

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

XX CICLO DEL  
DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

***CELLE A COMBUSTIBILE AD OSSIDI SOLIDI***  
***PROGETTAZIONE E SVILUPPO DI MATERIALI PER CATODI***

Settore scientifico – disciplinare CHIM/03

Dottoranda  
**Dott. Manuela Bevilacqua**

Coordinatore del Collegio Docenti  
**Prof. Giuliana Pitacco**  
Università degli Studi di Trieste

Relatore  
**Dott. Claudio Tavagnacco**  
Università degli Studi di Trieste

Correlatore  
**Prof. Paolo Fornasiero**  
Università degli Studi di Trieste

## Esposizione riassuntiva

L'argomento della presente tesi si colloca nell'ambito della progettazione e dello sviluppo di materiali per il catodo di SOFCs ed il contributo scientifico che si propone di fornire trova spazio nella necessità di approfondire la conoscenza delle proprietà di materiali presentati in letteratura come promettenti ma non ben caratterizzati, per poter proseguire con la progettazione razionale di nuove composizioni e con la loro relativa caratterizzazione.

La costante ricerca bibliografica effettuata per aggiornare lo stato dell'arte, accanto all'effettivo lavoro sperimentale svolto, ha permesso di mettere in luce che un buon approccio, in questo ampio campo di ricerca, non consiste soltanto nel tentativo di scoperta di nuovi materiali con le migliori prestazioni elettrochimiche; la lista dei materiali innovativi, dalle più svariate composizioni [1], è in continua crescita, ma spesso nasconde sostanziali lacune in termini di integrazione dello studio delle loro caratteristiche strutturali, morfologiche ed elettrochimiche.

La scelta di soffermarsi in particolare sullo studio della componente catodica della cella a combustibile trova ragione nell'esame di numerosi studi riportati in letteratura, i quali hanno evidenziato come il contributo predominante della sovratensione di una SOFC derivi principalmente dalla reazione catodica [2]. E' noto che la cinetica del processo di riduzione dell'O<sub>2</sub> è governata sia dalla composizione che dalla microstruttura del catodo; pertanto la ricerca ed il miglioramento dei materiali appropriati è un problema la cui soluzione appare di fondamentale importanza per la minimizzazione della polarizzazione all'elettrodo.

Per tali ragioni, l'approccio di ricerca adottato è stato quello di approfondire le conoscenze relative ad una promettente famiglia di materiali a struttura perovskitica a base di lantanio, nichel e ferro [3], cercando di comprendere quali dettagli microstrutturali, morfologici e di composizione chimica possano giustificare un incremento o meno della prestazione elettrochimica sul processo di riduzione dell'ossigeno.

La prima parte della ricerca è stata dedicata allo sviluppo della perovskite di composizione chimica  $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LNF) come potenziale catodo di SOFCs operative a temperature intermedie. La correlazione tra caratterizzazione strutturale, morfologica ed elettrica ha consentito di individuare le migliori condizioni sperimentali per la preparazione di LNF con elevate prestazioni elettriche. Inoltre la sintesi per coprecipitazione, da noi ottimizzata, ha

permesso di ottenere un materiale omogeneo, con tessitura adeguata ed ottima conducibilità elettrica dopo trattamenti termici ridotti rispetto alle altre vie considerate [4].

L'interpretazione delle misure di conducibilità specifica in corrente continua, supportata da studi teorici di densità elettronica, ha permesso di razionalizzare il comportamento elettrico di LNF in termini di meccanismo di "piccolo polarone". LNF si è dimostrato inoltre essere tra i migliori conduttori prettamente elettronici presentati in letteratura.

Sono state esaminate quindi le prestazioni elettrochimiche di elettrodi puri e compositi a base di LNF in presenza dei due conduttori ionici YSZ e SDC. La migliore prestazione elettrochimica su semicelle è stata riscontrata per il sistema composito LNF-SDC, per il quale la combinazione dei requisiti di compatibilità chimica e conducibilità mista ionica-elettronica, derivante dalla combinazione dei due materiali al limite ottimale di percolazione, hanno determinato una migliore estensione della TPB [5].

Parallelamente allo studio di LNF, è stata avviata la progettazione e la caratterizzazione dei materiali  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$  (LSNF-X) ottenuti per drogaggio della perovskite LNF, con percentuali variabili di Sr. La variazione delle caratteristiche strutturali e del comportamento elettrico, in funzione della percentuale di drogante, hanno permesso di effettuare ipotesi consistenti sui meccanismi di compensazione della carica, conseguente la sostituzione parziale del La con uno ione a valenza inferiore. Il drogaggio con basse percentuali di Sr sembra potenziare significativamente la conducibilità di tipo elettronico per la promozione dell'ossidazione dei metalli di transizione presenti in struttura. La massima prestazione elettrica, nel campo di composizione esaminato con %mol di Sr compresa tra 0 e 30, è stata misurata per il materiale LSNF-9.0.

La caratterizzazione dell'elettrodo composito LSNF-9.0 in presenza di SDC ha portato ad un miglioramento dell'efficienza elettrochimica superiore al 50% rispetto ad LNF-SDC, a parità delle condizioni di trattamento.

La caratterizzazione della serie di materiali LSNF, con percentuali superiori di drogante, è ancora in corso (sulla base di studi strutturali EXAFS, studi teorici in DFT, misure di conducibilità puramente ionica) per vagliare la possibile formazione di vacanze anioniche ed il potenziamento della conducibilità mista intrinseca, in tale campo di composizione.

L'ultima parte del progetto di ricerca è stata dedicata all'assemblaggio della SOFC completa. L'utilizzo della tecnica del *doppio tape casting* [6], ottimizzata per sistemi a base di YSZ, ha vincolato la scelta dell'elettrolita, mentre LNF è stato scelto come catodo. La ridotta temperatura di trattamento dell'elettrodo, in fase di assemblaggio per impregnazione, ha garantito la compatibilità chimica tra i materiali. Questa ulteriore fase di caratterizzazione di

LNF ha permesso di confermare che, trattandosi di un conduttore puramente elettronico, la prestazione elettrochimica risulta essere limitata dall'estensione della TPB e dalla sua stabilità nel tempo. La riduzione del carico di LNF nell'elettrodo composito LNF-YSZ, garantisce una migliore estensione della TPB ed un significativo miglioramento dell'efficienza elettrochimica rispetto alla condizione di carichi elevati, tali da favorire la sinterizzazione e la densificazione della perovskite all'interno della porosità di YSZ.

L'ottimizzazione dell'assetto sperimentale per l'assemblaggio e la misura elettrochimica di celle complete, alimentate ad H<sub>2</sub> estende la ricerca ad una caratterizzazione più completa dei sistemi LSNF.

- [1] K.C.Wincewicz, J.S.Cooper, *Journal of Power Sources* **2005**, 140, 280.
- [2] S. C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Advanced Technology: Oxford, **2003**.
- [3] R.Chiba, F.Yoshimura, Y. Sakurai, *Solid State Ionics* **1999**, 124, 281.
- [4] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, G. Vicario, P. Fornasiero, M. Graziani, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 2957.
- [5] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, E. Fonda, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 5926.
- [6] W. Wang, M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Journal of the Electrochemical Society* **2007**, 154, B439.