

**UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DI PADOVA**

Facoltà di Ingegneria
Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

**ISTITUTO NAZIONALE DI
FISICA NUCLEARE**

Laboratori Nazionali di Legnaro

Con la Federazione Regionale degli Industriali Veneti

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**DEPOSIZIONE VIA SOL-GEL DI INTERLAYER DI
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ PER SEMICELLE A COMBUSTIBILE
AD OSSIDO SOLIDO CON ANODO SUPPORTANTE**

Relatore: Dr.ssa M. Fabrizio

Candidato: **Dr.ssa Simona Barison**

N°Matr.: **886698-CM**

Anno Accademico 2005/06

Indice

1. Introduzione	v
2. Le celle a combustibile	1
2.1 Principio di funzionamento	1
2.2 Classificazione delle celle a combustibile	3
2.3 Le celle a combustibile ad ossido solido	7
3. Il metodo sol-gel	13
3.1 Generalità e metodo degli alcossidi	13
3.2 Processo Pechini o dei citrati	16
3.3 Deposizione di film	17
3.3.1 Spinning	18
3.3.2 Dipping	20
4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	23
4.1 Preparazione della soluzione di deposizione	24
4.2 Deposizioni su silicio	25
4.2.1 Preparazione substrati	26
4.2.2 Trattamenti termici	27
4.2.3 Ottimizzazione del metodo di deposizione	28
4.3 Deposizione su substrati ceramici	37
4.4 Deposizioni su anodi NiO-YSZ	40
5. Conclusioni e prospettive	47
Appendici	
Appendice A. Microscopia a forza atomica	49
Appendice B. Microscopia elettronica a scansione	51
Appendice C. Diffrazione di raggi X	53
Appendice D. Spettrometria di massa di ioni secondari	55

1. Introduzione

Tra i sistemi attuali di conversione dell'energia con basso impatto ambientale, le celle a combustibile sono tra quelli che destano il maggiore interesse. Ipotizzate dal fisico inglese William Grove sin dalla fine dell'800, vennero realizzate per la prima volta nel 1959. Tuttavia, solo negli ultimi anni la ricerca in questo settore ha avuto una straordinaria crescita in campo automobilistico, per dispositivi portatili, per impianti elettrici domestici o per grandi centrali elettriche. Tale sviluppo è giustificato dal sempre maggiore interesse per le problematiche ambientali e dal notevole miglioramento tecnologico nel settore dei materiali, che ha portato ad avere celle a combustibile con efficienze e stabilità termiche e meccaniche decisamente più elevate a costi minori e per cui è possibile ipotizzare uno sviluppo commerciale di questi dispositivi in tempi relativamente brevi.

Tra i vari tipi di celle a combustibile, le celle ad ossido solido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) sono in fase di sviluppo per applicazioni stazionarie quali piccole centraline elettriche o grandi impianti e i primi prototipi sono già stati testati con successo. Tali dispositivi, però, necessitano di temperature di esercizio molto elevate ($800 \div 1000^\circ\text{C}$) e quindi di materiali elettrodici, elettrolitici e di interconnessioni metalliche che resistano a tali temperature. Ciò comporta costi notevoli per l'impianto e, in vista di una loro potenziale commercializzazione, si è reso quindi necessario lo sviluppo di nuovi materiali per abbassare le temperature a valori attorno a $500 \div 800^\circ\text{C}$, ovvero nel range di temperature definite "intermedie" (IT-SOFC, Intermediate Temperature SOFC).

L'istituto IENI (Istituto per l'Energetica e le Interfasi) del CNR di Padova, in cui questo lavoro di tesi è stato svolto, è attualmente coinvolto, assieme ad altri istituti del CNR, quali l'ITAE (Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia) di Messina e l'ISTEC (Istituto di Scienza e Tecnologia dei materiali Ceramici) di Faenza, ad istituti universitari e ad aziende italiane, in alcuni progetti che promuovono in ambito nazionale lo sviluppo di sistemi SOFC basati su tecnologia italiana ed hanno come obiettivi la sintesi di materiali innovativi e la realizzazione di stack SOFC (circa 500 W) operanti a temperature intermedie, oltre al testing di stack commerciali. Nell'ambito di questi progetti, il gruppo di ricerca in cui questa attività è stata svolta ha orientato le indagini verso la deposizione mediante PVD (Physical Vapor Deposition) di film elettrolitici a base di ceria drogata con gadolinia (Gadolinia Doped Ceria, GDC) su anodo supportante. La GDC è, infatti, nota come materiale elettrolitico avente buona conducibilità ionica ($10^{-4} \div 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) nel range di temperatura

compreso tra 400 e 650°C. In questa configurazione di cella si è deciso di impiegare un anodo supportante costituito da un cermet Ni-YSZ, ovvero un composito ceramica-metallo a base di nichel metallico e ossido di zirconio stabilizzato con un 8% molare di ossido di ittrio (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ). Tale anodo è attualmente uno dei più studiati perché presenta un'ottima stabilità meccanica anche a temperature elevate ed è quindi in grado di supportare meccanicamente la cella, oltre ad avere le caratteristiche richieste di conducibilità ionica ed elettronica alle temperature di esercizio. Inoltre, pur essendo allo studio l'impiego di anodi Ni-GDC, chimicamente compatibili con l'elettrolita a base di GDC, tali cermet hanno caratteristiche meccaniche inferiori a quelli a base di YSZ e mostrano alcune problematiche nell'ambiente anodico riducente per la parziale riduzione del Ce(IV) a Ce(III).

Perciò, volendo utilizzare come elettrolita la GDC su anodi a base di YSZ, alcuni autori riportano che ad alte temperature la ceria reagisce con la zirconia per formare un film interfacciale isolante, che causa una caduta di potenziale all'interfaccia anodo/elettrolita. Inoltre, l'anodo è molto poroso e, durante il processo di sputtering per la deposizione del film elettrolitico, il materiale deposto potrebbe andare a depositarsi all'interno delle porosità, creando un'interfaccia non netta, non desiderata per le applicazioni in esame. Per queste ragioni, scopo di questo lavoro è stato la messa a punto di un processo per la deposizione via sol-gel di un film sottile (100 ÷ 200 nm) di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM, $x \approx 0.3$) che funga da interlayer barriera per evitare le reazioni tra anodo ed elettrolita e per rendere la superficie dell'anodo meno porosa e più omogenea, prima della successiva deposizione dell'elettrolita. Il composto LSM è, infatti, ampiamente studiato come materiale catodico per le SOFC ed è noto per avere un'ottima conducibilità elettronica e ionica alle temperature di esercizio, oltre ad essere chimicamente stabile.

Per la preparazione dell'interlayer ceramico è stato scelto il metodo sol-gel perché, tra le varie tecniche di deposizione di film sottili, il sol-gel è una tecnica che garantisce l'ottenimento di film a stechiometria precisa e perché tale metodologia è già stata impiegata nel gruppo di lavoro in cui tale attività è stata svolta per la sintesi di polveri di LSM. Inoltre, la deposizione del sol può garantire, nel caso di substrati porosi come quelli di interesse, la parziale penetrazione del sol nelle porosità aperte e quindi un'omogeneizzazione/livellamento della superficie. Per la sintesi di questi rivestimenti è stato ottimizzato un procedimento sol-gel, detto di Pechini, testandolo inizialmente su substrati piani e cristallini (wafer di silicio), per agevolare anche la caratterizzazione dei film. Successivamente, dopo aver ottimizzato la procedura su supporti rugosi e delle dimensioni di

interesse (piastrelle ceramiche 5cm x 5cm), fine ultimo del lavoro è stata la deposizione di questi film sugli anodi in esame, aventi porosità elevata.

In sintesi questo lavoro di master presenta un Capitolo introduttivo (Capitolo 2. Le celle a combustibile) che descrive le celle a combustibile e il loro funzionamento con particolare riferimento alle SOFC, oltre a fare una panoramica sulle potenziali applicazioni. Il capitolo successivo (3. Il metodo sol-gel) descrive in maniera generale il processo sol-gel, concentrando l'attenzione sul metodo dei citrati o di Pechini e sui metodi di deposizione di film sottili. Infine, vi è nel capitolo 4 (Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) la descrizione dell'attività svolta, ovvero delle varie prove di deposizione su substrati differenti, fino all'ottimizzazione sugli anodi. Per l'analisi dei depositi ottenuti nei vari test sono state impiegate diverse tecniche, tra cui la microscopia a forza atomica (AFM) e la microscopia a scansione elettronica (SEM), per osservarne la morfologia, la spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS) per determinarne la composizione e lo spessore e la diffrazione di raggi X (XRD) per identificarne lo stato cristallino. Tali tecniche sono brevemente descritte in Appendice.

2. Le celle a combustibile

Le celle a combustibile negli ultimi dieci anni hanno destato interesse sempre maggiore nella comunità scientifica e nel mondo dell'industria. Tale interesse è legato ad una serie di vantaggi che tali tecnologie possono offrire. I più rilevanti sono di tipo ambientale, grazie anche all'elevato numero di applicazioni in cui le celle a combustibile possono essere impiegate: settore automobilistico, applicazioni portatili (PC, cellulari, ecc.), applicazioni stazionarie (da piccole centraline elettriche alle grandi centrali). I benefici, nel caso di impiego dell'idrogeno come combustibile, sono la riduzione dei gas serra e del consumo di fonti energetiche di tipo fossile. Tuttavia, molta ricerca è stata indirizzata anche all'uso di combustibili fossili quali metano e metanolo nel settore automobilistico o anche propano ed altri combustibili per le grosse centrali elettriche, sfruttando la trasformazione o "reforming" di tali combustibili a idrogeno prima dell'ingresso nella cella o direttamente in cella. L'uso di tali combustibili è allo studio in seguito alle notevoli problematiche connesse con l'idrogeno, ovvero con il suo immagazzinamento e la sua distribuzione. Inoltre, bisogna tenere in considerazione i costi energetici necessari alla sua produzione. Se invece vengono impiegati combustibili fossili nelle celle, è da tener presente che l'efficienza delle celle a combustibile è comunque maggiore dei sistemi a combustione, per cui l'emissione di gas serra e di prodotti di degradazione da combustione è comunque ridotta o quasi eliminata (l'emissione di CO₂ è ridotta da ca. 1kg di CO₂/kW·h nel caso di sistemi a combustione a meno di 200-250 gr di CO₂/kW·h nelle celle a combustibile ad alta temperatura funzionanti con combustibili fossili).

Di seguito è riportato il principio di funzionamento di una cella a combustibile e vengono descritti i vari tipi di celle, focalizzando l'attenzione sulle celle per applicazioni stazionarie e, in particolare, sulle celle a combustibile ad ossido solido.

2.1 Principio di funzionamento

Le celle a combustibile sono convertitori energetici di tipo elettrochimico, in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile, tipicamente idrogeno, direttamente in energia elettrica, senza

2. Le celle a combustibile

che avvenga combustione.[1] Il principio di funzionamento è quello di una comune batteria: ci sono due elettrodi, catodo ed anodo, in cui avvengono rispettivamente le reazioni di riduzione e di ossidazione, ed un elettrolita che permette la migrazione degli ioni e non quella di elettroni. Dei connettori elettrici tra anodo e catodo assicurano quindi il passaggio di corrente e chiudono il circuito elettrico. La differenza sostanziale rispetto alle comuni batterie risiede nel fatto che queste ultime convertono l'energia chimica dei materiali costituenti gli elettrodi stessi, mentre le celle a combustibile sono continuamente alimentate da gas, per cui la loro durata è teoricamente infinita, cioè questa continua a funzionare fintantoché vengano forniti gas agli elettrodi. In realtà il tempo di vita medio di una cella è limitato da diversi fattori, quali ad esempio l'usura dei materiali, che varia a seconda della tecnologia considerata. Esistono diverse tipologie di celle, classificabili secondo vari criteri; la **Figura 2** ne illustra, in maniera del tutto generale, lo schema di funzionamento.

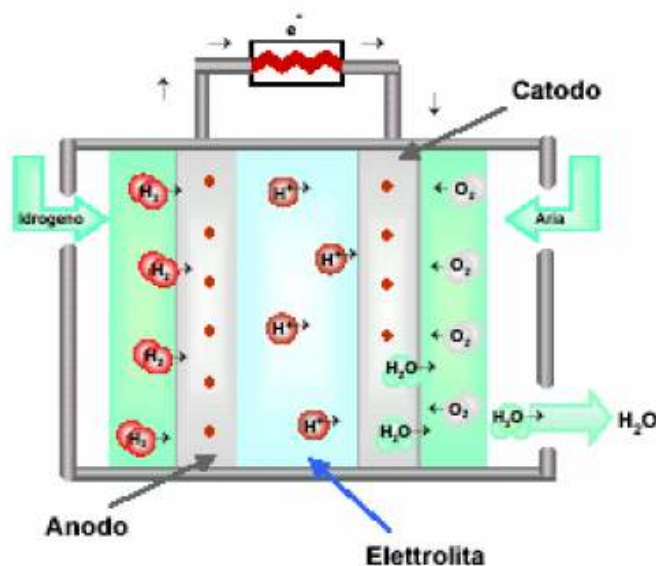


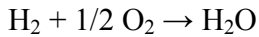
Figura 2 - Schema di funzionamento di una cella a combustibile.

Le celle possono essere pensate come strumenti che attuano l'inverso dell'elettrolisi dell'acqua. Il passaggio di corrente avviene, dunque, grazie alla differenza di potenziale fra l'elettrodo negativo (anodo) e l'elettrodo positivo (catodo). L'elettrolita permette, invece, il crearsi di una corrente ionica, ossia consente il passaggio di ioni positivi o negativi prodotti agli elettrodi impedendo invece il passaggio degli elettroni.

2. Le celle a combustibile

Il combustibile è l'idrogeno, ma sono allo studio sistemi che prevedono l'alimentazione diretta con idrocarburi. In questo caso all'interno della cella avviene una reazione, detta di reforming, che converte per via catalitica il combustibile impiegato in idrogeno.

La reazione finale della cella risulta essere:



Tale reazione avviene rilasciando energia. Questa si manifesta sotto forma di calore e di energia elettrica. Il calore può essere parzialmente recuperato in applicazioni cogenerative in impianti combinati, aumentando ulteriormente l'efficienza complessiva del sistema.

Il voltaggio ottenuto ai capi degli elettrodi di ogni singola cella risulta essere piuttosto basso, presentando un range che varia, a seconda della tecnologia considerata, da 50 mV a poco più di 1 Volt, mentre il voltaggio ideale ottenibile in assenza di cadute ohmiche è attorno a 1.2 Volt per cella. Per ottenere un voltaggio significativo, le celle vengono collegate in serie per formare uno *stack*, per cui si parla generalmente di voltaggio di stack.

2.2 Classificazione delle celle a combustibile

La classificazione delle diverse tecnologie di celle a combustibile può essere fatta seguendo vari criteri quali, ad esempio, la temperatura di funzionamento, il tipo di combustibile utilizzato, se a reforming interno od esterno, o il tipo di elettrolita utilizzato. Quest'ultima classificazione è quella più comunemente adottata.

Seguendo tale classificazione, si hanno pertanto celle a combustibile:

- alcaline (AFC);
- ad acido fosforico (PAFC);
- ad elettrolita polimerico (PEMFC);
- ad ossido solido (SOFC);
- a carbonati fusi (MCFC).

Le celle alcaline sono state le prime ad essere sviluppate con finalità applicative. La Nasa, ad esempio, le ha adottate per le navicelle spaziali del programma Apollo negli anni '60 e '70. Un primo prototipo da 5 kW è stato sviluppato nel 1955.

Per quanto riguarda la temperatura di funzionamento, le celle possono essere classificate come operanti a bassa ($60 \div 220 \text{ }^\circ\text{C}$) o ad alta temperatura ($500 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

2. Le celle a combustibile

Le celle a combustibile a bassa temperatura permettono l'uso di materiali strutturali non particolarmente pregiati (sono, però, richiesti catalizzatori a base di metalli nobili) e hanno rendimenti che possono arrivare fino al 40 ÷ 50 %.

Le celle a combustibile ad alta temperatura (MCFC, SOFC) mostrano maggiori difficoltà tecnologiche, ma hanno una maggiore flessibilità rispetto al combustibile e possono raggiungere rendimenti più elevati. Inoltre, l'elevato calore residuo consente l'integrazione in cicli di tipo combinato, permettendo di arrivare a rendimenti complessivi del 70 ÷ 80 %.

La **tabella 1**, qui di seguito riportata, riassume le caratteristiche delle varie tipologie di cella a combustibile, le possibili applicazioni e lo stato della tecnologia, oltre a delinearne i principali vantaggi e svantaggi.

2. Le celle a combustibile

Tabella 1. Principali tipi di celle e loro caratteristiche.

	CELLE A			CELLE AD	
	BASSA TEMPERATURA			ALTA TEMPERATURA	
Tipo	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Idrossido di potassio	Membrana polimerica	Acido Fosforico	Carbonato di litio e potassio	Ossido di zirconio drogato
Carrier di carica	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Temperatura °C	60-120	70-100	160-220	600-650	800-1000
Catalizzatore	Pt, Pd, Ni	Platino	Platino	Nichel	Nichel
Materiali costruttivi	Plastica, Grafite, Inconel	Materiali grafitici, Metalli	Materiali grafitici	Nichel, Acciaio inossidabile	Materiali ceramici, Metalli
Combustibile Impianti	H ₂ puro (99,99%)	H ₂ Gas riformati	H ₂ Gas riformati (Idrocarburi leggeri)	H ₂ Gas riformati	H ₂ Gas riformati Gas da carbone
Ossidante	Ossigeno (puro)	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria	O ₂ / Aria
Efficienza elettrica %	60	40-60	40-50	45-55	45-60
Densità di potenza (mW/cm²)	300-500	300-900	150-300	150	150-270
Stato della tecnologia	Sistemi 5-80 kW	Sistemi 5-250 kW	Impianti dimostrativi fino ad 11 MW	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	Stack 50 kW Impianti dimostrativi fino a 1 MW
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
Applicazioni	Applicazioni spaziali, generatori portatili, Trasporto	Piccoli generatori per cogenerazione Trasporto	Cogenerazione potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita	Cogenerazione industriale, potenza distribuita

2. Le celle a combustibile

Tabella 1. Principali tipi di celle e loro caratteristiche.

Tipo	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Vantaggi	Densità di potenza elevata	Pochi problemi di materiali e corrosione Alta densità di potenza Resistenza a CO ₂ Bassi tempi di avviamento	Resistenza a CO ₂ Alta efficienza globale in applicazioni cogenerative Tecnologia matura	Disponibilità di calore ad alta temperatura CO è un combustibile Rendimento elevato Possibilità di reforming interno	Disponibilità di calore ad alta temperatura Non necessario uso di catalizzatori Rendimento elevato Possibilità di reforming interno
Svantaggi	Nessuna resistenza a CO, scarsa a CO ₂	Bassa tolleranza a CO Problemi di gestione dell'acqua	Bassa tolleranza a CO	Problemi di vita e stabilità dei materiali Richiesto un ricircolo di CO ₂ Lungo tempo di avviamento	Sollecitazioni termiche elevate nei materiali Lungo tempo di avviamento
Obiettivi di costo		1500 \$/kW (generazione stazionaria) 50 \$/kW (trasporto)	1000-1500 \$/kW	1000-1500 \$/kW	1000-1500 \$/kW

Tra i principali vantaggi che le celle a combustibile offrono ricordiamo il rendimento che si aggira intorno a valori anche superiori al 50% rispetto al Potere Calorifico Superiore dell'idrogeno, ovvero alla quantità di calore che si rende disponibile per effetto della combustione completa di una massa unitaria di idrogeno. Il rendimento è poco sensibile alle variazioni del carico; le celle, infatti, possono essere utilizzate tra il 30 e il 100% di carico senza perdite sensibili di efficienza. Inoltre l'efficienza è praticamente indipendente dalla potenza installata, al contrario degli impianti tradizionali in cui decresce al diminuire della taglia. Ciò consente l'installazione di impianti a celle a combustibile di piccola taglia direttamente presso le utenze. Inoltre, le celle ad alta temperatura possono essere utilizzate in cogenerazione, ovvero con l'ausilio ad esempio di turbine a gas che sfruttano i vapori per produrre ulteriore energia, arrivando ad efficienze anche oltre il 70%, come riportato nella **Figura 3**, in cui vengono mostrate le percentuali di efficienza per vari tipi di sistemi di generazione di energia, in funzione della potenza di impianto.

2. Le celle a combustibile

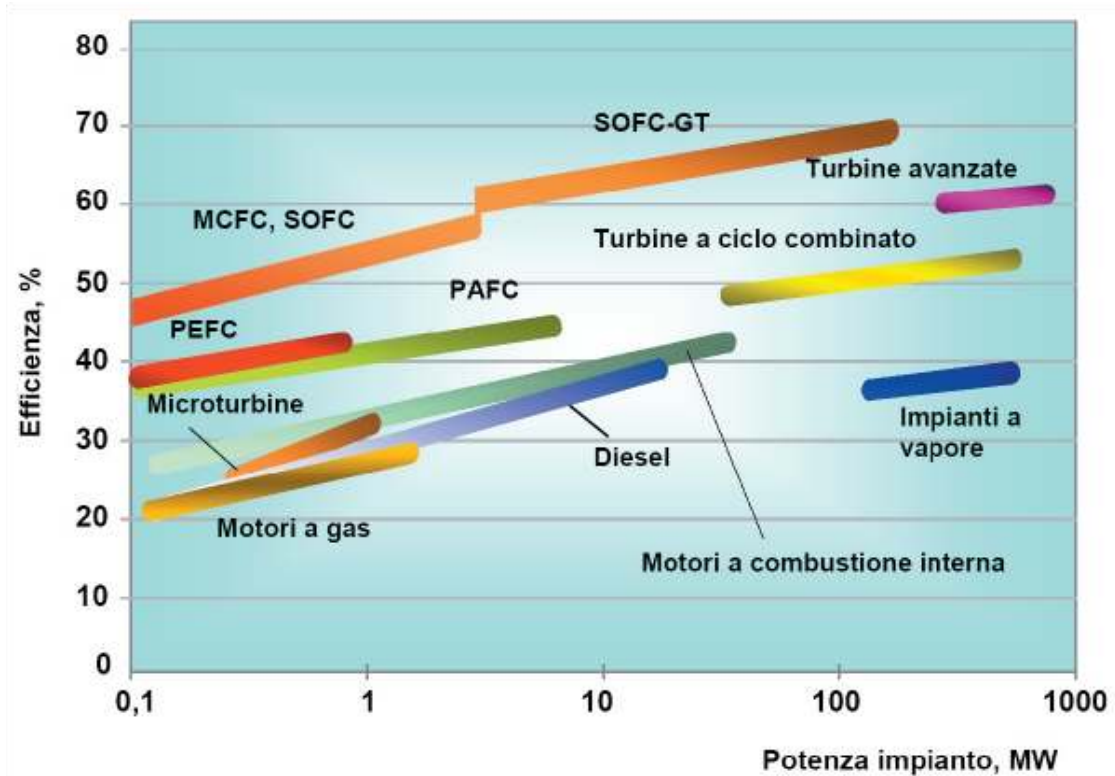


Figura 3 - Efficienze percentuali in funzione della potenza di impianto per i vari tipi di celle a combustibile a confronto con altre fonti energetiche.

2.3 Le celle a combustibile ad ossido solido

Le celle ad ossido solido (SOFC) sono attualmente considerate le più promettenti tra le celle che usano idrocarburi come combustibili, poiché risultano semplici, molto efficienti, tolleranti alle impurità e permettono di realizzare il reforming interno alla cella. Tuttavia, a causa dell'alta temperatura operativa, la scelta dei materiali è limitata dalla loro stabilità chimica e meccanica. L'elettrolita di cui sono costituite le celle attualmente in commercio è ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (YSZ, Ytria Stabilized Zirconia, generalmente con 8% molare di Y_2O_3), che presenta un'elevata conducibilità ionica (attorno a 0.1 S cm^{-1} a 1000°C) e stabilità chimica alle temperature di esercizio comunemente impiegate ($800 \div 1000^\circ\text{C}$). Il catodo è costituito generalmente da manganito di lantanio drogato con stronzio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, LSM), mentre l'anodo è un cermet a base di nichel e YSZ (Ni-YSZ). Il combustibile può essere sia idrogeno sia una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, che è generata da combustibili quali gas naturali, diesel o gpl mediante reforming interno.

2. Le celle a combustibile

Oltre alla possibilità di reforming interno, altri vantaggi di questo tipo di celle sono l'alta densità di potenza e l'elevata efficienza. L'elevata temperatura di esercizio, pur essendo uno svantaggio in termini di costo dei materiali impiegati, favorisce rapide cinetiche senza l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli preziosi e produce calore ad alta temperatura sfruttabile per la cogenerazione o nei cicli combinati. L'impiego di tali sistemi è generalmente adatto ad applicazioni stazionarie che funzionano con continuità, dati i tempi relativamente lunghi necessari per lo start-up del sistema, ovvero per far arrivare il sistema alla temperatura di esercizio. Tuttavia, i più recenti sviluppi della ricerca in questa tecnologia stanno portando alla progettazione di micro-SOFC utilizzabili anche per il trasporto. Infatti, riducendo sensibilmente le dimensioni delle celle e gli spessori dei singoli elementi viene decisamente diminuito il tempo per lo start-up. L'efficienza delle celle SOFC è piuttosto alta (45 ÷ 65%), con potenze specifiche comprese tra 300 mW/cm² e 1 W/cm².

Le celle a combustibile ad ossido solido si prestano sia ad applicazioni fisse che mobili. Impianti fissi vengono sviluppati sia per il settore residenziale sia per applicazioni industriali. Attualmente sono in via di sviluppo anche SOFC per grandi centrali in cui il calore viene usato per cogenerazione mediante turbine a gas. Diverse organizzazioni stanno proponendo le SOFC per un'ampia gamma di possibili applicazioni:[2] la NETL (National Energy Technology Laboratory) del Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) promuove un programma che mira, nel breve periodo, alla commercializzazione di impianti SOFC ad un costo di 1000/1500 \$/kW ed efficienza da 50 a 60%. L'obiettivo di lungo termine è quello di raggiungere, entro il 2015, un'efficienza dell'80%, zero emissioni inquinanti, 40000 ore di life-time ad un prezzo di 400 \$/kW. Altri sviluppatori di queste tecnologie sono: Zteck (1-25 kW), Sulzer Hexis (1-5, 200 kW), Mitsubishi Heavy (5-10, 25 kW), Fuji Electric (1 kW) e SOFCo (1-4, 10-50 kW). Alcune case costruttrici di automobili (BMW, Toshiba, Renault-Nissan) stanno sviluppando sistemi IT-SOFC per la realizzazione di unità di potenza ausiliarie (APU) per veicoli in grado di integrare un reformer di gasolio allo stack SOFC.

La Versa Power System, una società degli Stati Uniti che produce SOFC e collabora col DOE, ha sviluppato negli ultimi anni le competenze per la produzione di prototipi di SOFC per applicazioni domestiche, come quello da 3kW la cui foto è riportata in **Figura 6a**, per passare poi a sistemi di cogenerazione con SOFC abbinate a turbine (**Figura 6b**). Attualmente tale società sta sviluppando un progetto per la realizzazione di una centrale elettrica da alcuni MW, il cui schema è riportato in **Figura 6c**.

2. Le celle a combustibile

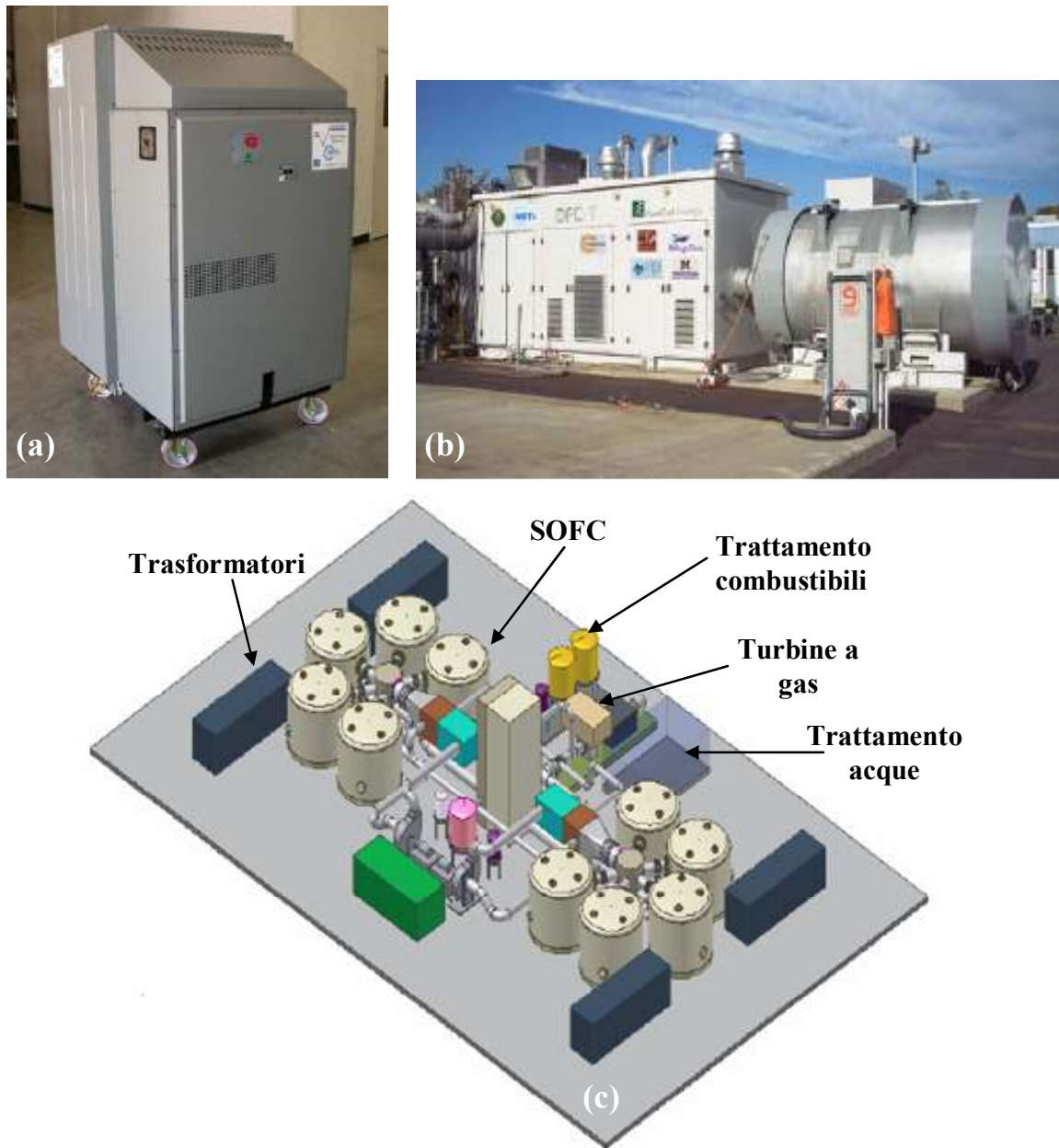


Figura 6 – Prototipi SOFC della Versa Power System (USA) per una centralina domestica da 3kW (a) o per sistemi di cogenerazione (b) e progetto di una centrale elettrica da alcuni MW (c).

Attualmente, le tre configurazioni principali di una cella SOFC sono di tipo planare, tubolare e honeycomb. La configurazione planare è quella più adottata, anche se alcuni sviluppatori di stack, come Siemens, propongono quella tubolare. In **Figura 4** sono rappresentate le due configurazioni maggiormente allo studio: la configurazione planare (a) e quella tubolare (b).

2. Le celle a combustibile

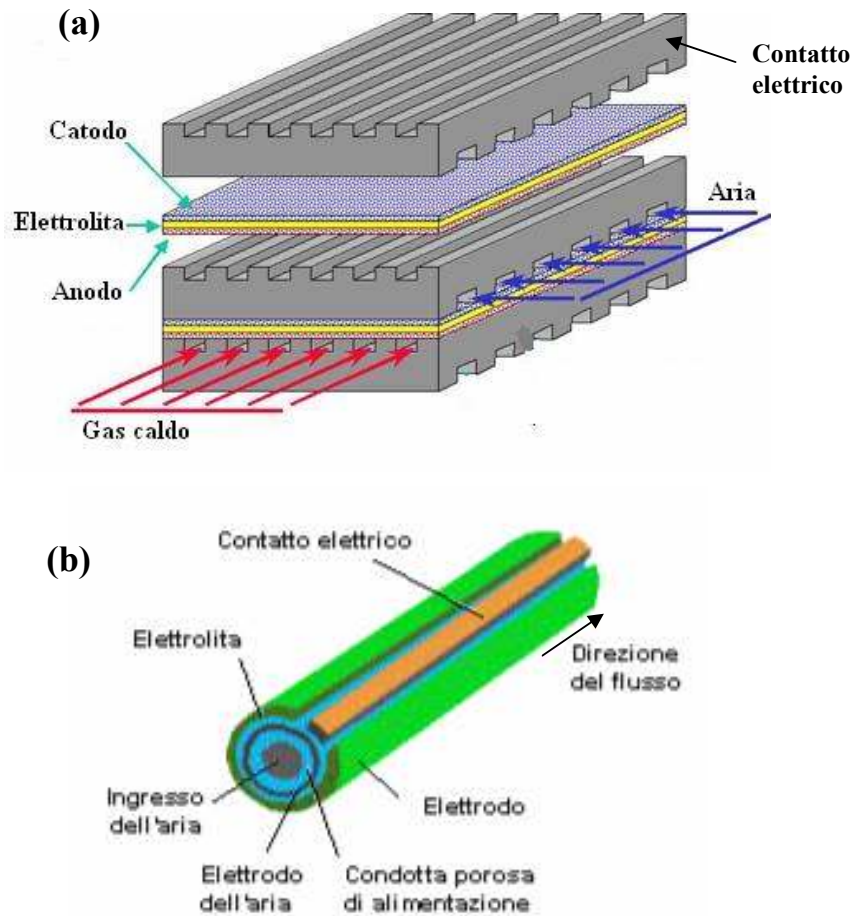


Figura 4 - SOFC con configurazione planare (a) e tubolare (b).

Nella configurazione planare, strutturalmente più semplice, la struttura attualmente più studiata è quella ad anodo supportante, in cui l'anodo ha uno spessore sufficiente a stabilizzare meccanicamente la cella, mentre elettrolita e catodo sono depositi sull'anodo. Il vantaggio di tale configurazione è quello di una migliore stabilità meccanica. Le celle poi sono poste in serie, separate da piatti bipolari di acciai speciali che funzionano sia da connettori elettrici che da collettori di gas, che diffondono nelle scanalature dei piatti, come osservabile in **Figura 4a**. La conformazione finale di uno stack di 10 celle planari è osservabile in **Figura 5**.

2. Le celle a combustibile



Figura 5 - Foto di stack costituito da 10 celle planari (il produttore è l'istituto Julich-Germania).

Allo stato attuale, i problemi da risolvere sono connessi all'elevata temperatura di esercizio: la stabilità termica dei materiali, la necessaria compatibilità chimica e di coefficiente di espansione termica tra elettrodi ed elettrolita onde evitare la formazione di cricche o delaminazioni e quindi i costi ancora troppo elevati dei materiali, che si ripercuotono sul costo finale dei dispositivi. Uno dei principali obiettivi per la commercializzazione delle SOFC è quindi quello di abbassare la temperatura di lavoro a valori compresi nell'intervallo tra 500 e 700 °C, ovvero a temperature intermedie di esercizio. In questo modo sarebbe possibile aumentare il tempo di vita del dispositivo riducendo gli stress termici nei componenti ceramici e sostituendo gli attuali interconnettori elettrici basati su ceramici speciali con acciai ferritici a basso costo e dalla robustezza meccanica significativamente più elevata. Per poter abbassare la temperatura di esercizio bisogna intervenire migliorando l'efficienza catalitica degli elettrodi e minimizzando la caduta ohmica all'interno dell'elettrolita. Tra i numerosi materiali elettrolitici che sono attualmente allo studio come alternativa a quelli a base di YSZ, gli ossidi misti a base di ceria hanno mostrato possedere buone caratteristiche di stabilità e conducibilità ionica a temperature di 500 ÷ 600°C, rivelandosi così, ottimi candidati come elettroliti per SOFC a temperature intermedie (IT-SOFC). Tra questi, i composti di ceria drogata con gadolinia (Gadolinia Doped Ceria, GDC) con stechiometria

2. Le celle a combustibile

$\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ ($x \sim 0.20$) si sono dimostrati i più promettenti.

Nelle configurazioni ad anodo supportante, la stabilità meccanica del materiale anodico è fondamentale per la resistenza meccanica della cella. Dato che la stabilità meccanica e soprattutto la resistenza in ambiente riducente (in cui il cerio tende a ridursi) di un eventuale cermet Ni-GDC è attualmente ancora allo studio e non sembra essere pari a quella di un cermet Ni-YSZ, l'attività di ricerca del gruppo di lavoro del CNR IENI in cui è stato svolto questo lavoro si è quindi focalizzata sulla fabbricazione di una semi-cella GDC/Ni-YSZ depositando film di GDC mediante RF-sputtering su anodi di Ni-YSZ. Tuttavia, nella formatura di una cella SOFC, se questi film elettrolitici con spessori di pochi μm vengono depositi per RF sputtering su elettrodi supportanti (anodi) senza una pesante minimizzazione della rugosità, la presenza di imperfezioni e di porosità aperte ne inibisce l'uso quali membrane elettrolitiche. Questo non solo per la permeazione gassosa tra i compartimenti anodico e catodico, ma anche per l'impossibilità osservata di stabilizzare il materiale dal punto di vista della conduzione elettrica in condizioni operative a temperature medio-alte ($> 600^\circ\text{C}$). Sembra essere quindi indispensabile l'interposizione di uno strato (di spessore attorno a $100 \div 200 \text{ nm}$) di $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM), allo scopo di ridurre la rugosità e minimizzare la porosità, prima di effettuare la deposizione del film elettrolitico. Dato che la compatibilità chimica ad elevata temperatura tra materiale anodico e film elettrolitico non è ottimale, l'interlayer di LSM, che è un ottimo conduttore elettronico e ionico e la cui compatibilità chimica con i due materiali elettrolitico e anodico è già stata dimostrata,[3] permette anche di impedire, o per lo meno rallentare nel tempo, l'eventuale interazione chimica. A tale scopo, è stata scelta la metodologia sol-gel perché in tale processo la deposizione del sol permette di riempire le porosità della superficie anodica rendendola anche meno rugosa.

3. Il metodo sol-gel

3.1 Generalità e metodo degli alcossidi

La deposizione via sol-gel costituisce oggi una delle metodiche più studiate ed utilizzate per l'ottenimento di film vetrosi e ceramici di alta qualità.[4,5] L'interesse è stimolato dall'estrema versatilità di tale metodo che, essendo altamente controllabile, presenta numerosi vantaggi rispetto ai metodi tradizionali.

La tecnica di sintesi sol-gel presenta le seguenti caratteristiche:

- permette di produrre oggetti di piccole dimensioni con materiali del tutto simili a quelli ottenuti per fusione o sinterizzazione, ma con un notevole risparmio energetico in quanto le temperature necessarie per il processo sono molto inferiori;
- permette la produzione di ossidi misti, grazie al controllo stechiometrico della composizione della soluzione di partenza;
- l'uso di reattivi sintetici garantisce un elevato grado di purezza;
- la deposizione del sol su diversi substrati permette la sintesi di film;
- vi può essere un controllo della porosità del materiale prodotto variando il trattamento termico.

Tra gli svantaggi invece ci sono il costo a volte elevato dei precursori, il rischio di formazione di cricche nei materiali bulk e i tempi di processo.

Tale tecnica si realizza essenzialmente in tre fasi:

1. Preparazione di soluzioni di adatti precursori
2. Trasformazione del sol e formazione di un gel
3. Trattamento termico del gel per ottenere il materiale desiderato

Parallelamente alla crescita di interesse per questo tipo di preparazione, sono aumentate anche le metodiche e le applicazioni.

Il metodo più comunemente impiegato per la sintesi di materiali mediante sol-gel è quello degli alcossidi. Gli alcossidi sono composti con formula generale $M(OR)_n$ con R=radicale alchilico o arilico; solitamente si utilizza una soluzione alcolica dell'alcossido utilizzando l'alcool

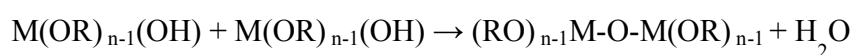
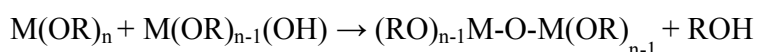
3. Il metodo sol-gel

corrispondente all'alcoossido scelto. La sintesi più comunemente effettuata mediante questa tecnica prevede l'uso di alcoossidi di silicio per la preparazione di polveri, bulk o film vetrosi.

Durante il processo di gelificazione, la soluzione dell'alcoossido metallico è soggetta a reazioni di idrolisi:



e condensazione:



che avvengono simultaneamente e la loro velocità relativa può essere determinante per la qualità del prodotto finale. Il proseguire di queste reazioni aumenta il numero di legami $\equiv M-O-M \equiv$, e avviene quindi una diminuzione della flessibilità del reticolo e di conseguenza un aumento della viscosità. Anche dopo la gelificazione (invecchiamento del gel) il numero di legami $\equiv M-O-M \equiv$ continua ad aumentare causando la contrazione del gel e l'espulsione del solvente dai pori, per cui il gel diventa sempre più rigido.

Anche il tipo di essiccamento influisce sulle caratteristiche del prodotto finale determinandone una variazione della porosità e omogeneità. La fase di essiccamento del gel è lo stadio in cui tendono a formarsi delle cricche, questo perché l'essiccamento dei pori di dimensioni maggiori avviene più rapidamente di quello dei pori più piccoli, a causa della maggior velocità di evaporazione. Si instaurano quindi delle tensioni differenziali tra le pareti dei pori più piccoli, riempiti ancora di liquido e quindi soggetti a tensioni superficiali, e quelle dei pori di dimensioni maggiori già asciutti e quindi non più soggetti a tali tensioni. I pori più grandi agiscono quindi come difetti microscopici che portano a rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono sufficientemente grandi da causare la rottura delle pareti che li separano da quelli grandi. Per limitare la formazione di cricche occorre che l'essiccamento avvenga molto lentamente e, nel caso si vogliano produrre dei film, che se ne limiti lo spessore. Il trattamento termico finale del gel è necessario per ottenerne la compattazione e per indurre l'eventuale cristallizzazione del prodotto.

3. Il metodo sol-gel

Le reattività degli alcossidi verso le reazioni di sostituzione nucleofila, che sono alla base delle reazioni di idrolisi e condensazione, è influenzata da diversi fattori:

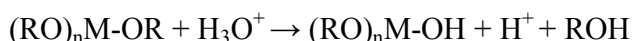
- la percentuale di carattere ionico del legame M-O, che dipende dalla differenza di elettronegatività tra metallo e ossigeno;
- la natura del gruppo R, che può modificare la polarità del legame M-O; inoltre, la lunghezza e la ramificazione dei gruppi R può influenzare la solubilità, la viscosità e la volatilità degli alcossidi e quindi rendere più o meno facile l'attacco di una molecola all'atomo metallico;
- la capacità del metallo di aumentare il suo numero di coordinazione legandosi, attraverso legami dativi, alle molecole di alcossido vicine.

Tutti questi fenomeni influenzano sensibilmente le reazioni e i prodotti; quindi, a parità ad esempio di metallo, le condizioni di sintesi e il prodotto finale possono essere sensibilmente variate andando a cambiare la natura del gruppo alcossidico.

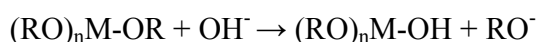
Oltre a questo, i parametri che possono maggiormente influire sulle cinetiche delle singole reazioni e quindi sui prodotti finali sono i seguenti:

- il **grado di idrolisi**: per valori bassi di idrolisi la reazione di reticolazione è lenta, si formano quindi di preferenza polimeri lineari e l'evaporazione del solvente è favorita; tali soluzioni sono quindi più adatte all'ottenimento di fibre e film. Per valori elevati si formano velocemente strutture molto reticolate prima dello stadio di evaporazione del solvente, con conseguente formazione di corpi estremamente porosi. Tuttavia, un'eccessiva quantità di acqua potrebbe portare alla precipitazione indesiderata di idrossidi.
- Il **solvente** diluisce le specie reagenti e rende possibile un'idrolisi uniforme e la polimerizzazione in tutto il sistema.
- L'**uso di agenti complessanti** (β -dichetoni, β -chetoesteri, glicoli o acidi organici) serve per rallentare la reazione di idrolisi e si usa quindi per evitare la formazione di precipitati e per facilitare la formazione di sistemi misti omogenei.
- I **catalizzatori**, acidi o basi, sono utilizzati per aumentare la velocità di reazione. Esistono due diversi meccanismi di reazione per la catalisi acida e basica:

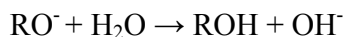
- una catalisi acida favorisce l'idrolisi:



- una catalisi basica aumenta la velocità di condensazione durante la quale i gruppi M-OR reagiscono più velocemente nella forma deprotonata, essendo nucleofili più forti:



3. Il metodo sol-gel



La variazione di uno o più di questi parametri permette di modulare le caratteristiche specifiche dei materiali o film prodotti.

3.2 Processo Pechini o dei citrati

In tutti i casi in cui non sia possibile o non sia conveniente utilizzare alcossidi, sono stati sviluppati metodi sol-gel alternativi che permettono la formazione di sospensioni colloidali e gel tramite l'aggiunta di cosiddetti agenti gelificanti. Il più utilizzato è senza dubbio il metodo dei citrati, in particolare per la sintesi di ossidi a struttura perovskitica. È da notare, infatti, che questo metodo è facilmente adattabile alla sintesi di un numero illimitato di ossidi misti, essendo di facile reperimento i sali di partenza (solitamente nitrati) ed essendo le reazioni piuttosto indipendenti dai metalli impiegati.

In questo protocollo sintetico, l'acido citrico è usato come agente complessante in soluzioni acquose di sali metallici, generalmente nitrati. I sali sono sciolti in acqua ed è quindi aggiunto acido citrico nella concentrazione desiderata. La soluzione viene concentrata per evaporazione dell'acqua ($75^\circ\text{C} \div 90^\circ\text{C}$) fino alla formazione di un sol che, nella maggior parte dei casi, subisce un trattamento termico di precalcinazione ($200^\circ\text{C} \div 400^\circ\text{C}$) che distrugge la componente organica producendo un gel inorganico. Il gel (spesso dopo essere stato macinato) è infine calcinato a temperature comprese tra 650°C e 1200°C a seconda del tipo di materiale sintetizzato e degli utilizzi per i quali viene studiato.

Di questa metodologia di sintesi è stata proposta una variante, brevettata nel 1967 da Maggio Pechini e chiamata in onore del suo inventore "metodo di Pechini".[6] In questo tipo di sintesi, vengono usati acido citrico e glicole etilenico facendo avvenire una poliesterificazione. La formazione di un network polimerico rigido previene eventuali segregazioni e precipitazioni, assicurando l'omogeneità del composto finale. Gli studi sul metodo Pechini hanno dimostrato che l'impiego di un agente polimerizzante garantisce una maggiore omogeneità e una più elevata area superficiale delle polveri.

I parametri di sintesi che, in questa procedura, hanno una maggiore influenza sulle proprietà dei prodotti finali sono il pH e il rapporto molare tra l'acido citrico e gli ioni metallici. Solitamente viene scelto un rapporto Citrato/Metalli > 1 per assicurare la completa complessazione degli ioni

3. Il metodo sol-gel

metallici ed evitare la precipitazione di solidi (ossidi o idrossidi). La scelta del pH dell'ambiente di reazione è guidata dalla necessità di evitare la precipitazione prima che si sia formato il sol; deve essere scelto, quindi, tenendo conto del tipo di metalli presenti in soluzione e della dissociazione dell'acido citrico (un pH attorno a 9-10 assicura la dissociazione dell'acido). Nella maggior parte dei lavori pubblicati, il pH ottenuto dalla dissoluzione dei sali metallici è già adatto alla sintesi e non richiede di essere aggiustato. Infine, la valutazione della temperatura di calcinazione e della durata stessa del trattamento termico sono importanti per ottenere materiali con un alto grado di cristallinità, mantenendo contemporaneamente un'elevata area superficiale.

3.3 Deposizione di film

Le tre tecniche di deposizione maggiormente impiegate nel processo sol-gel sono le seguenti:

1) Per rotazione (*spinning*)

Nello spin coating si deposita sul substrato un eccesso di sol; a causa della forza centrifuga dovuta dalla rotazione del supporto il sol tende a ricoprire uniformemente la superficie, mentre il liquido in eccesso è spinto all'esterno del supporto.

2) Per immersione (*dipping*)

Il dip-coating consiste nell'immersione e nell'estrazione del substrato nel sol a velocità costante.

3) Metodo a spruzzo (*spray*)

La tecnica a spruzzo viene utilizzata industrialmente per fluidi pseudo-plastici. La soluzione da spruzzare viene scaldata preventivamente per avere l'evaporazione istantanea del solvente e una migliore adesione del film sul substrato. Con questa tecnica si possono depositare film di spessore elevato (fino a ca. 50 μm).

In questo lavoro sono state testate due di queste tecniche nei vari substrati indagati, la tecnica di spinning e la tecnica di dipping, la cui descrizione verrà quindi di seguito approfondita.

3.3.1 Spinning

Fisicamente il processo di spin-coating può essere diviso in quattro step:

- 1) Deposizione del sol sul substrato (**Figura 7a**).
- 2) Aumento della velocità di rotazione del substrato e distribuzione della soluzione (**Figura 7b**).

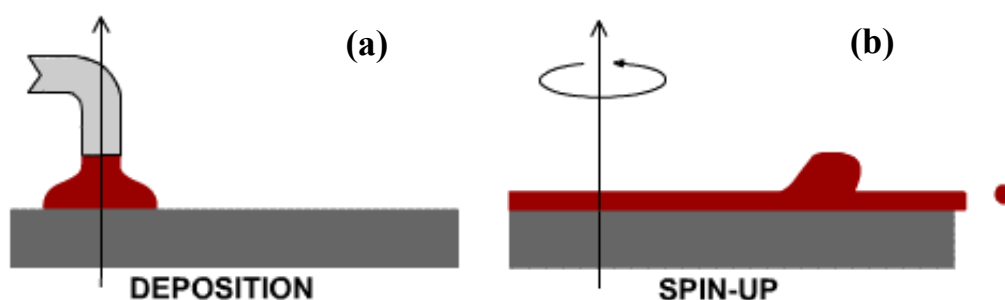


Figura 7 – Processo di spinning: deposizione del sol (a) e inizio rotazione (b).

- 3) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dalle forze viscoso (**Figura 8a**).
- 4) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dall'evaporazione del solvente (**Figura 8b**).

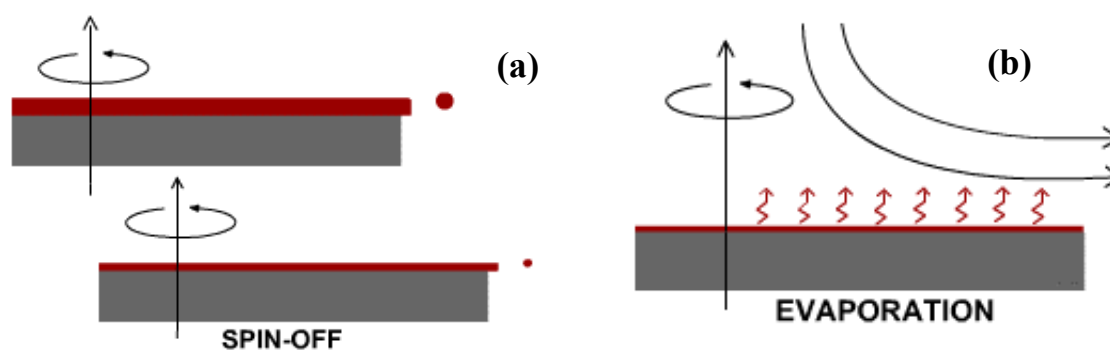


Figura 8 – Processo di spinning: rotazione a velocità costante (a) ed evaporazione del solvente (b).

Lo spessore del film ottenuto in uno step di deposizione può essere stimato considerando la seguente formula:

3. Il metodo sol-gel

$$h = C_0 \cdot \left(\frac{e}{2 \cdot (1 - C_0) \cdot K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

dove

h = spessore del film

C_0 = concentrazione di solido nella soluzione

e = velocità di evaporazione = $C \cdot \sqrt{\omega}$

$K = \frac{\rho \cdot \omega^2}{3\eta}$ dove ρ ed η sono rispettivamente la densità e la viscosità della soluzione

In generale h dipende da $\omega^{-1/2}$ e da $\eta^{1/3}$ e quindi, per avere film spessi, è conveniente usare soluzioni viscosi e basse velocità di spin; entrambe queste condizioni portano però a film meno omogenei. Dal punto di vista applicativo è fondamentale che la superficie del supporto sia pulita e che la soluzione ricopra tutto il substrato. In molti casi è possibile deporre più strati, uno sopra l'altro, purché si esegua il trattamento termico tra una deposizione e la successiva.

Le apparecchiature utilizzate per questo processo sono molteplici, da quelle artigianali a quelle industriali. Nel caso di questo lavoro, per la deposizione mediante spinning è stata utilizzato uno spin coater commerciale, modello G3P-8 della Specialty Coating Systems, le cui foto sono riportate in **Figura 9**; in questa apparecchiatura le velocità di rotazione sono programmabili fino a 10'000 rpm (rounds per minute), così come le rampe di accelerazione e decelerazione. Queste rampe, assieme alle velocità e ai tempi di rotazione e ovviamente alla viscosità della soluzione, possono influire notevolmente sulle proprietà dei rivestimenti finali.

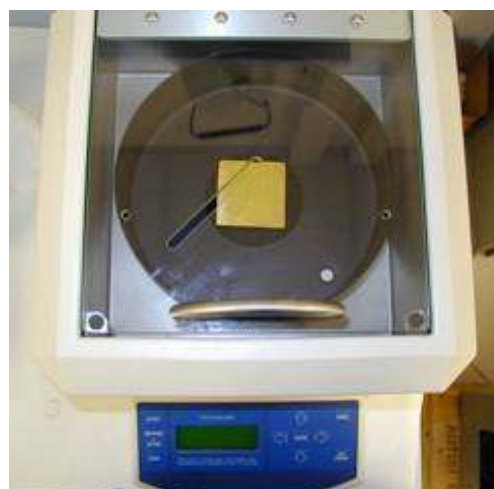


Figura 9 - Spin coater G3P-8 della Specialty Coating Systems.

3.3.2 Dipping

È la più semplice delle tecniche di ricoprimento: il substrato viene immerso in soluzione e successivamente estratto a velocità costante; viene quindi lasciato ad asciugare e trattato alla temperatura desiderata. Lo spessore del film è funzione della velocità d'estrazione, della viscosità della soluzione e della sua natura.

Per sistemi in regime newtoniano lo spessore del film può essere calcolato attraverso l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0.94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}}$$

dove:

h = spessore del film;

η = viscosità;

γ_{LV} = tensione superficiale;

ρ = densità;

g = gravità;

v = velocità d'estrazione.

Come si vede dall'equazione, alte velocità d'estrazione causano un ispessimento del coating, non permettendo agli strati più esterni di scivolare su quelli sottostanti. Inoltre, soluzioni a viscosità elevata comportano una maggiore difficoltà di scorrimento tra i piani, quindi un aumento di spessore. La singola deposizione mediante dip-coating consente generalmente di avere film di spessore variabile tra 100 e 300 nm. Di seguito, in **Figura 10**, sono rappresentate le varie fasi del processo di dip-coating, ovvero l'immersione, l'estrazione del campione con formazione di uno strato sottile di soluzione sulla superficie del substrato e la successiva evaporazione del solvente.

3. Il metodo sol-gel

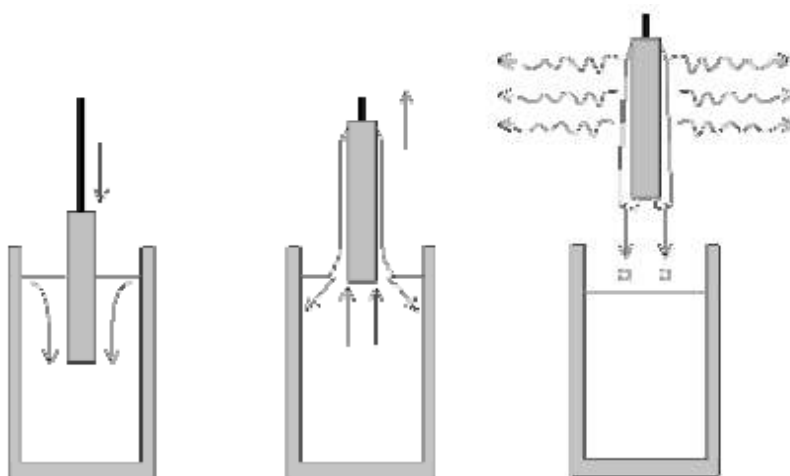


Figura 10 - Fasi del processo di dip coating.

Essendo di semplice realizzazione, tale processo può essere eseguito con apparecchiature commerciali come quella riportata in **Figura 11**, ma più spesso con apparecchiature assemblate. Per alcune prove preliminari eseguite in questo lavoro è stata impiegata un'apparecchiatura assemblata in laboratorio simile a quella riportata in figura, dove una molla, a cui viene appeso il campione, è collegata ad una carrucola azionata da un motorino, in cui è possibile impostare la velocità in discesa e in salita.

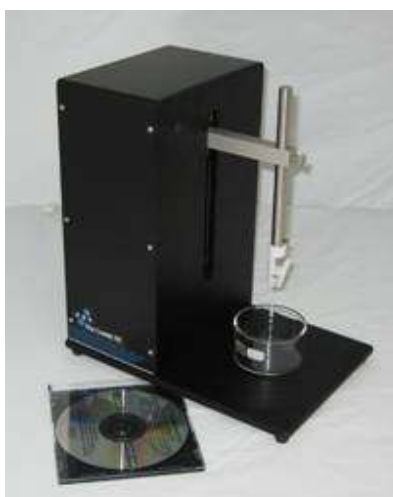


Figura 11 - Apparecchiatura commerciale per il dip coating.

3. Il metodo sol-gel

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Come già accennato, scopo di questo lavoro è stato la messa a punto di un processo sol-gel per la deposizione, su substrati anodici porosi a base di NiO-YSZ, di film sottili di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Infatti, nella costruzione di una cella SOFC ad anodo supportante che lavori a temperature intermedie è necessario ridurre lo spessore del film elettrolitico, così da limitare le cadute ohmiche ad esso connesse e quindi aumentare l'efficienza della cella anche a temperature più basse. A tale scopo, sembra essere estremamente utile la deposizione sulla superficie dell'anodo di uno strato sottile di materiale conduttore che minimizzi la rugosità, la presenza di imperfezioni e di porosità aperte dell'anodo prima della deposizione del film elettrolitico. In questo modo, infatti, viene uniformata la superficie e vengono anche limitate eventuali interazioni chimiche tra anodo ed elettrolita, se questi non sono perfettamente compatibili chimicamente a temperature elevate, come nel caso in esame, in cui si vuole depositare un elettrolita di GDC su anodi Ni-YSZ.

A tale scopo, si è deciso di impiegare il manganito, in quanto già ampiamente noto e usato nelle SOFC come materiale catodico per le sue caratteristiche di buona conducibilità ionica (attorno a 10^{-7} S cm^{-1} a 800°C) ed elettronica (tra 100 e 200 S cm^{-1} a 800°C), oltre ad essere chimicamente e meccanicamente stabile alle temperature di esercizio delle SOFC.[3] La composizione $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con $x \approx 0.3$ ha dimostrato essere quella avente conducibilità e stabilità ottimali per l'applicazione di nostro interesse. Inoltre, per la deposizione dei film di LSM è stata scelta la metodologia sol-gel affinché, durante il processo di spinning, il sol vada in parte a riempire le porosità della superficie anodica rendendola anche meno rugosa.

Per la messa a punto di tale processo, però, molteplici sono stati i parametri da valutare che possono influire sulla qualità del film: la composizione della soluzione, i solventi impiegati, la maturazione della soluzione, le caratteristiche morfologiche del substrato e la procedura di pulizia di questo prima della deposizione, i tempi e le velocità di deposizione, le temperature adottate nei trattamenti termici, ecc..

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

4.1 Preparazione della soluzione di deposizione

Innanzitutto è stato necessario ottimizzare la composizione della soluzione di deposizione e, in particolare, i rapporti tra sali metallici e agente complessante (acido citrico) e quelli tra questo e il polimerizzante (glicole etilenico). Tali rapporti sono stati perfezionati in modo da ottenere un materiale cristallino puro a temperature relativamente basse ($800 \div 900^\circ\text{C}$ per i film e $900 \div 1000^\circ\text{C}$ nel caso in cui si vogliono ottenere polveri), rimuovendo tutta la componente organica e al tempo stesso riuscendo a produrre un materiale nanostrutturato, con elevata area geometrica. Tale lavoro di messa a punto della soluzione per la sintesi di polveri era già stato eseguito presso i laboratori dell'istituto IENI del CNR [7,8] in cui è stata svolta questa attività e si è quindi deciso di utilizzare tali valori anche per la preparazione dei film. Di seguito vengono elencati i sali metallici usati come precursori e i prodotti impiegati come agenti chelanti e polimerizzanti e i relativi rapporti scelti:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	(Aldrich, 99.9%)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	(Aldrich, 99+ %)
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	(Aldrich, 98%)
Acido Citrico	(Aldrich, 99.5%)
Glicole Etilenico	(Aldrich, 99.9%)

Totale sali metallici : Acido Citrico = 1 : 5

Acido Citrico : Glicole = 1 : 1

Nel caso di sintesi di polveri, i materiali di partenza vengono sciolti in acqua. Invece, per la deposizione di film è necessario l'utilizzo di una miscela binaria di solventi, costituita da acqua e da un solvente alcolico, affinché la soluzione contenente i precursori polimerici abbia una viscosità sufficiente a disperdersi sul substrato e ad avere buon potere ricoprente. In questo lavoro si è deciso di utilizzare l'alcool etilico come componente alcolico. A questo proposito, per valutare l'influenza dell'etanolo sulla capacità coprente del sol, sono state preparate varie soluzioni con differenti rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:3, 1:5, 1:7), mantenendo invariata la concentrazione totale dei cationi metallici, pari a $\sim 0.1 \text{ M}$. L'acqua impiegata è deionizzata ($18.5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore MilliQ Element system, Billerica MA) mentre come solvente alcolico è stato impiegato etanolo assoluto (Aldrich).

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Il protocollo sintetico della soluzione ha previsto quindi la dissoluzione, a temperatura ambiente, dei sali metallici di $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in EtOH e H_2O nei vari rapporti investigati. Una volta ottenuta una soluzione limpida, è stata lentamente addizionata una soluzione preparata sciogliendo l'acido citrico in EtOH e H_2O a temperatura ambiente (in rapporto acido citrico: metalli totali = 5:1). Successivamente, dopo aver portato la temperatura al valore di 60°C , è stato aggiunto il glicole etilenico (in rapporto 1:1 con l'acido citrico).

La miscela di reazione è stata lasciata in agitazione a $60 \div 70^\circ\text{C}$ a riflusso per tempi diversi, per studiare l'influenza della reticolazione polimerica indotta dal riscaldamento sulle proprietà dei film. Dalle analisi dei depositi ottenuti da test preliminari, è stato osservato che se la soluzione viene lasciata a 60°C almeno per 20h, così da permettere una buona reticolazione dei precursori polimerici, si ottengono rivestimenti più omogenei, spessi e soprattutto una maggiore adesione al substrato. Quindi di seguito verranno presentati i risultati ottenuti da soluzioni mantenute per almeno 20h a 60°C e lasciate infine raffreddare a temperatura ambiente.

Un altro parametro che è stato indagato è la stabilità della soluzione, ovvero il tempo in cui tale soluzione può essere mantenuta a temperatura ambiente in aria rimanendo stabile. Se lasciata a temperatura ambiente senza agitazione, è stato accertato che la soluzione di precursori risulta utilizzabile fino ad oltre un mese dalla sintesi. Dopo un mese, in alcuni casi sono stati osservati fenomeni di degradazione come il graduale cambiamento di colore, indice di probabile degradazione dei complessi agli ossidi dei metalli, e di una debole opalescenza, che indica la presenza di aggregati in soluzione che hanno raggiunto dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della luce. Le prove di deposizione sono state eseguite sia con la soluzione appena preparata sia dopo vari tempi di maturazione (da un giorno fino ad un mese), per valutare l'influenza della reticolazione polimerica, che procede nella soluzione col tempo, sui depositi.

4.2 Deposizioni su silicio

In uno stadio iniziale, per indagare l'efficacia della soluzione in esame nella deposizione di film e per testare le temperature ottimali per i vari processi termici, si è deciso di eseguire i primi test su wafer di silicio (111). In questo modo, infatti, è stato possibile eliminare una variabile connessa con la morfologia superficiale del substrato e analizzare quindi la deposizione del film su un substrato

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

perfettamente piano ed omogeneo. Inoltre, dato che lo spettro di diffrazione di raggi-X (XRD) del silicio è ben noto, l'analisi XRD dei depositi di LSM è risultata possibile, così da controllare lo stato cristallino del manganito e l'assenza di altre specie residue. Inoltre, impiegando tali substrati è stato possibile eseguire mediante microscopia a forza atomica (AFM) uno studio accurato della morfologia superficiale di film anche molto sottili, grazie alla rugosità superficiale estremamente bassa del silicio. Infine, tali substrati perfettamente piani garantiscono la possibilità di misurare correttamente lo spessore dei film mediante profilometro meccanico (modello P10, KLA - Tencor).

4.2.1 Preparazione substrati

Nelle deposizioni di film è molto importante la preparazione dei substrati, per garantire buona adesione e omogeneità dei depositi. A questo scopo, sono stati fatti dei test preliminari di pulitura dei wafer di silicio in vari modi: con sola acqua, con solo acetone, con solo alcol etilico, oppure in due fasi, prima con acqua e poi con acetone oppure prima con acqua e poi con alcol etilico. La procedura che ha mostrato i risultati migliori è risultata la seguente: i substrati (generalmente di dimensioni 2cm x 2cm) sono stati preventivamente lavati con acqua deionizzata per eliminare eventuale polvere o sali minerali e quindi con alcol etilico per rimuovere residui di grasso potenzialmente presenti. Quest'ultimo lavaggio, eseguito con alcol etilico assoluto, è stato effettuato due volte prima dell'asciugatura dei substrati e quindi dell'immediata deposizione. In alcuni casi è stato sperimentato il lavaggio in ultrasuoni, ma date le ottime condizioni di pulizia del silicio, così come consegnato dalla ditta fornitrice, tale passaggio è risultato essere ininfluenza sulla qualità del deposito.

Per alcune deposizioni è stato testato un pre-trattamento del silicio in acido fluoridrico, per asportare l'eventuale strato superficiale di ossido. In questo caso quindi i campioni sono stati immersi per qualche minuto (5 ÷ 10') in una soluzione ~1M di HF e, successivamente, sono stati sottoposti ad abbondante lavaggio con acqua deionizzata e quindi con alcol o acetone. Tuttavia, i film sui campioni così trattati sono risultati del tutto disomogenei e non aderenti.

4.2.2 Trattamenti termici

Nella preparazione di film mediante sol-gel, tutte le trasformazioni chimico-fisiche da sol a gel e quindi ad ossido finale avvengono mediante trattamenti termici. Tali riscaldamenti sono eseguiti a diverse temperature a seconda della composizione del sol e del prodotto che si vuole ottenere. Nel caso delle sintesi allo studio, i trattamenti termici sono stati tre:

- A) dopo ogni step di deposizione il campione è stato immediatamente posto in stufa a 60°C per 20', per far evaporare il solvente. Per tale procedimento è stata impiegata una stufa modello UFP500 della Memmert GmbH.
- B) Dopo l'essiccamento del film è necessario eseguire un trattamento termico per completare la gelificazione ed eliminare buona parte della componente organica. A questo scopo si è proceduto con un riscaldamento a 400°C per 20' (rampa di riscaldamento: 6°C/min), utilizzando una muffola da laboratorio modello VMK 80 della Linn High Therm GmbH (foto riportata in **Figura 12**), con cui è possibile programmare le temperature, i tempi e le rampe di riscaldamento.

Se il film che ne deriva non ha lo spessore voluto, si procede con successivi cicli di deposizione seguiti ciascuno dai trattamenti termici descritti nei punti A e B.

Una volta raggiunto lo spessore desiderato, i film sono stati sottoposti ad un trattamento termico finale (fase C).

- C) Per rimuovere la componente organica residua e, quindi, ottenere la fase cristallina di ossido desiderata è stato necessario un trattamento a temperature più elevate. Per tale processo è stata utilizzata ancora la strumentazione mostrata in Figura 12. In questo caso sono state testate due temperature, 800 e 850°C per 4 h (rampa di riscaldamento: 6°C/min), allo scopo di verificare le condizioni ottimali per ottenere film cristallini a fase singola e nanostrutturati, cercando al tempo stesso di ridurre le temperature e le durate dei trattamenti termici e quindi i costi di sintesi.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$



Figura 12 - Muffola (VMK 80 della Linn High Therm GmbH) per trattamenti termici a temperature elevate.

4.2.3 Ottimizzazione del metodo di deposizione

Per valutare l'influenza del diverso metodo di deposizione sulla natura chimico-morfologica del deposito finale, sono stati eseguiti test sia mediante la tecnica di dipping sia attraverso quella di spinning. Tuttavia, i rivestimenti su wafer di silicio ottenuti mediante dipping sono risultati essere meno omogenei rispetto a quelli depositati via spinning; ciò è dovuto presumibilmente ad una scarsa viscosità della soluzione di partenza, che, nel caso della tecnica a immersione, non ha consentito una buona aderenza del film sul substrato in esame. Inoltre, considerando lo scopo finale del lavoro, ovvero la deposizione di un film solo su un lato del substrato anodico, si è deciso di proseguire solo all'indagine della tecnica di spinning, essendo l'unica vocata a questo tipo di applicazione.

Le prove sono state realizzate depositando qualche goccia di liquido ($0.5 \div 0.7$ ml) sull'intera area superficiale del campione, il quale è stato successivamente messo in rotazione a velocità e per tempi diversi. In seguito all'essiccamento del film, si è proceduto come descritto negli step A-C illustrati nel paragrafo precedente.

Per quanto riguarda i depositi su silicio, le composizioni delle soluzioni sono state lasciate inalterate per tutte le prove ed è stato scelto un rapporto $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 1:5$. Sono stati, invece, sistematicamente variati ed indagati i seguenti parametri:

- velocità e tempi di rotazione durante lo spinning;
- numero di cicli di deposizione su singolo campione;

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

- maturazione della soluzione (deposizioni con soluzioni appena preparate o invecchiate per tempi differenti, ovvero da un giorno fino ad un mese);
- temperatura del trattamento termico finale (800 o 850°C).

Temperatura del trattamento termico finale:

Come prima cosa è stata valutata la temperatura del trattamento termico finale, per accertare le condizioni in cui si forma la singola fase perovskitica di LSM. Ciò allo scopo di poter confrontare successivamente le condizioni di deposizione valutando l'omogeneità di depositi in cui è accertata comunque la formazione della fase cristallina perovskitica, come quella schematizzata in **Figura 13**.



Figura 13 – Schema di una specie tipo ABO_3 a struttura cristallina perovskitica.

Sono stati eseguiti, quindi, vari test di deposizione a diverse velocità di rotazione e per spessori differenti (diverso numero di deposizioni) e sono state condotte analisi strutturali attraverso misure XRD dei depositi finali. In **Figura 14** è riportato, come esempio, il diffrattogramma di un film di $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ottenuto in seguito a 5 cicli di deposizione, con una velocità di spinning di 3000 rpm (spessore totale attorno a 120 nm) e trattando il campione a 800°C.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

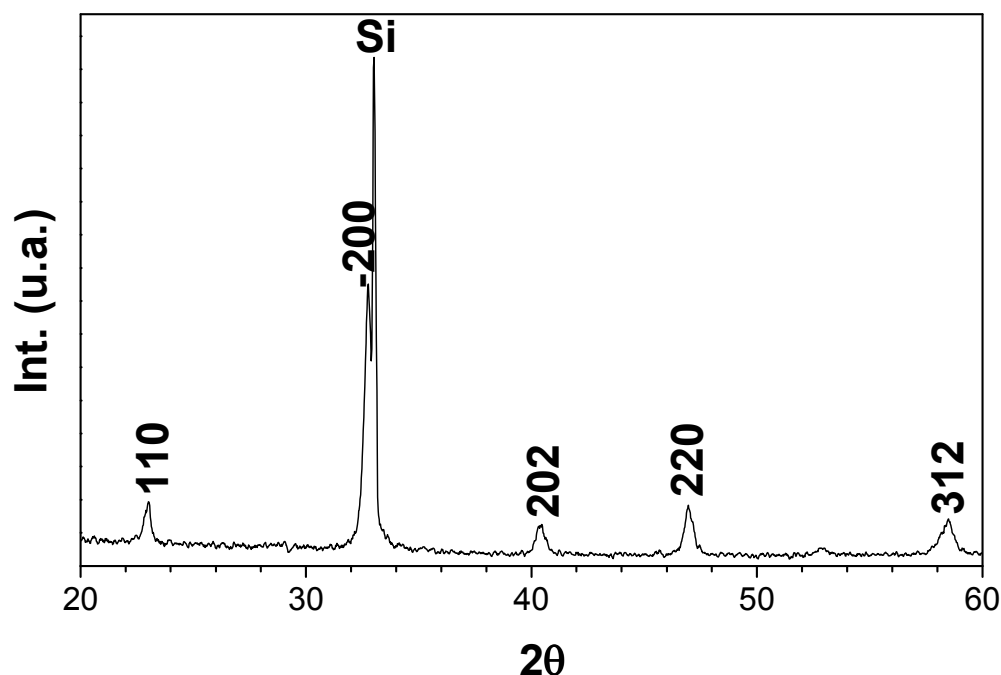


Figura 14 - Spettro XRD di un film di LSM (5 deposizioni a 3000 rpm) su silicio, trattato a 800°C.

Come si può notare, oltre al picco relativo al silicio (indicato nel grafico con Si) si osservano distintamente i riflessi tipici del manganito di La drogato con Sr, a fase perovskitica (indicizzati in Figura 14). Non si osservano invece altri picchi appartenenti a fasi spurie di eventuali ossidi singoli che non hanno reagito, suggerendo l'efficacia del trattamento termico a 800°C nella preparazione di un film a fase singola nanostrutturato. La natura nanocristallina è confermata dall'allargamento dei picchi relativi alla fase perovskitica del manganito: infatti, la dimensione media dei cristalliti è stata stimata essere attorno a $30 \div 35$ nm.

La purezza dei film e l'assenza di precursori indecomposti è stata verificata anche mediante spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS). L'analisi degli spettri di massa di ioni positivi e negativi, registrati all'interno del film, ha verificato, infatti, in tutti i campioni la presenza di segnali relativi alla specie manganito, come segnali di La, Mn e Sr o specie ioniche miste come LaMnO_2^+ , ecc. (vedi **Figura 15** che riporta uno spettro di ioni positivi). Non sono invece state identificate tracce di nitrati, indicando un'ottima conversione dei sali nitrati a citrati durante il processo di complessazione. Gli spettri di ioni negativi, inoltre, hanno mostrato solo deboli tracce di segnali relativi a specie organiche, come CO_3^- o CH_2COH^- , e la loro intensità molto bassa ha dimostrato una buona decomposizione della componente organica del gel polimerico già dopo il trattamento

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

termico a 800°C .

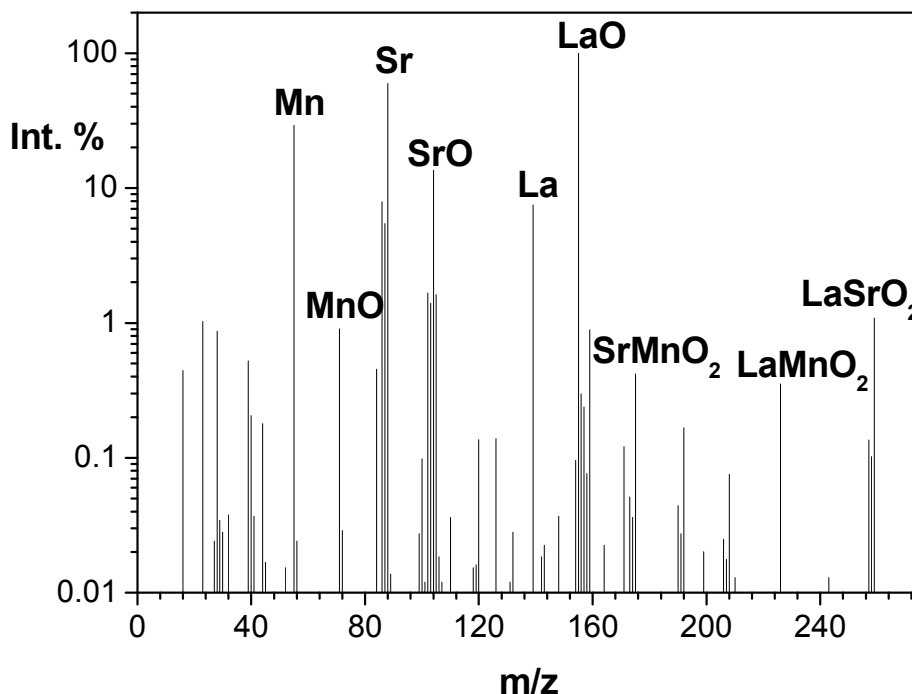


Figura 15 - Spettro SIMS di ioni positivi di un film di LSM trattato a 800°C .

Se si procede con l'erosione durante le analisi SIMS, è possibile analizzare la composizione del deposito in tutto il suo spessore. In **Figura 16** è riportata, come esempio, la distribuzione di ioni positivi lungo un film di LSM ottenuto in seguito a 5 cicli di deposizione e trattato a 800°C . Come si può vedere, i segnali relativi alle specie del film sono risultati costanti lungo tutto lo spessore. Le analisi hanno quindi mostrato che i precursori polimerici hanno subito una decomposizione omogenea lungo tutto il film, anche nel caso di rivestimenti ottenuti da più step di deposizione successivi, e hanno confermato quanto già osservato mediante XRD, ovvero che la temperatura di 800°C è risultata sufficiente ad ottenere un film cristallino puro.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

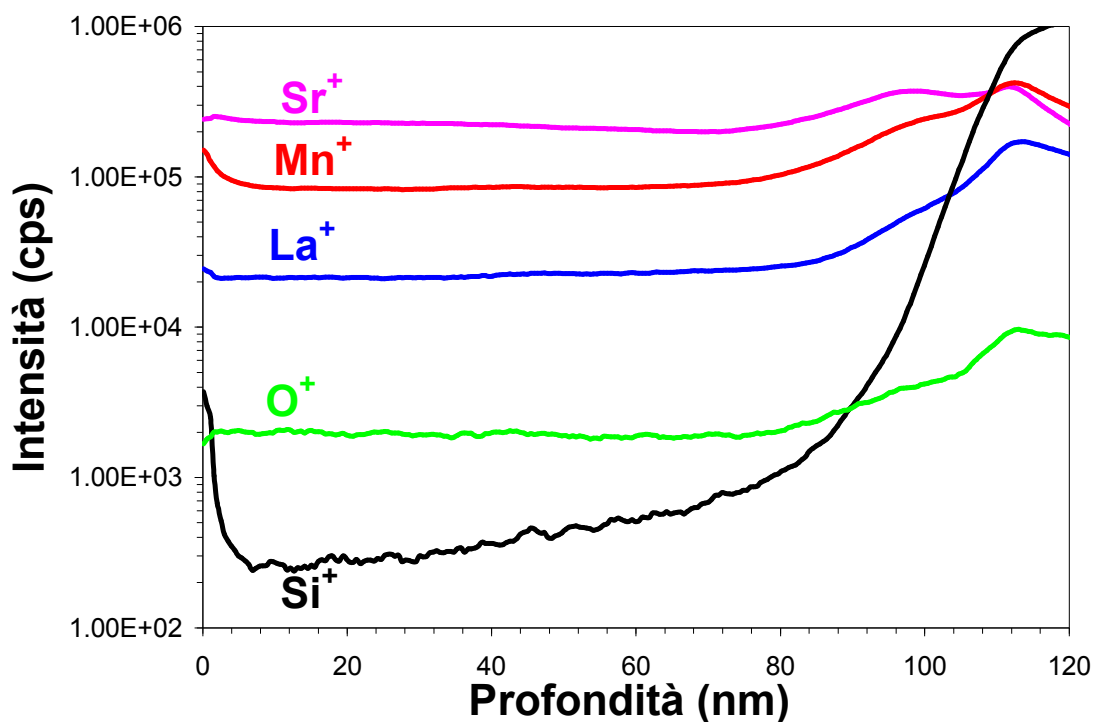


Figura 16 - Distribuzione di ioni positivi lungo un film di LSM trattato a 800°C (spessore ca. 100 nm).

È da considerare inoltre che il silicio comincia ad ossidarsi a temperature superiori a 800°C . Nei campioni trattati a 850°C , infatti, è stato osservato qualche parziale fenomeno di degradazione dei campioni, probabilmente a causa di un'ossidazione all'interfaccia col substrato di silicio che provoca fratture ed alterazioni nei film. Ciò è stato confermato anche dalle analisi SIMS. In **Figura 17** è riportato, come esempio, il rapporto tra il segnale del silicio e quello del lantanio per due film preparati seguendo la medesima procedura operativa ma trattati alle due diverse temperature indagate. Come si può osservare, l'aumento di tale rapporto all'interfaccia è netto nel campione trattato a 800°C , mentre per il rivestimento trattato a 850°C si osserva un incremento meno brusco: in quest'ultimo caso, infatti, sembra esserci una diffusione di silicio all'interno del film, dato che il rapporto Si/La aumenta già prima del raggiungimento dell'interfaccia, probabilmente in seguito a reazioni che avvengono all'interfaccia tra il deposito e il substrato, dovute all'ossidazione del silicio.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

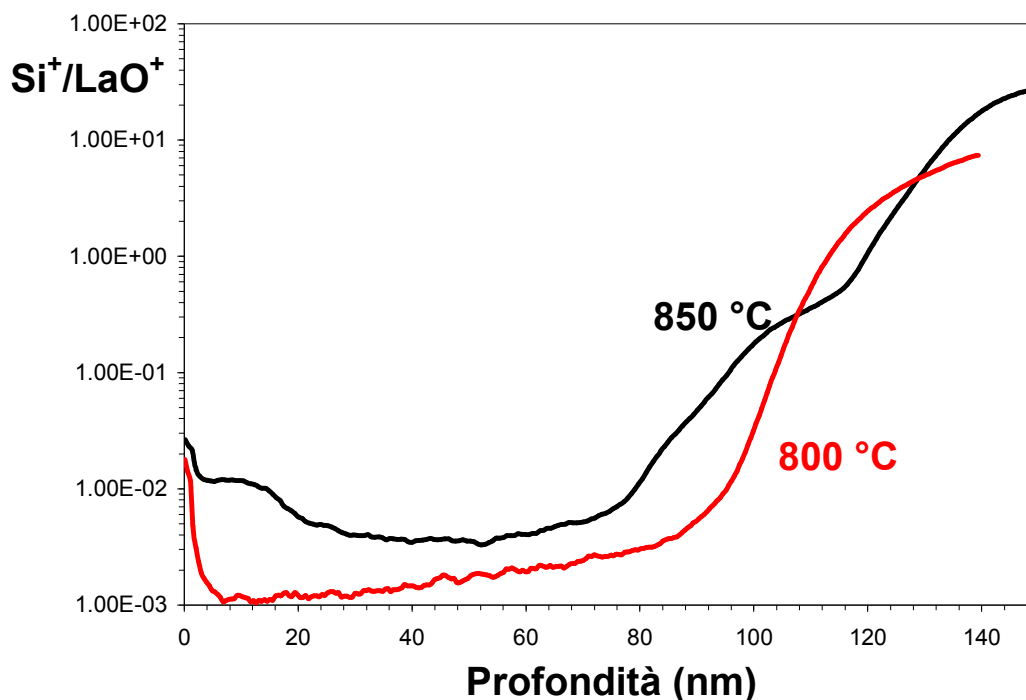


Figura 17 - Rapporto SIMS Si^+/LaO^+ per due campioni sintetizzati in maniera analoga e trattati a 800°C o 850°C .

Nelle successive sintesi quindi tutti i campioni sono stati sempre trattati a 800°C per 4 ore, essendo un procedimento sufficiente all'ottenimento della singola fase cristallina.

Velocità e tempi di rotazione:

A parità di morfologia superficiale dei substrati, la velocità di rotazione è uno dei parametri aventi maggiore influenza sullo spessore dei rivestimenti, oltre che sulla loro omogeneità. Nelle prove eseguite sul silicio sono state testate varie velocità di deposizione, comprese nell'intervallo $1000 \div 3000$ rpm. Allo stesso tempo è stato anche valutato l'effetto dei tempi di rotazione sul rivestimento, facendo delle prove mantenendo i campioni in rotazione per 20'', 40'' e 60''.

Gli spessori dei rivestimenti dipendono ovviamente dal numero di deposizioni su singolo campione, oltre che dalla concentrazione della soluzione e dal grado di maturazione. Impiegando soluzioni aventi una concentrazione totale di sali metallici di 0.1 M e che hanno subito una maturazione di 2 ÷ 3 giorni, gli spessori medi ottenuti sono stati in un intervallo compreso tra ca. $30 \div 40$ nm per singola deposizione a 3000 rpm e ca. 100 nm per singola deposizione a 1000 rpm. Tuttavia, alle velocità inferiori l'omogeneità di spessore del film è ridotta: sono state osservate, infatti, variazioni di spessore di ca. il 40%, al contrario di quanto riscontrato in quelli depositati a 3000 rpm, in cui le

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

differenze in spessore sono state di ca. il 10%. Il vantaggio nell'uso di velocità di rotazione più basse, pur con l'inconveniente della minore omogeneità dei film, è la riduzione del numero di fasi del processo e del numero di interfacce tra le varie deposizioni, che possono essere dei punti critici nell'adesione o nella conducibilità dei rivestimenti finali.

Anche gli effetti di bordo, ovvero il ritiro della soluzione ai bordi del campione in fase di evaporazione del solvente, sono in parte dovuti alle basse velocità di rotazione, ma tale problema può essere parzialmente risolto andando a modificare la composizione del solvente (variazione del rapporto acqua/etanolo) o agendo sulle rampe di accelerazione e/o decelerazione del processo di spinning.

I tempi di rotazione hanno influenzato meno sensibilmente la qualità dei rivestimenti. Infatti, i tempi in cui avvengono i processi di spin-up, spin-off e di evaporazione del solvente dipendono principalmente dalla viscosità della soluzione e nel caso in esame sono abbastanza rapidi (qualche secondo). In particolare, nei test eseguiti si è visto che anche per campioni di dimensioni 5cm x 5cm un processo di rotazione della durata di 40'' è stato sufficiente alla formazione dei film e all'evaporazione del solvente. Di seguito, quindi, tutte le prove riportate sono state eseguite con tempi di rotazione per singola deposizione di 40''.

Numero di cicli di deposizione su singolo campione:

Nel caso dei depositi su silicio il numero di deposizioni non sembra aver avuto una sensibile influenza sulla morfologia dei rivestimenti finali né sulla loro stechiometria. I film, infatti, sono risultati visivamente omogenei anche dopo 6 cicli di deposizione. Ciò è stato confermato anche dalle analisi SIMS dei rapporti tra i segnali Sr^+/Mn^+ e La^+/Mn^+ su campioni ottenuti con varie deposizioni. Non sono state osservate, infatti, interfacce nette o variazioni di composizione tra le varie deposizioni, ma, al contrario, tali rapporti sono abbastanza stabili lungo tutto lo spessore del deposito totale (vedi in **Figura 18**). Con un numero di cicli di deposizione maggiore di 6 sono state osservate invece cricche e delaminazioni dei rivestimenti, probabilmente in seguito a stress tensionali indotti durante i trattamenti termici per contrazioni differenti nei diversi strati.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

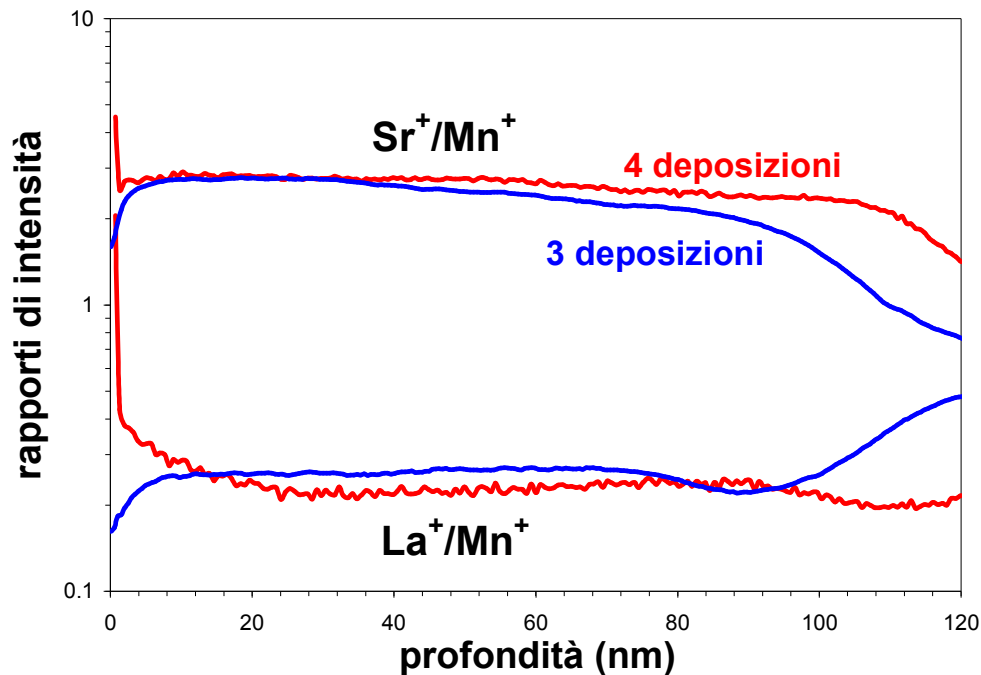


Figura 18 - Rapporti tra i segnali SIMS Sr/Mn e La/Mn per due campioni ottenuti con diverso numero di deposizioni.

Maturazione della soluzione:

La maturazione della soluzione è risultata essere un parametro fondamentale nella preparazione di questi film. Infatti, le deposizioni eseguite subito dopo la preparazione della soluzione hanno dato rivestimenti disomogenei, poco aderenti e con presenza di difetti (cricche, bolle). Quando invece la soluzione è stata lasciata maturare per alcuni giorni a temperatura ambiente senza agitazione, i film sono risultati sensibilmente più omogenei e aderenti. L'effetto di questo parametro sulla morfologia dei depositi è stato osservabile anche mediante microscopia a forza atomica (AFM).

In **Figura 19** sono riportate due micrografie AFM a diversi ingrandimenti di un film di LSM ottenuto da singola deposizione su silicio impiegando una soluzione appena preparata: dalle immagini si può osservare che il deposito non è omogeneo, ma sembra mostrare delle zone che hanno subito un maggior ricoprimento di altre.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

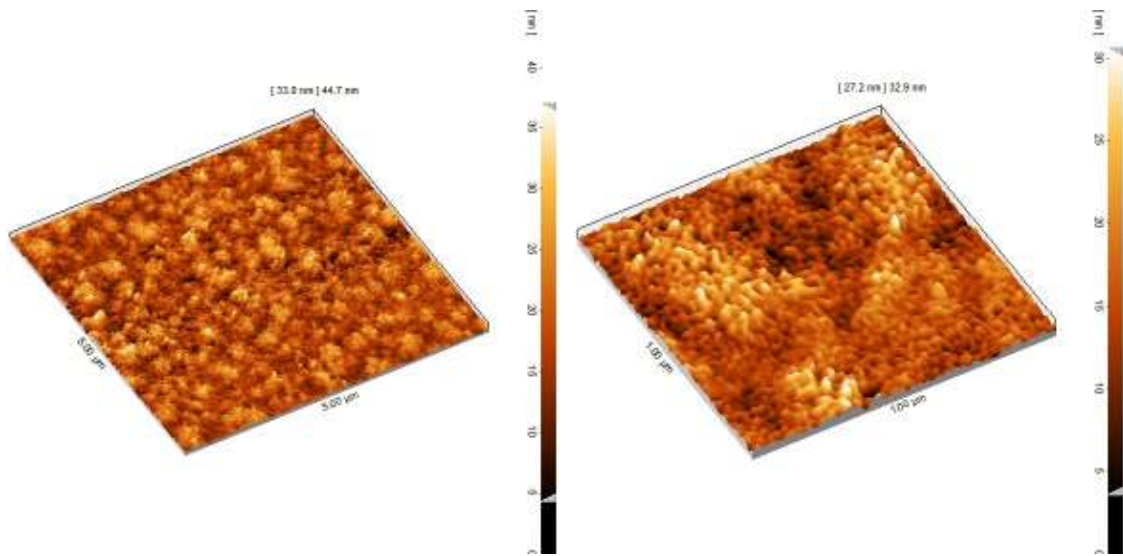


Figura 19 - Micrografie AFM a diversi ingrandimenti di una singola deposizione su silicio da una soluzione appena preparata.

L'impiego invece di una soluzione invecchiata di una settimana ha portato all'ottenimento di depositi più omogenei e piani. In **Figura 20** sono rappresentate due micrografie AFM a diversi ingrandimenti corrispondenti a due depositi ottenuti rispettivamente dopo un solo ciclo di deposizione **(a)** e dopo 5 cicli di deposizione **(b)** eseguite impiegando una soluzione invecchiata una settimana: in entrambi i casi si osserva una superficie piuttosto piana e l'assenza di disomogeneità evidenti.

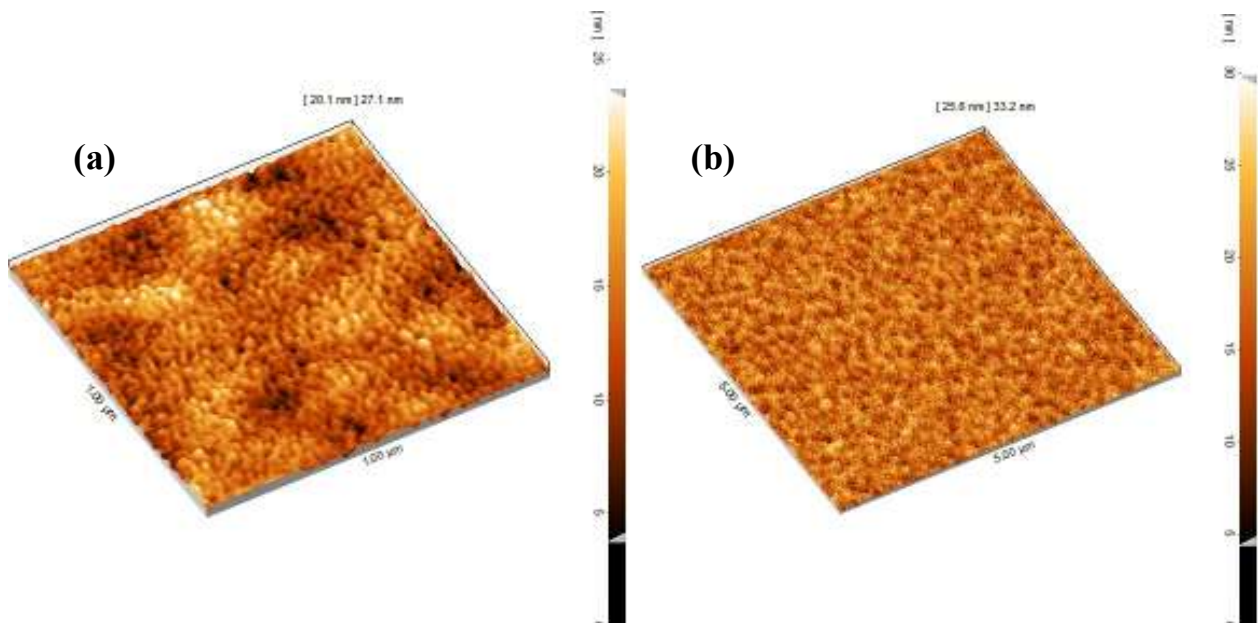


Figura 20 - Micrografie AFM di un deposito ottenuto da singola deposizione **(a)** o dopo 5 cicli di deposizione **(b)** con una soluzione lasciata in maturazione una settimana.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Il miglioramento in morfologia e adesione è stato osservato impiegando soluzioni maturate da 2÷3 giorni a 3 settimane. Quando invece le soluzioni sono state lasciate invecchiare per un tempo superiore a 30 giorni, soprattutto per soluzioni abbastanza concentrate, sono stati osservati fenomeni di degradazione della soluzione che hanno portato a rivestimenti meno omogenei con rugosità più elevata. La micrografia AFM riportata in **Figura 21** si riferisce ad un film preparato con 5 deposizioni impiegando una soluzione invecchiata 40 giorni. Si osserva chiaramente che la rugosità è più elevata rispetto ai precedenti campioni (Figura 19 e 20): la rugosità media passa, infatti, da valori attorno a 2 ÷ 5 nm per i campioni più omogenei a valori attorno a 10 ÷ 20 nm per campioni come quello riportato in Figura 21.

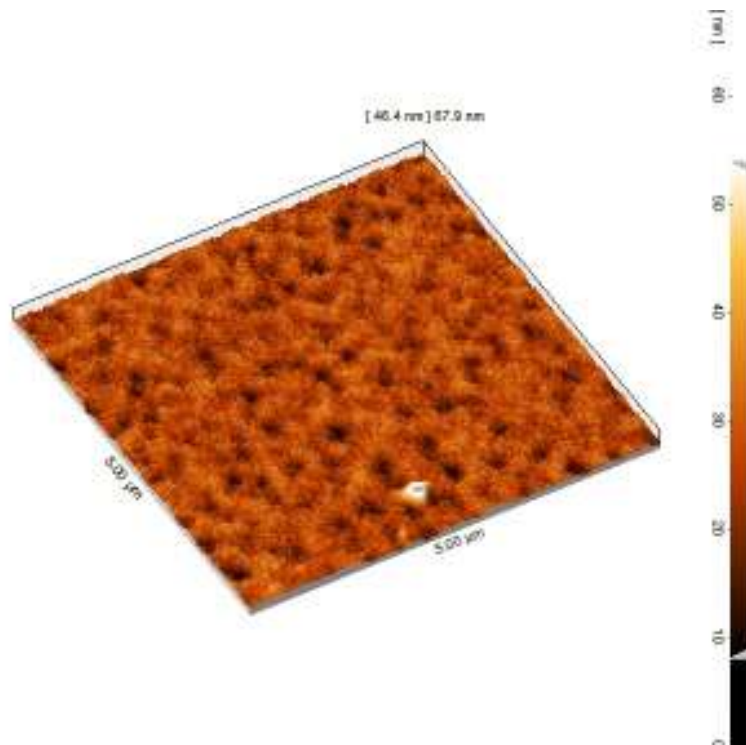


Figura 21 - Micrografia AFM di film preparato con 5 deposizioni da una soluzione invecchiata 40 giorni.

4.3 Deposizione su substrati ceramici

Una volta ottimizzati alcuni dei parametri di deposizione su substrati di silicio e presi questi come

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

riferimento, si è proceduto con le prove su supporti ceramici. Vista la difficoltà di preparazione degli anodi per SOFC e quindi la loro limitata disponibilità, si è deciso di ottimizzare il protocollo operativo eseguendo delle prove preliminari su supporti ceramici vetrificati di dimensioni analoghe a quelle dei substrati anodici (ovvero 5cm x 5cm) e rugosità superficiale comparabile a quella del cermet (rugosità media attorno a $300 \div 400$ nm), anche se con porosità molto inferiore. In particolare, in questo caso è stata testata la capacità ricoprente del sol su substrati aventi dimensioni maggiori e maggiore rugosità superficiale rispetto al silicio impiegato inizialmente.

I primi test sono stati eseguiti nelle seguenti condizioni:

- preparazione dei substrati ceramici con la stessa procedura di pulizia ottimizzata sul silicio;
- impiego di una soluzione preparata in modo analogo a quella utilizzata per le deposizioni su silicio;
- maturazione della soluzione per alcuni giorni;
- utilizzo di velocità di rotazione comprese nell'intervallo $800 \div 1200$ rpm, allo scopo di ottenere con una singola deposizione spessori maggiori, così da ridurre al minimo le fasi del processo e le eventuali interfacce;
- valutazione dell'eventuale introduzione di rampe di accelerazione o decelerazione per ridurre gli effetti di bordo.

Nonostante per questi campioni non sia stato possibile valutare accuratamente lo spessore dei rivestimenti, data l'elevata rugosità dei substrati, le misure eseguite mediante profilometro hanno indicato spessori approssimativamente analoghi a quelli misurati su silicio. Per la stessa ragione, le analisi AFM di questi campioni non sono state possibili, per cui per un'analisi qualitativa dei rivestimenti ottenuti ci si è basati su una valutazione ottica dei rivestimenti ottenuti.

I primi test di deposizione effettuati con lo stesso rapporto di solventi impiegato per i depositi su silicio e con velocità comprese tra 800 rpm e 1200 rpm hanno portato a risultati poco soddisfacenti. In **Figura 22** sono riportate le fotografie di due depositi ottenuti alle velocità di rotazione di 1000 rpm (a) e 1200 rpm (b) utilizzando la stessa soluzione impiegata sul silicio: si può chiaramente osservare una disomogeneità dei film e un effetto di bordo notevole.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

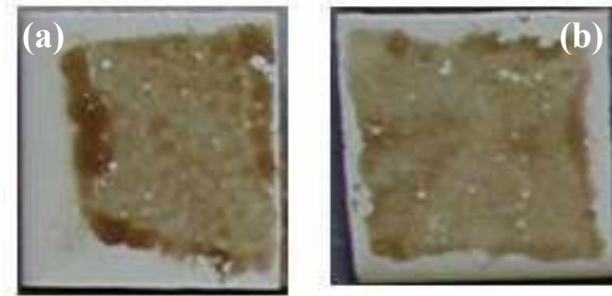


Figura 22 - Foto di depositi eseguiti a 1000 rpm (a) e 1200 rpm (b).

In effetti, per campioni di queste dimensioni e con superfici non perfettamente omogenee gli effetti di bordo, ovvero il ritiro della soluzione in fase di evaporazione, sono rilevanti. Per ovviare a tale problematica, è stato quindi necessario intervenire sulla composizione della soluzione ed, in particolare, sulla miscela di solventi. Si è deciso quindi di sperimentare anche rapporti $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ di 1:3 e di 1:7. Le prove hanno dimostrato che una maggiore quantità di etanolo in soluzione, ovvero un rapporto $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 1:7$, ha sensibilmente migliorato le caratteristiche dei depositi. Le foto in **Figura 23** mostrano, infatti, film più omogenei e con effetti di bordo notevolmente ridotti rispetto a quelli osservati in Figura 22.

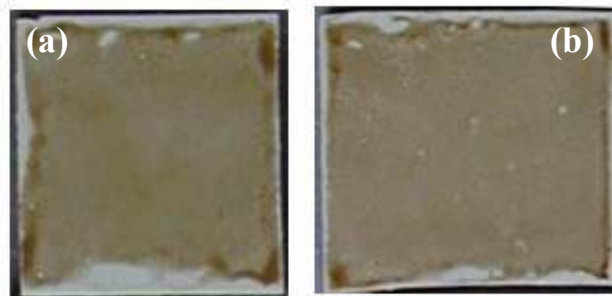


Figura 23 - Foto di depositi eseguiti con soluzioni aventi rapporti $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 1:7$, preparati a 1000 rpm (a) e 1200 rpm (b).

Se ne deduce, quindi, che l'aumento del contenuto di etanolo in soluzione migliora le capacità di ricoprimento della soluzione anche su substrati grandi e rugosi. Un altro fattore che ha ridotto il ritiro dei film a bordo campione è stata l'introduzione di una rampa di accelerazione di 1.5 secondi e una di decelerazione di 3 sec, che hanno quindi migliorato ulteriormente la capacità coprente del sol. Sono state poi eseguite molteplici prove allo scopo di valutare l'influenza di velocità e tempi di

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

rotazione sulla qualità dei depositi; inoltre, in alcuni casi sono stati effettuati 2 o 3 cicli di deposizione. Dai risultati raggiunti si è dedotto che per ottenere un ricoprimento pressochè completo della superficie del supporto ceramico sono necessarie velocità di spinning di 1000÷1200 rpm, per un tempo di permanenza di 40". I test eseguiti con le soluzioni lasciate a maturare per sette giorni hanno portato, in generale, a film di qualità ed omogeneità superiore rispetto a quelli ottenuti con le soluzioni appena preparate; tuttavia, con il passare del tempo, si accresce il grado di polimerizzazione del sol che viene depositato, aumentandone notevolmente la viscosità. Per tempi di maturazione, quindi, superiori a una settimana le caratteristiche dei depositi sono risultate essere peggiori. Riassumendo, le soluzioni di precursori polimerici che hanno mostrato possedere un miglior grado coprente sono state quelle con una minore quantità di H_2O (rapporto $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH} = 1:7$), le quali hanno esibito anche una maggiore stabilità nel tempo: il solvente acquoso, infatti, accelera il fenomeno di reticolazione dei centri metallici, con conseguente riduzione della capacità di ricoprimento.

4.4 Deposizioni su anodi NiO-YSZ

Una volta ottimizzato il processo per la deposizione di film di LSM su substrati 5cm x 5cm rugosi, si è proceduto con i test sugli anodi per SOFC. Tali substrati sono dei cermet, ovvero dei compositi ceramica-metallo, in cui generalmente il metallo è nichel e la componente ceramica è ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio (ZrO_2 drogata con 8 mol% di Y_2O_3 , YSZ).[9] La composizione finale di questi anodi è attorno a 55% in peso di Ni metallico e 45% in peso di YSZ. Tuttavia, per le deposizioni dell'interlayer di LSM e quindi del successivo film elettrolitico sono stati utilizzati gli anodi ossidati, dato che la riduzione del nichel ossido a nichel metallico viene eseguita direttamente in cella, prima del suo utilizzo. La composizione dei substrati impiegati per queste sintesi è, quindi, 70% in peso di NiO e 30% in peso di YSZ. In **Figura 24** è riportata una foto dell'anodo verde (ossidato) 5cm x 5cm su cui vengono poi depositati elettrolita e catodo.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$



Figura 24 - Foto dell'anodo NiO/YSZ.

Gli anodi sono stati ottenuti mediante una tecnica di colaggio su nastro. Il colaggio su nastro è il processo di formatura più idoneo per la produzione di componenti ceramici di superficie ampia, ma sottili e piani. Il procedimento prevede la miscelazione della polvere ceramica, dispersa in acqua o in disperdente organico, con dei deflocculanti, dei leganti e dei plastificanti. Tale sospensione viene colata su un nastro trasportatore (generalmente teflon) con un controllo dello spessore, che generalmente è attorno a 2.5 mm (vedi schema apparecchiatura in **Figura 25**). La miscela colata viene essiccata e forma un nastro sottile e flessibile, il quale può essere sottoposto ad un trattamento termico specifico per l'eliminazione controllata degli additivi organici, che costituiscono generalmente il 50% in volume del semilavorato.

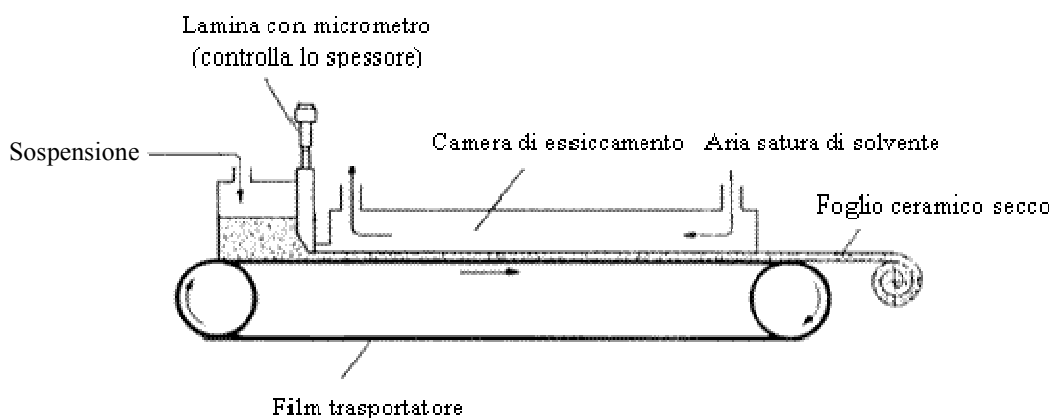


Figura 25 - Schema apparecchiatura per colaggio su nastro.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

La densificazione del campione avviene a temperature e secondo cicli dipendenti dalla natura chimica del composto o miscela da sinterizzare e dal grado di densificazione che si vuole raggiungere. Nel caso specifico gli anodi non hanno subito una densificazione totale perché deve essere mantenuta un'elevata porosità. L'anodo, infatti, deve essere abbastanza poroso da permettere al gas di reazione di poterlo attraversare completamente. Nel caso di questi anodi è stato fatto un trattamento di pre-sinterizzazione a 1200 °C per 2 ore, ottenendo dei compositi con porosità totale che è stata calcolata essere ca. del 34 %, con una distribuzione unimodale di pori aventi diametro medio di 0.35 μm . In **Figura 26** è riportata come esempio una micrografia SEM (Scanning Electron Microscopy) della superficie di questi anodi ossidati, dove è evidente l'elevata porosità aperta del composito.

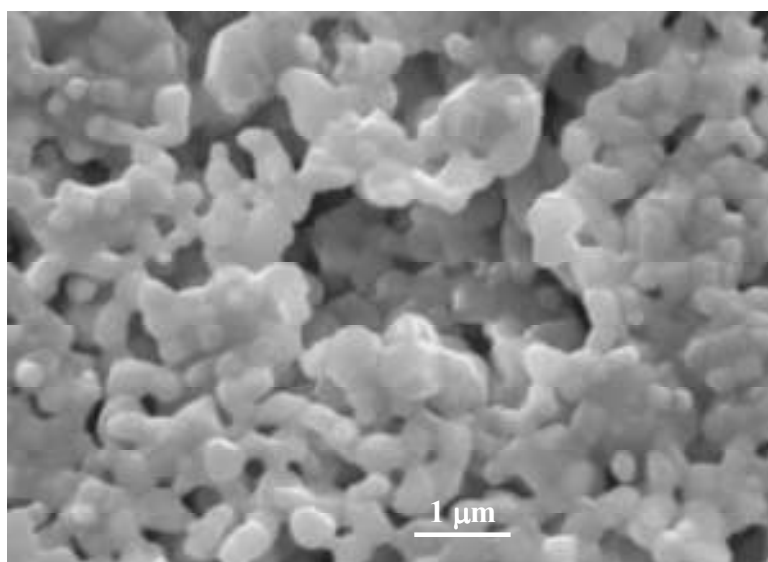


Figura 26 - Micrografia SEM superficiale dell'anodo NiO/YSZ.

La problematica da affrontare con questo tipo di substrati è stata quindi la deposizione del sol evitando la sua penetrazione nelle porosità del substrato. Le prove preliminari, infatti, sono state poco soddisfacenti, in quanto durante il processo di spinning buona parte della soluzione è penetrata nelle porosità del substrato. In questo modo quindi non è stato prodotto un film barriera, ma un composito, in cui c'è stata la penetrazione del sol nei primi strati dell'anodo e quindi la formazione di un rivestimento molto sottile di LSM anche interno delle porosità dell'anodo. Numerosi sono stati gli approcci sperimentati per ovviare a tale problema ed ottenere un rivestimento superficiale. Tutti i

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

campioni sono stati analizzati mediante SIMS, SEM e misure di rugosità superficiale mediante profilometro meccanico per valutare l'eventuale diminuzione di rugosità dell'anodo in seguito alla presenza del film, che dovrebbe fungere anche da livellante chiudendo in parte le porosità.

I test eseguiti sono stati i seguenti:

1) Aumento della viscosità del sol

L'aumento della viscosità della soluzione, ottenuto evaporando parte del solvente o preparando soluzioni più concentrate, ha contrastato solo leggermente la penetrazione del sol nell'anodo. In questo modo, invece, è peggiorata sensibilmente la capacità ricoprente della soluzione, che era stata ottimizzata per i precedenti substrati. Sono stati ottenuti quindi rivestimenti superficiali solo parziali e si è verificata una consistente penetrazione del sol nell'anodo. Per le prove successive, quindi, è stata impiegata la stessa soluzione usata per le deposizioni sui substrati ceramici.

2) Impregnazione del substrato in fase di spinning

L'impregnazione del substrato durante il processo di deposizione mediante spinning è stata studiata allo scopo di ostacolare la penetrazione del sol nell'anodo. Subito prima del processo di deposizione, quindi, l'anodo è stato impregnato con acqua, etanolo o con componenti organici come PEG (polietilenglicole). Per la deposizione del sol sono state sperimentate due opzioni: la deposizione di qualche goccia di liquido prima della fase di rotazione del substrato oppure durante tale stadio, per limitare il tempo di contatto della soluzione col substrato. Anche in questo caso, però, i risultati sono stati insoddisfacenti, non osservandosi in alcun caso la formazione evidente di un film, ma al contrario la penetrazione del sol nell'anodo. Tale procedimento non è stato quindi più adottato.

3) Deposizione di un gel solo polimerico

Una soluzione simile a quella di deposizione, ma senza sali metallici e quindi con solo acido citrico e glicole etilenico, è stata preparata in maniera del tutto analoga a quella impiegata per i film di LSM. In questo modo è stato preparato un sol a base esclusivamente polimerica, da depositare sempre mediante spinning sui substrati prima della deposizione con la soluzione contenente i sali metallici, così come riportato in letteratura per la sintesi di altri composti.[10] In questo modo si è cercato di creare un reticolo polimerico che chiudesse le porosità aperte degli anodi, per limitare la

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

successiva penetrazione del sol metallico, non alterando la composizione di anodo e rivestimento dato che tale gel viene eliminato nei trattamenti termici a 800°C.

Sono state quindi eseguite due deposizioni di sol organico (con i relativi trattamenti termici a basse temperature per fare evaporare il solvente e gelificare) prima della deposizione del sol contenente i metalli. In questo modo è stata notevolmente ridotta la penetrazione del sol metallico nell'anodo, pur non ottenendo ancora dei rivestimenti omogenei. Nelle successive prove di deposizione tale procedimento è stato quindi sempre eseguito prima della deposizione del sol metallico.

4) Impiego di etilendiammina

Nel tentativo di accelerare la formazione del gel, si è deciso di aggiungere alla soluzione polimerica di metalli dell'etilendiammina (etilendiammina : sali metallici totali = 3 : 1), come catalizzatore del processo di gelificazione.[10] Tali ammine sono infatti abbastanza note in quanto tendono a velocizzare il processo di gelificazione nel processo sol-gel. Aggiungendo tale catalizzatore, nella quantità indicata, immediatamente prima della deposizione, questo ha accelerato il processo di gelificazione durante la deposizione, facendo così in modo che il sol non penetrasse se non in minima parte nell'anodo e che si formasse un film di LSM ben evidente e abbastanza omogeneo. Le analisi SEM hanno infatti mostrato la presenza di un film superficiale di LSM. La **Figura 27** riporta le micrografie SEM superficiale (**a**) e in sezione (**b**) di una singola deposizione di LSM eseguita con l'aggiunta dell'ammina. Si noti come la micrografia in sezione mostra un rivestimento superficiale, che ha chiuso in parte le porosità del substrato; ciò è osservabile anche nella micrografia superficiale (fig. 27a), dove è mostrato un bordo del film e quindi dove si può apprezzare la differente porosità tra la parte destra rivestita e quella sinistra non ricoperta.

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

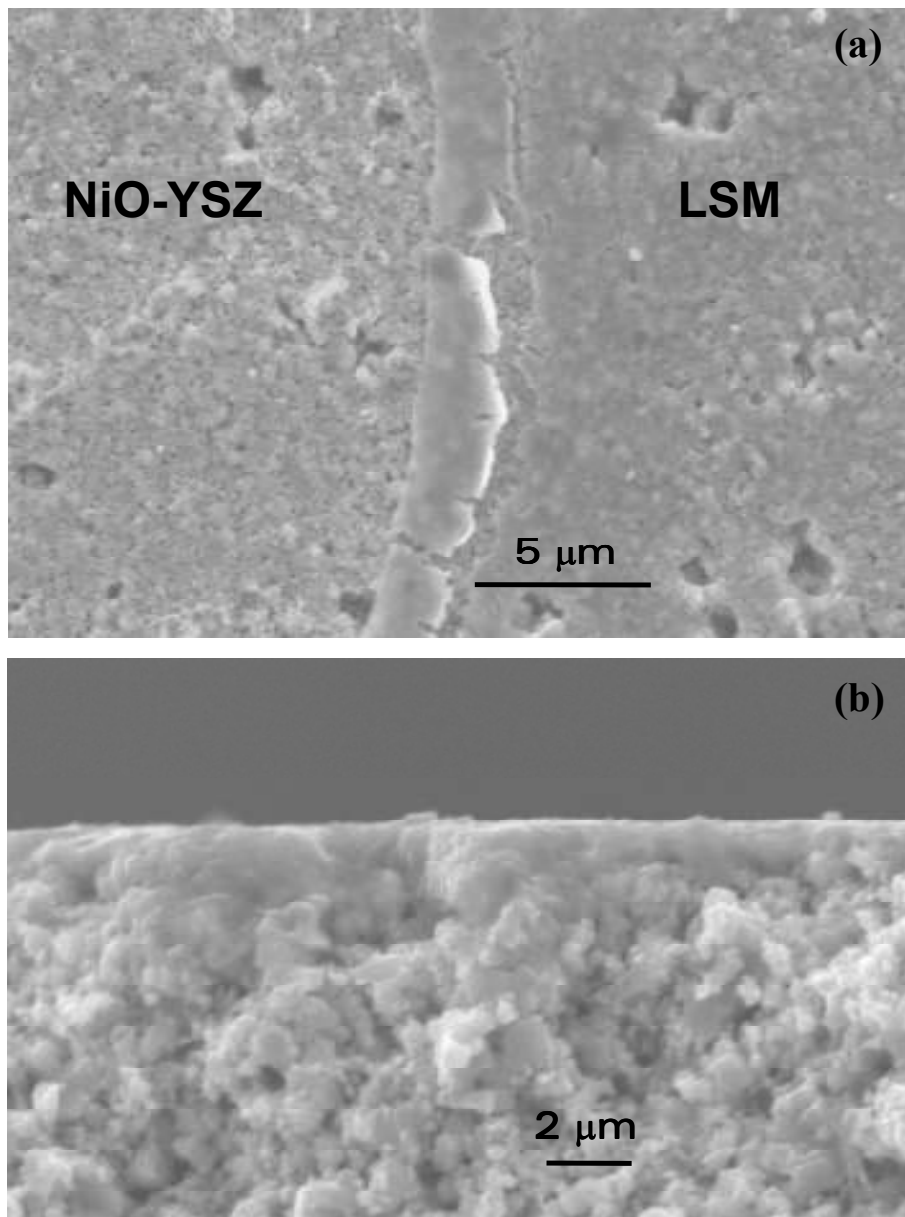


Figura 27 - Micrografie SEM superficiale (a) e in sezione (b) di una singola deposizione di LSM eseguita con l'aggiunta di etilendiammina, dopo due deposizioni col gel solo polimerico.

Le analisi SIMS dello stesso campione hanno verificato la presenza di un film sottile di LSM (vedi **Figura 28**), di spessore attorno a $15 \div 20$ nm. Infatti, non sono stati registrati in superficie segnali intensi relativi a componenti dell'anodo, indicando una buona copertura del substrato da parte del film di LSM. Inoltre, la decrescita rapida dei segnali relativi al film ha indicato una penetrazione minima del sol metallico nell'anodo. Infine, l'assenza di segnali intensi relativi a specie organiche sia in superficie che in profondità nell'anodo ha indicato che il trattamento termico a 800°C ha

4. Deposizione di film di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

eliminato la componente organica del gel metallico e di quello solo polimerico depositato preliminarmente.

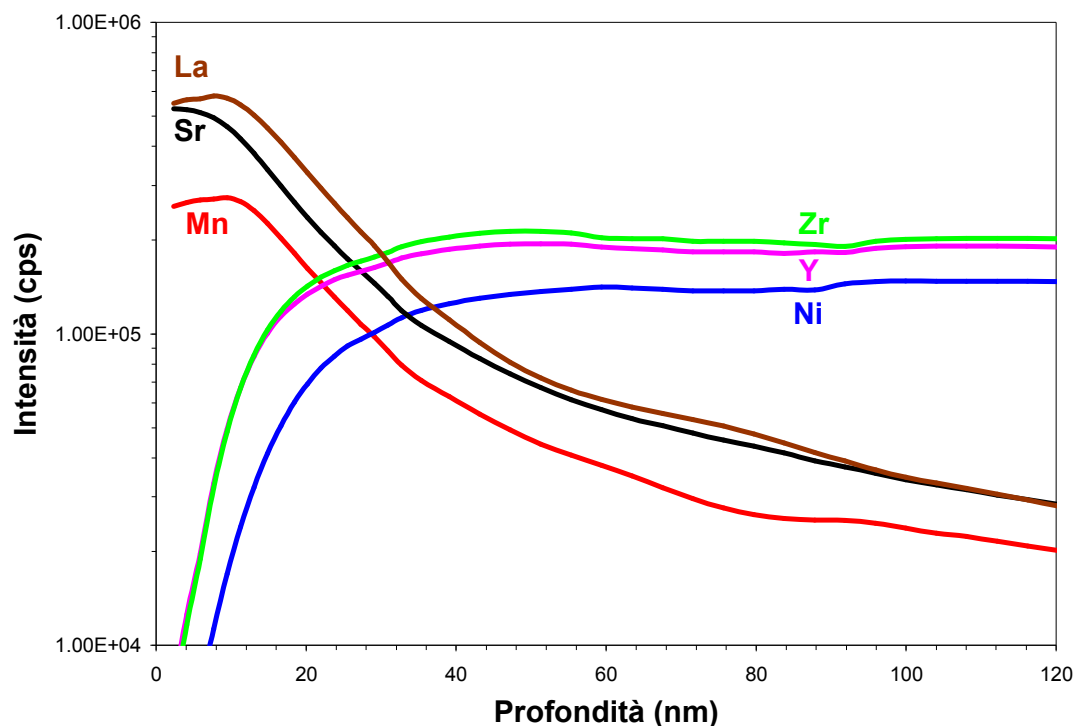


Figura 28 - Analisi SIMS: distribuzione di ioni positivi in profondità per il campione LSM/anodo preparato da singola deposizione con aggiunta di ammina.

Una volta ottenuto con tale procedura un film di LSM che funga da barriera, è possibile eseguire altre deposizioni sullo stesso campione per ottenere un rivestimento più spesso; tali processi possono essere eseguiti con la stessa soluzione impiegata per i substrati ceramici, essendo stata ottimizzata per ottenere film omogenei e senza effetti di bordo su substrati così grandi e rugosi e non essendoci più la problematica delle porosità aperte.

5. Conclusioni e prospettive

Il lavoro di tesi di master ha riguardato la messa a punto di un processo per la deposizione di film sottili di $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.3$) a struttura perovskitica su anodi supportanti per celle a combustibile ad ossido solido. La sintesi è stata eseguita mediante la tecnica sol-gel detta di Pechini o dei citrati. Tale metodo si è rivelato essere particolarmente versatile: variando, infatti, alcuni parametri nella preparazione della soluzione e nel processo di deposizione è stato possibile modificare sensibilmente le proprietà dei depositi. Come primo passo la deposizione è stata ottimizzata su substrati cristallini di silicio: ciò ha permesso di individuare le condizioni ideali per l'ottenimento di depositi omogenei, perfettamente cristallini e di spessore noto e controllabile.

L'indagine è stata poi incentrata sul perfezionamento della deposizione su substrati ceramici aventi le stesse dimensioni dei supporti cermet di interesse (5cm x 5cm). In questa fase la problematica è stata identificare la viscosità di soluzione ed i parametri di spinning ideali per ottenere un ottimo ricoprimento del substrato e per limitare il ritiro dei film a bordo campione. Il lavoro ha permesso, infatti, di individuare il rapporto ottimale tra acqua ed etanolo nella soluzione e i migliori parametri di rotazione (tempi, velocità e rampe di accelerazione o decelerazione).

Obiettivo finale è stata la deposizione di questi rivestimenti sui substrati anodici per SOFC a base di NiO-YSZ. Data l'elevata porosità di questi substrati, la difficoltà in questo caso è stata la deposizione di film superficiali riducendo la penetrazione del sol nelle porosità dell'anodo. Per ovviare a tale problema, numerosi sono stati gli approcci valutati in questo lavoro. La procedura ottimale individuata per depositare un film sottile di LSM sull'anodo ha richiesto due fasi:

- una preliminare deposizione di un gel polimerico privo di metalli, poi eliminato con i trattamenti termici, che ha consentito la parziale chiusura delle porosità aperte;
- l'aggiunta alla soluzione contenente i metalli di un catalizzatore per accelerare la gelificazione (etilendiammina), che ha permesso la deposizione di un film sottile (spesso attorno a $30 \div 40$ nm), limitando la penetrazione del sol nell'anodo.

In questo modo è stata quindi determinata la metodologia per ottenere un film sottile di LSM sull'anodo, con funzione di strato barriera tra il substrato anodico e l'elettrolita.

L'ulteriore sviluppo di questo lavoro sarà la deposizione mediante PVD di un film elettrolitico (spesso attorno a $4 \div 5$ μm) a base di ceria drogata con gadolinia sul sistema LSM/NiO-YSZ. In

questo modo si vuole ottenere una semi-cella SOFC con uno strato barriera di LSM che eviti o limiti eventuali interazioni chimiche ad alta temperatura tra ceria e zirconia. Tali semicelle verranno quindi testate in condizioni di esercizio, valutando così l'influenza sul voltaggio di cella del film di LSM all'interfaccia anodo/elettrolita.

Appendice A

Microscopia a forza atomica (Atomic Force Microscopy, AFM)

La microscopia a forza atomica è una tecnica in grado di ricostruire un'immagine tridimensionale del campione solido in esame, con risoluzione in altezza anche inferiore a 1 nm. La sua principale applicazione consiste nell'indagine della morfologia superficiale su scala atomica di un campione. Un'apposita sonda, costituita da una punta microscopica con un raggio di curvatura alla sua estremità di una decina di Angstrom, viene applicata all'estremità di una barretta flessibile (*cantilever*) di nitruro di silicio lunga qualche centinaio di μm . Questa sonda viene sottoposta alle forze che si originano dall'interazione con la superficie del campione quando viene fatta muovere lungo un percorso di scansione predefinito, che inducono delle deflessioni sulla barretta che sono registrate e permettono di risalire alla morfologia superficiale.

È possibile operare secondo due metodologie principali: modalità di *contatto* o di *non - contatto*. Nel primo caso la sonda e il campione sono in contatto e vengono misurate le forze di Van der Waals repulsive interagenti fra i due, oltre ad una forza di capillarità, dovuta al sottile strato d'acqua che ricopre il campione derivante dall'umidità atmosferica, e alla forza esercitata dallo stesso cantilever. In questa modalità operativa la forza totale esercitata sul campione varia da 10^{-8} N a 10^{-6} N. Nel secondo caso sonda e campione sono tenuti a una distanza compresa fra 50 e 100 Å e vengono rilevate le forze attrattive di Van der Waals interagenti fra i due. In non-contatto sono misurate forze dell'ordine di 10^{-12} N e sono pertanto richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili.

La modalità in non-contatto è particolarmente indicata qualora si vogliano analizzare campioni che potrebbero essere alterati dal contatto con la punta. Nel caso di campioni rigidi i due modi di operare dovrebbero fornire risultati equivalenti. Tuttavia, quando il campione è coperto da un sottile strato d'acqua, se è utilizzata la modalità in contatto la punta penetrerà attraverso il liquido e rileverà l'immagine della superficie del campione, mentre in non - contatto sarà registrata l'immagine dello strato d'acqua superficiale. Il principio di funzionamento dello strumento può essere descritto con l'ausilio della **Figura A1**.

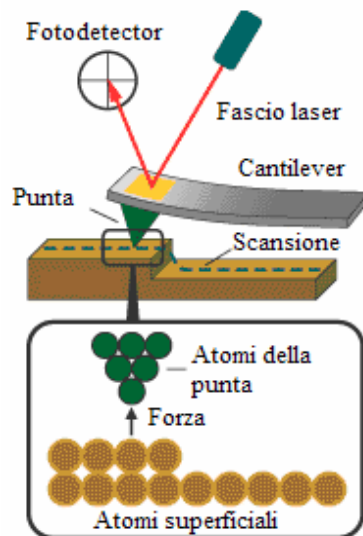


Figura A1 - Schema rappresentativo del funzionamento di un AFM.

Un raggio luminoso emesso da un laser a diodo è riflesso dal cantilever su un fotodetector sensibile alla posizione. Quando il cantilever a contatto col campione si flette per effetto della topologia superficiale, la posizione dello spot laser sul fotodetector si sposta e tale spostamento fornisce una misura di quanto si è piegato il cantilever. Il segnale di deflessione viene confrontato con un segnale di riferimento da un sistema elettronico che genera un segnale di feedback da inviare allo scanner. Lo scanner è costituito da un complesso di cristalli piezoelettrici (ceramici a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio), per i quali l'applicazione di una tensione agli estremi degli stessi è seguita da una distorsione del reticolo cristallino e dalla conseguente variazione di dimensioni del cristallo stesso. Tale variazione si mantiene praticamente lineare entro un'ampia finestra di potenziali e questo consente un accurato movimento della punta nelle 3 dimensioni. In base al segnale ricevuto, lo scanner alza o abbassa la punta in modo da mantenere costante la deflessione del cantilever. Il movimento dello scanner quindi avviene in corrispondenza alla variazione di morfologia del campione e il segnale di feedback può essere pertanto utilizzato per generare un'immagine della superficie del campione. Le misure di questo lavoro sono state condotte utilizzando un microscopio DME Dualscope XL[®] C-21 con scanner Dualscope, configurato con portacampioni fisso, capace di eseguire scansioni della superficie del campione con una dimensione massima di 50 x 50 μm e con risoluzione in altezza di 0,2 nm. Nel corso delle analisi si è operato in aria, in modalità in contatto secondo un modulo di forza costante interagente fra punta e campione. La punta usata è del tipo piramidale in silicio, alta 15 μm e con raggio di curvatura < 10 nm.

Appendice B

Microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy, SEM)

La microscopia elettronica a scansione fornisce informazioni sulla morfologia e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzione media di $2 \div 5$ nm (riferita al segnale generato dagli elettroni secondari). Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente di conveniente intensità e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad un'elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni, accelerato e debitamente collimato, incide sul campione, viene raccolto su un particolare obiettivo e, dopo un'amplificazione, forma l'immagine. Quanto descritto avviene nel vuoto assicurato da un sistema di pompe. Le sorgenti impiegate in microscopia elettronica sono principalmente tre: catodi di tungsteno, di esaboruro di lantanio (LaB_6) o ad emissione di campo. In **Figura A2** è rappresentato uno schema dell'apparato strumentale.

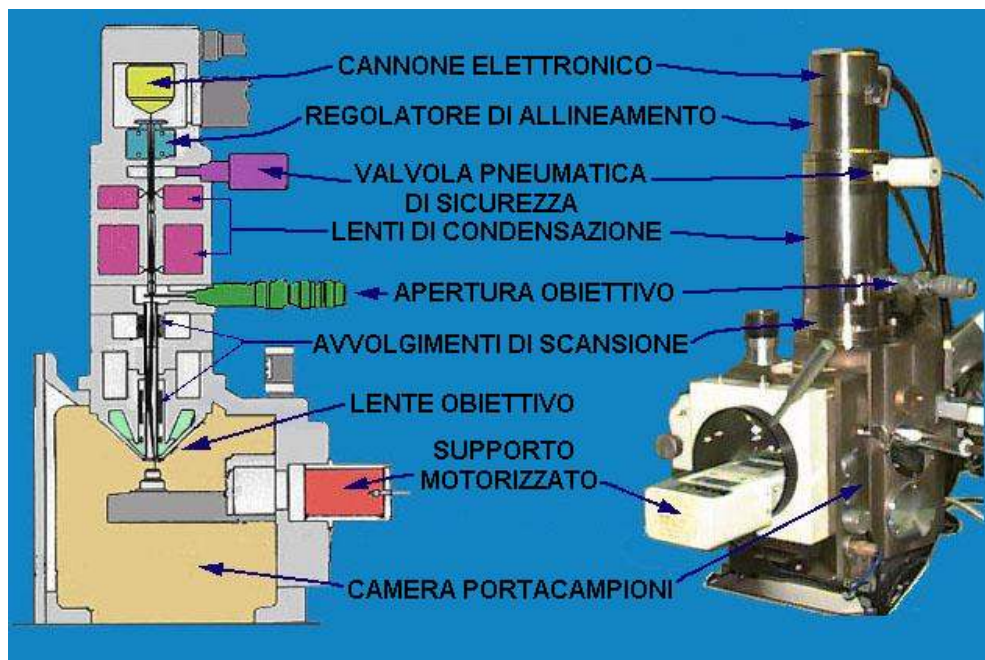


Figura A2 - Schema dell'apparato strumentale SEM.

Tale microscopio permette l'uso di un'ampia gamma d'ingrandimenti che vanno da 15x a 500000x, possedendo una profondità di campo (differenza tra massima e minima distanza di focalizzazione) che risulta essere adeguata alla messa a fuoco di superfici con elevate variazioni topografiche. Una parte degli elettroni che colpiscono la superficie del materiale, elettroni primari, conservano la loro energia e vengono riflessi, mentre gli altri perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del materiale. Gli elettroni incidenti che hanno energia sufficiente riescono a ionizzare i livelli energetici più esterni degli atomi del materiale che, emettendo un fotone, producono raggi X. I raggi X prodotti possiedono energie che sono caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono essere sfruttati per ottenere, mediante un trasduttore, informazioni sulla composizione chimica del campione sotto forma di uno spettro che riporta i picchi relativi agli elementi. L'intensità della linea di un elemento è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso, l'analisi quantitativa si basa sul confronto dell'intensità con quella di un campione standard.

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia, sono prodotti diversi tipi di segnali; per la microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi. Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione. Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici. Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni con energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni singole o multiple, elastiche e non, del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. I BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza, dello spessore di circa qualche micron, e alla topografia. Per campioni non conduttori, la tecnica più diffusa per evitare accumuli di carica che impediscono di ottenere immagini SEM consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico prodotto per sputtering o per evaporazione sotto vuoto. In questo lavoro di tesi è stato impiegato un microscopio SEM modello JSM5600LV della Jeol Ltd.

Appendice C

Diffrazione di raggi X (X-Ray Diffraction, XRD)

La diffrazione di raggi X è una tecnica analitica non distruttiva che permette di studiare le caratteristiche strutturali della materia. Alla base dell'XRD vi è l'interazione elastica di una radiazione X monocromatica con il reticolo di atomi della sostanza investigata. I raggi X sono radiazioni ad elevato potere penetrante. Questi sono scatterati elasticamente dagli elettroni degli atomi nel cristallo. La densità di elettroni è periodica lungo i tre assi cristallografici e, quindi, la sovrapposizione delle onde scatterate produce un modello di diffrazione, che risulta strettamente legato a questa periodicità. Ciascuna combinazione di vettori d'onda (incidente e diffratto) sonda un certo piano nel reticolo cristallino, e corrisponde ad un punto nello spazio reciproco. Le coordinate nello spazio reciproco sono gli indici di Miller del piano. La legge fondamentale della diffrazione X da parte di materiali solidi cristallini, nota come legge di Bragg, si può ricavare considerando la **Figura A5** dove è rappresentata una serie di piani atomici separati dalla distanza d .

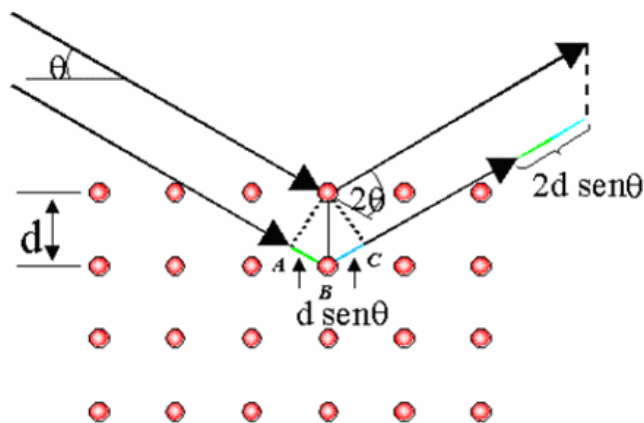


Figura A5 - Condizioni geometriche necessarie per aver le onde in fase.

Sia λ la lunghezza d'onda di un fascio di radiazione monocromatica, prossima a d , incidente su questi piani atomici e sia θ l'angolo tra la direzione del fascio incidente ed i piani atomici, perché vi sia interferenza costruttiva è necessario che la differenza di cammino effettuato dai fasci riflessi da due piani atomici successivi sia uguale ad un multiplo intero n della lunghezza d'onda λ :

Se ne conclude che la legge di Bragg può essere scritta come:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

Per gli angoli che non soddisfano la legge di Bragg si avrà, invece, interferenza distruttiva. In un cristallo perfetto i piani che contribuiscono al fascio diffratto di Bragg sono tra 10^3 e 10^5 . La tecnica XRD fornisce quindi informazioni sull'ordine cristallino profondo nel cristallo. Tuttavia esso può essere usato anche per studiare le qualità dei film sottili.

Nell'apparecchiatura per XRD, un goniometro a grande raggio consente di determinare la posizione precisa del campione e del rivelatore e di effettuare la misura dell'angolo θ compreso tra la direzione della radiazione incidente e la superficie del campione. Una delle geometrie più impiegate è quella di Bragg-Brentano, dove il campione ruota con una velocità angolare ω al centro di una circonferenza sulla quale si trovano sia la sorgente che il rivelatore di raggi X. La sorgente rimane fissa, mentre il rivelatore viene fatto ruotare sulla circonferenza con una velocità angolare 2ω . In questo modo l'angolo tra il fascio primario e la normale alla superficie è mantenuto, in ogni istante, uguale all'angolo tra la normale alla superficie ed il rivelatore. L'apparecchiatura utilizzata in questo lavoro, un diffrattometro Philips PW 1830, ha questa geometria e impiega un tubo a raggi X con anodo di rame, che lavora a 40 kV e 30 mA. Riportando su di un grafico le intensità dei picchi diffratti in funzione di 2θ si ottiene un diffrattogramma, caratteristico del campione analizzato. Ciascun picco sta ad indicare la presenza di un composto in fase cristallina la cui identificazione e orientazione cristallografica preferenziale si ottiene per confronto tra i valori degli angoli a cui sono osservati sperimentalmente i picchi di diffrazione e i valori degli stessi riportati, a seconda delle diverse radiazioni usate, nelle schede delle orientazioni cristalline dei diversi materiali. Ogni composto cristallino ha, infatti, la propria serie di distanze interplanari d raccolte in un archivio di dati internazionale sotto forma di schede ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

La larghezza a mezza altezza dei picchi permette inoltre di valutare le dimensioni medie dei cristalliti. Tenendo in considerazione l'allargamento dei picchi dovuto a fattori strumentali e sottraendo questa componente dalla larghezza a metà altezza dei picchi, in termini matematici la relazione che lega la dimensione del grano D , alla larghezza del picco $\beta(2\theta)$, è data dalla formula di Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta}$$

dove

D è la dimensione media dei grani

k è una costante (~ 0.9)

λ è la lunghezza d'onda dei raggi X

$\beta(2\theta)$ è la larghezza a mezza altezza (in radianti)

θ è l'angolo del picco di Bragg considerato

Appendice D

Spettrometria di massa di ioni secondari (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)

La spettrometria di massa di ioni secondari è una tecnica di analisi superficiale molto sensibile, che consente la determinazione di elementi presenti in matrici solide fino a valori di concentrazione di ppb. Essa può essere applicata alla determinazione chimica elementare e isotopica degli elementi compresi l'idrogeno e i più leggeri. In questa tecnica, il campione solido posto sotto vuoto è bombardato da un fascio ionico di energia compresa tra 0.1 e 20 keV. Gli ioni primari sono generalmente Ar^+ , O_2^+ o Cs^+ . Il risultato finale dell'interazione è l'emissione di energia e di particelle dalla superficie. Una certa frazione ($< 1\%$) di queste particelle è in uno stato ionizzato (ioni secondari), quindi può essere separata da un analizzatore di massa in base al rapporto massa su carica e rivelata. In **Figura A3** è riportato uno schema del processo di bombardamento.

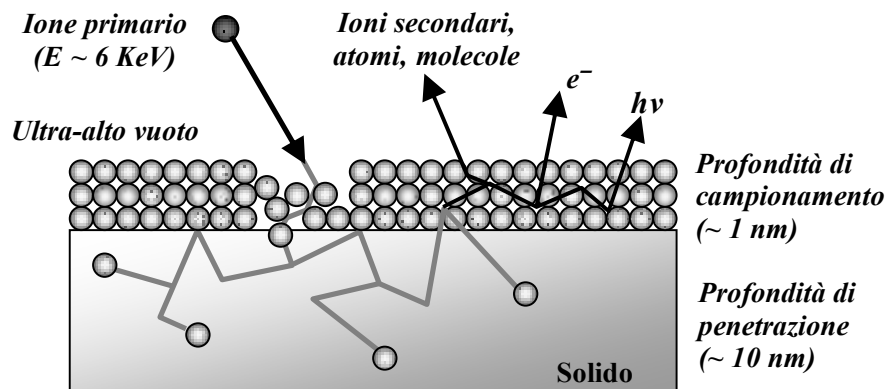


Figura A3 - Schematizzazione processo di bombardamento.

La tecnica consente analisi superficiali e in profondità; data la sua elevata sensibilità trova applicazione nello studio di materiali isolanti e conduttori e quindi è utilizzata in elettronica, in metallurgia, nello studio dei materiali ceramici, ecc.. Uno spettro SIMS presenta picchi di massa caratteristici del solido eroso, le cui intensità dipendono dalla resa ionica delle specie. Le rese possono essere influenzate da fattori sperimentali quali la massa, l'energia e l'angolo di incidenza degli ioni primari, la selettività dell'analizzatore e del collettore, il grado di vuoto ma in particolare

da altre grandezze fisiche quali l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica dei componenti del campione. Ad esempio, elementi come i metalli alcalini e alcalino - terrosi hanno una resa ionica molto elevata come ioni positivi, mentre gli alogeni danno segnali molto intensi come ioni negativi. Lo svantaggio principale della tecnica SIMS è la necessità di lungo procedimento di taratura con standard di composizione molto simile al campione in analisi per un'analisi quantitativa diretta, poiché la produzione di ioni di un dato elemento varia al variare dell'intorno chimico ("effetto matrice"). Per determinare l'andamento della concentrazione in funzione dello spessore analizzato, si segue l'andamento dei segnali degli ioni ottenuti dallo spettro di massa in funzione del tempo di erosione. Per convertire il tempo di erosione in una scala di spessore, è necessario misurare la profondità finale del cratere e quindi calcolare la velocità di erosione, che a sua volta dipende dalla struttura e dalla composizione del materiale oltre che dalla geometria strumentale e dalle caratteristiche del fascio incidente. Le misure della profondità dei crateri sono state effettuate utilizzando un profilometro meccanico KLA-Tencor P-10.

La **Figura A4** mostra una foto dell'apparecchiatura SIMS presente presso l'istituto IENI del CNR e impiegata in questo lavoro di tesi.[11] Il fascio di ioni primari O_2^+ è generato in un cannone ionico duoplasmatron a filtro di massa (VG Fisons, Mod. DP50B), collimato a 50 μm . Gli ioni primari, focalizzati da una serie di lenti, bombardando la superficie provocano l'emissione di particelle e la loro ionizzazione. Gli ioni secondari, aventi un'energia compresa tra 50 e 100 eV, sono focalizzati nell'analizzatore a quadrupolo (Mod.EQS1000, Hiden, UK), con un settore elettrostatico a 45° come filtro di energia. La rivelazione degli ioni avviene focalizzando il fascio su un fotomoltiplicatore, che converte il flusso di ioni secondari in un segnale elettrico successivamente elaborato da un microprocessore. All'interno dello strumento è realizzato un vuoto dell'ordine di $10^{-9} \div 10^{-10}$ mbar, sia per garantire una bassa probabilità di collisione degli ioni primari e secondari con le particelle di gas residuo, sia per evitare eventuali contaminazioni della superficie del campione durante l'analisi. Queste condizioni di vuoto sono consentite dall'uso di pompe rotative e turbomolecolari.

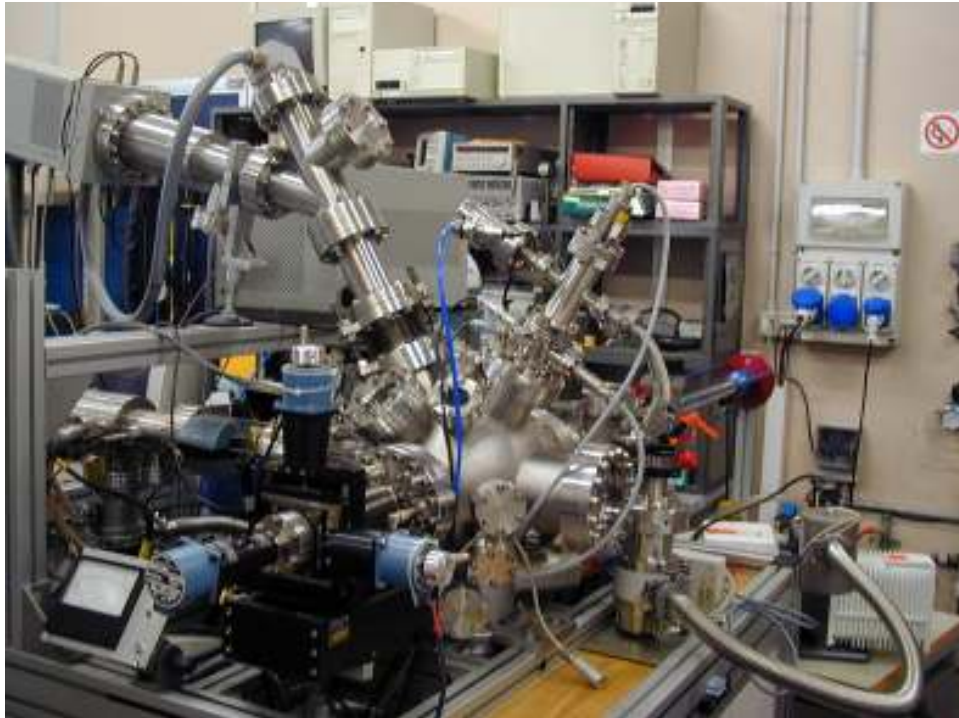


Figura A4 - Foto dell'apparecchiatura SIMS presente presso l'istituto IENI del CNR.

Nel caso di analisi su campioni isolanti è necessario compensare il caricamento della superficie dovuto agli ioni primari incidenti e a quelli secondari emessi, che provocano una variazione del potenziale superficiale: tale compensazione viene realizzata con un fascio di elettroni a bassa energia (LEG31F electron gun, VG Microtech, UK) diretti sulla superficie del campione durante l'analisi stessa. Per aumentare la risoluzione in profondità evitando di analizzare gli ioni provenienti dai bordi del cratere, è stato usato un sistema elettronico per campionare solo gli ioni secondari emessi dalla zona centrale del cratere (20% dell'area erosa). Negli spettri di massa, l'identificazione dei picchi è stata condotta utilizzando un programma di deconvoluzione, ideato dal gruppo di lavoro, per la risoluzione di spettri di massa inorganici, che tiene conto dei pattern isotopici dei singoli elementi.

Bibliografia

- [1] J. Larminie, A. Dicks, *"Fuel Cell Systems Explained"*, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [2] G. Cacciola, A. Freni, A. Sapienza, *"Due tecnologie innovative per la generazione distribuita dell'energia: le celle a combustibile e le pompe di calore ad adsorbimento. Stato dell'arte e prospettive di sviluppo"*, Conferenza Nazionale sulla Politica Energetica in Italia, Bologna, 2005.
- [3] S.P. Jiang, *"Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells"*, J. Power Sources, 2003, 124, 390-402.
- [4] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *"Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*, Academic Press Inc., 1990.
- [5] L.L. Hench, J.K. West, *"The Sol-Gel Process"*, Chem. Rev. 1990, 90, 33-72.
- [6] M.P. Pechini, U.S. Patent 3,330,697, 1967.
- [7] S. Barison, M. Battagliarin, S. Daolio, M. Fabrizio, E. Miorin, P.L. Antonucci, S. Candamano, V. Modafferi, E.M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, *"Novel Au/La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Au/La_{1-x}Sr_xCrO₃ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming"*, Solid State Ionics, 2007, 177, 3473–3484.
- [8] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *"Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (0 ≤ x ≤ 0.6) powder by sol-gel processing"*, Solid State Science, 2002, 4, 125-133.
- [9] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *"Materials and technologies for SOFC-components"*, J. European Ceramic Society, 2001, 21, 1805–1811.
- [10] M. Liu, D. Wang, *"Preparation of La_{1-z}Sr_zCo_{1-y}Fe_yO_{3-x} thin films, membranes, and coatings on dense and porous substrates"*, J. Materials Research, 1995, 10, 3210-3221.
- [11] A. Tolstogouzov, S. Daolio, C. Pagura, C.L. Greenwood, *"Energy distributions of secondary ions sputtered from aluminium and magnesium by Ne⁺, Ar⁺ and O₂⁺: a comprehensive study"*, Int. J. Mass Spectrom., 2002, 214, 327-337.