

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D3.17. Identificazione di materiali per elettrodi per PCE, scelta di materiali e dati da inviare a piattaforma IEMAP, scelta di tecniche di sintesi di elettrodi ed esiti di sintesi

S. Barison, S. Boldrini, S. Fasolin, A. Ferrario, J. Isopi



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D3.17. Identificazione di materiali per elettrodi per PCE, scelta di materiali e dati da inviare a piattaforma IEMAP, scelta di tecniche di sintesi di elettrodi ed esiti di sintesi

S. Barison, S. Boldrini, S. Fasolin, A. Ferrario, J. Isopi

Maggio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: IEMAP, Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'energia

Work package 3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività LA 3.11: Analisi e screening di materiali per elettrodi ed elettroliti per elettrolizzatori ad ossido solido a conduzione protonica operanti a temperature intermedie. Definizione di parametri per interfaccia con machine learning

Responsabile del Progetto: Massimo Celino - ENEA

Responsabile della LA: Simona Barison - CNR

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE	5
2.2 SVILUPPO DI Elettrolita (BCZY)	9
2.3 SVILUPPO DI Elettrodo LSCM.....	11
2.4 SVILUPPO DI Elettrodo BGLC	16
3 DATI PER PIATTAFORMA	16
4 CONCLUSIONI	16
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	17

Sommario

La linea di attività 3.11 qui descritta è stata dedicata all'identificazione di materiali ceramici a conduzione protonica o mista per applicazioni in elettrolizzatori ceramici operanti a temperature intermedia (400-700°C) ed è stata strettamente interconnessa con le linee di attività 3.12 e 3.13. In particolare, una volta identificate delle classi di materiali da investigare, è stata volta a studiare degli elettrodi efficienti che verranno caratterizzati nella linea 3.12, mentre in parallelo con la linea 3.13 è stata volta a sviluppare dei materiali elettrolitici ed elettrodici per le indagini di nuove tecniche rapide di sinterizzazione da sviluppare nella linea 3.13. A questo scopo in questa linea 3.11 sono stati testati anche diversi processi di sintesi per valutare l'effetto della granulometria sull'efficacia dei metodi nuovi di processing. Queste nuove tecniche di sinterizzazione sono state esplorate per la possibilità che offrono di semplificare in maniera drastica quello che è da sempre stato un processo lento ed energeticamente dispendioso, portando i tempi di sinterizzazione da diverse ore a secondi o abbassando drasticamente le temperature di trattamento.

Per quanto riguarda i materiali elettrolitici, per le ottime conducibilità protonica e stabilità in condizioni operative, come approfonditamente descritto nella sezione 2.1 di questo report, si è optato per studiare il conduttore protonico $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$. Sono state testate diverse composizioni, con due percentuali di Zr (20 e 30%), con 15% di Y come drogante e con o senza eccesso di bario. In genere tale eccesso viene impiegato perché nei processi di sinterizzazione tradizionale vi è una parziale evaporazione di bario che porta ad abbassamenti della conducibilità. Tuttavia in caso di sinterizzazione veloce tale problema non dovrebbe presentarsi e quindi è stato studiato anche il materiale senza tale eccesso. Inoltre, sono stati testati due metodi di sintesi per valutare l'effetto della granulometria della polvere sul processo di sinterizzazione: stato solido e sol-gel.

Per quanto riguarda i materiali elettrodici, ci siamo concentrati su perovskiti a base di lantanio per la loro stabilità chimica in ambienti altamente riducenti alle alte temperature e la tendenza a manifestare doppia conduttività ionica (H^+ e O^{2-}) in condizioni di medie temperature (300-800 °C). Tali materiali posseggono inoltre una discreta conduttività elettronica a seconda dell'elemento sostituito nel sito B. In alternativa, materiali a tripla conduttività (H^+ , O^{2-} , e^-) sono desiderabili per la loro favorevole geometria del sito di reazione, che passa dall'esistere solo in corrispondenza del punto di contatto fra elettrodo ed elettrolita all'intera superficie del materiale. Abbiamo deciso dunque di indagare due materiali: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) e $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC). LSCM è stato anche dimostrato avere una buona capacità catalitica nella conversione di $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in syngas se impregnato con rutenio, aprendo la possibilità di utilizzo di queste celle anche alla conversione di CO_2 e quindi anche questo aspetto è stato indagato.

La linea ha quindi visto la sintesi di tali materiali, la loro caratterizzazione chimica e morfologica e una iniziale attività di sinterizzazione con la linea 3.13 e di caratterizzazione delle capacità catalitiche di concerto con la linea 3.12. In parallelo è stata avviata la collaborazione con il WP1 per l'identificazione dei dati più interessanti da conferire per la realizzazione del database.

1 Introduzione

La produzione di idrogeno da elettrolisi dell'acqua è una tecnologia chiave per l'implementazione su larga scala di fonti di energia rinnovabile intermittenti, grazie all'accumulo di energia sotto forma di idrogeno. Gli elettrolizzatori ceramici protonici (PCE) possono produrre direttamente idrogeno pressurizzato secco dal vapore, evitando componenti costose quali la separazione e compressione a valle. Tuttavia, lo sviluppo di PCE ha sofferto di un'efficienza elettrica limitata dovuta anche ad una scarsa cinetica degli elettrodi.

Ad oggi mancano screening sistematici di elettrodi per PCE, nonostante ci sia ancora molta ricerca sperimentale a riguardo, documentata anche da recentissimi studi pubblicati su riviste prestigiose. Inoltre poco è stato fatto per la sostituzione di elementi critici in tali dispositivi. In questo progetto sarà quindi necessario indagare conduttori misti (ad esempio protonici/elettronici) o compositi, per trovare le composizioni ottimali dal punto di vista di conducibilità protonica, elettronica, efficienza catalitica e stabilità in condizioni operative.

In questa linea sono state scelte alcune classi di materiali o di compositi su cui concentrare le indagini delle successive linee di attività. Ad oggi lo stato dell'arte degli elettroliti per elettrolizzatori a conduzione protonica è abbastanza consolidato e incentrato su elettroliti tipicamente a base di $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$, o comunque di cerati o zirconati di bario o stronzio, per cui la scelta degli elettrodi da studiare è stata funzionale alla compatibilità chimica e meccanica con questi tipi di elettroliti. In questa attività sono state quindi sintetizzate mediante reazioni a stato solido o sol-gel polveri di elettrodi ed elettroliti delle composizioni individuate tra le più promettenti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Analisi dello stato dell'arte

Gli elettrolizzatori a base ceramica, operanti ad alta temperatura e che utilizzano direttamente vapore disponibile e/o calore (rinnovabile o industriale) come fonte di energia, hanno un'efficienza elettrica superiore rispetto all'elettrolisi dell'acqua convenzionale.[1] Tipicamente quelli più sviluppati su ampia scala finora sono gli elettrolizzatori a ossido solido (SOEC), che utilizzano come elettroliti dei conduttori di ioni ossigeno e quindi producono idrogeno al catodo. Tuttavia, la loro elevata temperatura di esercizio (tipicamente $\geq 800^\circ\text{C}$) pone delle sfide in termini di degradazione delle celle, di necessità di costosi materiali per la loro costruzione quali acciai speciali e più limitazioni nello sviluppo di prototipi.[1] Una valida alternativa è rappresentata dagli elettrolizzatori ceramici basati su conduttori ceramici protonici, tipicamente identificati come H-SOEC o PCE. Questi hanno gradualmente guadagnato attenzione negli ultimi anni per alcuni vantaggi rispetto alle SOEC, come le temperature di esercizio inferiori ($500\text{--}750^\circ\text{C}$), relativamente basse energie di attivazione per la conduzione protonica e facilità nella separazione dei gas.[2]

Il principio di funzionamento delle celle elettrolitiche ceramiche è riportato in Figura 1,[3] dove si evidenziano le differenze tra i due processi di conduzione. Nel caso delle SOEC a conduzione di ioni ossigeno, l'idrogeno viene prodotto al lato di alimentazione del vapore acquoso e quindi necessita di un ulteriore processo di essiccazione per ottenere idrogeno secco. Invece, negli elettrolizzatori H-SOEC, si può ottenere direttamente idrogeno secco e puro, semplificando così il sistema.[2] Di recente sono anche stati studiati sistemi ibridi, con elettrolita a conduzione mista, anionica e protonica (Figura 1c). In questo caso l'elettrolisi dell'acqua può verificarsi sia agli elettrodi dell'aria che dell'idrogeno, perché entrambe le specie ioniche (O^{2-} e H^+) possono diffondere attraverso l'elettrolita.

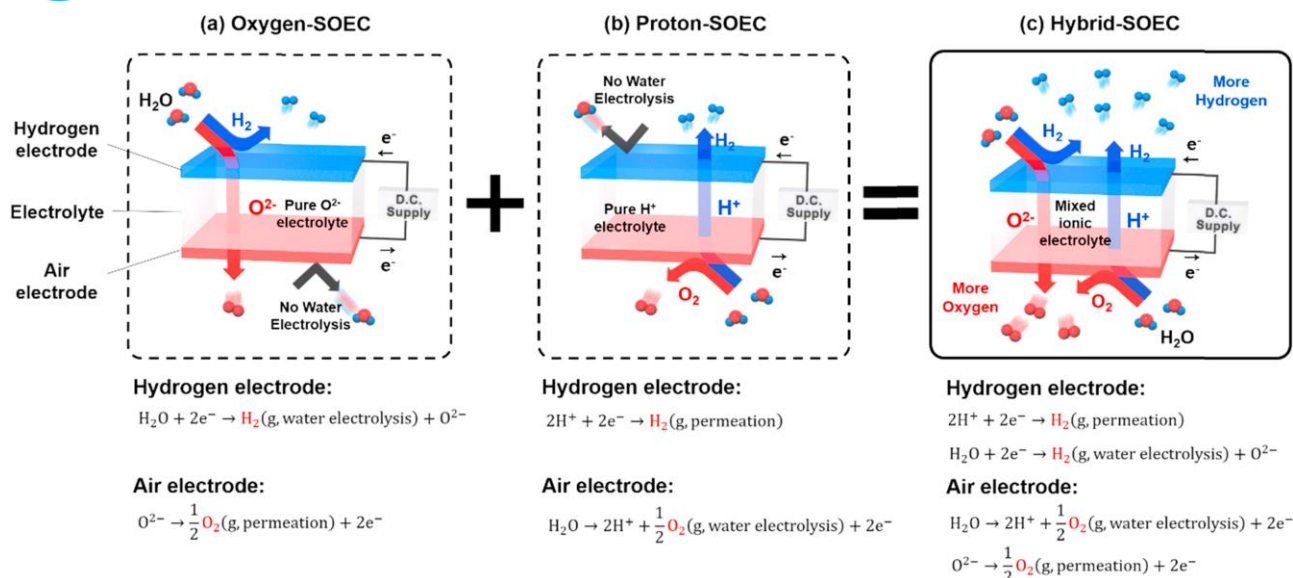
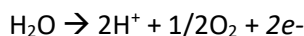


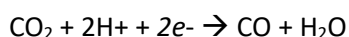
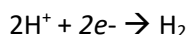
Figura 1. Principio di funzionamento di elettrolizzatori a conduzione di ioni ossigeno (SOEC) (a) e a conduzione protonica (H-SOEC) (b) o ibrida (c). Figura da ref[3].

Uno dei vantaggi delle PCE è anche la dimostrata possibilità di ottenere direttamente in cella la riduzione elettrochimica dell'anidride carbonica con l'elettrolisi per produrre ossigeno all'anodo e prezioso combustibile al catodo.[4] Le reazioni elettrochimiche che possono essere coinvolte nelle PCE per la conversione di CO_2 sono le seguenti:[4]

Anodo



Catodo



In questo modo si può in situ ridurre la CO_2 in syngas (H_2/CO), combinando così l'utilizzo di CO_2 con la produzione di combustibile o della materia prima della Sintesi di Fischer-Tropsch per produrre combustibili idrocarburici.[4]

Per quanto riguarda i materiali impiegati per produrre le celle elettrolitiche, alcuni dei materiali per elettrodi sono stati gli stessi che sono stati investigati come elettrodi per celle a combustibile ad ossido solido. I primi studi riguardanti i materiali a conduzione protonica risalgono agli anni '80.[4] Iwahara et al.[5] hanno dimostrato la conduzione protonica di ossidi ceramici a base di SrCeO_3 , testati come elettroliti. Sono quindi seguiti studi su tali cerati con vari drogaggi quali Y e Yb.[6] In particolare, ossidi di tipo perovskite a base di SrCeO_3 o BaCeO_3 e drogati con alcuni cationi trivalenti hanno mostrato nei successivi lavori una alta conducibilità protonica quando esposti ad atmosfera di idrogeno umidificato a temperature $>300^\circ\text{C}$. [7,8] Tra gli ossidi protonici studiati come elettroliti (quindi a conduzione solo protonica), i cerati di bario hanno mostrato alti valori di conducibilità protonica in particolare se drogati con 15 o 20% di Y, raggiungendo valori intorno a $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 600°C . [9] Tuttavia, la stabilità chimica del cerato drogato è scarsa, in particolare in ambienti con syngas o presenza di CO_2 , con cui il cerato reagisce per formare carbonati a temperature inferiori a 800°C . [10]

Composti a conduzione protonica che invece hanno dimostrato una buona stabilità chimica sono i zirconati di bario drogati, come prevedibile per via della maggiore covalenza del legame $\text{Zr}-\text{O}$. [11] Sebbene la mobilità protonica in BaZrO_3 sia piuttosto alta in una struttura perovskitica simmetrica, la conduttività di campioni policristallini è spesso significativamente inferiore a causa della difficoltà a sinterizzare questo

materiale e quindi a causa di resistenza a bordo grano. Infatti, nel caso di BaZrO_3 drogato con Y, nonostante l'uso di temperature di sinterizzazione elevate ($>1600^\circ\text{C}$) o additivi di sinterizzazione, la densità e di conseguenza la conducibilità sono scarsamente riproducibili e talvolta basse a causa dell'evaporazione di bario e alla comparsa di fasi secondarie, come Y_2O_3 , segregate a bordo grano.[12]

Negli anni sono stati studiati numerosissimi materiali alternativi che potessero combinare buona conducibilità protonica e stabilità.[13] Tuttavia, la strategia migliore per ottenere un conduttore con buona conducibilità protonica e stabilità in un'ampia gamma di condizioni operative è risultato l'uso di soluzioni solide di cerato-zirconato opportunamente drogati.[2,13] Numerosi sono i lavori che dimostrano la buona conducibilità protonica e stabilità in condizioni operative ad esempio di composti $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$ o $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$ dove la percentuale ottimale di Zr è stata identificata tra 10 e 30%, in particolare se prodotti con sistemi sol-gel che ne riducono dimensione dei grani e temperature di sinterizzazione.[3,14,15] In questo progetto si è optato quindi per utilizzare $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$ come elettrolita. Sono state testate diverse composizioni, con due percentuali di Zr (20 e 30%), con 15% di Y come drogante e con o senza eccesso di bario. In genere tale eccesso viene impiegato perché in fase di sinterizzazione vi è una parziale evaporazione di bario che porta ad abbassamenti della conducibilità.[15] Tuttavia in caso di sinterizzazione veloce o a temperature significativamente inferiori tale problema non dovrebbe presentarsi e quindi verrà studiato anche il materiale senza tale eccesso.

Se come elettrolita sono stati identificati dei materiali ottimali che ancora oggi vengono considerati come stato dell'arte, diversa è la situazione per gli elettrodi, dove ancora la cinetica può essere migliorata. I materiali per "air electrode" o catodo (vedi fig. 1) hanno un effetto fondamentale sulla durata e sulle prestazioni di queste celle. Devono essere chimicamente stabili all'aria umida e chimicamente e fisicamente compatibili con l'elettrolita. Inoltre, per ottenere buone prestazioni e ridurre al minimo le resistenze di polarizzazione, i materiali devono possedere una sufficiente conducibilità elettronica oltre che protonica e buona attività catalitica anche nel caso di conversione della CO_2 . La tabella 1 di seguito riportata è presa come esempio dal ref[2] e mostra un esempio di diversi materiali che sono stati studiati come elettrodi. I materiali per l'air electrode sono tipicamente a struttura perovskite, che può fornire sufficiente conducibilità elettronica e protonica, oltre a buona attività catalitica. Inoltre, i materiali a struttura perovskitica hanno maggiori probabilità di essere chimicamente e fisicamente compatibili con l'elettrolita selezionato. Le categorie principali sono 3, ovvero di tipo perovskiti cubica (ABO_3), o doppie perovskiti ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_6$), o Ruddlesden-popper (R-P) ($\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$).[2]

Le perovskiti di tipo cubico e doppie contengono solitamente elementi alcalino terrosi, come Sr e Ba, che hanno la dimensione ionica e valenza favorevoli per il sito A. Tuttavia, la natura di base degli elementi alcalino terrosi rende loro termodinamicamente favorevoli a reagire con un ambiente di CO_2 umida, con conseguente degrado delle prestazioni. Un esempio di materiale ampiamente studiato per questa applicazione è $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).[16] Tuttavia, in alcune condizioni operative LSCF soffre di degradazione a temperature attorno a 600°C dovuta a formazione di SrCO_3 in superficie che impedisce la diffusione di ossigeno.[17] Allo stesso modo, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ha mostrato buone prestazioni ma in alcune condizioni decomposizione in aria umidificata.[2] Una strategia efficace per migliorare la stabilità di tali ossidi in un'atmosfera umida consiste nel sostituire parzialmente gli elementi alcalino-terrosi con altri elementi con acidità maggiore, come gli elementi lantanidi. Per esempio, per migliorare la stabilità di $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ in atmosfere ad alto vapore, Huan et al.[18] hanno sviluppato materiali quali $\text{Sr}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

L'efficienza elettrochimica dell'elettrodo è un altro fattore limitante delle prestazioni delle H-SOEC, in particolare a temperature relativamente basse. Di conseguenza, è necessario sviluppare materiali per elettrodi con buona attività catalitica e conducibilità elettrica. In principio gli studi si erano focalizzati su materiali utilizzati per elettrodi ad aria come LSCF, che sono comunemente usati negli O-SOEC, senza considerare l'unicità del principio di funzionamento degli H-SOEC. È poi stato dimostrato che nelle H-SOEC gli step limitanti il processo elettrochimico sono il trasferimento di protoni dall'acqua decomposta ai triple phase boundaries (TPB) e la migrazione di protoni dai TPB all'elettrolita, processo molto diverso da quello degli O-SOEC. Si è dedotta quindi la necessità di un aumento della conduttività protonica per migliorare le prestazioni.

Table 1. Comparison of the performance of H-SOECs at 1.3 V.

Configuration of electrolysis cell	Operation temperature [K]	Inlet gas composition in the air electrode	Absolute current density [mA cm ⁻²]	[Ref.] year
Pt/BCY10(450 μm)/Pt	873	air	12	[18] 2008
SSC-BCZY/BCZY53 (20 μm)/Ni-BCZY53	873	50% H ₂ O, 50% Air	~190	[20] 2010
LSC-BCZYbCo/BCZYbCo (45 μm)/Ni-BCZYbCo	873	3% H ₂ O, 19.4% O ₂ , 77.6% He	16	[28b] 2011
LSCM-BZCYZ53/BZCYZ53 (75 μm)/Ni-BCZY53	973	3% H ₂ O, 97% N ₂	960	[28a] 2012
BZCo/BCZY53 (20 μm)/Ni-BCZY53	973	30% H ₂ O, 70% Air	460	[28c] 2012
LSCF-BCZYZ53/BCZYZ53 (2000 μm)/Ni-BCZYZ53	1073	3% H ₂ O, 97% Air	26	[28d] 2013
BSCF-BCZY62/BCZY62 (15 μm)/BCZY62-Ni	873	3% H ₂ O, 97% Air	~1000	[28e] 2013
LSCF-BZY/BZY20 (15 μm)/Ni-BZY20	873	3% H ₂ O, 97% Air	53	[26] 2015
LNF/LN-BCZD53/BCZD53 (30 μm)/Ni-BCZD53	873	90% H ₂ O, 10% Air	~170	[59] 2016
SFM-BZY/BZY20 (16 μm)/Ni-BZY20	873	3% H ₂ O, 97% Air	210	[44] 2017
LSM/BCZ13 (15 μm)/Ni-BCZ13	873	20% H ₂ O, 80% Air	~120	[31] 2017
LSC-CZ1/CZ1 (15 μm)/Ni-CZ13	1073	20% H ₂ O, 80% Air	~200	[46] 2017
NBN/BCZD53 (15 μm)/Ni-BCZD53	873	30% H ₂ O, 70% Air	~200	[60] 2018
SEFC/BCZY71 (15 μm)/BCZY71-Ni	873	10% H ₂ O, 90% Air	~350	[57] 2018
SLF/BCZY53 (20 μm)/BCZY53-Ni	873	20% H ₂ O, 80% Air	460	[29] 2018
NBSCF-BCZYYb/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	873	10% H ₂ O, 90% Air	750	[33a] 2018
PNO-BCZY62/BCZY62 (15 μm)/Ni-BCZY62	873	40% H ₂ O, 60% Air	600	[61] 2018
PSN/BCZY71 (15 μm)/Ni-BCZY71 (active layer)/Ni-BCZY71	873	20% H ₂ O, 80% Air	350	[58] 2018
LSN/BCZY71 (16 μm)/Ni-BCZY71 (active layer)/Ni-BCZY71	873	20% H ₂ O, 80% Air	420	[72] 2018
PBSCF(3D)/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	873	12% H ₂ O, 88% Air	850	[33b] 2018
LSN-BCZYYC2/BCZYYC2 (13 μm)/Ni-BCZYYC2 (active layer)/Ni-BCZYYC2	873	20% H ₂ O, 80% Air	600	[33c] 2018
BLC/BCZY(45) _{8/9} 2 (12 μm)/SCZY451-Ni	873	80% H ₂ O, 1% O ₂	~250	[71] 2018
PBSCF(PLD-modified)/BCZYYb4411 (15 μm)/BCZYYb4411-Ni	873	3% H ₂ O, 97% Air	~2000	[65] 2019
SEFC/BZY20 (15 μm)/BZY20-Ni	873	10% H ₂ O, 90% Air	760	[45] 2019
BCFZY/BCZYYb (12 μm)/BCZYYb-Ni	873	10% H ₂ O, 90% Air	~1100	[34] 2019
PNO/LCO/BCZYYb (20 μm)/BCZYYb-Ni	873	60% H ₂ O, 40% Air	330	[36] 2019
BGLC-BCZY27 (10 cm ²)/BCZY27/BCZY-Ni (tubular)	873	50% H ₂ O, 0.03% O ₂ , 47.3% Ar (3 bar)	~80	[8] 2019

For electrolyte.

BCY10 = BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}; BCZY53 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ}; BCZYbCo = BaCe_{0.48}Zr_{0.4}Yb_{0.1}Co_{0.02}O_{3-δ}; BCZYZ53 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ}; BCZY62 = BaCe_{0.6}Zr_{0.2}Yb_{0.2}O_{3-δ}; BCZD53 = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ}; BCZ1523 = BaCe_{0.5}Zr_{0.2}In_{0.3}O_{3-δ}; CZ1 = CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-δ}; BZY20 = BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}; BCZY71 = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Yb_{0.2}O_{3-δ}; BCZY27 = BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Yb_{0.1}O_{3-δ}; BCZYYb = BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}; BCZYYC2 = BaCe_{0.68}Zr_{0.1}Yb_{0.1}Cu_{0.02}O_{3-δ}; BCZYYb4411 = BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Yb_{0.1}O_{3-δ}; BCZY(45)_{8/9}2 = Ba(Ce_{0.4}Zr_{0.5})_{8/9}Y_{0.2}O_{3-δ}; SCZY451 = SrCe_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.1}O_{3-δ}; LCO = La₂Ce₂O₇.

For air electrode.

SSC = Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO₃; BZCo = BaZr_{0.6}Co_{0.4}O_{3-δ}; LSCM = (La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ}; BSCF = Ba_{0.50}Sr_{0.50}Co_{0.80}Fe_{0.20}O_{3-δ}; LSM = (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}MnO₃; LNF = La₂Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}; LN = La₂NiO_{4+δ}; SFM = Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆; LSC = La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃; NBN = Nd_{1.95}Ba_{0.05}NiO_{4+δ}; SEFC = SrEu₂Fe_{1.8}Co_{0.2}O_{7-δ}; SLF = Sr_{2.8}La_{0.2}Fe₂O_{7-δ}; NBSCF = NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}; PNO = Pr₂NiO_{4+δ}; LSN = La_{1.2}Sr_{0.8}NiO₄; PSN = Pr_{1.2}Sr_{0.8}NiO₄; PBSCF = PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-2x}Fe_xO_{5+δ}; BLC = Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-δ}; BCFZY = BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ}; BGLC = Ba_{0.5}Gd_{0.8}La_{0.7}Co₂O_{6-δ}.

Tabella 1. Ricavata dal ref[2], riassume alcune celle H-SOEC testate ad oggi e i relativi materiali impiegati.

Un metodo frequentemente utilizzato è quello di fabbricare un elettrodo composito miscelando meccanicamente la fase conduttrice di protoni (di solito il materiale elettrolitico) con una fase a conduzione di elettroni/ioni ossigeno (materiale dell'elettrodo). In questo caso, i siti di reazione si trovano all'interfaccia tra il conduttore protonico e la fase conduttrice di elettroni/ioni ossigeno. Per estendere ulteriormente i siti di reazione all'intera superficie elettrodica sono stati studiati anche materiali a tripla conduzione, con conducibilità di protoni, ioni di ossigeno ed elettroni.[2] Ad esempio, materiali a conduzione tripla come PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-δ} (PNC) sono stati recentemente studiati in celle elettrolitiche protoniche reversibili da Ding et al.[19], mostrando ottimi risultati come performance tra 400 e 600°C. Recentemente, Norby e colleghi[1]

hanno studiato conduttori misti come $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_{0.8}\text{La}_{0.2+x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ (BGLC) e mostrato una conduzione elettronica e protonica di tipo p mista e una bassa energia di attivazione per la reazione di water splitting, consentendo resistenze di polarizzazione totali inferiori a $1 \Omega \text{ cm}^2$ a 600°C ed efficienze Faradiche vicine al 100% ad alte pressioni di vapore.

Un altro materiale considerato tra i più promettenti è la perovskite $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3$ (LSCM) con conducibilità elettronica-ionica mista, eccellente stabilità nel ciclo redox e conduttività elettronica accettabile ($> 1 \text{ S/cm}$) in atmosfera riducente.[20,21]. Tale materiale viene a volte impiegato in un composito per aumentarne le proprietà di conducibilità. Ad esempio Yue e Irvine [19] hanno impiegato $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (LSCM-GDC) come catodo SOEC per co-elettrolizzare $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ a 900°C . In alcuni casi, per aumentarne le proprietà catalitiche sono stati studiati composti ad esempio Ru/LSCM,[22] e un recente lavoro di una cella di elettrolisi simmetrica basata su elettrolita BCZY e elettrodi a base di LSCM $((\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ con Ru impregnato hanno mostrato una buona conversione elettrochimica diretta di $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$. [23] La presenza di Ru non solo ha ridotto le resistenze di polarizzazione agli elettrodi, ma ha facilitato anche la conversione di $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e l'efficienza Faradica per la produzione di syngas viene incrementata del 60-100% con il caricamento di Ru nell'elettrodo LSCM.[23]

Visto quanto riportato in letteratura, per questo progetto si è deciso di concentrarsi sullo studio di questi ultimi 3 possibili materiali, BGLC, LSCM e Ru/LSCM con diverse stechiometrie.

Per quanto riguarda il “fuel electrode” o anodo, i materiali che lo compongono devono mostrare buona conducibilità ionica ed elettronica e buona attività catalitica per l'evoluzione di idrogeno. Devono inoltre avere una buona stabilità in condizioni operative riducenti. Ad oggi, il Nickel è il più comune elettrodo usato in H-SOEC per il suo basso costo e la buona attività catalitica. Per estendere i TPB nell'elettrodo e ridurre i problemi dovuti a diversa dilatazione termica tra il nickel e l'elettrolita, la pratica comune è quella di creare un composito della fase conduttrice di elettroni (Ni) con quella conduttrice di protoni (normalmente materiali elettrolitici).[2]

2.2 Sviluppo di elettrolita (BCZY)

Sono state testate diverse composizioni: $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{1.1}\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ e $\text{Ba}_{1.1}\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$. In genere un eccesso del 10% di bario viene impiegato perché in fase di sinterizzazione vi è una parziale evaporazione di bario che porta ad anche sensibili riduzioni della conducibilità protonica. In caso dei processi di sinterizzazione veloce e/o a bassa temperatura che si vogliono sviluppare in questo progetto tale problema non dovrebbe presentarsi e quindi è stato studiato anche il materiale senza tale eccesso. Inoltre, sono stati testati due metodi di sintesi per valutare l'effetto della granulometria della polvere sul processo di sinterizzazione: stato solido e sol-gel.

Nel caso del processo sol-gel il BCZY è stato sintetizzato in polvere tramite una tecnica sol-gel Pechini modificata partendo dai nitrati dei metalli $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.95\text{H}_2\text{O}$ (contenuto di acqua determinato per analisi termogravimetrica) e $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ad una soluzione del nitrato di Bario scaldato a 80°C viene aggiunta per gocciolamento lento una soluzione con EDTA (acido etilendiamminotetraacetico) come agente chelante e ammoniaca per rendere basica la soluzione e facilitare la dissoluzione di EDTA. Alla soluzione così ottenuta è stata lentamente aggiunta una soluzione stechiometrica contenente i nitrati di Zr, Ce e Y. Infine è stata aggiunta una quantità di glicole etilenico come agente polimerizzante e lasciata in agitazione per una notte. La soluzione è stata quindi portata a temperatura più alta (fino a 130°C) senza reflusso per evaporare l'acqua e permettere la polimerizzazione e la formazione del gel. Il gel così ottenuto è stato pirolizzato con il seguente trattamento termico (scelto sulla base di analisi termogravimetrica): da temperatura ambiente fino a 300°C , 1h a 300°C per rimuovere una parte della componente organica, poi fino a 550°C e lasciato 1h a 550°C . La polvere così ottenuta è stata quindi calcinata a 1150°C per 6 ore.

La figura 2 mostra la morfologia del campione $\text{Ba}_{1.1}\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-d}$ così ottenuta. Le polveri ottenute con questa tecnica hanno granulometria nanometrica e strutture molto porose che portano ad una polvere molto soffice e vaporosa. Le analisi EDS hanno verificato la stechiometria attesa.

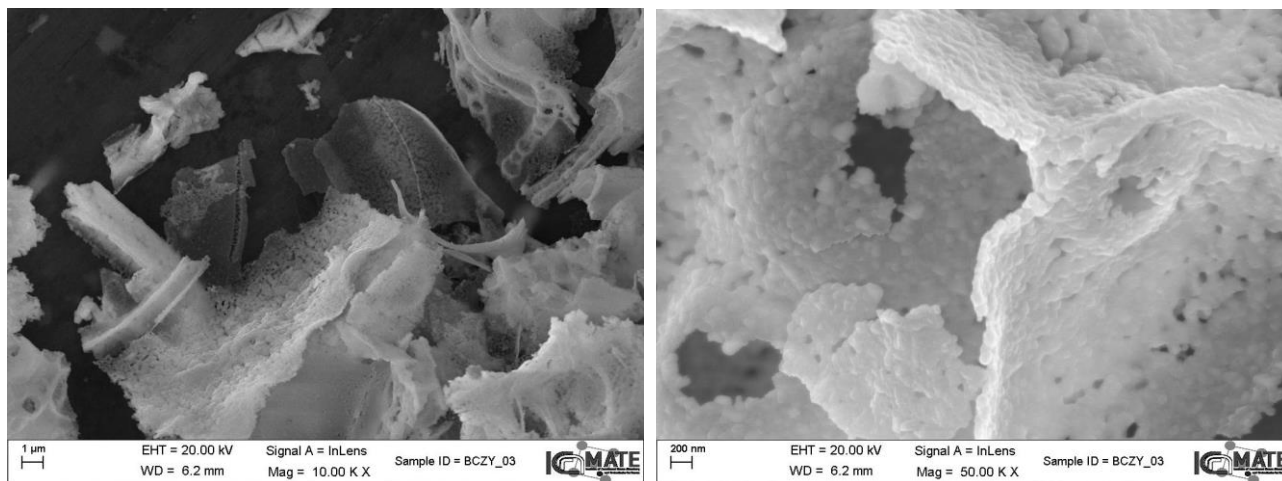


Figura 2. Micrografie SEM del campione $\text{Ba}_{1.1}\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-d}$ ottenuto per metodo sol-gel Pechini.

Analogamente con lo stesso metodo sono state preparate anche le altre composizioni, ottenendo polveri morfologicamente simili.

Le stesse polveri sono anche state preparate col metodo dello stato solido. In questo metodo sono stati impiegati il carbonato di bario, BaCO_3 , e gli ossidi CeO_2 , ZrO_2 e Y_2O_3 . Tali precursori nei dovuti rapporti stechiometrici sono stati miscelati in giare di zirconia con etanolo e, dopo aggiunta di opportune biglie di zirconia, fatti miscelare con mulino planetario a 350 rpm per 24 ore, facendo cicli di 20 minuti di macinazione alternati a 15 minuti di pausa per non riscaldare troppo la miscela. Dopo tale miscelazione, le polveri sono state essicate e calcinate a 1200°C per 12 ore e quindi di nuovo macinate per rompere eventuali aggregati formatisi durante la calcinazione. La Figura 3 riporta due esempi di morfologia delle polveri ottenute con questo metodo, dove si osserva una granulometria un po' più grossolana e più aggregata rispetto al metodo sol-gel ma comunque dimensioni sub-micrometriche dei grani.

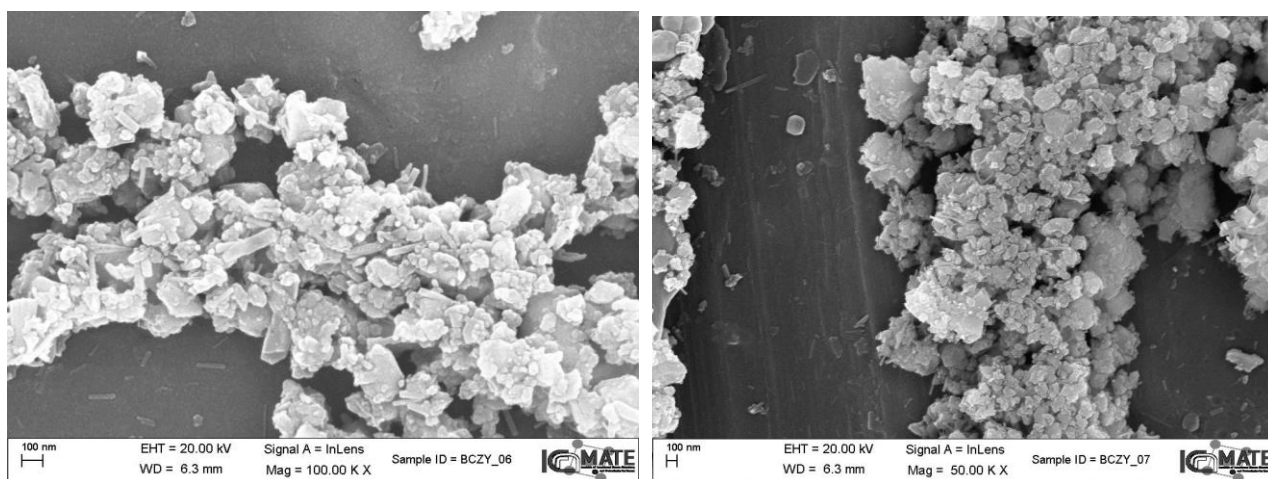


Figura 3. Micrografie SEM delle polveri $\text{Ba}_{1.1}\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-d}$ (sinistra) e $\text{BaCe}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-d}$ (destra) ottenute per stato solido.

Analogamente sono state preparate anche le altre composizioni, ottenendo polveri morfologicamente simili.

La densificazione di tali polveri è allo studio con due metodi rapidi di sinterizzazione di recentissima scoperta, il cold sintering e l'ultrafast high-temperature sintering, nell'ambito della linea di attività 3.13 i cui risultati saranno riportati nel Deliverable previsto per tale attività.

2.3 Sviluppo di elettrodo LSCM

È stato investigato e sintetizzato il materiale $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM). LSCM è stato sintetizzato in polvere tramite una tecnica sol-gel Pechini modificata partendo dai nitrati dei metalli $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, EDTA come agente chelante e glicole etilenico come polimerizzante. Per facilitare la solubilizzazione dell'EDTA è stata aggiunta ammoniaca. Alla soluzione così ottenuta (pH 9) è stata lentamente aggiunta una soluzione stechiometrica contenente i nitrati di La, Sr, Cr, Mn. Infine è stata aggiunta una quantità di glicole etilenico e portato in temperatura (130°C) per far evaporare l'acqua. Il gel così ottenuto è stato pirolizzato a 300°C per 3h e successivamente trattato a 550°C per 3h. Infine il precursore è stato calcinato in un range di temperature tra 1000°C e 1100°C e un range temporale da 6 a 12h, per valutare l'effetto di temperatura e tempo di permanenza sulla morfologia finale.

LSCM-001 e 002 sono stati calcinati a 1100°C per 6h e le micrografie SEM hanno mostrato una popolazione di cristalli cubici di dimensione tra 1 e $3\text{ }\mu\text{m}$. Se la temperatura scelta per la calcinazione è troppo alta, sembra che avvenga la coalescenza delle particelle in grandi cristalli cubici (Figure 4).

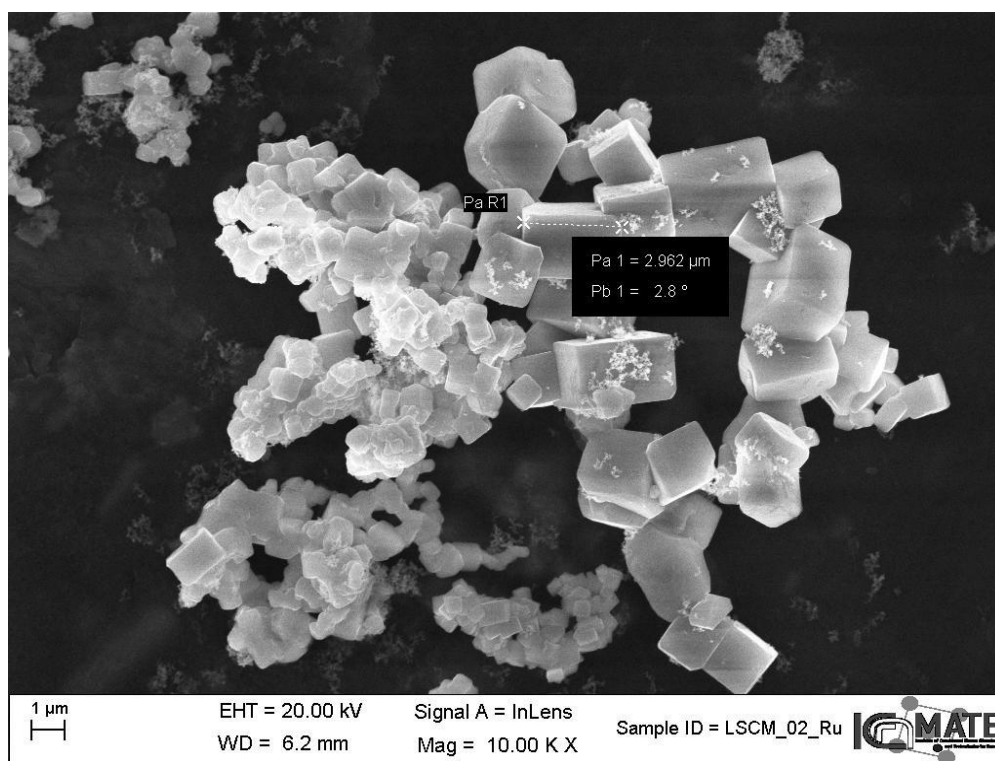


Figure 4. Micrografia SEM (10,000 X) delle polveri calcinate a 1100°C per 6 ore.

LSCM-003 è stato calcinato ad una temperatura di 1000°C per 6h. Tale trattamento è stato dimostrato non essere sufficiente per ottenere una fase cristallina. Nel caso invece di trattamento termico a 1050°C per 6h

o a 1000°C per 12h si ottiene una struttura cristallina, con particelle omogenee di diametro compreso fra 100 e 200 nm (Figura 5).

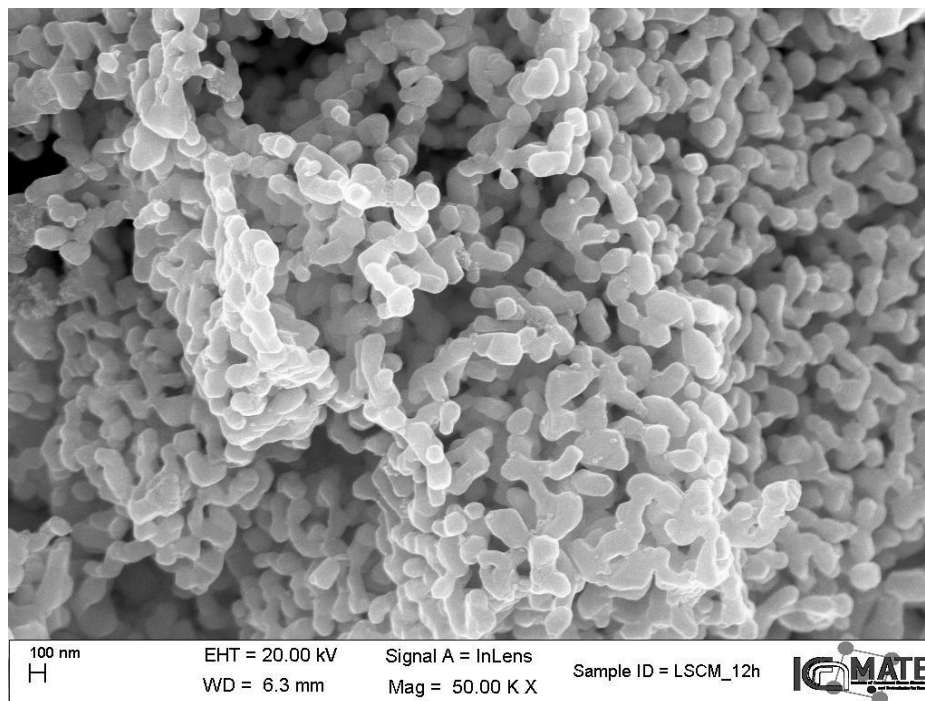


Figura 5. Micrografia SEM (50,000X) di polveri sintetizzate una volta perfezionato il processo di calcinazione. Le singole particelle hanno diametri compresi fra 100 e 200 nm.

Per investigare anche il composito Ru/LSCM, una volta perfezionata la sintesi, le polveri sono state trattate con RuCl_3 in microonde usando glicole etilenico come agente disperdente e riducente. Il trattamento ottimizzato ha permesso di ottenere la dispersione di nano-particelle di Ru metallico di dimensioni attorno a 2-3 nm sulla superficie di LSCM (Figura 6).

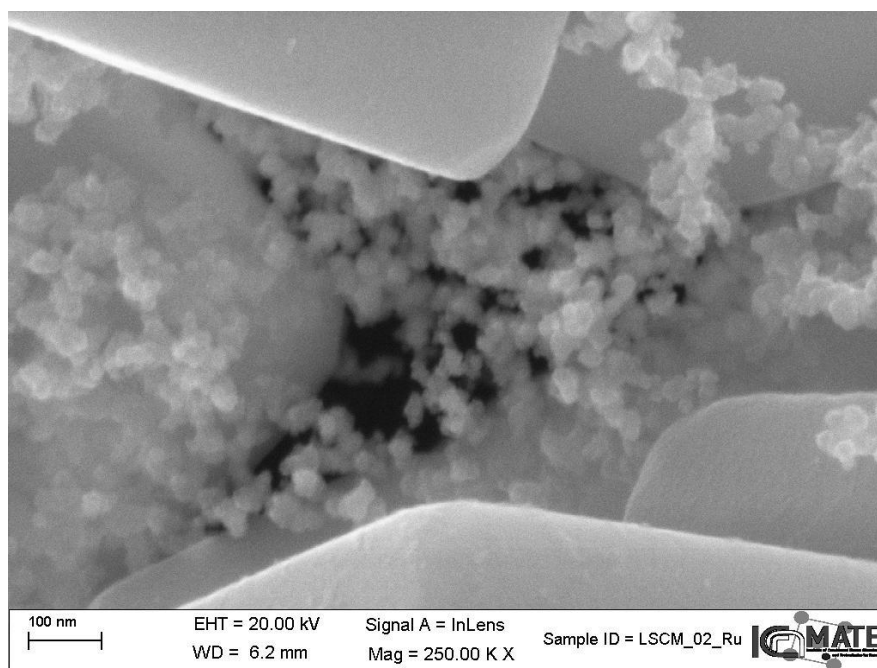


Figura 6. Micrografia SEM (250,000 X) che mostra la popolazione di nanoparticelle di Ru sulla superficie dei cristalli di LSCM.

Per eseguire dei test catalitici, del materiale elettrodico ne è stato preparato un inchiostro (Figura 7). Tale inchiostro è una sospensione delle polveri preparata tramite sonicazione in un mix di solventi e componenti organiche. In particolare sono stati usati un solvente (isopropanolo), un disperdente (etilenglicole), un plasticizzante (dibutilftalato), un legante (polivinilbutirrale). Di tale miscela sono state trovate le opportune proporzioni per ottenere una buona dispersione, con una buona viscosità per depositare l'inchiostro su un substrato e con le caratteristiche necessarie per ottenere una dispersione porosa ma ben adesa al substrato. Come prove preliminari di dispersione per ottenere un film poroso di LSCM e Ru/LSCM su cui effettuare le prime prove di catalisi sono state effettuate delle prove di deposizione di questo inchiostro su dei substrati di allumina porosa mediante spin coating. Una volta effettuato il deposito su allumina, il materiale organico residuo è stato asportato per trattamento termico a 600 °C.



Figura 7. Sospensioni di polveri LSCM e Ru/LSCM.

I dischetti risultanti (Figura 8) si presentano omogeneamente ricoperti su tutta la superficie (diametro 2 cm). Le analisi morfologiche (figura 9) condotte in seguito, mediante FE-SEM, confermano l'omogeneità della dispersione delle polveri di LSCM.

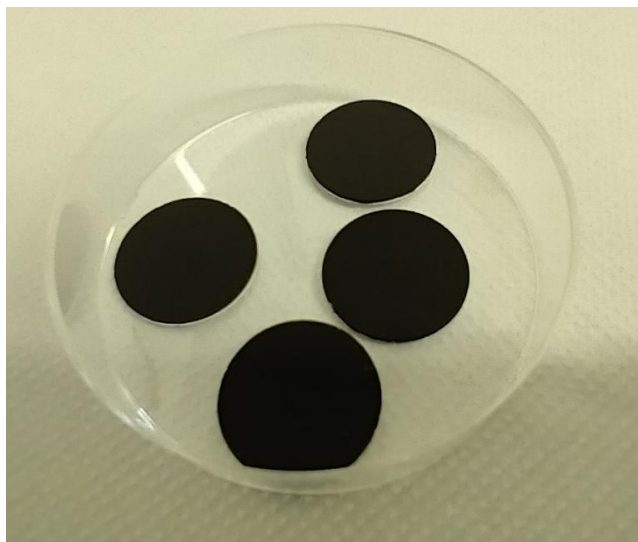


Figura 8. Dischi di allumina dopo il processo di spin-coating con l'LSCM.

A maggiori ingrandimenti è possibile, inoltre, osservare la presenza di nanoparticelle di rutenio nel campione ottenuto da polveri di LSCM trattate in microonde.

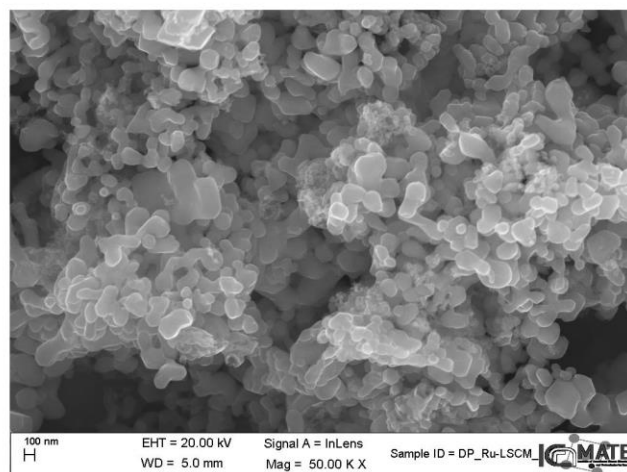
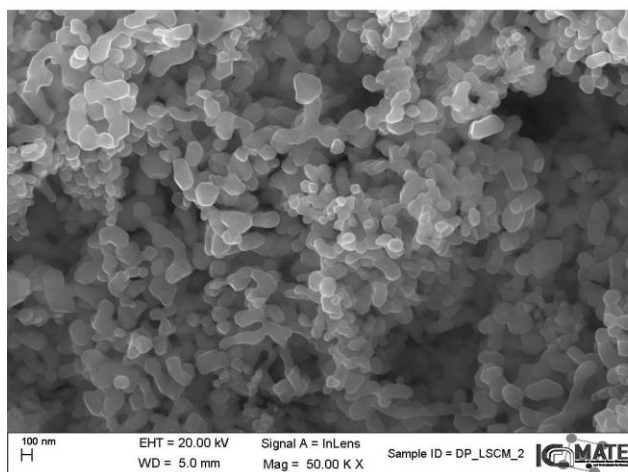
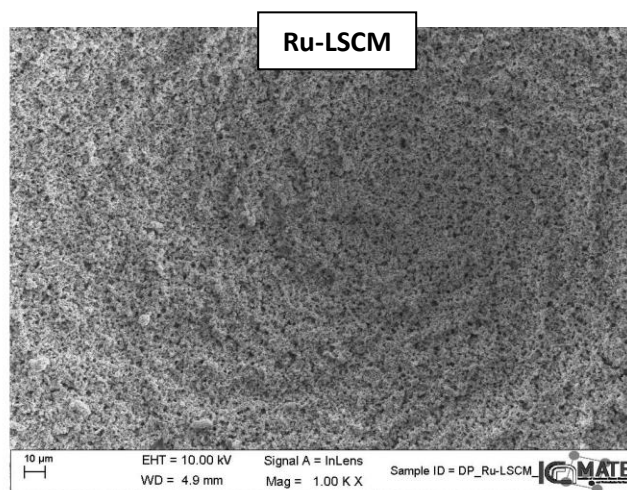
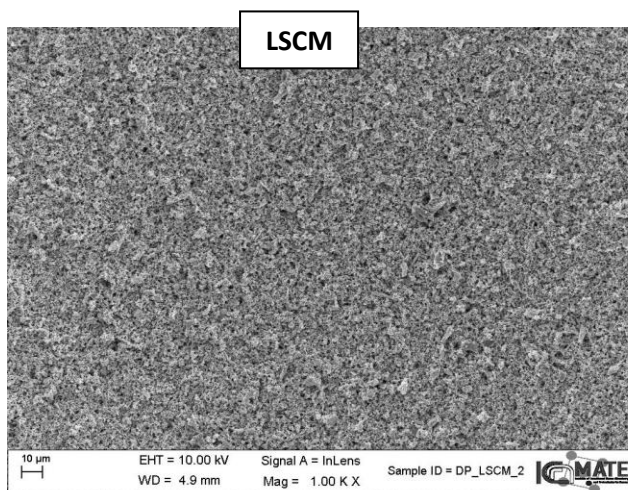


Figura 9. Micrografie SEM di elettrodi porosi di LSCM (sinistra) e Ru/LSCM depositati per spin coating.

Per testare le proprietà catalitiche di tali materiali nella conversione di CO_2 umidificata a syngas è stato messo a punto un sistema di misura in cui tali dischi sono inseriti in una cella ermetica per alte temperature e alimentati con CO_2 umidificata a diverse temperature e flussi. L'analisi mediante gascromatografia del gas in uscita permette di analizzare il rate di conversione in funzione del materiale studiato e della temperatura. La figura 10 riporta delle foto del sistema assemblato durante questo anno per effettuare i test catalitici. I risultati di queste analisi saranno mostrati nel report della linea di attività 3.12.



Figura 10. Foto del sistema di misura realizzato per la caratterizzazione catalitica degli elettrodi, comprensivo di muffola per riscaldare la cella di misura, sistema di gestione flussi di gas e umidificazione e gascromatografo a valle per l'analisi dei gas in uscita dalla cella.

2.4 Sviluppo di elettrodo BGLC

Il materiale BGLC è in fase di sintesi con una tecnica del tutto simile a quella usata per LSCM. I nitrati usati in questo caso sono $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tale materiale verrà poi caratterizzato nella linea di attività 3.12.

3 Dati per piattaforma

Le metodologie e i dati sperimentali descritti nella linea di attività 3.11 sono propedeutici alla realizzazione del data base (DB) previsto nel WP1 e all'estrazione automatizzata dei dati.

Sono state indicate le principali strumentazioni che saranno utilizzate nelle linee di attività 3.12 e 3.13 per la caratterizzazione dei materiali elettrolitici ed elettrodi (vedi sez. 2). Gli strumenti utilizzati e gli apparati appositamente progettati per le analisi e caratterizzazioni producono sia dati grezzi in formato proprietario sia in formato aperto e facilmente modificabile (txt, csv, png, etc.). Poiché è stato scelto il formato JSON per la conservazione e manipolazione dei dati grezzi, con l'integrazione dei metadati correlati, sono stati preferiti i file di misure di spettroscopia di impedenza in formato .txt ottenuti con lo strumento Gamry Reference 600. Inoltre, le analisi di impedenza sono trasversali ad entrambe le linee sperimentali 3.12 e 3.13 e forniscono delle caratteristiche fondamentali dei materiali ottenuti nella 3.11, sia elettrodi che elettroliti, quali i vari contributi alla conducibilità e ai fenomeni di trasporto dei materiali. Sono state quindi definite le chiavi fondamentali che rappresentano da un lato i parametri di misura (corrente, velocità, temperatura, ecc.), dall'altro i risultati ottenuti (tensione, modulo, fase, etc.). Manca la definizione della metodologia di elaborazione del dato.

È stato quindi eseguito l'accesso all'area di storage del sistema ENEAGRID/CRESCO per il conferimento del dato sperimentale.

4 Conclusioni

L'attività ha permesso di identificare, nell'ambito della letteratura più recente, i materiali più promettenti su cui incentrare le attività di ricerca. In particolare è stato identificato un elettrolita su cui incentrare gli studi e su cui testare diverse composizioni e metodi di sintesi e sono iniziate le attività di sintesi e caratterizzazione e l'impiego dei materiali prodotti per sviluppare i nuovi metodi di sinterizzazione rapida nella linea 3.13. Per quanto riguarda gli elettrodi, sono state identificate due classi di materiali tra i più promettenti ad oggi noti e sono iniziate le sintesi e caratterizzazioni di tali materiali. Si è voluto anche ampliare l'attività cercando un elettrodo che possa lavorare in conversione della CO_2 e quindi sono iniziate le attività di sintesi di questo elettrodo e di caratterizzazione della capacità di conversione di CO_2 umidificata a syngas. In parallelo è stata avviata la collaborazione con il WP1 per l'identificazione dei dati più interessanti da conferire per la realizzazione del database.

5 Riferimenti bibliografici

1. E. Vøllestad, et al., *Mixed proton and electron conducting double perovskite anodes for stable and efficient tubular proton ceramic electrolyzers*, Nature Materials, 18 (2019) 752–759.
2. L. Lei et al., *Progress report on proton conducting solid oxidized electrolysis cells*, Advanced Functional Materials, 29 (2019) 1903805.

3. J. Kim et al, *Hybrid-solid oxide electrolysis cell: A new strategy for efficient hydrogen production*, Nano Energy, 44 (2018) 121-126.
4. L. Gan et al., *Demonstration of direct conversion of CO₂/H₂O into syngas in a symmetrical proton-conducting solid oxide electrolyzer*, Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 1170-1175.
5. H. Iwahara, H. Uchida, N. Maeda, *High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes*, J. Power Sources, 7 (1982) 293.
6. H. Iwahara, H. Uchida, I. Yamasaki, *High-temperature steam electrolysis using SrCeO₃-based proton conductive solid electrolyte*, Int. J. Hydrogen Energy 12 (1987) 73.
7. K. D. Kreuer, *Proton-Conducting Oxides*, Annu. Rev. Mater. Res., 33 (2003) 333.
8. H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira and M. Tanaka, *Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics*, Solid State Ionics, 168 (2004) 299
9. G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, R. Gerbasi, *Role of synthetic route on the transport properties of BaCe_{1-x}Y_xO₃ proton conductor*, J. Alloys Compd., 470 (2009) 477-485.
10. K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, H. Iwahara, *Protonic Conduction in Zr-Substituted BaCeO₃*, Solid State Ionics, 138 (2000) 91.
11. P. Babilo, T. Uda and S. M. Haile, J. Mater. Res., *Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity*, 22 (2007) 1322.
12. P. Babilo and S. M. Haile, *Enhanced Sintering of Yttrium - Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO*, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 2362.
13. S. Hossain et al., *A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells*, Renew. Sustain. Energy Reviews 79 (2017) 750–764
14. S. M. Haile, G. Staneff and K. H. Ryu, *Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*, J. Mater. Sci., 36 (2001) 1149
15. S. Barison et al., *High conductivity and chemical stability of BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-d} proton conductors prepared by a sol-gel method*, J. Mater. Chem., 18 (2008) 5120–5128
16. S. Li, K. Xie, *Composite Oxygen Electrode Based on LSCF and BSCF for Steam Electrolysis in a Proton-Conducting Solid Oxide Electrolyzer*, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F224
17. Z. Zhao, et al., *High- and low- temperature behaviors of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode operating under CO₂/H₂O-containing atmosphere*, Int. J. Hydrogen Energy, 38 (2013) 15361.
18. D. Huan, et al., *Investigation of real polarization resistance for electrode performance in proton-conducting electrolysis cells*, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 18508.
19. H. Ding et al., *Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production*, Nature Communications, 11 (2020) 1907.
20. X. Yue , J.T.S. Irvine, *(La,Sr)(Cr,Mn)O₃/GDC cathode for high temperature steam electrolysis and steam-carbon dioxide co-electrolysis*, Solid State Ionics 225 (2012) 131–135 .
21. X. Zang et al, *Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in high-temperature solid oxide electrolysis cells: Recent advance in cathodes*, J. Energy Chemistry 26 (2017) 839–853
22. S. Barison et al., *Novel Ru/La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} catalysts for propane reforming in IT-SOFCs*, Solid State Ionics 181 (2010) 285–291
23. L. Gan et al., *Demonstration of direct conversion of CO₂/H₂O into syngas in a symmetrical proton-conducting solid oxide electrolyzer*, Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 1170-1175.

6 Abbreviazioni ed acronimi

BCZY: BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-d}, elettrolita ceramico a condizione protonica

BGLC: Ba_{0.5}Gd_{0.8}La_{0.7}Co₂O_{6-δ}, elettrodo a conduzione mista

EDTA: acido etilendiamminotetraacetico

H-SOEC: celle elettrolitiche ad ossidi solidi a conduzione protonica

LSCM: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, elettrodo a conduzione mista

PCE: elettrolizzatori ceramici protonici

R-P: Ruddlesden-Popper

SOEC o O-SOEC: celle elettrolitiche ad ossido solido

TPB: triple phase boundary, punto di contatto tra 3 fasi