

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**

**in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Produzione di energia elettrica ad alta  
efficienza da Biogas tramite celle  
combustibili ad alta temperatura**

**Relatore/i**

prof. MONTEVERDE ALESSANDRO

prof. PIUMETTI MARCO

**Candidato**

VOKSHI ALBI

Ottobre 2020



# *INDICE*

1 INTRODUZIONE.....	1
1.1 Problematica medio ambientale.....	1
1.2 Sistemi di conversione di energia.....	2
1.3 Inquinamento dei sistemi di conversione di energia.....	4
2 SOFC.....	7
2.1 Generalità sulle fuel cell.....	7
2.2 SOFC.....	8
2.3 Termodinamica delle SOFC.....	12
2.4 Performance delle SOFC.....	14
2.5 Catalizzatori.....	19
2.6 Problematiche.....	25
2.7 Obiettivi.....	29
3 SINTESI DEI CAMPIONI.....	31
4 CARATTERIZZAZIONE.....	35
4.1 BET.....	38
4.2 Analisi a temperatura programmata.....	39
4.3 XRD.....	40
4.4 XPS.....	41
4.5 FESEM.....	42
5 RISULTATI TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	43
5.1 BET.....	43
5.2 H <sub>2</sub> -TPR.....	47
5.3 O <sub>2</sub> -TPD.....	49
5.4 XRD.....	51
5.5 XPS.....	54
5.6 FESEM.....	57
6 TEST CATALITICI.....	61
6.1 Ossidazione del soot.....	61
6.2 Risultati.....	61
7 REFORMING CON BIOGAS E ETANOLO.....	65
8 CONCLUSIONI.....	69
BIBLIOGRAFIA.....	71

# 1 INTRODUZIONE

## 1.1 Problematica medio ambientale

La spinta dei paesi industrializzati che tendono ad assorbire quote sempre crescenti di energia e il crescente fabbisogno connesso all'aumento della popolazione mondiale fa in modo che la domanda mondiale di energia sia sempre in costante crescita. Dopo la crisi energetica del 1973 i programmi di ricerca sono stati indirizzati verso due obiettivi fondamentali; il primo riguarda l'utilizzo di energie rinnovabili su larga scala mentre il secondo con ricadute nel medio termine è focalizzato sull'uso di tecnologie per la produzione e l'utilizzo di fonti energetiche tradizionali con sistemi più efficienti e meno inquinanti. Per ciò che concerne questi ultimi gli sforzi effettuati hanno portato ad una progressiva introduzione di tecnologie di produzione e di consumo "energy saving" con una corrispondente riduzione dei consumi specifici. Tuttavia la crisi ambientale incombente e la paura circa l'impoverimento di risorse di combustibili fossili hanno assunto un peso sempre più rilevante nello scenario mondiale, vincolando le scelte di politica energetica.

I recenti accordi internazionali sfociati nel protocollo di Kyoto con lo scopo di rendere compatibile lo sviluppo industriale con l'ambiente hanno indicato come unica via percorribile l'adozione generalizzata di tecnologie appropriate per il contenimento dei consumi e la riduzione dell'impatto ambientale. Tale scelta consentirebbe di governare il complesso processo di evoluzione che dovrà coniugare le esigenze di sviluppo dei singoli paesi con la tutela dell'ambiente. Il protocollo è stato firmato l'11 dicembre 1997 ma è entrato in vigore solo il 16 febbraio 2005. Con l'accettazione del protocollo gli stati si impegnano a ridurre le loro emissioni di gas ad effetto serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990.

Con uno sguardo lungimirante e aperto alle energie rinnovabili la ricerca in campo energetico è stata indirizzata verso lo sviluppo di tecnologie altamente innovative per la produzione dell'energia elettrica da utilizzare anche nel settore dei trasporti. In questa ottica le celle a combustibile hanno assunto un ruolo di valida alternativa agli attuali sistemi di produzione dell'energia elettrica, grazie agli elevati rendimenti ottenibili e al basso impatto ambientale, requisiti che rispondono alle richieste per garantire uno sviluppo sostenibile del pianeta. Per impatto ambientale si intende l'alterazione qualitativa o quantitativa, diretta o indiretta, a breve e a lungo termine, permanente o temporanea, singola e cumulativa, positiva e negativa dell'ambiente a causa di fattori antropici, naturalistici, chimico-fisici, climatici, culturali ed economici.

I risultati della ricerca e lo sviluppo tecnologico raggiunto dalle celle a combustibile negli ultimi anni ha accresciuto l'interesse delle industrie e delle società di produzione e distribuzione dell'energia, stimulate dai vantaggi che questa tecnologia può offrire. Infatti contemporaneamente alla generazione di energia elettrica queste celle possono offrire energia termica utile, sono prive di parti in movimento e ciò rende la loro affidabilità più alta dei

sistemi tradizionali oltre a ridurre la manutenzione e la rumorosità. L'assenza di organi in movimento che esclude la necessità di fluidi di difficile smaltimento e i materiali utilizzati, in maggior parte riciclabili, riducono ulteriormente l'impatto ambientale.

## 1.2 SISTEMI DI CONVERSIONE DI ENERGIA

Le fonti energetiche a oggi impiegabili sono classificabili in due tipologie: fonti esauribili e fonti rinnovabili. Della prima famiglia fanno parte i combustibili fossili come il carbone, il petrolio, il gas naturale e i combustibili nucleari come l'uranio. Alle fonti rinnovabili invece appartengono le biomasse combustibili e le energie idroelettrica, geotermica, solare ed eolica. Le energie rinnovabili, dette anche energie rigenerative o alternative, sono fonti che si rigenerano o ricrescono continuamente e di conseguenza sono inesauribili secondo i parametri umani. Pertanto possiamo affermare che le fonti rinnovabili sono tutte quelle il cui utilizzo non implica una loro riduzione e, per questo, saranno disponibili anche per le generazioni future. Di seguito vengono descritti i principali sistemi di conversione di energia elettrica derivati da fonti di energia rinnovabili[1].

L'energia geotermica deriva dal calore naturale della terra, l'energia elettrica geotermica è generata utilizzando vapore o un vapore di idrocarburi per far girare una turbina-alternatore per produrre elettricità. Un impianto geotermoelettrico è costituito da pozzi di estrazioni, turbina a vapore, alternatore, torre di raffreddamento e trasformatore per il collegamento in rete. L'ostacolo maggiore per lo sfruttamento dell'energia geotermica è l'elevato rischio finanziario in confronto con la maggior parte di altre forme di energia rinnovabile. I rischi di sviluppo sono alti e la previsione della qualità di una risorsa richiede investimenti di capitale nella performance dei pozzi di perlustrazione. La risorsa, infine, deve essere vicina a una zona che mostri elevata domanda. Con questi sistemi si raggiunge un'efficienza di conversione dell'energia nell'ordine del 10-23%.

Per energia idroelettrica si intende l'energia elettrica ottenuta attraverso la conversione dell'energia di una portata d'acqua, utilizzando una turbina collegata a un generatore. Tale energia può essere quella contenuta in un salto d'acqua di un fiume, di una condotta d'adduzione o di un canale artificiale. La produzione di energia elettrica da fonte idrica dipende, quindi, dalla possibilità di sfruttare un corso d'acqua, sia esso naturale o artificiale, avente una determinata portata e un salto geodetico (differenza di quota tra il bacino di accumulo e il livello delle turbine). Proprio questi ultimi sono gli elementi che caratterizzano la quantità di energia producibile, la portata istantanea che è possibile far passare in turbina e il salto geodetico. Le parti principali che concorrono alla trasformazione dell'energia idraulica in elettrica sono:

- Le condotte forzate che convogliano l'acqua alla turbina e nelle quali l'energia idraulica prevalentemente di posizione presente nella sezione di imbocco si trasforma in energia di pressione all'uscita
- La turbina idraulica che trasforma l'energia idraulica in energia meccanica di rotazione
- Il generatore elettrico che trasforma l'energia meccanica in elettrica

Le centrali idroelettriche possono essere di due tipi fondamentali; centrali ad acqua fluente che sfruttano la portata di un corso d'acqua tra due punti fra i quali esiste un naturale dislivello oppure centrali a serbatoio che si basano sulla creazione di un invaso ottenuto mediante una diga e dal quale l'acqua viene portata alla centrale mediante un sistema formato dalle opere di presa, dal canale derivatore e dalle condotte forzate.

Di tutti i tipi di produzione d'energia la tecnologia idroelettrica raggiunge l'efficienza massima di oltre il 90%. Ciò significa che l'energia contenuta nell'acqua può essere convertita oltre il 90% in energia elettrica.

L'energia solare fotovoltaica; l'effetto fotovoltaico è un fenomeno attraverso il quale la radiazione solare viene convertita direttamente in energia elettrica. Tale conversione avviene grazie a materiali semiconduttori tra i quali il più utilizzato è il silicio. Da un punto di vista elettrico, una cella fotovoltaica è assimilabile all'insieme costituito da un generatore ideale di corrente e da un diodo. L'effetto fotovoltaico rappresenta il generatore di corrente, la cui intensità è proporzionale all'efficienza di conversione e alla radiazione totale incidente. I parametri ambientali caratterizzano le condizioni operative, un aumento dell'irraggiamento provoca un innalzamento della corrente lasciando inalterata la tensione a circuito aperto mentre l'aumento della temperatura è penalizzante sulla potenza visto l'abbassamento della tensione di circuito aperto e un minimo aumento della corrente di cortocircuito. Le condizioni standard prevedono una temperatura di cella pari a 25°C e un irraggiamento di 1000 W/m<sup>2</sup>. I componenti di un impianto fotovoltaico, oltre al generatore, sono; i quadri di campo che sono dispositivi che contengono i fusibili per la protezione dei cavi da possibili sovraccarichi e l'inverter, componente che trasforma la corrente continua in uscita dal campo in corrente alternata per l'alimentazione delle utenze.

L'efficienza di un impianto fotovoltaico, ovvero la frazione di energia solare che viene convertita in elettricità utile arriva a un massimo di 20% di conversione.

L'energia eolica, cioè l'energia ricavabile dal vento, è una delle fonti di energia primaria a cui l'uomo ha fatto ricorso fin dall'antichità per l'azionamento dei mulini, i cosiddetti mulini a vento. Applicazioni più recenti riguardano l'utilizzazione dell'energia eolica con motori a vento, generalmente adibiti al sollevamento dell'acqua per uso agricolo, oppure la produzione di energia elettrica. In quest'ultimo caso il vento aziona delle turbine a vento che esigono una potenza meccanica proporzionale al cubo della velocità del vento. Il primo passo nel processo di sfruttamento della risorsa eolica è la trasformazione dell'energia cinetica delle pale. Le turbine a vento sono costituite da un rotore, composto da un mozzo e da alcune pale (di solito tre per garantire più efficienza). Da una decina d'anni l'energia del vento contribuisce in misura sempre più significativa alla produzione di elettricità in diversi Paesi. Il vento è sfruttabile per la produzione di energia elettrica quando la sua velocità è compresa tra un minimo di 4-5 m/s e un massimo di 20-25 m/s. la fonte eolica si è sviluppata con innegabile successo e ormai, a livello internazionale, i costi medi di produzione, secondo recenti stime, indicherebbero una tendenza verso il valore di 0,03 €/KWh, del tutto concorrenziale rispetto ai costi dell'energia generata da fonti convenzionali.

L'efficienza massima di un impianto eolico, ovvero la massima quantità di energia che un generatore eolico può produrre è circa il 59,3% di quella del vento che gli passa attraverso.

La biomassa può dare un contributo sostanziale alla futura domanda di energia in modo sostenibile. Allo stato attuale le risorse forestali, i residui agricoli e i rifiuti sono le materie

prime per la generazione di elettricità e calore da biomassa. Inoltre piccole percentuali di zucchero, grano e olio generale vengono utilizzate per la produzione di biocarburanti liquidi. Per la produzione di energia elettrica da biomassa esistono o sono in fase di sviluppo diverse tecnologie. La cosiddetta co-combustione in centrali termoelettriche a carbone è l'uso più efficiente di biomassa per la produzione di energia. Lo schema di impianto termoelettrico a biomasse è costituito, oltre che dalla biomassa, da un forno di combustione con caldaia con camino, la turbina a vapore, il generatore e il trasformatore per la connessione in rete.

### 1.3 INQUINAMENTO DEI SISTEMI DI CONVERSIONE DI ENERGIA

Dal momento che, attualmente, la principale fonte di produzione dell'energia elettrica rimane quella legata ai combustibili fossili (carbone e petrolio), ne consegue che l'impatto ambientale legato alla produzione di energia elettrica è molto alto dal punto di vista di emissioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera costituendo quest'ultima il tipico prodotto di scarto dei processi di combustione che occorrono per il funzionamento delle centrali. Oltre all'anidride carbonica, la produzione di energia elettrica da fonti non rinnovabili è causa di ulteriori fattori inquinanti. Da un lato si possono considerare tutti i gas di scarto prodotti dalla combustione, che presentano un elevato tasso inquinante nell'atmosfera con effetti deleteri anche per la popolazione umana.

Venendo all'altro gruppo di emissioni che occorre considerare per valutare l'impatto ambientale del consumo di energia elettrica, il ricorso alle fonti non rinnovabili in grado di produrre biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e monossido di carbonio (CO), oltre ai particolati, tutte sostanze molto nocive per la vita umana. In particolare, il biossido di zolfo deriva dalla combustione del carbone e del petrolio che ne contengono in parte e produce conseguenze respiratorie importanti, quali faringiti e disturbi di vario genere agli occhi. Viceversa, gli ossidi di azoto, derivanti dal coinvolgimento dell'aria nel processo di combustione, determinano l'innalzamento dello smog fotochimico. Il monossido di carbonio, invece, è un gas estremamente nocivo, data la sua attitudine asfissiante sull'organismo ed è un normale prodotto della combustione parziale dei combustibili a base organica.

Oltre alle emissioni inquinanti, il consumo e la produzione di elettricità sono idonei a rilasciare nell'atmosfera anche particolati, cioè sostanze e polveri diffuse in aria, che possono presentare un diverso diametro e una diversa pericolosità, a seconda dei combustibili e delle tecnologie impiegate. Da questo punto di vista, le centrali che determinano la maggior diffusione di particolati sono quelle che si basano sul carbone e sul petrolio, mentre il metano produce un minor livello di emissioni sia di polveri che di gas serra e di gas nocivi, ne consegue, limitando il nostro interesse alle fonti non rinnovabili, che le centrali elettriche a metano comportano il minor impatto ambientale.

Per quanto riguarda le fonti rinnovabili i cicli energetici sono legati all'emissione di radiazioni elettromagnetiche suddivise in due principali gruppi:

- Ionizzanti, sono quelle che derivano dai raggi ultravioletti, dai raggi X e raggi gamma. Sono dotate di un'energia elevata tale da rompere i legami molecolari della cellula e indurre mutazioni genetiche
- Non ionizzanti, sono quelle generate da campi elettromagnetici che non possiedono energia sufficiente a rompere i legami molecolari delle cellule.



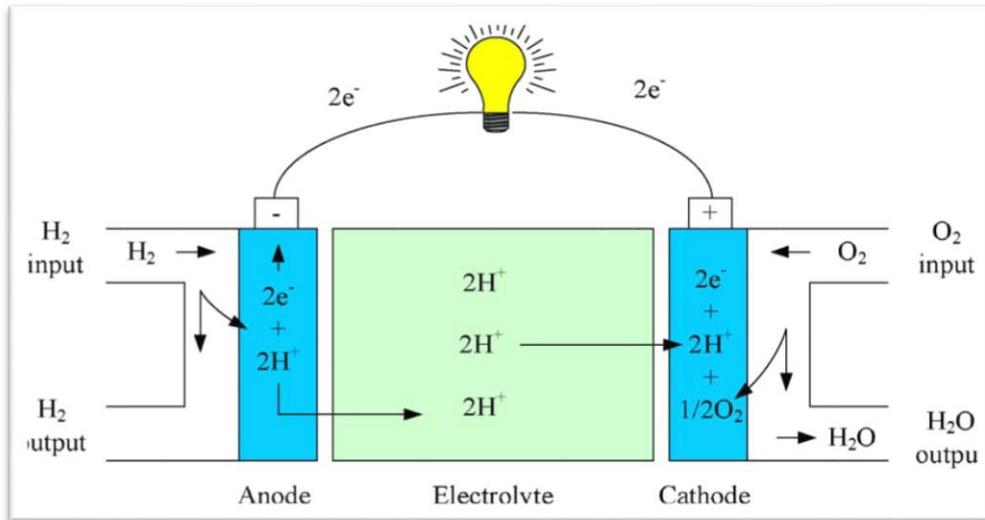
## 2 CELLE AD OSSIDI SOLIDI (SOFC)

### 2.1 GENERALITA' SULLE CELLE A COMBUSTIBILE

Le celle a combustibile sono considerate dall'intera comunità scientifica una tecnologia di conversione energetica a basso impatto ambientale e ad alto rendimento. Inoltre l'uso di tali sistemi implica anche vantaggi economici dovuti all'alta efficienza di conversione. Le applicazioni possono essere diverse:

- generazione di energia elettrica e termica in cogenerazione
- impiego automobilistico
- applicazioni portatili

Il principio di funzionamento di tali celle si basa sulla generazione diretta a partire dalle sostanze reagenti di una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica, che si basa sull'idea di spezzare le molecole del combustibile o del comburente in protoni ed elettroni, questi ultimi passando in un circuito esterno forniscono una corrente elettrica proporzionale alla velocità della reazione chimica. Ogni cella è formata da anodo, catodo e un elettrolita come mostrato in figura 2.1. Nell'anodo avvengono le reazioni di ossidazione, nel catodo quelle di riduzione. Il processo avviene a basse temperature ed è favorito dalla presenza di un catalizzatore disposto sull'elettrodo. Il processo elettrochimico di ossidazione di un combustibile gassoso che avviene all'interno di una fuel cell costituisce una valida alternativa alla reazione di combustione, processo che è invece indispensabile in tutte le macchine termiche. Se si confrontano i due processi si può notare che il processo elettrochimico relativo alla fuel cell è una trasformazione diretta dell'energia chimica del combustibile in energia elettrica.



**Figura 2.1** Principio di funzionamento di una cella a combustibile[2]

Possiamo dire che il principio di funzionamento di una fuel cell è molto simile a quello di una batteria anche se ci sono alcune differenze. In una batteria infatti tutta l'energia viene immagazzinata nel dispositivo stesso, quindi essa smetterà di produrre energia elettrica quando i reagenti chimici si saranno consumati. In una fuel cell invece il combustibile e l'ossigeno vengono forniti senza interruzione e quindi l'energia è prodotta fino a quando c'è alimentazione.

Le fuel cell si caratterizzano in primo luogo per la tipologia di elettrolita impiegato. L'elettrolita è un conduttore ionico che può essere un solido, un sale fuso, una soluzione acida o alcalina. Un'altra classificazione è possibile anche in base alla temperatura di funzionamento, tipicamente si distingue tra celle a bassa temperatura (AFC, PEMFC, PAFC) e celle ad alta temperatura (MCFC, SOFC).

#### *AFC-Alkaline fuel cell*

La cella AFC impiega come elettrolita una soluzione di KOH(idrossido di potassio) o NaOH (idrossido di sodio) in acqua. La temperatura di funzionamento rientra in un range tra 70°C e 250°C. le reazioni di ossido riduzione fondamentali sono:

- $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
- $O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^-$

In cui la prima avviene all'anodo e la seconda al catodo. Lo ione OH è trasportato in soluzione dal catodo all'anodo. L'acqua si forma al comparto anodico, ma una frazione deve essere fatta ricircolare al catodo. Questa tipologia di cella a combustibile presenta notevoli limitazioni, la principale è che l'elettrolita liquido perde efficacia se contaminato dalla CO<sub>2</sub>, quindi la cella può funzionare solo se alimentata direttamente ad ossigeno puro.

#### *PEMFC-Polymer electrolyte membrane*

Tra le celle a combustibile a bassa temperatura su cui la ricerca punta per uno sviluppo commerciale in grande scala troviamo la Polymer Electrolyte Membrane, anche indicata come PEM. Il suo campo di funzionamento ottimale si colloca tra i 60 e i 110 °C. I rendimenti sono dell'ordine del 35-40%. Il range di potenze elettriche prodotte con le PEMFC esistenti è di

circa 1-3000 kW per applicazioni stazionarie. L'elettrolita è costituito da una membrana isolante nei confronti degli elettroni, ma è in grado di produrre protoni. Infatti il materiale, noto commercialmente come Nafion, è un polimero con struttura a catena; a questa catena sono legati gruppi acido solfonato i cui ioni sono in grado di migrare.

#### *PAFC-Phosphoric acid fuel cell*

Le PAFC costituiscono la tecnologia più sviluppata tra le diverse disponibili. Il funzionamento avviene a partire da 150°C fino a 200°C. Le tipiche unità già disponibili sul mercato hanno taglie attorno ai 200 kW. I rendimenti di sistema indicati dai costruttori si collocano in un range di 38-45%. L'elettrolita è costituito da acido fosforico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentrato. La cella viene alimentata ad aria, dunque non è necessario l'ossigeno puro. L'anidride carbonica non è dannosa per il catalizzatore come il monossido di carbonio. I limiti di accettabilità sono valutati attorno allo 0,5% di CO. Anche lo zolfo è dannoso e il contenuto massimo tollerabile per questa sostanza è di 50 ppm. È perciò necessario un filtro purificatore se si impiega un reformer esterno per la produzione di idrogeno.

#### *MCFC-Molten carbon fuel cell*

La MCFC usa come elettrolita una miscela di sali fusi come il carbonato di litio, di sodio o di potassio. Si tratta di una prima tipologia di fuel cell ad alta temperatura, infatti per avere il sale fuso occorre che la temperatura raggiunga i 600-700°C, i rendimenti sono valutati attorno al 45-50%. Lo ione carbonato viene trasportato dal catodo all'anodo. In questo caso la CO<sub>2</sub> non costituisce un veleno, anzi è richiesta al catodo per dar luogo al flusso ionico. Poiché all'anodo si riforma la stessa sostanza, si può pensare di farla ricircolare verso il catodo, dato che l'anidride carbonica presente nell'aria entrante dall'esterno non è sufficiente. La temperatura elevata permette di operare con combustibili diversi dal solo idrogeno, ad esempio la cella può essere alimentata con metano. Il catalizzatore non è sensibile alla CO<sub>2</sub> anzi questo può essere utilizzato come combustibile nel caso di reforming interno. Si evitano così apparati come il reforming esterno e purificatori da CO. La presenza di CO<sub>2</sub> al catodo però comporta maggiore complessità, inoltre la cella è sensibile allo zolfo che deve essere inferiore alle 0,5 ppm.

#### *SOFC-Solid oxid fuel cell*

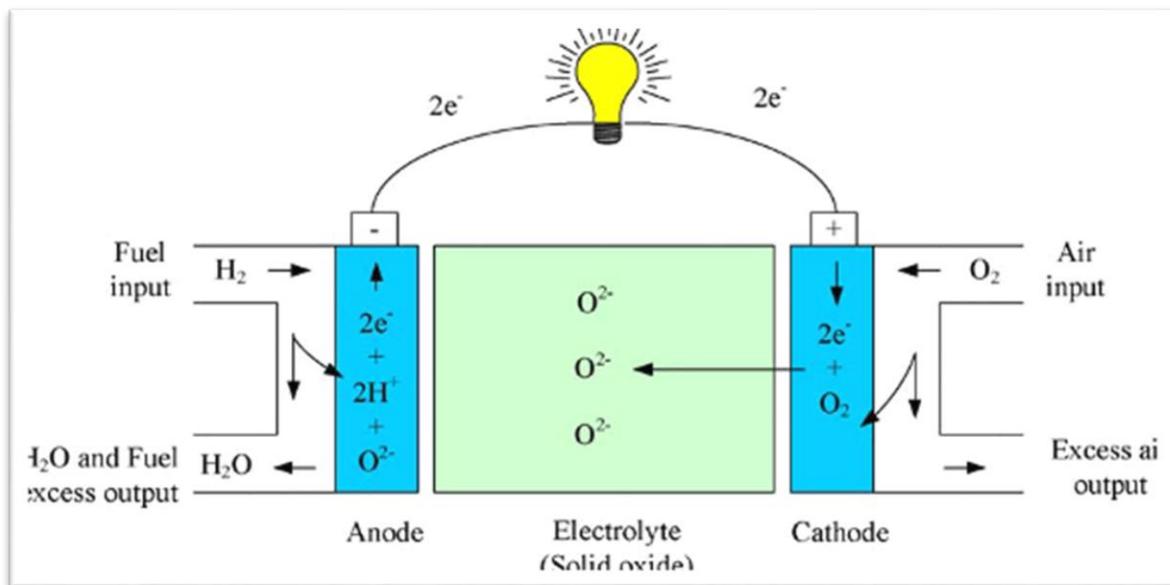
Le SOFC impiegano un elettrolita solido, costituito in genere da ossido di zirconio drogato con piccole quantità di ittrio, per ottenere proprietà di conduzione ionica. Le temperature di conduzione sono elevate, da 650 fino a 900°C.

## 2.2 SOFC

Le celle combustibili a ossidi solidi (SOFC) sono dispositivi elettrochimici che producono elettricità e calore direttamente dall'ossidazione di un combustibile. Sono composte da un elettrolita a ossidi solidi che trasporta gli ioni negativi dal catodo all'anodo, l'ossidazione elettrochimica dell'idrogeno, monossido di carbonio o altri intermedi organici

avviene quindi dal lato anodo (figura 2.2). Lavorano a temperature abbastanza alte, tra 500 e 1000 °C cosa che le rende idonei per l'applicazione con dispositivi di recupero di energia o calore e potenza combinati che aumentano ulteriormente l'efficienza complessiva del fuel.

Le celle combustibili si inseriscono nel panorama dei processi sostenibili grazie ai limitati impatti ambientali in termini di emissioni di inquinanti e l'ottima efficienza di conversione di energia. In quest'ultimo punto spiccano le SOFC che inoltre garantiscono stabilità, durata e versatilità per quanto riguarda l'uso dei combustibili. Particolarmente interessante è l'uso di combustibili derivati da fonti rinnovabili, rispetto ad alte tecnologie le SOFC sono capaci di convertire combustibili come il biogas o il syngas derivanti da biomassa in energia elettrica ad alta efficienza, inoltre producono anche idrogeno. Queste celle producono anche energia termica che può essere usata negli impianti di cogenerazione [3].



**Figura 2.2** Principio di funzionamento di SOFC[2]

### 2.2.1 Anodo

Il materiale con cui è fatto l'anodo deve essere molto poroso per permettere al combustibile di fluire verso l'elettrolita, per trasportare gli ioni è richiesta una conducibilità ionica adeguata. Un materiale frequentemente usato è il nichel miscelato con il materiale utilizzato per l'elettrolita, di solito YSZ (yttria stabilized zirconia). Nella fase iniziale dello sviluppo delle SOFC, sono stati utilizzati metalli preziosi come il platino e l'oro, così come altri metalli come il nichel e il ferro. A causa della instabilità fisica e chimica di questi materiali, sono stati testati altri materiali come il nichel e alluminio. L'anodo è comunemente lo strato più spesso e forte della cella perché ha perdite di polarizzazione più basse e funge da supporto meccanico. Dal punto di vista elettrochimico la sua funzione è quella di usare gli ioni di ossigeno ( $O^{2-}$ ) che fluiscono dall'elettrolita per ossidare il combustibile, la reazione generale è riportata di seguito:



2.1

### 2.2.2 Elettrolita

L'elettrolita è uno strato denso in cui circolano gli ioni ossigeno, la sua conducibilità elettronica va mantenuta bassa per prevenire perdite da correnti di dispersione. Le alte temperature permettono di ottenere una buona efficienza dal trasporto di ioni ossigeno. I materiali che vanno per la maggiore per quanto riguarda la composizione sono YSZ (yttria stabilized zirconia) e GDC (gadolinium doped ceria). L'YSZ fornisce alta conducibilità a temperature superiori ai 700°C, mentre presenta una bassa conduttività elettronica a queste temperature (oltre 1.500 °C, diventa un conduttore). La composizione dell'elettrolita è di fondamentale importanza in quanto influisce sulle performances generali della cella [4]. La scelta dei materiali deve garantire un'elevata conducibilità per quanto riguarda il trasporto degli ioni ossigeno e in tal senso negli ultimi anni si stanno sviluppando sistemi a temperature più basse in modo da evitare i problemi legati alle altissime temperature [5].

### 2.2.3 Catodo

Il catodo è uno strato sottile dove avvengono le reazioni di riduzione dell'ossigeno:



Il materiale del catodo deve essere elettricamente conduttivo, in commercio vanno per la maggiore materiali fatti di una miscela di lantanio, stronzio e manganite (LSM), molto compatibile con i materiali con cui è composto l'elettrolita. Ha un coefficiente di espansione termica molto simile a YSZ e una reattività con quest'ultima molto bassa, il che favorisce la durata dei materiali. Questa miscela lavora bene ad altissime temperature ma la performance si abbassa notevolmente una volta sotto gli 800 °C. Per funzionamenti ad alta temperatura (~1.000°C), viene usato LaMnO<sub>3</sub> drogato con stronzio (LSM).

### 2.2.4 Vantaggi/Svantaggi

I vantaggi delle celle combustibili ad alta temperatura e nello specifico a ossidi solidi sono riportati di seguito:

- Reforming interno del combustibile
- Generazione di calore
- Reazioni chimiche molto veloci
- Alta efficienza
- Densità di corrente più elevata rispetto ad altri tipi di celle combustibili
- Elettrolita solido, non ci sono problemi di movimentazione di liquido
- Non servono metalli nobili come catalizzatori

Gli svantaggi invece sono elencati di seguito:

- Intolleranza a CO e a CO<sub>2</sub>

- Instabilità termica
- Instabilità meccanica durante i cicli termici
- Sensibilità allo zolfo

### 2.2.5 Tipi di SOFC

*IT-SOFC* - Negli ultimi anni hanno trovato sempre più spazio le cosiddette IT-SOFC, ovvero celle combustibili a ossidi solidi che operano a temperature intermedie, nel range 500-750°C. Abbassando la temperatura di lavoro una vasta serie di materiali può essere utilizzata andando a ridurre i costi di fabbricazione, le temperature più basse inoltre accelerano i processi di start-up e shut-down, riducono la corrosione dei componenti metallici, migliorano la durabilità. Le IT-SOFC hanno il potenziale per essere la tecnologia delle celle combustibili con il sistema generale più semplice e sono candidate a essere le prime a raggiungere il mercato di massa. Come per le altre celle combustibili i costi devono essere ridotti per poter competere sul mercato, operando a temperatura più bassa è un passo significativo verso questa direzione. Le sfide tecniche sono focalizzate sulla durabilità dei sistemi sotto condizioni operative realistiche per le varie applicazioni. Questo si riverte su uno studio sui processi come la sinterizzazione dell'elettrodo, interazioni anodo-combustibile, avvelenamento dell'elettrocatalizzatore e proprietà meccaniche degli elettroliti e strutture di supporto.

*LT-SOFC* - Le celle combustibili a bassa temperatura (LT-SOFC) sono quelle celle che funzionano a temperature più basse di 650°C e stanno diventando di uso sempre più comune per via di una serie di vantaggi; l'elevata temperatura è ciò che limita lo sviluppo delle SOFC, una cella a temperatura più bassa è più affidabile per via della minore differenza termica, inoltre richiede minori costi di isolamento o sigillatura. Inoltre si apre una vasta scelta di materiali idonei per le interconnessioni. A una temperatura più bassa si avviano più rapidamente e richiedono meno energia il che li rende appetibili per applicazioni portatili e trasportabili.

## 2.3 Termodinamica delle SOFC

### 2.3.1 Reazione anodica

La composizione dell'anodo, le dimensioni delle particelle che compongono le polveri, e il metodo di produzione sono aspetti fondamentali per avere una buona conducibilità elettrica, una sufficiente conduttività ionica, ad alta capacità di sviluppare le reazioni elettrochimiche. Inoltre l'anodo deve assicurare anche una buona resistenza meccanica. L'attuale configurazione dell'anodo, realizzato con un cermet di Ni-YSZ, è, come detto, la più usata, ma essa presenta alcuni svantaggi:

- Presenta una elevata sensibilità allo zolfo, anche per basse concentrazioni, che vanno da circa 1 ppm durante il funzionamento a 1.000°C fino a meno di 50 ppm durante il funzionamento a 750°C. Tali concentrazioni richiedono una fase di desolfurazione, anche se è alimentata da combustibili a basso tenore di zolfo come il gas naturale o gasolio.
- Anodi Ni-YSZ sono ottenuti da una miscela di NiO con YSZ, tramite una riduzione in Ni della parte NiO. Tuttavia, se l'anodo è successivamente esposto all'aria, soprattutto a temperature elevate, il Ni ossida facilmente. A causa della variazione di volume durante la riduzione/ossidazione dell'anodo, la struttura dell'anodo potrebbe essere compromessa da questo fenomeno.
- Il coefficiente di dilatazione termica dell'anodo è sostanzialmente più elevato dell'elettrolita e catodo. Questo può portare a problemi di stabilità meccanica e dimensionale, specialmente durante i cicli termici.

### 2.3.2 Cadute di potenziale

**Polarizzazione di attivazione** è connessa alla velocità delle reazioni elettrochimiche. La polarizzazione di attivazione è collegata allo stadio lento della reazione, contribuiscono a questo tipo di polarizzazione i processi che implicano l'assorbimento di reagenti, il trasferimento di elettroni attraverso il doppio strato, il desorbimento dei prodotti e la natura della superficie elettronica.

**Polarizzazione ohmica** è causata dalla resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita e al flusso di elettroni attraverso i materiali di elettrodo:

$$\eta(\text{ohm})=iR \quad 2.3$$

in cui R è la resistenza totale di cella. La perdita più significativa è quella che si verifica nell'elettrolita e può venire ridotta diminuendo la distanza tra gli elettrodi e utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica.

**Polarizzazione di concentrazione** è dovuta a fenomeni di trasporto di massa che ostacolano le reazioni agli elettrodi (diffusione dei gas attraverso l'elettrodo, soluzione e dissoluzione dei reagenti e dei prodotti dentro e fuori dall'elettrolita).

**Polarizzazioni di cella** agiscono sempre nel senso di elevare il potenziale dell'elettrodo al quale decorre la reazione di ossidazione (anodo) e di abbassare il potenziale dell'elettrodo al quale decorre la reazione di riduzione (catodo).

**Rendimento termodinamico** è definito come:

$$\varepsilon(T)=\text{lavoro utile}/H \quad 2.4$$

e può essere espresso come il rapporto tra il massimo lavoro elettrico ottenibile e l'energia totale disponibile. Il valore di questo rapporto dipende dalla natura delle reazioni che avvengono in cella e dalla temperatura e pressioni a cui si opera.

**Rendimento di tensione** è definito come:

$$\varepsilon(V)=V/V_{\text{rev}} \quad 2.5$$

Nel caso in cui la cella eroga corrente elettrica, la tensione di cella ( $V$ ) è minore della tensione che si avrebbe a circuito aperto ( $V_{\text{rev}}$ ). Si definisce rendimento di tensione il rapporto tra tensione sotto carico e tensione teorica.

## 2.4 Performance delle SOFC

Di seguito verranno descritte le prestazioni delle SOFC sulla base di vari parametri di funzionamento. Le reazioni elettrochimiche caratteristiche di questa tipologia di cella, considerando come combustibile l'idrogeno, sono le seguenti:



Rispettivamente all'anodo e al catodo. La reazione generale della cella è:



Oltre all'idrogeno, possono essere utilizzati come combustibile altri idrocarburi come il metano ( $CH_4$ ). Date le alte temperature è possibile sviluppare reazioni di reforming del  $CH_4$  in maniera da ottenere idrogeno, ovvero attraverso lo sviluppo della seguente reazione chimica:



Il rendimento di un SOFC operante con  $H_2$  e  $O_2$ , valutando la tensione a circuito aperto, è inferiore a quella di una MCFC a causa della minore energia libera a temperature più elevate. D'altra parte, la temperatura di esercizio superiore di una SOFC presenta come beneficio la riduzione della resistenza di polarizzazione. Il contributo alla polarizzazione ohmica ( $iR$ ) in una cella tubolare (supponendo uniforme la distribuzione dell'elettrolita) è del 45% da parte del catodo, del 18% dell'anodo, il 12% dell'elettrolita, e il 25% delle interconnessioni.

*Effetto della pressione:* le SOFC mostrano una migliore performance per valori di pressione alti. La seguente equazione approssima l'effetto della pressione sulle prestazioni delle celle a 1.000°C:

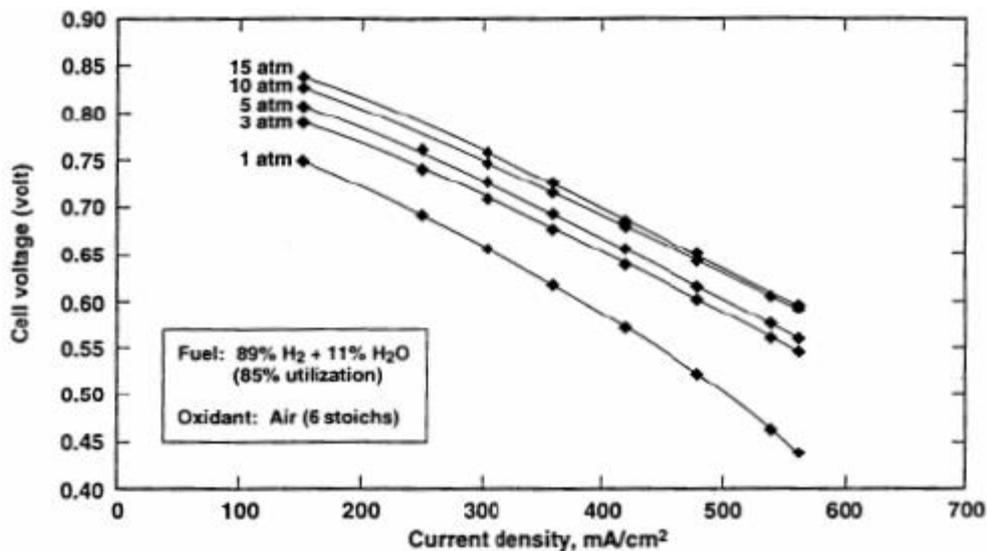
$$\Delta V_p \text{ (mV)} = 59 \log(P_2/P_1) \quad 2.10$$

dove P1 e P2 sono le differenti pressioni di cella. L'espressione deriva dall'equazione di Nernst riportata di seguito:

$$OCV = (RT/4F) * \ln(P_{O_2 \text{catodo}}/P_{O_2 \text{anodo}}) \quad 2.11$$

Dove R è la costante dei gas, T è la temperatura, F è la costante di Faraday e OCV è la differenza di potenziale dei due terminali a circuito aperto.

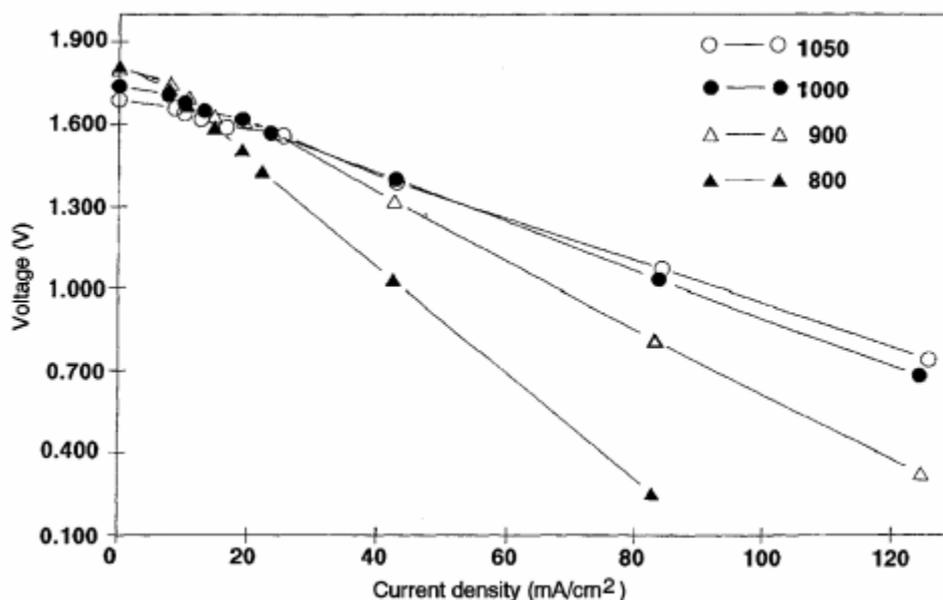
Nella figura 2.3 è possibile vedere l'influenza della pressione sulla densità di potenza.



**Figura 2.3** Prestazioni di SOFC al variare delle pressioni[6]

*Effetto della temperatura:* Il netto calo di tensione delle celle in funzione della densità di corrente a 800°C è una manifestazione della polarizzazione ohmica (cioè bassa conduttività ionica) dell'elettrolita solido a questa temperatura. La polarizzazione ohmica diminuisce con l'aumentare della temperatura di esercizio a 1050°C, e di conseguenza, varia la densità di

corrente. I dati nella figura 2.4 mostrano un decremento maggiore della tensione di cella al diminuire della temperatura tra 800 a 900°C rispetto a quella tra 900 a 1.000°C per valori di densità di corrente costanti.



**Figura 2.4** Prestazioni di una SOFC al variare della temperatura[6]

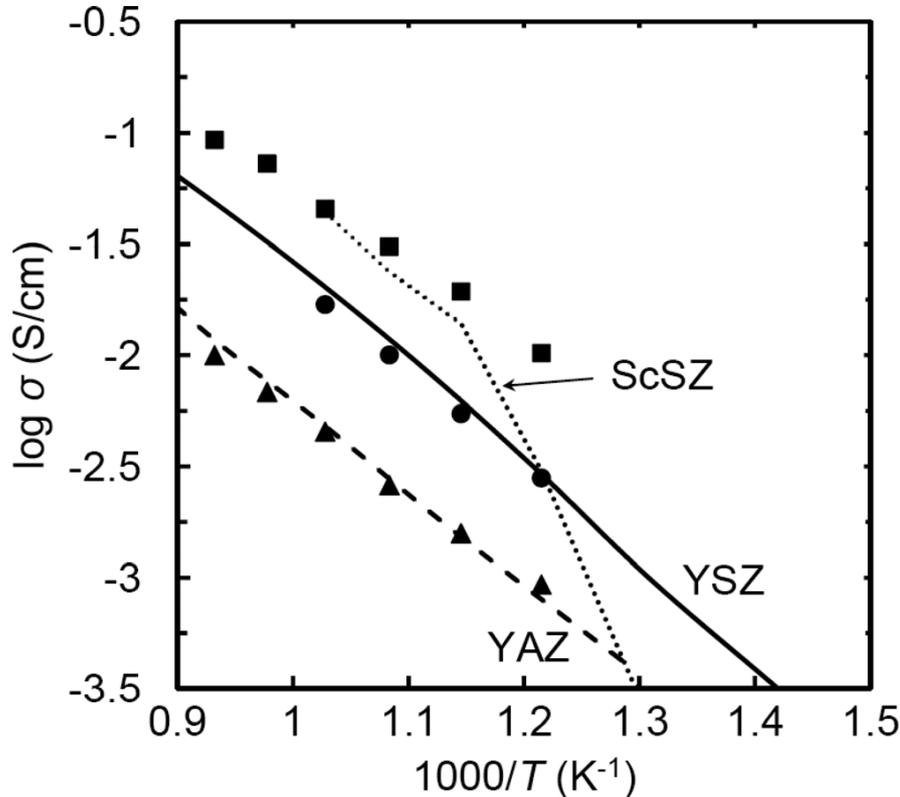
L'effetto della temperatura e della pressione sul potenziale reversibile di una cella a combustibile può essere analizzato sulla base delle variazioni di energia libera di Gibbs con la temperatura e la pressione. Dal momento che la variazione di entropia nella reazione dell'idrogeno con ossigeno è negativa, il potenziale di cella diminuisce con il crescere della temperatura. Per la stessa reazione, la variazione di volume è negativa e quindi il potenziale reversibile aumenta con l'aumentare della pressione. In pratica un aumento di temperatura:

- . riduce la polarizzazione ohmica, in quanto aumenta la conducibilità ionica dell'elettrolita;
- . migliora i fenomeni di trasporto, riducendo la polarizzazione di concentrazione;
- . migliora la cinetica di reazione, riducendo la polarizzazione di attivazione;
- . migliora in genere la tolleranza alle impurezze presenti nel gas di alimentazione.

Inoltre più è alta la temperatura, più efficiente è il recupero energetico del calore prodotto dalla cella. La temperatura massima nei vari tipi di cella è assegnata di volta in volta sulla base della stabilità dei materiali utilizzati. Problemi pratici limitano la temperatura massima di esercizio di una cella, poiché i fenomeni di corrosione, i problemi di sinterizzazione e cristallizzazione dei catalizzatori, la degradazione dell'elettrolita sono tutti accelerati da un aumento di temperatura.

*Conducibilità ionica vs temperatura:* Per studiare la conducibilità ionica in funzione della temperatura viene riportata la figura 2.5 dove sono stati studiati i parametri di tre tipi di celle,

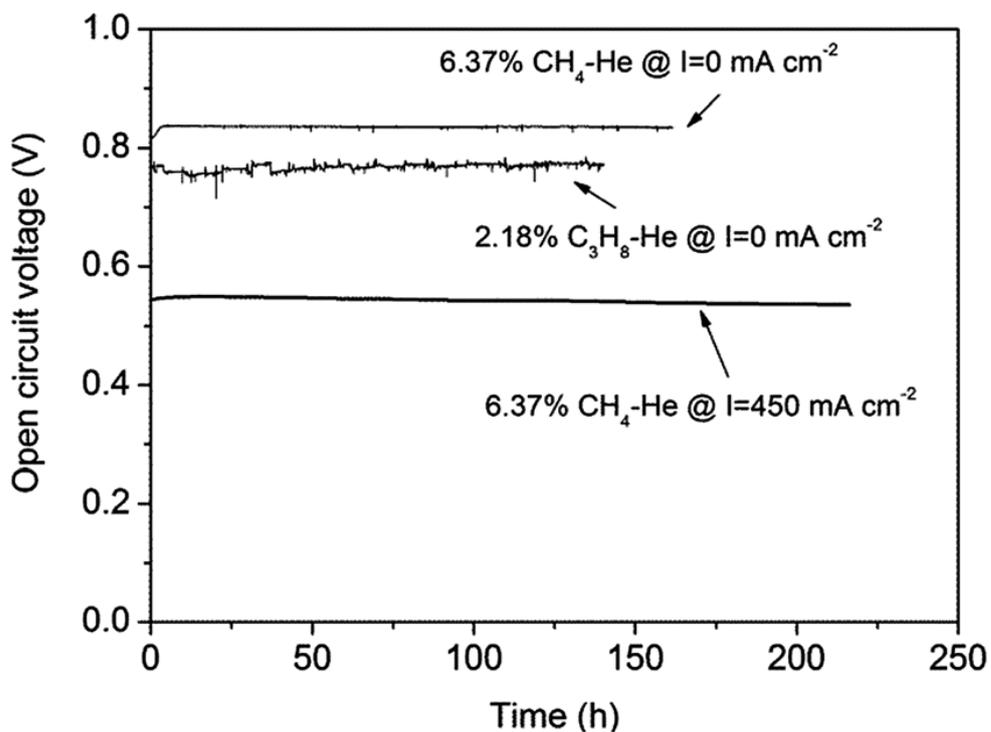
a base di ScSZ, YSZ e YAZ. Le conduttività ioniche sono state misurate a partire dalle perdite ohmiche in un range tra 873 e 1073 K. I dati sperimentali (in simboli) vengono confrontati con i dati presi in letteratura e si nota una buona corrispondenza con l'eccezione della conducibilità di ScSZ a 873 K.



**Figura 2.5** conduttività ionica di tre elettroliti in funzione della temperatura [7]

*Durabilità delle SOFC:* Il rendimento e la durata di vita attuali dei sistemi basati su celle a combustibile si differenzia in base alla tipologia e all'impiego. Si distinguono due categorie di impiego: mobile e stazionario. Per quanto riguarda i sistemi mobili, sono suddivisi in: 1) Autotrazione (80 kWe): rendimento elettrico attuale intorno al 60%, tempo di vita circa 100.000 km (2500h equivalenti), con previsione di incremento a circa 5000h. 2) Portabile (micro <2 We, mini 10-50 We, medio 100-250 We): rendimento elettrico intorno al 40%, tempo di vita circa 1500-2000h equivalenti, con previsione di incremento a 5000h. 3) Portabile large (1-10 kWe): rendimento 25% (target 40%), tempo di vita 3000h equivalenti (target 20000h). Per quanto riguarda sistemi stazionari di produzione di energia in loco solitamente si tratta di sistemi SOFC o MCFC: 1) Cogenerazione elettrica scala residenziale (1-10 kWe): rendimento elettrico 30-60% (target 45-65%), rendimento termico 80-90% (target > 90%), tempo di vita 12000h equivalenti (target 60000h). 2) Cogenerazione elettrica scala industriale (>0,1 MWe): rendimento elettrico 42-47% (target > 50%), rendimento termico 70-90% (target > 90%), tempo di vita 40000-80000h equivalenti (target 80000h). Il rendimento complessivo del sistema supera già attualmente il 95%. [8]

Per studiare la durabilità delle SOFC vengono condotti dei test di stabilità a lungo termine. In figura 2.6 vengono riportati i risultati di un test effettuato su una SOFC alimentata con  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_3\text{H}_8$ . La temperatura di esercizio è di  $700^\circ\text{C}$  e i test vengono condotti in due modalità, a circuito aperto OCV e in seguito con una corrente. In modalità OCV la cella è stabile per circa 150 ore. Una corrente di  $450 \text{ mA/cm}^2$  viene applicata alla cella alimentata con  $\text{CH}_4$  e si nota un aumento della durabilità indicando che le SOFC sono molto stabili col metano come combustibile.



**Figura 2.6** Durabilità delle SOFC[9]

### *Produttori di SOFC:*

SOLIDpower Spa nasce nel 2006 come SOFCpower, spin-off del Gruppo Eurocoating-Turbocoating, e nel 2007 acquisisce a Yverdon, in Svizzera, il 100% di HTceramix S.A., spin off del Politecnico Federale di Losanna (EPFL), specializzata nello sviluppo di celle a combustibile ad alta temperatura.

Nel 2008 viene costruito a Mezzolombardo, in Italia, il primo impianto pilota per la produzione di celle, pile e sistemi SOFC, e l'anno successivo il primo sistema mCHP sviluppato da SOFC power viene installato e testato con successo all'interno di un progetto dimostrativo.

Nel 2014, viene allargato lo stabilimento di Mezzolombardo tramite l'avvio di un nuovo impianto di produzione, e la società cambia la ragione sociale in SOLID power. Con l'acquisizione nel 2015 di Ceramic Fuel Cells GmbH, azienda tedesca produttrice di BlueGEN, SOLIDpower allarga il proprio portfolio prodotti e si assicura un nuovo stabilimento di produzione, il team esistente e il relativo know-how. Nel 2016, A seguito dell'acquisizione, riparte la produzione dei sistemi BlueGEN presso lo stabilimento di Heinsberg, in Germania. Ad inizio 2016 vengono forniti i primi sistemi in tutta Europa.

Oggi SOLID power è un gruppo di aziende internazionali. Presso i diversi stabilimenti, l'azienda impiega personale altamente specializzato nella tecnologia SOFC, al fine di ottimizzare ogni aspetto della tecnologia e dei prodotti. La sede principale del gruppo è rimasta a Mezzolombardo, dove si svolgono sia attività di ricerca e sviluppo sia la produzione di celle e stack. L'assemblaggio dei sistemi BlueGEN e la direzione commerciale europea si trovano ad Heinsberg, in Germania. In Svizzera, a Yverdon e in Australia, a Melbourne, si trovano due centri di sviluppo tecnologico e di ricerca per ulteriori applicazioni.

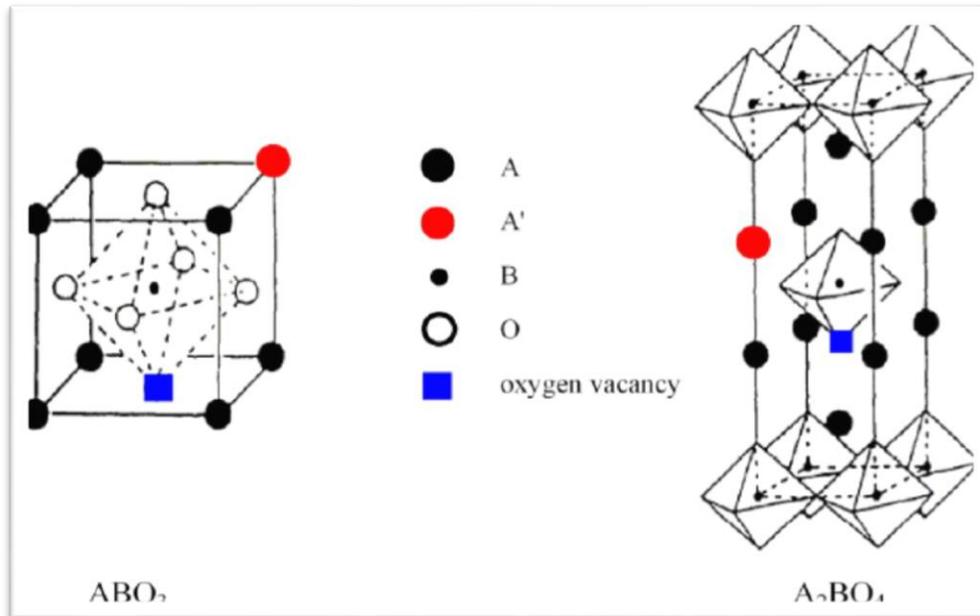
Nei primi mesi del 2020 l'azienda ha avviato uno dei più grandi e moderni impianti di produzione di sistemi in Europa, che raggiungerà una capacità produttiva di 50 MW.

## 2.5 Catalizzatori e supporti

### *2.5.1 Perovskiti*

La maggior parte dei supporti usati nella chimica industriale moderna sono basati su ossidi metalli misti. Questo perché un materiale sia funzionale deve esibire delle proprietà superficiali, di morfologia e di reattività adeguate e questo spesso non è possibile con un singolo metallo. Tra questi materiali i più promettenti in assoluto sono le perovskiti ossia materiali con una formula generale  $ABO_3$  dove A è un catione di dimensioni più grandi di B. I cationi A e B possono essere sostituiti da altri cationi con un numero di ossidazione diverso modificando così la struttura elettronica del materiale[10]. Andando nel dettaglio il catione A

ha un numero di coordinazione uguale a 12 mentre il catione B ha un numero di coordinazione uguale a 6 come mostrato in figura 2.7 in cui si vedono i cationi sostituiti e le lacune di ossigeno. Oltre alla struttura classica  $ABO_3$  si nota una struttura della forma  $A_2BO_4$ , in questo caso il materiale è formato da strati alternati di  $ABO_3$  e  $AO$ . I materiali hanno un'elevata stabilità strutturale e la sostituzione dei cationi permette di correlare le proprietà chimico-fisiche con le performance catalitiche.



**Figura 2.7** Struttura di una perovskite [11]

Per via delle loro proprietà strutturali le perovskiti possono includere fino al 90% degli elementi metallici presenti nella tavola periodica degli elementi, la loro stabilità termica permette di effettuare reazione in fase solida o gas ad alte temperature o reazioni in fase liquida a temperature più basse.

I metodi di preparazione delle perovskiti variano da sintesi di bulk che non rilascia gas tossici, supporti porosi in modo tale da ridurre le dimensioni delle particelle oppure materiali porosi in modo da adsorbire i reagenti sia in superficie che all'interno dei pori.

Le perovskiti mostrano delle importanti proprietà fisiche[10]:

- Proprietà magnetiche, nella struttura cubica ogni ossigeno è condiviso da due ioni  $B^{3+}$  formando un angolo B-O-B di  $180^\circ$ , tale configurazione favorisce interazioni magnetiche tra i cationi  $B^{3+}$
- Proprietà elettriche, le perovskiti si comportano da conduttori metallici o semiconduttori in funzione della presenza nella struttura di metalli di transizione

- Proprietà ottiche, le perovskiti vengono usati negli studi spettroscopici nel campo del visibile, ultravioletto e infrarosso
- Superficie specifica e porosità, come accennato prima queste proprietà dipendono dal tipo di sintesi della perovskite e la scelta del metodo dipende dall'applicazione della perovskite
- Stabilità termica, dipende dai cationi A e B. La stabilità cambia quando si sostituisce il catione A con un altro di stato di ossidazione minore
- Acidità e basicità, i siti acidi nelle perovskiti vengono analizzate con adsorbimento di molecole basiche mentre i siti basici con adsorbimento di molecole acide
- Mobilità ionica, grazie all'elevata conduttività ionica ed elettronica possono essere usati come membrane semipermeabili senza elettrodi o circuiti esterni

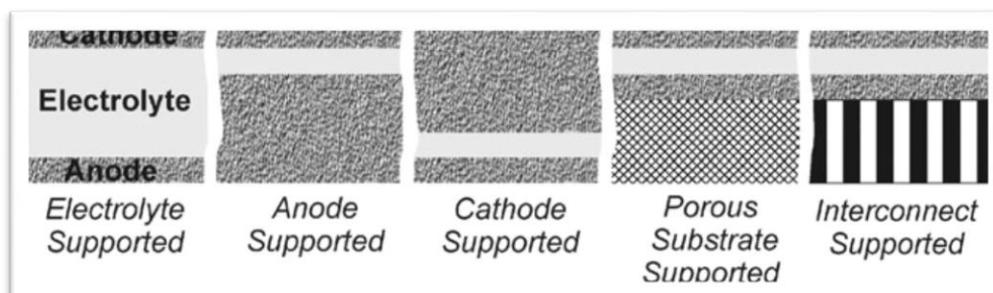
L'interesse per le perovskiti nacque negli anni 70 per il loro uso come catalizzatori per rimuovere i gas esausti, però questa applicazione non ebbe lunga vita per via della bassa resistenza delle perovskiti all'avvelenamento dai solfuri rispetto ai metalli nobili. Le interazioni tra i solfuri e la superficie delle perovskiti sono ancora oggi oggetto di studio e la maggior parte dei risultati ottenuti si rifanno a ossidi singoli. La relazione tra le proprietà allo stato solido e le performance catalitiche sono di fondamentale importanza per la sintesi di catalizzatori efficienti e negli ultimi 10 anni sono stati fatti tanti sforzi per cercare di sintetizzare delle perovskiti ad alta area superficiale nell'ordine di  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le sempre più innovative tecniche di caratterizzazione (di cui si parlerà in seguito) aiutano a capire i meccanismi di reazione e le tecniche di preparazione la performance di una perovskite si avvicina sempre di più a quella di un metallo nobile. Tuttavia una completa sostituzione dei metalli nobili con le perovskiti non è ancora fattibile nell'immediato in quanto entrambi mostrano i rispettivi vantaggi e svantaggi. Le perovskiti possono essere viste come supporto attivo per i metalli nobili incrementando il loro ciclo di vita, dunque il futuro delle perovskiti in catalisi sembra essere quello di essere usati insieme ai metalli nobili per sfruttare le loro interazioni[12].

### *2.5.2 Supporti*

- Supporto elettrolitico. Le prime celle erano per lo più supportate dall'elettrolita. Ciò richiede un elettrolita relativamente spesso ( $> 100$ , ma in genere circa 200 micron, con entrambi gli elettrodi di circa 50 micron) il che comporta ad alta resistenza, ed obbliga ad un funzionamento ad alta temperatura.
- Supporto catodico. Questo permette un elettrolita più sottile, ma pone limitazioni nel trasporto di massa (dunque abbiamo una polarizzazione ad alta concentrazione). Inoltre presenta alcune difficoltà realizzative che rendono questo approccio poco conveniente.

- Sostegno anodico. I progressi nelle tecniche di produzione hanno permesso la produzione di celle a sostegno anodico, con un anodo da 0,5 a 1 mm di spessore, che comporta un elettrolita sottile. Gli spessori dell'elettrolita per tali celle in genere varia da 3 a 15 micrometri, il catodo rimane intorno a 50 micron di spessore. Tali celle forniscono una densità di potenza molto elevata, fino a 1,8 W/cm<sup>2</sup> in condizioni di laboratorio, e circa 600-800 mW/cm<sup>2</sup> in applicazioni reali.
- Sostegno con i materiali di interconnessione. Tale approccio minimizza la resistenza negli elettrodi, e il costo elevato dei materiali ceramici. In tali celle, gli elettrodi hanno in genere 50 micron di spessore e l'elettrolita varia tra 5 e 15 micron. Mentre i benefici sono evidenti, la criticità principale di questa struttura è la difficoltà nel trovare una combinazione di materiali e di processi produttivi che evitino la deformazione e la corrosione del metallo durante la fabbricazione ed il funzionamento.

In figura 2.8 sono riportati diverse configurazioni di cella classificate secondo lo strato che supporta la cella, queste includono supporti individuali per ogni componente della cella come anche substrati porosi o supporti metallici porosi. A livello generale i componenti di supporto hanno uno spessore >150 µm.



**Figura 2.8** Tipi di supporti per le SOFC [13]

### 2.5.3 Metalli

In linea di massima, l'interconnessione dei materiali si divide due categorie: conduttori di ceramica (perovskite) per il funzionamento ad alta temperatura (da 900 a 1.000°C) e le leghe metalliche per il funzionamento a temperatura più bassa. Anche se la tipologia delle interconnessioni dipende fortemente dalla forma della cella, la scelta dei materiali è quasi interamente orientata ad ottenere la migliore fisica e chimica in condizioni di funzionamento. La ceramica di interconnessione utilizzata nelle SOFC a temperatura più alta sono principalmente lantanio e ittrio drogati (tra droganti si includono tipicamente Mg, Sr, Ca, Ca/Co). Queste perovskiti presentano un'alta conducibilità elettronica e bassa capacità di riduzione. La conducibilità elettronica di questi materiali aumenta con la temperatura, il che li rende comunque idonei ad essere utilizzati anche a basse temperature. A 1.000°C la

conducibilità di questi materiali varia da 1 a circa 30 S/cm, con una energia di attivazione di 12-19 kJ/mol, a seconda del livello di drogaggio e drogante. I livelli di drogante influenzano anche le proprietà termo-meccaniche e la compatibilità con i materiali degli elettrodi e dell'elettrolita. Questi materiali di interconnessione hanno dimostrato di essere stabili per circa 60.000 ore. Tuttavia, un problema legato all'utilizzo di ceramica per le interconnessioni è rigidità e debolezza meccanica di tali componenti.

I metalli più comuni usati sono indicati di seguito:

- Ceramica (lantano o cromite di ittrio). Adatto per il funzionamento ad alta temperatura (da 900 a 1.000°C). Questi materiali, chimicamente stabili e resistenti alle dilatazioni termiche, sono meccanicamente deboli e costosi.
- Basate su Cromo o Nichel. Adatte per il funzionamento a temperatura intermedia (da 800 a 900°C). Questi materiali sono chimicamente stabili a 900°C, ma richiedono ulteriori rivestimenti per impedire l'avvelenamento da cromo degli elettrodi. Inoltre, essi sono costosi e difficili da formare.
- In acciaio ferritico (rivestite o meno). Adatte per il funzionamento a temperatura medio bassa (da 650 a 800°C). Mentre da un lato gli acciai rivestiti sono chimicamente instabile, specialmente durante i cicli termici, dall'altro assicurano una buona resistenza alla corrosione, nonché una accettabile conducibilità. Tuttavia, le prestazioni durante i cicli termici dovranno essere migliorate.

#### *2.5.4 Catalizzatori*

Nell'ambito della ricerca applicata alle celle a combustibile ad ossidi solidi l'obiettivo prioritario è associato allo sviluppo di nuovi materiali e tecnologie produttive. In particolare, lo sviluppo di SOFC capaci di essere alimentate direttamente con idrocarburi è però legato alla identificazione di elettrocatalizzatori più attivi per l'ossidazione diretta del combustibile a 600-800°C. Il nichel è un buon catalizzatore di elettrossidazione ma favorisce anche il cracking degli idrocarburi disattivandosi progressivamente con la formazione di strutture grafittiche sulla sua superficie. Inoltre, alle temperature operative delle SOFC, aumenta la sensibilità del metallo verso contaminanti, tra i quali i più problematici da gestire sono i composti solforati.

Le nuove tecnologie prevedono la sostituzione del tradizionale nichel con il rame, che ha caratteristiche di conducibilità migliori, è inerte verso le reazioni di ossidazione degli idrocarburi e sopprime la deposizione di carbonio. Tuttavia, la bassa temperatura di fusione del rame e dei suoi ossidi (inferiore a 1100°C), è un fattore limitante al suo impiego dal momento che ne impedisce la diretta inclusione nel materiale composito metallo-ceramico (cermet) delle celle anodo attraverso consueto processo di sinterizzazione ad alta temperatura (oltre i 1300°C). In questi anni, diversi approcci sono stati proposti per evitare di sottoporre gli ossidi di rame alle alte temperature di sinterizzazione dei materiali ceramici che completano la composizione anodica. Tra questi annoveriamo leghe con altri metalli con maggiore punto di fusione, impregnazione di letti anodici precedentemente sinterizzati con soluzioni di nitrato di rame e altri metalli, plasma spraying e electroplating. Sebbene molti di questi approcci si siano rivelati funzionali, la possibilità di includere il rame nella

composizione del cermet anodico supportante fin dalla sua formulazione iniziale resta una valida, più breve ed economica alternativa.

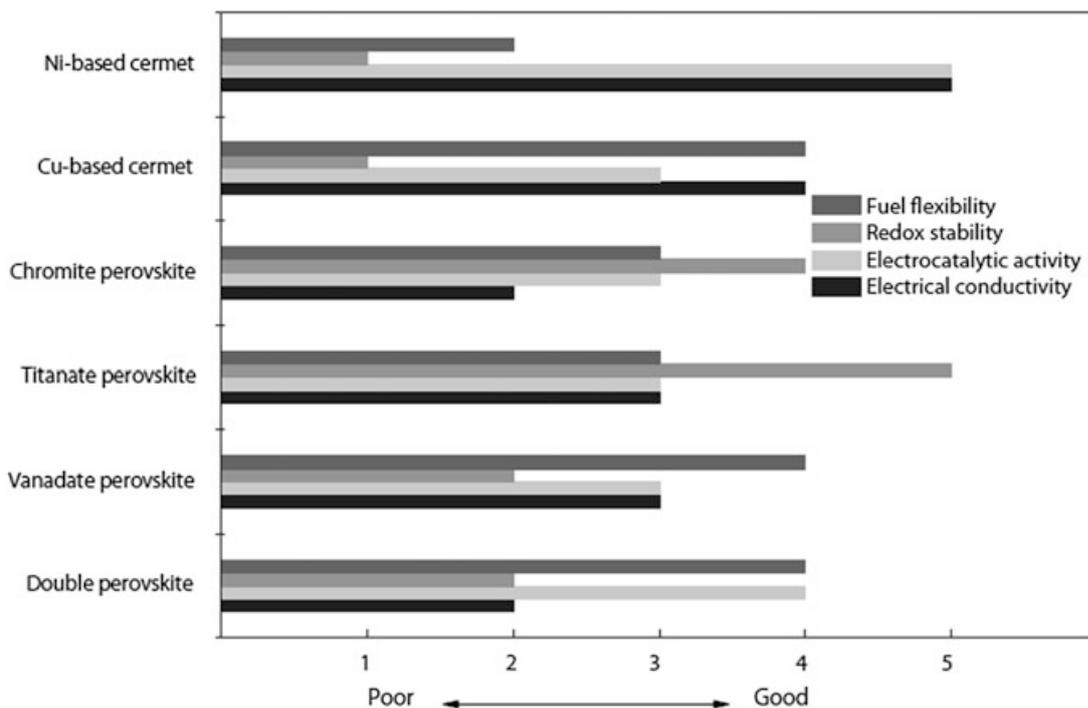
A temperature comprese tra i 600 e i 800°C, il materiale elettrolitico usato nelle celle attuali (YSZ) non possiede una conducibilità ionica soddisfacente e di norma viene a sua volta sostituito con ossido di cerio drogato con gadolinio (GDC). D'altra parte, uno dei maggiori problemi collegati all'utilizzo di tale materiale è la necessità di alte temperature di sinterizzazione per raggiungere valori di densità tale da adempiere ai requisiti di uno strato elettrolitico. Per questo motivo, tentativi di co-sinterizzazione di elettroliti sottili in GDC su anodi supportanti a base di rame sono al momento molto scarsi in letteratura.

### 2.5.5 Attività di catalizzatori e supporti

A seconda del tipo di supporto o catalizzatore le SOFC esibiscono diverse performance per quanto riguarda la stabilità e l'attività elettrochimica. La figura 2.9 mette in risalto quattro proprietà delle celle, ovvero conducibilità elettrica, attività elettrocatalitica, stabilità redox e flessibilità a seconda del tipo di catalizzatore o supporto utilizzato. I materiali a base di titanio mostrano una conducibilità elettronica elevata e una stabilità redox fino a temperature prossime a 1200 °C. Per queste caratteristiche  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  (LST) viene spesso usato come supporto anodico. Le proprietà catalitiche del titanio sono modeste ma possono essere migliorate aggiungendo Mn, Sc oppure Ga.

Le perovskiti a base di vanadio sono ottimi conduttori elettronici e stabili termicamente, inoltre mostrano una buona resistenza alla deposizione di carbonio e all'avvelenamento da solfuri.

Questi materiali innovativi mostrano in generale rispetto al nichel una migliore stabilità redox ma una peggiore conducibilità.

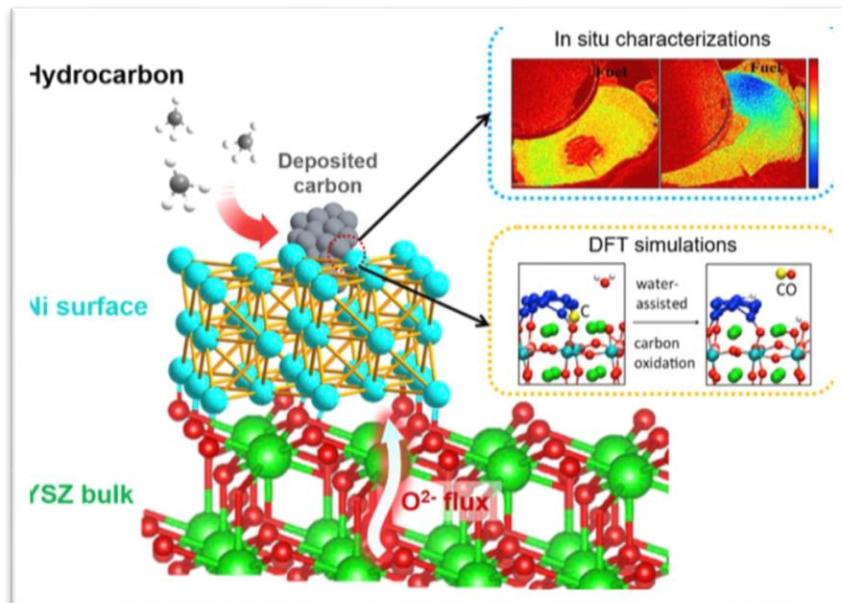


**Figura 2.9** Confronto di diverse proprietà di cella in base al materiale dell'anodo [14]

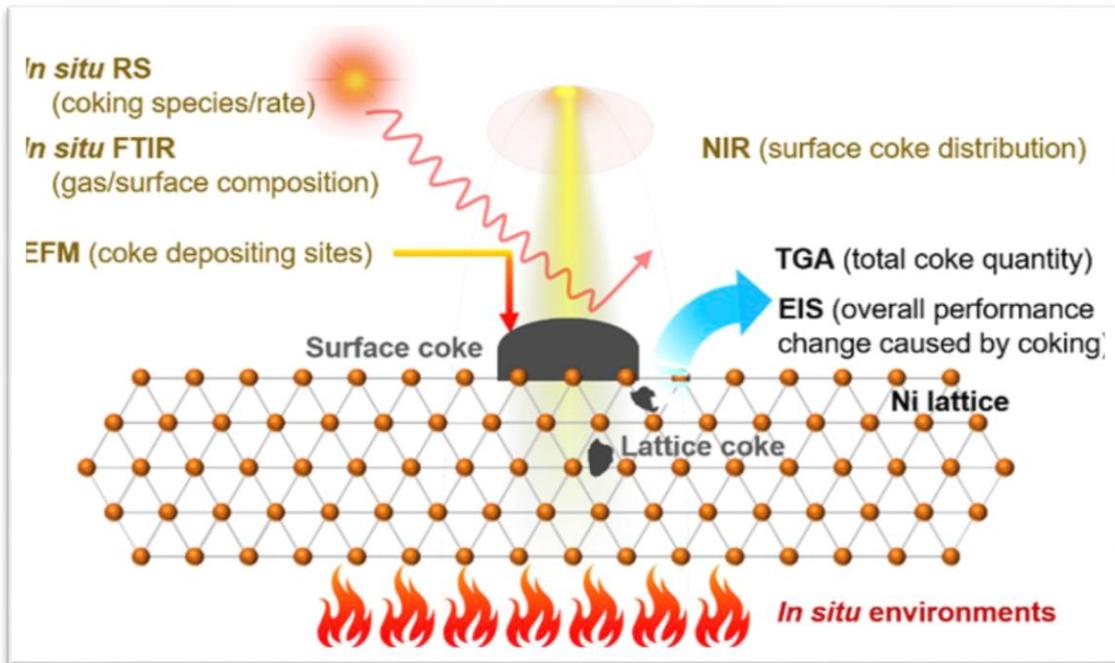
## 2.6 Problematiche

### 2.6.1 Deposizione di carbonio

Il problema principale delle celle combustibili ad alta temperatura è quello della deposizione superficiale di carbonio durante il processo di conversione degli idrocarburi o dei combustibili in generale, la deposizione avviene all'anodo e porta a una minore durabilità di questi dispositivi. Questa deposizione porta ad aggregati di particelle di catalizzatore che bloccano i siti attivi superficiali e impediscono il trasferimento di elettroni. A titolo di esempio in figura 2.10 è riportato uno schema di deposizione di carbonio in un anodo Ni/YSZ, la deposizione avviene in un tempo molto breve e la cinetica e la termodinamica dipendono dalle condizioni di servizio e variano nel tempo. Per quantificare il carbonio depositato sono state sviluppate diverse tecniche in situ che possono essere viste schematicamente in figura 2.11. Per esempio la spettroscopia Raman unita alla microscopia elettronica a scansione (SEM) permette di caratterizzare la morfologia del coke e la distribuzione nel tempo ad alte temperature e di monitorare la sua crescita in superficie. La tecnica NIR (near-infrared imaging) misura gli effetti termici del coke riproducendo immagini ad alta risoluzione spaziale. Le specie gassose come CO e CO<sub>2</sub> possono essere rilevate dalla spettroscopia infrarossa FTIR, invece la microscopia elettrostatica (EFM) misura le proprietà elettrostatiche dell'anodo, in ultimo l'analisi termogravimetrica (TGA) misura la quantità di coke formato.



**Figura 2.10** Processo di deposizione di carbone in un anodo Ni/YSZ [15]



**Figura 2.11** Tecniche in-situ per studiare la deposizione di carbone [15]

### 2.6.2 Conduttività ionica

Si definisce conduttività ionica la misura della capacità del movimento degli ioni nel reticolo cristallino, in presenza di un campo elettrico, dovuto al moto regolare delle vacanze (mancanza di catione o anione). In assenza di campo elettrico il movimento delle vacanze risulta essere casuale e dunque non c'è la presenza di carica netta trasportata. In presenza invece di un campo elettrico le vacanze si muoveranno in relazione alla direzione del campo applicato.

Il movimento delle vacanze implica il movimento degli ioni nel reticolo, il quale è attivato termicamente. E' cioè presente una certa barriera energetica da superare affinché avvenga la conduzione ionica, per questo motivo gli ioni devono possedere una certa energia d'attivazione. L'equazione che descrive la conduttività ionica è la seguente:

$$\sigma = en\mu$$

2.12

dove  $e$  rappresenta la carica,  $\mu$  la mobilità delle vacanze di ossigeno e  $n$  il numero degli ioni ossigeno mobili. Introdurre dunque una maggiore quantità di droganti implica un aumento maggiore di vacanze all'interno del reticolo causando un aumento della conduttività ionica. Tuttavia è stato sperimentato che questa considerazione vale fino a un certo valore percentuale di drogante, poiché oltre una certa soglia entrano in gioco altri fattori come ad esempio l'interazione tra difetti, che tendono a diminuire la mobilità ionica.

La conduttività ionica viene influenzata inoltre da alcuni fattori importanti:

- Struttura cristallina: la presenza di cammini preferenziali favorisce il moto.
- Dimensione degli ioni: più grandi sono più la mobilità è ridotta perché tendono a essere più ostacolati e ad avere interazioni maggiori con l'esterno.
- Carica degli ioni: ioni a carica più elevata polarizzano ioni di carica opposta innalzando la barriera energetica.
- Temperatura: innalzando la temperatura aumenta il numero di vacanze presenti nel reticolo cristallino favorendo una maggiore mobilità degli ioni nelle vacanze.

In tabella 2.1 vengono riportati diversi valori di conducibilità elettronica (seconda colonna) e ionica (terza colonna) di diversi materiali di supporto catodico. I valori più alti di conducibilità si riscontrano nel materiale composto da lantanio, stronzio e cobalto a una temperatura di 800 °C

Cathode	$\sigma_e$ (S·cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_i$ (S·cm <sup>-1</sup> )	T (°C)
LSM	<200	$<4 \times 10^{-8}$	800
LSC	1600	0.4	800
LSF	>50	$5 \times 10^{-3}$	800
LSCF	230	0.2	900
PSF	300, 78	-	550, 800
BSCF	45, 20	-	500, 800
LSCu	500	-	800

**Tabella 2.1** Valori di conducibilità elettronica e ionica di diversi materiali catodici [14]

### 2.6.3 Instabilità termica

In una cella combustibile a ossidi solidi (SOFC) la questione termica è un aspetto molto importante principalmente per due ragioni:

- Manutenzione e gestione del sistema in sicurezza
- Uso dell'energia termica per produrre elettricità con alte efficienze

Le temperature di esercizio di una normale SOFC usando yttria stabilized zirconia (YSZ) come elettrolita è nel range compreso tra 900-1000 °C, perciò ultimamente sono state proposte celle a temperatura più bassa che lavorano circa a 700 °C usando scandio stabilized zirconia (ScSZ), gallato di lantanio e cerio dopato. Questi materiali permettono uno start-up e

uno shut-down più veloci e riducono gli stress termici. La temperatura del sistema va mantenuta a livelli accettabili per garantire un'adeguata conduttività ionica all'elettrolita. Particolare attenzione viene posta alle sorgenti di calore che in questo caso sono le celle stesse. Una parte dell'energia termica viene rilasciata come conseguenza delle reazioni agli elettrodi mentre l'effetto Joule e le cadute di potenziale contribuiscono all'aumentare della temperatura. Un'altra sorgente di calore deriva dalla combustione del combustibile esausto dalle celle, infatti non tutto il combustibile viene consumato nelle celle, il rate di consumo del combustibile si aggira attorno a un fattore pari a 0.8 [16] e la parte restante del combustibile è bruciata a valle della cella producendo ulteriore energia termica.

In tabella 2.2 sono riportati i valori del coefficiente di espansione termica dei materiali più comuni che compongono il catodo o l'elettrolita delle SOFC.

System	Composition	$\alpha$ ( $10^{-6}$ °C <sup>-1</sup> )
Cathode	La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3+δ</sub> (LSM)	~11.3 [3,28]
	La <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> Mn <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3+δ</sub>	11.6 [8]
	La <sub>0.82</sub> Sr <sub>0.16</sub> Mn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3+δ</sub>	11.7 [8]
	La <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> Mn <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> O <sub>3+δ</sub>	11.7 [13]
	La <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> O <sub>3+δ</sub>	~14 [15]
	La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.85</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3+δ</sub>	12 [18]
	La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.85</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3+δ</sub>	12.1 [18]
	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.85</sub> Fe <sub>0.05</sub> Co <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.05</sub> O <sub>3+δ</sub>	12.1 [This work]
Electrolyte	Zr <sub>0.92</sub> Y <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> (YSZ)	10 [1]
	Zr <sub>0.92</sub> Sc <sub>0.08</sub> O <sub>2-δ</sub> (ScSZ)	10.7 [2]
	Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> (CGO)	12.5 [1]
	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> (LSGM)	11.9 [1]
Current collector	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CrO <sub>3-δ</sub> coated stainless steel (SUS 304) mesh	10.7

**Tabella 2.2** coefficienti di espansione termica per diversi materiali [17]

#### 2.6.4 Reattività

La reattività di una cella combustibile a ossidi solidi dipende dal materiale con cui è costituito l'anodo e dal suo spessore. Misure per capire l'effetto delle proprietà strutturali sulla reattività di cella sono state effettuate usando il metano come combustibile [18]. L'anodo è costituito da Ni/YSZ. L'ossido di nichel viene gradualmente ridotto in nickel metallico da una corrente gassosa costituita al 5% di H<sub>2</sub> e 95% di N<sub>2</sub> a 600°C. Gli anodi analizzati sono stati quelli con uno spessore compreso tra 0.36 e 1.9 mm, la reattività è misurata in funzione dello spessore con lo scopo di scoprire le zone dell'anodo a reattività più

elevata. A una temperatura di reazione di 915°C la reattività cresce linearmente con lo spessore per spessori fino a 0.6 mm. Nel range tra 1.2 mm e 0.6 mm non si evidenzia nessuna differenza per quanto riguarda la conversione del metano. Le zone dove si apprezza maggiormente il reforming del metano, cioè con le conversioni più alte si osserva in un range di spessore compreso tra 0.15 e 0.3 mm.

## 2.7 Obiettivi

Gli obiettivi di questo lavoro di tesi è quello di scegliere materiali innovativi costituenti l'anodo di celle combustibili a ossidi solidi (SOFC), si è scelto l'anodo perché è la componente della cella che risente di più della deposizione di carbonio. Tra tutti i materiali presenti in letteratura quelli presi in esame sono le perovskiti, ovvero ossidi di metalli misti per via delle loro proprietà morfologiche e superficiali difficilmente riscontrabili in un singolo metallo. La prima parte del lavoro consiste nello scegliere quattro tipologie di perovskite e andare a sintetizzarli usando principalmente due modalità, SCS (solution combustion synthesis) e sintesi idrotermale le cui peculiarità verranno discusse nel capitolo successivo.

Una volta sintetizzati i campioni verranno sottoposti a una serie di tecniche di caratterizzazione chimico fisica per valutare le loro proprietà superficiali, morfologiche e di ossidazione. In particolare per analizzare la distribuzione e la dimensione dei pori i campioni sono stati sottoposti a fisisorbimento con N<sub>2</sub>, lo studio delle fasi cristalline e la dimensione dei cristalli sono state condotte tramite l'analisi XRD (X-ray Diffraction), per studiare la superficie dei materiali e conoscere gli elementi chimici che la compongono si è ricorso a un'analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS). La morfologia è stata studiata con l'analisi FESEM, una microscopia elettronica a scansione che consente di ottenere un'immagine tridimensionale ad alta risoluzione e con un'ottima profondità di campo. Per concludere con le tecniche di caratterizzazione sono state effettuate delle prove a temperatura programmata chiamate TPR (temperature programmed reduction) e TPD (temperature programmed desorption) che hanno lo scopo rispettivamente di determinare il numero di specie di metallo riducibili presenti nel campione e di ottenere informazioni sui siti attivi presenti in superficie.

Le performance dei vari campioni sono state testate attraverso l'ossidazione del soot in condizioni di "Loose" contact per valutare la stabilità dopo la deposizione di carbonio.



### 3 SINTESI DEI CAMPIONI

La scelta dei campioni da sintetizzare è un aspetto molto importante di questo lavoro, tra i vari campioni presenti in letteratura la scelta si è basata su alcuni criteri chiave come la sicurezza, disponibilità dei reagenti, idonee caratteristiche per ottenere risultati soddisfacenti, sintesi in condizioni non troppo severe di temperatura e tollerabilità al carbonio. Partendo da questi presupposti si è deciso di scartare le perovskiti contenenti il nichel in quanto questa sostanza è considerata cancerogena e quindi a rischio per la salute umana. Le perovskiti più interessanti e di gran lunga più studiate in letteratura e con più impieghi nell'ambito delle SOFC sono quelle che contengono il lantanio, elemento chimico del gruppo delle terre rare, infatti ben tre delle cinque perovskiti sintetizzate contengono questo elemento. Il primo campione è una miscela di ossido di lantanio, stronzio, ferro e titanio (LSFT), il secondo è simile al primo però con il rame al posto del titanio (LSFC) rendendo in questo modo interessante un confronto tra questi due campioni che differiscono solo per un elemento, il terzo campione è a base di lantanio, stronzio, bario, e titanio ed è stato scelto per via delle informazioni ricavate dalla letteratura sulla deposizione di carbonio. Gli ultimi due campioni sintetizzati in realtà sono uguali come composizione ma differiscono per la via di sintesi, uno è sintetizzato via SCS (Solution combustion synthesis) e l'altro per via idrotermale. In tabella 3.1 sono elencati i vari campioni con le rispettive formule chimiche, sigle con cui verranno indicate da qui in seguito e modo di sintesi. Successivamente verrà descritta la sintesi di ogni singolo campione.

**Tabella 3.1** Campioni e metodo di sintesi

Formula chimica	Sigla	Sintesi
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	LSFT	Chelate complex route
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	LSFC	SCS glicina $\phi=1.5$
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$	LSBT	Chelate complex route
$\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CSFC	SCS glicina $\phi=1.5$
$\text{Ce}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	CSFCH	idrotermale

#### *3.1 Solution combustion synthesis*

La combustione catalitica negli ultimi anni si sta imponendo sempre di più al posto della combustione termica per una serie di motivi molto vantaggiosi. Non solo permette di ottenere un rapporto air-to fuel in diversi range ma consente di ottenere conversioni elevate a

temperature più basse e limita le emissioni dei gas serra. La reazione è molto veloce ed esotermica, i reagenti sono sali di metalli e un opportuno combustibile. La maggior parte del calore necessaria per la reazione la forniscono i reagenti stessi e quindi in questo modo non si deve scaldare a temperature elevatissime. Come precursori dei metalli di solito si usano i nitrati con il gruppo  $\text{NO}_3^-$  come agente ossidante e la sua alta solubilità in acqua garantisce un'ottima omogeneizzazione. I prodotti secondari della reazione sono in genere  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ [19].

### 3.2 Glicina

La glicina è il combustibile scelto per le sintesi mediante SCS con un rapporto fuel/ossidanti pari a 1.5. È il più semplice degli aminoacidi con formula chimica  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , si presenta come un solido cristallino e incolore e non presenta atomi di carbonio chirali, a causa delle interazioni elettrostatiche ha un punto di fusione elevato. Presenta comportamento anfotero in quanto in base al pH può agire sia da acido che da base. È stato scelto come combustibile per ottenere nei prodotti finali risultati soddisfacenti in termini di area superficiale e cristallinità.

### 3.3 LSFT

Questo campione è stato sintetizzato usando una tecnica simile alla SCS, detta "Chelate complex route". I reagenti utilizzati sono:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . L'ultimo reagente è isopropossido di titanio e in questo caso il combustibile usato è stato il glicerolo. Questi due vengono agitati per 30 min e in seguito viene aggiunto dell'acido citrico, la miscela ottenuta viene scaldata a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e agitata per un'ora. A quel punto gli altri nitrati vengono aggiunti a intervalli di 30 min sempre sotto agitazione continua. La soluzione è mantenuta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  per due ore e in seguito la temperatura raggiunge  $130\text{ }^\circ\text{C}$  e mantenuta per altre 2 ore sotto agitazione. Il risultante gel viene calcinato con una rampa di  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e mantenuto in queste condizioni per due ore, in seguito si arriva fino a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  con altre 2 ore di tenuta. Il prodotto finale viene lavato con acido acetico per eliminare le impurezze[20].

### 3.4 LSFC

La sintesi di questo campione è stata realizzata con la tecnica SCS usando glicina come combustibile con un rapporto fuel/ossidanti pari a 1.5. I reagenti utilizzati oltre al combustibile sono  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , e  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . La soluzione di reagenti viene sottoposta ad agitazione e a una rampa di  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e successivamente viene lasciata raffreddare per un'ora[21].

### 3.5 LSBT

Sintesi simile al campione LSFT. I reagenti utilizzati sono:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . Come nell'altra sintesi il combustibile usato è il glicerolo e il procedimento è lo stesso con l'aggiunta graduale dei reagenti ogni 30 min sotto agitazione, le due rampe finali a  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e in seguito a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  e lavaggio finale con acido acetico per eliminare le impurezze[22].

### 3.6 CSFC

Sintesi in condizioni SCS usando glicina come combustibile con rapporto fuel/ossidanti pari a 1.5. I reagenti utilizzati sono  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . La soluzione di reagenti viene sottoposta ad agitazione e a una rampa di  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e successivamente viene lasciata raffreddare per un'ora.

### 3.7 CSFCH

E' lo stesso campione a base di cerio però sintetizzato in un modo diverso, ovvero mediante sintesi idrotermale. I reagenti di partenza sono gli stessi del caso precedente quindi  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Questi nitrati reagiscono in soluzione con un agente precipitante, l'idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ), formando gli idrossidi dei rispettivi metalli. Il secondo step è un processo di invecchiamento in autoclave a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  per 24 ore, segue una centrifuga del precipitato, lavaggio e asciugatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Si conclude con una calcinazione a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  per 4 ore.



## 4 CARATTERIZZAZIONE

La caratterizzazione chimico-fisica dei campioni consiste in una serie di analisi condotte in laboratorio che hanno lo scopo di fornire informazioni sulla struttura e morfologia delle perovskiti. Infatti avere queste informazioni è importante per testare la loro stabilità, attività e selettività. Inoltre sarà possibile a valle delle analisi valutare se la sintesi sia stata condotta nel modo corretto. Nei seguenti paragrafi verranno descritte tutte le tecniche di caratterizzazione a cui sono stati sottoposti i campioni:

- BET (fisisorbimento con N<sub>2</sub>)
- H<sub>2</sub>-TPR
- O<sub>2</sub>-TPD
- XRD
- XPS
- FESEM

### 4.1 BET

Il fisisorbimento è un fenomeno superficiale con la quale è possibile caratterizzare la superficie di un catalizzatore in quanto fornisce l'area superficiale specifica (SSA) e il volume di pori. Si mandano delle quantità note di gas, queste pian piano migreranno all'interno delle porosità del gas e cominceranno a depositarsi ovvero a fisisorbirsi sulla superficie. Il fenomeno si chiama adsorbimento fisico ed è dovuto alle forze di Van der Waals che sono molto deboli e quindi avviene a temperature molto basse, è un processo non attivato e quindi non c'è una barriera energetica da superare affinché la molecola che tocca il solido rimanga fisisorbita. Prima di effettuare la prova vera e propria il campione è sottoposto a un pretrattamento in un'apposita buretta per 2h in condizioni di vuoto a una temperatura di 200 °C in modo da eliminare le impurezze. Successivamente ha inizio la prova che consiste nell'inviare sul campione azoto a pressioni crescenti e registrare la quantità di molecola sonda rimasta adsorbita, la temperatura di solito è quella prossima alla liquefazione della molecola sonda, nel caso specifico azoto, quindi -196 °C. L'apparecchiatura che svolge l'analisi si chiama Micromeritics TriStar II ASAP 3020 e fornisce il grafico dell'isoterma caratteristica di adsorbimento del materiale ovvero la relazione tra pressione relativa e quantità adsorbita a una determinata temperatura. Per un sistema che si trova a una temperatura prossima a quella di liquefazione del gas e questa temperatura viene mantenuta costante l'isoterma di adsorbimento è data dalla formula 4.1

$$n=f(p/p^{\circ})_T \quad 4.1$$

Dove  $n$  è la quantità di gas adsorbita per unità di massa,  $p$  è la pressione e  $p^\circ$  è la tensione di vapore alla temperatura  $T$ .

Le isoterme di adsorbimento vengono classificate secondo la IUPAC in 6 tipologie (figura 4.1).

- La prima isoterma è quella di Langmuir e riguarda i materiali microporosi (dimensioni dei pori  $< 2$  nm), la quantità adsorbita aumenta all'aumentare della pressione relativa fino ad un certo valore prossimo all'unità quando la quantità adsorbita rimane costante giungendo così al ricoprimento di un monostrato.
- Le isoterme di tipo II e III sono caratteristiche di materiali macroporosi ( $> 50$  nm) in cui si formano dei multilayer. Nel primo caso si hanno interazioni forti tra adsorbato e adsorbente e al ricoprimento del monostrato segue il ricoprimento dei pori, nel secondo caso invece si hanno interazioni deboli con allagamento.
- Le isoterme di tipo IV e V sono tipiche di materiali mesoporosi con dimensioni dei pori in un intervallo tra 2 e 50 nm. Presentano interazioni rispettivamente forti e deboli tra adsorbato e adsorbente e inoltre esibiscono il fenomeno della condensazione capillare, ovvero un secondo asintoto orizzontale più basso.
- L'isoterma VI è di poco interesse e rappresenta il caso in cui la molecola sonda non si fisisorbe sul solido, evento estremamente raro.

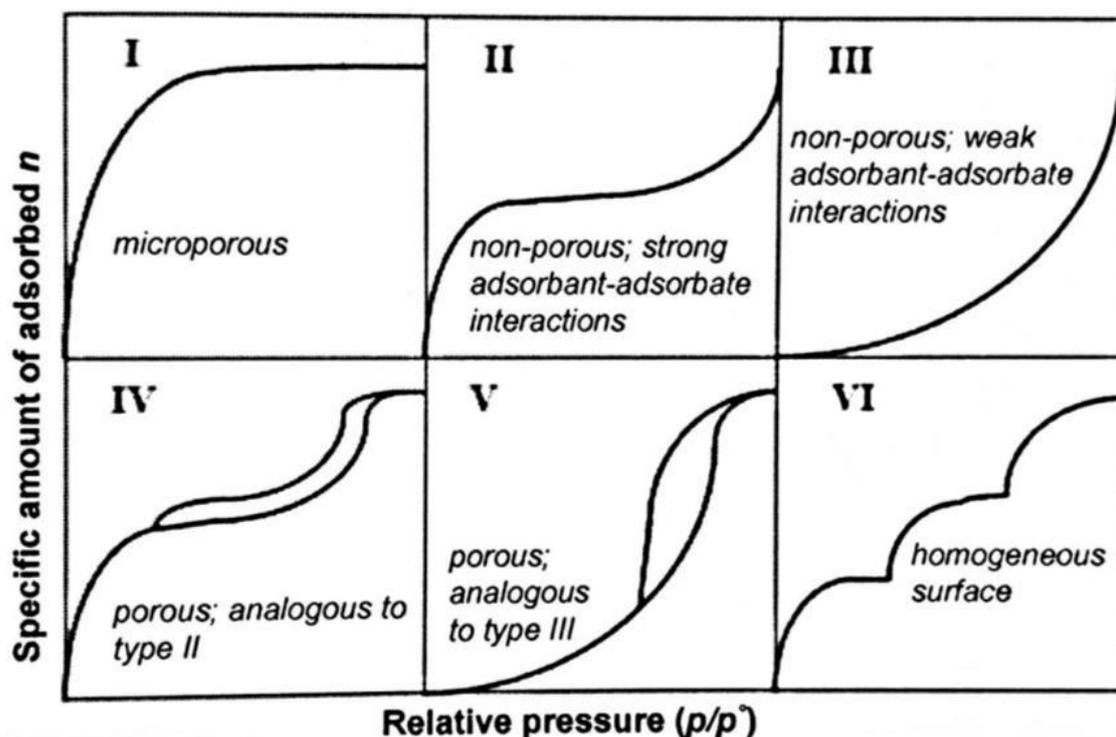
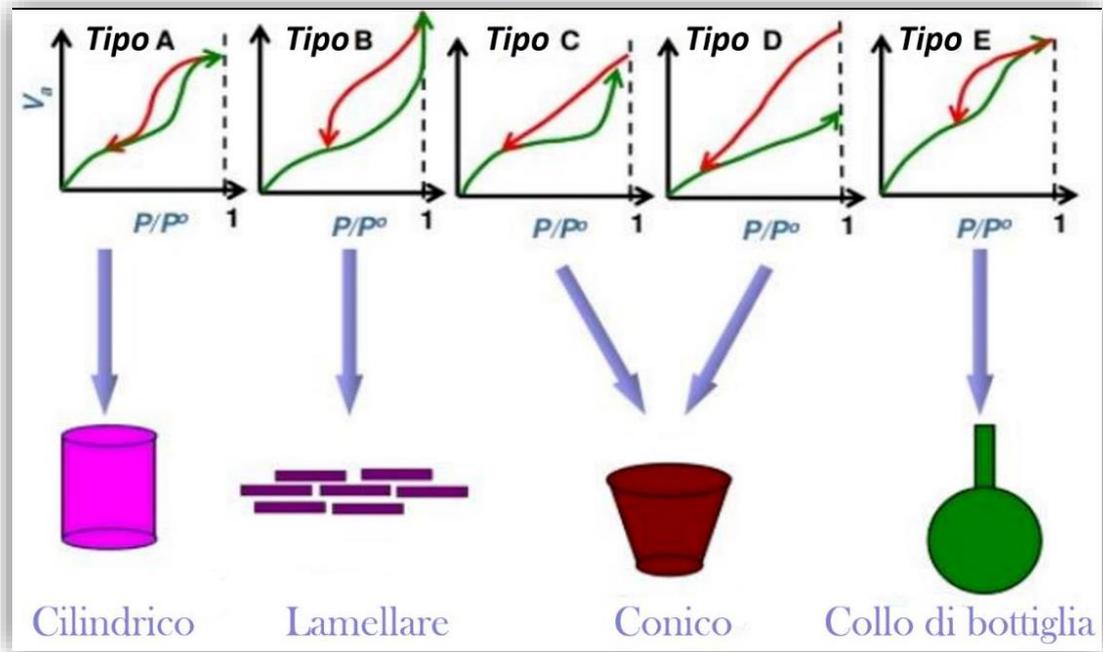


Figura 4.1 Isotherme di adsorbimento[23]

Il loop di isteresi dei materiali mesoporosi oltre a rivelare la presenza di condensazione capillare fornisce indicazioni circa la forma dei pori come si può vedere in figura 4.2. In base al tipo di isteresi si differenziano materiali con distribuzione dei pori uniforme e di tipo cilindrico, aggregati con porosità lamellare, conico oppure materiali con struttura dei pori complessa (collo di bottiglia).



**Figura 4.2** Dipendenza della forma del poro dall'isteresi[23]

La determinazione dell'area superficiale avviene tramite la teoria BET (Brunauer-Emmett-Teller), prendendo spunto dalla teoria di Langmuir ma facendo a meno delle sue semplificazioni, cioè invece di un monolayer si trattano tutti gli strati come fossero indipendenti l'uno dall'altro. Tale teoria risulta nella seguente equazione:

$$p/(v_t(p^{\circ}-p))=(c-1)/v_m c*(p/p^{\circ})+1/v_m*c \quad 4.2$$

dove  $p$  e  $p^{\circ}$  sono le pressioni di equilibrio e di saturazione del gas,  $v_t$  è la quantità di gas adsorbita,  $v_m$  è la quantità di gas adsorbita nel monostrato e  $c$  è la costante BET data da:

$$c=e^{(E_1-E_L)/RT} \quad 4.3$$

dove  $E_1$  e  $E_L$  sono i calori di adsorbimento rispettivamente del primo strato e degli strati successivi e  $R$  è la costante universale dei gas. Per il calcolo dell'area superficiale specifica viene utilizzata la seguente:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_s}{mV}$$

4.4

dove  $N$  è il numero di Avogadro,  $s$  è la superficie occupata da una molecola,  $V$  è il volume molare del gas e  $m$  è la massa del solido. Le procedure di derivazione della distribuzione della dimensione dei pori si basano sul modello BJH (Barett-Joyner-Halenda) mentre il volume dei pori viene determinato in base alla quantità di gas adsorbito.

## 3.2 ANALISI A TEMPERATURA PROGRAMMATA

Le analisi a temperatura programmata vengono effettuate per comprendere come l'energia termica possa incidere su un campione, in particolare le analisi prese in considerazione sono due; TPR (Temperature programmed reduction) e TPD (Temperature programmed desorption) [23]. Le analisi TPR consentono di valutare il numero di specie di metallo riducibili presenti nel campione, invece le analisi TPD consentono di determinare il numero, il tipo e la forza dei siti attivi disponibili presenti sulla superficie di un catalizzatore. Andando nello specifico per quanto riguarda la TPR come gas riducente è stato scelto l'idrogeno ( $\text{H}_2$ -TPR) e lo strumento di laboratorio utilizzato si chiama "ThermoQuest TPD/R/O 1100" visibile in figura 4.3, dotato di un rilevatore a conduttività termica (TCD). Nell'apparecchio sono presenti due alloggiamenti per il posizionamento del reattore, quest'ultimo è composto da un tubo di vetro forato alla base inserito all'interno di una camicia da cui entra il gas riducente, della lana di vetro viene utilizzata per mantenere nella corretta posizione la polvere del campione. Il rilevatore TCD misura la variazione della conducibilità termica tra il gas in entrata e quello in uscita attraverso la lettura di una differenza di potenziale in un ponte di Wheatstone. Questo è composto da due coppie di resistori in parallelo, il gas attraversa il ponte sia in entrata che in uscita generando uno sbilanciamento nella differenza di potenziale. La temperatura durante il test viene variata per capire quali siano le specie che reagiscono con l'idrogeno (la reattività varia con la temperatura). Il test viene preceduto da un pretrattamento durante il quale 50 mg di campione vengono trattati con  $\text{N}_2$  (40 ml/min) a 500 °C per 1h, tutto questo per allontanare le possibili molecole estranee presenti. Durante l'analisi il campione viene trattato con una corrente di gas al 10% vol. di  $\text{H}_2$  in Ar (20 ml/min) e sottoposto a un riscaldamento da 50 a 900°C con una rampa di 10 °C/min, la temperatura finale viene mantenuta per 30 min. I dati raccolti vengono implementati in un grafico in cui nelle ascisse viene riportata la temperatura mentre nelle ordinate l'intensità del segnale TCD.

Per quanto riguarda le analisi TPD lo strumento utilizzato è sempre lo stesso riportato in figura 4.3 e la molecola sonda utilizzata è l'ossigeno ( $\text{O}_2$ -TPD). Prima del test segue sempre una fase di pretrattamento durante il quale 50 mg di campione vengono pre-trattati con una corrente al 10% vol. di  $\text{O}_2$  in He (50 ml/min) a 550 °C per 2h per garantire il desorbimento di molecole estranee e in seguito raffreddati a 50 °C. A quel punto inizia il trattamento impostando una rampa di 10 °C/min fino a 900 °C.



**Figura 4.3** Strumento utilizzato per le analisi H<sub>2</sub>-TPR e O<sub>2</sub>-TPD[23]

### 4.3 XRD

La diffrazione a raggi X è una tecnica di caratterizzazione di bulk che permette di identificare le fasi cristalline presenti in un campione come anche le dimensioni dei cristalli. Il fenomeno della diffrazione nasce dall'insieme di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo lo stesso piano reticolare come mostrato in figura 4.4. Dunque il campione viene sottoposto a un fascio di raggi X con lunghezze d'onda nell'ordine degli Å quindi con un'energia sufficiente in modo da penetrare il solido. La diffrazione di questi raggi segue la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 4.5$$

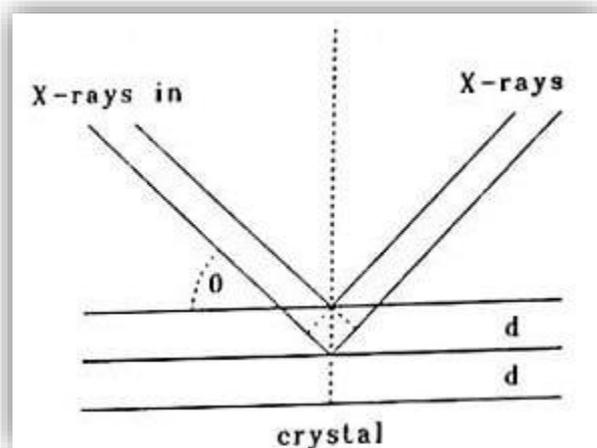
Dove n è un numero intero >0, d è lo spazio tra i piani atomici della fase cristallina, λ è la lunghezza d'onda e θ è l'angolo di diffrazione.

Il profilo XRD di un campione viene registrato da un diffrattometro, nello specifico lo strumento si chiama "X'Pert Philips PW 3040" usando radiazioni Cu Kα, i dati di intensità vengono raccolti in un range 2θ da 10° a 80° ad intervalli di 0.05° per 0.2 s. La dimensione dei cristalli viene calcolata usando la formula di Scherrer:

$$D_c = 0.9\lambda / (b \cdot \cos\theta) \quad 4.6$$

Dove 0.9 è un fattore di forma, λ è la lunghezza d'onda dei raggi, θ è l'angolo del picco di diffrazione e b è l'ampiezza del picco a metà altezza.

In definitiva l'analisi XRD offre una serie di vantaggi quale sensibilità alla struttura cristallina, sensibilità alla dimensione dei cristalli, facilità di esecuzione e possibilità di lavorare in situ. Dall'altro lato della medaglia non è sensibile alle fasi amorfe, non è surface sensitive.



**Figura 4.4** Raggi X riflessi dagli atomi di un reticolo cristallino[24]

Le informazioni qualitative ottenute vengono confrontate con un indice; ogni picco ottenuto corrisponde a una terna di indici di Miller che consente di identificare con esattezza il piano ottenuto confrontandolo con il PDF (Powder Diffraction File), un database in cui sono conservati tutte le strutture cristalline finora note.

## 4.4 XPS

La tecnica XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) è una tecnica surface sensitive ovvero una tecnica di spettroscopia elettronica superficiale che viene utilizzata per determinare la composizione superficiale di un solido; fornisce informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi, sui legami chimici e sulla dispersione di fase. Le misure sono state effettuate sull'apparecchiatura "XPS PHI 5000 Versa" con un'energia di band pass di 187,85 mV e un angolo di take off di 45°. Il principio di funzionamento di questa tecnica (schematizzato in figura 4.5) si basa sul principio fotoelettrico, ovvero quando un fascio di fotoni (raggi-x) irradia una superficie gli atomi superficiali assorbono tale energia. Se tale energia è superiore a una certa soglia detta energia di legame si ha la liberazione di un elettrone con energia cinetica data dalla seguente formula:

$$E_k = h\nu - E_b$$

4.7

Dove  $E_k$  è l'energia cinetica liberata dall'elettrone,  $E_b$  è l'energia di legame,  $h$  è la costante di Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J*s}$ ) e  $\nu$  è la frequenza della radiazione.

Si ottiene quindi un grafico con l'andamento dell'intensità dei fotoelettroni emessi in funzione dell'energia di legame, dall'analisi dei picchi è possibile identificare la composizione elementare di un campione, una peculiarità di questa tecnica è quella di dare informazioni anche sull'intorno chimico in cui un atomo si trova, infatti in base alle energie di legame si distinguono diverse configurazioni dei legami chimici. Un'ulteriore informazione ricavata da questa analisi è di tipo quantitativa, ovvero la dispersione degli atomi a cui si può risalire dal numero degli elettroni emessi.

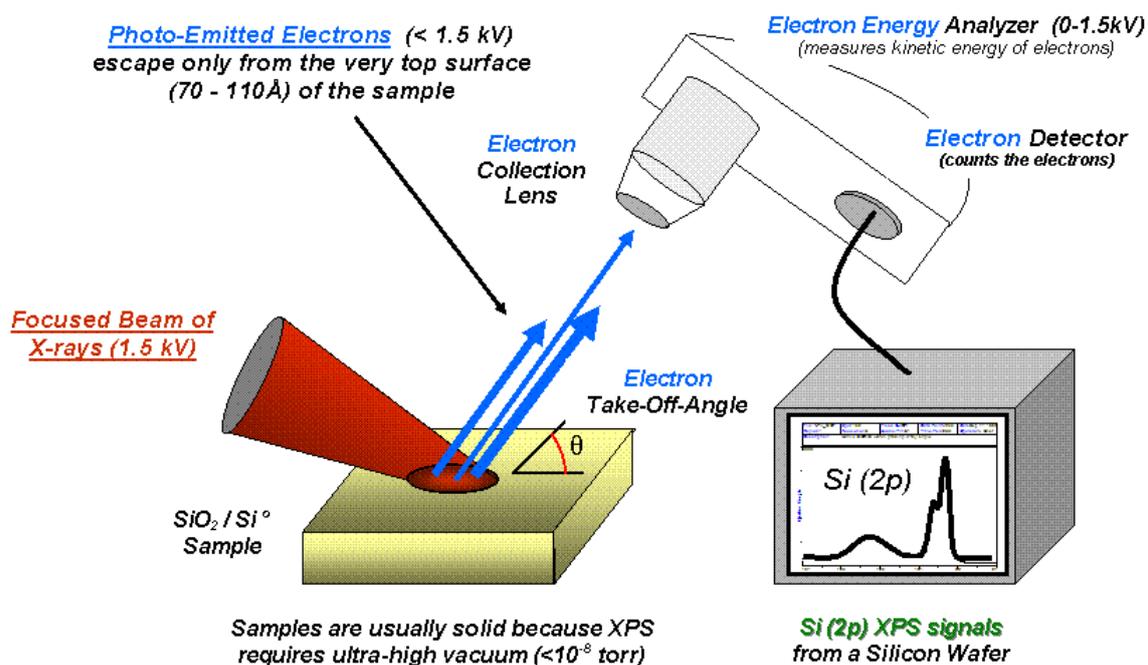


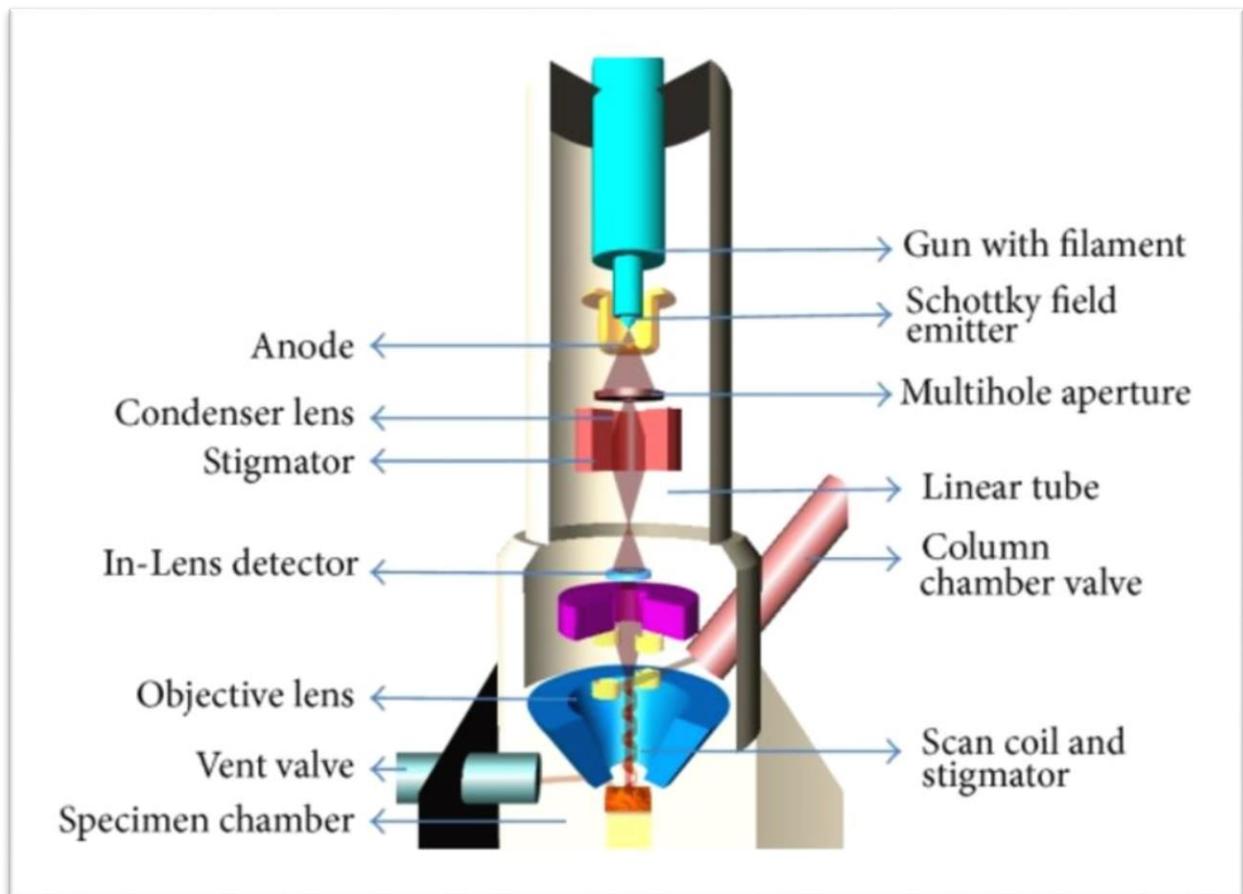
Figura 4.5 Principio di funzionamento della XPS[23]

### 3.5 FESEM

La tecnica FESEM è un'analisi di microscopia elettronica a scansione utilizzata per lo studio della superficie di un materiale. Sfrutta un fascio di elettroni primari con un'energia compresa tra 0,5 e 30 kV che viene scandito sulla superficie del campione, nasce un'interazione che genera una serie di risposte tra elettroni secondari retrodiffusi e raggi-x. Gli elettroni secondari generano delle lacune ed elettroni a energia maggiore vanno a occupare queste lacune. Sfruttando l'intensità degli elettroni secondari in funzione della posizione del fascio primario si può ottenere un'immagine tridimensionale della topografia superficiale del campione ad alta risoluzione e con un'ottima profondità di campo, questo

grazie al fatto che il fascio di elettroni è altamente focalizzato. I raggi-x dall'altra parte forniscono informazioni sul numero atomico degli elementi presenti e quindi sulla composizione elementare e chimica.

In figura 4.6 è riportato uno schema di un'apparecchiatura FESEM, per le analisi è stata utilizzata la "Zeiss Merlin, Gemini-II column" con una tensione EHT (extra high tension) di 3 kV, distanza di lavoro (working distance) di 2.8 mm e un'intensità di sonda di 120 pA.



**Figura 4.6** Schema dell'apparecchiatura FESEM[23]

# 5 RISULTATI TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

## 5.1 BET

Le principali caratteristiche strutturali dei cinque campioni analizzati sono riportate nella Tabella 5.1. I dati ricavati sperimentalmente sono in accordo con quelli trovati in letteratura [11] [25] [26] [27].

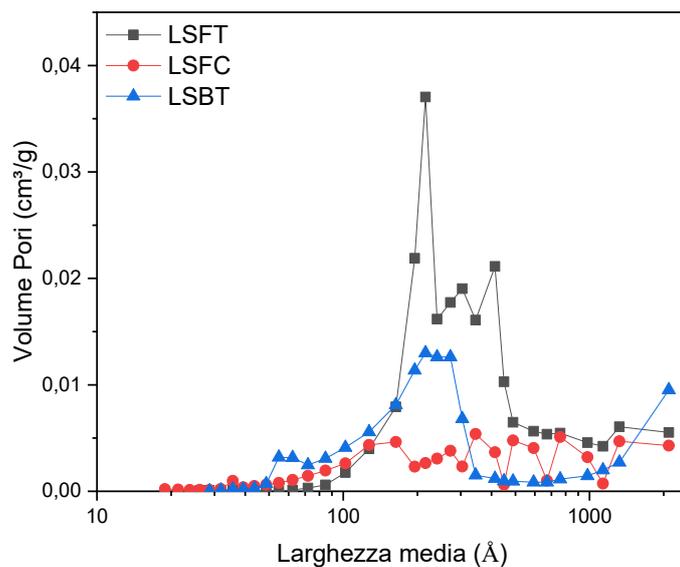
**Tabella 5.1** Caratteristiche strutturali

Campione	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Area micropori (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	Volume micropori (cm <sup>3</sup> /g)
LSFT	35	1,9	0,21	$9,5 \cdot 10^{-4}$
LSFC	12	0,6	0,07	$2,4 \cdot 10^{-4}$
LSBT	38	0,48	0,11	$4,9 \cdot 10^{-5}$
CSFC	21	1,3	0,1	$5,6 \cdot 10^{-4}$
CSFCH	4		0,04	$4,3 \cdot 10^{-4}$

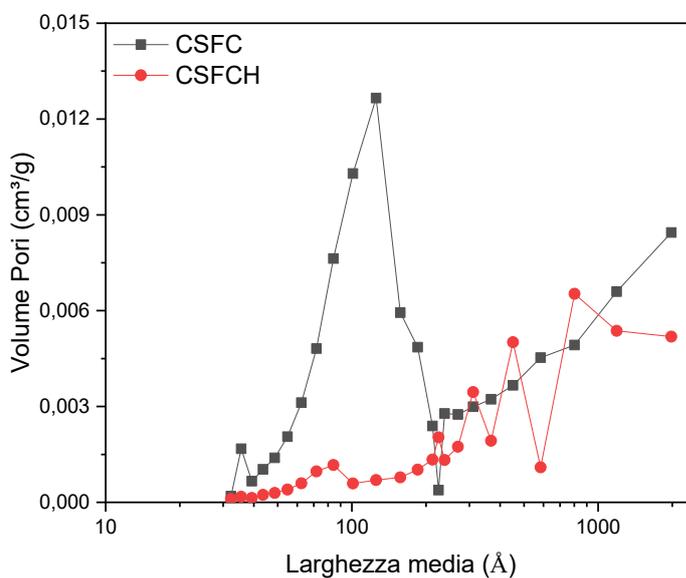
Dai dati della tabella si nota una minore area superficiale e volume dei pori per il campione CSFCH e questo molto probabilmente è dovuto alla diversa procedura di sintesi (idrotermale)[28]. Il campione LSFT è quello che presenta tutte le proprietà strutturali più elevate ad eccezione dell'area superficiale in cui come valore più alto spicca il campione LSBT.

La distribuzione dei pori è mostrata nelle figure 5.1 e 5.2 in cui l'asse delle ascisse è stato realizzato in scala logaritmica per una migliore rappresentazione.

L'andamento dei grafici mette in evidenza una caratteristica peculiare per tutti i campioni, ovvero la presenza di un massimo di distribuzione dei pori a un diametro leggermente superiore a 100 Å (10 nm), questo evidenzia la presenza di mesopori, caratteristica molto importante per le perovskiti.



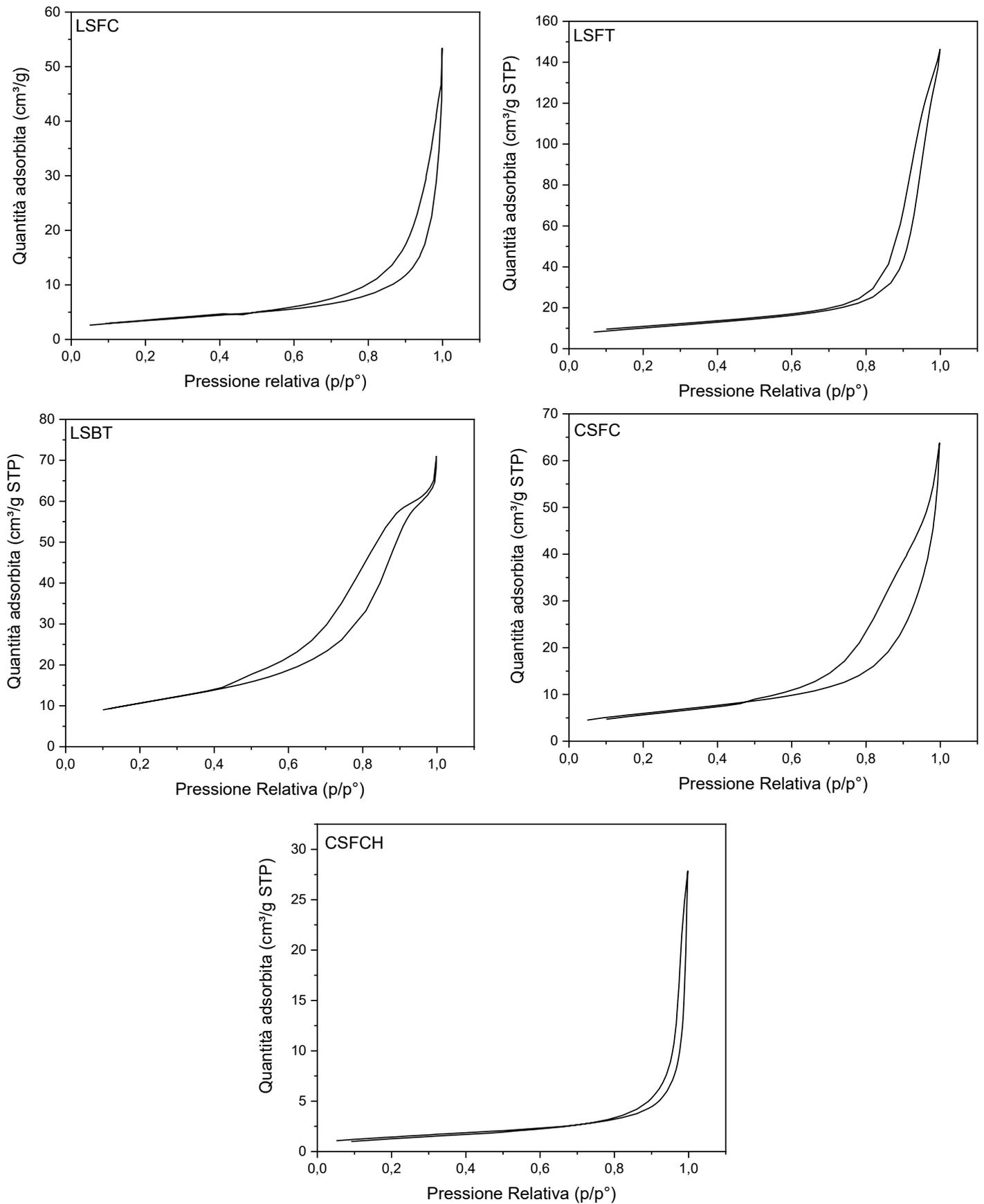
**Figura 5.1** Distribuzione dei pori per i campioni contenenti il lantanio



**Figura 5.2** Distribuzione dei pori per i campioni contenente cerio

Per studiare meglio la dimensione dei pori per tutti i campioni vengono presentati nella figura 5.3 le isoterme di assorbimento-desorbimento, tutti i campioni presentano isoterme di

tipo IV con un loop di isteresi a una pressione relativa approssimativamente  $>0,5$  dimostrando ancora una volta la loro natura mesoporosa.



**Figura 5.3** Isotherme di assorbimento-desorbimento di LSFC, LSFT, LSBT, CSFC e CSFCH

## 4.2 H<sub>2</sub>-TPR

La TPR (Temperature programmed reduction) è una delle tecniche a temperatura programmata che valuta come l'idrogeno riduce lo stato di ossidazione dei solidi e in particolare dei catalizzatori. I profili H<sub>2</sub>-TPR sono riportati nelle figure 5.4 e 5.5

I profili TPR di CSFC e CSFCH sono ovviamente molto simili e presentano un picco a bassa temperatura (rispettivamente a 335 e 437°C) e uno o due picchi a temperatura più alta. A bassa temperatura avviene la riduzione del Fe mentre a temperature più alte quella del Cu[29] e del Ce.

Per quanto riguarda il campione LSFT i picchi tra i 400-700°C sono dovuti alla riduzione di ferro (Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>), a temperature più alte si osserva la riduzione del Ti<sup>4+</sup>[25].

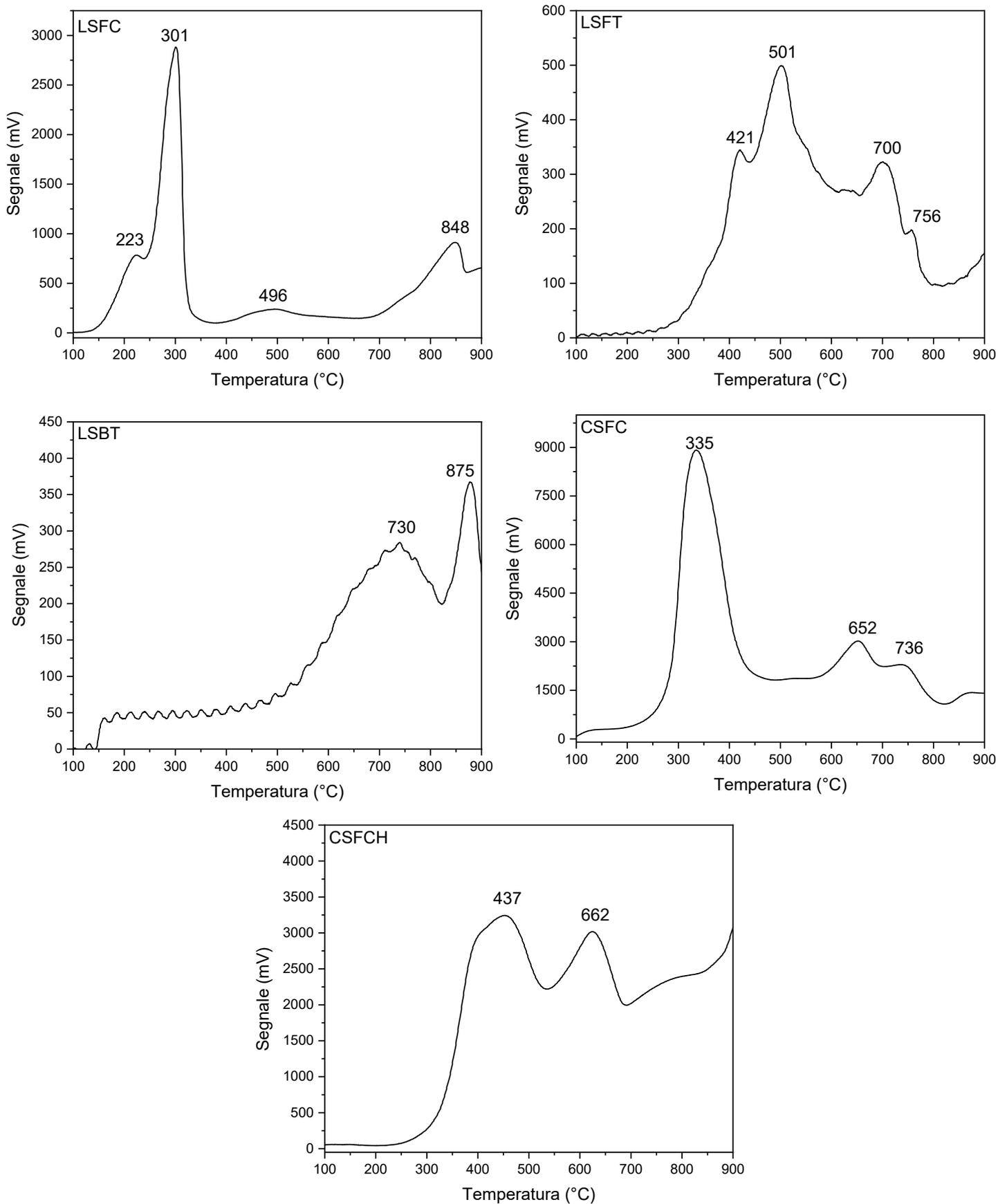
Discorso diverso per il LSBT dove la presenza di bario al posto del ferro provoca un picco a 875°C e un altro picco a temperatura inferiore dovuto alla riduzione del titanio[30].

Infine per il campione LSFC si nota un picco a 223°C dovuto alla riduzione del rame[29]. Gli altri picchi inferiori a 600°C sono dovuti a una riduzione graduale di Fe<sup>3+</sup> o Fe<sup>2+</sup>. Invece il picco a temperatura più alta (875°C) corrisponde alla riduzione in Fe[31].

Per quanto riguarda il consumo di H<sub>2</sub> i dati sono riportati nella tabella 5.2. Da notare il diverso consumo dei due campioni a base di cerio (quasi tre volte di più per quello sintetizzato con la tecnica SCS).

**Tabella 5.2** Consumo di H<sub>2</sub> in mmol/ g<sub>cat</sub> per i cinque campioni

Campione	LSFC	LSFT	LSBT	CSFC	CSFCH
Consumo H <sub>2</sub> (mmol/g <sub>cat</sub> )	0,87	0,39	0,07	0,84	0,3



**Figura 5.5** Profili H<sub>2</sub>-TPR dall'alto in basso di LSFC, LSFT, LSBT, CSFC E CSFCH

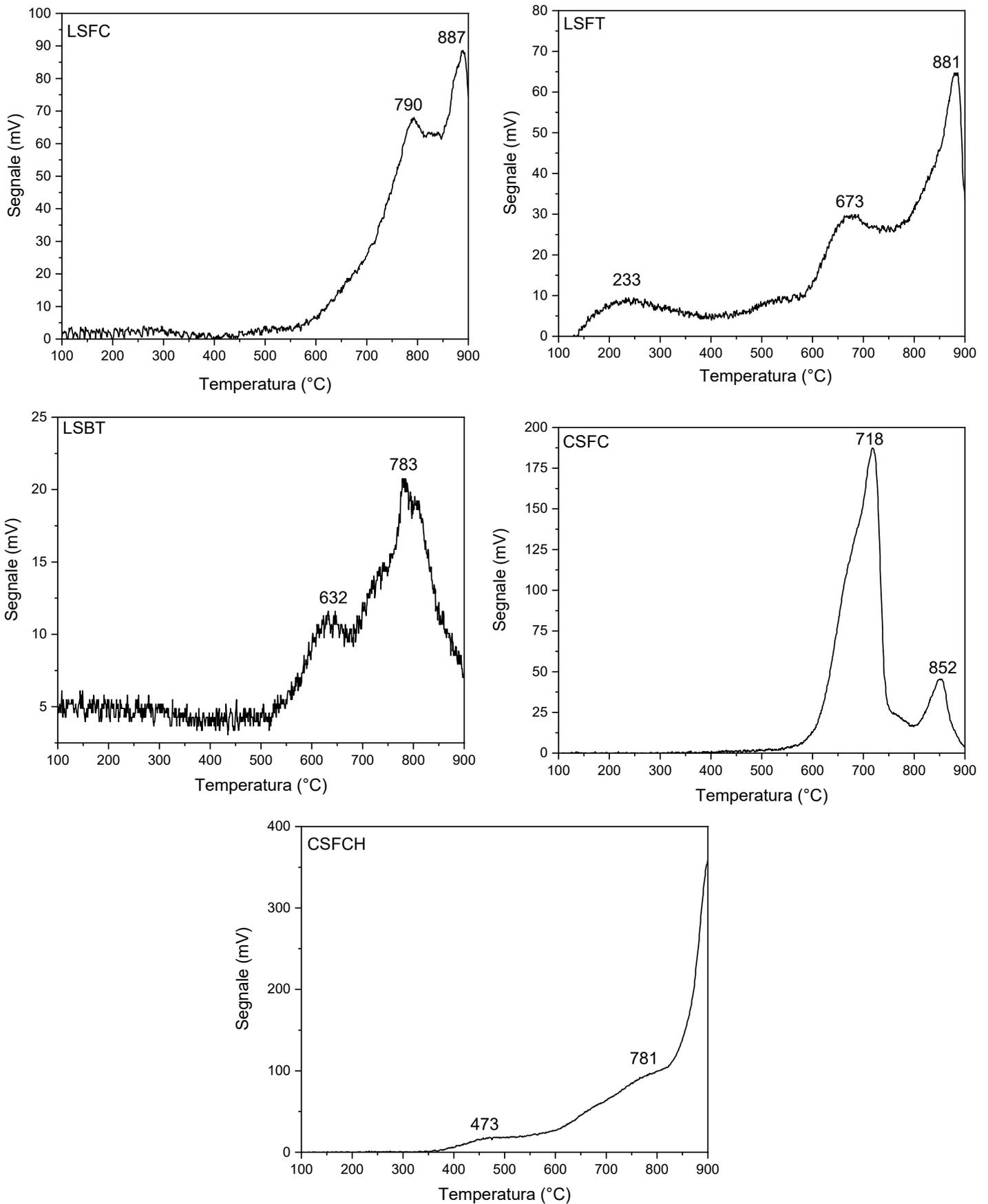
### 4.3 O<sub>2</sub>-TPD

La TPD (Temperature programmed desorption) è una tecnica a temperatura programmata usata per studiare il desorbimento di ossigeno nel bulk o in superficie, aspetto molto importante per le performance delle SOFC. In particolare l'ossigeno viene desorbito in superficie a basse temperature ( $O_{\alpha}$ ) e nel bulk ad alte temperature ( $O_{\beta}$ ). Dalla deconvoluzione dei profili TPD riportati nelle figure 5.6 e 5.7 è possibile stimare la percentuale di ossigeno  $\alpha$  e  $\beta$ , risultati riportati in tabella 5.3. L'ossigeno desorbito in mmol/g è dello stesso ordine di grandezza per tre dei cinque campioni, il LSBT presenta un ordine di grandezza inferiore, il LSFT addirittura 3 rispetto agli altri. Le percentuali di ossigeno tra bulk e superficie seguono andamenti abbastanza diversi per i vari campioni, quelli a base di cerio presentano entrambi una percentuale maggiore di O<sub>2</sub> in superficie rispetto al bulk anche se in proporzioni diverse.

**Tabella 5.3** Desorbimento di O<sub>2</sub> e percentuale tra bulk ( $\beta$ ) e superficie ( $\alpha$ )

Campione	O <sub><math>\alpha</math></sub> (%)	O <sub><math>\beta</math></sub> (%)	Desorbimento di O <sub>2</sub> (mmol/g)
LSFC	46	41	1,88*10 <sup>-1</sup>
LSFT	31	43	1,73*10 <sup>-4</sup>
LSBT	15	85	2,64*10 <sup>-2</sup>
CSFC	80	13	1,84*10 <sup>-1</sup>
CSFCH	65	35	6,81*10 <sup>-1</sup>

I profili O<sub>2</sub>-TPD (ottenuti testando i materiali in un range tra 100 e 900°C) sotto riportati mostrano tutti lo stesso andamento, ovvero confermando la presenza di 2 picchi, uno a una temperatura più bassa (solitamente intorno ai 700°C) corrispondente all'ossigeno desorbito in superficie ( $O_{\alpha}$ ) e uno a temperatura maggiore di 800°C corrispondente all'ossigeno desorbito nel bulk ( $O_{\beta}$ ). Da notare il diverso andamento del campione CSFCH rispetto agli altri, fatto da attribuire ancora una volta alla sua sintesi idrotermale.



**Figura 5.6** Profili di O<sub>2</sub>-TPD dall'alto in basso di LSFC, LSFT, LSBT, CSFC e CSFCH

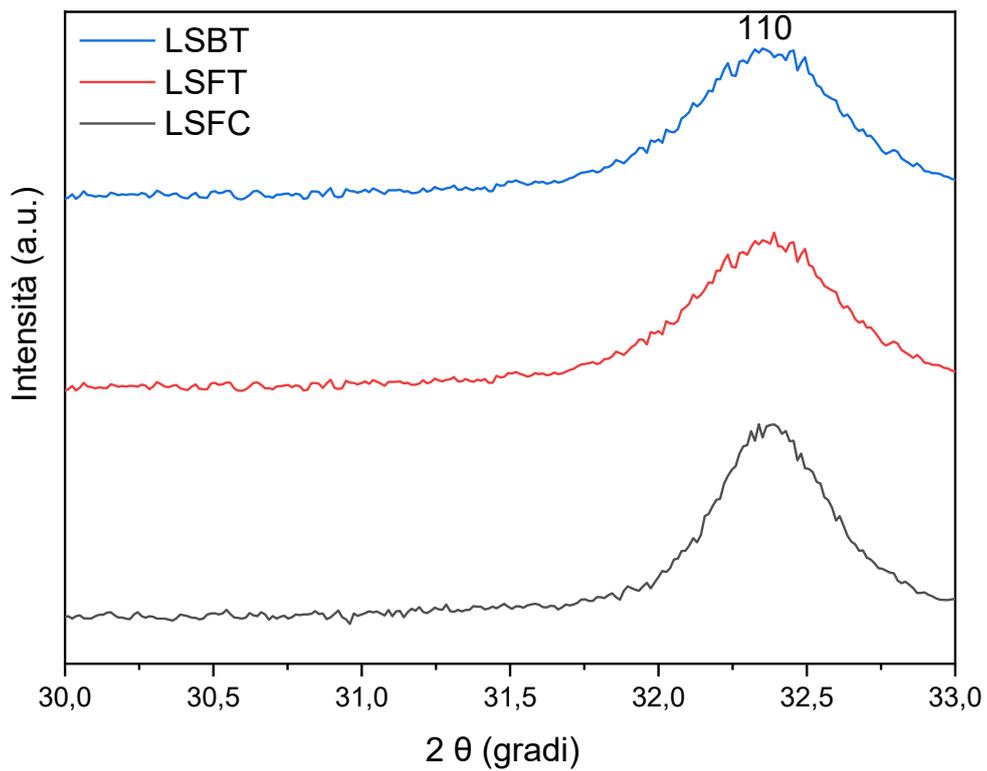
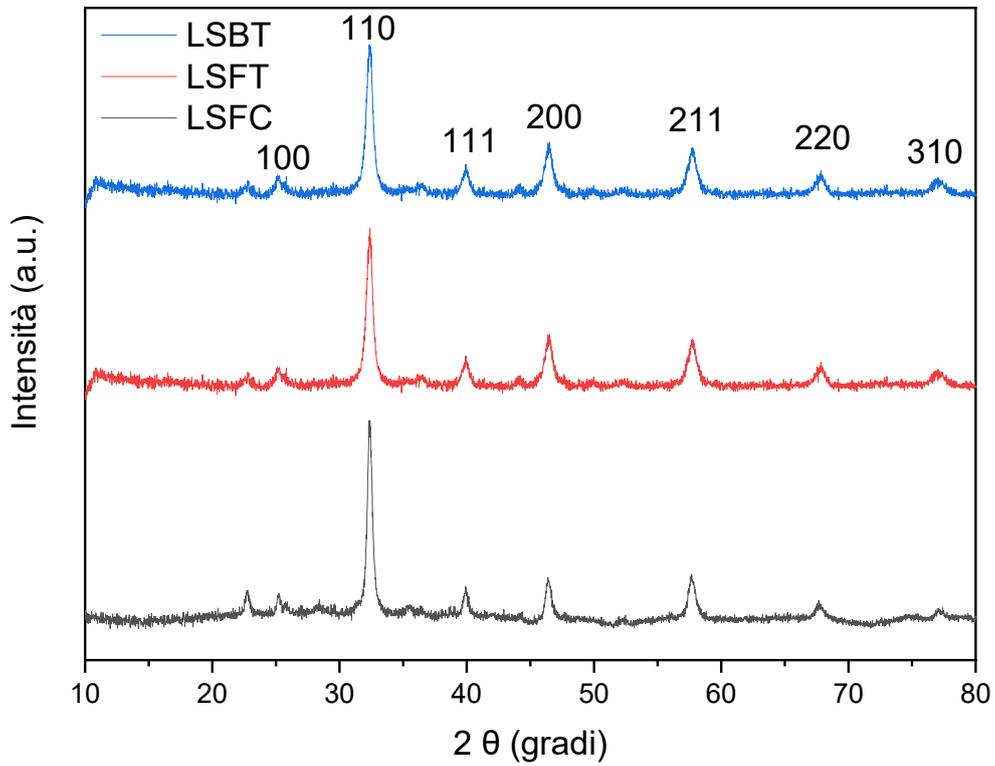
## 4.4 XRD

L'analisi XRD (X-ray diffraction) ci offre informazioni sulle fasi cristalline presenti e sulle dimensioni della cella. Questi sono stati calcolati tramite l'equazione di Scherrer e sono riportati in tabella 5.4. I campioni contenenti cerio nel proprio reticolo cristallino presentano una dimensione minore rispetto ai campioni a base di lantanio, in particolare la dimensione più piccola è osservata per il campione sintetizzato in SCSC. Il campione a base di lantanio e rame (LSFC) è quello che presenta le dimensioni più grandi in assoluto.

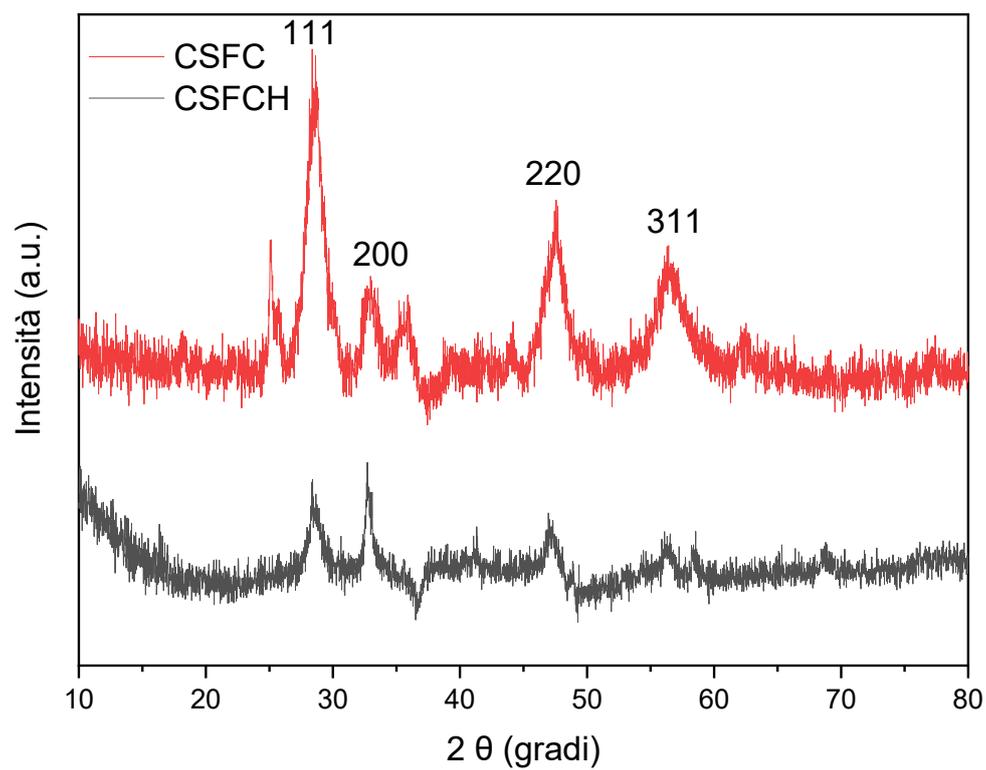
**Tabella 5.4** Dimensione media dei cristalli calcolata con l'equazione di Scherrer

Campione	LSFC	LSFT	LSBT	CSFC	CSFCH
Dimensione cristalli (nm)	18	9	12	7	12

Nelle figure 5.7 e 5.8 sono riportati gli spettri XRD dei cinque campioni. Per i campioni a base di lantanio gli andamenti sono ovviamente simili e i picchi si individuano nei piani (100), (110), (111), (200), (211), (220) e (310). Nella figura 5.7 è riportato un ingrandimento del grafico nell'intervallo 30-33 gradi ( $2\theta$ ). E' possibile notare uno shift nel piano (110) causato dalla sostituzione di  $\text{Sr}^{2+}$  con  $\text{La}^{3+}$  che possiede un raggio atomico più piccolo (rispettivamente 1.44 e 1.36Å). Nel campione LSBT si osserva la sostituzione di  $\text{Sr}^{2+}$  con  $\text{Ba}^{2+}$  ma in questo caso l'effetto è minore per via dei raggi ionici simili (1.42Å per  $\text{Ba}^{2+}$ ). Per quanto riguarda gli spettri dei campioni a base di cerio si notano dei picchi nei piani (111), (200), (220), (311) [32].



**Figura 5.7** Spettri XRD per i campioni LSBT, LSFT e LSFC (sopra). Ingrandimento nel range 30-33 gradi (sotto)



**Figura 5.8** Spettri XRD per i campioni CSFC e CSFCH

## 4.5 XPS

La tecnica XPS (Spettroscopia elettronica superficiale) viene utilizzata per determinare la composizione chimica superficiale di un solido. Le analisi danno informazioni sullo stato di ossidazione degli elementi, sui legami chimici e sulla dispersione di fase. Nella tabella 5.5 sono riportati i risultati dell'analisi, le percentuali atomiche e in peso consentono di ricostruire le formule atomiche per i campioni e confrontarle con quelle reali. Per quanto riguarda il LSFC la formula atomica è  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{3-0}$  mentre quella ottenuta dall'analisi risulta  $\text{La}_{0,488}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Cu}_{0,17}\text{O}_{5,04}$  da cui risulta in buona approssimazione rispettata. Il campione LSFT invece presenta una formula atomica  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{3-0}$  mentre dai dati della tabella si ottiene  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,69}\text{Fe}_{0,658}\text{Ti}_{0,345}\text{O}_{5,04}$ , di nuovo un'ottima approssimazione.

**Tabella 5.5** Composizione campioni mediante analisi XPS

	Elemento	Posizione	Area	Percentuale atomica	Percentuale in peso
<i>LSFC</i>	Sr	267	99	7,5	19,4
	La	834	689	6,8	27,5
	Fe	710	258	7,7	12,7
	Cu	934	133	2,5	4,8
	O	529	413	75,5	35,6
<i>LSFT</i>	Sr	267	162	9,8	25,6
	La	834	548	4,3	17,7
	Fe	710	391	9,4	15,6
	Ti	457	99	4,9	7
	O	529	490	71,7	34,2

Le deconvoluzioni degli spettri XPS in regioni specifiche sono riportate nelle figure 5.9 e 5.10. In tabella 5.6 invece sono riportati le percentuali di distribuzione di ossigeno ferro e titanio secondo il loro grado di ossidazione.

La prima figura riporta gli spettri O 1s, Fe 2p e La 3d. Per quanto riguarda l'ossigeno si osservano due picchi corrispondenti rispettivamente a 529eV (ossigeno reticolato) e 531 eV (ossigeno chemisorbito) [33].

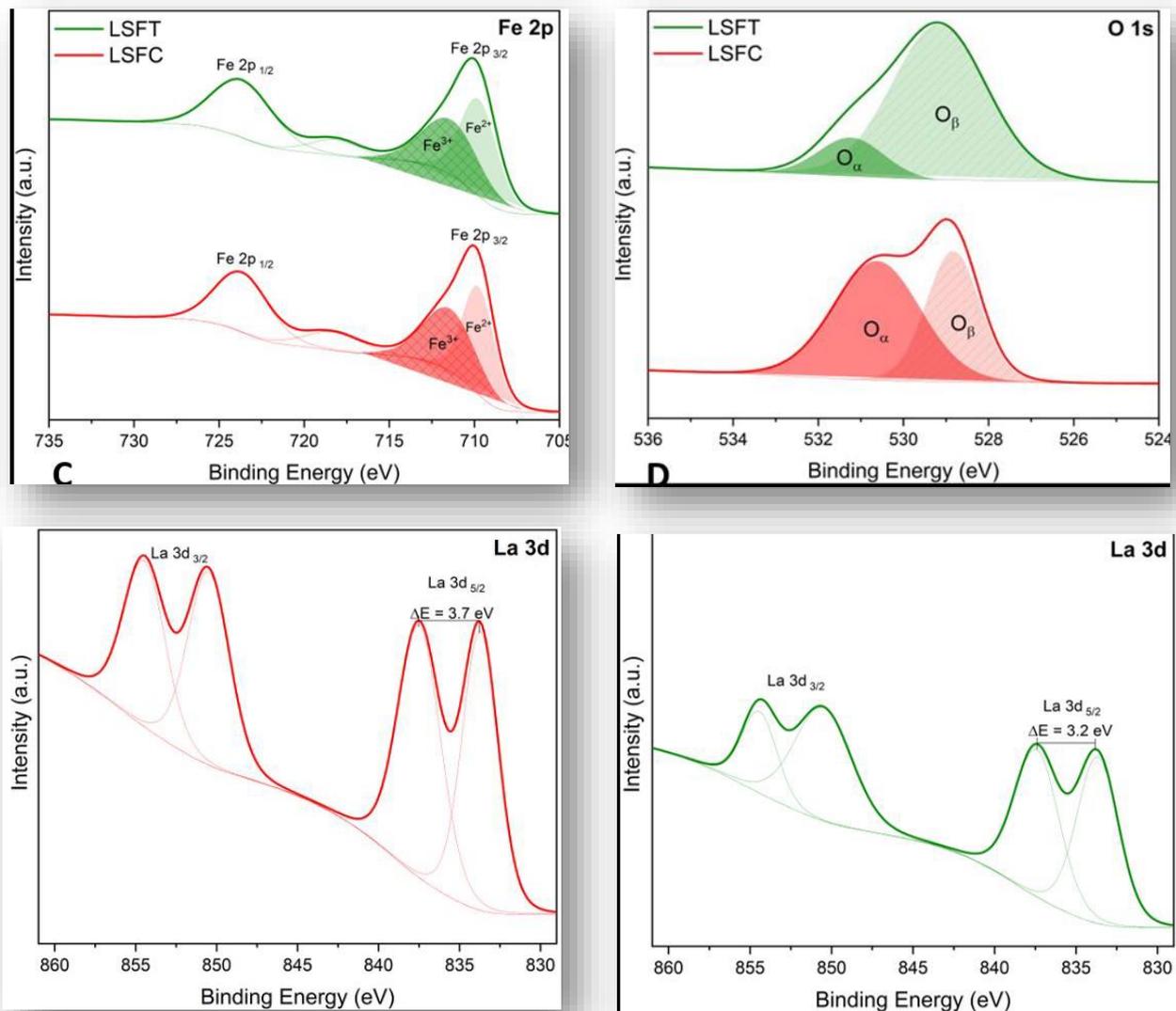
Nella regione Fe 2p si ottengono 3 picchi rispettivamente a 710, 723 e 718 eV. Il primo si riconduce alla regione Fe 2p<sub>3/2</sub>, il secondo alla regione Fe 2p<sub>1/2</sub> e l'ultimo corrisponde a Fe 2p<sub>3/2</sub> satellite. Il primo picco si può scomporre in 2 picchi minori, uno a 709 eV corrispondente a Fe<sup>2+</sup> e uno a 711 eV corrispondente a Fe<sup>3+</sup> [34].

La regione La 3d si presenta con due doppi picchi a 835 e 852 eV che si possono attribuire rispettivamente alle orbite La 3d<sub>5/2</sub> e La 3d<sub>3/2</sub>. I gap tra i picchi sono dovuti alla presenza di La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.6 eV), La(OH)<sub>3</sub> (3.5 eV) e La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (3.5 eV) [35] [36].

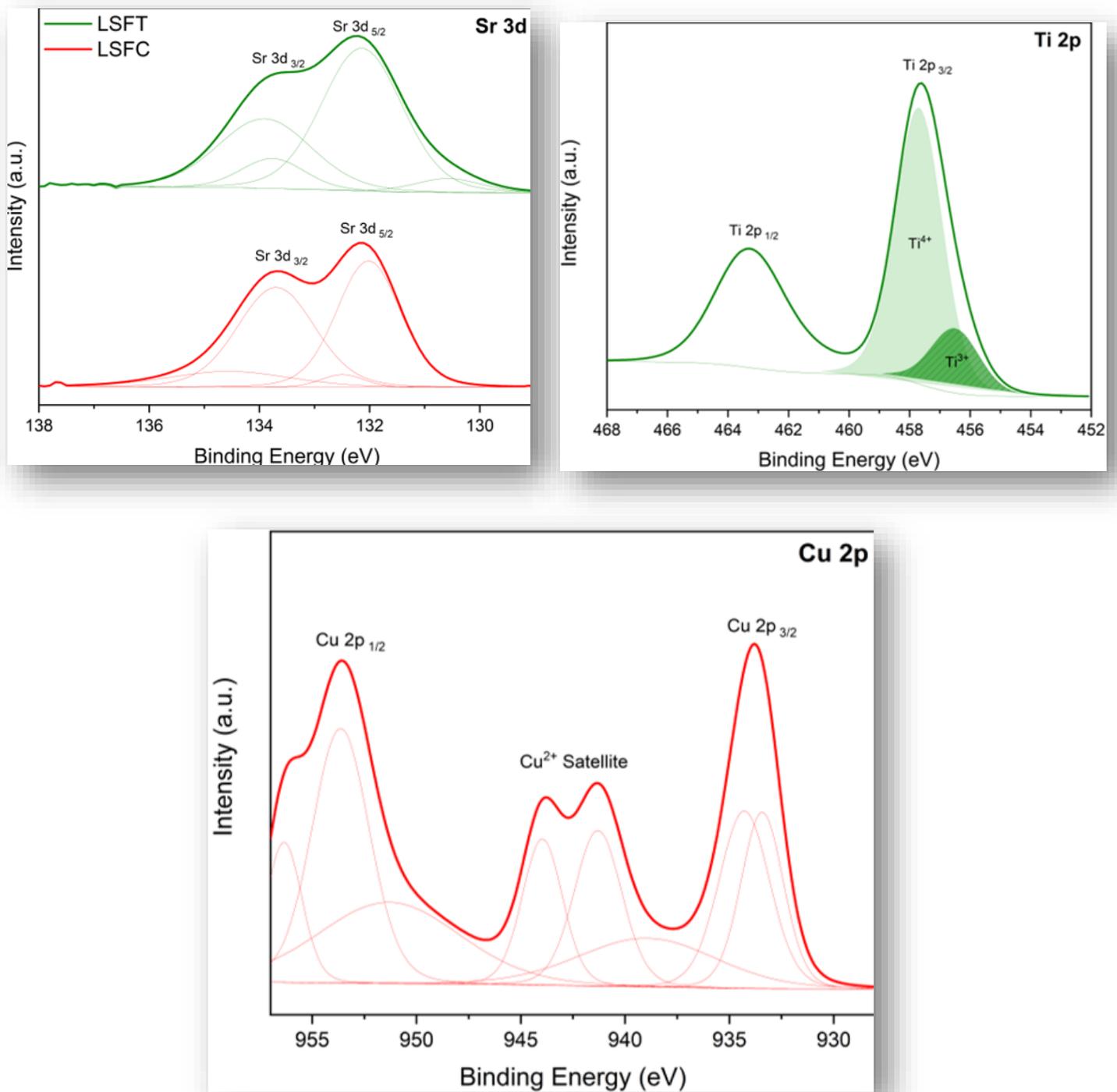
La regione Sr 3d presenta due picchi corrispondenti a Sr 3d<sub>5/2</sub> e Sr 3d<sub>3/2</sub>. Il primo picco può essere scomposto in due picchi minori dove quello a più elevata energia corrisponde a Sr<sup>2+</sup> e l'altro corrisponde a Sr<sup>+</sup> [37].

La regione Ti 2p presenta sempre due picchi rispettivamente a 463 e 457 eV. Dalla deconvoluzione del secondo picco risulta un picco corrispondente a Ti<sup>4+</sup> (457 eV) e un picco più piccolo corrispondente a Ti<sup>3+</sup> (456 eV) [38].

Infine la regione Cu 2p presenta due picchi corrispondenti a Cu 2p<sub>1/2</sub> (953 eV) e Cu 2p<sub>3/2</sub> (934 eV). Si osserva la presenza di un picco satellite tra 940 e 945 eV [39].



**Figura 5.9** Spettri XPS delle regioni Fe 2p, O 1s e La 3d per i campioni LSFC e LSFT



**Figura 5.10** Spettri XPS delle regioni Sr 3d, Ti 2p e Cu 2p per i campioni LSFC e LSFT

**Tabella 5.6** Risultati XPS

Campione	O <sub>α</sub> (%)	O <sub>β</sub> (%)	Fe <sup>2+</sup> (%)	Fe <sup>3+</sup> (%)	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup>
LSFT	15	85	58	42	1,38	80	20	0,25
LSFC	58	42	51	49	1,4			

## 4.6 FESEM

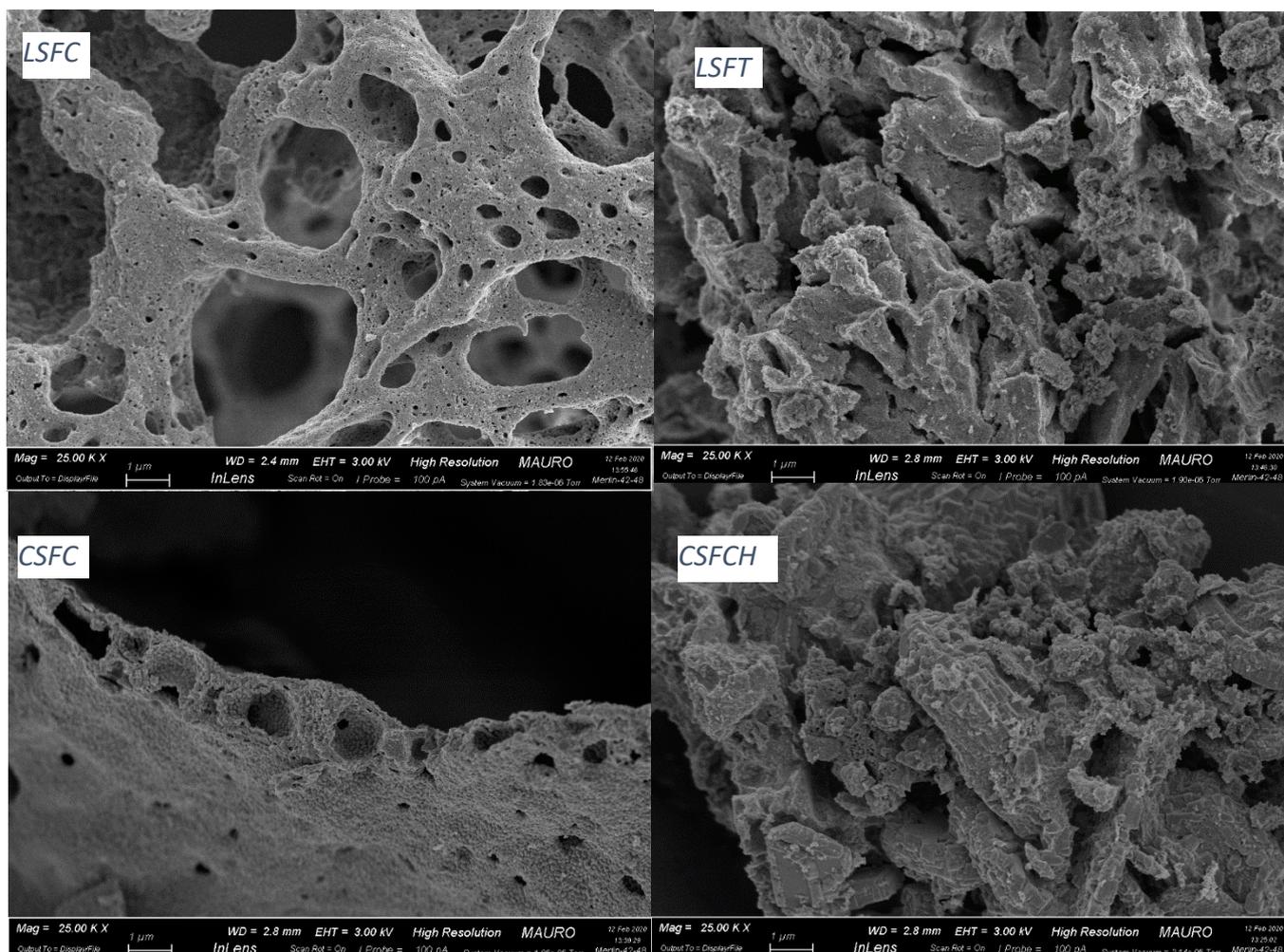


Figura 5.11 Immagini FESEM in scala 1 μm

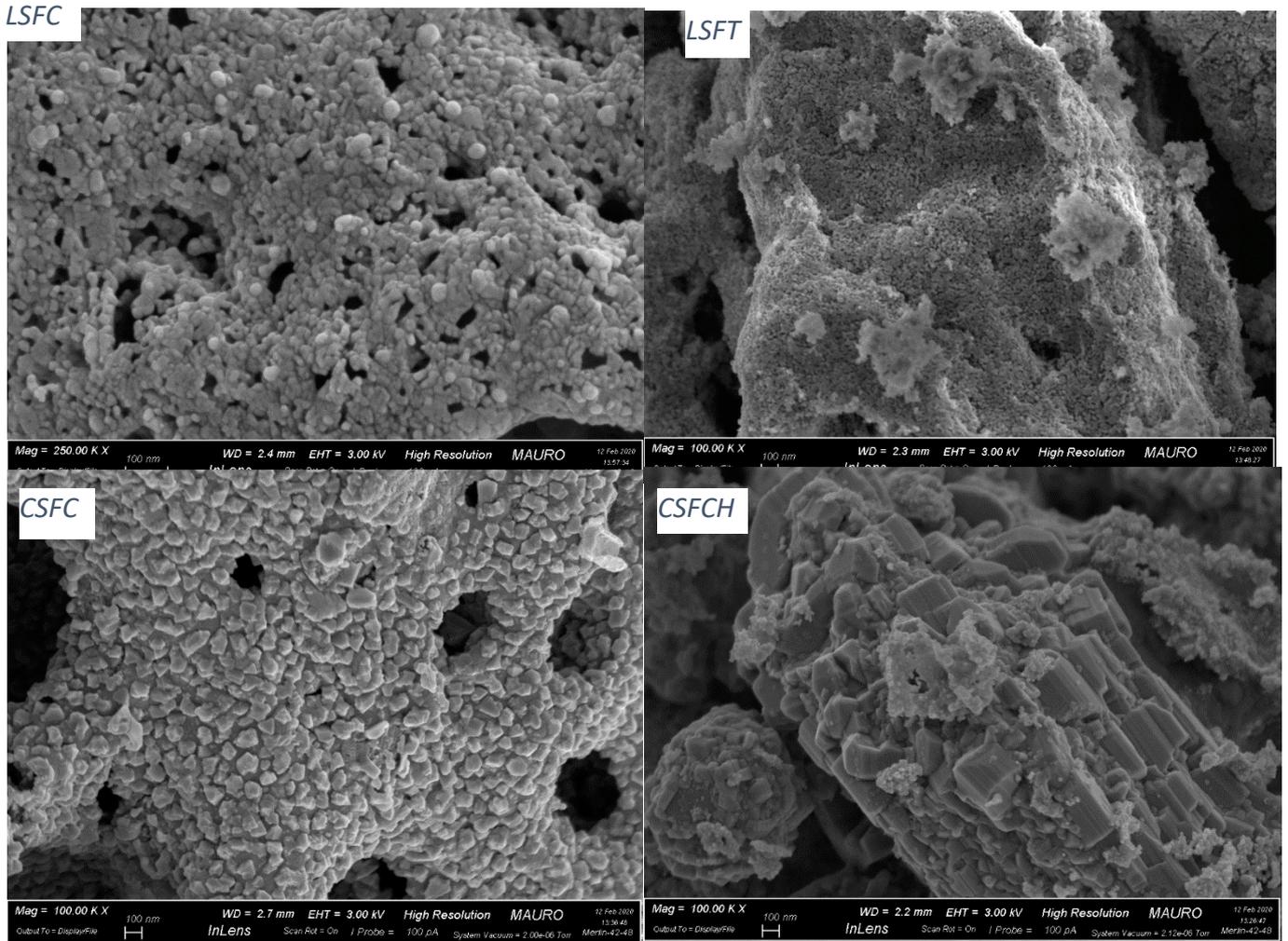
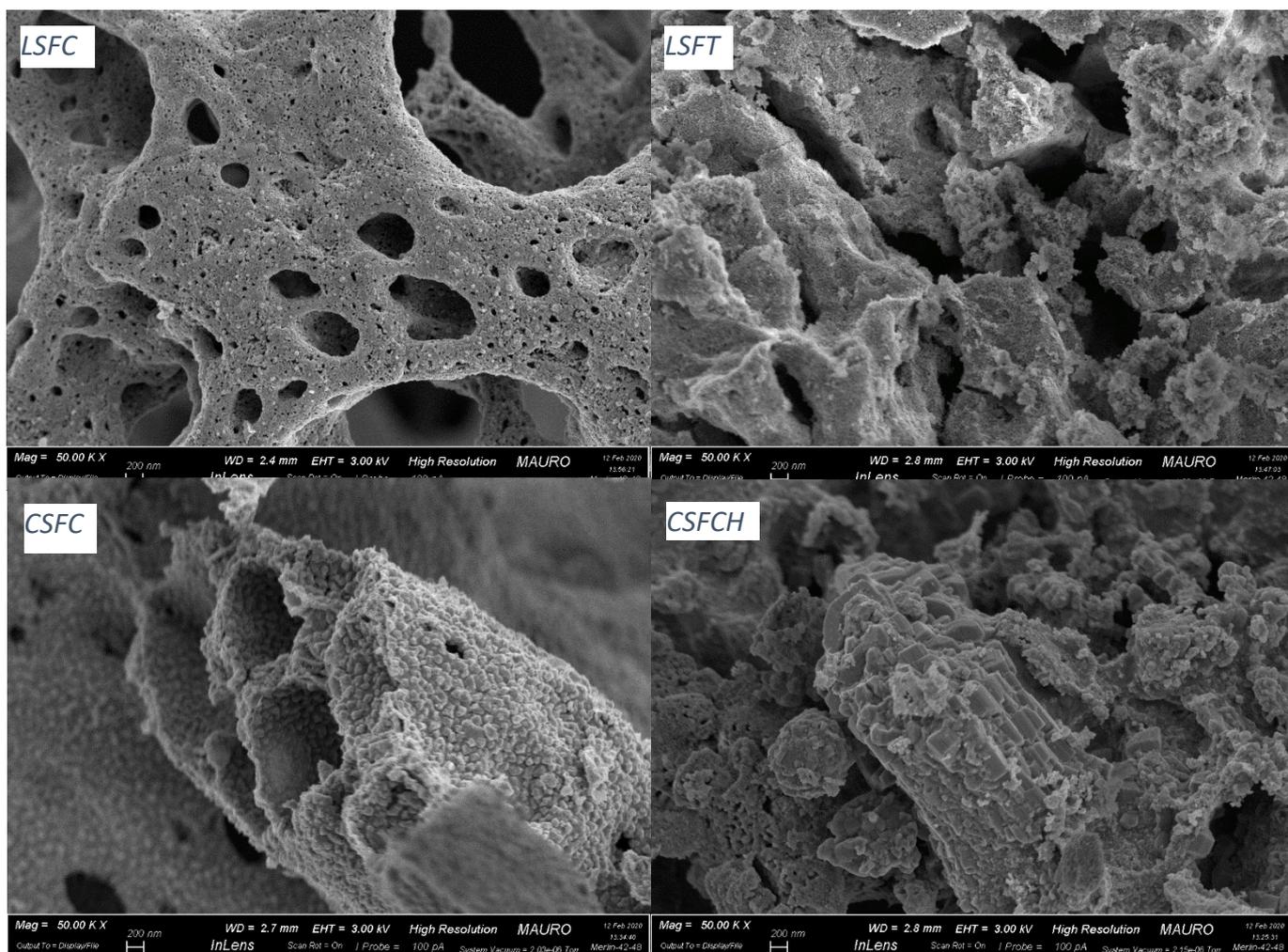


Figura 5.12 Immagini FESEM in scala 100 nm



**Figura 5.13** Immagini Fesem in scala 200 nm

La tecnica FESEM (field emission scanning electron microscope) è usata per studiare la morfologia dei campioni. Nelle figure 5.11, 5.12 e 5.13 sono riportate le immagini in diverse scale per i campioni LSFC, LSFT, CSFC e CSFCH.

Per quanto riguarda il campione sintetizzato per via idrotermale (CSFCH) la morfologia è piuttosto complessa, è possibile infatti notare aree con cristalli ben sviluppati e aree in cui predominano le strutture amorfe.

I campioni sintetizzati per via SCS mostrano invece una struttura porosa fatta di agglomerati di piccole particelle. Questa struttura si riconduce alla procedura di sintesi: i precursori reagiscono (decomposizione dei nitrati e combustione della glicina) lasciando una grande quantità di prodotti gassosi in un breve periodo di tempo generando tale struttura. Le cavità interparticellari spiegano le aree superficiali ottenute mediante l'analisi BET.



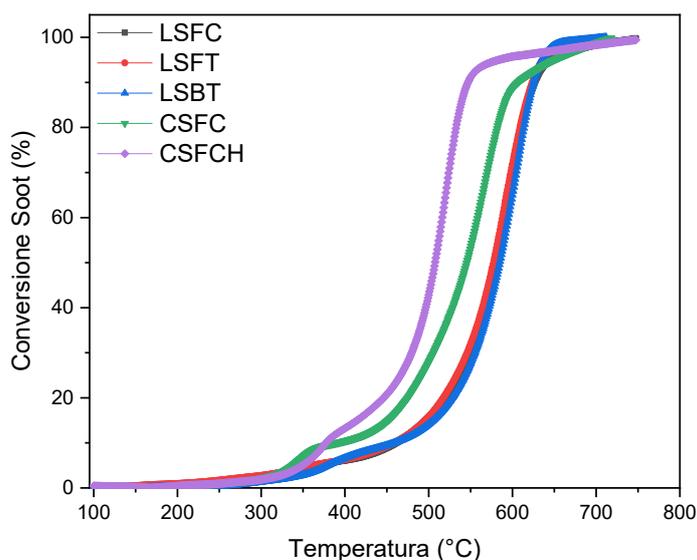
## 6 TEST CATALITICI

### 6.1 Ossidazione del soot

Una serie di prove sono state effettuate per studiare la deposizione di carbone sui campioni. Il reattore è composto nel modo seguente: 5 mg di soot, 45 mg di catalizzatore e 150 mg di silice miscelati per 3 min. Ogni test è composto da due fasi; un pretrattamento con azoto e in seguito l'ossidazione vera e propria. Nella prima fase viene inviata una corrente di 100 ml/min di  $N_2$  a fino  $100^\circ C$  con una rampa di  $5^\circ C/min$  e tale temperatura viene mantenuta per 30 min. Lo scopo di questa prima fase è quello di pulizia del sistema filtrante in modo da eliminare ogni tipo di eventuali impurezze. Con la seconda fase ha inizio il test e la corrente (100 ml/min) inviata al by-pass questa volta è una miscela di azoto e ossigeno (quest'ultimo con una concentrazione pari al 10%vol.). Una volta stabilizzato il segnale la corrente si invia al reattore, si imposta una rampa di  $5^\circ C/min$  per arrivare da  $100$  a  $700^\circ C$ . A questa temperatura il soot viene ossidato del tutto e una volta che le concentrazioni di CO e  $CO_2$  rilevate dall'analizzatore hanno raggiunto un minimo e sono stabili la prova si può ritenere conclusa. Si effettua un raffreddamento del reattore servendosi di aria compressa (stando però attenti agli shock termici) per poter in seguito avviare un'altra analisi.

### 6.2 Risultati

Per ogni campione sono riportati i profili di conversione del soot calcolati con il metodo dei trapezi e i profili di CO (in ppm) e  $CO_2$  (in %) rispetto alla temperatura. Inoltre per testare la resistenza dei campioni più attivi (CSFC e CSFCH) sono stati effettuati tre cicli di ossidazione con i relativi profili di conversione.



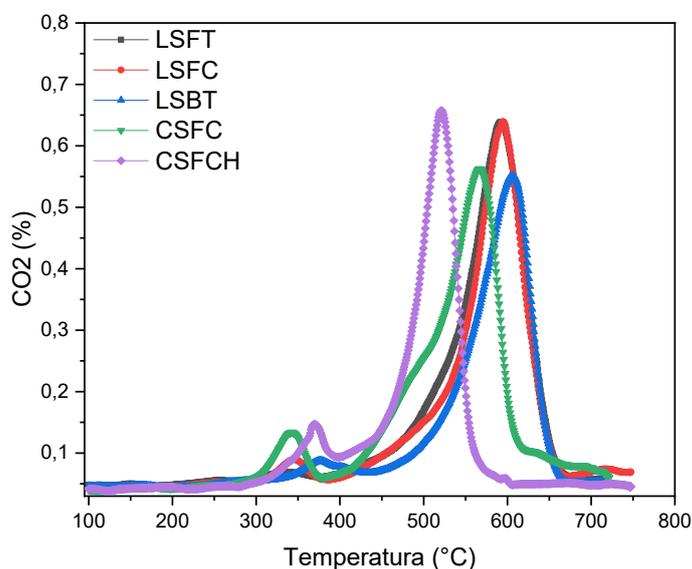
**Figura 6.1** Conversione del soot per i cinque campioni in funzione della Temperatura

Dalla figura 6.1 si nota che i due campioni a base di cerio raggiungono per prime alte conversioni, cioè a temperature più basse, la migliore performance in assoluto la raggiunge il campione sintetizzato per via idrotermale. Per avere un'idea più chiara circa le temperature di conversione è stata realizzata una tabella con i valori di temperatura in cui si raggiungono specifici gradi di conversione (10%, 50%, 90%).

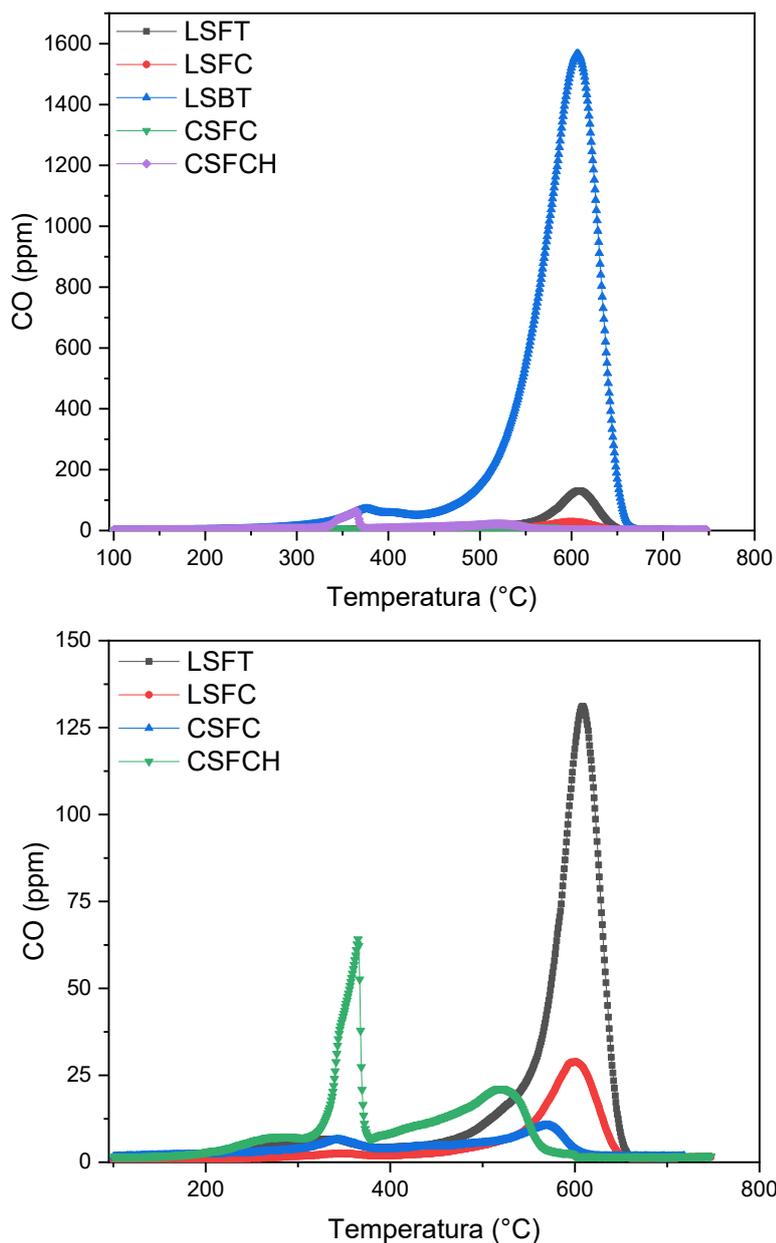
**Tabella 6.1** Temperature di conversione del soot

<b>Campione</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>90%</sub> (°C)</b>
<b>LSFC</b>	458	581	630
<b>LSFT</b>	458	577	623
<b>LSBT</b>	459	583	624
<b>CSFC</b>	389	550	610
<b>CSFCH</b>	369	501	538

La Tabella 6.1 evidenzia una performance quasi identica per i 3 campioni a base di lantanio (valori simili all'ossidazione del soot senza catalizzatore) e una migliore per i campioni a base di cerio in cui spicca il CSFCH che raggiunge ogni grado di conversione con una temperatura più bassa rispetto agli altri campioni.

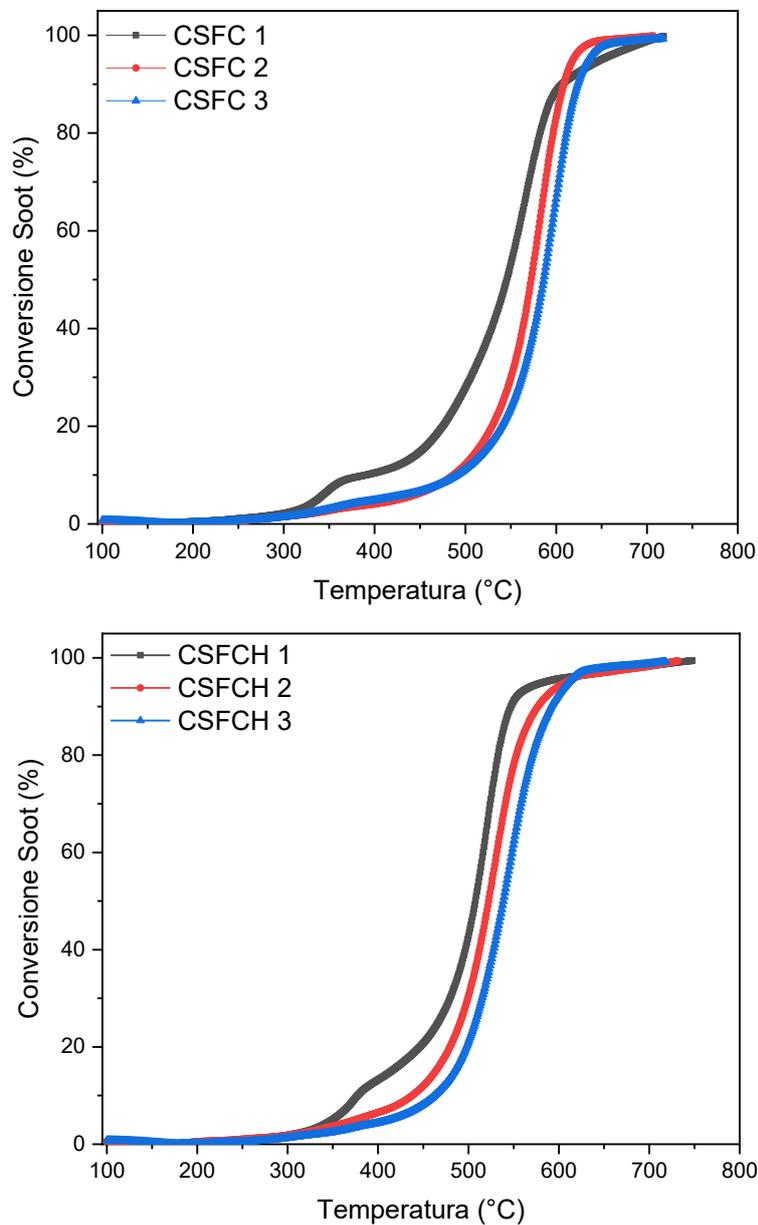


**Figura 6.2** Concentrazione di CO<sub>2</sub> in funzione della Temperatura



**Figura 6.3** Concentrazione di CO in ppm per i cinque campioni (sopra), concentrazione di CO senza il LSBT (sotto)

Gli andamenti delle concentrazioni di CO e CO<sub>2</sub> per i cinque campioni sono riportati nelle figure 6.2 e 6.3. Le curve sono di tipo gaussiano con un massimo prima dei 700°C seguito da una rapida discesa. Ancora una volta il campione CSFCH mostra una produzione più alta di CO<sub>2</sub> a una temperatura più bassa rispetto agli altri campioni. Per quanto riguarda la produzione di CO la più alta in assoluto si riscontra nel campione LSBT, il campione idrotermale invece ha una produzione non trascurabile rispetto agli altri a una temperatura di poco inferiore ai 400°C.



**Figura 6.4** Cicli di ossidazione per CSFC (sopra) e CSFCH (sotto)

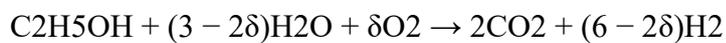
La figura 6.4 mostra i grafici di conversione del soot dopo tre cicli di ossidazione per i campioni più performanti (SCFC e CSFCH). Entrambi i campioni manifestano una certa stabilità tra un ciclo e l'altro arrivando a conversione completa sempre ai 600°C (CSFC) e 530°C (CSFCH). Da notare l'andamento quasi identico del campione sintetizzato via SCS tra secondo e terzo ciclo, invece c'è una distinzione più netta per il campione idrotermale. Ovviamente a una data temperatura la conversione del soot diminuisce dal primo ciclo al terzo.

## 7 REFORMING CON BIOGAS E ETANOLO

Per testare l'efficacia dei campioni per quanto concerne la produzione di energia elettrica sono state effettuate delle prove di reazioni di reforming utilizzando etanolo e biogas come combustibile. I campioni sono stati impregnati con nichel seguendo la seguente procedura:

- Impregnazione con Ni (7% in peso)
- Calcinazione a 350 °C per 30 min
- Attivazione con H<sub>2</sub> a 750 °C per 1h

La reazione di reforming con etanolo è la seguente:



I risultati di conversione sono disponibili nella tabella 7.1. La conversione è quasi completa, la reazione di reforming autotermale inizia a -400 °C e i valori di conversione superano il 95 % in accordo con i dati ricavati in letteratura [40].

**Tabella 7.1** Conversione dell'etanolo

<b>Temperatura °C</b>	<b>Conversione etanolo %</b>
600	95
650	99
700	99
750	99

Per quanto riguarda i prodotti di reazione in figura 7.1 viene riportata la loro distribuzione percentuale a diverse temperature. L'incremento di temperature non porta a un cambiamento nella composizione dei gas in uscita ma solo della loro quantità. La produzione di H<sub>2</sub> aumenta significativamente passando da 600 a 650 °C mentre quella di CO è dimezzata. Gli altri due gas, ovvero CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> raddoppiano la loro quantità invece oltre i 650 °C non si apprezzano scostamenti significativi.

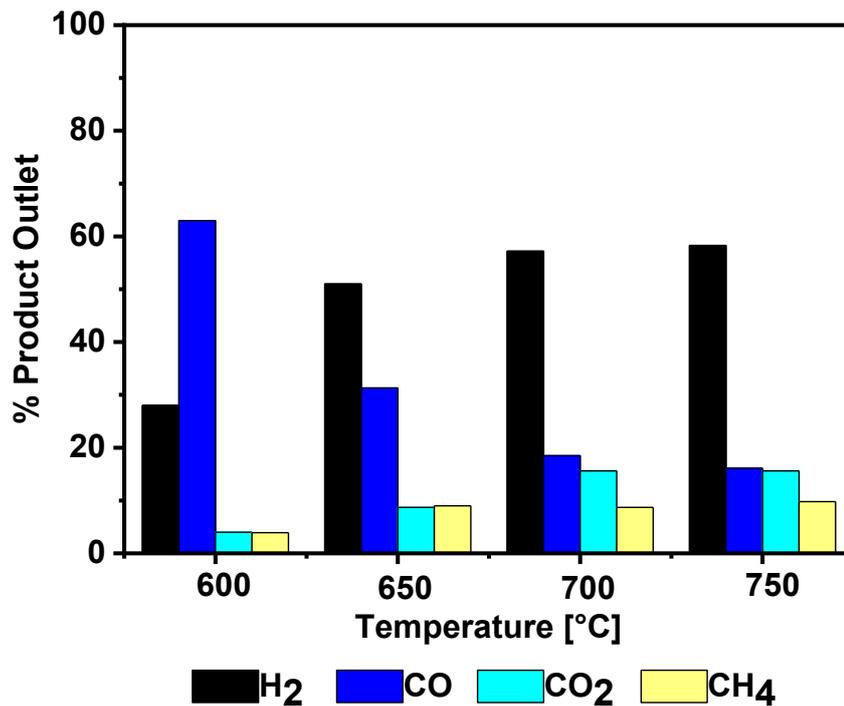
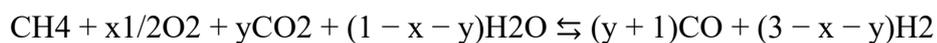


Figura 7.1 Composizione del gas in uscita dal reforming

Il reforming del biogas presenta la seguente reazione chimica:



Nella tabella 7.2 sono indicate la conversione dei reagenti e la resa dei prodotti. La conversione del biogas e dell'ossigeno è completa a 750 °C e come prodotto di reazione c'è quasi solo idrogeno.

Tabella 7.2 Conversioni e rese del reforming del biogas

Temperatura °C	Conversione CH <sub>4</sub> %	Conversione O <sub>2</sub> %	Resa H <sub>2</sub> %	Resa CO %
600	97,2	99,9	90,48	9,52
650	99,9	99,6	99,65	0,35
700	99,9	99,9	100	0
750	100	100	100	0

La tabella 7.3 riporta la distribuzione percentuale dei vari prodotti di reazione in cui si nota ovviamente la quasi assenza del CO e la predominanza di CO<sub>2</sub>.

**Tabella 7.3** Composizione gas in uscita dal reforming del biogas

<b>Temperatura °C</b>	<b>H<sub>2</sub> %</b>	<b>O<sub>2</sub> %</b>	<b>CO %</b>	<b>CH<sub>4</sub> %</b>	<b>CO<sub>2</sub> %</b>
<b>600</b>	11,4	0,43	1,2	0,9	86,1
<b>650</b>	2,86	0,4	0,01	0,48	96,2
<b>700</b>	0,56	0,1	0	0,23	99,1
<b>750</b>	0,3	0	0	0	99,7



## 8 CONCLUSIONI

Le celle combustibili a ossidi solidi (SOFC) sono dispositivi capaci di usare l'energia chimica ottenuta dall'ossidazione del combustibile (biogas) per produrre elettricità e calore con emissioni ridotte di gas serra. La crescente domanda mondiale di elettricità richiede la sintesi di materiali resistenti, stabili, porosi e resistenti ai solfuri e alla deposizione di carbonio che andranno a costituire l'anodo di queste celle. Tra tutti i materiali presenti in letteratura l'attenzione è rivolta alle perovskiti, ossidi solidi misti con formula generale  $ABO_3$  dove A è un catione con numero di coordinazione pari a 12, invece B è un metallo di transizione con numero di coordinazione pari a 6. Le perovskiti mostrano una struttura mesoporosa, aspetto fondamentale per ottenere risultati soddisfacenti in queste applicazioni, i materiali mesoporosi infatti sono caratterizzati da un numero elevato di siti attivi dovuto all'elevata area superficiale specifica.

Quindi la prima parte del lavoro consiste nel sintetizzare delle perovskiti le quali in seguito saranno sottoposte ad analisi di caratterizzazione chimico fisica con lo scopo di studiare le proprietà superficiali, la struttura cristallina, le proprietà ossido-riduttive e la morfologia. In particolare le analisi sono le seguenti: fisisorbimento con  $N_2$ , tecniche di analisi a temperatura programmata ( $H_2$ -TPR e  $O_2$ -TPD), diffrazione dei raggi x (XRD), spettroscopia elettronica a scansione (XPS) e FESEM per valutare la morfologia.

Tra i campioni sintetizzati tre sono a base di lantanio, scelti per il loro grande impiego negli ultimi anni in ambito SOFC, l'altro campione è a base di cerio ed è stato sintetizzato in due diversi modi, in SCS e in sintesi idrotermale per confrontare le performance in funzione del tipo di sintesi.

I risultati BET mostrano un'area superficiale minore per il campione CSFCH probabilmente dovuto alla sintesi idrotermale, le isoterme di assorbimento-desorbimento invece confermano la natura mesoporosa delle perovskiti con un loop di isteresi a una pressione relativa  $>0.5$ . Nella distribuzione dei pori tutti i campioni hanno presentato un massimo a un diametro superiore ai 10 nm. I risultati della TPR hanno mostrato per tutti i campioni 2-3 picchi a diverse temperature che indicano la riduzione di un determinato metallo mentre i risultati della TPD hanno permesso di analizzare il desorbimento di  $O_2$  tra bulk e superficie, aspetto chiave per le performance di una cella combustibile. La microscopia elettronica a scansione (FESEM) ha permesso di studiare la morfologia dei campioni e si è potuto osservare la presenza di cristalli ben definiti per le perovskiti sintetizzate via SCS mentre per quella con sintesi idrotermale la morfologia è più confusa con aree cristalline e altre aree amorfe.

L'attività catalitica dei campioni è stata testata con le prove di ossidazione del soot in "Loose contact". Nel reattore vengono miscelati 5 mg di soot, 150 mg di silice e 45 mg di catalizzatore. Le prove consentono di valutare le quantità di CO e  $CO_2$  formatesi rispettivamente in ppm e %. Da successivi calcoli aritmetici è stato possibile ricostruire la conversione del soot in funzione della temperatura. Dai risultati si nota che gli atomi di cerio riducono le temperature di conversione, infatti i campioni CSFC e CSFCH sono quelli con la

performance migliore, in particolare quello idrotermale mostra le temperature più basse in assoluto. Il campione che risente di più della formazione di CO è quello a base di bario (LSBT) mentre per quanto riguarda la CO<sub>2</sub> le prestazioni in termini quantitativi non si discostano tanto tra i cinque campioni. I due campioni a base di cerio sono stati sottoposti a tre cicli di ossidazione da cui quello sintetizzato via SCS risulta leggermente più stabile.

Le prove di reforming autotermale di biogas e etanolo hanno evidenziato un'altissima conversione dei combustibili con una non apprezzabile formazione di carbone.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. J. Khan, G. Bhuyan, M. T. Iqbal, e J. E. Quaicoe, «Hydrokinetic energy conversion systems and assessment of horizontal and vertical axis turbines for river and tidal applications: A technology status review», *Appl. Energy*, vol. 86, n. 10, pagg. 1823–1835, ott. 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.02.017.
- [2] J. M. Andújar e F. Segura, «Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n. 9, pagg. 2309–2322, dic. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [3] G. De Lorenzo e P. Fragiaco, «Electrical and thermal analysis of an intermediate temperature IIR-SOFC system fed by biogas», *Energy Sci. Eng.*, vol. 6, n. 2, pagg. 60–72, apr. 2018, doi: 10.1002/ese3.187.
- [4] B. C. H. Steele e A. Heinzl, «Materials for fuel-cell technologies», vol. 414, pag. 8, 2001.
- [5] S. P. S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, e A. Kulkarni, «Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells», vol. 50, pag. 15, 2014.
- [6] L. A. Chick, O. A. Marina, C. A. Coyle, e E. C. Thomsen, «Effects of temperature and pressure on the performance of a solid oxide fuel cell running on steam reformat of kerosene», *J. Power Sources*, vol. 236, pagg. 341–349, ago. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.136.
- [7] R. Küngas, J. M. Vohs, e R. J. Gorte, «Effect of the Ionic Conductivity of the Electrolyte in Composite SOFC Cathodes», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n. 6, pag. B743, 2011, doi: 10.1149/1.3581109.
- [8] O. Z. Sharaf e M. F. Orhan, «An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pagg. 810–853, apr. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.01.012.
- [9] Y. M. Guo, G. Largiller, C. Guizard, C. Tardivat, e D. Farrusseng, «Coke-free operation of an all porous solid oxide fuel cell (AP-SOFC) used as an O<sub>2</sub> supply device», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n. 6, pagg. 2684–2689, 2015, doi: 10.1039/C4TA05009F.
- [10] M. A. Peña e J. L. G. Fierro, «Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides», *Chem. Rev.*, vol. 101, n. 7, pagg. 1981–2018, lug. 2001, doi: 10.1021/cr980129f.
- [11] J. Zhu *et al.*, «Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis», *ACS Catal.*, vol. 4, n. 9, pagg. 2917–2940, set. 2014, doi: 10.1021/cs500606g.
- [12] S. Royer *et al.*, «Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality», *Chem. Rev.*, vol. 114, n. 20, pagg. 10292–10368, ott. 2014, doi: 10.1021/cr500032a.
- [13] D. J. L. Brett, A. Atkinson, N. P. Brandon, e S. J. Skinner, «Intermediate temperature solid oxide fuel cells», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, n. 8, pag. 1568, 2008, doi: 10.1039/b612060c.
- [14] A. Pappacena, L. Bardini, e M. Boaro, «Catalysts and Processes in Solid Oxide Fuel Cells», in *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology*,

- vol. 574, M. Boaro e A. A. Salvatore, A c. di Cham: Springer International Publishing, 2017, pagg. 155–221.
- [15] W. Yue *et al.*, «Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: In situ characterization, mechanism research, and surface engineering», *Nano Energy*, vol. 62, pagg. 64–78, ago. 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.05.006.
- [16] H. Yoshida e H. Iwai, «THERMAL MANAGEMENT IN SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEMS», pag. 7.
- [17] R. K. Gupta, E. Y. Kim, Y. H. Kim, e C. M. Whang, «Thermal, micro-structural, and electrical properties of a  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0-0.4$  mole) cathode system», *Met. Mater. Int.*, vol. 15, n. 6, pagg. 1055–1060, dic. 2009, doi: 10.1007/s12540-009-1055-y.
- [18] I. Drescher, W. Lehnert, e J. Meusinger, «Structural properties of SOFC anodes and reactivity», *Electrochimica Acta*, vol. 43, n. 19–20, pagg. 3059–3068, giu. 1998, doi: 10.1016/S0013-4686(98)00046-2.
- [19] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, e V. Specchia, «Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion», *Catal. Today*, vol. 83, n. 1–4, pagg. 199–211, ago. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00220-7.
- [20] Z. Cao *et al.*, «Titanium-substituted lanthanum strontium ferrite as a novel electrode material for symmetrical solid oxide fuel cell», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n. 46, pagg. 16572–16577, dic. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.010.
- [21] J. Lu, Y.-M. Yin, J. Li, L. Xu, e Z.-F. Ma, «A cobalt-free electrode material  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  for symmetrical solid oxide fuel cells», *Electrochem. Commun.*, vol. 61, pagg. 18–22, dic. 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.09.020.
- [22] S.-H. Cui *et al.*, «Effects of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on carbon deposition over  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.1}\text{TiO}_3/\text{YSZ}$  perovskite anodes in methane fueled SOFCs», *J. Power Sources*, vol. 250, pagg. 134–142, mar. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.124.
- [23] M. Piumetti e N. Russo, *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. 2017.
- [24] C. R. Brundle e C. A. Evans, «Encyclopedia of Materials Characterization», pag. 782.
- [25] B. Kayaalp *et al.*, «Template-free mesoporous  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3\pm\delta}$  for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  oxidation catalysis», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 245, pagg. 536–545, mag. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.12.077.
- [26] L. Zeng, L. Cui, C. Wang, W. Guo, e C. Gong, «In-situ modified the surface of Pt-doped perovskite catalyst for soot oxidation», *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, pag. 121210, feb. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121210.
- [27] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, e K. V. Manukyan, «Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials», *Chem. Rev.*, vol. 116, n. 23, pagg. 14493–14586, dic. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00279.
- [28] Marco Piumetti *et al.*, «Nanostructured Ceria-Based Materials: Effect of the Hydrothermal Synthesis Conditions on the Structural Properties and Catalytic Activity», *Catalysts*, vol. 7, n. 6, pag. 174, giu. 2017, doi: 10.3390/catal7060174.
- [29] A. Gervasini, «Temperature Programmed Reduction/Oxidation (TPR/TPO) Methods», in *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, vol. 154, A. Auroux, A c. di Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pagg. 175–195.
- [30] M. Ghelamallah, S. Kacimi, e R. I. Fertout, «Incorporation of barium in titanium oxide and lanthanum oxide», *Mater. Lett.*, vol. 59, n. 6, pagg. 714–718, mar. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2004.06.072.
- [31] K. Ji *et al.*, «Three-dimensionally ordered macroporous  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  with high surface area: Active catalysts for the complete oxidation of toluene», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 425–426, pagg. 153–160, mag. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.03.013.

- [32] M. Li *et al.*, «Synthesis of cerium oxide particles via polyelectrolyte controlled nonclassical crystallization for catalytic application», *RSC Adv*, vol. 4, n. 2, pagg. 992–995, 2014, doi: 10.1039/C3RA44698K.
- [33] L. Xi, L. Xiaoxun, X. Baokun, e Z. Muyu, «XPS study of adsorbed oxygen of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub> materials», *J. Alloys Compd.*, vol. 186, n. 2, pagg. 315–319, ago. 1992, doi: 10.1016/0925-8388(92)90018-5.
- [34] T. Yamashita e P. Hayes, «Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n. 8, pagg. 2441–2449, feb. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
- [35] J. P. H. Li *et al.*, «Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by *in situ* treatment», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n. 40, pagg. 22351–22358, 2019, doi: 10.1039/C9CP04187G.
- [36] M. F. Sunding, K. Hadidi, S. Diplas, O. M. Løvvik, T. E. Norby, e A. E. Gunnæs, «XPS characterisation of *in situ* treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures», *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 184, n. 7, pagg. 399–409, lug. 2011, doi: 10.1016/j.elspec.2011.04.002.
- [37] A. Nenning *et al.*, «Ambient Pressure XPS Study of Mixed Conducting Perovskite-Type SOFC Cathode and Anode Materials under Well-Defined Electrochemical Polarization», *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n. 3, pagg. 1461–1471, gen. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b08596.
- [38] Q. Chen *et al.*, «Deposition of photocatalytic anatase titanium dioxide films by atmospheric dielectric barrier discharge», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 310, pagg. 173–179, gen. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.077.
- [39] M. C. Biesinger, «Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra», *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, n. 13, pagg. 1325–1334, dic. 2017, doi: 10.1002/sia.6239.
- [40] A. Gutierrez, R. Karinen, S. Airaksinen, R. Kaila, e A. O. I. Krause, «Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n. 15, pagg. 8967–8977, lug. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.129.