



Università degli Studi di Genova

Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea Magistrale in SCIENZA E INGEGNERIA DEI
MATERIALI

Sintesi di elettrodi a base di $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCuF) per
applicazioni elettrochimiche

Relatore: Prof.ssa Marcella Pani

Correlatore: Prof. Massimo Viviani

Candidata: Yueying Yang

Anno Accademico 2023/2024

ABSTRACT

Nel presente lavoro, è stata studiata una nuova classe di ossidi perovskitici privi di cobalto, con formula generale $Ba_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCuF), che rappresenta un innovativo materiale per catodi di celle a combustibile a ossidi solidi operanti a temperatura media.

Nel presente studio, sono stati caratterizzati strutturalmente campioni precedentemente preparati di $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Cu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ e $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (con $Cu=0.1, 0.2, 0.3$) sia come polveri (metodo sol-gel) che come fibre (elettrofilatura); inoltre sono stati preparati campioni di polvere drogati anche con ittrio (Y) in percentuali di drogaggio del 3% e del 10%, ottenuti come polveri. Il processo di sintesi sol-gel è stato ottimizzato permettendo di individuare le condizioni migliori in termini di sequenza di operazioni nella procedura (T calcinazione, tempo di trattamento), per ottenere delle polveri pure. Inoltre, è stata tentata la preparazione di campioni in nanofibra con la stessa stechiometria, $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, attraverso la tecnica dell'elettrofilatura, con l'obiettivo di confrontare i due diversi metodi di sintesi. Durante l'esperimento, i campioni con diverse stechiometrie sono stati caratterizzati strutturalmente mediante analisi termogravimetrica (TGA), diffrazione a raggi X (XRD) e microscopia elettronica a scansione (SEM). Successivamente, sono state preparate delle semicelle tramite trattamento termico e sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) per studiarne le prestazioni elettrochimiche.

Tutti i campioni di polvere sintetizzati con il metodo del citrato-EDTA sono risultati essere soluzioni solide di perovskite cubica monofasica, con un'elevata cristallinità e purezza.

L'analisi strutturale dei campioni ha rivelato che il sistema cristallino cubico è il più adatto per descrivere la struttura cristallina dei campioni di BSCuF. Attraverso la raffinazione di Rietveld sui campioni di BSCuF, sia polveri che fibre, con diverse stechiometrie, precedentemente preparati, sono stati ottenuti i parametri di cella e i valori dell'occupazione dell'ossigeno per ogni campione: questi mostrano una dipendenza regolare dalla concentrazione di Cu. In particolare, l'occupazione dell'ossigeno diminuisce con il contenuto

di Cu, e si è visto che il campione di nanofibra BSCuF_5537 ha mostrato la maggiore quantità di vacanze di ossigeno, il che potrebbe indicare una più alta mobilità degli anioni.

Infine, sono stati condotti esperimenti di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) su tre semicelle preparate utilizzando le polveri sintetizzate, determinando la resistenza di polarizzazione nell'intervallo di temperatura compreso tra 400 e 680 °C, e l'energia di attivazione per ciascun campione utilizzando l'equazione di Arrhenius. I risultati sono stati analizzati e confrontati con quelli di altri materiali simili per catodi.

INDICE

INDICE.....	4
1.Introduzione.....	1
1.1 Sviluppo e applicazione delle celle a combustibile.....	1
1.2 Celle a combustibile a ossido solido (SOFC).....	3
1.2.1 Introduzione alle celle a combustibile a ossido solido.....	3
1.2.2 Vantaggi, svantaggi e applicazioni delle celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC).....	4
1.2.3 Principio e struttura della cella a combustibile a ossido solido.....	5
1.2.3.1 Elettrolita.....	7
1.2.3.2 Anodo.....	9
1.2.3.3 Catodo.....	11
1.3 Materiali catodici di tipo perovskite.....	13
1.3.1 La perovskite LSCF.....	14
1.3.2 La perovskite BSCuF.....	15
2. Sintesi delle polveri.....	17
2.1 Metodo sol-gel.....	17
2.2 Il metodo sol-gel del citrato-EDTA.....	18
2.3 Processo di preparazione dei campioni in polvere.....	19
3.Elettrospinning.....	23
3.1 La tecnica dell'elettrospinning.....	23
3.2 I parametri dell'elettrospinning.....	25
3.3 Elettrospinning per i materiali catodici delle SOFC.....	27
3.3.1 Sintesi delle nanofibre di BSCuF.....	28
3.3.2 Preparazione della soluzione.....	29
3.3.3 Il processo di Elettrofilatura.....	30

4. La semicella SOFC.....	33
4.1 Preparazione dell'elettrolita GDC.....	33
4.2 Preparazione delle semicelle.....	33
5. Metodi di Caratterizzazione.....	36
5.1 Analisi Termogravimetrica (TGA).....	36
5.2 Diffrazione a raggi X (XRD).....	37
5.2.1 Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli.....	37
5.2.2 Diffratometro a raggi X e spettro di diffrazione.....	38
5.2.3 Preparazione dei campioni per l'analisi RX.....	40
5.3 Il metodo Rietveld.....	41
5.3.1 Processo di affinamento.....	44
5.4 Microscopia elettronica a scansione-SEM.....	44
5.5 Spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	46
5.5.1 principi della Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica.....	47
5.5.2 Presentazione dei Dati dell'Analisi di Impedenza Elettrochimica e Modello di Circuito Equivalente.....	49
5.5.3 Caratterizzazione EIS.....	51
6. Risultati e discussione.....	54
6.1 TGA.....	54
6.2 XRD.....	56
6.3 Affinamento con il metodo Rietveld di campioni di nanofibre e polveri.....	60
6.4 SEM.....	63
6.5 EIS.....	69
7. Conclusioni e sviluppi futuri.....	81
Riferimenti.....	83

1.Introduzione

Attualmente, il mondo sta vivendo un cambiamento climatico caratterizzato principalmente dal riscaldamento globale, che è diventato una crisi comune affrontata da tutte le nazioni. L'uso massiccio di combustibili fossili per la produzione di energia ha già comportato molte sfide significative per l'ambiente e per il cambiamento climatico. L'uso di combustibili fossili durante il rapido processo di industrializzazione ha causato un inquinamento non trascurabile, problemi di salute e cambiamenti climatici, spingendo le persone a cercare soluzioni più ecologiche e sostenibili. Sebbene l'uso di combustibili fossili sia diminuito dal 93,4% all'82,3% negli ultimi 50 anni grazie alle politiche governative, ai progressi scientifici e allo sviluppo di tecnologie rinnovabili come l'energia verde, le infrastrutture di produzione energetica dipendono ancora fortemente dai combustibili fossili. Oggi, le emissioni di anidride carbonica costituiscono il 76% delle emissioni totali di gas serra, di cui il 65% proviene direttamente dai combustibili fossili e dalle attività industriali [1].

Attualmente, tra le numerose nuove fonti di energia, l'energia ad idrogeno è considerata una fonte secondaria pulita, efficiente, sicura e sostenibile. L'idrogeno, in quanto vettore di energia, può immagazzinare e trasportare energia, essere utilizzato nelle celle a combustibile e produrre calore ed elettricità. Negli ultimi anni, si è intensificato l'impegno nella ricerca sulle celle a combustibile per la conversione dell'idrogeno in energia elettrica. Tra queste, le celle a combustibile ad ossido solido, che utilizzano l'idrogeno come materia prima, hanno suscitato grande interesse; per il loro potenziale, di generare energia in modo efficiente e con ridotte emissioni di anidride carbonica.

1.1 Sviluppo e applicazione delle celle a combustibile

Nel 1839, il fisico britannico William Robert Grove realizzò la prima cella a combustibile, basata sulla teoria pubblicata nel 1838, dallo scienziato tedesco Christian Friedrich

Schönbein, in una rivista. Grove verificò e completò questa teoria l'anno successivo e nel 1842 pubblicò il disegno della cella a combustibile nel "The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science".

Inizialmente, poiché il carbone era il principale combustibile, lo utilizzavano per questo tipo di lavoro. Nel 1899, Ludwig Mond sviluppò un processo per l'estrazione di grandi quantità di idrogeno dal carbone e dal coke. Successivamente, con l'aiuto di Charles Langer, assemblarono una cella a combustibile utilizzando platino nero come catalizzatore e platino perforato come collettore di corrente. Quando la densità di corrente operativa era di 3,5 mA/cm², la tensione di uscita della cella era di 0,73 V.

Alla fine degli anni '50, l'arrivo della "corsa allo spazio" stimolò nuovamente lo sviluppo della tecnologia delle celle a combustibile. Esse erano leggere ed efficienti, potevano soddisfare i requisiti nelle applicazioni spaziali, attirando rapidamente l'attenzione in quel campo. Nel 1955, William Thomas Grubb inventò la cella a combustibile con membrana a scambio ionico di polistirene solfonato come elettrolita, nota come PEFC, la prima cella a combustibile utilizzata in applicazioni pratiche. Sebbene i polimeri a base di idrocarburi utilizzati nelle celle a combustibile avessero una durata limitata, questa tecnologia fu comunque sviluppata, per l'uso nelle centrali elettriche e nel 1962 fu impiegata con successo nel programma Gemini degli Stati Uniti. Le celle a combustibile furono utilizzate come alimentazione ausiliaria per la prima volta nelle missioni Apollo della NASA, contribuendo in modo significativo al programma dello sbarco sulla Luna.

Dopo la crisi petrolifera del 1973, i paesi di tutto il mondo hanno riconosciuto l'importanza dell'energia, e il focus della ricerca sulle celle a combustibile si è spostato dalle applicazioni spaziali agli impianti di generazione di energia terrestre. Sono state condotte ricerche su celle a combustibile a fosforo (PAFC, considerate di prima generazione) utilizzando gas di reforming purificato come combustibile; su celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC, considerate di seconda generazione) utilizzando gas di carbone e gas naturale purificato

come combustibile; su celle a combustibile ad ossido solido (SOFC, considerate di terza generazione) utilizzano l'idrogeno come combustibile. [2]

Oggi, l'applicazione delle celle a combustibile nel mondo è entrata nella fase di sviluppo industriale. Ad esempio, le celle a combustibile offrono una densità di potenza superiore rispetto alle batterie, sono leggere e hanno una lunga durata, rendendole adatte per l'uso in dispositivi elettronici. Grazie alla loro alta efficienza e alle basse emissioni, sono diventate un settore di ricerca attivo nell'industria automobilistica.

1.2 Celle a combustibile a ossido solido (SOFC)

1.2.1 Introduzione alle celle a combustibile a ossido solido

Le celle a combustibile a ossido solido (SOFC) sono dispositivi di conversione elettrochimica di energia ad alta efficienza e pulizia. Queste celle possono convertire direttamente l'energia chimica in energia elettrica senza necessità di un processo di combustione, evitando così la produzione di inquinanti significativi. Le SOFC utilizzano un ossido solido denso come elettrolita e funzionano a temperature medio-alte, solitamente tra 800 e 1000 gradi Celsius. Sono considerate tra le celle a combustibile più efficienti a livello globale. Tuttavia, la ricerca si concentra ancora sulla riduzione delle loro temperature operative, abbassandole da 800 a 700, e persino a 500 gradi Celsius. Temperature più basse ridurrebbero significativamente i costi dei materiali per l'interconnessione, la sigillatura e i collettori, poiché permetterebbero l'uso di acciaio inossidabile nella struttura delle stack di celle. La conduttività dell'elettrolita solido dipende in gran parte dalla temperatura, ma anche dal suo spessore e dal drogaggio.

La massima efficienza teorica delle celle a combustibile ad ossidi solidi è molto alta, superiore all'80%. Tuttavia, l'energia elettrica prodotta da una singola cella è ancora limitata,

quindi è possibile collegare in serie o in parallelo più celle utilizzando "interconnettori". Gli interconnettori sono componenti importanti delle celle a combustibile ad ossidi solidi e devono possedere buona conducibilità elettrica, resistenza all'alta temperatura, resistenza alla corrosione; quindi, di solito sono realizzati con materiali ceramici conduttori, come ossido di zirconio e ossido di cerio, entrambi caratterizzati da elevata stabilità chimica e resistenza all'alta temperatura. Dato l'avanzamento tecnologico che ha reso possibile il funzionamento delle celle a temperature inferiori, si sta iniziando a studiare l'utilizzo di alcuni materiali metallici, come acciaio inossidabile e leghe di cromo-molibdeno, che hanno buona conducibilità elettrica e resistenza meccanica.

Le principali funzioni dell'interconnettore sono:

1. Trasmissione di corrente: gli interconnettori trasmettono corrente tra le pile sovrapposte.
2. Conduzione del calore: a temperature elevate, gli interconnettori devono condurre efficacemente il calore per garantire una distribuzione uniforme della temperatura nell'intero delle stack delle celle e migliorare l'efficienza termica del sistema.
3. Tenuta dei gas: gli interconnettori svolgono anche il ruolo di tenuta dei gas per evitare perdite di gas e l'ingresso di impurità che potrebbero interferire con le reazioni elettrochimiche della batteria.

1.2.2 Vantaggi, svantaggi e applicazioni delle celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

Le celle a combustibile a ossidi solidi sono strutture completamente solide, non presentano problemi di perdita di elettroliti, sono a basso inquinamento, possono funzionare a temperature elevate, migliorando la velocità di reazione e la conducibilità elettrica, e allo stesso tempo hanno una resistenza e una stabilità elevate. In secondo luogo, hanno un'efficienza di conversione energetica elevata, e una grande densità di energia, possono

produrre energia direttamente utilizzando una varietà di carburanti (tra cui idrogeno, monossido di carbonio, gas naturale, gas liquefatto, gas di carbone, ecc.).

Tuttavia, i costi iniziali delle batterie sono elevati, poiché di solito è necessario utilizzare metalli preziosi come il platino come catalizzatori principali per i materiali catodici, e inoltre il processo di ossidazione e riduzione potrebbe corroderne i materiali, influenzando così la durata della batteria. Inoltre, l'esigenza di alte temperature per garantire buone prestazioni comporta un aumento del tempo di avvio e delle perdite di calore.

Nel complesso, nonostante le sfide tecnologiche come i costi, la stabilità e la commercializzazione delle celle a combustibile a ossidi solidi, esse presentano ancora ampie prospettive di applicazione in ambito energetico: pulito, efficiente ed economico, rispetto ad altre tecnologie. Attualmente, possono essere utilizzate per garantire un'offerta stabile di energia elettrica, integrarsi con le tecnologie di energia dell'idrogeno, costituire sistemi energetici e soddisfare le esigenze di alimentazione elettrica nei settori industriali, commerciali e residenziali che richiedono una fonte di energia stabile. Grazie alla loro capacità di assemblaggio modulare, sono adatte anche per applicazioni nei settori dei trasporti, dell'aerospazio, della difesa e in altri ambiti, facilitando la produzione su lunga scala e una flessibile installazione.

1.2.3 Principio e struttura della cella a combustibile a ossido solido

Nelle celle a combustibile ad ossidi solidi, l'elettrolita solido è posizionato tra il catodo e l'anodo. L'ossigeno viene ridotto a ioni ossigeno sul catodo e, sotto carica, attraversa l'elettrolita solido per raggiungere l'anodo. Il combustibile sull'anodo (di solito idrogeno e monossido di carbonio) reagisce con gli ioni ossigeno, producendo acqua, anidride carbonica,

elettricità e calore. La Figura 1 illustra la struttura e il principio di funzionamento di una cella a combustibile a ossidi solidi.

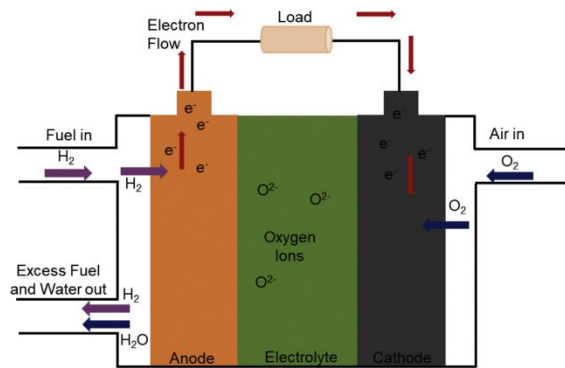


Figura 1: la struttura della cella a combustibile a ossidi solidi [3].

La reazione chimica principale è la combinazione di molecole di idrogeno con ossigeno, formando molecole d'acqua:



La reazione (1) può essere divisa in due semireazioni per evidenziare il trasferimento di carica. Al catodo, le molecole di ossigeno si riducono formando ioni ossigeno:



Questi ioni di ossigeno attraversano il materiale elettrolitico per raggiungere l'anodo. All'anodo, le molecole di idrogeno gassoso reagiscono con gli ioni ossigeno per formare molecole d'acqua, rilasciando una coppia di elettroni:



L'idrogeno è il combustibile più efficiente dal punto di vista energetico, con l'acqua come prodotto secondario, praticamente senza emissioni. Tuttavia, a causa delle difficoltà nella produzione, stoccaggio e trasporto, l'idrogeno puro non è comunemente utilizzato.

Attualmente, i combustibili tipicamente utilizzati nelle celle a combustibile includono una miscela di idrogeno (H_2), metano (CH_4), anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O). [4]

1.2.3.1 Elettrolita

Gli elettroliti ad ossidi solidi (SOFC) svolgono un ruolo cruciale. Prima di tutto, isolano efficacemente il combustibile e l'ossidante, quindi l'elettrolita deve essere completamente compatto e privo di pori. In secondo luogo, impediscono la diffusione degli elettroni, assicurando che gli elettroni vengano trasmessi attraverso il circuito esterno, quindi l'elettrolita deve essere un isolante elettrico. In terzo luogo, l'elettrolita funge da substrato per sostenere i due elettrodi, quindi le proprietà meccaniche e termiche dell'elettrolita devono essere ben abbinati a quelli degli elettrodi.

Rispetto agli elettroliti liquidi, gli elettroliti solidi ossidici presentano numerosi vantaggi. Hanno una elevata conduttività ionica, circa 0,01-0,1 S/cm, che consente un rapido trasporto degli ioni ossigeno ad alte temperature, migliorando l'efficienza delle celle a combustibile. Presentano una buona stabilità meccanica e chimica, in grado di funzionare in modo stabile a temperature elevate e in ambienti ossidanti, resistendo alla corrosione e alle sollecitazioni meccaniche. [5]

Tra i materiali elettrolitici più studiati ci sono ZrO_2 e CeO_2 . L'ossido di zirconio presenta polimorfismo, con variazioni nella sua struttura cristallina e nel volume della cella unitaria con la temperatura; in particolare, la struttura è monoclinica a temperatura ambiente, e si trasforma ad alta temperatura in una struttura tetragonale (stabile sotto 2500 K) e poi nella struttura cubica tipo fluorite (sopra 2500K). Quest'ultima fase è quella caratterizzata da conducibilità ionica, se opportunamente drogata; l'aggiunta di droganti ha anche l'importante funzione di stabilizzare la struttura cubica a temperatura ambiente. Si possono sostituire parzialmente gli ioni di zirconio tetravalente con appropriati cationi trivalenti o bivalenti, generando vuoti di ossigeno nel reticolo cristallino per compensare la differenza

di carica positiva: ciò fornisce un canale di trasporto per gli ioni di ossigeno. aumentando la conducibilità ionica. L'ossido di ittrio è il drogante più comunemente usato nel ZrO_2 , poiché non solo è economico e facilmente disponibile sia in atmosfere ossidanti che riducenti, ma è anche stabile e chimicamente inerte rispetto agli altri componenti delle SOFC. La concentrazione di ossido di ittrio in Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) è di circa l'8 mol%. [6]

A differenza dell'ossido di zirconio, il CeO_2 mantiene sempre la struttura cubica tipo fluorite da temperatura ambiente fino al punto di fusione. Attualmente, è il materiale elettrolitico a conduzione ionica di ossigeno più ampiamente utilizzato nelle IT-SOFC (celle operanti a temperatura intermedia). Il meccanismo di conduzione è simile a quello descritto per ZrO_2 , e viene promosso introducendo una piccola quantità di ioni droganti trivalenti o bivalenti in sostituzione del Ce^{4+} . Gli ioni droganti più usati sono Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} o Ca^{2+} ; la conducibilità dipende sia dalla concentrazione di vuoti di ossigeno, determinata dalla quantità di drogante, sia dalla natura dello ione drogante.

La concentrazione dei vuoti di ossigeno aumenta con l'incremento della quantità di drogante, raggiunge un massimo e poi diminuisce. Più vicino è il raggio ionico del catione drogante a quello del Ce^{4+} , maggiore è la sua conducibilità ionica. Oltre alla quantità di drogante, le differenze nella densità relativa e nella purezza del materiale elettrolitico influenzano le sue prestazioni. [7] Nei composti di ossido di cerio drogati, si è osservato che i composti drogati con Sm_2O_3 e Gd_2O_3 hanno la massima conducibilità elettrica, poiché il raggio ionico di Sm^{3+} e Gd^{3+} è simile a quello di Ce^{4+} .

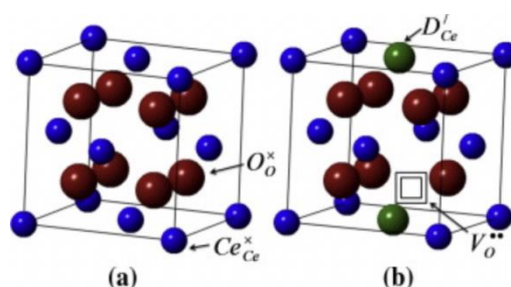
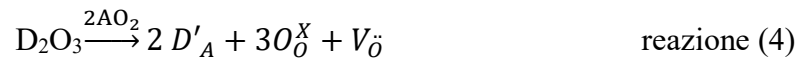


Figura 2: (a) Struttura cubica tipo fluorite della ceria e (b) posizione vacante di ossigeno nella struttura della ceria [8].

La Figura 2 mostra la struttura cubica del CeO₂ (a sinistra) e un sito di ossigeno vacante (a destra): la conducibilità ionica avviene con un meccanismo di trasferimento degli ioni O²⁻ tramite salti nelle posizioni vuote. Questo può essere rappresentato dall'equazione dei difetti utilizzando la notazione di Kröger Vink come mostrato di seguito:



D'_A indica che D³⁺ ha sostituito il sito reticolare di A⁴⁺, e ha una carica negativa.

$V_{\ddot{O}}$ è una vacanza di ossigeno, che porta due cariche positive.

O_O^X è uno ione di ossigeno situato nel sito reticolare dell'ossigeno, elettricamente neutro.

1.2.3.2 Anodo

L'anodo funge da polo negativo, conducendo gli elettroni (rilasciati dai combustibili contenenti idrogeno) e distribuendo uniformemente il combustibile in tutta la cella, mentre gli elettroni si muovono all'interno della cella dal catodo all'anodo. Nel frattempo, sulla superficie dell'anodo, viene consentito l'assorbimento delle molecole di idrogeno che reagiscono con gli ioni di ossigeno, generando una reazione di ossidazione che produce molecole d'acqua e rilascia elettroni. Questi elettroni scorrono attraverso il circuito esterno, completando il circuito chiuso del flusso di corrente.

L'anodo deve possedere importanti caratteristiche prestazionali:

- Alta attività elettrocatalitica per l'ossidazione del combustibile e sufficiente attività catalitica per il "reforming" dei composti carbonio-idrogeno;
- Elevata densità di corrente ed elevata conducibilità;
- Buona resistenza meccanica e stabilità chimica in atmosfere fortemente riducenti;

- Compatibilità chimica con l'elettrolita;
- Resistenza alla carbonizzazione e zolfo;
- Flessibilità del combustibile;
- Elevata porosità per favorire il contatto tra il combustibile e l'anodo al Triple Phase Boundary TPB (tripla giunzione elettrodo/elettrolita/gas) o con la superficie del conduttore misto, garantendo il trasporto del combustibile nei punti reattivi.

La resistenza dell'anodo comprende la resistenza interna (la resistenza al trasporto degli elettroni all'interno della cella), la resistenza di contatto (la resistenza generata dall'adesione differenziale tra l'anodo e l'elettrolita), la resistenza di polarizzazione di concentrazione (la resistenza al passaggio dei gas attraverso la struttura porosa dell'anodo) e la resistenza di polarizzazione di attivazione (la resistenza generata durante il processo di trasferimento di carica, correlata alla tripla giunzione elettrodo/elettrolita/gas). Quando l'anodo è solo conduttore di elettroni, l'area di contatto tra l'elettrolita e l'anodo è limitata durante la reazione; quando l'anodo è un conduttore misto, l'area di contatto tra l'anodo e il gas aumenta, riducendo così la polarizzazione di attivazione per migliorare l'efficienza elettrica. [9]

L'anodo è principalmente realizzato con materiali a base di ceramici e metallici; ad esempio, Ni/YSZ (ossido di zirconio stabilizzato con ittria) ha attirato molta attenzione. Il nichel presenta l'attività di ossidazione dell'idrogeno più alta, elevata conducibilità e ottime proprietà catalitiche, ma presenta anche diversi svantaggi. Infatti, la conducibilità elettrica di Ni/YSZ è influenzata dal contenuto di nichel; la dilatazione termica del nichel non è compatibile con quella del biossido di zirconio ad alta temperatura, causando stress che può portare alla rottura e alla stratificazione dell'elettrolita; l'agglomerazione delle particelle di nichel può eliminare la tripla giunzione elettrodo/elettrolita/gas, riducendo le prestazioni della cella. Pertanto, è necessario trovare altri materiali sostitutivi che possano funzionare a basse temperature. I materiali ceramici sono i migliori conduttori di elettroni e ioni nelle atmosfere di riduzione dell'anodo e mostrano buona attività catalitica e resistenza alla

deposizione di carbonio, facilitando l'alimentazione del combustibile all'anodo. Nell'intervallo di temperatura tra 700 e 800 gradi Celsius, possono essere utilizzati per l'anodo delle celle a combustione a ossido solido (SOFC) le perovskiti basati su LaCrO_3 e SrTiO_3 . Anche GDC può essere utilizzato come materiale anodico, adatto al funzionamento a temperature più basse e dotato di buone proprietà fisiche e chimiche. Inoltre, ci sono anche alcuni anodi compositi come Cu-GDC e Cu-Ni-GDC, che mostrano prestazioni migliori rispetto ai materiali anodici tradizionali delle SOFC. [10]

1.2.3.3 Catodo

Le reazioni elettrochimiche dell'ossigeno nelle SOFC avvengono sul catodo, che deve possedere le seguenti caratteristiche:

- Elevata conducibilità elettronica;
- Coefficiente di dilatazione termica e compatibilità chimica devono essere in linea con quelli dell'elettrolita e dei materiali di connessione;
- Elevata porosità, favorevole al passaggio dei gas attraverso il catodo e allo scambio all'interfaccia catodo/elettrolita;
- Il processo di fabbricazione e l'operatività devono essere mantenuti in atmosfera ossidante per garantire la stabilità;
- Elevata attività catalitica per le reazioni di ossido-riduzione;
- Costo ridotto per consentire la commercializzazione. [11]

In base alla notazione di Kröger-Vink, l'espressione della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) sulla superficie del catodo è la seguente:



La reazione (5) di riduzione dell'ossigeno (ORR) nei materiali catodici conduttori di elettroni avviene alla triplice giunzione (TPB), tra il catodo e l'elettrolita. La struttura e la composizione microscopica del catodo influenzano le dimensioni e la distribuzione della TPB. Si possono utilizzare elettrodi monofase con conduzione mista, cioè elettrodi che sono sia conduttori ionici che elettroni, in modo che gli ioni ossigeno ed elettroni possano migrare all'interno del materiale catodico. Ciò consente sia la reazione di ossidoriduzione elettrochimica sulla superficie dell'elettrodo che all'interno dell'elettrodo stesso. Inoltre, si possono utilizzare materiali compositi porosi, come ad esempio LSM-YSZ ((LaSr)MnO₃-(ZrY)O_{2-δ}), per aumentare i siti attivi della reazione elettrochimica. La scelta del materiale catodico è correlata al materiale elettrolitico utilizzato e deve presentare un coefficiente di dilatazione termica e una affinità chimica compatibile, evitando reazioni interfacciali indesiderate. Attualmente, sono ampiamente utilizzati materiali basati sulle strutture perovskitiche. [12][13]

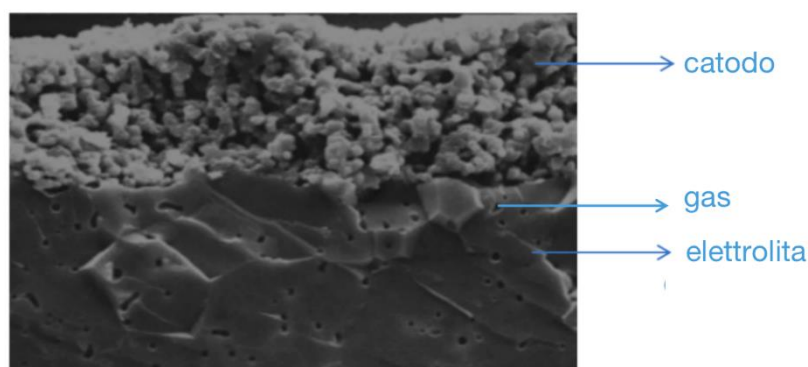


Figura 3: Tripla giunzione tra catodo ed elettrolita (TPB) [14].

1.3 Materiali catodici di tipo perovskite

La formula generale della perovskite è ABO_3 . Come mostrato in Figura 4, gli ioni positivi più grandi (A) si trovano al centro del cubo, mentre gli ioni positivi più piccoli (B) occupano gli otto vertici del cubo, e gli ioni ossigeno sono al centro dei lati del cubo. La carica totale degli ioni positivi è +6; gli elementi nelle posizioni A e B possono essere sostituiti da altri elementi, causando una distorsione della struttura o una rotazione dell'ottaedro. Quando la carica totale degli ioni positivi è inferiore a +6, si creano vuoti nella posizione dell'ossigeno per compensare la carica.

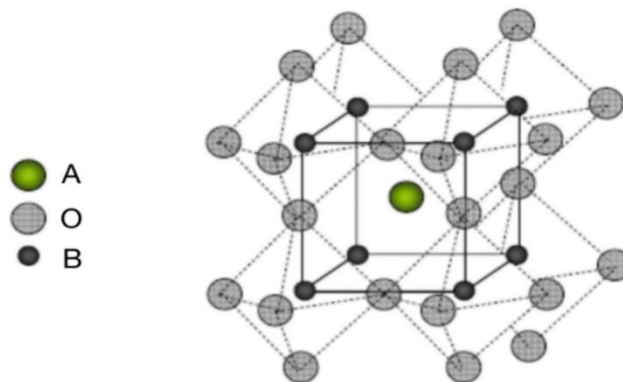


Figura 4: La struttura della perovskite cubica.

Si può definire la stabilità della struttura perovskitica usando il fattore di tolleranza di Goldschmidt, dove r_A , r_B e r_O rappresentano rispettivamente il raggio dello ione positivo nella posizione A, nella posizione B e lo ione ossigeno.

$$t = r_A + r_O / 2(r_B + r_O)$$

- Quando $t=1$, la struttura della perovskite è cubica.
- Quando $t>1$, la struttura della perovskite diventa esagonale.

- Quando $t < 1$, la struttura della perovskite diventa romboedrica e successivamente ortorombica.

Quindi, quanto più il valore di t si avvicina a 1, maggiore è la simmetria della struttura della perovskite e minore è il volume della cella unitaria. In generale la struttura della perovskite è stabile quando $0,77 \leq t \leq 1,00$.

Sostituire gli ioni positivi con elementi diversi è mirato a migliorare specifiche prestazioni, come la conducibilità elettronica e ionica. In generale, gli ioni positivi nella posizione B determinano la maggior parte delle proprietà della perovskite, ma possono essere modulate dagli ioni positivi nella posizione A. Ricerche dimostrano che il raggio degli ioni positivi nella posizione A ha un impatto significativo sulle proprietà della perovskite. [15]

1.3.1 La perovskite LSCF

La perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) è un materiale con conducibilità mista ionica ed elettronica (MIEC) che ha suscitato un ampio interesse nella ricerca sui materiali catodici per celle a combustibile a ossido solido (SOFC). Oltre a possedere eccellenti prestazioni elettrochimiche e conducibilità, si è dimostrata particolarmente efficace per l'applicazione in SOFC a media temperatura (700-800°C) quando combinata con un elettrolita a base di ceria drogata con gadolinio (GDC). Questo perché, rispetto all'elettrolita YSZ, il GDC presenta una maggiore conducibilità ionica e un coefficiente di espansione termica più elevato. Inoltre, LSCF e YSZ tendono a reagire ad alte temperature, formando fasi resistive come La_2ZrO_7 e SrZrO_3 all'interfaccia, il che porta a una riduzione delle prestazioni della cella. Le caratteristiche nanocristalline di LSCF migliorano la riduzione elettrocatalitica dell'ossidante e offrono un'elevata attività catalitica grazie all'ampia superficie. È stato riportato che, tra 700 e 900 °C, la conducibilità di $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ varia significativamente con la temperatura, mostrando la conducibilità più alta.[16]

1.3.2 La perovskite BSCuF

Ridurre la resistenza di polarizzazione all'interfaccia catodo-elettrolita può migliorare efficacemente le prestazioni delle celle, specialmente per le SOFC che operano a temperature moderate, dove la resistenza di polarizzazione aumenta rapidamente con la diminuzione della temperatura. Attualmente, l'attenzione è principalmente rivolta agli ossidi perovskitici contenenti cobalto, come ad esempio $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ e $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ [17]. Sebbene queste perovskiti contenenti cobalto presentino vantaggi come un'elevata attività catalitica per la riduzione dell'ossigeno molecolare, i catodi a base di cobalto hanno un coefficiente di dilatazione termica elevato, non compatibile con quello dell'elettrolita, scarsa stabilità chimica in presenza di biossido di carbonio, sono soggetti a evaporazione e riduzione, il cobalto è un elemento costoso, quindi non è un materiale ideale per i catodi di SOFC a temperatura moderata. Pertanto, lo studio dei materiali catodici perovskitici senza cobalto rappresenta una nuova scelta efficace.

In un lavoro precedente su LSCF [18] si è visto che polveri e nanofibre si comportano diversamente, sia per quanto riguarda le strutture, sia per quanto riguarda le proprietà elettriche. Quindi anche in questo lavoro si sono preparati campioni dei due tipi, cioè polveri e nanofibre, utilizzando per la sintesi il metodo del sol-gel e la tecnica di elettro filatura, per evidenziare eventuali differenze di comportamento tra composti di stessa composizione ottenuti con i due diversi metodi. Inoltre, da recenti lavori di letteratura si è visto che l'ittrio stabilizza le fasi perovskitiche, riducendo la formazione di composti secondari. Perciò, sono state considerate due nuove composizioni contenenti ittrio: $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-3Y$ e $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}-10Y$, nell'ipotesi che questo elemento vada a sostituire i cationi più piccoli (Cu e Fe) nella struttura, come riportato in letteratura per un analogo composto col cobalto BSCoF [19].

Pertanto, in questo lavoro, sono stati ottenuti campioni di polvere e campioni di nanofibre utilizzando il metodo sol-gel e la tecnica dell'elettrospinning, e sono state confrontate le due forme. Inoltre, sono state preparate le semicelle con materiale catodico costituito dalla fase

BSCuF pura e dalle fasi BSCuF con il 3% e il 10% di ittrio, e sono state effettuate misurazioni di EIS.

2. Sintesi delle polveri

2.1 Metodo sol-gel

Il metodo sol-gel può essere utilizzato per la preparazione di materiali ceramici. Il sol è un particolare sistema disperso costituito da una miscela instabile di soluto e solvente. Il gel si ottiene quando il sol si trasforma in una struttura reticolare tridimensionale infinita e densa. Il processo consiste nel miscelare, in fase liquida e secondo determinate proporzioni, due o più precursori di metalli o ossidi metallici, i quali, attraverso reazioni chimiche di idrolisi e condensazione, formano un sistema solido caratteristico, ovvero il gel. Infine, il gel viene essiccato e sottoposto a sinterizzazione per essere convertito in ossido ceramico. In questo processo, la velocità di reazione dei sali precursori dipende dal valore di pH, dalla concentrazione e dalla temperatura, mentre la trasformazione del sol in gel avviene generalmente attraverso la modifica del pH o della concentrazione della soluzione. [20]

Il primo carattere distintivo del metodo sol-gel è la formazione iniziale di una soluzione colloidale stabile (sol), in cui le particelle colloidali si aggregano attraverso una condensazione anisotropa per formare una rete polimerica. Contestualmente, la condensazione produce sottoprodotti che portano alla formazione di un idrogel, il quale, dopo l'essiccazione e la rimozione dei sottoprodotti, si trasforma in un aerogel. Il secondo carattere distintivo è che, a seguito dell'essiccazione, si ottiene una struttura rigida a causa della contrazione volumetrica, e controllando il processo di essiccazione, è possibile ottenere una porosità a livello nanometrico. [21]

Vantaggi del metodo sol-gel:

- Bassa temperatura di processo;
- Bassi costi delle apparecchiature;
- Migliorata omogeneità chimica nei sistemi multicomponente;

- Facilità di controllo del processo, consentendo la regolazione della microstruttura del gel;
- Elevata purezza dei prodotti ottenuti.

2.2 Il metodo sol-gel del citrato-EDTA

Il metodo di sintesi EDTA-citrato è una tecnica chimica utilizzata per la preparazione di ossidi metallici, materiali ceramici e altri composti inorganici. Questo metodo impiega l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) e l'acido citrico come agenti complessanti, i quali formano complessi con ioni metallici che, successivamente, vengono sottoposti a trattamento termico per generare il materiale desiderato.

La sintesi di ossidi perovskitici tramite il metodo EDTA-citrato permette di ottenere una miscela omogenea a livello molecolare di tutti i reagenti, favorendo la produzione di un prodotto di reazione uniforme. Il processo è caratterizzato da una velocità di reazione elevata e richiede un basso consumo energetico. È importante notare che il valore di pH della soluzione precursore è un parametro cruciale che influenza lo sviluppo della struttura cristallina. [22]

- EDTA (acido etilendiamminotetraacetico): un forte agente chelante utilizzato per formare complessi metallici stabili.

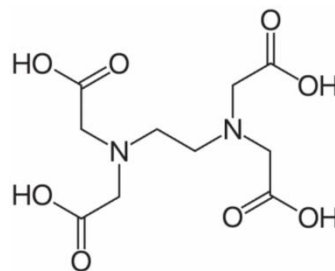


Figura 5 : Formula chimica dell'EDTA (acido etilendiamminotetraacetico).

- Acido citrico: agisce come agente chelante ausiliario, contribuendo alla formazione di complessi metallici e fungendo da combustibile e agente nucleante durante il successivo trattamento termico.

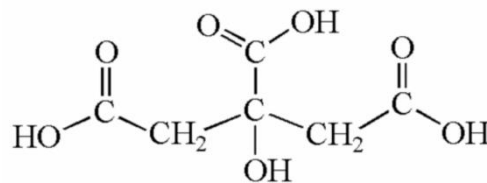


Figura 6 : Formula chimica dell'Acido Citrico

In soluzione, i gruppi funzionali di coordinazione dell'EDTA e dell'acido citrico (gruppi ossidrilici) si legano agli ioni metallici, formando strutture cicliche stabili (complessi). Queste strutture cicliche favoriscono la stabilizzazione degli ioni metallici in soluzione, impedendo che precipitino o reagiscano in modo indesiderato. La capacità di formare complessi è influenzata dal valore di pH della soluzione: a valori di pH elevati, l'EDTA e l'acido citrico tendono a deprotonarsi, liberando più gruppi funzionali di coordinazione, aumentando così la loro capacità chelante.

2.3 Processo di preparazione dei campioni in polvere

Le prime prove di sintesi sol-gel sono state fatte seguendo la procedura sperimentale degli esperimenti precedenti, che prevedevano i seguenti passaggi:

- (1) Preparazione della soluzione nelle proporzioni sali totali:EDTA:Acido citrico 1:1.5:1.
- (2) Trattamento su piastra riscaldante fino a 110 °C per ottenere gel verde secco.
- (3) Trasferimento del gel secco in fiala di quarzo in forno fino a 400 °C.
- (4) Rimozione della polvere così ottenuta dal forno, macinazione per omogeneizzare.

(5) Cottura finale in fiala di quarzo, in forno, fino a 850 °C per 3 ore.

Questa procedura non sempre dava risultati riproducibili. Un problema frequente, durante il primo trattamento termico a 400 °C, era la separazione del campione in due diverse parti, identificati con colori diversi; ma anche se il primo trattamento a 400 °C era andato bene, non sempre il prodotto finale era puro, dopo controllo con i RX.

È stato quindi necessario modificare alcuni passaggi per ottimizzare la procedura. In particolare, i punti 2 e 3 sono stati eseguiti utilizzando una piastra riscaldante che può lavorare fino a T_{\max} 500 °C, evitando così di dover trasferire il campione in forno per il trattamento a 400 °C.

Inoltre, la temperatura finale di trattamento e il tempo di permanenza a tale temperatura sono stati decisi dopo alcune prove, sulla base delle analisi termogravimetriche (TGA).

Nonostante i problemi riscontrati, è stato possibile preparare le seguenti composizioni dei campioni di polveri:

BSCuF_5519, BSCuF_5528, BSCuF_5537, BSCuF_6419, BSCuF_6428, BSCuF_6437

Le sigle derivano dagli elementi presenti, mentre il numero indica la stechiometria degli stessi elementi nella formula, ad es. la sigla BSCuF_5519 corrisponde alla stechiometria $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Cu_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$.

Questi campioni sono stati utilizzati per effettuare le misure di diffrazione RX al sincrotrone ESRF di Grenoble (FRANCIA).

Dopo aver ottimizzato il processo di sintesi sol-gel, è stato preparato un nuovo gruppo di campioni di polvere, aggiungendo una piccola percentuale di Y a sostituire Cu/Fe. Ciò è stato fatto in base ad un recente articolo dove si dice che questo elemento è in grado di stabilizzare la fase perovskitica [17]. Le sigle e le composizioni preparate sono elencate di seguito:

- BSCuF_6428 ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$)
- BSCuF_6428-3Y ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}(Cu_{0.2}Fe_{0.8})_{0.97}Y_{0.03}O_{3-\delta}$)

● BSCuF_6428-10Y ($\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$)

Le masse da pesare di ogni componente, necessarie per ottenere 0,005 moli di ciascun composto (corrispondenti a circa 0.8 g di ossido), sono riportate nella tabella seguente:

Tabella 1. Massa di ciascun componente dei composti BSCuF preparati [g].

	BSCuF_6428	BSCuF_6428-3Y	BSCuF_6428-10Y
Ba(NO ₃) ₂	0.7840	0.7840	0.7840
Sr(NO ₃) ₂	0.4233	0.4233	0.4233
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.2416	0.2344	0.2174
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.6160	1.5675	1.4540
Y(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	-	0.0548	0.1825
EDTA	4.3836	4.3836	4.3836
Acido citrico	1.9212	1.9212	1.9212

E' importante notare che bisogna aggiungere in ordine sequenziale EDTA, sali metallici e acido citrico in base alle masse calcolate. È fondamentale aggiungere i due agenti chelanti nell'ordine corretto, poiché ciò è cruciale per garantire che i sali metallici si dissolvano completamente. Ogni volta che viene aggiunto un nuovo componente, è necessario attendere che il componente precedente sia completamente dissolto nella soluzione, mantenendo il pH intorno a 9 mediante l'aggiunta di ammoniaca. Questo garantisce che i gruppi ossidrilici degli agenti chelanti possano legarsi meglio con gli ioni metallici.

La soluzione viene fatta evaporare prima a 80°C sulla piastra fino a ottenere un volume circa metà di quello iniziale, poi si riscalda a 110°C fino a ottenere il gel verde "secco". Successivamente, si aumenta gradualmente la temperatura (circa 20-50°C ogni 30 minuti) fino a raggiungere 400°C, per ottenere un gel "secco" di colore marrone. Questo processo deve essere eseguito lentamente per garantire una combinazione ordinata degli agenti chelanti con gli ioni metallici e ottenere una fase pura durante il trattamento termico finale.

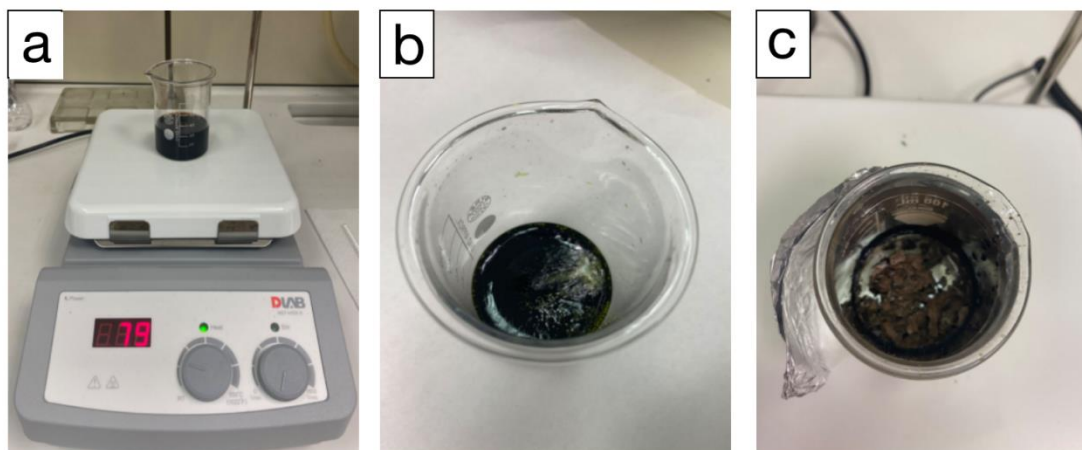


Figura 7: Sequenza di passaggi per ottenere il gel secco: (a) evaporazione a 80; (b) riscaldamento a 110°C fino ad ottenere gel secco verde; (c) riscaldamento fino a 400°C per ottenere un gel secco marrone.

Una volta ottenuto il gel secco marrone si esegue il trattamento termico finale in forno in due passaggi:

- Riscaldare da temperatura ambiente a 400°C (a 3°C/min), mantenere per 180 minuti, quindi raffreddare fino a temperatura ambiente (a 5°C/min);
- Macinare il campione per omogeneizzare e riposizionare in forno, impostando la temperatura finale (circa 900 °C) con velocità di riscaldamento e raffreddamento controllate (3°C/min e 5°C/min, rispettivamente), e permanenza di 1h alla temperatura scelta.

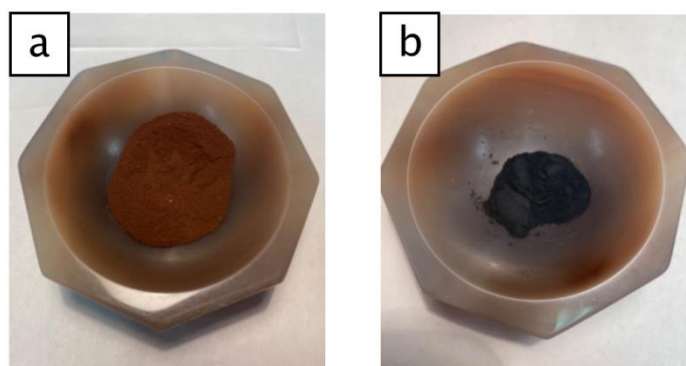


Figura 8: (a) Polvere del campione dopo trattamento in forno a 400°C; (b) Stesso campione trattato a 900°C.

3.Elettrospinning

Nel 1934, Formhals brevettò una invenzione che riguardava l'uso delle cariche per produrre fibre artificiali e i relativi dispositivi. Successivamente, Taylor studiò il processo di elettrofilatura e introdusse il concetto di "cono di Taylor", descrivendo come, sotto l'azione di un campo elettrico, la superficie del liquido formi una struttura conica. Quando la tensione applicata raggiunge un certo livello, la forza di superficie del liquido e la forza elettrica raggiungono un equilibrio, e la punta del cono emette un sottile filo.

Oggi, l'elettrofilatura è diventata una tecnologia molto versatile, con applicazioni in diversi settori come l'energia, l'ambiente, i sensori e il rilascio controllato di farmaci. [23]

3.1 La tecnica dell'elettrospinning

La tecnologia di elettrofilatura è un metodo per estrarre soluzioni o fusi polimerici in fibre ultrafini utilizzando forze elettrostatiche. L'apparecchiatura di base comprende un generatore di potenziale, uno spazio per la siringa, una pompa che controlla la velocità di flusso in uscita dalla siringa, un "fiber collector" dove si deposita la fibra e un sistema di controllo dell'umidità.

I principali passaggi sono i seguenti (come illustrato in Figura 9):

1. Preparazione della soluzione: Dissolvere il polimero in un solvente appropriato per ottenere una soluzione di polimero omogenea.
2. Applicazione di alta tensione: Inserire la soluzione di polimero in una siringa dotata di un ago collegato a una fonte di alta tensione, con l'ago connesso al polo positivo.
3. Formazione del cono di Taylor: Sotto l'azione della alta tensione, la soluzione di polimero forma un cono di Taylor all'estremità dell'ago.

4. Raccolta delle fibre: Il collettore di fibre (una piastra metallica) è collegato al polo negativo. Sotto l'influenza del campo elettrico, il getto sottile emesso viene rapidamente allungato in fibre ultrafini e diretto verso il collettore.

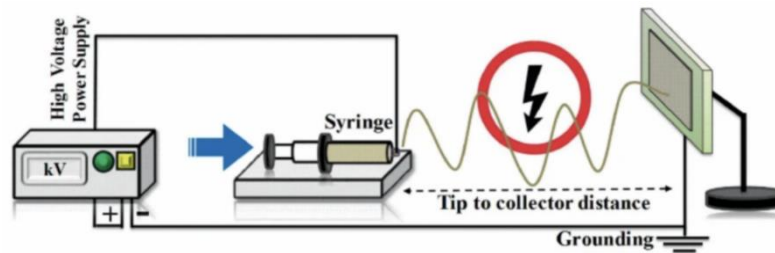


Figura 9: Diagramma schematico del dispositivo e del processo di filatura elettrostatica.

A causa dell'applicazione di alta tensione, la goccia di polimero all'estremità dell'ago assume una forma conica sotto l'azione delle forze elettrostatiche, formando il cono di Taylor (Figura 10). Con l'aumento della densità del campo elettrico, le cariche indotte sulla superficie della goccia iniziano a respingersi reciprocamente, generando uno stress di taglio. Queste forze di repulsione sono opposte alla tensione superficiale, provocando l'espansione della superficie liquida. Quando si raggiunge la tensione critica, le forze del campo elettrico perdono equilibrio, e la punta del cono di Taylor emette un getto carico, il cui diametro è solitamente nell'ordine dei nanometri ai micrometri. Una volta che il getto lascia la punta del cono di Taylor, viene ulteriormente allungato dalle forze del campo elettrico, mentre il solvente inizia a evaporare e la fibra si solidifica. Infine, le fibre solidificate si depositano sul collettore e formano un film di fibre. [24]

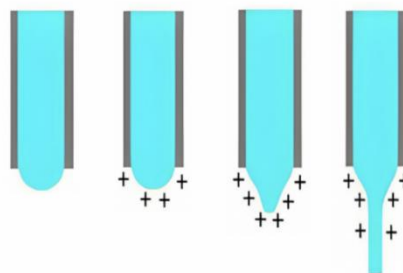


Figura 10: Formazione della superficie del cono di Taylor

3.2 I parametri dell'elettrospinning

La qualità e lo stato delle fibre prodotte mediante elettrofilatura sono influenzati da vari parametri, che possono essere suddivisi in parametri dell'apparecchiatura, della soluzione e dell'ambiente.

1. Parametri dell'Apparecchiatura [25]:

- **Tensione:** La tensione applicata è il principale motore della formazione delle fibre nell'elettrofilatura. La tensione critica è specifica per il sistema polimerico e ha un'importante influenza sulla forma ottimale delle fibre. Aumentare la tensione applicata aumenta la forza di repulsione, riducendo il diametro delle fibre. Studi hanno dimostrato che durante la formazione del cono di Taylor può verificarsi un aumento dei difetti a forma di perle nelle fibre. Inoltre, l'instabilità del getto sopra il valore critico di tensione può contribuire all'aumento di tali difetti. In generale, il range tipico di tensione applicata per l'elettrofilatura è compreso tra 10 kV e 20 kV.

- **Flusso:** La velocità con cui la soluzione polimerica viene convogliata verso l'ago. La velocità di emissione della soluzione polimerica dall'ago è determinata dall'interazione tra il flusso, il diametro dell'ago e la tensione applicata. Flussi inferiori alla soglia critica possono causare asimmetria del cono di Taylor, allargamento della distribuzione del diametro delle fibre e instabilità del getto carico. Flussi superiori alla soglia critica possono invece portare ad un aumento del diametro delle fibre e ad un incremento dei difetti.

- **Distanza di Lavoro:** La distanza tra l'ugello e il collettore determina il percorso lungo il quale il getto carico viene allungato e depresso come fibra sul collettore, ed è influenzata dal sistema polimerico. Distanze più brevi possono comportare un'evaporazione incompleta del solvente e la formazione di difetti. Al contrario, distanze maggiori prolungano il tempo di allungamento del getto carico, permettendo la formazione di fibre più lunghe e sottili. La distanza ottimale è generalmente compresa tra 10 e 20 cm. [26]

2. Parametri della Soluzione [27][28]:

- Viscosità: La viscosità è influenzata dal peso molecolare del polimero e della soluzione, nonché dalle interazioni intermolecolari. Con l'aumento della viscosità, il tempo di rilassamento dello stress del polimero aumenta, facilitando la formazione di fibre nanometriche di diametro maggiore e più uniforme. Tuttavia, viscosità troppo basse o troppo alte possono portare alla formazione di strutture a forma di perle. [29]
- Peso Molecolare: Il diametro delle fibre nanometriche aumenta con l'aumento del peso molecolare. Un peso molecolare elevato aumenta la viscosità, ostacolando l'allungamento del getto. Un peso molecolare basso comporta una bassa entanglement del polimero, rendendo difficile la formazione delle fibre.
- Concentrazione: Quando la concentrazione è inferiore alla concentrazione minima, la tensione superficiale è elevata, interagendo con la forza del campo elettrico per disfare i polimeri intrecciati e formando molti difetti a forma di perle. Con l'aumento della concentrazione, la tensione superficiale diminuisce, aumentando l'entanglement del polimero e favorendo la formazione di fibre nanometriche uniformi. Concentrazioni eccessivamente alte possono causare ostruzioni all'ugello, producendo fibre spesse e non uniformi.
- Solvente: Il solvente deve avere una volatilità moderata, poiché ciò influisce significativamente sul processo di solidificazione delle fibre. Una rapida evaporazione del solvente può causare la rottura delle fibre, mentre una evaporazione troppo lenta può portare ad una adesione delle fibre.
- Conduttività: Aumentare la conduttività della soluzione può facilitare l'accumulo di cariche, non solo favorendo la formazione del cono di Taylor, ma anche migliorando la stabilità del getto. Una conduttività ridotta può influire negativamente sulla uniformità delle fibre. La conduttività può essere aumentata aggiungendo additivi conduttivi.

- **Tensione Superficiale:** Se la tensione superficiale è troppo alta, può influenzare il getto e causare un aumento del diametro delle fibre e una loro non uniformità. Al contrario, una tensione superficiale più bassa è più favorevole alla formazione del cono di Taylor e alla stabilità del getto.

3. Parametri Ambientali:

- **Temperatura:** La temperatura influisce sulla velocità di evaporazione del solvente e sulla viscosità della soluzione. Temperature elevate favoriscono l'evaporazione del solvente, ma temperature eccessivamente alte possono provocare un'asciugatura troppo rapida della soluzione.

- **Umidità:** In ambienti a bassa umidità, l'evaporazione del solvente è più rapida, favorendo una solidificazione veloce delle fibre. In ambienti ad alta umidità, l'evaporazione del solvente è più lenta, e le fibre possono incollarsi o presentare porosità superficiali durante la deposizione, influenzando l'uniformità e la resistenza delle fibre.

3.3 Elettrospinning per i materiali catodici delle SOFC

Negli ultimi anni, la tecnologia di elettrofilatura è stata ampiamente utilizzata nella preparazione di materiali per elettrodi di celle a combustibile a ossido solido (SOFC) grazie alla sua facilità d'uso e all'efficienza economica. Le fibre nanometriche, quando impiegate come materiali per l'elettrodo del SOFC, possono migliorare significativamente le prestazioni delle celle IT-SOFC.

Le fibre nanometriche ottenute tramite elettrofilatura possiedono una struttura tridimensionale unica e un'alta superficie specifica, che offrono una maggiore porosità e canali di trasferimento di carica più continui. Inoltre, queste fibre aumentano il numero di siti TPB (Triple Phase Boundary), migliorando così l'attività della reazione elettrochimica.

Sulla base delle caratteristiche dei materiali a base di fibre nanometriche descritte sopra, nel presente esperimento verrà utilizzata la tecnologia di elettrofilatura per preparare un materiale per elettrodi BSCuF differente rispetto a quello ottenuto con il metodo sol-gel.[30]

3.3.1 Sintesi delle nanofibre di BSCuF

La preparazione delle nanofibre di BSCuF mediante tecnologia di elettrofilatura richiede l'uso di metalli precursori, polimeri e solventi.

Di seguito sono elencati i materiali necessari per il processo di preparazione:

(1) metalli precursori:

- nitrato di bario $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- nitrato di stronzio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
- nitrato di rame (II) triidrato $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- nitrato di ferro (III) nonaidrato $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(2) Polimeri: il polivinilpirrolidone (PVP)

Il polimero deve essere solubile in diversi solventi, il che facilita la preparazione di una soluzione di elettrofilatura uniforme. Inoltre, il polimero deve essere facilmente rimovibile durante il processo di sinterizzazione successivo, senza compromettere le proprietà finali del materiale fibroso. Inoltre, il polimero deve avere una viscosità adeguata per garantire la formazione di un getto di elettrofilatura stabile e continuo. Una viscosità ottimale contribuisce alla produzione di fibre uniformi e ben formate.

(3) Solventi: il dimetilformammide (DMF)

Può dissolvere efficacemente i metalli precursori e il PVP, ha una tensione superficiale moderata ed è facile da evaporare.

3.3.2 Preparazione della soluzione

La soluzione necessaria per l'elettrofilatura è preparata in base alle masse delle sostanze indicate nella Tabella 2 seguente. Le masse di ciascun componente influenzeranno il processo di elettrofilatura. Secondo le esperienze sperimentali precedenti, il rapporto tra i sali metallici e il PVP è di circa 1:1, e il PVP costituisce circa il 15%–20% del DMF.

Tabella 2. Quantità utilizzate per preparare le soluzioni per il processo di elettrofilatura del campione BSCuF_6428.

Componenti	Massa [g]	% in peso
Ba(NO ₃) ₂	0.6588	3.45
Sr(NO ₃) ₂	0.3556	1.86
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.2182	1.14
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.3574	7.11
H ₂ O	2.0000	10.48
DMF	12.0000	62.86
PVP	2.5000	13.10
Totale	19.0900	100.00

Il processo è il seguente:

- (1) Posizionare un piccolo contenitore con 2 g di acqua su una piastra riscaldante e mantenere la soluzione in continuo mescolamento utilizzando un agitatore magnetico.
- (2) Aggiungere Ba(NO₃)₂ e Sr(NO₃)₂ e assicurarsi che siano completamente disciolti.
- (3) Pesare il DMF e poi aggiungerlo alla soluzione.
- (4) Aggiungere Cu(NO₃)₂·3H₂O e Fe(NO₃)₃·9H₂O.

(5) Aggiungere il PVP in piccole quantità più volte; se aggiunto tutto insieme, richiederà più tempo per dissolversi completamente.

(6) Continuare a mescolare la soluzione su piastra riscaldante per 1 notte, fino a quando tutti i sali sono completamente disciolti e la soluzione diventa molto viscosa.



Figura 11: Soluzione di BSCuF pronta per l'elettrofilatura.

3.3.3 Il processo di Elettrofilatura

Per preparare un tessuto di nanofibre, è necessario prima preparare l'attrezzatura. I componenti dell'attrezzatura sono mostrati nella Figura 12.

Si riempie una siringa con diametro di 14,5 mm con la soluzione BSCuF6428 preparata in precedenza e si collega l'ugello della siringa a un piccolo tubo con un ago metallico. La siringa viene fissata al pistone in modo che la soluzione possa essere spinta a un flusso costante; infine, si collega una pinza metallica all'ago per fornire il potenziale necessario. Per raccogliere le nano-fibre si è utilizzato un cilindro rotante, ricoperto con carta da forno o alluminio, per facilitare la rimozione del campione alla fine del processo. Dopo aver preparato tutte le parti, si impostano i parametri appropriati dell'apparecchiatura (umidità relativa, flusso della soluzione, differenza di potenziale e velocità del raccogliore). Quando

si raggiunge il valore di umidità relativa impostato, si attiva il potenziale; la soluzione inizierà a essere spruzzata dall'ago metallico e a depositarsi sul collettore rotante. È possibile osservare la stabilità e la forma del getto mediante una telecamera ad alta risoluzione per verificare la continuità del processo.

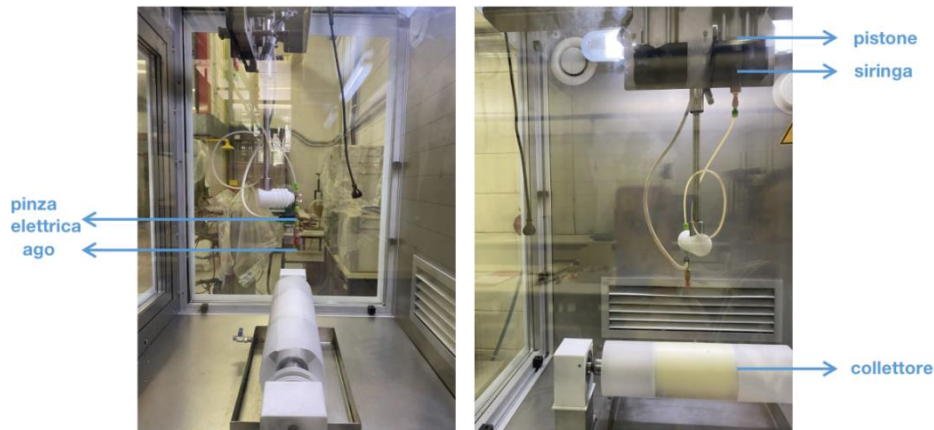


Figura 12: Visione dei componenti dell'electrospinning: pistone, siringa, pinza elettrica, ago e collettore.

I parametri utilizzati per il nostro esperimento sono mostrati nella Tabella 3:

Tabella 3. Parametri operativi adoperati per l'elettrofilatura delle soluzioni delle composizioni studiate.

Parametri operativi	$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
Injector [kV]	21.32
Collector [kV]	1.00
Flusso [ml/h]	1.0
Umidità [%]	28
Velocità rotazione [r.p.m]	200

Dopo circa 6 ore, si possono ottenere fogli di nano-fibre con uno spessore adeguato. Una volta ottenute le fibre elettrofilate crude si possono eseguire due diverse operazioni:

1. Per preparare la semicella, i fogli di nanofibre devono essere tagliati in dischetti circolari di dimensioni appropriate e i dischetti devono essere cotti. I dischetti

calcinati vengono fissati sull'elettrolita tramite una soluzione adesiva di PVP e usati come catodo della semicella; quest'ultima, infine, viene sottoposta a trattamento di sinterizzazione. La temperatura deve essere superiore a 850°C e il riscaldamento deve essere lento per eliminare il PVP senza provocare rottura delle fibre.

2. Un'altra operazione consiste nel cuocere direttamente il tessuto per ottenere la fibra cotta "macinata". Il campione di nanofibre viene riscaldato lentamente (0.5 °C/min) fino a $T \geq 850^\circ\text{C}$ e mantenuto alla massima temperatura per qualche ora, infine raffreddato a temperatura ambiente (5 °C/min). Il campione di nanofibra calcinato viene macinato fino a ottenere una polvere uniforme, che può essere utilizzata per i test RX e confrontata con il campione di polvere con stessa composizione ottenuta col metodo sol-gel.

In questo lavoro di tesi sono state preparate diverse composizioni per l'elettrofilatura, e il lavoro è proseguito seguendo quanto descritto al punto 2, mentre non è stato possibile preparare i dischetti secondo il punto 1.

4. La semicella SOFC

Tra i materiali utilizzati più comunemente come elettroliti nelle SOFC, il GDC presenta elevati valori di conducibilità ionica a temperatura intermedia (450-550°C) e quindi adatto allo scopo.

4.1 Preparazione dell'elettrolita GDC

Per ottenere dei dischetti di GDC si utilizza uno stampo con diametro di 13 mm per pressare la polvere di GDC, utilizzando ogni volta circa 0,9 g di polvere. Una volta ottenuta la pastiglia compressa, si esegue un trattamento termico, aumentando la temperatura a una velocità di 3°C al minuto, fino a raggiungere 1350 °C e mantenendo questa temperatura per 5 ore. Dopo la sinterizzazione a 1350 °C, la dimensione finale dei dischetti si riduce da 13 a 11 cm (Figura 13).



Figura 13: Stampo per la produzione dei dischetti di elettrolita (a); polvere di GDC compresso in blocchi (b); elettrolita GDC dopo la cottura (c).

4.2 Preparazione delle semicelle

Per preparare la semicella destinata alla misurazione dell'impedenza elettrochimica, si procederà alla sinterizzazione di polveri e campioni di fibre insieme all'elettrolita. Una rappresentazione schematica della semicella è mostrata in Figura 14, mentre alcune fasi della preparazione dei campioni di questo lavoro di tesi sono mostrate in Figura 15.

La procedura prevede:

- (1) Preparare una pasta con α -terpineolo e polvere in rapporto 50:50 in massa.
- (2) Applicare del nastro adesivo trasparente con un diametro di foro di 8 mm sulla superficie delle pastiglie di GDC di diametro 11 cm.
- (3) Utilizzare una lama per stendere uniformemente la pasta sui fori della superficie del GDC, applicando tre strati su ogni lato. Dopo ogni applicazione, lasciare asciugare la pasta in una piastra di essiccazione per circa 20 minuti, fino a completa asciugatura.
- (4) Inserire la semicella nel forno per la sinterizzazione, riscaldando dalla temperatura ambiente lentamente fino a 1150°C (1°C/min), mantenendo questa temperatura per 90 minuti e poi raffreddando fino alla temperatura ambiente sempre lentamente (1°C/min). E' molto importante eseguire questo processo lentamente, per evitare il distacco dell'elettrodo dall'elettrolita.

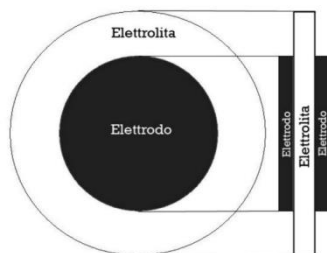


Figura 14: Struttura schematica di una semicella [31].

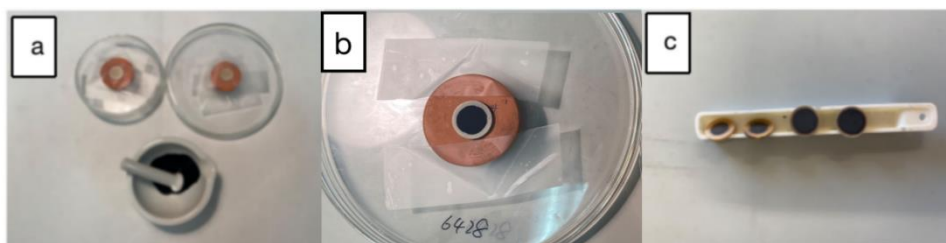


Figura 15: Pasta di α -terpineolo e polvere (basso) e nastro adesivo con foro di 8 mm applicato sulla superficie dell'elettrolita GDC (a); Pasta uniformemente stesa sulla superficie del GDC (b); Semicelle dopo la sinterizzazione (c).

Prima di misurare l'impedenza elettrochimica, è necessario rivestire le semicelle sinterizzate con Pt. Questo passaggio è fondamentale per garantire un buon contatto tra l'elettrodo e l'elettrolita, ridurre la resistenza di contatto e migliorare l'accuratezza delle misurazioni. Nella Figura 16 è mostrata una foto dell'apparecchiatura utilizzata per depositare il Pt e il risultato ottenuto.



Figura 16: Macchina per la deposizione del rivestimento sulla superficie della semicella (a sinistra); Semicella dopo il rivestimento (a destra).

5. Metodi di Caratterizzazione

5.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica comune di analisi termica utilizzata per misurare le variazioni di massa di un materiale in condizioni di temperatura controllata. Durante la misurazione, il campione viene posizionato all'interno di un analizzatore, cioè su una bilancia ad alta precisione, e viene riscaldato in un forno elettrico a temperatura controllata. La massa del campione cambia in relazione alla variazione di temperatura. [32]

Il diagramma TGA rappresenta il cambiamento della massa del campione in funzione della temperatura, e ogni curva TGA è unica per ciascun campione, fornendo informazioni sulla stabilità termica, sulla stabilità all'ossidazione e sul contenuto di umidità e volatili.

Poiché le temperature di sinterizzazione richieste per i materiali catodici delle SOFC con composizioni diverse non sono completamente le stesse, questa analisi è stata eseguita sui campioni di polvere già pretrattati fino a 400°C per determinare la temperatura di sinterizzazione ottimale per ciascun campione.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata di grande valore di riferimento nella determinazione della temperatura di sinterizzazione dei materiali catodici per SOFC. In primo luogo, analizzando la curva TGA è possibile osservare i cambiamenti di massa del materiale a diverse temperature, indicando che il materiale sta subendo decomposizione o che alcuni componenti stanno evaporando. Questo consente di identificare il punto di temperatura in cui il materiale raggiunge uno stato specifico durante il riscaldamento, assicurando che il materiale completi le necessarie trasformazioni di fase o la formazione della struttura cristallina in tale intervallo di temperatura. In secondo luogo, la TGA può aiutare a determinare il range di temperatura in cui i precursori o le impurità evaporano o si decompongono, permettendo di ottenere un materiale catodico puro.

Pertanto, le informazioni sulla stabilità termica, la temperatura di decomposizione e il comportamento di fase ottenute tramite l'analisi TGA possono guidare la scelta di una temperatura di sinterizzazione che garantisca sia la stabilità chimica e di fase del materiale, sia le migliori prestazioni elettrochimiche.

5.2 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione deriva dall'interferenza costruttiva e distruttiva delle onde. Se i picchi e le valli di due onde si trovano nella stessa posizione, queste onde sono definite "in fase". Quando due onde sono in fase, si sommano creando un'onda con un'ampiezza maggiore, ossia si verifica un'interferenza costruttiva. Se le due onde non sono in fase, la loro somma risulterà in un'onda con un'ampiezza minore, ossia si verifica un'interferenza distruttiva.

5.2.1 Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli

I raggi X sono una forma di radiazione elettromagnetica con una lunghezza d'onda (circa 0,01-100 Å) che si colloca tra quella degli ultravioletti e dei raggi γ , e presentano una dualità onda-particella. I raggi X si propagano nello spazio con una determinata frequenza e lunghezza d'onda, durante la quale possono verificarsi fenomeni di interferenza e diffrazione. Quando un fascio di raggi X monocromatici incide su un cristallo, essendo il cristallo costituito da celle unitarie in cui gli atomi sono disposti in modo regolare, la lunghezza d'onda dei raggi X è comparabile con la distanza tra i piani atomici all'interno del cristallo. Questo fa sì che il cristallo agisca come un reticolo tridimensionale per la diffrazione dei raggi X. Quando un fascio di raggi X colpisce un oggetto, viene diffuso dagli atomi dell'oggetto, e ciascun atomo genera onde diffuse che interferiscono tra loro, producendo fenomeni di diffrazione. L'interferenza delle onde diffratte rafforza l'intensità del raggio in alcune direzioni e la riduce in altre.

Nei materiali cristallini la diffrazione si verifica quando sono soddisfatte le tre equazioni di Laue:

$$a \cdot S = h \quad b \cdot S = k \quad c \cdot S = l \quad \text{Eq.1}$$

dove a , b , c sono i vettori della cella cristallina, S è il vettore di scattering e h , k , l sono gli indici di Bragg.

Quando le tre condizioni di Laue sono simultaneamente soddisfatte si ha interferenza costruttiva da parte del reticolo cristallino e si può dimostrare che in tali condizioni vale la legge di Bragg, che mette in relazione l'angolo di diffrazione θ_{hkl} con la distanza interplanare d_{hkl} , che rappresenta la distanza tra piani adiacenti di una di famiglia di piani cristallografici di indici hkl . La legge di Bragg può essere espressa come:

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad \text{Eq.2}$$

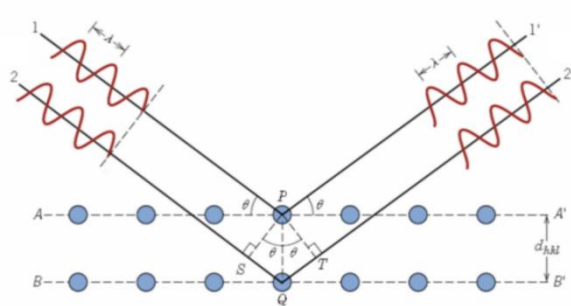


Figura 17: Rappresentazione schematica della diffrazione di Bragg.

Pertanto, utilizzando raggi X di lunghezza d'onda nota per misurare l'angolo θ , è possibile calcolare la distanza tra i piani cristallini d , che a sua volta è correlata ai parametri di cella. Ciò permette di identificare i diversi composti presenti nel campione analizzato.

5.2.2 Diffratometro a raggi X e spettro di diffrazione

In questo esperimento, le misurazioni sono state effettuate utilizzando il diffratometro

Bruker D4 Endeavor, mostrato in Figura 18. Questo strumento impiega una geometria Bragg-Brentano e, attraverso la modalità di scansione $\theta - 2\theta$ e un avanzato sistema di rilevamento, esegue misurazioni di diffrazione a raggi X su campioni in polvere.



Figura 18: Diffrattometro Bruker modello D4 Endeavor.

Nella geometria Bragg-Brentano (vedi Figura 19), una sorgente fissa di raggi X emette un fascio parallelo di raggi, con l'angolo di incidenza rispetto alla superficie del campione indicato come θ . Il rivelatore è posizionato simmetricamente rispetto alla sorgente di raggi X e riceve i raggi diffratti dal campione. L'angolo di movimento del rivelatore è il doppio dell'angolo di incidenza, cioè 2θ . Durante la scansione, la superficie del campione viene orientata di un angolo θ rispetto alla sorgente di RX incidenti, mentre il rivelatore si muove in sincronia di un angolo 2θ , misurando l'intensità della diffrazione.

Utilizzando il fenomeno di diffrazione dei raggi X nei cristalli, è possibile ottenere caratteristiche specifiche dei segnali diffratti dei raggi X. Dopo l'acquisizione di questi segnali, si ottiene uno spettro di diffrazione, che può essere utilizzato per analizzare la composizione dei materiali e determinare la struttura cristallina.

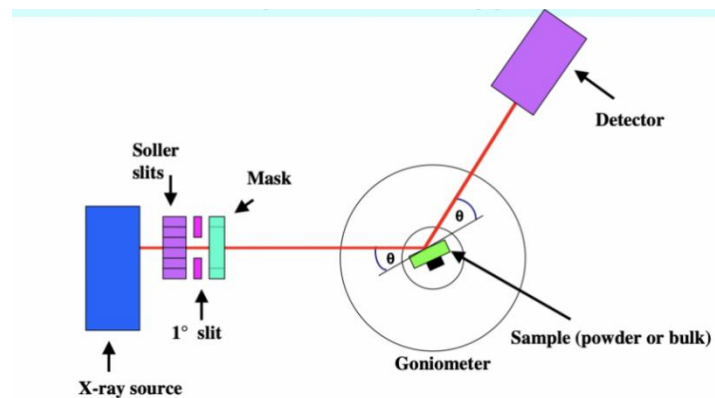


Figura 19: Schema della Geometria Bragg-Brentano [33].

I tre principali parametri di un diffrattogramma a raggi X sono:

- Posizione del picco (2θ): Questo è l'angolo al quale si osserva il picco di diffrazione nel diagramma. Secondo la legge di Bragg, questo angolo 2θ consente di calcolare la distanza tra i piani cristallini d_{hkl} nel cristallo. Queste distanze interplanari possono essere utilizzate per determinare il tipo di struttura cristallina del materiale.
- Larghezza del picco: Generalmente espressa come larghezza alla metà dell'altezza massima (FWHM, Full Width at Half Maximum). Picchi più stretti indicano una dimensione dei grani più grande, quindi indicano un materiale ben cristallizzato, mentre picchi più larghi suggeriscono grani più piccoli, cioè bassa cristallinità.
- Intensità del picco (I): Questa dipende dal fattore di struttura $F(hkl)$ e può fornire informazioni sulla posizione degli atomi all'interno del reticolo cristallino. Inoltre, una maggiore intensità del picco indica una maggiore cristallinità, con una disposizione più ordinata degli atomi all'interno del cristallo.

5.2.3 Preparazione dei campioni per l'analisi RX

Per l'analisi XRD i campioni devono essere posizionati in un apposito porta-campione

cilindrico a zero-background. Prima della misurazione, i campioni di polveri o di nanofibre vengono macinati utilizzando un mortaio di agata. In Figura 20 è mostrato un campione al centro del portacampione zero-background di Si.

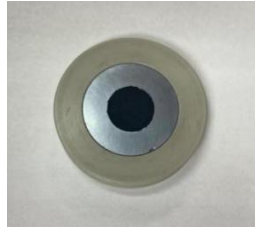


Figura 20: Polvere posizionata al centro del porta-campione pronta per l'analisi.

Le condizioni operative impiegate sono le seguenti:

- Range di 2θ : $15-80^\circ$
- Step: 0.019°
- Counts per step: 1 [sec/step]
- Lunghezza d'onda (Cu): $1,5418 \text{ [\AA]}$

Si riporta nella Figura 21, come esempio rappresentativo, il diffrattogramma ottenuto per il campione BSCuF 6428 di nanofibra utilizzando i parametri strumentali riportati sopra.

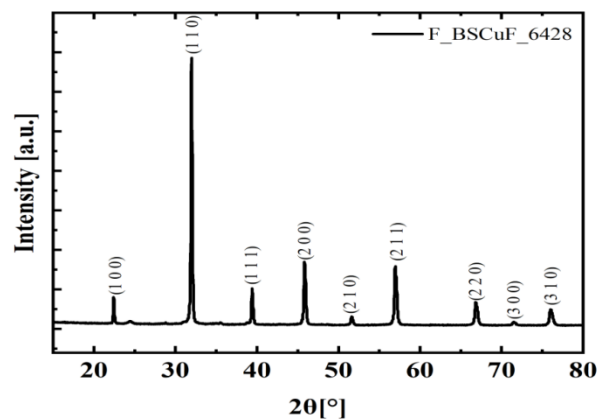


Figura 21: Il diffrattogramma del campione di nanofibra BSCuF 6428.

5.3 Il metodo Rietveld

L'affinamento Rietveld, introdotto da Hugo Rietveld nel 1969, è una tecnica di fitting globale

utilizzata per l'analisi dei dati di diffrazione di polveri policristalline. Questa tecnica consente di dedurre il modello strutturale del cristallo e i suoi parametri a partire dai dati XRD sperimentali. Utilizzando funzioni di profilo del picco e i dati strutturali del composto, si calcola lo spettro XRD teorico. Successivamente, i parametri del modello strutturale e delle funzioni di profilo vengono affinati attraverso un calcolo di minimi quadrati non lineari, per ottenere una corrispondenza ottimale tra lo spettro XRD teorico e quello sperimentale, permettendo così di determinare parametri strutturali che riflettono accuratamente la struttura reale.

Durante i cicli di affinamento, l'intensità teorica $y_{i,calc}$ e l'intensità sperimentale $y_{i,oss}$ sono continuamente confrontati e ottimizzati per minimizzare la funzione S , che rappresenta proprio la differenza tra i valori teorici e quelli sperimentali:

$$S = \sum_i w_i (y_{i,oss} - y_{i,calc})^2 \quad \text{Eq.3}$$

w_i è una funzione peso; $y_{i,oss}$ è intensità misurata all' i -esimo valore di 2θ ; $y_{i,calc}$ è intensità calcolata all' i -esimo valore di 2θ .

L'intensità teorica $y_{i,calc}$ è calcolata come la somma dei contributi di ciascun riflesso di diffrazione (cioè, ogni picco corrispondente ai piani cristallini (hkl)) e del segnale di fondo. La formula generale per calcolare $y_{i,calc}$ può essere espressa come:

$$Y_{i,calc} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 A e_j^M G(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{bi} \quad \text{Eq.4}$$

s è un fattore di scala utilizzato per confrontare i dati sperimentali con i dati calcolati; m_k è la molteplicità, L_k è il fattore di Lorentz, che dipende dalla geometria dello strumento, A è il fattore di assorbimento, ed e_j^M è il fattore di temperatura che tiene conto delle fluttuazioni medie degli atomi. $G(2\theta_i - 2\theta_k)$ è una funzione di profilo che descrive la forma del picco, ovvero la distribuzione dell'intensità del riflesso k vicino a $2\theta_k$; y_{bi} è il valore dell'intensità di fondo; F_k è il fattore di struttura.

L'intensità del picco dipende dalla posizione degli atomi nella cella unitaria (attraverso il

fattore di struttura). Può essere definita come:

$$I \propto |(Fhk1)|^2 \quad \text{Eq.5}$$

Attraverso l'adattamento dei dati sperimentali con la formula di Caglioti, è possibile descrivere in modo più accurato la forma dei picchi di diffrazione durante il processo di affinamento. La formula di Caglioti è generalmente espressa come:

$$\text{FWHM}^2 = U\text{tg}^2\theta_k + V\text{tg}\theta_k + W \quad \text{Eq.6}$$

dove FWHM è l'ampiezza a metà altezza del picco di diffrazione; θ è l'angolo di Bragg; U, V e W sono i tre parametri empirici della funzione di profilo, che riflettono l'effetto delle condizioni strumentali e del campione sulla larghezza del picco di diffrazione.

Per i dati di diffrazione trattati in questo lavoro di tesi, il profilo del picco è descritto utilizzando la funzione Pseudo-Voigt, che è una combinazione lineare delle funzioni Gaussiana e Lorentziana. La funzione Pseudo-Voigt è definita come:

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \text{Eq.7}$$

dove: L è la distribuzione Lorentziana; G è la distribuzione Gaussiana; η è il parametro di mixing, che può dipendere da θ .

Il progresso e la qualità dei risultati dell'affinamento sono generalmente valutati attraverso specifici indicatori e fattori di accordo. Quelli comunemente usati per la valutazione sono R_p , riferito a tutto il pattern di diffrazione, R_B , riferito solo ai picchi di Bragg, e il χ^2 . Essi sono definiti di seguito:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,oss} - y_{i,calc}|}{\sum_i y_{i,oss}} \quad \text{Eq.8}$$

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{k,oss} - I_{k,calc}|}{\sum_k I_{k,oss}} \quad \text{Eq.9}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{n - p} \quad \text{Eq.10}$$

dove $y_{i,oss}$ è intensità misurata all' i -esimo valore di 2θ ; $y_{i,calc}$ è intensità calcolata all' i -esimo valore di 2θ ; $I_{K,oss}$ e $I_{K,calc}$ sono rispettivamente le intensità osservate e calcolate per il riflesso K ; n è il numero di punti sperimentali, p è il numero di parametri di affinamento, $n-p$ corrisponde al numero di gradi di libertà, e w_i è il peso statistico della i -esima misurazione. Il GoF (Goodness of Fit) dovrebbe idealmente avvicinarsi a 1, indicando che l'adattamento del modello ai dati è conforme alle aspettative. Se il GoF fosse significativamente maggiore di 1, potrebbe indicare un modello non buono.

5.3.1 Processo di affinamento

Prima di procedere con i calcoli, è necessario disporre di un file dati, contenente le intensità diffratte misurate, e preparare un file di istruzioni, contenente le informazioni di base sulla struttura cristallina da esaminare, sulla lunghezza d'onda utilizzata, sull'intervallo 2θ , nonché la scelta della funzione per descrivere il profilo del picco e del tipo fondo.

Il processo di affinamento è stato effettuato utilizzando il software FullProf [34].

La sequenza di affinamento può cambiare leggermente da campione a campione, ma in generale l'ordine di aggiunta dei vari parametri deve rispettare lo schema seguente:

- (1) scala e fondo
- (2) Parametri di profilo del picco (u, v, w, η , simmetria)
- (3) Parametri strutturali (parametri cella, coordinate atomiche, occupazione, fattori termici)

5.4 Microscopia elettronica a scansione-SEM

Nel 1924, De Broglie propose il concetto di materia onde. Nel 1935, il concetto di SEM (Microscopio Elettronico a Scansione) fu introdotto per la prima volta dal fisico tedesco Max Knoll. Knoll che, studiando l'interazione dei fasci di elettroni con la materia, ipotizzò la possibilità di utilizzare i fasci di elettroni per scansionare la superficie del campione e

rilevare gli elettroni secondari per ottenere immagini. Il SEM offre numerosi vantaggi, come un'alta risoluzione, una grande profondità di campo, la capacità di rappresentare chiaramente la morfologia tridimensionale e la possibilità di effettuare analisi composizionali simultaneamente. Di seguito è riportato uno schema del microscopio elettronico a scansione (SEM, Figura 22):

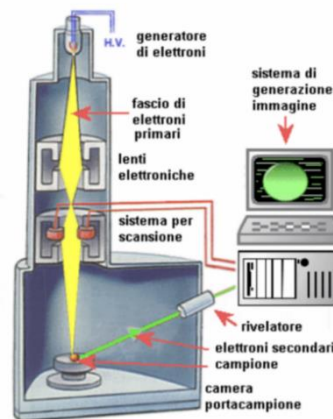


Figura 22: Schema del microscopio elettronico a scansione (SEM).

Il SEM è composto da diverse parti, tra cui: la sorgente di elettroni che produce un fascio di elettroni ad alta energia, le lenti elettromagnetiche che focalizzano e controllano il fascio di elettroni, le bobine di scansione che controllano il movimento di scansione del fascio, la camera del campione in ambiente ad alto vuoto, il rivelatore che riceve i segnali e il sistema di elaborazione e acquisizione dei dati [35].

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizza un fascio di elettroni focalizzati che si muove sulla superficie del campione in modalità di scansione a righe. Quando il fascio di elettroni interagisce con la superficie del campione, vengono generati diversi tipi di segnali, che sono correlati alla morfologia superficiale, alla composizione e alle proprietà fisiche del campione. Il SEM utilizza generalmente due tipi di rivelatori: il rivelatore di elettroni secondari (SE Detector) e il rivelatore di elettroni retrodiffusi (BSE Detector). Il segnale di elettroni secondari è principalmente utilizzato per ottenere informazioni sulla morfologia superficiale del campione, consentendo di generare immagini ad alta risoluzione. Il segnale di elettroni retrodiffusi è strettamente correlato al numero atomico del campione e viene

spesso utilizzato per visualizzare il contrasto composizionale del campione.

La Figura 23 mostra le principali modalità di interazione del fascio di elettroni con la superficie del campione :

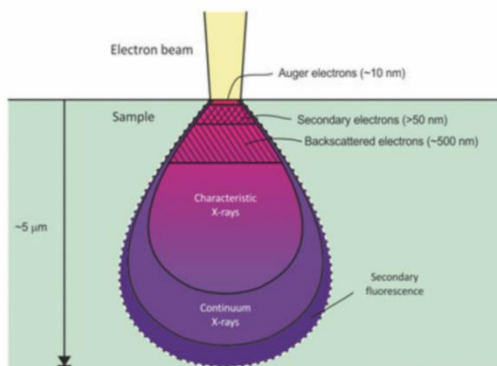


Figura 23 : Sezione trasversale dell'interazione del fascio di elettroni con la superficie del campione [36].

La dimensione del volume di interazione dipende dall'energia di impatto degli elettroni, dal numero atomico del campione e dalla densità del campione. L'interazione degli elettroni primari con la superficie del materiale a diversi livelli di penetrazione provoca la riflessione di elettroni con energie diverse e la produzione di radiazioni elettromagnetiche (principalmente raggi X).

5.5 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica utilizzata per studiare le caratteristiche dinamiche dei sistemi elettrochimici. Misurando la risposta del sistema elettrochimico a tensioni o correnti applicate a diverse frequenze, è possibile analizzare le varie proprietà di impedenza nel processo elettrochimico, come resistenza, capacità e induttanza. Pertanto, questa tecnica trova ampia applicazione nella ricerca su celle a combustibile, corrosione, sensori e altri dispositivi elettrochimici.

5.5.1 principi della Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

Per un resistore ideale, la resistenza R è definita dalla legge di Ohm, che stabilisce che la resistenza è il rapporto tra la tensione E e la corrente I :

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Eq.11}$$

Per i componenti elettrici più complessi, si utilizza un parametro elettrico più generale, l'impedenza. L'impedenza è una grandezza fisica che descrive la relazione tra corrente e potenziale, ed è comunemente utilizzata nei sistemi di corrente alternata (AC).

Durante un esperimento di EIS, di solito viene applicato un segnale di potenziale sinusoidale a bassa ampiezza al sistema elettrochimico. In risposta a questo potenziale sinusoidale, si genera un segnale di corrente alternata che viene misurato.

Il segnale di eccitazione sinusoidale può essere espresso come:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq.12}$$

E_t è il potenziale al tempo t ; E_0 è l'ampiezza del segnale; ω è la frequenza angolare.

A causa dell'effetto di ritardo del processo elettrochimico, il segnale di risposta presenta uno spostamento di fase rispetto al segnale di eccitazione sinusoidale (Figura 24), che può essere espresso come:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq.13}$$

I_t è la corrente al tempo t ; I_0 è l'ampiezza del segnale; ω è la frequenza angolare; φ è la differenza di fase.

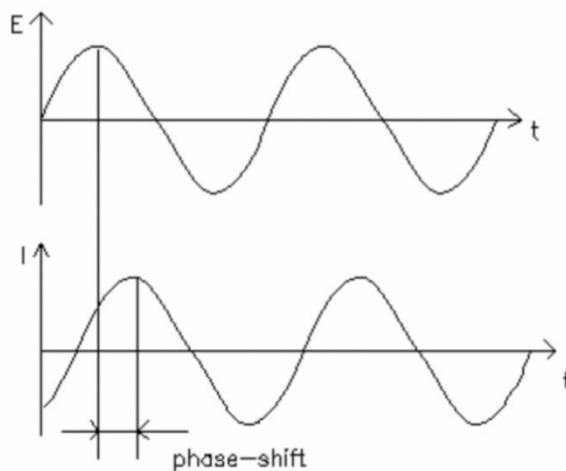


Figura 24: Risposta in corrente sinusoidale in sistemi lineari

La resistenza può essere espressa con un'analogia alla legge di Ohm, cioè l'impedenza elettrochimica $Z(\omega)$ è definita come il rapporto tra il potenziale applicato e la corrente generata:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq.14}$$

Pertanto, l'impedenza può essere espressa in termini di ampiezza Z_0 e differenza di fase φ .

L'impedenza può essere ulteriormente espressa come una funzione complessa :

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad \text{Eq.15}$$

La forma complessa dell'impedenza ha due componenti: la parte reale (Z') e la parte immaginaria (Z''), come mostrato in Figura 25. Essa include sia l'effetto di ostacolo al passaggio della corrente (la parte resistiva) che la risposta capacitiva o induttiva causata dalla differenza di fase e chiamata reattanza [37].

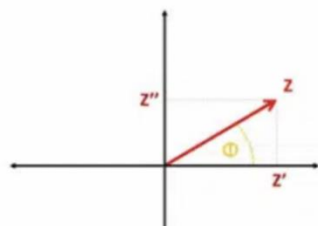


Figura25: Impedenza Z come parte reale Z' (resistenza) e parte immaginaria Z'' (reattanza) [38].

5.5.2 Presentazione dei Dati dell'Analisi di Impedenza Elettrochimica e Modello di Circuito Equivalente

I dati elettrochimici vengono rappresentati attraverso i diagrammi di Nyquist e di Bode, le cui caratteristiche sono descritte di seguito.

•Diagramma di Nyquist

Il diagramma di Nyquist è la forma più comune per visualizzare i dati di impedenza. Nel diagramma di Nyquist, l'asse orizzontale rappresenta la parte reale dell'impedenza (Z'), che corrisponde alla componente resistiva del circuito e viene solitamente espressa in ohm (Ω). L'asse verticale, tracciato verso il basso, rappresenta la parte immaginaria dell'impedenza (Z''), che corrisponde alla componente reattiva del circuito e viene anch'essa espressa in ohm (Ω). I punti corrispondono a diverse frequenze, a sinistra alte frequenze, a destra basse frequenze.

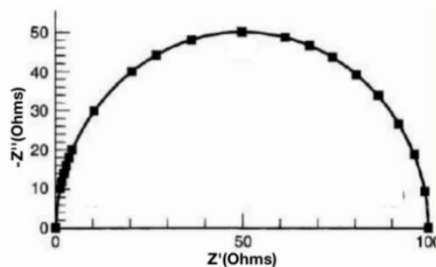


Figura 26: diagramma di Nyquist

Nel diagramma di Nyquist, i punti dati rappresentano l'impedenza a una certa frequenza e solitamente formano uno o più archi semicircolari, il cui diametro corrisponde alla resistenza del fenomeno studiato. Tuttavia, non è possibile dedurre direttamente le frequenze dei punti registrati dal diagramma di Nyquist.

•Diagramma di Bode

Il diagramma di Bode consente di osservare il comportamento del sistema a diverse

frequenze e di solito è composto da due parti: il diagramma del modulo e il diagramma della fase. Il primo mostra la relazione tra il modulo dell'impedenza e la variazione della frequenza; il secondo, invece, mostra la relazione tra l'angolo di fase dell'impedenza e la variazione della frequenza; un esempio dei due andamenti è riportato in Figura 27:

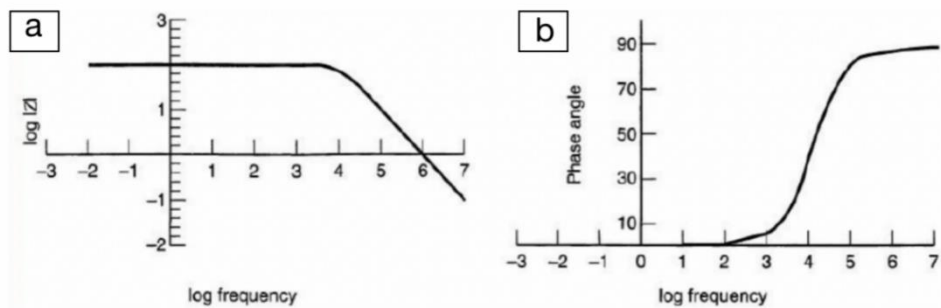


Figura 27: Diagramma di Bode, diagramma delle ampiezze (a); diagramma delle fasi (b).

•Modello del circuito equivalente

L'analisi dei dati di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) richiede generalmente l'uso di modelli di circuiti equivalenti per interpretare i diagrammi di Nyquist e Bode sperimentali. Il circuito equivalente è composto da una serie di resistori, condensatori, induttori e altri componenti, che, combinati, riflettono i processi fisici del sistema elettrochimico.

Nella ricerca e analisi delle celle elettrochimiche, i circuiti di simulazione possono riprodurre i processi elettrochimici interni alla cella, come il trasferimento di carica, la diffusione di ioni e le reazioni elettrodeiche. Pertanto, durante il processo di "fitting", potrebbe essere necessario scegliere componenti avanzati oltre agli elementi di base (come i componenti a fase costante, CPE, utilizzati per descrivere il comportamento di capacità non uniforme sulla superficie dell'elettrodo) e regolare i parametri di ciascun componente affinché l'impedenza del modello corrisponda ai dati sperimentali. In generale, il modello di circuito equivalente

più comune per le celle elettrochimiche è il circuito di Randles, al quale possono essere aggiunti CPE o altri componenti per descrivere reazioni elettrochimiche complesse.

Un modello di circuito equivalente tipico per una cella elettrochimica include sia parti in serie che in parallelo. Ogni ramo parallelo descrive diversi passaggi della reazione o processi elettrodici, e combinando più rami si può rappresentare il comportamento elettrochimico complesso.

In questo esperimento, i dati di EIS sono stati confrontati con un modello di circuito equivalente utilizzando il software ZView [39], ottenendo così i diagrammi di Nyquist e Bode, nonché il valore della resistenza di polarizzazione (R_p) [40].

5.5.3 Caratterizzazione EIS

La caratterizzazione elettrochimica delle semicelle realizzate in questo lavoro di tesi è stata effettuata presso la Scuola di Ingegneria dell'Università di Genova.

Il sistema ProboStat™ è stato utilizzato per raccogliere i dati EIS; esso è in grado di operare a temperature molto elevate, solitamente combinato con una stazione di lavoro elettrochimica ad alta precisione (Iviumstat, Ivium Technologies).

La semicella è fissata al tubo di supporto mediante un sistema a molla, assicurando che le superfici superiore e inferiore siano in stretto contatto con fili di platino per garantire una buona risposta elettrochimica. I gas vengono convogliati nella camera attraverso tubi in silicone dal basamento inferiore per mantenere l'atmosfera richiesta per l'esperimento. Dopo aver chiuso tutto il sistema all'interno di una custodia di sicurezza, viene inserito in un forno dotato di una termocoppia interna.

Nella Figura 28 è mostrato il supporto per il posizionamento del campione (sinistra) e il suo alloggiamento all'interno dello strumento vero e proprio di misura (destra).

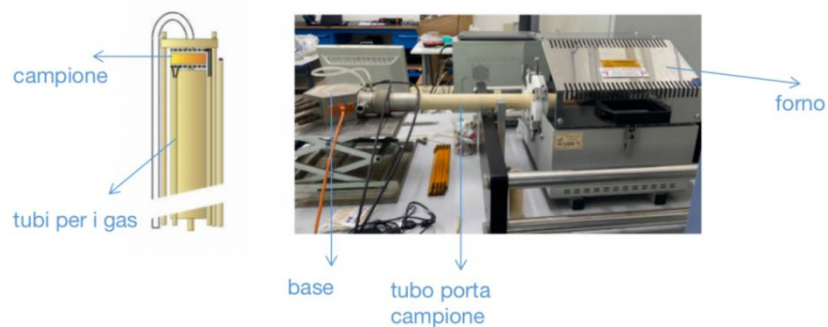


Figura 28: Struttura interna per il posizionamento del campione (a sinistra) [41]; strumento per la misura dell'EIS (a destra).

I sei connettori BNC situati nella parte inferiore del ProboStat™ servono a trasmettere i segnali di corrente e di tensione al potentiostato. Questi connettori garantiscono una trasmissione stabile del segnale e una buona connessione elettrica con la stazione elettrochimica. Tre connettori destinati alle termocoppie sono collegati al sistema ProboStat™, permettendo un monitoraggio preciso della temperatura del campione. Inoltre, quattro connettori a baionetta sono collegati ai tubi in Teflon per l'immissione e l'uscita del flusso di gas.

Il potentiostato è collegato al ProboStat™ tramite un'interfaccia elettrochimica per eseguire le misurazioni EIS. Questa interfaccia consente di controllare il potentiostato e di trasmettere i segnali di misura. L'analizzatore di risposta collegato al potentiostato è utilizzato per misurare lo spettro di impedenza a diverse frequenze, con un intervallo che va da 0,1 Hz a 1 MHz. Questo consente di ottenere un set completo di dati di impedenza che copre un ampio intervallo di frequenze, utile per l'analisi dei diversi processi elettrochimici.

Infine, un'applicazione sviluppata in ambiente LabVIEW consente di raccogliere automaticamente il valore della temperatura e di eseguire le misurazioni di impedenza per diversi valori di temperatura.



Figura 29: Componente della base del sistema ProboStat™ [41].

6. Risultati e discussione

6.1 TGA

Prima di iniziare la misura, bisogna pesare esattamente, con una bilancia analitica di precisione, la quantità di materiale, dell'ordine dei 10 mg. Si imposta poi la temperatura massima, che nel nostro caso era 1100 °C. Il campione viene quindi riscaldato fino a 1100°C in aria secca, e poi lasciato raffreddare in forno fino alla temperatura ambiente. Questo processo viene monitorato in tempo reale tramite il software TGA, che registra le variazioni di massa del campione e genera il relativo diagramma TGA dopo la misurazione. Nella Figura 30 sono mostrati i diagrammi TGA per i tre campioni: BSCuF_6428, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y.

L'analisi delle curve TGA mostra quanto segue:

- Per i campioni di polvere BSCuF_6428 e BSCuF_6428-3Y, si osserva un comportamento molto simile: la curva inclina verso il basso intorno ai 450-500°C, indicando che il campione sta perdendo massa a causa della decomposizione, dell'evaporazione dei componenti volatili e della disidratazione. Intorno ai 900°C, la curva si stabilizza, segnalando che le principali reazioni termiche sono terminate e la massa residua rappresenta il materiale non reattivo stabile.
- Per il campione di polvere BSCuF_6428-10Y, rispetto ai due campioni precedenti, si osservano due fasi di perdita di massa, probabilmente influenzate dalla presenza di ittrio. Tuttavia, anche per questo campione, la curva si stabilizza intorno ai 900°C, indicando che le principali reazioni termiche sono terminate e la massa residua è il materiale non reattivo stabile.

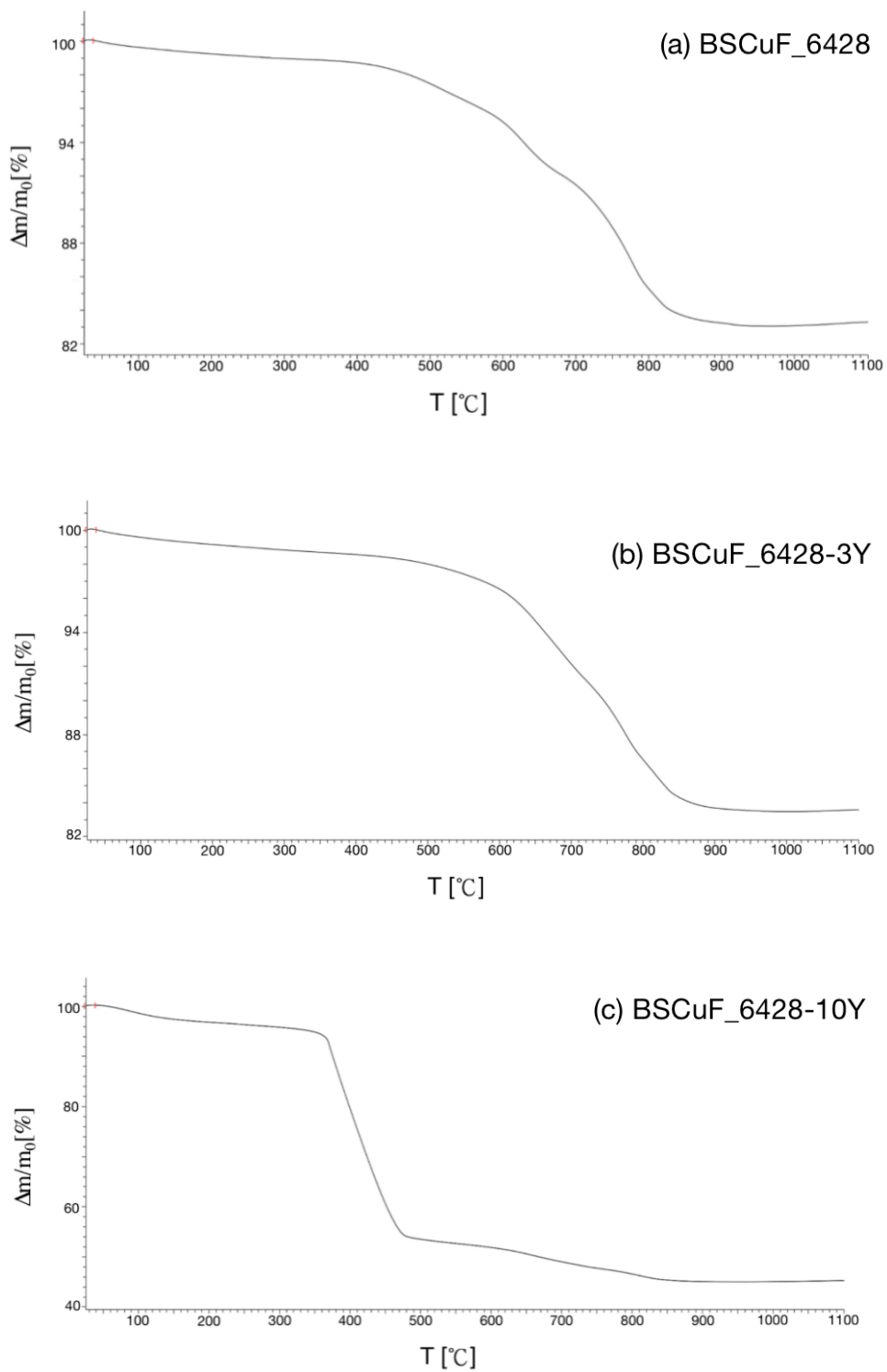


Figura 30: Diagrammi TGA dei campioni di polvere pretrattati a 400 °C: BSCuF_6428 (a); BSCuF_6428-3Y (b); BSCuF_6428-10Y (c).

Basandosi sull'analisi della curva TGA del campione BSCuF_6428, si è deciso di fare inizialmente alcune prove di calcinazione a diverse temperature e tempi: 900 °C, 950 °C e 980 °C, per assicurarsi che il trattamento portasse effettivamente a un prodotto puro, e per verificare l'influenza della temperatura sulla dimensione dei grani. Una volta verificato che si otteneva un campione puro anche alla più bassa temperatura, si è stabilito di preparare tutti i campioni successivi con lo stesso metodo, cioè ricuocendo alla più bassa temperatura possibile. Ciò è importante per avere grani più piccoli e prestazioni migliori dell'elettrodo. In sintesi, le temperature scelte per il trattamento di calcinazione dei campioni BSCuF_6428, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y sono state 900°C, 900 °C e 950 °C.

Dopo ogni analisi TGA e dopo il trattamento finale di calcinazione, i campioni sono stati analizzati anche con i raggi X, per controllare la buona riuscita della sintesi; ciò si è verificato nella maggior parte dei casi.

6.2 XRD

Attraverso la misurazione XRD, sono stati ottenuti gli spettri di diffrazione per tutti i campioni in polvere BSCuF e per il campione di nanofibre BSCuF_6428 preparati in questo lavoro di tesi. Inoltre, anche per i campioni preparati precedentemente alla mia tesi, sono stati raccolti gli spettri di diffrazione, per verificare che i campioni non avessero subito modifiche. Può capitare, infatti, che i campioni assorbano CO₂ dall'aria formando carbonati e favorendo quindi la loro degradazione. Per confermare la presenza della fase perovskitica e identificare eventuali impurità, è necessario confrontare i dati dei campioni con quelli già presenti nel database cristallografico "Pearson's Crystal Data" o PCD [42].

La Tabella 4 mostra alcuni dati selezionati dal database che sono simili a quelli dei campioni analizzati in questo esperimento.

Tabella 4. Simbolo di Pearson, gruppo spaziale, parametri di cella delle fasi BSCuF, BSCF, LSCF dal Pearson's Crystal Data.

Fasi	Simbolo di Pearson – tipo di struttura	Gruppo spaziale	Parametri reticolari [nm]
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{2.62}$	<i>cP5</i> -CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	$a = 0.39528$
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$	<i>cP5</i> -CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	$a = 0.3961$
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{2.73}$	<i>cP5</i> -CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	$a = 0.4008$
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_3$	<i>hR30</i> -LaAlO ₃	$R\bar{3}c$	$a = 0.5455; c = 1.3270$
$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	<i>cP5</i> -CaTiO ₃	$Pm\bar{3}m$	$a = 0.3834$

Si riportano in Figura 31 e in Figura 32 i diffattogrammi sperimentali dei campioni in polvere analizzati, appartenenti alle due serie $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ e $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Cu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ con Cu=0.1, 0.2, 0.3 (in sigle: BSCuF_6419, BSCuF_6428 etc...).

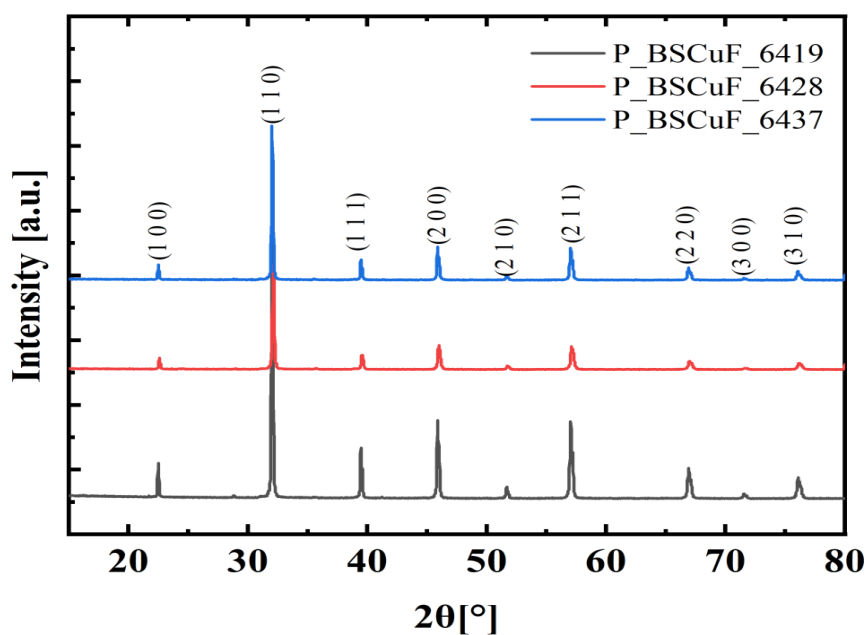


Figura 31: Diffattogrammi sperimentali dei campioni in polvere BSCuF_6419, BSCuF_6428, BSCuF_6437

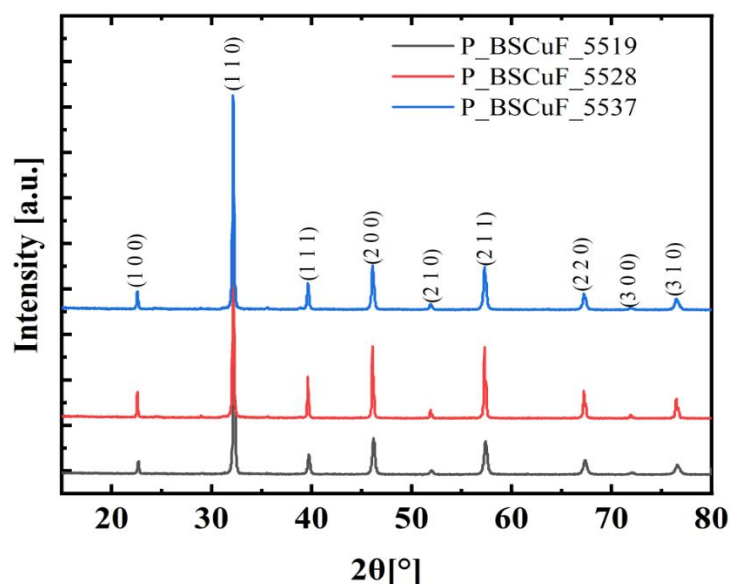


Figura 32: Diffratogrammi sperimentali dei campioni in polveri BSCuF_5519, BSCuF_5528, BSCuF_5537

In tutti i casi, lo spettro è pulito, praticamente privo di picchi aggiuntivi dovuti a impurità. I campioni con diverse composizioni mostrano differenze nell'intensità relativa dei picchi, il che suggerisce che potrebbero esserci differenze nel grado di cristallinità, nella dimensione dei grani o nell'orientamento preferenziale. Tuttavia, le posizioni dei picchi rimangono sostanzialmente invariate, il che indica che appartengono alla stessa struttura cristallina.

Di seguito, in Figura 33 si riportano, per un confronto, i diffratogrammi sperimentali per le polveri di BSCuF_6428, e dei suoi derivati ottenuti drogando con ittrio, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y.

Si può osservare che, dopo l'aggiunta di una certa quantità di ittrio, la struttura cristallina viene mantenuta, ma la posizione dei picchi di diffrazione ha subito un leggero spostamento; in particolare si osserva uno spostamento verso sinistra all'aumentare della quantità di ittrio, e ciò è in accordo con le maggiori dimensioni atomiche di Y rispetto a Fe e Cu (raggi atomici: $r_Y = 0.180$ nm, $r_{Fe} = 0.127$ nm, $r_{Cu} = 0.128$ nm).

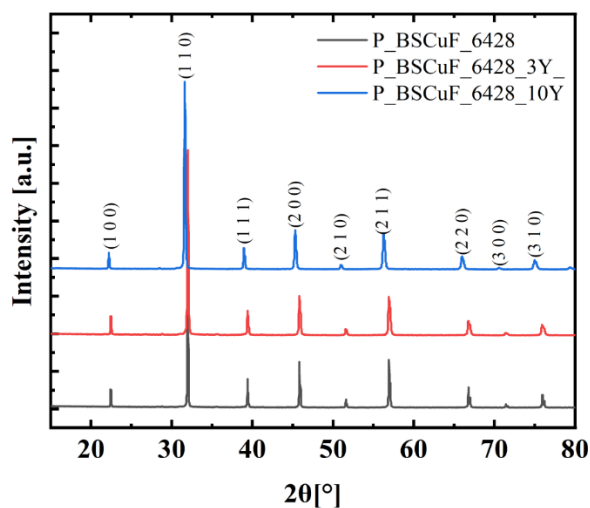


Figura 33: Diffratogrammi sperimentali dei campioni di polveri BSCuF₆₄₂₈, BSCuF₆₄₂₈-3Y, BSCuF₆₄₂₈-10Y.

Infine, sono stati confrontati i diagrammi di diffrazione sperimentali dei campioni in polvere e dei campioni di nanofibre con la stessa composizione.

Le posizioni dei picchi di diffrazione dei due campioni sono sostanzialmente identiche, indicando una struttura cristallina simile. I campioni di nanofibre mostrano un'intensità dei picchi inferiore, il che potrebbe indicare una minore cristallinità o una dimensione dei grani relativamente più piccola.

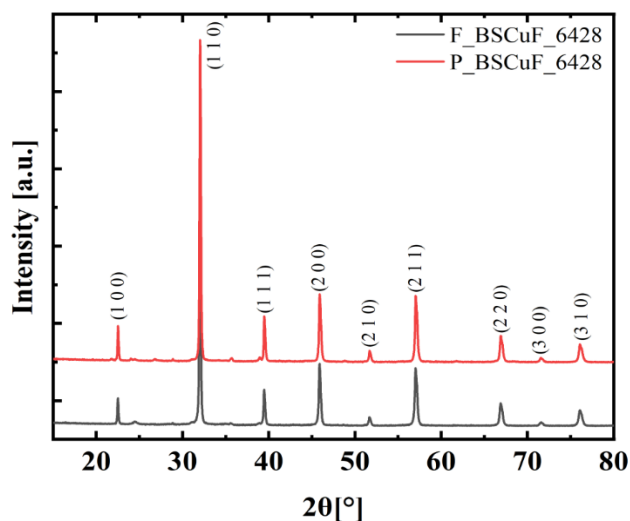


Figura 34: Diffratogrammi sperimentali di campione in polveri BSCuF₆₄₂₈ e di campione in nanofibre BSCuF₆₄₂₈

6.3 Affinamento con il metodo Rietveld di campioni di nanofibre e polveri

Si riportano i risultati ottenuti in seguito all'affinamento strutturale utilizzando il metodo di Rietveld per i campioni di nanofibre macinate e per i campioni di polveri, usando i dati di diffrazione raccolti al sincrotrone di Grenoble. Ciò è stato deciso perché i dati RX da sincrotrone sono di qualità superiore rispetto a quelli ottenibili con il diffrattometro del laboratorio, e quindi ci si aspetta che i risultati siano più affidabili.

I dati ottenuti dalla raffinazione strutturale sono raccolti nella Tabella 5. Un primo risultato importante è che la struttura cubica è confermata per tutti i campioni analizzati.

Tabella 5. Parametri affinati del parametro di cella, dell'occupazione dell'ossigeno, fattori di accordo R_p e R_B per i campioni di BSCuF di nanofibre e polveri.

Campione		Parametro di cella a [Å]	Occupazione Ossigeno [%]	R_B	R_p
BSCuF_5519	polveri	3.93626(4)	93.76(3)	5,56	12.90
	nanofibre	3.91829(7)	93.44(2)	4,25	9.95
BSCuF_5528	polveri	3.93270(1)	93.12(2)	5,19	12.60
	nanofibre	3.92689(1)	91.04(1)	6,81	11.80
BSCuF_5537	polveri	3.92550(1)	90.56(2)	7,25	15.10
	nanofibre	3.93605(1)	81.28(4)	12,10	23.60
BSCuF_6419	polveri	3.95642(1)	93.28(2)	3.82	9.06
BSCuF_6428	polveri	3.94764(1)	92.48(2)	4.88	9.59
	nanofibre	3.94876(1)	90.56(2)	5.49	13.20
BSCuF_6437	polveri	3.94793(2)	92.00(2)	7.52	14.90

L'andamento del parametro di cella in funzione della composizione è mostrato nella Figura 35: si può notare un andamento opposto per polveri e nanofibre nella serie BSCuF_55, cioè il parametro a aumenta con il contenuto di rame nelle fibre, mentre diminuisce nei campioni di polveri. I risultati della serie BSCuF_64 non sono completi, in quanto 2 campioni di fibre non erano venuti bene; tuttavia, i punti relativi ai campioni in polvere mostrano che il parametro di cella diminuisce con il contenuto di Cu, analogamente a quello che si osserva nella serie BSCuF_55 per le polveri.

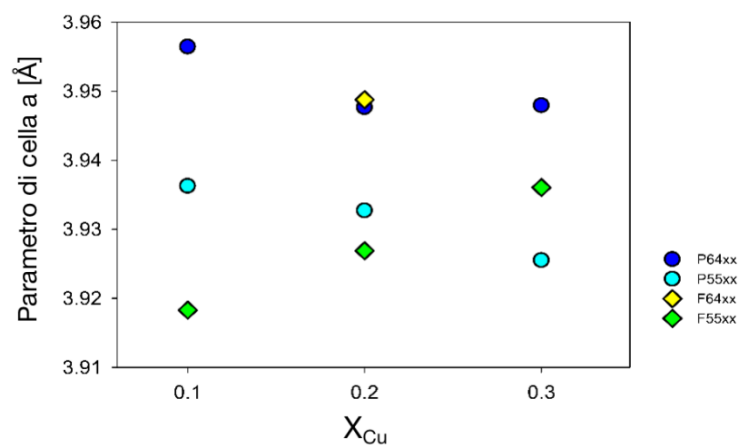


Figura 35: Variazione del parametro reticolare dei campioni di polveri e fibre in funzione del contenuto di Cu, nelle serie BSCuF_55 e BSCuF_64.

Inoltre, si può osservare che il grado di occupazione dell'ossigeno nei campioni non è un valore fisso, come ci si può aspettare dalla diversa composizione. La sostituzione di Ba con Sr e di Fe con Cu può rendere incerta la stechiometria dell'ossigeno nei composti preparati. Pertanto, l'affinamento del fattore di occupazione dell'ossigeno può fornire informazioni precise sulla stechiometria del composto. Per comprendere meglio l'andamento dell'occupazione dell'ossigeno, essa può essere correlata al contenuto stechiometrico di rame (Cu) nei campioni e si vede dal grafico di Figura 36 che essa diminuisce all'aumentare del contenuto di Cu.

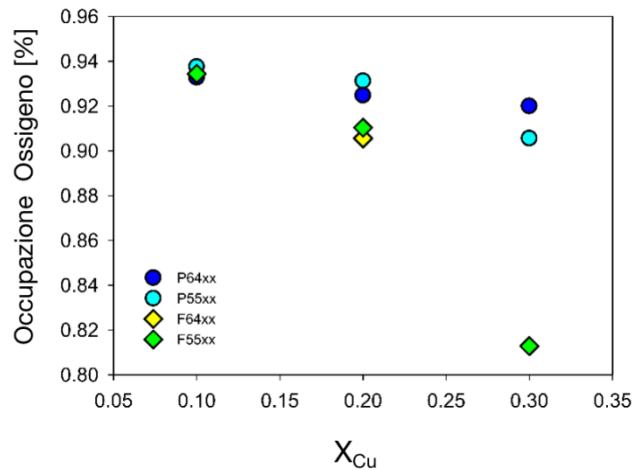


Figura 36: Andamento dell'occupazione dell'ossigeno in funzione del contenuto di Cu per i campioni di nanofibre e polveri nelle serie BSCuF_55 e BSCuF_64.

Un numero elevato di difetti di ossigeno favorisce una maggiore mobilità degli ioni O^{2-} , e ciò può influire sulla conduttività ionica.

Rispetto ai campioni in polvere, i campioni di nanofibre mostrano valori di occupazione dell'ossigeno inferiori, in particolare la nanofibra BSCuF_5537. Si può concludere che la conduttività ionica dei campioni di nanofibre dovrebbe essere superiore a quella dei campioni in polvere.

Inoltre, sono stati ricavati dall'affinamento i parametri termici di ciascun elemento in tutti i campioni: essi sono riportati nella Tabella 6. Come si può vedere, il bario (Ba) e lo stronzio (Sr) mostrano un'ampiezza di vibrazione termica più piccola degli altri elementi nella struttura, in accordo con il loro numero atomico elevato. Al contrario, l'ossigeno è l'elemento con il numero atomico più piccolo e spesso occupa posizioni spaziali più piccole nella struttura, il che rende la sua vibrazione più attiva. Gli atomi più piccoli tendono a vibrare più intensamente sotto eccitazione termica; quindi, il valore B dell'ossigeno è il più alto, indicando che il movimento termico degli atomi di ossigeno nel cristallo è il più significativo.

Tabella 6. Dati ottenuti dall'affinamento dei parametri termici per il campione di nanofibre e polveri BSCuF_5519, BSCuF_5528 e BSCuF_5537.

Campione		$B_O[\text{\AA}^2]$	$B_{Fe/Cu}[\text{\AA}^2]$	$B_{Ba/Sr}[\text{\AA}^2]$
BSCuF_5519	polveri	0.906(31)	0.484(9)	0.279(6)
	nanofibre	1.358(20)	0.564(4)	0.670(3)
BSCuF_5528	polveri	1.150(17)	0.724(4)	0.463(3)
	nanofibre	1.179(16)	0.614(4)	0.536(3)
BSCuF_5537	polveri	1.325(20)	0.720(4)	0.606(3)
	nanofibre	1.117(39)	0,789(7)	0.627(5)
BSCuF_6419	polveri	1.442(17)	0.861(4)	0.688(3)
BSCuF_6428	polveri	1.381(22)	0.831(5)	0.619(4)
	nanofibre	1.242(19)	0.768(4)	0.594(3)
BSCuF_6437	polveri	1.108(19)	0.883(5)	0.456(4)

6.4 SEM

Sono stati analizzati al SEM solo alcuni campioni, in particolare i campioni in polvere di composizione BSCuF_6428, trattati termicamente a temperature e a tempi diversi, con lo scopo di verificare la composizione e ricavare informazioni sulle dimensioni dei grani. In aggiunta, è stato analizzato anche il campione drogato al 3% di ittrio, per confermare la effettiva presenza di questo elemento nel composto.

I campioni da analizzare sono stati depositati direttamente sul supporto di Al, cioè la polvere è stata lasciata cadere sul supporto, senza fare nessun trattamento. Ogni campione è stato analizzato in punti diversi o aree (quando possibile) per verificare l'omogeneità di

composizione. I valori riportati nelle successive tabelle sono quindi i valori medi ottenuti dalle diverse misure. L'analisi ad elevato ingrandimento ha permesso di valutare qualitativamente le dimensioni dei grani.

Sono riportate di seguito le immagini del composto $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCuF_6428) trattato alle diverse temperature (Figura 37).

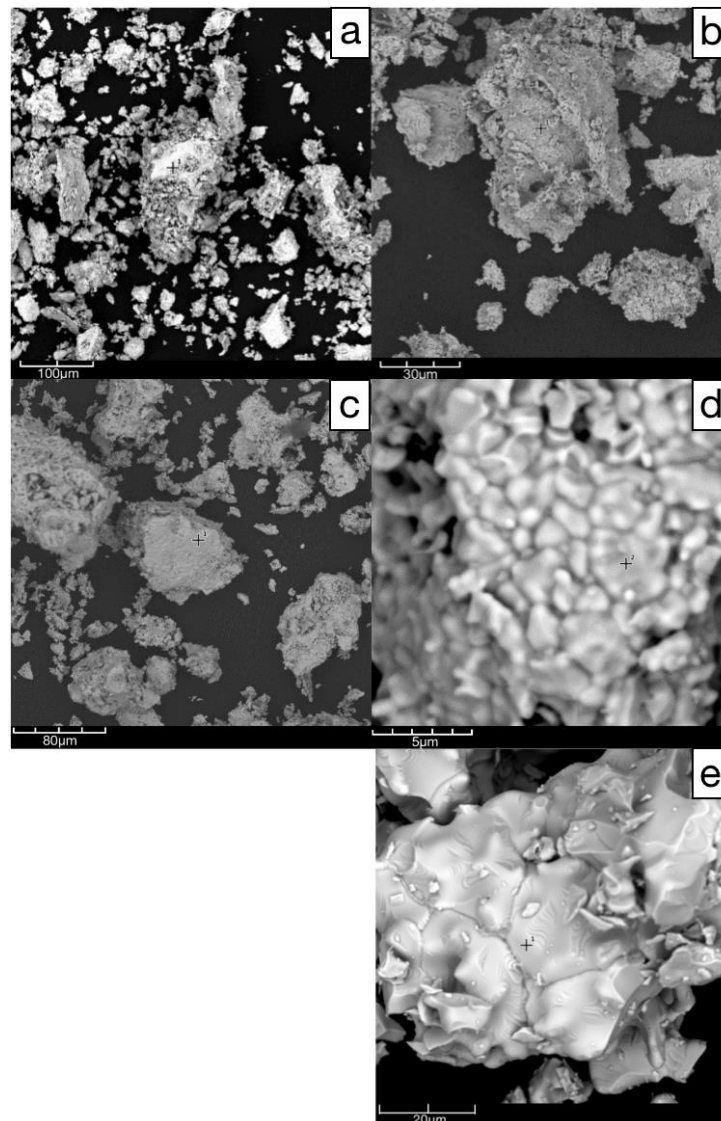


Figura 37: Immagini SEM dei campioni in polvere di BSCuF_6428 con temperatura di calcinazione 900 °C (a) e (b); 950 °C (c) e (d); 980 °C (e). Le immagini a destra sono prese a risoluzione più bassa, mentre a sinistra sono quella a maggiore risoluzione.

Dalle immagini SEM si osserva che:

- Dopo la calcinazione a 900°C, il campione presenta particelle cristalline piuttosto disperse e di dimensioni variabili. La superficie appare relativamente rugosa con evidenti fenomeni di agglomerazione delle particelle.
- Dopo la calcinazione a 950°C, il campione mostra molte particelle piccole e compatte, sebbene la superficie non sia ancora completamente uniforme.
- Dopo la calcinazione a 980°C, le particelle del campione si sono praticamente fuse insieme formando una struttura più grande e con una superficie più uniforme.

Si può osservare che, con l'aumento della temperatura di calcinazione, le particelle di polvere di BSCuF_6428 aumentano di dimensioni e si uniscono progressivamente, formando strutture più stabili a temperature più elevate e con una maggiore cristallinità. Tutto ciò indica che il BSCuF_6428 presenta una buona stabilità termica e integrità strutturale tra 950°C e 980°C, rendendolo adatto per l'uso come materiale per il catodo in celle a combustibile a ossido solido a temperatura intermedia.

La composizione delle particelle nelle immagini SEM può essere determinata mediante spettroscopia di dispersione energetica dei raggi X (EDS). Di seguito sono riportate le informazioni ottenute sulla composizione chimica del campione di polvere BSCuF_6428.

Come esempio rappresentativo, si riporta lo spettro EDS per il campione BSCuF_6428 a 900°C.

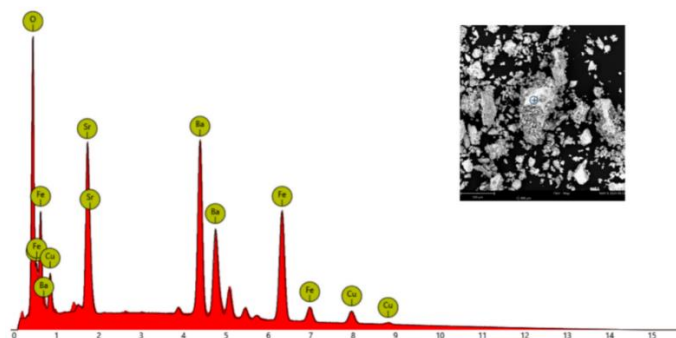


Figura 38: Spettro EDS del campione di polvere BSCuF_6428 trattato termicamente a 900°C. L'immagine in alto a destra mostra il punto esatto in cui il fascio è stato diretto per l'analisi.

La Tabella 7 sottostante mostra la composizione misurata, in percentuale atomica, per il campione BSCuF_6428 dopo il trattamento termico a diverse temperature. I valori riportati risultano dalla media di punti derivanti da altrettante misure puntuali differenti. La deviazione standard è entro 0.5 atomi %.

Tabella 7. Informazioni ricavate dall'analisi EDS del campione di polvere $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}F_{0.8}O_{3.8}$ (BSCuF_6428) trattato a diverse temperature. La percentuale si riferisce agli atomi; l'errore è, in tutti i casi, entro 0.5 atomi %. I valori teorici delle percentuali atomiche ([%] T) sono riportati per confronto con quelli sperimentali ([%] S).

BSCuF_6428			900°C		950°C		980°C	
Elementi	[%] T	[%] T	[%] S	[%] S	[%] S	[%] S	[%] S	[%] S
Ba	12	30	12.4	32.2	9.9	30.5	9.2	29.9
Sr	8	20	7.0	18.3	7.1	21.9	7.1	23.1
Cu	4	10	3.4	8.8	2.5	7.7	3.0	9.6
Fe	16	40	15.7	40.7	12.9	39.9	11.6	37.4
O	60	-	61.6	-	67.6	-	68.4	-

Anche se le composizioni sperimentali deviano dai valori teorici (nominali), la deviazione è di solito compresa entro l'errore della misura (3 sigma, deviazione standard). I dati migliori sembrano quelli del campione trattato a 900°C; in ogni caso mostrano che i componenti della struttura sono tutti presenti nel composto. La qualità non buona dei dati è sicuramente da attribuire al fatto che l'analisi è stata fatta sulla polvere depositata, quindi rendendo difficile la perfetta messa a fuoco del campione.

Come scritto all'inizio di questo paragrafo, analoghe analisi sono state eseguite sul campione drogato al 3% di ittrio dopo la calcinazione a 950°C (BSCuF_6428-3Y), per verificare la effettiva presenza di questo elemento nella struttura. Le immagini corrispondenti sono riportate in Figura 39.

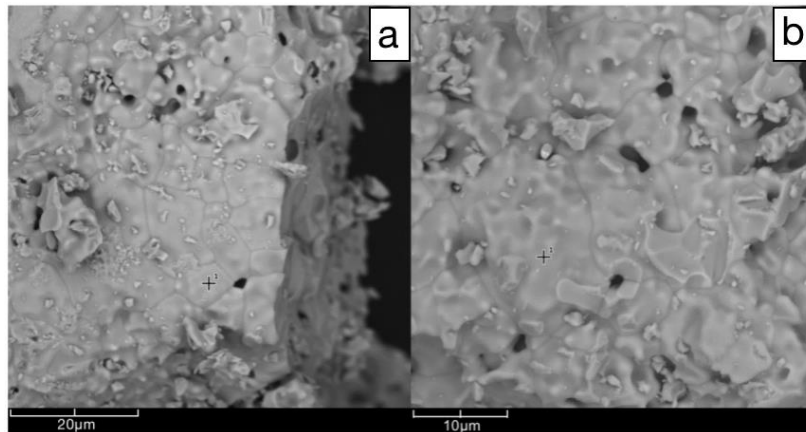


Figura 39: Immagini SEM del campione di polvere BSCuF_6428-3Y a due diversi ingrandimenti: (a) 20 μm, (b) 10 μm.

Dalle immagini SEM si può osservare che il campione BSCuF_6428-3Y ha una buona cristallinità e mostra una morfologia compatta. Le particelle sono uniformemente amalgamate e la superficie presenta delle porosità.

Questo indica che il campione di polvere BSCuF_6428-3Y, dopo la sinterizzazione a 950°C, ha acquisito una struttura piuttosto stabile e può essere considerato come materiale per l'anodo di celle a combustibile a ossido solido a temperatura intermedia.

Attraverso l'analisi EDS del campione, è possibile ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione in polvere BSCuF_6428-3Y.

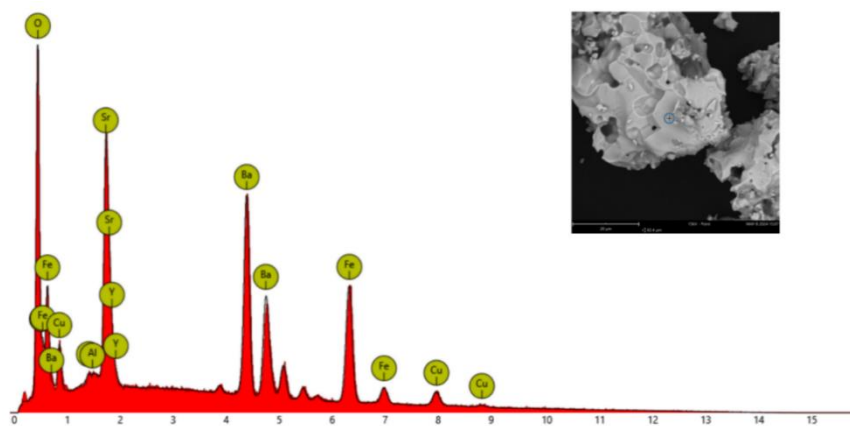


Figura 40: Spettro EDS del campione di polvere BSCuF_6428-3Y trattato termicamente a 950°C. L'immagine in alto a destra mostra il punto esatto in cui il fascio è stato diretto per l'analisi.

La tabella seguente mostra i valori ottenuti per il campione in polvere BSCuF_6428_3Y

dopo il trattamento termico a 950°C. I valori riportati risultano dalla media da altrettante misure puntuali differenti.

Tabella 8. Informazioni dell'analisi EDS del campione di polvere BSCuF_6428-3Y; la percentuale si riferisce agli atomi.

Elemento	[%] Teorica	[%] Teorica	[%] Sperimentale	[%] Sperimentale
Ba	12.0	30.0	11.0	29.7
Sr	8.0	20.0	8.2	22.2
Cu	3.9	9.7	3.3	8.8
Fe	15.5	38.8	13.4	36.2
Y	0.6	1.5	1.2	3.1
O	60.0	-	62.1	-
Al	-	-	0.9	-

Anche in questo caso valgono le considerazioni fatte per il campione BSCuF_6428, per quanto riguarda la deviazione tra valori nominali e sperimentali. Poiché l'analisi è puntuale, è possibile che la composizione sia un po' variabile da punto a punto e ciò può spiegare queste differenze: in ogni caso, abbiamo potuto verificare l'effettiva presenza dell'ittrio nella polvere, che era il nostro obiettivo.

Tuttavia, è stata rilevata una piccola quantità di Al. Secondo i risultati precedenti dell'XRD, è certo che il campione trattato termicamente non contenga Al. Attualmente si ipotizza che questa contaminazione possa essere dovuta al supporto di Al utilizzato come porta-campione per posizionare la polvere per le misurazioni SEM.

6.5 EIS

L'esperimento è stato condotto con un flusso di $O_2 = 10 \text{ mL/min}$ e $N_2 = 40 \text{ mL/min}$. Per la cella con elettrodo a polvere, lo spettro EIS è stato raccolto tra 400 e 680°C , con intervalli di circa 15°C e una velocità di riscaldamento di 2°C/min . È stato utilizzato il circuito R-RQ come circuito equivalente.

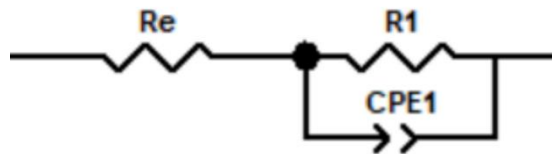


Figura 41: Circuito equivalente per una cella con elettrodo a polvere

Come mostrato nella Figura 41, il circuito R-RQ include R_e , che rappresenta la resistenza ohmica del sistema, R_1 , che rappresenta la resistenza al trasferimento di carica, e l'elemento a fase costante CPE, che sostituisce il condensatore ideale. Nel circuito, R_1 e CPE_1 sono tra loro in parallelo ed entrambi sono in serie con R_e . Questa configurazione può riflettere i processi elettrochimici all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

L'elemento a fase costante (CPE) è in grado di descrivere efficacemente i fenomeni causati dall'irregolarità della superficie dell'elettrodo, dalla struttura porosa e dalla conduzione del solido elettrolitico. La sua impedenza è definita come:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{dl}} Q_{dl}} \quad \text{Eq.16}$$

dove: Q_{dl} e α_{dl} sono i parametri definiti per il CPE. Il valore di α_{dl} varia tra 0 e 1. Quando $\alpha_{dl} = 1$, il CPE si comporta come un condensatore ideale; quando $\alpha_{dl} < 1$, rappresenta un elemento a fase costante CPE. [43]

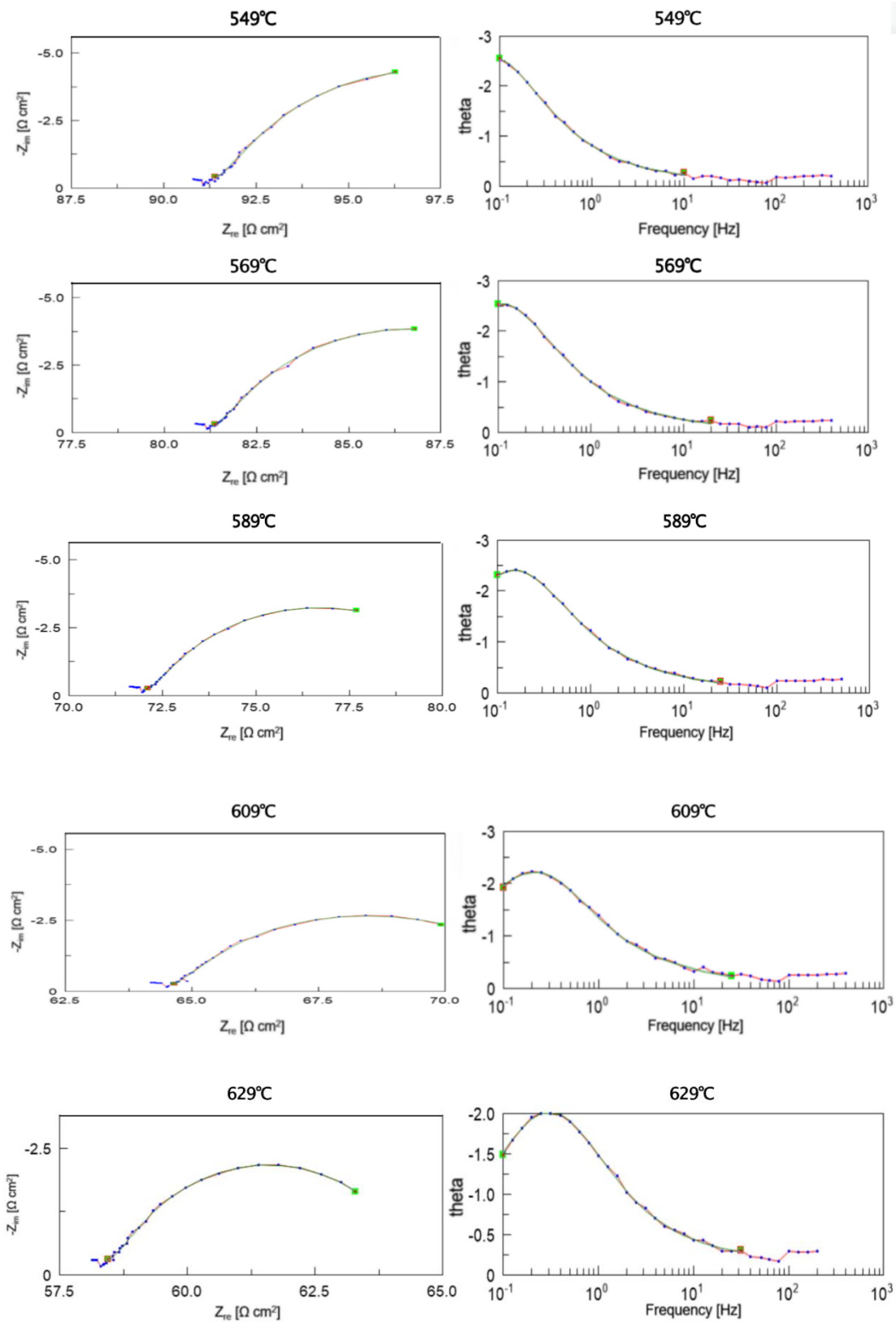
Nel diagramma di Nyquist, si osserva un arco semicircolare. Il punto di partenza dell'arco corrisponde alla resistenza dell'elettrolita R_e , il raggio dell'arco rappresenta la resistenza al trasferimento di carica R_1 , e il punto finale include sia la resistenza dell'elettrolita R_e che la

resistenza dell'elettrodo R_1 , ovvero la resistenza totale del sistema.

Nelle misurazioni di EIS, alle alte frequenze viene principalmente riflesso il valore della resistenza dell'elettrolita, ovvero la resistenza ohmica R_e . Nel diagramma di Nyquist, la regione ad alta frequenza è quella più vicina all'origine. Con l'aumento della temperatura, la resistenza dell'elettrolita generalmente diminuisce. Con l'aumento della temperatura, l'energia di attivazione delle reazioni elettrochimiche diminuisce, il che porta a una riduzione della resistenza dell'elettrodo R_1 .

Le seguenti immagini (Figure 42-44) mostrano i diagrammi di Nyquist e Bode per tre diversi campioni di polvere (BSCuF_6428, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y) derivanti dalle misure a diverse temperature.

In tutti i campioni, le curve del modello del circuito equivalente, dopo l'adattamento, sono solitamente molto vicine ai punti sperimentali, indicando che il modello rappresenta bene i dati sperimentali e che i vari componenti del modello descrivono correttamente il comportamento elettrochimico del sistema.



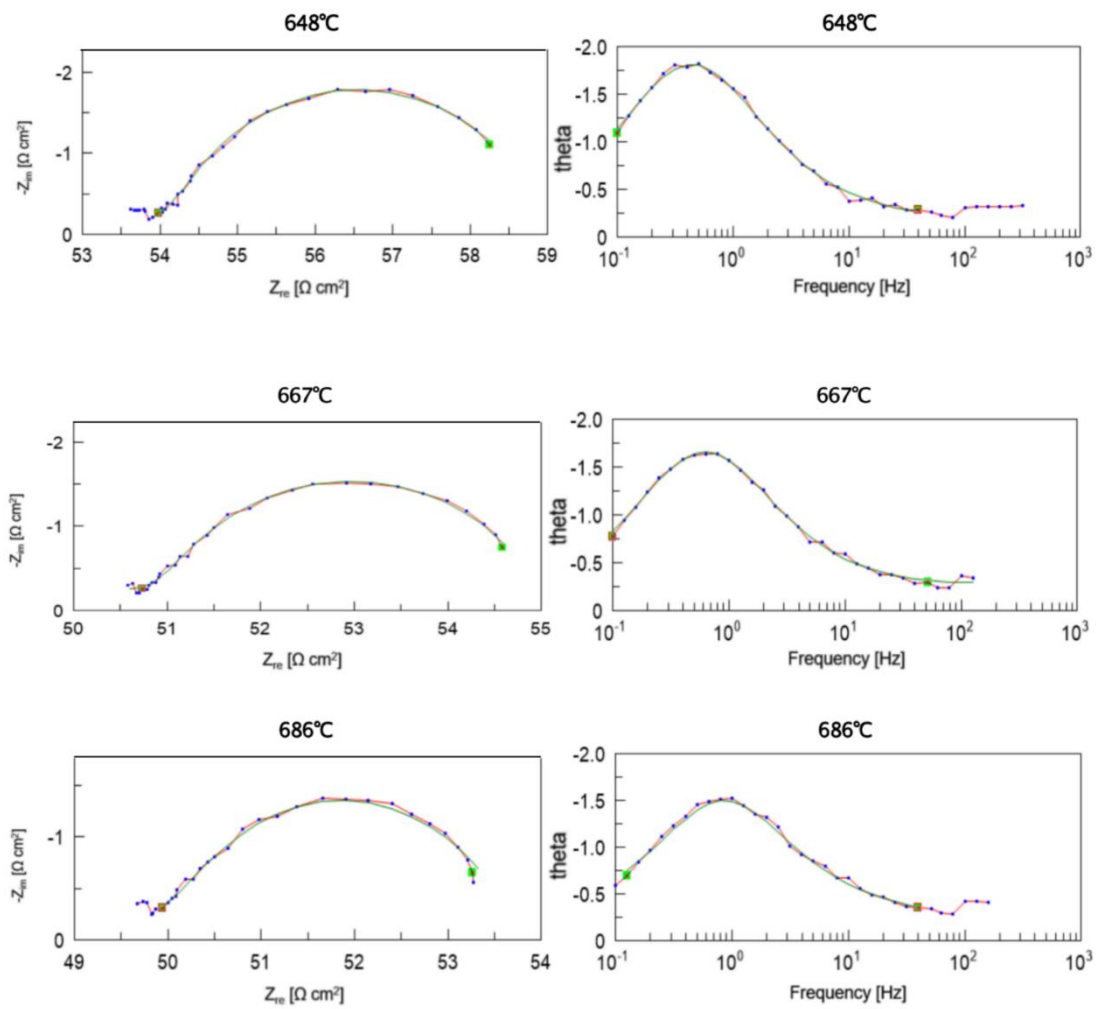
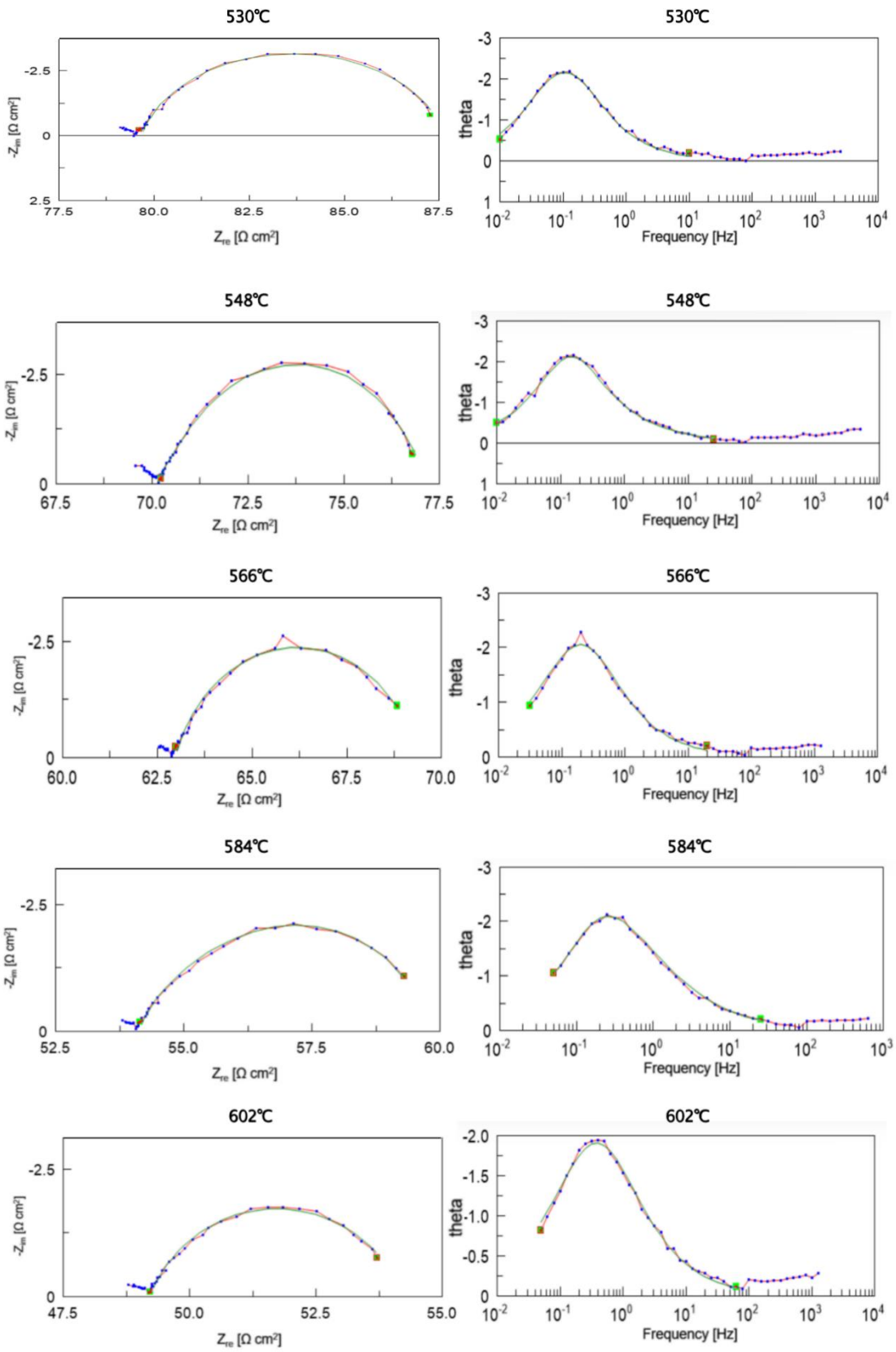


Figura 42: Diagrammi di Nyquist (a sinistra) e Bode (a destra) per il campione di polvere BSCuF_6428 a diverse temperature. La curva verde rappresenta i dati calcolati per il fitting; il blu indica i punti sperimentali; il rosso connette i vari punti sperimentali con linee segmentate.



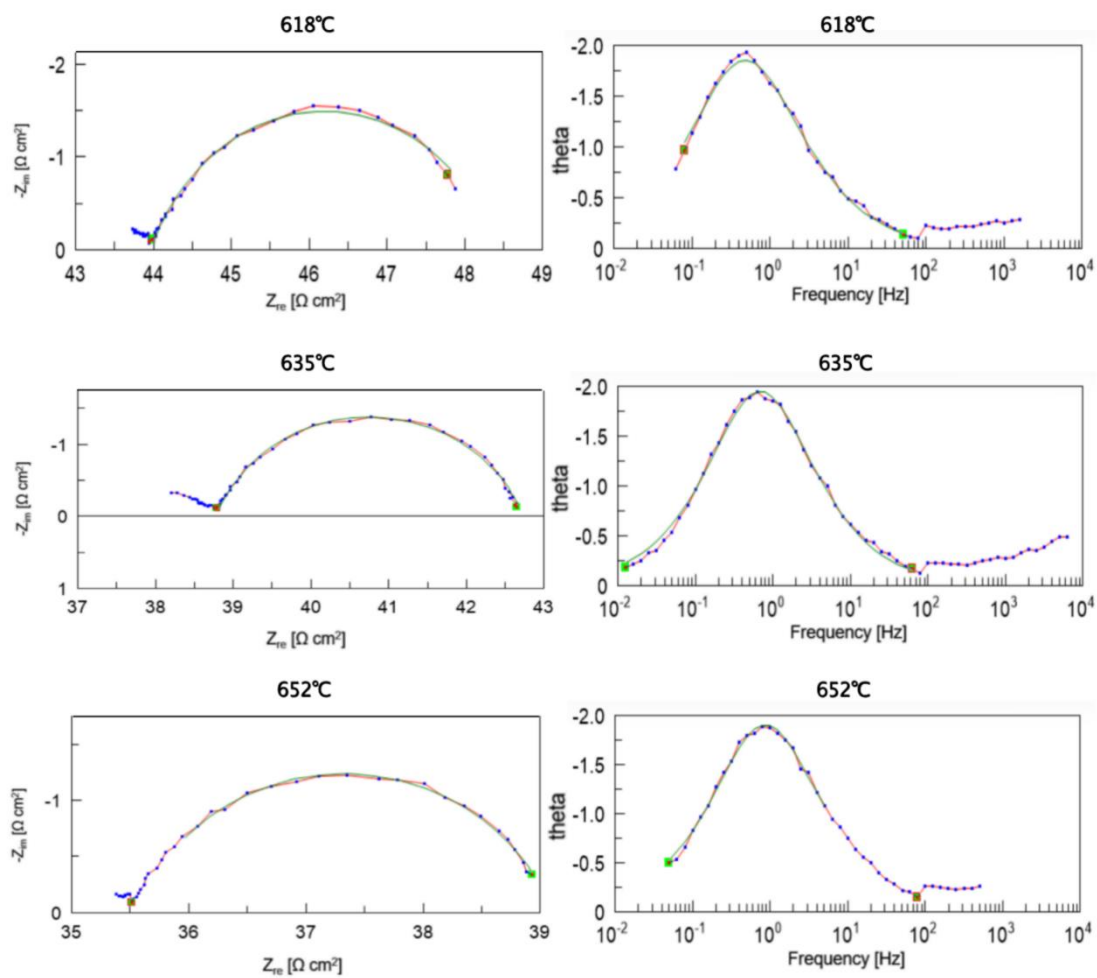
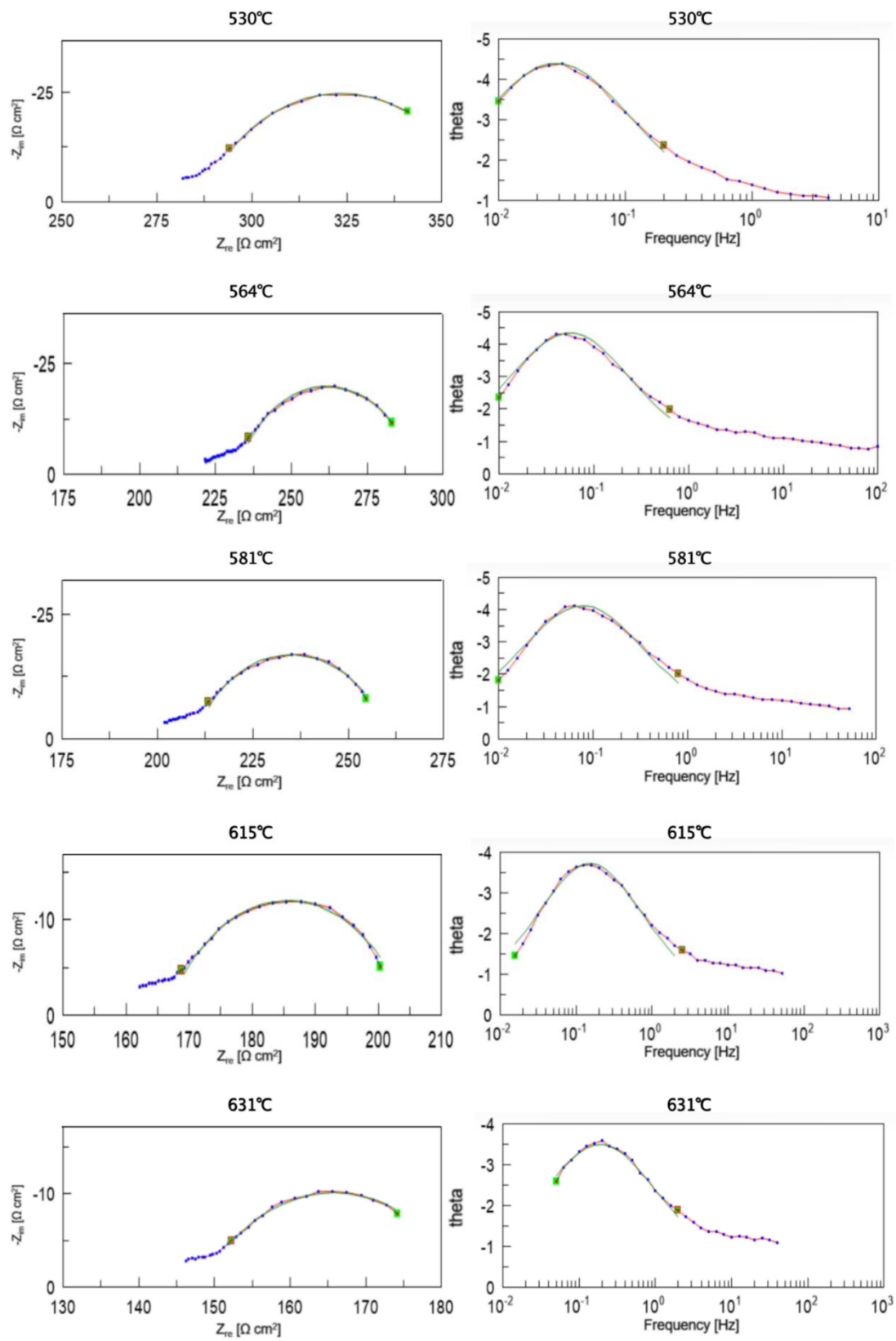


Figura 43: Diagrammi di Nyquist (a sinistra) e Bode (a destra) per il campione di polvere BSCuF_{6428-3Y} a diverse temperature. La curva verde rappresenta i dati calcolati per il fitting; il blu indica i punti sperimentali; il rosso connette i vari punti sperimentali con linee segmentate.



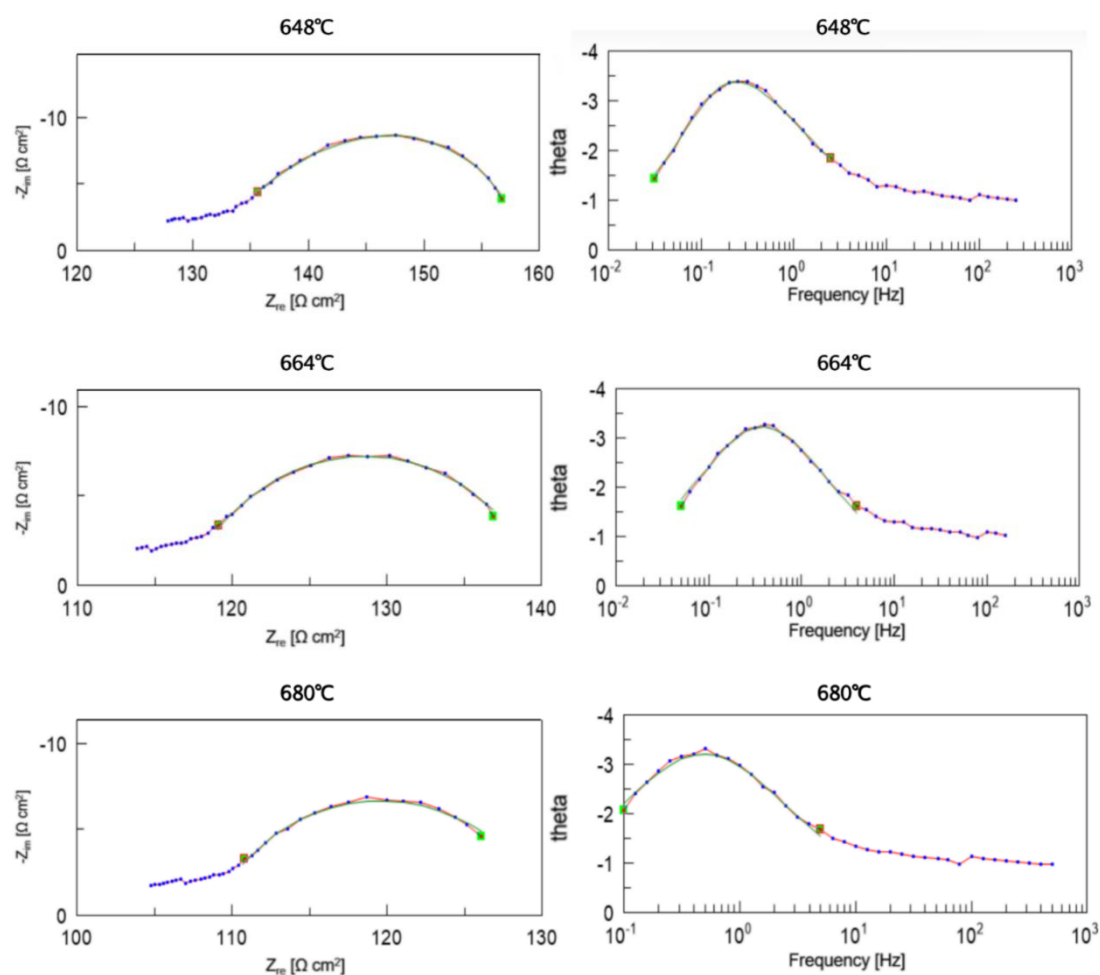


Figura 44: Diagrammi di Nyquist (a sinistra) e Bode (a destra) per il campione di polvere BSCuF_6428-10Y a diverse temperature. La curva verde rappresenta i dati calcolati per il fitting; il blu indica i punti sperimentali; il rosso connette i vari punti sperimentali con linee segmentate.

La resistenza di polarizzazione R_P riflette le caratteristiche cinetiche delle reazioni elettrodiche. Monitorando le variazioni della resistenza di polarizzazione, è possibile valutare la stabilità a lungo termine e la durabilità dei materiali elettrodici. La formula per calcolare la resistenza di polarizzazione R_P è:

$$R_P = \left(\frac{R_1}{2}\right) * A_{\text{elettrodo}} \quad \text{Eq.15}$$

Il valore di R_1 può essere ottenuto attraverso il processo di adattamento dei dati nel programma ZVIEW; questo rappresenta la resistenza totale dall'elettrodo; poiché le misure sono fatte su una semicella simmetrica, è necessario dividere per 2 e normalizzare rispetto

all'area dell'elettrodo ($r=0,4$ cm, $area=0,5027$ cm²), ottenendo un valore di R_p espresso in Ωcm^2 . La tabella seguente riporta i valori di R_p a diverse temperature.

Tabella 9. Valori della resistenza di polarizzazione R_p [$\Omega\cdot\text{cm}^2$] dei campioni di polvere BSCuF_6428, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y a diverse temperature in [$^{\circ}\text{C}$].

BSCuF_6428	T	549	569	589	609	629	648	667	686
	R_p	3.76	2.99	2.44	1.95	1.61	1.33	1.12	0.96
BSCuF_6428-3Y	T	530	548	566	584	602	618	635	652
	R_p	2.01	1.78	1.61	1.42	1.26	1.11	0.99	0.91
BSCuF_6428-10Y	T	530	564	581	615	631	648	664	680
	R_p	17.99	15.04	12.86	9.57	8.70	6.88	5.86	5.57

Gli andamenti di R_p in funzione di T sono visibili in Figura 45, dove sono riportati i risultati di tutti i campioni: come si può osservare, tutte e tre le polveri mostrano una dipendenza decrescente evidente della resistenza di polarizzazione dalla temperatura. Questo si riflette nel diagramma di Nyquist, dove il diametro del semicircolo diminuisce progressivamente. Dal diagramma di Bode si può osservare che la resistenza di polarizzazione R_p appare nella regione a bassa frequenza. Questi risultati sono in accordo con la relazione tra la resistenza di polarizzazione R_p , temperatura e frequenza. Dal confronto si osserva che il campione con 3% di Y ha il valore R_p più basso. In questo gruppo di campioni, una concentrazione di drogaggio del 3% di Y potrebbe essere la migliore, poiché fornisce un numero sufficiente di difetti e vacanze di ossigeno senza compromettere in modo significativo la struttura del reticolo. Una concentrazione di drogaggio più alta (come il 10% di Y) potrebbe causare maggiori distorsioni del reticolo, portando a una riduzione della conduttività o a un ostacolo nella diffusione dell'ossigeno, e quindi a un peggioramento delle prestazioni. Questo è coerente con i risultati precedenti relativi a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, dove il campione con una concentrazione di drogaggio del 3% di Y avrà un valore di R_p inferiore [19].

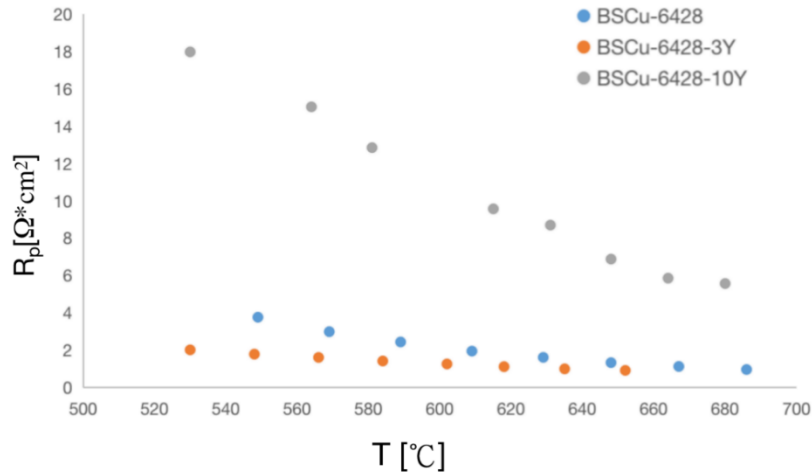


Figura 45: Variabilità della resistenza di polarizzazione P_R del campione di polvere BSCuF_6428, BSCuF_6428-3Y e BSCuF_6428-10Y con la temperatura.

Dopo aver calcolato la resistenza di polarizzazione R_p a diverse temperature, è possibile utilizzare l'equazione di Arrhenius per determinare l'energia di attivazione E_a della reazione.

$$\frac{1}{R_p} = A * e^{-\left(\frac{E_a}{B}\right) * \left(\frac{1000}{T}\right)} \quad \text{Eq.17}$$

dove A è fattore pre-esponenziale e $R=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ è la costante dei gas.

Poi, si può tracciare un grafico di Arrhenius riportando $\ln\sigma$ in funzione di $1000/T$ e determinare l'energia di attivazione E_a dalla pendenza della retta. [44]

I risultati di questa analisi sono mostrati nelle Figure 46-48.

$$-slope = \frac{E_a}{R} \quad \text{Eq.18}$$

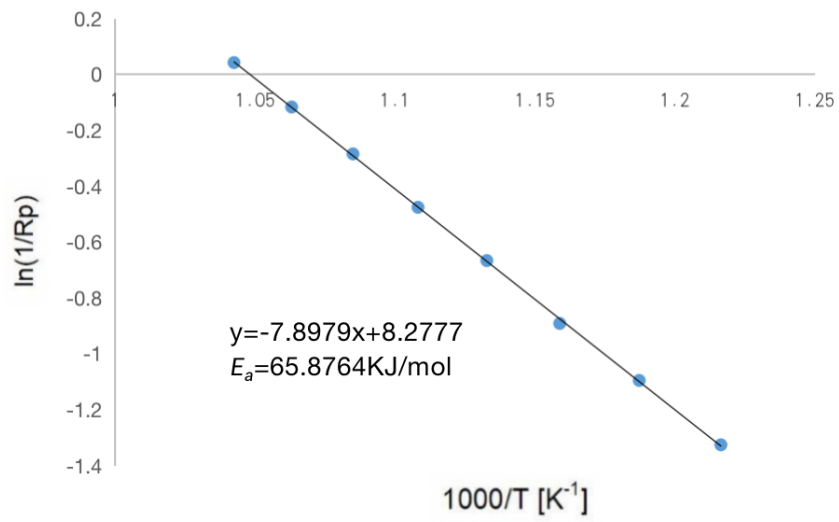


Figura 46: Plot di Arrhenius per il campione di polvere di BSCuF₆₄₂₈.

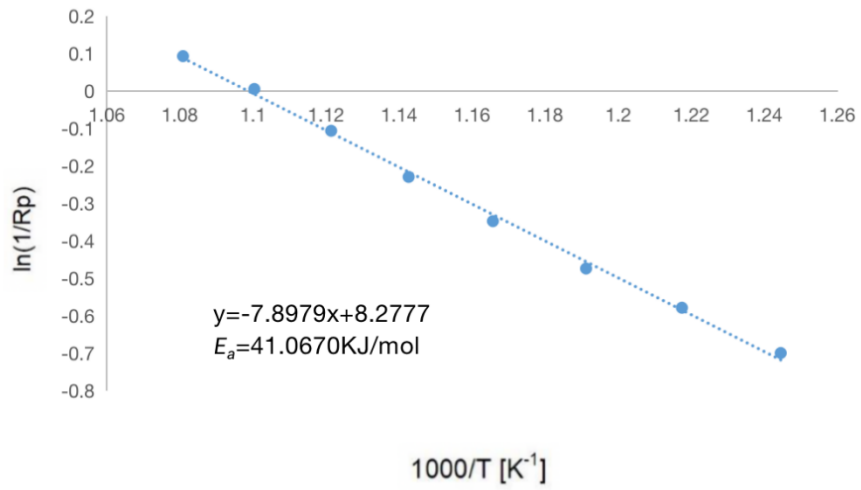


Figura 47: Plot di Arrhenius per il campione di polvere di BSCuF_{6428_3Y}.

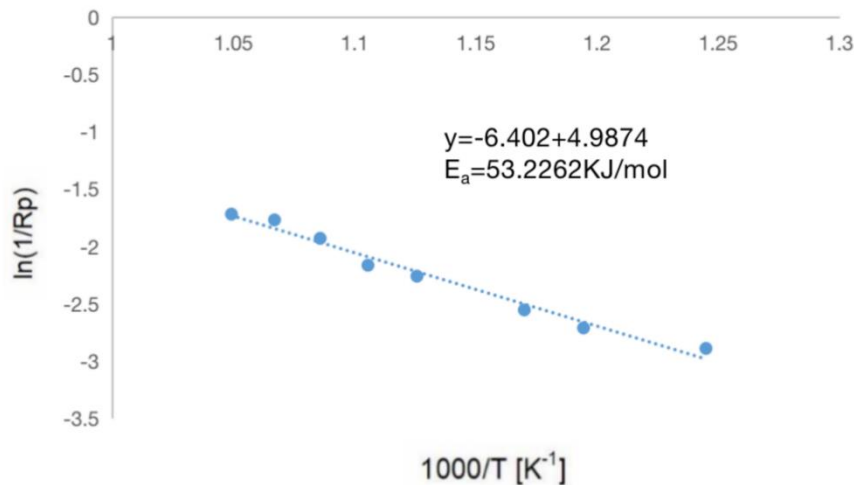


Figura 48: Plot di Arrhenius per il campione di polvere di BSCuF_6428-10Y.

Dal grafico di Arrhenius si osserva che i punti non si allineano perfettamente tra 530°C e 680°C nel campione di polvere BSCuF_6428-10Y: questo potrebbe essere dovuto a una transizione di fase che avviene in questo intervallo di temperatura. Oppure, potrebbe essere causato da una distribuzione non uniforme dell'ittrio, che porta a tendenze diverse nella conduttività in diverse aree a temperature diverse.

Confrontando l'energia di attivazione E_a dei tre campioni di polvere, si osserva che il campione di polvere BSCuF_6428 ha l'energia di attivazione più alta, seguito dal campione di polvere BSCuF_6428-10Y, mentre il campione di polvere BSCuF_6428-3Y ha l'energia di attivazione più bassa. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che il campione di polvere BSCuF_6428-3Y raggiunge un equilibrio ottimale tra la generazione di vacanze di ossigeno e la stabilità della struttura cristallina grazie al doping con ittrio, migliorando la conduttività ionica e l'attività della reazione elettrochimica.

Rispetto ad altri materiali perovskitici ($Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, $La_{0.4}Bi_{0.4}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ e $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Sm_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$) utilizzati come catodi per IT-SOFC, BSCuF mostra un'energia di attivazione simile o più bassa [45]-[48].

7. Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione strutturale ed elettrochimica di ossidi perovskitici con formula generale $Ba_{1-x}Sr_xCu_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (BSCuF), utilizzabile come materiale per catodi nelle celle a combustibile a ossidi solidi.

Sono state considerate due diverse serie con rapporti stechiometrici Ba/Sr ($x=0.4$ e $x=0.5$) e Cu/Fe differenti ($y=0.7, 0.8, 0.9$); inoltre, sono stati preparati *ex novo* alcuni campioni con composizione base $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Cu_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, drogati ulteriormente con Y sul sito Cu/Fe.

I campioni sono stati preparati con due diversi metodi: sintesi sol-gel per ottenere polveri ed elettrofilatura per ottenere fibre.

I principali risultati ottenuti sono i seguenti:

- Il processo di sintesi sol-gel è stato ottimizzato e ha permesso di migliorare la riproducibilità del processo e la purezza delle polveri.
- Per tutte le composizioni considerate è stata osservata la struttura cubica tipo perovskite. La caratterizzazione strutturale, effettuata con il metodo di Rietveld e dati di sincrotrone, ha evidenziato un diverso comportamento di polveri e fibre; in particolare per i campioni della serie BSCuF con stesso contenuto atomico di Ba e Sr si è osservata una dipendenza del parametro di cella opposto nelle polveri e nelle fibre. Questo comportamento non è stato ancora spiegato ma sembra interessante e potrebbe essere legato al processo di elettrospinning.
- La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata su semicelle preparate con le polveri di BSCuF_6428 e con quelle analoghe contenenti Y. I risultati mostrano che il campione migliore è quello drogato con Y al 3% in atomi; infatti esso presenta valori di resistenza di polarizzazione R_p e di Energia di attivazione E_a minori rispetto agli altri campioni testati.

In futuro, potrebbe essere utile/interessante proseguire con le seguenti ricerche:

- Preparare campioni di nanofibre BSCuF, considerando anche l'aggiunta di Y, mediante il metodo dell'elettrofilatura, per effettuare un confronto sistematico con i campioni in polvere di BSCuF, sia per quanto riguarda la struttura cristallina, sia per quanto riguarda le proprietà elettrochimiche.
- Verificare con ulteriori indagini cristallografiche l'andamento osservato per il parametro reticolare di polveri e fibre, completando l'analisi anche per la seconda serie di campioni.
- Mettere a punto una procedura per la preparazione degli elettrodi di nanofibre, in modo da preparare una semicella su cui eseguire misurazioni EIS, e confrontare quindi i risultati con quelli ottenuti dagli analoghi campioni in polvere.

I risultati ottenuti dai lavori futuri permetteranno di effettuare una completa caratterizzazione strutturale ed elettrochimica dei campioni BSCuF preparati con i due metodi, e attraverso il confronto sarà possibile valutare le differenze tra di essi e le loro potenziali applicazioni pratiche.

Riferimenti

1. Ibrahim Dincer, Muhammed Iberia Aydin. "New paradigms in sustainable energy systems with hydrogen." *Energy Conversion and Management*, Volume 283, 1 May 2023, 116950.
2. M. L. Perry and T. F. Fuller. "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century." *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7) S59-S67, (2002).
3. Mandeep Singh, Dario Zappa, Elisabetta Comini. "Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges." *International journal of hydrogen energy*, 46 (2021) 27643.
4. S.C Singhal. "Advances in solid oxide fuel cell technology." *Solid State Ionics*, 135, (2000) 305-313.
5. Zakaria Z, Awang Mat Z, Abu Hassan SH, Boon Kar Y. "A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature." *International journal Energy Research*, 2020, 44, 594.
6. R.Mark Ormerod. "Solid oxide fuel cells." *Chem. Soc. Rev*, 2003,32,17-28.
7. Huangang Shi, Chao Su, Ran Ran, Jiafeng Cao, Zongping Shao. "Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells." *Progress in Natural Science: Materials International*, 30 (2020) 764-774.
8. Neelima Mahato, Amitava Banerjee, Alka Gupta, Shobit Omar, Kantesh Balani. "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review." *Progress in materials Science*, 72 (2015) 141-337.
9. W.Z Zhu, S.C. Deevi. "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells." *Materials Science and Engineering*, A362 (2003) 228-239.
10. Shabana P.S. Shaikh, Andanastuti Muchtar, Mahendra R. Somalu. "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51 (2015) 1-8.
11. Nur Nadhihah Mohd Tahir, Nurul Akidah Baharuddin, Abdullah Abdul Samat, Nafisah Osman, Mahendra Rao Somalu. "A review on cathode materials for conventional and proton-conducting solid oxide fuel cell." *Journal of Alloys and Compounds*, 894 (2022) 162458.
12. Eric Wachsman, Tatsumi Ishihara, John Kilner. "Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cell." *MRS Bulletin*, volume39, 773-779, (2014).

13. Chunwen Sun, Rob Hui, Justin Roller. "Cathode materials for solid oxide fuel cell: a review." *J Solid State Electrochemist*, (2010) 14:1125-1144.
14. Dehua Dong, Mingfei Liu, Kui XIE, Jin Sheng, Yonghong Wang, Xiaobo Peng, Xinqin Liu, Guangyao Meng. "Improvement of cathode- electrolyte interfaces of tubular solid oxide fuel cells by fabricating dense YSZ electrolyte membranes with indented surfaces." *Journal of Power Sources*, 175 (2008) 201-205.
15. Jorg Richter, Peter Holtzapples, Thomas Grauel, Tetsuro Nakamura, Ludwig J. Gauckler. "Materials design for perovskite SOFC cathodes." *Monash Chem*, (2009) 140: 985-999.
16. Atanu Dutta, Jayanta Mukhupadhyay, R.N.Basu. "Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells." *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2003-2011.
17. J.F.Basbus, F.D.Prado, A.Caneiro, L.V.Mogni. "A comparative study of high temperature properties of cobalt-free perovskites." *J Electroceram*, (2014) 32:311-318.
18. Marta Daga, Caterina Sanna, Giorgio Bais, Maurizio Polentarutti, Sara Massardo, Marilena Carnasciali, Peter Holtappels, Paola Costamagna, Marcella Pani, Cristina Artini. "Impact of the eletrospinning synthesis route on the structural and electrocatalytic features of the LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$) perovskite for application in solid oxide fuel cells." *Solid State Ionics*, 413 (2024) 116620.
19. L.Navarrete, C.Hannahan, J.M.Serra. "Reversible electrodes based on B-site substituted $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid-oxide cells." *Solid State Ionics*, 376 (2022) 115851.
20. Dmitry Bokov, Abduladheem Turki Jalil, Supat Chupradit, Wanich Suksatan, Mohammad Javed Ansari, Iman H. Shewael, Gabdrakhman H. Valiev, Ehsan Kianfar. "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application." *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021,21.
21. Miron V. Landau. *Sol-Gel Process*,119-160.
22. H. Patra, S.K. Rout, S.K. Pratihari, S. Bhattacharya. "Effect of process parameters on combined EDTA-citrate synthesis of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite." *Powder Technology*, 209 (2011) 98-104.

23. Thandavamoorthy Subbiah, G.S. Bhat, R.W.Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar. "Electrospinning of nanofibers." *Journal of Applied Polymer Science*, 98,557-569.
24. Nimet Bolgen, Didem Demir, Muge Asik, Burcu Sakim, Ashok Vaseashta. "Electrospun Nanofibers."3-34.
25. J.M.Deitzel, J.Kleinmeyer, D.Harris, N.C.Beck Tan. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and texriles." *Polymer*, 42 (2001) 261-272.
26. Siew Mei Tan, Xin Yi Teoh, Jia Le Hwang, Zhao Peng Khong, Rana Sejare, Abdulsalam Q. Almashhadani, Reem Abou Assi, Siok Yee Chan."Electrospinning and its potential in fabricating pharmaceutical dosage form." *Journal of Drug Delivery Science and Techology*, 76 (2022) 103761.
27. Yaijin Guo, Xinyu Wang, Ying Shen, Kuo Dong, Linyi Shen, Asmaa Ahmed Abdullah Alzalab. "Research progress, models and simulation of electrospinning technology: a review." *J Mater Sci*, (2022) 57:58-104.
28. Rand Abdulhussain, Adeola Adebisi, Barbara R. Conway, Kofi Asare-Addo. "Electrospun nanofibers: Exploring process parameters, polymer selection, and recent applications in pharmaceuticals and drug delivery." *Journal of Drug Delivery Science and Technologyc*, 90 (2023) 105156.
29. Ayca Aydogdu, Gulum Sumnu, Serpil Sahin. "A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: Morphology and physicochemical properties." *Carbohydrate Polymers*, 181 (2018)234-246.
30. Jiaming Yang, Junkai Wang, Lei Fu, KeWu, Zhengrong Liu, Kai Wu, JunZhou. "Electrospun Core-Shell Fibers for High-Efficient Composite Cathode-Based Solid Oxide Fuel Cells." *Energy Fuels*, 2021, 35, 2, 1768-1778.
31. Manuela Bevilacqua. "Celle A Combustibile Ad Ossidi Solidi Progettazione E Sviluppo Di Materiali Per Catodi."
32. Nooshin Saadatkhah, Adrian Carillo Garcia, Sarah Ackermann, Philippe Leclerc, Mohammad Latifi, Said Samih, Gregory S. Patience, Jamal Chaouki. "Experimental methods in chemical energieering: Thermogravimetric analysis-TGA." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98,1,34-43.
33. https://www.cigs.unimo.it/eventi/2005/WorkShop_XRD/Presentazioni/baricco.pdf
34. Toolbar FullProf Suite (5.10)

35. <https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/il-microscopio-elettronico/>
36. <https://www.gems-inclusions.com/inclusions-studies/analytical-methods/sem-eds-wds-analysis/>
37. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
38. <https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/electrochemical-impedance-spectroscopy-eis/>
39. 990-2024 Scribner Associates, Inc. Written by Derek Johnson.
40. <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-basics/>
41. <https://fuelcellmaterials.com/products/equipment/planar-cell/probostat-button-cell-fixture/>
42. P.Villars, K.Cenzual, Pearson's Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD), Release 2022/23, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
43. Samantha Michelle Gateman, Oumaima Gharbi, Hercili Gomes de Melo, Kieu NGO, Mirelle Turmine, Vincent Viver. "On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry." *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 36: 101133.
44. <https://app.jove.com/science-education/v/11380/concepts/arrhenius-plots>
45. Bo Wei, Zhe Lu, Xiqiang Huang, Jipeng Miao, Xuqing Sha, Xianshuang Xin, Wehui Su. "Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$)." *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 2827-2832.
46. Bo Wei, Zhe Lu, Xiqiang Huang, Mingliang Liu, Na Li, Wehui Su. "Synthesis, electrical and electrochemical properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode." *Journal of Power Sources* 176, (2008) 1-8.
47. Mei Li, Yuyu Ren, Zhesheng Zhu, Shiyue Zhu, Fanglin Chen, Yanxiang Zhang, Changrong Xia. " $La_{0.4}Bi_{0.4}Sr_{0.2}FeO_{3-\delta}$ as Cobalt-free Cathode for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell." *Electrochimica Acta*, 191 (2016) 651-660.

48. Shuyan Li, Zhe Lu, Xiqiang Huang, Bo Wei, Wenhui Su. "Electrical and thermal properties of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides." *Solid State Ionics*, volume 178, 417-422.