## POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

# Ottimizzazione composizionale e microstrutturale di elettroliti sottili di BZCY18 per celle a combustibile a conduzione protonica



Relatore

Candidato

Prof. Federico Smeacetto

Claudia Cammarano

Dicembre 2017

## Indice

1. Introduzione	4
2. Celle a combustibile	7
2.1 Inquadramento tecnologico-industriale	7
2.2 Principio di funzionamento	12
2.3 Celle a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC)	16
2.4 Riduzione delle temperature operative: PCFC	20
3. Ossidi Ceramici a Conduzione Protonica	23
3.1 Selezione della struttura cristallina	23
3.2 Formazione dei difetti protonici	
3.3 Mobilità dei difetti protonici	
3.4 Perovskiti a conduzione protonica	
3.4.1 Conducibilità protonica delle perovskiti a base BaCeO3 vs BaZrO3	
3.4.2 Stabilità chimica delle perovskiti a base BaCeO3 vs BaZrO3	35
3.5 Tecniche di deposizione di film sottili di elettrolita	
3.5.1 Deposizione fisica in fase vapore e-beam (EB-PVD)	41
4. PARTE SPERIMENTALE	
4.1 Presentazione del progetto	44
4.2 Produzione dell'anodo	
4.3 Produzione dei target di elettrolita	
4.4 Deposizione di film sottili via e-beam PVD	51
4.5 Trattamento termico post e-beam PVD	56

5. DISCUSSIONE E RISULTATI	58
5.1 Analisi dei materiali di partenza	58
5.2 Produzione dei target di elettrolita	62
5.3 Deposizione di film sottili di BZCY18	65
5.3.1 Verifiche preliminari	65
5.3.2 Studio della temperatura del substrato	68
5.3.3 Studio della velocità di deposizione	72
5.3.4 Riproducibilità del processo e-beam PVD	76
5.4 Trattamenti termici post e-beam PVD	78
5.4.1 Studio della temperatura di trattamento termico pro cristallizzazione	78
5.4.2 Studio della temperatura di trattamento termico pro sinterizzazione	
6. Conclusioni	88
7. Sviluppi Futuri	90
BIBLIOGRAFIA	

#### **1. INTRODUZIONE**

Lo sviluppo economico mondiale, che procede a ritmi sempre più frenetici, ha determinato nel corso degli anni una crescente domanda di energia, portando allo sfruttamento intensivo delle fonti non rinnovabili, ad oggi principali fonti di energia, e all'incremento di emissioni nocive conseguenti ai processi di combustione dei combustibili fossili. In questo contesto, la comunità scientifica è alla ricerca continua di soluzioni che comprendano l'utilizzo di nuove fonti di energia rinnovabili e sostenibili e, allo stesso tempo, lo sviluppo di tecnologie alternative per la generazione di energia. Particolare attenzione è riposta inoltre nel tentativo di ridurre le emissioni di sotto-prodotti nocivi gassosi e in particolare di CO<sub>2</sub>, considerata la causa principale del riscaldamento globale. Tra le tecnologie più promettenti per la produzione di energia elettrica a basso impatto ambientale, le celle a combustibile si distinguono sia per la loro elevata efficienza energetica che per l'ampiezza delle possibili applicazioni. Questa tecnologia trova impiego in settori che vanno dalla generazione distribuita di energia, alla cogenerazione residenziale e industriale, alla generazione portatile e alla trazione. Le celle a combustibile ricevono notevole attenzione in quanto costituiscono, per la loro capacità di utilizzare in modo efficiente l'idrogeno, la tecnologia chiave per lo sviluppo di questo vettore energetico. Le celle vengono solitamente classificate sulla base dell'elettrolita utilizzato: quest'ultimo determina o condiziona fortemente numerose caratteristiche del sistema cella a combustibile, tra cui le temperature operative, il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella, la natura dei materiali costruttivi, la composizione dei gas reagenti e per finire la durata della cella.

Le celle ad ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) emergono tra le varie tipologie di *fuel cells* grazie alle elevate prestazioni in termini di potenza prodotta, alla possibilità di realizzare impianti di co-generazione ed alla semplicità di gestione dovuta alla presenza di un elettrolita solido. Tuttavia, le SOFC operano a temperature elevate (circa 800-1000 °C), necessarie per assicurare una sufficiente conducibilità ionica all'elettrolita ceramico, provocando problemi di degrado dei materiali e innalzando i costi, limitandone così la diffusione commerciale. Lo sviluppo tecnologico delle SOFC è pertanto rivolto alla diminuzione delle temperature operative dagli attuali 800-900°C a temperature comprese nell'intervallo 500-700°C, minimizzando di conseguenza le sollecitazioni cui sono sottoposti i materiali, nel tentativo di mantenere le prestazioni delle SOFC tradizionali. A tale scopo è necessario che l'elettrolita della cella possieda elevata conducibilità ionica nel range intermedio di temperature (500-700°C).

La riduzione delle temperature operative si realizza sfruttando le proprietà di conduzione protonica di alcuni ossidi ceramici impiegati come elettroliti: è stato dimostrato infatti che il trasporto protonico richiede energie di attivazione inferiori rispetto alla conduzione di ioni O<sup>2-</sup> attraverso l'elettrolita, alla base del funzionamento delle SOFC tradizionali. Pertanto una nuova generazione di celle a combustibile SOFC a conduzione protonica, denominate Proton Ceramic Fuel Cells (PCFCs), ha suscitato crescente interesse nella comunità scientifica.

I materiali impiegati come elettroliti sono tipicamente ossidi ceramici che presentano una struttura perovskitica: tra questi i cerati di bario e gli zirconati di bario rappresentano i materiali più studiati nell'ambito delle applicazioni per PCFC, in quanto mostrano proprietà complementari in termini di stabilità chimica e conducibilità protonica. In questo caso, la conduzione dei protoni attraverso l'elettrolita si realizza a seguito dell'esposizione ad atmosfere contenenti idrogeno e vapor acqueo e alla conseguente incorporazione di ioni idrossido nel reticolo. Requisito necessario per la formazione dei difetti protonici è la presenza di vacanze di ossigeno all'interno del reticolo cristallino dell'ossido ceramico. Il trasporto dei protoni avviene secondo un meccanismo di "hopping", ovvero tramite "salto" di un protone da un ossigeno reticolare ad un altro ossigeno adiacente. La diffusione dei protoni termina all'interfaccia elettrolita-catodo, dove questi ultimi si ricombinano con l'ossigeno gassoso formando molecole di acqua. Le condizioni termodinamiche per cui questi fenomeni sono attivi sono compatibili con le temperature operative auspicate per lo sviluppo tecnologico delle SOFC a conduzione protonica (500-700°C); inoltre, la formazione di acqua in corrispondenza del comparto catodico come unico prodotto di scarto permette di raggiungere un elevato grado di utilizzo del combustibile (H<sub>2</sub>) in ingresso al lato anodico, evitandone la diluizione come invece accade per le SOFC tradizionali. I vantaggi tecnologici e le elevate efficienze fanno delle PCFC una delle tecnologie più promettenti per la commercializzazione delle celle a combustibile.

In questo scenario si inserisce l'attività sperimentale promossa da Edison RD&I presso il Centro Ricerche di Trofarello (TO), che mira alla realizzazione e nella caratterizzazione di un prototipo di semi-cella PCFC anodo/elettrolita altamente performante. La selezione dei materiali impiegati e in particolare dell'elettrolita è scaturita da uno studio approfondito della letteratura scientifica più recente: nell'ambito dei cerati di bario dopati con Zr, la perovskite BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BZCY18) possiede tra le più elevate conducibilità protoniche e una buona sinterizzabilità. Le prestazioni della cella dipendono dalle caratteristiche e dalle proprietà del materiale elettrolitico, il quale deve presentare elevata densità e stabilità chimica, elevata conducibilità protonica e uno spessore ridotto per minimizzare le perdite durante i meccanismi di conduzione. La riduzione dello spessore dell'elettrolita porta infatti ad una minimizzazione dell'impedenza e pertanto ad una cella più performante. Per tale ragione, l'obiettivo del presente lavoro di tesi è incentrato sulla realizzazione di film elettrolitici con uno spessore finale compreso tra 2 e 3µm, tramite tecniche di deposizione fisica da fase vapore (PVD). Tra queste, il processo di deposizione fisica da fase vapore tramite fascio elettronico (EB-PVD) permette di depositare film uniformi di spessore controllato su un substrato anodico, costituito dal cermet NiO-BZCY18. Nell'ambito della produzione di film elettrolitici sottili per PCFC, l'utilizzo dell'EB-PVD trova scarsi riferimenti in letteratura e lascia spazio per un approfondimento sperimentale al fine di verificarne la fattibilità (già dimostrata per altre tecniche di deposizione fisica quali Pulsed Laser Deposition e sputtering).

Preliminarmente alla produzione dei film elettrolitici via EB-PVD, le attività sperimentali hanno riguardato lo studio di sinterizzazione delle polveri di perovskite BZCY18, procedendo all'ottimizzazione dei parametri di formatura e delle condizioni di trattamento termico al fine di ottenere dei target con una densità idonea al successivo processo di deposizione EB-PVD. Lo studio di fattibilità della tecnica EB-PVD per l'elettrolita BZCY18 si è realizzato attraverso l'ottimizzazione dei parametri di processo (densità del target, velocità di deposizione, temperatura del substrato) e tramite caratterizzazioni composizionali e microstrutturali dei film elettrolitici prodotti. Da un lato, è stata verificata la conservazione della struttura cristallina perovskitica tra target e film, escludendo la formazione di fasi secondarie indesiderate; dall'altro sono state valutate la densità, l'omogeneità e l'adesione all'interfaccia elettrolita-anodo dei film di BZCY18.

L'attività sperimentale ha inoltre coinvolto lo studio dei post trattamenti termici di cristallizzazione e sinterizzazione necessari a incrementare la qualità del film di BZCY18, nell'ottica di promuovere il suo impiego come elettrolita per PCFC.

#### **2.** CELLE A COMBUSTIBILE

#### 2.1 Inquadramento tecnologico-industriale

La tecnologia delle fuel cells per la generazione di energia si inserisce in un contesto più ampio che comprende tutto il settore energetico e rappresenta un tema principale per promuovere il passaggio da un'economia basata sulle fonti fossili a una basata sull'idrogeno: questi dispositivi elettrochimici sono infatti caratterizzati da ridotte emissioni di CO e CO<sub>2</sub> quando è utilizzato gas naturale come combustibile e da zero emissioni se alimentate con gas idrogeno puro. Tale affermazione è facilmente comprensibile se si tengono in considerazione i seguenti fenomeni, dati ormai per consolidati dalla comunità scientifica internazionale: la continua crescita della popolazione mondiale, la continua crescita della domanda di energia (aumenterà del 50% da qui al 2040 secondo i dati della International Energy Agency [1]), la continua crescita della concentrazione di gas ad effetto serra nell'atmosfera, con le conseguenze che comportano a livello ambientale.

Tale situazione giustifica l'attenzione e gli sforzi della comunità scientifica internazionale per trovare soluzioni sostenibili e ad alte prestazioni seguendo principalmente due linee guida. La prima consiste nella ricerca e sviluppo di fonti di energia rinnovabili, come l'energia eolica e solare. La seconda riguarda invece il miglioramento dei processi di conversione tradizionali e il loro sviluppo al fine di aumentare l'efficienza totale del sistema, al fine di produrre un'energia "pulita". La tecnologia delle celle a combustibile si inserisce in quest'ultima corrente proponendo l'idrogeno come vettore energetico principale. Una cella a combustibile è definita come un dispositivo di conversione elettrochimica che sfrutta un combustibile in ingresso, tradizionalmente idrogeno, generando energia elettrica e calore. La reazione che riassume il processo totale è la seguente:

$$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + W_{el} + Q_{heat}$$

Le efficienze tecnologiche di numerosi processi di produzione di elettricità sono messe a confronto nel grafico in Figura 1, da cui è possibile notare che le celle a combustibile offrono le maggiori efficienze elettriche per un ampio range di potenze in uscita. L'efficienza teorica di una singola cella a combustibile è legata al rapporto tra la variazione dell'energia libera di Gibbs di formazione durante le reazioni e la variazione di entalpia di formazione:

$$\eta_{id} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f}$$

e raggiunge idealmente il valore di 75-85% di efficienza di conversione elettrica per una singola cella. In pratica, i rendimenti reali del sistema complessivo a fuel cells si aggirano intorno al 50-55% (celle a ossidi solidi - SOFC) [2][3][4], dipendente dalla tecnologia in

utilizzo. Se si considera invece un motore termico tradizionale, la quantità di calore convertibile in lavoro utile è limitata dall'efficienza del ciclo di Carnot, ovvero da tutte le irreversibilità introdotte dalla reazione di combustione che influenzano le temperature in gioco. In una cella a combustibile avviene una ossidazione isotermica (a patto che il calore sia rimosso costantemente) ed è quindi possibile sfruttare l'energia del combustibile in ingresso all'anodo; il fatto che i rendimenti massimi possano raggiungere il 50-60% dipende innanzitutto dalla tipologia di cella a combustibile considerata e in secondo luogo dalle caratteristiche dei materiali che sono sede delle reazioni chimiche, dalle condizioni operative dei gas in ingresso e dai componenti del sistema di supporto.



Figura 1. Confronto tra potenze prodotte ed efficienze delle principali tecnologie per la generazione di energia [8].

La conversione elettrochimica dell'idrogeno è un processo a ridotto impatto ambientale; le emissioni di  $CO_2$  e di altri inquinanti, quali  $CO_x$  e  $SO_x$ , vengono idealmente azzerate a livello locale in quanto gli unici sottoprodotti risultano calore e acqua. Tuttavia, per valutare l'impatto ambientale di un processo di produzione di energia è doveroso, nel caso dei sistemi cella a combustibile, considerare il percorso di produzione del gas in alimentazione. In effetti l'idrogeno gassoso non è disponibile in natura in forma molecolare; tuttavia può essere prodotto da una grande varietà di sorgenti: da fonti primarie come i combustibili fossili, da composti chimici intermedi, da fonti secondarie come l'energia elettrica tramite il processo di elettrolisi dell'acqua e da fonti alternative come le biomasse e il biogas. Pertanto, al fine di ottenere una stima valida sulle emissioni, bisogna tener presente il metodo di produzione dell'idrogeno a monte del processo. Recenti studi [7][8][9][10] hanno affermato che più del 95% della produzione di idrogeno proviene da fonti fossili (gas naturale, petrolio, carbone), pertanto le emissioni complessive di gas serra avvengono prima che l'idrogeno raggiunga la cella; solo il restante 4% della produzione di H<sub>2</sub> deriva da tecnologie rinnovabili (elettrolisi dell'acqua): in questo caso l'elettricità prodotta a fine processo da una cella a combustibile può essere considerata rinnovabile. Nonostante ciò, nel confronto con gli impianti tradizionali per la produzione di energia, le emissioni risultano in ogni caso molto ridotte (Tabella 1).

[ton/anno]	SO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	СО	PM10	Composti organici	$CO_2$
Fuel cells	0	0	0.033	0	0	844
Impianto a combustibili fossili	12.7	18.8	12.8	0.227	0.212	1834

Tabella 1. Emissioni totali di una cella a combustibile in 1 anno di funzionamento, adattato da [3].

Avendo introdotto le celle a combustibile come una tecnologia alternativa per la generazione di energia, è opportuno cercare di comprendere i principali vantaggi e svantaggi che presenta rispetto alle tecnologie tradizionali e potenzialmente concorrenti dal punto di vista applicativo: i motori termici e le batterie.

La prima evidente differenza rispetto ai motori termici, è l'assenza della combustione nelle celle a combustibile, infatti sfruttando la reazione elettrochimica la corrente elettrica è generata in un unico passaggio; nei motori termici invece la combustione comporta la conversione di energia chimica in energia termica e in energia meccanica, ed è infine necessario un generatore per convertire l'energia meccanica in energia elettrica. La numerosità di tali passaggi riduce l'efficienza totale del sistema. Inoltre, utilizzando le celle a combustibile le emissioni inquinanti possono essere idealmente azzerate; al contrario le emissioni di  $CO_x$  e  $SO_x$  dei motori termici sono considerate tra i principali responsabili dell'inquinamento globale.

Dall'altro lato, celle a combustibile e batterie possono sembrare dispositivi energetici molto simili. Si basano entrambi sulla produzione di energia per via elettrochimica e sono costituiti da un elettrolita compreso tra due elettrodi. Tuttavia, le batterie sfruttano l'energia chimica contenuta negli elettrodi per convertirla in corrente in presenza di una specifica differenza di potenziale e hanno dunque un ciclo di vita limitato. Nelle celle a combustibile i reagenti sono alimentati dall'esterno e i componenti della cella costituiscono soltanto le sedi delle reazioni elettrochimiche, garantendo teoricamente il funzionamento della cella fino a quando i reagenti vengono forniti e i prodotti sono rimossi.

Di seguito in Figura 2 [8] è riportato un confronto delle emissioni di CO<sub>2</sub> "well-towheel" ovvero dalla produzione del bene di consumo (gas idrogeno) all'applicazione su strada di un veicolo alimentato da motore a combustione interna convenzionale, da batterie e da celle a combustibile. È interessante osservare come anche nel caso in cui il gas  $H_2$ derivi da fonti non rinnovabili (gas naturale, carbone), le emissioni di CO<sub>2</sub> totali dei veicoli alimentati a celle a combustibile siano significativamente inferiori al caso dei motori a combustione interna.



Emissioni di CO<sub>2</sub> "Well-to-wheel"

**Figura 2.** Emissioni di CO<sub>2</sub> di un veicolo alimentato a motori convenzionali, celle a combustibile e batterie, tenendo conto dei diversi metodi di produzione dell'idrogeno. Adattato da [8]

#### Cenni storici

Il primo prototipo di cella a combustibile risale ai primi decenni del 1800, quando Sir William Grove, sulla base del modello teorico sviluppato da Christian Friedrich Schönbein, realizzò una cella con elettrodi di platino porosi e acido solforico come elettrolita: una miscela di idrogeno e di ossigeno in presenza di un elettrolita produceva elettricità e molecole di acqua.

Successivamente, grazie alla scoperta degli elettroliti a ossidi solidi ceramici di Nernst (1899) nascono le celle a combustibile ceramiche, le quali assumono sempre più importanza tra i gruppi di ricerca delle maggiori potenze mondiali, fino ad arrivare al 1939 quando un ingegnere inglese, Francis Thomas Bacon, mise a punto una cella a combustibile stazionaria da 5kW con elettrolita alcalino. Nei primi anni '60, l'azienda statunitense General Electric produsse celle a combustibile alcaline (AFC) alimentate ad idrogeno e destinate a fornire energia elettrica e acqua agli astronauti del Programma Apollo della NASA. Quest'ultima è considerata la prima reale applicazione delle celle a

combustibile e contribuì in modo significativo a porre l'attenzione sull'importanza e le potenzialità di tale tecnologia.

Negli anni Novanta, furono sviluppati i primi veicoli elettrici alimentati da celle combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC), in particolare la prima automobile con Roger Billings e i primi autobus per il trasporto pubblico in funzione a Vancouver e Chicago. Le principali applicazioni sono tuttora sia per usi mobili, soprattutto nel settore dei trasporti e dell'aerospazio, sia per usi stazionari, come generatori domestici di energia a ridotto impatto ambientale.

È importante ricordare che, dalla scoperta della tecnologia, le celle a combustibile non hanno avuto un forte sviluppo dal punto di vista commerciale a causa degli elevati costi di fabbricazione. Tuttavia, l'elevata efficienza energetica connessa alla produzione di energia a ridotto impatto ambientale e acqua fanno sì che tale tecnologia costituisca tutt'oggi un oggetto di studio particolarmente attraente per la comunità scientifica internazionale, considerando le potenzialità intrinseche e gli ampi margini di miglioramento.

#### 2.2 Principio di funzionamento

La cella a combustibile è un dispositivo che permette la conversione diretta di energia chimica in energia elettrica. Contrariamente alle tradizionali batterie, non si tratta di dispositivi di stoccaggio di energia, bensì è necessaria una continua fornitura di un combustibile, solitamente idrogeno, e di ossigeno per sostenere la reazione chimica all'interno della cella. Tale caratteristica permette di raggiungere elevati cicli operativi ed un'elevata densità energetica. La conversione diretta che avviene da energia chimica a energia elettrica, comparato ai numerosi step obbligatori nei convenzionali motori termici (energia chimica  $\rightarrow$  energia termica $\rightarrow$  energia meccanica $\rightarrow$  energia elettrica) rappresenta il primo lampante vantaggio di tale tecnologia. Inoltre le celle a combustibile sono in grado di fornire energia con un ridotto impatto ambientale (in termini di emissioni di CO<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) necessitando potenzialmente solo di H<sub>2</sub> e di aria.

Il principio alla base della tecnologia delle celle a combustibile è quello della generazione diretta, a partire dalle sostanze reagenti (per esempio idrogeno e ossigeno) di una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica. La cella a combustibile è, a titolo generale, formata da tre componenti: due elettrodi porosi, l'anodo e il catodo, e un elettrolita compreso tra i due. La principale funzione degli elettrodi porosi è quella di fornire una sede per lo svolgersi delle reazioni con il minimo ostacolo alla diffusione dei gas reagenti e garantendo la rimozione dei prodotti di reazione.

La conversione elettrochimica all'interno di una cella a combustibile può essere realizzata in modalità differenti, che dipendono dalla natura delle specie ioniche formate. Queste ultime dipendono a loro volta dalla scelta dell'elettrolita, che rappresenta dunque l'elemento cruciale per il funzionamento del dispositivo e responsabile del trasporto di ioni idrogeno o ossigeno [2][3][4][5][32]. Le proprietà di conduzione ionica in un materiale si realizzano grazie a particolari caratteristiche strutturali e chimiche che rendono l'elettrolita capace di assorbire e trasportare le specie ioniche portatrici di carica. Di conseguenza, l'impiego di conduttori protonici implicherà la decomposizione di gas idrogeno in ingresso all'anodo in ioni positivi H<sup>+</sup>; al contrario, conduttori anionici comporteranno la formazione di ioni ossigeno carichi negativamente. Di seguito sono riportate le semi-reazioni che avvengono all'anodo e al catodo nei due casi sopracitati:

• Semi-reazioni all'anodo e al catodo per una cella a combustibile a conduzione protonica:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$
 (anodo)

$$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (catodo)$$

• Semi-reazioni all'anodo e al catodo per una cella a combustibile a conduzione di ioni ossigeno:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$$
 (anodo)

$$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$$
 (catodo)

$$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + W_{el} + Q_{heat}$$
 (totale)

È possibile osservare come la reazione totale è equivalente in entrambi i casi ma la differente natura delle specie ioniche e dei meccanismi di trasporto implicano delle differenti condizioni termodinamiche favorevoli e pertanto differenti condizioni operative delle due tipologie di cella. La reazione totale che avviene in una cella a combustibile generica produce molecole di acqua, elettricità ( $W_{el}$ ) e calore ( $Q_{heat}$ ).



**Figura 3.** Schematizzazione del principio di funzionamento e delle temperature operative tipiche di alcune celle a combustibile. Da sinistra: celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC), celle a combustibile a conduzione protonica (PCFC) e celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC). [11]

È importante tenere presente che calore e acqua vanno continuamente rimosse in modo tale da mantenere il processo in condizioni isotermiche e non compromettere l'efficienza energetica, attuando le opportune soluzioni ingegneristiche e di design. Una singola cella genererebbe una potenza minima, per cui è necessario effettuare dei collegamenti in serie/parallelo di più celle a formare uno *stack*, il modulo di potenza vero e proprio (Figura 4). Lo stack deve essere poi integrato in un sistema che comprenda, oltre a tutte le apparecchiature di alimentazione e di ritiro dei gas e dei liquidi (tubi, valvole, pompe, dispositivi di sicurezza, controllo e comando), anche un inverter per la conversione DC/AC dell'energia generata e un sistema di raffreddamento della cella che sottrae calore di scarto e produce vapore per un eventuale uso a valle del modulo.

Uno dei punti deboli del sistema cella a combustibile è certamente la durabilità dello stack, in quanto le prestazioni diminuiscono col tempo a causa di corrosione degli elettrodi e/o contaminazione degli elettroliti. La maggior parte dei costruttori indica in 40000 ore di funzionamento (circa 5 anni) l'obiettivo minimo di durata degli stack per impianti di cogenerazione stazionaria.



Figura 4. Componenti principali di uno stack del sistema cella a combustibile [4].

Le celle a combustibile sono convenzionalmente classificate in base al materiale utilizzato come elettrolita, perché il tipo di elettrolita condiziona a livello intrinseco il tipo di reazioni chimiche agli elettrodi, la loro cinetica e i loro equilibri, mentre a livello estrinseco la scelta dei materiali per gli elettrodi e le temperature di funzionamento, così come la flessibilità riguardo il combustibile. Come schematizzato in Tabella 2, i valori di efficienza raggiungibili sono il risultato di tali caratteristiche.

Tipologie	Elettrolita	Trasporto ionico	Combustibile	T operative	Efficienza
AFC	КОН	OH-	H <sub>2</sub> puro, idrazina	50-200°C	50-55%
PEMFC	Membrana polimerica	$\mathrm{H}^{+}$	H <sub>2</sub> da idrocarburi o metanolo	50-80°C	40-50%
MCFC	Nitrati, solfati, carbonati	CO3 <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> , CO, gas naturale, propano	630-650°C	50-60%
SOFC	Ceramici (YSZ, perovskiti dopate)	O <sup>2-</sup>	Gas naturale, propano	600-1000°C	55-60%

 Tabella 2. Principali caratteristiche tecniche delle diverse tipologie di celle a combustibile [6].

#### 2.3 Celle a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC)

Tra le numerose famiglie di celle a combustibile, le celle a ossidi solidi si distinguono per numerosi aspetti positivi:

- Maggiori efficienze in termini di generazione di energia tra le fuel cells sviluppate fino ad oggi;
- Flessibilità di scelta del combustibile in ingresso;
- semplicità strutturale, data la presenza di sole due fasi (solido e gas), minimizzando la corrosione e facilitando la gestione dell'elettrolita;
- le elevate temperature operative producono un calore di scarto di alta qualità, permettendone l'utilizzo per la co-generazione e aumentando l'efficienza del sistema;
- le elevate temperature operative favoriscono la conversione di tutti i CO<sub>x</sub> emessi in CO<sub>2</sub>, minimizzando le emissioni nocive.
- Elevata durabilità dei moduli SOFC (40000-80000 h) [6].

Una cella a ossidi solidi consiste in due elettrodi tra i quali è compreso un elettrolita, formato da un materiale ceramico denso che trasporta ioni ossigeno. Come è mostrato in Figura 5, si alimenta idrogeno all'anodo e ossigeno al catodo. Il combustibile quindi subisce ossidazione e la concentrazione di ossigeno all'interfaccia anodo-elettrolita diminuisce drasticamente. Questo crea una differenza di concentrazione di ioni ossigeno all'interno dell'elettrolita che fa muovere gli ioni dal catodo (ricco in O<sup>2-</sup>) all'anodo (povero in O<sup>2-</sup>). Se questi ultimi sono poi collegati da un circuito elettrico, gli elettroni si muoveranno dall'anodo al catodo, generando quindi potenza elettrica utile da una reazione chimica.



Figura 5. Schema di funzionamento di una cella SOFC [6].

L'anodo è il componente che espone direttamente il combustibile all'agente ossidante. Le caratteristiche più importanti di un anodo del sistema SOFC sono possedere un'elevata area specifica per garantire la diffusione uniforme del gas combustibile in alimentazione, e possedere una buona conducibilità elettronica e ionica in modo tale che gli elettroni, una volta liberati dalla reazione di ossidazione possano raggiungere ed essere utilizzati nel circuito esterno. La reazione all'anodo è la seguente:

$$H_2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e^- \tag{1}$$

Materiali che rispondono bene a tali esigenze sono delle miscele di polveri metalliche e ceramiche, i cosiddetti cermet, in particolare polveri del materiale elettrolita con polveri di NiO, in modo tale da inibire la sinterizzazione delle particelle metalliche e allo stesso tempo garantire un coefficiente di espansione termica comparabile con l'elettrolita. Un classico esempio di anodo SOFC sono i cermet NiO/YSZ, conduttori misti ionici e elettronici: la conducibilità ionica è associata alle vacanze di ossigeno dell'YSZ [13], mentre la conducibilità elettronica avviene conseguentemente alla riduzione del NiO a Ni. Considerando gli anodi convenzionali per i sistemi SOFC, si deve tuttavia tener presente l'insorgenza di problemi che portano alla disattivazione e all'avvelenamento dell'anodo causati rispettivamente dalla sinterizzazione del Ni ad alte temperature e al rilascio di carbonio e zolfo derivanti da idrocarburi non puri.

Per quanto riguarda il catodo, è necessaria anche in questo caso un'elevata area superficiale (struttura porosa) per garantire la diffusione del gas in ingresso e la ricombinazione degli elettroni con le molecole di ossigeno a formare gli ioni:

$$V_2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \tag{2}$$

Le elevate temperature operative impongono per la scelta del materiale proprietà come elevata conducibilità elettronica, porosità e stabilità e allo stesso tempo un'elevata attività catalitica. I materiali usati in abbinamento all'elettrolita in YSZ sono tradizionalmente le perovskiti lantano-stronzio-manganese LSM (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>). Tuttavia, è noto che le perovskiti LSM possiedono un'elevata energia di attivazione delle reazioni elettrochimiche che causano un'elevata impedenza di polarizzazione alle basse temperature, riducendo sensibilmente le prestazioni della cella al di sotto dei 700°C, mentre presentano reattività con l'elettrolita YSZ al di sopra dei 1100°C [12][17]. I fenomeni di polarizzazione degli elettrodi si riferiscono a perdite in termini di potenziale che sono dovute, nel caso del catodo, alle elevate energie di attivazione delle reazioni elettrochimiche, diminuendo dunque la quantità totale di energia prodotta dalla cella.

L'elettrolita determina le temperature operative della cella SOFC e, a titolo generale, ha come scopo principale quello di garantire il solo trasporto ionico da un elettrodo all'altro. Per delle performance ottimali l'elettrolita deve possedere: una struttura totalmente densa per minimizzare il crossover dei reagenti, un'elevata conducibilità ionica alle temperature operative, un'elevata resistività elettronica, stabilità chimica e meccanica. La tecnologia SOFC attualmente più affermata utilizza come elettrolita un materiale ceramico a base di ossido di zirconio ZrO<sub>2</sub> drogato con valori compresi tra 8-10% di ossido di ittrio Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicato con la sigla YSZ (yttria-stabilized-zirconia). In seguito al drogaggio, alcuni ioni

 $Y^{3+}$  sostituiscono lo ione  $Zr^{4+}$  nella struttura tipo fluorite dell'ossido di zirconio, generando un certo numero di siti vacanti per l'ossigeno attraverso i quali gli ioni  $O^{2-}$  possono muoversi assicurando così il trasporto ionico. La conducibilità è bassa a temperatura ambiente e richiede un riscaldamento tra i 700 e i 1000°C per l'attivazione dei fenomeni di conduzione. Tuttavia, ad elevate temperature si manifestano delle caratteristiche negative, ad esempio fenomeni di crescita del grano che causano un aumento della resistività a bordo grano nel corso del funzionamento della cella [12][14][17].



Figura 6. Requisiti microstrutturali e funzioni dei componenti di una cella SOFC [12].

Risulta pertanto di fondamentale importanza cercare di minimizzare le perdite nell'ottimizzazione del dispositivo, garantendo le suddette proprietà dei materiali al fine di non compromettere le cinetiche di scambio, le proprietà di trasporto e microstrutturali.

È doveroso sottolineare che le prestazioni delle SOFC sono altamente dipendenti dalla temperatura operativa; da questa infatti derivano molti dei vantaggi relativi ai dispositivi SOFC che rendono tale tecnologia appetibile e attraente per applicazioni industriali. Attualmente, i sistemi SOFC sono operativi nell' intervallo di temperature tra 800-1000°C, dato che gli ossidi ceramici impiegati come elettroliti mostrano conducibilità ragionevoli di ioni  $O^{2-}$  a partire dai 700°C (Figura 7) [21]. Tali temperature assicurano un'elevata reattività e dunque un aumento della cinetica agli elettrodi (scambi di corrente) riducendo la polarizzazione [15][16]. Allo stesso tempo, ci sono numerosi aspetti negativi che derivano dalle alte temperature e riguardano la degradazione dei componenti della cella, come accennato precedentemente, riducendone sensibilmente il tempo di vita e imponendo costi elevati dei materiali: questo ha costituito l'ostacolo maggiore nel processo di commercializzazione delle SOFC [18][19].



**Figura 7.** Conducibilità ioniche totali in funzione della temperatura relative ai principali ossidi conduttori di ioni ossigeno per SOFC [21] (YSZ, (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>; CGO, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>; LSGM, La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>2.85</sub>; LAMOX, La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; Si-apatite, La<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> and Ge-apatite, La<sub>10</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

Alla luce di tali considerazioni, la ricerca scientifica è principalmente rivolta verso lo studio di materiali innovativi da utilizzare nei sistemi SOFC con l'obiettivo di diminuire le temperature operative. Una delle alternative più allettanti dal punto di vista dei materiali è rappresentata dall'introduzione degli elettroliti a conduzione protonica: l'energia di attivazione ridotta dei protoni durante il trasporto permette il funzionamento a temperature inferiori.

#### 2.4 Riduzione delle temperature operative: PCFC

Nello scenario tecnologico in cui si inseriscono, le celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC) emergono per le loro peculiari caratteristiche di flessibilità del combustibile, modulabilità, affidabilità, valori minimi di emissioni inquinanti e assenza di sostanze corrosive. Nonostante ciò, lo sviluppo commerciale delle SOFC non è avvenuto, in gran parte a causa delle elevate temperature operative, e l'elettrolita rappresenta il componente cruciale che determina tale parametro [15][16][18][20]. Per delle prestazioni ottimali della cella, l'elettrolita deve presentare una struttura densa e priva di difetti per minimizzare il crossover dei reagenti e allo stesso tempo un'elevata conducibilità ionica e una conducibilità elettronica assente. La più consolidata tecnologia SOFC al giorno d'oggi è basata su un elettrolita di zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ), che richiede temperature nell'intervallo 700-1000°C per l'attivazione. Queste elevate temperature richiedono lunghi tempi di attivazione, grandi quantità di energia per portare in temperatura la cella e l'utilizzo di materiali costosi per realizzare gli interconnettori al fine di evitare stress termici. Pertanto una delle sfide degli ultimi anni nell'ambito della ricerca sulle celle a combustibile punta a realizzare un sistema cella SOFC innovativo che generi le stesse densità di potenza ma in un intervallo di temperature intermedio, il cosiddetto IT-range, tra i 400-700°C.

Uno dei problemi principali cui si va inevitabilmente incontro nel tentativo di ridurre le temperature operative riguarda l'aumento della resistività dell'elettrolita e la polarizzazione agli elettrodi. È importante ricordare infatti che sia il trasporto ionico negli elettroliti ceramici sia le reazioni elettrochimiche agli elettrodi sono processi attivati termicamente, per cui in un sistema SOFC tradizionale operante al di sotto dei 700°C, la resistività dell'elettrolita limiterebbe fortemente i fenomeni di conduzione ionica. Una strategia possibile per minimizzare la resistività dell'elettrolita a temperature intermedie consiste nella riduzione dello spessore dell'elettrolita, essendo direttamente proporzionale all'impedenza (Figura 8) [95][96]. Inoltre, la produzione di elettroliti al di sotto dei 20  $\mu$ m richiede tecniche di deposizione specifiche [74][76][77] su un substrato che funge da supporto meccanico: in quest'ottica, l'anodo è preferibilmente utilizzato come componente supportante del sistema SOFC.



**Figura 8. (a)** Valori di resistenza di area specifica per una cella SOFC con elettrolita in Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC20) di 12 – 21 - 40μm, supportata da anodo in Ni-Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> (Ni/GDC20) e utilizzando catodo in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF). **(b)** Relativi valori di voltaggio e potenza prodotta delle SOFC. [95]

In alternativa agli elettroliti conduttori di ioni ossigeno, negli ultimi decenni hanno suscitato crescente interesse gli elettroliti ceramici a conduzione mista, ovvero in grado di trasportare sia ioni  $O^{2-}$  che ioni H<sup>+</sup>. In particolare i materiali ceramici con tali caratteristiche sono prevalentemente ossidi con struttura perovskitica e fluoritica che presentano conducibilità protonica quando esposti a gas idrogeno o vapor d'acqua. Numerosi studi hanno dimostrato che il processo di trasporto protonico richiede un'energia di attivazione inferiore al caso degli ioni  $O^{2-}$ , passando da valori di 0.9-1.9eV a valori di 0.3-0.6eV per gli ioni H<sup>+</sup> [20][25][26][40], misurate per i ceramici di interesse. È facile intuire pertanto che energie di attivazione inferiori corrispondono ad una migliore conducibilità protonica nell'intervallo di temperature intermedio. La facilità con cui si realizza la migrazione dei protoni attraverso questi materiali ceramici rappresenta una delle ragioni per cui gli ossidi a conduzione protonica sono considerati così allettanti come nuovi elettroliti nei sistemi SOFC.

Un ulteriore grande vantaggio dell'impiego di elettroliti a conduzione protonica sta nel fatto che, laddove ci sia gas idrogeno come combustibile in input, l'acqua è prodotta al catodo e non all'anodo, come accade nel caso degli elettroliti convenzionali a conduzione O<sup>2-</sup> a causa della ricombinazione elettrochimica. La produzione di acqua dal lato ossidante (catodo) permette di evitare la diluizione del combustibile con l'acqua prodotta. È dunque permesso il consumo completo di idrogeno, mentre in una SOFC convenzionale per raggiungere tale situazione sarebbe necessario un sistema di ricircolo del gas all'anodo attraverso un condensatore che separi il combustibile dal vapore prodotto, compromettendo l'efficienza totale del dispositivo.



**Figura 9.** Schematizzazione dei processi in una cella SOFC caratterizzata da: (a) elettrolita conduttore di ioni ossigeno e (b) elettrolita a conduzione protonica. [21]

Tali considerazioni hanno portato alla nascita di una tipologia innovativa di celle a combustibile capace di lavorare nell'intervallo di temperature intermedie e denominate Proton Ceramic Fuel Cells (PCFC), più precisamente indicate come una sotto categoria delle Solide Oxide Fuel Cells (SOFC). Infatti, è importante sottolineare che, a meno della carica trasportata dall' elettrolita, in una PCFC restano invariate la struttura, gli elettrodi e i dispositivi ausiliari rispetto ad una cella SOFC (Figura 9). Questo permette di sfruttare l'esperienza e la maturità tecnologica raggiunta dai sistemi SOFC per sviluppare prototipi di celle a combustibile a conduzione protonica ottimizzando le tecniche di produzione e il processo di selezione dei materiali, con l'obiettivo di avvicinarsi alle alte efficienze delle SOFC tradizionali.

Alla luce di tali considerazioni, risultano cruciali da un lato lo sviluppo di nuovi elettroliti altamente conduttivi e chimicamente stabili, dall'altro l'ottimizzazione delle tecniche di deposizione di film sottili elettrolitici al fine di ridurre le temperature operative del sistema SOFC [20][40].

### **3. OSSIDI CERAMICI A CONDUZIONE PROTONICA**

#### 3.1 Selezione della struttura cristallina

I componenti di una cella a combustibile a ossidi solidi a conduzione protonica comprendono:

- Un elettrolita con struttura densa, impermeabile ai gas e conduttore di protoni;
- Un anodo a struttura porosa con proprietà catalitiche e con buona conducibilità ionica ed elettronica;
- Un catodo a struttura porosa, con proprietà catalitiche di conduzione ionica ed elettronica;
- Interconettori ed altri componenti di supporto.

Focalizzando l'attenzione sul componente elettrolitico, su cui è incentrato questo lavoro di tesi, è importante ricordare i requisiti chiave che si devono tener presenti per la scelta del materiale:

- Struttura completamente densa al fine di evitare il contatto tra gas ossidanti e riducenti presenti agli elettrodi;
- Elevata conducibilità protonica;
- Elevata resistività elettronica (conducibilità elettronica trascurabile);
- Stabilità chimica in atmosfere altamente ossidanti e riducenti nelle condizioni operative della cella;
- Resistenza agli shock termici;
- Durabilità, reperibilità e basso costo.

I primi materiali ad essere considerati per la conduzione protonica in celle a combustibile sono stati i cerati di bario (BaCeO<sub>3</sub>) e i cerati di stronzio (SrCeO<sub>3</sub>) grazie alle attività sperimentali di Iwahara et al. negli anni '80 [22][23][24][55]; essi dimostrarono come questi ossidi presentassero elevata conducibilità protonica quando esposti ad atmosfere umide contenenti gas idrogeno. La struttura cristallografica di tali ossidi è del tipo perovskitico, e in particolare i composti a base BaCeO<sub>3</sub> sono tutt'oggi presi come riferimento tra gli ossidi ad elevata conducibilità protonica, nonostante diversi tipi di ossidi siano stati oggetto di studio nel corso degli anni. La Figura 10 mostra i valori di conducibilità protonica di vari ossidi calcolati da Kreuer per un ampio intervallo di temperature [27][28][29][30][31]. Oltre alle perovskiti, sono stati presi in considerazione ossidi binari di terre rare con struttura fluoritica (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ossidi ternari con struttura del tipo pirocloro (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).



Figura 10. Conducibilità protoniche di vari ossidi calcolate da Kreuer [28] sulla base dei dati sperimentali ottenuti da Norby e Larring [31]. Le conducibilità relative agli ossidi perovskitici sono riportate in grassetto.

I risultati ottenuti sperimentalmente da Kreuer dimostrano chiaramente che gli ossidi a struttura perovskitica (Figura 11) mostrano i maggiori valori di conducibilità protonica, ponendo le basi per definire le caratteristiche chimiche e strutturali dei materiali che presentano tale proprietà. Una perovskite ideale presenta la formula generica ABO<sub>3</sub>, dove i siti A sono occupati tipicamente da elementi delle terre alcaline o terre rare, come il bario, lo stronzio o il lantanio, mentre i siti B sono occupati da un elemento tetravalente, come il cerio, il titanio, lo stagno e lo zirconio. La struttura perovskitica pura presenta una struttura cubica a facce centrate (FCC) con gli atomi A sui vertici, l'atomo B al centro e gli atomi di ossigeno sulle facce [18][20].



**Figura 11.** Struttura cristallina di una perovskite ABO<sub>3</sub>. Le sfere rosse indicano i siti del catione A, la sfera grigia il catione B e le sfere blu si riferiscono agli ioni ossigeno [20].

La conservazione della struttura cubica dipende essenzialmente dal raggio ionico degli elementi presenti all'interno del reticolo cristallino. Il grado di distorsione della struttura perovskitica dalla struttura cubica ideale può essere espresso dal fattore di tolleranza di Goldschmidt (t):

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

dove  $R_A$  e  $R_B$  rappresentano i raggi ionici dei cationi che occupano i siti A e B rispettivamente, mentre  $R_0$  è il raggio ionico dell'ossigeno. Le perovskiti con una struttura cubica possiedono un fattore di tolleranza che oscilla intorno all'unità, mentre valori compresi tra 0.75< t <0.90 appartengono tipicamente a perovskiti con struttura ortorombica stabile [20] [50].

Sulla stessa linea, Bonanos [34] riassume come segue i requisiti necessari ad una perovskite per realizzare la conduzione protonica:

- 1. Presenza di vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino, di tipo strutturale o derivate dall'introduzione di un elemento dopante (doping);
- 2. Capacità di assorbimento di ioni idrogeno in atmosfere contenenti acqua o idrogeno;
- 3. Capacità di trasferimento rapido dei protoni attraverso la struttura.

Com'è noto, la presenza di vacanze di ossigeno è fondamentale anche nel caso di conduttori di ioni ossigeno, ma laddove si verificano allo stesso tempo le condizioni termodinamiche favorevoli all' assorbimento dissociativo di molecole di acqua, le energie di attivazione per il trasferimento dei protoni sono inferiori e si realizza la conduzione protonica.

Nei paragrafi seguenti sono approfonditi i meccanismi che portano alla formazione e al trasferimento dei difetti protonici nelle strutture di tipo perovskitico, discutendo non solo le caratteristiche chimiche e strutturali degli ossidi ma anche le strategie di ottimizzazione dei materiali.

#### 3.2 Formazione dei difetti protonici

Lo ione idrogeno  $H^+$  (comunemente indicato con il termine protone) interagisce fortemente con le nuvole elettroniche degli altri atomi ed è un portatore di carica ma, a differenza degli altri ioni (cationi e anioni), possiede raggio e massa estremamente ridotti, una massa molto piccola, un basso numero di coordinazione ed è privo di nuvola elettronica. Un protone libero, data la sua elevata reattività, possiede una vita estremamente breve e reagisce immediatamente con nuvole elettroniche di atomi elettronegativi, ad esempio con ioni ossigeno all'interno di ossidi, portando alla formazione di ioni idrossido OH<sup>-</sup> [20][27][28][30][31][34][51].

Nell'ambito degli elettroliti per PCFC, diversi ossidi possiedono conducibilità protonica nell'intervallo di temperature 400-1000°C. Per le strutture perovskitiche ABO<sub>3</sub>, la reazione principale che porta alla formazione di difetti protonici è l'assorbimento dissociativo delle molecole di acqua, il quale richiede a sua volta la presenza di vacanze di ioni ossigeno  $(V_0^{\bullet\bullet})$  all'interno del reticolo. Le vacanze possono essere originate intrinsecamente sintetizzando delle perovskiti non stechiometriche variando il rapporto tra gli elementi costituenti, oppure estrinsecamente introducendo un elemento dopante M. Nel caso degli ossidi perovskitici, la strategia tipicamente adottata è la sostituzione parziale del catione tetravalente del sito B con un catione a valenza inferiore (AB<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>), tipicamente trivalente, mentre  $\delta$  rappresenta la carenza di ossigeno per cella. L'introduzione di un elemento trivalente a sostituzione del catione del sito B genera uno scompenso di carica all'interno della cella, di conseguenza per mantenere la neutralità della cella si generano delle vacanze di ossigeno. Tale fenomeno può essere schematizzato come segue, nella notazione di Kröger-Vink [32]:

$$2B_B^X + O_0^X + M_2O_3 \leftrightarrow 2M'_B + V_0^{\bullet\bullet} + 2BO_2 \tag{1}$$

Esponendo a questo punto la perovskite ad un'atmosfera umida, le molecole di acqua provenienti dalla fase gassosa si dissociano in ioni idrossido e protoni: i primi vanno ad occupare una vacanza di ossigeno, i secondi formano legami covalenti con gli ossigeni reticolari. La reazione di assorbimento dell'acqua è data da:

$$H_2O + V_0^{\bullet\bullet} + O_0^X \leftrightarrow 2 \ (OH)_0^{\bullet} \tag{2}$$

dove  $O_0^X$  è l'ossigeno nel suo sito reticolare e  $OH_0^{\bullet}$  sono i due protoni localizzati sugli ioni ossigeno, ovvero i due difetti protonici carichi positivamente. Ovviamente, gli ioni idrossido  $OH_0^{\bullet}$  possono diffondersi in tutto il bulk solo se accompagnati dalla continua diffusione delle vacanze di ossigeno. Questo implica che tali ossidi, al variare delle condizioni termodinamiche, mostreranno una conducibilità di ioni ossigeno o una conducibilità protonica. In particolare, dato che si tratta di una reazione esotermica, alte temperature e atmosfere secche favoriranno la conduzione di ioni ossigeno, mentre a basse temperature e in atmosfere umide saranno i protoni a dominare i meccanismi di trasporto [28]. Alla luce di queste considerazioni, la concentrazione degli ioni idrossido sarà regolata dalla costante di equilibrio termodinamica della reazione di assorbimento dell'acqua seguendo un andamento di tipo Arrhenius con la temperatura. Generalmente, è possibile misurare sperimentalmente la concentrazione di difetti protonici in funzione della temperatura eseguendo una termogravimetria (TGA), in quanto la formazione di questi ultimi è accompagnata da un aumento di peso equivalente al peso molecolare dell'acqua [28]. Pertanto, è possibile valutare le isobare di idratazione normalizzate al variare della temperatura e determinare la temperatura di deidratazione, che è indice non solo del limite di solubilità dei protoni (saturazione protonica), ma anche della stabilità dei difetti protonici. Di seguito in Figura 12 sono riportate le isobare di idratazione di idratazione ottenute nei lavori di Kreuer [27][28][29] per diversi ossidi a struttura perovskitica e i corrispondenti andamenti delle costanti di equilibrio termodinamico della reazione (2) calcolati dalla concentrazione di difetti protonici  $[OH_0^{\bullet}]$ .



Figura 12. (a) Isobare di idratazione per ossidi a struttura perovskitica ottenuti dalle analisi termogravimetriche (TGA). (b) Andamento delle corrispondenti costanti di equilibrio relative alla reazione di idratazione (2). [28]

I risultati sperimentali ottenuti da Kreuer suggeriscono che la stabilità dei difetti protonici aumenta all'aumentare della basicità degli ossidi. In particolare, le costanti di equilibrio aumentano nell'ordine  $Sr \rightarrow Ba$  per l'occupazione dei siti A e nell'ordine  $Ti \rightarrow Nb \rightarrow Zr \rightarrow Ce$  per l'occupazione dei siti B. Dai dati in Figura 12(a) e 12(b) emerge inoltre che le perovskiti a base BaZrO<sub>3</sub> e BaCeO<sub>3</sub> mostrano le maggiori concentrazioni di difetti protonici incorporati nel reticolo.

La determinazione della costante di equilibrio e dunque del limite di saturazione protonica non è sempre coerente con i valori teorici ottenuti tramite l'equazione di tipo Arrhenius. Tali deviazioni, non prevedibili dalla termodinamica, dipendono dalle caratteristiche strutturali dell'ossido considerato e in particolare dal grado di distorsione della cella rispetto al reticolo cubico ideale delle perovskiti. È possibile osservare in Figura 12(a) che le perovskiti cubiche (con isobare in grassetto) mostrano dei limiti di saturazione oltre l'80%, ma tale valore va via via diminuendo se si considerano strutture perovskitiche

con deviazione crescente dalla simmetria cubica ideale. In particolare, la distorsione della struttura reticolare implica che i siti dell'ossigeno non siano equivalenti tra di loro ma caratterizzati da densità elettroniche differenti a causa della deviazione reticolare. Pertanto durante la reazione di assorbimento di una molecola anfotera come l'acqua, le vacanze si comporteranno da acidi assorbendo ioni idrossido mentre gli ossigeni reticolari da basi. Come conseguenza, la capacità di assorbimento dell'acqua da parte dell'ossido è influenzata.

In quest'ottica, anche la scelta dell'elemento dopante, la cui introduzione può avere un effetto di riduzione della simmetria reticolare, diventa critica per la stabilità dei difetti protonici all'interno della perovskite. Dal punto di vista termodinamico, la formazione di difetti protonici è virtualmente indipendente dalla concentrazione di dopante a patto che tale elemento non vada a turbare la densità elettronica dell'ossigeno reticolare, sottolineando l'importanza dell'interazione O-H per la stabilità dei difetti protonici.

La relazione tra la concentrazione di elemento dopante e delle vacanze di ossigeno è indicata come [33]:

$$[V_0^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[M] \tag{3}$$

Di conseguenza, in accordo con la reazione di assorbimento dissociativo dell'acqua (1), la concentrazione di difetti protonici  $[OH_0^{\bullet}]$  corrisponde, data la (3), alla concentrazione di elemento dopante introdotto:

$$[OH_0^{\bullet}] = 2[V_0^{\bullet\bullet}] = [M] \tag{4}$$

#### 3.3 Mobilità dei difetti protonici

Considerando gli ossidi ceramici a struttura perovskitica, è possibile affermare che il meccanismo di conduzione dei difetti protonici è basato su due fenomeni consecutivi: la diffusione rotazionale del difetto protonico e il trasferimento del protone verso uno ione ossigeno adiacente [20].



Figura 13. Schematizzazione del meccanismo di trasporto dei difetti protonici negli ossidi a struttura perovskitica, da uno ione ossigeno A ad uno ione ossigeno B adiacente. [20]

Facendo riferimento alla Figura 13, nella quale due ossigeni adiacenti sono contraddistinti dalle lettere A e B, è possibile osservare come il bending (deformazione) del legame tra il catione e l'ossigeno A risulti cruciale per la migrazione del protone da A a B. La diminuzione della distanza tra l'ossigeno A e l'ossigeno B comporta infatti la diminuzione della barriera energetica per il trasferimento del protone, consentendo a quest'ultimo di formare un legame con l'atomo di ossigeno B. In questa posizione il protone può ruotare intorno all'ossigeno B e migrare verso un ulteriore atomo di ossigeno, ripetendo il processo descritto.

Come introdotto nel paragrafo precedente, uno dei fattori che influenza l'energia di attivazione per la mobilità protonica è costituito dal grado di distorsione della struttura perovskitica. In particolare, la presenza di siti ossigeno non equivalenti implica differenti energie di legame  $O-H^+$  e dunque energie di attivazione più elevate, rendendo la migrazione dei protoni più difficoltosa [27][28][34][35].

Allo stesso modo, anche l'introduzione di cationi dopanti può avere effetti sulla mobilità dei difetti protonici, considerando le perturbazioni chimiche che ne derivano all'interno del reticolo. Generalmente, gli elementi dopanti con valenza diversa sono selezionati in base alla migliore compatibilità in termini di raggio ionico. Tuttavia, nel caso degli ossidi a conduzione protonica questa strategia non risulta valida in quanto le proprietà elettroniche sono influenzate principalmente dall'interazione con la configurazione elettronica dell'elemento dopante piuttosto che dal raggio ionico [28][51].



Figura 14. Energie di attivazione per la mobilità protonica in funzione della concentrazione di dopante nei cerati e negli zirconati di bario. [28]

La Figura 14 mostra le energie di attivazione per la mobilità protonica in funzione della concentrazione di Y come elemento dopante nel caso dei cerati di bario (Y:BaCeO<sub>3</sub>) e degli zirconati di bario (Y:BaZrO<sub>3</sub>). È interessante notare come per gli zirconati di bario, l'energia di attivazione per la mobilità protonica e, di conseguenza, la costante di equilibrio termodinamica dell'idratazione siano pressoché invariate per differenti concentrazioni di Y. Nonostante dal punto di vista strutturale l'introduzione di ioni Y porta ad un'espansione del reticolo di BaZrO<sub>3</sub>, l'ittrio di fatto non modifica né la configurazione elettronica della matrice ospitante né le proprietà acido/base degli ossigeni di coordinazione [28][29][35].

Tuttavia, l'andamento più comune per quanto riguarda l'influenza degli elementi dopanti è una diminuzione della mobilità protonica ed un aumento dell'energia di attivazione all'aumentare della concentrazione di elemento dopante. Il caso dei cerati di bario dopati con Y è rappresentativo per la maggior parte degli ossidi [20][27][28][34].

#### 3.4 Perovskiti a conduzione protonica

Al giorno d'oggi, la sfida dei ricercatori nell'ambito delle PCFC è incentrata sullo sviluppo di un elettrolita che soddisfi allo stesso tempo due dei requisiti essenziali elencati nel paragrafo 3.1: un'elevata conducibilità protonica, associata ad una buona stabilità chimica alle condizioni operative della cella. Dai numerosi studi condotti in letteratura emerge come nell'ambito degli ossidi conduttori a conduzione protonica, i più elevati valori di conducibilità siano raggiunti dalle perovskiti a base BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> [22][27][28][29][34][55][56][57]. Nelle Figure 15 (a) e 15 (b) [21][35] sono riportate le conducibilità raggiunte da diverse perovskiti al variare della temperatura. In particolare tra i cerati, la Figura 15 (b) [35] mostra come i cerati di bario Y:BaCeO<sub>3</sub> presentino una conducibilità totale maggiore rispetto cerati di stronzio Y:SrCeO<sub>3</sub> in quanto possiedono un'energia di attivazione per la mobilità protonica inferiore, dovuta alla minore distorsione della cella ortorombica nei cerati di bario Y:BaCeO<sub>3</sub>. Per quanto riguarda gli zirconati, è ampiamente dimostrato in letteratura [28][29][56][58] che gli zirconati di bario dopati con ittrio Y:BaZrO<sub>3</sub> combinano un'elevata conducibilità di bulk ad un'alta stabilità chimica, ma il loro utilizzo pratico come elettrolita a conduzione protonica per le PCFC risulta limitato dall'elevata resistività a bordo grano, che compromette la conducibilità protonica totale, e dalle elevate temperature di sinterizzazione, che arrivano a 1600-1700°C [56][58][59][60][62]. Tuttavia, è possibile risolvere tale problema intervenendo sulla stechiometria con l'introduzione di piccole quantità di BaCeO3, ed ottimizzando le tecniche di fabbricazione dell'elettrolita, ad esempio impiegando opportuni sintering aid [73].



Figura 15. (a) Conducibilità ioniche totali relative ai principali ossidi conduttori protonici [21] e (b) conducibilità protoniche di Y:SrCeO<sub>3</sub> e Y:BaCeO<sub>3</sub> [35], in grafici tipo Arrhenius.

Nell'ambito dello sviluppo di celle a combustibile a conduzione protonica, la ricerca di un materiale che rappresenti un compromesso accettabile tra conducibilità protonica e stabilità chimica ha spinto la comunità scientifica a focalizzare l'interesse sui cerati e sugli zirconati di bario, grazie alle rispettive caratteristiche prestazionali. Le perovskiti a base BaCeO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub> mostrano infatti un comportamento complementare in termini di conducibilità protonica e stabilità chimica. Pertanto, nei paragrafi successivi sono approfondite le caratteristiche di tali perovskiti al fine di porre le basi per la selezione del materiale elettrolitico più idoneo al processo di deposizione analizzato nel presente lavoro di tesi.

#### 3.4.1 Conducibilità protonica delle perovskiti a base BaCeO<sub>3</sub> vs BaZrO<sub>3</sub>

La strategia più utilizzata per promuovere la formazione e la mobilità dei difetti protonici è la sostituzione parziale del sito B tetravalente della perovskite (Ce<sup>4+</sup> o Zr<sup>4+</sup>) con un elemento trivalente. In particolare, tra gli elementi delle terre rare quali  $Y^{3+}$ , Gd<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup> l'ittrio è emerso in quanto ha portato ai valori di conducibilità protonica maggiori, come mostrato in Figura 16. Gli effetti dell'introduzione dell'ittrio sono dovuti ad un ridotto raggio ionico e all'elevata elettronegatività del catione, che portano ad un significativo aumento della stabilità e della mobilità dei protoni [20][27][28][34][39].



**Figura 16.** Conducibilità protoniche per i sistemi A:BaCeO<sub>3</sub> e A:BaZrO<sub>3</sub> al variare dell'elemento dopante e della concentrazione di Zr (x) a T=100°C e T=600°C. [28]

Per quanto riguarda il reticolo cristallino, l'introduzione dell'ittrio nello zirconato di bario BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BZY) non provoca variazioni significative nella cella, che mantiene la geometria cubica, tipica dello zirconato non dopato del BaZrO<sub>3</sub>. Al contrario, i cerati di bario BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BCY) presentano distorsione rispetto alla struttura cubica ideale che dipende dalla concentrazione di Y introdotto (Figura 17). Inoltre, i BCY mostrano polimorfismo, passando da una struttura ortorombica ad una cubica all'aumentare della temperatura [28][36][50][52][63]. Nel confronto tra

sistemi dopati con terre rare, i cerati di bario dopati con Y raggiungono i maggiori valori in termini di conducibilità protonica (>10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> a 600°C) [18][20][51].



Figura 17. Strutture cristalline delle perovskiti BaZrO<sub>3</sub> e BaCeO<sub>3</sub>, rispettivamente con geometrie cubica e ortorombica [49].

Per quanto riguarda gli zirconati BZY, l'elevata stabilità e simmetria della struttura cristallina dovrebbero assicurare elevate capacità di trasporto protonico. In effetti, la conducibilità del bulk dei BZY è la più elevata in assoluto tra le perovskiti (Figura 15 a), ma l'elevata resistività a bordo grano fa crollare la conducibilità totale che risulta inferiore a quella dei BCY (Figura 16). L'origine di tale caratteristica va ricercata nella refrattarietà indotta dalla presenza dello zirconio, che rende più problematico il processo di sinterizzazione: per raggiungere un grado di densificazione adeguato all'utilizzo come elettrolita, infatti, gli zirconati di bario richiedono temperature di trattamento termico molto elevate (1500-1600°C) [37][46][58][59][60][61][62], tecnologicamente poco pratiche. Una ridotta crescita dei grani in caso di temperature di sinterizzazione insufficienti porta ad un'elevata superficie di bordi di grano: questi ultimi rappresentano delle regioni di discontinuità della simmetria reticolare che ostacolano la mobilità dei protoni. Pertanto, considerando la difficile processabilità ed i conseguenti valori ridotti di conducibilità totale, gli zirconati di bario sono scarsamente impiegati per l'applicazione in esame.

x	Trattamento termico[°C/h]	Densità relativa [%]	Referenza
0.1	1600/6	74	Dahl et al. [64]
0.15	1670/24	95.5	Park et al. [65]
0.2	1500/5	65.7	Guo et al. [62]
0.2	1400/10	78.3	Sawant et al. [46]
0.2	1600/8	80	Fabbri et al. [40]

**Tabella 3.** Trattamenti di sinterizzazione e densità relative raggiunte degli ossidi BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> preparati con il metodo sol-gel.

#### 3.4.2 Stabilità chimica delle perovskiti a base BaCeO<sub>3</sub> vs BaZrO<sub>3</sub>

Uno degli elementi chiave riguardanti lo sviluppo tecnologico delle PCFC riguarda il miglioramento della durabilità del sistema rispetto alle SOFC tradizionali: in particolare la stabilità dei materiali costituenti la cella alle temperature e alle atmosfere operative rappresenta un requisito fondamentale.

Considerando che la capacità di formazione e la stabilità dei difetti protonici sono legate ad un comportamento preferenzialmente basico della struttura perovskitica e che la presenza di un'atmosfera umida è indispensabile per la formazione dei difetti protonici, bisogna tener presente che quest'ultima può compromettere la stabilità chimica delle perovskiti. Nel caso dei cerati di bario, ad esempio, il carattere basico della struttura rende questi materiali reattivi in presenza di gas acidi [40][42][46][48][54]. L'eventuale formazione di specie estranee a seguito delle reazioni con l'atmosfera operativa potrebbe impedire localmente i meccanismi di formazione e trasporto dei difetti protonici, compromettendo la conducibilità ionica totale. Durante il funzionamento della cella, l'ambiente gassoso circostante contiene specie aggressive, principalmente  $CO_2$  e  $H_2O$  (anfotero), che possono causare problemi di stabilità sulla base delle reazioni di idratazione e carbonatazione:

$$BaCeO_3 + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + CeO_2$$
(5)

$$BaCeO_3 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + CeO_2 \tag{6}$$

In particolare, i cerati di bario interagiscono con queste specie gassose in un ampio intervallo di condizioni termodinamiche. Tra le due possibili reazioni, è stato dimostrato che la reazione di idratazione (5) non rappresenta un problema alle temperature operative di interesse [20][65][70][71][72].

Per quanto riguarda la reazione di carbonatazione invece, i cerati di bario risultano molto reattivi in atmosfere di  $CO_2$  nell'intervallo di temperature di interesse (500-600°C) per pressioni parziali anche molto basse di anidride carbonica. In questo contesto gli zirconati di bario si distinguono per la loro stabilità chimica sia in presenza di vapor acqueo sia di  $CO_2$ . Dal punto di vista termodinamico infatti, la carbonatazione della struttura cristallina avviene solo per pressioni parziali considerevoli, come mostrato in Figura 18 [28][40][46][51].



**Figura 18.** Equilibri di formazione dei carbonati per diverse perovskiti pure e costante di equilibrio delle corrispondenti reazioni di idratazione (K<sub>hydr</sub>) per le stesse strutture contenenti 10% di elemento dopante [28].


**Figura 19.** Diffrattogrammi delle perovskiti: (a) BCY e (b) BZY prima e dopo un trattamento a 900°C in atmosfera di CO<sub>2</sub> pura. [46]

Nel caso di una cella alimentata ad idrogeno puro, gli zirconati di bario presentano una straordinaria stabilità chimica per tutte le condizioni operative e i cicli termici; tuttavia atmosfere particolarmente aggressive che potrebbero originarsi dal consumo di combustibili idrocarburici, possono compromettere la durabilità del sistema anche nel caso dei BZY. A sottolineare la marcata differenza nel comportamento dei BCY e dei BZY in presenza di CO<sub>2</sub>, sono state riportate in Figura 19 le curve diffrattometriche relative a campioni di BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> e BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> prima e dopo l'esposizione ad atmosfera di CO<sub>2</sub> pura a 900°C [46]: si nota come a valle del test il BCY presenti estesa carbonatazione (BaCO<sub>3</sub>), mentre il BZY resti praticamente inalterato. Va comunque sottolineato come un trattamento così aggressivo non è rappresentativo delle reali condizioni di funzionamento di una cella, ma è necessaria la rappresentazione ai fini della comprensione delle proprietà delle due strutture considerate.

Alla luce di queste considerazioni, emerge come sia i cerati che gli zirconati di bario presentino caratteristiche complementari: i primi raggiungono migliori prestazioni in termini di conducibilità ioniche, i secondi permettono un significativo aumento della durabilità. Le due perovskiti risultano completamente solubili l'una nell'altra: sono stati pertanto condotti numerosi studi relativi alle soluzioni solide miste a base BaCeO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> al fine di ricercare la stechiometria ottimale che permette di sfruttare le proprietà di entrambi [20][28][51]. Tali sistemi sono indicati come BaCe<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BZCY). Per ottenere un'efficace valutazione di questa tipologia di elettroliti sulle prestazioni e sulla stabilità della cella, è necessario mantenere la stechiometria come unica variabile per non influenzare il comportamento della cella durante i test. Per tale motivo, la metodologia di studio utilizzata in letteratura per la caratterizzazione delle proprietà di trasporto di questi

elettroliti prevedono il test di pellet di elettrolita sulle cui estremità vengono applicati due elettrodi in platino. [37][38][40][46]

Composizione	Formazione di BaCO3	Intervallo di stabilità	Referenza
$BaCe_{0.8-x}Zr_{x}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	$0 \le x \le 0.4$	$0.5 \le x \le 0.8$	Guo et al. [62]
$BaCe_{0.8-x}Zr_{x}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	$0 \le x \le 0.3$	$0.5 \le x \le 0.8$	Fabbri et al. [40]
BaCe <sub>0.8-x</sub> Zr <sub>x</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	$0 \le x < 0.4$	$0.4 \le x \le 0.8$	Sawant et al. [46]

**Tabella 4.** Intervalli di formazione di BaCO<sub>3</sub> e di stabilità di perovskite BZCY con concentrazioni variabili di Zr (x).



**Figura 20.** Analisi termogravimetriche relative alle perovskiti  $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  (BCY),  $BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  (BCZY2),  $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  (BCZY4),  $BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  (BCZY6),  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  (BZY8), in atomosfera di CO<sub>2</sub> pura. [46]

Come è possibile osservare in Figura 20, per frazioni di Zr (x) inferiori a 0.4, il materiale risulta essere altamente reattivo in presenza di atmosfere contenenti  $CO_2$  e per temperature superiori ai 500°C, lasciando presagire una scarsa durabilità della cella in condizioni operative. Dall'altro lato, una forte riduzione della concentrazione di cerio porta ad un crollo della conducibilità ionica a causa dell'aumento della resistività a bordo grano tipica degli zirconati, come è chiaramente visibile nella Figura 21. L'analisi della letteratura evidenzia che le stechiometrie maggiormente impiegate per l'ottenimento di elettroliti PCFC comprendono sia cerati di bario

dopati con Y e piccole concentrazioni di Zr (BaCe<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>, 0.1  $\leq$  Zr  $\leq$  0.2) sia stechiometrie BZCY con frazioni di Zr fino a 0.7 [45][48][62][67][68][69].



**Figura 21.** Conducibilità ionica totale degli elettroliti BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> con 0.0  $\leq$  x  $\leq$  0.8 [40]

### 3.5 Tecniche di deposizione di film sottili di elettrolita

Nell'ambito delle celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFCs), le tecniche di fabbricazione dei film elettrolitici forniscono un contributo fondamentale alla riduzione delle temperature operative al di sotto degli 800°C. Parallelamente alla ricerca di nuovi materiali elettrolitici con elevata conducibilità ionica a temperature intermedie (500-600°C), che ha portato allo sviluppo delle perovskiti a conduzione protonica già descritte [21][23][28][44], anche la riduzione dello lo spessore dell'elettrolita, ad esempio realizzato tramite tecniche di deposizione fisica diretta sul supporto anodico poroso [74][76][77], può contribuire a ridurre l'impedenza del sistema.

La riduzione dello spessore dei film elettrolitici a conduzione protonica ha pertanto l'obbiettivo di ottenere film densi con uno spessore inferiore ai 5µm, in modo tale da minimizzare le perdite dovute alla migrazione protonica attraverso l'elettrolita. A questo scopo è possibile applicare numerose tecniche di produzione di film sottili che includono: tecniche di deposizione fisica in fase vapore (PVD, sputtering), tecniche di deposizione chimica in fase vapore (CVD), tecniche di deposizione laser (PLD), tecniche di deposizione elettroforetica (EPD), processi a partire da polveri ceramiche (tapecalendaring e screen printing). Gran parte di tali tecniche sono state investigate negli ultimi anni per l'ottenimento di film sottili elettrolitici di elevata qualità utilizzabili nelle PCFC [66][69][74][75][76][78][79][80][81][84]. Particolare attenzione è rivolta verso le tecniche di deposizione operanti in alto vuoto: nonostante siano intrinsecamente svantaggiose in termini di condizioni operative e di costi, queste permettono la produzione di film densi con spessori inferiori ai 5µm su substrati porosi, portando ad ottime prestazioni della cella finale [80][83][86][87].

Elettrolita	Tecnica di deposizione	Spessore [µm]	<i>OCV [V/</i> ° <i>C</i> ]	Referenza
$BaCe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3\text{-}\delta}$	e-beam PVD	4	1.05/600 1.09/500	Konwar et al. [87]
BaCe <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.35</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	PLD	2-4	1.02/600	Bae et al. [84]
BaCe <sub>0.55</sub> Zr <sub>0.30</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>3-δ</sub>	PLD	1.5	>1/600	Bae et al. [83]
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$		2-3	-	X7 1 / 1
BaZr <sub>0.84</sub> Y <sub>0.16</sub> O <sub>3-δ</sub>	KM Sputtering	6	-	Y azdı et al. $[80]$
BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	Sputtering	5	-	[00]
BaCe <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub>	EPD	5-9	1.10/550	Zunic et al. [69]

BaCe <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	PLD	0.7	1.08/530	Ito et al. [66]
BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	PLD	4	1.06/500 0.99/600	Pergolesi et al. [86]

Tabella 5. Stato dell'arte relativo alla produzione di film elettrolitici sottili in ambito PCFC.

Il requisito fondamentale per la validazione tecnologica di un processo risiede nella capacità di adattarsi alle portate industriali e al mercato di massa. Per tale motivo, nonostante siano riconosciute le potenzialità e i vantaggi derivanti dall'utilizzo delle tecniche di deposizione in alto vuoto, le tecniche industrialmente più diffuse per la preparazione di elettroliti per celle a combustibile ceramiche risultano le vie di processamento convenzionali quali screen printing e tape casting, in quanto intrinsecamente più economiche.

Tra le tecniche di deposizione fisica da vapore citate sopra, l'unica che garantisce buona scalabilità industriale è la deposizione fisica da vapore ottenuto tramite bombardamento con fascio elettronico.



### 3.5.1 Deposizione fisica in fase vapore e-beam (EB-PVD)

Figura 22. Schema di funzionamento della tecnica di deposizione PVD tramite cannone elettronico (e-beam) [88].

Le tecniche di deposizione fisica in fase vapore prevedono lo svolgimento di processi fisici che comprendono l'evaporazione, il trasporto e la successiva condensazione del materiale che costituisce il bersaglio. Con l'impiego di tecniche PVD è possibile, variando i parametri di processo, controllare la microstruttura, la stechiometria e lo spessore del film depositato.

La deposizione in fase vapore tramite cannone elettronico (EB-PVD) consiste nel bombardamento di un target che funge da anodo con un fascio elettronico emesso da un filamento di tungsteno. La deposizione avviene in una camera chiusa dove si realizzano condizioni di alto vuoto ( $p < 10^{-5}$  mbar) grazie a pompe collegate all'apparecchiatura. Un fascio elettronico deviato da un campo magnetico bombarda il materiale che costituisce il target, causandone l'evaporazione (Figura 22). La migrazione delle specie evaporate si realizza grazie alle condizioni di alto vuoto e avviene preferenzialmente verso l'alto a causa dei moti convettivi dovuti alla differenza di temperatura. Le specie evaporate si depositano dunque su tutte le superfici esposte alla linea di vista del target e condensano sulla superficie del substrato, andando a costruire un film il cui spessore dipenderà sostanzialmente dalla velocità di evaporazione indotta dal fascio elettronico e dal tempo della deposizione.

La principale difficoltà relativa a tecniche di deposizione in fase vapore come la e-beam PVD risiede nelle difficoltà che si incontrano nel tentativo di realizzare film sottili densi e privi di cricche utilizzando come supporto delle superfici molto porose, quali gli anodi. Substrati con un'elevata rugosità superficiale influenzano la morfologia del film depositato, risultando nella comparsa di macropori all'interfaccia substrato-elettrolita che portano ad un aumento della resistività. A tal proposito, la soluzione più adottata nella comunità scientifica consiste nell'applicazione di un cosiddetto strato funzionale (*functional layer*) a rugosità ridotta sull'elettrodo scelto come supporto per la deposizione dell'elettrolita, solitamente l'anodo [89][90]. In questo modo è possibile favorire la crescita di un film uniforme e assicurare la copertura completa del substrato, evitando la formazione di discontinuità (pinholes) dovute ad un'elevata rugosità della superficie (Figura 23). Gli effetti dell'impiego di un anodo funzionale sulla morfologia all'interfaccia anodo-elettrolita rendono questo metodo una soluzione semplice ed efficace per migliorare le performance delle PCFC.



Figura 23. Crescita non uniforme del film in presenza di una superficie rugosa e formazione di discontinuità.

Nell'ambito della fabbricazione di elettroliti sottili per PCFC, la tecnica EB-PVD rappresenta un territorio ancora inesplorato in letteratura. L'unico riscontro è costituito dal recentissimo lavoro di Konwar et al. [87], in cui è realizzato con successo un film di circa 4  $\mu$ m di elettrolita bilayer: uno composto dalla miscela La<sub>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (LSGM) e BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.2</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BZCY27), che funge da strato funzionale alla deposizione e incrementa l'adesione, e l'altro dall' elettrolita BZCY27, come mostrato in figura 24. L'ottenimento di un film denso e impermeabile ai gas è confermato dalle elevate potenze generate a valle dei test elettrochimici in idrogeno, riportati in tabella 5. I promettenti risultati sperimentali di tale studio pongono le basi per ulteriori investigazioni sull'effettivo utilizzo della tecnologia e-beam PVD per la deposizione di film sottili di ossidi a conduzione protonica, quali i cerati di bario dopati BCZY27.



**Figura 24.** Immagine SEM in sezione dell'interfaccia anodo-elettrolita depositato tramite tecnica ebeam PVD. Un layer compatibilizzante di LSGM-BZCY è stato depositato per migliorare l'adesione all'intefaccia. [87]

# **4. PARTE SPERIMENTALE**

## 4.1 Presentazione del progetto

L'attività di sviluppo sulle celle a combustibile ceramiche a conduzione protonica PCFC, condotta presso il Centro Ricerche Edison di Trofarello (To) è finalizzata alla realizzazione di un prototipo di PCFC alimentato ad idrogeno operativo nell'intervallo di temperatura 550-600°C (considerato intermedio nell'ambito delle SOFC). Lo sviluppo si basa sui materiali più promettenti secondo la recente letteratura scientifica, e i processi di preparazione sono stati selezionati al fine di valorizzare le competenze e la dotazione sperimentale del Centro Ricerche.

Il cuore dell'attività sperimentale è attualmente rivolto alla realizzazione e caratterizzazione di un prototipo di semi-cella PCFC altamente performante, tramite l'ottimizzazione del processo per la realizzazione di un film elettrolitico supportato da anodo per PCFC. La stechiometria BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZCY18) è stata selezionata in quanto possiede tra le più elevate conducibilità protoniche e un'ottima sinterizzabilità [40][91], se si considera la famiglia dei cerati di bario dopati con Zr. Per quanto riguarda le performance dell'elettrolita, è importante sottolineare che l'impedenza di quest'ultimo è proporzionale al suo spessore, cioè alla distanza che gli ioni devono percorrere tra i due elettrodi: la riduzione dello spessore dell'elettrolita porta quindi a prestazioni migliori di cella. Per tale ragione, l'obiettivo dello studio è stato incentrato sulla realizzazione di film elettrolitici con uno spessore finale di  $\sim 2 \mu m$ , ottenibili solo con tecniche di deposizione fisica da fase vapore (PVD). Tra queste, la tecnologia a disposizione del centro ricerche Edison è il processo di deposizione fisica tramite cannone elettronico (EB-PVD), che permette di depositare film uniformi di spessore controllato su un substrato anodico. L'utilizzo di tale tecnica per la produzione del componente elettrolitico trova applicazione già nell'ambito delle SOFC per la preparazione di elettroliti sottili di YSZ [74][77][78]. In ambito PCFC, l'utilizzo dell'EB-PVD trova scarsi riferimenti in letteratura [87] e lascia spazio per un approfondimento sperimentale al fine di verificarne la fattibilità (già dimostrata per altre tecniche di deposizione fisica quali Pulsed Laser Deposition (PLD) e sputtering). Finalità ultima di tale lavoro è pertanto la validazione dell'utilizzo della tecnologia EB-PVD per la deposizione di cerati zirconati di Ba.

La fattibilità del processo EB-PVD viene valutata essenzialmente sulla base dei seguenti due aspetti:

- La conservazione della struttura cristallina perovskitica e della stechiometria di partenza dell'elettrolita a valle del processo di deposizione, necessarie a garantire un'adeguata conducibilità protonica; a tal proposito sono state effettuate verifiche composizionali tramite diffrattometria a raggi X per valutare fenomeni di decomposizione dovuto al processo di deposizione.
- L'ottenimento di un film sottile omogeneo e denso, con buona adesione al substrato anodico e stabilità termo-meccanica alle temperature operative della

cella; analisi microstrutturali tramite microscopio SEM hanno permesso di valutare la struttura, la densità e l'interfaccia elettrolita-substrato.

Le caratteristiche del film sono state studiate al variare dei parametri del processo di deposizione EB-PVD (in particolare velocità di deposizione, temperatura del substrato e atmosfera di deposizione) e di quelli di post-trattamento termico (in particolare temperatura di trattamento, numero e durata degli step di post-trattamento), al fine di ricavare un processo ottimizzato per la suddetta stechiometria BZCY18.

Preliminarmente alla scelta del materiale ed alla messa a punto del processo di deposizione dell'elettrolita, è stato condotto un accurato studio dello stato dell'arte per la selezione del substrato anodico. L'anodo deve infatti presentare compatibilità con l'elettrolita in termini di meccanismi di conduzione, proprietà termo-meccaniche e reattività chimica all'interfaccia alle temperature operative. Si è preferito dunque scegliere per l'anodo un materiale con un comportamento e proprietà note al fine di ridurre le variabili in gioco nella validazione del processo EB-PVD. In particolare, il materiale utilizzato per l'anodo che presenta le maggiori garanzie nello stato dell'arte delle PCFC risulta essere un materiale composito costituito da una miscela di ossido di nichel e del materiale elettrolitico stesso (NiO-BZCY18 con rapporto 60:40% in peso). La fabbricazione dell'anodo con struttura porosa è stata realizzata tramite tape casting seguito dall'applicazione di uno strato anodico ad elevata area superficiale (Anode Functional Layer - AFL) tramite screen printing. La particolare morfologia e taglia delle particelle costituenti l'AFL conferisce una rugosità superficiale ridotta dell'anodo e dunque assicura una migliore adesione dell'elettrolita in fase in deposizione, e in fase di funzionamento della cella una migliore conducibilità ionica.

Le attività sperimentali sono state svolte presso il Centro Ricerche Edison di Trofarello (To) in collaborazione con il Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino e il gruppo "Materiali e Processi per Applicazioni Energetiche" del CNR-ISTEC di Faenza (Ra).

La polvere di partenza (BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> - BZCY18), fornita dall'azienda Cerpotech, Ceramic Powder Technology, è stata utilizzata per la realizzazione dei target utilizzati nel processo di deposizione.

### 4.2 Produzione dell'anodo

La produzione dell'elemento anodico è stata affidata al CNR-ISTEC (Centro Nazionale delle Ricerche – Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici) di Faenza (RA), un istituto specializzato nelle tecnologie di preparazione di manufatti ceramici. La collaborazione permette di sviluppare le attività sperimentali in modo sinergico: la produzione degli anodi presso il CNR-ISTEC procede parallelamente alla deposizione dell'elettrolita presso Edison, con reciproci feedback migliorativi.

La decisione di realizzare un substrato anodico composto da due strati con porosità diversa (anodo supportante + anodo funzionale) deriva da recenti studi [89][90] che hanno dimostrato come la presenza dell'Anode Functional Layer (AFL), costituito da grani di dimensioni inferiori rispetto allo strato supportante, incrementi le proprietà di trasporto protonico e favorisca le reazioni elettrochimiche, riducendo l'impedenza anodica totale. Inoltre, la taglia ridotta delle particelle costituenti l'AFL riduce la presenza di macropori all'interfaccia anodo-elettrolita riducendo la rugosità e garantendo un substrato più uniforme per la deposizione. L'introduzione dello strato di anodo funzionale risulta essere pertanto una soluzione semplice e efficace per incrementare le prestazioni delle celle a combustibile ad ossidi solidi.

Come già specificato nel paragrafo precedente, per la realizzazione dell'anodo sono state utilizzate polveri di ossido di nichel (NiO) e BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BZCY18), di granulometrie differenti per supporto e AFL, con un rapporto 60%:40% in peso. In particolare, per la realizzazione dell'anodo supportante via tape casting sono state miscelate in situ polveri di NiO e polveri di BZCY18 (BZCY18 coarse) con una dimensione media del grano maggiore (rispetto all'AFL) per ottenere una struttura finale caratterizzata da porosità più elevata. Per la realizzazione dell'anodo funzionale via screen printing sono state utilizzate delle polveri premiscelate nella stessa proporzione e caratterizzate da una granulometria più fine (BZCY18 thin) per ottenere una struttura finale più densa. Entrambe le polveri di BZCY18 sono state fornite da CerPoTech; di seguito in Tabella 6 sono state riportate le dimensioni medie del grano (d<sub>50</sub>) e l'area superficiale specifica (SSA) relative alle polveri.

Composizione	d50 [µm]	$SSA [m^2/g]$
BZCY18 thin	0.35	9.5
BZCY18 coarse	0.45	7.4
NiO-BZCY18 (60:40)	0.14	7

Tabella 6. Caratteristiche delle polveri di partenza riportate dalle schede tecniche CerPoTech.

Oltre alla produzione del substrato anodico con i metodi suddetti, il lavoro di ISTEC si è completato con le analisi delle proprietà dei materiali processati in termini di resistenza meccanica, microstruttura e conservazione della fase cristallina. Particolare attenzione è stata rivolta alla morfologia dell'anodo funzionale, a causa dell'importanza della rugosità del substrato nel successivo processo di deposizione dell'elettrolita, al fine di ottenere una buona adesione e crescita del film. Dalle immagini SEM (Figura 25) è possibile distinguere in sezione l'anodo supportante dall'anodo funzionale e, nell'immagine in top view, apprezzare la ridotta porosità dello strato AFL che andrà a contatto con l'elettrolita.



Figura 25. Immagini SEM relative ai substrati anodici NiO-BZCY18 forniti da ISTEC.

### 4.3 Produzione dei target di elettrolita

Le polveri di partenza per la produzione dei target di elettrolita BZCY18, destinati ad essere utilizzati nel processo di deposizione, appartengono allo stesso lotto impiegato nella fabbricazione dello strato di anodo supportante, ovvero CerPoTech BZCY18 coarse con  $SSA < 6m^2/g$ .

La produzione di target densificati di elettrolita risulta essere e di fondamentale importanza per il successivo processo di deposizione PVD tramite cannone elettronico. Infatti per una deposizione per via fisica ottimale è fondamentale l'impiego di un target altamente densificato (in particolare con densità > 90% rispetto alla densità teorica del materiale), al fine di garantire un'evaporazione controllata e ripetibile. Per tale motivo è essenziale garantire la conservazione della fase cristallina perovskitica a valle del processo di densificazione dei target. La composizione delle polveri di partenza è stata dunque esaminata attraverso analisi XRD per disporre di un riferimento utile a valutare gli effetti del trattamento di sinterizzazione. Gli step di fabbricazione dei target sono stati sviluppati e ottimizzati tramite misure di densità dei sinterizzati, attraverso un procedimento iterativo necessario per raggiungere le caratteristiche desiderate per il successivo processo di deposizione:

- Ottimizzazione del processo di formatura (variazione della forma, della pressione di pressatura e della quantità di solvente)
- Studio di sinterizzazione (da 8, 16, 24h@1350°C a 10@1450°C)
- Misure di densità
- Analisi composizionali

Si è partiti dalla formatura per pressatura uniassiale a singolo effetto delle polveri di BZCY18 con una pressione di 180 bar, ottenendo dei pellets (pressati di polveri) con un diametro di 12mm e un peso di 2.1g. Quindi i pellet sono stati sottoposti al trattamento termico di sinterizzazione per ottenere una struttura densa: la scelta della temperatura di trattamento è stata inizialmente limitata dalla temperatura massima del forno disponibile presso i laboratori Edison, pari a 1350°C in aria. Pertanto, una volta fissata la temperatura, sono state condotte delle cotture variando il tempo di mantenimento (dwelling time) a 8, 16 e 24 ore. Un trattamento prolungato ad elevata temperatura favorisce la densificazione ma aumenta al contempo il rischio di degradazione della fase cristallina perovskitica: in particolare, si può verificare la decomposizione del BZCY18 in BaO (volatile) e ceria variamente dopata (con Y e Zr). In questa prima fase, i parametri di sinterizzazione sono stati scelti in base all'esperienza maturata in Edison nella sinterizzazione di perovskiti di natura analoga (cerati di bario dopati). Tuttavia, la presenza di zirconio nella stechiometria oggetto del presente lavoro di tesi implica una maggiore refrattarietà e, di conseguenza, temperature di trattamento termico maggiori di 1350°C per raggiungere densità opportune.

Dallo studio della letteratura si evince infatti che, considerando i cerati zirconati di bario dopati con ittrio (BaZr<sub>y</sub>Ce<sub>0.8-y</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>), concentrazioni di zirconio crescenti aumentano le temperature di sinterizzazione a causa dell'aumento di refrattarietà della struttura

Composizione	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Densità relativa [%]	Fonte
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1400	10	-	Yazdi et al. [80]
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1400	9	-	Dailly et al. [92]
BaCe <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1300 1400 1500	5	74.7 % 93.5 % 96.2 %	Konwar et al. [93]
$BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	1400	10	95.5 %	Sawant et. al. [46]
BaZr <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.7</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3-δ</sub>	1500	5	91.36%	Guo et al. [62]

perovskitica fino ad oltre 1600°C per raggiungere la densificazione. La presenza di zirconio, tuttavia, aumenta notevolmente la stabilità chimica della fase cristallina.

 Tabella 7. Stato dell'arte relativo ai trattamenti di sinterizzazione e alle densità raggiunte dagli ossidi BZCY con composizione più simile al BZCY18 in uso per il presente lavoro.

A conferma di quanto trovato in letteratura, i trattamenti di sinterizzazione condotti a 1350°C per 8, 16 e 24 ore hanno portato a densità non soddisfacenti. Pertanto, facendo riferimento ai dati di letteratura relativi alle stechiometrie più simili a quella in uso (Zr=0.1 in rapporto stechiometrico) si è deciso di aumentare la temperatura di trattamento termico a 1450°C per un tempo di 10 ore. I trattamenti di sinterizzazione sono stati effettuati nei laboratori del DISAT del Politecnico di Torino.

Dopo aver ottimizzato il processo di sinterizzazione, si è reso necessario aumentare il diametro dei pellets per esigenze di processo, ossia disporre di una maggiore quantità di materiale durante la deposizione per realizzare il film elettrolitico in un unico step. Si è passati dunque alla formatura di target di 5.6g e 18mm di diametro. Per mantenere una buona densità "al verde" e compensare il prevedibile decremento di densità relativa dei target dovuto alla variazione del rapporto di forma, è stata introdotta una procedura di pressatura uniassiale a doppio effetto, che garantisce un profilo di densità più uniforme (Figura 26).



Figura 26. Profili di densità di polveri sottoposte a formatura uniassiale a singolo effetto e a doppio effetto, dove le zone più scure indicano maggiore densità.

Una volta raggiunta la densità desiderata per il target elettrolitico, sono state effettuate analisi XRD per escludere eventuali degradazioni della fase cristallina alle alte temperature di trattamento. La verifica composizionale è stata possibile confrontando raggi X dei pellet sinterizzati frantumati e polverizzati con i raggi X delle polveri di partenza.

Alla luce delle considerazioni svolte, con l'obiettivo di ottimizzare la produzione di target di BZCY18 in termini di densità e di evitare la decomposizione della fase cristallina, sono state effettuate le operazioni di formatura e di successivo trattamento di sinterizzazione secondo le specifiche riportate in Tabella 8.

Composizione	Diametro [mm]	Formatura	Temperatura [°C]	Tempo [h]
				8
12	12	Uniassiale a singolo effetto	1350	16
			24	
BaCe <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.1</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	12	Uniassiale a singolo effetto	1450	10
	18	Uniassiale a doppio effetto		10

 Tabella 8. Parametri di formatura e di trattamento termico dei target di BZCY18 analizzati durante le attività sperimentali.

### 4.4 Deposizione di film sottili via e-beam PVD

Obiettivo finale del processo di deposizione è quello di ottenere un film elettrolitico in BZCY18 caratterizzato da elevata densità, buona adesione al substrato anodico e tale da ricoprire in modo completo ed uniforme il substrato senza manifestare discontinuità o fratture. Lo spessore di riferimento selezionato per la deposizione è di 2-3 µm. Come introdotto nei paragrafi precedenti, l'ottimizzazione del processo è volta a stabilire se la tecnica EB-PVD può essere adottata per la deposizione di film sottili elettrolitici di BZCY18. I substrati adoperati in questa fase sono dei prototipi di forma quadrata con dimensioni di 10x10mm.

La deposizione da fase vapore con electron beam (EB-PVD) avviene in una camera collegata con due pompe da vuoto criogeniche (Figura 27) che permettono di raggiungere condizioni di alto vuoto ( $p < 10^{-5}$  mbar) e consiste nel bombardamento di un target con un fascio elettronico emesso da un filamento di tungsteno. Un fascio elettronico alimentato da 8kV e deviato da un campo magnetico bombarda il materiale che costituisce il target causandone l'evaporazione. Le specie evaporate, grazie alle condizioni di alto vuoto, si depositano su tutte le superfici esposte alla linea di vista. Il porta-campioni, che consente il posizionamento e la deposizione simultanea di più substrati, è collocato a circa 32cm al di sopra del target ed è dotato di un sistema di resistenze elettriche che permettono il pre-riscaldamento alla temperatura desiderata. La velocità di evaporazione dal target è direttamente collegata all'intensità di corrente di input del fascio elettronico, che è controllata costantemente dall'operatore per mantenere la velocità di deposizione desiderata. Quest'ultima viene misurata da un rilevatore posto a distanza dal crogiolo comparabile ma non identica a quella del portacampioni, e viene dunque considerato solo un valore di riferimento e non la reale velocità di deposizione sui substrati.

Grazie all'ottimizzazione delle dimensioni e del processo di formatura e di sinterizzazione dei target è stato possibile depositare dei film con lo spessore richiesto in un unico step, ovvero con un singolo target, riducendo la numerosità delle operazioni richieste per la deposizione rispetto al caso con sostituzione ripetuta del target (ritorno alle condizioni ambientali di temperatura e pressione, apertura della camera con esposizione all'atmosfera, rifornimento del crogiolo con nuovo materiale, ripristino delle condizioni di alto vuoto e di riscaldamento del substrato).

Le variabili di processo disponibili per l'ottimizzazione del processo sono la pressione della camera, l'intensità di corrente del fascio elettronico (ovvero la velocità di deposizione), la temperatura del substrato, e l'eventuale flusso di gas ossigeno all'interno della camera. Ciascun parametro è indipendente dall'altro e può essere modificato dall'operatore nel corso della deposizione: la combinazione dei diversi parametri di controllo determina le caratteristiche del film elettrolitico risultante e deve essere ottimizzata in funzione del materiale che costituisce il target.



**Figura 27.** Impianto di deposizione e-beam PVD utilizzato durante le attività sperimentali. Particolare dell'interno della camera di deposizione, con portacampioni situato nella parte superiore.

Le condizioni di alto vuoto sono un requisito fondamentale per il controllo dell'evaporazione e della deposizione della fase desiderata. La pressione della camera deve essere mantenuta a valori più bassi possibili, compatibilmente con le pompe disponibili, per garantire la migrazione delle specie presenti allo stato di vapore all'interno della camera. Per questo lavoro di tesi, tutte le deposizioni sono state condotte a pressioni inferiori ai 10<sup>-5</sup>mbar. Come descritto sopra, l'ottimizzazione del processo di deposizione ha riguardato la variazione di 2 parametri di processo:

- la temperatura di preriscaldamento del substrato. Questo parametro è rilevante poiché impatta sui processi di condensazione delle specie evaporate e di crescita della fase cristallina risultante. Il calore consente infatti di influenzare la cinetica di deposizione del materiale dalla fase vapore e, di conseguenza, la composizione, la morfologia e adesione all'interfaccia tra elettrolita ed anodo funzionale. È stato pertanto condotto lo studio dell'influenza della temperatura del substrato sulla morfologia e sulla composizione del film elettrolitico, come schematizzato in Tabella 9. È necessario tener presente inoltre le possibili differenze delle proprietà termo-meccaniche dei materiali che si interfacciano per garantire una buona resistenza all'interfaccia evitando l'insorgenza di cricche con conseguenti fenomeni di delaminazione. Per ogni deposizione, l'operatore può impostare le rampe di riscaldamento e raffreddamento del substrato.
- la velocità di deposizione, che determina la velocità di crescita del film. In generale, una crescita lenta del film garantisce copertura e densità ottimali ma

allunga eccessivamente i tempi di processo; al contrario, una velocità di deposizione elevata può risultare in una struttura poco densa. Per questo lavoro di tesi, sono state studiate le caratteristiche composizionali e microstrutturali di film depositati a velocità differenti, mantenendo costante lo spessore obbiettivo di 2µm (dunque per tempi di deposizione diversi). È importante sottolineare che la crescita e l'ottenimento di un film elettrolitico di buona qualità tramite tecnica PVD richiede che il substrato presenti caratteristiche di rugosità all'interfaccia anodo-elettrolita compatibili con lo sviluppo di un film omogeneo e continuo. In quest'ottica, il primo layer di materiale depositato è di fondamentale importanza in quanto contribuisce alla copertura di eventuali pori presenti sulla superficie dell'anodo funzionale, andando a costituire una superficie uniforme e piana per la crescita successiva del film. Per tale motivo, tutte le deposizioni sono state avviate con una velocità di deposizione ridotta per permettere la formazione di un'interfaccia densa e omogenea. La variabile di controllo per mantenere costante la velocità di deposizione (rilevata dal detector ed espressa in Å/s) è l'intensità della corrente che attraversa il filamento da cui viene emesso il fascio elettronico che bombarda il target. L'incremento costante dell'intensità di corrente in fase di deposizione è necessario per mantenere costante la velocità di evaporazione dal target a causa del consumo del materiale.

	Tsub [°C]	Pressione [mbar]	Rate [Å/s]
	200	10-5	2+5
Ottimizzazione	350	10-5	2+5
del substrato	500	10-5	2+5
	650	10-5	2+5
Ottimizzazione	500	10-5	2+10
rate di deposizione	500	10 <sup>-5</sup>	2+5

Tabella 9. Parametri del processo di deposizione e-beam PVD impostati durante le attività sperimentali.

Le attività di caratterizzazione svolte a valle del processo di deposizione, schematizzate in Tabella 10, si sono sviluppate al fine di verificare i requisiti composizionali e microstrutturali richiesti ai film elettrolitici:

- Analisi composizionale via Bruker XRD D2 Phaser: per questa tipologia di caratterizzazione, il substrato utilizzato per evidenziare la presenza della fase cristallina BZCY18 desiderata è una semicella substrato+AFL costituita da cermet di NiO-YSZ.
- Analisi microstrutturale via Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL JSM5900LV: il substrato utilizzato per verificare l'influenza dei parametri di processo sulla microstruttura del film elettrolitico è il cermet anodico NiO-BZCY18 realizzato da ISTEC e precedentemente descritto.

Substrato	Film	Analisi
YSZ+NiO/YSZ (SOFC)	BZCY18	XRD Composizionale
BZCY18+NiO (ISTEC)	BZCY18	SEM Microstrutturale

 Tabella 10. Schematizzazione dei substrati utilizzati durante le attività sperimentali per la caratterizzazione di film di BZCY18 prodotti tramite tecnica e-beam PVD.

L'utilizzo di substrati "testimoni" per la verifica composizionale dei film (di spessore inferiore o uguale a  $2\mu$ m) si è reso necessario poiché la tecnica disponibile per l'analisi della fase cristallina del film deposto consiste nella diffrattometria di raggi X secondo la geometria Bregg-Brentano. In particolare, con questa geometria il campione è sempre in una posizione fissa durante la misura, mentre vengono variati simultaneamente l'angolo di incidenza e l'angolo di rivelazione ( $\theta$ - $\theta$ ). Un contatore raccoglie infine tutte le diffrazioni una ad una ruotando verso valori di  $2\theta$  crescenti, e il computer elabora i dati acquisiti generando lo spettro di diffrazione (intensità vs angoli di diffrazione). Nell'ambito delle attività sperimentali svolte, è importante sottolineare che tale tecnica è caratterizzata da una risoluzione verticale di gran lunga superiore ai  $2\mu$ m: l'area di analisi coinvolge pertanto anche il substrato. Ciò significa che senza l'ausilio di un substrato "testimone", ovvero costituito da un materiale di riferimento, non sarebbe possibile discriminare se la presenza della fase BZCY18 sia dovuta all'effettiva deposizione dell'elettrolita nella struttura e stechiometria desiderata o piuttosto al contributo del substrato anodico. Sono stati selezionati pertanto come substrati "testimoni" per le analisi composizionali del film una semi-cella SOFC composta da YSZ+NiO (anodo) e YSZ denso in superficie (elettrolita), sia per la sua inerzia chimica che per le caratteristiche di diffrazione dei suoi componenti (lo spettro di diffrazione RX di NiO e YSZ non si sovrappone a quello del BZCY18).

Parallelamente alla verifica della composizione della fase cristallina depositata, sono state esaminate le microstrutture del film supportati dai substrati ISTEC tramite microscopia a scansione Elettronica (Scanning Electron Microscopy – SEM) per valutare il grado di copertura della superficie, la morfologia e l'adesione all'interfaccia elettrolita-anodo funzionale.

### 4.5 Trattamento termico post e-beam PVD

Nella prima fase delle attività sperimentali portate avanti presso il Centro Ricerche Edison ci si è concentrati sull'ottimizzazione del processo di deposizione. A valle delle caratterizzazioni composizionali e morfologiche dei campioni prodotti via EB-PVD, sono stati effettuati alcuni post trattamenti termici a temperatura variabile per valutare eventuali effetti di ricristallizzazione della fase perovskitica e di variazione microstrutturale del film elettrolitico. Tale indagine è scaturita dall'analisi della letteratura relativa alla produzione di film sottili con tecnica EB-PVD [87], ponendosi come obiettivo principale quello di incrementare la densità del film depositato. La natura refrattaria del materiale elettrolitico in esame, legata al contenuto di Zr nella perovskite  $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$  può richiedere uno step di sinterizzazione a temperature elevate (come discusso in precedenza). Considerando dunque che in fase di deposizione le temperature massime che si raggiungono sul substrato non superano i 650°C, è sembrato opportuno sottoporre i campioni a trattamenti termici in aria in forno a muffola (Nabertherm LH 30/14).

Lo studio è stato condotto effettuando trattamenti termici con una e successivamente due rampe di riscaldamento, variando le temperature e i tempi di mantenimento, come riportato in Tabella 11.

Rampa	T rampa 1 [°C]	Tempo rampa 1 [h]	T rampa 2 [°C]	Tempo rampa 2 [h]
	850			
1	1000	2		
1	1150	5	-	-
	1300			
			1100	
2 1000	3	1200	3	
		1300		

 
 Tabella 11. Trattamenti termici effettuati durante le attività sperimentali sulle semicelle anodo/elettrolita prodotte tramite e-beam PVD.

# **5. DISCUSSIONE E RISULTATI**

### 5.1 Analisi dei materiali di partenza

La caratterizzazione preliminare delle polveri di BZCY18 utilizzate per l'ottenimento dei target per e-beam è consistita nella verifica della composizione e della fase cristallina del materiale, necessaria ad una corretta valutazione della qualità delle successive deposizioni ed alla selezione dei parametri di processo ottimali.

Sono state effettuate pertanto delle analisi diffrattometriche sulle polveri fornite da CerPoTech: per l'indicizzazione e l'analisi quali-quantitativa è stato utilizzato il software Bruker Diffrac. EVA. Un esempio di diffrattogramma della polvere di BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> è riportato in Figura 28. Tuttavia, non è stato possibile individuare all'interno del database cristallografico utilizzato (PDF 4 2016) i dati relativi alla fase con la corretta stechiometria. Per l'indicizzazione è stato pertanto necessario ricorrere al cartellino con la stechiometria più vicina (BaCe<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.15</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> visibile in blu), i cui picchi di diffrazione ben approssimano quelli della fase BZCY18. È possibile notare come il diffrattogramma della fase in esame presenti riflessi ad angoli leggermente minori rispetto a quelli della fase BaCe<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.15</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>, a causa della differenza nei rapporti stechiometrici tra i sostituenti del sito B. Data la buona sovrapposizione, in ogni caso, per le analisi composizionali dei campioni prodotti durante le attività sperimentali si è fatto riferimento a tale cartellino per l'individuazione della fase elettrolitica di interesse BZCY18.



Figura 28. Diffrattometria relativa alle polveri di partenza della perovskite BZCY18 utilizzata per la produzione dei target elettrolitici.

Per quanto riguarda la struttura cristallina, il cerato di bario mostra una geometria ortorombica stabile a temperatura ambiente. All'aumentare della concentrazione di elementi dopanti, e in particolare dello zirconio, si verifica una contrazione lineare del volume della cella che conserva la geometria ortorombica a temperatura ambiente (Figura 29). La contrazione volumica è dovuta essenzialmente al ridotto raggio ionico dello Zr<sup>4+</sup> (0.86Å) che sostituisce il Ce4+ (1.01 Å). In letteratura sono state riscontrate alcune contraddizioni nella definizione della struttura cristallina della perovskite BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-6</sub>, il che può essere dovuto alla stabilità della fase cristallina ottenuta in funzione del metodo di sintesi e della presenza di impurezze nei precursori [52][63][94]. Tuttavia, il risultato prevalente che emerge dagli studi cristallografici è la stabilità della geometria ortorombica a temperatura ambiente per la fase  $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ , come riportato in Tabella 12.



Figura 29. Variazione lineare di volume della cella di BZCY al variare del contenuto di Zr [94].

Composizione	Struttura cristallina	Referenza
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Ortorombica	Yazdi et al. [80]
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Ortorombica	Okiba et al. [47]
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	Ortorombica	Ma et al. [43]
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	Ortorombica	Guo et al. [62]
$BaCe_{0.75}Zr_{0.1}Y_{0.15}O_{3-\delta}$	Monoclina	Malavasi et al. [94]

Tabella 12. Struttura cristallina del BZCY18 e composizioni simili secondo lo stato dell'arte.

Un'ulteriore analisi in fase preliminare ha riguardato la caratterizzazione composizionale dei substrati utilizzati per il processo di deposizione e-beam PVD: da un lato i substrati anodici (supporto+AFL) forniti da ISTEC e destinati alla produzione della cella PCFC di progetto, dall'altro i substrati "testimoni" (semicelle SOFC, anodo+elettrolita YSZ) utili come base di confronto per l'individuazione della composizione del film elettrolitico successivamente depositato. La Figura 30 mostra i diffrattogrammi dei substrati. Il substrato anodico in NiO-BZCY18 presenta i riflessi caratteristici delle due fasi cristalline costituenti; tuttavia, è possibile notare la presenza di una fase indesiderata, di struttura fluoritica, con picchi a  $28.5^{\circ}$ ,  $33^{\circ}$ ,  $47.5^{\circ}$ ,  $56.5^{\circ}$ , identificabile nell'ossido di cerio dopato con ittrio (Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2- $\alpha$ </sub>), derivante dalla decomposizione della perovskite BZCY18 (avvenuta probabilmente durante la sinterizzazione dei substrati).

È importante tener presente che uno degli obbiettivi finali del presente lavoro è accertare, a valle del processo di deposizione EBPVD, che la fase cristallina evaporata e depositata sui substrati sia la stessa del materiale elettrolitico di partenza. L'utilizzo dei substrati anodici composti dalla medesima fase cristallina BZCY18 attesa per il film, non è rappresentativo per l'analisi composizionale poiché lo spessore del film è confrontabile con la profondità di penetrazione dell'analisi RX. È risultato pertanto necessario adottare dei substrati "testimoni" che soddisfino il requisito di non presentare sovrapposizione dei riflessi delle fasi cristalline di cui sono composti con quelli della fase elettrolitica BZCY18. Come è possibile osservare dal diffrattogramma del NiO-YSZ, i riflessi caratteristici non interferiscono con quelli della fase BZCY18 e dunque risulta idoneo alla caratterizzazione composizionale del film.



2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1,54060

Figura 30. Diffrattometrie relative al substrato anodico NiO-BZCY18 (in nero) e al substrato NiO-YSZ/YSZ utilizzati per la caratterizzazione composizionale. È evidenziata la presenza della fase BZCY18 (in blu) e delle fasi fluoritiche indesiderate (in fucsia).

### 5.2 Produzione dei target di elettrolita

Come anticipato nel paragrafo 4.3, lo studio di sinterizzazione dell'elettrolita in esame BZCY18 si è basato sull'analisi della letteratura di riferimento ed è stato sviluppato parallelo ai test di deposizione, al fine di ottimizzare le caratteristiche del target in funzione dei risultati sperimentali man mano conseguiti.

La caratteristica di maggiore importanza del target elettrolitico ai fini del successivo processo di deposizione PVD è il grado di densificazione, che deve raggiungere almeno il 90% della densità teorica del materiale al fine di garantire una evaporazione controllata. Lo studio è stato avviato confrontando le densità di target di 12mm sottoposti a trattamenti termici a 1350°C per 8, 16 e 24h: le densità riscontrate non soddisfacenti (<90%) possono essere dovute alla presenza di zirconio, seppur in concentrazione ridotta, che conferisce maggiore refrattarietà al sistema e richiede temperature superiori a quelle caratteristiche del cerato di bario per raggiungere un elevato grado di sinterizzazione delle polveri. I trattamenti termici successivi sono pertanto stati condotti a 1450°C ed hanno prodotto dei pellet di elettrolita con densità relativa >90%.

L'ottimizzazione del target ha inoltre richiesto la variazione della geometria del pellet, al fine di incrementare la superficie esposta al fascio elettronico in fase di deposizione e, più in generale, con l'obbiettivo di aumentare la quantità totale di materiale disponibile per l'evaporazione e depositare il film in un unico step (Figura 31). L'aumento del diametro dei pellet, da 12 a 18mm, ha comportato una diminuzione della densità relativa non trascurabile (da 90 a ~85%), ed è stato necessario modificare la procedura di preparazione dei verdi passando dalla pressatura uniassiale a quella a doppio effetto, che garantisce un profilo di densità più uniforme. Le densità post sinterizzazione così ottenute, appena superiori al 90%, sono risultate soddisfacenti.



Figura 31. Variazione della geometria del target di BZCY18 e posizionamento nel crogiolo in rame, al fine di aumentare la superficie esposta al bombardamento del fascio elettronico in fase di deposizione.

Composizione	Diametro [mm]	Pressatura	Temperatura [°C]	Tempo [h]	Densità relativa [%]
				8	78.4
	12	Uniassiale a	1350	16	80.9
$BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	$_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	effetto		24	81.8
			1450	10	94.5
	18	Uniassiale a doppio effetto	1450	10	90.1

 Tabella 13. Densità relative dei target di BZCY18 misurate sperimentalmente a valle dei trattamenti termici di sinterizzazione.

In Figura 32 sono messi a confronto il diffrattogramma delle polveri di BZCY18 di partenza con quelli dei target di BZCY18 sinterizzati a 1350°C e 1450°C per 16 e 10 ore rispettivamente. La fase cristallina rimane pura e inalterata dopo i trattamenti termici: l'assenza di fasi secondarie indesiderate confermano che la sinterizzazione non compromette la struttura cristallina perovskitica del materiale. È possibile osservare inoltre che aumentando la temperatura di sinterizzazione, i picchi della fase BZCY18 presentano un'intensità maggiore e una larghezza a metà altezza sempre minore: questo indica che la dimensione dei cristalliti aumenta all'aumentare della temperatura, così come auspicabile per il trattamento di sinterizzazione considerato.

Alla luce dei risultati ottenuti dalle misure di densità e dalle analisi composizionali effettuate a valle della sinterizzazione, è possibile confermare che il trattamento termico effettuato a 1450°C per 10 ore produce target con densità relativa adeguata e fase cristallina inalterata: è stato dunque adottato quest'ultimo come trattamento termico per la produzione dei target di elettrolita BZCY18 idonei al successivo processo di deposizione e-beam PVD.



**Figura 32.** Diffrattometrie della perovskite BZCY18 sottoposte a trattamenti di sinterizzazione a 1350°C e 1450°C. In basso è riportata la diffrattometria della polvere di BZCY18 di partenza (in nero).

## 5.3 Deposizione di film sottili di BZCY18

Obiettivo finale dell'attività sperimentale sviluppata è la messa a punto del processo di deposizione E-Beam PVD, con particolare focus sulla preparazione e la caratterizzazione composizionale e microstrutturale dei film, al fine di determinare l'adeguatezza alla realizzazione di semicelle anodo/elettrolita destinate alla caratterizzazione elettrochimica.

### 5.3.1 Verifiche preliminari

L'ottimizzazione dei parametri di processo per la deposizione e-beam è stata preceduta da alcune deposizioni di prova effettuate sui substrati anodici NiO-BZCY18. In questa prima fase sperimentale, la scelta dei parametri di processo è derivata dall'esperienza maturata in Edison nell'ambito di precedenti progetti riguardanti la deposizione di film sottili. In particolare, i test preliminari hanno previsto la deposizione successiva di più strati a rate di deposizione differenti, sostituendo il target di BZCY18 tra un layer e l'altro. I target utilizzati in questa fase preliminare hanno subito un trattamento di sinterizzazione a 1350°C per 24 ore; i parametri di processo utilizzati sono riportati in Tabella 14.

Substrato	ISTEC NiO-BZCY18 YSZ+NiO/YSZ
Target	BZCY18 (Ø=12mm)
T del substrato	650°C
N° layer	4
Rate	2+3+3+5 Å/s
Pressione	10 <sup>-5</sup> – 10 <sup>-6</sup> mbar

Tabella 14. Parametri di deposizione e-beam PVD impostati per le verifiche preliminari.

La deposizione e-beam PVD è poco presente all'interno della letteratura relativa alla fabbricazione di elettroliti a conduzione protonica. A frenare l'utilizzo della tecnica è principalmente la complessità composizionale della perovskite in esame, che può comportare un'evaporazione preferenziale di alcune specie a svantaggio di quelle maggiormente refrattarie. Inoltre, la stabilità chimica del materiale in fase di deposizione e per esposizione all'atmosfera possono risultare critiche per l'applicazione pratica.

Le analisi composizionali svolte su alcuni dei film depositati nelle fasi preliminari dello studio (Figura 33) sembrano confermare questa criticità, mostrando una spiccata presenza di BaO e BaCO<sub>3</sub>, con compresenza della fase perovskitica. Le cause della formazione di queste due fasi indesiderate sono state attribuite rispettivamente alla decomposizione del target a seguito del bombardamento con cannone elettronico, alla condensazione preferenziale sul substrato dell'ossido di bario ed alla successiva reattività di quest'ultimo a contatto con la  $CO_2$  in atmosfera. L'elevata energia termica generata dal bombardamento del fascio di elettroni può infatti provocare la decomposizione del target di BZCY18 con formazione di ossido di bario, come riportato dalla letteratura per i sistemi BZCY ad elevate temperature [27][28][51]:

$$Ba(Ce; Zr)_{1-y}Y_yO_3 \rightarrow xBaO \uparrow + Ba_{1-x}(Ce; Zr)_{1-y}Y_yO_3$$

L'elevata volatilità dell'ossido di bario porta poi alla sua evaporazione preferenziale ed alla deposizione di fasi ricche di Ba (cristallino o amorfo), con formazione di un film multifasico la cui composizione non corrisponde del tutto al target elettrolitico di partenza. La formazione di carbonato è stata attribuita alla successiva esposizione all'atmosfera del BaO nelle operazioni di sostituzione del target e apertura della camera a temperatura ambiente:

### $BaO + CO_2 \rightleftarrows BaCO_3$

Sembra inoltre da escludere che la formazione di BaCO<sub>3</sub> derivi dalla carbonatazione diretta del BZCY18 a temperatura ambiente, in quanto per questa fase la formazione di carbonato avviene a temperature superiori ai 500°C in atmosfere pure di CO<sub>2</sub>, come discusso nel paragrafo 3.4.2. Inoltre, le condizioni di alto vuoto del processo di deposizione lasciano supporre che la carbonatazione del film si manifesti a seguito dell'interazione di quest'ultimo con l'atmosfera, dopo estrazione dalla camera da vuoto.



**Figura 33.** Diffrattometria dei film depositati secondo i parametri di processo di Tabella 14 su substrati di YSZ+NiO/YSZ. È evidenziata la presenza della fase BZCY18 (in blu) e delle fasi indesiderate BaO (in verde) e BaCO<sub>3</sub> (in giallo).

Dal punto di vista microstrutturale, il film realizzato presenta lo spessore desiderato (2-3 µm), ma una morfologia insoddisfacente (Figura 34). È possibile infatti osservare una microstruttura composta da aggregati di grandi dimensioni, dovute presumibilmente al distacco dal target di particelle di materiale piuttosto che all'evaporazione di cluster in fase vapore, a causa della bassa densità dei target di BZCY18 disponibili in questa fase preliminare. Per questo motivo è risultato necessario, come indicato nei paragrafi precedenti, incrementare le temperature del trattamento di sinterizzazione a 1450°C per ottenere dei target con una densità relativa più conforme al processo e-beam PVD. Inoltre la completa assenza di adesione tra il substrato anodico e il film suggerisce la necessità di uno studio accurato per l'ottimizzazione dei parametri di processo quali la temperatura del substrato e il rate di deposizione.



Figura 34. Immagine SEM del film di BZCY18 su substrato NiO-BZCY18 secondo i parametri di processo di Tabella 14.

I risultati sperimentali ottenuti a seguito di tali deposizioni preliminari hanno portato ad un'ulteriore considerazione: la degradazione del film a temperatura e pressione ambiente non consente una verifica composizionale accurata delle fasi cristalline effettivamente presenti a valle della deposizione e-beam PVD e prima dell'interazione con l'atmosfera. In quest'ottica, per i test successivi si è deciso di depositare al di sopra del film elettrolitico un layer di protezione (*cap layer*) in YSZ8, chimicamente stabile a temperature e pressioni ambientali, non reattivo nei confronti del BZCY18 ed in grado di limitare la diffusione della CO<sub>2</sub> verso l'elettrolita, al fine di analizzare in maniera adeguata la composizione di quest'ultimo. Parallelamente a questa precauzione, è stata introdotta l'esecuzione di test single step con l'impiego di target dal diametro aumentato in modo tale da

ottimizzare l'utilizzo del materiale in fase di deposizione. Le deposizioni single-step sono state effettuate utilizzando un crogiolo capace di ospitare due materiali target (BZCY18 e YSZ8), come visibile in Figura 35.



Figura 35. Crogiolo con doppia sede utilizzato per l'aggiunta del layer protettivo di YSZ8.

### 5.3.2 Studio della temperatura del substrato

L'ottimizzazione composizionale e microstrutturale dei film sottili di BZCY18 è stata inizialmente focalizzata sullo studio della temperatura alla quale sono riscaldati i substrati nella camera di deposizione. La temperatura del substrato influenza la cinetica e la termodinamica dei processi di diffusione e di condensazione delle specie evaporate e di conseguenza, la composizione, la morfologia e l'adesione all'interfaccia tra elettrolita ed il substrato. È utile ricordare che per effettuare le analisi composizionali sono state impiegate semicelle di YSZ+NiO/YSZ come substrati e che in fase di deposizione. Inoltre, il diametro del target è stato incrementato da 12 a 18 mm in modo tale da utilizzare un solo target di BZCY18 per la fabbricazione di un film completo (deposizione single-step), evitando l'apertura della camera. I parametri di processo sono schematizzati in Tabella 15.

Substrato	ISTEC NiO-BZCY18 YSZ+NiO/YSZ
Target	BZCY18 (Ø=18mm) YSZ8 (cap layer)
T del substrato	200-350-500-650°C
N° layer	1
Rate	2+5 Å/s
Pressione	$10^{-5} - 10^{-6}$ mbar

 Tabella 15. Parametri di deposizione e-beam PVD impostati per lo studio delle temperature del substrato.

A temperature del substrato inferiori a 500°C (vedi T<sub>substrato</sub>=200°C), la natura del film appare scarsamente cristallina, con tracce di BaO, BaCO<sub>3</sub> e Ba(OH)<sub>2</sub> e fase BZCY18 cristallina assente (Figura 36). Ad un primo esame, tale comportamento sembra spiegabile con quanto discusso nel paragrafo precedente: la decomposizione del target di BZCY18 porta allo sviluppo di BaO, che per la sua elevata volatilità è la prima specie ad evaporare dal target, a depositarsi e a condensare sul substrato e a subire successivamente degrado per ineterazione con l'atmosfera. La temperatura del substrato non risulta invece sufficiente per la crescita della fase BZCY18 in forma cristallina, assente nel pattern diffrattometrico. Una temperatura del substrato impostata a 500°C sembra invece favorire la condensazione e la crescita della fase BZCY18 desiderata in forma cristallina, con quantità minima di BaO. Aumentando la temperatura del substrato a 650°C, la fase perovskitica BZCY18 presenta dei picchi di intensità minore e con larghezza maggiore: ciò sembra indicare l'esistenza di una finestra di deposizione, con condensazione delle specie evaporate sfavorita a più alta temperatura.

Le evidenze sperimentali emerse dalle analisi composizionali hanno portato ad identificare i 500°C quale temperatura del substrato ottimale per la condensazione e la crescita della fase BZCY18, in presenza del layer protettivo di YSZ8. La presenza del cap layer di YSZ8 ha ridotto l'entità della carbonatazione del film e permesso un confronto composizionale adeguato: l'utilizzo di un cap layer non è tuttavia compatibile con la fabbricazione di una cella reale poiché costituirebbe una barriera alla diffusione protonica all'interfaccia elettrolita/catodo.



Figura 36. Diffrattometrie dei film depositati secondo i parametri di processo di Tabella 15 su substrati di YSZ+NiO/YSZ a temperature del substrato variabili, con cap layer di YSZ8. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.

Alla luce di tali considerazioni, è stato necessario procedere all'eliminazione del layer protettivo di YSZ8 e ricercare delle soluzioni alternative efficaci in grado di evitare la carbonatazione della fase depositata. È stata pertanto effettuata una deposizione con i medesimi parametri di processo di Tabella 15 (T<sub>substrato</sub>=500°C), ma in assenza di cap layer. In Figura 37 è possibile apprezzare l'effetto del cap layer sulla composizione dei film: in assenza di layer protettivo, il film risulta completamente carbonatato una volta esposto all'atmosfera e la fase BZCY18 cristallina è assente. Il film protetto con cap layer, depositato nelle medesime condizioni, non presenta tuttavia BaO cristallino in quantità significative. A differenza di quanto inizialmente supposto, la formazione di BaCO3 non sembra pertanto vincolata alla presenza di BaO cristallino ma più in generale alla presenza di Ba disponibile per la carbonatazione. Questa disponibilità potrebbe verificarsi anche nel caso di presenza della fase BZCY18 in forma amorfa (non rilevabile all'analisi diffrattometrica) termodinamicamente instabile e più reattiva alla CO2 della sua forma cristallina. La complessità stechiometrica e la discreta refrattarietà del BZCY18 potrebbero rendere l'energia termica del substrato a 500°C non sufficiente a garantire la cristallizzazione completa del film.



**Figura 37.** Diffrattometrie dei film depositati secondo i parametri di processo di Tabella 15 su substrati di YSZ+NiO/YSZ a temperature del substrato di 500°C, con e senza layer protettivo (cap layer) di YSZ8. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.

L'ottimizzazione della temperatura del substrato in presenza di un layer protettivo di YSZ8 ha determinato la deposizione di un film di buona qualità dal punto di vista composizionale (fase perovskitica conservata, assenza di carbonatazione) evidenziando la possibile deposizione di fase BZCY18 amorfa, soggetta a carbonatazione a temperatura e pressione ambientali in assenza del layer protettivo. Sulla base delle risultanze dello studio sopra descritto, si è deciso quindi di procedere su due strade parallele e indipendenti:

- incrementare il rate di deposizione per aumentare il flusso termico apportato al substrato dalla fase vapore in termini di energia cinetica dei cluster evaporati;
- effettuare un post trattamento termico ad alta temperatura sulle semicelle per promuovere la cristallizzazione della fase BZCY18 amorfa.

#### 5.3.3 Studio della velocità di deposizione

Come discusso nel paragrafo 4.4, la velocità di deposizione sul substrato delle specie evaporate è correlata all'intensità del bombardamento elettronico sul target, e di conseguenza alla corrente di filamento che genera il fascio elettronico impostata manualmente dall'operatore nel corso della deposizione. Modificare tale parametro significa essenzialmente variare la potenza del fascio elettronico che bombarda il target ed incrementare il riscaldamento di quest'ultimo, provocando l'evaporazione di particelle di dimensioni più piccole (per correnti basse ovvero rate bassi) o più grandi, con conseguenze sulla composizione e la morfologia del film. È facile intuire che la variazione della velocità di deposizione determina anche i tempi totali di produzione del film, a parità di spessore finale dell'elettrolita (2-3  $\mu$ m). Sono state pertanto effettuate deposizioni incrementando il rate di deposizione a 10 Å/s e mantenendo invariati i restanti parametri di processo, come riportato in Tabella 16.

Substrato	ISTEC NiO-BZCY18 YSZ+NiO/YSZ
Target	BZCY18 (Ø=18mm)
T del substrato	500°C
N° layer	1
Rate	2+5 Å/s 2+10 Å/s
Pressione	$10^{-5} - 10^{-6}$ mbar

 Tabella 16. Parametri di deposizione e-beam PVD impostati per l'ottimizzazione della velocità di deposizione.

L'incremento della velocità di deposizione ha portato alla produzione di un film composto, nella sua frazione cristallina, da fase BZCY18 in misura maggiore rispetto al film depositato a rate più basso, come mostrato dagli spettri in Figura 38. Impostando un rate di deposizione doppio, è possibile notare la completa assenza delle fasi indesiderate osservate invece nel campione depositato a 5 Å/s, ossia BaCO<sub>3</sub> e BaO. La maggiore potenza del fascio elettronico impiegata potrebbe aver provocato l'evaporazione di cluster caratterizzati da energia termica superiore e sufficiente a favorire la cinetica di cristallizzazione sul substrato. In questo modo i film presentano maggiore cristallinità e sono di conseguenza meno soggetti alla contaminazione atmosferica.


**Figura 38.** Diffrattometrie dei film depositati secondo i parametri di processo di Tabella 16 su substrati di YSZ+NiO/YSZ a velocità di deposizione variabili. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.

In accordo con i risultati delle analisi composizionali, si è dunque focalizzata l'attenzione sul film depositato a 10 Å/s, identificando questo rate come ottimale per l'ottenimento di un film composto dalla fase desiderata BZCY18 in forma cristallina.

L'analisi delle immagini SEM di top view del film (Figura 39A), mostrano una microstruttura è caratterizzata da aggregati di cristalliti di taglia estremamente ridotta coerentemente con la temperatura del substrato (T=500°C),  $(<1 \mu m),$ presumibilmente sufficiente per consentire la cristallizzazione al momento della deposizione ma non per attivare la crescita del grano. Sono inoltre visibili delle fratture diffuse intragranulari che potrebbero essere dovute ad eventuali shock termici in fase di raffreddamento a valle del processo di deposizione o alla manipolazione del campione (Figura 39B). In sezione è invece possibile distinguere una microstruttura del film composta da due regioni (Figure 39C - 39D):

- la prima, con una buona densità, è da attribuire alla probabile deposizione di una porzione di film in forma prevalentemente amorfa, ipotizzata già sulla base delle risultanze dello studio della temperatura del substrato; - la seconda, sovrastante, presenta dei cristalliti con microstruttura di tipo colonnare e relativi presumibilmente alla fase BZCY18 in forma cristallina, in accordo con il diffrattogramma di Figura 38.



Figura 39. Immagini SEM dei film di BZCY18 realizzati tramite e-beam PVD impostando una velocità di deposizione di 10 Å/s e T<sub>substrato</sub>=500°C.

Una microstruttura colonnare è dovuta alla natura della tecnica di deposizione in fase vapore. Infatti, la crescita di film sottili è dovuta sostanzialmente all'arrivo del flusso massico da un'unica direzione, ovvero dal target al substrato. Dopo la condensazione delle prime particelle sulla superficie del substrato, che in questo caso, probabilmente, non possiedono ancora energia sufficiente per cristallizzare e restano in forma amorfa, si verifica una crescita verticale (o colonnare) dei grani successivi in forma cristallina. Nell'ultima fase del processo di deposizione (parte superiore del film) infatti, le particelle condensano e possiedono a questo punto energia sufficiente per cristallizzare preferenzialmente in direzione dello spessore del film, impilandosi l'una sull'altra, mentre la crescita in direzione laterale dei cristalliti sulla superficie del substrato è un processo che richiederebbe un'energia maggiore.

Alla luce dei risultati delle analisi composizionali e microstrutturali, lo studio e l'ottimizzazione dei parametri di processo e-beam PVD non hanno permesso la deposizione di un film completamente cristallino della fase BZCY18. La probabile presenza di una porzione di film in forma amorfa non ne permetterebbe l'utilizzo come elettrolita per PCFC, in quanto le proprietà di conduzione protonica sarebbero inevitabilmente compromesse. Da qui emerge la necessità di effettuare opportuni post trattamenti termici, al fine di promuovere la cristallizzazione della fase amorfa.

#### 5.3.4 Riproducibilità del processo e-beam PVD

A valle dell'ottimizzazione della temperatura del substrato e della velocità di deposizione, è stata effettuata una serie di deposizioni nelle medesime condizioni di processo (2+10 Å/s e T<sub>substrato</sub>=500°C), per l'ottenimento di campioni necessari alle caratterizzazioni successive. In tale modo è stato possibile verificare la riproducibilità del processo e-beam PVD per la produzione di film sottili di BZCY18. A questo scopo sono state messe a confronto le intensità di corrente di filamento del cannone elettronico relative a diverse deposizioni, impostate dall'operatore per mantenere costante la velocità di evaporazione di materiale dal target (Figura 40). Dall'andamento delle correnti è possibile distinguere: una prima parte delle curve a bassa pendenza, relativa al primo step di deposizione a basso rate (2 Å/s), in cui è sufficiente un incremento piuttosto moderato dell'intensità di corrente del fascio; la seconda parte relativa allo step di deposizione a 10 Å/s, in cui è necessario aumentare con più frequenza la corrente di filamento al fine di mantenere la velocità di evaporazione dal target costante. È importante sottolineare come, nelle fasi finali del processo, l'evoluzione delle correnti subisce un rapido incremento presumibilmente dovuto al progressivo esaurimento del materiale del target: sono dunque necessarie correnti di intensità sempre maggiore per garantire la medesima velocità di evaporazione di materiale.



Figura 40. Evoluzione temporale della corrente del fascio elettronico per 5 deposizioni a rate 2+10 Å/s.

L'evidenza principale risultante dai confronti di Figura 40 è l'effettiva sovrapposizione degli andamenti delle correnti tra una deposizione e l'altra, confermando un'elevata riproducibilità del processo e-beam PVD condotto secondo i parametri ottimizzati per i target di BZCY18.

Dai diffrattogrammi relativi ai campioni prodotti nelle deposizioni sopramenzionate è possibile confermare la presenza del BZCY18 come unica fase cristallina per tutte le deposizioni (Figura 41). Tuttavia, si può notare che le intensità dei riflessi relativi alla fase desiderata non sono confrontabili; questo è dovuto presumibilmente all'orientazione preferenziale dei piani cristallografici sui quali si realizza la crescita del film. L'impossibilità di analizzare il campione in forma di polvere, vista l'adesione al substrato e la scarsa quantità di materiale presente, costringe ad effettuare i test diffrattometrici sul film in condizioni "bulk", mettendo in luce la sua orientazione.



Figura 41. Diffrattometria dei campioni relative a 4 deposizioni nelle medesime condizioni di processo (2+10 Å/s e T<sub>substrato</sub>=500°C).

#### 5.4 Trattamenti termici post e-beam PVD

Le evidenze sperimentali emerse dalle analisi composizionali e microstrutturali dei film hanno suggerito la possibilità che la fase BZCY18 depositata sui substrati anodici NiO-BZCY18 presenti cristallizzazione parziale e risulti nel complesso poco densa, requisito fondamentale per l'applicazione in una PCFC. In quest'ottica, sono stati effettuati dei trattamenti termici sulle semicelle ottenute via e-beam PVD al fine di migliorare la cristallinità e la microstruttura dei film elettrolitici.

#### 5.4.1 Studio della temperatura di trattamento termico pro cristallizzazione

L'eventuale presenza di BZCY18 amorfo nei film depositati a 5 Å/s è stata verificata eseguendo trattamenti termici sulle semicelle a 4 temperature differenti per un tempo di 3 ore.

La composizione cristallina iniziale del film ("as deposited") presentava prevalentemente BaCO<sub>3</sub>; al crescere della temperatura di trattamento, i riflessi della fase BZCY18 aumentano di intensità e si riducono in ampiezza, confermando la presenza di BZCY18 in forma amorfa che cristallizza progressivamente (Figura 42). In particolare, con il trattamento a 850°C si può già osservare l'evoluzione della struttura amorfa verso il BZCY18 cristallino e allo stesso tempo la presenza del carbonato di bario residuo, presumibilmente ricristallizzato ma non ancora decomposto completamente. Il carbonato di bario subisce infatti decomposizione per temperature superiori agli 800°C, con rilascio di CO<sub>2</sub> e di BaO volatile:

### $BaCO_3 \rightarrow BaO \uparrow + CO_2 \uparrow$

La decomposizione del carbonato presente sul film e, soprattutto, la cristallizzazione della matrice amorfa possono essere all'origine del ritiro del film di BZCY18 evidenziato in Figura 43.

Per T=1000°C si completano la decomposizione del BaCO<sub>3</sub> e cristallizzazione del BZCY18, che raggiunge il massimo dell'intensità dei suoi riflessi diffrattometrici nel campo di temperature indagate. A temperature di trattamento maggiori di ~1100°C, i riflessi caratteristici della fase in esame si allargano e manifestano spalle ad angoli superiori (Figura 42) che indicano la progressiva degradazione della struttura cristallina di BZCY18 a causa dell'esposizione a temperature elevate, come riportato dalla letteratura [28][51][52][54]. La struttura perovskitica decompone ulteriormente quando la temperatura di trattamento termico raggiunge i 1300°C, separandosi in da un lato in fasi fluoritiche a base CeO<sub>2</sub>, (presumibilmente ceria dopata con ittrio e zirconio, picchi caratteristici a 33°, 48°, 56°) e in cerati zirconati di bario BZCY ad elevato contenuto di Zr e struttura perovskitica (picchi caratteristici a 42.5°, 53°,  $62^{\circ}$ ).

Nonostante la fase cristallina BZCY18 inizi a decomporsi per trattamenti a temperature comprese tra 1000 e 1150°C, sulla base dell'analisi microstrutturale è possibile notare allo stesso tempo l'avvio del processo di sinterizzazione per i trattamenti a 1150°C e 1300°C (Figura 43), fino all'ottenimento di una microstruttura costituita da isole di buona densità separate da macroporosità, presumibilmente a causa dell'elevato ritiro dovuto alla cristallizzazione ed alla sinterizzazione.



**Figura 42.** Diffrattometrie dei film depositati a 5 Å/s su substrati di YSZ+NiO/YSZ a 500°C e sottoposti a trattamenti termici variabili. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.



**Figura 43.** Immagini SEM dei film elettrolitici di BZCY18 realizzati tramite e-beam PVD (rate 5 Å/s) dopo trattamenti termici per 3 ore a 850-1000-1150-1300°C. Si può notare l'evoluzione della microstruttura da una struttura amorfa (850°C) ad una cristallina (1000°C) fino ad una sinterizzata ma decomposta (1300°C).

Alla luce dei risultati sperimentali emersi dalle analisi composizionali per i campioni depositati a 5 Å/s, il trattamento termico mantenuto per 3 ore a 1000°C è risultato il più adeguato a promuovere la cristallizzazione della fase BZCY18 depositata sui substrati anodici. Pertanto, l'effetto di questo trattamento termico è stato valutato anche sui campioni depositati a 10 Å/s (Figura 44, as deposited), al fine di promuovere ulteriormente la cristallinità, già migliorata con l'incremento della velocità di deposizione. L'analisi diffrattometrica a valle del trattamento termico conferma come quest'ultimo favorisca ulteriormente la cristallizzazione della fase BZCY18 (Figura 44). Si può inoltre osservare come l'evoluzione della struttura cristallina del film sia associata ad un generale spostamento dei riflessi verso angoli superiori, dovuto alla cristallizzazione della fase amorfa presente e probabilmente ricca di Zr (gli zirconati presentano infatti riflessi ad angoli via via maggiori rispetto ai cerati di Ba dopati). La microstruttura risultante (Figura 45) presenta cristalliti di piccole

dimensioni (<1µm) scarsamente sinterizzati tra loro, a conferma del fatto che a 1000°C la cristallizzazione del BZCY18 è sostanzialmente completa ma il processo di densificazione e crescita di grano non si sono ancora attivati. Nonostante il film presenti una copertura omogenea, si evidenzia la presenza di porosità intergranulare, presumibilmente dovuta anche in questo caso al ritiro conseguente alla cristallizzazione del film: un ulteriore trattamento termico sembra pertanto essere necessario al fine di verificare la possibilità di sinterizzare il film di BZCY18 ed ottenere uno strato elettrolitico denso.



**Figura 44.** Diffrattometrie dei film depositati a 10 Å/s su substrati di YSZ+NiO/YSZ a 500°C e sottoposti a trattamento termico a 1000°C. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.



Figura 45. Immagini SEM delle semicelle NiO-BZCY18/BZCY18 realizzata tramite e-beam PVD (rate 10 Å/s) dopo trattamento termico per 3 ore a 1000°C.

#### 5.4.2 Studio della temperatura di trattamento termico pro sinterizzazione

L'ottimizzazione della temperatura di trattamento termico ha generato dei film elettrolitici di BZCY18 ad elevata cristallinità e scarsamente reattivi alla contaminazione atmosferica, ma con un grado di densificazione ancora non sufficiente per l'effettuazione di test elettrochimici.

Come emerso dal paragrafo precedente, trattamenti termici a temperature di 1150°C (o superiori) portano all'ottenimento di un film multifasico costituito da fasi fluoritiche e perovskiti ad alto Zr: un trattamento termico a temperature elevate del film non cristallizzato non sembra pertanto la strategia corretta da adottare per incrementarne la densità.

La letteratura di riferimento riporta temperature fino a 1450 °C per la sinterizzazione senza degrado composizionale di bulk di BCZY18 (vedi Tabella 7, paragrafo 4.3): questa temperatura può pertanto essere considerata il limite di riferimento per la stabilità termica della fase BZCY18 in forma cristallina. Va tuttavia segnalato come la sinterizzazione dei substrati anodici condotta presso CNR-ISTEC abbia evidenziato degrado della fase BZCY18 per temperature di sinterizzazione di circa 1350 °C. In entrambi i casi, si può comunque osservare come il campo di stabilità termica del BZCY18 cristallino si estenda a temperature superiori rispetto ai 1000-1150 °C evidenziati sperimentalmente come limite termodinamico per lo sviluppo di BZCY18 cristallino senza fasi secondarie indesiderate. È pertanto presumibile che una maggiore cristallinità del BCZY18, ottenuta con trattamento di cristallizzazione intorno ai 1000°C, consenta l'effettuazione di successivi trattamenti di sinterizzazione a temperature superiori.

Questa ipotesi è stata verificata incrementando i tempi di mantenimento a temperatura di 1000°C, per promuovere la cristallizzazione e l'incremento delle dimensioni dei cristalli. Sono stati pertanto effettuati trattamenti termici costituiti da due plateaux successivi di mantenimento in temperatura: il primo a 1000°C per la cristallizzazione, il secondo a temperature variabili di 1100, 1200 e 1300 °C per fornire al sistema ulteriore energia e promuovere la sinterizzazione; i tempi di mantenimento sono stati mantenuti costanti per entrambi gli step a 3 ore.

Gli effetti sulla composizione del film di BZCY18 dei trattamenti termici così condotti sono visibili in Figura 46. La prima evidenza che emerge dalle analisi diffrattometriche è che la presenza delle fasi fluoritiche indesiderate per il trattamento a 1000+1300°C si manifesta con entità nettamente inferiore a quanto osservato effettuando un trattamento a rampa unica a 1300°C (Figura 42). Questo indica che probabilmente lo sviluppo ad alta temperatura di fasi indesiderate deriva prevalentemente dalla decomposizione della matrice amorfa del film "as deposited", cui non è stato fornito un tempo sufficiente per la cristallizzazione. L'aumento della temperatura di sinterizzazione non sembra invece compromettere la stabilità del BZCY18 cristallino per i trattamenti in due step effettuati a 1000+1100°C e

1000+1200°C. È interessante sottolineare l'evoluzione composizionale del film elettrolitico di BZCY18:

- Parzialmente cristallino al momento della deposizione;
- Cristallinità presumibilmente completa a seguito del post trattamento termico di cristallizzazione (1000°C);
- Degrado del BZCY18 sostanzialmente assente a valle del post trattamento termico di sinterizzazione (per temperature di 1100 e 1200 °C).



**Figura 46.** Diffrattometrie dei film depositati a 10 Å/s su substrati di YSZ+NiO/YSZ a 500°C e sottoposti a trattamenti termici per 3+3 ore a 1000+1100°C, 1000+1200°C e 1000+1300°C. In basso è riportata la diffrattometria del solo substrato (in nero) prima della deposizione.



**Figura 47.** Immagini SEM dei film elettrolitici di BZCY18 realizzati tramite e-beam PVD (rate 10 Å/s) dopo trattamenti termici per 3+3 ore a 1000+1100°C, 1000+1200°C e 1000+1300°C.

Le analisi microstrutturali hanno consentito di verificare l'entità della densificazione e l'adeguatezza del post trattamento termico. La microstruttura di partenza è quella relativa al film di BZCY18 ad elevata cristallinità dopo trattamento termico a 1000°C (Figura 47): il film è caratterizzato da elevato ritiro e discontinuità estese dovuti presumibilmente alla cristallizzazione. All'aumentare delle temperature del post trattamento termico di sinterizzazione è possibile apprezzare l'evoluzione della microstruttura, che diventa via via più densa. In particolare, a 1100°C ha inizio il riarrangiamento dei grani e la riduzione delle microporosità. Tuttavia, le cricche da ritiro restano inalterate: il trattamento non appare pertanto sufficiente a favorire il processo di densificazione del film elettrolitico. A 1200°C è possibile osservare una microstruttura caratterizzata da crescita ed arrotondamento dei grani che formano isole ben densificate di dimensioni ~3µm. L'energia termica risulta sufficiente a promuovere la formazione di colli di sinterizzazione per meccanismi di diffusione allo stato solido, ma le estensioni delle cricche sono troppo elevate per consentirne la chiusura a seguito della sinterizzazione. Per il trattamento a 1300°C, infine, si osservano un'ulteriore crescita della taglia dei grani e la scomparsa delle microporosità, risultando in una struttura caratterizzata da isole ben sinterizzate, ciascuna con estensione dell'ordine dei ~10 $\mu$ m. Tuttavia, tale trattamento a 1300°C non può essere adottato sulla base delle risultanze dell'analisi composizionale (avvio della decomposizione della fase BZCY18 nelle fasi indesiderate sopramenzionate).



Figura 48. Immagini SEM dei film elettrolitici di BZCY18 realizzati tramite e-beam PVD (rate 10 Å/s) dopo trattamenti termici per 3+3 ore a 1000+1200°C.

Focalizzando dunque l'attenzione sui film di BZCY18 a seguito di trattamento termico 1000+1200°C (Figura 48), è possibile confermare l'avvenuta crescita dei grani con conseguente formazione di isole ben densificate e omogenee, con presenza di microporosità chiuse. Tuttavia, le discontinuità di entità maggiore (evidenziate in rosso), dovute al ritiro in fase di cristallizzazione, risultano ancora presenti non permettendo la sinterizzazione delle singole isole e pertanto impedendo la formazione di un film continuo e denso di BZCY18.

Alla luce dei risultati sperimentali ottenuti dalle analisi composizionali e microstrutturali, il trattamento termico di 1000+1200°C a 3 ore sembra essere il più idoneo al fine di attivare il processo di sinterizzazione e allo stesso tempo preservare la struttura cristallina della perovskite BZCY18. Il film ottenuto presenta tuttavia discontinuità tali da non garantire la tenuta dei gas e, di conseguenza compromettere l'utilizzo come elettrolita in celle a combustibile PCFC.

# **6.** CONCLUSIONI

Obiettivo primario del presente lavoro di Tesi, condotto presso il Centro Ricerche Edison di Trofarello (To), è stato verificare l'adeguatezza della tecnica di deposizione da fase vapore operata con e-beam (EB-PVD) per l'ottenimento di film sottili (2-3  $\mu$ m) costituiti dalla perovskite BaCe<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BZCY18) e adatti ad operare come elettroliti all'interno di celle a combustibile a conduzione protonica (PCFC).

La prima fase delle attività sperimentali è stata rivolta alla messa a punto della sinterizzazione delle polveri di BZCY18, al fine di ottenere target di materiale ad elevata densità (~ 90%) necessari per l'effettuazione di deposizioni EB-PVD controllate e ripetibili. L'effettuazione di un trattamento di sinterizzazione ottimizzato a 1450 °C per 10 ore ha permesso l'ottenimento di target di BZCY18 con densità relativa prossima al 90%, conservando la fase cristallina di partenza. La fabbricazione del componente anodico in NiO-BZCY18 formato da supporto strutturale e strato funzionale (AFL) è stata delegata al CNR-ISTEC di Faenza (Ra) ed è avvenuta in parallelo con le attività sperimentali svolte.

La messa a punto dei parametri di processo relativi alla deposizione EB-PVD è stata preceduta da deposizioni preliminari, che hanno evidenziato l'elevata reattività dei film con l'atmosfera circostante, in particolare con formazione di fasi indesiderate dovute alle reazioni di carbonatazione e idratazione del Ba. Al fine di analizzare in maniera adeguata la composizione del film non degradato, ottenuto a valle della deposizione, alcune deposizioni preliminari sono state condotte aggiungendo uno strato layer di protezione (cap layer) di YSZ8 al di sopra del film elettrolitico di BZCY18. Inoltre, la modifica della geometria dei target ha permesso di effettuare deposizioni del film elettrolitico completo senza apertura intermedia della camera per sostituire il target esausto: questo accorgimento ha consentito di limitare quindi l'esposizione dei campioni all'atmosfera.

Lo studio della temperatura del substrato in presenza del cap layer protettivo ha permesso di definire una temperatura ottimale di 500 °C per la deposizione di un film contenente la fase perovskitica BZCY18 in forma cristallina. L'utilizzo di un cap layer non è tuttavia compatibile con la fabbricazione di una cella PCFC, poiché costituirebbe una barriera alla diffusione protonica all'interfaccia elettrolita/catodo. La deposizione è stata pertanto ripetuta in assenza di cap layer, ottenendo un campione caratterizzato all'analisi RX dalla sola presenza di BaCO<sub>3</sub> cristallino. La possibile presenza di fase amorfa all'interno del film, che non ne permetterebbe l'utilizzo come elettrolita (le proprietà di conduzione protonica sarebbero compromesse), è stata verificata attuando un trattamento termico post EB-PVD dei film ottenuti, che ha evidenziato la cristallizzazione della fase perovskitica all'interno di questi ultimi. La cristallizzazione della fase amorfa è stata osservata anche tramite caratterizzazione microstrutturale dei film (ritiro di cristallizzazione per i film sottoposti a post trattamento). Le attività sperimentali sono pertanto proseguite incrementando la velocità di deposizione EB-PVD da 5 a 10 Å/s, al fine di valutare eventuali effetti del rate di deposizione sulla cristallinità del film. Sulla base delle analisi composizionali XRD, l'incremento della velocità di deposizione a 10 Å/s ha portato all'ottenimento di un film di BZCY18 maggiormente cristallino ed esente da carbonatazione. Tuttavia, anche in questo

caso le analisi microstrutturali hanno suggerito la presenza di una frazione amorfa di film, richiedendo l'effettuazione di opportuni post trattamenti termici, al fine di promuovere la cristallizzazione completa del film.

Il trattamento termico condotto a 1000 °C per 3 ore ha permesso un notevole incremento della cristallinità del film, mentre temperature di trattamento superiori ( $T \ge 1150$  °C) hanno dato origine a fasi di decomposizione della perovskite BZCY18. La microstruttura del film ottenuto con trattamento di cristallizzazione a 1000 °C è risultata tuttavia caratterizzata dalla presenza di cricche da ritiro diffuse, dovute presumibilmente alla cristallizzazione della matrice amorfa costituente il film: un ulteriore trattamento termico di sinterizzazione è risultato pertanto necessario nell'ottica di ottenere uno strato elettrolitico denso. La sinterizzazione è stata studiata introducendo uno step di mantenimento a temperature elevate in coda a quello di cristallizzazione descritto sopra. Un trattamento termico in due step di 1000+1200 °C è risultato il più idoneo al fine di promuovere la sinterizzazione preservando al contempo la struttura perovskitica del materiale (soggetta a decomposizione ad alta T), con formazione di isole di BZCY18 ben densificate e omogenee. Il trattamento effettuato è risultato tuttavia insufficiente a ridurre la microporosità presente, e il film ottenuto non è risultato adeguato alla caratterizzazione elettrochimica ed all'uso come elettrolita in PCFC.

Le principali conclusioni emerse dal presente lavoro di Tesi possono pertanto essere di seguito riassunte:

- Elevata reattività del film depositato, se parzialmente amorfo, al contatto con l'atmosfera (conseguenti fenomeni di idratazione e carbonatazione): è risultata dunque necessaria l'effettuazione di deposizioni senza sostituzione del target (ossia senza apertura della camera).
- Sulla base dell'analisi diffrattometrica, è stato verificato l'ottenimento della fase perovskitica cristallina BZCY18 in forma di film sottile per deposizioni a 2+10 Å/s. I campioni così ottenuti sono risultati esenti da carbonatazione, pur senza l'utilizzo di cap layer.
- Un trattamento termico di cristallizzazione è stato utile ad incrementare la cristallinità del film. La maggiore cristallinità ha migliorato inoltre la stabilità termica del BZCY18 (soggetto a decomposizione ad alta temperatura). Tuttavia, la cristallizzazione della matrice amorfa ha presumibilmente causato il ritiro volumetrico del film, con sviluppo di cricche e porosità.
- Il trattamento di sinterizzazione è risultato efficace nell'incrementare la densità del film (senza decomposizione della perovskite) ma insufficiente a ridurre la porosità conseguente ai fenomeni di ritiro.

## 7. SVILUPPI FUTURI

Le attività sperimentali promosse da Edison RD&I sono volte alla validazione della tecnica di deposizione e-beam PVD per la preparazione di film elettrolitici sottili di BZCY18 per PCFC: l'esito positivo di tale indagine rappresenterebbe un'innovazione rilevante nell'ambito della produzione degli elettroliti per celle a combustibile a conduzione protonica, per la quale al momento è previsto l'utilizzo prevalente di tecniche convenzionali (screen printing) che hanno come limite lo spessore eccessivo . La validazione della tecnica passa attraverso l'ottenimento di un film elettrolitico composto da fase BZCY18 cristallina, caratterizzato da elevata densità e stabilità chimica. La messa a punto del processo EB-PVD sarà seguita dalla validazione delle prestazioni della semi-cella (anodo+elettrolita) così ottenuta tramite la realizzazione di test elettrochimici.

Nel presente lavoro di Tesi l'ottimizzazione dei parametri di processo EB-PVD e dei successivi post trattamenti termici di cristallizzazione e sinterizzazione hanno portato all'ottenimento di film di BZCY18 ad elevata cristallinità, dimostrando la possibilità di utilizzare il processo EB-PVD per l'ottenimento di BZCY18 tramite tecnica di deposizione in fase vapore da cannone elettronico. Vista la complessità chimica della perovskite in esame e l'abbondanza di perovskiti di stechiometria analoga, che rende non univoca l'indicizzazione e l'identificazione della fase depositata, si suggerisce di adottare tecniche di caratterizzazione composizionale specifiche per film sottili, al fine di effettuare analisi quantitative puntuali di film prodotti direttamente sul substrato anodico selezionato, eliminando l'utilizzo del substrato "testimone". In particolare, l'analisi quantitativa tramite tecnica di spettroscopia fotoelettronica X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) permetterebbe di determinare la concentrazione degli elementi presenti nel film sottile, contribuendo ad incrementare l'affidabilità delle analisi XRD. Seppur composizionalmente adeguati, i film ottenuti sono caratterizzati da porosità aperta ed interconnessa e da scarsa adesione al substrato anodico, e pertanto non risultano al momento adeguati all'utilizzo come elettroliti per cella a combustibile.

I risultati sperimentali ottenuti e l'approfondita conoscenza del comportamento del materiale maturata nel corso del presente lavoro di Tesi forniscono tuttavia informazioni utili a definire possibili strategie di modifica del processo di deposizione. La principale criticità emersa sembra infatti rappresentata dalla insufficiente cristallinità del film ottenuto a valle del processo di deposizione EB-PVD: i post trattamenti termici, oltre a costituire un appesantimento del processo in ottica di scalabilità industriale, portano al degrado microstrutturale del film a seguito del completamento della cristallizzazione del medesimo. L'incremento della cristallinità in fase di deposizione EB-PVD, in particolare:

• aumentando la temperatura del substrato per favorire il processo di cristallizzazione del BZCY18 in fase di deposizione. Visto il limite tecnologico del sistema di riscaldamento del substrato all'interno della camera di deposizione EB-PVD, la

temperatura massima raggiungibile è di circa 700°C. Nonostante ciò, le ultime evidenze sperimentali sembrano confermare l'effettivo aumento della cristallinità del film depositato con substrato a T=700°C rispetto ai campioni prodotti precedentemente con substrato a T=500°C (Figura 49);

• aumentando la velocità di deposizione a valori superiori ai 10 Å/s.

Inoltre, è necessaria una ulteriore ottimizzazione microstrutturale e composizionale del substrato anodico NiO-BZCY18, nell'ottica di migliorare la rugosità superficiale e allo stesso tempo evitare la formazione di fasi secondarie indesiderate, presenti in tracce già a valle del processo di fabbricazione.

Infine, una proposta alternativa riguarda l'estensione dello studio di fattibilità dell'EB-PVD a perovskiti con altra stechiometria rispetto al BZCY18. L'elevata reattività alla CO<sub>2</sub> dei film sottili esposti all'atmosfera, riscontrata nel presente lavoro di Tesi, suggerisce l'utilizzo di perovskiti BZCY con concentrazione di Zr > 0.1, al fine di incrementare la stabilità chimica del materiale.



2Theta (Coupled TwoTheta/Theta) WL=1,54060

**Figura 49.** Diffrattometrie dei film depositati a 10 Å/s su substrati di YSZ+NiO/YSZ riscaldati a 500°C (in nero) e 700°C (in rosso).

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2016", www.iea.org, 2016
- [2] D. Stolten and B. Emonts, "Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology", Wiley VCH, 2012.
- [3] A. Boudghene Stambouli and E. Traversa, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 3, pp. 297–306, 2002.
- [4] O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32. pp. 810–853, 2014.
- [5] S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," in *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405–410, 2002.
- [6] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa. "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433-455, 2002.
- [7] P. E. Dodds *et al.*, "Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2065–2083, 2015.
- [8] US Department of Energy, "The Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program Plan - An Integrated Strategic Plan for the Research, Development, and Demonstration of Hydrogen and Fuel Cell Technologies", September 2011.
- [9] S. Dutta, "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as energy resource," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 1148–1156, 2014.
- [10] J. J. Hwang, "Sustainability study of hydrogen pathways for fuel cell vehicle applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 19, pp 220-229, 2013.
- [11] Department of Physical Chemistry of Solids Max Planck institute for solid state research - <u>http://www.fkf.mpg.de/2699241/FuelCells</u>
- [12] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, "Functional materials for the IT-SOFC", Journal of Power Sources, vol. 173, pp. 657–670, 2007.
- [13] O. Yamamoto, "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2423–2435, 2000.
- [14] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components", Acta Materialia, vol. 51, pp. 5981– 6000, 2003.

- [15] E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells", *Science*, vol. 334, pp. 935-939, 2011.
- [16] A. Tarancón, "Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature", *Energies*, vol. 2, pp. 1130-1150, 2009.
- [17] F. Sartori da Silva, T. Miguel de Souza, "Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review", *International Journal of Hydrogen energy*, vol. 42, pp. 26020-26036, 2017.
- [18] S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. Binti Jamain, J. Zaini, A. K. Azad, "A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, pp. 750-764, 2017.
- [19] B. Singh, S. Ghosh, S. Aich, B. Roy, "Low temperature solid oxide electrolytes (LT-SOE): A review", *Journal of Power Sources*, vol. 339, pp. 103-135, 2017.
- [20] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Materials challenges toward protonconducting oxide fuel cells: a critical review", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, p. 4355–4369, 2010.
- [21] L. Malavasi, C. A. J. Fisher, and M. S. Islam, "Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 11, pp. 4370–4387, 2010.
- [22] H. Iwahara, "High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production," *Solid State Ionics*, vol. 28–30, pp. 573–578, 1988.
- [23] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>," J. Electrochem. Soc., vol. 135, no. 2, pp. 529–533, 1988.
- [24] H. Iwahara, H. Uchida, and K. Morimoto, "High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells Using Perovskite-Type Oxide Based on BaCeO<sub>3</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 2, pp. 426–465, 1990.
- [25] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, "Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>", *Solid State Ionics*, vol. 138, pp. 91–98, 2000.
- [26] R.C.T. Slade and N. Singh, "Systematic examination of hydrogen ion conduction in rare-earth doped barium cerate ceramics", *Solid State Ionics*, vol. 46, pp. 111–115, 1991.
- [27] K. D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, vol. 125, no. 1, pp. 285–302, 1999.

- [28] K. D. Kreuer, "Proton-Conducting Oxides," Annu. Rev. Mater. Res., vol. 33, no. 1, pp. 333–359, 2003.
- [29] K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications" *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 1-15, 1997.
- [30] T. Norby, "Proton conduction in oxides" *Solid State Ionics*, vol. 40–41, pp. 857–862, 1990.
- [31] T. Norby, Y. Larring, "Concentration and transport of protons in oxides", *Solid State* and Material Science, vol. 2, issue 5, pp. 593-599, 1997
- [32] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys.*, vol. 3, pp. 307–435, 1956.
- [33] R. V. Kumar, "Electrical conducting properties of rare earth doped perovskites," J. *Alloys Compd.*, vol. 408, pp. 463–467, 2006.
- [34] N. Bonanos, "Oxide-based protonic conductors: Point defects and transport properties," Solid State Ionics, vol. 145, no. 1–4, pp. 265–274, 2001.
- [35] J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran, and M. Liu, "The Effects of Dopants and A:B ite Nonstoichiometry on Properties of Perovskite-Type Proton Conductors," J. *Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 5, pp. 1780–1786, 1998.
- [36] K. Takeuchi, C. K. Loong, J. W. Richardson, J. Guan, S. E. Dorris, and U. Balachandran, "Crystal structures and phase transitions in Y-doped BaCeO<sub>3</sub>: Their dependence on Y concentration and hydrogen doping," *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1–2, pp. 63–77, 2000.
- [37] S. Ricote, N. Bonanos, A. Manerbino, and W. G. Coors, "Conductivity study of dense BaCe<sub>x</sub>Zr<sub>(0.9-x)</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>(3-δ)</sub> prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 9, pp. 7954–7961, 2012.
- [38] S. Ricote, N. Bonanos, M. C. Marco de Lucas, and G. Caboche, "Structural and conductivity study of the proton conductor BaCe<sub>(0.9-x)</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>(3-δ)</sub> at intermediate temperatures," J. Power Sources, vol. 193, no. 1, pp. 189–193, 2009.
- [39] T. Yamaguchi et al., "Development of anode-supported electrochemical cell based on proton-conductive Ba(Ce,Zr)O<sub>3</sub> electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 288, pp. 347–350, 2016.
- [40] E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa, "Tailoring the chemical stability of Ba(Ce<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs)," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 15– 16, pp. 558–564, 2008.

- [41] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 4, p. 44301, 2010.
- [42] E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 195–208, 2012.
- [43] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, and D. E. Reisner, "Protonic conductivity nanostructured ceramic film with improved resistance to carbon dioxide at elevated temperatures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1252–1258, 2005.
- [44] R. Reijers and W. Haije, "Literature review on high temperature proton conducting materials Electrolyte for fuel cell or mixed conducting membrane for H<sub>2</sub> separation," *Ecn*, no. December, 2008.
- [45] S. Lee, I. Park, H. Lee, and D. Shin, "Continuously gradient anode functional layer for BCZY based proton-conducting fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 26, pp. 14342–14348, 2014.
- [46] P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, and S. R. Bharadwaj, "Synthesis, stability and conductivity of BaCe<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> as electrolyte for proton conducting SOFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 4, pp. 3848–3856, 2012.
- [47] T. Okiba, F. Fujishiro, T. Hashimoto, "Evaluation of kinetic stability against CO2 and conducting property of BaCe<sub>0.9-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub>", *J. Therm. Anal. Calorim.* (2013), vol. 113, pp. 1269–1274
- [48] M. Y. Park, Y. J. Kim, and H. Lim, "Degradation study of yttria-doped barium cerate (BCY) electrolyte in protonic ceramic fuel cells under various operating conditions," no. September, pp. 257–262, 2015.
- [49] N. F. Atta, A. Galal, and E. H. El-Ads, "Perovskite Nanomaterials Synthesis, Caracterization, and Applications," in *Perovskite Materials - Synthesis, Caracterization, Properties, and Applications*, L. Pan and G. Zhu, Eds. InTech, 2016, p. 648.
- [50] A. F. Sammells, R. L. Cook, J. H. White, J. J. Osborne, and R. C. MacDuff, "Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1–3, pp. 111–123, 1992.
- [51] D. Medvedev, A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras, "Proton-Conducting Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cell Applications", *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology*, vol. 574, pp. 77-118, 2017.

- [52] D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, and P. Tsiakaras, "BaCeO<sub>3</sub>: Materials development, properties and application," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 60, pp. 72– 129, 2014.
- [53] D. Medvedev, J.G. Lyagaeva, E. V. Gorbova, A. Demin, P. Tsiakaras, "Advanced materials for SOFC application: Strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes", *Progress in Materials Science*, vol. 75 pp. 38–79, 2016.
- [54] D. Medvedev, J.G. Lyagaeva, S. Plaskin, A. Demin, P. Tsiakaras "Sulfur and carbon tolerance of BaCeO<sub>3</sub> - BaZrO<sub>3</sub> proton-conducting materials", *Journal of Power Sources*, vol. 273, pp. 716-723, 2015.
- [55] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, "Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production", *Solid State Ionics*, vol. 3-4, pp. 359-363, 1981.
- [56] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, H. Ushida, "Performance of solid oxide fuel cell using proton and oxide ion mixed conductors based on BaCe<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, pp. 1687–1691, 1993.
- [57] N. Bonanos, KS. Knight, B. Ellis, "Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications", Solid State Ionics, vol. 79, pp. 161-170, 1995.
- [58] S. Tao and J.T.S. Irvine, "Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO<sub>3</sub> sintered at 1325°C", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, pp. 3493–3503, 2007.
- [59] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, H. Yugami, "The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr<sub>0.95</sub>Y<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> proton conductor", *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 2381–2384
- [60] V. P. Gorelov, V. B. Balakireva, Y. N. Kleshchev, V. P. Brusentsov, "Preparation and electrical conductivity of BaZr1-xRxO3-alpha (R = Sc, Y, Ho, Dy, Gd, In)", *Inorganic Mater.*, 2001, vol. 37, 535-538
- [61] X. Guo and R. Waser, "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria", *Progress in Materials Science*, vol. 51 (2006), pp. 151–210.
- [62] Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, "Zirconium doping effect on the performance of proton-conducting BaZr<sub>y</sub>Ce<sub>0.8−y</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3−δ</sub> (0.0≤y≤0.8) for fuel cell applications", *Journal* of Power Sources, vol. 193 (2009), pp. 400–407.
- [63] L. Malavasi, G. Chiodelli, and C. Ritter, "Correlation between thermal properties, electrical conductivity, and crystal structure in the BaCe0.8Y0.2O2.9 proton conductor," *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 2343–2351, 2008

- [64] Dahl, P. I., Lein, H. L., Yu, Y., Tolchard, J., Grande, T., Einarsrud, M.-A., et al., "Microstructural characterization and electrical properties of spray pyrolyzed conventionally sintered or hot-pressed BaZrO<sub>3</sub> and BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub>" *Solid State Ionics*, vol. 182, pp. 32–40, 2011.
- [65] Park, K.-Y., Seo, Y., Kim, K. B., Song, S.-J., Park, B., & Park, J.-Y., "Enhanced proton conductivity of yttrium-doped barium zirconate with sinterability in protonic ceramic fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, pp. 435–444, 2015.
- [66] N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, and S. Iguchi, "New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 152, no. 1–2, pp. 200–203, 2005.
- [67] D. K. Lim, J. H. Kim, A. U. Chavan, T. R. Lee, Y. S. Yoo, and S. J. Song, "Performance of Proton-conducting Ceramic-electrolyte Fuel Cell with BZCY40 electrolyte and BSCF5582 cathode," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 3776–3785, 2015.
- [68] G. Ma, T. Shimura, H. Iwahara, "Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba<sub>x</sub>Ce<sub>0.90</sub> Y<sub>0.10</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Solid State Ionics*, vol. 110 (1998), pp. 103–110.
- [69] M. Zunic, L. Chevallier, E. Di Bartolomeo, A. D'Epifanio, S. Licoccia, and E. Traversa, "Anode supported protonic solid oxide fuel cells fabricated using electrophoretic deposition," *Fuel Cells*, vol. 11, no. 2, pp. 165–171, 2011.
- [70] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. T. S. Irvine, "Elaboration of CO<sub>2</sub> tolerance limits of BaCe0.9Y0.1O3–δ electrolytes for fuel cells and other applications," Solid State Ionics, vol. 176, no. 39, pp. 3019–3026, 2005.
- [71] B. R. Sneha and V. Thangadurai, "Synthesis of nano-sized crystalline oxide ion conducting fluorite-type Y2O3-doped CeO2 using perovskite-like BaCe0.9Y0.1O2.95 (BCY) and study of CO2 capture properties of BCY," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 10, pp. 2661–2669, 2007.
- [72] M. Y. Park, Y. J. Kim, and H. Lim, "Degradation study of yttria-doped barium cerate (BCY) electrolyte in protonic ceramic fuel cells under various operating conditions," no. September, pp. 257–262, 2015
- [73] L. Gui et al., "Enhanced sinterability and conductivity of BaZr0.3Ce0.5Y0.2O3-δ by addition of bismuth oxide for proton conducting solid oxide fuel cells," J. Power Sources, vol. 301, pp. 369–375, 2016
- [74] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, vol. 131 (2000), pp. 79–96

- [75] N. Sata, H. Matstuta, Y. Akiyama, Y. Chiba, S. Shin, M. Ishigame, "Fabrication of proton conducting thin films of SrZrO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub> and their fundamental characterization", *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 437-441, 1997.
- [76] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, G. Meng, "Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> films prepared by screen-printing", *Solid State Ionics*, vol. 152–153 (2002), pp. 561–565.
- [77] R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang, and M. Krumpelta, "Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146 (4), pp. 1273-1278, 1999.
- [78] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, and P. Briois, "Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering," J. *Power Sources*, vol. 156, no. 1 SPEC. ISS., pp. 45–49, 2006.
- [79] W. Sun, L. Yan, Z. Shi, Z. Zhu, and W. Liu, "Fabrication and performance of a protonconducting solid oxide fuel cell based on a thin BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte membrane," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4727–4730, 2010.
- [80] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, S. Georges, R. Costa, and A. Billard, "Characterization of PCFC-electrolytes deposited by reactive magnetron sputtering; Comparison with ceramic bulk samples," *Fuel Cells*, vol. 13, no. 4, pp. 549–555, 2013.
- [81] Y. Yoo and N. Lim, "Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte," J. Power Sources, vol. 229, pp. 48–57, 2013.
- [82] K. Bae, D. Y. Jang, S. M. Choi, B. Kim, J. Lee, J. Son, J. H. Shim, "Influence of background oxygen pressure on film properties of pulsed laser deposited Y:BaZrO<sub>3</sub>", *Thin Solid Films*, vol. 552 (2014), pp. 24–31
- [83] K. Bae, H. Noh, D. Y. Jang, J. Hong, H. Kim, K. J. Yoon, J. Lee, B. Kim, J. H. Shim, J. Son, "High-performance thin-film protonic ceramic fuel cells fabricated on anode supports with a nonproton-conducting ceramic matrix", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, pp. 6395-6403, 2016.
- [84] K. Bae, S. Lee, D. Y. Jang, H. J. Kim, H. Lee, D. Shin, J. Son, J. H. Shim, "High-Performance Protonic Ceramic Fuel Cells with Thin-Film Yttrium-Doped Barium Cerate–Zirconate Electrolytes on Compositionally Gradient Anodes", American Chemical Society Applied Materials & Interfaces, vol. 8, pp. 9097-9103, 2016.
- [85] K. Bae, D. Y. Jang, S. M. Choi, D. Kim, J. Hong, B. Kim, J. Lee, J. Son, J. H. Shim, "Demonstrating the potential of yttrium-doped barium zirconate electrolyte for highperformance fuel cells", *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms14553, 2017

- [86] D. Pergolesi, E. Fabbri, E. Traversa, "Chemically stable anode-supported solid oxide fuel cells based on Y-doped barium zirconate thin films having improved performance", *Electrochemistry Communications*, vol. 12 (2010), pp. 977–980
- [87] D. Konwar, B. J. Park, P. Basumatary, H. H. Yoon, "Enhanced performance of solid oxide fuel cells using BaZr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> thin films", *Journal of Power Sources*, vol. 353 (2017), pp. 254-259
- [88] <u>http://www.engr.uky.edu/~cense/equipment/ebeam.html</u>, visitato il 15/09/2017.
- [89] L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, "Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs)", *Electrochemistry Communications* vol. 16 (2012), pp. 37–40
- [90] X. Zhang, Y. Qiu, F. Jin, F. Guo, Y. Song, B. Zhu, "A highly active anode functional layer for solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>", *Journal of Power Sources* vol. 241 (2013), pp. 654-659
- [91] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama "Ba(Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3-d</sub> as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells", *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, pp. 3318–3320
- [92] J. Dailly, M. Ancelin, M. Marrony, "Long term testing of BCZY-based protonic ceramic fuel cell PCFC: Micro-generation profile and reversible production of hydrogen and electricity", *Solid State Ionics*, vol. 306, pp. 69-75, 2017.
- [93] D. Konwar, N. T. Quynh Nguyen, H. H. Yoon, "Evaluation of BaZr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.7</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub> electrolyte prepared by carbonate precipitation for a mixed ion-conducting SOFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 11651-11658, 2015.
- [94] L. Malavasi, C. Tealdi, C. Ritter, V. Pomjakushin, F. Gozzo, Y. Diaz-Fernandez, "Combined Neutron and Synchrotron X-ray Diffraction Investigation of the BaCe<sub>0.85-x</sub>Zr<sub>x</sub>Y<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> (0.1< x <0.4) Proton Conductors", *American Chemical Society Chemistry* of Materials, vol. 23, pp. 1323-1330, 2011.
- [95] Y. Lee, J. H. Yoo, G. M. Choi, "Effect of electrolyte thickness on the performance of anode-supported ceria cells", *Solid State Ionics*, vol. 181 (2010), pp. 1702–1706.
- [96] C. Ding, H. Lin, K. Sato, K. Amezawa, T. Kawada, J. Mizusaki, T. Hashida, "Effect of thickness of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte films on electrical performance of anodesupported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, vol. 195 (2010), pp. 5487– 5492

### RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Professor Federico Smeacetto e Gianfranco Sabato per il supporto che mi hanno dato durante questi mesi per la stesura di questa Tesi. Desidero ringraziare inoltre Paolo Tosco e tutto lo staff del Centro Ricerche Edison di Trofarello per avermi dato l'opportunità di svolgere un'importante esperienza formativa e di entrare nel mondo del lavoro nel migliore dei modi. In particolare, ringrazio Luca Saglietti e Massimiliano Bindi per avermi guidato durante questo percorso, per tutti i momenti di dibattito scientifico, per i preziosi consigli e per l'infinita disponibilità e pazienza che hanno mostrato nei miei confronti.

Grazie a papà, a mamma, a mio fratello e a tutta la mia famiglia perché hanno sempre assecondato e supportato le mie decisioni e i miei desideri, facendomi sentire libera e indipendente, nonostante significasse per loro vedermi partire. Sappiate che rappresentate la mia ancora più sicura e il mio pilastro più forte per tutto quello che sono, che faccio e che farò in futuro.

Posso dire con certezza che gli ultimi due anni a Torino sono stati pieni: pieni di impegni, pieni di esami, pieni di "Politecnico di Torino", ma per fortuna soprattutto pieni di amicizie bellissime: da chi mi ha accolto all'inizio, a chi ha reso le lezioni meno noiose e gli esami meno pesanti, a chi ha reso tante serate e tante bottiglie di vino memorabili, a chi mi ha fatto sentire meno sola nelle giornate difficili, a chi mi ha sopportato ogni giorno, a chi ormai mi capisce con uno sguardo, grazie per tutto. Torino è diventata la mia seconda casa e voi la mia seconda famiglia (o famigghia).

La fine di questo percorso non è altro che l'inizio di una nuova fase, ed io non posso che essere abbastanza folle da pensare che il meglio deve ancora venire.