

RELAZIONE: Studio mediante microscopia elettronica in trasmissione *in situ* di materiali per la realizzazione di celle a combustibile a base di ossidi solidi di Ni e Ce drogati con Dy e Tb.

Durante il periodo di svolgimento del programma in oggetto, si è continuata ed approfondita una già avviata attività di studio e caratterizzazione mediante l'uso di tecniche di microscopia elettronica, ed in particolare attraverso l'utilizzo di un microscopio elettronico ambientale, delle modificazioni strutturali e chimiche che si verificano in materiali depositati per via elettrochimica per la realizzazione di celle a combustibile a base di ossidi solidi (SOFC) per la conversione efficace a basso impatto ambientale dell'energia chimica in elettricità e calore. Lo studio è legato ad una recente collaborazione fra il CNR-IMM UOS di Lecce ed il Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione dell'Università del Salento che aveva visto l'analisi morfologica tramite tecniche di microscopia elettronica a scansione degli ossidi solidi a base di Cerio e Nichel per la realizzazione di SOFC.

Il programma scientifico è stato svolto presso la School for Engineering of Matter, Transport and Energy dell'Arizona State University, in collaborazione con il Dr. Peter Crozier.

In tale facility si sono utilizzati il laboratorio di preparazione e trattamento dei campioni nonché i microscopi elettronici presenti presso il John M. Cowley Center for High Resolution Electron Microscopy ospitato dal LeRoy Eyring Center for Solid State Science, con il supporto tecnico dello staff del centro, che è dotato di strumentazione stata dell'arte per la caratterizzazione morfologico/strutturale e chimica di materiali su scala sub-nanometrica.

Si è in particolare utilizzato il microscopio elettronico ambientale, che permette lo studio dei materiali in presenza di un elevato numero di gas reattivi ed in presenza di trattamento termico *in situ* fino a temperature di 800°C.

Il gruppo di ricerca del Prof. Crozier ha esperienza consolidata nel campo della microscopia elettronica in trasmissione ambientale applicata allo studio delle variazioni a livello atomico che avvengono in materiali a base di Ossido di Cerio e di Nichel, per la realizzazione di celle a combustibile a base di ossidi solidi.

I materiali studiati in questo progetto di ricerca sono stati nuovi materiali depositati per via elettrochimica, per la realizzazione di una cella combustibile a ossido solido (SOFC) di nuova concezione ottenuti per elettrodeposizione. Tali materiali consistono di cermet Ni/ossido di Ni/ossido di Ce, drogati con terbio e disprosio. I cermet offrono elevata conducibilità ionica ed elettronica e consentono di combinare elevata attività elettrocatalitica – legata alla natura del materiale ed all'elevata densità di contatti trifasici - e contatto elettronico ottimale con i connettori. Inoltre, il drogaggio con lantanidi, quali disprosio e terbio, da una parte migliora la conducibilità ionica (Dy^{4+}) ed elettronica (Tb^{3+}/Tb^{4+}) della ceria, dall'altra incrementa l'attività elettrocatalitica dei cermet Ni/NiO.

L'obiettivo del lavoro è stato quello di valutare le variazioni strutturali e chimiche dei materiali per effetto del trattamento termico e dell'interazione con gas. Il trattamento termico “*in situ*” nel microscopio elettronico è estremamente complesso, sia per limitazioni legate alle caratteristiche dello strumento (drift, contaminazione, peggioramento del vuoto per effetto dell'innalzamento di temperatura) sia per la difficoltà di seguire le evoluzioni ed i cambiamenti del campione su scala sub-nanometrica durante il trattamento termico. Preliminarmente, sono state effettuate delle osservazioni morfologico strutturali e chimiche ad elevata risoluzione spaziale con un microscopio elettronico con sorgente ad emissione di campo, dapprima sui campioni non trattati, e poi su quelli trattati *ex situ* in una fornace ed in atmosfera controllata per un'ora a 600 °C. Queste analisi hanno

permesso di avere dei dati di riferimento e delle indicazioni sulla cinetica della reazione e sulla sua “controllabilità” per i successivi esperimenti “in situ”.

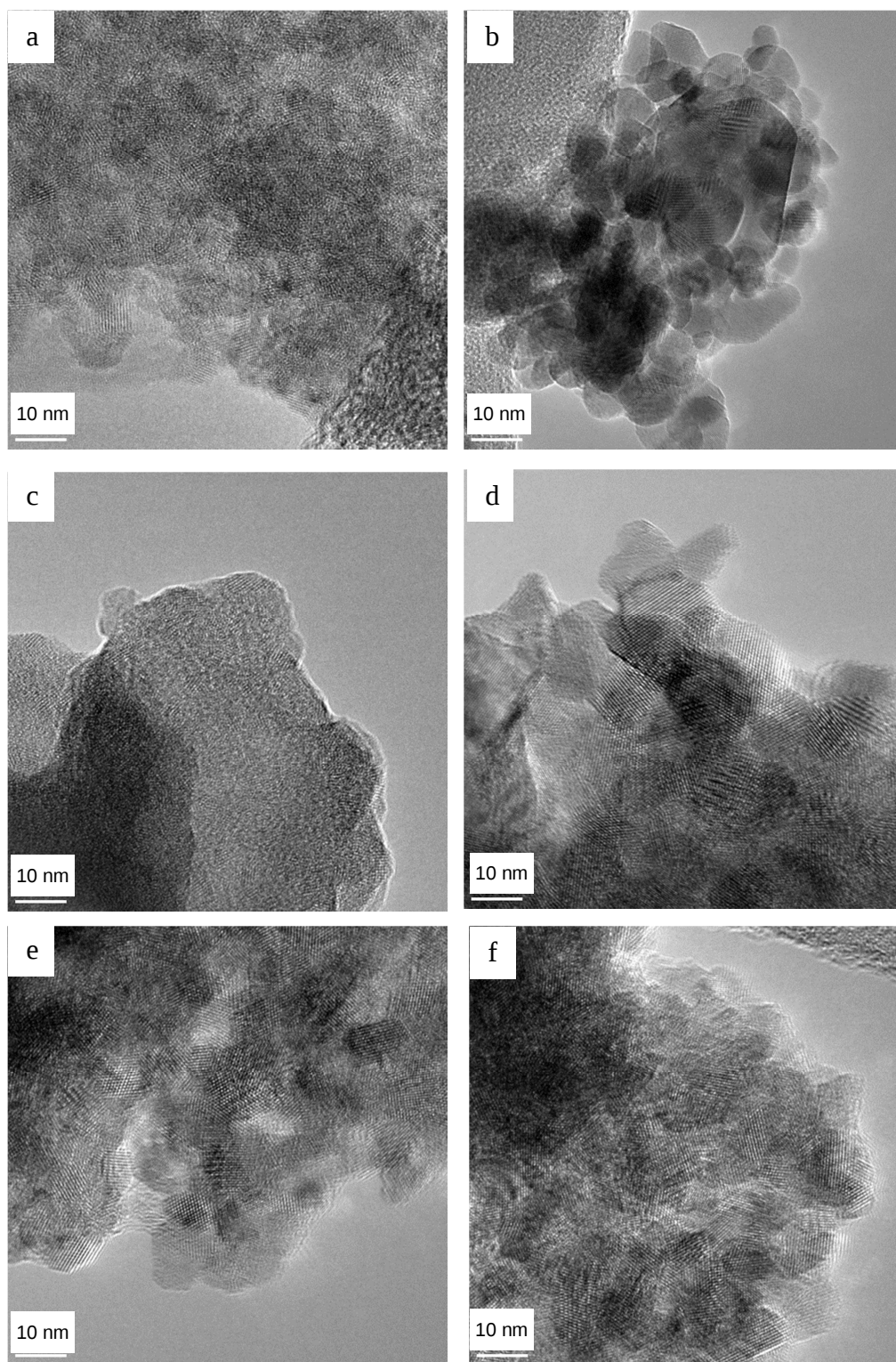


Fig. 1: immagine in alta risoluzione di ossido di cerio e nichel non trattati (a, c, e) e trattati termicamente (b, d, f), non drogato (a, b), drogati con disprosio (c, d) e con terbio (e, f).

L'analisi effettuata ha permesso di “fotografare” le caratteristiche fisiche del materiale nativo, e di valutare dimensione dei nanocristalli di ossido di Nickel, di ossido di Cerio, le loro fasi cristalline, la loro distribuzione all'interno del campione. Le immagini in figura 1 a, 1 c, ed 1e riportano le caratteristiche tipiche dei materiali di partenza, ovvero non trattati termicamente.

L'analisi delle immagini e dei diffrattogrammi ottici ha permesso di identificare le nanoparticelle e di attribuirle alle fasi cristalline dell'ossido di Cerio e di Nichel, sia per il materiale non drogato, sia per i campioni drogati con Dy e Tb. Ulteriori esperimenti di diffrazione elettronica in area selezionata e di microscopia elettronica in alta risoluzione (HREM) hanno permesso di studiare le variazioni morfologico-strutturali per effetto del trattamento termico ex-situ a 600°C per un'ora in una fornace catalitica. I risultati sono mostrati in figura 1 b, 1d ed 1f.

La possibilità di utilizzare il microscopio JEOL ARM200F STEM con correttore di aberrazioni, dotato di uno spettrometro per la microanalisi a raggi X a dispersione di energia (EDS) e di uno spettrometro elettronico a perdita di energia (EELS) disponibile presso l'Arizona State University ha consentito di osservare la distribuzione dei siti attivi e di controllare la struttura e la stabilità dei nanocatalisti attraverso l'ottenimento di mappature EDS ed EELS. Gli spettri EELS in figura 2 a, 2 c, e 2 e riportano i picchi caratteristici dei materiali di partenza, ovvero non trattati termicamente, mentre gli spettri in figura 2 b, 2 d, e 2 f riportano i picchi EELS dei materiali trattati a 600°C.

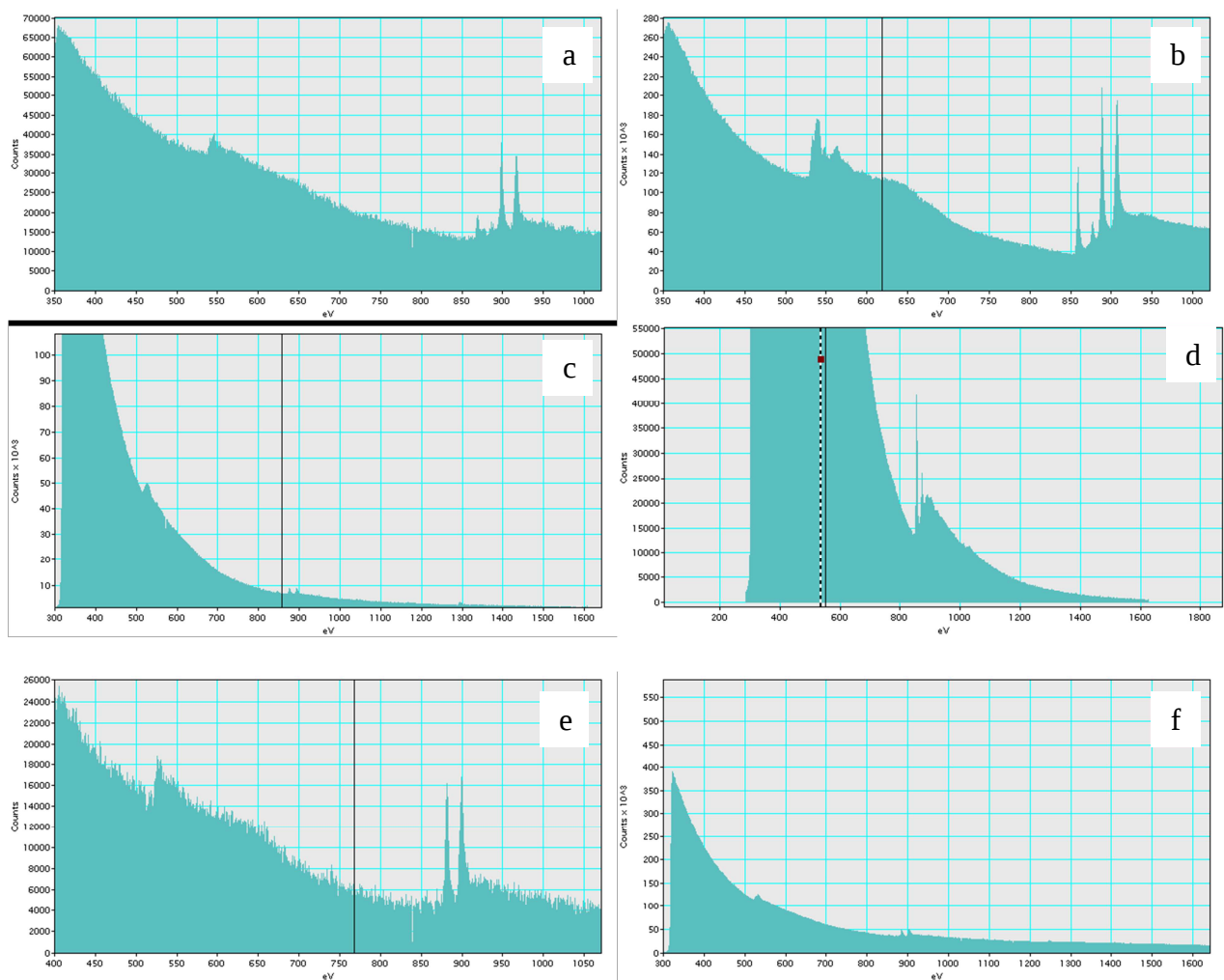


Fig. 2: spettri EELS dai campioni ossido di cerio e nichel non trattati (a, c, e) e trattati termicamente (b, d, f), non drogato (a, b), drogati con disprosio (c, d) e con terbio (e, f).

Una volta confrontati i risultati iniziali e finali del processo di trattamento termico *ex situ* (campioni non trattati e campioni trattati a 600°C per un'ora), è stato successivamente utilizzato un microscopio elettronico ambientale FEI Tecnai F20 Environmental Transmission Electron Microscope (ETEM) per seguire la cinetica della reazione. I materiali sono stati sottoposti *in situ* a trattamenti termici ciclici in ambiente controllato, e sono state osservate e registrate le loro modificazioni morfologiche, strutturali e chimiche a livello nanometrico.

Per ognuno dei campioni sono state effettuate delle rampe in temperatura, lungo le quali si è monitorata l'evoluzione ad intervalli regolari di tempo della morfologia e della struttura dei campioni. Lo studio ha consentito di ottenere una estesa serie di dati consistenti in immagini di microscopia convenzionale, immagini in alta risoluzione, diffrazioni in area selezionata, spettri EDS ed EELS, mappature chimiche a livello sub-nanometrico, registrati a temperature variabili dalla temperatura ambiente alla temperatura massima (600°C) oggetto dello studio.

Le immagini in figura 3 mostrano evoluzioni tipiche di una regione rappresentativa del campione, fra le 7-8 regioni selezionate ed esaminate per ogni tipo di campione, all'inizio del trattamento termico, dopo circa 30 minuti di trattamento termico e dopo intervalli di trattamento da 1 a 3 ore. È importante notare che dopo le varie rampe, i campioni sono stati lasciati stabilizzare alla temperatura scelta per il monitoraggio per un tempo minimo di un'ora, allo scopo di permettere il raggiungimento di una situazione stazionaria.

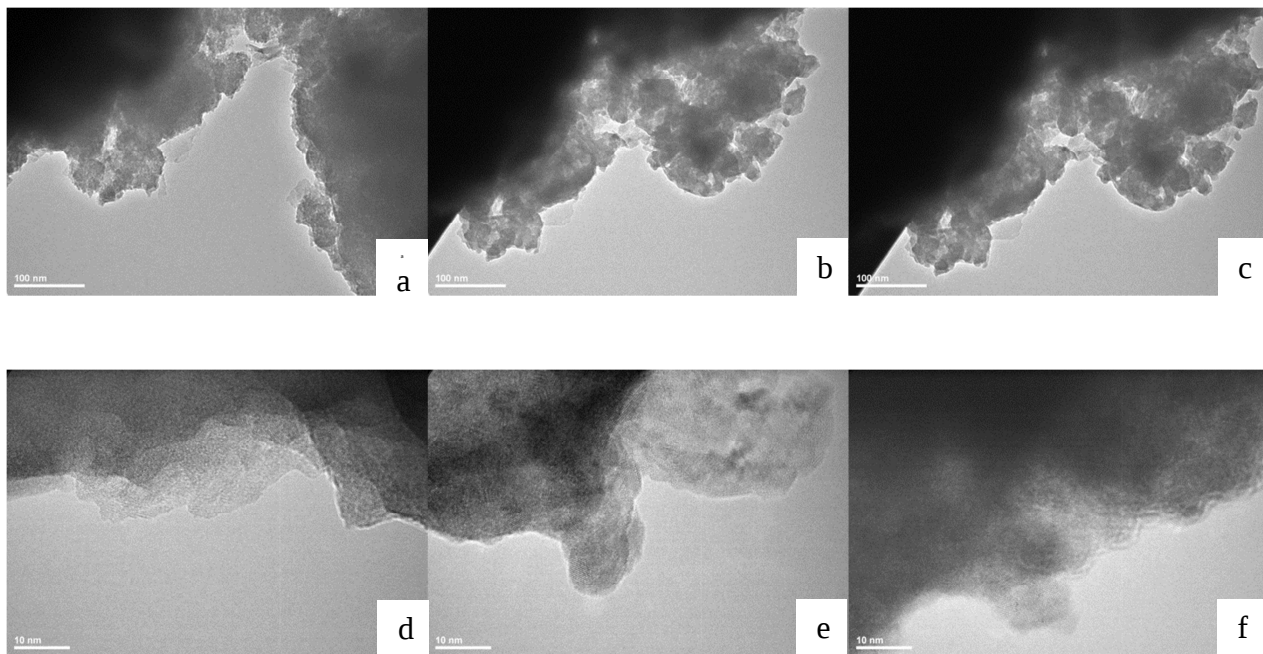


Fig. 3: immagini in alta risoluzione dai campioni ossido di cerio e nichel drogati con Dy (a, b, c) e simultaneamente con Dy e Tb, come depositati (a,d), trattati termicamente a 600°C per circa 30 minuti (b, e), e per almeno un'ora (c, f).

I dati sono ora in elaborazione, e porteranno alla sottomissione di due lavori sui seguenti argomenti:

- synthesis, characterization and properties of Dy doped CeO/NiO
- in-situ TEM characterization of Dy doped CeO₂/NiO₂ nanostructure for fuel cell anode

In tali lavori verranno discussi i risultati ottenuti e verrà fornita un'interpretazione della cinetica di crescita dei materiali finalizzata all'ottimizzazione della tecnica di sintesi delle celle per via elettrochimica.