Università degli Studi di Genova

Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in

CHIMICA e TECNOLOGIE CHIMICHE

Relazione di Tirocinio

Studio spettroscopico ad alta temperatura di Ceria drogata con Gd e Sm per applicazioni energetiche con studio di un approccio inclusivo

Candidato

Irene Guardincerri

Tutor

Prof.ssa Maria Maddalena Carnasciali

Anno Accademico 2020-2021

INDICE

1. SCOPO DEL TIROCINIO 3

2. INTRODUZIONE 4

2.1 Approccio inclusivo 4
2.2 Come rendere inclusiva un'attività di tirocinio 4
2.3 Strumenti compensativi 5
2.4 Struttura CeO_2 e RE_2O_3 6
2.5 Sistema $Ce_{1-x}(Gd_{0.67}Sm_{0.33})_xO_{2-x/2}$ 8
2.6 Impiego di $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ in celle a combustibile a ossidi solidi 9

3. PARTE SPERIMENTALE 12

3.1 Strumenti inclusivi 12
3.2 Sintesi dei campioni 14
3.3 Preparazione del campione per l'analisi Raman 15
3.4 Analisi spettroscopica 15
3.4.1 La spettroscopia micro-Raman 15
3.4.2 Strumentazione 17
3.4.3 Condizioni operative di misura 19

4. ELABORAZIONE DATI E DISCUSSIONE 22

4.1 Valutazione dell'inclusività e dell'apprendimento 22
4.2 Elaborazione dati spettroscopici 23

5. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI 29

6. RIGRAZIAMENTI 30

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E SITOGRAFICI 32

1. SCOPO DEL TIROCINIO

Il presente lavoro di tirocinio è stato svolto presso i laboratori di Chimica Fisica del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Genova all'interno del gruppo di lavoro Artini, Carnasciali e Pani.

La novità della presente ricerca consiste nel valutare il percorso di apprendimento, che gli studenti del terzo anno del corso di laurea in Chimica e Tecnologie Chimiche intraprendono durante l'attività di tirocinio, obbligatoria per acquisire il titolo, al fine di renderlo inclusivo. Gli studenti che presentano Disturbi Specifici dell'Apprendimento (DSA) mostrano significative e persistenti difficoltà nell'apprendimento di base. Ad esempio, possono mostrare difficoltà nell'automatizzare i fattori aritmetici e le procedure di calcolo scritto (Discalculia) o nell'acquisire una lettura rapida e accurata (Dislessia). Nonostante lo studente con DSA presenti un'intelligenza nella norma, può apprendere con difficoltà e a ritmo più lento rispetto ai coetanei. Tuttavia, utilizzando una metodologia didattica differente e gli opportuni strumenti compensativi, lo studente con DSA è in grado di raggiungere i medesimi obbiettivi dei compagni [1]. Oltre agli studenti con DSA, ci sono giovani che "con continuità o per determinati periodi, possono manifestare Bisogni Educativi Specifici: sia per motivi fisici, biologici, fisiologici o anche per motivi psicologici o sociali" rispetto ai quali è necessario che la formazione universitaria offra adeguata e personalizzata risposta [2].

Ai fini del presente lavoro, la didattica inclusiva è stata applicata allo scopo di costruire degli strumenti compensativi da adottare nell'attività di tirocinio incentrato sullo studio del sistema $\mathrm{Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}}$ (RE= Gd:Sm = $0.67:0.33$), caratterizzato tramite analisi spettroscopiche micro-Raman ad alta temperatura. In particolare, l'obiettivo prefissato è stato quello di valutare, studiare, proporre e analizzare come rendere inclusiva l'attività basata su uno studio dell'effetto della parziale sostituzione del Cerio in $\mathrm{CeO_2}$ da parte degli ioni Gd e Sm in combinazione, riportando la variazione dei modi vibrazionali Raman attivi in funzione della temperatura e correlando i risultati dello studio con i dati precedentemente raccolti a temperatura ambiente.

2. INTRODUZIONE

Strumento compensativo costruito: mappa concettuale n° 1 *Introduzione*.

Gli strumenti compensativi preparati durante il lavoro di tirocinio sono disponibili ai seguenti link:

- *Mappe concettuali* https://drive.google.com/drive/u/1/folders/1IE7qhUdIaHfv0zrg6OpY-cLsW8yYaHtn;

- *Video illustrativi* https://drive.google.com/drive/folders/15uTcOu2IHvVIqNmJwf-vlfpqsMm7k44a?usp=sharing;

- *Sonificazione*, per poter ascoltare gli spettri è necessario scaricare il programma *SAS Graphics Accelerator* https://drive.google.com/drive/folders/1l4wtVsiHv2vA8_w3xn9J4r3m4PMn1XeY?usp=sharing. Si mette a disposizione un video illustrativo con la sonificazione degli spettri più significativi (GdSm10 e GdSm60), per chi avesse problemi con il programma;

- *Lettura vocale* di un paragrafo, sia con la sintesi vocale del computer sia con la voce della candidata https://drive.google.com/drive/folders/1xmQI_9IBt47msxJVu1_BveLddY6PCjdx?usp=sharing.

2.1 Approccio inclusivo

Lo scopo della didattica inclusiva è quello di fornire gli elementi per rendere più accessibile lo studio ed è rivolta a tutti gli studenti, non soltanto a coloro che hanno bisogni educativi speciali. Essa “è determinata dalla riflessività e dall’intenzionalità educativa, dalla ricerca delle motivazioni e delle ipotesi alternative, dalla capacità di cambiare le prospettive di significato e di produrre apprendimento trasformativo” [3].

In questo lavoro è stato possibile, realizzare più di 50 strumenti compensativi che hanno reso il tirocinio inclusivo.

2.2 Come rendere inclusiva un’attività di tirocinio

Per studiare un percorso di apprendimento inclusivo dell’attività di tirocinio, sono stati pensati e realizzati strumenti compensativi che aiutano lo studente

nell'apprendimento, come ad esempio le mappe concettuali, la sintesi vocale, l'uso di filmati esplicativi.

2.3 Strumenti compensativi

Gli strumenti compensativi hanno lo scopo di sollevare lo studente con DSA da una presentazione resa difficoltosa dal disturbo, compensando una disfunzione strumentale e permettendo l'elaborazione dell'informazione ed il suo recupero.

Questi strumenti consentono agli studenti di migliorare le loro prestazioni in termini di sicurezza, velocità ed efficacia, poiché permettono di convertire, archiviare, manipolare, gestire, trasmettere e trovare le informazioni. Di seguito riportiamo diversi strumenti compensativi:

1) Programmi per la sintesi vocale;
2) Registratore;
3) Calcolatrice;
4) Computer o tablet;
5) Audiolibri;
6) Sintetizzatore vocale;
7) Strumenti tecnologicamente meno evoluti (tabelle, formulari, mappe concettuali, ecc.).

L'Organizzazione Mondiale della Sanità definisce tecnologia assistiva "qualsiasi oggetto, pezzo di equipaggiamento o di prodotto, se si è acquistato commercialmente, modificato o personalizzato, che viene utilizzato per aumentare, mantenere, o migliorare le capacità funzionali delle persone con disabilità".

Nel presente lavoro di tirocinio sono stati realizzati diversi strumenti compensativi per rendere inclusiva l'attività:

1) mappe concettuali sui vari argomenti del tirocinio, sia teorici, come la struttura dei sistemi in analisi, sia laboratoriali, come la preparazione del campione e l'uso della strumentazione;

2) video illustrativi della parte laboratoriale, coerenti con le mappe concettuali;

3) sintesi vocale della tesi, sia con la sintesi vocale del computer, sia con la mia voce, per rendere meno robotica la lettura;

4) sonificazione degli spettri Raman.

Le mappe concettuali e i video illustrativi sono strumenti ben noti e largamente diffusi per il supporto di tutti gli studenti, e non solo quelli con DSA. Riguardo i punti 3) e 4) occorre specificare che entrambi gli strumenti compensativi nascono principalmente per persone con difficoltà visive, ma sono utili anche per studenti con DSA, e non solo. La sintesi vocale è una tecnica di riproduzione artificiale della voce umana che permette la lettura di testi; mentre la sonificazione permette di trasformare in suoni delle informazioni grafiche, come ad esempio la rappresentazione delle funzioni matematiche. Per migliorare le conoscenze sugli strumenti compensativi, a giugno la candidata ha seguito un workshop sulle strategie e gli strumenti per l'accessibilità e l'inclusione dal titolo "Strategie e strumenti per l'accessibilità e l'inclusione", tenuto dai docenti Tiziana Armano, Adriano Sofia e Anna Capietto dell'Università degli Studi di Torino, finalizzato a fornire indicazioni e strumenti operativi di supporto alla didattica per favorire l'accessibilità e l'inclusione in ambiente universitario. Uno strumento compensativo specifico per i non vedenti è lo *screen reader*, vale a dire un *software* che identifica e interpreta il testo mostrato sullo schermo presentandolo tramite sintesi vocale, permettendo una interazione tra l'utente e il computer: questo software non verrà analizzato in questa relazione, ma essere a conoscenza della sua esistenza è senz'altro interessante.

Nel presente lavoro si è cercato di mettere in pratica le conoscenze acquisite applicando strumenti compensativi e approcci inclusivi in un tradizionale percorso di tirocinio scientifico.

2.4 Struttura $\mathbf{CeO_2}$ e $\mathbf{RE_2O_3}$

Strumento compensativo costruito: mappa concettuale n° 2 *Struttura di* CeO_2 *e* Sm_2O_3, Gd_2O_3.

Il sistema in analisi appartiene alla famiglia dei composti di formula $\mathrm{Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}}$, ottenuti drogando l'ossido di cerio $\mathrm{CeO_2}$ (ceria) con una o più terre rare trivalenti (RE= *Rare Earth*). Questi sistemi presentano interessanti proprietà strutturali e di conducibilità ionica, che li rendono adatti all'impiego come elettroliti all'interno di celle a combustibile a ossidi solidi (*Solide Oxide Fuel Cells*, SOFCs). Per il presente studio, la ceria viene co-drogata con ioni Gd e Sm in rapporto 2:1, in cui i campioni contengono una quantità di miscela drogante con $0.1 \leq x \leq 0.6$: l'intervallo composizionale considerato è d'interesse perché al suo interno si osserva un progressivo cambiamento strutturale. La spettroscopia Raman è una tecnica utile per distinguere tali differenze strutturali: le misure sono state eseguite in un intervallo di temperatura compreso tra 600 e 1100 K, perché, in generale, tra i 700 e 1000 K si osserva la massima conducibilità ionica per questi sistemi. I sistemi

a base di ceria possono dunque essere utilizzati al posto dei più classici elettroliti per SOFCs come $Y_2O_3 - ZrO_2$, che richiedono una temperatura minima di esercizio di circa 1300 K, mentre per gli ossidi $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$, il meccanismo di conduzione ionica è già attivo a 600 K.

L'ossido di cerio cristallizza tipicamente con struttura cubica fluoritica FCC (fase F), appartenete al gruppo spaziale *Fm*$\bar{3}$*m* (n°225) e caratterizzata da un'elevata simmetria. In essa l'atomo di cerio è coordinato a otto atomi di ossigeno e si trova dunque al centro di un cubo di coordinazione, in cui ossigeni sono situati ai vertici: per questo motivo le posizioni atomiche possibili saranno (0, 0, 0) per Ce, e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ per O (figura 1a) [4].

I sesquiossidi di terre rare, come Sm_2O_3 e Gd_2O_3, sono caratterizzati da polimorfismo e le possibili strutture cristalline da essi assunte sono cinque: esagonale A, monoclina B, cubica C, esagonale H e cubica X. Le forme A, B e C sono le sole riscontrabili a temperature inferiori a 2273 K [5].

La struttura cubica C, d'interesse per il presente studio, è di tipo BCC con gruppo spaziale *Ia*$\bar{3}$ (n°206) e in essa ogni atomo di terra rara è coordinato a sei atomi di ossigeno. La struttura C può essere derivata dalla struttura F per rimozione di ¼ degli atomi di ossigeno, con un conseguente dislocamento degli atomi rimanenti. Quello che si ottiene è un sistema di poliedri distorti rispetto ai cubi della ceria, in cui per gli atomi di terra rara sono possibili due posizioni atomiche differenti, come mostrato in figura 1b. La distorsione appena descritta comporta una riduzione della simmetria della struttura, che si manifesta nel raddoppiamento del parametro di cella nel passaggio dalla struttura F alla C: per questa ragione C è definita una superstruttura di F.

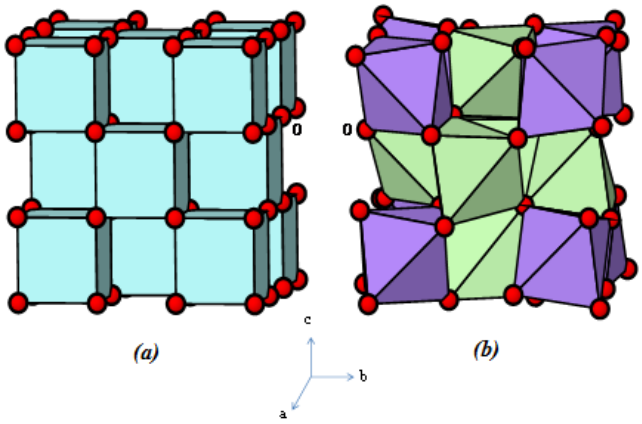


Figura 1. ***(a)*** *Struttura cristallina di* CeO_2*;* ***(b)*** *Struttura cristallina di tipo C tipica degli ossidi di terre rare trivalenti: il verde e il viola dei poliedri rappresentano RE nelle due diverse posizioni cristallografiche. In rosso è indicato l'ossigeno, mentre la terra rara è al centro del poliedro (cubo/ottaedro), nascoste dalle facce [4].*

2.5 Sistema $\mathbf{Ce_{1-x}(Gd_{0.67}Sm_{0.33})_xO_{2-x/2}}$

Strumento compensativo costruito: mappa n° 2 *Struttura di* CeO_2 *e* Sm_2O_3, Gd_2O_3.

La ceria pura non è un conduttore ionico, ma lo diviene se opportunamente drogata con ioni trivalenti: infatti, nei sistemi $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ la parziale sostituzione di Ce^{4+} con RE^{3+} comporta, per il bilancio di carica, la formazione di lacune di ossigeno all'interno del reticolo cristallino, che rendono il sistema un conduttore di ioni O^{2-} e, pertanto, un possibile elettrolita per le celle a combustibile a ossidi solidi. Dal punto di vista strutturale, si osserva che a basso contenuto di ioni trivalenti tale sostituzione non provoca significative deformazioni nel reticolo di CeO_2, e i sistemi assumono una struttura a matrice fluoritica, in cui gli ioni Ce^{4+} sono sostituiti casualmente da quelli RE^{3+}. È proprio quando i sistemi $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ assumono una struttura a matrice fluoritica che sono osservati i più elevati valori di conducibilità ionica, dal momento che in essa le vacanze di ossigeno sono libere di muoversi nel reticolo, consentendo la conduzione di ioni O^{2-}. Per il sistema drogato unicamente con Gd, la struttura a matrice F si osserva per $x \leq 0.2$, mentre per il sistema drogato con Sm si ha per $x \leq 0.3$.

Aumentando il contenuto di ioni trivalenti, i sistemi $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ e $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ non potranno più essere descritti solo dalla fase F, perché si verifica la crescita coerente di domini di Sm_2O_3 e Gd_2O_3 in forma C all'interno della matrice fluoritica [6]. A queste concentrazioni di drogante, infatti, Gd^{3+} e Sm^{3+} non

sostituiscono più casualmente gli atomi di Ce^{4+}, ma a partire dalle posizioni che occupano nel reticolo F, tendono a formare micro-aggregati di tipo C, riarrangiandosi in accordo con il gruppo spaziale *Ia*$\bar{3}$. La struttura appena descritta è definita ibrida H, poiché intermedia tra F e C.

Nei sistemi $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ l'estensione composizionale della regione fluoritica non è costante, ma dipende dalla terra rara trivalente utilizzata, e il parametro più importante che ne determina l'estensione è la differenza tra il raggio ionico del cerio tetravalente e della terra rara trivalente. Inoltre, per i sistemi in cui la differenza tra i due raggi ionici è molto elevata [7], la fase F rimane stabile fino ad un certo valore di x_{max} tipico di quella terra rara, ma superato questo massimo si assiste alla formazione di una regione bifasica (F + C); invece, se la differenza non è troppo elevata, come accade per Gd e Sm, si osserva una transizione della soluzione solida da fase F alla fase ibrida H precedentemente descritta, senza netta separazione delle fasi F e C. In entrambi i casi, la crescita di domini di fase C esercita un effetto bloccante sulle vacanze di ossigeno, comportando una diminuzione della conducibilità ionica dei sistemi.

A differenza di quanto atteso, tuttavia, il massimo di conducibilità ionica per questi sistemi non ricade in corrispondenza del limite superiore di solubilità di RE^{3+} in F, ma a una concentrazione di drogante inferiore. Questo è dovuto alla formazione di nanodomini C già all'interno della soluzione solida a matrice F, che bloccano la conduzione ionica, facendola diminuire [8]. La loro presenza non è rilevabile tramite diffrazione a raggi X, ma solo mediante l'utilizzo di tecniche puntuali, come la spettroscopia Raman; da qui possiamo comprendere come questa tecnica sia fondamentale per condurre studi su questi materiali.

Abbiamo sintetizzato il sistema $Ce_{1-x}(Gd_{0.67}Sm_{0.33})_xO_{2-x/2}$ drogato con ioni Gd^{3+} e Sm^{3+} in combinazione, allo scopo di sfavorire la formazione di domini C per questioni entropiche, perché la crescita di questi domini all'interno della matrice F provoca un blocco sulla mobilità delle vacanze. La scelta di usare questi droganti è stata effettuata perché, se presi singolarmente, sono quelli che permettono di ottenere i sistemi a maggiore conducibilità ionica.

2.6 Impiego di $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ in celle a combustibile a ossidi solidi

Strumento compensativo costruito: mappa n° 3 *$Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ in cella a combustibile a ossidi solidi*.

Le celle a combustibile (*fuel cells*) sono in grado di trasformare l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica e calore attraverso un processo elettrochimico, e sono caratterizzate da un'elevata efficienza. Per funzionare

necessitano di un combustibile ricco di idrogeno (gas naturale, biogas o H_2 da reforming) e un comburente (ossigeno), i quali reagendo producono energia, acqua e minime quantità di inquinanti. Finché è presente il comburente nel dispositivo, l'elettricità viene prodotta in modo continuo. La struttura di una singola cella prevede la presenza di un anodo e di catodo, separati da uno strato di elettrolita: inoltre, i due elettrodi sono messi in contatto da un conduttore elettrico esterno. Le singole celle vengono poi connesse in serie per formare la cella a combustibile vera e propria. Al variare della natura dell'elettrolita impiegato, possiamo distinguere differenti tipologie di fuel cells: nel nostro caso, i dispositivi che impiegano sistemi a base di ceria drogata come elettroliti sono celle a combustibile a ossidi solidi (figura 2).

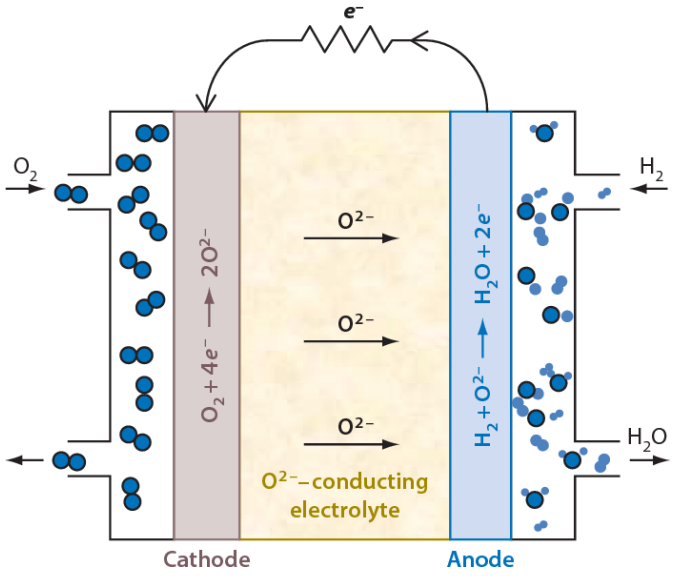


Figura 2. *Schema di una SOFCs*

Il processo che avviene all'interno di una cella alimentata a idrogeno è il seguente:

1) Idrogeno e ossigeno entrano il contatto con i rispettivi elettrodi, posti all'interno di serbatoi separati;
2) All'anodo avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno
   $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (**Eq. 1**)
   e gli elettroni prodotti migrano al catodo per mezzo del conduttore elettrico esterno, dal momento che l'elettrolita non conduce elettroni. La corrente elettrica così generata è sfruttabile;
3) Giunti al catodo gli elettroni inducono la reazione
   $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (**Eq. 2**);

4) Gli ioni O^{2-} attraverso l'elettrolita, che essendo un conduttore ionico ne permette il passaggio, giungono all'anodo, e si combinano con H^{+}secondo la reazione.

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^{-} \qquad \textbf{(Eq. 3)}$$

L'impiego di $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ come elettroliti invece del più largamente diffuso sistema a base di zirconia drogata ittria permette di abbassare le temperature operative delle celle a combustibile, incrementando il guadagno energetico e rallentando il deterioramento dei materiali. Infatti, le celle che impiegano sistemi a base di ittria richiedono temperature di lavoro superiori ai 1300 K, mentre quelle che impiegano sistemi a base di ceria sono già operative tra i 673 e i 973 K, a seconda del drogante impiegato.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Strumenti inclusivi

Consideriamo più nel dettaglio gli strumenti compensativi realizzati durante lo svolgimento del tirocinio:

- Le *mappe concettuali* sono degli strumenti di apprendimento e la loro costruzione favorisce l'analisi dei concetti generali e specifici, promuovendo la consapevolezza del processo mentale dello studente, tappa fondamentale per il raggiungimento di un apprendimento autonomo [9]. Per realizzarle è necessario sottolineare alcuni passaggi fondamentali: definire il tema, identificare i concetti da ordinare nella mappa e creare una mappa organizzata gerarchicamente dal concetto più generale a quello più specifico. Pertanto, tramite la creazione di mappe concettuali lo studente ha la possibilità di interpretare, rielaborare e trasmettere conoscenze, informazioni e dati in modo visuale. Le mappe concettuali sono state realizzate poiché hanno un ruolo molto importante nel processo di apprendimento, permettono di: migliorare la comprensione grazie all'organizzazione delle informazioni e alla visualizzazione delle relazioni tra i contenuti, fissare i concetti fondamentali e memorizzare gli argomenti, effettuare un efficace ripasso del materiale di studio, recuperare le informazioni e organizzare i discorsi, promuovere l'autonomia e la motivazione [10]. Le mappe che sono state realizzate riguardano: introduzione.pdf (mappa 1), la struttura di Sm_2O_3, Gd_2O_3 e CeO_2.pdf (mappa 2), l'utilizzo di $Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2}$ in celle a combustibile a ossidi solidi.pdf (mappa 4), sintesi del campione.pdf (mappa 5), preparazione del campione.pdf (mappa 6), spettroscopia micro-Raman.pdf (mappa 7), strumentazione.pdf (mappa 8) e condizioni operative di misura.pdf (mappe 9,10,11,12). Le mappe sono state realizzate inizialmente con carta e penna, successivamente sul computer tramite il programma Mindomo; infatti durante la realizzazione tramite carta e penna, si attivano dei processi cognitivi tali da migliorare la comprensione e la memorizzazione di quanto si sia studiato [11]; il vantaggio della mappa digitale è che permette di apportare modifiche senza doverla rifare da capo, risultando più fruibili in quanto possono contenere immagini e collegamenti diretti con fonti virtuali.

- I *video illustrativi* permettono allo studente di rivedere gli argomenti, analizzandoli con calma quante più volte necessario per la comprensione. L'integrazione con le mappe concettuali e lo studio tradizionale rendono più efficace e meno ostico il processo di apprendimento. I video che sono stati realizzati riguardano: preparazione del campione.mp4 (video 1), cella termica.mp4 (video 2), strumentazione.mp4 (video3), condizioni operative di misura - taratura dello strumento.mp4 (video 4) e condizioni operative di misura.mp4 (video 5).
- La *sintesi vocale* permette di leggere un testo, ma non è in grado di leggere propriamente le formule matematiche e chimiche: tramite l'utilizzo di *Mathpix Snipping Tool* questo limite può essere superato, dando la possibilità di ascoltare il testo senza errori durante la lettura delle formule. Facendo un esempio, la lettura di formule scritte senza impiegare questo strumento non consente al lettore vocale di Microsoft Word di comprendere il significato matematico dei simboli e dunque non verranno lette eventuali parentesi, perdendo informazioni sulle relazioni che intercorrono nei calcoli. Ad esempio, il simbolo "/" verrà letto come "barra" e non come "fratto". Inoltre, quando in una formula è presente la scrittura "=(", il lettore vocale non leggerà un'uguaglianza, ma una "faccina triste".
- La *sonificazione* trasforma in suoni le informazioni grafiche. Nel caso della sonificazione degli spettri Raman, è stato impiegato *SAS Graphics Accelerator.* Questo strumento permette alle persone con disabilità visive di visualizzare interiormente l'andamento degli spettri Raman e le differenze che si riscontrano al variare della concentrazione di drogante e della temperatura.

Questi strumenti compensativi aiutano gli studenti con DSA a partecipare attivamente, supportandoli nella rielaborazione e integrazione degli argomenti affrontanti. Un riguardo particolare è rivolto alle persone con disabilità visiva, fornendo loro strumenti sofisticati, impensabili fino a un decennio fa.

I materiali prodotti durante il tirocinio resteranno a disposizione, costituendo una libreria digitale, che tutti gli studenti in un futuro intraprendendo un tirocinio su questo filone di ricerca potranno consultare.

È importante ricordare che uno strumento compensativo non è in grado di suggerire allo studente ciò che non sa, ma gli permette di esprimere al meglio ciò che sa.

3.2 Sintesi dei campioni

Strumento compensativo costruito: mappa n° 4 *Sintesi dei campioni*.

Sono stati studiati campioni appartenenti al sistema $Ce_{1-x}(Gd_{0.67}Sm_{0.33})_xO_{2-x/2}$ con x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, denominati rispettivamente GdSm10, GdSm20, GdSm30, GdSm40, GdSm50 e GdSm60. La sintesi è stata effettuata a partire dal cerio metallico (Johnson Matthey ALPHA 99.99%), Sm_2O_3 (purezza 99.99%, Sigma-Aldrich) e Gd_2O_3 (99.99%). I campioni sono stati ottenuti per coprecipitazione dei rispettivi ossalati misti seguita da decomposizione termica a 1373 K.

Il cerio metallico sotto forma di lingotto presenta sulla superficie uno strato di ossido, dovuto alla sua reattività nei confronti dell'ossigeno: per questo è necessario fresare il lingotto sotto flusso argon per pulire la sua superficie e, successivamente, per preparare il quantitativo di Ce necessario per la sintesi. Terminata l'operazione, il Ce in trucioli è stato pesato velocemente su bilancia analitica e solubilizzato in HCl $13\%v/v$, utilizzando una minima quantità di volume.

Sulla base dell'equazione stechiometrica Eq. 4 si sono pesati i due ossidi di Gd e Sm su bilancia analitica e anch'essi sono stati solubilizzati in HCl $13\%v/v$.

$$(1-x)CeO_2 + \frac{x}{2}RE_2O_3 \rightarrow Ce_{1-x}RE_xO_{2-\frac{x}{2}} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

È opportuno scaldare e agitare le soluzioni per favorire la solubilizzazione. Le due soluzioni così ottenute sono state aggiunte a quella contente il cerio, mantenendo il sistema sotto agitazione. Contemporaneamente, si prepara una soluzione di acido ossalico in forte eccesso, pesandone circa 15 g, per 50 mL di milliQ, scaldando e agitando. La soluzione così ottenuta è stata aggiunta alle precedenti, mantenendo l'agitazione e scaldando, causando la co-precipitazione degli ossalati misti desiderati, che precipitano immediatamente sotto forma di solido fioccoso. L'agitazione è stata mantenuta per qualche minuto; successivamente il solido è stato filtrato su imbuto scanalato con filtro di carta e il precipitato è stato lavato con acqua deionizzata, fino alla neutralizzazione del pH delle acque madri. I filtri con gli ossalati sono stati posti in stufa a 353 K per un giorno, in modo da eliminare l'umidità residua. Successivamente, è stata effettuato il trattamento termico in aria a 1373 K per sei giorni, per ottenere la conversione dall'ossalato all'ossido misto corrispondente tramite calcinazione, ovvero la perdita di 3 molecole di CO e 3 molecole di CO_2 (Eq. 5).

$$(Ce_{1-x}RE_x)_2(C_2O_4)_3 + \left(\frac{1-x}{2}\right)O_2 \rightarrow 2Ce_{1-x}RE_xO_{2-\frac{x}{2}} + 3CO + 3CO_2 \qquad \textbf{Eq. 5}$$

3.3 Preparazione del campione per l'analisi Raman

Strumento compensativo costruito: mappa n° 5 *Preparazione del campione* e video illustrativo n° 1 *Preparazione del campione*.

Per poter essere inserito nella cella termica LINKAM TS1500 che consente di effettuare le analisi Raman in temperatura, è necessario che il campione sia sotto forma di pastiglia; la pastiglia deve avere dimensioni tali da consentire una buona manipolazione del campione e limitare i fenomeni di inerzia termica. Inoltre, per compiere una buona analisi, è importante che i campioni preparati presentino una superficie il più piatta possibile e spessore uniforme, e abbiano dimensioni tali da mantenere una sufficiente stabilità durante il posizionamento sotto l'obbiettivo.

Le pastiglie vengono preparate dalle polveri degli ossidi misti tramite l'ausilio di un apposito pastigliatore in acciaio e una pressa idraulica. Le polveri dei campioni sono state sottoposte a pressione nominale di circa 70 bar; la pressione reale a cui sono state sottoposte le polveri è di circa 100 bar, poiché la superficie dello stantuffo della pressa è minore di $1\ \mathrm{cm}^2$.

3.4 Analisi spettroscopica

3.4.1 La spettroscopia micro-Raman

Strumento compensativo costruito: mappa n° 6 *La spettroscopia micro-Raman*.

Quando l'onda elettromagnetica che interagisce con la materia viene diffusa si osserva il fenomeno dello *scattering*, che può essere di tipo elastico o anelastico. Nel primo caso la radiazione diffusa mantiene la stessa frequenza di quella incidente, ottenendo lo *scattering* di Rayleigh (effetto maggioritario); nel secondo, invece, la radiazione incidente e quella uscente hanno frequenze differenti, ottenendo lo *scattering* Raman o Brillouin (solo il $10^{-7}\%$ della radiazione incidente dà uno *scattering* Raman).

È quindi lo scattering anelastico l'oggetto di studio della spettroscopia Raman, la quale analizza le transizioni di tipo vibrazionale che avvengono in un campione eccitato con una luce monocromatica, proveniente da una sorgente laser: l'informazione che si ottiene è uno spettro che descrive i livelli vibrazionali specifici per il campione preso in esame, vale a dire i suoi "*modi vibrazionali*". A seguito di un'interazione materia – radiazione di questo tipo, si possono verificare due situazioni:

- La radiazione incidente cede parte della sua energia al campione eccitandolo, e la sua frequenza in uscita risulta minore. In questo caso si parla di "*radiazioni Stokes*";

- La radiazione interagisce con il campione in uno stato eccitato, il quale cede all'onda parte della sua energia, e la frequenza in uscita risulta maggiore. In questo caso si parla di "*radiazioni anti-Stokes*".

La variazione di frequenza nella luce diffusa è denominata "*effetto Raman*". I picchi Stokes e anti-stokes sono simmetrici rispetto al segnale Rayleigh: i segnali Raman più intensi dello spettro saranno quelli relativi alle radiazioni Stokes, in quanto nel campione il livello energetico più popolato è quello relativo allo stato fondamentale. I segnali di Stokes sono, superati in intensità solo dalla radiazione Rayleigh, che viene filtrata perché non fornisce alcuna informazione. I segnali anti-Stokes hanno intensità molto più basse ed essendo simmetrici rispetto agli Stokes, salvo casi specifici, sono di poca utilità e non vengono studiati.

In figura 3 è rappresentato un generico spettro Raman dove v_0 indica la frequenza del laser, e dunque la radiazione Rayleigh. Sull'asse delle ascisse viene registrata la differenza tra i segnali diffusi anelasticamente e la sorgente, ovvero il "Raman Shift", espresso in cm^{-1}. Sull'asse delle ordinate troviamo l'intensità, espressa in unità arbitrarie. Dal momento che la radiazione Rayleigh ha frequenza uguale al raggio incidente, allora v_0 sarà uguale a zero.

Non tutti gli arrangiamenti atomici producono uno spettro Raman. Le vibrazioni per dare un segnale Raman devono essere Raman-attive: questo significa che durante la vibrazione deve variare la polarizzabilità della molecola. Nel caso degli ossidi di ceria drogati si utilizza la spettroscopia Raman dal momento che sono un materiale Raman attivo, e perché la tecnica è molto sensibile alla presenza delle lacune di ossigeno, e permette di compiere un'analisi puntuale sui campioni. Inoltre, la spettroscopia Raman è una tecnica non disruttiva, che trova largo impiego in diversi ambiti come le analisi forensi, la chimica biologica, in farmaceutica, nel fotovoltaico e molto altro ancora.

Nel 1966 Delhaye e Migeon scoprirono che il segnale Raman non varia d'intensità riducendo le dimensioni del campione: ciò condusse alla nascita della spettroscopia micro-Raman, che consente di analizzare porzioni micrometriche della materia.

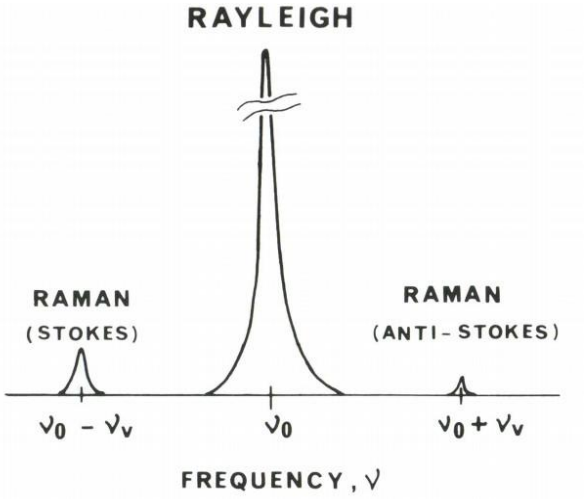


Figura 3. *Distribuzione dei picchi Stokes e anti-Stokes in uno spettro rispetto al picco Rayleigh.; le intensità sono in scala.*

3.4.2 Strumentazione

Strumento compensativo costruito: mappa n° 7 *Strumentazione* e video illustrativi n° 2 e 3 *Strumentazione* e *Cella termica*.

I campioni sono stati analizzati mediante uno spettrometro micro-Raman RENISHAW modello SYSTEM 2000, e la sorgente di eccitazione è un laser He-Ne (633 nm). Nella figura 4 è riportata una foto dello strumento

Figura 4*. Micro-spettrometro Raman RENISHAW SYSTEM 2000*

Lo strumento è composto da:

- **Sorgente laser**;
- ***Châssis*:** telaio con all'interno l'ottica che indirizza il raggio laser;
- **Microscopio ottico:** permette di visualizzare la zona del campione su cui far collimare il laser;

- **Telecamera:** consente di visualizzare sullo schermo del computer quanto mostrato dal microscopio;
- **Cella termica:** dove è contenuto il campione quando viene svolta l'analisi in temperatura;
- **Pompa elettrica di refrigerazione:** invia l'acqua di raffreddamento alla cella termica mediante un sistema di tubi;
- ***Detector* CCD:** rivelatore costituito da una serie di elementi semiconduttori che accumula una carica elettrica proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

Per il presente studio è stata utilizzata la cella termica LINKAM TS1500 per le alte temperature, visto che l'obiettivo è quello di studiare la variazione dei modi vibrazionali dei campioni in funzione della temperatura, considerando un intervallo compreso tra i 600 e 1100 K.

La cella termica è composta da un corpo in acciaio con un coperchio avvitabile, che permette una chiusura ermetica. Nel coperchio troviamo gli ugelli per il collegamento dell'acqua di raffreddamento e una finestra in quarzo, che viene attraversata dalla radiazione laser. Nel corpo in acciaio, invece, troviamo ulteriori ugelli per il circolo dell'acqua di raffreddamento e l'apposito alloggiamento del campione, costituito da un crogiuolo in materiale refrattario, l'allumina. Sotto il crogiuolo si trovano una termocoppia, che controlla la temperatura del campione, e un piccolo sistema di resistenze grazie al quale, per effetto Joule, è possibile il riscaldamento del campione. Per evitare di danneggiare la termocoppia e le resistenze in caso di fusione del campione, dal momento che il crogiuolo in cui viene inserito presenta un foro sul fondo, un disco di vetro di zaffiro viene posto tra l'allumina e la pastiglia che si sta analizzando. Inoltre, sopra il crogiuolo si può porre uno scudo termico in materiale refrattario, con un piccolo foro centrale, che ha lo scopo di limitare le interferenze di radiazioni dovute all'incandescenza.

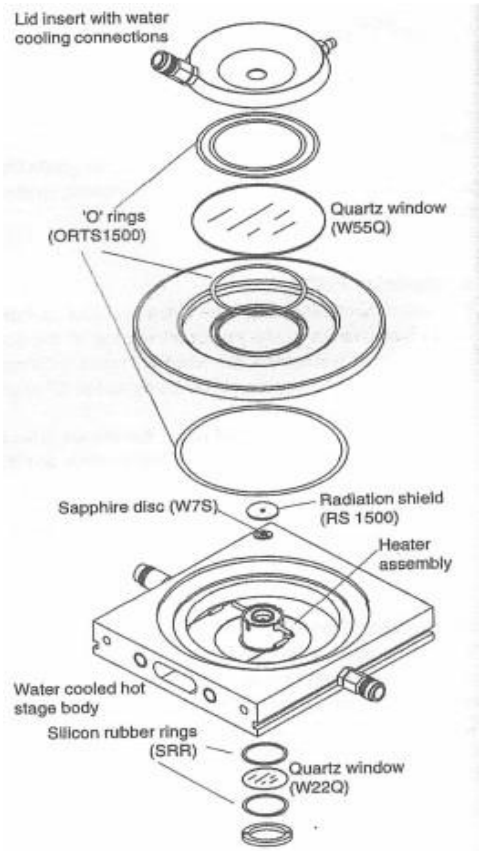


Figura 5. *Schema dei componenti della cella termica LINKAM TS 1500 stage.*

3.4.3 Condizioni operative di misura

Strumento compensativo costruito: mappe n° 8-9-10-11 *Condizioni operative di misura* e video illustrativi n° 4 e 5 *Condizioni operative di misura – taratura dello strumento* e *Condizioni operative di misura*.

Il programma con cui lo spettrometro si interfaccia all'utente è Renishaw Wire, tramite il quale è possibile controllare lo strumento, avviare delle scansioni, variare le condizioni di acquisizione, visualizzare ed elaborare altri spettri.

Attraverso una finestra di dialogo è possibile impostare le condizioni operative:

- **Tipo di scansione:** può essere "statica", in cui viene fissato un valore di Raman Shift centrale e l'analisi viene eseguita in una finestra fissa di circa 1000 cm^{-1}, o "estesa", in cui vengono fissati un limite superiore e uno inferiore di scansione;
- **Il numero di accumulazioni:** quante volte lo spettro viene ripetuto e sommato, è utile per aumentare il rapporto segnale rumore;

- **La correzione dei raggi cosmici:** lo strumento effettua tre scansioni iniziali e le confronta per capire quali siano i segnali Raman del campione. Successivamente lo strumento raccoglie il numero di spettri indicato dalle accumulazioni ed individua ed elimina eventuali segnali di raggi cosmici (spike);
- **Tempo di esposizione:** maggiore sarà, migliore sarà il rapporto segnale/rumore, ricordando che, contestualmente, aumenta l'energia fornita al campione;
- **La percentuale di potenza del laser:** seleziona la percentuale di potenza del laser che effettivamente raggiunge il campione (~16 mW al 100%);
- **Il guadagno:** è l'amplificazione del segnale da parte della CCD, a scelta tra alto e basso.

Le condizioni operative impiegate per i campioni $\mathrm{Ce}_{1-x}(\mathrm{Gd}_{0.67}\mathrm{Sm}_{0.33})_x\mathrm{O}_{2-x/2}$ posti in cella termica sono le seguenti:

- Modalità estesa → intervallo 1000-100 cm^{-1} (il primo spettro a temperatura ambiente va sempre raccolto tra 4000 e 100 cm^{-1} per valutare la presenza di impurezze), dal momento che i modi vibrazionali dei campioni ricadono entro questo intervallo;
- Potenza → 25%;
- Tempo di esposizione → 10 sec;
- Accumulazioni → 1;
- Guadagno → basso;
- Correzione dei raggi cosmici → off perché quando si raccoglie un solo spettro non è necessario utilizzare la correzione dei raggi cosmici, dal momento che questi sono facilmente individuabili e possono essere eliminati manualmente in un secondo momento;
- Obbiettivo → 20x a lunga focale.

Sempre tramite Renishaw Wire è possibile impostare il programma termico desiderato; le temperature a cui si vuole studiare il sistema $\mathrm{Ce}_{1-x}(\mathrm{Gd}_{0.67}\mathrm{Sm}_{0.33})_x\mathrm{O}_{2-x/2}$ sono 673, 773, 873. 973, 1073 K, dal momento che le *SOFCs* sono operative tra i 673 e 973 K.

L'analisi in temperatura inizia da 573 K per avere una finestra di 100 K in cui rallentare la velocità di riscaldamento. Il percorso termico prevede il passaggio da temperatura ambiente a 573 K con una velocità di riscaldamento di 30 K/min, mentre tra 573 K e 1073 K la velocità è di 10 K/min. Prima di effettuare le analisi

alle temperature volute, il campione è lasciato alla temperatura di misura per 180 sec, per essere certi che sia termicamente all'equilibrio.

Ogni scansione è stata eseguita al buio per evitare interferenze con qualsiasi sorgente luminosa.

Prima di effettuare l'analisi dei campioni bisogna sempre eseguire la taratura dello strumento: a tale fine, si utilizza il silicio monocristallino, il quale ha un modo vibrazionale Raman attivo a 520 cm^{-1} che può essere usato come riferimento. Le condizioni operative di taratura sono differenti da quelle viste precedentemente:

- Modalità statica → centro a 520 cm^{-1};
- Potenza → 100%;
- Tempo di esposizione → 1 sec;
- Accumulazioni → 1;
- Guadagno → basso;
- Correzione dei raggi cosmici → off;
- Obbiettivo → 50x.

Al termine della taratura ha inizio l'analisi dei campioni. Per prima cosa, bisogna effettuare lo *screening* del campione, per vedere se la pastiglia sia omogenea: per fare ciò vengono confrontati gli spettri Raman raccolti in almeno tre punti differenti della pastiglia. Al termine di questo processo, si procede con l'analisi in temperatura secondo il percorso termico precedentemente descritto, raccogliendo gli spettri nel punto della pastiglia che, in fase di *screening*, consentiva di ottenere gli spettri migliori.

Una volta effettuate tutte le misure si ottengono i *file* contenenti gli spettri alle diverse temperature. Prima di andare ad analizzare i segnali Raman di ciascuno spettro, bisogna correggere le linee di base, dal momento che le interferenze dovute ad esempio a fonti luminose esterne, a fenomeni di fluorescenza, all'incandescenza che si manifesta con l'innalzamento della temperatura e ad altri fattori, provocano l'innalzamento e/o la deviazione della linea di base: teoricamente, in assenza di interferenze, dove non si ha segnale Raman l'intensità dello spettro dovrebbe essere nulla. Eventuali derive/deviazioni della linea di base vengono dunque corrette manualmente, utilizzando la funzione aritmetica *Baseline* del programma.

A questo punto è possibile effettuare il *Curve fit* del segnale, andando a descrivere il suo profilo con una funzione matematica di tipo Pseudo Voigt. Tramite l'operazione è possibile vedere a quale valore di Raman Shift è centrato un segnale, la sua larghezza a metà altezza, l'area e l'altezza.

4. ELABORAZIONE DATI E DISCUSSIONE

4.1 Valutazione dell'inclusività e dell'apprendimento

Sebbene si fosse previsto fin dall'inizio quali sarebbero stati gli strumenti compensativi che si volevano realizzare, è stato durante lo svolgimento del tirocinio stesso che si è compreso come ogni argomento avesse bisogno di uno specifico strumento. Ora che si è giunti al termine del lavoro, occorre valutare se si sia riusciti a costruire un percorso efficace, tale da consentire allo studente con DSA di sentirsi supportato nell'affrontare questo tipo di esperienza. La domanda che ci si pone, quindi, è se i video, le mappe concettuali, la sonificazione degli spettri, la lettura vocale del documento che sono stati realizzati, siano effettivamente di aiuto nell'organizzazione delle informazioni, nell'associazione tra i concetti teorici e termini tecnici e specifici, capaci di migliorare la comprensione degli argomenti. Per ottenere una corretta valutazione di quanto prodotto, occorrerà utilizzare queste attività con i prossimi tirocinanti, con o senza DSA. Al momento, si può affermare con certezza che la costruzione paritetica del percorso, ponendo chi apprende al centro del processo, abbia permesso alla candidata con DSA di mettersi in gioco, nonostante inizialmente percepisse alcune difficoltà nel comprendere e interiorizzare gli argomenti studiati. Nel proseguo del percorso, ella è riuscita, tramite gli strumenti, i laboratori, la consapevolezza e la condivisione delle proprie difficoltà, ad assimilare, interiorizzare e percepire le proprie abilità. Inoltre, essendo direttamente coinvolta nella costruzione del progetto, ha avuto un maggiore riguardo nel costruire il percorso di apprendimento e nel realizzare strumenti efficaci per la comprensione e lo studio degli argomenti, non solo per il presente tirocinio, ma anche per i tirocini futuri.

Con questo lavoro è stato possibile dimostrare, quindi, la possibilità di una didattica inclusiva anche in un tirocinio di argomento scientifico, in quanto gli strumenti compensativi costruiti risultano essere dei materiali di supporto utilizzabili facilmente. Si è potuto verificare che la costruzione e l'uso degli stessi abbiano aiutato la studentessa con DSA a interiorizzare gli argomenti svolti durante il tirocinio, che in alcuni momenti avrebbe potuto risultare più difficile e stressante, rischiando di portarla ad escludersi e a non apprezzare il lavoro svolto. Al contrario, questo percorso ha permesso alla studentessa con DSA di autovalutare l'efficacia di un approccio inclusivo, perché l'ha resa più consapevole delle proprie capacità, avendo modo di mettersi alla prova e di rendersi conto che le sue difficoltà non sono un difetto.

Si ritiene che le risorse create possano essere di aiuto a tutti gli studenti che si avvicinano a questa esperienza; in particolare, il lavoro svolto è servito a riflettere

e a dedurre che parlare di approccio inclusivo non significa costruire un percorso differenziato dedicato a coloro che hanno disturbi di apprendimento, ma un percorso utile per un apprendimento permanente, indipendentemente dal disturbo.

È evidente, quindi, che grazie a questi accorgimenti e strumenti, uno studente con DSA riesce ad apprendere superando le difficoltà e portando a termine un percorso alla pari dei coetanei.

In conclusione, si può affermare che qualunque tipo di tirocinio possa essere inclusivo, purché sia costruito in modo che lo studente sia in grado di esprimere al massimo le proprie potenzialità.

4.2 Elaborazione dati spettroscopici

Tabella 1. Modi vibrazionali presenti nei campioni esaminati.

Raman Shift [cm^{-1}] da letteratura	**Significato fisico**	**Fonti**	**Raman Shift [cm^{-1}] sperimentale**	**Osservabile a partire dal campione**
466	Stretching simmetrico del legame Ce-O in CN8	[12][13]	463	GdSm10
549 247	Interazione tra una lacuna e sei atomi di ossigeno più vicini	[14]	556 249	GdSm20
597	Formazione di complessi tipo REO_8 che non contengono vacanze	[15]	605	GdSm20
374	Stretching simmetrico del legame RE-O in CN6, indice della presenza dei domini di struttura C	[16]	369	GdSm30
188	Interazione tra una lacuna e i quattro atomi di terra rara più vicini	[17]	188	GdSm20

In figura 6 sono mostrati gli spettri raccolti a temperatura ambiente sui campioni oggetto del presente studio: come è evidente, all'aumentare della concentrazione di drogante aumenta anche il numero di segnali Raman, indicando un aumento della complessità strutturale. Grazie ad uno studio dei dati presenti in letteratura, è stato possibile attribuire un significato fisico ai vari modi vibrazionali osservati nei campioni in esame (Tabella 1).

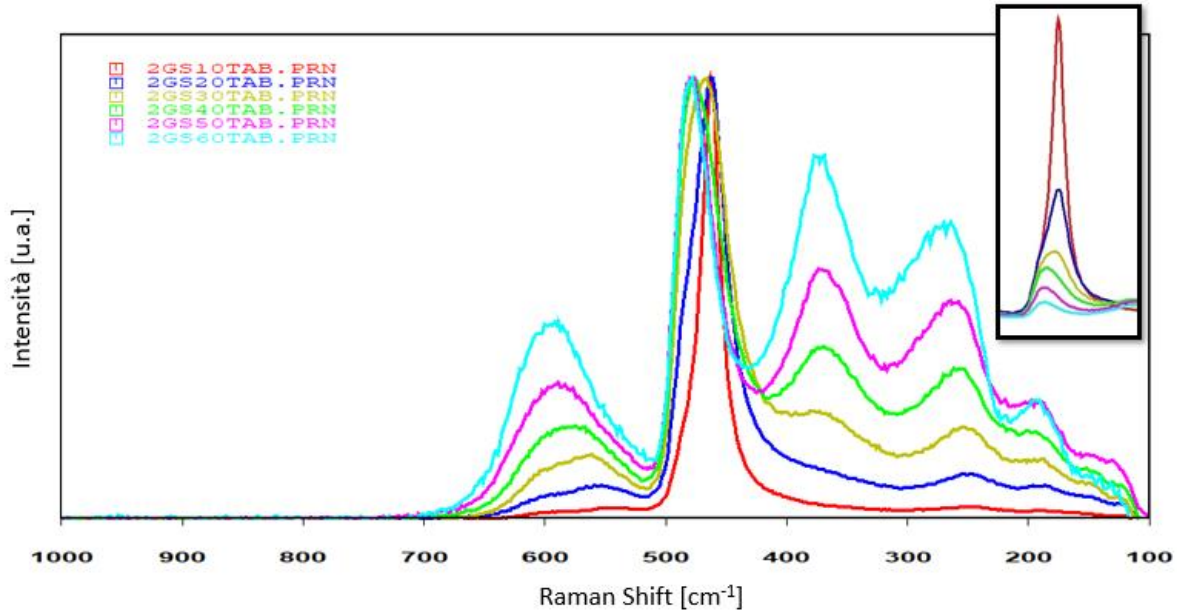


Figura 6. *Spettri Raman normalizzati di tutti i campioni a temperatura ambiente, l'inserto mostra l'evoluzione del segnale Ce-O non normalizzato.*

Le più importanti informazioni vengono fornite dallo studio dei principali modi vibrazionali presenti nei campioni analizzati, con particolare riferimento: al modo vibrazionale a 463 cm^{-1}, che è dato dalla vibrazione simmetrica del legame Ce-O con CN 8, ed è il segnale che rappresenta la fase fluoritica F. Dal momento che questo modo vibrazionale non coinvolge gli atomi di terra rara trivalente, esso dipende solamente dagli effetti che questi ultimi hanno sulla distanza di legame Ce-O e non dalla natura del drogante utilizzato.

La figura 7 mostra come il Raman shift del segnale relativo alla fase F aumenti in funzione della concentrazione di drogante. Questo avviene perché all'aumentare del drogante, cresce il numero di lacune presenti nel sistema, causando delle contrazioni reticolari e rendendo più rigido il legame Ce-O, che necessita, dunque, di una maggiore energia per vibrare. Possiamo notare che per concentrazioni maggiori di drogante $(x \geq 0.5)$ la crescita del Raman Shift del segnale si arresta, in quanto si passa da una struttura in cui la matrice è di tipo F a una in cui la matrice è di tipo C, e dunque non aumenta il numero di lacune.

L'inserimento nella struttura F di ioni droganti di dimensioni maggiori rispetto al Ce^{4+} causa un allungamento del legame Ce-O, e ha dunque un effetto opposto sul Raman Shift del segnale rispetto alla formazione delle lacune: tuttavia, l'andamento generalmente crescente del Raman Shift del segnale indica una preponderanza del contributo delle vacanze di ossigeno.

L'andamento osservato a temperatura ambiente per l'evoluzione del Raman Shift del segnale della fase F con la quantità di drogante è concorde con quello osservato per gli altri sistemi drogati con Gd o Sm [18], Lu [6] e una miscela di ioni NdTm [19], e con i risultati da analisi svolte a temperatura ambiente sulle polveri del medesimo sistema da analizzare fuori dalla cella termica.

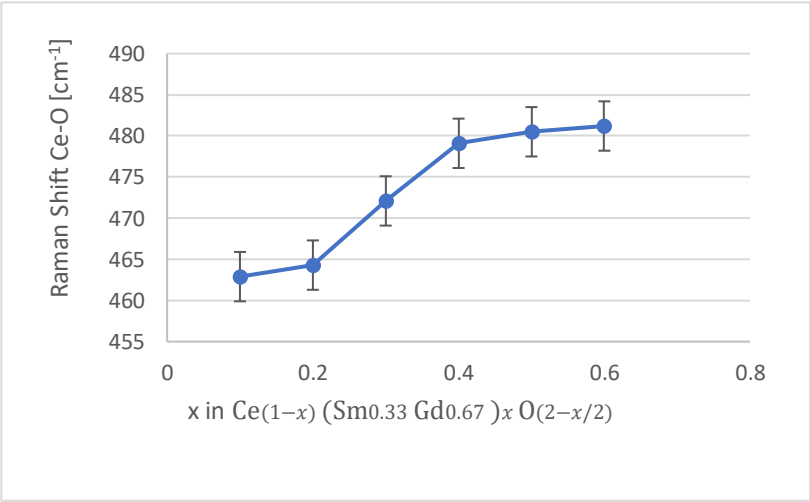
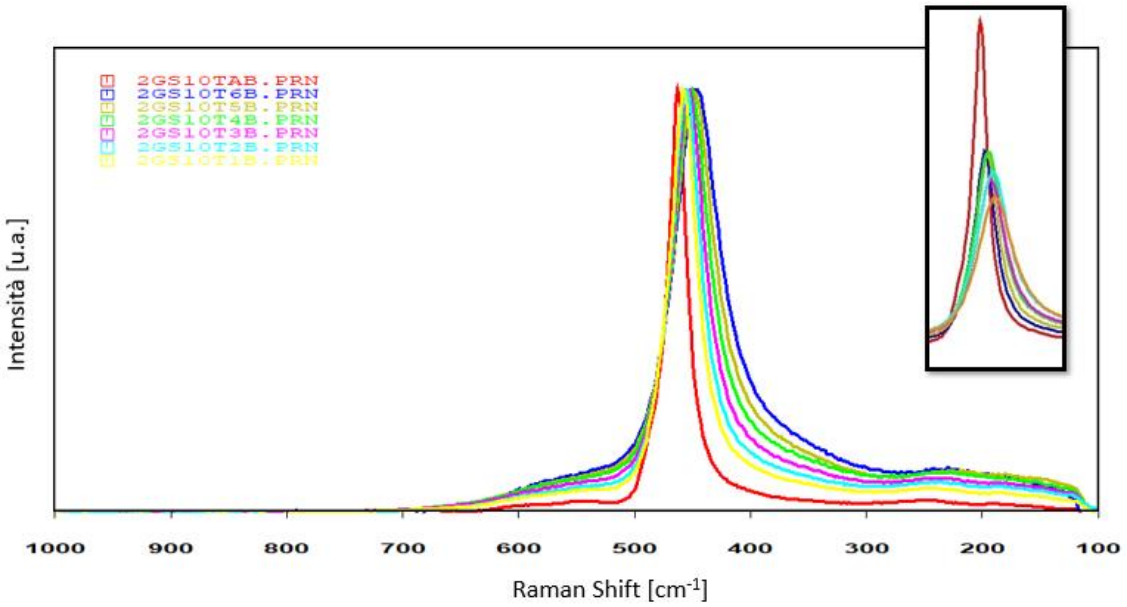


Figura 7. *Raman shift del modo vibrazionale Ce-O in funzione della concentrazione di RE^{3+} nei campioni GdSm a temperatura ambiente.*

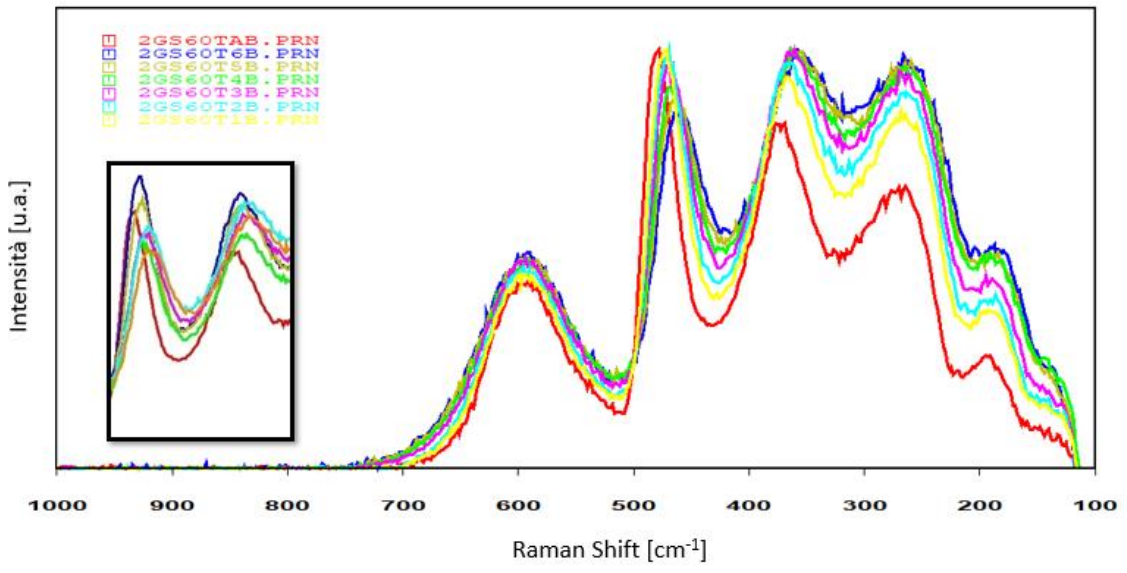
Inoltre, all'aumentare della concentrazione di drogante, si verifica una diminuzione dell'intensità e un allargamento del segnale a 463 cm^{-1} (evidenziato nell'inserto della figura 6): questo accade sia per un motivo entropico, in quanto l'aumento di terra rara trivalente provoca un aumento del numero di lacune di ossigeno che portano a un accrescimento del disordine del sistema, sia perché la quantità di fase F diminuisce, a causa del progressivo aumento della quantità di fase C nel sistema.

In figura 8 sono riportati, a titolo di esempio, gli spettri raccolti sul campione (a) GdSm10 e (b) GdSm60 all'aumentare della temperatura. Per tutti i campioni analizzati, la struttura osservata a temperatura ambiente è risultata essere stabile anche alle temperature di lavoro delle celle a combustibile ad ossidi solidi. Quanto

osservato sulla stabilità strutturale del sistema in analisi è concorde con studi precedentemente svolti sui sistemi drogati con Gd [20] o Sm [21].



(A)



(B)

Figura 8. *(A) Spettri Raman normalizzati di GdSm10 e (B) GdSm60 all'aumentare della temperatura. Gli inserti mostrano l'andamento (A) del segnale Ce-O e (B) dei segnali Ce-O e RE-O non normalizzati.*

La figura 9 mostra come, in generale, all'aumentare della temperatura il Raman Shift del segnale Ce-O diminuisca. Ciò accade perché, a temperature più elevate, le vibrazioni reticolari sono maggiori e i legami risultano indeboliti: per questo motivo è necessaria una minore energia per attivare la loro vibrazione.

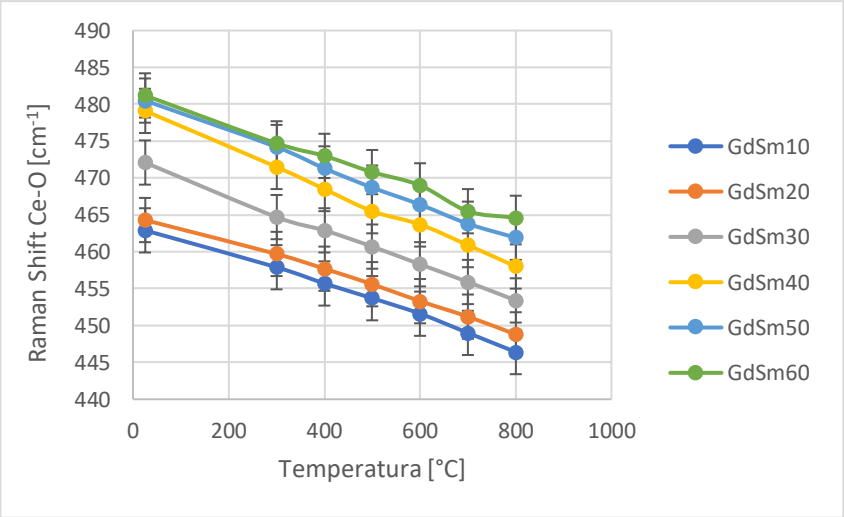


Figura 9. *Raman shift del modo vibrazionale Ce-O in funzione della temperatura nei campioni GdSm.*

Il modo vibrazionale a 374 cm^{-1} è dato dallo *stretching* simmetrico del legame RE-O in coordinazione 6, ed indica la formazione di fase C nei campioni. Per il sistema in analisi, questo modo si evidenzia a partire da $\mathrm{x} \geq 0.3$ e segnala la formazione di microdomini di fase C già in campo fluoritico, i quali sono i principali responsabili della diminuzione della conducibilità ionica in questa tipologia di sistema. Studi diffrattometrici svolti in parallelo presso il sincrotrone Elettra di Trieste hanno evidenziato come per $x \leq 0.3$ il sistema assuma una struttura di tipo F, mentre per $\mathrm{x} \geq 0.4$ i campioni mostrano una struttura ibrida (F/C). Il fatto che il segnale relativo alla fase C sia già rilevato nel campione GdSm30 indica, ancora una volta, la maggiore sensibilità della spettroscopia micro-Raman, che è una tecnica puntuale, rispetto ad altre tecniche mediate, come la diffrattometria a raggi X. Al contrario del segnale indice della fase F, l'intensità del modo vibrazionale dovuta dalla presenza di fase C aumenta di intensità e diviene progressivamente più definito all'aumentare della quantità di drogante presente nei campioni, proprio per la correlazione che esiste tra concentrazione e struttura. In figura 10 è mostrato il comportamento del Raman Shift di questo segnale al variare della temperatura: anche in questo caso, l'indebolimento del legame, comporta una diminuzione del Raman Shift.

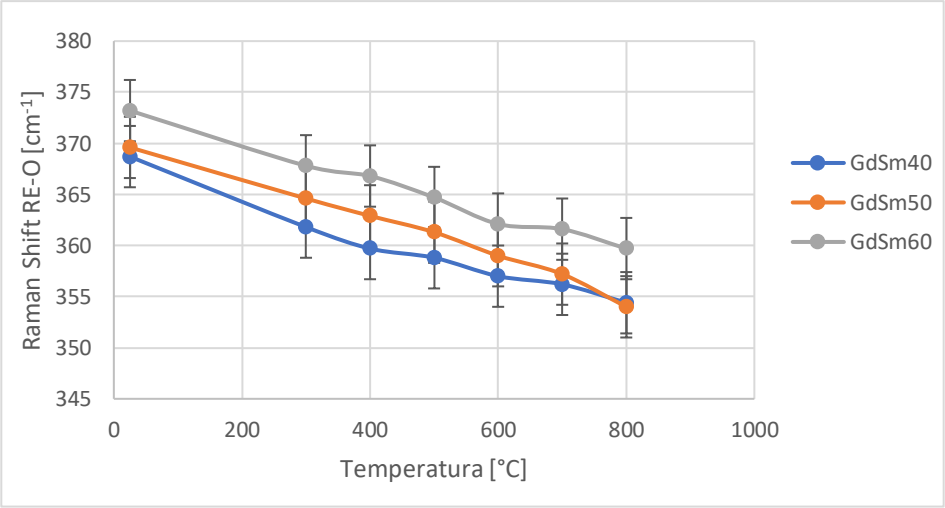


Figura 10. *Raman Shift del modo vibrazionale RE-O in funzione della temperatura nei campioni GdSm. I dati per il campione GdSm30 non sono riportati, in quanto il segnale è poco intenso e appare come una spalla del segnale principale, producendo dei fit di scarsa qualità.*

Gli altri modi vibrazionali presenti nei campioni sono legati alla formazione di vacanze di ossigeno nel sistema e, in analogia con quanto già osservato per la fase C, tendono ad aumentare di intensità e a diventare più definiti all'aumentare del drogante. I segnali di questo tipo sono quelli posti a: 556, 249, 605 e 188 cm^{-1}.

5. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Il presente studio si è posto l'obiettivo di studiare, valutare, proporre e analizzare come rendere inclusivo un lavoro di tirocinio, basando l'attività sull'analisi strutturale e spettroscopica ad alta temperatura del sistema $\mathrm{Ce}_{1-x}(\mathrm{Gd}_{0.67}\mathrm{Sm}_{0.33})_x\mathrm{O}_{2-x/2}$ $(x = 0.1 - 0.6)$, correlando i risultati ottenuti con quelli raccolti precedentemente a temperatura ambiente su diversi sistemi a base di ceria drogata.

Per rendere un tirocinio inclusivo, sono stati realizzati strumenti compensativi che hanno permesso allo studente di apprendere con efficacia, riuscendo ad interiorizzare gli argomenti. Possiamo confermare che l'approccio inclusivo è di grande utilità per studenti con DSA, ma questo non significa che non possa essere utilizzato comunque, qualunque sia la tipologia di studente coinvolto.

Questo ci fa riflettere su nuovi sviluppi futuri che vanno dalla lezione in aula al lavoro di tirocinio, tale da rendere il percorso universitario costruttivo e universale.

Per quanto riguarda la caratterizzazione strutturale, effettuata grazie alla spettroscopia Raman, sono stati raccolti gli spettri dei campioni ad alta temperatura tra 573 e 1073 K, intervallo di operatività delle SOFCs: l'analisi non ha rilevato transizione strutturali o la formazione di nuove fasi. Dallo studio è emerso che, per i campioni con $\mathrm{x} \geq 0.4$, si osserva la presenza di microdomini C, che sono responsabili della costituzione di una struttura ibrida H (F + C), mentre per concentrazioni inferiori di drogante, si osservano solo i segnali dovuti alla formazione di una soluzione solida di matrice fluoritica, in cui sono presenti vacanze di ossigeno.

Questo comporta che per il sistema in esame, l'intervallo di esistenza della fase F, in cui non si osservano domini di fase C, risulta essere a concentrazioni di drogante $x < 0.3$, che sarà il limite della composizione caratterizzata dai più alti valori di conducibilità ionica.

A conclusione del presente lavoro, si può affermare che l'approccio inclusivo con cui è stato svolto il tirocinio ha permesso alla candidata di interiorizzare meglio gli argomenti scientifici trattati, consentendole di raggiungere una buona conoscenza del metodo di ricerca, risaltando le proprie potenzialità. La percezione della candidata è di aver acquisito nuove conoscenze scientifiche, di aver migliorato l'applicazione degli strumenti compensativi e di aver acuito la capacità di autoanalisi.

6. RIGRAZIAMENTI

Ringrazio la Prof.ssa Carnasciali, per avermi guidato e supportato nella fase più importante del mio percorso accademico, per la disponibilità e precisione dimostratemi durante tutto il periodo di stesura. Senza di Lei questo lavoro non avrebbe preso vita.

Ringrazio la Dott.ssa Sara Massardo che mi ha accompagnata passo passo in questo percorso, insegnandomi e chiarendomi dubbi e incertezze ogni volta che ne avevo bisogno. Grazie, perché mi ha accolto facendomi sentire a mio agio, permettendomi di essere sempre partecipe in ogni attività svolta.

Un grande ringraziamento alla mia mamma Paola e al mio papà Luigi, che sono il mio punto di riferimento e che mi hanno sostenuta sia emotivamente, sia economicamente, permettendomi di percorrere e concludere questo cammino. Grazie per il loro costante sostegno e i loro insegnamenti, senza i quali non sarei ciò che sono: senza di voi, tutto questo non sarebbe stato possibile.

Ringrazio mio fratello Giorgio, sempre pronto ad ascoltarmi e a darmi consigli. So che ogni volta che avrò bisogno di lui, ci sarà sempre.

Voglio ringraziare una persona speciale, Mario, il mio ragazzo. Insieme abbiamo affrontato questo cammino, passo dopo passo, superando tutte le difficoltà, festeggiando ogni vittoria e rialzandoci più forti dopo ogni sconfitta. In questi anni ci siamo sostenuti, incoraggiati, confrontati e abbiamo fatto tanti sacrifici. Grazie per essere stato al mio fianco in ogni momento e anche oggi, in questo giorno speciale.

Grazie alla nonna Marilena e allo zio Marco per l'affetto che non mi hanno mai fatto mancare, per essere sempre stati orgogliosi di me e per avermi fatto sentire appoggiata nonostante le difficoltà.

Ai miei nonni Aldo, Antonio e Iolanda che oggi non possono essere qui con me, ma che spero mi guardino da Lassù e che siano orgogliosi della donna che sono diventata.

Alla mia amica Elisa, la migliore compagna di avventure che abbiamo mai avuto. Perché è sempre stata presente nel percorso della mia vita e che mi ha sopportata

e apprezzata per come sono, con i miei pregi e soprattutto con i miei difetti. Sei la mia amica del cuore, con cui ho condiviso momenti speciali e su cui ho potuto contare sempre, che mi ha fatto sentire supportata dandomi consigli e aiutandomi.

A tutti i miei amici e ai colleghi di corso che hanno avuto un ruolo determinante nel conseguimento di questo risultato, punto di arrivo e, contemporaneamente, punto di partenza della mia vita. Grazie per aver condiviso le esperienze più importanti con me in questi anni.

7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI e SITOGRAFICI

1 https://www.anastasis.it/dsa-significato/

2 https://www.miur.gov.it/bisogni-educativi-speciali

3 https://www.focusdsa.it/2021/01/03/strumenti-compensativi-e-dispensativi-facciamo-chiarezza/

4 Artini, C.; Pani, M.; Lausi, A.; Masini, R.; Costa, G. A. *J. Solid State Chem.* **2012**, 190, 24-28

5 Gschneidner, K. A. Jr.; Eyring, L. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth Volume 3, *North-Holland Publishing Company*, Amsterdam, **1979**.

6 C. Artini, M.M. Carnasciali, M. Viviani, S. Presto, J.R. Plaisier, G.A. Costa, M. Pani, Solid State Ion., 315 (2018) 85

7 Artini, C., Pani, M., Carnasciali, M. M.,Plaisier, J.R., Costa, G.A.Inorg. Chem. 2016, 55(20), 10567-10579

8 Artini, C.; Pani, M.; Lausi, A.; Masini, R.; Costa, G. A. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 10140-10149.

9 http://www.itismajo.it/chimica/Mappe%20Concettuali/00%20LE%20MAPPE%20CONCETTUALI%20E%20L.pdf

10 https://www.ieled.it/le-mappe-concettuali-perche-sono-cosi-importanti/

11 https://www.efficacemente.com/studio/mappe-concettuali/

12 Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R. *Phys. Rev.* **1993**, 48, 178-185

13 Mc Bride, J. R.; Hass, K. C.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. *Appl. Phys.* **1994**, 76, 2435-2441

14 Nakajima, A.; Yoshibara, A.; Ishigame, M. M. *Phys. Rev.* B **1994**, 50, 13297-13307

15 Nakajima, A.; Yoshibara, A.; Ishigame, M. M. *Phys. Rev.* B **1994**, 50, 13297-13307

16 Ubaldini, A.; Carnasciali, M. M. *J. Alloys Compd.* **2008**, 454, 374-378

17 Nakajima, A.; Yoshibara, A.; Ishigame, M. M. *Phys. Rev.* B **1994**, 50, 13297-13307

18 Artini, C.; Pani, M.; Carnasciali, M. M.; Buscaglia, M. T.; Plaisier, J. R.; Costa, G. A. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 4126 – 4137.

19 Artini, C.; Presto, S.; Viviani, M.; Massardo, S.; Carnasciali, M. M.; Gigli, L.; Pani, M. *J. Energy Chem.*, **2021**, 60, 494 – 502.

20 Artini, C.; Presto, S.; Massardo, S.; Pani, M.; Carnasciali, M. M.; Viviani, M. *Energies*, **2019**, 12(21), 4148.

21 Presto, S.; Artini, C.; Pani, M.; Carnasciali, M. M.; Massardo, S.; Viviani, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, 20, 28338 – 28345.