume) che riempie le porosità e,

successivamente, vetrifica per raffreddamento. Questo meccanismo è tipico di materie prime silicatiche, impiegate per esempio nella manifattura di prodotti ceramici tradizionali a pasta compatta quali il grés e la porcellana. E' però in genere evitato per applicazioni in materiali ceramici avanzati perché porta a disomogeneità strutturali e modeste proprietà meccaniche;

2. Sinterizzazione in fase liquida: alla temperatura di cottura, è presente una minima quantità di liquido viscoso (generalmente inferiore al 5% in volume) che permette il trasporto di massa per capillarità, incrementando la densificazione. Il processo avviene a temperature più basse rispetto al materiale senza additivi in quanto, la fase liquida “lubrifica” i grani rendendone possibile il mutuo scorrimento e la conseguente riduzione di porosità; allo stesso tempo, questa fase scioglie parzialmente il materiale di base modificando la geometria dei grani, e permettendo così un loro più favorevole arrangemento [4].

I requisiti fondamentali per questo tipo di sinterizzazione sono quindi la presenza di una fase liquida alla temperatura di sinterizzazione, una buona bagnabilità del solido ed il controllo della solubilità nel liquido. Si evidenziano tre stadi (Figura 4.2):

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

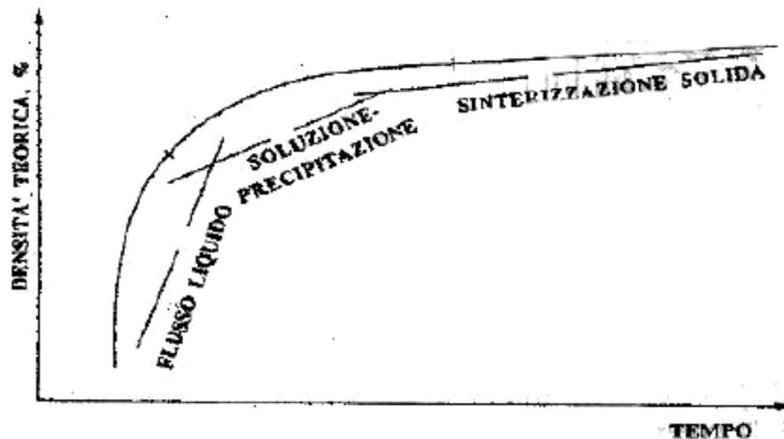


Figura 4.2- Stadi della sinterizzazione in fase liquida.

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

3. Sinterizzazione alla stato solido: il trasporto di materia avviene per diffusione attraverso dislocazioni o bordi di grano. L'assenza di una fase secondaria intergranulare induce nei materiali eccellenti proprietà di resistenza meccanica alle alte temperature; di contro, il meccanismo diffusivo, in assenza di una fase liquida, è piuttosto lento. In generale, per questo processo, la velocità di sinterizzazione aumenta con la temperatura ed al diminuire delle dimensioni delle particelle. L'elevato grado di covalenza nei legami delle strutture ceramiche ostacola i moti delle dislocazioni e la sinterizzazione può risultare incompleta: in questo caso la densificazione viene favorita dall'aggiunta di opportuni *additivi di sinterizzazione*.

4.2.1 Sinterizzazione di multilayer

Come precedentemente descritto (Capitolo 3), le SOEC possono essere considerate dei multilayer ceramici costituiti da due elettrodi porosi, tra i quali è posto un elettrolita denso. Generalmente, la produzione di queste celle, prevede l'iniziale ottenimento del bilayer elettrodo-elettrolita tramite co-sinterizzazione,

cioè il trattamento termico contemporaneo dei due elementi che permette la completa sinterizzazione dell'elettrolita pur mantenendo un elettrodo della necessaria porosità. L'accoppiamento di materiali diversi, che presentano cioè velocità ed entità di ritiro differenti, provoca l'insorgere di stress che non solo inibiscono la densificazione, ma portano alla crescita di difetti microstrutturali, come cricche e de-laminazioni. Allo stesso modo può avvenire una densificazione anisotropa che causa l'incurvamento del manufatto [6, 7]. Per evitare la formazione di questi difetti nel prodotto finito, è necessario che i profili di sinterizzazione dei due layer siano il più possibile compatibili. Tali profili, sono strettamente correlati non solo alle caratteristiche delle polveri di partenza ma anche a variabili come quantità e tipologia di additivi derivanti dal metodo di formatura scelto. Diversi sono i metodi per modificare la sinterabilità delle polveri riportati in letteratura [8]: l'aggiunta di diverse quantità e tipologie di agenti porizzanti [9], la variazione delle dimensioni iniziali delle particelle [10] e l'aggiunta di additivi di sinterizzazione [11,12]. Quest'ultimo è di gran lunga il più utilizzato, in quanto consente l'ottenimento delle proprietà desiderate senza alcuna modificazione delle caratteristiche delle polveri di partenza e, generalmente, senza la necessità di variare la composizione iniziale della sospensione ceramica. La sinterabilità del layer è inoltre strettamente dipendente dalla tipologia e dalla quantità di additivi organici presenti e dalla distribuzione delle particelle al suo interno, quindi dal metodo di formatura utilizzato.

4.2.1.1 Aggiunta di additivi di sinterizzazione

Un additivo di sinterizzazione si può definire come un composto che, aggiunto in piccole quantità, è in grado di modificare il profilo di sinterizzazione di una polvere. Nella sinterizzazione allo stato solido un drogante favorisce e/o migliora il processo di densificazione influenzando sia le variabili cinetiche che termodinamiche del processo. Nel primo caso si ha una modifica del coefficiente di diffusione che porta ad un aumento del trasferimento di massa e conseguente sinterizzazione a temperature minori. La presenza di un drogante può, infatti,

modificare i difetti presenti nei cristalli ed alterare i coefficienti di diffusione nel 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 interfaciali e porta ad una modifica dell'energia superficiale (γ_s) e dell'energia a bordo grano (γ_b).

Questo fenomeno porta a variazioni locali della driving force per la sinterizzazione che può anche diminuire il fenomeno dell'accrescimento dei grani in modo da ottenere una microstruttura più omogenea, che può migliorare la densificazione [13].

In questa tesi di dottorato, gli additivi di sinterizzazione sono stati utilizzati per variare il profilo di sinterizzazione della GDC al fine di ottenere un bilayer anodo-elettrolita planare con una membrana elettrolitica densa.

Di seguito viene riportato il comportamento dei più comuni additivi di sinterizzazione generalmente utilizzati per questo materiale.

4.2.1.1.1 Additivi di sinterizzazione per ceria drogata a gadolinio

Gli additivi di sinterizzazione generalmente utilizzati per una polvere di GDC sono il litio, il rame, il cobalto, il ferro, lo zinco, il manganese e l'alluminio [12]. Questi additivi svolgono la loro azione sfruttando diversi meccanismi di sinterizzazione. Il litio, per esempio, è l'additivo di sinterizzazione più potente per la GDC ed agisce secondo un meccanismo di sinterizzazione in fase liquida. In Figura 4.3 è stato riportato il profilo di sinterizzazione della GDC tal quale e di quella drogata con diverse concentrazioni di litio.

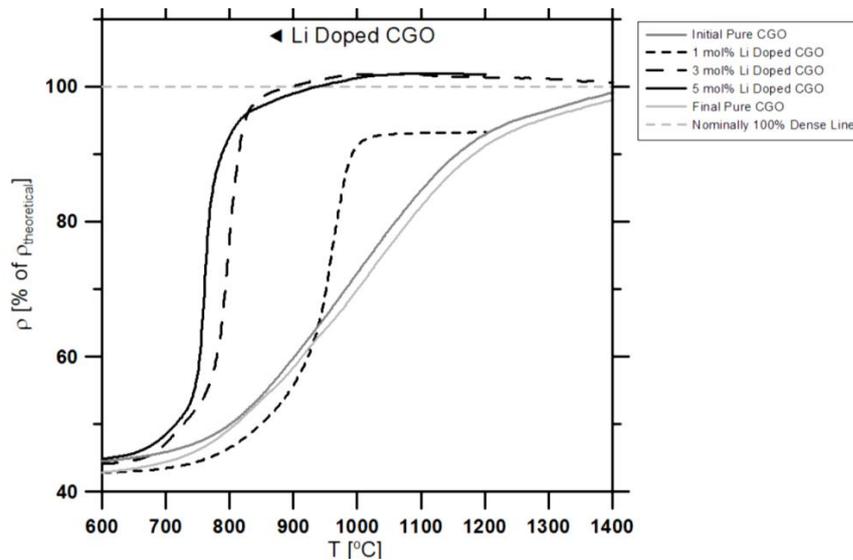


Figura 4.3- Curva di sinterizzazione della GDC (indicata come CGO) tal quale e dopata con litio a diverse concentrazioni molari 1, 3 e 5% [12].

Come si può notare dal profilo di sinterizzazione di Figura 4.3, la curva di densificazione della GDC si sposta a temperature minori all'aumentare della concentrazione di litio fino ad un valore del 3mol%. Per concentrazioni superiori, non si osserva nessun beneficio aggiuntivo. Anche gli additivi come rame, cobalto, ferro, zinco e manganese agiscono mediante la formazione di una fase liquida che diminuisce le temperature tipiche di sinterizzazione di GDC, anche se non così efficacemente come nel caso del litio.

A titolo di esempio, in Figura 4.4, è stata riportata la curva della GDC drogata con il rame.

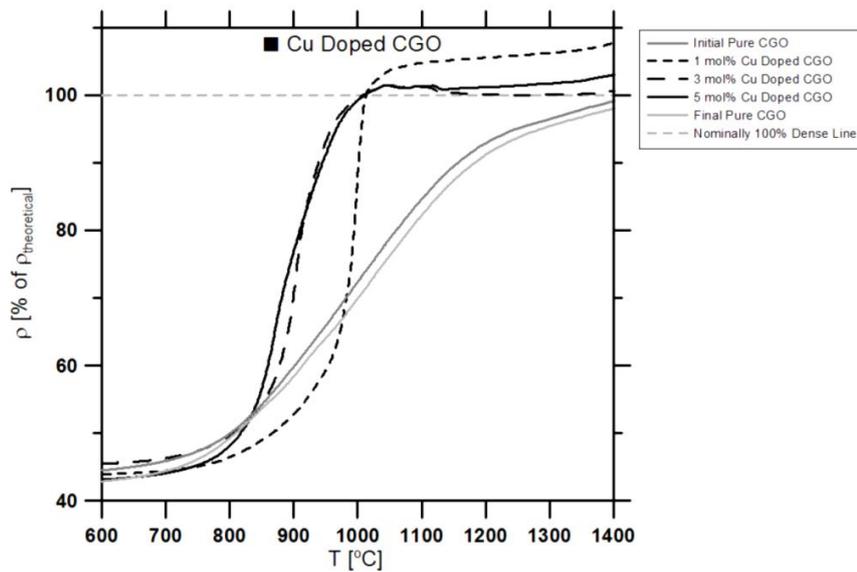


Figura 4.4- Curva di sinterizzazione della GDC (indicata come CGO) tal quale e dopata con rame a diverse concentrazioni molari 1, 3 e 5% [12].

Si possono identificare due stadi nell'azione del rame come additivo per la GDC. La prima fase di sinterizzazione, è stata schematizzata da Kleinogel e Gauckler [14] con la seguente reazione:



In questo stadio avviene la riduzione del rame da Cu(II) a Cu(I) e conseguente formazione di fase liquida di Cu_2O .

Nel secondo stadio, la fase liquida e la GDC formano una soluzione solida di $(\text{GDC})_{1-x}(\text{CuO})_x$ e la sinterizzazione procede via “stato-solido”, mediante cioè lo stesso meccanismo di quella della polvere pura.

L'abbassamento della temperatura di densificazione della GDC ad opera del rame è principalmente causata dalla prima fase che, come riportato da Kingery [13-14], favorisce la diffusione degli atomi durante la densificazione. Fino ad un valore di 3mol% l'aumento di concentrazione del rame favorisce il processo di densificazione (Figura 4.4). Per concentrazioni maggiori il rame non entra nella struttura fluoritica della GDC ma va a formare una seconda fase di CuO che si posiziona a bordo grano diminuendone la conducibilità [15].

L'alluminio è invece un additivo che, a differenza degli altri precedentemente descritti, inibisce la sinterizzazione spostando la curva a valori di temperatura superiori (Figura 4.5).

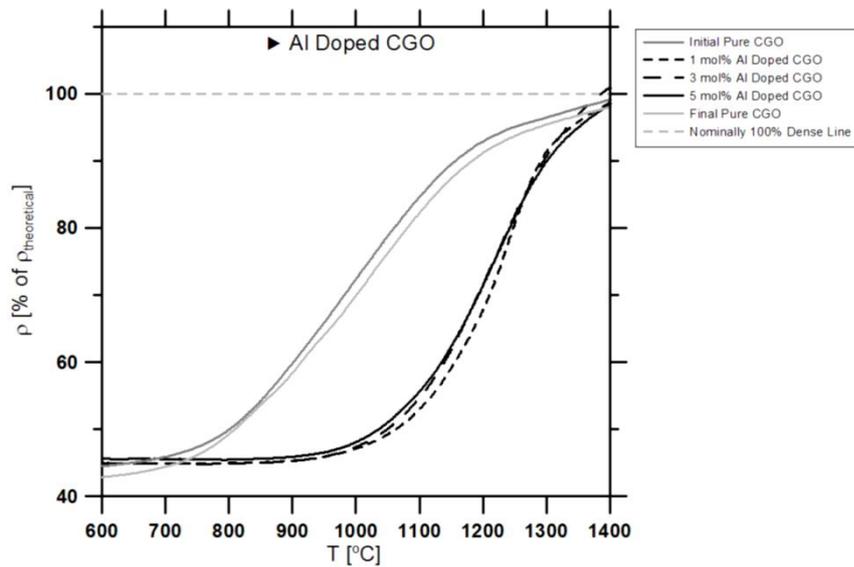


Figura 4.5- Curva di sinterizzazione della GDC (qui indicata come CGO) tal quale e dopata con alluminio a diverse concentrazioni molari 1, 3 e 5% [12].

Agisce mediante sinterizzazione allo stato solido e lo spostamento della curva a temperature più elevate, è causato dalla formazione di fasi secondarie di AlGdO_3 che deprimono la mobilità ionica.

Nel caso dell'alluminio, gli effetti benefici si notano per concentrazioni di drogante fino all'1 mol% (Figura 4.5) a causa della bassa solubilità dell' Al^{3+} nel reticolo della ceria drogata con gadolinio. In Figura 4.6 viene riportato l'andamento della costante di cella di GDC al variare della concentrazione di alluminio [16].

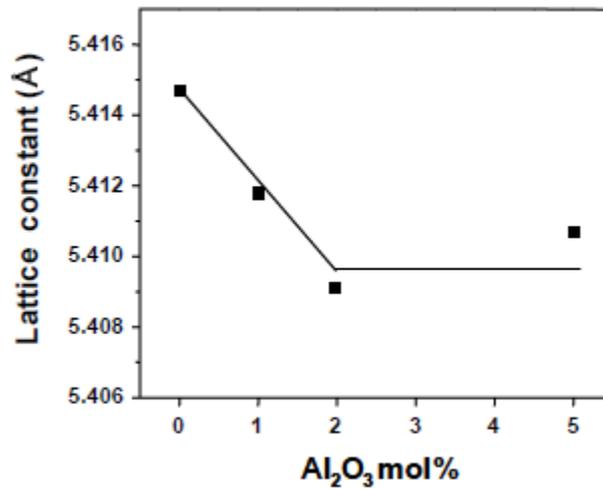
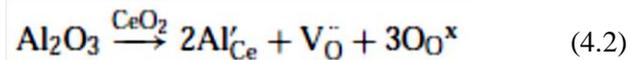


Figura 4.6- Andamento della costante di cella di GDC al variare della concentrazione di alluminio [16].

Come mostrato in figura, la costante di cella di GDC diminuisce all'aumentare della concentrazione di allumina fino ad un valore di 2mol%. Questa diminuzione è causata dalla sostituzione degli ioni Ce^{4+} con quelli di Al^{3+} come descritto nella notazione di Kroger-Vink riportata di seguito (Equazione 4.2).



Oltre al 2mol% di allumina la costante di cella non subisce, però, ulteriore diminuzioni: l'allumina introdotta infatti non entra nella struttura di GDC ma precipita a bordo grano provocando la diminuzione della relativa conducibilità ionica [16].

L'aggiunta di additivi di sinterizzazione può quindi indurre uno spostamento della curva di sinterizzazione a temperature più basse o più alte, aumentando o diminuendo l'entità e la velocità di ritiro delle polveri considerate.

4.2.1.2 Influenza del metodo di formatura

Come descritto in precedenza, le proprietà in sinterizzazione e la densificazione delle particelle ceramiche sono dipendenti da un gran numero di fattori, tra cui, la dimensione e morfologia delle particelle e la porosità del corpo verde. Tutti questi fattori vanno ad influenzare la densità iniziale del corpo verde e, successivamente, la densità del manufatto sinterizzato. Per polveri micrometriche, una densità elevata del corpo verde (superiore al 60%) corrisponde generalmente ad un'alta densità del manufatto sinterizzato. Questo però non vale per polveri sub-microniche che necessitano di una densità del corpo verde inferiore al 60%, per raggiungere densità in sinterizzazione elevate [17]. In particolare, come riportato da Glasscock et al. [17], la densità finale del manufatto e la densificazione in sinterizzazione dipendono strettamente dagli stress indotti durante la formatura del manufatto. Questi autori riportano infatti come la densità e la velocità di densificazione di campioni contenenti la stessa polvere ma prodotti con metodi di formatura diversi, vari drasticamente a causa dello stress indotto durante la formatura che è direttamente correlabile con la densità in verde. In Figura 4.7 sono riportati questi andamenti per la stessa polvere formata mediante il processo di colaggio su nastro (densità in verde $\approx 30\%$), pressata a bassa pressione (densità in verde $\approx 55\%$) e pressata usando valori di pressione elevati (densità in verde $\approx 60\%$).

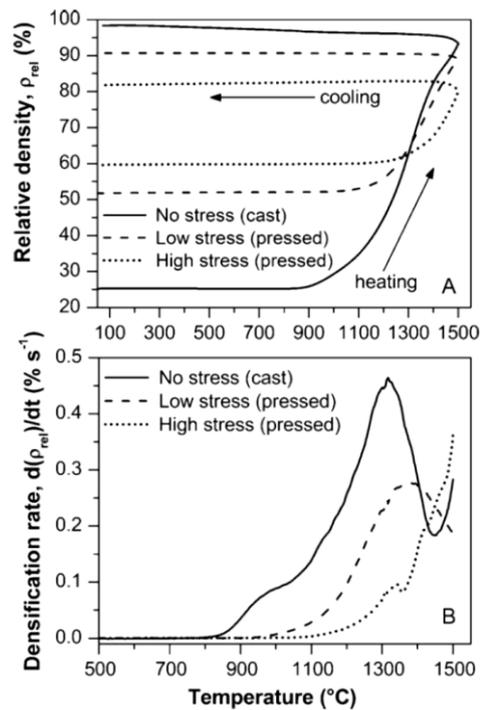


Figura 4.7- Variazione della densità relativa (A) e della velocità di densificazione (B) in funzione della temperatura [12].

I grafici riportati mostrano come, le densità dei campioni sinterizzati, siano inversamente proporzionali ai valori di densità in verde degli stessi (Figura 4.7A). Il grafico riguardante la velocità di densificazione (Figura 4.7B) conferma questi risultati mostrando lo spostamento del picco massimo dalle temperature tipiche del campione prodotto mediante colaggio e quindi a bassi valori di densità, a temperature superiori per quello prodotto mediante pressatura e quindi con stress elevato. Questo effetto è attribuito allo stadio iniziale del processo di sinterizzazione ossia a quello di riarrangiamento delle particelle. In questo stadio, infatti, le particelle fini sarebbero in grado di riarrangiarsi in maniera migliore in manufatti verdi a bassa densità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Shengjie, Y. C. Lam, J. C. Chai, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 12, (2004): 311-323.
- [2] M. Trunec, J. Cihlár, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, (1997): 203-209.
- [3] T. Zeng, M.L. Dong, H. Chen and Y.L. Wang. *Materials Science and Engineering B* 131 (2006):181-185.
- [4] O. A. Shlyakhtin, A. V. Orlov, Young-Jei Oh, *Journal of Electroceramic*, 17 (2006): 405–413.
- [5] R. L. Coble, *Journal of Applied Physics* 32, (1961): 787-792.
- [6] R. Zuo, L. Li, Z. Gui, , *Materials Science and Engineering A*, 326, (2002): 202- 207.
- [7] L. Tongxiang, Z. Junguo, W. Yinghua, L. Hengde, *Journal of Materials Science Letters*, 18, (1999): 157-158.
- [8] N. Ai, K. Chen, S. Liu, Z. Lu, W. Su, S. P. Jiang. *Materials Research Bulletin* 47 (2012): 121–129.
- [9] J.J. Haslam, A.Q. Pham, B.W. Chung, J.F. DiCarlo, R.S. Glass, *Journal of the America Ceramic Society* 88 (2005): 513–518.
- [10] K.F. Chen, X.J. Chen, Z. Lu, N. Ai, X.Q. Huang, W.H. Su, *Electrochemical Acta* 54 (2009): 1355–1361.
- [11] M. Cologna, V. M. Sglavo. *International Journal of the Applied Ceramic Technology* 7 [6] (2010): 803–813.
- [12] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe. *Solid State Ionics* 178 (2007): 1187-1194.
- [13] X. Q. Liu, Y. M. Li, J. L. Yue, F. H. Luo. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, (2008): 278-284.
- [14] C. Kleinlogel and L.J. Gauckler, *Nano Sized Ceria Solid Solutions for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, In: S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors, SOFC VI, Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA (1999), 225-232.

- [15] P. Mangifesta. Semicelle SOFC: Studio e produzione di elettroliti con processi a basso impatto ambientale. Tesi di Dottorato XXI ciclo. Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali. Facoltà di chimica industriale.
- [16] J.S. Lee, K.H. Choi, B.K. Ryub, B.C. Shin, I.S. Kimc. *Ceramics International* 30 (2004): 807–812.
- [17] J.A. Glasscock, V. Esposito, S.P.V. Foghmoes, T. Stegk, D. Matuschek, M.W.H. Ley, S. Ramousse. *Journal of the European ceramic Society* (2013), doi:j.jeurceramsoc.2012.12.015.

CAPITOLO 5

PARTE SPERIMENTALE

Le attività svolte in questo periodo di dottorato sono state rivolte alla realizzazione mediante tecniche economiche e facilmente industrializzabili di una semicella per applicazioni SOEC, cioè un bilayer ceramico formato da un elettrodo poroso ed un elettrolita denso.

La produzione del bilayer anodo-elettrolita prevede la fase di formatura dell'elemento supportante (in questo caso l'anodo) ed una seconda fase di deposizione su di esso dello strato elettrolitico. Il colaggio su nastro e la serigrafia sono state le tecnologie scelte per la produzione di questi due elementi.

La semicella così ottenuta è stata poi sottoposta a trattamento termico per l'ottenimento del manufatto consolidato finale.

In questo capitolo vengono descritti in dettaglio i materiali, le procedure sperimentali e le tecniche di caratterizzazione.

5.1 Produzione della miscela di precursori

La miscela di precursori è stata prodotta mediante reazione allo stato solido di una miscela stechiometrica dei sali precursori di seguito riportati:

- La_2O_3 (99.9%) (Sigma-Aldrich, Germania);
- SrCO_3 (99.9%) (Sigma-Aldrich, Germania);
- MnCO_3 (99.9%) (Sigma Aldrich, Germania).

I precursori sono stati miscelati mediante ball milling in etanolo assoluto per 6 giorni al fine di favorire la formazione della fase a temperature di sinterizzazione più basse possibili. La fase di ball milling è stata svolta utilizzando come corpi macinanti sfere di zirconia in rapporto 1.5g (corpi macinanti) / 1g (polvere). La polvere è stata poi essiccata in stufa a 60°C e setacciata a 150 μm .

5.2 Colaggio su nastro

5.2.1 Sospensione anodica

Per la preparazione della sospensione anodica per colaggio su nastro della miscela di precursori di LSM e GDC (rapporto 60:40 w/w nel substrato sinterizzato), è stata utilizzata una miscela azeotropica di Etanolo (EtOH, Fluka, Germania) e Metiletilchetone o Butanone (MEK, Romil-SA, Gran Bretagna) in rapporto MEK:EtOH = 64:34 (v/v %), Polivinilbutirrale (B98-Solutia, USA) come disperdente e legante, Cicloesanone (Merk, Germania) come omogeneizzante e, infine, Polietilenglicole (PEG 400, Sigma Aldrich, Germania) e Benzilbutilftalato (S160, Monsanto, USA) come plastificanti.

Il processo seguito per realizzare la sospensione da colaggio è schematizzato in Figura 5.1.

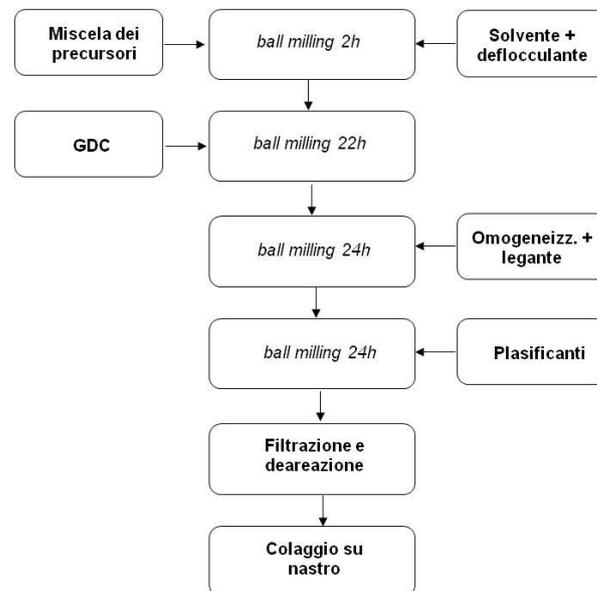


Figura 5.1- Schema della procedura seguita per la preparazione della sospensione anodica.

La sospensione è stata colata su un nastro polimerico siliconato con lame ad altezza pari a 2.5 mm.

5.2.2 Sospensione elettrolitica

Per la preparazione delle sospensioni elettrolitiche di GDC è stata utilizzata la stessa miscela azeotropica di Etanolo e Metiletilchetone usata per la preparazione della sospensione anodica, Glicerina trioleata (Fluka, Germania) come disperdente, Polivinilbutirrale (B98, Solutia, USA) come legante, e Benzilbutilftalato (S160, Monsanto, USA) come plastificante.

Il processo seguito per realizzare la sospensione da colaggio è schematizzato in Figura 5.2.

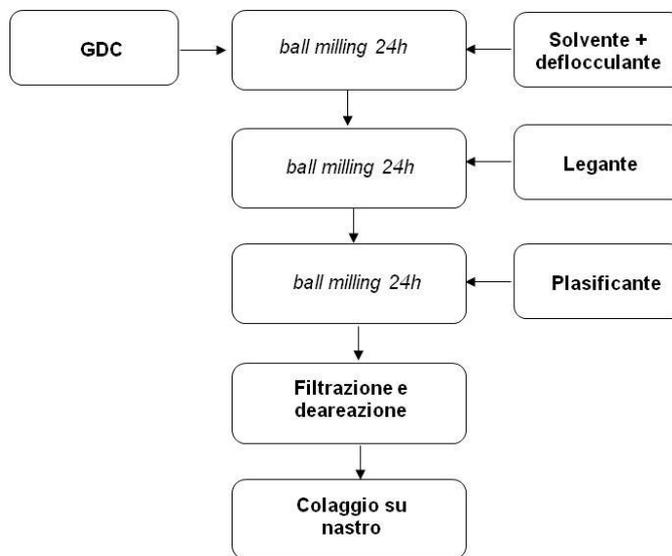


Figura 5.2 - Schema della procedura seguita nella preparazione della sospensione elettrolitica.

5.3 Serigrafia

Per la produzione della membrana elettrolitica, sono stati formulati degli inchiostri contenenti polveri di GDC utilizzando Butilcarbitalo acetato (Sigma Aldrich, Germania) come solvente, Acido furoico (Fluka, Germania) come deflocculante ed Etilcellulosa (Fluka, Germania) come legante. La procedura di preparazione degli inchiostri può essere suddivisa in quattro fasi:

1. l'Etilcellulosa e l'acido furoico sono disciolti separatamente in BCA;

2. il deflocculante pre-disciolto viene aggiunto alla polvere ceramica e lasciato miscelare mediante ball-milling per due ore;
3. all'inchiostro viene quindi aggiunto il legante e lasciato in ball milling per altre due ore;

L'inchiostro preparato con questa procedura viene infine trasferito in un mulino a tre rulli per rompere gli eventuali aggregati presenti ed omogeneizzare il sistema. Il ciclo di macinazione impostato è riportato in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Ciclo di omogeneizzazione con il mulino a tre rulli.

Step	Gap rullo₁-rullo₂ (μm)	Gap rullo₂-rullo₃ (μm)	Numero di passaggi per step
1	30	15	2
2	15	5	2
3	3	1	2
4	0	0	2

5.4 Trattamento di debonding e sinterizzazione

Il ciclo di debonding è stato definito sulla base delle analisi termiche effettuate sui vari tipi di nastri. Le condizioni di sinterizzazione sono state scelte tramite prove di cottura in un intervallo di temperatura compreso tra 1200°C e 1500°C e con un tempo di permanenza di 4h. I campioni sono stati posti fra due piastre di zirconia (che non presentano nessuna reattività nelle condizioni di cottura), distanziate da spessori dello stesso materiale di poco più alti dei campioni (circa 500 μm) e a loro volta posizionati sulla piastra di base di zirconia. La rappresentazione schematica del set-up di cottura convenzionale è stata riportata in Figura 5.3.

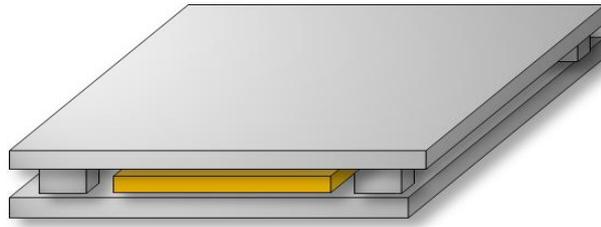


Figura 5.3 - Rappresentazione schematica del set-up convenzionale di sinterizzazione.

I manufatti sinterizzati, sono stati caratterizzati determinandone la porosità, il ritiro lineare e la microstruttura.

5.5 Tecniche di caratterizzazione

Sono di seguito riportate le tecniche sperimentali impiegate durante questo lavoro di tesi e citate nel capitolo successivo relativo ai risultati ottenuti.

5.5.1 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X permette di ottenere informazioni sulla struttura, la composizione e le dimensioni dei cristalliti nei materiali. Gli spettri di diffrazione dei raggi X delle polveri anodica ed elettrolitiche sono stati raccolti utilizzando il diffrattometro D8 ADVANCE, LynkEye detector-Bruker AXS che utilizza la radiazione $K\alpha$ del rame (0,154 nm). Un fascio di raggi catodici (elettroni) viene prodotto dalla sorgente (un filamento caldo posto tra due elettrodi metallici), fra i quali viene mantenuta un'elevata differenza di potenziale. Questa è in grado di accelerare gli elettroni dirigendoli verso l'anodo, in questo caso di rame. L'anodo emette i raggi X in un intervallo di lunghezza d'onda ed uno spettro strettamente dipendenti dalla tensione applicata e dal tipo di metallo. Poiché solo lo 0,1% della potenza erogata viene effettivamente utilizzata per la produzione di raggi X, mentre il restante 99,9% viene trasformata in calore, tutto il sistema viene mantenuto refrigerato.

Per isolare una radiazione monocromatica dallo spettro ottenuto, occorre introdurre un filtro, solitamente delle sottilissime lastre piane dette finestre, in grado di assorbire particolari $\Delta\lambda$ e lasciare quindi passare solo la lunghezza d'onda di interesse (λ). Nel diffrattometro in esame viene utilizzato un filtro di Ni in grado di assorbire tutte le lunghezze d'onda tranne la radiazione $K\alpha$ del rame. La radiazione viene quindi collimata sul campione utilizzando una serie di fenditure. Se il campione è un materiale cristallino si comporta come un reticolo di diffrazione nei confronti della radiazione incidente. Avendo i raggi X una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze fra gli atomi nel reticolo cristallino (0,001÷10 nm), quando incidono sulla superficie del campione, interferiscono con il reticolo venendone diffratti (Figura 5.4).

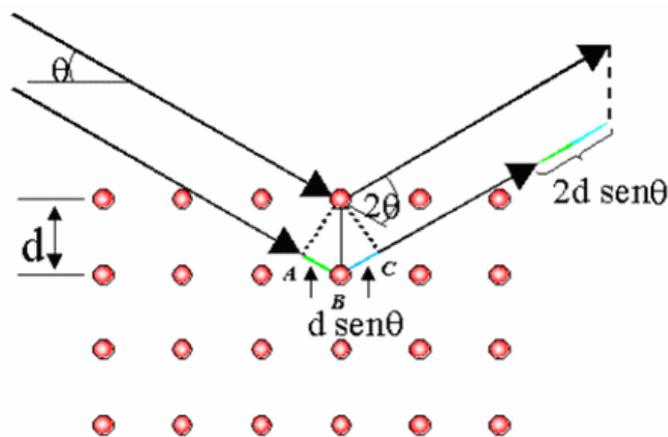


Figura 5.4 - Geometria della diffrazione dei raggi X in un reticolo cristallino.

Si ha un'interferenza positiva, e quindi un segnale nello spettro, quando viene soddisfatta la relazione di Bragg (Equazione 5.1):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5.1)$$

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

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

Il porta-campione si trova all'interno di un goniometro motorizzato a due cerchi concentrici, dei quali quello interno è solidale con il porta-campione e quello esterno con il rivelatore. Il goniometro ruota fra due angoli prefissati: mantenendo quindi fissa la direzione del fascio, questa rotazione permette di far ruotare l'angolo di incidenza dei raggi X sul campione, mentre il rivelatore resta contemporaneamente collimato sull'eventuale fascio diffratto. Il rivelatore legge l'intensità del fascio diffratto, che il registratore riporta in funzione dell'angolo θ di emergenza o 2θ di diffrazione, pari cioè alla somma dell'angolo di incidenza e di quello di emergenza, costruendo così un diffrattogramma o spettro dei raggi X.

5.5.2 Determinazione della superficie specifica

Per la determinazione delle aree superficiali specifiche delle polveri elettrolitiche è stato utilizzato l'apparecchio Sorpty 1750 della Carlo Erba, che impiega azoto come gas da adsorbire ed utilizza il modello matematico BET (Brunauer-Emmet-Teller) per calcolare la superficie specifica (in m^2/g). Il campione da analizzare, esattamente pesato, viene riscaldato a 200°C sotto vuoto per eliminare l'acqua e le eventuali impurità presenti sulla superficie. La misura della quantità di azoto adsorbito si effettua sul campione mantenuto a temperatura costante in un bagno di azoto liquido.

5.5.3 Analisi termiche

Sotto il termine generale di “analisi termiche” vengono raggruppate tecniche analitiche che misurano la variazione di peso o la quantità di calore emesso o assorbito in seguito a trasformazioni chimiche o fisiche, oppure la variazione di dimensione del campione, in funzione della temperatura. In questo

lavoro di tesi sono state utilizzate la termogravimetria (TG), la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e la dilatometria.

5.5.3.1 TG-DSC

La combinazione delle tecniche TG e DSC ha permesso di determinare il comportamento in temperatura dei precursori anodici, dei nastri in verde e degli inchiostri serigrafici, permettendo così la corretta definizione del ciclo di debonding. Le analisi DSC e TG sono state condotte con un sistema d'analisi termica simultanea TG-DSC Netzsch STA 449, equipaggiata con un modulo di controllo Du Pont 1090 Thermal Analyser, in grado di sottoporre il campione ad un ciclo termico controllato e raccogliere ed analizzare i dati, evidenziando le correlazioni tra variazioni di massa ed effetti termici. La calorimetria differenziale a scansione (DSC) misura il calore richiesto per mantenere alla stessa temperatura il campione ed un appropriato materiale di riferimento (di solito $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), determinando la variazione di entalpia legata al cambiamento di stato del campione. L'analisi DSC permette quindi di seguire la variazione di calore generata da reazioni chimiche o modificazioni strutturali (trasformazioni di fase, cristallizzazioni, amorfizzazioni, cambiamenti di stato, ecc.) del campione. I crogioli in allumina che contengono il campione ed il riferimento sono collegati a due termocoppie in opposizione e sottoposti allo stesso ciclo termico; variazioni di calore negative sono associate a trasformazioni esotermiche come cristallizzazione, adsorbimento chimico o fisico, mentre quelle positive indicano trasformazioni endotermiche come fusione, sublimazione, desorbimento.

L'apparecchiatura è dotata anche di una microbilancia per seguire le variazioni di peso del campione legate alle trasformazioni chimiche o fisiche indotte dal trattamento termico (decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas, ecc.). L'asta della bilancia è dotata di un sistema di compensazione di peso elettromagnetico, che compensa continuamente e istantaneamente ogni variazioni di peso. Sull'asta è posizionato un trasduttore induttivo di spostamento collegato ad 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 al ponte di Wheatston, che reagisce con una variazione di resistenza che viene raccolta e, tramite un'interfaccia, trasmessa al computer. Il grafico ottenuto riporta in ascissa la temperatura (o il tempo del trattamento ad una definita temperatura) ed in ordinata il peso del campione (o la sua variazione percentuale), mentre su un secondo asse in ordinata viene riportata la variazione del flusso di calore. Le misure sono state condotte in aria, utilizzando circa 20 mg di campione e velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

5.5.3.2 Dilatometria

L'analisi dilatometrica viene svolta sui campioni compattati a freddo per studiare la variazione dimensionale del materiale a seguito di un graduale riscaldamento. L'apparecchiatura è costituita da un fornello programmabile nel quale sono contenuti due tubi coassiali: quello più esterno agisce da supporto per il provino mentre quello interno viene portato a contatto con il campione in modo da seguire le sue variazioni di lunghezza; il tubo interno è direttamente collegato ad un trasduttore di spostamento che converte la variazione di dimensione in un segnale elettrico. Le analisi sono state effettuate in un intervallo di temperatura tra i 25 e i 1500°C con una velocità di riscaldamento di 5°C/min, utilizzando lo strumento Netzsch 402E. In Figura 5.5 è riportato il particolare dell'asta con il campione, che è posizionato orizzontalmente. I campioni sono stati preparati in forma di barrette, ottenute pressando uniassialmente la polvere a 17 MPa.



Figura 5.5 – Particolare dell'asta del dilatometro Netzsch 402E.

5.5.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solidi, con una risoluzione media di $2 \div 5$ nm (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 compreso fra 20 e 100.000 V. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione e viene raccolto su un particolare obiettivo formando dopo amplificazione l'immagine, il tutto operando ad un livello elevato di vuoto, assicurato da un sistema di pompe diffusive o turbomolecolari (Figura 5.6). Le sorgenti impiegate in microscopia elettronica sono principalmente tre: catodi di W, LaB₆ o ad emissione di campo. Il SEM permette di ottenere un'ampia gamma d'ingrandimenti compresi fra 15x e 500.000x, con una profondità di campo (differenza tra la massima e la minima distanza di focalizzazione) adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche.

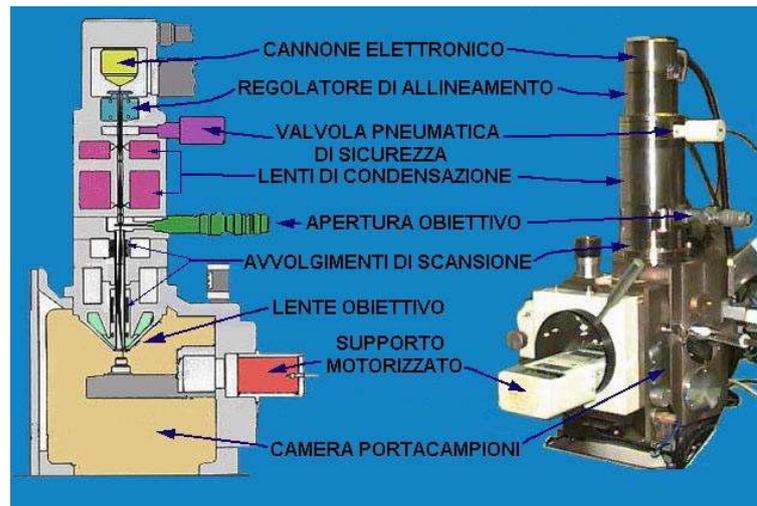


Figura 5.6 - Rappresentazione schematica di un SEM.

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

Quando una superficie è investita da elettroni ad elevata energia, vengono prodotti diversi tipi di segnali; nella microscopia elettronica a scansione sono di interesse principalmente i segnali relativi agli elettroni secondari ed a quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari (segnale SE) sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia ≤ 50 eV; essi provengono da una profondità di superficie di pochi nm e derivano dall'interazione del fascio primario con gli elettroni di valenza del campione. Gli SE forniscono

informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici.

Gli elettroni retrodiffusi (segnale BSE, Back-Scattered Electron), sono elettroni con energia > 50 eV, che derivano principalmente dalle interazioni singole o multiple, elastiche e non, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. I BSE forniscono informazioni sul numero atomico medio della zona di provenienza (spessore di qualche μm) e sulla topografia.

Per campioni non conduttori, è necessario rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico, prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto, per evitare accumuli di carica che impediscono l'acquisizione di immagini.

In questo lavoro di tesi è stato impiegato il microscopio SEM Leica Cambridge Stereoscan 438VP, dotato di microsonda a dispersione di energia (EDS) Inca Energy 300, Oxford Instruments. Per le analisi micrografiche i campioni sono stati ricoperti d'oro mediante sputtering.

La microsonda EDS è essenzialmente uguale nel principio di funzionamento al SEM, al quale può essere accoppiata per utilizzare i raggi X emessi dal campione. Il vantaggio più rilevante delle microsonde EDS sta nella velocità e nella simultaneità di raccolta di tutto lo spettro, mentre uno svantaggio difficilmente eliminabile è connesso alla sensibilità: oltre ai segnali provenienti dal punto d'impatto del fascio primario, infatti, nella misura influiscono anche quelli generati indirettamente da zone circostanti al punto di interesse.

5.5.5 Misure reologiche

Le misure reologiche sono state condotte utilizzando il reometro Bohlin C-VOR 120, con sistema di misura a piatti paralleli di 25 mm di diametro. La viscosità è definita come la forza che occorre applicare ad un fluido per modificarne la velocità (shear rate). Le curve di flusso vengono ricavate imponendo allo strumento di agire sul fluido con gradini a sforzo crescente; la durata di ogni stadio è legata al raggiungimento di uno stato stazionario di shear rate; se questo non si realizza entro 60 secondi dall'applicazione del valore di

sforzo, viene considerato l'ultimo valore di shear rate misurato. A questo punto, disponendo del valore di sforzo imposto e della velocità di deformazione misurata, è possibile calcolare per ogni gradino il valore di viscosità del fluido, tracciando la curva della viscosità in funzione dello sforzo o della shear rate.

5.5.5.1 Reologia delle paste serigrafiche

Benché le analisi reologiche rappresentino il principale strumento di studio delle paste serigrafiche, le analisi si limitano di solito alla sola determinazione della curva di flusso secondo il ben noto grafico riportato in Figura 5.7. Il grafico rappresenta le variazioni di viscosità a cui è soggetto un inchiostro serigrafico durante il processo di stampa (Capitolo 3).

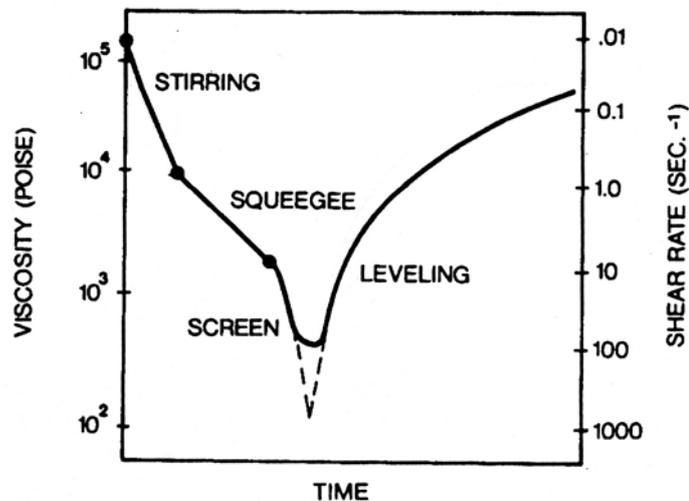


Figura 5.7 - Variazioni di viscosità a cui è soggetto l'inchiostro serigrafico durante il processo di stampa.

La Figura 5.7 dà un'indicazione delle velocità (shear rate) a cui è soggetto un inchiostro serigrafico. Prima della deposizione l'inchiostro a riposo presenta un alto valore di viscosità che è ridotto dal mescolamento che precede il trasferimento sul retino (stirring). L'inchiostro viene poi trascinato dalla racla

(squeegee) lungo il retino e successivamente forzato attraverso le maglie aperte del retino (screen) con dinamiche assimilabili ad un'estrusione. All'arrivo sul substrato la viscosità del sistema comincia ad aumentare man mano che il materiale recupera la sua struttura. E' in base a queste considerazioni che le analisi reologiche riportate in letteratura prevedono curve di flusso nel range di shear rate $0.1-100 \text{ s}^{-1}$ in modo da valutare la viscosità del sistema per valori che simulino il processo di stampa.

5.5.6 Prove di sedimentazione

Le prove di sedimentazione, basate sull'equazione di Stokes, sono una delle tecniche più utilizzate per determinare il livello di deflocculazione di un sistema ceramico disperso. Nel presente lavoro di dottorato, queste prove sono state utilizzate per verificare l'effetto del disperdente sulla polvere di GDC in solvente organico, e quindi scegliere quello più idoneo. Le analisi sono state effettuate ponendo le varie sospensioni in cilindri graduati e misurando la velocità con la quale le particelle ceramiche si depositano sul fondo. L'andamento dell'altezza del menisco che divide il surnatante limpido dalla sospensione ceramica in funzione del tempo, indica il livello di deflocculazione: l'assenza di un liquido surnatante limpido e quindi di un ben definito menisco è indice di una buona stabilità della sospensione. Le sospensioni per le prove di sedimentazione sono state preparate al 5 % (v/v) in polvere ceramica e miscelate mediante ball milling all'interno di bottiglie in PET, utilizzando come corpi macinanti sfere di zirconia di vario diametro. Dopo una macinazione di circa 24 h in un giragiarre, le sospensioni sono trasferite in cilindri graduati dove viene misurata nel tempo la separazione di fase indotta dai fenomeni di sedimentazione.

5.5.7 Porosimetria ad intrusione di mercurio

La porosità di un manufatto è definita come il rapporto tra il volume dei suoi spazi vuoti ed il volume totale. Se la porosità è sotto forma di pori aperti, cioè interconnessi ed in comunicazione con la superficie, il materiale è

permeabile ai fluidi: la forma e la dimensione dei pori influenzano la capacità di adsorbire o desorbire molecole dall'esterno.

La misura della grandezza dei pori mediante penetrazione di Hg sfrutta il comportamento nei capillari di liquidi non bagnanti. L'affinità di un liquido per ad una superficie solida viene normalmente definita con il termine di bagnabilità. Se un liquido si estende spontaneamente su una superficie solida, si dice che esso bagna la superficie; se invece rimane stazionario a forma di goccia ed appare sferico, si dice che non bagna. La bagnabilità viene misurata tramite l'angolo di contatto formato alla giunzione del solido con il liquido bagnante in un particolare ambiente (Figura 5.8). In generale, se l'angolo di contatto θ è compreso tra 0 e 90° il sistema bagna la superficie, se invece è compreso tra 90° e 180° il sistema non bagna la superficie. Un liquido totalmente bagnante presenta un valore di $\theta = 0^\circ$, mentre per uno totalmente non bagnante l'angolo è di 180° .

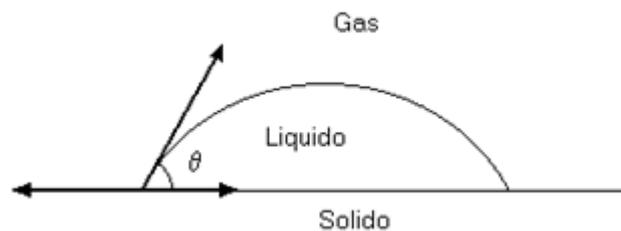


Figura 5.8 - Rappresentazione dell'angolo di contatto.

A causa della sua tensione superficiale, un liquido non riesce a penetrare in un poro di piccole dimensioni se l'angolo di contatto che forma con il materiale poroso è maggiore di 90° ; questa forza può essere vinta applicando una pressione esterna di entità inversamente proporzionale al raggio del poro. Se questi è di sezione circolare, l'equazione che correla il raggio del poro con la pressione necessaria per realizzare la penetrazione del liquido è infatti (Equazione 5.2):

$$\mathbf{P} = -\frac{2\gamma}{r} \cos\theta \quad (5.2)$$

dove:

P = pressione assoluta applicata (Kg/cm^2);

γ = tensione superficiale del liquido (nel presente caso mercurio);

r = raggio del poro in \AA ;

θ = angolo di contatto o di bagnabilità;

Per liquidi non bagnanti come il Hg, ossia per valori di $\theta > 90^\circ$, $\cos\theta$ assume un valore negativo e quindi risulta positiva la pressione che si deve applicare al mercurio per farlo penetrare nei pori. Assumendo per Hg un angolo di contatto pari a 141.3° e supponendo di avere pori di forma cilindrica, si ottiene la seguente relazione tra raggio dei pori e la pressione (Equazione 5.3):

$$r = \frac{75000}{P} \quad (5.3)$$

Tramite questa equazione quindi, nota la pressione necessaria a far entrare il mercurio in un poro, è possibile derivarne il diametro. Questa relazione ha naturalmente valore rigoroso solo per pori con sezioni circolari, e presuppone un ben determinato valore di angolo di contatto. Per misure porosimetriche accurate, il valore dell'angolo di contatto deve essere preventivamente misurato. La tecnica sperimentale prevede una fase di messa in vuoto della cella contenente il campione, che viene poi riempita con Hg, mediante l'applicazione progressiva di una pressione. La misura del volume di mercurio intruso, connessa alle pressioni necessarie ad intruderlo permettono di ricavare il volume di porosità aperta e la sua distribuzione dimensionale. In questo lavoro di dottorato è stato utilizzato un porosimetro (Pascal 240, Thermo Finnigan), in grado di applicare pressioni in un range adeguato alla misure di porosità da nanometriche a macrometriche.

5.5.8 Misure di resistenza meccanica

Le prove di resistenza meccanica hanno lo scopo principale di valutare la resistenza dell'elemento di supporto della cella (in questo caso l'anodo). Più precisamente, in questo studio, sono state svolte prove di resistenza a flessione a

4 punti sui campioni anodici sinterizzati. In Figura 5.8 viene riportata una rappresentazione schematica della prova di flessione a 4 punti.

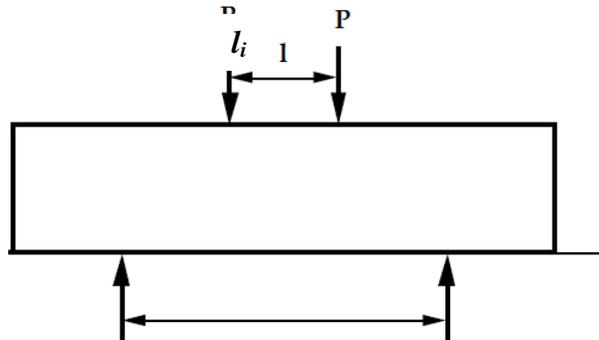


Figura 5.9 – Rappresentazione schematica della prova di flessione a 4 punti.

Per campioni rettangolari il valore di resistenza a flessione può essere calcolato dalla equazione 5.4.

$$\sigma_{4P} = \frac{3}{2} \cdot \frac{F(l_0 - l_i)}{bh^2} \quad (5.4)$$

Dove F è la forza applicata, l_0 e l_i sono rispettivamente la distanza tra i coltelli inferiori e superiori (Figura 5.9), in questo caso uguali a 60 e 30 mm mentre b e h sono l'ampiezza e lo spessore del campione. La resistenza a flessione di un campione sinterizzato è strettamente dipendente dalla sua dimensione, forma, porosità, distribuzione dei pori, presenza di inclusioni e dimensione dei grani. In particolare, la presenza porosità è generalmente molto deleteria per le proprietà meccaniche di un materiale non solo perché riduce la sezione sulla quale viene applicato il carico ma anche perché agisce da concentratore degli stress eventualmente presenti o applicati. La resistenza a flessione può essere generalmente correlata alla porosità attraverso la relazione 5.5

$$\sigma_P = \sigma_0 e^{-BP} \quad (5.5)$$

dove P è la frazione volumetrica di porosità, σ_P e σ_0 sono rispettivamente la resistenza del campione con e senza porosità mentre, B è una costante dipendente dalla distribuzione e dalla morfologia dei pori.

5.5.9 Misure di permeabilità

I manufatti ceramici per applicazioni elettrodiche devono possedere una porosità tale da facilitare le reazioni che avvengono all'interfaccia gas-catalizzatore e permettere il flusso dei reagenti e prodotti. Per questo motivo non è solo importante la valutazione del livello di porosità totale del manufatto ma è anche necessario uno studio relativo alla permeabilità dei gas in essa. A questo proposito questa proprietà è stata misurata mediante la caduta di pressione al quale è soggetto un flusso di gas (nel nostro caso azoto) fatto permeare attraverso l'elettrodo (metodo Darcy). La velocità di flusso di un gas è infatti direttamente proporzionale alla differenza di pressione causata dallo stesso secondo quanto descritto nell'equazione 5.6.

$$u = Gd * \Delta p / h \quad (5.6)$$

dove u è la velocità del flusso, Gd è il fattore di permeabilità, Δp è la differenza di pressione e h è lo spessore del campione. Sostituendo la velocità u con il termine $V/(A*t)$ si ottiene:

$$Gd = h V / (A \Delta p t) \quad (5.7)$$

dove V è il volume di gas permeato, t è il tempo di permeazione mentre A è la superficie del campione esposta al gas. La permeabilità specifica (D_s) è, infine, definita come

$$D_s = n Gd \quad (5.8)$$

dove n è la viscosità del gas alla specifica temperatura. Misurando il valore di Gd a temperatura ambiente per l'azoto ($Gd_{N_2}^{25}$), il valore di Gd dell'idrogeno ad una definita temperatura (800°C in questo caso) può essere calcolato mediante la relazione:

$$Gd_{N_2}^{1000} = (n_{N_2}^{25} / n_{H_2}^{1000}) * Gd_{N_2}^{25} \quad (5.9)$$

dove $n_{N_2}^{25}$ e $n_{H_2}^{1000}$ sono le viscosità di azoto e idrogeno a 25 e 1000°C. Il valore di $Gd_{N_2}^{25}$ è stato determinato utilizzando campioni di diametro pari a 20 mm e spessore pari a 700 μm fluendo azoto a temperatura ambiente per semplicità operativa.

CAPITOLO 6

RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 Introduzione

In questo capitolo sono esposti e discussi i risultati sperimentali ottenuti durante il periodo di dottorato. La prima parte del lavoro è dedicata ai risultati ottenuti nella produzione del supporto anodico mediante colaggio su nastro, mentre la seconda parte è focalizzata all'ottenimento del bilayer anodo-elettrolita.

Il processo convenzionale di produzione di substrati mediante colaggio su nastro, prevede la formulazione ed il colaggio di una sospensione (comunemente chiamata barbotina), contenente la fase ceramica di interesse, e adatta all'ottenimento di un nastro essiccato flessibile ed omogeneo. In tale processo vengono generalmente impiegati agenti porizzanti per ottenere nastri ceramici con porosità ingegnerizzata. L'aggiunta di questi additivi permette, infatti, di ottenere un manufatto sinterizzato con la distribuzione dimensionale ed il livello di porosità desiderato. L'utilizzo di agenti porizzanti richiede però un'attenta ottimizzazione di tutti gli step del processo ceramico, dalla formulazione della sospensione fino ai trattamenti termici. Negli ultimi anni, molti autori si sono quindi focalizzati su processi di produzione che non ne prevedano l'utilizzo [1-3].

Stuart et al. [3] per esempio, riportano che la migliore via per l'ottenimento di un manufatto ceramico con un elevato livello di porosità (superiore al 30% in volume), sia la sua parziale sinterizzazione. Il grado di porosità viene quindi controllato dalle condizioni di sinterizzazione impostate (temperatura finale e tempo di permanenza). Nel caso degli elettrolizzatori SOEC questa strada tuttavia non può essere percorsa a causa dell'elevata temperatura di sinterizzazione (generalmente superiore a 1300°C) necessaria per la densificazione della membrana elettrolitica. E' bene infatti ricordare come la produzione di celle SOEC preveda l'iniziale ottenimento del bilayer elettrodo-elettrolita tramite co-sintering. In questo step avviene il trattamento termico simultaneo del bilayer in

verde e deve quindi essere ottimizzato in modo tale da permettere la completa sinterizzazione dell'elettrolita pur mantenendo un elettrodo con la necessaria porosità. Inoltre, mediante una parziale sinterizzazione, si ottiene un manufatto scarsamente consolidato che possiede, quindi, una resistenza meccanica non adatta a conferire la stabilità meccanica necessaria all'intera cella.

Per questi motivi nel presente studio è stato messo a punto il processo di colaggio su nastro per la produzione dell'elettrodo supportante senza l'aggiunta di porizzanti.

Il substrato anodico è stato infatti prodotto mediante quella che viene chiamata *sinterizzazione reattiva*, il processo cioè che prevede la formazione della fase di interesse (in questo caso quella perovskitica di LSM) in un unico trattamento termico di eliminazione degli additivi organici e consolidamento del manufatto finale. Il nastro ceramico anodico viene quindi prodotto utilizzando la miscela stechiometrica di precursori e non la polvere contenente la fase cristallina già formata, come è pratica comune nel processo convenzionale. La porosità finale del manufatto in questo processo è il risultato di un attento bilanciamento tra la porosità causata dall'evoluzione di gas durante la decomposizione dei precursori e la contrazione volumetrica indotta dalla formazione della fase di interesse e il ritiro ad alta temperatura.

Per avere un termine di confronto con il processo convenzionale, è stata anche ottimizzata una sospensione ceramica contenente la fase già formata.

Il lavoro svolto per la produzione del nastro ceramico anodico è stato sviluppato secondo i seguenti punti:

- Studio dell'evoluzione di fase della polvere anodica con la temperatura e produzione tramite reazione allo stato solido;
- Ottimizzazione della formulazione per colaggio su nastro della polvere costituita dalla miscela di precursori;
- Ottimizzazione del trattamento termico di rimozione degli organici e studio del comportamento termo-meccanico dell'anodo prodotto mediante sinterizzazione reattiva;

- Studio ed ottimizzazione della temperatura di sinterizzazione al fine di ottenere un substrato poroso di grandi dimensioni (fino a 10x10 cm²);
- Caratterizzazione microstrutturale e meccanica del substrato anodico così ottenuto.

Per quanto riguarda l'ottenimento del bilayer ceramico è stata inizialmente scelta e caratterizzata la polvere elettrolitica di partenza. Alla polvere pura sono stati poi aggiunti diversi additivi di sinterizzazione per modificarne il profilo di densificazione e quindi ottenere un bilayer planare costituito da un elettrolita denso.

Il lavoro per l'ottenimento di tale bilayer è stato focalizzato su:

- Studio della compatibilità termica tra la polvere anodica e le polveri elettrolitiche considerate;
- Studio ed ottimizzazione di inchiostri serigrafici per le diverse polveri elettrolitiche considerate;
- Deposizione degli inchiostri serigrafici prodotti su substrati anodici verdi mediante metodo serigrafico e successivo trattamento termico.

Contestualmente è stata analizzata la possibilità di realizzare la semicella completamente per colaggio su nastro. A questo scopo sono stati svolti studi volti a:

- Studio ed ottimizzazione di formulazione per colaggio di nastri ceramici per applicazioni elettrolitiche;
- Messa a punto di un opportuno metodo di laminazione;
- Ottenimento dei bilayer mediante laminazione e successivo trattamento termico.

Gli inchiostri serigrafici prodotti e le sospensioni per colaggio su nastro formulate hanno permesso l'ottenimento di bilayer di dimensioni 5x5cm².

6.2 Anodo supportante

Come già illustrato nel Capitolo 3, il colaggio su nastro rappresenta la principale tecnica per l'ottenimento di supporti elettrodici per applicazioni SOEC. Per produrre questo tipo di manufatti è inizialmente fondamentale l'utilizzo di una polvere elettrodica avente le caratteristiche adeguate all'ottenimento di una microstruttura porosa. Il grado di aggregazione, la superficie specifica e la distribuzione granulometrica della polvere di partenza influenzano infatti fortemente le proprietà finali del manufatto. Un'attenta ottimizzazione della formulazione per colaggio è inoltre necessaria per la produzione di un nastro ceramico verde (ossia ottenuto dopo essiccamento del solvente) che sia omogeneo, flessibile e senza difetti. La messa a punto dei cicli termici di rimozione degli organici (o debonding) e di sinterizzazione è infine di fondamentale importanza per l'ottenimento di un substrato elettrodico integro e con la porosità richiesta.

6.2.1 Produzione della polvere anodica

I metodi di produzione delle polveri ceramiche possono essere suddivisi in due categorie principali: reazioni allo stato solido e sintesi chimiche (in soluzione o non). Poiché attraverso la sintesi chimica vengono prodotti bassi quantitativi di prodotto e l'ottenimento di manufatti anodici di grandi dimensioni richiede l'utilizzo di diverse centinaia di grammi di polvere, la polvere anodica di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) è stata prodotta tramite reazione allo stato solido. Tale processo consiste nella miscelazione meccanica dei precursori ed in un loro successivo trattamento ad alta temperatura al fine di ottenere la fase di interesse.

I precursori scelti per la produzione della miscela iniziale sono SrCO_3 , MnCO_3 e La_2O_3 . I primi due sali sono stati selezionati poichè maggiormente reattivi in confronto ai rispettivi precursori ossidici; La_2O_3 è stato invece utilizzato per il suo basso costo in rispetto agli altri composti del lantanio. Questa

combinazione di precursori è anche la maggiormente utilizzata in letteratura per l'ottenimento di LSM mediante reazione allo stato solido [4,5].

Per applicare il processo di *sinterizzazione reattiva*, è stato necessario analizzare accuratamente l'evoluzione di fase con la temperatura dei singoli precursori e della miscela di essi. Lo studio del comportamento delle polveri è infatti di fondamentale importanza per valutare la tipologia e le temperature alle quali avvengono le trasformazioni, in modo da poter ottimizzare al meglio le successive fasi del processo ceramico. La valutazione del comportamento in temperatura della miscela di precursori fornisce inoltre informazioni specifiche sulla temperatura di formazione della fase perovskitica e sulle eventuali ricombinazioni dei vari elementi durante il trattamento termico.

➤ $MnCO_3$

L'analisi TG/DSC di $MnCO_3$ è riportata in Figura 6.1.

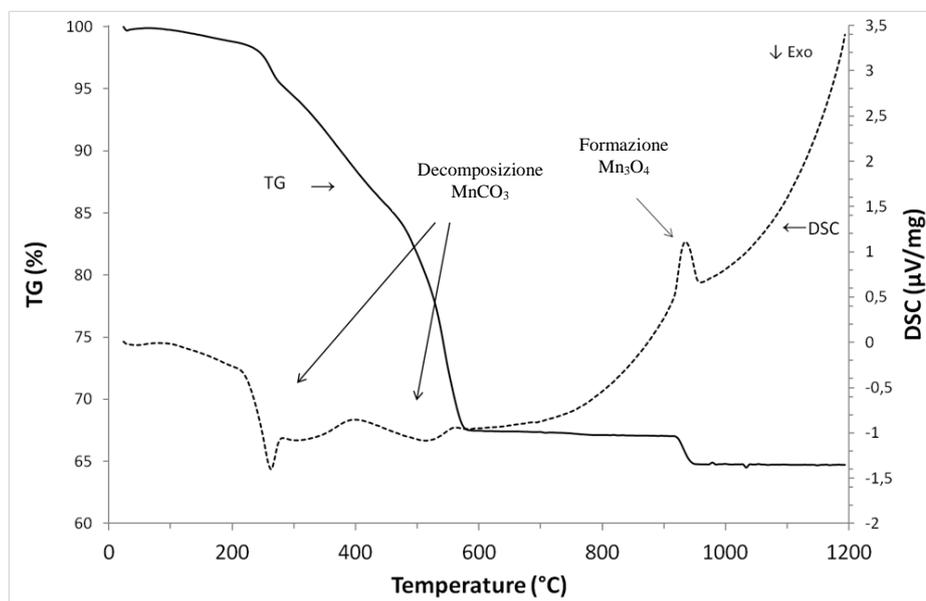


Figura 6.1 – Analisi TG/DSC del precursore $MnCO_3$.

In accordo con Shaheen et al [6], la perdita in peso tra i 200 ed i 600°C riscontrata nell'analisi termica di Figura 6.1 è attribuibile alla decomposizione e successiva trasformazione di $MnCO_3$ a Mn_2O_3 . La seconda variazione di peso è

invece dovuta alla formazione di Mn_3O_4 , fase stabile al di sopra di 900°C , che avviene secondo la reazione:



L'evoluzione di O_2 nella reazione descritta sopra è infatti in accordo con la perdita in peso di circa 2% evidenziata dall'analisi.

L'analisi DSC mostra i picchi corrispondenti a tali trasformazioni, dove è evidente anche come la decarbonatazione avvenga in diversi stadi.

➤ SrCO_3

In Figura 6.2 è stata riportata l'analisi TG/DSC di SrCO_3 .

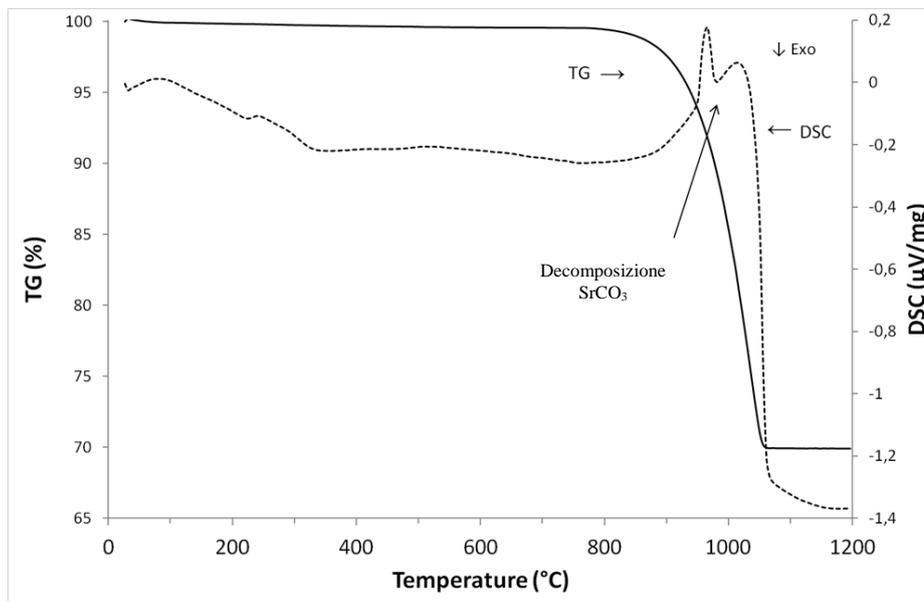


Figura 6.2 – Analisi TG/DSC del precursore SrCO_3 .

L'analisi termogravimetrica mostra la presenza di un'unica perdita in peso corrispondente a due eventi entalpici nella curva DSC. Arvanitidis et al. [7] hanno dimostrato come il picco endotermico tra gli 850 ed i 1050°C corrisponda alla trasformazione di fase del reticolo di SrCO_3 , da romboedrico ad esagonale. Questa trasformazione avviene in concomitanza alla reazione esotermica di

decomposizione del precursore (indicata in Figura 6.2) che produce SrO ed evoluzione di CO₂.

➤ La_2O_3

L'analisi TG/DSC riportata in Figura 6.3 mostra infine il profilo termico del lantano ossido.

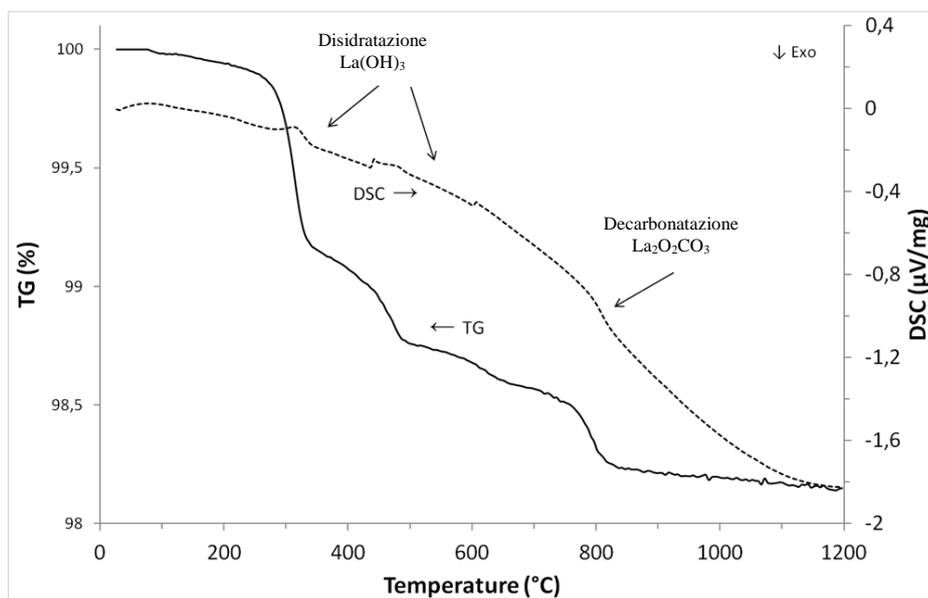


Figura 6.3 – Analisi TG/DSC del precursore La_2O_3 .

Dalla letteratura è noto come, La_2O_3 esposto all'umidità ed alla CO₂ atmosferica produca composti come $La(OH)_3$ e $La_2O_2CO_3$ [8]. Nell'analisi termica riportata in Figura 6.3 si possono infatti notare le perdite in peso relative, rispettivamente, alla disidratazione e alla decarbonatazione di questi due composti.

Anche le proprietà termiche della miscela stechiometrica dei sali sopra menzionati (RM) sono state accuratamente investigate, il risultato dell'analisi è riportato in Figura 6.4.

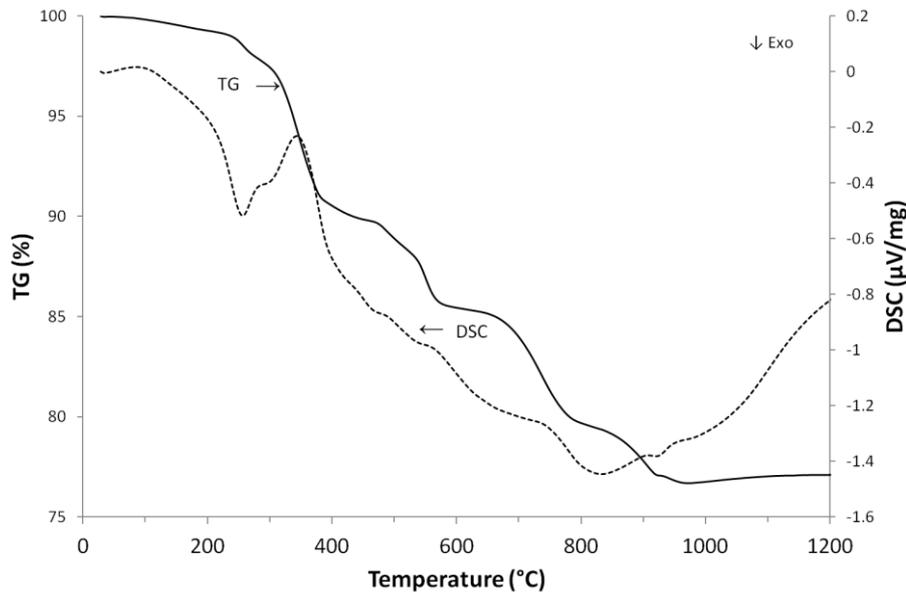


Figura 6.4 – Analisi TG/DSC della miscela di precursori (RM).

L'analisi TG mostra una perdita in peso totale del 23%; tale perdita, che avviene fondamentalmente sotto i 900°C, è causata dalla decomposizione dei precursori che porta dall'evoluzione di CO₂ ed H₂O, in accordo con quanto riscontrato per i singoli precursori (Figura 6.1, 6.2 e 6.3). La perdita in peso calcolata teoricamente per questa miscela (RM) è pari al 16%; il restante 7% è quindi da attribuirsi all'idratazione dei precursori (che sono tutti igroscopici) ed alla carbonatazione del lantanio ossido.

Sia le analisi relative ai singoli precursori, sia quella della miscela mostrano come la decomposizione di queste polveri sia completa solo a temperature molto elevate.

Per identificare più precisamente le varie trasformazioni di fase e le temperature caratteristiche, nonché la temperatura alla quale si forma la fase perovskitica di interesse, è stata svolta l'analisi XRD della polvere RM in camera calda (intervallo di 2 theta: 10-80, velocità di scansione: 0.02°, step: 0.25s, velocità di rampa: 10°C/min, tempo di stasi: 1 minuto).

Poiché per applicazioni anodiche, alla miscela di precursori di LSM dovrà essere aggiunta la fase elettrolitica di Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} (Cfr Capitolo 2), è stata anche valutata la possibile interazione tra queste due polveri miscelando la

quantità utile di GDC con la polvere di precursori. Il risultato è stato riportato in Figura 6.5.

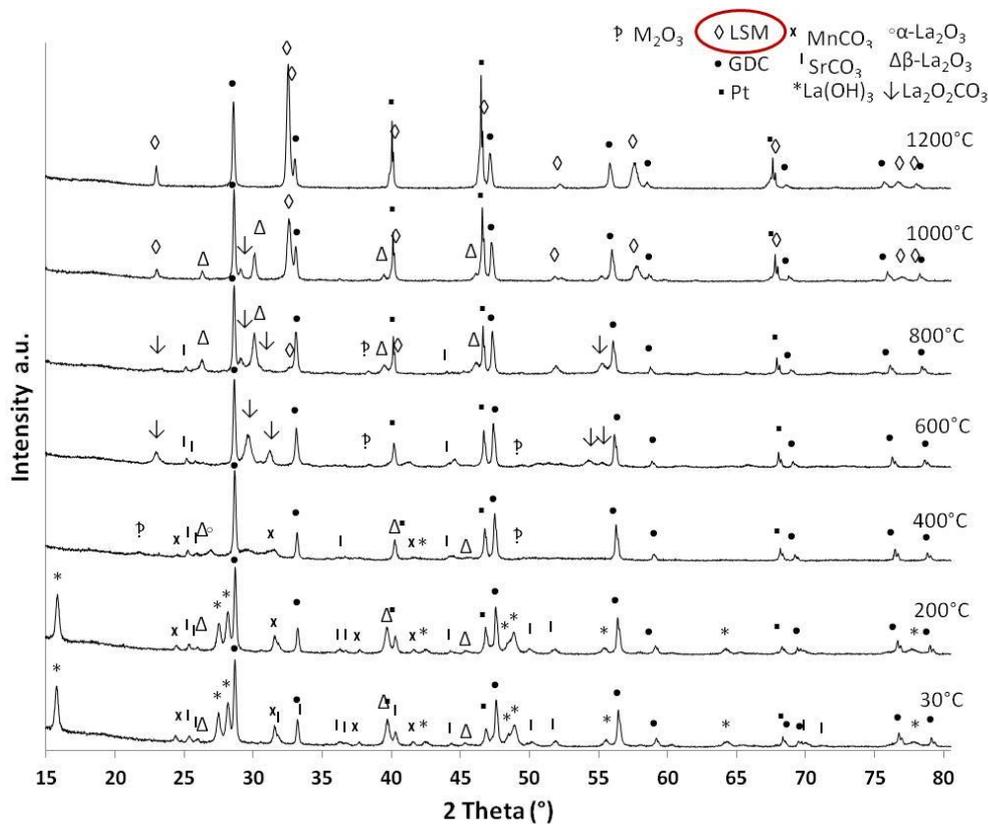


Figura 6.5 – Camera calda XRD della miscela di polveri RM-GDC.

L'analisi XRD riporta come la formazione della fase perovskitica di LSM cominci a temperature prossime agli 800°C. La disidratazione di La(OH)_3 (JPDF 36-1481) e la decomposizione di $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JPDF 37-0804) avvengono rispettivamente a temperature inferiori ai 600°C ed intorno agli 800°C. In accordo con Glaucker et al. [9] l'ossido di lantanio è presente come fase cubica di $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ solo a temperature inferiori ai 550°C mentre quella esagonale di $\beta\text{-La}_2\text{O}_3$, è presente anche a temperature più elevate.

La decomposizione termica di MnCO_3 (JPDF 44-1472) e di SrCO_3 (JPDF 05-0418) è invece completa a temperature rispettivamente di 600 e 1000°C, come già riportato nell'analisi termica dei singoli precursori (Figure 6.1 e 6.2).

La presenza del biossido di manganese si riscontra fino a 800°C, mentre a temperature superiori questo composto si ricombina con il lantanio e lo stronzio per formare la fase perovskitica.

Da questa analisi si evince, quindi, come i vari cationi si ricombinano direttamente per produrre la fase perovskitica, senza passare per la formazione di composti intermedi. Inizialmente, questa fase è carente di lantanio ma, dopo i 1000°C, il rimanente ossido di questo elemento entra all'interno della struttura.

La tipica fase fluoritica del $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (JCPDF 34-394) rimane invece invariata; non avviene, quindi, nessuna reazione tra questa e la miscela dei precursori durante la formazione della fase perovskitica.

Al fine di identificare l'esatta temperatura di calcinazione necessaria all'ottenimento della fase pura, la polvere RM è stata trattata alle temperature di 1000, 1050 e 1100°C per un tempo di permanenza di 2 ore. La formazione della fase è infatti influenzata dal tempo di permanenza oltre che dalla temperatura di calcinazione.

L'analisi XRD delle polveri calcinate è riportata in Figura 6.6.

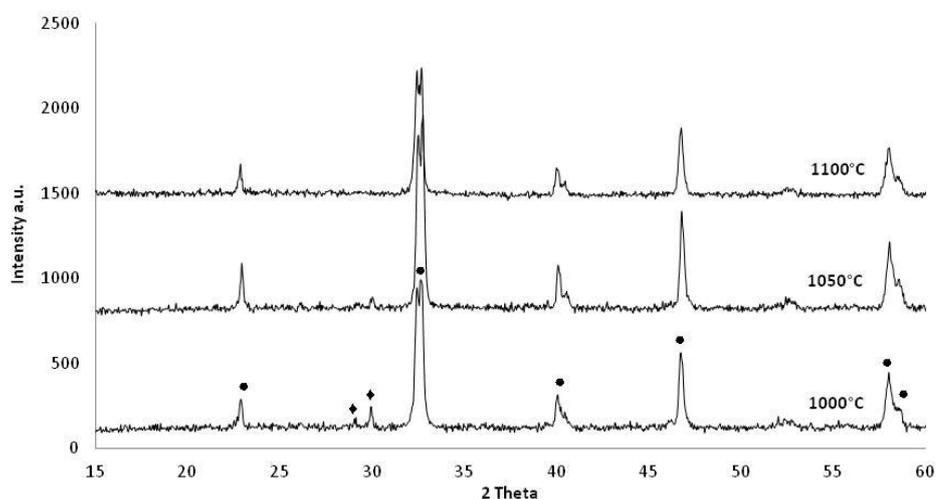


Figura 6.6 –XRD della miscela di precursori (RM) calcinata a 1000, 1050 e 1100°C per 2h (• fase perovskitica ♦ residui di precursori).

La fase perovskitica di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (JCPDF 53-058) viene ottenuta a 1100°C per 2h. Queste condizioni sono state quindi utilizzate per ottenere polvere

con fase perovskitica già formata (denominata FF) da confrontare con la miscela di precursori (RM).

La micrografia SEM della stessa, riportata in Figura 6.7, mostra la presenza di particelle sub-micrometriche, aggregate dopo il trattamento termico di calcinazione a causa dell'alta temperatura utilizzata.

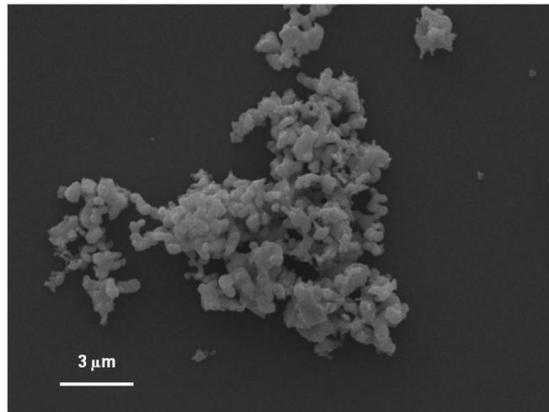


Figura 6.7 –Micrografia SEM della polvere FF.

Analisi dilatometrica della miscela di precursori

Per valutare il comportamento in sinterizzazione della polvere RM-GDC, sono state inoltre svolte le analisi dilatometriche sulla stessa. La curva di ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) e di velocità di ritiro in funzione della temperatura sono state riportate rispettivamente in Figura 6.8 e 6.9. In Tabella 6.1 sono invece riportati i parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) caratteristici del profilo mostrato.

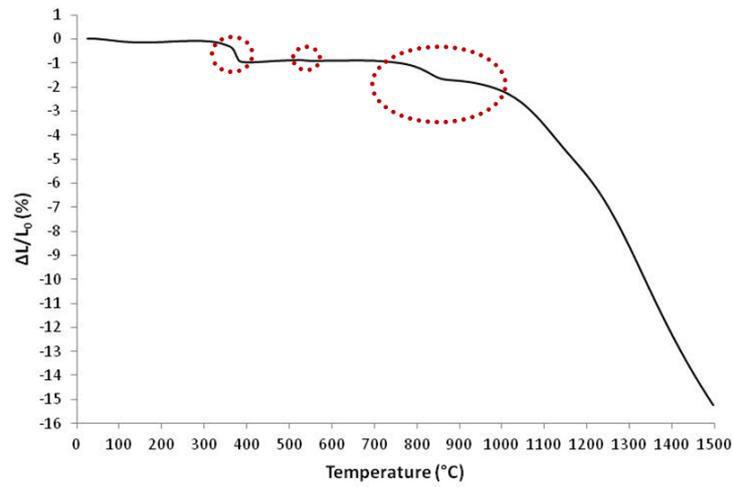


Figura 6.8 – Andamento del ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) in funzione della temperatura per la polvere RM-GDC.

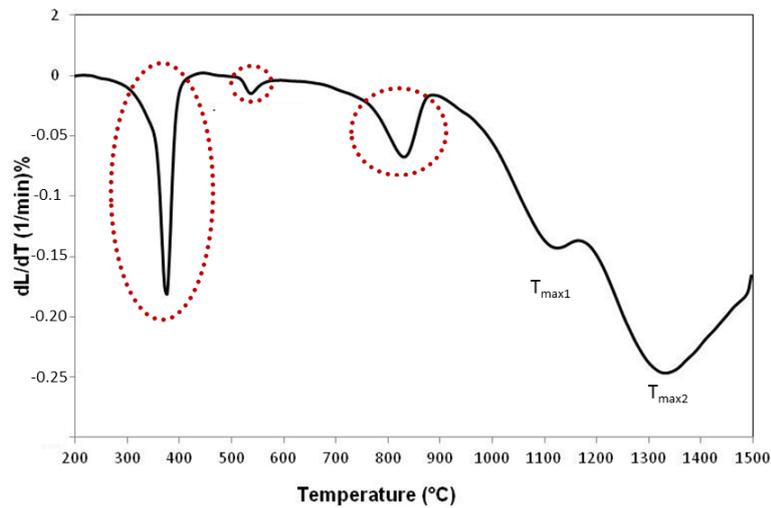


Figura 6.9 – Andamento della velocità di ritiro in funzione della temperatura per la polvere RM-GDC.

Tabella 6.1 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) della polvere RM-GDC.

	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
RM-GDC	1080	1120 1330	-15.3

L'analisi dilatometrica mostra un valore di ritiro a 1500°C pari a 15.3% ed una temperatura di inizio sinterizzazione (T_{onset}) di 1080°C. Le variazioni di dimensione del campione visibili al di sotto dei 900°C (ed evidenziate in Figura 6.8 dai cerchi rossi), non sono infatti imputabili all'inizio del processo di sinterizzazione ma alla decomposizione dei precursori (Cfr Figura 6.4) che provoca comunque una contrazione di volume del campione.

Il profilo di velocità di ritiro (Figura 6.9) mostra invece la presenza di cinque massimi: tre causati dalla decomposizione dei precursori (evidenziati dai cerchi rossi), a 375, 535 e 830°C, e due a 1120 e 1330°C imputabili, invece, ai processi di sinterizzazione. Il primo di questi ultimi è probabilmente promosso dalla formazione della fase perovskitica di interesse che, come riportato in Figura 6.5, avviene tra i 1000 ed i 1200°C, mentre il secondo è dato dalla sinterizzazione vera e propria della polvere.

Nell'analisi dilatometrica della polvere contenente la fase già formata (FF-GDC, Figura 6.10), è riscontrabile un'unica variazione di dimensione al di sopra dei 1000°C da attribuirsi alla sinterizzazione della polvere. La leggera espansione del campione fino a questa temperatura è dovuta ad una deriva strumentale.

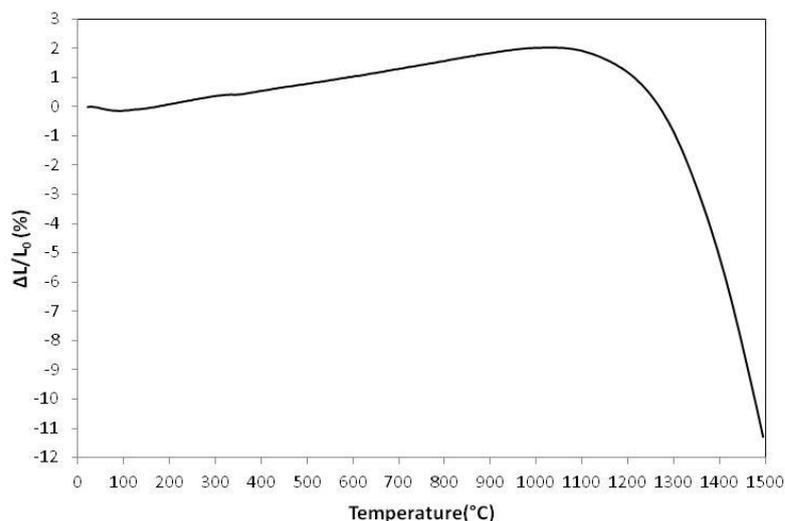


Figura 6.10 – Andamento del ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) in funzione della temperatura per la polvere FF-GDC.

I valori di T_{onset} e T_{max} della polvere FF-GDC (Tabella 6.2) sono superiori rispetto a quelli del campione RM-GDC (Tabella 6.1). Questa minore reattività è da attribuirsi al processo di calcinazione subito dalla polvere FF. Per la stessa motivazione anche il valore di ritiro lineare a 1500°C è inferiore rispetto a quello del caso precedente.

Tabella 6.2 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) della polvere FF-GDC.

	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
FF-GDC	1210	1350	-11.3

6.2.2 Ottimizzazione della sospensione per colaggio su nastro

Dopo l'ottenimento e l'accurato studio delle polveri di partenza (RM e FF) sono state studiate le relative formulazioni delle sospensioni per colaggio su nastro.

L'ottimizzazione della sospensione è lo stadio fondamentale per l'ottenimento di un nastro ceramico essiccato omogeneo e che presenti le idonee caratteristiche di flessibilità e plasticità. Per la produzione di un nastro di questo tipo, è stata inizialmente presa in considerazione una formulazione già nota (e ottimizzata in passato nei laboratori ISTECH) per la produzione di un nastro contenente una fase perovskitica e GDC. Tale composizione (denominata SP) è stata riportata in Tabella 6.3.

Tabella 6.3 – Formulazione di partenza (SP) per l’ottimizzazione della sospensione anodica.

	Polvere perovskitica (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
SP	49.48	32.98	0.99	7.39	0.82	4.17	4.17

Questa formulazione si riferisce ad una sospensione contenente entrambe le fasi già formate. Nel caso della sinterizzazione reattiva, viene invece introdotta la GDC e la miscela di precursori necessaria all’ottenimento della fase perovskitica di LSM. Per raggiungere quindi nel substrato sinterizzato, il rapporto voluto (60:40 w/w) tra LSM e GDC è stato necessario utilizzare una maggiore quantità di polvere RM. Tale quantità è stata calcolata tenendo conto della perdita in peso della polvere (23wt% - Figura 6.4) secondo l’equazione

$$Pw_{d_{RM}} = Pw_d (1 + 0.23) \quad (6.1)$$

Dove $Pw_{d_{RM}}$ e Pw_d sono rispettivamente la quantità di polvere RM da pesare al fine di ottenere la quantità di LSM voluta, e la quantità di polvere contenente la fase pura.

Volendo mantenere inalterati il tipo e la quantità di additivi organici, questi sono stati proporzionalmente aumentati sulla base dell’incremento della quantità di polvere calcolato dall’equazione 6.1, mantenendo costante il rapporto quantità di polvere/quantità di additivi organici secondo quanto riportato in Tabella 6.3.

La formulazione della prima colata così calcolata (RM1) è stata riportata in Tabella 6.4.

Tabella 6.4 – Formulazione della colata RM1.

	RM (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
RM1	54.28	28.19	0.99	7.39	0.82	4.17	4.17

Il nastro da essa derivante presenta molte crepe ed una bassa plasticità (Figura 6.11).

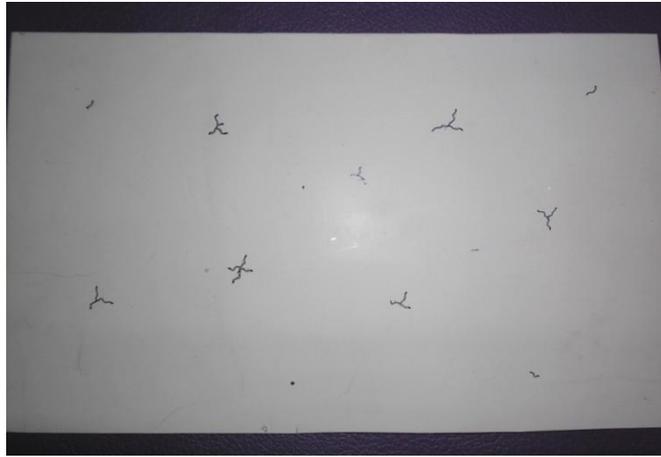


Figura 6.11 – Nastro ceramico RM1 dopo essiccamento.

Per aumentarne flessibilità e eliminare i difetti è stato quindi necessario formulare una nuova sospensione (RM2). Come riportato in Tabella 6.4, per la produzione del primo nastro ceramico sono state utilizzate due tipologie di plastificante. Il plastificante 1, detto anche di I tipo, modifica la T_g del legante permettendo alle catene polimeriche di allungarsi o deformarsi senza subire danneggiamenti (Capitolo 3) e rendendo quindi il nastro ceramico più flessibile. Il plastificante 2, detto anche di II tipo, si comporta invece come un lubrificante nella matrice organica del legante permettendo una maggiore mobilità delle sue catene all'interno del manufatto verde (Capitolo 3). In particolare, l'aggiunta di questo tipo di plastificante, aiuta a prevenire la formazione di stress interni durante l'evaporazione del solvente che possono causare l'insorgere di crepe o difetti nel nastro ceramico verde. Per la formulazione della sospensione RM2 (riportata in Tabella 6.5) sono state quindi incrementate proporzionalmente le quantità di entrambi i plastificanti in modo da migliorare la capacità del tape di rilasciare gli stress durante essiccamento e per l'ottenimento di un nastro ceramico più flessibile.

Tabella 6.5 – Formulazione della colata RM2.

	RM (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
RM2	53.22	27.65	0.97	7.26	0.81	5.05	5.05

La composizione RM2 ha permesso l'ottenimento di un nastro ceramico flessibile e senza difetti (Figura 6.12).



Figura 6.12 – Nastro ceramico RM2 dopo essiccamento.

Sulla base della composizione ottimizzata per RM, è stata formulata anche la sospensione contenente la polvere FF (Tabella 6.6). Tale formulazione è stata calcolata, sempre tramite l'Equazione 6.1, inserendo la quantità di polvere RM della formulazione precedente (Tabella 6.5) ed esplicitando il termine Pwd.

Tabella 6.6 – Formulazione della colata FF.

	LSM (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
FF	48.52	32.34	0.97	7.26	0.81	5.05	5.05

La composizione riportata in Tabella 6.6 ha consentito l'ottenimento di un nastro ceramico flessibile e senza difetti. La Figura 6.13 mostra l'aspetto del nastro ceramico dopo essiccamento.



Figura 6.13 – Nastro ceramico FF dopo essiccamento.

6.2.3 Studio dei trattamenti termici

Lo studio e l'ottimizzazione dei trattamenti termici è uno degli stadi fondamentali per l'ottenimento di un substrato ceramico integro, planare e meccanicamente resistente. Per la produzione di un manufatto di questo tipo si rende necessaria una prima fase di rimozione degli organici, chiamata “debonding” ed una seconda fase di consolidamento vero e proprio del manufatto, chiamata sinterizzazione. L'ottimizzazione di questi due trattamenti termici verrà estesamente presentata nei prossimi paragrafi.

6.2.3.1 Ottimizzazione del trattamento termico di rimozione degli organici (debonding)

Per permettere una volatilizzazione completa dei componenti organici che non danneggi il substrato anodico, è necessario svolgere un'attenta ottimizzazione dello stadio di debonding a cui esso deve essere sottoposto. Per valutare quali siano gli stadi critici della decomposizione sono state effettuate analisi termogravimetriche (TG) e di calorimetria a scansione differenziale (DSC) sui nastri formulati. La prima analisi è stata compiuta sul campione FF, nel quale gli eventi termici che avvengono sono relativi solo alle decomposizioni degli additivi organici presenti, essendo presente la fase perovskitica già formata.

Tale analisi è riportata in Figura 6.14.

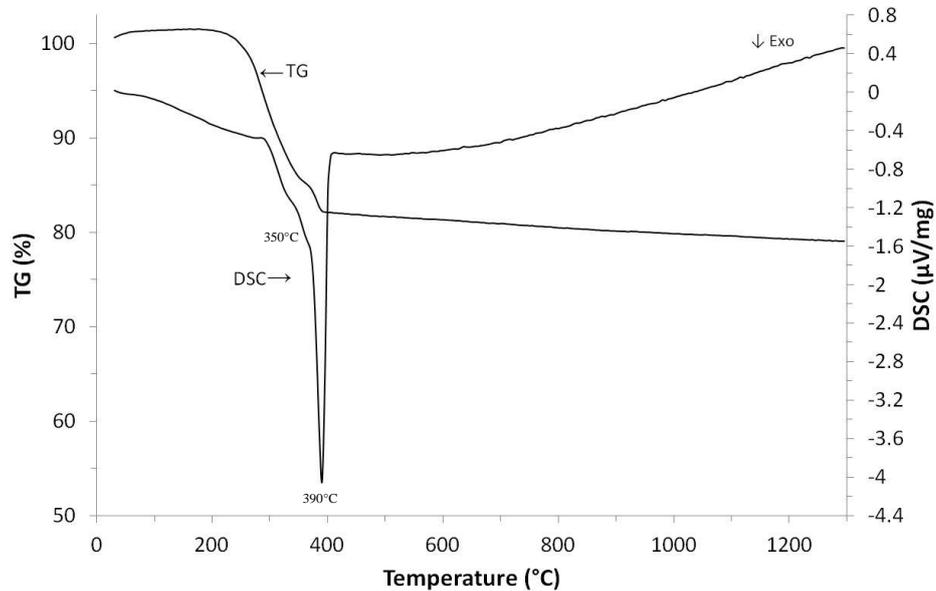


Figura 6.14 – Analisi TG/DSC del campione FF.

La perdita in peso totale riscontrata per questo campione è del 21%, avviene nell'intervallo tra i 200 ed i 400°C, ed è causata dall'eliminazione dei componenti organici (deflocculante, legante e plastificante) contenuti nel nastro ceramico. In accordo con i dati riportati in letteratura [10-13] la decomposizione dei butirrali, polietilen glicoli e ftalati (rispettivamente legante e plastificanti utilizzati per la produzione del nastro) avviene, infatti in un intervallo di temperature tra i 250 ed i 420°C.

In Figura 6.15 viene invece riportata l'analisi TG/DSC del campione RM.

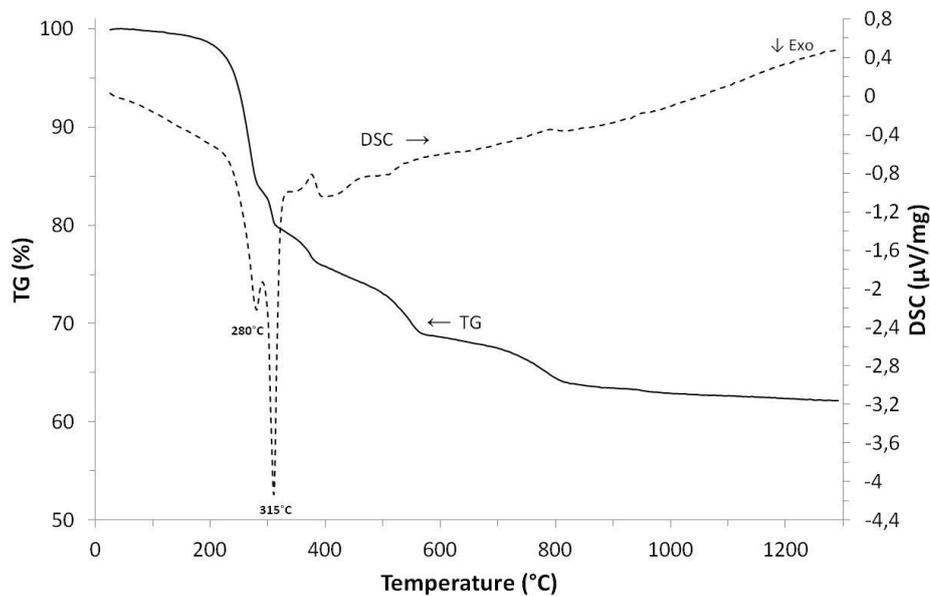


Figura 6.15 – Analisi TG/DSC del campione RM.

La perdita in peso totale riscontrata per questo campione è pari al 38%. Tale perdita, maggiore che nel caso di FF, è causata non solo dalla decomposizione degli organici ma anche da quella dei precursori, in accordo con l'analisi termica riportata in Figura 6.4. L'analisi DSC del campione mostra uno spostamento dei picchi esotermici, relativi alla decomposizione degli additivi organici (tra i 200 e i 400°C), a temperature inferiori rispetto a quelle riscontrate nell'analisi DSC del campione FF (Figura 6.14). Il contributo esotermico della degradazione dei precursori favorisce, infatti, la combustione degli additivi organici contenuti nel nastro ceramico, facendola avvenire a temperature leggermente inferiori.

Le due analisi riportate in Figura 6.14 e 6.15, evidenziano come, prevedibilmente, il campione RM presenti il profilo termico più complesso; per questa ragione il ciclo termico di debonding è stato ottimizzato su questo campione. Lo stesso trattamento termico è stato quindi applicato anche a FF secondo un approccio il più possibile conservativo.

Per l'ottenimento di un nastro ceramico integro e senza difetti è necessario assicurarsi che la decomposizione di tutti i componenti organici presenti sia completa e proceda in modo lento per non danneggiare il campione. Dall'analisi

termica riportata in Figura 6.15 si può notare come gli eventi termici del nastro ceramico avvengano tra i 150°C ed i 900°C e la maggiore perdita in peso si riscontri tra i 150 ed i 440°C. Per questo fino a 150°C è stata utilizzata una rampa di riscaldamento piuttosto veloce, mentre tra i 150°C ed i 440°C, la velocità di riscaldamento è stata diminuita a 4°C/h al fine di permettere una decomposizione più lenta. Per assicurare la decomposizione completa degli organici inoltre, sono state aggiunte permanenze di 3 ore a 300°C e 440°C, temperature alle quali avvengono gli eventi termici che portano alle perdite di peso maggiori. A circa 300°C avviene, infatti, oltre alla decomposizione degli additivi organici, la disidratazione di $\text{La}(\text{OH})_3$ e l'inizio della decomposizione di MnCO_3 come riportato rispettivamente in Figura 6.3 e 6.1. Il completamento di queste trasformazioni avviene tra i 400 ed i 450°C, motivo per cui si è aggiunta un'altra permanenza a 440°C.

Il ciclo termico di debonding termina alla temperatura di 900°C, quando la decomposizione di $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ è già avvenuta, in accordo con l'analisi termica del precursore tal quale (Figura 6.3). La decomposizione di SrCO_3 avviene, invece, in gran parte al di sopra di questa temperatura (come riportato nell'analisi termica di Figura 6.2). Poiché però tale perdita è inferiore al 2% non influenza in maniera decisa i trattamenti successivi.

Il ciclo di rimozione degli organici scelto è stato riassunto di seguito:

- 50°C/h fino a 150°C;
- 4°C/h fino a 300°C, permanenza di 3 ore;
- 4°C/h fino a 440°C, permanenza di 3 ore;
- 10°C/h fino a 900°C.

Il ciclo di debonding viene svolto ponendo il campione tra due supporti di cottura con quello superiore posto a distanza molto ravvicinata (circa 500 μm) dal campione (Figura 6.16), in modo da costringere l'eventuale ritiro del nastro solo lungo gli assi x e y. In questo modo si limitano deformazioni ed arricciamenti in

direzione z . Questa configurazione consente inoltre di mantenere una distribuzione del calore omogenea tra la parte superiore e inferiore del campione.

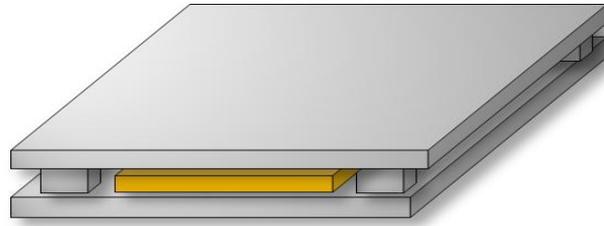


Figura 6.16 – Set-up di cottura convenzionale.

In Figura 6.17 sono state riportate le immagini dei campioni FF e RM dopo il trattamento di debonding, che mostrano il campione FF integro e il campione RM completamente rotto.

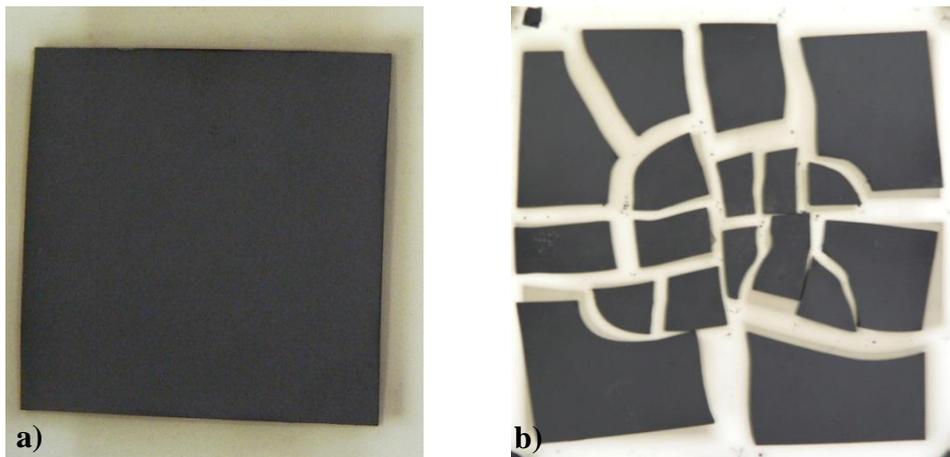


Figura 6.17 – Campioni FF (a) e RM (b) dopo il trattamento di debonding.

Il ciclo di rimozione degli organici è stato scelto sulla base dell'analisi termica di quest'ultimo campione ed è quindi presumibilmente solo marginalmente responsabile del risultato. Per identificare le cause principali delle rotture in RM è stato quindi compiuto uno studio accurato dei fenomeni che avvengono nel nastro ceramico durante il trattamento termico di rimozione degli organici.

6.2.3.2 *Comportamento termo-meccanico del nastro ceramico anodico durante il debonding*

Per identificare le cause delle rotture verificate precedentemente nel nastro RM, sono state attentamente valutate le reazioni ed i fenomeni termo-meccanici a cui lo stesso è sottoposto durante il trattamento termico di debonding. Per fare questo, il ciclo termico è stato diviso in segmenti, dopo ognuno dei quali i campioni sono stati estratti, osservati ed analizzati tramite XRD per identificare lo stadio critico del processo. Per valutare accuratamente quali siano le deformazioni che il nastro ceramico subisce durante il ciclo termico inoltre, i campioni sono stati posti sul supporto di cottura inferiore senza quello superiore (Figura 6.18). E' infatti possibile che il manufatto si rompa non tanto per gli eventi termici a cui è soggetto, quanto per il contatto con la piastra di copertura.

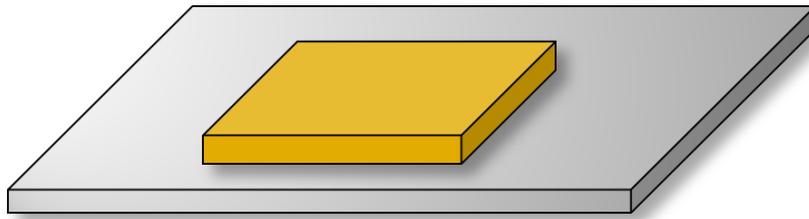


Figura 6.18 – Set-up di cottura per le prove di debonding.

Dall'analisi del profilo termico del campione RM sono stati identificati quattro segmenti potenzialmente critici nel processo di rimozione degli organici (Figura 6.19).

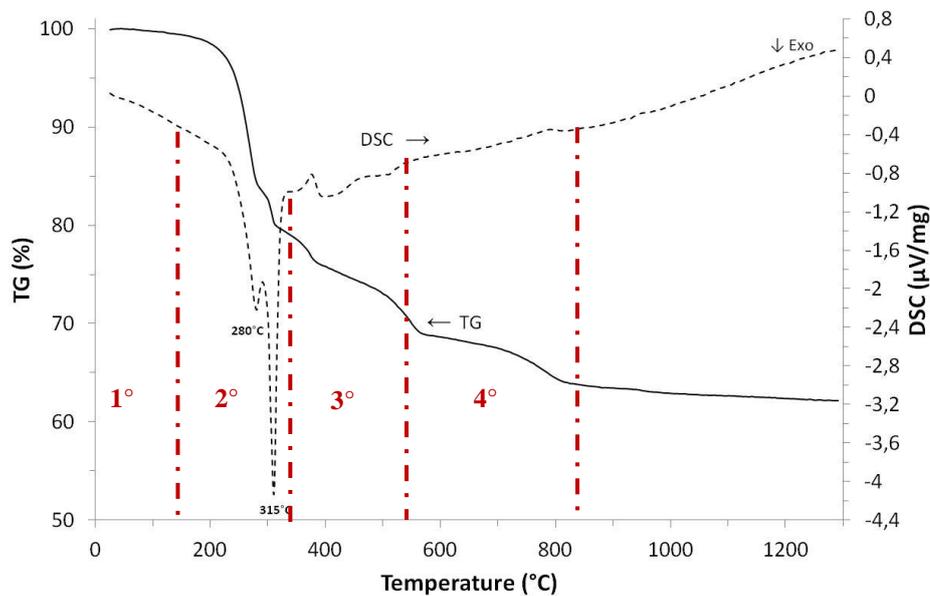


Figura 6.19 – Analisi TG/DSC del campione RM con indicati i segmenti potenzialmente critici del processo di rimozione degli organici.

Nel 1° segmento (fino ai 200°C) avviene l'evaporazione del solvente residuo ed inizia la decomposizione degli additivi organici e dei precursori all'interno del nastro ceramico; nel 2° e 3° segmento avvengono invece gli eventi termici di maggiore entità. Nel 4° segmento infine non avvengono più perdite di peso rilevanti ma vi è la formazione della fase perovskitica nonché eventi termo-meccanici legati alla parziale sinterizzazione e rilassamento degli stress precedentemente indotti.

Il ciclo termico è stato quindi suddiviso in quattro segmenti alla fine di ognuno dei quali il forno viene portato a temperatura ambiente e i campioni analizzati (Tabella 6.7).

Tabella 6.7 – Studio del ciclo termico di debonding suddiviso in segmenti.

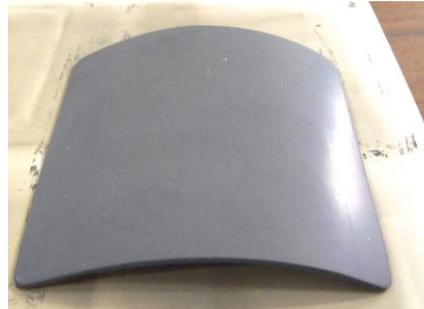
1° segmento	50°C/h→150°C; 4°C/h→200°C.
2° segmento	4°C/h→300°C; permanenza 3h; 4°C/h→400°C.
3° segmento	4°C/h→440°C; permanenza 3h; 10°C/h→600°C.
4° segmento	10°C/h→900°C.

In Figura 6.20 e 6.21 sono riportate rispettivamente le immagini e l'analisi XRD del campione RM dopo ciascun segmento.

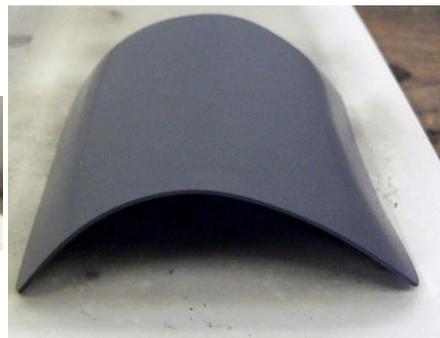
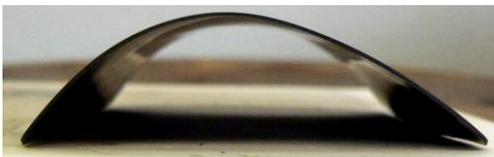
**1° segmento
(fino a 200°C)**



**2° segmento
(fino a 400°C)**



**3° segmento
(fino a 600°C)**



**4° segmento
(fino a 900°C)**



Figura 6.20 – Campione RM dopo il 1°, 2°, 3° e 4° segmento del ciclo di debonding.

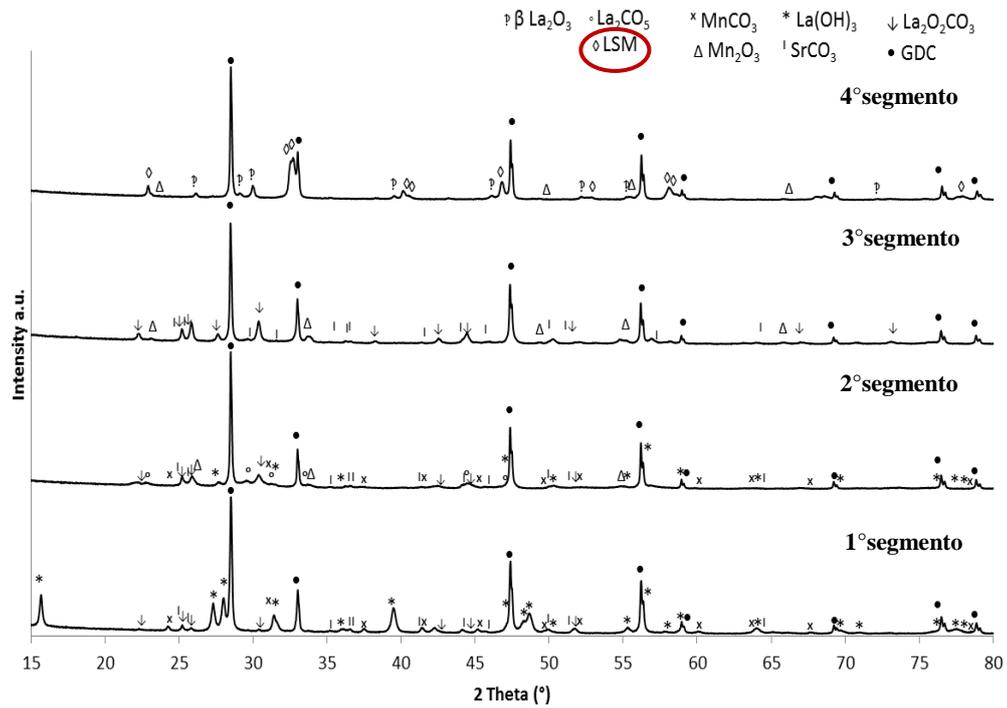


Figura 6.21 – Spettri XRD del campione RM dopo 1°, 2°, 3° e 4° segmento di debonding.

In Tabella 6.8 vengono inoltre riportati i valori di ritiro lineare dei campioni dopo ciascun segmento del ciclo di debonding.

Tabella 6.8 – Valori di ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) del nastro ceramico dopo ciascun segmento del ciclo di debonding.

Temperatura di debonding (°C)	$\Delta L/L_0$ (%)
200	0
400	5.2 ± 0.1
600	6.5 ± 0.2
900	8.1 ± 0.2

Come mostrato in Figura 6.20, dopo il 1° segmento di debonding, il campione RM è intatto e perfettamente planare. La colorazione del campione, molto simile a quella della colata iniziale, e l'analisi XRD, che mostra la sola presenza della miscela dei precursori di partenza (Figura 6.21), stanno ad indicare che, in questo stadio, non avvengono reazioni. La perdita in peso riscontrata in Figura 6.19 (pari a circa l'1%) è probabilmente da imputare all'evaporazione del solvente residuo, rimasto adsorbito nel nastro ceramico dopo essiccamento. Dopo questo primo stadio di debonding, infatti, il campione mostra la stessa flessibilità e plasticità del nastro ceramico originale evidenziabile da una buona maneggiabilità dello stesso.

Dopo il secondo segmento di debonding, il campione si presenta invece incurvato e di colorazione nera (Figura 6.20). L'analisi XRD riportata in Figura 6.21 mostra la presenza di Mn_2O_3 (JPDF 41-1441) e di La_2CO_5 (JPDF 23-032) causata rispettivamente dalla combustione del $MnCO_3$ e dalla carbonatazione del lantanio ossido. La conversione del La_2O_3 a La_2CO_5 , avviene solamente durante il trattamento termico del nastro ceramico mentre, non viene riscontrata durante la decomposizione della miscela di precursori (Figura 6.5). Questo fenomeno di carbonatazione può essere imputato alla consistente formazione di CO_2 , data dalla combustione degli additivi organici all'interno del nastro ceramico, in accordo con quanto riportato da Yan et al. [13]. Mentre la colorazione nera del campione è spiegabile con la formazione di fasi scure all'interno del nastro ceramico (come il Mn_2O_3) e dalla combustione incompleta degli additivi organici, le ragioni alla base dell'incurvamento del campione non sono giustificabili sulla base di queste sole analisi. Nonostante, in letteratura vengano riportati molti casi di deformazioni di campioni ceramici costituiti da più layer di diversa composizione chimica e/o porosità [14-16] durante trattamento termico, non sono presenti casi in cui queste deformazioni vengano riscontrate durante il trattamento di un singolo layer, teoricamente di composizione e microstruttura omogenea. Le ipotesi più plausibili per spiegare un tale comportamento sono essenzialmente due:

1. Distribuzione disomogenea della polvere lungo lo spessore del tape;
2. Il set-up di debonding.

Le due opzioni vengono nel seguito discusse diffusamente.

1. Distribuzione disomogenea della polvere lungo lo spessore del tape

Una distribuzione disomogenea della polvere RM lungo lo spessore (asse z) del nastro ceramico potrebbe provocare l'incurvamento del campione a causa del diverso contenuto in solido tra la parte superiore e quella inferiore del nastro ceramico [17]. Questo fenomeno può essere causato dalla sedimentazione della polvere all'interno del nastro ceramico per l'eventuale instabilità della sospensione di colaggio. In Figura 6.22 è stato rappresentato schematicamente questo effetto all'interno del nastro ceramico.

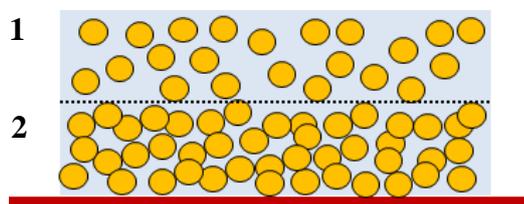


Figura 6.22 – Rappresentazione schematica dell'effetto di sedimentazione della polvere all'interno del nastro ceramico.

La sedimentazione della polvere può provocare il ritiro differenziale lungo lo spessore del campione durante i trattamenti termici (soprattutto in sinterizzazione). Nel caso del nastro prodotto mediante sinterizzazione reattiva si riscontra, a differenza di quanto avviene con il processo convenzionale, una variazione di lunghezza anche durante il trattamento di debonding; come è infatti riportato in Tabella 6.8, il nastro ceramico trattato fino a 400°C subisce un ritiro pari a circa il 5.2%; questo ritiro, che non avviene nel caso di tape convenzionali, è da attribuirsi alla decomposizione dei precursori in accordo con l'analisi dilatometrica riportata in Figura 6.8.

Il comportamento di un tape che presenta una distribuzione della polvere come quella riportata in Figura 6.22 può essere perciò paragonato a quello di un bilayer costituito da uno strato inferiore (1 in Figura 6.22) contenente una maggiore percentuale di fase solida rispetto a quello superiore (2 in Figura 6.22). In questo caso, la parte superiore del nastro esibirà, durante il trattamento termico, un ritiro maggiore rispetto a quella inferiore, facendo incurvare l'intera struttura.

In Figura 6.23 viene riportato, a titolo di esempio, l'immagine e la micrografia SEM della frattura di un substrato incurvato a causa di un ritiro disomogeneo lungo lo spessore. Come riportato in letteratura [15,18-19] quando lo strato superiore ritira maggiormente di quello inferiore si ha un incurvamento *positivo* del bilayer trattato termicamente.

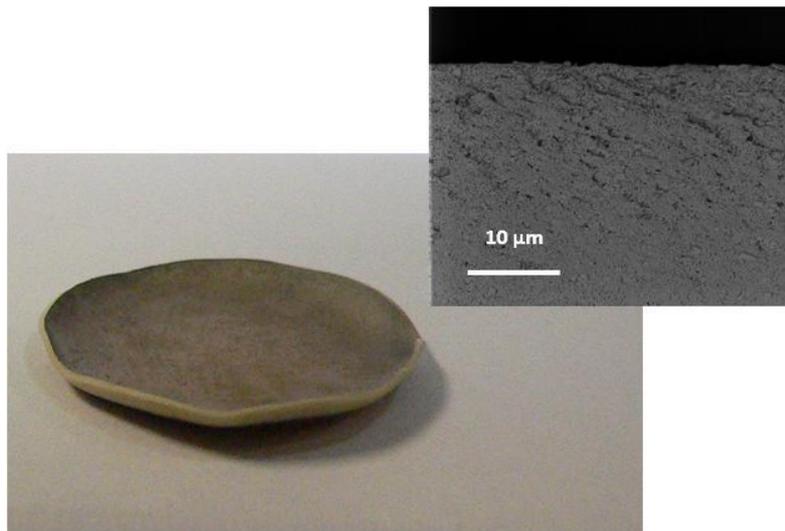


Figura 6.23 – Substrato incurvato positivamente dopo trattamento termico a causa della distribuzione disomogenea della polvere al suo interno. Nell'inserto è riportata la micrografia SEM della frattura dello stesso campione.

Questo fenomeno non può, quindi, essere alla base dell'incurvamento osservato durante il processo di debonding, anche alla luce dell'estrema uniformità riscontrata lungo lo spessore del nastro stesso (Figura 6.24).

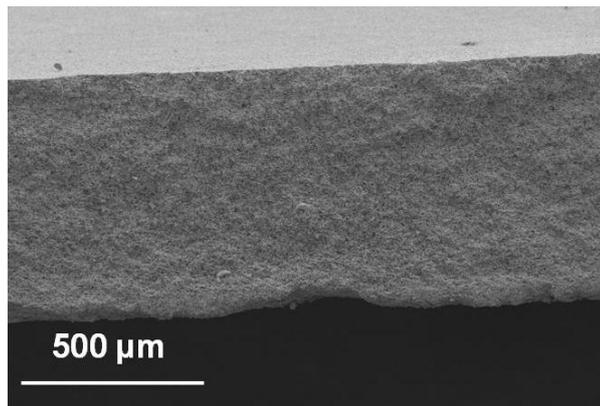


Figura 6.24 – Micrografia SEM della frattura del campione RM dopo trattamento termico.

2. *Il set-up di debonding*

Una possibile causa dell'incurvamento del campione potrebbe essere legata all'abbondante evoluzione di gas che avviene durante il processo di debonding. Il nastro ceramico RM presenta infatti un'elevata perdita in peso (Figura 6.15) causata sia dall'eliminazione degli additivi organici, sia dalla decomposizione dei precursori. Nel set-up di cottura convenzionale (Figura 6.16) ed in quello utilizzato per le prove di debonding (Figura 6.18), l'evoluzione dei gas è però possibile solo nella parte superiore e laterale del campione e non nella parte inferiore che è invece a contatto con il supporto di cottura. Il campione RM, durante il debonding, potrebbe quindi incurvarsi sotto la spinta dell'abbondante quantità di gas prodotta. Questa tendenza all'incurvamento potrebbe essere esasperata anche dal ritiro del campione, che ostacola ulteriormente la fuoriuscita dei gas dalla superficie superiore.

Questa ipotesi viene ulteriormente avvalorata dall'aumento di incurvamento rilevabile alla fine del 3° segmento (Figura 6.20) dove si riscontra un'ulteriore evoluzione di gas che porta ad una perdita in peso del 5%. L'analisi XRD di Figura 6.21 mostra infatti come, in questa fase, avvenga la decomposizione completa di MnCO_3 , in accordo con l'analisi termica del singolo precursore

riportata in Figura 6.1, e la decomposizione di La_2CO_5 come suggerito da Aono et al.[20].

Dopo il 4° ed ultimo segmento di debonding il campione si presenta integro e planare. Come mostrato in Figura 6.19, dopo gli 800°C la perdita in peso del campione RM cessa quasi completamente ($< 3\text{wt}\%$) ed il nastro, costituito da particelle non ancora consolidate tra loro, ritorna in conformazione planare probabilmente sotto l'effetto della forza di gravità. A questa temperatura infatti l'evoluzione dei gas è praticamente nulla.

Come riportato da Frandsen et al. [21] la forza di gravità ha un forte effetto sulla deformazione finale del campione sinterizzato; più precisamente questo effetto diminuisce la deformazione portando ad un campione con curvatura molto meno pronunciata. Tale influenza sarà estremizzata nel caso di un campione non ancora consolidato ma costituito da particelle ancora debolmente sinterizzate. Questo, quindi, giustifica l'appianamento completo del campione alla fine del debonding.

L'analisi XRD (Figura 6.21) conferma la completa eliminazione delle fasi di SrCO_3 e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, e la formazione della fase perovskitica e di $\beta\text{-La}_2\text{O}_3$ in accordo con quanto riscontrato nella camera calda a temperature al di sopra degli 800°C (Figura 6.5).

Il valore di curvatura R è stato calcolato, secondo quanto riportato da Barnett et al. [22], considerando la geometria della sezione del campione come riportato in Figura 6.25 per i tape debondati rispettivamente a 400 e 600°C. La curvatura R viene calcolata come l'inverso del raggio di curvatura, ρ .

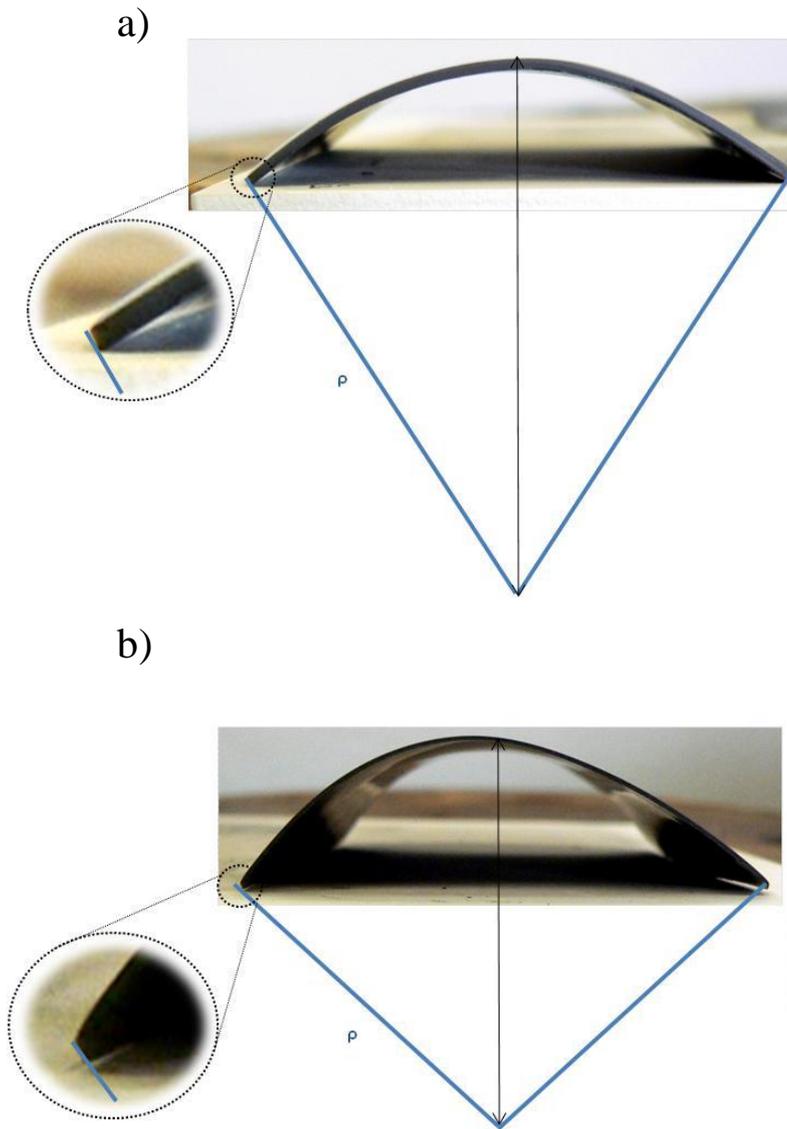


Figura 6.25 – Rappresentazione schematica della geometria della sezione dei campioni debondati rispettivamente a 400 (a) e 600°C (b) per il calcolo del raggio di curvatura ρ .

In Figura 6.26 è stato riportato l'andamento della curvatura del campione (R) durante i vari segmenti del ciclo di debonding.

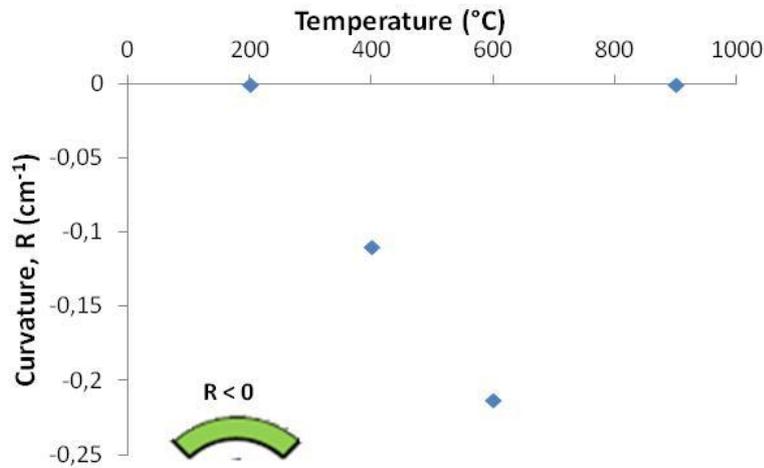


Figura 6.26 – Andamento della curvatura del campione RM dopo 1°, 2°, 3° e 4° segmento di debonding.

Come riportato in figura la curvatura aumenta proporzionalmente fino ai 600°C dove raggiunge un massimo, per poi diminuire ed annullarsi a 900°C.

Alla luce di quanto emerso, il set-up di cottura dei campioni è stato opportunamente modificato inserendo dei distanziatori più alti tra il supporto di cottura inferiore e quello superiore in modo da permettere la deformazione del nastro ceramico e mantenere allo stesso tempo la distribuzione di calore omogenea.

In Figura 6.27 è rappresentato il set-up di cottura utilizzato.

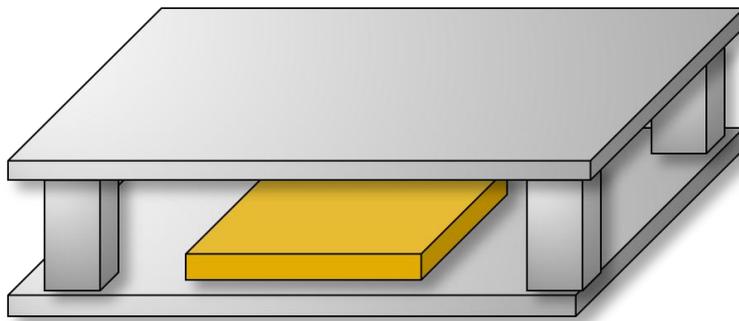


Figura 6.27 – Nuovo set-up di cottura del campione anodico (Cfr Fig. 6.16)

Come è stato riportato in Figura 6.28, mediante l'utilizzo di questo nuovo set-up vengono ottenuti substrati integri e perfettamente planari alla fine del debonding.

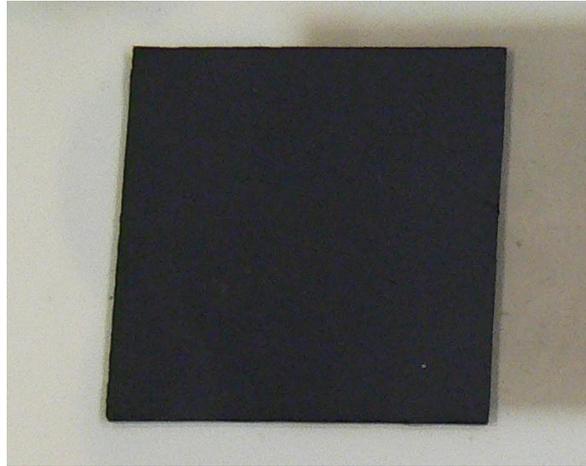


Figura 6.28 – Campione RM debondato utilizzando il nuovo set-up di cottura.

Per avere un'ulteriore conferma è stata compiuta una prova ponendo un campione su piastra forata e ripetendo il 3° segmento di debonding (fino a 600°C), quello cioè dopo il quale viene raggiunto il maggior grado di incurvamento del campione. La piastra forata, che viene posta nel forno sopraelevata rispetto al piano basale, dovrebbe permettere la fuoriuscita dei gas durante il trattamento termico anche nella parte inferiore del substrato portando all'ottenimento di un campione planare anche a 600°C. L'immagine del campione debondato è stata riportata in Figura 6.29.



Figura 6.29 – Campione debondato sopra una piastra forata fino a 600°C.

L'immagine mostra come il campione a 600°C risulti effettivamente planare. E' quindi stato verificato come, nel caso di processi di produzione tramite reactive-sintering, sia necessario utilizzare set-up di cottura che permettano una facile evoluzione dei gas prodotti dal campione per non incorrere in fenomeni di incurvamenti e/o rottura.

6.2.3.3 Ottimizzazione della temperatura di sinterizzazione

In questa fase sono state scelte le condizioni ottimali di sinterizzazione del substrato anodico mediante lo studio dell'andamento della porosità e delle caratteristiche microstrutturali dello stesso in funzione della temperatura di sinterizzazione. Come descritto nel Capitolo 3, un anodo per applicazioni SOEC deve possedere una microstruttura consolidata con un livello di porosità superiore al 30% ed una dimensione dei pori di pochi micron [23].

Lo studio dell'entità del ritiro dell'elemento supportante alla temperatura finale di sinterizzazione, è di fondamentale importanza per la produzione del bilayer elettrodo-elettrolita, stadio immediatamente successivo alla produzione del substrato anodico. L'accoppiamento di strati di diversa composizione, che ritirano in maniera molto differente tra loro, possono infatti indurre deformazioni e rotture durante i trattamenti termici.

La scelta delle temperature di sinterizzazione da investigare è stata effettuata sulla base dei risultati dell'analisi dilatometrica del nastro ceramico RM (Figura 6.30).

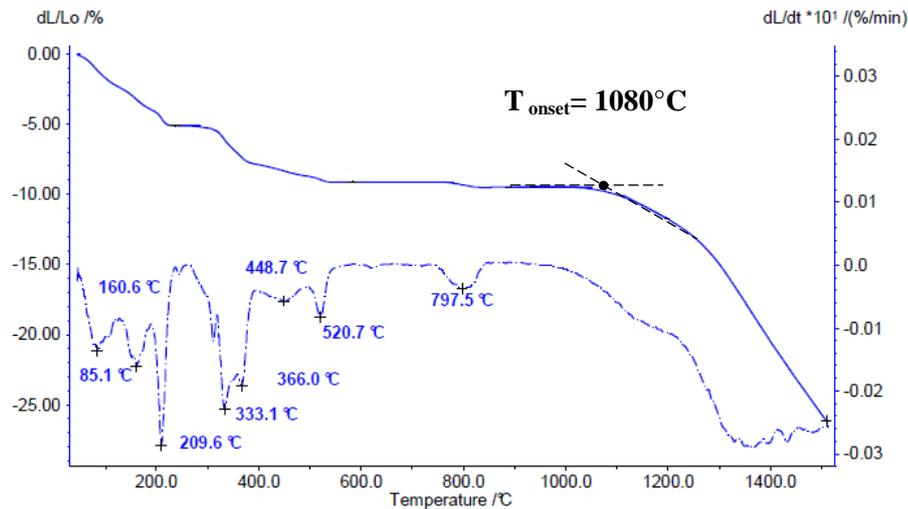


Figura 6.30 – Analisi dilatometrica della colata RM.

L'analisi riportata in Figura 6.30 presenta ritiri lineari al di sotto dei 1000°C che sono leggermente sovrastimati rispetto a quelli riportati in Tabella 6.8; questo scostamento è imputabile alla deformazione subita dal campione non consolidato ad opera dal pistone del dilatometro durante la misura. Come si può notare (Figura 6.30) il nastro ceramico inizia a ritirare a causa della sinterizzazione a 1082°C (in accordo con l'analisi dilatometrica della polvere riportata in Figura 6.8) e, alla temperatura di 1500°C, presenta un ritiro pari a circa il 26%. La velocità di ritiro massima si raggiunge ad un valore di temperatura pari a 1350°C. Contestualmente all'analisi dilatometrica, sono stati poi esaminati microstruttura, porosità e grado di consolidamento dei campioni sinterizzati a diverse temperature. Poiché la sinterizzazione inizia a circa 1100°C (Figura 6.30), temperatura alla quale la fase perovskitica di interesse si è appena formata (Figura 6.6) ed il campione non è quindi ancora consolidato, la prima temperatura scelta è stata 1200°C. Sono state poi considerate temperature fino a 1500°C con intervallo di 100°C; la permanenza alla massima temperatura è stata fissata a 4 ore.

Inizialmente è stato investigato l'andamento della porosità dell'anodo (%v/v, determinata mediante analisi porosimetrica ad intrusione di mercurio) in funzione della temperatura di sinterizzazione (Figura 6.31).

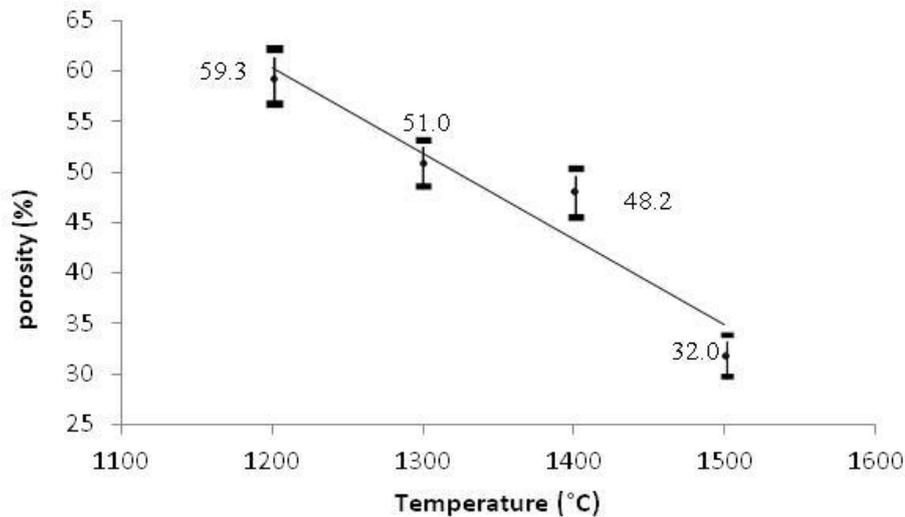


Figura 6.31 – Valori di porosità della colata RM in funzione della temperatura di sinterizzazione (permanenza a tale temperatura di 4 ore).

Come prevedibile, la porosità dell'anodo diminuisce linearmente all'aumentare della temperatura, fino a raggiungere il valore minimo di 32%. Tutte le temperature di sinterizzazione considerate sono quindi adatte all'ottenimento di substrati sufficientemente porosi da assicurare la permeazione dell'aria e quindi il funzionamento dell'elettrolizzatore.

In Figura 6.32 viene mostrata l'entità del ritiro lineare ($\Delta L/L_0\%$) misurato sui campioni trattati con un tempo di permanenza di 4 ore, mentre in Tabella 6.9 questi valori vengono confrontati con quelli derivati dell'analisi dilatometrica di Figura 6.30.

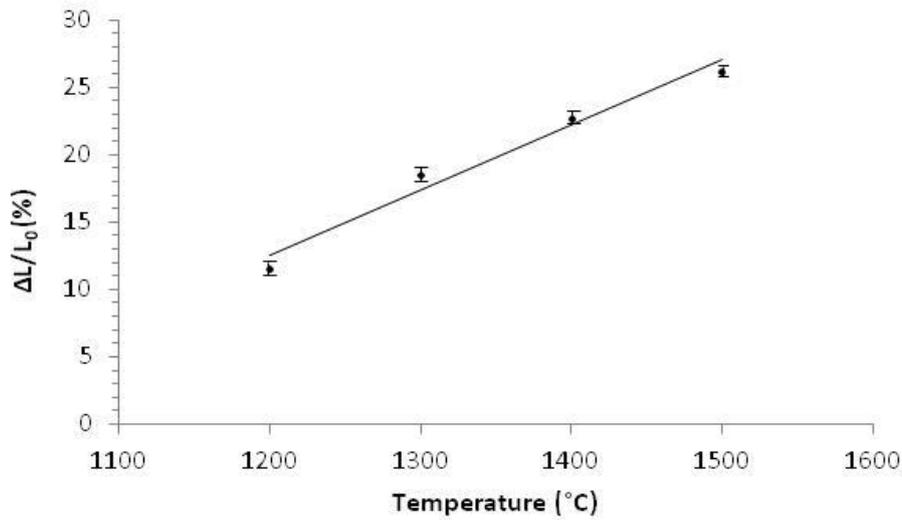


Figura 6.32 – Ritiri della colata RM in funzione della temperatura di sinterizzazione (permanenza a tale temperatura di 4 ore).

Tabella 6.9 – Valori di ritiro lineare ($\Delta L/L_0\%$) messi a confronto con quelli riportati nell’analisi dilatometrica di Figura 6.30.

Temperatura di sinterizzazione (°C)	Sinterizzazione (4 ore di permanenza alla temperatura finale)	Analisi dilatometrica (Figura 9.23)
	$\Delta L/L_0$ (%)	$\Delta L/L_0$ (%)
1200	11.59 ± 0.52	10.79 ± 0.32
1300	18.58 ± 0.43	14.98 ± 0.45
1400	22.79 ± 0.42	20.49 ± 0.61
1500	26.22 ± 0.24	25.70 ± 0.77

Come prevedibile, aumentando la temperatura di sinterizzazione, aumenta anche il ritiro lineare. Questo andamento è in accordo con l’analisi dilatometrica riportata in Figura 6.29; le ore di permanenza ad una data temperatura, inoltre,

incrementano di qualche punto percentuale l'entità del ritiro. E' ben noto, infatti, come il tempo influisca in maniera meno incisiva su questa proprietà rispetto a quanto faccia la temperatura. I valori si discostano maggiormente a 1300°C poiché, a temperature tra i 1300 e 1400°C, si riscontra la massima velocità di ritiro del nastro ceramico (Figura 6.30) e quindi l'influenza del tempo di permanenza diventa più marcato.

Per valutare la microstruttura ed il grado di consolidamento dei substrati sinterizzati, su ogni singolo campione sono state raccolte le micrografie SEM delle superfici di frattura.

La microstruttura del campione sinterizzato a 1200°C (Figura 6.33) si presenta omogenea e molto porosa.

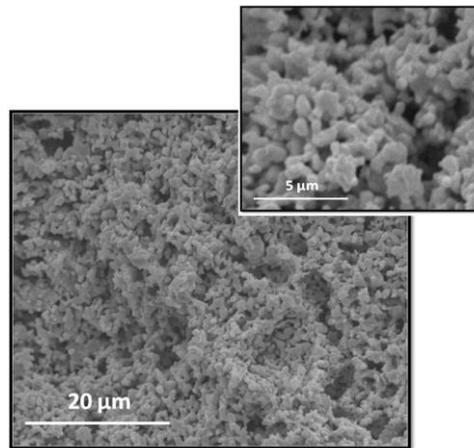


Figura 6.33 – Micrografia SEM del campione RM sinterizzato a 1200°C per 4 ore.

Il livello di sinterizzazione è tuttavia piuttosto scarso come evidenziano la matrice ceramica costituita da particelle ancora molto fini, rotondeggianti e con pochi colli di sinterizzazione formati. Lo scarso consolidamento è inoltre responsabile dell'elevata fragilità riscontrata nel manufatto. Aumentando la temperatura di sinterizzazione a 1300°C (Figura 6.34), la microstruttura si presenta meno porosa (in accordo con i risultati riportati in Figura 6.31) ma tuttavia non ancora ben consolidata.

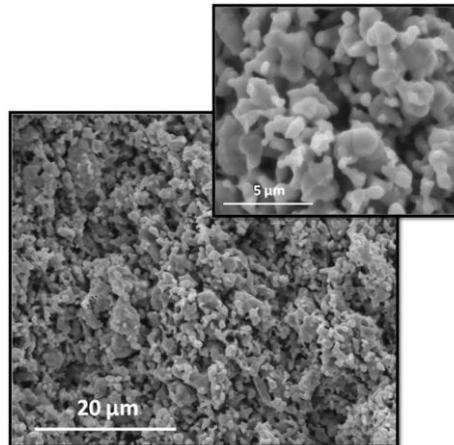


Figura 6.34 – Micrografia SEM del campione RM sinterizzato a 1300°C per 4 ore.

Si possono infatti facilmente distinguere le singole particelle primarie interconnesse tra loro tramite deboli colli di sinterizzazione. Anche in questo caso, al basso livello di consolidamento del manufatto sinterizzato corrisponde un'elevata fragilità dello stesso.

Il campione sinterizzato a 1400°C (Figura 6.35) mostra invece una microstruttura consolidata in cui però viene mantenuto, in accordo con i risultati porosimetrici, un ottimo livello di porosità. E' ben visibile infatti la presenza di colli di sinterizzazione che producono una struttura costituita da particelle stabilmente connesse tra loro, con un'aumentata dimensione dei grani

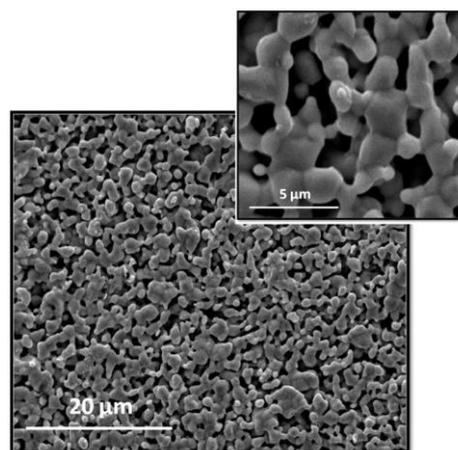


Figura 6.35 – Micrografia SEM del campione RM sinterizzato a 1400°C per 4 ore.

Anche il campione sinterizzato a 1500°C (Figura 6.36) si presenta consolidato ma con un ridotto livello di porosità rispetto a quanto osservato precedentemente.

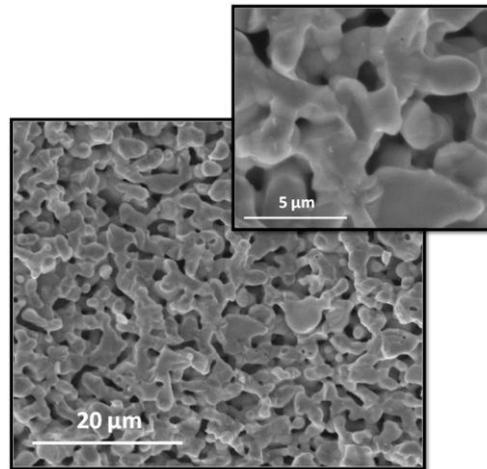


Figura 6.36 – Micrografia SEM del campione RM sinterizzato a 1500°C per 4 ore.

Poiché il processo di sinterizzazione deve garantire l'ottenimento di un manufatto meccanicamente stabile ma poroso, il trattamento di sinterizzazione a 1400°C per 4h è stato scelto come migliore compromesso per la produzione di un anodo supportante per applicazioni SOEC.

6.2.4 Produzione di anodi ceramici ad elevata area e loro caratterizzazione

Dopo avere ottimizzato le sospensioni per colaggio su nastro ed i cicli termici, sono stati prodotti e caratterizzati dei manufatti di grandi dimensioni (fino a 10 x 10 cm²) utilizzando entrambe le colate RM e FF (Figura 6.37).



Figura 6.37 – Anodi di grandi dimensioni ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) ottenuti dalle colate
a) RM e b) FF.

In Figura 6.38 vengono riportate le micrografie SEM relative alle superfici di frattura dei due campioni.

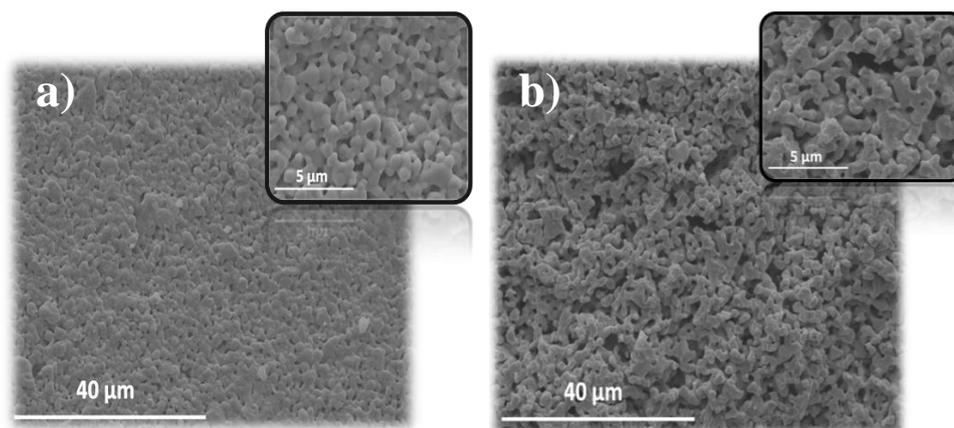


Figura 6.38 – Micrografie SEM delle superfici di frattura dei campioni a) FF e b) RM
sinterizzati a 1400°C per 4 ore.

Entrambi i campioni mostrano una microstruttura con porosità omogeneamente distribuita. Il campione FF possiede tuttavia un livello di porosità (riportato in Tabella 6.10) inferiore a quanto rilevato per RM; in questo campione non è infatti presente il contributo di porosità dato dalla decomposizione dei precursori.

Tabella 6.10 – Valori di ritiro lineare ($\Delta L/L_0$), porosità e diametro medio dei pori relativi ai campioni FF e RM.

Campione	$\Delta L/L_0$ (%)	Porosità (%v/v)	Diametro pori medio (μm)
FF	15.06 \pm 0.50	30.1 \pm 1.5	0.72 \pm 0.04
RM	22.79 \pm 0.42	43.2 \pm 2.2	1.23 \pm 0.06

Per lo stesso motivo anche il ritiro lineare del campione FF è molto inferiore rispetto a quello del campione RM.

La dimensione dei pori di FF (Tabella 6.10) è inoltre molto più fine rispetto a quella del campione prodotto mediante sinterizzazione reattiva. Questo, come riportato da Kim et al. [24], può influire negativamente sulla conduttività dell'elettrodo in quanto, il valore di porosità medio ottimale per l'ottenimento di buone proprietà elettrochimiche, deve essere superiore al micron.

6.2.4.1 Caratterizzazioni composizionali

Per il campione RM sono state inoltre studiate l'omogeneità composizionale e il rapporto finale tra la fase perovskitica di LSM e quella fluoritica di GDC. Queste analisi sono state svolte per valutare se la miscela di precursori si distribuisca omogeneamente all'interno del nastro ceramico e se si ottenga il rapporto desiderato tra le due fasi (LSM/GDC, 60:40), condizioni necessarie per l'ottenimento di buone performance elettrochimiche.

In Figura 6.39 viene riportata la mappa di distribuzione degli elementi all'interno del campione RM. Da questa analisi si può notare come i singoli elementi siano omogeneamente distribuiti all'interno del nastro ceramico sinterizzato, garantendo una buona distribuzione fasica.

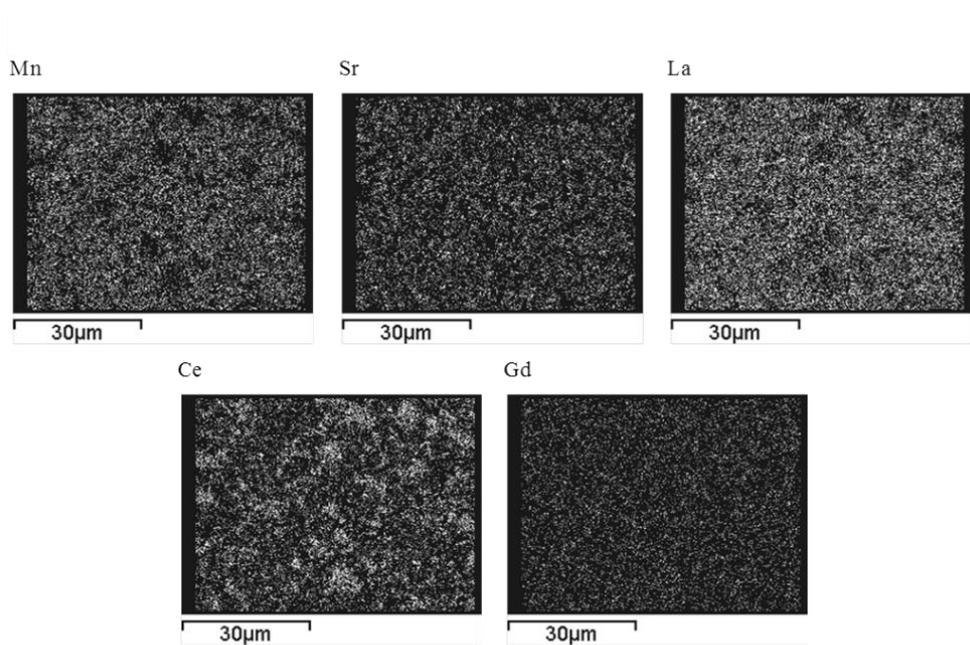


Figura 6.39 – Mappa della distribuzione degli elementi all'interno del nastro ceramico RM.

I risultati dell'analisi quantitativa delle fasi mostrati in Tabella 6.11 confermano come il rapporto tra la fase perovskitica e quella fluoritica sia quello desiderato. La leggera carenza della fase di LSM (~2wt%) è, infatti, attribuibile alle varie fasi del processo di produzione ma non inficia il risultato finale.

Tabella 6.11 – Analisi quantitativa delle fasi relativa al campione RM.

Fase	peso (%)
LSM	58.5 ± 0.1
GDC	41.5 ± 0.3

6.2.4.2 Permeabilità ai gas

La microstruttura di un manufatto ceramico per applicazioni elettrochimiche, oltre a facilitare le reazioni che avvengono all'interfaccia gas-catalizzatore, deve anche permettere i flussi gassosi di reagenti e prodotti. L'anodo supportante, deve quindi presentare non solo una porosità quantitativamente opportuna ma anche "interconnessa" che va a costituire, cioè, canali passanti lungo tutto lo spessore del manufatto. Non è quindi solo importante valutare il livello di porosità ottenuto ma è anche necessario uno studio più accurato sulla capacità che i gas hanno di "permeare" questa porosità. A questo proposito sono state svolte misure di permeabilità dell'elettrodo all'aria, gas che viene prodotto all'anodo di una SOEC. In Tabella 6.12 sono stati riportati tali valori relativi ai campioni FF e RM.

Tabella 6.12 – Valori di permeabilità all'aria dei campioni FF e RM.

Campione	Permeabilità, 10^{-9} (cm^2)
FF	0.028 ± 0.004
RM	0.156 ± 0.014

Come si può notare dai valori riportati in Tabella 6.12, la permeabilità di RM è molto superiore di quello del campione FF. Questo risultato suggerisce come il livello di porosità "interconnessa" del campione RM sia superiore rispetto a quella del campione FF.

Il valore di permeabilità dell'anodo RM è inoltre superiore a quanto riportato in letteratura da Simwonis et al. [25] per elettrodi di Ni-YSZ comunemente utilizzati come catodi supportanti per applicazioni SOEC.

6.2.4.3 Proprietà meccaniche

L'anodo supportante, oltre a possedere un certo livello e tipologia di porosità, deve presentare proprietà meccaniche tali da garantire la stabilità meccanica dell'intera cella sia durante la produzione che il suo successivo utilizzo. Sono state quindi svolte prove di resistenza meccanica a flessione a quattro punti sulle due tipologie di substrati (RM e FF) sinterizzati a 1400°C per 4h. I risultati di queste analisi sono riportati in Tabella 6.13.

Tabella 6.13 – Valori di resistenza a flessione (σ) dei campioni FF e RM.

Campione	σ (MPa)
FF	111.3 \pm 19.7
RM	38.0 \pm 3.2

I valori mostrati in Tabella 6.13 riportano una resistenza meccanica del campione FF superiore a quella del campione RM come prevedibile dal minor livello di porosità del primo.

La resistenza meccanica per l'elettrodo supportante, non è importante solo per la manipolazione e l'utilizzo finale della cella ma permette di valutare la possibilità di depositare mediante serigrafia altri componenti della cella (per esempio il catodo) sul supporto già sinterizzato.

Come riportato nel Capitolo 3 il processo serigrafico consiste nel forzare con una spatola di gomma (detta racla) un inchiostro attraverso un retino, per depositarlo secondo una predefinita geometria su un supporto. E' stato stimato come il valore di pressione impartito dalle racle sul campione durante il processo serigrafico sia di 25 MPa. I risultati ottenuti dimostrano quindi come entrambe le tipologie di elettrodi prodotti siano in grado di sostenere le sollecitazioni connesse alla deposizione mediante serigrafia degli altri elementi della cella.

Concludendo, sono stati prodotti due substrati anodici mediante il processo ceramico convenzionale (utilizzando la fase già formata) e quello innovativo di sinterizzazione reattiva (partendo dalla miscela di precursori). I risultati ottenuti possono essere riassunti nei seguenti punti:

- Sono state prodotte le polveri anodiche contenenti la miscela di precursori (RM) e la fase perovskitica di interesse (FF); per ciò che concerne la polvere RM ne è stata accuratamente studiata l'evoluzione di fase con la temperatura;
- Sono state ottimizzate sospensioni per colaggio su nastro delle due polveri per l'ottenimento di tape con le caratteristiche desiderate;
- Sono stati ottimizzati i trattamenti termici (debonding e sinterizzazione) ed il set-up di cottura dei campioni per l'ottenimento di substrati anodici intatti, porosi e consolidati;

Mediante questi steps sono stati ottenuti dei substrati anodici integri e perfettamente planari ad elevata superficie ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). Le caratterizzazioni microstrutturali, meccaniche e di permeabilità evidenziano come, gli anodi prodotti (e soprattutto quelli ottenuti mediante reactive sintering), possiedano proprietà adatte per le applicazioni elettrodiche di interesse.

I processi di produzione del substrato anodico mediante metodo convenzionale e sinterizzazione reattiva sono schematizzati in Figura 6.40.

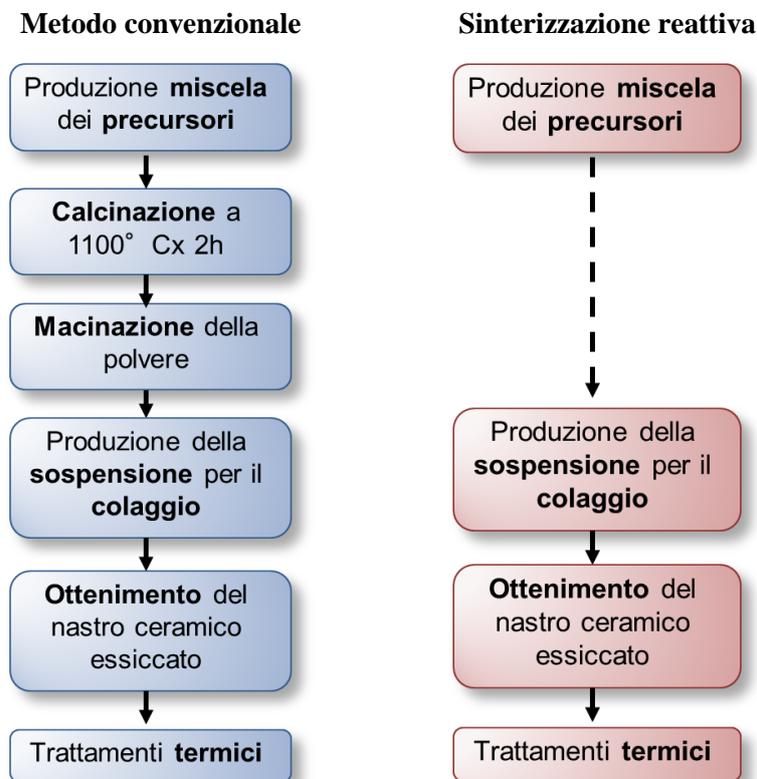


Figura 6.40 – Schema riassuntivo del processo di produzione del substrato anodico mediante metodo convenzionale e sinterizzazione reattiva.

Utilizzando la sinterizzazione reattiva non è necessaria la calcinazione e la successiva macinazione della polvere. Per tale motivo il processo di produzione è più economico e veloce rispetto a quello convenzionale. L'anodo ottenuto mediante questo metodo possiede, inoltre, le migliori caratteristiche per le applicazioni desiderate.

6.3 Bilayer anodo-elettrolita

La produzione di una semicella per applicazioni SOEC necessita un'attenta ottimizzazione di tutti gli stadi di processo partendo dalla scelta delle polveri di partenza, passando dai metodi di formatura, fino ad arrivare ai trattamenti termici.

L'integrità strutturale del bilayer prodotto dipende fortemente dalle proprietà e dai profili di sinterizzazione delle polveri costituenti il substrato anodico e il layer elettrolitico. La co-sinterizzazione di questi layer può infatti generare stress causati da coefficienti di espansione termica e/o cinetiche di sinterizzazione diverse tra loro che portano alla formazione nel manufatto finale, di diversi tipi di difetti come cricche, delaminazioni, porosità residua nella membrana elettrolitica ed incurvamenti. Per evitare ciò si rende quindi necessario un accurato studio preliminare delle caratteristiche delle polveri di partenza. La sinterabilità dei layer ceramici prodotti dipende inoltre dalle caratteristiche degli stessi: la quantità e la tipologia di additivi organici necessari a produrli ed il processo utilizzato per la produzione e deposizione della sospensione ceramica variano, infatti, la densità e l'impaccamento della polvere all'interno di questo, modificandone inevitabilmente il comportamento in temperatura [26].

L'ottenimento di un bilayer privo di difetti, perfettamente planare e costituito da un elettrolita denso passa infine dalla scelta e dall'ottimizzazione delle condizioni di sinterizzazione quali velocità di riscaldamento, temperatura massima e permanenza alla stessa [15].

6.3.1 Caratterizzazione della polvere elettrolitica

La prima parte del lavoro sulla produzione del bilayer è stata dedicata all'attento studio ed alla caratterizzazione della polvere di ceria drogata con gadolinio (GDC) usata come elettrolita. Come descritto in precedenza infatti, le caratteristiche della polvere (superficie specifica, diametro medio e morfologia)

giocano un ruolo fondamentale per l'ottenimento di una semicella integra con le proprietà desiderate.

In generale una polvere elettrolitica deve presentare caratteristiche adeguate all'ottenimento di uno strato denso a temperature il più possibile ridotte. Oltre a motivi di carattere economico, nel caso dei composti di cerio, ad elevate temperature ($> 1400^{\circ}\text{C}$) avviene una parziale riduzione degli ioni Ce^{4+} a Ce^{3+} che porta alla formazione di vacanze di ossigeno con conseguente aumento della porosità del materiale. Questo fenomeno, rende anche il materiale elettrolitico elettricamente conduttivo, riducendo le performance di cella [27].

Il criterio fondamentale per la scelta della polvere elettrolitica di partenza rimane sempre, però, la sinterabilità della stessa. E' infatti noto come i profili di sinterizzazione della polvere anodica ed elettrolitica, debbano essere il più possibile simili al fine di evitare incurvamenti e rotture del bilayer durante la co-sinterizzazione [14-16]. Poiché però è molto difficile reperire polveri elettrodiche ed elettrolitiche che abbiano profili di sinterizzazione uguali, molti autori [28] riportano l'utilizzo di diversi metodi per modificarne la sinterabilità: l'aggiunta di diverse quantità e tipologie di agenti porizzanti [29], la variazione delle dimensioni iniziali delle particelle [30] e l'utilizzo di additivi di sinterizzazione [15,16]. Molti dei metodi precedentemente enunciati sono però difficilmente impiegabili nel caso di un substrato prodotto mediante sinterizzazione reattiva. La modificazione della dimensione delle particelle anodiche per esempio, non è una strada percorribile poiché i precursori trattati in temperatura reagirebbero tra loro formando la fase perovskitica in contemporanea ai colli di sinterizzazione riducendo, in questo modo, la porosità del manufatto finale (Capitolo 6.2.1). L'aggiunta di agenti porizzanti e di additivi di sinterizzazione potrebbero invece portare ad un aumento della complessità del profilo termico della polvere, rendendo necessaria una ri-ottimizzazione del ciclo di rimozione degli organici, e portare alla formazione di fasi estranee. Per queste ragioni, in presenza di un supporto da ottenersi tramite reactive sintering risulta più semplice modificare unicamente il profilo di sinterizzazione della polvere elettrolitica adattandolo a quello della polvere elettrodica.

A tal scopo sono stati presi in considerazione tre lotti di polvere commerciali di GDC (Fuel Cell Materials, USA) denominati rispettivamente GDC 20, 20M e 20N. Tali polveri presentano diversi valori di superficie specifica (SSA, Tabella 6.14) e quindi sono caratterizzate da reattività diverse tra loro.

Tabella 6.14 – Valori di superficie specifica (SSA) delle polveri commerciali di GDC 20, 20M e 20N.

GDC	SSA (m²/g)
20	5.08 ± 0.25
20M	35.6 ± 1.8
20N	220 ± 11

Le tre polveri considerate presentano un andamento della superficie specifica (SSA) crescente (GDC 20N > GDC 20 M > GDC 20) in accordo con quanto riportato in Tabella 6.14.

In Figura 6.41 sono state riportate le micrografie SEM delle polveri considerate.

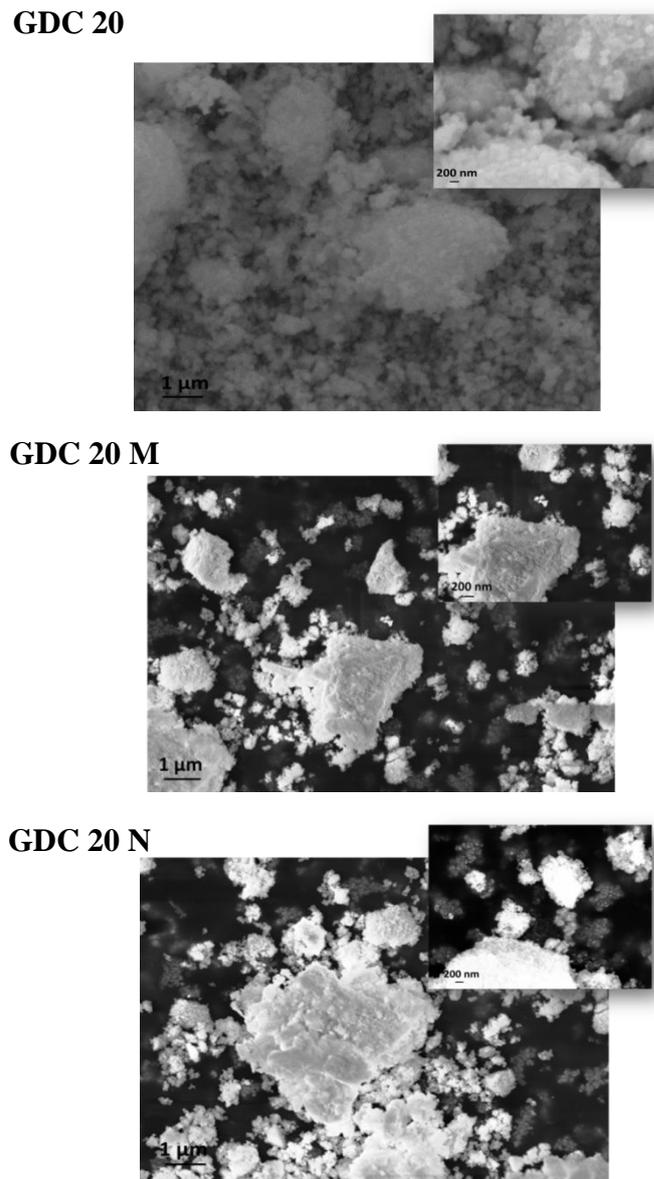


Figura 6.41 – Micrografie SEM delle polveri di GDC commerciali (GDC 20, 20 M e 20 N).

Dalle micrografie riportate in figura si può notare come, tutte le polveri considerate, possiedano una morfologia sferica e si presentino sotto forma di aggregati. La GDC 20 possiede, inoltre, delle particelle primarie di dimensioni superiori a quelle delle altre due polveri.

Per valutare il comportamento in sinterizzazione delle polveri esaminate, sono state svolte le analisi dilatometriche delle stesse. Le curve di ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) e di velocità di ritiro in funzione della temperatura sono state riportate

rispettivamente in Figura 6.42 e 6.43. In Tabella 6.15 sono invece riportati i parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) relativi a tali curve.

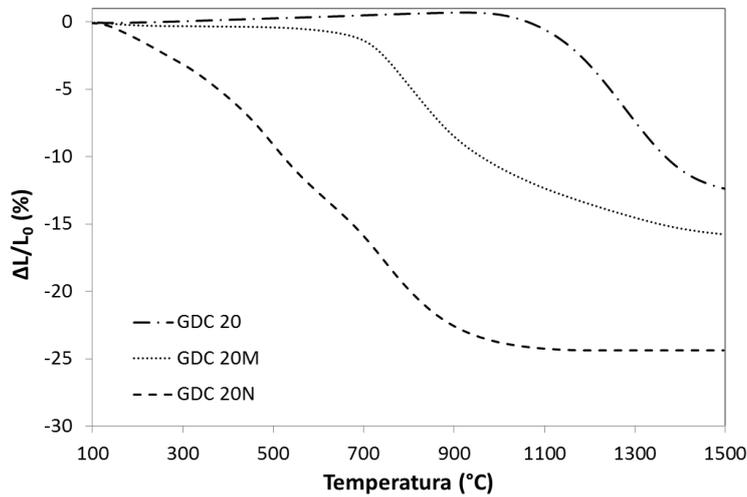


Figura 6.42 – Andamento del ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) in funzione della temperatura per le polveri di GDC utilizzate.

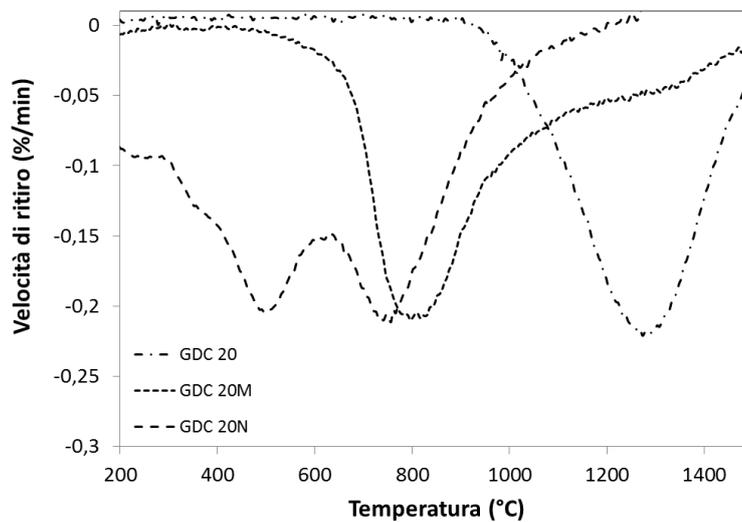


Figura 6.43 – Andamento della velocità di ritiro in funzione della temperatura per le polveri di GDC utilizzate.

Tabella 6.15 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) di GDC 20, 20M e 20N.

GDC	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
20	1108	1293	-12.4
20M	708	781	-15.8
20N	296	481 727	-24.4

Dall'analisi dei risultati riportati in Figura 6.42 e 6.43 ed in Tabella 6.15 si può notare come, un maggior valore di superficie specifica sposti a valori inferiori la temperatura di inizio sinterizzazione (T_{onset}) e quella di massima velocità di ritiro (T_{max}). Come è noto dalla letteratura [16] infatti, ad un maggior valore di superficie specifica corrisponde una maggiore reattività della polvere, che si traduce in una diminuzione delle temperature di sinterizzazione. Aumentando la reattività della polvere inoltre anche i valori di ritiro lineare a 1500°C aumentano.

La polvere di GDC 20N, a differenza delle altre polveri, presenta inoltre due massimi nella curva di ritiro il primo che presenta un massimo di ritiro a 481°C mentre il secondo a 727°C. Questo sdoppiamento è probabilmente causato dall'elevato valore di superficie specifica di questa polvere (Tabella 6.14). Come riportato da Ma e Lim [31], in una polvere con una così elevata area superficiale inizialmente densificano localmente le particelle più fini, portando alla formazione di aggregati porosi, che poi sinterizzano completamente ad eliminare la porosità residua in un secondo stadio di densificazione. Dalla Figura 6.42 si può inoltre notare come il processo di densificazione a 1500°C sia praticamente completo per tutte le tre polveri poiché la curva raggiunge un valore di ritiro finale stabile (plateau). La polvere di GDC 20N, in particolare, raggiunge il plateau a valori di temperatura sensibilmente inferiori (all'incirca a 1100°C).

L'ottenimento di un bilayer planare e privo di difetti richiede la corrispondenza tra i profili di sinterizzazione delle polveri costituenti i due diversi layer. In particolare, come viene riportato da Jiang et al [28], i valori di ritiro lineare, temperatura di inizio sinterizzazione e massima velocità di ritiro, tra polvere elettrodica ed elettrolitica, dovrebbero teoricamente coincidere.

Per la scelta della polvere elettrolitica più adatta, sono stati quindi riportati e messi a confronto (Tabella 6.16) i parametri di sinterizzazione relativi alla polvere anodica (Anodo), costituita dalla miscela delle polveri RM e GDC (60:40wt%), ed alle tre polveri elettrolitiche commerciali (GDC 20, GDC 20M e GDC 20N).

Tabella 6.16 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max}) della polvere anodica e delle polveri di GDC 20, 20M e 20N messi a confronto.

Polvere	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
Anodo	1080	1120 1330	-15.3
GDC 20	1108	1293	-12.4
GDC 20M	708	781	-15.8
GDC 20N	296	481 727	-24.4

Dai risultati riportati in Tabella 6.16 è evidente come, i valori di T_{onset} (evidenziati in verde) e di T_{max} (evidenziati in blu) di GDC 20 siano molto simili a quelli della polvere anodica. Le polveri di GDC 20M e 20N presentano, invece, temperature caratteristiche molto inferiori rispetto a quelle relative all'anodo. GDC 20M, tuttavia, presenta un valore di ritiro a 1500°C (evidenziato in rosso in Tabella 6.16) molto più simile a quello della polvere anodica. In particolare, se si mettono a confronto i profili di sinterizzazione di GDC 20 e 20M con quello

dell'anodo (Figura 6.44), si può notare come quest'ultima curva, tra i 700 ed i 1500°C, si ponga tra quelle di GDC 20 e 20M.

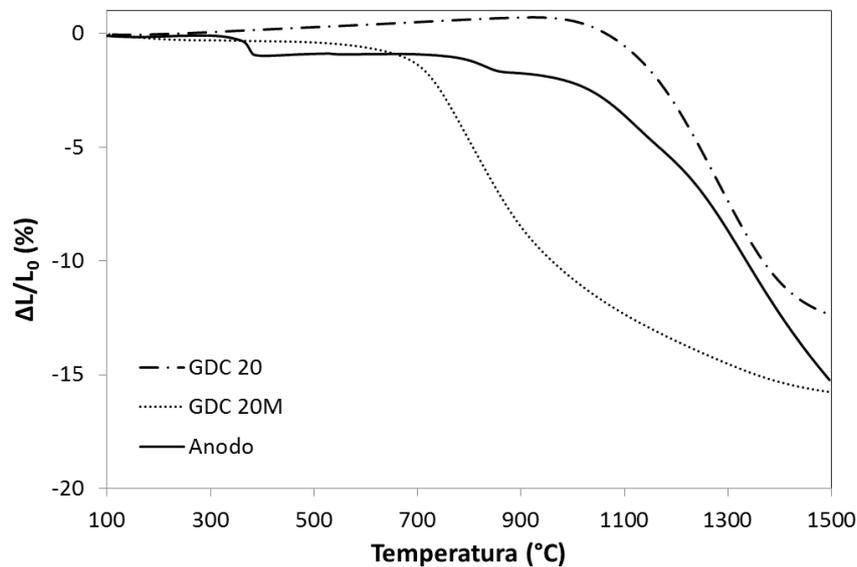
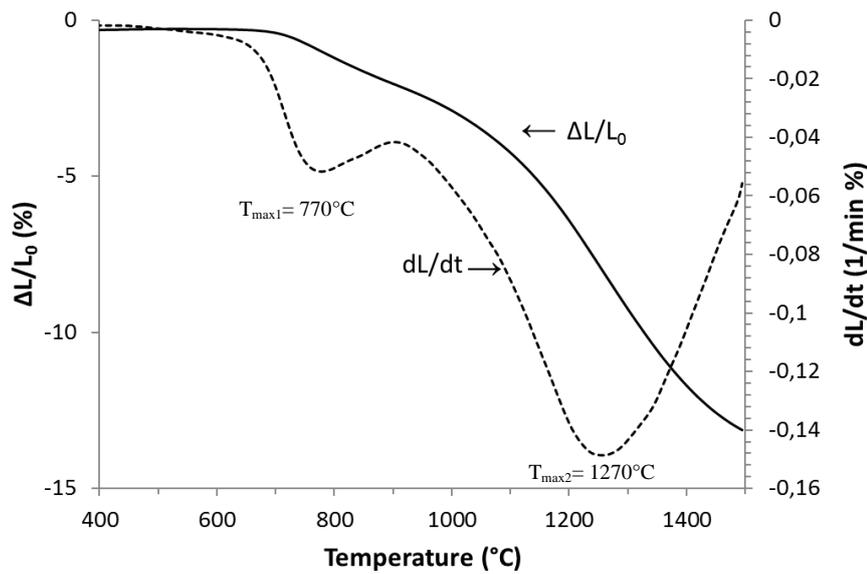


Figura 6.44 – Curve dilatometriche delle polveri di anodo, GDC 20 e GDC 20M messe a confronto.

Per l'ottenimento di un profilo di sinterizzazione più vicino a quello dell'anodo, GDC 20 e GDC 20M potrebbero quindi essere miscelate tra loro, dando origine ad una nuova polvere elettrolitica con proprietà intermedie tra le due di partenza. Questa polvere costituita dalla miscela 50:50 in peso delle polveri di GDC 20 e 20M, è stata chiamata GDC_{mix} . L'analisi dilatometrica corrispondente, (Figura 6.45) ed i parametri di sinterizzazione riportati in Tabella 6.17 mostrano una T_{onset} pari a 990°C ed un valore di ritiro lineare a 1500°C del 13.5%. Come previsto, questi valori, sono intermedi rispetto a quelli delle GDC 20 e 20M e molto simili a quelli della polvere anodica.

Figura 6.45 – Curva dilatometrica di GDC_{mix} .Tabella 6.17 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) della polvere anodica e di GDC_{mix} messi a confronto.

Polvere	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
Anodo		1120	-15.3
		1330	
GDC_{mix}		770	-13.5
		1270	

La curva della velocità di ritiro della GDC_{mix} (Figura 6.45) mostra la presenza di due massimi, a 770 e 1270°C. Il primo picco corrisponde alla densificazione della frazione di polvere con superficie specifica maggiore (in questo caso la GDC 20M), mentre il secondo corrisponde alla sinterizzazione della frazione più grossolana (GDC 20). I valori di temperatura alla massima velocità di ritiro (T_{max}), corrispondono infatti a quelli riportati in Tabella 6.16 per le polveri GDC 20 e 20M.

La curva dilatometrica della nuova polvere elettrolitica (Figura 6.46) mostra inoltre un andamento molto più simile a quello della polvere anodica.

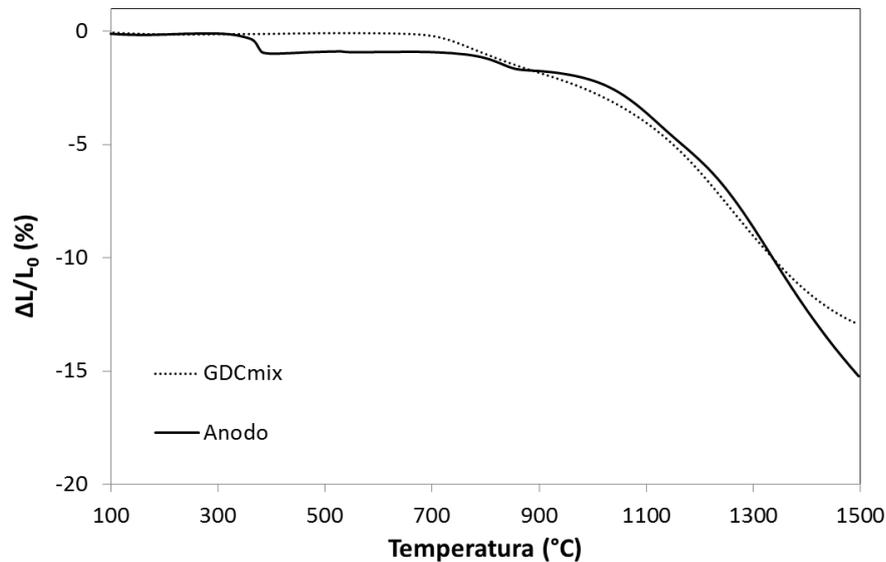


Figura 6.46 – Curve dilatometriche di anodo e GDC_{mix} messe a confronto.

E' bene però ricordare che la sinterabilità di un layer ceramico non è solo dipendente dalle caratteristiche della polvere in esso contenuto, ma dipende anche dal metodo di formatura scelto e dalla tipologia e quantità di additivi organici utilizzati per la produzione dello stesso. Poiché il layer elettrolitico verrà inizialmente depositato mediante serigrafia, non solo le polveri di GDC_{mix}, ma anche quelle di GDC 20 e 20M, che presentano le caratteristiche di sinterabilità più simili a quella anodica, sono state considerate per la produzione di inchiostri serigrafici.

6.3.2 Inchiostri serigrafici di GDC

L'ottimizzazione della formulazione dell'inchiostro serigrafico è uno stadio fondamentale per l'ottenimento di un film elettrolitico denso. La formulazione prevede che le polveri ceramiche siano stabilmente disperse in un solvente (nel nostro caso organico) grazie ad un agente deflocculante; a questo sistema viene sempre aggiunto anche un legante che forma un network tra le particelle di materiale attivo.

I solventi generalmente utilizzati, sono il terpineolo ed il butil carbitolo acetato (BCA) [32].

E' bene ricordare che la scelta del solvente nella preparazione di inchiostri serigrafici, è strettamente dipendente dal tipo di supporto sul quale si deve effettuare la deposizione. Il terpineolo ad esempio, nonostante il suo elevato potere solvente e l'alta temperatura di ebollizione, non può essere impiegato per la deposizione di strati su un substrato in verde. Il gruppo alcolico presente nella sua struttura chimica lo rende, infatti, anche un ottimo solvente per i leganti vinilici utilizzati nelle formulazioni per colaggio su nastro. Nella produzione di SOEC, la deposizione della membrana elettrolitica avviene prevalentemente su nastri ceramici in verde per il loro maggiore ritiro durante sinterizzazione che promuove, una densificazione più spinta dello strato elettrolitico. In questo caso è quindi necessario utilizzare un solvente che non interagisca con il legante del substrato, come il butil carbitolo acetato. In Figura 6.47 è stato riportato, l'effetto dell'interazione solvente-legante del nastro ceramico nel caso di utilizzo di terpineolo.



Figura 6.47 – Effetto dell'interazione solvente-legante in un nastro ceramico verde.

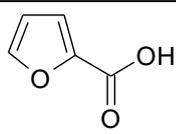
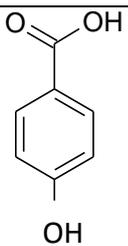
Come è stato già riportato nel Capitolo 3, l'ottenimento di un inchiostro omogeneo, stabile nel tempo e avente le appropriate caratteristiche reologiche richiede un'attenta scelta della natura e della quantità degli additivi organici utilizzati. E' stata quindi inizialmente valutata l'efficacia dei vari deflocculanti per il sistema GDC-BCA con il migliore dei quali sono stati in seguito preparati 3

inchiostri, uno per tipologia di polvere precedentemente considerata: GDC 20, GDC_{mix} e GDC 20M.

6.3.2.1 Deflocculante

Sono stati studiati 4 diversi deflocculanti su sospensioni aventi concentrazioni in fase solida al 5% in volume in BCA. In Tabella 6.18 vengono riportate le formule chimiche dei deflocculanti scelti.

Tabella 6.18– Deflocculanti utilizzati nelle sospensioni per le prove di sedimentazione.

Deflocculanti	
<i>Glicerina Trioleata (GTO)</i>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2 \end{array}$
<i>Acido furoico</i>	
<i>Acido laurico</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{COOH}$
<i>Acido 4-idrossibenzoico</i>	

La glicerina trioleata (GTO) stabilizza la sospensione mediante un meccanismo prevalentemente sterico mentre, acido furoico, laurico e 4-idrossibenzoico agiscono mediante un meccanismo prevalentemente elettrostatico (Capitolo 3). Quest'ultimi deflocculanti sono stati testati poiché, nonostante il meccanismo di azione sia lo stesso, possiedono diversi gruppi (alchilico, anello

furanico e arilico) che possono interagire in modo differente con la superficie della polvere e quindi disperderla diversamente.

La quantità di deflocculante utilizzata soddisfa il rapporto

$$\frac{\text{g di deflocculante}}{\text{m}^2} = 2.56 \cdot 10^{-3}$$

ed è stata scelta poiché è stata ottimizzata in passato nei laboratori ISTECH, per la produzione di inchiostri serigrafici.

Le sospensioni contenenti polvere, solvente e deflocculante sono state sottoposte a ball milling per 24 ore e quindi versate in cilindri graduati, successivamente chiusi per evitare l'evaporazione del solvente.

L'andamento dell'altezza (h) del menisco tra surnatante limpido e sospensione ceramica è stata valutata in funzione del tempo. In Figura 6.48 sono riportate le curve di sedimentazione della polvere GDC con i diversi disperdenti.

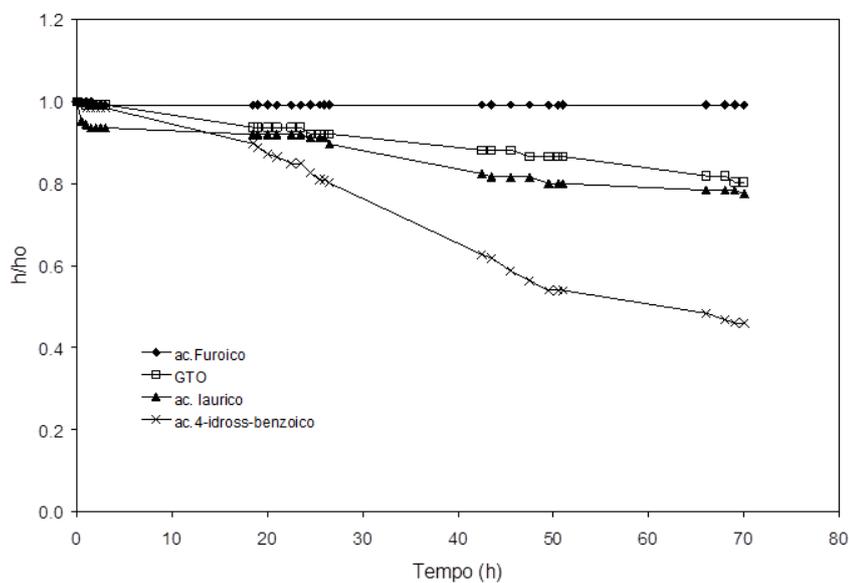


Figura 6.48 – Curve di sedimentazione della polvere GDC con diversi disperdenti. h ed h_0 sono rispettivamente l'altezza del sedimento e della sospensione a 0h.

Il grafico di Figura 6.48 evidenzia come l'acido furoico consenta una buona dispersione della polvere ceramica, che non sedimenta nel tempo considerato per l'analisi. L'acido 4-idrossi-benzoico mostra invece valori di h/h_0 decrescenti; la

polvere ceramica dopo i test di sedimentazione si presenta sotto forma di floccule che tendono a compattarsi tra loro. Il GTO e l'acido laurico si comportano in modo analogo con una situazione intermedia tra le due precedentemente menzionate.

La maggior efficienza dell'acido furoico può essere attribuita alla presenza di un doppietto elettronico sull'ossigeno del gruppo furanico. Questo gruppo agisce, infatti, come donatore di elettroni (base di Lewis) adsorbendosi fortemente alla superficie della GDC che, possedendo una struttura in difetto di ossigeno si comporta da acido di Lewis creando un sistema polvere-disperdente efficiente e quindi una sospensione stabile [33].

L'acido furoico è stato quindi considerato il miglior disperdente per la preparazione di inchiostri serigrafici di GDC in BCA.

6.3.2.2 Formulazione e caratterizzazione degli inchiostri

In questa fase sono stati formulati inchiostri delle polveri GDC 20, 20_{mix} e 20M che presentano diverse superfici specifiche: rispettivamente 5.08, 20.34 e 35.6 m²/g. Il legante scelto per queste formulazioni è l'etilcellulosa, generalmente utilizzato per la produzione di inchiostri serigrafici in BCA [17].

Per la formulazione dei diversi inchiostri sono state mantenute costanti le quantità di solvente e legante mentre la quantità di deflocculante è stata variata sulla base della superficie specifica della polvere [34], mantenendo costante il rapporto:

$$\frac{\text{g di deflocculante}}{\text{m}^2} = 2.56 \cdot 10^{-3}$$

Questo perché il deflocculante stabilizza le particelle agendo mediante meccanismi superficiali [33]; la sua azione è, quindi, strettamente dipendente dalla superficie specifica della polvere considerata.

Le formulazioni sono state riportate in Tabella 6.19.

Tabella 6.19 – Formulazione degli inchiostri di GDC 20, 20_{mix} e 20M.

	GDC (wt%)	BCA (wt%)	Deflocculante (wt%)	Legante (wt%)
GDC 20	54.41	40.81	0.71	4.08
GDC 20_{mix}	53.28	39.96	2.77	4.00
GDC 20M	52.19	39.14	4.75	3.91

Le curve di flusso relative a ciascuno dei tre inchiostri sono state riportate in Figura 6.49.

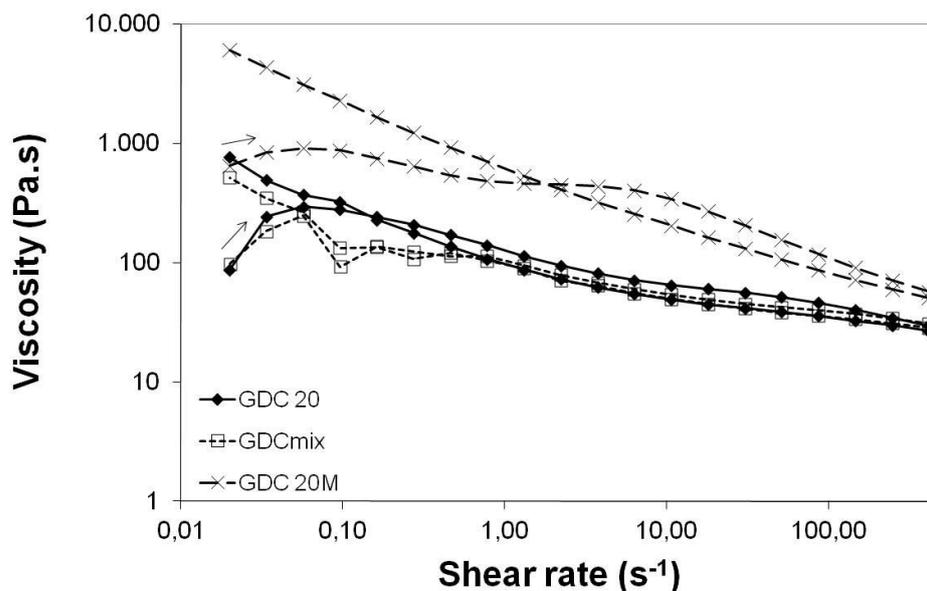


Figura 6.49 – Curve di flusso degli inchiostri preparati. La curva di andata è contrassegnata dalla freccia.

Tutti gli inchiostri, evidenziano comportamenti pseudoplastici nell'intervallo di velocità di deformazione considerato ($0.01-100 \text{ s}^{-1}$). L'inchiostro prodotto con la GDC 20M presenta valori di viscosità superiori agli altri due a tutti i valori di shear rate imposti. Come riportato da Sanson et al. [35] questo comportamento può essere attribuito alla presenza di particelle fini all'interno del network che agiscono da "cross linker" ossia che svolgono un effetto ponte tra le catene

polimeriche rendendo più rigido tutto il sistema. Quando le dimensioni della polvere o di parte di essa aumentano (come nel caso delle polveri di GDC 20 e GDC 20_{mix}), le particelle formano legami più deboli con il network polimerico oppure mantengono le catene più distanti rendendo il sistema meno rigido e quindi meno viscoso (Figura 6.49).

La tissotropia dell'inchiostro può, invece, essere valutata considerando il gap tra la curva di andata (indicata con una freccia in Figura 6.49) e quella di ritorno [35]. L'intersezione tra le due curve indica l'inizio di una maggior strutturazione dell'inchiostro. In generale, l'inchiostro GDC 20M recupera la sua viscosità più velocemente rispetto agli altri due. Gli inchiostri di GDC 20 e GDC 20_{mix} invece hanno un tempo di recupero superiore che mantiene i valori di viscosità bassi subito dopo deposizione, in modo da permettere maggiormente il riempimento dei segni lasciati dalle maglie del retino (Capitolo 3.2.2.11.1).

6.3.2.3 Deposizione serigrafica

Sul nastro ceramico anodico verde sono state effettuate deposizioni di doppi strati utilizzando i tre inchiostri prodotti con i seguenti parametri di stampa:

- Velocità di stampa: 90 mm/s;
- Pressione: 4.5 N;
- Distanza tra substrato e retino: 900 μm ;
- Modalità di stampa: print/print.

I campioni verdi sono stati inizialmente tagliati di dimensione 7.5x7.5 cm², depositati mediante serigrafia e successivamente rifilati per l'ottenimento di un bilayer sinterizzato di dimensione 5x5 cm². Come viene mostrato in Figura 6.50, la definizione di stampa ottenuta è buona per tutti gli inchiostri prodotti.

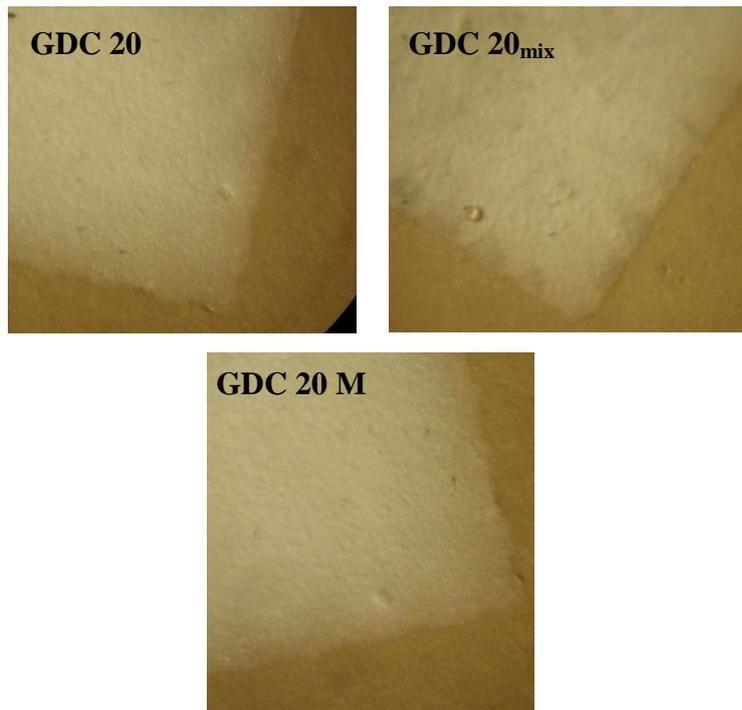


Figura 6.50 – Immagine ottenute al microscopio ottico (10x) della stampa degli inchiostri GDC 20, mix e 20M effettuata su nastri anodici verdi.

Le superfici depositate mostrano inoltre un buon grado di livellamento.

6.3.2.4 Trattamenti termici dei film depositati

Debonding

Per individuare il ciclo di debonding più idoneo, è stata effettuata l'analisi termica (TG-DSC) dell'inchiostro GDC_{mix} (Figura 6.51). I comportamenti termici dei vari inchiostri formulati sono simili poiché gli inchiostri differiscono solo nella granulometria della polvere utilizzata, mentre i componenti organici responsabili degli eventi termici rimangono invariati.

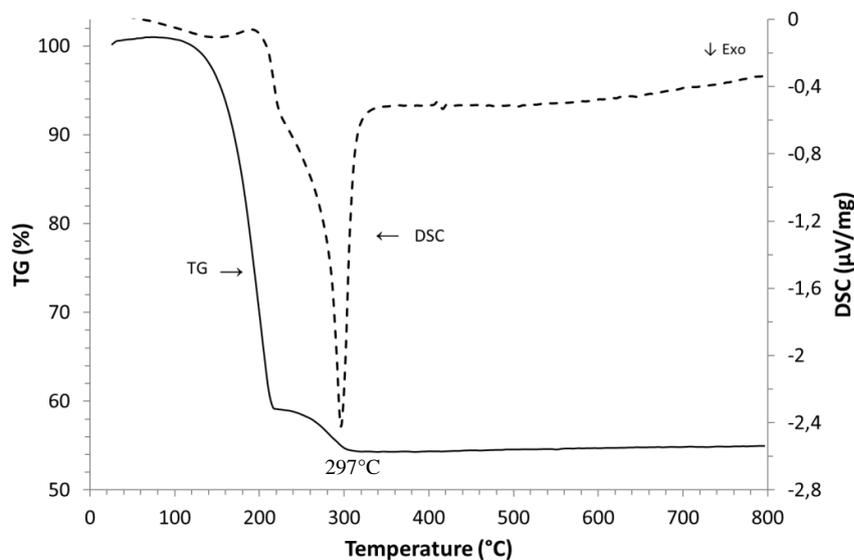


Figura 6.51 – Analisi termica dell'inchiostro GDC 20_{mix}.

L'analisi termica evidenzia la presenza di un picco esotermico dovuto alla decomposizione del deflocculante e del legante che avvengono, in accordo con i risultati riportati in letteratura [36, 37] in un intervallo di temperature tra i 150 ed i 350°C.

Il ciclo termico di debonding utilizzato in precedenza per l'anodo supportante (e riportato in seguito) presenta una velocità di riscaldamento in tale intervallo lenta, e che quindi dovrebbe rendere possibile la decomposizione completa degli organici senza la formazione di stress nel supporto o nel film depositato.

Ciclo di debonding

- 50°C/h fino a 150°C;
- 4°C/h fino a 300°C, con permanenza di 3 ore a questa temperatura;
- 4°C/h fino a 440°C, con permanenza di 3 ore a questa temperatura;
- 10°C/h fino a 900°C.

Questo ciclo è stato considerato quindi compatibile con il debonding necessario al film elettrolitico e di conseguenza utilizzato per la produzione del bilayer anodo-elettrolita.

Sinterizzazione

Per valutare quali siano le condizioni di sinterizzazione ottimali per l'ottenimento del bilayer costituito da un anodo poroso e un elettrolita con un buon grado di densificazione, è stato svolto uno studio preliminare di sinterizzazione sulla membrana elettrolitica prodotta con l'inchiostro di GDC 20_{mix}. Come precedentemente indicato, tale inchiostro è stato scelto poiché, la polvere in esso contenuta, possiede un profilo di sinterizzazione molto simile a quello della polvere anodica. Queste condizioni dovrebbero quindi essere le più adatte per l'ottenimento di una membrana elettrolitica densa e un bilayer perfettamente planare.

La sinterizzazione dei campioni è stata effettuata a 1400°C con permanenza di 4 ore, poiché queste condizioni sono quelle ritenute ottimali per l'ottenimento di un substrato anodico con buone proprietà meccaniche e di porosità.

L'immagine della semicella sinterizzata prodotta è riportata in Figura 6.52.

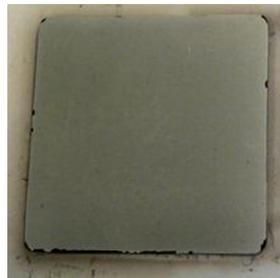


Figura 6.52 – Semicella prodotta utilizzando l'inchiostro di GDC 20_{mix} sinterizzata a 1400°C per 4 ore.

Dopo sinterizzazione a 1400°C per 4 ore il bilayer si presenta integro. Poiché in questo stadio è importante valutare il livello di densificazione della membrana elettrolitica sono state svolte (e riportate in Figura 6.53) le micrografie SEM della frattura e della superficie di tale campione.

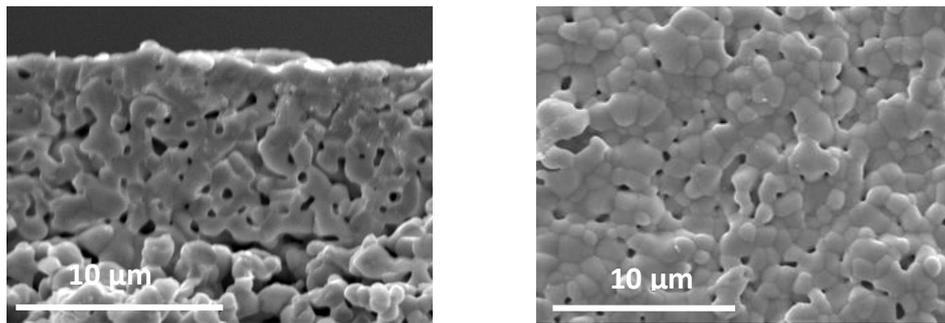


Figura 6.53 – Micrografie SEM della frattura e della superficie della semi-cella sinterizzata a 1400°C per 4 ore.

Dalle micrografie presentate è chiaro come la membrana elettrolitica sinterizzata a 1400°C per 4 ore risulti essere molto porosa. E' ben noto in letteratura [23] come, il tipo di porosità più deleteria per un elettrolita per applicazioni SOEC sia quella “passante”, cioè quella che attraversa tutto lo spessore della membrana, poiché provoca il contatto dei gas reagenti. Tuttavia anche un elevato grado di porosità chiusa si traduce in una netta diminuzione delle performance elettrochimiche della cella poiché diminuisce la conduttività della membrana elettrolitica [23].

Per favorire la densificazione è quindi necessario aumentare la temperatura di sinterizzazione del bilayer, anche se questo può presumibilmente portare alla diminuzione della porosità dell'anodo.

E' bene comunque notare come, in letteratura [15,23,38,39], le temperature di sinterizzazione riportate come necessarie per l'ottenimento di una membrana di ceria drogata densa mediante tecniche in sospensione, come la serigrafia, varino tra i 1450°C ed i 1500°C. Le permanenze variano invece tra le due e le quattro ore. Poiché l'influenza del tempo di sinterizzazione sulla densificazione di un layer, è inferiore rispetto a quella della variazione della temperatura [40], quest'ultima è stata aumentata a 1500°C, considerando un tempo di permanenza di due ore. Queste condizioni sono infatti le più utilizzate per l'ottenimento di bilayer di questo tipo. Un'altra semicella in verde è stata quindi sinterizzata a 1500°C per 2 ore. Il grado di densificazione della membrana elettrolitica di questa può essere valutato dalle micrografie SEM riportate in Figura 6.54.

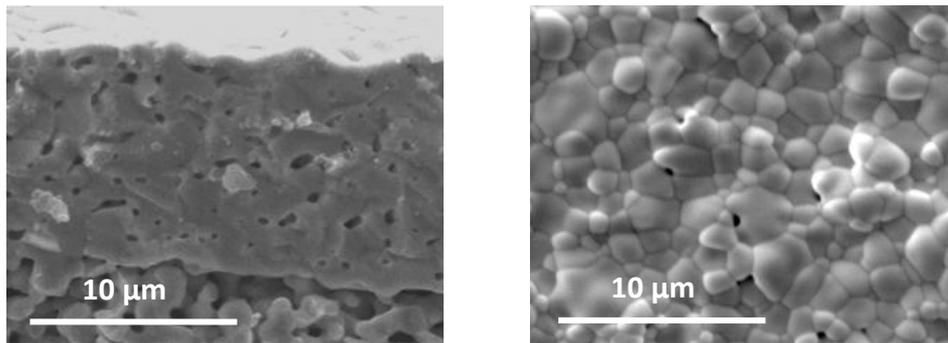


Figura 6.54 – Micrografie SEM della frattura e della superficie della semi-cella sinterizzata a 1500°C per 2 ore.

La membrana a questa temperatura risulta come densità superiore rispetto a quella precedentemente riportata (Figura 6.53) anche se ancora non sufficiente per garantire buone performance alla semicella.

E' bene ricordare che la variazione delle condizioni di sinterizzazione dei bilayer da 1400°C per 4 ore a 1500°C per 2 ore, causa anche la diminuzione della porosità del substrato anodico, in accordo con i risultati riportati nel capitolo 6.2.3.3. Il livello di porosità del substrato sinterizzato a 1500°C per 2 ore si mantiene comunque sui livelli (32.0 ± 1.6 %) adatti ad applicazioni SOEC [41]. Il dilatometro della polvere considerata (Figura 6.46) mostra come la variazione di ritiro sopra i 1500°C, sia piuttosto bassa; questo perché tale polvere, al di sopra di questa temperatura, termina la fase di densificazione iniziando quella di ingrossamento dei grani che non comporta un'ulteriore diminuzione di porosità del layer. Per tale motivazione la temperatura ed il tempo di permanenza non sono stati ulteriormente incrementati e, le condizioni di 1500°C per due ore, sono state scelte per la sinterizzazione dei campioni. Nei paragrafi successivi il maggior grado di densificazione della membrana elettrolitica sarà studiato percorrendo nuove strade come l'aggiunta di additivi di sinterizzazione.

6.3.3 Produzione della membrana elettrolitica mediante serigrafia

Come precedentemente descritto, l'ottenimento di una semicella planare e senza difetti prevede uno studio accurato della sinterabilità dei due layer anodico ed elettrolitico. Poiché, questa proprietà è strettamente correlata, oltre alle caratteristiche delle polveri considerate, alla tecnica di formatura utilizzata, non solo l'inchiostro di GDC_{mix}, ma anche quelli di GDC 20 e 20M sono state considerate per la produzione di bilayer.

Il metodo di formatura potrebbe infatti influire in modo talmente pesante da portare all'utilizzo di uno di questi ultimi piuttosto che del primo.

I bilayer prodotti sono stati quindi sottoposti ai trattamenti termici precedentemente descritti (Capitolo 6.3.2.4).

Le immagini delle semicelle sinterizzate, prodotte con i tre inchiostri sono riportate in Figura 6.55.

In Figura 6.56 è stato inoltre riportato graficamente il valore di curvatura di ciascun layer calcolato secondo quanto è già stato riportato nel Capitolo 6.2.3.2.



Figura 6.55 – Semicelle prodotte utilizzando gli inchiostri GDC 20, 20_{mix} e 20M, sinterizzate a 1500°C per 2 ore.

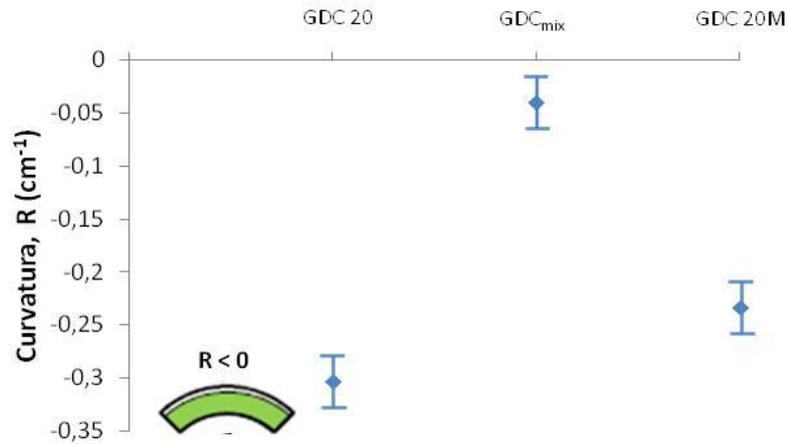


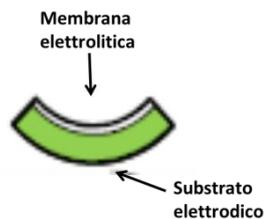
Figura 6.56 – Andamento della curvatura per i bilayer prodotti con gli inchiostri GDC 20, 20_{mix} e 20M, sinterizzati a 1500°C per 2 ore.

Dopo sinterizzazione i bilayer prodotti con la polvere GDC 20 e 20M si presentano incurvati, mentre quello ottenuto con la polvere GDC_{mix}, risulta planare.

Secondo quanto riportato da Cologna et al. [15] la curvatura di una semicella dipende fortemente dai profili di sinterizzazione delle polveri elettrodiche ed elettrolitiche. Più precisamente questa curvatura è nulla (Figura 6.55) quando i due layer sinterizzano con la stessa velocità o presentano un ritiro simile durante il ciclo di sinterizzazione, mentre può essere positiva o negativa se, al contrario, elettrodo ed elettrolita hanno velocità di sinterizzazione o di ritiro diversi [42].

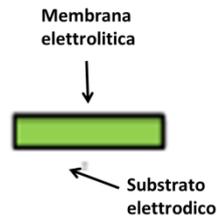
Di seguito sono riportati i vari casi di curvatura dei bilayer:

Curvatura *positiva* del bilayer



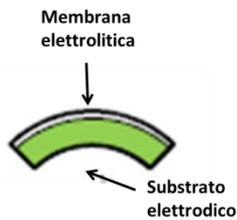
L'elettrolita ritira maggiormente o più velocemente del substrato anodico

Curvatura *nulla* del bilayer



L'elettrolita e il substrato anodico hanno più o meno lo stesso ritiro o le stesse velocità di ritiro

Curvatura *negativa* del bilayer



L'elettrolita ritira in misura minore o meno velocemente del substrato anodico

In letteratura [15,42] viene riportato come la velocità di incurvamento di un bilayer durante co-sinterizzazione, possa essere espressa come segue (Equazione 6.2):

$$k = \left[\frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} \right] \Delta \varepsilon \quad (6.2)$$

Dove k è la velocità di incurvamento dei campioni, $\Delta \varepsilon$ è la differenza tra le velocità di ritiro dei due layer, m è uguale a h_1/h_2 dove h_1 ed h_2 sono gli spessori dei due layer; n può invece essere calcolato come segue:

$$n = \frac{\eta_1/(1 - \nu_1)}{\eta_2/(1 - \nu_2)} \quad (6.3)$$

Dove η_1 e η_2 sono rispettivamente le viscosità ν_1 e ν_2 sono i moduli di Poisson dei due strati.

L'equazione riportata evidenzia come la velocità di curvatura sia proporzionale alla differenza di velocità di ritiro dei due layer. Per l'ottenimento di un bilayer planare (cioè avente $k=0$) si deve quindi verificare una o entrambe queste possibilità:

1. Il valore di $\Delta\varepsilon$ deve essere pari a zero; ciò significa che i profili di velocità delle due polveri dovrebbero coincidere perfettamente;
2. Il valore di m (ossia il rapporto tra i due spessori) e/o quello di n (Equazione 6.3) deve essere uguale a 0;

Da queste equazioni è possibile verificare se esista un valore limite di spessore del layer elettrolitico al di sotto del quale il suo contributo alla curvatura possa essere trascurato. Eguagliando quindi a zero il primo termine dell'equazione 6.3

$$\frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} = 0 \quad (6.4)$$

il denominatore può essere semplificato, dando luogo all'equazione 6.5.

$$6(m+1)^2 mn = 0 \quad (6.5)$$

Risolvendo questa equazione ed esplicitando il termine m , non sono state però trovate delle soluzioni che siano fisicamente accettabili poiché sono tutte negative. Questo significa che, anche se il layer elettrolitico presenta uno spessore molto più basso rispetto a quello del substrato anodico, il suo contributo non può essere trascurato.

In Tabella 6.20 vengono riportati nuovamente i parametri di sinterizzazione delle polveri considerate al fine di facilitare l'interpretazione dei risultati descritti in seguito.

Tabella 6.20 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) della polvere anodica e di GDC 20, 20_{mix} e 20M messi a confronto.

Polvere	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
Anodo	1080	1120	-15.3
		1330	
GDC 20	1108	1293	-12.4
GDC 20_{mix}	990	770	-13.5
		1270	
GDC 20M	708	781	-15.8

Dal confronto con i dati di letteratura precedentemente riportati si evince che:

- La curvatura negativa del bilayer Anodo/GDC 20 (Figura 6.56), nonostante i valori di T_{onset} e T_{max} delle due polveri siano molto simili, potrebbe essere causata dall'inferiore ritiro della polvere di GDC 20 rispetto a quella anodica;
- La curvatura praticamente nulla del bilayer Anodo/GDC_{mix} (Figura 6.56) è data dai profili di sinterizzazione piuttosto simili delle due polveri; il leggero incurvamento negativo può essere attribuito all'inferiore valore di ritiro a 1500°C della polvere GDC_{mix} rispetto a quello della polvere anodica.
- L'incurvamento negativo del bilayer Anodo/GDC 20M non può, invece, essere spiegato sulla base di questa teoria; in accordo con i risultati dilatometrici riportati in Figura 6.42 ed in Tabella 6.20, non ci si aspetterebbe, infatti, una curvatura negativa del bilayer. La polvere elettrolitica presenta, infatti, valori di ritiro molto superiori a quella

anodica, tra i 900 ed i 1400°C, che però diventano molto simili verso i 1500°C.

Mentre quindi il comportamento dei bilayer Anodo/GDC 20 e GDC_{mix} a fine sinterizzazione può essere spiegato dai dati di letteratura, l'incurvamento negativo del campione Anodo/GDC 20M risulta piuttosto anomalo. Bisogna tuttavia considerare che il processo con il quale è stato prodotto il supporto anodico non è quello convenzionale, ma di sinterizzazione reattiva. Le considerazioni fatte fino ad ora non tengono, inoltre, in considerazione l'influenza dei diversi metodi di formatura utilizzati per la produzione del layer anodico ed elettrolitico sulla sinterabilità del bilayer.

Una possibile ipotesi per questo incurvamento può essere ricercata nella sinterizzazione dell'elettrolita che potrebbe ostacolare l'emissione dei gas provenienti dall'anodo durante il trattamento termico. La densificazione di questo layer a basse temperature (per GDC 20M la $T_{\text{onset}} = 708^\circ\text{C}$, Tabella 6.20) impedisce, infatti, la fuoriuscita dei gas provenienti dal substrato portando all'incurvamento del campione durante il trattamento termico. In Figura 6.57 è stata schematicamente rappresentata la relazione tra i parametri di sinterizzazione e la curvatura dei bilayer prodotti utilizzando le polveri di GDC 20, mix e 20M. Per la semicella Anodo/GDC 20 si riscontra un incurvamento negativo causato, nonostante le temperature caratteristiche dei due layer siano piuttosto simili, da un valore di ritiro lineare del supporto anodico superiore a quello elettrolitico alle temperature di interesse. Nel caso del bilayer Anodo/GDC 20_{mix} sia le temperature caratteristiche, sia i valori di ritiro piuttosto simili contribuiscono all'ottenimento di una semicella planare. Il bilayer Anodo/GDC 20M si presenta infine incurvato a causa delle inferiori temperature caratteristiche dell'elettrolita rispetto a quelle del substrato che impediscono l'evoluzione dei gas da quest'ultimo.

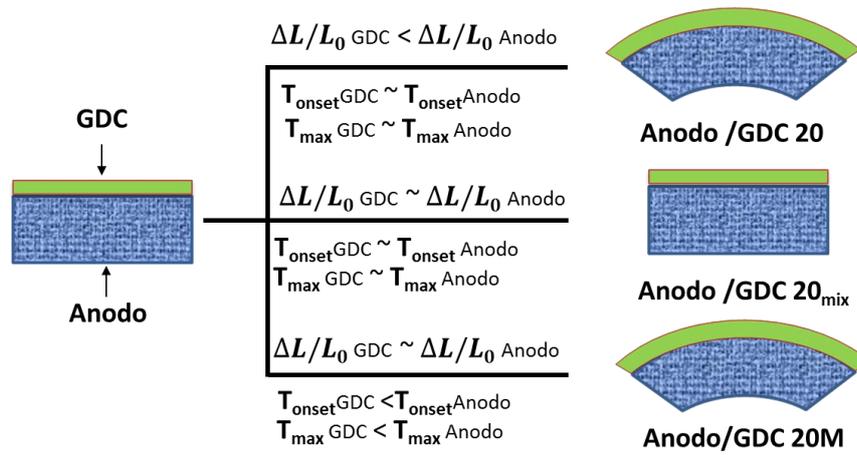


Figura 6.57 – Rappresentazione schematica della relazione tra i parametri di sinterizzazione e la curvatura dei bilayer prodotti utilizzando le polveri di GDC 20, 20_{mix} e 20M.

In Figura 6.58 vengono riportate le micrografie SEM delle superfici e delle fratture dei campioni ottenuti.

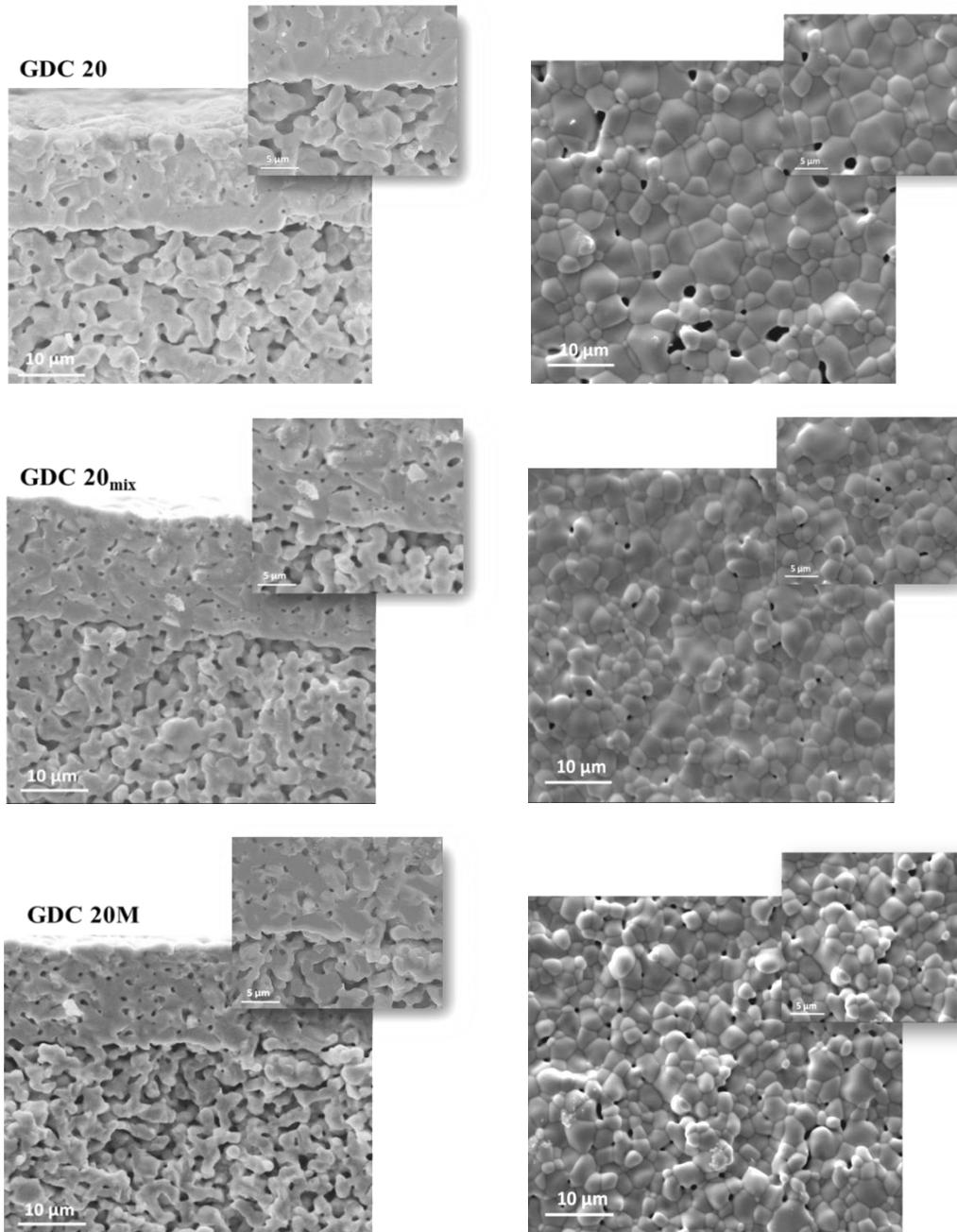


Figura 6.58 – Micrografie SEM delle fratture (a sinistra) e delle superfici (a destra) delle semicelle a 1500°C per 2 ore.

Il miglior livello di densificazione tra i campioni viene riscontrato per gli strati realizzati con le polveri GDC 20 e GDC_{mix}. La membrana elettrolitica prodotta con la GDC 20M presenta, invece, una maggior porosità, probabilmente a causa di un cattivo impaccamento tra le particelle. Come riportato da Cheng et al [43] una distribuzione fine delle particelle non è adatta per l'ottenimento di un

buon impaccamento a causa dell'effetto "ponte" che si crea tra le particelle durante sinterizzazione che impedisce il riempimento della porosità che contestualmente si forma.

6.3.3.1 Aggiunta di additivi di sinterizzazione

Il bilayer precedentemente prodotto, sebbene planare ha permesso di ottenere un elettrolita solo parzialmente denso. Per migliorare questa caratteristica sono stati aggiunti alla polvere GDC 20_{mix}, cioè quella che ha consentito l'ottenimento di un bilayer planare, degli additivi di sinterizzazione allo scopo di modificare il profilo termico della polvere e renderla quindi più compatibile con il supporto anodico.

6.3.3.1.1 Scelta del tipo di additivo

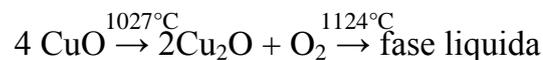
Come riportato nel Capitolo 4 l'andamento della densificazione in funzione della temperatura di una polvere di GDC varia fortemente a seconda dell'additivo di sinterizzazione scelto. Poiché si vuole valutare il comportamento dell'anodo depositato con elettroliti che abbiano temperature di sinterizzazione diverse, sono stati scelti additivi che appartengono a tre categorie che ne identificano l'azione:

1. Componenti estranei alla matrice che spostano la curva di densificazione a temperature inferiori;
2. Componenti estranei alla matrice che spostano la curva di densificazione a temperature superiori;
3. Particelle fini della matrice che spostano la curva di densificazione a temperature inferiori.

Della prima categoria fanno parte quegli additivi che spostano la curva di densificazione della GDC a temperature inferiori, aumentando il ritiro e la

velocità di ritiro: litio, rame, cobalto, ferro, zinco e manganese. Il litio, tra questi, è l'additivo di sinterizzazione che sposta la curva di sinterizzazione della GDC a valori di temperature più basse (fino a 500°C in meno rispetto a quella convenzionale). Mentre, tra i restanti, quelli che presentano una maggiore attività sono il cobalto e il rame. Poiché uno spostamento della curva di sinterizzazione dell'elettrolita a temperature troppo basse potrebbe provocare la formazione di difetti nel bilayer a causa di un forte mismatch tra i profili termici del layer anodico ed elettrolitico, il litio non è stato utilizzato. Tra rame e cobalto, che presentano una buona attività verso la GDC, è stato preferito il rame poiché presenta un'inferiore tossicità rispetto al cobalto.

Come riportato nel Capitolo 4, la densificazione delle polveri drogate con il Cu^{2+} avviene inizialmente attraverso un meccanismo detto di “sinterizzazione liquida”, grazie cioè alla formazione di una fase liquida di rame. Il comportamento di questo additivo durante la prima fase di sinterizzazione è stato schematizzato nella seguente reazione, proposta da Kleinogel e Glauckler [44].



Nel secondo stadio, il Cu_2O (la fase liquida) e la GDC formano una soluzione solida di $(\text{GDC})_{1-x}(\text{CuO})_x$ e la sinterizzazione procede via “stato-solido”, mediante cioè lo stesso meccanismo utilizzato dalla polvere pura.

L'abbassamento della temperatura di densificazione della GDC ad opera del rame è principalmente causata dalla prima fase che favorisce la diffusione degli atomi durante la densificazione.

La seconda categoria di additivi di sinterizzazione sono quelli classificabili come “refrattari” che inibiscono, cioè, la sinterizzazione dello strato aumentando la temperatura di densificazione della polvere. Tra questi additivi l' Al_2O_3 è quello più comunemente impiegato per le applicazioni SOEC [45]. Come precedentemente descritto questa inibizione è probabilmente causata dalla formazione di fasi secondarie di AlGdO_3 che possiedono una bassa mobilità (Capitolo 4).

La terza categoria di additivi spostano la curva di sinterizzazione a temperature leggermente inferiori e il loro utilizzo permette di valutare se, leggere variazioni della temperatura di sinterizzazione dell'elettrolita portino benefici in termini di densificazione della membrana. L'additivo scelto, in questo caso è la *GDC 20N* che è costituita dalla stessa fase dell'elettrolita; in questo modo viene evitata l'introduzione di fasi estranee. Questa polvere presenta una temperatura di inizio sinterizzazione (Tabella 6.15) molto inferiore rispetto a quella della polvere di partenza (Tabella 6.17). Il meccanismo di sinterizzazione promosso mediante l'introduzione di questa polvere, è lo stesso di quella pura (meccanismo allo "stato solido"). Si è quindi portati a pensare che la temperatura di densificazione della polvere non decresca così drasticamente come nel caso di un meccanismo di sinterizzazione in fase liquida (Cfr CuO); questo dovrebbe favorire l'ottenimento di un layer più denso senza variare però eccessivamente il profilo di sinterizzazione dell'elettrolita, condizione che potrebbe essere necessaria per salvaguardare l'integrità e la planarità della semi-cella.

6.3.3.1.2 Scelta della quantità ottimale di drogante

Il profilo di sinterizzazione della polvere elettrolitica varia sia sulla base della tipologia di additivo impiegato, sia a seconda della quantità utilizzata (Capitolo 4). E' quindi necessario scegliere la concentrazione ottimale di ciascun additivo per l'ottenimento delle proprietà volute. L'aggiunta di una concentrazione troppo bassa può portare ad una variazione trascurabile della curva di densificazione mentre, al contrario l'impiego di una quantità troppo elevata, porta alla formazione di fasi secondarie, potenzialmente detrimental per le performance elettrochimiche della semi-cella. Per quello che riguarda il rame un aumento della concentrazione di drogante favorisce il processo di densificazione fino ad una concentrazione del 3mol% [46]. Questo conferisce una ricopertura più efficace delle particelle di elettrolita, portando al riarrangiamento delle stesse a temperature inferiori. Oltre al valore di 3mol% si osserva però la formazione di una seconda fase di CuO [46] indice del fatto che, l'eccesso della

fase, non entra nella struttura cristallina della GDC ma si posiziona a bordo grano come una fase indipendente che diminuisce la conducibilità del layer. La concentrazione di CuO scelta è stata quindi pari al 3mol%. E' stata poi presa in considerazione la stessa concentrazione per $\text{AlO}_{1.5}$ (o 1.5mol% Al_2O_3 , limite di solubilità nella cella della GDC pari al 2mol%).

La GDC 20N è stata aggiunta in una quantità non calcolata in base ad una percentuale molare, ma in quantità tale da eguagliare il volume di CuO introdotto precedentemente. Questa polvere agisce infatti mediante un meccanismo di sinterizzazione che non prevede la formazione di soluzioni solide con la GDC o di fasi liquide che ne incentivino la diffusione, ma la sua azione è strettamente dipendente dal volume delle particelle (e quindi dalla SSA). E' infatti noto come, additivi di sinterizzazione come il rame svolgano la loro azione attraverso un meccanismo superficiale ricoprendo la superficie delle particelle [46]. Pertanto, tale meccanismo, è strettamente dipendente dalla superficie specifica della polvere.

6.3.3.1.3 Drogaggio della polvere elettrolitica

Sono state quindi prodotte tre polveri di GDC contenenti CuO, GDC 20N e $\text{AlO}_{1.5}$, denominate rispettivamente GDC_{mix} Cu, 20N e Al. Gli agenti di sinterizzazione sono stati addizionati mediante ball-milling; questo metodo garantisce infatti una dispersione delle particelle di drogante ottimale per l'ottenimento di una membrana elettrolitica densa [46].

Per valutare l'influenza dei diversi additivi sulle proprietà della GDC pura, sono state svolte le analisi dilatometriche delle singole polveri drogate. Le curve di ritiro lineare ($\Delta L/L_0$) e di velocità di ritiro in funzione della temperatura sono state rispettivamente riportate in Figura 6.59 e 6.60. In Tabella 6.21 sono invece riportati i parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) relativi a tali curve.

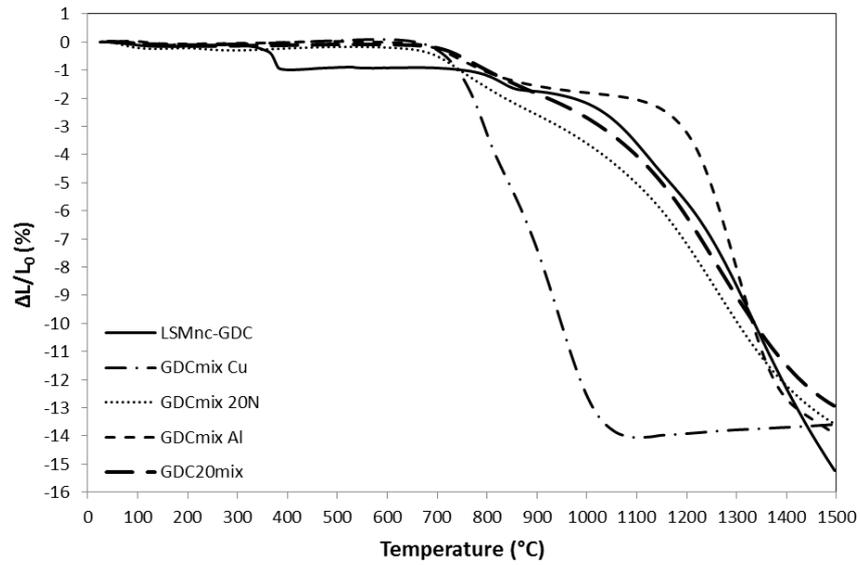


Figura 6.59 – Curve dilatometriche delle polveri anodica, GDC 20_{mix}, GDC_{mix} Cu, 20N e Al.

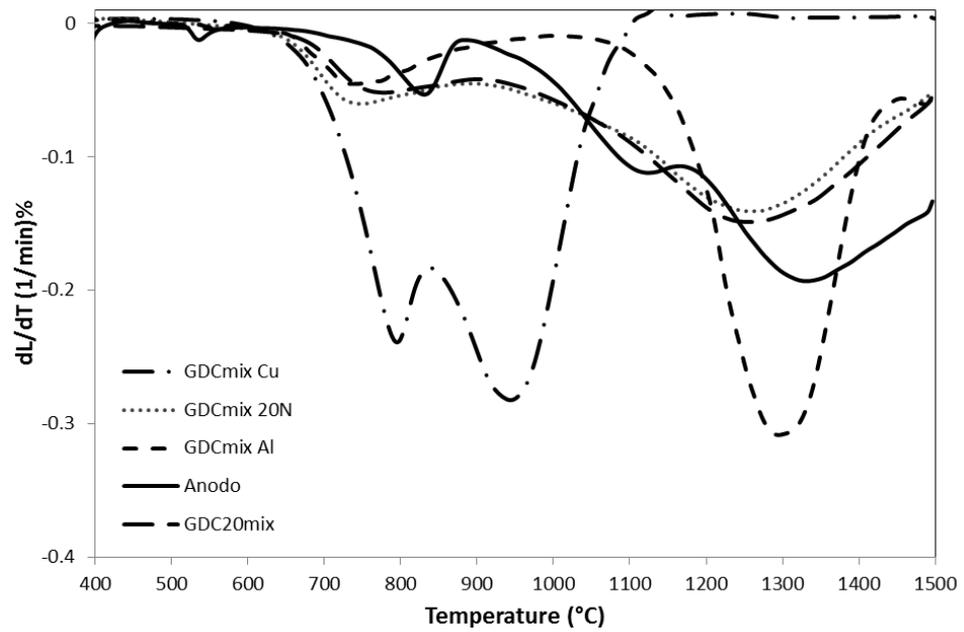


Figura 6.60 – Andamento della velocità di ritiro in funzione della temperatura per le polveri anodica, GDC 20_{mix}, GDC_{mix} Cu, 20N e Al.

Tabella 6.21 – Parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) delle polveri di GDC_{mix} Cu, 20N e Al messe a confronto con quelle delle polveri di $\text{GDC}_{20\text{mix}}$ e RM-GDC.

Polveri	Additivo di sinterizzazione	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	Ritiro lineare a 1500°C (%)
RM-GDC	-	1080	1120	-15.0
			1330	
GDC 20_{mix}	-	990	770	-13.5
			1270	
GDC_{mix}Cu	CuO	750	790	-14.0
			940	
GDC_{mix}20N	GDC 20N	950	650	-14.0
			1250	
GDC_{mix}Al	Al ₂ O ₃	1170	740	-14.2
			1290	

Il CuO sposta la T_{onset} della polvere elettrolitica da 990 a 750°C (Tabella 6.21) secondo il marcato effetto già introdotto precedentemente; la T_{onset} della polvere drogata con GDC 20N è invece leggermente più bassa di quella della polvere pura, poiché l'area superficiale di questa polvere è superiore rispetto a quella della GDC_{mix} . Al contrario, aggiungendo Al₂O₃ alla polvere, la T_{onset} aumenta da 990°C a 1170°C, come già riscontrato in letteratura [39]. Il valore della T_{onset} della polvere RM-GDC si pone, infine, tra quello della $\text{GDC}_{\text{mix}}20\text{N}$ e $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Al}$. Nonostante la profonda diversità tra profili di sinterizzazione delle polveri di $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Cu}$, 20N e Al, i valori di ritiro lineare a 1500°C sono invece piuttosto vicini (Tabella 6.21, Figura 6.59) identificativi di proprietà in sinterizzazione a questa temperatura sostanzialmente comparabili.

Le tre polveri di GDC drogate mostrano due velocità massime di ritiro (Figura 6.60), così come precedentemente riscontrato per la polvere pura. Il primo picco cade a temperature molto simili mentre il secondo segue l'andamento $T_{\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Al}} > T_{\text{GDC}_{\text{mix}}20\text{N}} > T_{\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Cu}}$ come già osservato per le temperature caratteristiche di inizio sinterizzazione. Gli additivi di sinterizzazione

quindi, agiscono più efficacemente sulla frazione di polvere con la minor sinterabilità (GDC 20) cioè quella a granulometria maggiore. Gli additivi di sinterizzazione, oltre a modificare le temperature caratteristiche di sinterizzazione, modificano anche l'entità delle velocità di ritiro (Figura 6.60). Nel caso del CuO entrambi i picchi relativi alle velocità di ritiro hanno una velocità superiore rispetto a quelli della GDC_{mix} mentre, nel caso dell'allumina, questo aumento si verifica solo per il secondo picco.

6.3.3.2 Formulazione degli inchiostri serigrafici

Data la trascurabile variazione di superficie specifica che l'aggiunta di additivi di sinterizzazione induce alla polvere GDC 20_{mix}, la formulazione degli inchiostri serigrafici GDC_{mix}Cu, 20N e Al è stata mantenuta uguale a quella precedentemente utilizzata per la polvere pura (Tabella 6.22).

Tabella 6.21 – Formulazione degli inchiostri di GDC.

	GDC (wt%)	BCA (wt%)	Deflocculante (wt%)	Legante (wt%)
GDC	53.28	39.96	2.77	4.00

Le caratteristiche reologiche degli inchiostri prodotti sono del tutto analoghe a quelle dell'inchiostro GDC 20_{mix} e non vengono quindi riportate. Anche questi inchiostri sono adatti alla produzione di film con una buona definizione di stampa.

6.3.3.2.1 Trattamenti termici dei film depositati

Per valutare quali siano gli effetti dovuti alla presenza degli additivi di sinterizzazione sul profilo termico degli inchiostri in Figura 6.61 e 6.62 sono state riportate le analisi TG/DSC compiute su di essi. L'aggiunta di additivi di

sinterizzazione alla polvere pura potrebbe modificare il profilo termico per esempio catalizzando o inibendo la reazione di combustione [48].

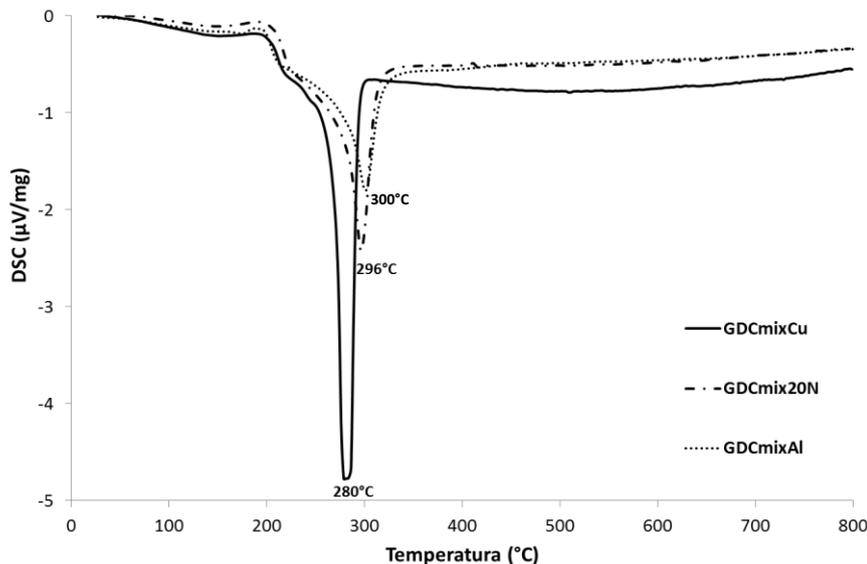


Figura 6.61 – Analisi DSC degli inchiostri $GDC_{mix}Cu$, 20N e Al messe a confronto.

L'analisi DSC delle polveri mostra dei picchi esotermici di combustione dei componenti organici leggermente shiftati in presenza dei diversi additivi di sinterizzazione aggiunti. Il profilo dell'inchiostro di $GDC_{mix}Cu$ mostra, ad esempio, un massimo a $280^{\circ}C$, temperatura inferiore rispetto a quella riportata nella termica dell'inchiostro di GDC_{mix} (Figura 6.51). Come riportato da Gedanken et al. [47] questo abbassamento della temperatura di decomposizione può essere attribuito all'effetto catalitico del CuO . Il profilo termico dell'inchiostro $GDC_{mix}20N$ mostra invece un massimo nel picco della decomposizione a temperature confrontabili con quello di GDC_{mix} (Figura 6.51). Come prevedibile, l'aggiunta di una piccola quantità dello stesso sistema ma in forma nanometrica GDC 20N, non varia il profilo termico dell'inchiostro. L'aggiunta dell' Al_2O_3 sposta invece il massimo a temperature leggermente superiori questo risultato può essere spiegato in conseguenza della refrattarietà dell'allumina che attenua le proprietà catalitiche della GDC stessa nei confronti della degradazione degli organici [49]. In Figura 6.61 si può inoltre notare come anche i flussi di calore coinvolti nella combustione degli organici siano piuttosto

differenti per i tre sistemi considerati. In particolare l'esotermicità decresce seguendo l'andamento $GDC_{mix}Cu > GDC_{mix}20N > GDC_{mix}Al$. Il rame è infatti un promotore della reazione di ossidazione mentre l'allumina, al contrario, ha un effetto di *quenching* ossia di assorbimento del calore prodotto.

L'analisi TG degli inchiostri (Figura 6.62) mostra come la variazione di peso avvenga tra i 150 ed i 300°C come precedentemente riscontrato nell'analisi termica della GDC_{mix} (Figura 6.51) senza apprezzabili differenze tra i diversi campioni.

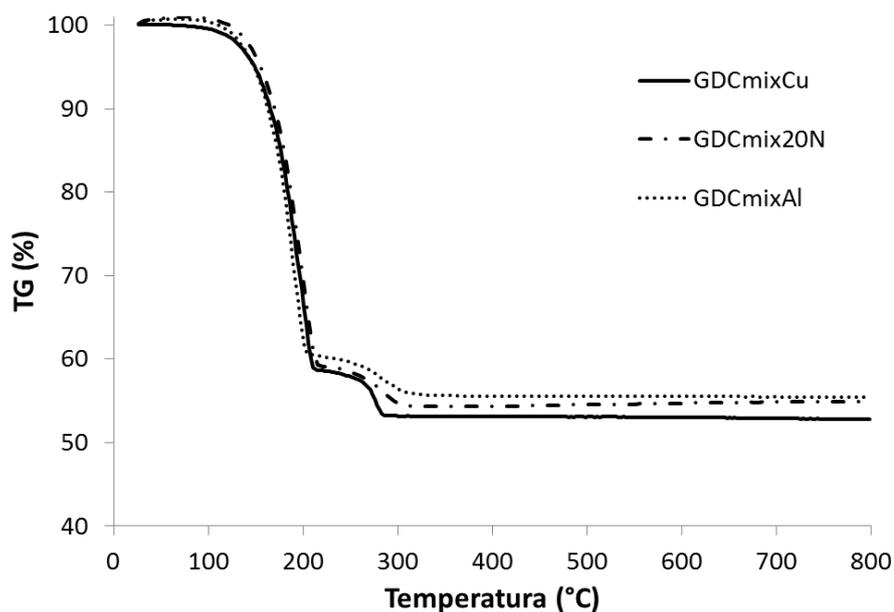


Figura 6.62 – Analisi TG degli inchiostri $GDC_{mix}Cu, 20N$ e Al messe a confronto.

Il ciclo di rimozione degli organici precedentemente studiato risulta quindi applicabile anche a questi campioni. Le semicelle debondate sono state poi sinterizzate a 1500°C per due ore, come in precedenza.

6.3.3.3 Produzione della membrana elettrolitica mediante l'aggiunta di additivi di sinterizzazione

Le immagini delle semi-celle prodotte utilizzando gli inchiostri di $GDC_{mix}Cu, 20N$ e Al sono riportate in Figura 6.63.

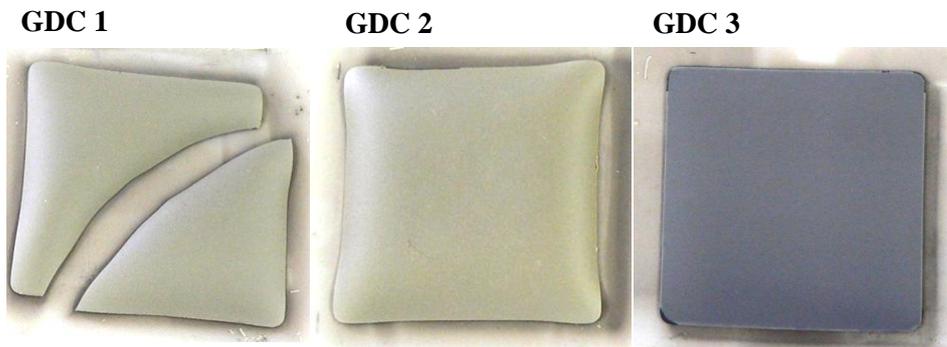


Figura 6.63 – Semi-celle prodotte utilizzando gli inchiostri $GDC_{mix}Cu,20N$ e Al sinterizzate a $1500^{\circ}C$ per 2 ore.

I valori di incurvamento delle semi-celle sono riportati in Figura 6.64.

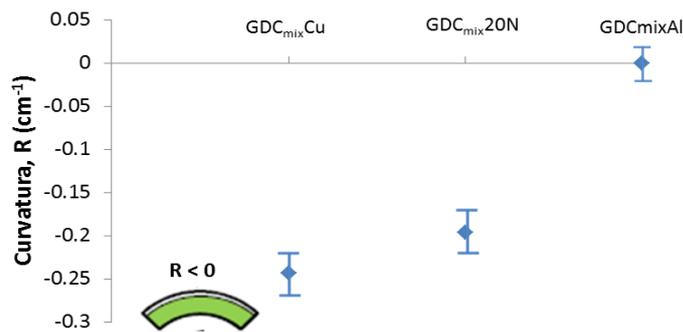


Figura 6.64 – Incurvamento dei bilayer prodotti con gli inchiostri di $GDC_{mix}Cu,20N$ e Al.

Il bilayer Anodo/ $GDC_{mix}Cu$ dopo sinterizzazione si presenta incurvato e rotto. La rottura del campione potrebbe essere causata dai diversi andamenti dei profili di sinterizzazione delle due polveri. La polvere di GDC drogata con CuO presenta infatti una T_{onset} molto inferiore rispetto a quella della polvere anodica, che suggerisce una densificazione molto anticipata della membrana elettrolitica (Tabella 6.21).

Anche il bilayer Anodo/ $GDC_{mix}20N$ si presenta incurvato probabilmente a causa delle temperature caratteristiche non corrispondenti con quelle della polvere anodica. In particolare, la temperatura del primo picco di velocità di ritiro

($T_{\max 1}=650^{\circ}\text{C}$) è molto inferiore rispetto a quelle rilevate per l'anodo (1120 e 1130°C) ed è posizionata nella zona della decomposizione degli organici di quest'ultima polvere (Figura 6.60). Questo comportamento suggerisce che lo spostamento a temperature inferiori del profilo di sinterizzazione della polvere di GDC 20_{mix} dopo l'aggiunta della GDC 20N (Figura 6.65), sia la causa dell'incurvamento della semicella.

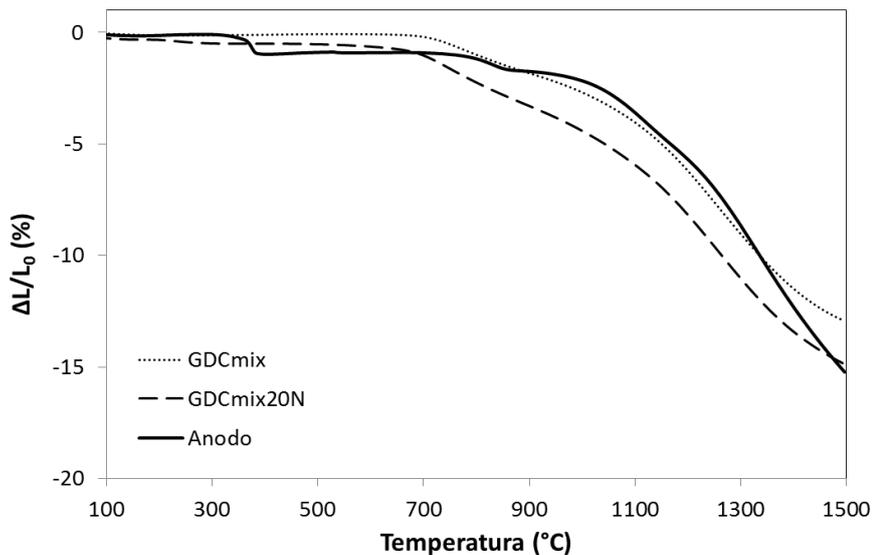


Figura 6.65 – Curve dilatometriche delle polveri GDC_{mix} e GDC_{mix}20N messe a confronto.

Il bilayer RM-GDC/GDC_{mix}Al è invece, dopo sinterizzazione, integro e perfettamente planare. Il confronto tra le curve dilatometriche (Figura 6.66) mostra come i due andamenti siano piuttosto simili.

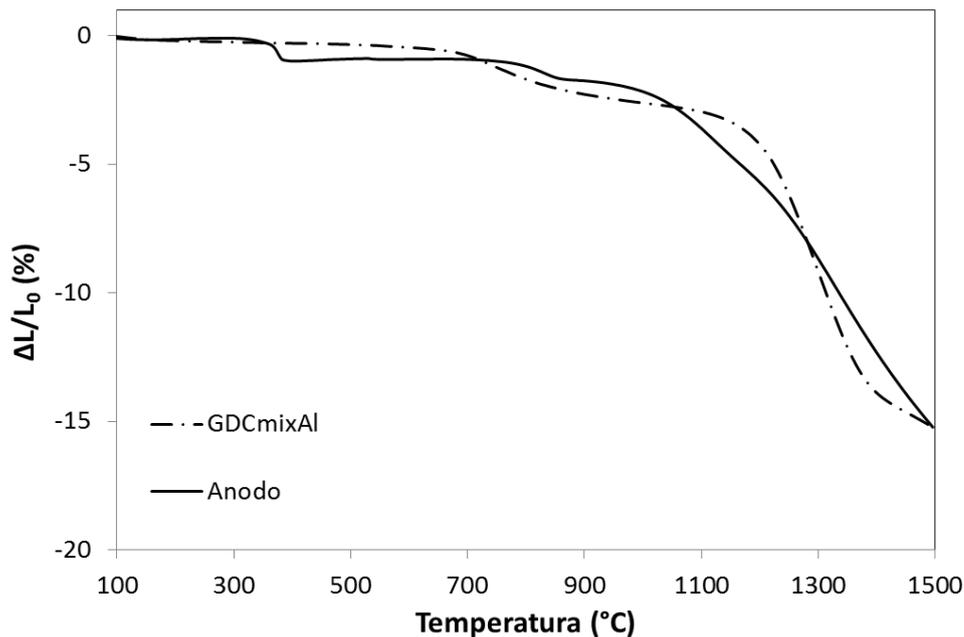


Figura 6.66 – Curve dilatometriche delle polveri anodica e $GDC_{mix}Al$ messe a confronto.

Le apparenti discrepanze con la teoria sulla sinterizzazione di bilayer possono essere spiegate considerando che l'anodo supportante è prodotto mediante sinterizzazione reattiva. Il bilayer Anodo/ $GDC_{mix}Cu$ si presenta rotto e incurvato poiché la densificazione del layer elettrolitico a basse temperature (inferiore o uguale a quella di debonding dell'anodo) impedisce la fuoriuscita dei gas provenienti dal substrato portando all'incurvamento ed alla rottura del campione durante il trattamento termico analogamente al caso del campione GDC 20M. Lo spostamento delle temperature caratteristiche di sinterizzazione verso valori più vicini a quelli dell'anodo permette invece l'ottenimento di un bilayer integro ma ancora incurvato (GDC20N). Una T_{onset} della polvere elettrolitica spostata alle alte temperature porta infine all'ottenimento di un bilayer perfettamente planare. L'elevata temperatura di sinterizzazione della membrana elettrolitica $GDC_{mix}Al$ permette l'evoluzione dei gas provenienti dal supporto anodico prima della densificazione dell'elettrolita.

In Figura 6.67 è stata schematicamente rappresentata la relazione tra i parametri di sinterizzazione e la curvatura dei bilayer prodotti utilizzando le polveri di $GDC_{mix}Cu$, 20N e Al.

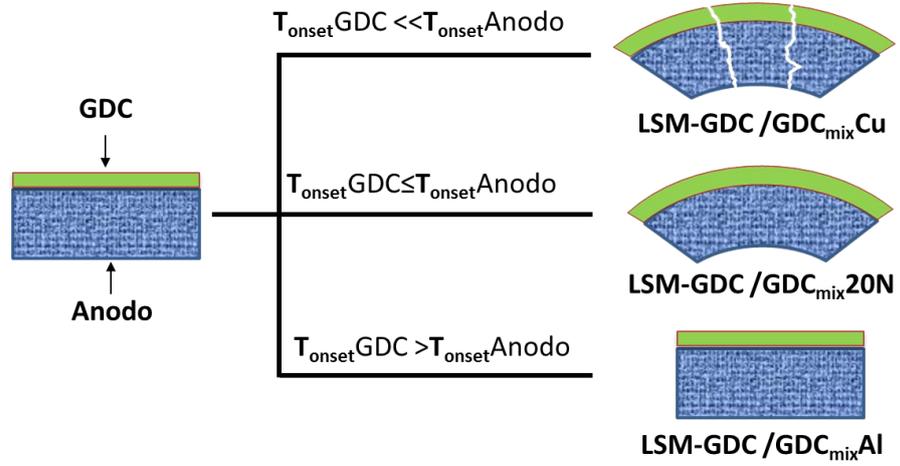


Figura 6.67 – Rappresentazione schematica della relazione tra i parametri di sinterizzazione e la curvatura dei bilayer prodotti utilizzando le polveri di GDC_{mix}Cu, 20N e Al.

In Figura 6.68 vengono riportate le micrografie SEM delle superfici e delle fratture dei campioni.

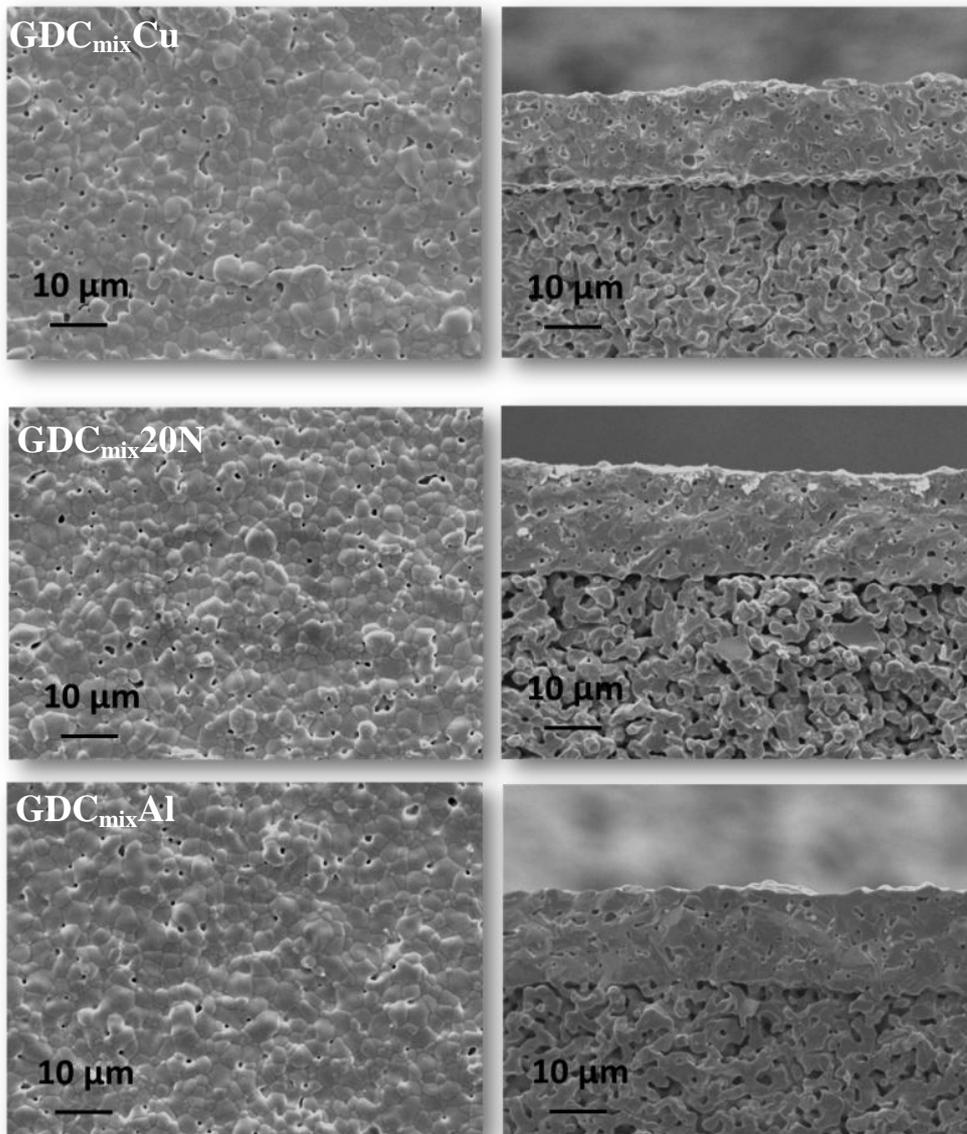


Figura 6.68 – Micrografie SEM delle superfici (a sinistra) e delle fratture (a destra) delle semi-celle sinterizzate a $1500^{\circ}C$ per 2 ore.

I risultati riportati mostrano come il livello di densificazione del bilayer Anodo/ $GDC_{mix}Al$, sia il migliore tra quelli delle tre semi-celle prodotte. L'utilizzo di GDC drogata con Al_2O_3 quindi rende possibile ottenere una semicella perfettamente planare e con una densità della membrana elettrolitica adatta alle applicazioni richieste.

6.3.4 Produzione della membrana elettrolitica mediante colaggio su nastro

Multilaminati ceramici come le SOEC possono essere ottenute anche completamente per colaggio su nastro. Questa tecnica, oltre che per i supporti può essere applicata anche per produrre nastri ceramici di elettrolita con spessori inferiori ai 50 μm (Capitolo 3). Per l'ottenimento di un bilayer anodo-elettrolita i nastri ceramici verdi dei singoli elementi, opportunamente tagliati, vengono impilati e laminati. Come è stato precedentemente descritto (Capitolo 4) la compatibilità termica dei layer dipende strettamente dalla tipologia di polvere utilizzata ma anche dal processo di formatura scelto. L'utilizzo dello stesso processo permette quindi una valutazione più accurata del contributo termico derivante dalla polvere, rendendo indipendente il risultato finale dal metodo di formatura scelto.

Il processo di laminazione è uno stadio critico nella produzione del bilayer poiché, da questo processo, dipende la qualità dell'interfaccia anodo-elettrolita e la sua stabilità in fase di sinterizzazione; la buona riuscita di questo stadio unita a sospensioni ceramiche ottimizzate è determinante per la qualità del bilayer finale.

6.3.4.1 Metodi di laminazione

L'operazione di laminazione comunemente impiegata è detta "termo-compressione"; tale tecnica necessita di temperature (maggiori di 60°C) e pressioni relativamente elevate (superiori ai 30MPa) per formare un'interfaccia stabile ed omogenea tra i tape sovrapposti. L'utilizzo di pressioni e temperature così alte può causare però deformazioni nella struttura del multilaminato; un'attenta ottimizzazione delle condizioni di termo-compressione è inoltre necessaria per limitare l'effetto "squeezing" che causa la perdita di materiale dalle stampo.

Per evitare questi inconvenienti, diverse tecniche che utilizzano condizioni di laminazione più blande sono state prese in considerazione

recentemente [50-53]. La laminazione a freddo ed a bassa pressione (CLPL), per esempio, utilizza un nastro bi-adesivo per formare un'interfaccia stabile tra i campioni a basse pressioni ed a temperatura ambiente. Il nastro viene eliminato durante il trattamento termico del bilayer producendo un'interfaccia definita tra i due nastri senza che avvenga l'inter-penetrazione delle particelle (Figura 6.69).

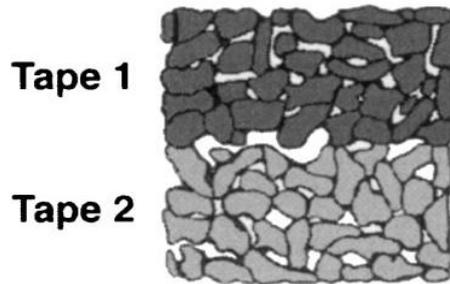


Figura 6.69– Arrangiamento delle particelle dopo laminazione a freddo ed a bassa pressione (CLPL) .

Nel caso delle applicazioni SOEC questa tecnica potrebbe però causare una riduzione delle performance della cella. All'interfaccia anodo-elettrolita si trovano infatti i punti tripli (TPB) dove avvengono le reazioni di ossidazione e riduzione. In questi punti sono presenti contemporaneamente la fase elettrolitica, quella elettrodica e il gas (da qui il nome). Maggiore quindi è l'interpenetrazione dei due strati maggiori sono i punti tripli e quindi le performance di cella.

Il vero svantaggio della tecnica CLPL consiste nell'introduzione di un layer addizionale che può causare la rottura della struttura durante il trattamento termico [51]. Molto spesso si forma, infatti, un'interfaccia porosa che diminuisce i punti di contatto tra i due diversi strati.

Un altro metodo di laminazione utilizzato negli anni recenti [51] è la laminazione chimica a freddo (CCL). Con questo metodo i nastri vengono saldati tra loro mediante l'utilizzo di un solvente, che agisce da collante, ed una bassa pressione (~0.5 MPa). Il solvente svolge la sua azione sciogliendo la parte superficiale dei due nastri ceramici portando alla formazione di una interfaccia stabile tra i due. Per l'utilizzo di questo metodo è necessaria un'attenta ottimizzazione dei parametri di processo per l'ottenimento di un film di solvente

di spessore adeguato su nastro ceramico supportante. Un elevato spessore del film causa, infatti, la deformazione della struttura portando anche alla formazione di cricche mentre, uno spessore molto fine, provoca una scarsa adesione tra i nastri. Nonostante i suoi svantaggi, questa tecnica è adatta all'applicazione industriale poiché i layer possono essere laminati in continuo senza la necessità di tempi di stasi.

Poiché i metodi precedentemente elencati presentano criticità legate all'utilizzo di pressioni e temperature elevate oppure dovuti all'introduzione di agenti esterni all'interfaccia (come solventi o nastri adesivi), in questo studio è stato ottimizzato un metodo di laminazione ad-hoc che permetta la formazione di un'interfaccia stabile tra i nastri ceramici in condizioni più possibile blande.

6.3.4.2 Produzione di nastri ceramici per applicazioni elettrolitiche

Come precedentemente descritto, l'ottenimento di un bilayer anodo-elettrolita passa, oltre che dalla buona riuscita del metodo di laminazione, dall'utilizzo di sospensioni ceramiche ottimizzate. L'ottimizzazione di queste sospensioni è quindi uno degli stadi chiave per l'ottenimento di una membrana elettrolitica omogenea che presenti le proprietà desiderate.

In questo paragrafo viene descritta la fase di produzione dei nastri ceramici di GDC da laminare successivamente sul tape anodico precedentemente realizzato.

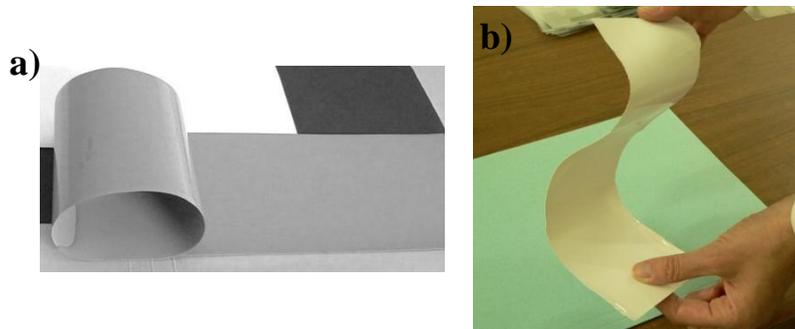
Per la produzioni di tali nastri sono state prese in considerazione le polveri di $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Cu}$ e $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Al}$ per investigare il comportamento del bilayer nel caso in cui l'elettrolita presenti un profilo termico, rispettivamente, piuttosto diverso e molto simile rispetto a quello della polvere anodica. In questo modo l'influenza del metodo di formatura sull'ottenimento del bilayer può essere determinata chiaramente.

E' stata considerata come base di partenza per entrambe le polveri considerate una formulazione ottimizzata in passato nei laboratori ISTECH per la produzione di un nastro contenente semplicemente GDC (Tabella 6.23).

Tabella 6.23 – Formulazione dei nastri ceramici di $GDC_{mix}Cu$ e Al.

	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Plast. (wt%)
GDC	81.2	1.3	10.2	7.3

I tape ottenuti sono flessibili e senza difetti ed hanno, entrambi, uno spessore di $40 \pm 5 \mu\text{m}$ (Figura 6.70).

Figura 6.70 – Nastri ceramici di $GDC_{mix}Cu$ (a) e $GDC_{mix}Al$ (b) dopo essiccamento.

I nastri ceramici prodotti sono stati analizzati tramite TG (Figura 6.71) e DSC (Figura 6.72) e confrontati con quello anodico per individuare il comportamento termico e quindi impostare il più appropriato ciclo di debonding.

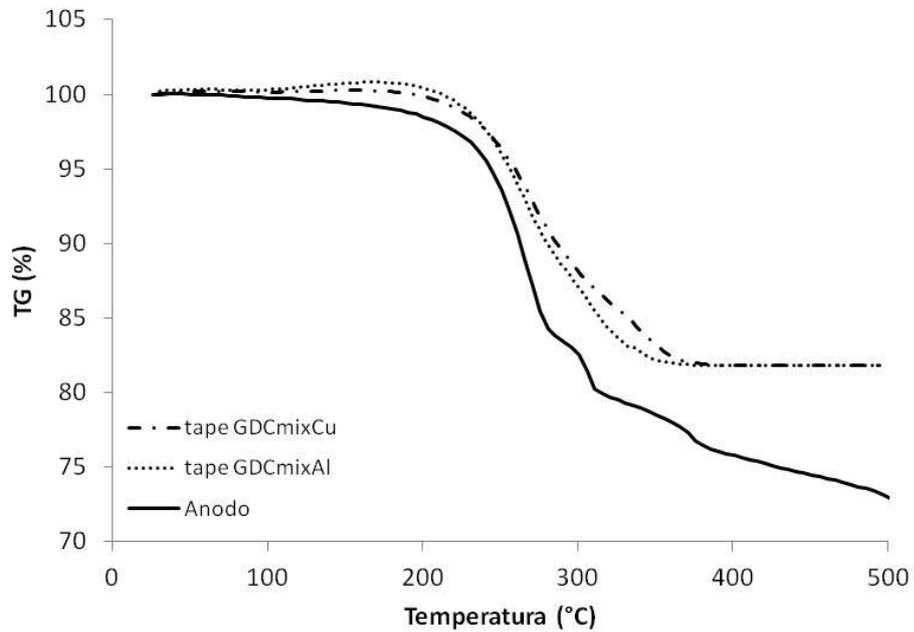


Figura 6.71 – Analisi TG dei nastri ceramici di $GDC_{mix}Cu$ e $GDC_{mix}Al$ messi a confronto con quello anodico.

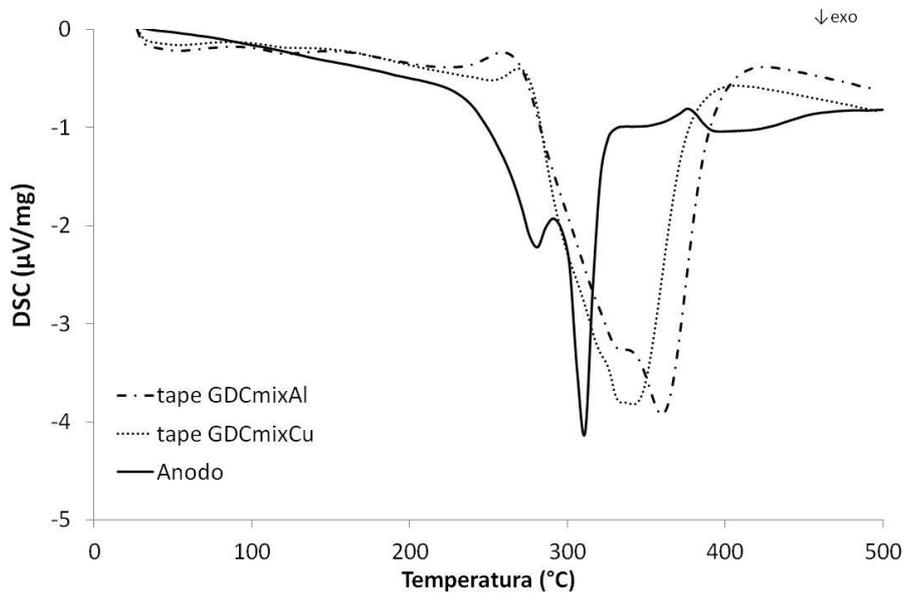


Figura 6.72 – Analisi DSC dei nastri ceramici di $GDC_{mix}Cu$ e $GDC_{mix}Al$ messi a confronto con quello anodico.

L'analisi di nastri elettrolitici prodotti mostra dei picchi esotermici di combustione degli additivi organici leggermente shiftati tra loro; anche in questo

caso, come già osservato per le paste serigrafiche, lo spostamento della curva a temperature inferiori è causata dalla presenza del rame ossido che catalizza la reazione di decomposizione, mentre l'allumina esercita la sua azione "quenchant".

Le analisi termiche mostrate in Figura 6.71 e 6.72 confermano inoltre che l'intervallo di temperature di decomposizione dei nastri ceramici considerati (tra i 200 ed i 400°C) è compatibile con quello del tape anodico (tra i 150°C in poi). Il ciclo di debonding utilizzato in precedenza risulta quindi applicabile anche per questi campioni.

6.3.4.3 Laminazione

Come precedentemente riportato, i metodi di laminazione comunemente utilizzati presentano parecchi svantaggi legati all'utilizzo di pressioni e la temperature elevate oppure dovuti all'introduzione di agenti esterni all'interfaccia (come solventi e nastri adesivi). I parametri come la pressione e temperatura sono generalmente ottimizzati sulla base delle caratteristiche del nastro ceramico da laminare. Tali parametri dipendono, infatti, strettamente dalla composizione del nastro ceramico ossia dalla quantità e dalla tipologia di additivi organici (es. legante, plastificanti, etc.) presenti.

In questo lavoro di tesi è stato impiegato un processo di laminazione ad-hoc per la produzione dei bilayer anodo-elettrolita. La fase di ottimizzazione del processo, a differenza di quello che viene generalmente fatto [50-53], è stata svolta variando la composizione del nastro ceramico e mantenendo fissi i parametri di laminazione al fine di ottenere un bilayer che presenti un'interfaccia stabile ed omogenea. Per evitare gli inconvenienti legati all'utilizzo di elevate pressioni e temperature sono state scelte condizioni di laminazione piuttosto blande. I nastri ottenuti per colaggio, una volta tagliati secondo la geometria e dimensione desiderata, vengono impilati uno sull'altro e posti tra due piastre metalliche ad una temperatura di circa 35°C per circa 2 ore. Il sistema utilizzato è rappresentato in Figura 6.73.



Figura 6.73 – Metodo di laminazione utilizzato.

La piastra metallica applica una pressione sui nastri ceramici di circa 0.5 MPa, valore di pressione molto simile a quello utilizzato per la laminazione chimica a freddo (CCL). Il processo considerato però non richiede la deposizione di un film di solvente all'interfaccia anodo-elettrolita. La bassa temperatura del processo è la chiave di volta fondamentale per questo processo. In un metodo di laminazione, infatti, la temperatura applicata deve superare la temperatura di transizione vetrosa del legante per assicurare il rammollimento dei singoli nastri ed il loro scorrimento viscoso quando vengono sottoposti alla pressione che permette la perfetta adesione. Per poter ottenere un multilaminato anche a bassa temperatura è quindi fondamentale il controllo di tutti i singoli parametri di processo (pressione, temperatura, composizione del nastro ceramico).

I bilayer anodo-elettrolita sono stati ottenuti laminando nel modo precedentemente descritto due campioni di tape anodico con i nastri ceramici di $GDC_{mix}Cu$ e Al. I due bilayer ottenuti si presentano dopo laminazione macroscopicamente integri ed omogenei. Questi bilayer sono stati sottoposti al trattamento di debonding e sinterizzazione fino a $1500^{\circ}C$ per due ore. Le immagini delle semi-celle sinterizzate ottenute sono state riportate in Figura 6.74.

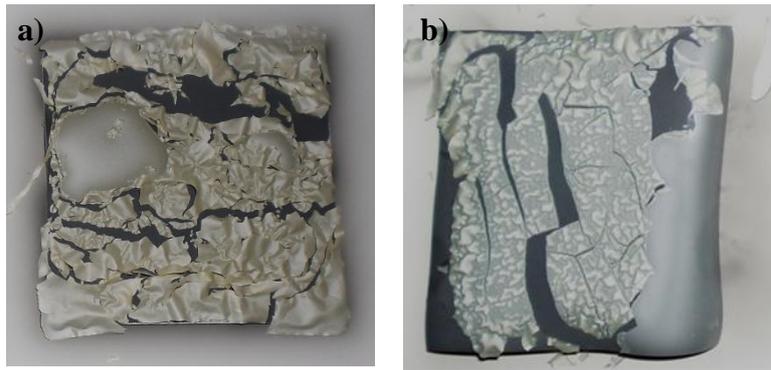


Figura 6.74 – Semi-celle di Anodo-GDC_{mix}Cu (a) e GDC_{mix}Al (b) dopo sinterizzazione a 1500°C per 2 ore.

Dopo sinterizzazione le semicelle prodotte presentano lo strato elettrolitico completamente rotto e delaminato. Questo effetto è ascrivibile ad una scarsa adesione del tape elettrolitico a quello elettrodico durante la fase di laminazione.

L'ottenimento di bilayer intatti dopo la sinterizzazione richiederebbe quindi la variazione dei parametri di processo. Non volendo aumentare la temperatura e/o la pressione di laminazione è necessario variare la composizione dei nastri ceramici. La laminazione in temperatura è un metodo che sfrutta il raggiungimento della temperatura di transizione vetrosa del legante contenuto nel nastro ceramico. Per poterne diminuire il valore è possibile agire sulla formulazione della sospensione. Come descritto nel Capitolo 3, infatti, i plastificanti del I tipo sono detti anche modificatori della T_g poichè, solubilizzando parzialmente le catene polimeriche del legante, ne diminuiscono la temperatura di transizione vetrosa rendendo più plastico il sistema polimerico.

È quindi stata formulata una nuova sospensione anodica (RM3) con un eccesso di plastificanti rispetto alla colata standard. In questa composizione (Tabella 6.24) il rapporto tra i due plastificanti è mantenuto costante (50:50) in modo da non variare le caratteristiche di flessibilità e plasticità del nastro ceramico verde. Tali caratteristiche sono infatti, generalmente, il risultato di un bilanciamento tra le proprietà dei due tipi di plastificanti.

Tabella 6.24– Formulazione della colata RM3.

	RM (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
RM3	47.88	24.90	0.88	6.42	0.77	9.58	9.58

Con la formulazione riportata in Tabella 6.24 è stato ottenuto un nastro ceramico integro e flessibile. L'eccesso di plastificante di secondo tipo (glicole) porta però all'ottenimento di una colata disomogenea. Questa disomogeneità si manifesta sottoforma di difetti superficiali che, se sono presenti in alte concentrazioni, formano delle macchie oleose in superficie (Figura 6.75).

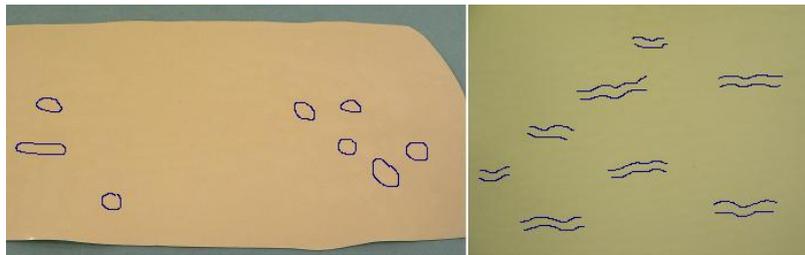


Figura 6.75 – Nastro ceramico contenente un eccesso di plastificante. Le macchie sono marcate con la linea blu.

È infatti noto [17] come i plastificanti del II tipo, se aggiunti in eccesso, si possono separare dal resto del nastro ceramico formando una seconda fase in superficie; questo comportamento è causato dalla sostanziale inerzia chimica di questi plastificanti nei confronti degli altri componenti del sistema.

Volendo mantenere invariato il rapporto tra i due plastificanti è stato prodotto un secondo nastro ceramico (RM4) contenente la metà dell'eccesso di plastificanti aggiunti per RM3. Tale formulazione è stata riportata in Tabella 6.25.

Tabella 6.25– Formulazione della colata RM4.

	RM (wt%)	GDC (wt%)	Defloc. (wt%)	Legante (wt%)	Omog. (wt%)	Plast. 1 (wt%)	Plast. 2 (wt%)
RM4	50.80	26.42	0.93	6.81	0.81	7.11	7.11

Con questa formulazione è stato prodotto un nastro ceramico integro, flessibile e senza disomogeneità.

Questo nastro è stato impiegato per la produzione dei bilayer anodo-elettrolita senza nessuna variazione del processo di laminazione descritto in precedenza.

Dopo il processo sono stati ottenuti due bilayer che, macroscopicamente sono intatti e senza difetti. Dopo i trattamenti termici a 1500°C con permanenza due ore, le semi-celle si presentano come riportato in Figura 6.76.

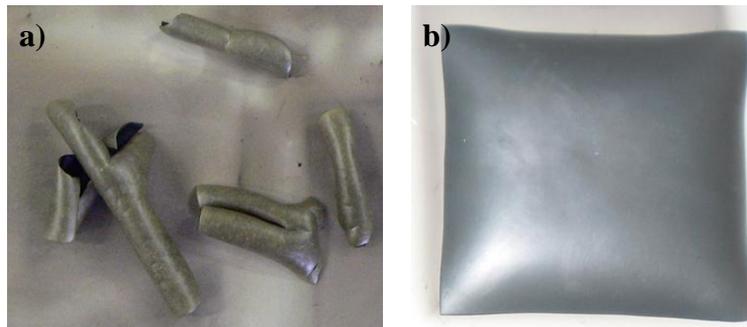


Figura 6.76 – Semicelle di Anodo/GDC_{mix}Cu (a) e GDC_{mix}Al (b) dopo sinterizzazione a 1500°C per 2 ore.

Come mostrato in figura i bilayer sinterizzati presentano una membrana elettrolitica ben adesa al supporto anodico. La rottura della semicella mostrata in Figura 6.75a) non è infatti imputabile ad una mancata adesione del layer elettrolitico a quello anodico, sintomo della buona riuscita del processo di laminazione.

In Figura 6.77 è riportato l'andamento della temperatura di transizione vetrosa (T_g) del legante utilizzato nel nastro ceramico (B-98-curve superiore) al variare della concentrazione di plastificante (S-160).

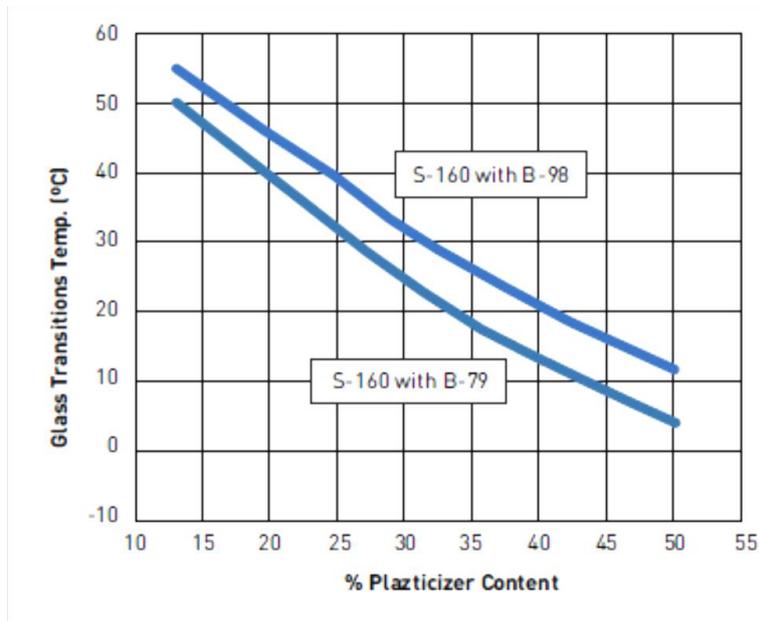


Figura 6.77 – Andamento della temperatura di transizione vetrosa del B-98 e del B-79 al variare della concentrazione di S-160. La concentrazione di plastificante è espressa come: $[\text{plastificante}]/[\text{legante}] * 100$.

Variando la composizione del nastro ceramico anodico da RM2 (Tabella 6.5) ad RM4 (Tabella 6.25), la concentrazione di S-160 espressa come

$$\frac{[\text{plastificante}]}{[\text{legante}]} * 100 \quad (6.6)$$

varia, rispettivamente, da un valore del 40% ad uno pari al 49%. La temperatura di transizione vetrosa si abbassa, quindi, di 10°C, rendendo possibile l'ottenimento di un'interfaccia stabile durante sinterizzazione mediante il trattamento di laminazione scelto.

Dopo sinterizzazione il bilayer Anodo/GDC_{mix}Cu (Figura 6.76) si presenta completamente rotto ed arrotolato su se stesso. Questo comportamento è ascrivibile ai diversi profili di sinterizzazione tra le polveri anodica e GDC_{mix}Cu (Figura 6.78), come precedentemente riportato nel caso della membrana elettrolitica prodotta per serigrafia (Capitolo 6.3.1.3).

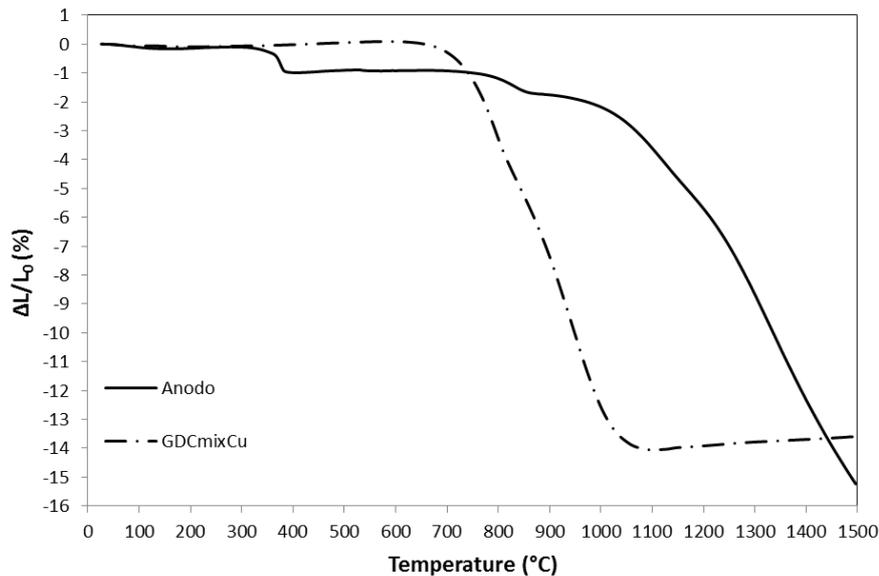


Figura 6.78 – Curve dilatometriche delle polveri anodica e $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Cu}$ messe a confronto.

E' evidente però che, l'utilizzo del collaggio su nastro come metodo di formatura della membrana elettrolitica, esaspera l'incurvamento e la rottura del bilayer.

Il bilayer Anodo/ $\text{GDC}_{\text{mix}}\text{Al}$ a differenza di quello costituito dalla membrana elettrolitica depositata mediante serigrafia (Capitolo 6.3.1.3), si presenta leggermente incurvato. Questo risultato mette in luce la stretta dipendenza della semicella dal metodo di produzione della membrana elettrolitica. Si ricordi, infatti, come l'analoga semicella con l'elettrolita prodotto per serigrafia risultasse perfettamente planare.

In Figura 6.79 e 6.80 sono state riportate le micrografie SEM delle fratture e della superfici dei due campioni di Figura 6.76.

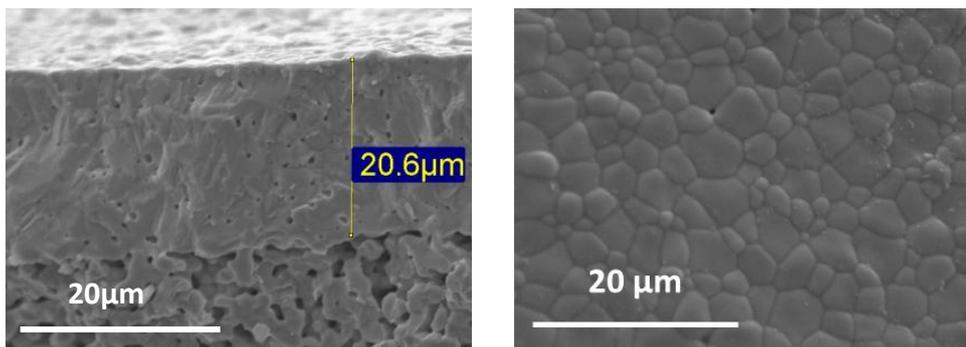


Figura 6.79 – Micrografia SEM della frattura (sinistra) e della superficie (destra) delle semicelle di Anodo/GDC_{mix}Cu dopo sinterizzazione a 1500°C per 2 ore.

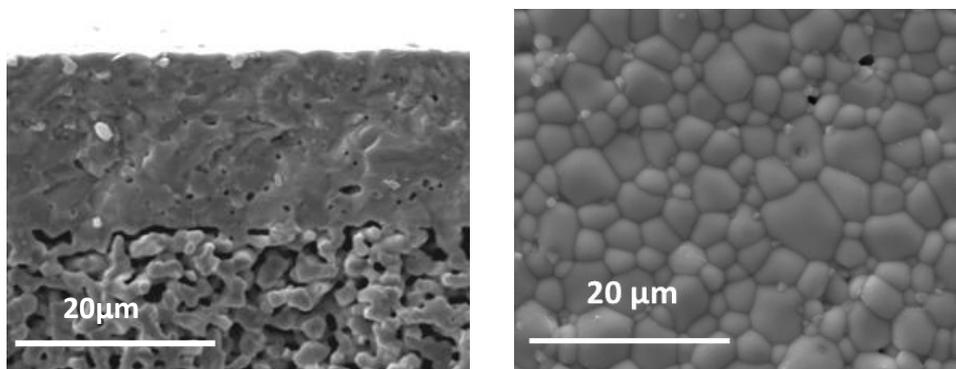


Figura 6.80 – Micrografia SEM della frattura (sinistra) e della superficie (destra) delle semicelle di Anodo/GDC_{mix}Al dopo sinterizzazione a 1500°C per 2 ore.

Il metodo di laminazione utilizzato permette la formazione di un'ottima interfaccia anodo-elettrolita, costituita da grani strettamente interconnessi. I livelli di densificazione delle membrane elettrolitiche prodotte mediante colaggio su nastro sono, inoltre, superiori rispetto a quelle prodotte mediante serigrafia e di spessore confrontabile. La densificazione della membrana elettrolitica potrebbe essere favorita dal trattamento di laminazione; come riportato in letteratura [54,55], infatti, l'azione sinergica di pressione e temperatura su un nastro ceramico verde incentiva la densificazione poiché avvicina le particelle. Durante il trattamento di laminazione lo spessore del layer viene, infatti, compresso costringendo le particelle di elettrolita in uno spazio inferiore. La densità dello strato dopo laminazione è, quindi, ancora sufficientemente bassa per permettere

un buon riarrangiamento delle particelle nella prima fase di sinterizzazione (Capitolo 4.2.1.1).

Il diverso incurvamento riscontrato per i bilayer prodotti con polveri elettrolitiche uguali ma con diversi metodi (Tabella 6.26) dimostrano come, il processo di formatura, influenzi direttamente la sinterabilità dei layer.

Tabella 6.26– Bilayer prodotti dopo sinterizzazione.

	Polvere	Serigrafia	Colaggio su nastro
GDC_{mix}Cu			
GDC_{mix}Al			

Più precisamente, il maggior incurvamento delle semicelle prodotte con i nastri ceramici elettrolitici può essere attribuito a due fattori:

1. Il maggior carico in solido del nastro ceramico ($\approx 81\text{wt}\%$) rispetto a quello delle paste serigrafiche ($\approx 52\text{wt}\%$), (necessario per l'ottenimento di spessori comparabili dei layer elettrolitici prodotti mediante le due tecniche) porta all'ottenimento di uno strato più denso di particelle;

2. La pressione impartita durante il metodo di laminazione, come precedentemente descritto, costringe le particelle in uno spazio inferiore, aumentando ulteriormente la densità dello strato.

Entrambi questi fattori contribuiscono alla formazione di un layer elettrolitico con particelle molto vicine tra loro, che sono una barriera fisica per la fuoriuscita dei gas durante la fase di debonding e provocano un maggiore incurvamento della semicella.

Nell'interpretazione del comportamento in sinterizzazione del bilayer anodo/elettrolita prodotto mediante sinterizzazione reattiva, l'influenza della polvere e del metodo di formatura sulla sinterabilità dei layer ceramici prodotti non sono, quindi, le uniche variabili da tenere in considerazione. Tale studio, infatti, non può prescindere dal considerare la consistente evoluzione di gas provenienti dal substrato anodico durante trattamento termico che influenza direttamente e fortemente l'incurvamento del bilayer.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.L. Fontaine, J.B. Smith, Y. Larring, R. Bredesen.. *Journal of Membrane Science* 326 (2009): 310-315.
- [2] J.S. Ahn, H.S. Yoon, E.D. Wachsman. *ECS Transactions* 11[33] (2008): 99-106.
- [3] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006): 1771-1789.
- [4] Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang, F.Y.C. Boey. *Journal of Power Sources* 170 (2007): 61–66.
- [5] V. Migani, *Materiali per celle a combustibile ad ossido solido a temperatura intermedia (IT-SOFC)*, Tesi di dottorato, Tecnologie per l’Energia e l’Ambiente, XX ciclo, Dipartimento di energia industriale.
- [6] W.M. Shaheen, M.M Selim. *Thermochimica Acta* 322 (1998): 117-128.
- [7] I. Arvanitidis, D. Sichen, S. Seetharaman, H. Sohn. *Metallurgical and Materials Transactions B* 28 [6] (1997):1063-1068.
- [8] S. Bernal, F.J. Botana, R. García, J.M. Rodríguez-Izquierdo. *Thermochimica Acta* 66 (1983): 139-145.
- [9] L.J. Glauckler et al. *Journal of phase Equilibria* 22 [2] (2001): 105-113.
- [10] L.A. Salam, R.D. Matthews, H. Robertson. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000): 1375-1383.
- [11] D. Schultze, W.A. Schiller. *Journal of Thermal Analysis* 52 (1998): 211-219.
- [12] E. Karaoglu, H. Deligoz, H. Sozeri, A. Baykal, M.S. Toprak. *Nano-Micro Letters* 3 [1], (2011): 25-33.
- [13] Y. Shuli, K. Manhoe, M. Siddharth, S. Steven, K.Y. Simon. *Effects of Preparative Parameters on the Structure and Performance of Ca-La Metal Oxide Catalysts for Oil Transesterification* (2010). National Biofuels Energy Laboratory. Paper 2.http://digitalcommons.wayne.edu/bio_fuel/2.
- [14] E. Mercadelli, A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari, C. Galassi. *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010):1461-1467.
- [15] M. Cologna, V. M. Sglavo. *International Journal of the Applied Ceramic Technology* 7 [6] (2010): 803–813.

- [16] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe. *Solid State Ionics* 178 (2007): 1187-1194.
- [17] E. Mercadelli. *Multilaminati piezoelettrici a gradiente funzionale*. Dottorato di Ricerca in Chimica industriale. Ciclo XXII, 2010.
- [18] N. Ai, K. Chen, S. Liu, Z. Lu, W. Su, S. P. Jiang. *Materials Research Bulletin* 47 (2012): 121–129.
- [19] S.H. Lee, G. L. Messing, D. J. Green. *Key Engineering Materials* 264-268 (2004): 321-328.
- [20] H. Aono et al. *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003):1375–1381.
- [21] H. L. Frandsen,, E. Olevsky, T. T. Molla, Vincenzo Esposito, R. Bjørk, N. Pryds. *Journal of the American Ceramic Society* 96 [1] (2013): 80–89.
- [22] P.V. Dollen, S. Barnett. *Journal of the American Ceramic Society* 88 [12] (2005):3361–3368.
- [23] N. Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993): 563-588.
- [24] J. Dong, C. Jeong, P. Ki, H. Ji, L. Jeong, J. Hyun, K. Sung. *Korean Journal of Chemical Engineering* 28 [9] (2011): 1844-1850(7).
- [25] D. Simwonis, H. Thulen, F.J. Dias, A. Naoumidis, D. Stover, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93 (1999): 107-111.
- [26] J.A. Glasscock, V. Esposito, S.P.V. Foghmoes, T. Stegk, D. Matuschek, M.W.H. Ley, S. Ramousse. *Journal of the European ceramic Society* (2013), doi:j.jeurceramsoc.2012.12.015.
- [27] T. Higuchi, K. Kobayashi, T. Hattori, A. Fukushima, S. Shin, T. Tsukamoto, *Japan Journal of the Applied Physics*, 43, (2004): 1463-1465.
- [28] N. Ai, K. Chen, S. Liu, Z. Lu, W. Su, S. P. Jiang. *Materials Research Bulletin* 47 (2012): 121–129.
- [29] J.J. Haslam, A.Q. Pham, B.W. Chung, J.F. DiCarlo, R.S. Glass, *Journal of the America Ceramic Society* 88 (2005): 513–518.
- [30] K.F. Chen, X.J. Chen, Z. Lu, N. Ai, X.Q. Huang, W.H. Su, *Electrochimical Acta* 54 (2009): 1355–1361.
- [31] J. Ma, L.C. Lim, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002): 2197–2208.
- [32] R. Hunert. *Microelectronic Journal* 28 (1997): 6-7.

- [33] S. Zürcher, T. Graule, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005): 863–873.
- [34] J.W. Phair, , N. Lönnroth, M. Lundberg, A. Kaiser. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 341 [1–3] (2009): 103–109.
- [35] A. Sanson, D. Gardini, G. Montanari, E. Roncari. *Journal of the Materials Research* 21 [6] (2006): 1561-1569.
- [36] S.M. Lomakina, S.Z. Rogovinab, A.V. Grachevb, E.V. Prutb, C.V. Alexanyanb. *Thermochimica Acta* 521 [1–2] (2011): 66–73.
- [37] S. Ghosh, S.K. Ray, P.K. Ray, S.K. Chatterjee. *Journal of Thermal Analysis* 32 (1987): 601-612.
- [38] N. Ai, K. Chen, S. Liu, Z. Lu, W. Su, S.P. Jiang. *Materials Research Bulletin* 47 (2012): 121-129
- [39] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe. *Solid State Ionics* 178 (2007) 1187-1194.
- [40] M. Nagamori, T. Shimonosono, S. Sameshima, Y. Hirata, N. Matsunaga, Y. Sakka. *Journal of the American Ceramic Society* 92 [s1] (2009) : S117–S121.
- [41] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008): 2337-2354.
- [42] S.H. Lee, G.L. Messing, D.J. Green. *Key Engineering Materials* 264-268 (2004): 321-328.
- [43] J. Cheng, S. Zha, X. Fang, X. Liu, G. Meng. *Materials Research Bulletin* 37 [15] (2002): 2437–2446.
- [44] C. Kleinlogel and L.J. Gauckler, *Nano Sized Ceria Solid Solutions for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, In: S.C. Singhal and M. Dokiya, Editors, SOFC VI, Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, USA (1999), 225-232.
- [45] J.S. Lee, K.H. Choi, B.K. Ryub, B.C. Shin, I.S. Kimc. *Ceramics International* 30 (2004): 807–812.
- [46] P. Mangifesta. *Semicelle SOFC: Studio e produzione di elettroliti con processi a basso impatto ambientale*. Tesi di Dottorato XXI ciclo. Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali. Facoltà di chimica industriale.
- [47] R.V. Kumar , R. Elgamiel , Y. Diamant , A. Gedanken, *Langmuir* 17 [5] (2001) 1406–1410.

- [48] A. Gondolini, E. Mercadelli, P. Pinasco, A. Sanson. Single Step Process for Cathode Supported half-cell. Proceeding 10th European SOFC Forum, 26-29 June 2012 Lucerna.
- [49] A. Gondolini. Sintesi assistita al microonde di $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-d}$ per applicazioni energetiche. Corso di Laurea Specialistica in Prodotti, Materiali e Processi per la Chimica Industriale. Facoltà di Chimica Industriale.
- [50] A. Roosen. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001): 1993–1996.
- [51] D. Jurkow, H. Roguszczyk, L. Golonka. Journal of the European Ceramic Society 29 [4], (2009): 703–709.
- [52] D. Jurkow, L. Golonka. International Journal of Applied Ceramic Technology 7 [6] (2010): 814–820.
- [53] K. Schindler, A. Roosen. Journal of the European Ceramic Society 29 [5] (2009): 899–904.
- [54] A. Enloe et al. Patent No.:US 5,250,130 (1993).
- [55] J.H. Enloe, Columbia, J.W. Lau, Gaithersburg, Patent No.: US 07,702,562 (1991).

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

Lo scopo di questa tesi è stata la produzione di un elettrolizzatore ad ossidi solidi mediante tecniche economiche e facilmente industrializzabili. Fondamentale a questo scopo è stata la realizzazione di una semicella costituita da un anodo poroso a base di $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSM-GDC) ed un elettrolita denso a base di $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC).

1. ANODO POROSO

L'ottimizzazione del processo di colaggio su nastro e dei trattamenti termici del manufatto prodotto, hanno permesso l'ottenimento di substrati anodici, anche di grandi dimensioni (fino a $10 \times 10 \text{ cm}^2$), mediante un processo innovativo denominato di sinterizzazione reattiva.

I risultati conseguiti possono essere così riassunti:

- Lo studio preliminare sull'evoluzione delle fasi nella polvere anodica ha permesso di identificare come la fase perovskitica di interesse ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$), si formi dopo trattamento termico a 1100°C con una consistente evoluzione di gas;
- Lo studio e l'ottimizzazione di sospensioni per colaggio su nastro ha permesso la realizzazione di nastri ceramici flessibili e senza difetti contenenti la miscela di precursori;
- Lo studio e l'ottimizzazione dei trattamenti termici sul materiale preformato (debonding e sinterizzazione) e di un adatto set-up di cottura hanno permesso l'ottenimento di anodi integri, planari e con un livello di porosità superiore al 30% in volume; è stato inoltre dimostrato come l'incurvamento del campione durante la fase di rimozione degli organici, osservato in alcuni casi, sia dovuto alla consistente evoluzione di gas nel

corso del trattamento e possa essere evitato mediante l'utilizzo di un set-up di cottura che permetta la liberazione dei gas anche dalla parte inferiore del substrato.

- Le prove di permeabilità hanno evidenziato come, la porosità prodotta sia interconnessa e quindi adatta per applicazioni SOEC;
- Il supporto prodotto presenta inoltre una resistenza meccanica adatta a conferire la necessaria stabilità meccanica all'intera cella.

2. ELETTROLITA

Per la produzione del bilayer anodo-elettrolita è stato inizialmente svolto uno studio accurato delle caratteristiche e della sinterabilità di tre polveri elettrolitiche a base di ossido di cerio drogato con gadolinio. Le tre polveri considerate presentano parametri di sinterizzazione (T_{onset} , T_{max} , ritiro lineare alla massima temperatura) e, quindi, profili di densificazione diversi tra loro. Per l'ottenimento di un profilo di sinterizzazione dell'elettrolita più vicino possibile a quello dell'anodo è stato necessario produrre una polvere contenente la miscela 50:50wt% di GDC 20 e GDC 20M. Questa polvere è stata poi drogata con diversi additivi di sinterizzazione (CuO, GDC 20N e Al_2O_3) per l'ottenimento di una semicella planare con membrana elettrolitica densa mediante serigrafia o per tape casting. Per quanto riguarda la serigrafia:

- Sono stati ottenuti inchiostri elettrolitici aventi viscosità e caratteristiche adatte alla deposizione mediante serigrafia;
- Lo studio e l'ottimizzazione dei trattamenti termici hanno permesso l'ottenimento di bilayer anodo-elettrolita.
- E' stato verificato come, l'incurvamento finale delle semicelle prodotte dipenda strettamente dai profili di sinterizzazione delle polveri. Sono state ottenute semicelle perfettamente planari utilizzando polveri elettrolitiche con temperature di sinterizzazione simili o superiori a quelle dell'anodo.

La fuoriuscita dei gas provenienti dal supporto anodico durante il trattamento termico è infatti favorita quando la sinterizzazione dell'elettrolita avviene ad alte temperature. L'utilizzo di elettroliti con basse temperature di sinterizzazione provoca, al contrario, l'ottenimento di una semicella incurvata e/o rotta.

In particolare, drogando la polvere elettrolitica con allumina (che ne ritarda la sinterizzazione) è stata ottenuta una semicella perfettamente planare e con una membrana elettrolitica ben densificata.

Il bilayer anodo-elettrolita è stato anche prodotto integralmente mediante colaggio su nastro per valutare l'influenza della tecnica di formatura sulla sinterabilità del layer elettrolitico. A questo riguardo:

- Lo studio e l'ottimizzazione di sospensioni per colaggio su nastro ha permesso la realizzazione di nastri ceramici elettrolitici di spessore di circa 40 μm flessibili e senza difetti;
- E' stato messo appunto un metodo di laminazione ad-hoc per la produzione di bilayer anodo-elettrolita ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) costituiti da strati ben adesi tra loro. Tale metodo, che prevede l'ottimizzazione della formulazione del nastro ceramico anodico, utilizza per la laminazione pressioni e temperature molto blande e quindi evita gli inconvenienti tipici delle tecniche di laminazione convenzionali.
- Lo studio e l'ottimizzazione dei trattamenti termici hanno permesso l'ottenimento di bilayer anodo-elettrolita. Tali bilayer presentano gradi di incurvamento superiori rispetto a quelli prodotti utilizzando le stesse polveri mediante serigrafia. Questo comportamento è attribuibile alla maggiore densità in fase solida del layer elettrolitico che, contenendo particelle più ravvicinate, funge da barriera fisica per l'evoluzione dei gas dal substrato anodico.

I risultati ottenuti hanno mostrato come l'attento studio e selezione delle polveri di partenza, l'ottimizzazione delle composizioni per serigrafia e colaggio su nastro e la valutazione dei trattamenti termici permettono l'ottenimento di semicelle di larga area adatte per applicazioni SOEC. L'interpretazione del comportamento in sinterizzazione del bilayer anodo/elettrolita prodotto mediante sinterizzazione reattiva non può, tuttavia, prescindere dal considerare la consistente evoluzione di gas provenienti dal substrato anodico durante trattamento termico che influenza direttamente l'incurvamento del bilayer.

ALLEGATO 1

Dal sito della Società Ceramica Europea: <http://www.ecers.org/>

Search | Newsletter | Widget



home. about. membership. events. **news.** docs. links. contacts. jecs trust.

2012

Results of the Competition 2011 - Frontiers of research

Archive.

2013

2012

Results of the Competition 2011
"FRONTIERS OF RESEARCH"

2011

The official result of the Jury was the following:

2010

1st:

Angela Gondolini (Italian)

Project title: Metallic Sponges Integrated Solid Oxide Fuel Cell (SPICE)

Allowed amount: 18.000 €

2009

Home Institute: ISTE-CNR in Faenza, Italy.

2008

Supervisor: Alessandra Sanson, Ceramics for Energy Applications Head, ISTE-CNR, Italy

2007

Hosting Institute: German Aerospace Center (DLR), Germany

Supervisor : Asif Ansar, Technology head SOFC, DLR, Germany

2006

Tutor of the Project: Jon Binner, Loughborough University, U.K.

2005

2nd:

Giulia Spina (Italian)

Project Title: Fabrication and characterization of small-grained cubic transparent ceramics

Allowed amount: 18.000 €

Home Institute: Politecnico di Torino, Italy

Supervisors: Paola Palmero, Laura Montanaro, Politecnico di Torino, Italy

Hosting Institute: INSA-Lyon, France

Supervisor: Gilbert Fantozzi, Guillaume Bonnefont, INSA-Lyon, France

Tutor of the project: Carmen Baudín, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, Spain

3rd:

Andraz Kocjan (Slovenia)

Project Title: Improved Reliability of Translucent Dental Zirconia and Alumina Ceramics

Allowed amount: 18.000 €

Home Institute: Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

Supervisors: Tomaz Kosmac, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia

Hosting Institute: Stockhom University, Dept. Of Materials and Environmental Chemistry, Sweden

Supervisor: Zhijian Shen, Sweden

Tutor of the project: Francis Cambier, INISMa-CRIBC, Mons, Belgium

Institute of Technical Thermodynamics /
Electrochemical Energy Technology



Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt
German Aerospace Center

DLR e. V. Institute of Technical Thermodynamics
Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart, Germany

ARIC
Settore di dottorato
Via Zamboni 33
40126 Bologna
ITALY

Your reference

Your letter

Our reference

Your correspondent Dr. Costa

Telephone +49 711 6862-733

Telefax +49 711 6862-747

E-mail remi.costa@dlr.de

13 December 2012

Attestation of work, Mrs. A. Gondolini

Dear Madam, Dear Sir,

We hereby certify that, Mrs. Angela Gondolini, born on 3.09.1985, was working in the frame of her Ph.D. work, at DLR, Institute of Technical Thermodynamics, Stuttgart, Germany, within the department Electrochemical Energy Technology in the SOFC group, and during the time period from the 10th of September till the 13th of December 2012.

During this time frame, she focused her worked on the production of the electrolyte membrane for SOEC (solid oxide electrolyser cell) through the *powder wet spray* technique, and investigated more precisely the following points:

- Study and characterization of different electrolyte powders for the production of the sprayed layer
- Study and optimization of the nature and amount of organic additives to obtain a stable and sprayable suspension
- Study and optimization of the spray process parameters to obtain a continuous and homogeneous electrolyte layer
- Study and optimization of the thermal cycle to obtain a crack-free and flat bilayer
- Microstructural characterization of the sintered bilayer

Mrs. A. Gondolini showed a lot of interest in her work, worked with enthusiasm, and was able to adapt herself to her working environment. Moreover, she had an appropriate background and showed tenacity and very good analytical capability to conduct scientific work and obtain good and promising results.

Sincerely,

Dr. Rémi Costa

Dr. Johannes Arnold
Manager of TT-ECE

The German Aerospace Center is a member of the Helmholtz Association. DLR is represented by its Executive Board and persons authorised to act on its behalf. For information, please contact the Head of the Legal Department, Linder Hoehe, 51147 Cologne (DLR Headquarters).

Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart, Germany
Telephone +49 711 6862-0
Internet www.DLR.de

