



DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

Dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali

XVI ciclo

Tesi di dottorato

**Progettazione di materiali per celle a combustibile ad ossidi
solidi operanti a temperature intermedie**

Dottorando:

Giuseppe Savo

Tutore:

Prof. Enrico Traversa

INDICE

Introduzione	1
Premessa	1
Le celle a combustibile	4
Le celle a combustibile ad ossidi solidi (sofc)	14
Gli ossidi a conduzione ionica e loro applicazioni in celle a combustibile	14
Formatura di ceramici utili per applicazioni in celle ad ossidi solidi	19
Composizione e funzionamento di una cella SOFC	21
La deposizione elettroforetica: aspetti teorici e applicazione nel campo delle sofc	36
Apparato strumentale	63
La cella	64
Il generatore di tensione	65
Lo strumento di registrazione	65
L' apparato per la formatura di substrati	66
Gli strumenti di misura	66
Risultati sperimentali	69
Prove sperimentali su pasticche cermet	69
Deposizioni su substrati 5 x 5 cm	83
Prove sperimentali su substrati cermet commerciali	93
Prove sperimentali con substrati cermet e con sospensioni in metanolo	98
Lavoro sperimentale su substrati prodotti in laboratorio	104
Le polveri di partenza	104
I reagenti per la deposizione del substrato anodico e per gli esperimenti di EPD	105
Preparazione dei substrati	105
Deposizione per EPD	106
Prove sperimentali con diversa configurazione dei substrati	118

Conclusioni	121
Bibliografia	122

"Il tesoro piu' prezioso non e' dato dalla
conservazione delle informazioni, ma dalla
connessione tra le informazioni stesse"

Vannevar Bush

Introduzione

Premessa

Il rifornimento di energia è stato un elemento fondamentale nel processo di civilizzazione. A tal proposito si può notare che il consumo totale di energia per la parte più avanzata dell'umanità è aumentato di circa 100 volte dall'inizio della storia e raggiunge oggi il livello di circa 0,9 GJ al giorno a persona¹. Ciò corrisponde a 32 Kg effettivi di carbone/giorno a persona oppure a una fornitura media continua di 10,4 kWatt/persona. La produzione totale diretta del pianeta, evidentemente una frazione di quanto sopra, per la maggior parte proveniente dai combustibili fossili, corrisponde a una produzione media totale di energia di più di 10 TWatt. Per fare un paragone, basta dire che il calore geologico della crosta terrestre dovuto al decadimento naturale di elementi radiattivi è di circa 16 TWatt. E' chiaro quindi che la presenza degli uomini sul pianeta ha praticamente raddoppiato la generazione di energia su di esso.

Il consumo di energia del pianeta è aumentato costantemente al tasso del 2% annuo negli ultimi 150 anni. Il consumo globale aumenterà in futuro dal momento che la popolazione mondiale cresce costantemente e miliardi di persone nei paesi in via di sviluppo lottano per un miglioramento del loro livello di vita. L'attuale, enorme divario nel consumo di energia tenderà a colmarsi con il tempo.

Non c'è inoltre alcun dubbio sul fatto che l'energia dovrà essere prodotta e utilizzata in modo più efficiente: questa è però purtroppo una condizione necessaria, ma non sufficiente per stabilizzare il consumo di energia, come in parte ci stiamo accorgendo ai nostri giorni. Saremo sicuramente capaci di fare più chilometri con un litro di benzina, ma ci saranno altrettanto sicuramente più auto, le lampadine avranno una maggiore efficienza, ma ce ne saranno molte di più e così via. Noi tutti saremo testimoni di una maggiore efficienza, ma al contempo di un enorme aumento del consumo di energia. La previsione economica mondiale è di una crescita della produzione nazionale lorda di

energia di circa il 2% annuo. Non è casuale che questa sia anche la crescita attesa a livello mondiale.

Un consumo così ampio alimenta delle ovvie domande sulla longevità delle risorse fossili del pianeta. È quindi necessario che, per restare al passo con lo sviluppo della nostra civilizzazione, con il passare del tempo sia sempre più urgente trovare nuove e intense sorgenti di energia. Malgrado le nuove fonti di energia rinnovabile (solare ed eolica in primis) abbiano un ruolo importante in questo contesto, esse da sole potrebbero non essere sufficienti a coprire tutti i nostri bisogni futuri.

Seppur è immotivato avere delle preoccupazioni sulla disponibilità a medio-lungo termine del carbone, del quale esistono scorte almeno per qualche secolo, tuttavia esiste una data limite per l'utilizzo di tutti i combustibili fossili che potrebbe essere anticipata da cause ambientali come, per esempio, l' aumento di temperatura causato da gas serra, per il quale l'alternativa davanti a cui si trova l'umanità è accettarlo oppure combatterlo. Bisogna dire che, con un massiccio effetto serra, il mondo di domani non sarà necessariamente peggiore per tutti: è certo comunque che il mondo di domani sarà molto diverso e, ciò che è più preoccupante, sostanzialmente imprevedibile.

Inoltre le nuove risorse si trovano in posti in genere meno facilmente accessibili rispetto ai giacimenti attuali. Ciò determina un aumento dei costi di produzione che si riflette in termini economici e sociali sulla vita di miliardi di persone.

In questo quadro si pone l' azione di molti governi, e della comunità internazionale in generale, per studiare e tenere sotto controllo un problema che interessa l' intero pianeta.

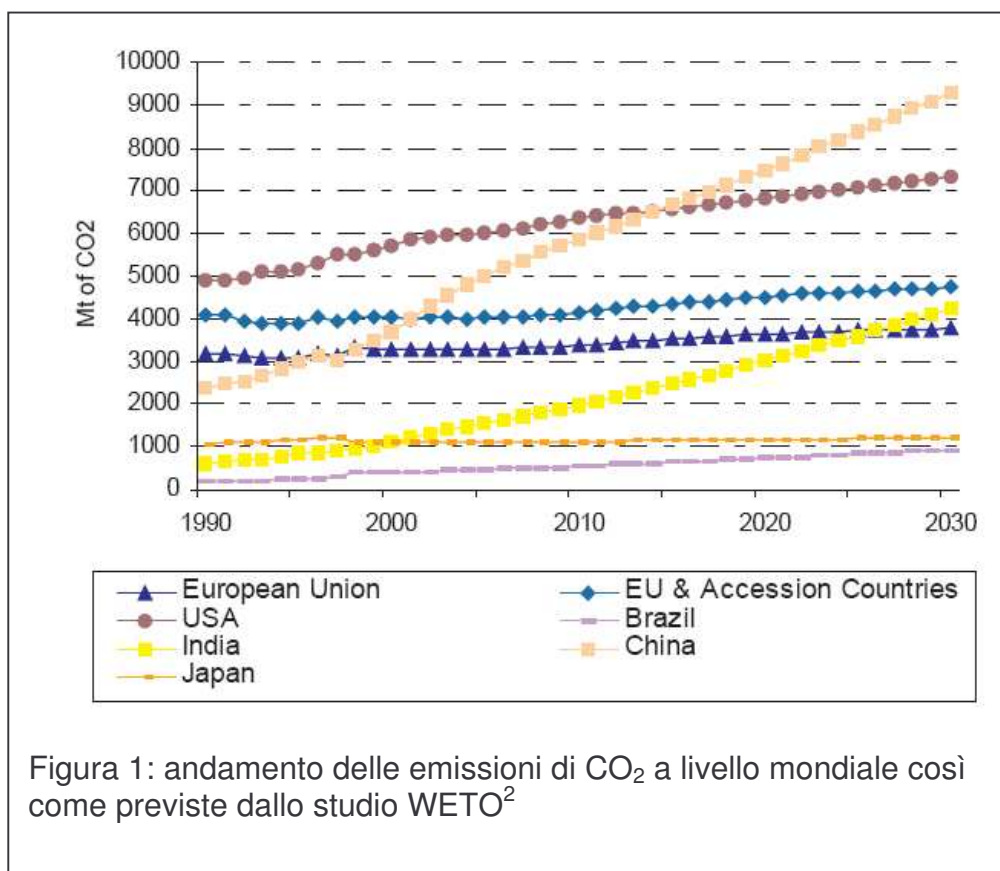
Lo studio "Prospettive a livello mondiale delle politiche in materia di energia, tecnologia e clima" (WETO)² è stato effettuato da un consorzio di équipes di ricerca dell'UE, fra cui ENERDATA e CNRS-IEPE in Francia, il Bureau Fédéral du Plan in Belgio e il Centro comune di ricerca della Commissione a Siviglia, Spagna. Il WETO esamina i mutamenti in atto nei modelli energetici e ambientali per i prossimi trent'anni, argomento di importanza prioritaria per il sesto programma quadro di ricerca dell'UE (PQ6 2003-2006), che devolgerà l'importo di 2,120 miliardi di euro all'esame delle problematiche "Sviluppo sostenibile, cambiamento globale ed ecosistemi" nel corso dei prossimi quattro anni.

Il WETO evidenzia, sulla base di criteri quantitativi, problematiche come il mercato europeo del gas o lo sviluppo tecnologico. Partendo da un insieme di ipotesi di base ben documentate sull'attività economica, la popolazione e le risorse di idrocarburi, esso

descrive dettagliatamente l'evoluzione dei sistemi energetici mondiali ed europei, tenendo conto dell'impatto esercitato dalle politiche relative al cambiamento climatico.

La domanda energetica a livello mondiale aumenterà ad un ritmo annuo dell'1,8% circa tra il 2000 e il 2030. Si prevede che oltre la metà di tale domanda proverrà dai paesi in via di sviluppo, rispetto al 40% di oggi. Le emissioni di CO₂ aumenteranno del 2,1% l'anno in media e, sul piano mondiale, raggiungeranno i 44.000 milioni di tonnellate entro il 2030. L'industria rappresenterà il 35% della domanda energetica, il settore dei trasporti il 25% e i servizi e i consumi domestici il 40%. Le emissioni europee di CO₂ aumenteranno del 18% nel 2030

rispetto al livello del 1990 (negli Stati Uniti l'aumento è previsto al 50% circa). Se nel 1990 le emissioni dei paesi in via di sviluppo rappresentavano il 30% del totale, nel 2030 questi paesi saranno responsabili di oltre la metà delle emissioni mondiali



di CO₂. L'Europa dipenderà sempre più dal gas come fonte energetica, ma la produzione sarà concentrata nell'ex Unione Sovietica e nel Medio Oriente, aumentando così la dipendenza energetica dei paesi europei, con ovvie conseguenze a livello geopolitico.

La figura 1 mostra una proiezione della produzione di CO₂ fatta nell'ambito dello studio WETO e riguardante il prossimo trentennio.

Alla luce di questa situazione, sostanzialmente poco ottimistica, appare evidente come ci sia la necessità di introdurre nel mercato dell'energia una serie di tecnologie indipendenti dall'uso dei combustibili fossili e "friendly" dal punto di vista ambientale. Le celle a

combustibile rappresentano una tecnologia emergente che può rimpiazzare in pochi anni quasi completamente i sistemi di produzione di energia basati sul motore a combustione interna e non solo: molta dell' elettronica di consumo nel prossimo futuro potrebbe essere alimentata da piccole celle a combustibile a metanolo piuttosto che con batterie con una serie di vantaggi, non ultimi i costi in termini di produzione e di smaltimento dell' esausto sicuramente vantaggiosi per una cella a combustibile³.

Le celle a combustibile

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici il cui principio di funzionamento è noto da ormai quasi due secoli. Già nel 1839, infatti, sir William Grove⁴, un giurista britannico, fece i primi esperimenti su un primordiale modello di cella a combustibile.

Negli anni della corsa allo spazio le celle a combustibile sono state i dispositivi il cui sviluppo ha contribuito al successo di molte imprese spaziali, non ultimo lo sbarco dell'uomo sulla Luna, in quanto sulle navette della NASA la strumentazione di

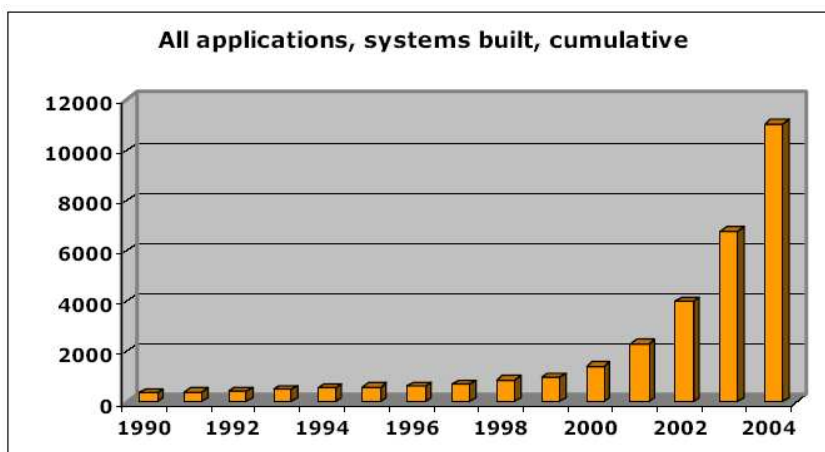


Figura 2: andamento del numero di dispositivi a base di celle a combustibile presentati dal 1990 ad oggi⁵

bordo è stata alimentata in molti casi proprio da celle a combustibile. Ancora oggi gran parte dell'energia e dell'acqua prodotte nello spazio derivano dall'uso di celle a combustibile.

Tuttavia è solo nell'ultimo trentennio che il mercato dell'energia ha iniziato ad interessarsi alla possibilità di produrre energia attraverso le fuel cell, ad iniziare dal periodo di crisi energetica degli anni '70. In particolare negli ultimi dieci anni la velocità e la frequenza delle novità nel campo sono state tali da determinare una forte impennata nel numero di dispositivi presentati, fino ai circa 12000 odierni⁵ (figura 2) con un tasso di crescita praticamente esponenziale dal 2000 ad oggi.

Nella sua accezione più generale una cella a combustibile è definita come un dispositivo in cui l'energia chimica contenuta in un combustibile viene convertita direttamente in elettricità. Il principio di funzionamento è tale che non si presentano in questi casi i limiti teorici della macchina termica di Carnot come per i motori a combustione interna, e quindi è possibile ottenere rese molto elevate.

L'efficienza massima di una macchina termica ideale secondo il ciclo di Carnot è data dalla nota formula:

$$\frac{(T_1 - T_2)}{T_1}$$

Dove T_1 e T_2 rappresentano le temperature alle quali la macchina scambia calore con l'ambiente circostante.

Nel caso di una fuel cell, invece, il potenziale di equilibrio (OCV) è dato dall'equazione di Nernst:

$$\Delta U_0 = \frac{-\Delta G_0}{nF}$$

dove ΔG_0 è l'energia libera della reazione di combustione (in genere di combustione dell'idrogeno, e quindi pari a -237 kJ/mol, ovvero l'energia sviluppata nella reazione di formazione dell'acqua), n è pari al numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday. Ovviamente una tale energia è teorica e ottenibile solo in condizioni standard, mentre in condizioni operative bisogna considerare gli effetti di perdita dovuti alla presenza di caduta ohmica, di resistenze e di sovratensioni. In ogni caso il valore di efficienza di una fuel cell al lavoro è superiore all'equivalente macchina termica operante tra le stesse temperature.

Una cella a combustibile consiste di un elettrolita stretto tra due elettrodi porosi, un anodo in cui confluisce il combustibile e dove avviene in genere la reazione di ossidazione, ed un catodo attraverso il quale fluisce un ossidante (tipicamente una miscela gassosa contenente ossigeno). L'elettrolita è un conduttore ionico, mentre gli elettrodi hanno proprietà catalitiche e presentano in molti casi una conducibilità mista ionica-elettronica o solamente elettronica.

Il principio di funzionamento è abbastanza semplice nelle sue linee generali: ad uno degli elettrodi si ha la rottura dei legami della molecola di ossigeno o di quella del combustibile con formazione di ioni, gli elettroni prodotti fluiscono nel circuito esterno mentre gli ioni sono condotti attraverso l'elettrolita verso il controelettrodo dove, in presenza degli elettroni forniti dal circuito esterno, avviene la reazione di combustione che produce principalmente CO_2 e acqua. La maggior parte delle celle individuali è piccola come

dimensioni e produce una corrente continua a circa 0,9 volt. Tuttavia combinando in serie e in parallelo differenti celle (configurazione “a stack”) è possibile ottenere delle potenze molto più elevate. Uno stack è l’ elemento di base di un sistema di produzione di elettricità basato sulle fuel cell. Ovviamente è sempre presente una serie di dispositivi elettromeccanici necessari per regolare buone condizioni al contorno per l’ utilizzo dello stack (regolatori di pressione, flussimetri, alternatori ecc. ecc.), tuttavia lo stack rimane l’ elemento cruciale per il buon funzionamento dell’ intero sistema e su cui si concentra la maggior parte della ricerca nel campo⁷⁻⁹.

La famiglia delle celle a combustibile comprende dispositivi abbastanza diversi, ognuno caratterizzato da un determinato intervallo di temperature di funzionamento e dal tipo di elettrolita, parametro che determina l’ utilizzo o meno di particolari materiali piuttosto che altri nei componenti della cella. La tabella 1 riporta le caratteristiche principali dei vari tipi di fuel cell oggi disponibili, mentre in figura 3 è riportata la loro “popolarità” in termini di penetrazione nel mercato, con particolare attenzione all’ uso al quale sono adibite

Tabella 1: principali caratteristiche dei tipi di fuel cell più diffusi^{7,8}

Tipo	Elettrolita	Temperatura di esercizio	Combustibile	Portatore di carica	efficienza
Alcaline (AFC)	K(OH)	50-200	Idrogeno puro o idrazina	OH ⁻	35-55 %
A metanolo diretto (DMFC)	Membrana polimerica	60-200	Metanolo liquido	H ⁺	40-55 %
Ad acido fosforico (PAFC)	Acido fosforico	160-210	Idrogeno da idrocarburi e alcool	H ⁺	40-50 %
A membrana a scambio protonico (PEMFC)	Polimerico, membrana a conduzione protonica	50-80	Idrogeno o metanolo	H ⁺	40-50 %
A carbonati fusi (MCFC)	Sali fusi	630-650	Idrogeno, monossido di carbonio, gas naturale, diesel, gas naturale	CO ₃ ⁼	50-60 %
Ad ossidi solidi (SOFC)	Materiali ceramici	700-1000	Idrogeno, gas naturale	O ⁼	50-60 %

Nel grafico si vede uno squilibrio evidente nello sviluppo di celle PEMFC rispetto alle altre¹⁰. La ragione di questa situazione risiede soprattutto nel campo di applicazione delle celle sviluppate. Oggi le fuel cell sono studiate soprattutto per un uso di tipo mobile, come da grafico, e le PEM sono sicuramente le candidate principali per questi utilizzi, oltre che per un utilizzo residenziale con basso carico. Per le SOFC, fatta eccezione per alcune sperimentazioni¹¹,

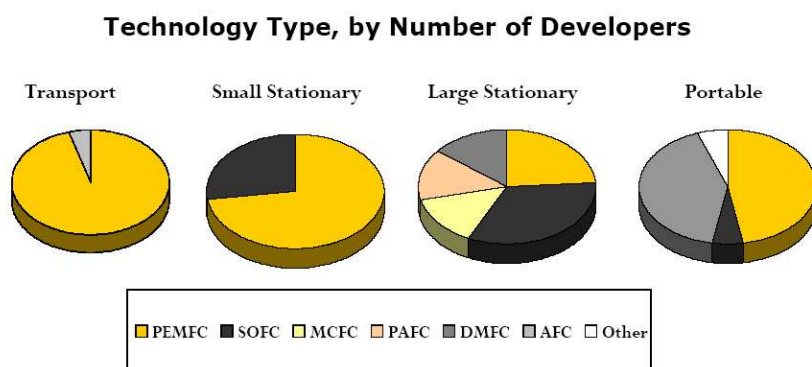
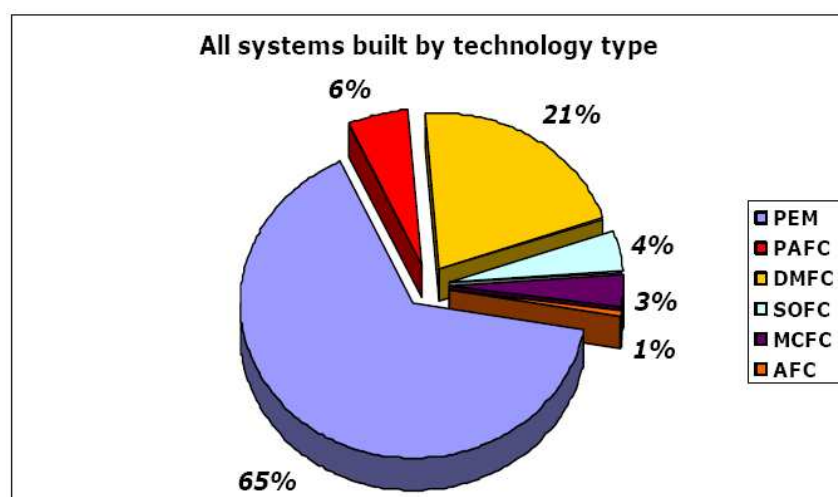


Figura 3: presenza relativa dei vari tipi di celle a combustibile e loro diffusione in funzione dell' utilizzo^{5,10}

si pensa ad un uso stazionario, data la fragilità dei componenti e le alte temperature di esercizio. L' impiego di celle a combustibile per uso stazionario è stato ritenuto per molto tempo sostanzialmente poco appetibile da un punto di vista commerciale, sia per problemi logistici legati allo stoccaggio del combustibile, sia per miopia da parte dei gestori delle reti elettriche nelle differenti nazioni di fronte alle nuove esigenze di consumo da parte dei mercati. Oggi l' idea di generare l' elettricità nei siti di utilizzo tramite l' uso di celle a combustibile inizia ad essere considerata qualcosa di economicamente valido, quindi il mercato dei sistemi stazionari sta crescendo, anche in relazione alla liberalizzazione del mercato dell' energia¹²⁻¹⁵ e ai cresciuti costi economici e sociali legati al trasporto della corrente elettrica. E' da sottolineare come le SOFC, tra le ultime fuel cell ad essere sviluppate per problemi di tipo tecnologico, oggi siano le candidate principali per un utilizzo di tipo stazionario assieme alle PAFC.

È stato accennato in precedenza ad uno dei vantaggi derivanti dall'utilizzo di celle a combustibile rispetto a macchine termiche convenzionali, ovvero la resa effettiva maggiore

rispetto alla resa teorica di una macchina termica di Carnot. Inoltre il calore prodotto dalle reazioni che avvengono in cella in alcuni casi (es: SOFC) può essere utilizzato per alimentare macchine termiche e quindi generare altra energia. In questo modo la resa finale può essere vicina al 90%, che è un valore ben lontano dal 30 – 32 % di resa massima di un motore diesel su un' automobile, tanto per fare un esempio pratico. Appare evidente che una resa maggiore determina anche un consumo minore di combustibile e quindi dei vantaggi economici anche nell' uso di combustibile di origine fossile (metano in primis), ma ci sono anche altre caratteristiche vantaggiose per l' utilizzo delle celle a combustibile.

Tabella 2: efficienze di vari sistemi per produrre energia al confronto⁷

Tipo di generatore	Gas-elettrico	Microturbina	Diesel-elettrico	Fuel cell
Efficienza	20 %	24 %	32 %	90 % (con recupero del calore)

Un vantaggio molto importante è sicuramente la silenziosità di questo tipo di dispositivi, data dall' assenza di parti in movimento ad elevata frequenza di giri. Nel campo dell' elettronica sicuramente questo è un vantaggio non da poco, ma anche pensando alla generazione in loco dell' energia per un quartiere residenziale piuttosto che per una casa in montagna, la necessità di ridurre al minimo l' inquinamento acustico è un aspetto da tenere in considerazione.

Una cella a combustibile non si spegne mai, non si consuma come una batteria, ma lavora continuamente finché c'è combustibile. Avere qualcosa che tenga in attività per ore un computer portatile anche quando si è in assenza di rete elettrica esterna è sicuramente un vantaggio non da poco. Tuttavia è anche vero che alcuni tipi di celle (le SOFC in primis) soffrono molto un eventuale spegnimento, e piuttosto richiedono un funzionamento quanto più continuo, cosa che non sempre è un vantaggio.

Una cella a combustibile è virtualmente una fonte di energia non inquinante. In tabella sono riportati i tipici valori di emissione di un motore e di una cella a combustibile

Tabella 3: emissioni inquinanti in aria per due impianti operanti per un anno con una produzione di 1650 MWh. Quantità in libbre. (*) = combustibile da reforming di metano

Emissioni in aria	SO_x	NO_x	CO	particolato	Composti organici	CO₂
Impianto a combustibile fossile	28000	41427	28125	500	468	4044000
Fuel cell (*)	0	0	72	0	0	1860000

Il vantaggio principale derivante dall'uso di celle a combustibile è la flessibilità che una tale tecnologia fornisce all'utente finale: si può scegliere la potenza, il tipo di combustibile, il tipo di cella in funzione dell'utilizzo che si vuol fare del dispositivo. In pratica dispositivi simili possono generare energia per alimentare il motore di un'automobile o per far funzionare un computer portatile o un palmtop o, semplicemente, per illuminare e fornire corrente elettrica ad un centro commerciale, tanto per fare tre esempi tipici. Tra i vari aspetti interessanti c'è anche la possibilità che tutti questi dispositivi lavorino e producano tutta l'energia in loco senza sprechi o necessità di dover ricorrere ad una grande rete elettrica nazionale¹³⁻¹⁷, eliminando così gran parte dei problemi legati al trasporto della corrente elettrica, oggi all'attenzione del dibattito in sede politica¹⁸ e ampiamente messo in evidenza sui mass media in particolare quando ci sono problemi e disservizi della rete. I problemi relativi all'uso di massa di dispositivi di questo tipo sono pochi, ma con un peso specifico elevato.

In generale una cella a combustibile è un elemento ad elevata tecnologia, per cui è costoso in termini assoluti e questo comporta un costo maggiore dell'elettricità prodotta rispetto ad un sistema termo-meccanico. Questo aspetto è in parte confutato dalla realtà odierna^{14,19}: oggi molte delle tecnologie interne ad una fuel cell sono commercialmente disponibili ed il prezzo stesso del petrolio è tale da rendere meno sfavorevole economicamente l'uso delle celle a combustibile. Peraltro non è plausibile pensare al prezzo del petrolio come qualcosa che potrà scendere a breve perché, al di là delle vicende di politica estera in Medio Oriente, il prezzo del petrolio è determinato anche e

soprattutto dall' esplosiva crescita economica cinese e indiana, crescita che richiede una sempre maggiore quantità di energia.

Uno scoglio difficile da bypassare è invece il tempo di vita media di una cella a combustibile, che anche quando è utilizzata con cura tende ad essere ancora troppo breve, con ripercussioni sul “costo totale di possesso” (total cost of ownership, TCO), un parametro che rende l' idea di quanto una tecnologia può essere economicamente conveniente. È ovvio che chi compera un sistema per avere luce elettrica e riscaldamento tutto l' anno, cerca la tecnologia più resistente e durevole presente sul mercato, spesso mettendo in secondo piano aspetti anche importanti, come quello del costo iniziale, tanto per fare un esempio. Attualmente esistono progetti pilota con celle in funzionamento per migliaia di ore, a volte con la periodica simulazione di eventi avversi, come il blocco del sistema o un' improvvisa mancanza di combustibile, cosa che spesso mette a dura prova la resistenza del sistema.

C' è da dire che le celle a combustibile richiedono spesso un' attenzione nell' utilizzo maggiore di altri tipi di dispositivi. In alcuni casi si hanno elementi fragili, che possono rompersi per urto meccanico o shock termico, in altri casi si hanno materiali soggetti ad avvelenamento che richiedono quindi necessario purificare il più possibile combustibile e comburente. In una società come la nostra in cui pochissime persone controllano con periodicità il catalizzatore della marmitta della propria automobile, riuscire ad introdurre sul mercato una tecnologia che necessita di continue attenzioni è sicuramente un aspetto negativo che deve essere risolto.

Infine, ma non ultimo, c' è il problema della presenza di infrastrutture legate alla produzione, al trasporto e allo stoccaggio dei combustibili per le celle, a cominciare dall' idrogeno. Un mondo “ad idrogeno” richiede infrastrutture adeguate che portino l' idrogeno ovunque, in modo che sia disponibile in maniera capillare, anche più di quanto lo siano ora

Region of Development, by number of systems

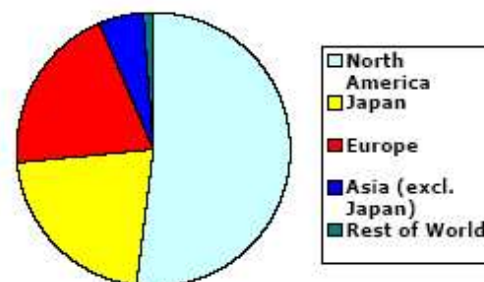


Figura 4: diffusione relativa delle fuel cell sul pianeta

i prodotti basati sui combustibili fossili. L'aspetto delle infrastrutture è sicuramente delicato poiché è una voce nel conto dell'economia dell'idrogeno che richiede grossi investimenti di denaro pubblico e privato. Di certo l'esperienza fatta in Italia con il metano per autotrazione (nel Lazio attualmente ci sono "ben" venti distributori di metano per autoveicoli, concentrati per lo più lungo le autostrade attorno alla città di Roma) non fa ben sperare. Il mercato, per quanto riguarda queste tecnologie, si è sempre dimostrato conservatore e poco incline alle novità.

Concludendo questa piccola carrellata sulle fuel cell, c'è da notare come le ricerche nel campo a livello mondiale siano concentrate in pochissimi centri di ricerca, principalmente nel Nord America, immediatamente seguita da Europa e Giappone (figura 4).

I programmi europei per il futuro sono sicuramente ambiziosi: ad un primo progetto quadriennale incentrato sullo sviluppo dell'idrogeno come fonte di energia²⁰, ne è seguito un altro molto più complesso²¹ (figura 5) che prevede una roadmap di circa cinquanta anni

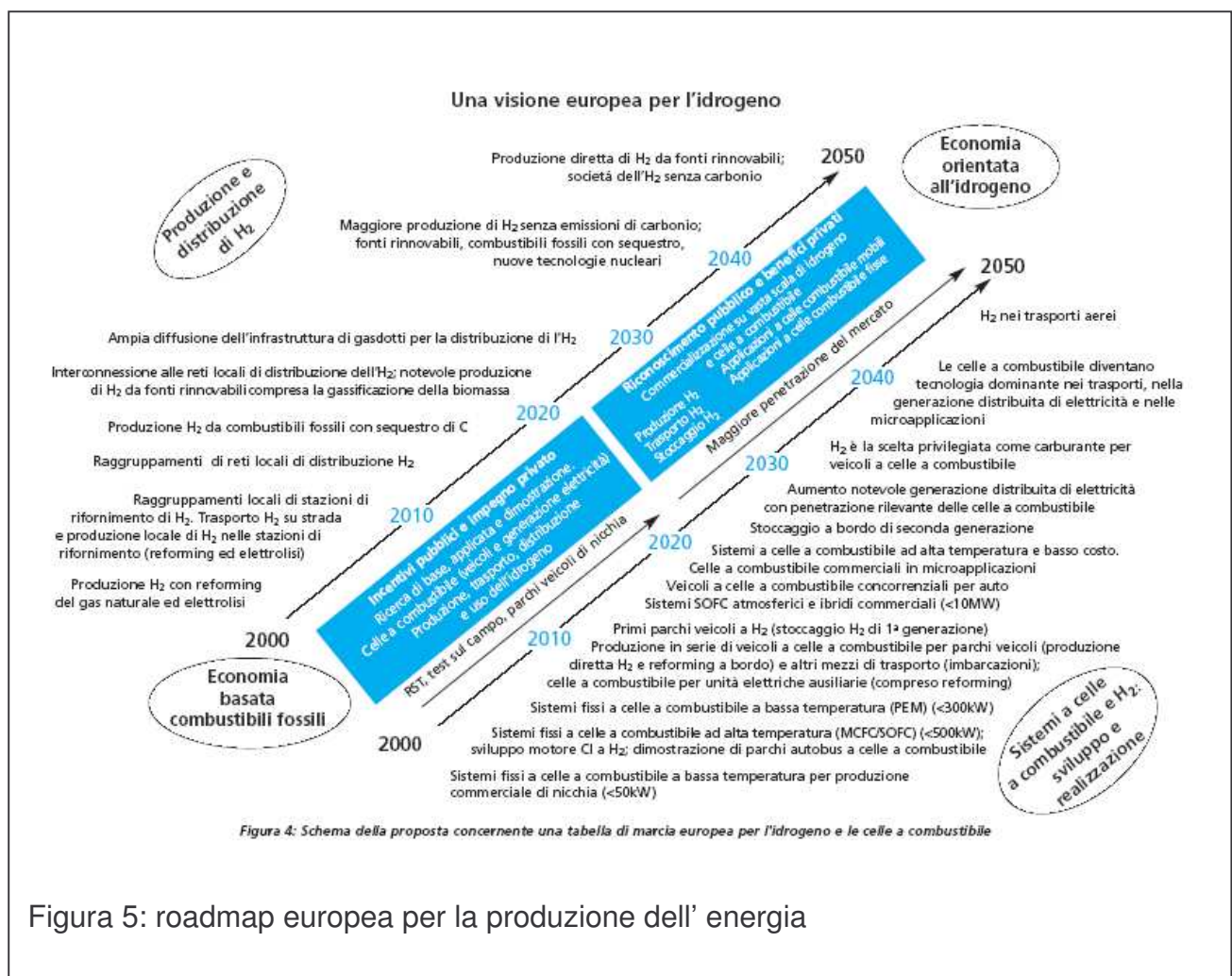
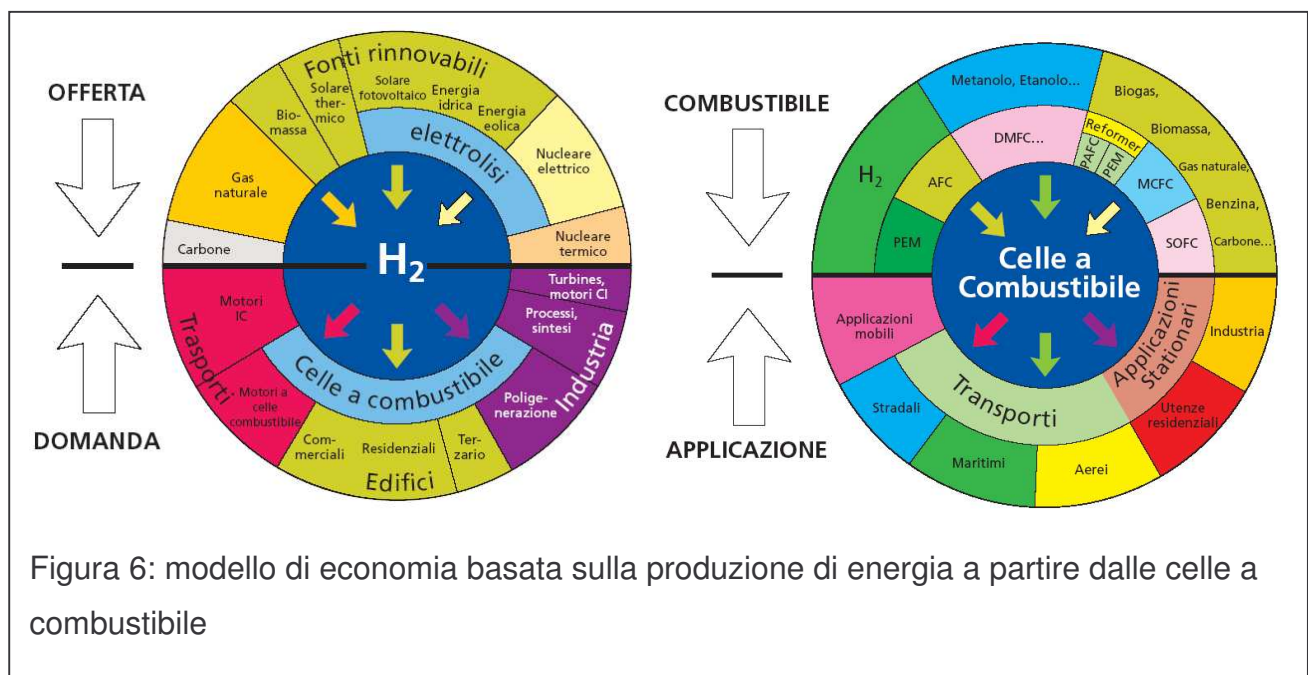


Figura 5: roadmap europea per la produzione dell'energia

con l' abbandono progressivo dei combustibili fossili entro il 2050 e l' adozione dell' idrogeno come vettore energetico e dei sistemi a base di fuel cell come produttori di energia. L' obiettivo principale di questo progetto è teso ad assicurare l' approvvigionamento dell' energia tramite fonti poco inquinanti e sicure, con l' idrogeno messo al centro del futuro sistema produttivo (figura 6) come vettore di energia prodotta da fonti il più possibile rinnovabili (es: fotovoltaico, eolico) ed usata nelle fuel cell. Il successo o l' insuccesso di questa roadmap dipenderà sicuramente da molti fattori non prevedibili attualmente. Sicuramente è ben chiara a tutti la necessità di sviluppare il prima possibile un' alternativa ai sistemi alimentati a combustibile fossile. Su questo campo si basa molto del futuro della nostra società. Lo stesso documento dell' UE in cui viene esposto il programma energetico parla chiaramente di rischi economici, ambientali e di sanità pubblica legati al mancato conseguimento degli obiettivi preposti, non prevedendo, salvo accettare cambiamenti climatici, altra scelta se non l' adozione in larga scala dell' idrogeno come vettore energetico per i sistemi di produzione futuri.



Le celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)

Gli ossidi a conduzione ionica e loro applicazioni in celle a combustibile

La scoperta della conduzione ionica ad elevata temperatura da parte dell' ossido di zirconio drogato con ittrio è dovuta a Nernst che nel 1899 fece esperimenti di conducibilità su materiali di questo tipo²². Questa scoperta è alla base della nascita delle SOFC, dato che esse devono gran parte delle loro caratteristiche alla natura dell' elettrolita. Ovviamente la conducibilità ionica di un elettrolita solido è di interesse pratico solo a temperature elevate. Per una trattazione teorica della conduzione ionica nei solidi si rimanda all' ottimo lavoro di Goodenough riportato nella bibliografia²³.

Nella figura 7 sono riportati una coppia di grafici di conducibilità ionica in funzione della temperatura di vari ossidi solidi, mentre nella tabella 4 sono riportate alcune caratteristiche di ossidi a base di zirconia e ceria.

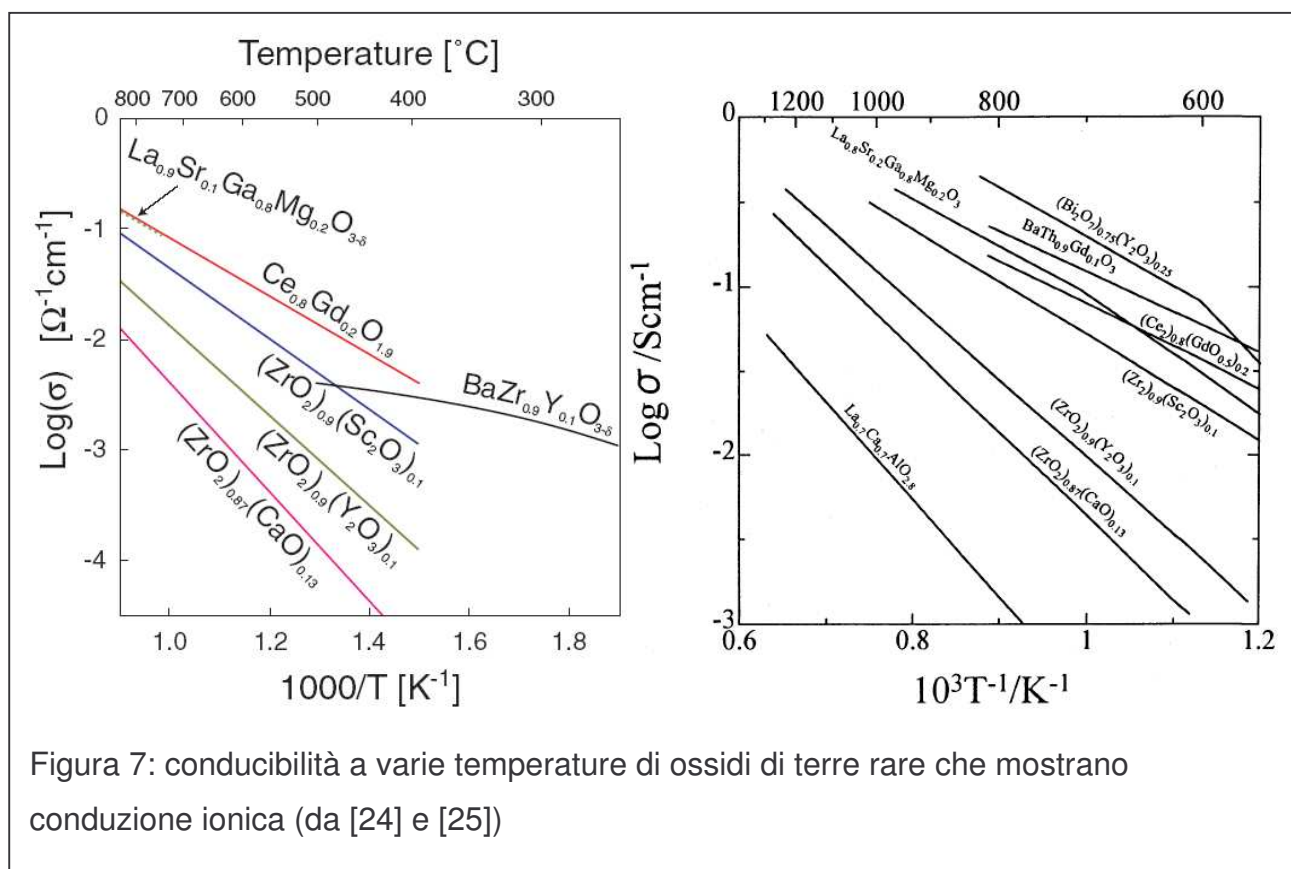
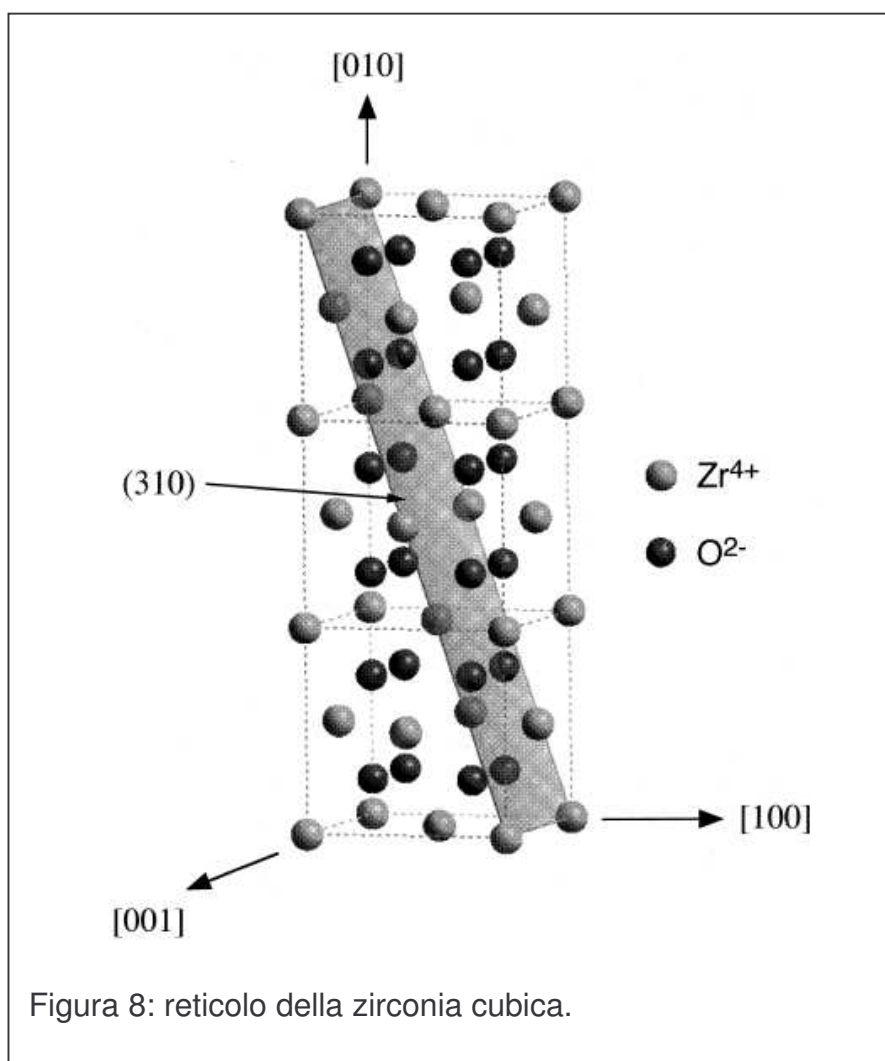


Tabella 4: conducibilità in funzione della temperatura di vari ossidi. 3YTZP= 3 m/o Y_2O_3 - ZrO_2 ; 3YbTZP= 3 m/o Yb_2O_3 - ZrO_2 ; 8YSZ= 8 m/o Y_2O_3 - ZrO_2 ; 8SSZ= 8 m/o

$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; 11SSZ= 11 m/o $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; CGO = $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{O}_2$ (dati ricavati da [25] e [26])

Materiali	Conducibilità (S/cm)			Coefficiente di espansione termica ($10^{-8}/\text{K}$)
	1000 °C	800 °C	600 °C	
3YTZP	0,056	0,018		10,8
3YbTZP	0,063	0,014		
8YSZ	0,16	0,03	0,0045	10,5
8SSZ	0,38	0,13	0,01	10,7
11SSZ	0,32	0,12		10,0
CGO		0,13	0,016	

Molti dei materiali le cui conducibilità sono state riportate sono stati studiati per applicazioni in celle a combustibile, tuttavia negli studi sulle SOFC vengono citati con maggiore frequenza solo pochi ossidi: la zirconia stabilizzata con l' 8% ittrio (YSZ) o con quantità di ittrio leggermente differenti, la ceria drogata con gadolinio (GDC) o altre terre rare della serie dei lantanidi (samario ed ittrio in primis) e i gallati di lantanio drogati con metalli bivalenti (stronzio e magnesio soprattutto, da



cui la sigla LSGM). In alcuni lavori sono stati presi in esame anche sistemi a base di ossidi

di bismuto o zirconie drogate con metalli differenti dall' ittrio (in generale il calcio e un po' tutti i lantanidi, con lo scandio e il samario che presentano una maggiore conducibilità²⁵ perché i loro cationi sono di dimensioni simili a quelli dello zirconio, ma con il problema di un maggior costo a frenarne l' utilizzo) oppure sistemi in cui l' elettrolita è conduttore di protoni e non di ioni ossigeno ($\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$)²⁶.

In generale i materiali differenti dalle zirconie drogate con ittria mostrano una serie di problemi, non ultimo il costo dei materiali precursori, che finora non hanno permesso uno sviluppo industriale di celle con questi elettroliti.

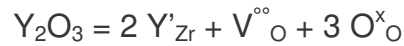
La ceria drogata con gadolinio, ad esempio, in condizioni riducenti dà luogo ad una reazione di riduzione, con il passaggio di parte del cerio da Ce^{+4} a Ce^{+3} e con la modificazione delle proprietà elettriche (si forma un semiconduttore di tipo n, quindi il numero di trasporto ionico non è più unitario, e si ha una perdita in termini di tensione all' estremità dell' elettrolita^{27,28} con la conducibilità di tipo n che decresce con la pressione di ossigeno secondo una dipendenza di tipo $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$) e meccaniche (il materiale tende ad imbarcarsi a causa del differente contenuto in vacanze di ossigeno che si ha man mano che ci si allontana dal comparto catodico poiché il CeO_2 diventa CeO_{2-x} con x decrescente). Per ovviare a questo problema si è pensato alla possibilità di inserire uno strato di materiale ceramico differente, spesso al più qualche micrometro, tra la ceria e il materiale anodico, tale che risulti bloccante per il trasporto della corrente elettronica tra l' anodo e l' elettrolita e quindi impedisca lo svolgersi della reazione di riduzione²⁹. In genere questo espediente riesce ad impedire la riduzione della ceria, anche se inserire uno strato sottile di YSZ tra anodo ed elettrolita crea due nuove interfacce con relative sovratensioni, comporta un termine di caduta ohmica legato alla resistività della zirconia (ovvero dell' elettrolita che si vorrebbe sostituire), e l' intera operazione si porta dietro tutti i contrattempi e i problemi legati allo sviluppo di uno strato sottile denso depositato su uno strato altrettanto denso, per cui è da valutare l' effettiva convenienza di una tale soluzione.

Il gallato di lantanio non è chimicamente inerte ad elevate temperature rispetto al nichel usato comunemente nell' anodo^{30,31}, ed è sicuramente meno lavorabile della zirconia. In questi casi si può pensare di inserire uno strato di interposizione a base di ceria drogata, ma è ancora dubbio se la necessità di un tale trattamento giustifichi il guadagno in termini di conducibilità che si ha usando l' LSGM rispetto agli altri materiali.

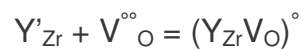
Tra le varie composizioni relative di ZrO_2 e Y_2O_3 analizzate, quella che ha dato i risultati migliori in termini di conducibilità è la zirconia drogata e stabilizzata con ittrio, in cui è presente un 8%_m di ittrio, nota ed usata per le ricerche nel campo fin dal tempo di

Nernst³³. La conducibilità di un tale materiale è di tipo esclusivamente ionico per movimento delle vacanze degli ioni $O^=$ prodotte dalla sostituzione nel reticolo cristallino di ioni Zr^{4+} con ioni Y^{3+} .

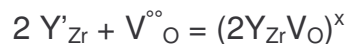
Scrivendo tutto con la notazione di Kroger e Vink, si ha³³:



Con i cationi di ittrio e le vacanze di ossigeno che possiamo postulare associate in forma dimera a causa delle forze attrattive elettriche ed elastiche



e



L' associazione è pressoché totale a basse temperature, mentre ad elevate temperature il complesso si presenta dissociato in vacanze e cationi di ittrio nel reticolo dello zirconio.

La conducibilità può essere espressa da:

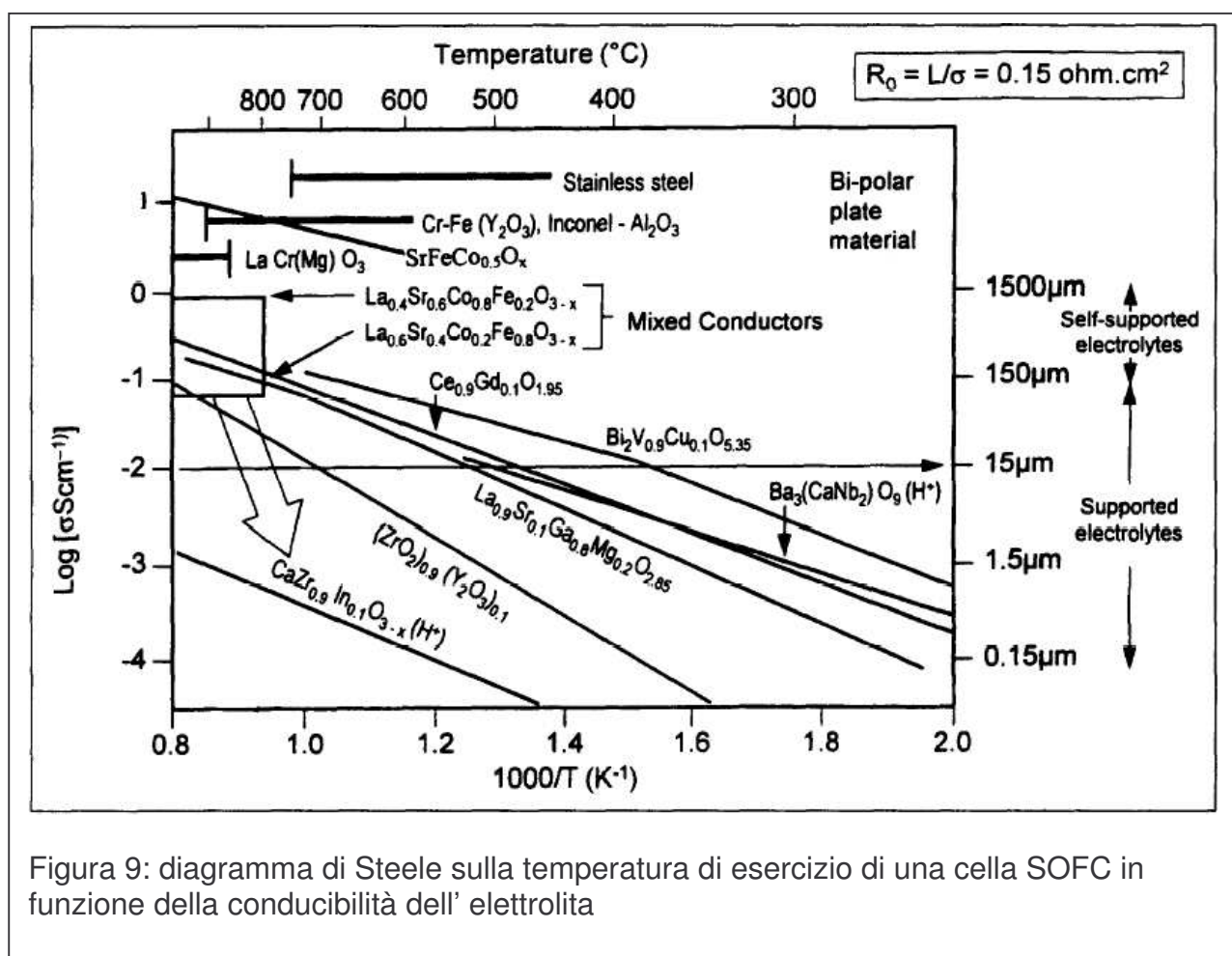
$$\sigma = e \mu [V^{\circ\circ}_O]$$

dove μ rappresenta la mobilità, e la quantità di carica di un elettrone e $[V^{\circ\circ}_O]$ la concentrazione delle vacanze di ossigeno.

Ovviamente, se si vuole utilizzare un materiale come elettrolita e si hanno determinate conducibilità, il modo per ridurre la caduta ohmica per le correnti passanti nell' elettrolita non può essere altro che la riduzione dello spessore dell' elettrolita stesso, argomento su cui si basa una buona parte di questa tesi di dottorato e che in questi giorni è alla base di molti studi nel campo. Possiamo subito dare il principale limite pratico di questa soluzione: sotto un certo spessore, orientativamente sotto i 3-5 μm , non sono più garantite l' impermeabilità ai gas (condizione necessaria per far sì che i reagenti non si mescolino tra loro con formazione di "hot spot", ovvero di zone in cui non si ha reazione elettrochimica

ma la semplice reazione tra i gas, con susseguente perdita di efficienza del sistema e maggiore velocità di degrado) legata alla densificazione dei materiali costituenti l' elettrolita e la necessaria stabilità meccanica del sistema. Una schematizzazione di quanto detto in proposito delle conducibilità dei materiali utilizzati come elettroliti nelle SOFC (e non solo di questi) è stata fatta da Steele in un famoso lavoro da cui è tratta la figura 9³².

Il ragionamento di Steele è basato su una serie di considerazioni. La resistenza massima tollerabile per una SOFC è stata considerata assumendo arbitrariamente che una cella possa perdere circa 0,2 V in condizioni di lavoro rispetto all' OCV al passaggio di 0,5 Acm⁻² e che questa perdita, pari ad una resistenza interna di 0,45 Ωcm⁻², possa essere



equiripartita tra le resistenze alle interfacce tra gli elettrodi e l' elettrolita e la resistenza data dalla conduzione ionica all' interno dell' elettrolita. L' elettrolita, dunque, contribuisce nel calcolo con una resistenza limite di 0,15 Ωcm⁻² per uno strato di materiale che in prima approssimazione può essere considerato nella migliore delle ipotesi di spessore pari o leggermente inferiore a 15 μm. Con queste premesse, affinché il materiale sia utilizzabile in una cella SOFC, data la curva della conducibilità, è necessario che la temperatura di

esercizio superi un determinato valore. Graficamente il ragionamento è rappresentato dalle parti di curve di conducibilità che sono poste sopra la linea orizzontale disegnata tra i valori $0,01 \text{ Scm}^{-1}$ e $15 \text{ }\mu\text{m}$. Per la zirconia stabilizzata con ittrio il valore di temperatura indicato in questo modo è superiore ai $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Formatura di ceramici utili per applicazioni in celle ad ossidi solidi

In letteratura esistono numerosi esempi di tecniche sperimentali adoperate per la deposizione di strati sottili di elettrolita su materiali anodici o catodici.

In generale si può schematizzare la produzione di celle SOFC finora ideate in due gruppi:

1. celle supportate dall' elettrolita, in cui l' elettrolita ha uno spessore elevato (anche varie centinaia di μm) e funge anche da elemento di sostegno meccanico dell' intero sistema. Questo tipo di celle ha un' importanza ormai più storica che pratica, dato che presentano evidentemente un' elevata perdita ohmica e quindi alte temperature di esercizio (attorno ai $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$). In questo modo sono state prodotte le celle a partire dagli anni '60 del secolo scorso, tra cui quelle a geometria cilindrica della Westinghouse prima che la stessa azienda fosse acquisita dalla Siemens.
2. celle supportate da un elettrodo o da un materiale di supporto. In questo caso l' elettrolita è stato depositato con varie tecniche sullo strato di supporto e quindi è stato depositato il secondo elettrodo³⁴⁻³⁸.

Per depositare gli strati di elettrolita e il secondo elettrodo sul supporto sono state sviluppate moltissime tecniche, spesso mutate da altre produzioni industriali, ma solo poche sono di importanza pratica e utilizzate comunemente anche in produzioni in scala industriale. Tra queste possiamo annoverare lo spray "umido" (wet spray), le tecniche serigrafiche, la deposizione con sistemi analoghi al doctor blade, la deposizione elettroforetica (EPD), il chemical vapour deposition (CVD), alcune tecniche avanzate di elettrodeposizione. In genere ogni deposizione è seguita da un processo di sinterizzazione in forno, con evidenti stress termici e meccanici associati ad ogni ciclo termico.

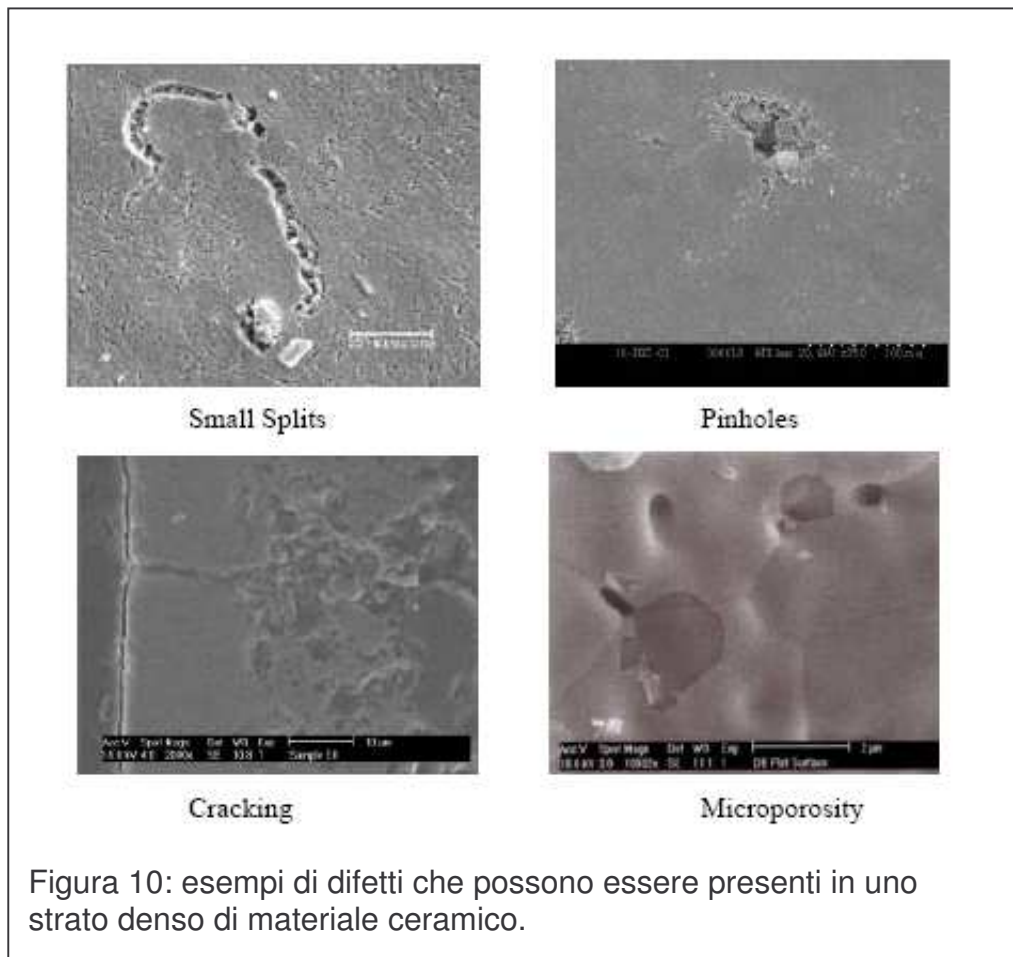
Solo recentemente sono stati presentati dalla Nextech³⁹ e dalla Mitsubishi Heavy Industries⁴⁰ dei sistemi commerciali in cui su un elettrodo ancora non sinterizzato (green) è

stato posto uno strato di elettrolita e quindi è stato inserito tutto in muffola in un unico processo di cosinterizzazione. Ovviamente un tale procedimento è molto più complicato e delicato di un processo di sinterizzazione per step successivi, anche se garantisce un minor costo di produzione una volta ottimizzato.

Durante la formatura di uno strato di elettrolita è necessario evitare la formazione di tre tipi di difetti possibili nella struttura:

1. difetti, quali piccole fessure o “pin hole”, causati da agglomerazione della polvere di partenza e mancata sinterizzazione
2. fratture create durante il processo di essiccazione o di sintering (es: il ritiro differenziale tra substrato e deposito). Spesso questo tipo di difetti si propagano a partire da difetti tipo “pin hole”
3. microporosità legata ad una mancata densificazione durante la fase di sintering

I difetti possono essere messi in evidenza analizzando i



campioni tramite un microscopio SEM (alcuni esempi sono riportati in figura 10) o tramite strumenti che misurano la mancata impermeabilità ai gas di uno strato denso.

Tutti i difetti sono correlabili al metodo di fabbricazione utilizzato e dipendono da una serie di condizioni sperimentali. Controllare e riuscire a diagnosticare la presenza di difetti su strati depositati è una delle sfide maggiori nella produzione di dispositivi SOFC.

Composizione e funzionamento di una cella SOFC

La natura e lo spessore dell' elettrolita, determinando la temperatura di esercizio della cella, determinano l'utilizzo di materiali specifici nel resto della cella. Facendo un percorso inverso a quanto studiato da Steele, possiamo vedere come, prendendo un valore pessimistico di $0,3 \Omega\text{cm}^{-2}$ come resistenza dell' elettrolita⁴¹, per operare a 600°C sono necessari spessori massimi degli strati di elettrolita pari a $15 \mu\text{m}$ nel caso di YSZ, $30 \mu\text{m}$ nel caso di SSZ, o $80 \mu\text{m}$ con LSGM. Questi valori non sono irrealizzabili, e gran parte della ricerca nel campo è volta a realizzare proprio strati spessi di elettrolita supportati su elettrodi con caratteristiche come quelle appena elencate se non migliori.

Una visione di insieme delle resistenze in gioco in una SOFC è fornito dalla letteratura nei lavori che trattano in maniera più analitica gli aspetti legati all' efficienza delle SOFC prese singolarmente e in serie⁴⁷.

La figura 11 mostra lo schema di una SOFC completa dei suoi principali componenti.

L' elettrolita è racchiuso in una struttura a sandwich (ma c'è in letteratura uno sviluppo verso geometrie

particolarissime di anodo, catodo ed elettrolita) tra due elettrodi porosi. In genere la porosità degli elettrodi è compresa tra il 20 e il 40 %⁴².

Sugli elettrodi è concentrata una grande parte della ricerca nel campo⁴³. Un elettrodo deve, infatti, avere proprietà catalitiche tali da

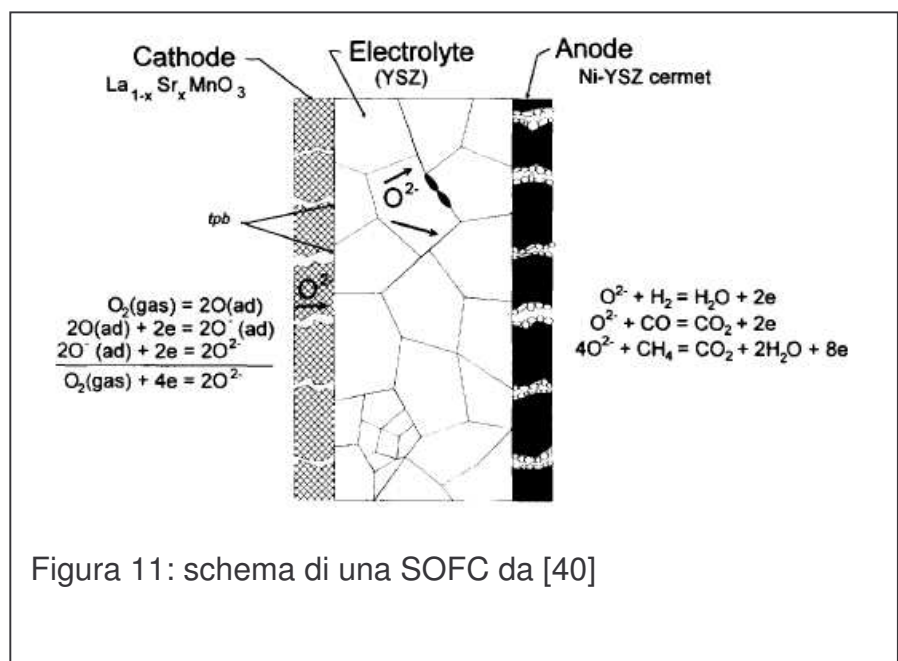
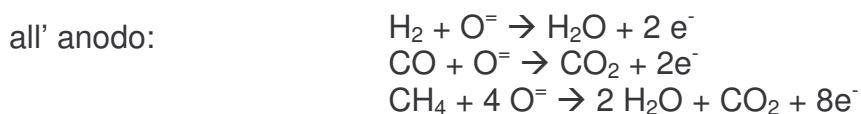


Figura 11: schema di una SOFC da [40]

assicurare una sovratensione minima, una buona permeabilità ai gas e quindi una adeguata porosità aperta, una buona conducibilità elettronica, una buona stabilità chimica, un coefficiente di espansione termica simile a quello degli altri componenti, compatibilità con temperature maggiori di quelle operative (durante il processo di fabbricazione di una SOFC i materiali sperimentano temperature notevolmente al di sopra di 1000 °C) e, per finire, deve poter lavorare a temperature anche elevate (800-1000 °C) per un numero di ore abbastanza lungo. Nei casi in cui si pensa di lavorare a temperature più basse (500-700 °C) è necessario anche pensare ad un sistema che impedisca la deposizione di carbone qualora vengano usati carburanti di natura organica (alcoli e metano in primis, ma anche diesel o gas naturale⁴⁴, che sono sicuramente più facili da trattare e da conservare rispetto all' idrogeno, con però una minore resa energetica e una produzione di CO₂ significativamente maggiore), e quindi ad un sistema con proprietà elettrocatalitiche più spiccate.

Una tipica cella SOFC, alimentata con i vari combustibili studiati finora, presenta le seguenti reazioni:



Il potenziale a circuito aperto della cella, E_0 , può essere calcolato dal valore della variazione di energia libera della reazione o considerando la differenza in pressione dell' ossigeno tra il comparto anodico e quello catodico.

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_o(c)}{P_o(a)}$$

Questo potenziale è pari a circa 1 V quando si opera a 1000 °C.

Nel momento in cui passa corrente⁴⁸:

$$E = E_{eq} - E_L - \eta_{act} - \eta_{iR} - \eta_{diff}$$

Dove E_L tiene conto delle perdite dovute a difetti nell' elettrolita e ad una sua eventuale conducibilità elettronica, η_{act} è la sovratensione di attivazione legata alle proprietà catalitiche degli elettrodi, η_{iR} la caduta ohmica legata al passaggio di corrente, η_{diff} la sovratensione legata alla diffusione del gas nel sistema e E_{eq} è legato alla reazione in atto e varia con la variazione di energia libera data dalla reazione. Ammettendo che il sistema in studio sia alimentato con idrogeno:

$$\Delta G = \Delta G^o(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$$

con le pressioni note, considerando che alla temperatura di esercizio di una SOFC sicuramente tutti i componenti della reazione sono in fase gassosa, considerando che il valore di ΔG^0 è tabulato per le reazioni in atto, si può determinare allora anche il potenziale all' equilibrio della cella.

A basse temperature, la sovratensione legata all' attività catalitica degli elettrodi inizia ad essere rilevante e fa decrescere il valore di tensione misurata:

$$\eta_{act} \cong \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{I_0}{I}$$

dove il termine α identifica il coefficiente di trasferimento, ovvero la frazione di sovratensione legata alla reazione e I o I_0 la corrente di scambio, ovvero la corrente che fluisce ugualmente nelle due direzioni all' equilibrio. Questa scrittura è una scrittura semplificata solo al caso di reazioni che avvengono in un senso (ossidazione all' anodo e riduzione al catodo, ad esempio), mentre la scrittura completa è data dall' equazione di Butler-Vollmer:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right)$$

che tiene conto delle velocità di reazione in entrambe le direzioni. Nella pratica, per determinare il valore di η_{act} , sono state prese in considerazione semplificazioni dell'

equazione di Butler-Vollmer, ed in particolare ci si riferisce spesso all'equazione empirica di Tafel, nel caso in cui si ha corrente tendente a zero:

$$\eta_{act} = b \log(I_0) - b \log(I)$$

dove b è definito come la pendenza di Tafel.

Quindi per reazioni che hanno una velocità bassa a bassa temperatura, si avrà un calo nel valore della tensione misurata a circuito aperto pari a:

$$E_0 - E_{eq} = b \log(I_0)$$

Ad alte temperature è difficile che il catodo mostri sovratensione di attivazione. Sicuramente, invece, l'anodo risentirà di impurezze nel combustibile, per cui la cinetica di reazione può diventare lo step limitante del sistema ad ogni temperatura. In termini pratici tutto ciò si riconduce alla necessità di avere un combustibile di ottima qualità.

È da sottolineare che il termine di caduta ohmica, iR , è legato non solo all'elettrolita che pure dà il contributo maggiore, ma anche alle resistenze degli elettrodi e degli interconnettori.

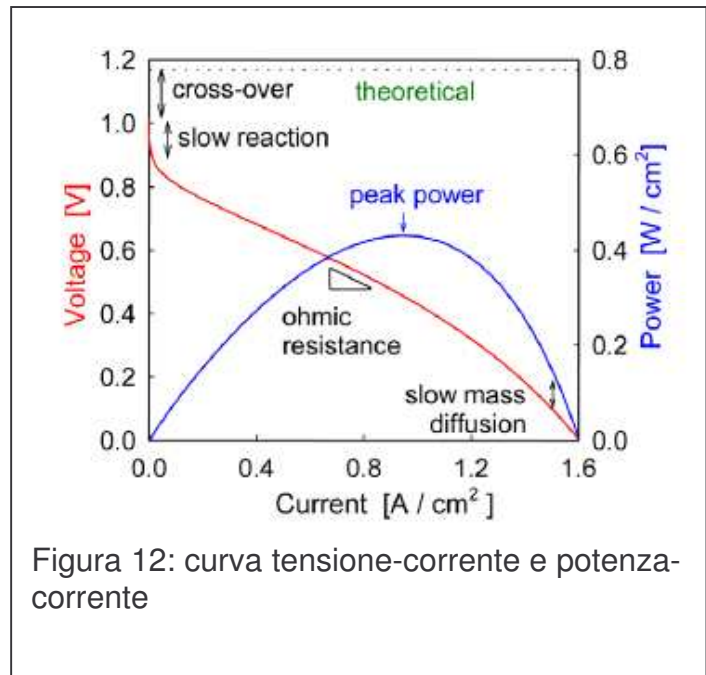


Figura 12: curva tensione-corrente e potenza-corrente

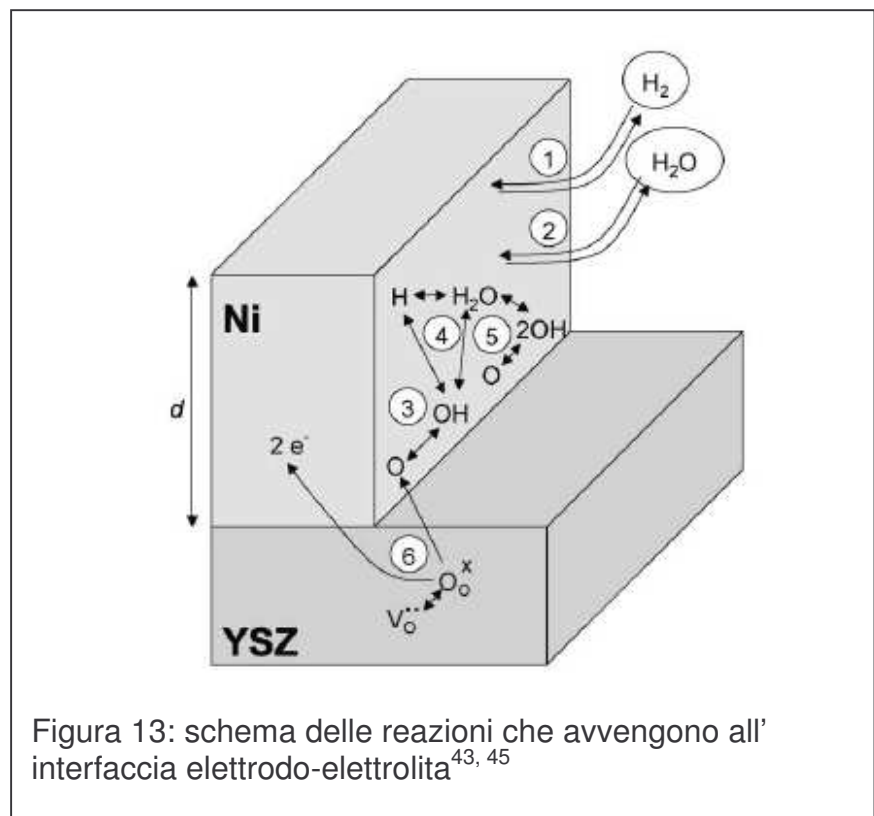


Figura 13: schema delle reazioni che avvengono all'interfaccia elettrodo-elettrolita^{43, 45}

Infine, la sovratensione legata alla diffusione del gas è specifica di ogni sistema ed è legata anche alla sua geometria. Una volta stabilite le velocità dei flussi dei reagenti verso l' elettrolita attraverso gli elettrodi e la velocità di fuga dei prodotti, in presenza di una elevata densità di corrente, la diffusione di massa può diventare limitante e determinare un' elevata sovratensione. Ciò significa che bisogna calcolare al meglio la geometria e le proprietà meccaniche del sistema in modo da garantire al massimo l' afflusso ed il deflusso di materia. La figura 12 riproduce un tipico esempio di curva tensione-corrente e potenza-corrente in cui sono evidenziati in maniera particolare gli aspetti visti finora.

In generale appare evidente che la maggiore densità di potenza, e quindi la maggiore efficienza del sistema, è data quando si verificano determinate condizioni: diffusione di gas e conducibilità elettronica nell' elettrolita molto basse (indicato con il termine cross-over nella figura 12), elettrocatalisi agli elettrodi veloce, conducibilità alta, e diffusione di massa attraverso gli elettrodi facile.

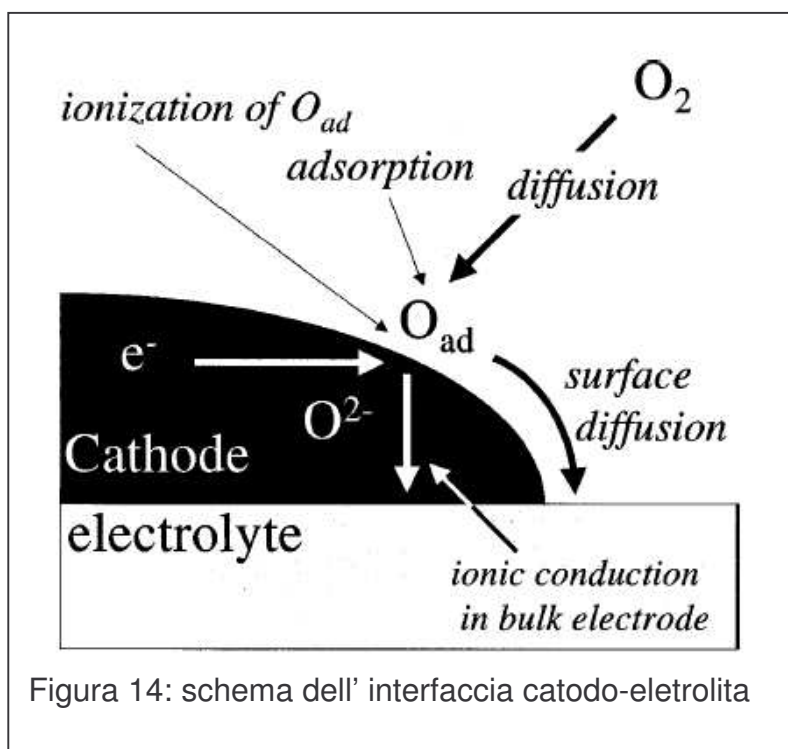
Se a tutto ciò aggiungessimo anche la variabile "tempo" si potrebbe dire che tutti i materiali presenti nella cella devono dimostrarsi nel tempo tali da mantenere delle buone proprietà meccaniche e chimiche. Per una visione più dettagliata degli aspetti termodinamici legati all' operatività di una cella reale, rimandiamo all' ampia letteratura presente a proposito⁴⁷.

Per quanto riguarda i materiali usati per fabbricare gli elettrodi, si può notare come ormai è dato per scontato³³ che, in presenza di YSZ come elettrolita e alle condizioni operative attuali, la migliore scelta a livello di anodo sia data da un cermet a base di ossido di nichel miscelato ad un ceramico che in molti casi è YSZ, anche se sono presenti in letteratura composizioni differenti con rame e cobalto, nel caso del progetto di SOFC a bassa temperatura di esercizio alimentate direttamente con combustibili di natura organica^{33,49}. In condizioni di lavoro, in ambiente riducente ad elevata temperatura, l' ossido di nichel si trasforma in nichel metallico e, se la quantità di nichel è tale da avere percolazione attraverso la struttura, si ha la necessaria conduzione elettronica. Nel punto di contatto tra nichel, elettrolita e combustibile gassoso si ha la reazione con gli ioni ossigeno provenienti dalla regione catodica. Per ottenere le prestazioni massime, la linea di contatto delle tre fasi (triple phase boundary, TPB) deve essere massimizzata, in modo da ridurre la sovratensione correlata alla cinetica della reazione a valori minimi. Con calcoli abbastanza rozzi è possibile immaginare che il TPB aumenti in maniera inversamente proporzionale alla radice quadrata del raggio delle particelle di polvere di cermet di partenza⁴⁸.

Un problema, affrontato in parte anche in questo lavoro sperimentale, è capire quanto e come la microstruttura anodica muta in funzione della riduzione iniziale dell' elettrodo, in modo da riuscire a mantenere il contatto elettrico tra le particelle di nichel e quindi mantenere inalterate le proprietà catalitiche. Un aspetto importante è quello relativo allo spessore dell' anodo che, nel caso di celle supportate su anodo, consiste in qualche millimetro o più, così da avere buone proprietà meccaniche per l' intera cella. In questi casi un problema che si pone è dato dalla poca porosità aperta che potrebbe essere presente nel pezzo una volta sinterizzato, provocando così una sovratensione dovuta alla scarsa capacità del gas di riuscire a raggiungere la zona in cui avviene la reazione di combustione, ovvero quello strato spesso pochi micrometri a contatto con la superficie dell' elettrolita⁴⁶. A tal proposito sono in corso studi nel nostro laboratorio per ottenere pezzi tali da avere una porosità differenziale lungo lo spessore tale da garantire il trasporto di massa e contemporaneamente un' elevata attività elettrocatalitica, sulla scia di un filone di ricerca particolarmente promettente⁴⁸. Lavorando su celle "anode supported" è quindi necessario poter disporre di misure sulla effettiva porosità dell' anodo in modo da minimizzare la sovratensione da concentrazione e la sovratensione da adsorbimento-desorbimento.

I materiali per il catodo sono di concezione un po' più complessa. In generale la presenza di ossigeno ad alta temperatura impedisce l' uso di metalli, anche nobili, per ovvie ragioni legate alla corrosione e al costo. I materiali più comuni, scoperti ed utilizzati a partire dagli anni '70 del secolo scorso³³, sono manganiti di stronzio e lantanio (LaSrMnO_3 , LSM) e manganiti di calcio e lantanio

(LaCaMnO_3 , LCM) con struttura perovskitica, che offrono eccellenti coefficienti di espansione termica in accordo con la zirconia e danno buone performance a temperature di esercizio superiori a 800 °C. Per le SOFC a temperature intermedie (600-800 °C), sono disponibili materiali alternativi tra i quali ci sono^{40,42}:



- ferrite di stronzio e lantanio, LSF, $(\text{LaSr})\text{FeO}_3$
- cobaltite di stronzio e lantanio, LSC, $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$
- cobaltite-ferrite di stronzio e lantanio, LSCF, $(\text{LaSr})(\text{CoFe})\text{O}_3$
- cobaltite di stronzio e samario, SSC, $(\text{SmSr})\text{CoO}_3$
- cobaltite-ferrite di calcio e lantanio, LCCF, $(\text{LaCa})(\text{CoFe})\text{O}_3$
- manganite di stronzio e praseodimio, PSM, $(\text{PrSr})\text{MnO}_3$
- manganite-ferrite di stronzio e praseodimio, PSMF, $(\text{PrSr})(\text{MnFe})\text{O}_3$

In alcuni casi è stata studiata la possibilità di avere dei compositi di LSM o LSF mescolati con YSZ o GDC. Il miscelamento delle polveri ha dato luogo a elettrodi con migliori performance a basse temperature⁴⁰, probabilmente perché sono aumentati i siti attivi di reazione. Il principale svantaggio del LSC rispetto al “solito” LSM è dato dall’instabilità chimica rispetto alla zirconia, con formazione di zirconato di lantanio che forma un’interfaccia tra elettrodo ed elettrolita altamente resistiva.

Anche per i catodi è valida la preoccupazione in termini di buone proprietà meccaniche, di elevata porosità e di capacità catalitiche. Il meccanismo di reazione dell’ossigeno al catodo è infatti simile a quanto visto avvenire nel comparto anodico. Tuttavia, salvo casi in cui si volesse produrre celle supportate su catodo, in genere la formatura del catodo sull’elettrolita è un processo relativamente semplice^{50,51}.

Nel caso di materiali di tipo LSM e LSC esistono modellizzazioni teoriche basate su fit non lineari di spettri di impedenza elettrochimica in cui è stata messa in evidenza la dipendenza della sovratensione elettronica dalla pressione parziale dell’ossigeno⁴⁹. Per avere una visione abbastanza completa dei materiali utilizzati nelle SOFC si rimanda ad una review ad opera di Minh⁵².

Si è visto come una cella, dato il processo termodinamico in atto, può produrre una corrente continua con un potenziale a circuito chiuso compreso tra 0,9-1 V, ed una tensione di lavoro realistica pari a 0,6-0,7 V. Per rendere utilizzabili nella pratica le SOFC è dunque necessario connettere in serie e in parallelo varie celle per ottenere tensioni e potenze adeguate ad un uso commerciale. Gli interconnettori sono al momento il “tallone d’Achille” di questa tecnologia, in quanto rappresentano un componente limitante per l’uso commerciale delle SOFC a causa delle particolari qualità che devono possedere. Essi, infatti, vanno a contatto con il comparto catodico, che presenta ossigeno ad alta

temperatura, e quindi non è possibile usare metalli o materiali che possano dare corrosione. Analogamente i materiali usati devono essere inerti nelle condizioni riducenti di cui risentono stando a contatto anche col comparto anodico. In pratica è necessario avere degli oggetti densi che risultino stabili in ambienti in cui la pressione di ossigeno è superiore a 20 kPa (zona catodica) e inferiore a 10^{-18} Pa (zona anodica). Gli unici materiali a conduzione elettronica stabili nelle condizioni operative delle celle commerciali sono i cromiti di metalli di transizione (cobalto, lantanio, ittrio, stronzio), utilizzati nelle celle ad ossidi solidi già a partire dagli anni '70 del secolo scorso^{40,53}. Il problema è che questi materiali rappresentano il componente più costoso della cella e non sono stabili verso la CO₂ prodotta quando la SOFC è alimentata con gas naturale o metanolo^{54,44}. Abbassare la temperatura di esercizio di una SOFC, quindi, vuol dire riuscire ad utilizzare anche materiali economici per le interconnessioni (sono in studio acciai ferritici, ad esempio, il cui uso porterebbe ad un notevolmente abbassamento dei costi di produzione⁵⁵), con ovvi vantaggi in termini di economicità di materiali e lavorazioni.

Chiaramente un abbassamento della temperatura di esercizio da 900-1000 °C delle celle attuali a 600 °C delle SOFC in fase di studio comporta una serie di vantaggi, anche in termini di minore stress termico al quale sono sottoposti tutti i materiali della cella, con conseguente possibilità di avere celle che possono restare in temperatura di esercizio per tempi notevolmente più lunghi rispetto ai dispositivi attuali, nonché una differente e più semplice progettazione degli stack. Un obiettivo prefissato in tal senso è riuscire ad abbassare i costi di produzione e di manutenzione, in modo da produrre energia in applicazioni residenziali a piccola scala con un costo notevolmente inferiore ai 1000 \$/kW⁵⁶. Le stime condotte finora hanno mostrato come vi sia un continuo decremento dei costi dell' energia prodotta dalle SOFC, anche in relazione ad un miglioramento delle tecnologie impiegate in fase costruttiva e, data la necessità di usare un elettrolita economico, con la scelta praticamente obbligata per la YSZ, con molti costi della ricerca necessari per trovare metodi di formatura di elettroliti sottili su strati porosi sempre più efficienti^{44,57-59}

Ricordiamo che ad alta temperatura si ha diffusione di nichel nella zirconia, con successiva deformazione meccanica dello strato di YSZ, si ha ingrossamento dei grani di nichel nella struttura anodica, con seguente interruzione del contatto tra le particelle di nichel e diminuzione della porosità, oltre che una serie di reazioni di diffusione tra i materiali dei componenti del sistema tali da far sì che la cella smetta di funzionare dopo qualche migliaio di ore. Data la necessità di tenere sempre accesa una SOFC in modo da

evitare shock termici, anche nelle condizioni in cui non servirebbe tutta l'energia che è capace di produrre, 1000 ore di esercizio corrispondono realmente ad un tempo pari a circa 40 giorni, contrariamente ad altri dispositivi il cui uso è saltuario. Le celle commerciali Siemens-Westinghouse sono tra i dispositivi maggiormente testati e sono riportati in letteratura i dati relativi al loro funzionamento ininterrotto per più di 20000 ore, corrispondenti a poco più di due anni solari. Per la commercializzazione delle SOFC ci si aspetta un dato di vita media pari ad almeno 40000-80000 ore, tempo che non è così fuori dalla portata delle celle attualmente disponibili⁴⁰.

La progettazione degli stack, così come quella delle altre parti di un impianto di SOFC, è un aspetto direttamente correlato alla natura della cella. Gli impianti prodotti finora rispondono principalmente a tre tipi di geometrie di cella a cui corrispondono differenti arrangiamenti in stack:

1. configurazione tubolare:

la configurazione tubolare è quella storicamente adottata dalla

Siemens-Westinghouse per le celle prodotte da questa azienda ed è anche l'unica

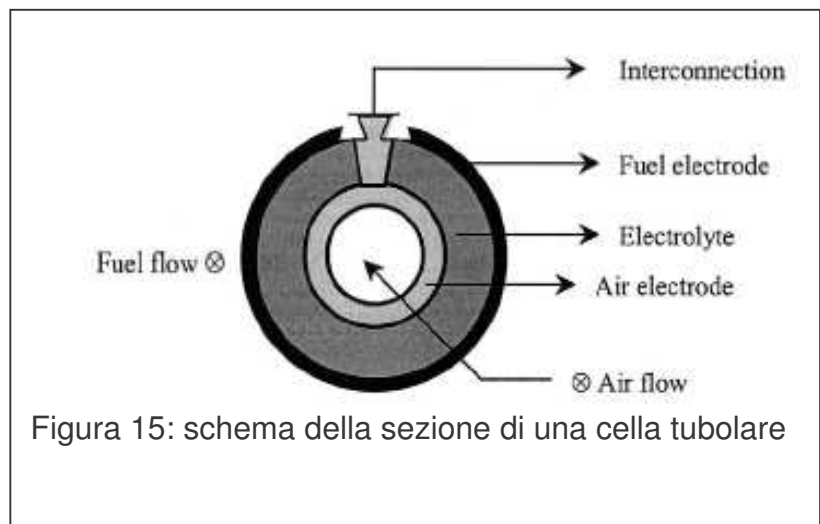
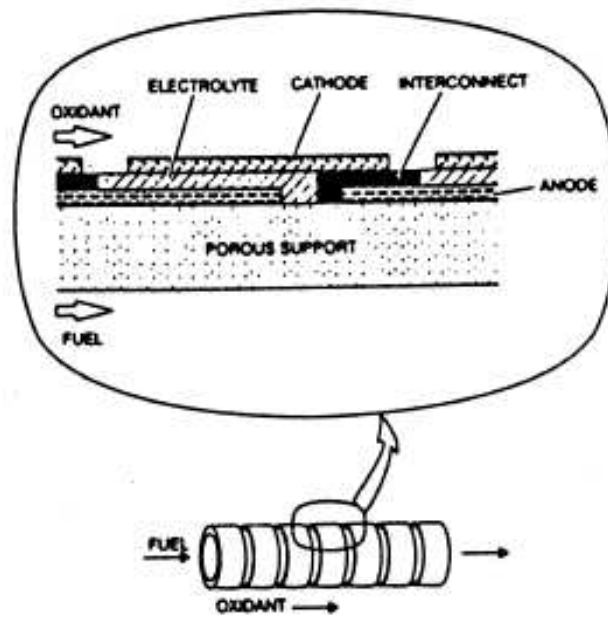


Figura 15: schema della sezione di una cella tubolare

configurazione che finora ha avuto uno sviluppo commerciale (è stata sviluppata anche dalla Mitsubishi Heavy Industries⁴⁰), avvantaggiata rispetto ad altre geometrie dal fatto che la quantità di materiale necessaria per gli interconnettori è limitata³³ e dal fatto che non è necessario l'utilizzo di sigillante tra gli anodi e i catodi. Si tratta di celle con geometria cilindrica in cui è presente uno strato interno costituito dal catodo, uno strato di elettrolita con uno spessore di 80-250 μm ed un anodo esterno. Nelle celle Westinghouse più recenti l'elemento supportante è il catodo che presenta uno spessore pari a circa 1,4 mm, mentre l'elettrolita è spesso meno di 50 μm . Le interconnessioni sono disposte come in figura 15. Questo tipo di cella, al di là delle elevate temperature di esercizio necessarie a causa dello spesso strato di elettrolita usato, presenta una serie di svantaggi legati ad una bassa superficie di reazione e ad un consumo di carburante variabile lungo il tubo per cui

viene indotto uno stress termico legato ad un gradiente di temperatura che si sviluppa in condizioni operative.

2. I problemi delle celle a geometria tubolare hanno portato allo sviluppo di un altro tipo di SOFC, di tipo segmentato⁴⁵ con disposizione in serie delle parti, in cui esiste un cilindro di materiale refrattario poroso su cui vengono depositati i vari materiali in sequenza in modo da avere un certo numero di celle connesse in serie tra di loro lungo l'asse del tubo (figura 16). Il vantaggio principale di questa configurazione è il fatto che l'elettrolita viene reso sottile rispetto ad una cella tubolare e depositato in strati sottili, così



Segmented-Cell-in-Series Design

Figura 16: schema di cella tubolare con segmentazione delle parti²⁵.

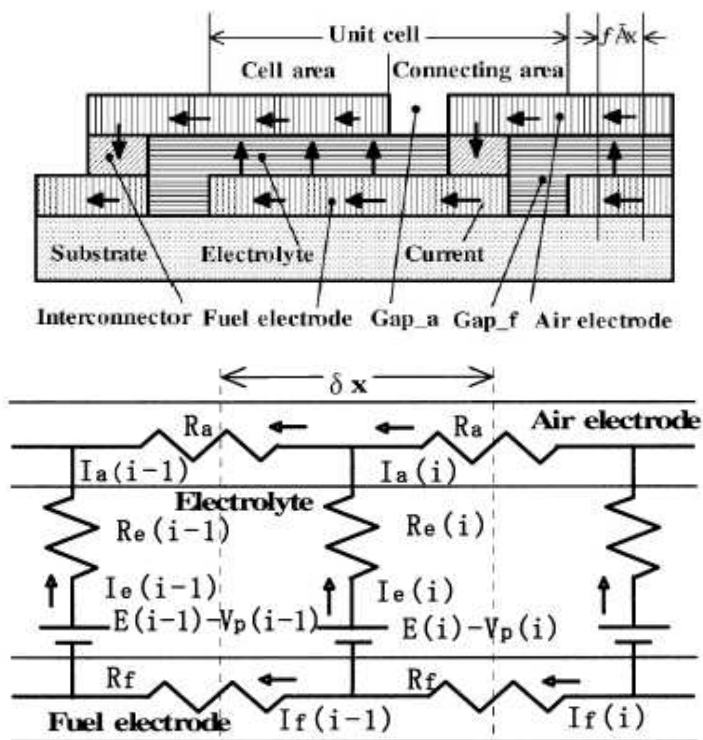


Figura 17: schema della sezione longitudinale di una parte di una cella SOFC a geometria tubolare segmentata⁴⁷

come l' anodo, il catodo e gli interconnettori. In questo modo, andando ad usare un economico supporto poroso, è possibile risparmiare notevolmente sulla quantità di materiale necessario in una SOFC. Il flusso di corrente attraverso i vari elementi della cella e lo schema del circuito equivalente sono schematizzati in figura 17

3. una filosofia di progettazione totalmente differente è quella che ha portato aziende come la Sulzer-HEXIS in Svizzera o la InDEC in Olanda a progettare celle planari, con varie configurazioni (figura 18). Tipicamente uno

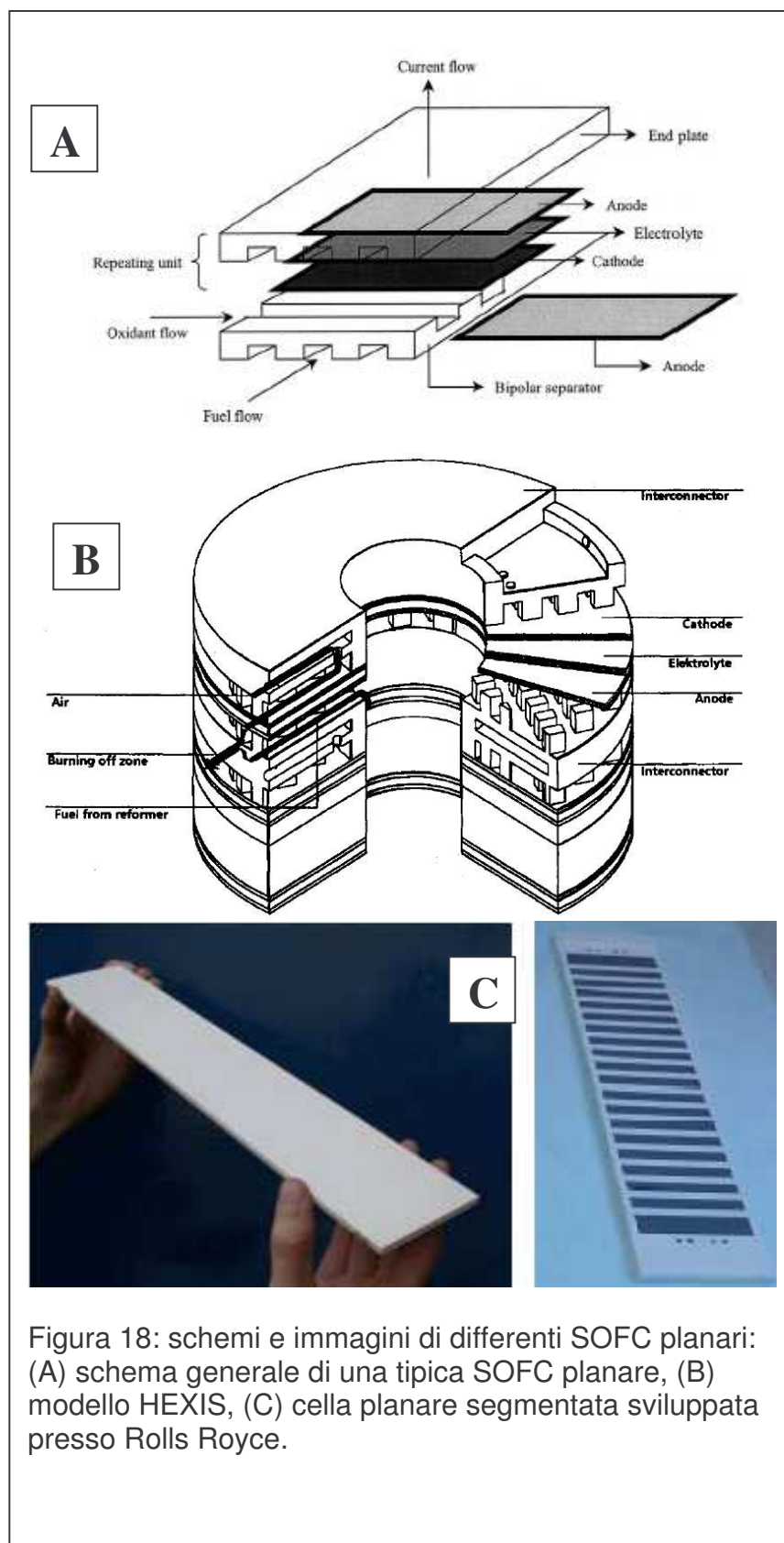
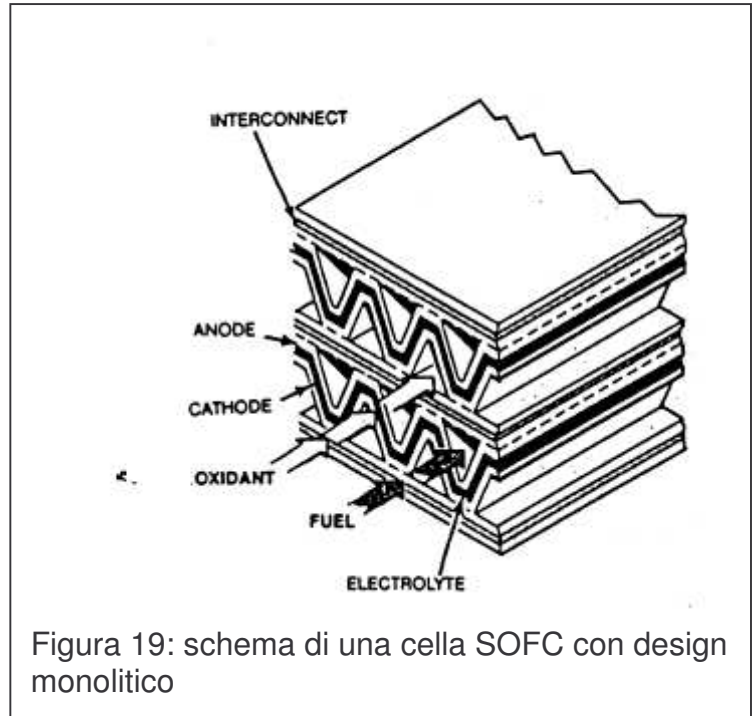


Figura 18: schemi e immagini di differenti SOFC planari: (A) schema generale di una tipica SOFC planare, (B) modello HEXIS, (C) cella planare segmentata sviluppata presso Rolls Royce.

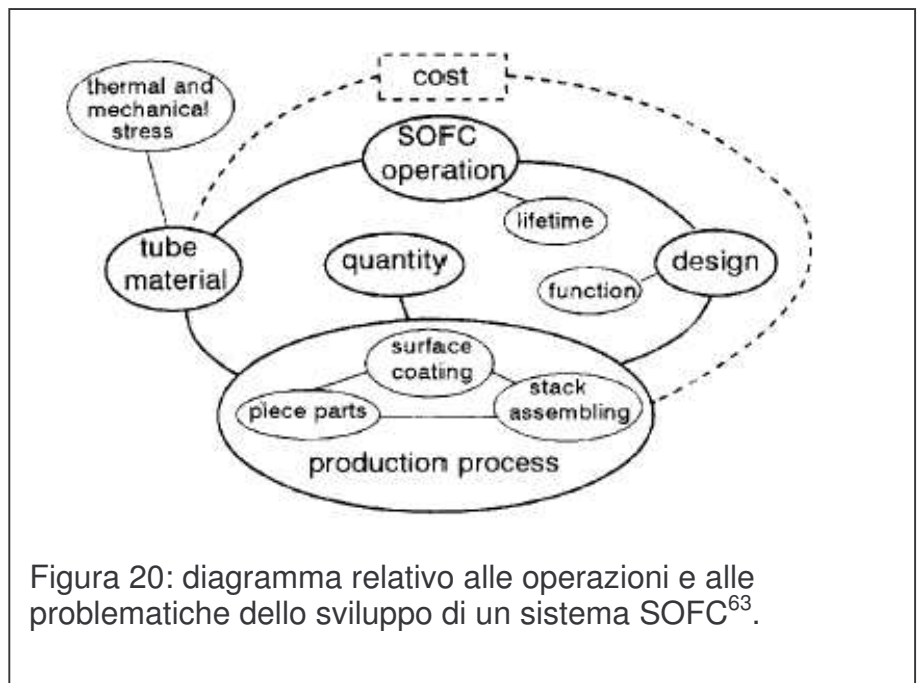
schema abbastanza comune è quello riportato in figura 18-A, anche se recentemente sono stati presentati sistemi in cui gli elettrodi hanno forma e dimensioni simili ai compact disc^{31,60} (figura 18-B), in modo da creare al centro dello

stack un spazio nel quale far fluire il combustibile. Il vantaggio principale di una cella planare è il fatto che è relativamente facile da costruire: esistono numerose tecniche per depositare strati più o meno spessi di ceramico o di cermet su una superficie planare, e una maggiore semplicità rispecchia un minor costo. Inoltre si è passati da una configurazione che vede la cella supportata su elettrolita ad una in cui uno degli elettrodi funge da supporto meccanico e l' elettrolita è uno strato più o meno sottile depositato su di esso. Infine una cella planare ha capacità energetica maggiore rispetto all' equivalente cella a disposizione tubolare perché a parità di volume occupato si ha una maggiore superficie di reazione, quindi può fornire una maggiore potenza rispetto ad una cella tubolare classica a parità di temperatura, o semplicemente, a parità di densità di potenza per area, operare a temperature più basse³³ bypassando gli ovvi incrementi delle sovratensioni di reazione e delle resistenze interne legati ad un abbassamento della temperatura operativa. I problemi che possono aversi con queste celle sono vari e non ancora risolti. In primis bisogna progettare lo stack in maniera tale che non vi siano gradienti di concentrazione di carburante o di aria lungo la superficie degli elettrodi. Qualora vi fossero, infatti, si creerebbero zone a differente temperatura molto vicine tra di loro, con un maggior rischio di rottura del sistema dovuto alle conseguenti distorsioni meccaniche indotte da una differente espansione termica. Bisogna considerare, poi, la necessità di operare alle temperature più basse possibili (massimo 750 °C, il limite invalicabile se si pensa di utilizzare acciai ferritici³³), in modo da poter impiegare materiali economici per le interconnessioni che in questo caso richiedono una quantità relativamente elevata di materiale, ma questo comporta la necessità di avere degli elettrodi con ottime proprietà elettrocatalitiche, lo sviluppo di tecniche che riescano a ridurre al minimo lo spessore dei vari strati di materiale e particolari accorgimenti nel caso si pensi di operare con combustibili di natura organica (alcoli, idrocarburi), dato che l' anodo di nichel sotto i 700 °C tende ad essere ricoperto e avvelenato da uno strato di carbone⁶¹. Le ricerche condotte presso la Rolls Royce⁵⁶ hanno mostrato come sia possibile anche per queste celle pensare un design di tipo segmentato (figura 18-C), ma su supporti planari anziché tubolari, con ovvi vantaggi in termini di modularità del sistema e di economicità nella manutenzione.

4. configurazione monolitica. Questo tipo di configurazione è particolarissima, anche se può essere vista come l'evoluzione di una geometria planare, e non è mai uscita da una scala di laboratorio proprio per la difficoltà riscontrata nel produrre oggetti di questa tipologia. Nella pratica si tratta di strati di celle con una geometria particolare interconnessi tra di loro da uno strato di cromito di lantanio. L'attenzione a questo tipo di configurazione è dovuta al fatto che viene così ad essere minimizzata la necessità di sigillare i comparti anodico e catodico, con minor rischio di miscelazione dei differenti gas e minor uso dei costosi vetri



sigillanti usati in genere in fase di assemblaggio degli stack⁶². Considerando lo sviluppo delle celle ad ossidi solidi nell'ottica del massimo risparmio dei costi di produzione, nel momento in cui si troverà un sistema per produrre celle con queste geometrie con un ciclo economicamente valido, allora la configurazione monolitica potrebbe essere interessante



anche da un punto di vista industriale.

Per quanto riguarda le problematiche relative all' assemblaggio degli stack, si rimanda al lavoro di Winkler e Krüger citato nella bibliografia⁶³ in cui si tratta in maniera più approfondita proprio l' aspetto relativo alla progettazione e alla fabbricazione di stack di celle tubolari, con particolare analisi dei problemi che possono sorgere in questa fase (figura 20).

Si potrebbe immaginare a questo punto del discorso che in giro ci siano già SOFC disponibili in commercio su ampia scala e che i problemi siano limitati ad un' ottimizzazione delle prestazioni. In realtà ci sono ampi margini di miglioramento per questi sistemi, sia in termini di maggiori performance date da materiali o combinazioni di materiali differenti, sia in termini di combustibile utilizzato, sia per quanto riguarda la costruzione di stack e di ottenimento di potenze di interesse pratico^{64,65}. Pochi anni fa la Global Thermoelectrics⁶⁶ ha reso nota la crescita in performance delle celle sviluppate presso quell' azienda (tabella 5), ed è possibile notare come anno dopo anno sia stato ottenuto un netto miglioramento delle prestazioni. Analogamente Siemens-Westinghouse ha presentato studi riguardanti la possibilità di immettere sul mercato celle SOFC identificando limiti e miglioramenti tecnologici possibili⁶⁷. Nella figura 20 è rappresentato uno schema di insieme delle problematiche da affrontare in termini di sviluppo di una cella SOFC.

Tabella 5: potenze espresse in W/cm² per celle operanti con H₂ a 0,7 V.

Tipo e anno	Temperature di esercizio (°C)				
	600	650	700	750	800
G1 – 1998				0,150	0,250
G2 – 1999	0,156	0,318	0,487	0,528	0,594
G3 – 2000	0,197	0,382	0,635	0,900	0,1093
G4 – 2000	0,200	0,416	0,723	0,1093	0,1216

Inoltre ogni stack presenta una serie di apparati accessori che sono altrettanto importanti rispetto allo stesso stack per il corretto funzionamento del sistema e che rientrano con le loro caratteristiche nei calcoli dell' efficienza totale del sistema. Impianti di reforming per combustibili differenti dall' H₂, impianti di preriscaldamento dei gas e di raffreddamento dei vapori in uscita, e tutto l' apparato accessorio ad uno stack ha un' importanza notevole

nella progettazione di una SOFC. Per maggiori dettagli in proposito rimandiamo alle pubblicazioni specializzate su questi particolari aspetti delle SOFC⁴⁷.

Le problematiche che sono state affrontate nel tempo nel campo delle SOFC sono state tali che, nonostante i periodici annunci sull' imminente commercializzazione di sistemi rivoluzionari da parte delle industrie del settore, ci sono ancora degli aspetti, non ultimo quello economico⁶⁸, che limitano la diffusione di massa, per cui i sistemi di SOFC sono tuttora presenti praticamente solo in realtà di nicchia e la loro immissione in commercio su larga scala è frenata e spostata nel tempo di anno in anno.

Prima di finire questa rapida carrellata nel mondo delle SOFC, vorrei riassumere gli aspetti vantaggiosi di questa tecnologia, dopo aver dato una visione realisticamente problematica della realtà odierna nel settore.

Le SOFC, tra le celle a combustibile, rappresentano i sistemi più efficienti in termini di potenza ottenuta per combustibile inserito attualmente sviluppati nel mondo⁴², sono estremamente flessibili in termini di scelta del carburante e questo aspetto ha i suoi risvolti positivi se si considera il problema attualissimo legato allo stoccaggio dell' idrogeno⁴², sono i dispositivi più indicati per la generazione distribuita di energia ed in particolare quando è richiesta una potenza elevata. L' assenza di parti in movimento e di rumori particolarmente elevati permette l' installazione al chiuso. Il calore prodotto dalle reazioni in atto può essere riutilizzato per una co-generazione. Non sono presenti metalli nobili o legati a variazioni sostanziali del prezzo sul mercato. Non ci sono problemi di liquidi liberi e richiedono una manutenzione abbastanza limitata. L' unica produzione di gas è limitata all' acqua e eventualmente all' anidride carbonica, mentre non ci sono rischi derivanti da produzione di monossido di carbonio, date le elevate temperature di esercizio.

La deposizione elettroforetica (EPD)

Negli ultimi dieci anni la ricerca nel campo delle SOFC si è concentrata sul passaggio da una concezione di celle SOFC in cui l' elettrolita è l'elemento supportante da un punto di vista meccanico a un tipo di celle in cui lo stesso elettrolita è uno strato spesso pochi micrometri. Questo nuovo modo di pensare le celle determina nuovi problemi di progettazione e di realizzazione delle parti. Sicuramente il problema principale da risolvere a livello tecnologico è l'ottenimento del film di elettrolita spesso pochi micrometri su un supporto anodico o catodico che deve essere necessariamente poroso.

Finora sono stati fatti innumerevoli studi per poter avere tecniche di deposizione di strati sottili di ceramici, principalmente zirconia stabilizzata con ittria e ceria drogata con gadolinio, con alterni risultati e una serie di problemi legati all' utilizzo di una tecnica piuttosto che un' altra.

Tra le varie tecniche, ricordiamo brevemente la deposizione elettrochimica da fase vapore (EVD)^{69,70}, la deposizione chimica da fase vapore (CVD)⁷¹, la deposizione fisica da fase vapore (PVD)⁷², la deposizione per spray elettrostatica (ESD)⁷³, la deposizione per sputter⁷⁴, deposizioni tramite tecniche sol-gel⁷⁵, dip coating⁷⁶, deposizioni da colloid^{77,78}. Ognuna di queste tecniche è afflitta da problematiche che la rendono poco esportabile a livello industriale. In alcuni casi si ha difficoltà ad ottenere una buona omogeneità su substrati più grandi di quelli prodotti in scala di laboratorio, in altri casi il tempo di deposizione diventa un fattore critico, e così sono fattori discriminanti la possibilità di una produzione di massa economicamente valida e con un' elevata riproducibilità. Un buon lavoro di review sui vari metodi di deposizione è stato condotto da Will ed altri⁷⁹, lavoro dal quale abbiamo ricavato i dati relativi alla tabella 6.

Tabella 6: confronto tra varie tecniche di deposizione di strati sottili da [79]

Tecnica	Caratteristiche del film		Caratteristiche del processo	
	microstruttura	Velocità di deposizione o spessore del film	costo	Caratteristiche e limitazioni
Fase vapore				
Tecniche a spray termico		100-500 µm/ora		Alte velocità di deposizione, possibilità di differenti

				composizioni, depositi porosi, necessità di alte temperature
EVD	Struttura colonnare	3-50 $\mu\text{m}/\text{ora}$	Processo costoso, strumentazione costosa	Necessarie alte temperature operative, gas utilizzato corrosivo
CVD	Struttura colonnare	1-10 $\mu\text{m}/\text{ora}$	Strumentazione costosa	Possibilità di usare vari precursori dei materiali, necessarie alte temperature operative, uso di gas corrosivi
PVD	Struttura colonnare	0,25 –2,5 $\mu\text{m}/\text{ora}$	Strumentazione costosa	Film densi, bassa temperatura operativa, tecnica sfruttabile per molti scopi, relativamente bassa velocità di deposizione
Spray pirolisi	Da amorfo a policristallino	5-50 $\mu\text{m}/\text{ora}$	economica	Tecnologia affidabile, possibilità di scalare in dimensioni, facile controllo dei parametri, uso di sali corrosivi, trattamento post-termico necessario in genere
Fase liquida				
Sol-gel da precursori liquidi	policristallina	0,5-1 μm per ogni deposizione	economica	Possibilità di precursori differenti, film estremamente sottili, bassa temperatura di sinterizzazione, necessità di vari trattamenti di deposizione-riscaldamento, formazione di difetti durante le fasi di essiccamento, numerosi parametri in gioco
Fase solida				
Tape casting	Policristallina con possibili tessiture	25-200 μm		Tecnologia affidabile, possibilità di scalare in dimensioni, formazione di difetti superficiali
Slip casting, deposizione di paste	policristallina	25-200 μm	economica	Tecnologia affidabile, formazione di difetti superficiali, lenta
EPD	policristallina	1-200 μm	economica	Basso tempo di deposizione, poche restrizioni sulla forma

				dei substrati, utile per produzioni di massa, spessore disomogeneo
Serigrafia	policristallina	10-100 μm	economica	Tecnologia affidabile, possibilità di scalare in dimensioni, formazione di difetti superficiali

Da qualche anno l'attenzione di molti ricercatori è stata posta su una tecnica di deposizione che sembra promettere la produzione di manufatti anche di forma complessa, con corti tempi di produzione, strumentazione non complessa, costi limitati, e possibilità di produzione in scala anche di manufatti di dimensioni superiori a quelli utili in scala di laboratorio. Questa tecnica è la deposizione elettroforetica (EPD).

C'è da dire che nel caso della deposizione di strati sottili di elettrolita su substrati di materiale anodico o catodico, un problema è la capacità del film di rivestimento ottenuto di essere impermeabile ai gas, e quindi denso o quantomeno con una porosità chiusa. La densità finale, ovvero dopo il processo di sinterizzazione, è legata strettamente alla densità iniziale del deposito non ancora sinterizzato (o, come si dice in questi casi, "verde"). L'EPD sembra garantire una buona densità del verde e quindi l'ottenimento di film impermeabili ai gas.

La deposizione elettroforetica non è una tecnica scoperta recentemente. Se le basi dell'elettroforesi erano conosciute già nel XVIII secolo da Bose⁸⁰, la possibilità di depositare materiali di vario tipo su superfici fu scoperta intorno al 1940 da Hamaker⁸¹. Nel corso del tempo sono state sviluppate una serie di tecniche per la deposizione elettroforetica dei materiali più disparati in polveri sottili (con diametro inferiore ai trenta micrometri), sia come rivestimento sia per la formatura di corpi massivi⁸²⁻⁸⁴ spessi anche diversi millimetri, in molti casi laminati o con gradienti di concentrazione⁸⁵⁻⁸⁷, e si è arrivati, in alcuni settori al punto di poter ottenere manufatti di qualità elevata su scala industriale.

Prima di affrontare la mole dei lavori prodotti sulla deposizione elettroforetica nel campo della deposizione di film sottili di materiali ceramici su substrati anch'essi ceramici, reputiamo però opportuno introdurre alcuni aspetti teorici che caratterizzano l'EPD.

I processi chimico-fisici coinvolti in una deposizione elettroforetica sono mutuati in parte dalla chimica dei colloidi, sistemi che notoriamente sono un campo di ricerca teorica difficile ed in cui la capacità e le competenze, teoriche e manuali, acquisite dal singolo

sperimentatore assumono spesso un' importanza notevole, sfociando talvolta quasi in una sorta di "artigianato scientifico". Non è quindi sorprendente che, in una recente pubblicazione⁸⁸ nell' ambito di un inserto speciale dedicato proprio all' EPD sul Journal of Materials Science, si parli di "miti" a proposito delle teorie esposte nel corso del tempo sul meccanismo alla base della deposizione elettroforetica, e si vada a confutare alcune ipotesi presenti in letteratura sull' argomento. Ovviamente l' articolo ha prodotto immediatamente una serie di commenti più o meno piccati e di precisazioni⁸⁹, a riprova del fatto che la piena conoscenza teorica del processo è ancora argomento di discussione, e ci sono molti aspetti non chiari su cui è aperto il dibattito, mentre è ormai universalmente riconosciuto che il lavoro di ottimizzazione dei parametri di ogni esperimento di deposizione elettroforetica necessita di una conoscenza teorica dettagliata, se non altro nella ricerca della riduzione del tempo necessario a trovare i parametri di deposizione per il singolo sistema⁹⁰.

Se si parla di elettroforesi, il primo punto da affrontare interessa sicuramente la sospensione utilizzata nell' esperimento, sospensione che dovrà essere abbastanza stabile nel tempo, ovvero non dare sedimentazione nel corso dell' esperimento, dovrà garantire una volta imposto il campo elettrico un flusso di particelle elevato a cui però non corrisponderà un flusso di ioni elevato, dovrà essere chimicamente ed elettrochimicamente stabile rispetto ai materiali usati nel processo di deposizione, oltre ad essere facilmente preparabile, poco costosa, poco inquinante e poco pericolosa nell' uso. Chiaramente non esiste niente che possa soddisfare pienamente tutti questi parametri, anche se nel tempo sono stati trovati buoni compromessi.

Alla base della stabilità di un colloide vi è il comportamento elettrochimico di particelle solide immerse in un solvente. In fase di formazione di sospensioni colloidali sono stati individuati almeno quattro tipi di processi che possono avvenire⁹¹:

- a. dissociazione o ionizzazione di gruppi superficiali (idrossili o ossigeni). Questo meccanismo è tipico degli ossidi e di altre sostanze simili come ad esempio gli acidi carbossilici.
- b. adsorbimento di ioni che determinano il potenziale, come ad esempio l' adsorbimento di cationi di argento o ioni ioduro sciolti in un solvente e adsorbiti sulla superficie di particelle di ioduro di argento
- c. adsorbimento di tensioattivi ionizzati

- d. sostituzione isomorfa, ovvero il caricamento superficiale delle particelle dovuto alla sostituzione di atomi presenti in superficie con altri con differente valenza. La sostituzione isomorfa sembra avvenire solo in alcune argille

In particolare, nel caso di particelle di ossidi di metalli di transizione in solventi protici, che è il sistema chimico per noi maggiormente interessante, si ha l'interazione tra gli atomi di ossigeno e gli ossidrili presenti sulla superficie delle particelle e il solvente stesso con reazioni di tipo acido-base che sono state schematizzate in tre stadi distinti^{91,92}:

1. adsorbimento delle molecole di solvente sulla superficie delle particelle
2. cessione/acquisizione di ioni idrogeno da parte del solvente con gli atomi di ossigeno e i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie
3. desorbimento degli ioni ottenuti con conseguente formazione di nube di controioni attorno alle particelle ora cariche

La reazione tra particelle di solido e solvente comporta dunque la formazione di ioni e una variazione del pH del solvente stesso (come in ogni reazione acido-base), pH su cui si può operare andando così ad aumentare o diminuire la quantità di carica sulle particelle o andando a variare il segno della carica stessa delle particelle in sospensione, sempre che quest'ultime siano chimicamente stabili ai valori di pH ai quali si vuole portare il sistema (per fare un esempio di colloide chimicamente instabile a pH acidi, possiamo fare l'esempio dell'alluminio, che è presente come ossido fortemente idrato a pH alcalini e come ione trivalente a pH acidi)⁹³.

A questo punto è possibile definire una serie di grandezze utili da un punto di vista operativo.

Innanzitutto, lavorando sul concetto di pH e su solventi che possono essere diversi dall'acqua, è necessario introdurre una definizione operativa del pH in questi solventi. Possiamo definire dunque:

$$p_{a_H} = pH - \delta - \log_m \gamma_H = pH - \frac{\Delta E_j}{0,05916}$$

correlando l'attività del protone in solventi non acquosi al valore del pH in acqua a meno di un potenziale di giunzione liquida (ΔE_j) legato al coefficiente di attività γ del protone nel

solvente scelto (si parla in questi casi di “effetto del mezzo”) tramite una cosante δ . In pratica quello che si osserva in solventi protici come l’ etanolo è un andamento praticamente costante del rapporto

$$\frac{pa_H}{pH}$$

per cui è possibile considerare costanti sia δ che γ in un certo intervallo di pH. Nella pratica, avendo a disposizione il potenziale di giunzione liquida per un determinato solvente dalla letteratura, è possibile determinare direttamente il valore di pa_H a partire dal pH operativo letto sul pHmetro utilizzato in mezzi non acquosi.

Il punto di carica zero è il valore del pH al quale le particelle in sospensione non hanno carica superficiale apparente, mentre il punto isoelettrico è il valore di pH al quale le particelle rimangono ferme se immerse in un campo elettrico.

Le particelle cariche immerse nel solvente si comportano come dei macroioni, generando un campo di potenziale e attirando attorno a loro una nube di controioni, che possono derivare dalla reazione vista in precedenza o possono essere costituiti da un polielettrolita eventualmente aggiunto (es: il Dolapix®). Si forma quindi un sistema binario, ampiamente descritto ormai da decenni dalla teoria DLVO⁹⁴ (dai nomi di Derjaguin, Landau, Vervay, Overbeek), formato da particelle e nubi di controioni. Andando a studiare l’ andamento del potenziale in funzione della distanza dalla superficie della particella, ed assumendo delle condizioni simili a quelle descritte da Debye e Huckel per ioni in soluzione, è possibile definire una superficie sferica equipotenziale che racchiude la particella stessa ed una parte dei controioni tali che sono solidali rispetto al moto della particella stessa, ovvero una separazione tra uno strato di carica elettrica diffusa, detto anche di Gouy, da uno strato che presenta ioni disposti con maggiore compattezza ovvero strato di Helmholtz. Questa superficie è caratterizzata da un certo raggio e descritta in termini di potenziale elettrico da una grandezza nota come potenziale ζ . Il potenziale ζ è dunque un indice fondamentale di stabilità di un colloide: maggiore è il suo valore, più stabile è la sospensione. In buona sostanza il potenziale ζ , che può assumere un valore massimo pari a qualche decina di millivolt, rappresenta la capacità che hanno due particelle di non coagulare. L’ andamento dell’ energia di interazione di due particelle in un colloide è indicato graficamente in figura 21. Come è possibile vedere, la curva di potenziale

presenta due punti di minimo, uno che si ha quando le due particelle entrano in contatto ed un altro, secondario, posto ad una certa distanza, tale che per alcuni sistemi è possibile notare la formazione di una sorta di sospensione molto densa ma non completamente coagulata quando si verificano determinate condizioni che comportano l'istabilità del colloide di partenza. I punti di minimo sono separati da una barriera di attivazione. Per una trattazione più approfondita dei temi relativi agli aspetti teorici della stabilità dei colloidi si rimanda all'amplissima bibliografia sull'argomento.

La trattazione verte dunque su un sistema di particelle cariche in equilibrio dinamico in un mezzo fluido. Applicando a questo sistema un campo elettrico, si otterrà il moto per elettroforesi delle particelle e dei controioni a loro solidali verso uno degli

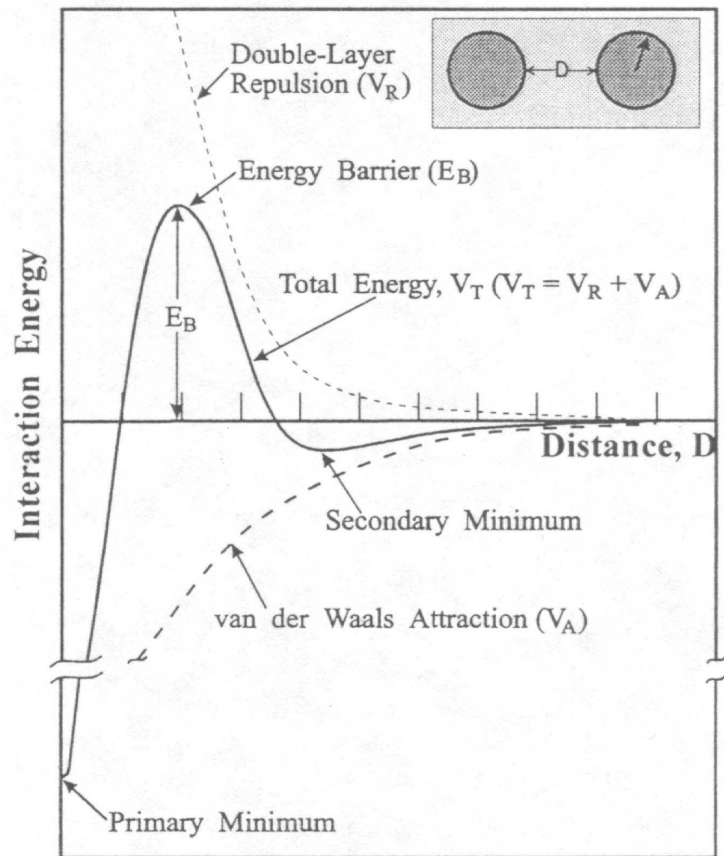


Figura 21: andamento dell'energia potenziale tra due particelle in sospensione in funzione della distanza tra le stesse⁹¹

elettrodi, mentre parte dei controioni della nube ionica tenderanno a migrare verso l'elettrodo di segno opposto e sarà possibile registrare, quindi, una corrente elettrica. Il moto di una particella carica sospesa in un campo elettrico avrà una velocità data dall'equazione di Smoluchowski⁹⁵:

$$U_p = f \frac{\epsilon \zeta_p}{\pi \eta} E_\infty$$

dove ϵ è la costante dielettrica del mezzo, ζ il potenziale ζ , η la viscosità e E il campo elettrico posto a distanza infinita, che può essere sostituito da un campo elettrico locale se

si vuole considerare la caduta di potenziale tra gli elettrodi. Tutto ciò considerando il raggio di Debye, ovvero lo spessore del doppio strato elettrico che circonda la particella, piccolo rispetto alle dimensioni della particella (quindi per particelle con dimensioni lineari $>1 \mu\text{m}$). Ovviamente l'equazione viene corretta se la particella in esame non è isolata ovvero si è in presenza di concentrazioni tali da non poter più considerare le particelle isolate ($C > 5 \text{ mM}$ circa). Infine f è un fattore che tiene conto dello "spessore del doppio strato" e della forma della particella: vale $1/4$ per doppio strato sottile, alta concentrazione ionica e particelle di forma qualsiasi; vale $1/6$ per doppio strato spesso, bassa concentrazione ionica e particelle sferiche. In generale ha un valore variabile fra questi estremi. È interessante notare come, avendo un sistema noto di cui si ignora il valore del potenziale ζ , misurando la velocità di spostamento delle particelle si può ricavare il valore del potenziale ζ e viceversa⁹⁶.

Andando a studiare il moto di una particella carica verso un piano infinito perpendicolare al moto della particella e coperto da uno strato di dielettrico e ipotizzando:

- fluido newtoniano
- flusso quasi stazionario (quindi si parla di sistemi con numero di Reynold molto basso)
- particella rigida e perfettamente isolante. Sia la particella che la superficie planare sono uniformemente cariche
- raggio della particella molto maggiore dello spessore del doppio strato elettrico
- campo elettrico perpendicolare ed uniforme lontano dalla particella
- fluido esterno al doppio strato neutro e con conducibilità costante
- campo elettrico applicato tale da sopravanzare il potenziale zeta della particella e del piano di dielettrico

è possibile ottenere una soluzione approssimata della velocità della particella dipendente dai parametri introdotti. In particolare si vede che :

- la velocità della particella decresce in prossimità della superficie
- decresce tanto più il rapporto tra potenziale ζ del muro e della particella ha un valore basso. Se questo rapporto assume invece dei valori maggiori di 1, esiste un

valore limite tale che si può avere anche il caso di particelle che accelerano in prossimità del muro

questo perché ogni particella subisce un ritardo idrodinamico, un ritardo elettroforetico legato al moto in controcorrente rispetto ai controioni e al continuo rilassamento della nube di controioni che viene distorta dal moto opposto delle cariche, e un effetto dovuto al campo che può essere di accelerazione o decelerazione in funzione del rapporto tra i potenziali ζ della particella e del muro. Due ζ concordi fanno sì che l'effetto sia sempre di accelerazione del moto (quindi sia verso il dielettrico che in senso opposto se in presenza di un campo di segno opposto) mentre due ζ discordi tendono a rallentare il moto della particella. L'effetto di accelerazione o decelerazione tende a scomparire quando il dielettrico è costituito da uno strato sottile e quando è un isolante elettrico.

Esiste anche un'equazione, dovuta a Keh e Anderson⁹⁷, nella quale è inserito anche il caso in cui non si abbia dielettrico ma un conduttore come target della particella in movimento. In questo caso:

$$\mathbf{v} = \mathbf{U} + \mathbf{\Omega} * \mathbf{r} + f \frac{\varepsilon \zeta}{\pi \eta} (\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \Phi$$

dove Φ è il potenziale in cui la particella è immersa, $\mathbf{v}$ la sua velocità nello spazio, $\mathbf{r}$ il versore che ne indica la posizione, $\mathbf{n}$ il versore diretto lungo la direzione del moto e $\mathbf{I}$ il diadico identità, $\mathbf{U}$ e $\mathbf{\Omega}$ sono rispettivamente le velocità traslazionale e angolare. In pratica con questa equazione si tiene conto dello spazio tridimensionale e della presenza di eventuali moti browniani che causano rotazione e traslazione in altre direzioni.

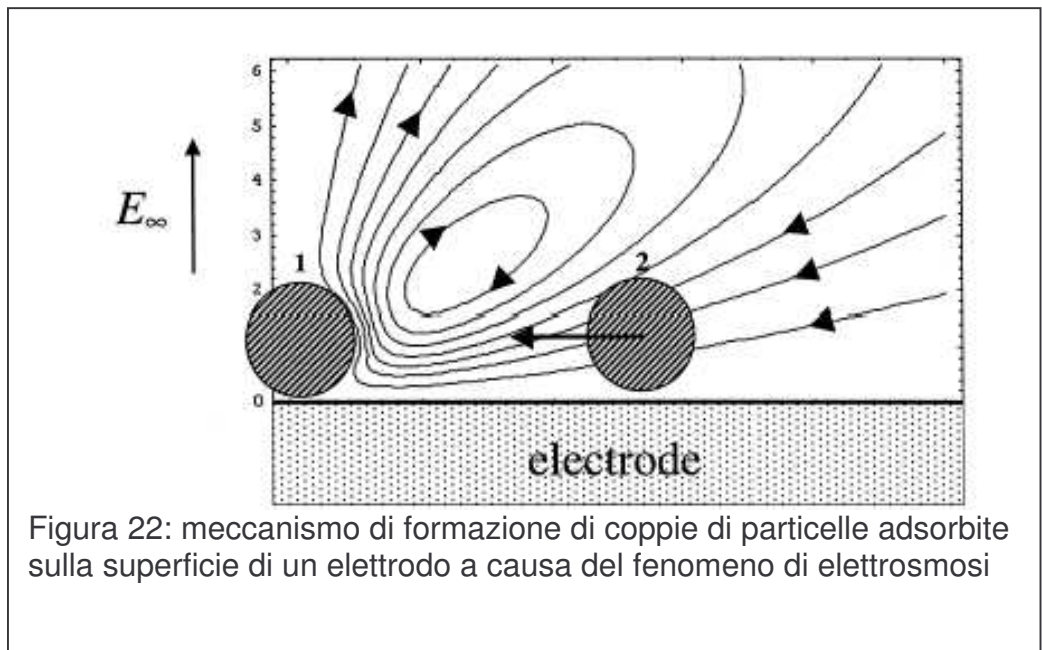
Un aspetto della deposizione elettroforetica che traspare da questi lavori teorici è il fatto che non è riportato mai un effetto dato dalle dimensioni delle particelle, se non in maniera sottintesa quando si tratta di superficie e di potenziale ζ , e sembra quindi che la velocità, a parità di carica superficiale, sia indipendente dalla dimensione delle particelle. Ciò permette di pensare alla deposizione di materiali vari, da particelle nanometriche a particelle grandi anche più di 5 micrometri.

In presenza di un campo elettrico, dunque, particelle colloidali con un certo potenziale ζ sono messe in moto in direzione dell'elettrodo di segno opposto al proprio. Una volta

giunte sulla superficie dell' elettrodo, si ha aggregazione delle particelle e formazione del deposito. Per quanto riguarda la spontaneità del processo di deposizione e di aggregazione delle particelle, in letteratura sono presenti dati discordanti. Guelcher e Solomentsev⁹⁸ riportano un modello teorico, supportato da misure sperimentali, in cui sembra che particelle colloidali depositate su un elettrodo tendono ad aggregarsi le une con le altre in presenza di un campo elettrico, con forze che agiscono su distanze pari a diverse volte il diametro delle particelle, assunte e sperimentate in forma sferica nel lavoro citato. Gli autori citano, inoltre, una serie di lavori⁹⁹⁻¹⁰³ in cui sembra che i fenomeni in atto possono essere spiegati così come previsto dalla loro teoria con formazione di monolayer di diversi materiali su vari substrati. Essi, inoltre, riportano alcune osservazioni interessanti riguardanti l'aggregazione che appare, nei casi studiati da loro, essere reversibile, ovvero con separazione dei cluster presenti sugli elettrodi una volta invertita la polarità degli elettrodi stessi e la distruzione col tempo, probabilmente a causa dei moti browniani, dei depositi nel caso in cui viene spento il campo elettrico. Il modello teorico che spiegherebbe i dati ottenuti è basato sul flusso elettrosmotico in prossimità dell'elettrodo e sull' andamento del campo elettrico su un elettrodo in presenza di una particella già depositata. In pratica le particelle dirette verso l' elettrodo si troverebbero ad avere una traiettoria tale da "atterrare" sulla superficie dell' elettrodo proprio in prossimità di particelle già depositate, andando ad accrescere la superficie occupata in maniera abbastanza ordinata (figura 2). Questa teoria porta come conclusione logica che la crescita di un deposito per EPD avverrebbe per crescita a partire da un numero finito di nuclei primari che, nel corso dell' esperimento, dapprima si accrescono e successivamente si uniscono tra di loro. Esiste in letteratura un lavoro¹⁰⁴ che ha dimostrato, per particelle di polistirene depositate in monostrato su un vetro conduttore, che in effetti la crescita del deposito sul substrato avviene proprio per crescita a partire da nuclei primari. Alcuni nostri risultati sperimentali, come esposto in seguito, sembrerebbero confermare le conclusioni ottenute da Guelcher e Solomentsev, anche se non abbiamo avuto modo di verificare, almeno per il tipo di sistemi su cui abbiamo lavorato, la reversibilità della deposizione e l' assenza di una barriera di potenziale che giustifichi la necessità di un campo elettrico minimo applicabile per poter ottenere aggregazione delle particelle in depositi sugli elettrodi. Zhitomirsky e Petric riportano in un loro lavoro¹⁰⁵ l' effetto di stripping nel caso in cui si inverta la polarità degli elettrodi in un esperimento di deposizione elettroforetica e quindi applicano queste riflessioni nei casi in cui si voglia depositare materiali laminati con strati consecutivi di differenti ceramici. Brown e Salt hanno studiato il voltaggio minimo richiesto per la

deposizione di vari materiali in differenti colloidi, dimostrando come in moltissimi casi esista una sorta di barriera di attivazione al processo di deposizione¹⁰⁶. Sarkar e Nicholson⁹¹ insistono molto sul concetto di potenziale di barriera necessario alla deposizione, dato che le particelle sul substrato presentano cariche elettriche concordi e ricordano la presenza di un minimo di potenziale assoluto che dovrebbe corrispondere alla coagulazione delle particelle tra di loro. Esiste anche uno studio teorico¹⁰⁷ apparso lo scorso anno sul Journal of Physics in cui gli autori deducono la presenza di un minimo di potenziale raggiunto dalle particelle in sospensione non appena vengono a trovarsi sull'elettrodo.

Durante il nostro lavoro abbiamo cercato anche noi di verificare la tensione minima da applicare per avere successo nella deposizione di zirconia, trovando un



valore che non è correlabile con i dati di letteratura in quanto effettuato in condizioni tali da non poter essere definito solamente come un dato di sovratensione elettrodica, tuttavia concorde con le aspettative teoriche. In ogni caso lavorando su un esperimento di EPD difficilmente si avrà a che fare con substrati che mostrano sovratensioni maggiori di qualche volt, ed in ogni caso se si applicano campi di decine o centinaia di volt per centimetro, la sovratensione elettrodica diventa trascurabile. Il nostro dubbio è che, se esiste una barriera di potenziale per l'aggregazione delle particelle su un substrato, e possiamo immaginare che vi siano vari parametri che determinano il valore di questa barriera, allora dovrebbe esistere anche una barriera energetica per il processo inverso che impedisce lo stripping del deposito o la dissoluzione dello stesso semplicemente quando si annulla il campo elettrico alla fine dell'esperimento di deposizione. In effetti, noi durante le prove abbiamo tolto i campioni depositati dal bagno sempre dopo aver spento il

campo verificando solo in alcuni casi una parziale azione abrasiva del solvente sul materiale depositato.

Finora abbiamo riportato le tesi presenti in letteratura relative al moto e alla deposizione di un monostrato di particelle su un substrato. Il vero nodo teorico relativo all' EPD è proprio il processo di crescita del deposito, considerando che il processo in gioco, seppur caratterizzato dal passaggio di una corrente netta, non è un processo di natura galvanica e non obbedisce alle leggi di Faraday. In particolare sono state fatte una serie di ipotesi sull' equazione cinetica relativa alla crescita in massa (ovvero in spessore) del deposito e al meccanismo con cui si scaricano le particelle una volta depositate.

La prima ipotesi relativa alla deposizione si deve allo stesso Hamaker⁸¹, il quale pensò ad un processo molto simile alla sedimentazione in cui le particelle depositate vengono man mano impaccate sotto la spinta di particelle che stanno depositandosi. Una seconda ipotesi è quella di Koelmans¹⁰⁸ secondo il quale in prossimità dell' elettrodo si forma una sospensione molto densa tale che si ha una specie di flocculazione a causa del potenziale ζ che si abbassa notevolmente. Nei suoi esperimenti individua anche un tempo minimo per ottenere deposizione che sembra confermare un' ipotesi con un meccanismo che prevede un primo accumulo di materia. Tuttavia in entrambi i casi non c'è nessun accenno a come le particelle si scaricano una volta depositatesi e quale è il destino della nube di controioni dello strato di Helmholtz. Una spiegazione in tal senso è fornita nel lavoro di Sarkar e Nicholson i quali individuano un meccanismo che prevede, con l' accumulo di particelle in prossimità del substrato, un progressivo aumento di concentrazione dei controioni, con relativa reazione di ripristino dell' equilibrio basata sulla neutralizzazione delle molecole di solvente dissociatesi alla formazione del colloide ed il ritorno in soluzione degli ioni dapprima adsorbiti sulla superficie delle particelle. In pratica, si ha un processo molto simile concettualmente al noto "effetto sale" riscontrato per i soluti ionici sciolti in acqua. Un tale meccanismo sembra spiegare sia la possibilità di avere depositi coesi senza che si formi un accumulo di cariche elettriche concordi, sia la possibilità di depositare non su un elettrodo, ma su un substrato immerso nel campo elettrico e posto tra gli elettrodi (es: una membrana per dialisi). Nel caso di ossidi in sospensione, con questa teoria dovrebbe verificarsi anche un gradiente di pH variabile durante il tempo in cui le particelle iniziano ad impaccarsi, con relativo desorbimento di ioni e diminuzione della carica superficiale¹⁰⁹.

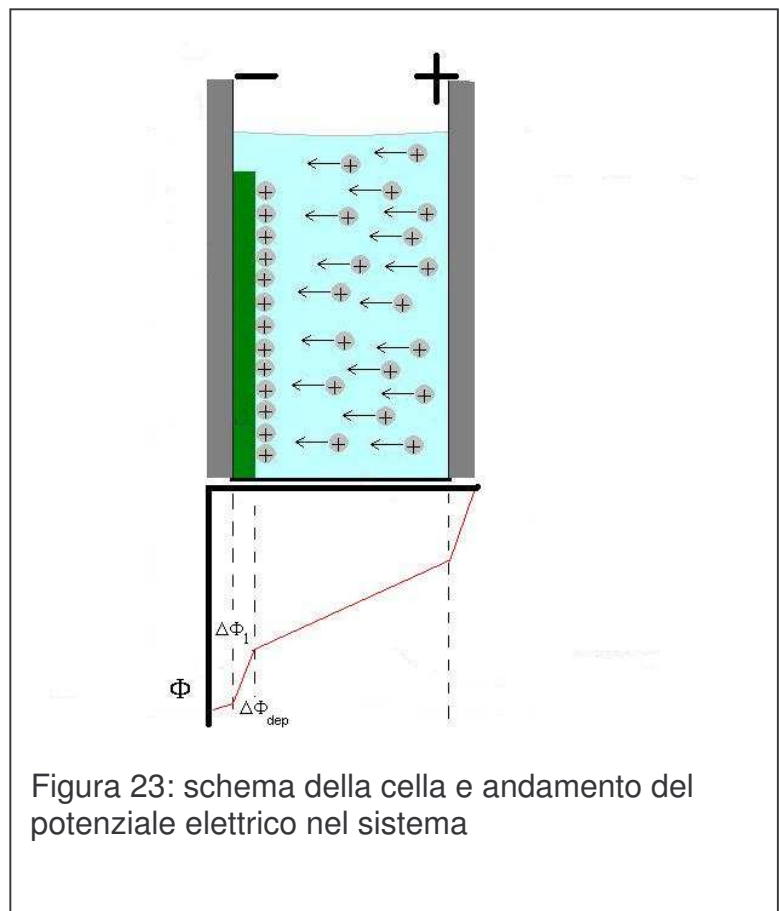
Andando a studiare la crescita del deposito nel tempo di deposizione, è possibile scontrarsi con una serie di equazioni cinetiche più o meno complete. Hamaker e Verwey⁸¹ hanno riportato una prima equazione cinetica relativa al processo di deposizione. La massa depositata risulta proporzionale alla carica passata, e quindi alla concentrazione della sospensione (che varia nel tempo decrescendo man mano che viene depositato materiale), al campo elettrico locale (che varia in funzione del grado di ricopertura dell'elettrodo su cui si deposita), al tempo di deposizione, all'area su cui si deposita e alla velocità alla quale si muovono le particelle per effetto elettroforetico. Il tutto corretto per un fattore di efficienza relativo alla percentuale di particelle che riescono effettivamente ad essere depositate. Nel caso di sospensioni stabili, il valore del coefficiente di correzione si avvicina molto all'unità.

In caso di una differenza di potenziale costante tra gli elettrodi, l'intensità del campo elettrico nel tempo diminuisce a causa della formazione del deposito, che va ad occupare uno spessore equivalente di sospensione e che presenta resistenza elettrica più elevata rispetto al colloide. La caduta di potenziale in una cella EPD attorno ad un elettrodo può essere descritta come

$$V_a = \Delta\phi_1 + IR_d d_1 + IR_s (d - d_1) + \Delta\phi_2$$

dove V_a è il potenziale applicato, I la corrente, R le resistenze di deposito e sospensione, d la distanza di separazione tra gli elettrodi, d_1 lo spessore dello strato depositato, e $\Delta\phi_1$ la caduta di potenziale all'elettrodo. Ovviamente, lavorando in condizioni di tensione applicata agli elettrodi costante, la corrente I e lo spessore dello strato d_1 sono correlati e funzione del tempo.

L'equazione di Hamaker è corretta quando si opera su strati sottili di



materiale depositato e alla fine dell' esperimento non ci si è discostati in maniera significativa rispetto alle condizioni iniziali.

In realtà, andando a studiare deposizioni di strati spessi, ad esempio per ottenere pezzi massivi, ci si è accorti che lo spessore del deposito varia in funzione del tempo secondo una legge non lineare.

Considerando che la concentrazione di solido nella sospensione varia nel tempo con una legge del tipo:

$$c(t) = c_0 \left(1 - \frac{m(t)}{m_0} \right)$$

dove c è la concentrazione iniziale e in funzione del tempo, mentre m è la massa di solido depositata nel tempo e quella presente inizialmente nella sospensione, per un sistema in cui è applicato un certo campo in letteratura è stata presentata una legge cinetica di questo tipo, seppure scritta in forme differenti^{91,110}.

Innanzitutto si parte dall' idea che su una superficie infinitesima dS si avrà una crescita di massa dm che, in un sistema di particelle che si muovono con velocità u , hanno una concentrazione c e collidono con una efficienza data da un fattore f , allora:

$$\int dm = \iint f u c(t) dt dS = f u \iint c(t) dt dS$$

la soluzione di questa equazione è:

$$\frac{dm}{dt} = m_0 k e^{-kt}$$

dove k è un parametro cinetico pari al prodotto della velocità per il fattore di efficienza fratto la distanza tra gli elettrodi. Sviluppando l' equazione e imponendo le giuste condizioni al contorno, si ottiene:

$$m(t) + \frac{km_0 + d_0}{k} \ln \left(1 - \frac{m(t)}{m_0} \right) + \left(\frac{fS\mu_e c_0 U_0}{km_0} \right) \cdot t = 0$$

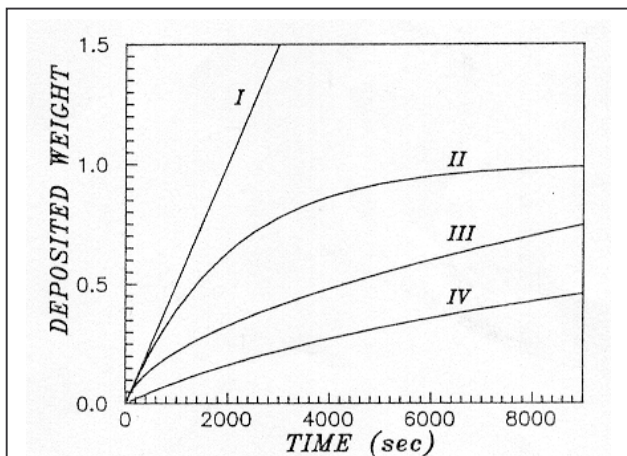


Figura 24: Andamento della massa depositata in funzione del tempo di deposizione per differenti condizioni⁹¹

in cui m rappresenta la massa depositata e quella iniziale, d la distanza tra gli elettrodi, k è una costante pari a

$$k = \frac{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_S} - 1}{\rho_D S}$$

dove ε è la costante dielettrica del deposito e della sospensione, ρ la densità del deposito e S l'area su cui si deposita, f è il già visto parametro di efficienza, μ_e è la mobilità elettroforetica delle particelle, U_0 è il potenziale agli elettrodi, e c la concentrazione della sospensione.

Questa legge cinetica è un po' la summa di tutti i possibili processi che possono avvenire in una deposizione elettroforetica. Si può pensare, infatti, di operare in condizioni di corrente costante, ed in questo caso, considerando valida la legge di Hamaker secondo la quale la massa depositata è proporzionale alla carica passata, si avrà una corrente costante ma una tensione agli elettrodi che crescerà col tempo al crescere dello spessore del deposito, dato che questo presenta una resistività elettrica maggiore della sospensione. Oppure si può pensare di operare con una tensione applicata costante nel tempo, ed in questo caso si avrà una corrente che varierà nel tempo diminuendo in funzione dello spessore del deposito. L'altro parametro che può modificare l'andamento della crescita del deposito è la costanza o meno della concentrazione della parte solida della sospensione.

In pratica quello che si osserva è una serie di andamenti differenti dell'altezza del deposito rispetto al tempo in funzione delle condizioni al contorno prese, come mostrato in figura 24⁹¹ in cui sono distinte le quattro condizioni: corrente e concentrazione costanti (curva I), corrente costante e concentrazione variabile (curva II), tensione e concentrazione costanti (curva III), tensione costante e concentrazione variabile (curva IV).

Nel primo caso (corrente e concentrazione costanti), la dipendenza dal tempo risulta lineare:

$$m_{(t)} = fA\mu_e \int_0^t c_{(t)} E_{(t)} dt = fA\mu_e cE \cdot t$$

ma, al variare della concentrazione, si nota una deviazione dalla relazione di proporzionalità diretta, tanto più marcata quanto maggiore è la massa depositata, a causa della diminuzione della concentrazione delle polveri nella sospensione. Nella pratica, per la deposizione di film sottili, si ha la crescita quasi lineare nel tempo in funzione del campo, della concentrazione e delle proprietà del colloide in termini di potenziale zeta e viscosità del solvente, a meno di non lavorare in condizioni di concentrazione particolarmente bassa.

Esiste un' ampia letteratura che tratta la deposizione di elettroliti o materiali anodici via EPD per celle a combustibile ad ossidi solidi¹¹⁰⁻¹¹⁵. Sarkar e Nicholson⁹¹ in una loro review trattano un numero elevatissimo di esperienze commentando i punti a loro giudizio più importanti di ognuna di esse, mentre Van der Biest e Vandeperre¹⁰⁹ trattano anche la loro personale esperienza, oltre che citare una serie lavori esaminando di ognuno le condizioni sperimentali.

In generale esistono due scuole di pensiero per quanto riguarda la composizione del colloide di partenza. C'è un folto gruppo di sperimentatori che non reputano l' acqua un solvente utile per esperimenti che prevedono voltaggi ben superiori ai 5 volt poiché l' elettrolisi dell' acqua agli elettrodi causa formazione di bolle di gas proprio lì dove invece dovrebbe formarsi un deposito denso, con conseguenza abbastanza scontata che difficilmente si riesce a ottenere depositi coesi e densi in queste condizioni. Al contrario i solventi organici sembrano resistere molto meglio dell' acqua all' applicazione di tensioni anche elevate dando un processo con efficienza elevata, e la differenziazione tra le varie linee di ricerca consiste essenzialmente nella scelta di un particolare solvente piuttosto che un altro, tenendo presente che in ogni caso si ha a che fare con liquidi caratterizzati da una bassa costante dielettrica e quindi una costante di Debye bassa, ovvero un basso potenziale ζ . È anche vero che gli alcoli leggeri sono simili all' acqua per molti aspetti, e si può variare il pH per migliorare la stabilizzazione del colloide¹⁰⁹.

Tuttavia c'è anche chi lavora in sospensioni acquose, ottenendo risultati discreti.

In questo paragrafo vorremmo presentare le differenti opzioni che oggi sono seguite nel campo dell' EPD su substrati ceramici porosi, in modo da poter chiarire meglio in seguito il perché di determinate scelte che abbiamo effettuato in luogo di altre.

Tabella 7: proprietà fisiche di interesse per esperimenti EPD di alcuni solventi organici

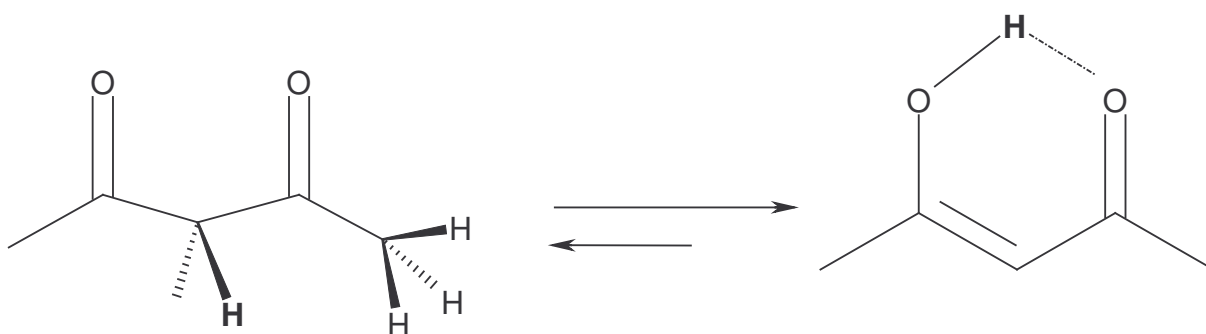
Solventi	Viscosità ($\text{cP} = 10^{-3} \text{ Nsm}^{-2}$)	Costante dielettrica relativa
metanolo	0,557	32,63
etanolo	1,0885	24,55
n-propanolo	1,9365	20,33
isopropanolo	2,0439	19,92
n-butanolo	2,5875	17,51
Glicole etilenico	16,265	37,7
acetilacetone	1,09	25,7
acetone	0,3087	20,7

Tra i solventi organici, quelli su cui nel tempo si è concentrata la maggiore attenzione sono i chetoni (acetone e acetilacetone in primis), miscele di chetoni con altri solventi (ad esempio la butilammia⁸⁷), gli alcoli leggeri (metanolo, etanolo, isopropanolo), e alcuni alogenoalcani (diclorometano¹¹⁶, tricloroetilene).

Un solo gruppo di ricerca, quello di Mayo, usa per le deposizioni colloidali a base di acido acetico glaciale¹¹⁷⁻¹²¹. L'acido acetico glaciale ci è apparso in un primo momento un solvente interessante per esperimenti EPD. Tuttavia i seri problemi di corrosione degli elettrodi in cui siamo incorsi ci hanno fatto desistere per cui non reputiamo l'acido acetico un buon solvente per un processo il cui spin off dovrebbe avere ricadute industriali, poiché sono implicati problemi operativi e legati alla sicurezza troppo grandi, il che nel mondo dell'industria può essere tradotto in una spesa eccessiva. In generale, qualsiasi solvente che può dar luogo ad un rischio non moderato da un punto di vista ambientale o per quanto riguarda la salute dei lavoratori ha problemi nell'applicazione in un'industria, salvo particolari attenzioni nello stoccaggio e nel trattamento.

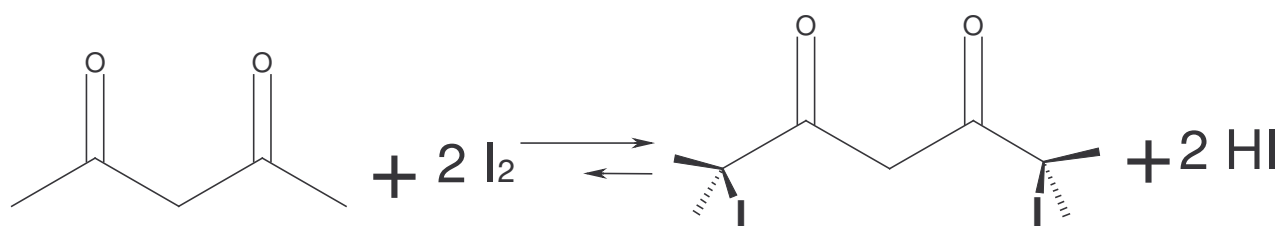
Ishihara ed il suo gruppo fin dall'inizio degli anni '90 hanno presentato una serie di lavori¹²²⁻¹²³ in cui gli esperimenti sono condotti partendo da un colloide in cui il solvente è costituito da chetoni (acetone ed acetilacetone soprattutto) o miscele di alcoli con chetoni. Inizialmente sono presentati dei risultati fallimentari quando viene usato il chetone senza nessun mezzo disperdente, con la presenza di depositi poco uniformi e poco adesi o che

diventano tali non appena si seccano, a testimonianza di una scarsa adesione del deposito al substrato. Anche con particolari attenzioni in fase di evaporazione del solvente questo tipo di problemi non viene risolto se non parzialmente. Tuttavia vengono presentati risultati molto migliori quando i chetoni usati come solventi vengono fatti reagire con una certa quantità di iodio. La reazione in esame è quella dell' alogenazione dei chetoni acido-catalizzata. Alla fine della trattazione viene indicato l' acetilacetone come un ottimo solvente per deposizioni elettroforetiche. Tuttavia l' acetilacetone ha una peculiarità che lo rende unico tra i chetoni non aromatici: gli idrogeni in posizione α ai carbonili presentano un pK_a pari a circa 9. Tenendo presente che l' acqua ha una K_w pari a 10^{-14} ed un pK_a circa 15,6 , si può capire che il centro di reazione dell' acetilacetone è quello dove gli atomi di idrogeno sono legati più debolmente. Se poi si vanno a studiare le proprietà chimiche dell' acetilacetone, si scopre come esso a temperatura ambiente è presente prevalentemente in forma enolica, caso unico tra i chetoni più comuni, con una prevalenza pari a 4:1 dell' enolo rispetto al tautomero chetone, e che la forma enolica in equilibrio termodinamico è praticamente solo quella in cui si forma un doppio legame coniugato ad uno dei carbonili, con formazione di una molecola stabile, in cui l' atomo di idrogeno del gruppo alcoolico è legato anche all' ossigeno carbonilico da un legame a idrogeno. La formazione di un anello a sei termini, quindi di una forma particolarmente stabile in termini sterici, il legame a idrogeno e la coniugazione del doppio legame non solo stabilizzano questa forma enolica rispetto a quella che si formerebbe con i metili terminali, ma modifica anche la reattività della molecola.



Con queste premesse, ci appare strano quanto indicato a proposito della iodurazione dell' acetilacetone (Acac) acido-catalizzata da Ishihara nei suoi lavori. In pratica vengono individuati come centri di reazione per l' alogenazione i metili terminali, come si potrebbe prevedere per un qualsiasi chetone con il carbonile in posizione 2 nella catena, e viene

fatto reagire un solo atomo di idrogeno per metile con formazione finale di un 1-5,diiodioacetilacetone e di due molecole di acido iodidrico, come indicato in figura.



L' acido iodidrico ottenuto non sarebbe stabilizzato per solvatazione, così come avviene con gli acidi in acqua, e in particolare il protone risulterebbe poco solvatato, diventando quindi più reattivo rispetto ad un' analogo sistema in fase acquosa, e reagendo con la superficie della particella di ossido (nel caso del lavoro di Ishihara ossido di zirconio stabilizzato con ittrio) e formando il colloide necessario per l' EPD.

La spiegazione del meccanismo così come prodotta da Ishihara ci lascia perplessi. In primis ci appare strano che la reazione avvenga su entrambi i metili e non su uno solo, come dovrebbe essere per motivi legati alla statistica se la quantità di iodio non è in eccesso rispetto all' acetilacetone presente. In realtà non pensiamo che in Acac possano avvenire le reazioni così come indicate, quanto una moniodurazione sul metilene centrale, molto più favorita dal punto di vista termodinamico e non così sfavorita rispetto a quanto visto con altri chetoni da un punto di vista cinetico, se non altro perché, per statistica, le molecole di iodio una volta sciolte in acetilacetone incontrano nel 80% dei casi una sola forma dell' Acac, quella enolizzata con il doppio legame maggiormente sostituito, e con una probabilità del 20% la forma dichetonica con cui non reagiscono. La concentrazione di enolo in cui il doppio legame è sui metili terminali in Acac è trascurabile. La sostituzione del secondo idrogeno del gruppo metilenico con lo iodio dovrebbe essere meno favorita della prima, in quanto l' alogenazione di chetoni acido-catalizzata è quasi sempre monoalogenazione a causa dell' effetto elettron-attrattore dell' alogeno sul carbonio al quale è attaccato. In realtà non abbiamo indicazioni riguardo la concentrazione di iodio in Acac, mentre per 200 ml di miscela di acetone ed etanolo 3:1 in volume sono stati aggiunti 0,9 g di iodio, decisamente una quantità in difetto rispetto all' acetone presente. Le miscele chetone-alcol etilico iodurate vengono indicate da Ishihara e dai suoi collaboratori come le soluzioni ideali per bagni EPD, in quanto offrono una buona velocità di deposizione, superiore rispetto a quando si usa il solo etanolo, senza soffrire dei problemi di delaminazione dati dai soli chetoni a causa della loro elevata volatilità.

Zhitomirsky e Petric nei loro lavori^{105,125-129} hanno sviluppato un colloide interessante a base di etanolo in cui è sciolto un disperdente commerciale, fondamentalmente un estere fosfato, l' Emphos PS-21A della Witco, e un binder, il poli-vinilbutirral-co-vinilalcol-co-vinilacetato (PVB, con massa media $M_w=50,000-80,000$, Aldrich). Gli autori nei loro lavori puntano molto sulla stabilità del colloide e hanno deciso per una stabilizzazione di tipo elettrosterica in supporto a quella elettrica che già è presente nel momento in cui si sviluppa il sistema a doppio strato. Tuttavia il binder, che serve in fase di seccatura del deposito per migliorarne l'aderenza e prevenire cricche superficiali, deve essere compatibile con il solvente usato, cioè inerte e solubile, non deve alzare troppo la viscosità del sistema e la resistività della sospensione, e non deve essere aggiunto in quantità tali da ostacolare la densificazione del deposito in fase di sinterizzazione. Infine una particolare attenzione è stata posta sul disperdente e sull'attività che questo ha nel momento dell'elettroforesi. Sembra infatti che per piccole quantità si ottenga un effetto benefico, oltre che nella dispersione, anche nel caricamento delle particelle. Tuttavia una aggiunta eccessiva porta ad avere una conducibilità ionica in sospensione non trascurabile, con una perdita in termini di caduta di tensione e quindi un minor campo elettrico nel bagno elettroforetico. Come risultato si ha una minore velocità di deposizione, una maggiore corrente, il riscaldamento della sospensione e l'ottenimento di depositi poco densi.

Negishi ed altri^{130,131} hanno studiato varie sospensioni per EPD preparandole a partire da varie polveri di ossidi di zirconia disperse in una serie di solventi, in particolar modo alcoli leggeri con massimo quattro atomi di carbonio. Nei loro lavori^{130,131} indicano l'isopropanolo o miscele con isopropanolo come l'optimum per la deposizione elettroforetica, andando a considerare come fondamentale il solo valore del potenziale ζ mentre a nostro parere la viscosità e la costante dielettrica assumono in questo caso una notevole importanza dal momento che sono parametri inclusi nelle equazioni cinetiche che descrivono il moto delle particelle in sospensione. In particolare una bassa viscosità fa diminuire la resistenza idrodinamica al moto delle particelle, mentre una elevata costante dielettrica è legata ad un aumento del numero di trasporto del processo di elettroforesi. In occasione della deposizione di zirconia su substrati di LSM¹³¹, inoltre, viene aggiunta una quantità minima di PVB (circa 1 gl^{-1}) come binder per evitare l'insorgere di difetti superficiali.

Infine vorremmo citare anche degli esempi di EPD in acqua, ed in particolare i lavori di Moreno e del suo gruppo di ricerca¹³²⁻¹³⁴ e di Tabellion e Clasen¹³⁵. Per quanto riguarda la preparazione del colloide, Moreno ha scelto di lavorare in un ambiente acquoso reso acido tramite aggiunta di una piccola quantità di polielettrolita (il Dolapix® CE64 della tedesca Zschimmer-Schwarz) che funge anche e soprattutto da disperdente. La scelta di usare l'acqua con un substrato che funge anche da elettrodo è decisamente poco fruttuosa se si considera l'impossibilità di ottenere per questa via depositi sottili senza porosità o difetti legati alla formazione di gas sugli elettrodi per elettrolisi. Tabellion e Clasen risolvono in parte il problema inserendo come substrato una membrana semipermeabile tra gli elettrodi, allontanando dunque i processi di deposizione e di elettrolisi tra loro. Dividendo la cella in due compartimenti ed inserendo in uno la sospensione e nell'altro dell'acqua bidistillata, riescono ad avere la deposizione su un lato della membrana senza problemi di sorta. Da questo lavoro si vede come, una volta risolto con un qualche espediente il problema legato alla reattività, l'acqua rimane per molti aspetti il solvente di elezione in cui poter disperdere le polveri di YSZ per applicazioni industriali.

Per quanto riguarda la scelta della concentrazione delle polveri di ossidi nei solventi, si hanno varie interpretazioni della regola comune all'EPD che vede come limite pratico una presenza di particolato in sospensione pari a 10 g l^{-1} ¹³⁶. Oltre questa concentrazione, infatti, si ottengono in genere dei depositi di zirconia verdi non omogenei e, in generale, di bassa qualità che, una volta sinterizzati, danno luogo a numerosissime cricche e al distacco dal substrato. Questo è dovuto, molto probabilmente, al fatto che un'elevata concentrazione comporta un'elevata velocità di deposizione e uno scarso impaccamento delle particelle. In ogni caso, in una deposizione elettroforetica, per ragioni legate alla viscosità del sistema e alla stabilità del colloide, si opera sempre con sospensioni molto meno concentrate in fase solida rispetto ad altre tecniche di deposizione per via umida (slip casting, tape casting, screen printing ecc. ecc.) in cui si ha a che fare con colloidi molto più viscosi. Di converso, non è pratico scendere al di sotto del 0,5%_{pp} di fase solida, poiché verrebbe depressa in maniera eccessiva la velocità di deposizione, anche se sistemi con poca fase solida presentano caratteristiche interessanti che verranno valutate in seguito.

Zhitomirsky e Petric nei loro lavori¹⁰⁵ usano concentrazioni pari a 100 gl^{-1} , ovvero a circa $11\%_{\text{pp}}$ (la percentuale data è un valore approssimato poiché in effetti non riferiscono della presenza o meno di un corpo di fondo per le sospensioni in cui la polvere è inserita nel solvente tout court, assenza che ci pare poco probabile se non viene utilizzato un agente disperdente).

Ishihara utilizza una concentrazione di YSZ variabile nei propri lavori. Si passa da una presenza di particolato poco superiore a $10\%_{\text{pp}}$ nei casi in cui mescola $1,8 \text{ g}$ con 200 ml di soluzione di acetone e alcol etilico in rapporto $3:1$ ¹²³, a $0,6 \text{ gl}^{-1}$ pari a circa lo $0,1\%_{\text{pp}}$ in [124].

Basu¹¹⁸⁻¹²¹ sceglie come concentrazione una quantità di polvere pari a 5 gl^{-1} , ovvero lo $0,5\%_{\text{pp}}$, mentre in [118], cercando le opportune condizioni operative, compie uno screening valutando differenti composizioni tra il $3\%_{\text{pp}}$ e il $9\%_{\text{pp}}$.

Negishi ed i suoi collaboratori operano una scelta molto particolare¹³⁰. Seppur partendo da concentrazioni basse ($2,5 \text{ gl}^{-1}$, ovvero circa lo $0,2\text{-}0,3\%_{\text{pp}}$ in funzione del solvente usato), lasciano la sospensione a riposare per 50 ore, ottenendo sicuramente un sedimento e quindi un impoverimento della sospensione di partenza. Nel lavoro più recente da loro presentato¹³¹ viene effettuata una scelta più in linea con quella che è una scelta abbastanza comune, quella di disperdere la polvere in modo da avere $1\text{-}10\%_{\text{pp}}$ come concentrazione. Tuttavia i dati riportati relativi alla miscela utilizzata dopo il riposo di 50 ore riportano una quantità di YSZ pari a $0,1\%_{\text{pp}}$ ovvero circa 1 gl^{-1} .

Moreno¹³²⁻¹³⁴ utilizza sospensioni al $5\%_{\text{pp}}$ mescolando la polvere di YSZ con l'acqua e il deflocculante, mentre Tabellion e Clasen¹³⁵ si spingono fino ad un $30\%_{\text{pp}}$.

In altri lavori¹³⁷ viene scelta una concentrazione pari a 50 gl^{-1} in miscele acqua-etanolo o etanolo-acetilacetone in rapporto $1:1$, quindi con una percentuale in peso prossima a $5\%_{\text{pp}}$, oppure¹³⁸ miscele di acetilacetone e n-propanolo e concentrazioni di 5 gl^{-1} ($0,5\%_{\text{pp}}$), o ancora¹³⁹ concentrazioni di 10 gl^{-1} (poco più di $1\%_{\text{pp}}$) in acetilacetone iodurato.

Seppur sviluppando colloidali differenti, più o meno tutti gli autori di cui abbiamo esaminato i lavori sono concordi nel dire che un esperimento EPD necessita soprattutto di un colloide stabile, in cui il potenziale ζ è elevato, le particelle sono uniformi e non formano agglomerati "soft"^{113,137}. Nel caso in cui si depositati un colloide poco stabile, è facile

ottenere film poco aderenti, con una bassa densità, e un pessimo comportamento in fase di sinterizzazione. Un problema riscontrato, che comporta in molti casi l' assenza di una qualsivoglia deposizione nonostante si misuri un passaggio di corrente apparentemente nelle aspettative di un esperimento EPD, è l' agglomerazione in prossimità dell' elettrodo di una certa quantità di materiale che forma un liquido molto viscoso senza tuttavia formare depositi sull' elettrodo^{91,140}. Una delle cause di questo comportamento potrebbe risiedere nella presenza sulla superficie della polvere, di impurezze legate al processo di sintesi della polvere stessa che possono influenzare il comportamento del colloide andando ad aumentare la forza ionica e quindi modificando la natura del doppio strato elettrico^{119,140}. In particolare Hatton e Sakka¹⁴⁰ hanno studiato come, attraverso lavaggi successivi di una polvere commerciale, le prestazioni migliorassero drammaticamente in senso positivo mentre peggioravano nel momento in cui veniva aggiunto un elettrolita alle polveri lavate. Basu¹¹⁹ ed i suoi collaboratori hanno ottenuto risultati analoghi andando a togliere le impurezze di cloruro dalle polveri di YSZ da loro utilizzate per gli esperimenti EPD. Anche Harbach e Nienburg¹¹² effettuano misure di questo tipo, andando a studiare la stabilità di colloidi di YSZ proveniente da differenti fonti in vari solventi. In quest' ultimo lavoro il dato sconcertante è sicuramente quello sulla granulometria media delle polveri così come riscontrata dagli autori, di gran lunga maggiore rispetto a quanto dichiarato dai fornitori. I controlli da noi effettuati alla luce della lettura di questo articolo ci hanno confortato sulla qualità riscontrata per le polveri Tosoh da noi utilizzate. Anche Ishihara¹²⁴, andando ad analizzare la distribuzione delle polveri di zirconia Tosoh non ha riscontrato valori di granulometria media troppo discordanti rispetto a quanto riportato dall' azienda.

La stabilità del colloide in genere può essere aumentata anche con particolari procedure sottoponendo il colloide stesso agli ultrasuoni per un determinato tempo in fase di preparazione e attendendo subito dopo la sonicazione il tempo ritenuto opportuno perché le particelle solide più grossolane sedimentino. Si ottiene in questo modo una sospensione sicuramente più stabile di quella di partenza. In alcuni casi al sistema polvere-solvente vengono aggiunti disperdenti con effetto sterico o elettrosterico come nei lavori di Moreno¹³³ e di Zhitomirsky¹⁰⁵.

Per quanto riguarda i parametri operativi di deposizione possiamo notare come in letteratura sia consigliato^{86,91} l' uso del metodo galvanostatico, anche se alla fine la maggior parte degli esperimenti sono condotti con sistemi potenziostatici. Imporre una

determinata corrente e variare il potenziale in funzione della resistenza crescente con l'impoverimento di polvere nella sospensione e con la maggiore resistenza dello strato depositato rispetto al sistema nelle condizioni iniziali, infatti, spesso espone al rischio di una crescita incontrollata della tensione imposta agli elettrodi e in ogni caso richiede un apparato sperimentale più complesso rispetto ai sistemi di deposizione in potenziostatica. Per quanto riguarda potenziale impostato e tempi di deposizione, invece, si può vedere come nella pratica esistono molti metodi diversi legati in parte alle altre condizioni sperimentali (natura del colloide e distanza tra gli elettrodi in primis, ma anche la necessità o meno di avere deposizione di pezzi massivi o laminati o particolarmente sofisticati), ed in parte alle convinzioni dei ricercatori.

In genere chi usa metodi galvanostatici preferisce operare con densità di corrente limitate a massimo 1 mA cm^{-2} , tenendo presente in ogni caso che le polveri di YSZ migrano verso la zona catodica. Hatton e Sakka, ad esempio, operano con $0,25 - 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ per 60 secondi, anche se il loro interesse è più legato allo studio dei parametri di produzione di un buon colloide piuttosto che l'ottenimento di un ottimo deposito. Zhitomirsky e Petric¹⁰⁵ sfruttano una deposizione galvanostatica provando correnti nel range compreso tra $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ e 1 mA cm^{-2} e studiando tempi differenti ottenendo una crescita praticamente lineare dell'altezza dei depositi in funzione del tempo di deposizione. In questo caso è riportata anche la necessità di attendere qualche ora prima di inserire i campioni nella muffola e sinterizzare, per fare in modo che il solvente evapori lentamente senza danneggiare la stabilità e la compattezza dei depositi. Infine, un aspetto che viene alla luce dai vari esperimenti condotti è l'instabilità intrinseca dei depositi spessi più di $50 - 100 \text{ }\mu\text{m}$, pronti a staccarsi dai substrati e a presentare cricche già prima di essere sinterizzati. Con le polveri di zirconia questo tipo di problemi è apparso evidente in particolare quando sono state utilizzate particelle submicrometriche, ed è nostra opinione che potrebbe essere legato alla velocità con cui il solvente abbandona i campioni una volta estratti dal bagno.

Ishihara ed i suoi collaboratori utilizzano un sistema abbastanza particolare^{123,124}. Ogni campione è frutto di almeno 5 differenti deposizioni ognuna delle quali seguita da un passaggio in muffola a $1375 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per un'ora¹²³ oppure a $1200-1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ per due ore¹²⁴. Alla fine sono ottenuti strati spessi circa $5 \text{ }\mu\text{m}$ impermeabili ai gas, anche se ci chiediamo quanto i passaggi in muffola a temperature superiori a $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ comportino danni al

substrato (agglomerazione del nichel, ad esempio) e non determinino troppi rischi di danni ai campioni in un' applicazione realizzabile non in scala di laboratorio. In questi casi i parametri di deposizione variano, con una tensione impostata di 5-40 V tra due elettrodi distanti 1,5 cm (quindi un campo pari a $3,5\text{-}25\text{ V cm}^{-1}$) per 3-30 minuti in base al substrato studiato. I ricercatori osservano come, deposizione dopo deposizione, si riesce a coprire la intera superficie elettrodica in quanto la zirconia tende a depositarsi nelle zone lasciate libere dalla precedente deposizione. Questo comportamento può essere sfruttabile in termini industriali nel caso si pensi di restaurare e recuperare un pezzo che presenti fratture superficiali estese. Depositandovi sopra uno strato di zirconia si potrebbe ottenere qualcosa di utilizzabile a fini pratici e quindi abbattere i costi di produzione.

Tabellion e Clasen¹³⁵ depositano con tensioni di $1\text{-}15\text{ V cm}^{-1}$ per 3 minuti.

Chen e Liu¹³⁶, depositando su un manganito di stronzio e lantanio, hanno preferito operare con una tensione costante massima inferiore ai 30 V, limite oltre il quale loro hanno notato per i sistemi in esame un discostamento dalla crescita lineare dei depositi e quindi lo ottenimento di depositi poco omogenei. Hanno condotto quindi i loro esperimenti a 20 V per un tempo massimo di 15 minuti, anche se indicano 8 minuti come il tempo ottimale.

Sia Ishihara¹²⁴ che Chen e Liu¹³⁶ indicano come problema relativo alla deposizione su materiali porosi quali i cermet di nichel e zirconia o i manganiti di stronzio e lantanio (LSM) il fatto che la porosità di questi materiali crei disomogeneità di campo elettrico con conseguente disomogeneità nella deposizione. Anche Basu nei suoi lavori indica la disomogeneità del campo elettrico come un serio problema e propone un espediente interessante¹¹⁷⁻¹²¹, soprattutto nei casi in cui si pensa di depositare zirconia su manganito di lantanio (LSM): prima dell' EPD deposita sul target uno strato submicrometrico di carbone o grafite in modo da rendere equamente conduttiva la superficie di deposizione. In effetti in questo modo si ottiene un' ottima superficie su cui depositare, ed il materiale carbonioso brucia durante il processo di sinterizzazione scomparendo dal campione. Nel caso di deposizioni su LSM¹²¹ la presenza di una barriera di carbone pirolitico minimizza la reazione tra manganito e zirconia in fase di sinterizzazione, con un duplice vantaggio legato all' assenza di contaminazioni e ad una migliore qualità dello strato depositato. I problemi relativi alla scelta di creare uno strato intermedio tra substrato e deposito sono

legati essenzialmente al fatto che uno strato fuggitivo crea in fase di sinterizzazione un'intercapedine tra il deposito e il target e si rischia una delaminazione a causa del vuoto creatosi. Inoltre Basu compie una tale operazione su un oggetto grande più o meno come il corpo di una matita, ma per oggetti di dimensioni maggiori nutriamo dubbi sulla possibilità e, e quindi sul successo, di questo tipo di procedimento. Infine la grafite, con l'applicazione di campi elettrici elevati, tende a depositarsi essa stessa sull'anodo della cella elettroforetica, come abbiamo ben notato in laboratorio noi stessi, e l'apposizione di grafite semplicemente per sfregamento sul campione, come suggerito da Basu in [118] ci appare un po' improbabile. In questi casi il campo elettrico applicato è compreso tra 25 e 100 V cm⁻¹ ed il tempo di deposizione è pari a qualche minuto (sono indicati tempi compresi tra i 30 secondi e i 5 minuti). I pezzi ottenuti in [118] con una tensione di 50 V cm⁻¹ e un tempo pari a 5 minuti mostrano una densità del verde pari al 56% che, dopo un passaggio in muffola a 1400 °C per 2 ore, diventa il 98%. Gli strati di zirconia depositati sono spessi fino a circa 25 µm. I pezzi ottenuti sono sinterizzati a temperature comprese tra i 1300 e i 1350 °C per 2 ore.

Le condizioni operative utilizzate da Basu sono abbastanza comuni nella letteratura sull'argomento. Wang ed i suoi collaboratori^{137,141} sfruttano un metodo potenziostatico con tensioni comprese tra i 10 e i 100 V per 1-5 minuti in una cella spessa 1,5 cm ottenendo densità di corrente pari a 0,1-5 mA cm⁻². Kobayashi ed altri¹³⁹ applicano un campo di 10-50 V cm⁻¹ per 5-10 minuti andando a depositare, però, su cermet di nichel e zirconia parzialmente sinterizzati e ridotti in un'atmosfera di gas riducenti a 600 °C per un'ora in modo da avere dei substrati con conduzione metallica. Il successivo passaggio in muffola a 1200-1400 °C per 5 ore garantisce loro la sinterizzazione del deposito e del substrato.

In generale è difficile trovare tensioni applicate superiori a 100 V, e al limite si può aumentare il campo elettrico semplicemente diminuendo la distanza tra gli elettrodi e rendendo la sospensione più concentrata in fase solida. In alcuni casi ciò non è possibile a causa di particolari dispositivi sperimentali. Van der Biest ed i suoi collaboratori⁸⁷, ad esempio, applicano tensioni di 300 V ad una cella in cui gli elettrodi sono distanti 3,5 cm tra loro. Harbach e Nienburg¹¹² presentano una deposizione su substrati cilindrici in cui la tensione è pari a 140 V, ma il campo è 100 V cm⁻¹, ottenendo correnti di 2 mA su superfici di circa 10 cm². Un dato di tensione che ci ha in parte impressionato è quello riportato da Negishi e collaboratori¹³¹ che parlano di un range di tensioni comprese tra 20 V e 600 V in celle spesse 1 cm su elettrodi di grafite per la deposizione di LSM e sugli stessi campioni di LSM sinterizzati per la deposizione di YSZ. I loro esperimenti hanno durata compresa

tra 1 minuto e 60 minuti. La scelta di tensioni elevate e tempi lunghi è molto probabilmente legata al tipo di colloide da loro scelto. Usando come mezzo disperdente l' isopropanolo, infatti, si ottengono dei colloidi molto viscosi e quindi una velocità di migrazione delle particelle notevolmente inferiore a quella ottenibile con altri solventi. Il confronto fatto dagli stessi autori tra una sospensione di LSM in isopropanolo e la medesima in acetone iodurato mostra, infatti, come nel caso dell' acetone si riesce ad ottenere uno strato di LSM spesso 300 μm in un tempo notevolmente inferiore a quello richiesto in caso di sospensioni con isopropanolo. La giustificazione data a proposito di una tale scelta¹³¹ è che una deposizione in isopropanolo dà luogo a depositi più spessi e meno impaccati rispetto a quelli ottenibili con sospensioni meno viscosi. L' ottenimento di depositi spessi circa 0,7 mm con una porosità del 25 % sembra dar ragione a queste premesse, anche se l' applicazione di una tensione pari a 300 V per 30 minuti è una pratica che comporta una serie di problemi, da problemi legati alla stabilità elettrochimica del solvente, a quelli derivanti dalla durata dell' esperimento e dalla stabilità del colloide in quelle condizioni, per finire con la possibilità di riscaldamento del bagno. Sulla possibilità di operare a voltaggi molto elevati è scettico Basu¹¹⁹ che spiega la propria opinione a riguardo con delle semplici considerazioni:

1. le particelle in un campo troppo elevato si muovono di moto turbolento
2. la deposizione avviene a velocità elevata e le particelle appena depositate hanno poco tempo per sistemarsi nella posizione migliore
3. le particelle, una volta depositate, possono muoversi lateralmente e quindi impaccarsi meglio con più difficoltà se il campo è troppo elevato perché risultano schiacciate
4. si ottiene un deposito poco denso

Come è stato accennato in precedenza, esistono dei lavori in cui si parla di un campo elettrico minimo da applicare per avere dei depositi verdi ben impaccati^{105,106,142}. Ovviamente questo limita la scelta del range di tensione applicabile anche in basso: applicare un campo elettrico troppo basso, infatti, può portare alla mancata deposizione o ad un deposito che viene in parte rovinato quando è estratto dal bagno elettroforetico¹⁴².

Apparato strumentale

Un esperimento di deposizione elettroforetica (EPD) necessita di un generatore di campo elettrico continuo e di una cella. Inoltre è utile poter disporre di un apparato collegato in serie al circuito che consenta di misurare e registrare le condizioni in cui si sta operando, ed in particolare per misurare la corrente che passa nel circuito durante le deposizioni.

La cella

Nelle figure 25 e 26 sono mostrate le celle (in esploso e montate) utilizzate per i nostri esperimenti. La cella in figura 25-A è stata progettata per substrati circolari con 13 mm di diametro, mentre la cella in figura 25-B per substrati più grandi aventi dimensione massima pari a 10 x 10 cm.

La prima cella è costituita da una base in teflon in cui è presente il controelettrodo, da un tubo di vetro, e da un apparato che sostiene l'elettrodo di lavoro. L'elettrodo di lavoro è all'interno di una camicia isolante in teflon per evitare l'eventuale deposizione sulle parti

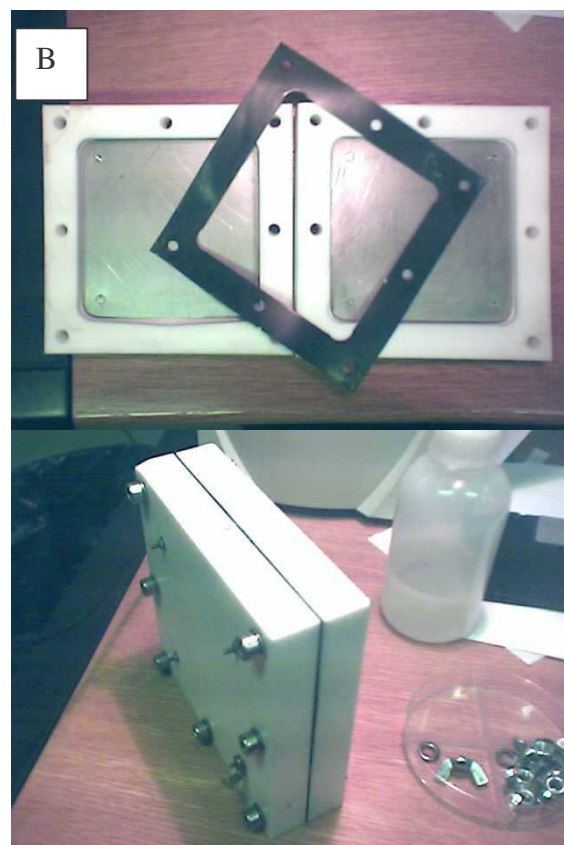


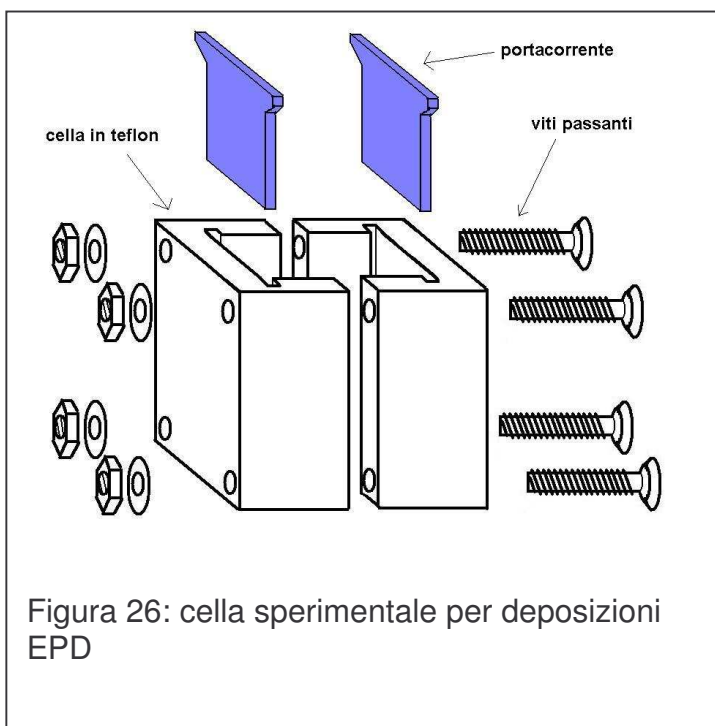
Figura 25: celle sperimentali

metalliche maggiormente conduttrici rispetto ai substrati di cui è previsto l'utilizzo. Il controelettrodo è situato a circa un centimetro dal fondo della cella per fare in modo che durante la deposizione vi sia la sedimentazione delle particelle colloidali più pesanti e solo la frazione più fine entri nella zona in cui opera il campo elettrico. Particolare cura è stata posta nella scelta dei materiali con i quali è stata fabbricata la cella: essi devono essere chimicamente inerti ed isolanti elettrici. Contrariamente a quanto avviene negli esperimenti di elettroforesi classica o elettroforesi capillare, non si è notato uno sviluppo di calore nella cella in condizioni operative tale da richiedere un impianto di raffreddamento.

La cella più grande, invece, è costituita da due parti in teflon che possono essere montate in modo tale che all'interno si formi una cavità. Le pareti interne della cavità sono di acciaio inossidabile, ed il supporto su cui si deposita è incollato alla superficie metallica tramite un biadesivo. Di solito abbiamo utilizzato il biadesivo in grafite che viene impiegato normalmente per trattenere i campioni osservati con il microscopio elettronico a scansione. La distanza tra gli elettrodi nella cella è pari ad 1 cm. Recentemente abbiamo fatto ridurre la distanza tra le armature a 5 mm. Questa modifica ci permette di lavorare con voltaggi molto più bassi rispetto a quanto impostato in precedenza rimanendo tuttavia con campi elevati, dato il noto rapporto tra campo elettrico e voltaggio in un sistema che può essere approssimato ad un condensatore con le facce piane e parallele.

Nel corso del tempo abbiamo dovuto affrontare problemi sperimentali differenti. Se la cella 25-A è utile per studiare campioni di modeste dimensioni, la cella 25-B si è rivelata poco adatta agli esperimenti

su substrati non rigidi e di utilizzo troppo macchinoso, nonostante le piccole migliorie che sono state eseguite nel corso del tempo. È stata sviluppata quindi una terza cella il cui schema è riportato nella figura 26. La nuova cella sviluppata consiste in due cavità in teflon tenute insieme da viti passanti, e tali che ognuna presenta un portacorrente che può essere rimosso facilmente dal bagno. In questo modo è possibile immaginare un utilizzo



per più deposizioni della stessa sospensione o una serie di deposizioni sullo stesso substrato senza i problemi relativi alla gestione della sospensione presentati dalle altre celle. Le dimensioni della cella sono tali che garantiscono la deposizione su substrati quadrati con una superficie pari a 3cm x 3 cm. La distanza tra i portacorrente è 0,5 cm, ma le due parti sono asimmetriche con una delle due profonda 0,3 cm. È stata studiata anche la possibilità di poter applicare il substrato nella giunzione tra le due parti della cella, come se fosse un setto separatore. In questo modo si elimina il problema di avere reazioni redox sulla superficie del substrato, visto che il substrato non ha la possibilità di essere caricato. Anche i problemi relativi alla tenuta stagna, necessaria per le altre celle presentate, sono stati risolti: la cella può essere immersa tranquillamente nella sospensione che viene usata per l'elettroforesi ed estratta nel momento in cui l'esperimento termina.

Il generatore di tensione

In un esperimento EPD è necessario operare con voltaggi elevati, anche superiori ai 100 V. Ciò implica la necessità di avere a disposizione una sorgente di tensione di potenza adeguata. In questo lavoro è stata utilizzato un POWERPAC 1000 della BioRad, capace di generare fino a 1000 V o 250 W di potenza con un'incertezza pari a 1% sui valori impostati.

Lo strumento di registrazione

Il generatore di tensione BioRad ha una risoluzione molto limitata: il potenziale impostato può essere regolato con passi di 1 V, mentre la corrente a passi di 1 mA. Appare dunque evidente la necessità di poter registrare il segnale in uscita dal potenziostato/galvanostato con uno strumento più sensibile. Nelle prove sperimentali effettuate è stato utilizzato un multimetro digitale SOLARTRON mod. 7150 collegato ad una scheda di acquisizione National Instruments su un PC.

L' apparato per la formatura dei substrati

Per formare i supporti green non sono stati utilizzati in un primo tempo strumenti o dotazioni particolari. Successivamente, però, ci siamo resi conto che nel laboratorio chimico non esistono oggetti di vetro con un fondo piatto, aspetto questo che invece era per noi di estrema importanza. Ci siamo rivolti, quindi, ad una vetreria che ci ha fornito di una lastra di vetro appositamente lavorata in modo tale da poter avere un contenitore circolare profondo circa 1 cm e con il fondo perfettamente in piano. All' uopo è stato anche costruito in laboratorio un sistema per garantire la perfetta messa in

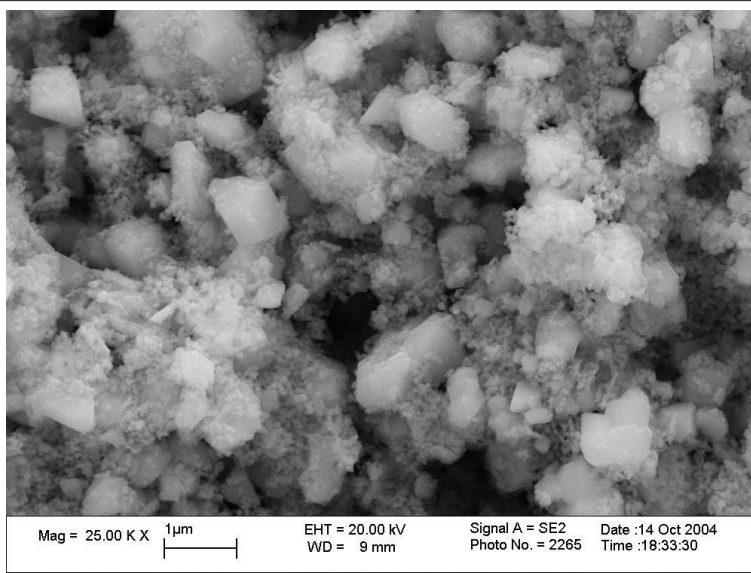


Figura 27: immagine prodotta al SEM della polvere PRAXAIR utilizzata per produrre i substrati

piano del sistema di deposizione. Per l' agitazione dei colloidi di partenza, inizialmente sono state utilizzate delle semplici ancorette magnetiche, che però omogeneizzavano le paste in tempi troppo lunghi. È stato in seguito utilizzato un agitatore meccanico, con notevole risparmio di tempo e migliore omogeneizzazione delle paste.

Gli strumenti di misura

Per l' ottenimento delle microfotografie è stato utilizzato in genere un microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo LEO 1450 completo di rilevatore per la spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (EDX).

L' analisi termica (TGA e DTA) è stata ottenuta tramite una termobilancia NETZCH con acquisizione su pc.

Per quanto riguarda l' analisi EIS, è stato utilizzato un misuratore di impedenze SOLARTRON mod. 1260 pilotato da pc.

Le muffole utilizzate per la sinterizzazione dei campioni sono per lo più quelle presenti in laboratorio di fabbricazione Lindberg e permettono il raggiungimento dei 1700 °C con il controllo della temperatura sia in fase di riscaldamento che in fase di raffreddamento. Il principale problema di queste muffole è legato all' estrema fragilità degli elementi resistivi che spesso determinano uno stop forzato del forno. Nei periodi in cui non è stato possibile utilizzare le muffole Lindberg, abbiamo fatto uso di un' altra muffola presente in laboratorio che, però, non permette un controllo temporale della temperatura in fase di riscaldamento o di raffreddamento.

Risultati sperimentali

Nel corso dei mesi iniziali di questo dottorato, forti delle informazioni procurate attraverso una prima ricerca bibliografica, ci siamo indirizzati subito verso un tipo di sistema sperimentale che prevedesse l'uso dell'alcool etilico come solvente, mentre la polvere di zirconia utilizzata è stata quella prodotta da TOSOH (TZ8Y, con granulometria media pari a $1,3\text{ }\mu\text{m}$ e dimensioni comunque inferiori a $1,7\text{ }\mu\text{m}$). Le due scelte sono abbastanza comuni in letteratura, come già descritto, e la scelta iniziale è stata quella di seguire le indicazioni presenti nella letteratura internazionale per capire al meglio le modalità migliori di applicazione dell'EPD ai substrati in nostro possesso.

Un primissimo studio è stato condotto su sistemi che prevedevano l'acido acetico glaciale come mezzo disperdente. Tuttavia l'elevata corrosione prodotta dall'acido sui portacorrente ha fatto desistere quasi immediatamente dai propositi di usare un tale solvente.

Il problema che si è presentato fin dall'inizio è stato legato alla disponibilità o meno di substrati su cui depositare, la formatura dei quali prevede competenze e mezzi che in quel periodo non erano disponibili nei nostri laboratori. Questo ostacolo è stato superato in parte nei mesi successivi grazie all'apporto di ENITECNOLOGIE che ci ha fornito vari tipi di substrati che sono stati studiati nel tempo. Inoltre abbiamo ricevuto una fornitura da parte della InDec che ci ha spedito alcuni substrati commerciali prodotti dalla stessa azienda.

In seguito abbiamo sviluppato noi stessi un metodo di formatura di substrati anodici a partire dalle polveri tali che da un lato ci siamo resi indipendenti dalle forniture, dall'altro ci hanno permesso di rendere lo studio dei parametri della deposizione indipendenti dalle differenti caratteristiche dei substrati che ci venivano forniti e che raramente presentavano caratteristiche comparabili.

Prove sperimentali su pasticche cermet

Una prima parte del lavoro è stata condotta su substrati preparati in laboratorio a partire da YSZ e nichel in forma di pasticca prodotta per compressione sotto pressa e successiva sinterizzazione. Le pasticche utilizzate hanno una composizione pari a 80% in peso di YSZ e 20 % in peso di nichel. La sinterizzazione di questi substrati è stata condotta a 1100 °C e dopo il passaggio in muffola è stata osservata la colorazione verde indice della formazione di ossido di nichel nel campione.

Prima di iniziare gli esperimenti di EPD, tuttavia, si è pensato di misurare le resistenze in gioco nella cella una volta applicato il campo attraverso l'utilizzo della spettroscopia di impedenza elettrochimica.

a) spettri di impedenza elettrochimica

Inizialmente è stato condotto un esperimento di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) su una cella del tipo mostrato in figura 28:

La sospensione è formata da una polvere Tosoh dispersa in etanolo e con una concentrazione pari al 5% in peso. Gli elettrodi sono due dischi in acciaio del diametro di 10

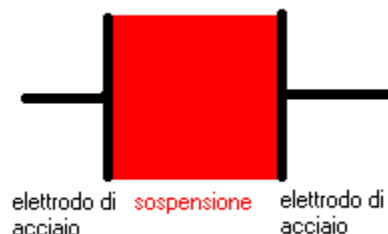


Figura 28: schema di cella su cui sono state effettuate le prime misure di EIS

mm. Questo tipo di esperimento dà informazioni sull'entità delle resistenze in gioco e, poiché condotto su una cella simmetrica, dà anche informazioni sulla resistenza al trasferimento di carica tra l'acciaio e la sospensione.

È stato utilizzato un software di modellizzazione degli spettri ottenuti attraverso il quale sono stati ricavati i circuiti equivalenti. In questo caso, lo spettro ottenuto (figura 29) è stato associato alla risposta di un circuito equivalente del tipo:



L'attribuzione dei parametri del circuito equivalente ai processi fisici è stata la seguente:

- R_1 e Q_1 sono rispettivamente la resistenza di bulk dell'elettrolita e la capacità geometrica
- R_2 e Q_2 sono la resistenza al trasferimento di carica e la capacità del doppio strato.

I valori dei parametri della misura e i valori delle grandezze ottenute dal modello sono riportati in tabella.

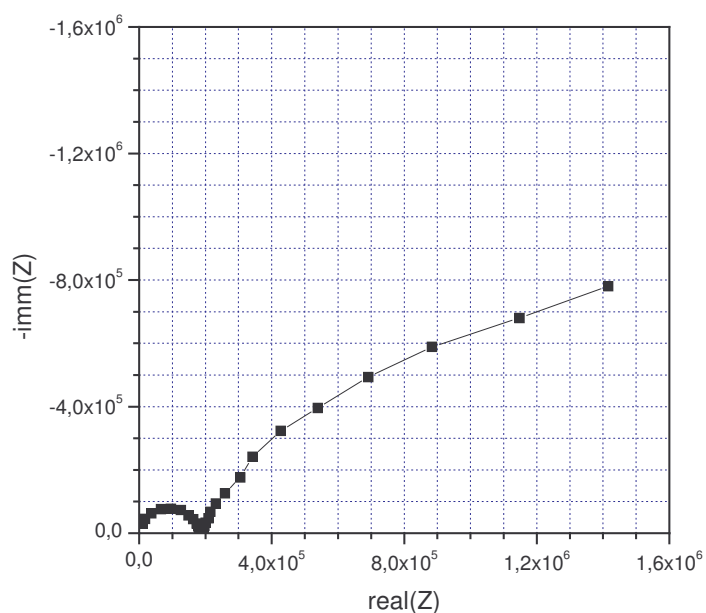


Figura 29: spettro EIS misurato in una cella simmetrica

Potenziale applicato	0.01 V
Campo di frequenze esplorato	0.01 - 1.000.000 Hz
Distanza tra gli elettrodi	0.5 cm
R_1	$1.893 \cdot 10^6$ ohm
Q_1	$1.749 \cdot 10^{-5}$ mho
n	0.7439
R_2	$1.859 \cdot 10^5$ ohm

Q₂	1.824 10 ⁻¹¹ mho
n	0.9100

I valori molto elevati delle resistenze di bulk e di trasferimento di carica sono in linea con le aspettative: agli elettrodi non avvengono reazioni elettrochimiche (elettrodi bloccanti) e la conduzione nel bulk dell' elettrolita è minima.

Lo stesso tipo di esperimento è stato condotto con una cella asimmetrica, in cui uno degli elettrodi è costituito da una pasticca di cermet di nichel e zirconia stabilizzata con ittria (Tosoh, 8% in ittria). Le prove sono state condotte in acido acetico ed alcool etilico. La concentrazione delle polveri in sospensione è pari al 5% in peso in entrambi i casi. I parametri della misura sono riportati in tabella:

Potenziale applicato	0.01 V
Campo di frequenze esplorato	0.01 - 1.000.000 Hz
Distanza tra gli elettrodi	0.5 cm

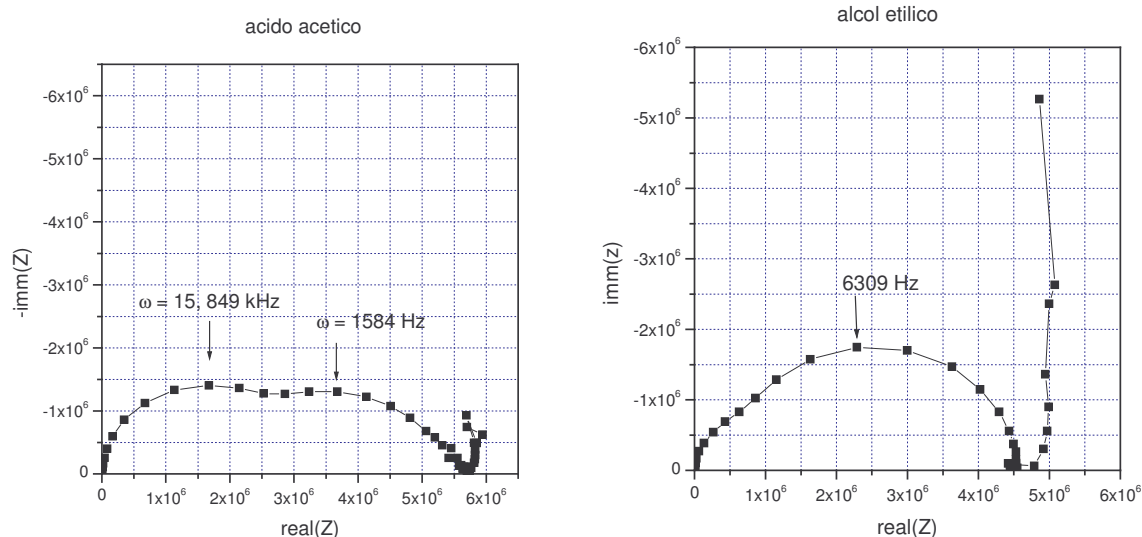
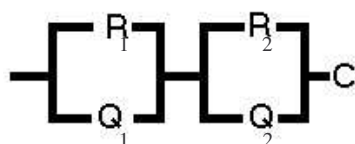


Figura 30: spettri EIS relativi ad esperimenti condotti in differenti solventi

Gli spettri registrati sono riportati nella figura 30.

Il circuito equivalente con cui gli spettri sono stati modellati è:



La tabella seguente, invece, riporta i parametri dei circuiti equivalenti associati dalla modellizzazione:

parametri	Acido acetico	Alcol etilico
R_1 (ohm)	$3.51 \cdot 10^6$	$4.18 \cdot 10^6$
Q_1 (mho)	$3.04 \cdot 10^{-10}$	$2.56 \cdot 10^{-11}$
n	0.76	0.88
R_2 (ohm)	$2.17 \cdot 10^6$	$5.77 \cdot 10^5$
Q_2 (mho)	$3.16 \cdot 10^{-12}$	$4.08 \cdot 10^{-12}$
n	0.99	1.00
C_3 (Farad)	$4.38 \cdot 10^{-05}$	$1.29 \cdot 10^{-05}$

Da questi risultati, messi in correlazione con quello della cella simmetrica, si può evincere che:

- 1- R_2 e Q_2 sono riconducibili alle proprietà di bulk della sospensione. Infatti la resistenza di bulk nella cella asimmetrica con alcol etilico ed in quella simmetrica sono simili numericamente, mentre la capacità geometrica è di valore comparabile in tutti e tre i casi.
- 2- La resistenza al trasferimento di carica sull' acciaio è elevatissima, tanto che nell' analisi degli spettri ne è stato trascurato il contributo.
- 3- La capacità del doppio strato all' interfaccia acciaio-sospensione è correlabile con la capacità C_3 in quanto anche nella cella simmetrica la capacità del doppio strato ha un valore paragonabile.
- 4- R_1 e Q_1 per esclusione sono quindi le resistenze al trasferimento di carica e le capacità del doppio strato all' interfase cermet-sospensione.

Una delle evidenze sperimentali riportate in letteratura è il fatto che substrati con conducibilità elettronica maggiore sono più facilmente ricopribili in esperimenti di deposizione elettroforetica di substrati meno conduttori. Ciò è messo in relazione al fatto

che il campo elettrico in uscita da un substrato isolante elettronicamente è sensibilmente minore rispetto a quello applicato dallo strumento e misurato sui portacorrente^{143,144}.

Si è pensato, quindi, di effettuare delle prove di EPD su substrati di cermet di nichel e YSZ in cui il nichel fosse presente in forma metallica e non come ossido.

A tal proposito ENITECNOLOGIE ha fornito delle pasticche di cermet di nichel preparate ad hoc. Una miscela di YSZ (Tosoh 8%) ed ossido di nichel

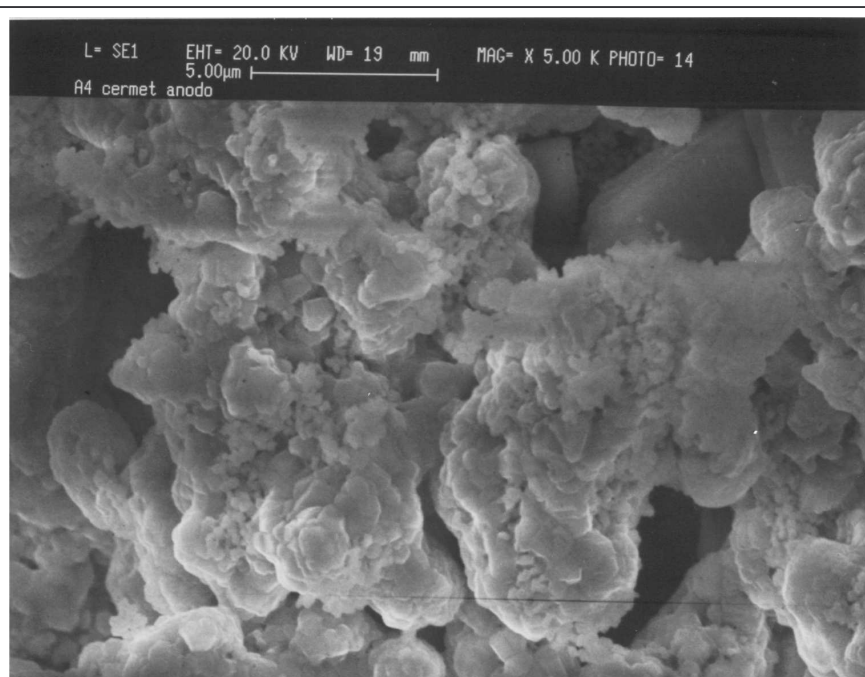


Figura 31: microfotografia di un substrato ENITECNOLOGIE dopo processo di sinterizzazione

in proporzioni 35%-65% è stata pressata per formare delle pasticche e quindi sinterizzata. In seguito le pasticche sono state sottoposte ad un trattamento di riduzione in flusso di idrogeno-argon a 750 °C per 4 ore, aumentando gradualmente la percentuale di idrogeno nel gas a partire dallo 0% all' inizio, fino al 100% dopo 4 ore. La figura 31 presenta una immagine registrata al microscopio a scansione elettronica (SEM) di un substrato dopo il processo di sinterizzazione condotto a 1200 °C. L'analisi EDS condotta su questo substrato ha mostrato la buona miscelazione di Ni e YSZ, anche se la polvere di partenza mostra una certa disomogeneità nella granulometria: oltre che particelle submicrometriche, sono infatti visibili particelle di dimensioni lineari superiori ai 5 micrometri.

Per tutte le prove EPD eseguite sulle pastiche fornite da ENITECNOLOGIE è stata utilizzata una sospensione al 5% in peso di YSZ (Tosoh 8%) in etanolo puro. La sospensione è stata tenuta dapprima in agitazione e quindi sonicata per circa 30 minuti in un bagno ultrasonico. Infine, dopo un periodo di riposo lungo circa dieci minuti, è stata versata nella cella. La cella è stata preparata con una distanza tra gli elettrodi di 0,5 cm. Tutte le prove illustrate di seguito sono state condotte in potenziostatica, con tempi e potenziali applicati differenti da prova a prova. La corrente è stata misurata in ogni

esperimento con un multimetro collegato in linea con la cella. Su una stessa sospensione sono state condotte più prove, con l' approssimazione che la concentrazione del colloide non vari nel corso delle prove. Questa approssimazione non dovrebbe comportare errori sperimentali di grande entità, in quanto la massa depositata per ogni pasticca è pari a pochi milligrammi, molto minore quindi della quantità di colloide inizialmente in sospensione (1,25 g in 25 g di sospensione).

1- deposizione elettroforetica con potenziale applicato pari a 100 V

Inizialmente è stato impostato un potenziale tra gli elettrodi pari a 100 V. Questo valore è stato scelto in base ad esperienze preliminari con pasticche fabbricate in laboratorio e tali che hanno richiesto l' applicazione di voltaggi molto elevati perché su di esse si formasse un qualche deposito. I valori di corrente passata nel circuito durante le prove di deposizione con queste condizioni operative sono visibili in figura 32. Il valore della corrente che fluisce nel circuito è

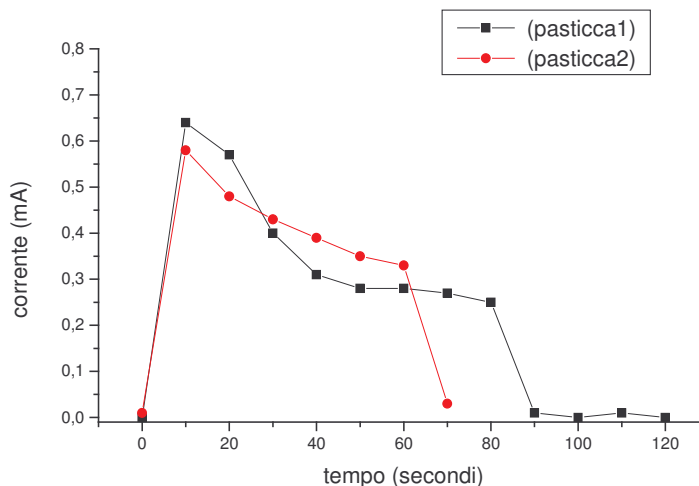


Figura 32: andamento della corrente nel tempo per tensioni imposte pari a 100 V

elevato. Ciò porta ad avere in breve tempo (pochi secondi) uno strato spesso ma disomogeneo e poco denso. Tale comportamento è analogo a quanto riportato in letteratura a proposito della velocità di deposizione.

I depositi così ottenuti sono stati sinterizzati a 1200 °C . Il forno utilizzato per la sinterizzazione purtroppo non prevede la possibilità di controllare la velocità di riscaldamento e di raffreddamento.

La figura 33 riporta le fotografie dei depositi dopo la sinterizzazione. Come è possibile vedere, le pasticche presentano fenomeni di distacco dello strato depositato dal substrato.

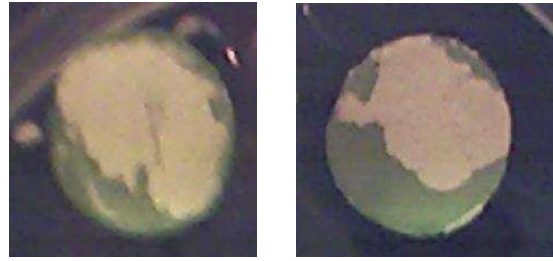


Figura 33: immagini dei depositi ottenuti con l'applicazione di 100 V

Questo comportamento è comune a tutte le prove in cui è stato depositato uno strato particolarmente spesso, ed è in accordo con quanto riportato in letteratura. Le cause di un tale comportamento sono probabilmente da imputare al differente coefficiente di espansione termica del substrato e del deposito che, in casi come questi, porta ad una delaminazione particolarmente spinta.

2- deposizione elettroforetica con potenziale applicato pari a 50 e 60 V

Queste deposizioni sono state eseguite sulla stessa sospensione utilizzata in precedenza, ma con un voltaggio imposto notevolmente inferiore in modo da depositare con minore velocità e quindi ottenere dei depositi qualitativamente migliori. In figura 34 sono riportati gli andamenti della corrente misurata durante le due prove. Nel caso della deposizione effettuata a 50 V non si è ottenuto un

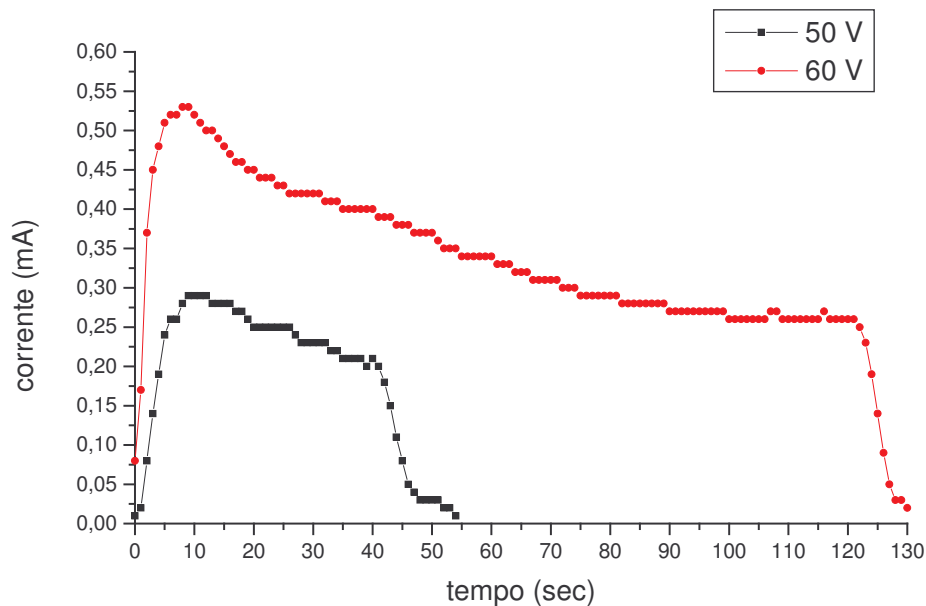


Figura 34: andamento della corrente nel tempo nel caso di deposizioni a 50 V e a 60 V.

deposito tale da ricoprire totalmente la superficie, ma una parte del substrato è rimasta scoperta.

Ciò ci ha fatto subito pensare ad una crescita del deposito attorno a dei centri di nucleazione, come avviene, ad esempio, nel caso dei ricoprimenti in bagni galvanici. In seguito, cercando in letteratura lavori sulla deposizione elettroforetica, abbiamo avuto conferma di quanto avevamo ipotizzato, come riportato nella parte introduttiva di questo lavoro di tesi.

Differente è stato invece il caso in cui il voltaggio impostato è stato pari a 60 V, con un tempo di deposizione circa



Figura 35: immagini relative ai depositi ottenuti imponendo 50 V e 60 V

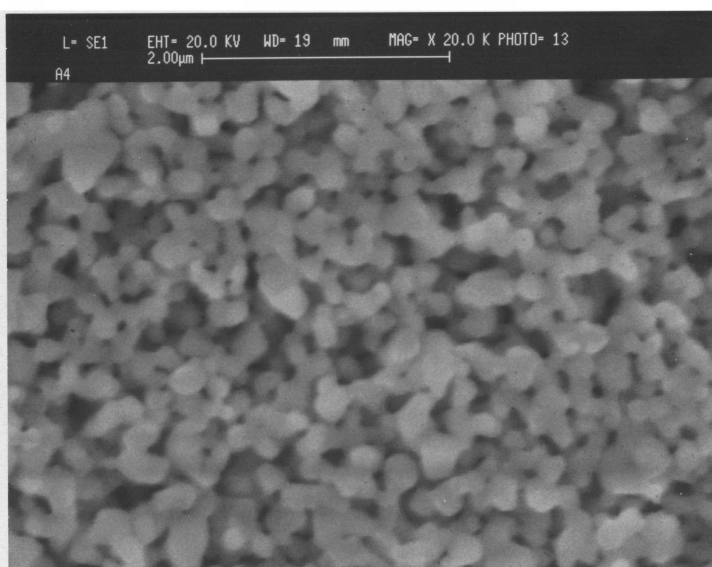
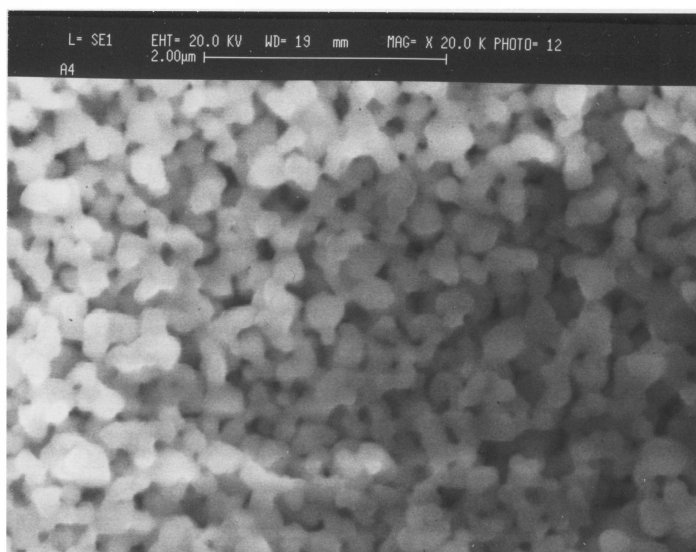


Figura 36: microfotografie del deposito ottenuto a 60 V sinterizzato

doppio rispetto alla deposizione vista in precedenza. Il deposito ottenuto è risultato spesso ed omogeneo. Una volta sinterizzato a 1200 °C, sulla superficie sono apparse delle crepe sottili, ma il deposito in ogni caso è rimasto ben saldo alla superficie del substrato (figura 35). L'analisi condotta tramite il microscopio a scansione elettronica (SEM) ha portato in evidenza per questi depositi delle caratteristiche interessanti. A bassi ingrandimenti si nota una superficie ondulata, indice di una deposizione non completamente piatta ed ulteriore indizio di una crescita del deposito per accrescimento di centri di nucleazione primari. Il deposito ottenuto a 50 V mostra in alcuni punti della superficie delle cricche larghe 1-2 micrometri e lunghe circa 50 micrometri. Il deposito ottenuto a 60 V mostra invece una fessurazione più pronunciata.

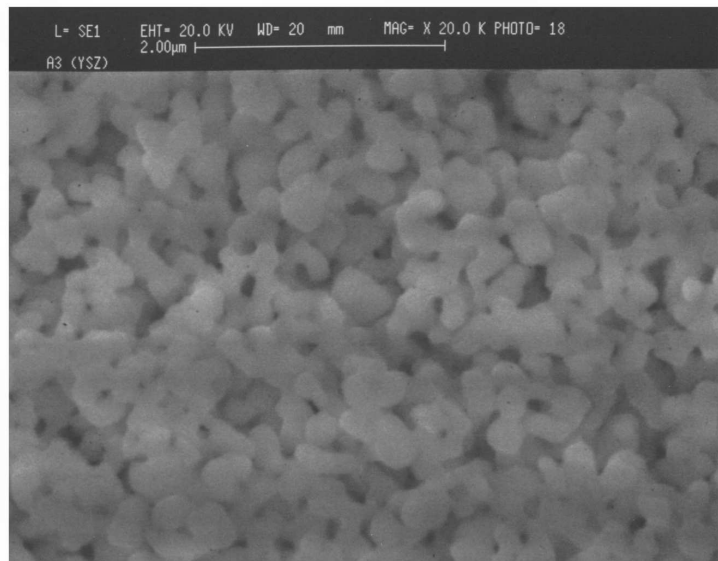


Figura 37: micrografia relativa al deposito sinterizzato ottenuto imponendo una tensione pari a 50 V

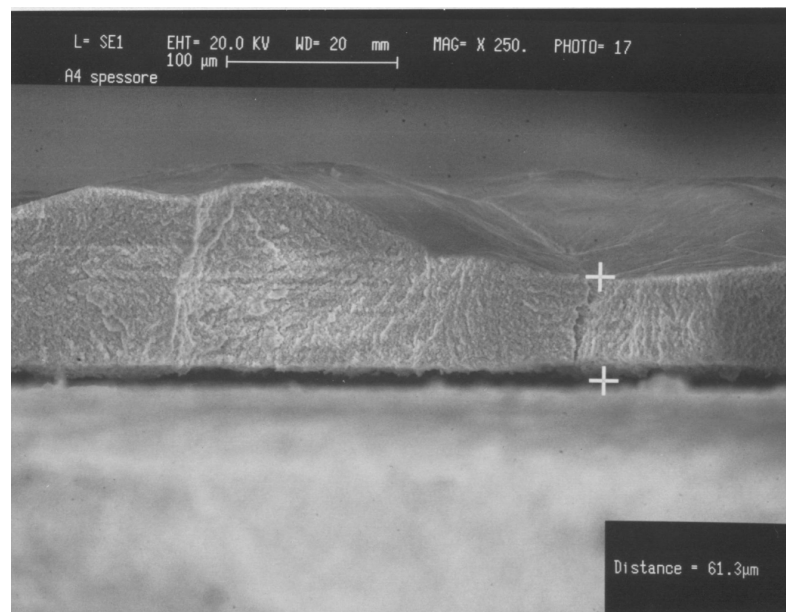


Figura 38: microfotografia della sezione del deposito ottenuto imponendo una tensione pari a 60 V

Le immagini ad alto ingrandimento dei depositi (figura 36 per il deposito ottenuto a 60 V e figura 37 per quello ottenuto a 50 V) mostrano che questi hanno subito una sinterizzazione solo parziale e che quindi presentano ancora delle particelle legate in un network nanoporoso. Da sottolineare che comunque è stato ottenuto un deposito costituito da particelle nanometriche omogenee per quanto riguarda la granulometria.

Lo spessore del film depositato a 60 V è mostrato in figura 38. In questa immagine sono ben visibili le caratteristiche rilevate finora: la disomogeneità della deposizione, la presenza di cricche, ed il fenomeno di distacco del film dal substrato.

3- deposizione elettroforetica con potenziale applicato variabile e tempo di deposizione pari a 10 minuti

Si è cercato di stabilire il potenziale minimo applicabile affinché si abbia deposizione.

Dall' esame della letteratura e dai risultati sperimentali si è dedotto che un campo troppo elevato dà luogo ad una deposizione molto veloce e quindi a depositi poco omogenei e poco densi. D'altronde è ipotizzabile che nel processo di deposizione esista una barriera energetica più o meno elevata da superare affinché le particelle possano coalescere e dare aggregati stabili. Imponendo un voltaggio inferiore al valore della barriera si ottiene corrente elettroforetica, ovvero lo spostamento delle particelle all' interno della sospensione, ma non la loro deposizione sul substrato. Quello che si ha in pratica è un aumento di concentrazione di particelle di colloide in prossimità dell' elettrodo di segno opposto a quello delle particelle, ovvero la formazione di uno strato denso ma ancora molto ricco di solvente, e quindi per niente aderente. I risultati riportati in figura 39 mostrano l' andamento della corrente nel tempo per deposizioni condotte a 10 V, 20 V e 30 V sulla sospensione di cui sono state elencate le caratteristiche in precedenza. Nei primi due casi non si è avuta deposizione, mentre a 30 V si è avuta la formazione di uno strato spesso che tuttavia si è distaccato dal substrato una volta sinterizzato assieme agli altri a 1200 °C

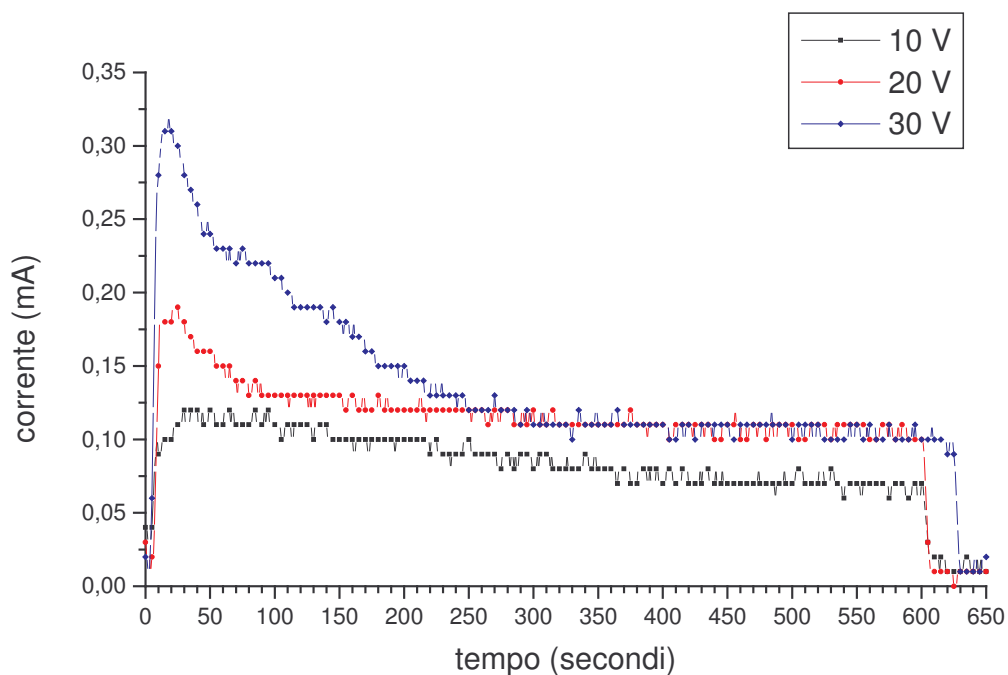


Figura 39: andamento della corrente nel tempo in un esperimento EPD condotto imponendo tensioni pari a 10V, 20V, 30V

4- deposizione elettroforetica con potenziale applicato pari a 50 V per intervalli di tempo variabili

Nelle prove precedenti si è cercato di stabilire un giusto valore di voltaggio da applicare per ottenere in tempi brevi un deposito di buone caratteristiche. Oltre al voltaggio applicato, un fattore importante è anche l' intervallo di tempo in cui viene applicato il campo elettrico. Con queste prove si è cercato di definire un giusto intervallo di tempo per poter ottenere dei depositi qualitativamente



Figura 40: immagini relative alle deposizioni ottenute in un esperimento EPD imponendo una tensione pari a 50V per intervalli di tempo di 3, 5, 7 minuti

accettabili.

Una sospensione di YSZ (Tosoh 8%) al 5% in peso in etanolo è stata posta in un bagno ultrasonico per 30 minuti e quindi all' interno della cella. Alla luce dei risultati ottenuti in precedenza, è stato scelto un valore di voltaggio applicato pari a 50 V e sono state condotte deposizioni per 3, 5 e 7 minuti. La figura 40 mostra le pastiche ottenute rispettivamente a 3, 5 e 7 minuti, mentre la figura 41 riporta il profilo dell' intensità di corrente in questi esperimenti. Sui campioni ottenuti dopo 3 e 5 minuti, una volta sinterizzati a 1200 °C, è stata condotta anche un' analisi al SEM. Le immagini non mostrano variazioni di rilievo per quanto riguarda la microstruttura (figura 42): i film ottenuti (figura 42-A dopo 3 minuti e figura 42-B dopo 5 minuti) presentano ancora microporosità, anche se l' impaccamento sembra essere leggermente più elevato rispetto ai film ottenuti in precedenza.

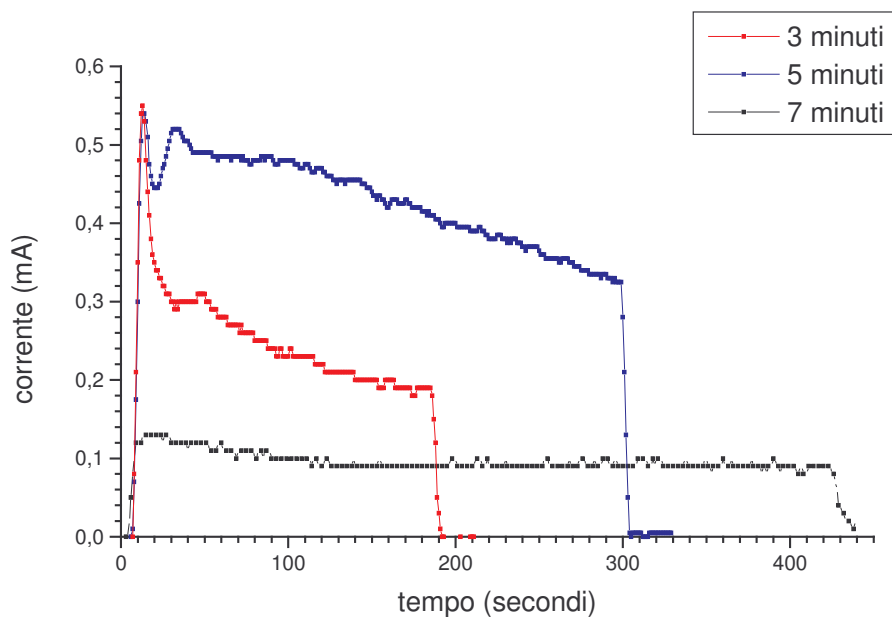


Figura 41: profilo dell' andamento della corrente rispetto al tempo in un esperimento EPD condotto imponendo una tensione pari a 50 V per tempi differenti.

È possibile pensare di ottenere ragionevolmente dei film densi con temperature di sinterizzazione più elevate (1400 °C). Lo strato depositato per il tempo più breve, inoltre, mostra uno spessore pari a 10 micrometri circa (figura

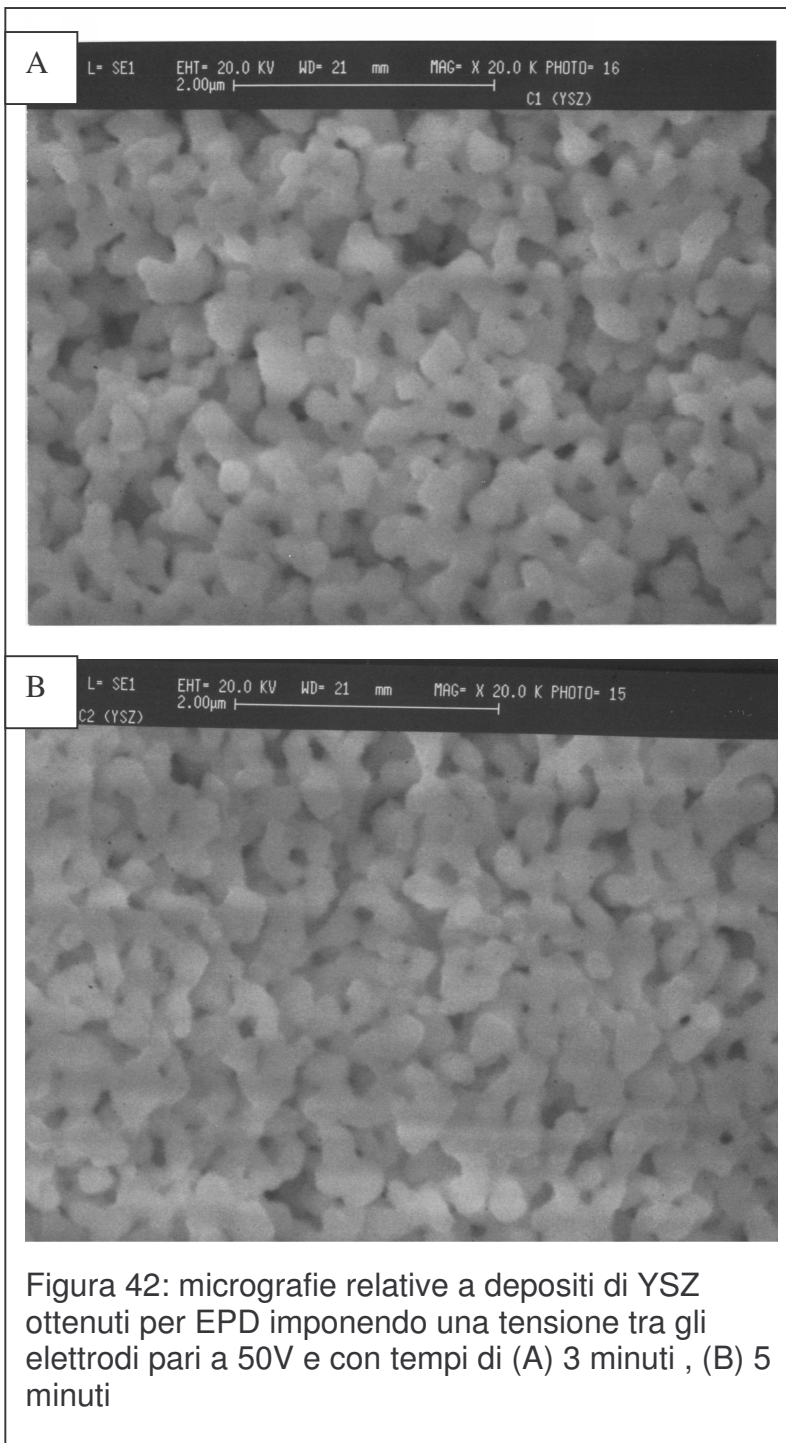
43), anche se la ricopertura del substrato non è stata totale. Per quanto riguarda il film ottenuto dopo 5 minuti, questo risulta essere troppo spesso e molto fragile. Molto probabilmente il tempo ottimale di deposizione una volta applicato il voltaggio di 50 V è circa 4 minuti.

Nel lavoro effettuato sulle pasticche ENITECNOLOGIE sono emersi risultati interessanti che ci hanno fatto ritenere fattibile la deposizione di film di YSZ densi, spessi meno di 10 μm , su substrati di dimensioni maggiori (5 cm x 5 cm).

Per quanto riguarda lo studio dei parametri di deposizione, abbiamo notato che applicando potenziali troppo bassi non si ha nessun deposito, mentre l'

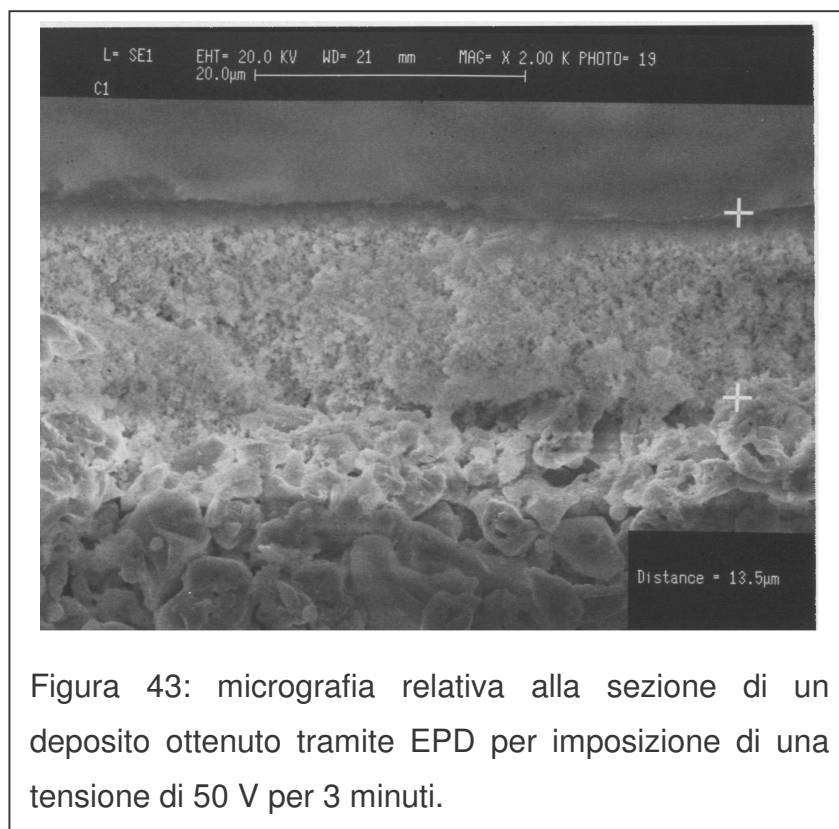
applicazione di voltaggi superiori ai 50 V con concentrazioni di polvere in sospensione pari al 5%_p porta a depositi poco densi e quindi più difficilmente sinterizzabili. Il tempo di deposizione deve essere tale da permettere il ricoprimento completo della superficie del substrato, ma anche limitato a non più di 4-5 minuti (nelle condizioni operative descritte) per evitare la formazione di film troppo spessi che delaminano una volta sinterizzati.

Si deve mettere in evidenza come i depositi mostrino grani con dimensioni lineari vicine a 300 nm, e con una distribuzione dimensionale stretta. La polvere Tosoh utilizzata ha una



dimensione media dei grani dichiarata pari a 1,3 micrometri. Questo significa che il processo elettroforetico è discriminante per quanto riguarda le dimensioni dei grani di YSZ depositati, in quanto le particelle più stabili nel colloide sono quelle depositate preferenzialmente.

Per quanto riguarda la fase di sinterizzazione, invece, è stato sperimentato che con un riscaldamento fino a 1200 °C per un' ora non è possibile ottenere degli strati totalmente densificati, semmai solo la formazione di strati porosi in cui le particelle sono legate tra di loro con colli più o meno saldi. Tuttavia c'è una chiara indicazione che l' impaccamento delle particelle nel verde è molto elevata. La nostra aspettativa, quindi, era che l' aumento della temperatura di sinterizzazione fino a valori di 1400 °C potesse portare all' ottenimento di strati totalmente densi.



Deposizioni su substrati 5x5

Alla luce dei risultati promettenti avuti con le pasticche, abbiamo deciso di passare alla deposizione su lastrine quadrate con lato pari a 5 cm in cermet di nichel e zirconia stabilizzata con ittria sempre prodotte da ENITECNOLOGIE.

Le percentuali di partenza dei componenti nei substrati sono 65% in nichel e 35% in YSZ (Tosoh, 8% in ittria, con particelle minori di $1,7\ \mu\text{m}$).

Le lastrine hanno subito un ciclo termico di riduzione volto a migliorare la conducibilità elettronica delle stesse. Il processo di riduzione è avvenuto a $750\ ^\circ\text{C}$ per 4 ore in presenza di una miscela di idrogeno ed argon. Le percentuali relative dei gas nella miscela sono state variate nel tempo in modo lineare e tale da avere all'inizio solo argon, mentre alla fine la sola presenza dell'idrogeno. La figura 44



Figura 44: fotografia di un substrato 5 x 5 cm dopo processo di riduzione

mostra una delle lastrine dopo il processo di riduzione.

La resistenza elettrica di questo tipo di supporti è molto bassa e paragonabile a quella di materiali metallici. Tramite misure effettuate in laboratorio abbiamo stimato la resistenza elettrica di tipo elettronico su un valore vicino a $10^{-1}\ \text{ohm/cm}$.

Su questi campioni forniti da ENITECNOLOGIE sono stati condotti esperimenti di spettroscopia di impedenza e prove di deposizione.

In tutti gli esperimenti la sospensione è formata da una polvere Tosoh (8% in ittria, con particelle minori di $1,7\ \mu\text{m}$) dispersa in etanolo e con una concentrazione pari al 5% in peso. La sospensione è stata posta in un bagno ultrasonico per circa 30 minuti affinché la dispersione delle particelle fosse migliore e per eliminare eventuali agglomerati soft. Dopo il trattamento ultrasonico la sospensione è stata lasciata a sedimentare per circa 10 minuti in modo che nella cella elettroforetica fosse presente solo la frazione di particelle stabilmente disperse. Questo aspetto appare di importanza rilevante se si considera che

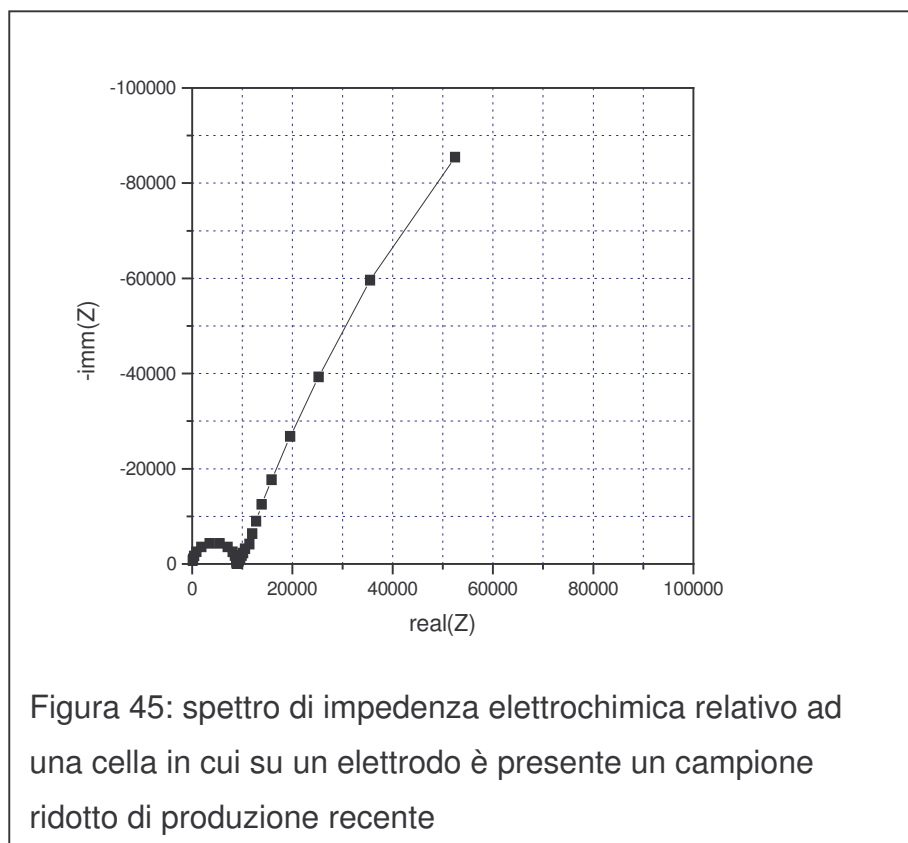
nella cella i supporti sono posti verticalmente rispetto al suolo, e che eventuali variazioni di densità nella sospensione dovute all' effetto della gravità porterebbero a depositi disomogenei.

a) spettri di impedenza elettrochimica

Sono stati registrati degli spettri di impedenza elettrochimica per due celle identiche a distanza di pochi giorni. Le celle sono asimmetriche e costituite da un elettrodo di acciaio, una sospensione di YSZ ed un elettrodo di cermet fornito da ENITECNOLOGIE attaccato al portacorrente in acciaio da un biadesivo. I parametri della misura sono riportati in tabella:

Potenziale applicato	0.01 V
Campo di frequenze esplorato	0.01 - 1.000.000 Hz
Distanza tra gli elettrodi	1.0 cm

Gli spettri registrati sono riportati in figura 45 e in figura 46.



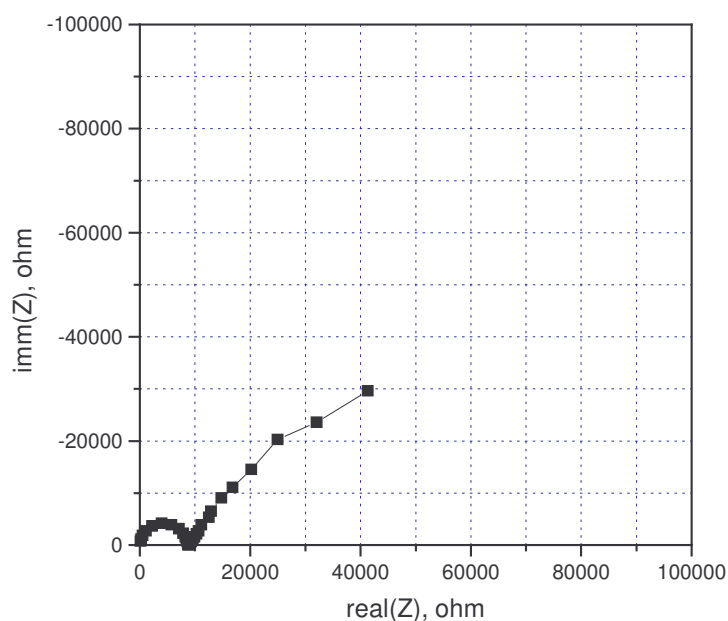


Figura 46: spettro di impedenza elettrochimica relativo ad una cella in cui su un elettrodo è presente un campione ridotto vecchio di circa una settimana

Gli spettri registrati non sono ben modellabili con un circuito equivalente poiché ci sono i differenti contributi di due interfacce distinte (acciaio-sospensione e cermet-sospensione) in parallelo sull' elettrodo dove avviene la deposizione (il substrato non copre, infatti, tutta la superficie elettrodica), oltre che i contributi dati dal bulk della sospensione e dal contro elettrodo. Inoltre fenomeni di tipo corrosivo sulla superficie del substrato complicano ancora di più il processo di modellizzazione rendendo praticamente impossibile la riuscita. In ogni caso è possibile vedere come le resistenze in gioco siano di valori comparabili a quanto visto nel caso delle pastiche.

b) prove di deposizione

Sui campioni prodotti sono state condotte diverse prove di deposizione. Tutte le prove sono state condotte in potenziostatica, con tempi e potenziali applicati differenti da prova a prova. Per ogni prova è stato necessario preparare una sospensione diversa ed utilizzare un substrato differente. Le correnti registrate, normalizzate per unità di superficie, sono dunque da considerarsi indicative e non vanno prese come valore assoluto: in ogni esperimento, infatti, fluttuazioni di concentrazione della polvere in sospensione o variazioni

nella superficie del substrato possono portare a registrare valori di densità di corrente differenti tra di loro.

Oltre a ciò, nella cella utilizzata si è notato un passaggio di corrente notevolmente superiore alle aspettative. Questo fenomeno, che si è ipotizzato fosse dovuto alla corrente elettroforetica, è stato studiato con una prova “in bianco”, effettuata cioè senza la presenza di nessun substrato su cui depositare.

1- Prova “in bianco”

La prova in bianco è stata effettuata applicando una tensione di 100 V/cm alla cella in cui non era presente nessun substrato. Il profilo di corrente registrato, normalizzato per unità di superficie, è visibile in figura 47. La natura della corrente che fluisce nel circuito in queste condizioni operative è esclusivamente di natura elettroforetica. Non si ottiene nessun deposito, ma si è potuto notare alla fine della prova una tendenza della polvere ad agglomerarsi, come se si fosse formato un sedimento simile più ad un liquido viscoso che a un deposito.

La corrente elettroforetica sembra essere stabile per tempi anche piuttosto lunghi, mentre nel caso di formazione di depositi stabili si è visto come la corrente decresce al crescere dello spessore del deposito, ovvero all' aumentare

della resistenza elettronica del substrato. Il contributo della corrente puramente elettroforetica al valore totale di corrente che fluisce in una cella di deposizione, pur non essendo immediatamente calcolabile, deve essere tenuto in

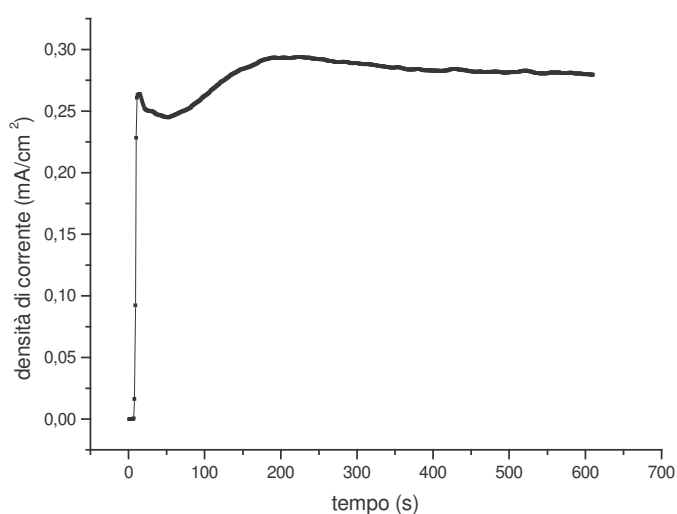


Figura 47: andamento della corrente nel tempo applicando una tensione tra le armature di una cella

considerazione nel calcolo della carica totale passata nel circuito e quindi della massa depositata.

2- deposizioni elettroforetiche su lastre

Nelle prove di deposizione effettuate si è cercato di implementare il know how raggiunto con le pastiche utilizzando i parametri che sembravano i più promettenti. E' stata quindi impostata una tensione di 100 V/cm e si è passati alla deposizione con differenti tempi di deposizione: 4 e 10 minuti. I profili di corrente sono visibili in figura 48 con le curve relative alle lastre 1 e 2. In seguito i campioni sono stati sinterizzati con un processo i cui parametri sono indicati in tabella.

Temperatura iniziale	Temperatura finale	Velocità di riscaldamento/raffreddamento	Tempo di permanenza
20	300	30 °C / ora	0,1 ore
300	900	60 °C/ora	0,5 ore
900	1400	20 °C/ora	3 ore
1400	850	35 °C/ora	0,1 ore
850	20	100 °C/ora	fine

I risultati ottenuti in entrambi i casi non sono stati soddisfacenti: lo strato di zirconia, pur aderendo alla superficie, non riesce a ricoprirla in modo omogeneo, ma sul deposito si formano delle screpolature visibili ad occhio nudo che scoprono il cermet sottostante. L'immagine di una lastra è visibile in figura 49. Da sottolineare che nel caso delle pastiche si ottenevano depositi spessi decine di micrometri già dopo 5-7 minuti e si era giunti alla conclusione che un tempo pari a 4 minuti fosse ideale per l'ottenimento di uno strato denso, omogeneo e spesso meno di 20 μm .

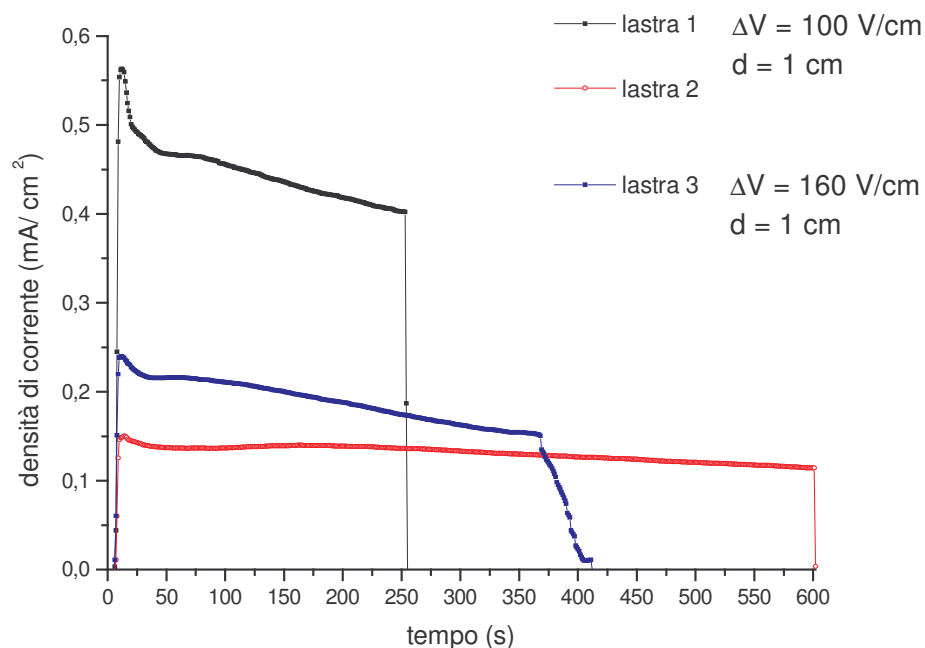


Figura 48: profili di corrente in esperimenti EPD condotti con differenti parametri operativi su lastrine 5 x 5 cm

Dopo questi primi risultati si è pensato di aumentare la tensione di lavoro e di portarla a 160 V/cm. Il tempo di deposizione scelto è pari a 6 minuti. La sinterizzazione è avvenuta con i parametri descritti in precedenza.

Anche in questo caso il risultato finale è consistito in un deposito ricco di screpolature e sostanzialmente poco differente dai precedenti.

Il campione così ottenuto è stato osservato al microscopio a scansione elettronica a vari ingrandimenti sia in superficie che lungo la sezione (figura 49). Il



Figura 49: immagine di un campione 5 x 5 cm dopo EPD e sinterizzazione

deposito appare fortemente disomogeneo, con profonde cricche che circondano isole di materiale depositato e sinterizzato (figura 50-A). Le immagini ad alta risoluzione della superficie del deposito (figura 50-B) mostrano che le polveri lì dove depositata appare ben sinterizzata con la presenza di radi "pin hole" sulla superficie del deposito (in figura indicati dalla freccia).

L' esame della sezione del deposito (figura 50-C), invece, mostra come la quantità di YSZ depositata sia tale da aver portato alla formazione di un deposito molto spesso (lungo la sezione le dimensioni variano dai 50 ai 100 μm circa) e quindi lontano dallo scopo prefissato.

Tutto ciò può spiegare la mancata adesione al substrato e le scarse proprietà meccaniche del deposito.

L'analisi EDS condotta sul substrato e sul deposito ha

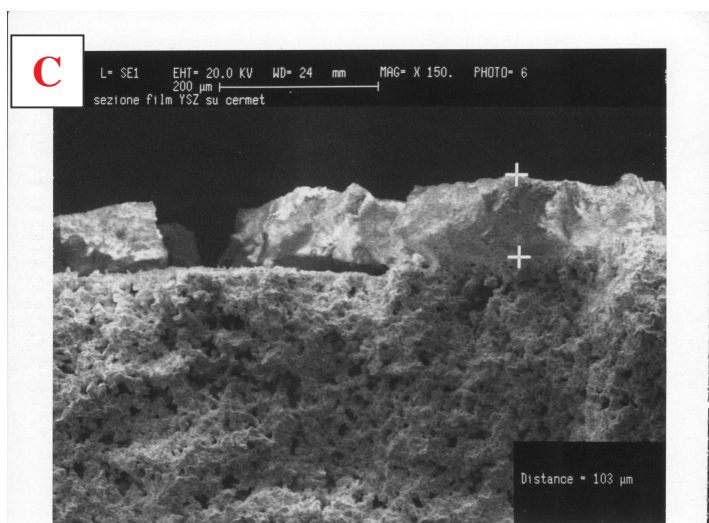
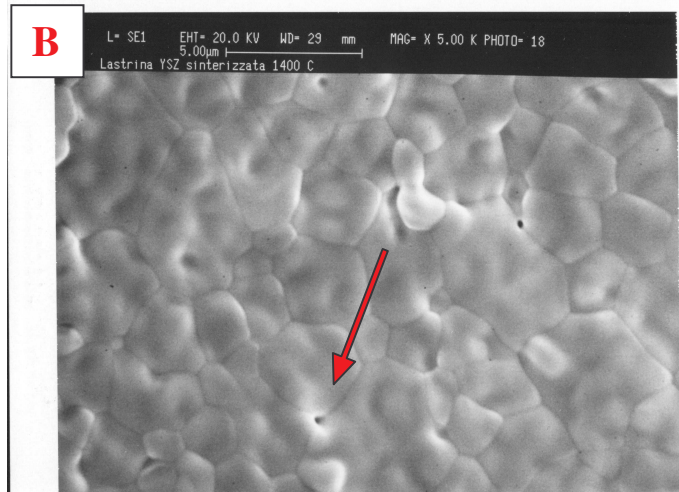


Figura 50: micrografie relative ad un deposito di YSZ depositato per EPD e sinterizzato su un campione 5 x 5 cm

mostrato una piccola diffusione del nichel nel deposito di zirconia, seppure le quantità in gioco siano minime. In figura 51 sono riportati i diagrammi EDS del supporto cermet (figura 51-A) e del deposito di zirconia (figura 51-B), con i picchi relativi al nichel e allo zirconio.

Anche i substrati forniti da ENITECNOLOGIE sono stati esaminati al microscopio a scansione elettronica prima e dopo della sinterizzazione. In entrambi i casi (figura 52) è possibile distinguere nettamente la fase contenente nichel e quella in cui è presente la zirconia (l'analisi è stata condotta attraverso la tecnica EDS con illuminazione "spot"), la porosità che è presente anche dopo il processo di sinterizzazione, e la grandezza submicrometrica della polvere di zirconia di partenza. Dopo il processo di sinterizzazione è possibile notare che la parte del substrato ricca di nichel ha subito profonde trasformazioni strutturali e morfologiche: da una serie

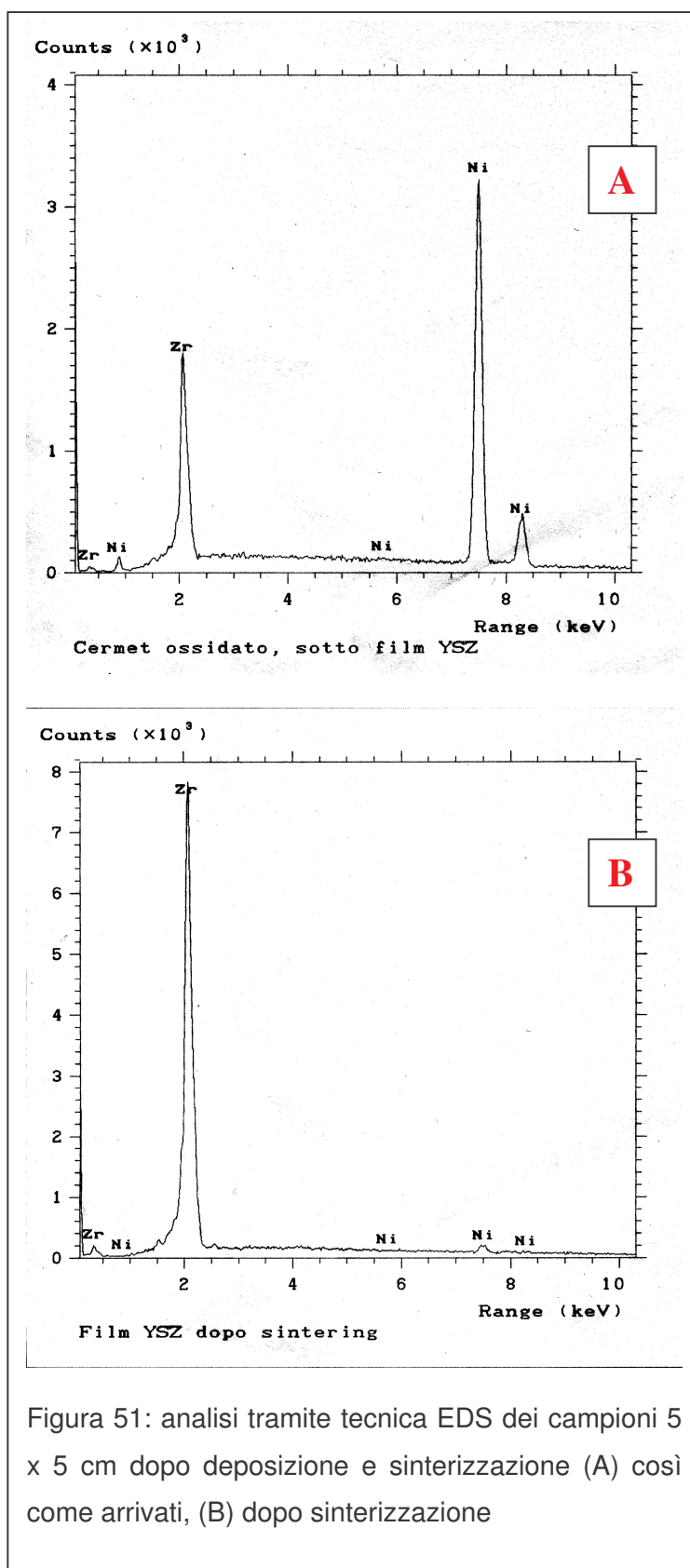


Figura 51: analisi tramite tecnica EDS dei campioni 5 x 5 cm dopo deposizione e sinterizzazione (A) così come arrivati, (B) dopo sinterizzazione

di grani non omogenei grandi qualche micrometro (figura 52-A) si passa a grani che presentano un abito cristallino ben evidente (figura 52-B). Le variazioni dimensionali associate alle modificazioni della struttura microcristallina della fase ricca in nichel potrebbero contribuire ai fenomeni di distacco del deposito dal substrato e sono un aspetto da tenere in considerazione.

Nel lavoro effettuato sulle lastre sono emersi problemi legati al processo di deposizione che sono apparsi difficili da superare senza un'ulteriore fase di studio.

I parametri di deposizione ipotizzati idonei per l'ottenimento di un film spesso pochi micrometri in alcool etilico con substrati di dimensioni elevate sono apparsi, alla prova dei fatti, inadeguati al raggiungimento dello scopo prefissato. Infatti sono stati osservati spessori degli strati depositati molto superiori rispetto a quelli attesi, oltre che eccessivi rispetto allo scopo prefissato. Lo spessore troppo elevato potrebbe essere il principale responsabile della scarsa adesione osservata per i depositi.

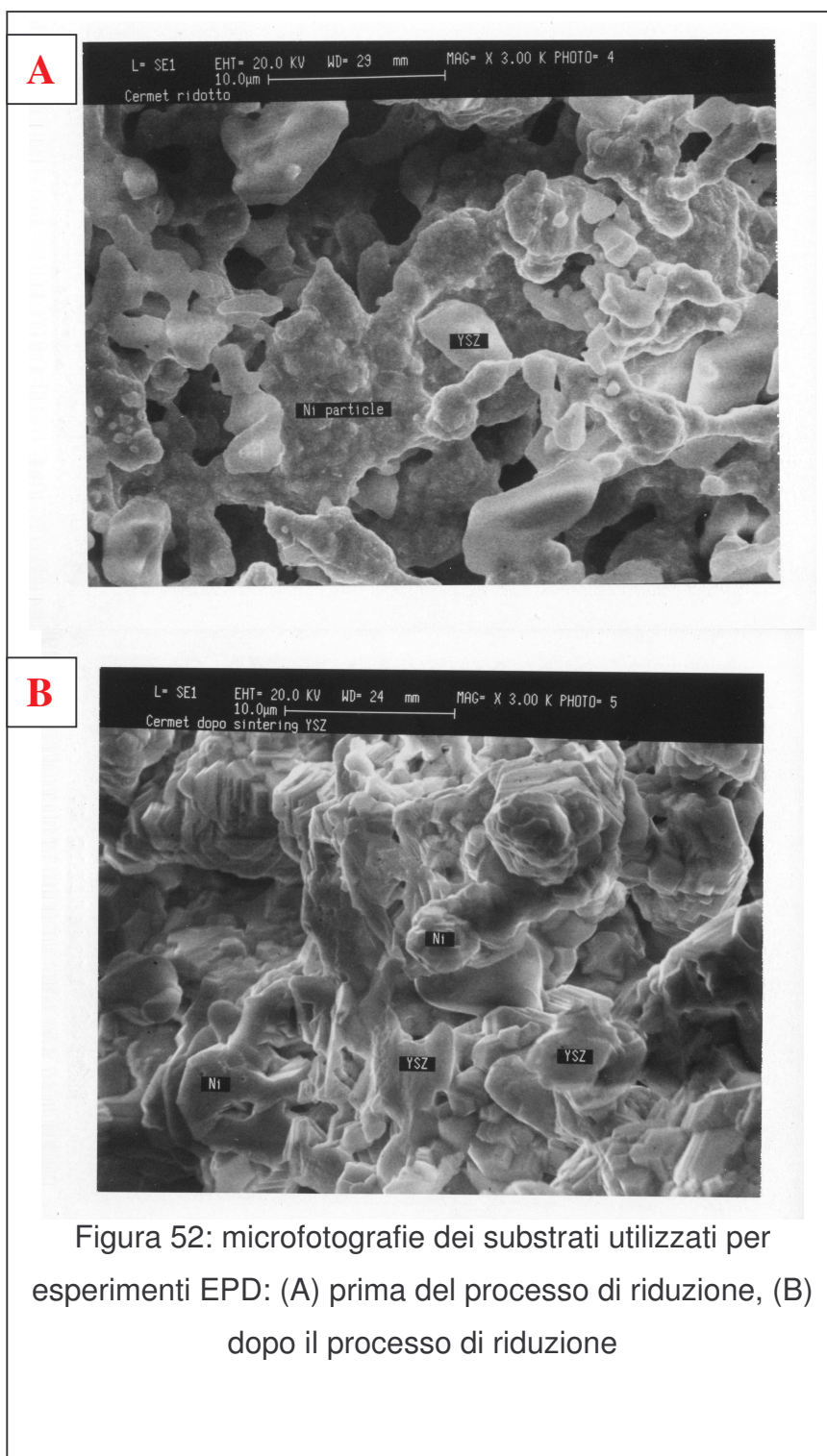


Figura 52: microfotografie dei substrati utilizzati per esperimenti EPD: (A) prima del processo di riduzione, (B) dopo il processo di riduzione

Un problema che non è stato possibile esaminare per scarsità di supporti è stato l'effetto del processo di sinterizzazione, della temperatura di sinterizzazione e del tempo durante il quale il campione si trova ad elevata temperatura. Lo studio del processo di sinterizzazione è stato da questo momento parzialmente abbandonato poiché richiedeva delle condizioni operative tali che non era possibile soddisfare in toto. È stato ripreso in seguito quando abbiamo avuto a disposizione un certo numero di substrati uguali tra di loro, in modo che l'unica variabile da studiare fosse proprio il particolare processo di sinterizzazione.

Dopo le prime prove effettuate sulle lastre ENITECNOLOGIE, abbiamo deciso di studiare la possibilità di usare substrati differenti e di cambiare le condizioni operative per l'EPD rispetto a quelle viste finora.

Prove sperimentali su substrati cermet commerciali

È stata studiata la applicabilità di una tecnica EPD per depositare strati di YSZ su materiali anodici per SOFC utilizzando prodotti disponibili sul mercato e, in particolare, mettendo alla prova i prodotti commercializzati dalla InDEC. Le prove condotte hanno avuto come scopo trovare le giuste condizioni sperimentali per ottenere dei film spessi di buona qualità. I substrati studiati sono stati acquisiti dalla società InDEC, e

rappresentano ad oggi una delle migliori realtà commerciali per quanto riguarda il mondo delle SOFC. La sigla con cui vengono commercializzati i campioni analizzati è AD/AS6 (figura 53).

Le principali caratteristiche di questi materiali possono essere riassunte nei seguenti punti:

1. lo spessore è compreso tra i 400 ed i 600 μm . Nei substrati utilizzati nelle prove di deposizione lo spessore misurato è stato prossimo a 500 μm .
2. la forma dei campioni è quadrata con una dimensione lineare di circa 4 cm, ma è possibile ottenere anche substrati di dimensioni lineari di 12 cm circa. Per gli esperimenti condotti nei nostri laboratori, ogni substrato è stato tagliato per ottenere una serie di campioni su cui depositare di misura inferiore adatti per la cella in nostro possesso.
3. il materiale costituente i substrati è una miscela di ossido di nichel e di zirconia stabilizzata mescolata in modo tale, però, da ottenere due facce morfologicamente differenti: una faccia appare infatti più ricca in YSZ, mentre l'altra più ricca in ossido di nichel. Questa caratteristica è evidente anche ad occhio nudo, con un differente

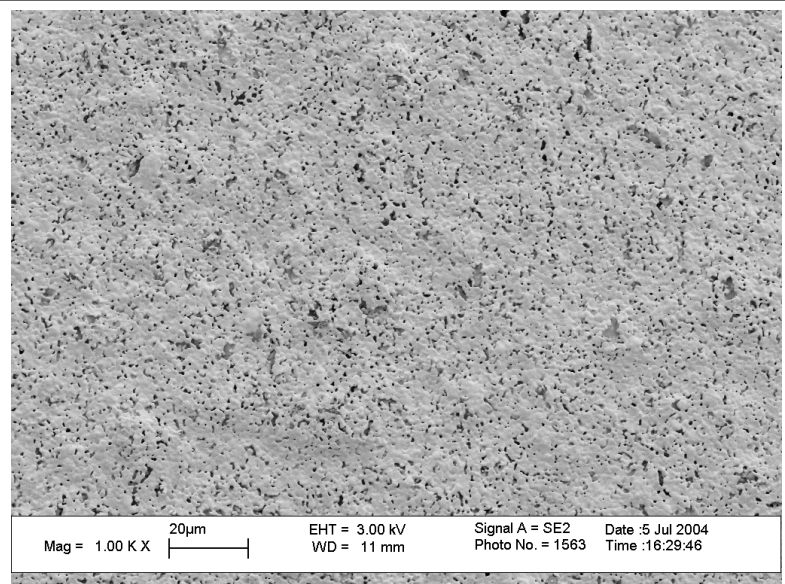


Figura 53: micrografia di un materiale anodico commerciale

colore delle due facce. Nelle prove sperimentali si è cercato di depositare sempre sulla faccia maggiormente ricca in YSZ, come si fa in genere con substrati di questo tipo utilizzando tecniche di deposizione differenti.

L' utilizzo di materiali e prodotti commerciali da una parte è indicativo della bontà della tecnica di deposizione qui usata e della sua possibile estensibilità anche ad altri substrati, ma dall' altra ha posto dei problemi pratici di un certo rilievo:

1. lo spessore molto maggiore di questi pezzi rispetto a quanto visto in precedenza comporta una maggiore caduta di campo elettrico agli elettrodi in ogni esperimento EPD rispetto a quanto riscontrato in precedenza
2. l' impossibilità di conoscere esattamente la procedura di formazione dei pezzi e la natura dei materiali protette da segreto industriale rende impossibile conoscere a fondo il substrato su cui si sta lavorando. Se con ENITECNOLOGIE è stato possibile un dialogo poiché esiste una fattiva collaborazione, con InDec non è stato possibile avere alcuna ulteriore informazione sui prodotti a noi giunti.
3. la morfologia della superficie che è stata sviluppata per sistemi di deposizione ben diversi dall' EPD (screen printing in primis)

D' altro canto è anche vero che un prodotto commerciale, rispetto ad uno di laboratorio, dà una maggiore sicurezza sulla riproducibilità dei risultati, data dalla produzione in serie dei pezzi per cui un certo lotto ha sicuramente determinate caratteristiche, qualità più difficile da ottenere in un laboratorio.

Per tutte le prove EPD eseguite sui substrati forniti da InDEC è stata utilizzata una sospensione al 3% in peso di YSZ (Tosoh 8%) in etanolo puro (ALDRICH). Abbiamo deciso, dopo le prove sulle lastre ENITECNOLOGIE di operare sulla concentrazione della sospensione andando a diminuirla per ottenere spessori finali minori di quanto avuto in precedenza. La cella usata, quella per substrati di piccole dimensioni, è stata impostata con una distanza tra gli elettrodi di 0,5 cm. Tutte le prove sono state condotte in potenziostatica, con tempi e potenziali applicati differenti da prova a prova. La corrente è stata misurata in ogni esperimento con un multimetro collegato in linea con la cella. Su una stessa sospensione sono state condotte più prove, con l'approssimazione che la concentrazione del colloide non varia nel corso delle prove. Questa approssimazione non

dovrebbe comportare errori sperimentali di grande entità, in quanto la massa depositata per ogni campione è pari a pochi milligrammi, molto minore quindi della quantità di colloide inizialmente in sospensione (1,5 g in 50 g di sospensione).

Si è quindi voluto verificare se anche per questi substrati valesse la regola della maggiore deposizione con substrati conduttivi e si è pensato di effettuare delle prove di EPD sia sui pezzi utilizzati così come ricevuti dalla InDEC, sia su substrati in cui il nichel è presente in forma metallica e non come ossido.

Alcuni substrati InDEC sono stati sottoposti presso i nostri laboratori ad un trattamento di riduzione in flusso di idrogeno a 100 mbar di pressione, e 600 °C di temperatura per un' ora dal raggiungimento della temperatura di lavoro. I campioni ottenuti mostrano una migliore conducibilità anche se la resistenza elettrica di questo tipo di supporti è molto alta se comparata a quella dei materiali ceramici testati in precedenza ed è dell'ordine di 10^5 ohm/cm . Ulteriori prove per ottenere pezzi maggiormente conduttivi sono al momento in fase di svolgimento.

5- deposizione elettroforetica su substrato commerciale non ridotto

Per effettuare la deposizione di uno strato di YSZ sul substrato non ridotto sono stati utilizzate varie combinazioni di potenziali con un tempo di deposizione pari a 5 minuti.

In Figura 54 sono riportati gli andamenti della corrente misurata durante le due prove. In tutti i casi non si è ottenuto nessun deposito sul campione, su nessuna delle facce, ad ulteriore conferma che l' abbassamento del campo elettrico nel passaggio attraverso un dielettrico altamente resistivo è un malus di cui si deve tenere conto assolutamente nel caso di un esperimento EPD, anche quando poi si opera con valori di voltaggio elevati (il caso a 500 volt è indicativo: avviene sicuramente un processo elettrochimico, forse una decomposizione di una certa quantità di solvente, ma non c'è deposizione).

È interessante notare come il profilo della corrente riscontrato in questi esperimenti sia molto simile a quanto visto in precedenza in occasione di prove analoghe su substrati assolutamente non conduttivi come ad esempio il KERA FOL® (lastrine di YSZ spesse poco più di 80 μm ma assolutamente non conduttive).

6- deposizione
elettroforetica su
elettrodi commerciali
sottoposti a processo di
riduzione superficiale

I substrati, sottoposti a
riduzione come illustrato in
precedenza, sono stati
oggetto di prove con
voltaggi e tempi di
deposizione differenti.

Nel primo set di prove si è
provveduto a settare il
voltaggio applicato a 50 V,
valore che in precedenza
aveva dato risultati
soddisfacenti. I risultati
ottenuti sono stati
totalmente insoddisfacenti:
la deposizione non ha dato
luogo a nessuno strato
omogeneo, ma si vede
chiaramente come il
processo prodottosi nella

cella sia riconducibile all' accrescimento di nuclei primari, come ipotizzato in
esperimenti passati. Inoltre il deposito tende a staccarsi con estrema facilità dal
supporto, cosa che è spiegabile con il fatto che il basso valore del voltaggio sulla
superficie dell' elettrodo di deposizione comporta una deposizione di uno strato
meno denso e più simile ad un fluido molto viscoso che non ad un solido. Inoltre in
queste condizioni può accadere che l' accrescimento del deposito avvenga su un
numero limitato di punti che presentano una minore resistenza superficiale, ovvero
dove il campo è, seppur di poco, più intenso, e si ottiene quindi uno strato molto

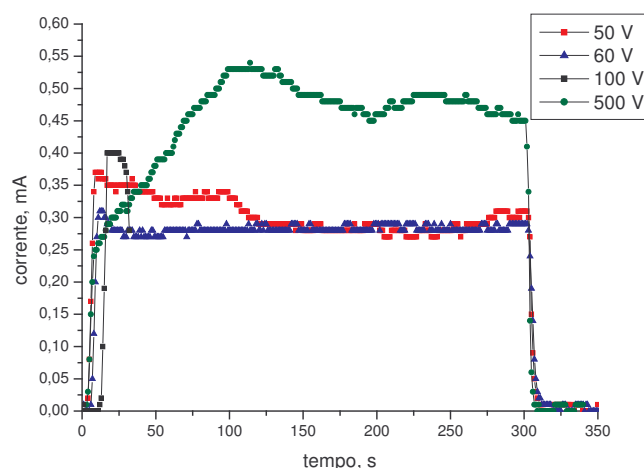


Figura 54: profilo della corrente in differenti
esperimenti EPD condotti su substrato InDEC non
ridotto

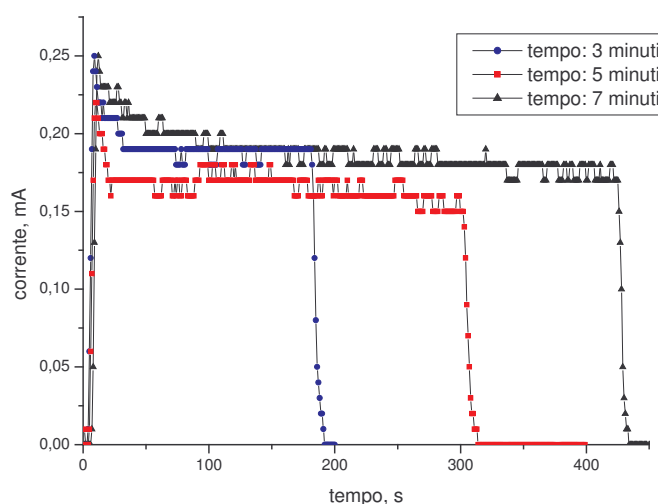


Figura 55: profilo della corrente in una deposizione
via EPD condotta su substrati INDEC ridotti a 50V e
con tempi differenti

spesso in alcuni punti e praticamente inesistente in altri, in base alla durata dell'esperimento EPD. La figura 55 mostra i profili di corrente di tre distinte prove di deposizione durate tempi differenti ma tutte ugualmente insoddisfacenti per i risultati ottenuti. Se si confrontano i grafici di queste deposizioni con quelli visti in precedenza si può notare un differente andamento della corrente, che nel caso in cui avviene il processo presenta un picco iniziale seguito da un decremento accentuato e continuo, mentre nel caso di una semplice corrente elettroforetica si ha un segnale praticamente costante.

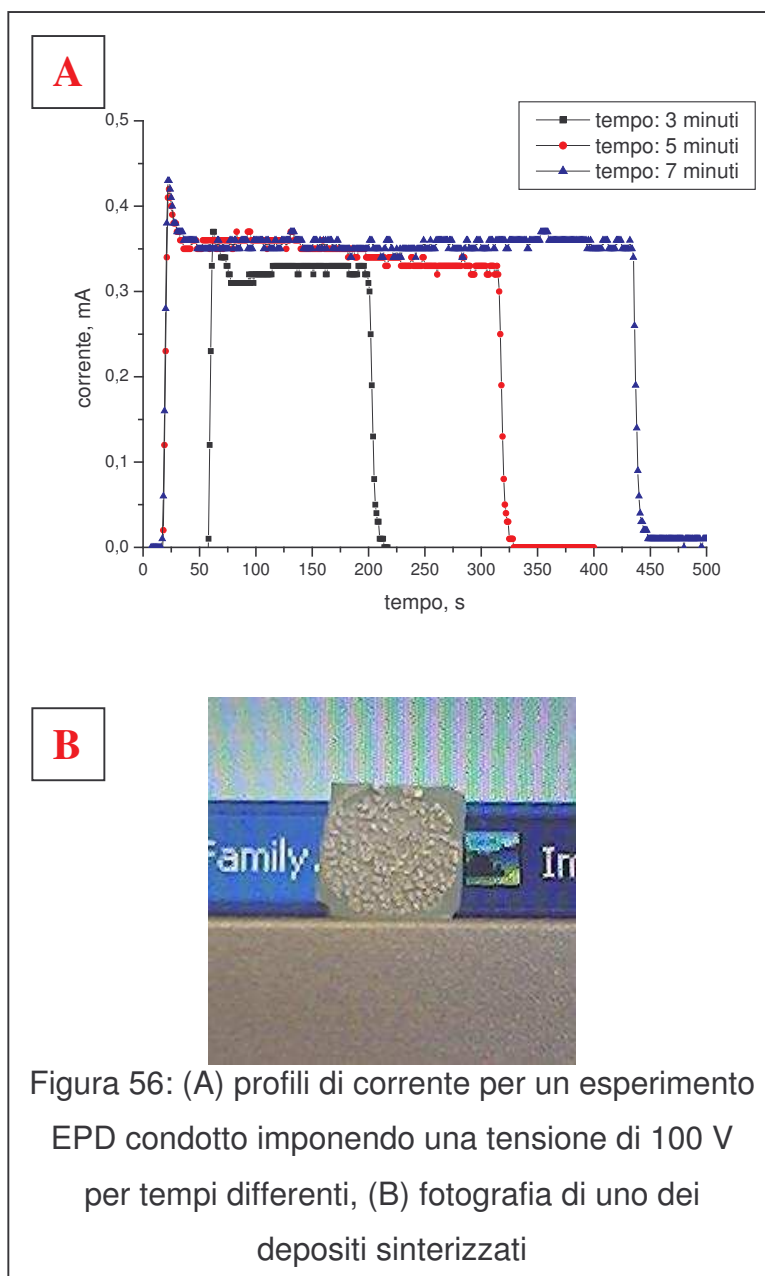


Figura 56: (A) profili di corrente per un esperimento EPD condotto imponendo una tensione di 100 V per tempi differenti, (B) fotografia di uno dei depositi sinterizzati

Il secondo set di prove è stato effettuato imponendo un voltaggio di 100 V ai capi della cella. I risultati ottenuti sembrano confermare l'ipotesi che lavorare su substrati più spessi e più resistivi comporta la necessità di operare anche con voltaggi di gran lunga maggiori per poter ottenere depositi densi e spessi.

La figura 56 riporta l'andamento del profilo della corrente per 3 campioni in cui la deposizione è avvenuta per 3, 5 e 7 minuti e l'immagine del campione su cui è stato depositato per 7 minuti dopo la sinterizzazione in forno. In tutti i casi si è avuta la deposizione di uno strato di materiale, ma il deposito nel migliore dei casi è estremamente frammentato sulla superficie del substrato, mentre non sembrano esserci problemi di adesione.

Prove sperimentali su substrati cermet e sospensioni in metanolo

Prove di deposizione

Ad un certo punto del lavoro sperimentale ci siamo ritrovati davanti a risultati discordanti: da una parte infatti avevamo ottenuto delle deposizioni di buona qualità, d'altra parte avevamo visto che c'erano una serie di esperimenti andati non a buon fine. Dopo una prima analisi abbiamo quindi deciso di cambiare le condizioni sperimentali per quanto riguardava la composizione della sospensione, sia provando nel tempo concentrazioni di polvere inferiori al 5%_p iniziale, sia cambiando solvente, sia immettendo qualche stabilizzante che impedisse la sedimentazione.

Per quanto riguarda le prove di concentrazione, queste si sono protratte nel tempo.

La scelta del solvente, invece, è stata particolarmente difficile: dovevamo scegliere un solvente con caratteristiche chimiche non troppo differenti dall'etanolo ma con una velocità di evaporazione inferiore poiché imputavamo ad una eccessiva velocità di evaporazione il rapido essiccamento dei depositi e la formazione di cricche già nei verdi. Alla fine, dopo una lunga riflessione, la scelta è caduta sul metanolo.

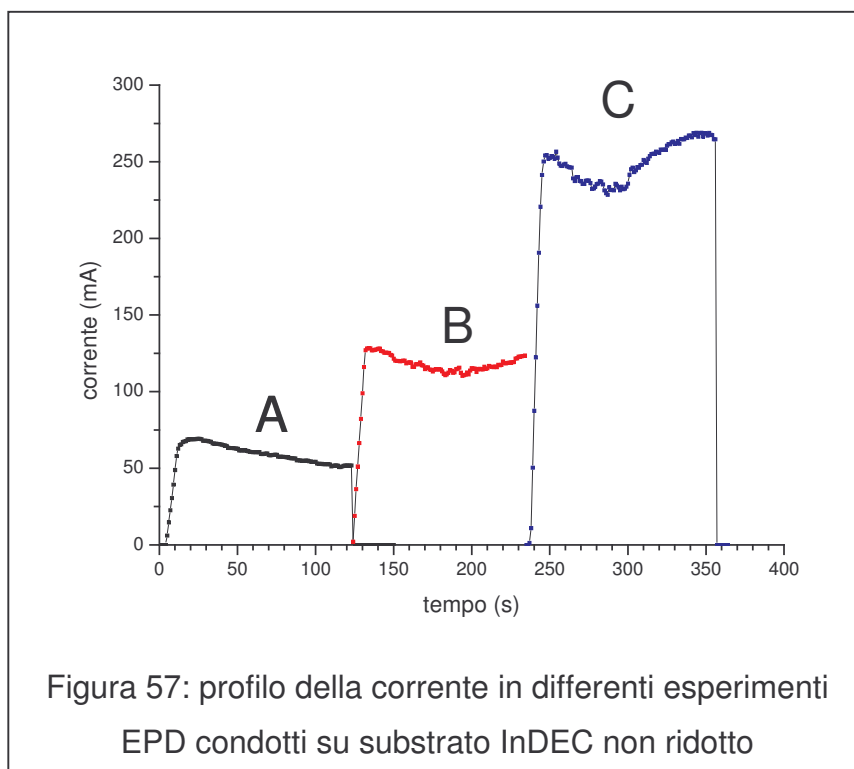
Il metanolo presenta caratteristiche molto simili all'etanolo: ha un pK_a pari a circa 16 e non molto più basso di quello dell'acqua ($PK_w = 15,6$), ha una costante dielettrica poco più elevata di quella dell'etanolo, ma presenta una viscosità che è circa la metà. Il metanolo evapora più lentamente rispetto all'etanolo, e questo è un vantaggio non di poco conto. Di contro, il metanolo può dare problemi di tossicità, aspetto rilevante se si considera che l'obiettivo di questo lavoro è trovare un sistema di deposizione che possa essere utilizzato a fini industriali.

nome	Struttura e peso molecolare	Punto di ebollizione °C	Punto di fusione °C	Densità g/ml	Solubilità in 100 g di acqua	ϵ costante dielettrica	Momento di dipolo	Viscosità $10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	Tensione superficiale 10^{-3} J/m^2
Acido acetico	CH_3COOH 60.05	117.9	+16.6	1.0497	miscibile	6.19	1.5	1.124	26.9
etanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78.3	-114.1	0.7851	miscibile	24.55	1.7	1.078	22

	46.07								
metanolo	CH ₃ OH 32.04	64.7	-97.7	0.7866	miscibile	32.6	1.6	0.5445	22.1
acqua	H ₂ O 18.02	100.0	0.0	0.997	-	78.39	1.84	0.8905	71.98

Per le prove EPD eseguite sui substrati forniti da InDEC ed ENITECNOLOGIE è stata utilizzata una sospensione al 3% in peso di YSZ (Tosoh 8%) in metanolo puro (Aldrich). Abbiamo deciso, dopo le prove sulle lastrine ENITECNOLOGIE, di operare anche sulla concentrazione della sospensione andando a diminuirla per ottenere spessori finali minori di quanto avuto in precedenza. La cella usata, quella per substrati di grandi dimensioni, presenta una distanza tra gli elettrodi pari a 1 cm. Tutte le prove sono state condotte in potenziostatica, con tempi e potenziali applicati differenti da prova a prova. La corrente è stata misurata in ogni esperimento con un multimetro collegato in linea con la cella.

Diminuendo la concentrazione abbiamo deciso di alzare contestualmente il voltaggio tra le armature elettrodeiche in modo che il rapporto tra concentrazione e voltaggio diviso per la distanza rimanesse più o meno costante. Inoltre, data l'impossibilità di ridurre i substrati, questi sono stati presi tout court così come erano in quel momento.



7- deposizione elettroforetica su substrato ENITECNOLOGIE

Per effettuare la deposizione di uno strato di YSZ sul substrato simulando varie condizioni sperimentali è stata utilizzata una combinazione di esperimenti condotti

sulla stessa lastrina bagnata nel tempo da un volume via via maggiore di sospensione con tempi di deposizione pari a 2 minuti per ogni singola prova fino alla ricopertura totale del campione. Il campo elettrico imposto alle armature è stato pari a 400 V/cm. In figura 57 sono riportati gli andamenti della corrente misurata durante le tre fasi della deposizione contrassegnate con le lettere A, B e C. In tutti i casi si è ottenuto un deposito sul campione che è apparso da subito visibilmente differente in base alle zone esaminate, con una parte maggiormente ricoperta ed una con una quantità inferiore di polvere depositata passando per una zona intermedia. È interessante notare come il profilo della corrente riscontrato in questi esperimenti sia molto simile a quanto visto in precedenza in occasione di prove analoghe. Lo step finale è contrassegnato da un andamento della corrente tale che può far pensare ad un inizio di degradazione del solvente nella cella, la cui conseguenza è una colorazione giallo-bruna presente sul deposito una volta estratto dalla cella. Il processo di sinterizzazione ha seguito un iter particolare illustrato in tabella

Temperatura di arrivo, °C	Tempo, ore
900	5
1350	6,5
1350	4
90	6,5
25	6

È stato scelto questo tipo di trattamento in muffola dietro consiglio dei tecnici di ENITECNOLOGIE in quanto ritenuta idoneo per la sinterizzazione di uno strato denso su un substrato che tuttavia deve rimanere sufficientemente poroso.

Il risultato finale non è stato differente da quanto visto in precedenza per campioni analoghi. Il deposito, una volta sinterizzato, si è ampiamente frammentata senza distaccarsi dal substrato, rimanendo anzi legata molto saldamente. Le immagini riportate dalla figura 58 mostrano il deposito nelle tre zone interessate dal differente trattamento. È possibile notare che la differenza è impercettibile, se non forse andando a considerare un differente spessore dei singoli blocchi di YSZ nelle varie zone esaminate. In figura è riportata anche l'immagine dell'anodo dopo il passaggio in muffola, in cui si vede come il trattamento termico sia stato tale da garantire il mantenimento della porosità nell'anodo.

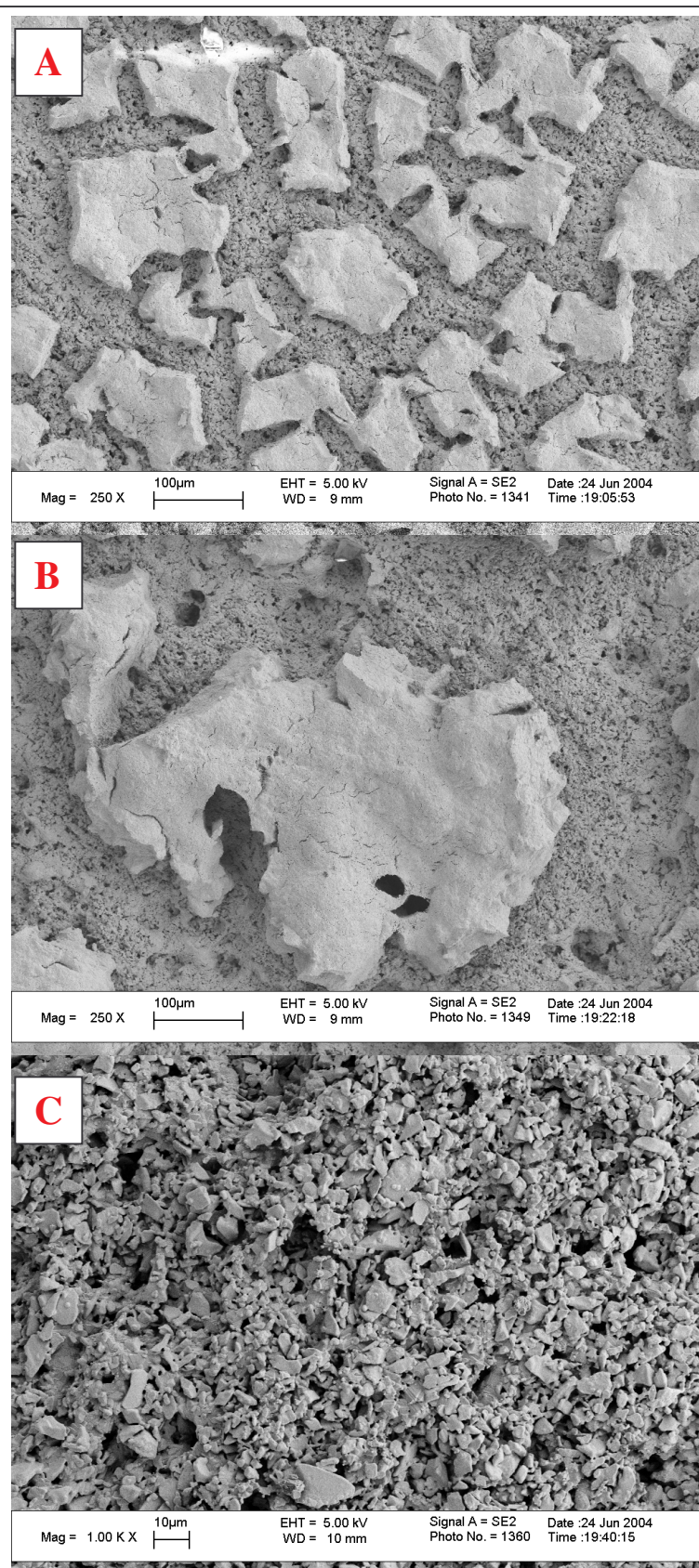


Figura 58: micrografie relative ai depositi sinterizzati ottenuti tramite EPD dopo un tempo di deposizione pari a (A) 2 minuti, (B) 6 minuti, immagine del supporto anodico

8- deposizione
elettroforetica su
elettrodi commerciali
InDEC

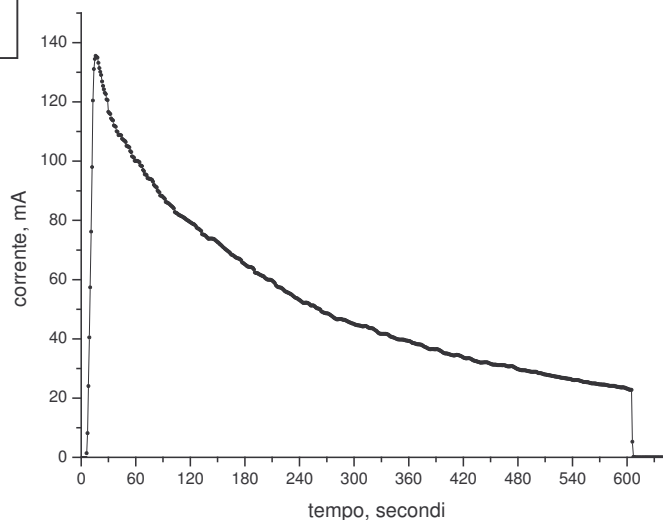
Una prova di deposizione
con il metanolo come
solvente è stata applicata
anche sui substrati InDEC.
È stata scelta una
concentrazione di YSZ
nella sospensione pari a
0,5 %_p.

I parametri della
deposizione sono stati
scelti in modo da
compensare la
diminuzione di
concentrazione nella
sospensione.

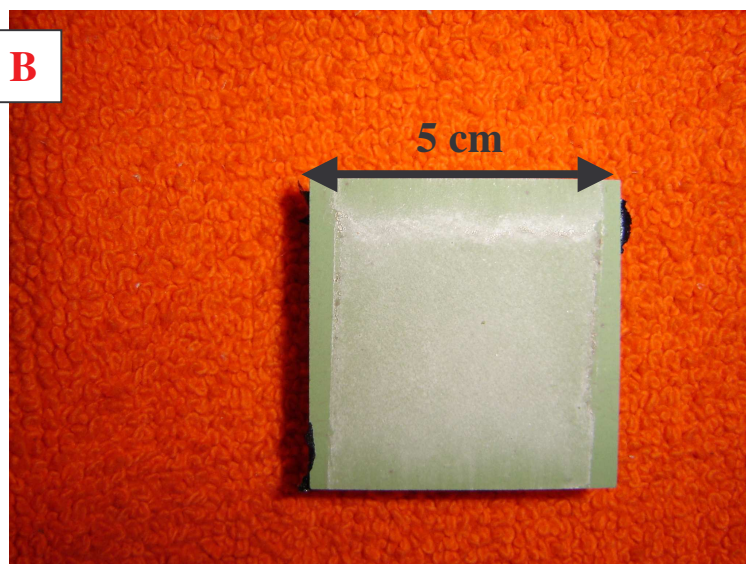
La tensione imposta alle
armature è stata pari a
400 V ed il tempo di
deposizione è stato
impostato a 10 minuti.

La figura 59 mostra il
profilo di corrente dell'
esperimento, profilo
assolutamente in linea con
quanto visto in
precedenza, ed una serie
di immagini del campione
a vari ingrandimenti. Il
processo di

A



B



C

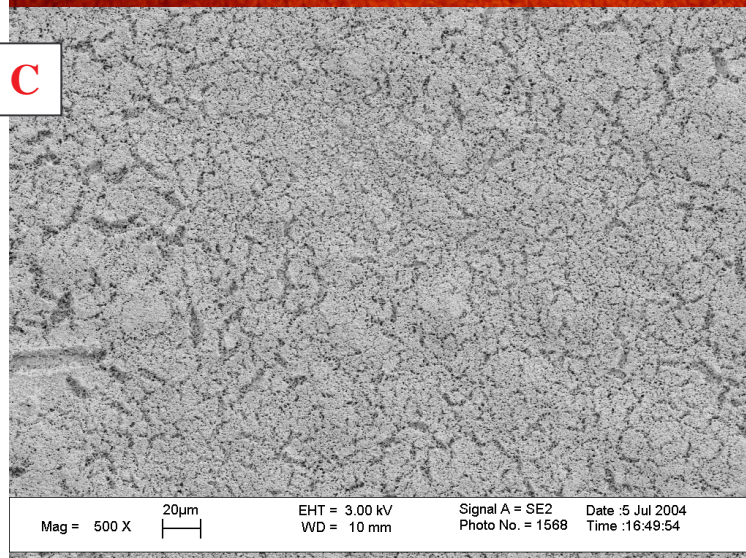


Figura 59: (A) profilo della corrente di un esperimento EPD condotto in metanolo, (B) immagine fotografica del pezzo ottenuto, (C) micrografia relativa al deposito sinterizzato

sinterizzazione seguito è stato lo stesso impostato in precedenza per il substrato ENITECNOLOGIE.

Anche in questo caso il risultato ottenuto è stato in parte deludente: il deposito è ampiamente frammentato anche se in questo caso è di gran lunga migliore di quanto si era riuscito a depositare in precedenza usando l' alcool etilico come solvente della sospensione.

In ogni caso questo risultato e quello precedentemente ottenuto ci hanno dato lo spunto per alcune riflessioni.

In primis abbiamo in parte abbandonato l' idea di poter riuscire a depositare su substrati di cui non conoscevamo le proprietà e il processo di fabbricazione, proprietà tra l' altro variabili in funzione del lotto giunto nei nostri laboratori.

Però abbiamo anche notato come l' uso del metanolo porti a risultati migliori rispetto a quanto avevamo ottenuto in precedenza e che operare con concentrazioni basse comporta anche un aspetto interessante in termini di velocità di crescita del deposito.

Il problema, a questo punto, era riuscire ad ottenere dei substrati in numero sufficiente e con tempi rapidi, che avessero tutte le stesse caratteristiche, e di cui potessimo conoscere le proprietà (dal coefficiente di espansione termica alla porosimetria, al fornitore delle polveri di partenza, al tipo di polveri di partenza). In pratica è stato possibile iniziare un tale lavoro solo dopo aver iniziato a sviluppare in proprio i substrati su cui andare a depositare.

Lavoro sperimentale su substrati prodotti in laboratorio

Il principale problema riscontrato nello studio sistematico dei parametri di deposizione e sinterizzazione è dato dalla necessità di un gran numero di substrati molto simili tra di loro in termini qualitativi, mentre sul mercato ceramici con le caratteristiche volute sono venduti sul mercato a prezzi elevati, hanno caratteristiche che devono essere accettate senza nessuna possibilità di customizzazione, ma soprattutto sono tali che due lotti provenienti dalla stessa industria non necessariamente sono simili (può cambiare la composizione delle polveri di partenza, il fornitore delle polveri e quindi la loro qualità, può essere sviluppato un processo leggermente differente nell'impianto ecc. ecc.), ed è molto difficile che chi ha venduto i pezzi avverta i clienti degli avvenuti cambiamenti.

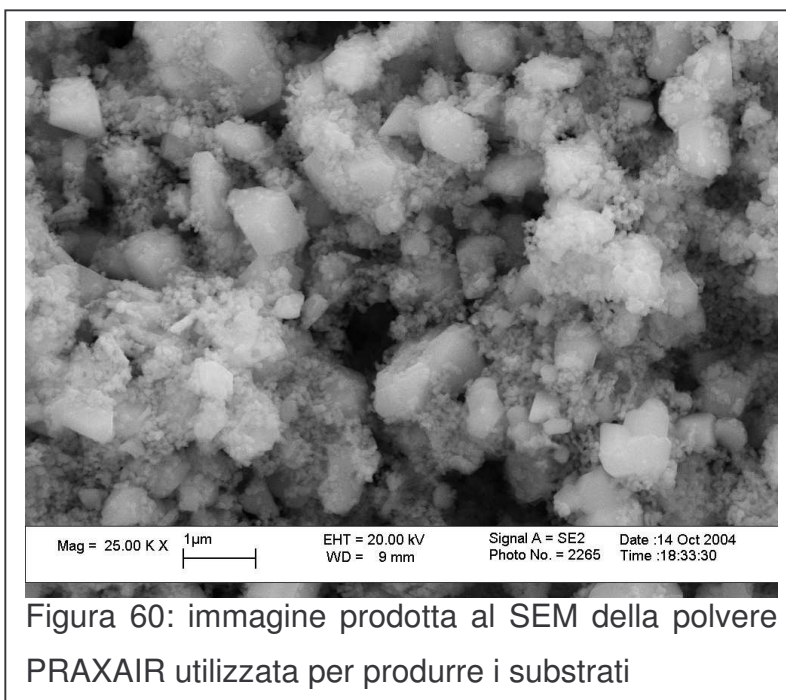
Tutti questi aspetti ci hanno portato a riflettere sulla convenienza di produrre noi stessi i substrati utilizzati per il lavoro, cosa che abbiamo iniziato a fare sfruttando le conoscenze che avevamo su tecniche di tape casting e sviluppando una procedura innovativa.

Le polveri di partenza

Nei primi esperimenti condotti per formare pezzi verdi a base di ossido di nichel e zirconia abbiamo deciso di impiegare una polvere prodotta da noi mescolando adeguate quantità di ossido di nichel con zirconia stabilizzata con l'8% in peso di ittria del tipo TZ8Y acquistata dalla Tosoh e che presenta una granulometria tale da avere un $d_{50} \cong 1,3 \mu\text{m}$.

In verità non era nostra

intenzione, almeno in quelle fasi del lavoro, proporre una sintesi di materiali anodici per SOFC, quanto verificare la fattibilità della via scelta per ottenere i nostri substrati. Una



volta ottenuta la giusta composizione per i substrati, quindi, abbiamo scelto di utilizzare una polvere anodica commerciale prodotta da PRAXAIR. La polvere PRAXAIR presenta un' area superficiale dichiarata di $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e una granulometria $d_{95} = 5,4 \text{ }\mu\text{m}$. Abbiamo scelto di ritenere valido come parametro della dimensione delle particelle il d_{95} e non il d_{50} perché nelle analisi al SEM abbiamo notato come i grani di nichel abbiano dimensioni notevolmente maggiori rispetto ai grani di zirconia, il che rende il d_{50} un parametro a nostro avviso poco consono per descrivere le proprietà della polvere. In figura 60 è riportata una micrografia SEM della polvere di ossido di nichel e zirconia commerciale. Come si può vedere, la natura bifasica della polvere è ben visibile, con cristalli di grosse dimensioni di ossido di nichel circondati da altri notevolmente più piccoli di zirconia stabilizzata con ittria. In realtà noi pensiamo che questa morfologia non sia quella ideale per un sistema che, una volta formato, deve mostrare caratteristiche elettrocatalitiche ad elevate temperature, e nei nostri laboratori stiamo pensando di tornare a produrre una polvere di cermet per garantire caratteristiche migliori rispetto a prodotti commerciali. Per gli esperimenti EPD abbiamo utilizzato la polvere di YSZ Tosoh già descritta in precedenza.

I reagenti per la deposizione del substrato anodico e per gli esperimenti di EPD

Nel caso di deposizioni di substrati anodici sono stati utilizzati anche un n-metilpirrolidone (NMP) Aldrich, un polivinilidenfluoruro (PVDF Solef[®] 6020-1001) gentilmente fornitoci dalla solvay-solexis (in appendice A sono riportate le caratteristiche tecniche del prodotto), e un carbone Super P della Belgium Carbon. Il metanolo adoperato nelle deposizioni elettroforetiche è stato acquistato dalla Aldrich nelle confezioni che garantiscono una purezza almeno del 99%.

Preparazione dei substrati

Per preparare i substrati è stata seguita una procedura di tape casting sviluppata nel nostro laboratorio. Inizialmente abbiamo usato una ricetta che prevedeva l' uso della polvere anodica commerciale mescolata in una soluzione molto densa di PVDF in NMP. Le proporzioni relative di polvere anodica e di PVDF in questi casi sono state

rispettivamente 80%_p e 20%_p. Una tale procedura è stata impiegata in passato nel campo delle batterie al litio^{145,146}, dove il PVDF è stato scelto come binder negli elettrodi o come componente dell' elettrolita proprio per la sua inerzia nel subire reazioni elettrochimiche anche con reagenti particolarmente aggressivi come il litio. Noi abbiamo sviluppato una miscela tale da garantirci l' ottenimento di membrane su cui poter effettuare una deposizione elettroforetica senza che i solventi usati reagissero con il substrato.

In corso d' opera abbiamo cambiato leggermente il procedimento aggiungendo il Super P a mescole di polvere di ossido di nichel e zirconia e PVDF, così da avere proporzioni relative pari a 5%_p, 20%_p , 75%_p . Ovviamente anche in questi casi abbiamo usato l' n-metilpirrolidone per sciogliere il PVDF fino all' ottenimento di una pasta densa ed omogenea.

Ogni mescola, con o senza Super P, è stata messa in agitazione per almeno 3 ore in modo da omogeneizzare l' impasto. Dopo l' agitazione, abbiamo versato i composti ottenuti in un recipiente di vetro (una capsula petri o un particolare stampo fatto costruire appositamente) ed abbiamo messo a scaldare su una piastra fino all' evaporazione completa del solvente. Una volta seccato il tutto, abbiamo ottenuto delle membrane di 5-10 cm di diametro in base allo stampo utilizzato, uniformi, spesse tra 0,6 e 1 mm, con comportamento assolutamente plastico. Contrariamente a quanto segnalato in letteratura¹⁴⁷, non abbiamo riscontrato nei substrati sinterizzati delle riduzioni di dimensioni così evidenti da dover giustificare un pre-trattamento termico prima della deposizione della polvere di YSZ e del successivo passaggio in muffola. Una tale caratteristica si traduce in un immediato vantaggio: sottoporre un substrato poroso a svariati cicli termici, infatti, può dar luogo ad un peggioramento qualitativo dei pezzi. Ridurre il numero di trattamenti termici, dunque, è utile sia a livello di costi di produzione sia a livello di qualità del prodotto finale. Essere riusciti ad ottenere un sistema tale da poter operare una cosinterizzazione è sicuramente uno degli obiettivi raggiunti in questo lavoro.

Ogni membrana è stata protagonista di differenti prove sperimentali.

Deposizioni per EPD

La deposizione di strati di YSZ sulle membrane prodotte in laboratorio è stata condotta seguendo una procedura che nel tempo è divenuta quasi routinaria.

Abbiamo preparato delle sospensioni con un quantitativo di polvere di YSZ compreso tra l' 1%_p e lo 0,5%_p, concentrazioni che portano l' innegabile vantaggio di poter prolungare il tempo nel quale si impone il voltaggio, fino alla deposizione di quasi tutta la polvere in sospensione, cosa che determina un minore spessore dei depositi, rende più semplice il controllo dello spessore, e migliora la compattezza del prodotto finale poiché le particelle, per effetto del campo, tendono ad impaccarsi meglio. La formazione di depositi per via elettroforetica richiama per molti aspetti i processi galvanici, con una fase di trasporto del materiale da depositare in fase liquida, il suo adsorbimento, ed in seguito il moto lungo la superficie dell' elettrodo causato da forze attrattive laterali⁷ che porta alla formazione di aggregati sempre più grandi che ricoprono il substrato andandosi ad unire l' un l' altro. Questo aspetto legato alla formazione del deposito è stato studiato in letteratura^{8, 9} e ben visualizzato nei nostri esperimenti, in particolare quando abbiamo utilizzato l' etanolo come solvente. La figura 61 mostra due deposizioni differenti fatte nei nostri laboratori su anodi di diversa natura esaminate di fronte e in sezione col SEM. In entrambi i casi è possibile notare come sia apparente la crescita del deposito così come descritta in precedenza, e come questa crescita particolare determini disomogeneità dello spessore del substrato e una sorta di "effetto mosaico" sulla

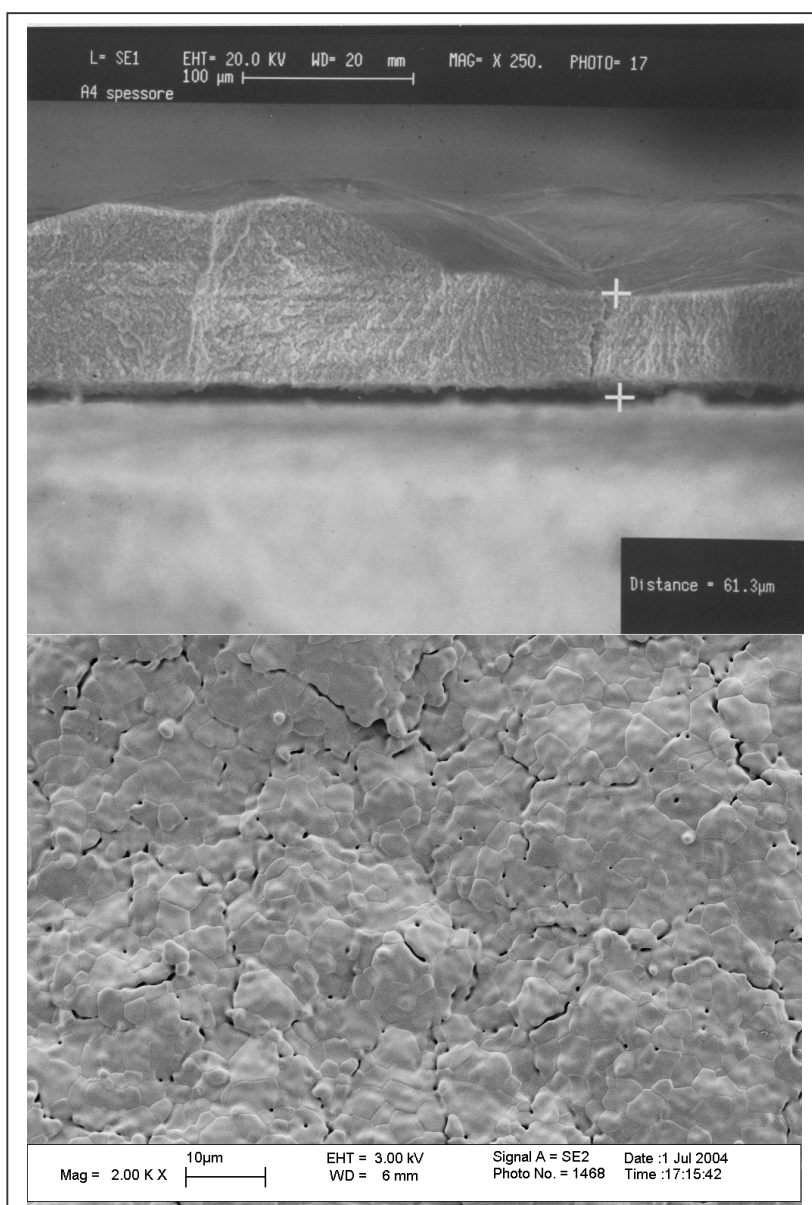


Figura 61: immagini acquisite con il microscopio a scansione elettronica che mostrano l' andamento della crescita dei depositi creati per EPD.

superficie una volta concluso il passaggio in muffola, soprattutto quando il processo di sinterizzazione non è stato sufficiente ad eliminare la microporosità iniziale. Ovviamente effetti di questo tipo sono controproducenti se lo scopo è ottenere degli strati densi e omogenei, e da subito abbiamo pensato a come minimizzare il problema. Dopo varie prove possiamo affermare quasi con certezza che la crescita a isole, seppur sempre presente, viene in parte ridotta quando l' esperimento è condotto con piccole quantità di polvere in sospensione, voltaggi elevati e tempi lunghi.

Un' altra variazione, già accennata in precedenza, riguarda il mezzo usato per disperdere le polveri, con la scelta che da un certo punto in poi è caduta sul metanolo al posto dell' etanolo o delle miscele di questo con acetilacetone, come suggerito in letteratura da Ishihara¹²³.

I risultati migliori ottenuti con questo solvente sono ascrivibili probabilmente alla minore viscosità di questo alcool rispetto all' etanolo, per cui le particelle viaggiano con maggiore velocità ed impattano con maggior forza sul substrato, in base all' equazione di Smoluchowski:

$$u = \frac{\epsilon \zeta}{4\mu} E_{\infty}$$

dove u è la velocità elettroforetica delle particelle nel mezzo, ϵ la permittività del mezzo, ζ il potenziale zeta delle particelle, η la viscosità del mezzo e E il campo applicato che può essere considerato idealmente posto all' infinito ma che nella realtà è un campo elettrico che ogni singola particella risente localmente. Diminuire la viscosità equivale ad aumentare la velocità delle particelle, con un miglior impaccamento delle stesse.

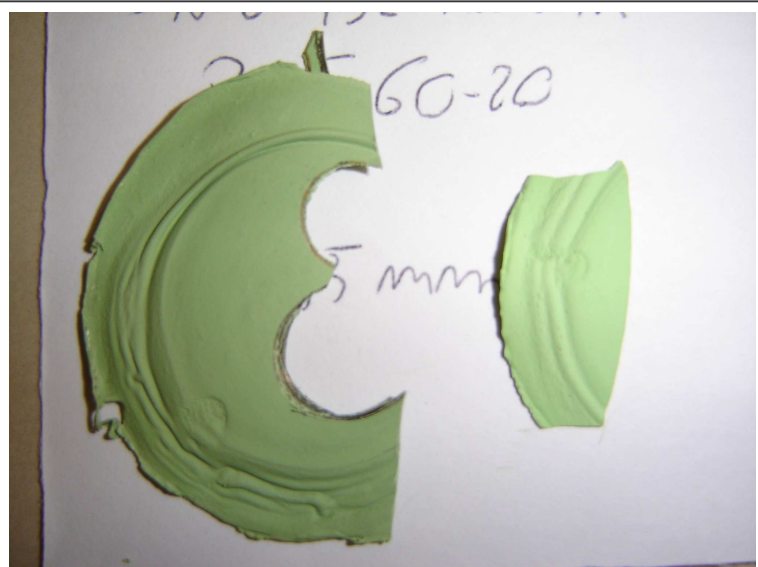


Figura 62: immagine della membrana verde e del pezzo sinterizzato descritti nel testo

Normalmente non sono stati usati mezzi disperdenti particolari, mentre in un caso abbiamo voluto sperimentare la possibilità di usare un tensioattivo, il tween80[®], nome commerciale di un polisorbato. Tuttavia i risultati ottenuti in questo caso ci hanno fatto desistere da ulteriori prove.

Per quanto riguarda i potenziali applicati alle armature degli elettrodi e la conformazione della cella, essi saranno descritti caso per caso, così come le tempistiche di ogni esperimento.

Ogni set di esperimenti corrisponde ad una o più membrane verdi sulle quali sono state condotte più analisi. Abbiamo quindi raccolto gli esperimenti in modo da trattarli tutti in base al substrato utilizzato.

Membrane depositate in capsula petri senza Super P

Abbiamo depositato della polvere PRAXAIR con il PVDF come binder in una capsula petri ottenendo delle membrane spesse tra 0,7 e 1 mm. Una

parte di queste membrane è stata fotografata al SEM assieme ad un pezzo ricavato da essa e messo a sinterizzare a 1100 °C per 10 ore. Un tale processo termico ci è servito per controllare il comportamento della membrana nel processo di sinterizzazione, analizzare la possibilità di un eventuale cambiamento della morfologia del pezzo ed avere una prima stima della qualità ottenibile dopo il passaggio in forno. La figura 63 mostra sia la

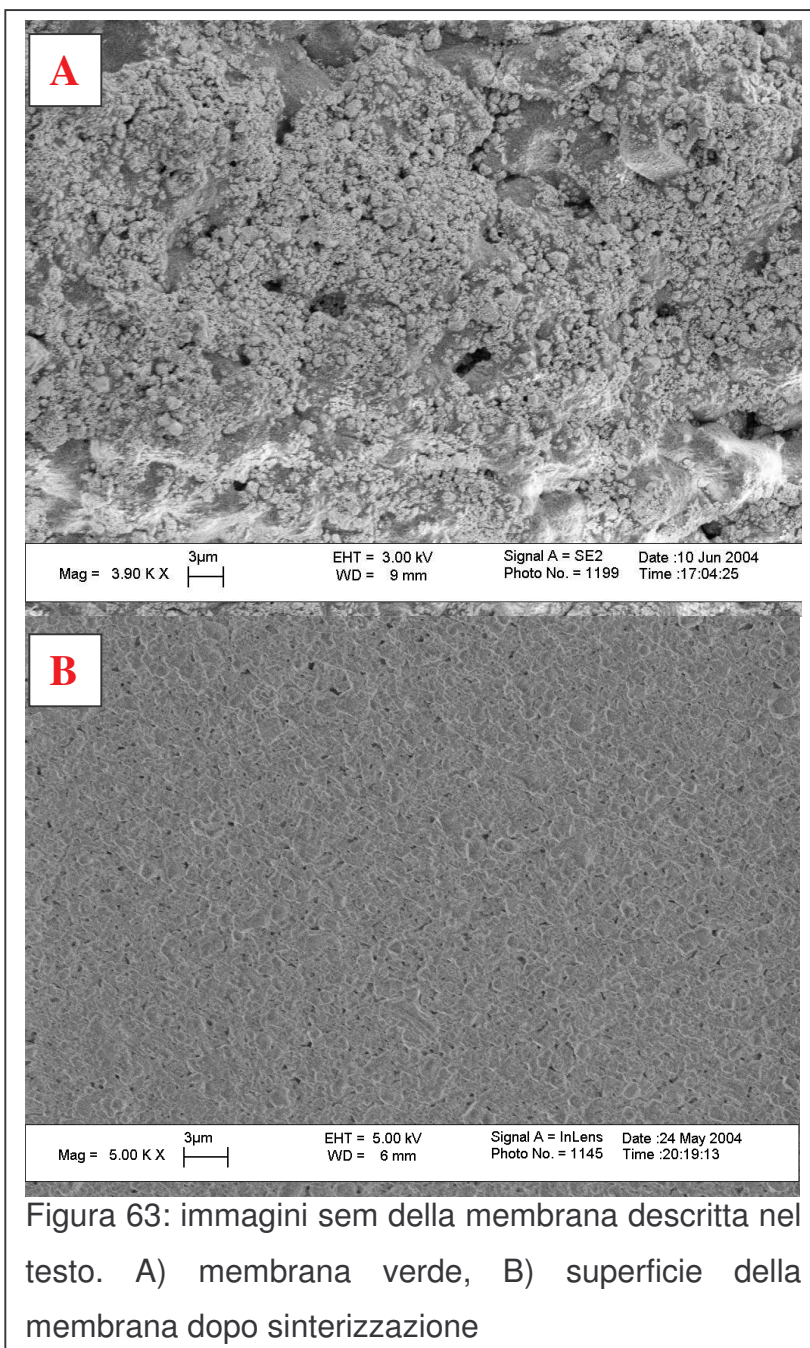


Figura 63: immagini sem della membrana descritta nel testo. A) membrana verde, B) superficie della membrana dopo sinterizzazione

membrana verde sia il pezzo sinterizzato. Analizzando i pezzi ottenuti dopo il passaggio in muffola, è stato possibile notare come non vi sia stata una riduzione macroscopica di dimensioni tale da essere apprezzata ad occhio nudo, contrariamente a quanto riportato per sistemi simili dove si hanno riduzioni nelle dimensioni durante il pretrattamento termico anche pari al 30%. Lo spessore misurato prima e dopo il passaggio in muffola non mostra variazioni significative.

Abbiamo analizzato al SEM sia la membrana non sinterizzata sia la stessa membrana dopo un trattamento termico a 1200 °C per 3 ore. In particolare ci interessava conoscere il tipo di substrato su cui avremmo in seguito depositato e come questo cambiasse con il ciclo termico al quale pensavamo di sottoporre i pezzi una volta terminati gli esperimenti di EPD. I risultati che abbiamo ottenuto sono visibili nella figura 63-A: nel verde delle membrane è riconoscibile la polvere praxair, con il particolato di zirconia che avvolge particelle di ossido di nichel di dimensioni decisamente maggiori. Questa caratteristica della polvere viene persa in parte nel processo di sinterizzazione. In effetti i risultati ottenuti una volta sinterizzato il pezzo, non sono esaltanti: la densificazione ottenuta sembra essere molto elevata, e questo non è affatto un vantaggio per qualcosa che si pensa debba poter essere utilizzato come anodo in una cella elettrochimica. Tuttavia in questa fase l'ottenimento di un buon substrato anodico non era nei nostri obiettivi.

Serio difetto di questa membrana è la mancanza di planarità della capsula in cui è stata depositata, difetto che ha portato ad una membrana a forma concoidale e con una morfologia poco omogenea.

Nonostante questi difetti superficiali, è stato possibile campionare delle parti da usare come substrati per esperimenti EPD. Altre parti sono state prese da una membrana preparata in maniera analoga e con caratteristiche molto simili, segno che il processo di produzione delle membrane è ripetibile.

Abbiamo effettuato esperimenti EPD su queste membrane fustellando campioni di forma circolare e utilizzando gli stessi nella cella con configurazione orizzontale già descritta in precedenza. La concentrazione della polvere in sospensione era pari a 1%_p, e come solvente abbiamo scelto in un caso una miscela di etanolo e acetilacetone nei rapporti 95-5 %_p e nell'altro metanolo puro. In tutti i casi è stato impostato un voltaggio pari a 400 V con una distanza tra i portacorrente pari a 5 mm. La presenza di una membrana fortemente isolante e impermeabile ai solventi utilizzati ha reso possibile l'utilizzo di un voltaggio così elevato senza che si sia manifestato un visibile degrado del solvente. I tempi di deposizione sono compresi tra i 4 e i 5 minuti.

La figura 64 mostra i grafici relativi al profilo della corrente passata nella cella nel tempo della deposizione. Il profilo delle due curve è molto simile, e così i valori di corrente misurati. La deposizione in metanolo presenta dopo circa 2 minuti una sorta di picco, correlabile a nostro avviso ad un inizio di reazione del solvente con i portacorrente, reazione che probabilmente è stata bloccata dall' accumulo di polvere di zirconia che ha migliorato l' impermeabilizzazione del portacorrente su cui era posto il substrato. In entrambi i casi abbiamo avuto dei depositi apparentemente uniformi che sono stati posti a sinterizzare in forno a 1200 °C per 3 ore. Una volta ottenuti i pezzi sinterizzati, abbiamo studiato la morfologia con il SEM, ottenendo le immagini riportate in figura 65. Le pasticche che erano state ricoperte usando l' etanolo come solvente presentano una struttura ricca di cricche e ampiamente fratturata. Nella figura 65-A sono mostrati due esempi emblematici di quanto detto: in uno si è avuto il distacco di parte del deposito ed una rete di cricche passanti molto ampie, mentre nell' altro si può vedere una struttura "a isole" con blocchi di YSZ parzialmente sinterizzata separati da cricche spesse circa 20-30 μm . Al contrario le deposizioni ottenute con il metanolo come solvente (figura 65-B) sono riconoscibili per una migliore morfologia superficiale. Seppure il processo di sinterizzazione non sia terminato, ma si siano formati solo colli tra particelle coese in parte l' un l' altre, è possibile notare tuttavia l' uniformità del deposito lungo la superficie. Nell'

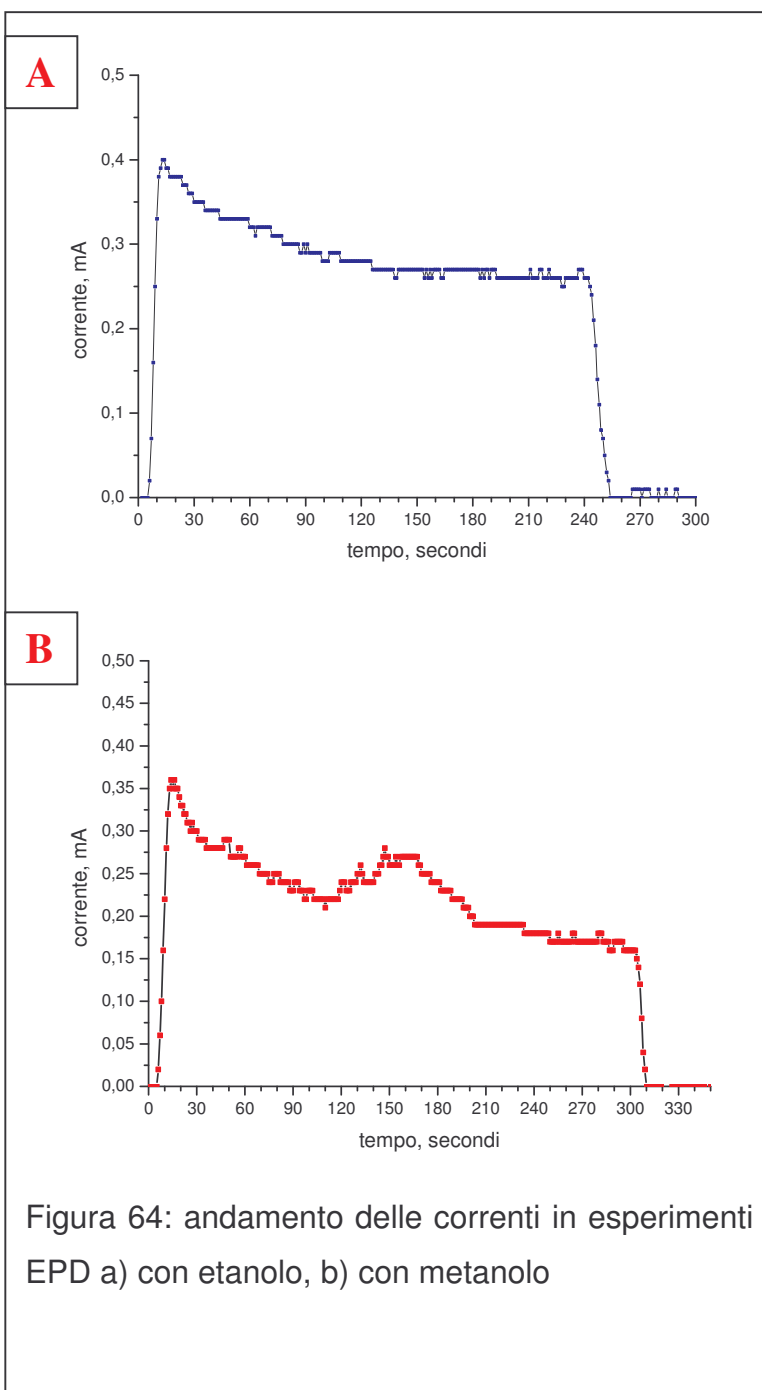


immagine a bassi ingrandimenti sono visibili delle gibbosità date dalla mancata omogeneità del substrato, probabilmente legata alla presenza di grumi non ben amalgamati nella pasta iniziale. La frattura visibile nella stessa immagine, e qualche difetto più piccolo isolato, non sono così imponenti come invece i difetti riscontrati quando abbiamo lavorato con l'etanolo su substrati analoghi.

Con questi risultati incoraggianti come base di partenza, abbiamo iniziato a vagliare la possibilità di migliorare sia il processo di formatura del substrato che quello di deposizione.

Membrane depositate in capsula petri con Super P

Non appena osservate le immagini ottenute al SEM con i substrati anodici sinterizzati, ci è parso evidente che essi necessitavano di una maggiore porosità. Con questa necessità nella mente abbiamo individuato il Super P come un possibile agente porogeno. Il super P è un carbone con particelle submicrometriche ampiamente utilizzato sia dall'industria delle celle al litio che nei laboratori di ricerca in cui vengono utilizzati anodi contenenti

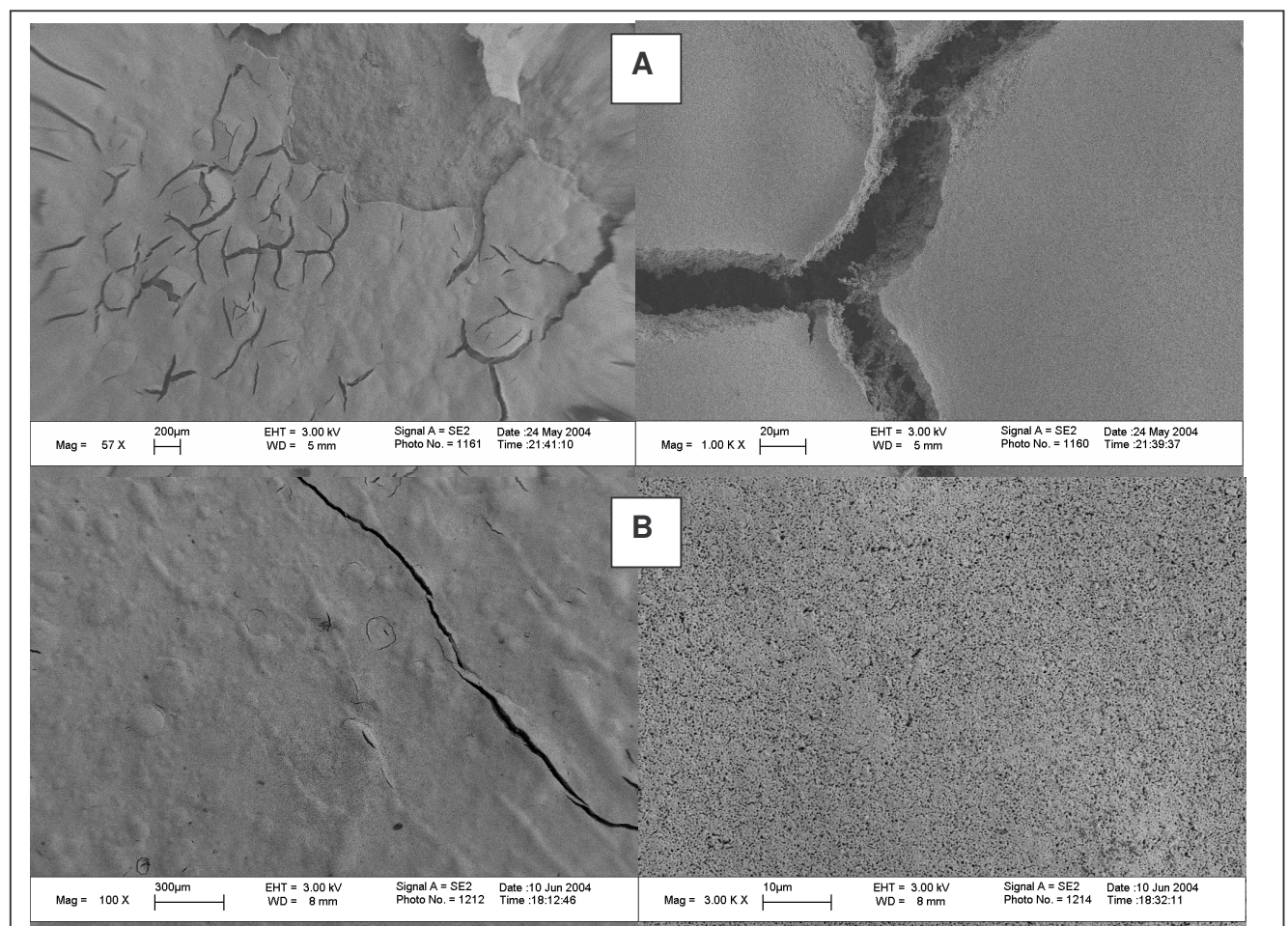


Figura 65: immagini relative ai depositi ottenuti per EPD (A) in etanolo o (B) in metanolo

carbone.

Abbiamo dunque prodotto una nuova membrana, spessa circa 1,1 – 1,2 mm, purtroppo anche questa con una certa segregazione causata dal fondo della capsula petri usata che non è affatto planare, e caratterizzata da una mancata omogeneizzazione in fase di mescolamento. Tenendo presente che i nostri scopi erano altri, ovvero l'ottenimento di una membrana con una porosità aperta e pori micrometrici, abbiamo rimandato ad un secondo tempo la ricerca di uno stampo con fondo realmente piatto dove poter depositare e abbiamo valutato la presenza di rugosità sulla superficie non influente per i fini preposti.

Una prima prova che abbiamo fatto su questo substrato è stata la valutazione della variazione delle dimensioni tra il verde ed il sinterizzato. Dopo aver posto un pezzetto di

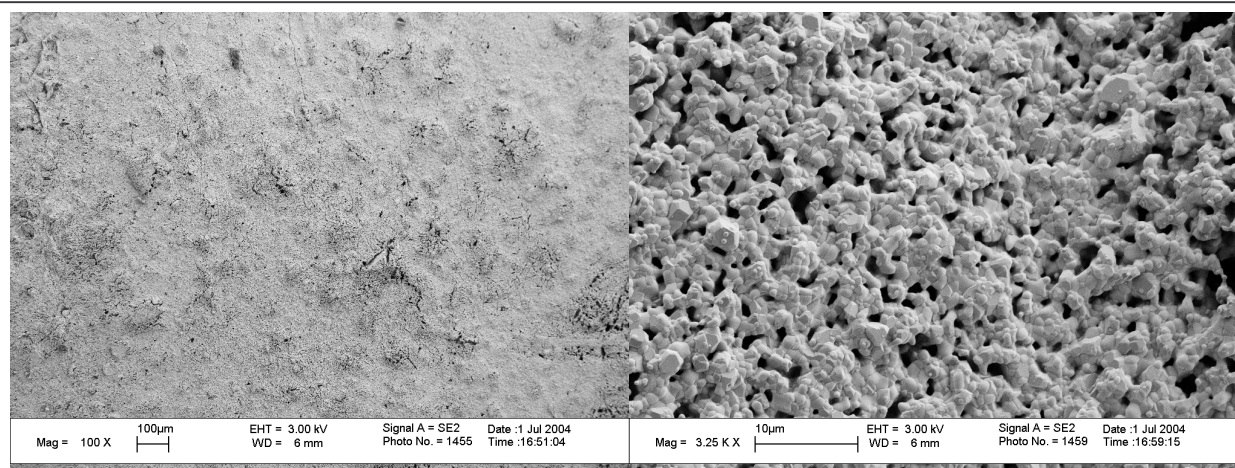


Figura 66: micrografie relative alla superficie di un substrato sinterizzato inizialmente contenente carbone

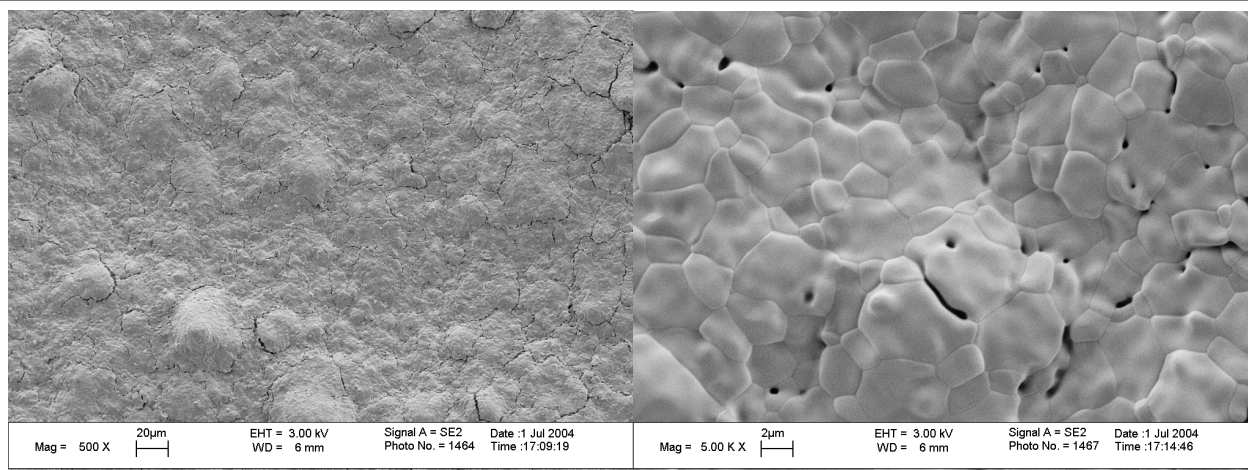


Figura 67: depositi sinterizzati di YSZ su substrati porosi. Micrografie a vari ingrandimenti registrate al SEM

membrana in forno a 1400 °C per due ore abbiamo ottenuto un cermet che non mostrava una variazione di spessore significativa. Andando a studiarne la microstruttura (figura 66), abbiamo capito di aver praticamente raggiunto l'obiettivo prefissatoci: la superficie dei

pezzi sinterizzati ha mostrato, infatti, una porosità molto maggiore di quanto visto in precedenza nelle membrane in cui era assente l' agente porogeno.

Su queste membrane sono stati condotti differenti set di prove di deposizione elettroforetica.

Inizialmente abbiamo provato a depositare con una procedura simile a quanto fatto in precedenza, adoperando dunque voltaggi elevati (400 V) e concentrazioni in sospensione basse, 1 %_p di polvere di YSZ, in metanolo. I depositi verdi ottenuti sono stati sinterizzati in muffola a 1400 °C per due ore. I risultati sono stati incoraggianti: il processo di sinterizzazione è stato tale da garantire una copertura completa del campione e una discreta densificazione. In figura 67 sono riportate alcune immagini SEM dei depositi ottenuti dalle prove descritte.

Arrivati a questo punto vorremmo ricapitolare i dati fin qui raccolti:

1. nel tempo abbiamo standardizzato i parametri della deposizione elettroforetica, trovando un giusto compromesso tra tempo di deposizione, voltaggio imposto e caratteristiche della sospensione
2. abbiamo creato dei

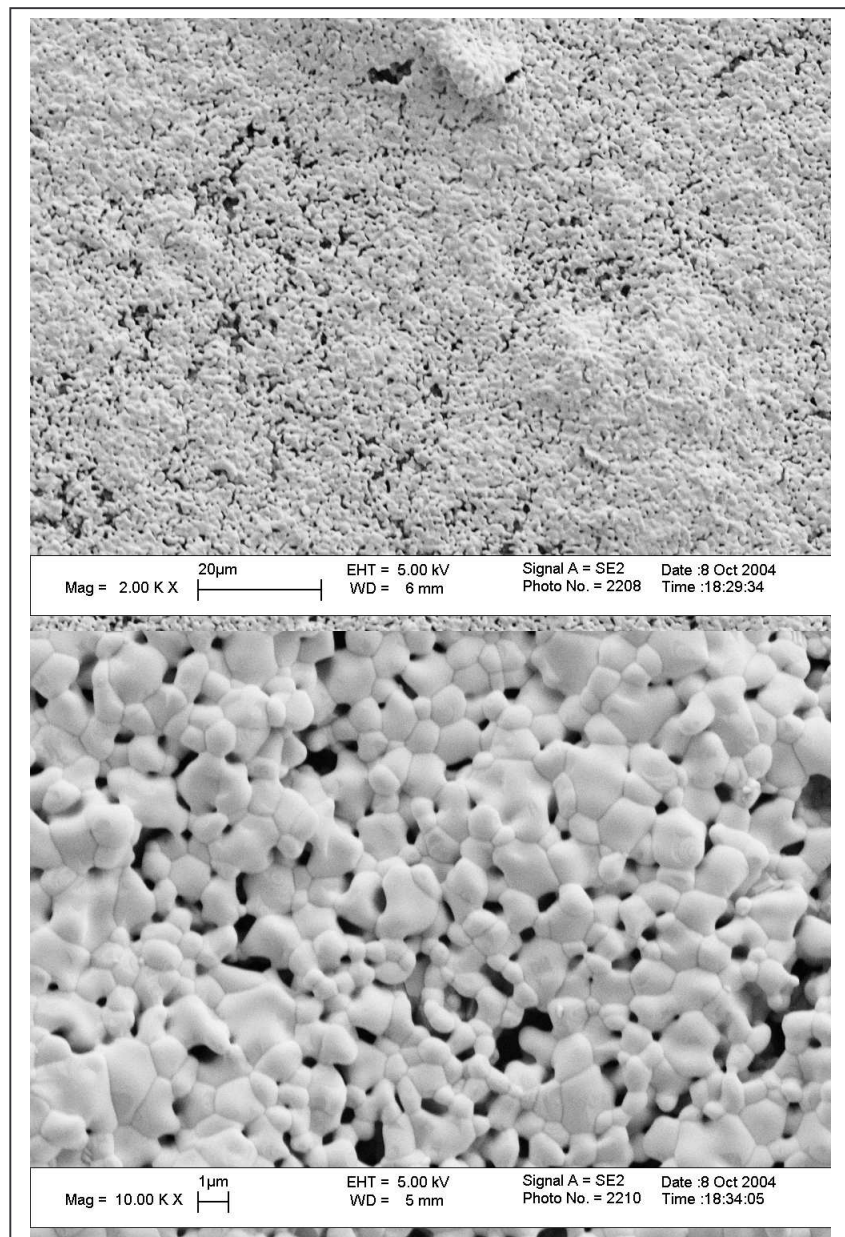


Figura 68: immagini relative alla superficie di un deposito di YSZ ottenuto per EPD e sinterizzato a 1300 °C per 6 ore

substrati adatti ai nostri scopi e trovato il modo di depositare direttamente sui pezzi non sinterizzati, con il duplice vantaggio di risparmiare a campioni porosi lo stress di un passaggio a temperature elevate e di riuscire ad ottenere dei depositi sufficientemente densi e coesi alla superficie del substrato.

Membrana depositata in stampo creato ad hoc

È stato preparato uno stampo in vetro con fondo piatto, dove è stata formata una membrana, con composizione simile alla precedente, di diametro pari a 10 cm e spessa circa 0,8 mm, senza disomogeneità apparenti.

Da questa membrana è stato tagliato un pezzo di forma rettangolare lungo circa 4 cm e largo 1,5 cm. Sul pezzo tagliato è stato condotto un esperimento EPD usando la cella con configurazione verticale. L'uso di questa cella ha comportato un problema nella scelta dei parametri sperimentali, ed in particolare del voltaggio applicato ai portacorrente: la natura della cella è tale da mettere in contatto il solvente usato per disperdere la polvere di zirconia direttamente con un'ampia superficie delle piastre metalliche a cui è applicato il voltaggio. C'era dunque il rischio più che ragionevole che vi fosse una reazione di decomposizione del solvente tale da rendere impossibile la deposizione elettroforetica. Abbiamo risolto questo problema in maniera molto semplice andando a creare un rivestimento di PVDF direttamente su una delle due piastre metalliche rendendola praticamente isolante. Abbiamo quindi condotto il nostro esperimento di EPD ottenendo alla fine un deposito abbastanza omogeneo su tutto il campione.

A questo punto, tagliando il substrato ed il deposito in più parti, abbiamo iniziato a studiare in maniera sistematica la sinterizzazione della zirconia così depositata su questa tipologia di substrati. Ad ogni campione inserito nella muffola è stato aggiunto un pezzo di substrato in modo da poter fare un raffronto al SEM tra il substrato senza deposito e quello con deposito. Le temperature studiate sono state 1300 e 1350 °C, i tempi di sinterizzazione hanno visto il plateau durare 4, 5 o 6 ore.

In figura 68 abbiamo riportato alcune immagini SEM dei campioni sinterizzati a 1300 °C per 6 ore. Si vede chiaramente che il processo di sinterizzazione non è affatto compiuto in maniera completa. D'altronde è ben chiaro che non è plausibile pensare ad un processo ad elevata temperatura che duri troppo tempo in attesa che la densificazione della zirconia abbia luogo perché contemporaneamente si potrebbe avere la diffusione del nichel nel

deposito, con deterioramento sia delle proprietà elettrocatalitiche del substrato, sia di quelle legate alla conducibilità ionica della zirconia.

Alzando la temperatura nella muffola di 50 °C, invece abbiamo ottenuto dei risultati particolarmente interessanti. I depositi ottenuti dopo un tempo di permanenza in muffola pari a 6 ore, infatti, mostrano una densificazione praticamente completa, come è possibile vedere nella figura 69 che riporta alcune immagini SEM relative alla superficie del deposito, qui rappresentata a vari ingrandimenti, e alla sezione del pezzo.

In pratica questo è il risultato che ci prefiggevamo inizialmente: la deposizione di uno strato di zirconia denso e spesso meno di 10 micrometri su un cermet poroso.

È stata verificata la distribuzione del nichel, analizzandone l' eventuale presenza nel deposito, e una misura dell' effettiva porosità del substrato.

La prima analisi è stata condotta direttamente al SEM sfruttando il rilevatore di raggi X emessi dai campioni analizzati (EDX) al microscopio elettronico. Andando a studiare l' intensità della radiazione $K\alpha_1$ del nichel lungo la sezione del deposito è possibile avere

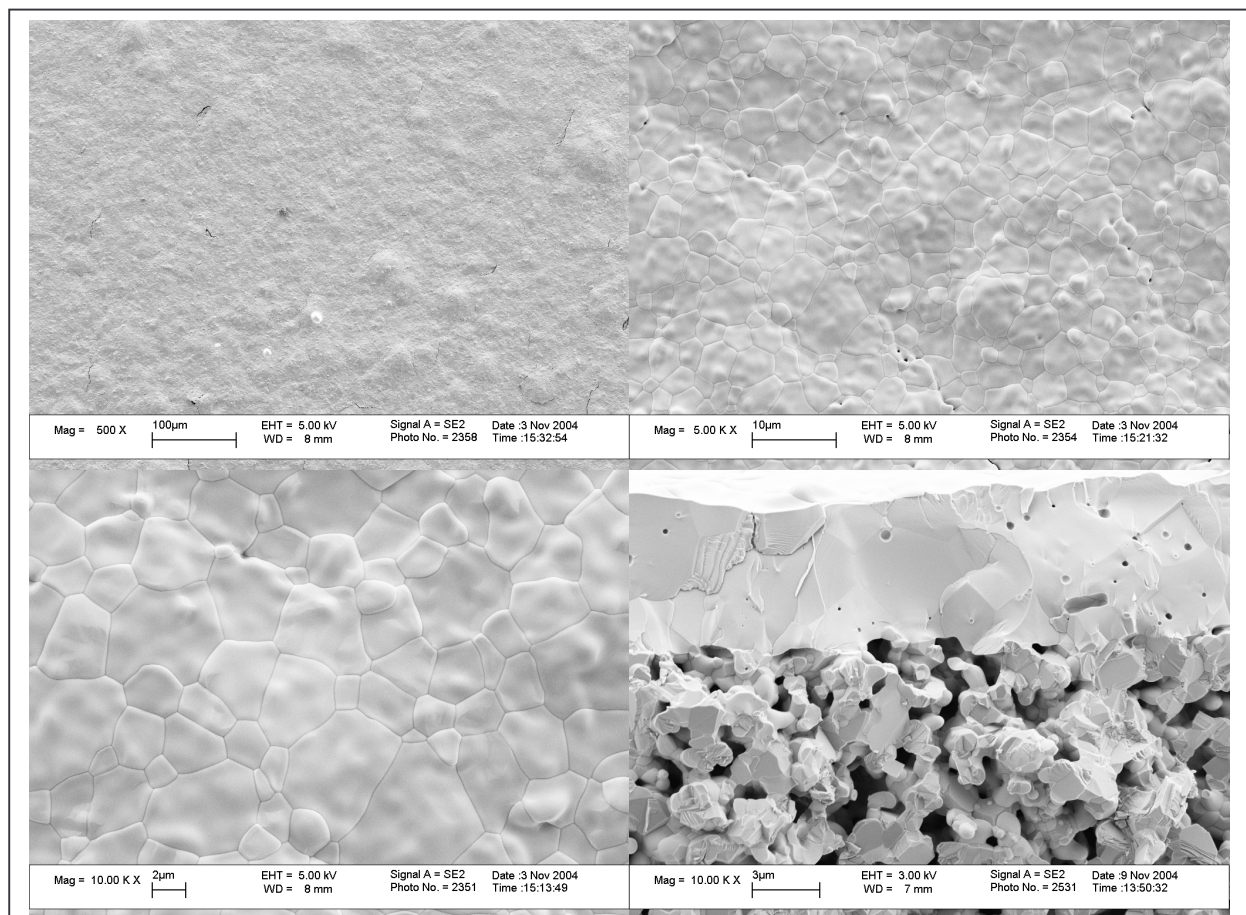


Figura 69: micrografie della superficie di un deposito di YSZ sinterizzato su un substrato poroso a vari ingrandimenti e sezione dello stesso deposito.

una misura semiquantitativa del nichel presente. Dalle nostre misure non risulta che nel deposito denso vi siano tracce di nichel, o almeno non ve ne è una quantità tale da essere sopra il limite di rilevabilità dell'EDX (figura 70).

Le misure relative alla porosimetria, invece, sono state effettuate su substrati anodici che hanno condiviso lo stesso trattamento termico dei pezzi con i depositi. La figura 71 mostra la distribuzione dei pori in un anodo commerciale, nel substrato passato in muffola per 4 ore a 1350 °C e in quello che invece è rimasto a 1350 °C per 6 ore. La porosità ottenuta è molto simile a quella riscontrata nel campione commerciale.

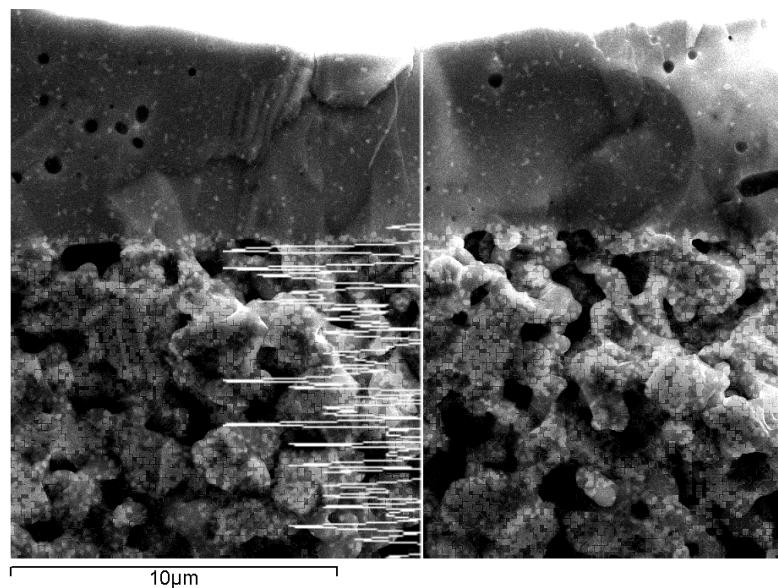


Figura 70: immagine in sezione del deposito visto in figura 69 e grafico relativo alla concentrazione di nichel rilevata tramite analisi EDX

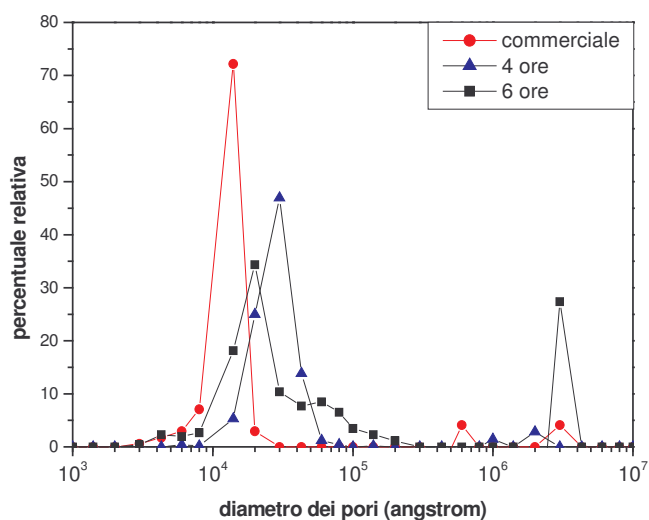


Figura 71: andamento della porosità nei substrati ottenuti nei nostri laboratori confrontati con un campione commerciale

Prove sperimentali con differente configurazione dei substrati

Uno dei problemi riscontrati nel tempo con l' apparato sperimentale per campioni di dimensioni maggiori di 1 cm^2 è l' impossibilità di poter controllare visivamente cosa succede durante le deposizioni e la necessità di dover estrarre a fine esperimento il campione solo dopo l' evacuazione della sospensione, con conseguente perdita della stessa sospensione.

Per risolvere queste difficoltà abbiamo sviluppato un tipo di cella tale che sia possibile operare con campioni di dimensioni discrete, che sia possibile controllare visivamente l' andamento della deposizione, e che possa essere possibile estrarre il campione controllando nel contempo che quest' operazione non comporti un danno per il campione stesso.

La struttura della cella che è stata costruita è stata già descritta nella parte relativa all' apparato strumentale. In quest' occasione vogliamo sottolineare come si sia sviluppato un sistema di deposizione tale che il target non è posto direttamente a contatto con i portacorrente e questo ha portato ad un vantaggio, quello di poter posizionare il target in una posizione intermedia tra le armature ed avere quindi un maggiore campo elettrico, ma anche ad uno svantaggio: il solvente è a contatto con entrambe le armature e si rischia di attivare delle reazioni di degradazione non appena si applica un campo troppo elevato.

Per evitare una tale eventualità, abbiamo deciso di



Figura 72: fotografia del verde del deposito di YSZ ottenuto per EPD in presenza di Tween80

ricoprire di un sottile strato di PVDF una delle armature, in modo da poter proteggere in qualche modo l' integrità della sospensione.

Infine abbiamo cercato di migliorare la stabilità della sospensione aggiungendo al sistema solvente/polvere una quantità minima (poco meno di 1%_p) di Tween80®, un polisorbato commerciale che dovrebbe avere la funzione di stabilizzare il colloide per effetto sterico. La natura organica della molecola è tale che, adsorbito sulla particella nella sua parte polare, rimane con la catena immersa nel solvente producendo così una barriera alla coagulazione a causa dell' ingombro sterico. Una volta in muffola il disperdente utilizzato dovrebbe bruciare senza lasciare traccia nel campione.

La membrana utilizzata è stata ritagliata da una già esaminata in precedenza, per avere una sorta di feedback anche rispetto al lavoro passato. Abbiamo deciso di utilizzare la membrana già esaminata sia con la deposizione in etanolo che in metanolo.

Da questa membrana è stato tagliato un pezzo lungo circa 3 cm e largo poco più di 2 cm. A questo punto abbiamo condotto un esperimento EPD sul pezzo tagliato usando la cella con la configurazione già descritta. L' uso di questa cella ha comportato l' accortezza sperimentale di immergere l' intera cella nella sospensione di metanolo, YSZ e tween80® così da non avere difficoltà con la tenuta della cella stessa. La sospensione sviluppata presentava una concentrazione di polvere di YSZ pari a 0,5%_p.

La deposizione per EPD è stata fatta imponendo un voltaggio di 100 V tra le armature per circa 2 minuti. L' immagine del campione così ottenuto è mostrata in figura 72. Il campione mostra una strana colorazione giallo-bruno, che noi abbiamo attribuito alla presenza del tween80®, o ad un inizio di degradazione del solvente.

Il pezzo così ottenuto è stato posto a sinterizzare con la procedura sviluppata in precedenza con una temperatura di plateau pari a 1350 °C e un tempo di permanenza a questa temperatura pari a 6 ore.

In figura 72 abbiamo riportato alcune immagini SEM del campione sinterizzato. Si vede chiaramente che il processo di sinterizzazione non è affatto compiuto in maniera completa, anche se la porosità residua è tale da far pensare alla necessità solo di un piccolo aggiustamento in termini di temperatura. Abbiamo interpretato questo risultato alla luce della presenza del disperdente come una porosità indotta dalla fase organica, che quindi dovrà essere miscelata in misura inferiore per le prove future. Per il resto, il campione mostra un' omogeneità invidiabile ed uno spessore inferiore ai 10 µm. La ricopertura sul substrato è completa e non ci sono stati problemi di delaminazione, salvo quelli avuti nel

momento in cui è stato necessario creare una frattura per poter vedere la sezione e che sono visibili in parte nelle micrografie presentate nella figura 73.

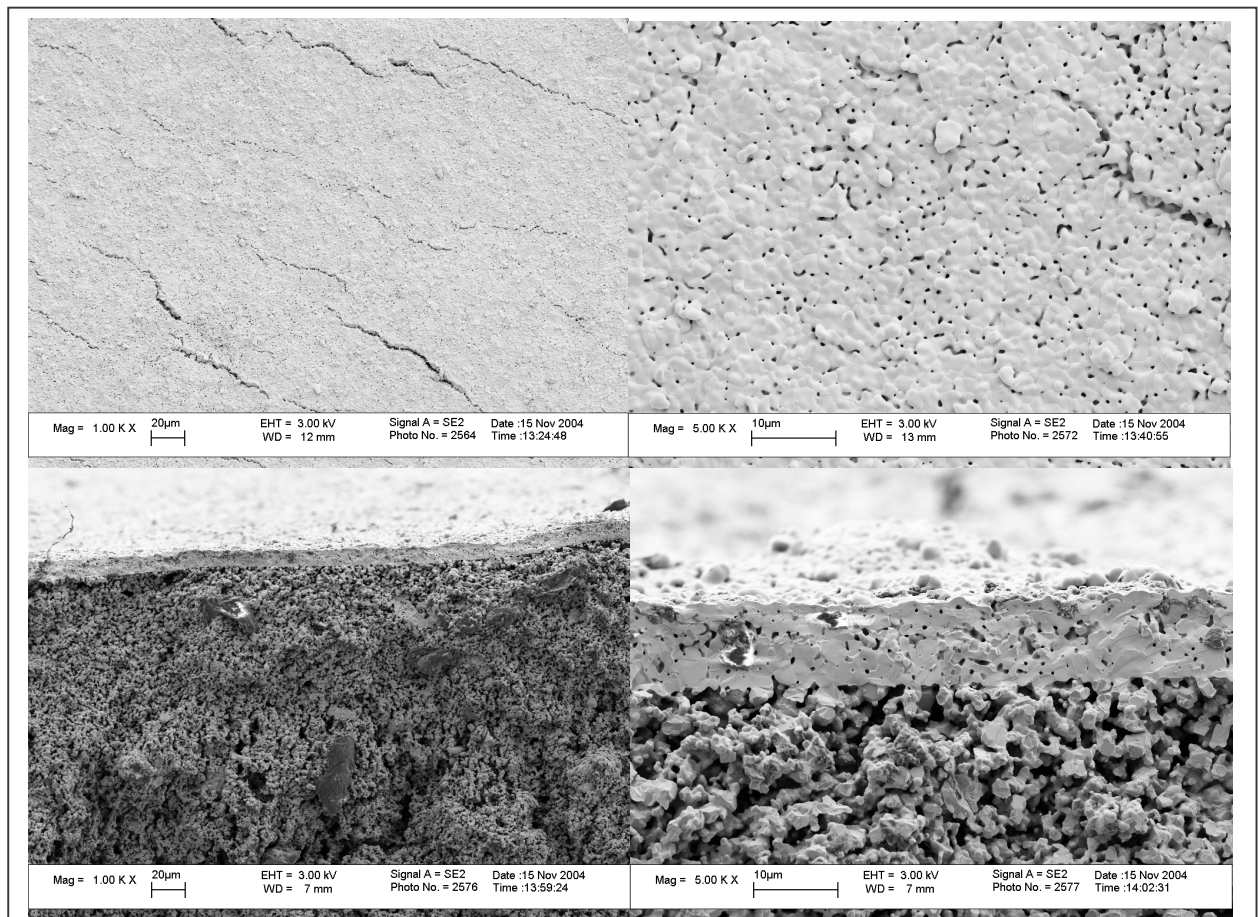


Figura 73: micrografie a differenti ingrandimenti della superficie del deposito di YSZ cosinterizzato sul substrato e sezione dello stesso deposito.

Conclusioni

Il lavoro di dottorato svolto in questi ultimi anni è consistito nella ricerca di una tecnica di deposizione elettroforetica di strati spessi di ossidi ceramici, ed in particolare di YSZ, su substrati porosi per un utilizzo in celle a combustibile ad ossidi solidi.

Tra i risultati raggiunti c'è innanzitutto una migliore conoscenza dell' EPD come tecnica di deposizione e l' esplorazione della possibilità di applicazione della tecnica su varie tipologie di substrati, con l' ottenimento di una procedura abbastanza standardizzata. Nei prossimi sviluppi intendiamo valutare la possibilità di inserire tra i componenti della sospensione dei disperdenti tali da rendere stabile i colloidi senza tuttavia interferire troppo nella formatura del pezzo finale.

È stato inoltre sviluppato in concomitanza un metodo di formatura di materiali anodici che ha permesso di poter effettuare la deposizione direttamente su substrati verdi, risultato questo altamente innovativo nel campo in cui è applicato e che comporta una serie di vantaggi di tipo economico e legati alla semplificazione dei processi di formatura di celle SOFC.

Sui substrati prodotti nei nostri laboratori siamo riusciti a depositare dei film spessi meno di 10 μm e densi su substrati ancora sufficientemente porosi. Lo scale-up della tecnica verso l' ottenimento di pezzi ceramici commercialmente più appetibili è uno degli sviluppi che abbiamo dato alle nostre ricerche.

Bibliografia

1. Carlo Rubbia, L' atomo che piace ai verdi, dossier su <http://www.galileonet.it> del 1 Gennaio 1999
2. Rapporto WETO L-2985, disponibile all' indirizzo http://europa.eu.int/comm/research/energy/gp/gp_pu/article_1100_en.htm, Lussemburgo: Ufficio delle pubblicazioni ufficiali delle Comunità europee, 2003
3. Michel Broussely, Graham Archdale, Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years, *Journal of Power Sources* 136 (2004) 386–394
4. Grove WR. *Philos Mag* 1839;14:127–30
5. Kerry-Ann Adamson, Alexandra Baker & David Jollie, Fuel Cell Systems: A survey of worldwide activity, articolo tratto da <http://www.fuelcelltoday.com>, Dicembre 2004
6. K. Joon, Fuel cells – a 21st century power system, *Journal of power sources*, 71, 1998, 12-18
7. A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, Fuel cells, an alternative to standard sources of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 297–306
8. C. Song, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today* 77 (2002) 17–49
9. A.J. Appleby, Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects, *Energy*, vol. 21, No 7/8, 521-653
10. M.A.J. Cropper, S. Geiger, D.M. Jollie, Fuel cells: a survey of current developments, *Journal of Power Sources* 131 (2004) 57–61
11. G.A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston, N.M. Sammes, Novel applications for micro-SOFCs, *Journal of Power Sources* 86 2000 376–382
12. Wolfgang Drenckhahn SOFC in Dispersed Power Generation, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 861-863

13. A. U. Dufour, Fuel cells – a new contributor to stationary power, *Journal of Power Sources*, 71, 1998, 19-25
14. L. Sjunnesson, Utilities and their investments in fuel cells, *Journal of Power Sources*, 71, 1998, 41-44
15. W. Drenckhahn, SOFC in Dispersed Power Generation, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 861±863
16. T. Alston, K. Kdall, M. Palin, M. Prica, P. Windibank, A 1000-cell SOFC reactor for domestic cogeneration, *Journal of power sources*, 71, 1998, 271-274
17. N.M. Sammes, R. Boersma, Small-scale fuel cells for residential applications, *Journal of Power Sources* 86 2000 98–110
18. EUR 20198 —External Costs Research results on socio-environmental damages due to electricity and transport, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003
19. R. A. George, N. F. Bessette, Reducing the manufacturing cost of tubular SOFC technology, *Journal of power sources*, 71, 1998, 131-137
20. EUR 20718 - European Fuel Cell and Hydrogen Projects 1999-2002, Lussemburgo: Ufficio delle pubblicazioni ufficiali delle Comunità europee, 2003
21. EUR 20719 IT, Energia dell' idrogeno e celle a combustibile, Lussemburgo: Ufficio delle pubblicazioni ufficiali delle Comunità europee, 2004
22. W. Nernst, *Z. Elektrochem.* 43 (1899) 727
23. J.B. Goodenough, Ceramic Solid Electrolyte, *Solid State Ionics*, 94, 1997, 17-25
24. S.M. Haile, Materials for fuel cells, *Materialstoday*, marzo 2003, 24-29
25. Osamu Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*, 45, 2000, 2423–2435
26. S. M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*, 51, 2003, 5981-6000
27. BA Van Hassel, T Kawada, N Sakai, H Yokokawa, M Dokiya, HJM Bouwmeester: Oxygen permeation modelling of perovskites. *Solid State Ionics* 1993, 66:295-305.
28. Riess I, Godickemeier M, Gauckler U: Characterization of SOFC based on mixed ionic electronic conductors or solid electrolytes. *Solid State Ionics* 1996,
29. F.M.B. Marques, L.M. Navarro, Performance of double layer electrolyte cells – Part I: Model behavior, *Solid State Ionics*, 90, 1996, 183-192
30. J.P.P. Huijsmans, Ceramics in solid oxide fuel cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 2001, 317-323

31. E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbrist, Materials and technologies for SOFC-components, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1805–1811
32. Brian CH Steele, Ceramic ion conducting membranes, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1996, 664-691
33. A.J. McEvoy, Review article - Thin SOFC electrolytes and their interfaces– A near-term research strategy, *Solid State Ionics* 132 (2000) 159–165
34. S. de Souza, S.J. Visco, L.C. de Jonghe, *Solid State Ionics* 98 (1997), 57,
35. J.W. Kim, A.V. Virkar, K.Z. Fung, K. Mehta, S.C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 69.
36. C. Wang, W.L. Worrell, S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A864.
37. T. Tsai, E. Perry, S. Barnett, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L130.
38. P.K. Srivastava, T. Quach, Y.Y. Duan, R. Donelson, S.P. Jiang, F.T. Ciacchi, S.P.S. Badwal, *Solid State Ionics* 99 (1997) 311.
39. S. L. Swartz, D. Collins, Low-Cost Manufacturing of Multi-Layer Ceramic Fuel Cells, 2003 Fuel Cell Annual Report
40. S.P.S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramics International*, 22, 1996, 257-265
41. M. Dokiya, SOFC system and technology, *Solid State Ionics*, 152-153, 2002, 383-392
42. 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*, 6 (2002) 433–455
43. N.Q. Minh Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993;76(3):563–88.
44. Hyuk Kim, Seungdoo Park, John M. Vohs, and Raymond J. Gorte, Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 7, A693-A695, 2001,
45. A. Bieberle, L.J. Gauckler, State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂–H₂O/YSZ, *Solid State Ionics* 146 (2002) 23–41
46. Fukunaga H, Manabu I, Sakaki K, Yamada K: The relationship between the overpotential and the three phase boundary length. *Solid State Ionics* 1996
47. S. Nagata, A. Momma, T. Kato, Y. Kasuga, Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer, *Journal of Power Sources* 101, 2001, 60-71

48. Yi Jiang and Anil V. Virkar, A High Performance, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Operating on Direct Alcohol, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 7, A706-A709, 2001
49. H. Kim, S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 7, A693-A695, 2001
50. Michihisa Koyama, Ching-ju Wen, Takuya Masuyama, Junichiro Otomo, Hiroshi Fukunaga, Koichi Yamada, Koichi Eguchi, and Hiroshi Takahashi, The Mechanism of Porous $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Cathodes Used in Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 7, A795-A801, 2001
51. Kleitz M, Dessemond L, Jiminez R. Pettibon F, Herbin R, Marchand E: Micromodelling of the cathode and experimental approaches. In *Proceedings of the 2nd European SOFC Forum*. Edited by Thorstensen B. Switzerland: U Bessel; 1996:579-597.
52. Minh, N. Q., Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 563-588
53. Carini GF, Anderson HU, Aparlin DM, Nasrallah MM. *Solid State Ionics* 1991; 49:233-43.
54. B.C.H. Steele, *J. Mater. Sc.*, 36, 1053-1068, (2001)
55. S.P.S. Badwal, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics*, 143, 2001, 39-46
56. F.J. Gardner, M.J. Day, N.P. Brandon, M.N. Pashley, M. Cassidy, SOFC technology development at Rolls-Royce, *Journal of Power Sources*, 86, 2000, 122-129
57. A.O. Isenberg, *Solid State Ion.* 3/4 (1981) 431.
58. T. Setogushi, T. Inou, H. Takebe, K. Eguchi, K. Morinaga, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1993) 2875.
59. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.I. Exartos, *Mater. Lett.* 10 (1990) 6.
60. M. Schmidt, The Hexis Project: Decentralised electricity generation with waste heat utilisation in the household, *Fuel Cells Bulletin*, 2, 1, october, 1998, 9-11
61. H. Kim, S. Park, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 7, 2001, A693-A695
62. K.S. Weil, C.A.Coyle, J.S. Hardy, J.Y.Kim, G.G. Xia, Alternative planar SOFC sealing concepts, *Fuel Cells Bulletin*, maggio 2004

63. W. Winkler, J. Krüger, Design and manufacturing of a tubular solid oxide fuel cell combustion system, *Journal of Power Sources*, 71, 1998, 244-248
64. J.R. Ferguson, J.M. Fiard, R. Herbin, Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 58, 1996, 109-122
65. S. Campanari, Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module, *Journal of Power Sources*, 92, 2001, 26-34
66. Global Thermoelectric Inc. Annual report 2001
67. A. Casanova, A consortium approach to commercialized Westinghouse solid oxide fuel cell technology, *Journal of power sources*, 71, 1998, 65-70
68. V. KaraKoussis, N.P. Brandon, M. Leach, R. Van der Vorst, The environmental impact of manufacturing planar and tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 101, 2001, 10-26
69. Pal, U. B. and Singhal, S. C., Electrochemical vapor deposition of yttria-stabilized zirconia Film. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 2937-2941;
70. Suzuki M., Sasaki H., Otoshi S., Kajimura A., Sugiura N. and Ippommatsu M., High performance solid oxide fuel cell cathode fabricated by electrochemical vapor deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, 1928-1931;
71. Cao G. Z., Brinkman H. W., Meijerink J., De Vries K. J. and Burggraaf A. J., Pore narrowing and formation of ultrathin yttria-stabilized zirconia layers in ceramic membranes by chemical vapor/electrochemical vapor deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 2201-2208
72. Unal O., Mitchell T. E. and Heuer A. H., Microstructures of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electron beam-physical vapor deposition coating on Ni-base superalloys. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77, 984-992.
73. Chen C. H., Nord-Varhaug K. and Schoonman J., Coating of yttria-stabilized zirconia (YSZ) thin films on Gadolinia-doped ceria (GCO) by the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1996, 4, 189-194
74. Tsai T. and Barnett S. A., Bias sputter deposition of dense yttria-stabilized zirconia films on porous substrates. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 3084-3087
75. Mehta K., Xu R. and Virkar A. V., Two-layer fuel cell electrolyte structure by sol-gel processing. *J. Sol-gel Sci. and Tech.*, 1998, 11, 203-207

76. Changrong Xia , Shaowu Zha, Weiguang Yang, Ranran Peng, Dingkun Peng, Guangyao Meng, Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process, *Solid State Ionics* 133 (2000) 287–294
77. De Souza S., Visco S. J. and De Jonghe L. C., Reduced-temperature solid oxide fuel cell based on YSZ thin-film electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, L35-L37
78. De Souza S., Visco S. J. and De Jonghe L. C., Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57-61
79. 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* 131 (1-2) (2000), 79-96
80. G. M. BOSE, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 43 (1745) 419
81. Hamaker HC, Verwey EJW, “The Role of the Forces Between the Particles in Electrodeposition and Other Phenomena” 1940, *Trans Farad. Soc.*, 36, 180-185
82. Tassel J. V. and Randall C. A., Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT films. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, 955-958.
83. Maiti H. S., Datta S. and Basu R. N., High-Tc superconductor coating on metal substrate by an electrophoretic technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72, 1733-1735
84. O. Van der Biest, S. Put, G. Anné, J. Vleugels, Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 779–785
85. K. Moritz, E. Müller, Shaping of ceramic bodies from oxide:nonoxide powder mixtures by electro-phoresis, *Ceram. Trans. Ceramic Proc. Sci.*, Westerville (Ohio, USA), 83 (1998) 265–272
86. Sarkar P., Huang X. and Nicholson P. S., Zirconia/alumina functionally gradient composites by electrophoretic deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 1055-1056
87. S. Put, J. Vleugels, G. Anne´, O. Van der Biest, Functionally graded ceramic and ceramic_/metal composites shaped by electrophoretic deposition, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 222 (2003) 223-232
88. Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition - mechanisms, myths and materials, in “ Electrophoretic Deposition: Fundamentals And Applications”, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 39, (2004) 787– 801

89. P. M. Biesheuvel, H. Verweij, Comment on “electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials” by Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim and P. S. Nicholson (J. Mater. Sci. 39 (2004) 787), JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 7081 – 7083 LETTERS
90. A. R. Boccaccini, Editorial: Electrophoretic deposition: fundamentals and applications in materials science, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 39 (2004) 769– 770
91. P. Sarkar, P. S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 79 (8), 1996, 1987-2002
92. James RO, Davis JA, Leckie J.O. 1978, J. Colloid Int. Sci., 65 (2), 331-344
93. G. Wang, P. Sarkar, P.S. Nicholson, “Influence of Acidity on Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol”, J. Amer. Ceram. Soc., 80, 4, 1997, 965-965
94. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948
95. Hao Y, Haber S, Electrophoretic motion of a charged spherical particle normal to a planar dielectric wall, International Journal of Multiphase Flow, 24, 1998, 793-824
96. A. Moncho, F. Martinez-Lopez, R. Hidalgo-Alvarez Comparative study of theories of conversion of electrophoretic mobility into ζ -potential , Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 192 (2001) 215–226
97. Keh HJ, Anderson JL, 1985, Boundary effects on electrophoretic motion of colloidal spheres, J. Fluid. Mech., 153, 417-439
98. S A. Guelcher , Y. Solomentsev, J. L. Anderson, Aggregation of pairs of particles on electrodes during electrophoretic deposition, Powder Technology 110 2000 90–97
99. M. Giersig, P. Mulvaney, Formation of ordered two-dimensional gold colloid lattices by electrophoretic deposition, J. Phys. Chem. 97, 1993 6334–6336.
100. M. Giersig, P. Mulvaney, Preparation of ordered colloidal monolayers by electrophoretic deposition, Langmuir 9 1993 3408–3413.
101. M. Trau, D.A. Saville, I.A. Aksay, Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces, Langmuir 13 1997 6375–6381.
102. S.-R. Yeh, M. Seul, B.I. Shaiman, Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced flow, Nature 386 1997 57–59.
103. M. Bohmer, In situ observation of two-dimensional clustering during electrophoretic deposition, Langmuir 12 1996 5747–5750.

104. Ceco Dushkin, Tetsuya Miwa, Kuniaki Nagayama, Gravity effect on the electric field deposition of two-dimensional particle arrays, *Chemical Physics Letters* 285 1998 259–265
105. I. Zhitomirsky, A. Petric, Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, (2000), 2055-2061
106. D.R. Brown F. W. Salt "The Mechanism of Electrophoretic Deposition", *J. Appl. Chem.*, 15, 40-48, 1963
107. Hiroya Kodama, Kimiya Takeshita, Takeaki Araki and Hajime Tanaka, Fluid particle dynamics simulation of charged colloidal suspensions, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) L115–L123
108. Koelmans H. 1955, *Philips Res. Rep.* 10, 161-193
109. O.O.Van der Biest, L.J.Vandeperre, "Electrophoretic deposition of materials", *Annual Reviews*, (1999) 327-352
110. J.Will, M.K.M.Hruschka, L.Gubler, L.J.Gaukler, "EPD of zirconia on porous anodic substrates", *Journal of the American Ceramic Society*, 84 [2], (2001) 328-332
111. El-Sherik A. M., Sarkar P. and Petric A., Electrophoretic deposition of lanthanum gallate solid electrolyte coatings on cathode substrates. *Proceedings of the Third International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, ed. T.A. Ramanarayanan, 1998, vol. 97±24, pp. 643-650
112. F. Harbach, H. Nienburg, Homogeneous Ceramic Components through Electrophoretic Deposition from Stable Colloidal Suspensions – I. Basics Concepts and Application to Zirconia, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, (1998), 675-683
113. Koura N., Tsukamoto T., Shoji H. and Hotta T., Preparation of various oxide films by an electrophoretic deposition method: a study of the mechanism. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, 34, 1643-1647.
114. Yamashita K., Nagai M. and Umegaki T., Fabrication of green films of single-and multi-component ceramic composites by electrophoretic deposition technique. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32, 6661-6664.
115. Van Tassel J. and Randall C. A., Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick PZT Films. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, 19, 955-958
116. Foissy A. A. and Robert G., Electrophoretic forming of beta-alumina from dichloromethane suspensions. *Ceramic Bulletin*, 1982, 61, 251-255

117. Rajendra N. Basu, Clive A. Randall and Merrilea J. Mayo Electrophoretic Deposition of Particulate Zirconia Films on Porous Ceramic Cathodes for Use in Solid Oxide Fuel Cells , Joint Fuel Cell Technology Review Conference, 1999 Conference Proceedings
118. Ozturk K.; Basu R.N.; Randall C.A.; Mayo M.J., Diffusion bonding of rigid zirconia pieces using electrophoretically deposited particulate interlayers, Scripta Materialia, 5 November 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1191-1195(5)
119. Basu R.N.; Randall C.A.; Mayo M.J., Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition, Journal of the American Ceramic Society, January 2001, vol. 84, no. 1, pp. 33-40(8)
120. R.N. Basu, C.A. Randall, M.J. Mayo, Fabrication of dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition, J. Am. Ceram. Soc. 84, (1), 33-40, (2001)
121. R. N. Basu, O. A. Merrilea, J. Mayo, Clive A. Randall, and S. Eserb, Pyrolytic Carbon Deposition on Porous Cathode Tubes and Its Use as an Interlayer for Solid Oxide Fuel Cell Zirconia Electrolyte Fabrication, Journal of The Electrochemical Society, 148, A506-A512 (2001)
122. Ishihara T., Sato K., Mizuhara Y. and Takita Y., Preparation of yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition method. Chemistry Letters, 1992, 943-946.
123. Ishihara T., Sato K. and Takita Y., Electrophoretic deposition of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte films in solid oxide fuel cells.J. Am. Ceram. Soc., 1996, 79, 913-919
124. T. Ishihara, K. Shimose, T. Kudo, Nishiguchi, T. Akbay, Y. Takita, Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc. 83, (8), 1921-1927, (2000)
125. Zhitomirsky I. and Petric A., Electrolytic deposition of Gd₂O₃ and organoceramic composite. Mater Letters, 2000, 42, 273-279
126. Zhitomirsky I., Cathodic electrophoretic deposition of diamond particles. Mater. Letters, 1998, 37, 72-78
127. I. Zhitomirsky, A. Petric, Electrolytic deposition of ZrO₂ –Y₂ O₃ films, Materials Letters 50 2001 189–193

128. I. Zhitomirsky, A. Petric, Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO films, *Materials Letters* 40 1999 263–268
129. Zhitomirsky, *Adv. in Coll. Int. Sci.* 97 (2002) 279
130. H. Negishi, K. Yamaji, N. Sakai, T. Horita, H. Yanagishita, H. Yokokawa, Electrophoretic deposition of ysz powders for solid oxide fuel cells, *journal of materials science*, 39, (2004) 833– 838
131. H. Negishi, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, and H. Yokokawa, Application of Electrophoretic Deposition Technique to Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (5) 1682-1687 (2000)
132. B. Ferrari and R. Morenoz, Zirconia Thick Films Deposited on Nickel by Aqueous Electrophoretic Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (8) 2987-2992 (2000)
133. B. Ferrari, and R. Moreno, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 549 (1997).
134. Ferrari B., Sanchez-Herencia A.J., Moreno R., 1998, *Mater Letters*, 35, 370-374
135. J. Tabellion, R. Clasen, Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses—applications, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 39 (2004) 803– 811
136. Fanglin Chen, Meilin Liu, Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ (LSM) and LSM/YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 127-134
137. Zhoucheng Wang, Jane Shemilt, Ping Xiao, Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 183–189
138. Jun-ichi Hamagami , Yasushi Inda , Takao Umegaki , Kimihiro Yamashita, High temperature pH sensing and O-2 conduction properties of electrophoretically fabricated ceria composites, *Solid State Ionics* 113–115 (1998) 235–239
139. K. Kobayashi, I. Takahashi, M. Shiono, M. Dokiya, Supported Zr(Sc)O₂ SOFCs for reduced temperature prepared by electrophoretic deposition, *Solid State Ionics* 152– 153 (2002) 591– 596
140. B. D. Hatton and Y. Sakka, Influence of Washing on Zirconia Powder for Electrophoretic Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [3] 666–68 (2001)

141. Z. Wang, J. Shemilt and P. Xiao, Novel fabrication technique for the production of ceramic/ceramic and metal/ceramic composite coatings, *Scripta mater.* 42 (2000) 653–659
142. Faramarz Hosseinbabaei, Babak Raissidehkordi, Electrophoretic deposition of MgO thick films from an acetone suspension, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2165-2168
143. J. Will, M. Hruschka, L. Gubler, L.J. Gauckler , Electrophoretic Deposition Of Zirconia On Porous Anodic Substrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2, 2001, 328-332
144. B. Ferrari, R. Moreno, Zirconia Thick Film Deposited On Nickel By Aqueous Electrophoretic Deposition , *J. of the Electrochemical Soc.*, 147, 8, 2000, 2987-2992
145. F. Ronci, B. Scrosati, V.R. Albertini, P. Perfetti, *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (4) (2000) 174.
146. A. Ulus, Yu. Rosenberg, L. Burstein, and E. Peled, *Journal of The Electrochemical Society*, (2002), Volume 149, Issue 5, A635-A643
147. Swartz, Collins, 2003 Fuel Cell Annual Report, 36-41