



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D3.18. Sviluppo di un database con tutti i dettagli del processo di sintesi e con tutte le caratteristiche dei materiali in termini di struttura cristallina, dimensione dei grani, composizione, stabilità

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



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D3.18. Sviluppo di un database con tutti i dettagli del processo di sintesi e con tutte le caratteristiche dei materiali in termini di struttura cristallina, dimensione dei grani, composizione, stabilità

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

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION IEMAP D3.18

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

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

Work package 3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività LA 3.12 Sviluppo di elettrodi ed elettroliti a conduzione mista protonica/elettronica e/o compositi, con diversi metodi di sintesi e caratterizzazione chimico-fisica e strutturale. Feedback alla piattaforma IEMAP

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	6
2.1 LA ₂ Ti ₂ O ₇ (LTO)	6
2.2 LA _{1.6} GD _{0.4} Ti ₂ O ₇ (LGTO).....	7
2.3 LA _{1.4} GD _{0.4} BA _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LGBT)	8
2.4 LA _{1.4} GD _{0.4} CA _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LGCT)	8
2.5 LA _{1.4} GD _{0.4} SR _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LGST).....	9
2.6 LA _{1.8} BA _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LBTO)	10
2.7 LA _{1.8} CA _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LCTO)	11
2.8 LA _{1.8} SR _{0.2} Ti ₂ O _{7-δ} (LSTO)	12
3 DATI PER PIATTAFORMA	13
4 CONCLUSIONI	13
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	13

Sommario

Avendo in mente lo scopo ultimo del progetto, ovvero di creare un'infrastruttura computazionale che permetta di facilitare lo sviluppo di materiali innovativi per il settore energetico, abbiamo scelto una strategia d'azione atta a fornire una certa mole di dati su sintesi, caratteristiche morfologiche e strutturali e performance che la piattaforma IEMAP possa sfruttare. Oltre al materiale elettrodo già iniziato a studiare nella LA 3.11, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$, è quindi stata studiata un'altra categoria di materiali.

Negli ultimi tempi, sono stati scoperti semiconduttori perovskitici come $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, che rappresentano alternative promettenti come catalizzatori per la scissione dell'acqua grazie alla loro unica struttura a perovskite bidimensionale (2D) e alla loro elevata stabilità. Negli ultimi anni, i materiali stratificati bidimensionali hanno suscitato un grande interesse nella ricerca per l'alta area superficiale specifica che solitamente possiedono.

A questo scopo, in questa linea è stata approcciata la sintesi e caratterizzazione morfologica e strutturale del titanato di lantanio ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LTO) e di diverse strategie di drogaggio di questo materiale per aumentarne la conducibilità ai fini di un suo impiego come elettrodo in elettrolizzatori ceramici.

In parallelo sono proseguite le attività iniziate nella LA3.11 e di supporto alla linea 3.13 di sintesi del conduttore protonico $\text{BaCe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-d}$ come elettrolita. Sono state prodotte diverse decine di grammi del materiale per le prove di sinterizzazione rapida effettuate nella LA3.13 ed è allo studio la sinterizzazione rapida del bi-layer elettrodo/elettrolita per la preparazione di una semicella.

1 Introduzione

Il titanato di lantano ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, LTO) è un semiconduttore perovskitico altamente stabile, noto per la propensione della sua struttura cristallina ad accettare elementi dopanti come stronzio, cromo, ferro e molti altri. Alcuni di questi dopanti hanno dimostrato di incrementare la conducibilità ionica ed elettronica nel reticolo, rendendoli potenziali materiali elettrodici per SOEC.[1,2] Nonostante la relativamente bassa conducibilità elettrica del LTO, grazie al dopaggio potrebbe emergere una variante di materiali che sia catalitica che conduttiva allo stesso tempo. Pertanto, questa famiglia di materiali è molto promettente e poco esplorata, rendendola perfetta per i nostri scopi. Rispetto al LaTiO_3 ortorombico, il $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ possiede una struttura stratificata che offre un precursore ideale per ottenere nanofogli con un'ampia area superficiale per un'elettrolisi più efficiente.

Abbiamo selezionato due elementi dopanti sostitutivi del lantano con la stessa valenza (3+), ma con diametri atomici leggermente diversi, al fine di indurre deformazioni nel reticolo cristallino (Gd e Y). Inoltre, abbiamo utilizzato altri tre elementi sostitutivi sempre del lantano, ma con valenza 2+, al fine di indurre vacanze atomiche e aumentare la conducibilità (Ba, Ca e Sr). Utilizzando la tecnica Pechini di sintesi sol-gel, abbiamo sintetizzato tutte le possibili combinazioni di questi dopaggi, come mostrato nella Figura 1.

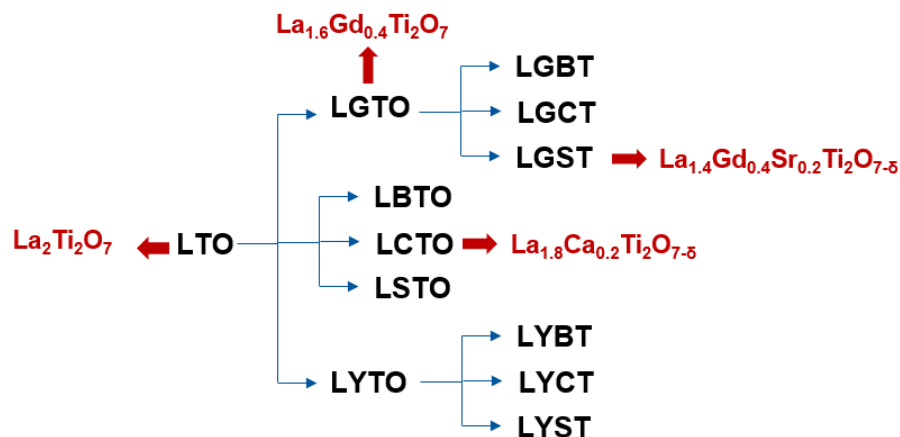


Figure 1 Questo albero concettuale mostra tutti i materiali pianificati per la sintesi. Dal semplice $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO), ai materiali dopati solo con gli atomi stechiometrici (LGTO, LYTO), a quelli dopati solo con i substechiometrici (LBTO, LCTO, LSTO) ed infine tutte le varie combinazioni.

La sintesi è stata completata per quasi tutti i materiali, ad eccezione di quelli contenenti Y per la quale è in corso e verrà completata per la caratterizzazione funzionale nella LA 3.13. Tutti i campioni mostrano la presenza di una singola fase monoclinica, come confermato dall'analisi XRD con gruppo spaziale P:21c, che corrisponde alla struttura attesa. Le analisi EDS confermano che gli elementi dopanti sono stati incorporati in modo omogeneo e completo nel reticolo.

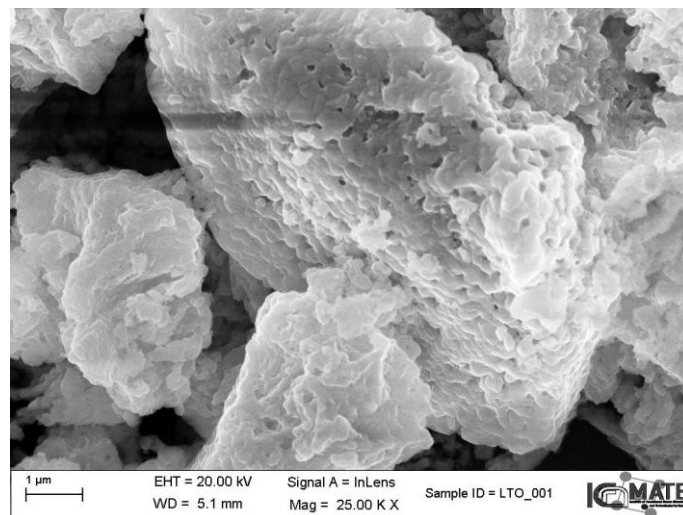
La sintesi sol-gel messa a punto prevede l'utilizzo dei sali dei metalli coinvolti come reagenti, acido citrico come molecola complessante e di glicole etilenico come specie reticolante. Il sale del Ti scelto per tutte le sintesi effettuate è il titanil acetilacetato ($\text{TiC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$), mentre per tutti gli altri metalli sono stati usati nitrati. Sono state inizialmente provate 4 temperature di calcinazione (900, 1000, 1100, 1150 °C) per 6h, ottenendo il migliore risultato di formazione della fase a 1000 °C e selezionandola dunque come temperatura adoperata in tutte le sintesi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

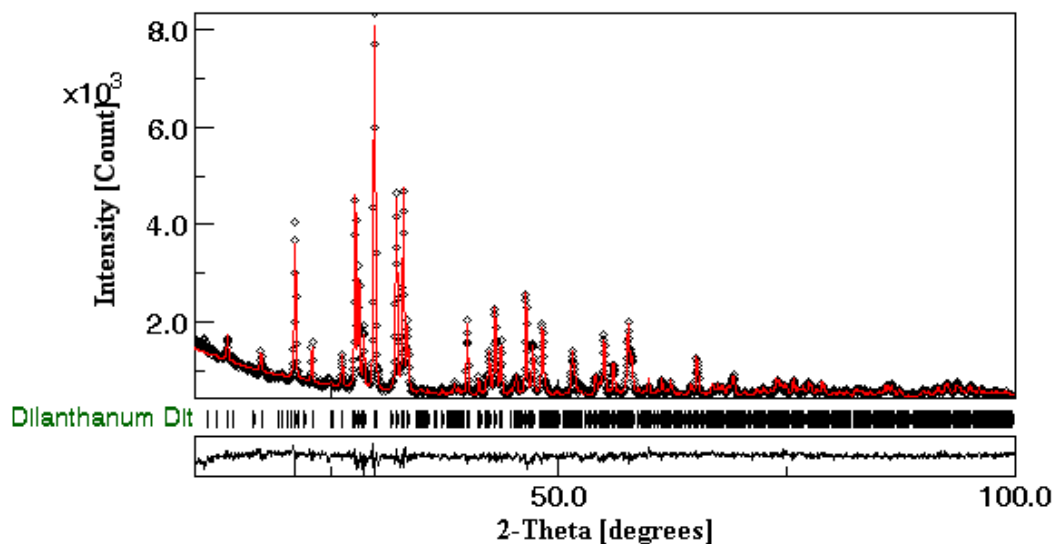
2.1 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO)

Il materiale di base privo di elementi dopanti LTO è stato sintetizzato per ottenere un campione da usare come riferimento da confrontare con le versioni dopate. La tecnica di sintesi rimarrà il più possibile invariata fra tutti i materiali al fine di ottenere campioni quanto più confrontabili fra loro.

Dalle immagini acquisite al SEM è possibile vedere un accenno di nanoporosità dovuta alla tecnica sol-gel adoperata.



Le misure XRD (vedi figura che segue) effettuate sulle polveri dopo la calcinazione a 1000 °C per 6h mostrano una fase monoclinica, con gruppo spaziale P:21c confermando la desiderata struttura stratiforme del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, e nessuna presenza della fase ortorombica LaTiO_3 .

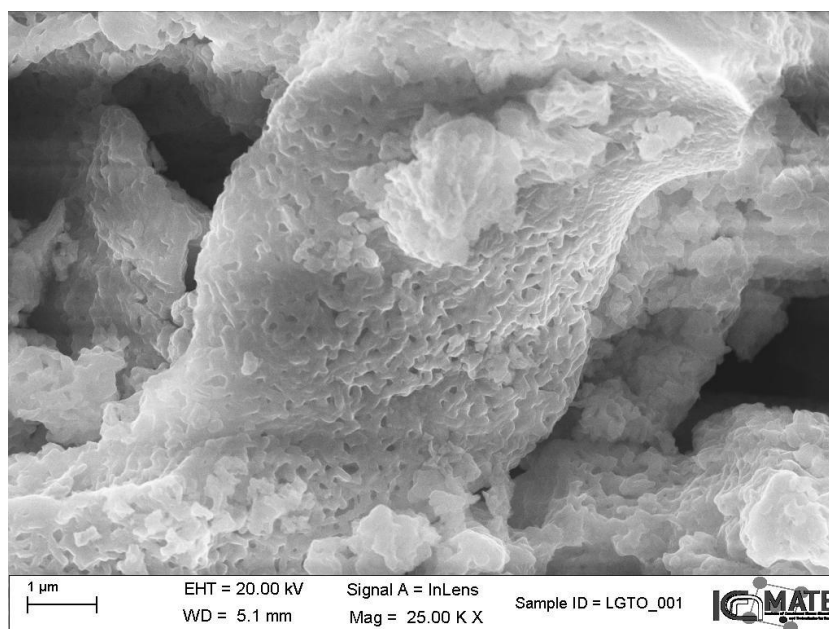


L'analisi dei dati XRD effettuata tramite ottimizzazione Rietveld mostra i parametri di cella mostrati in tabella che segue.

Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.82
b	13.01
c	5.55
γ	98.59

2.2 $La_{1.6}Gd_{0.4}Ti_2O_7$ (LGTO)

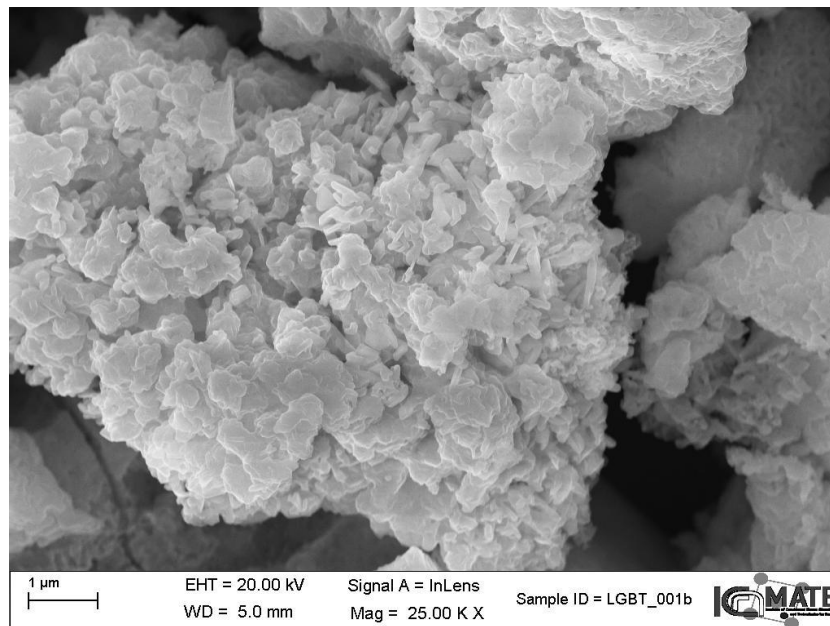
$La_{1.6}Gd_{0.4}Ti_2O_7$ (LGTO) ha la struttura del titanato precedente modificata dal gadolinio come elemento drogante, inserito per provocare una deformazione strutturale. Il gadolinio ha dimensioni leggermente maggiori del lantanio. La morfologia ottenuta è del tutto simile a quella del materiale originale e le analisi XRD mostrano che la fase e gruppo spaziale del materiale non sono stati alterati con eccezione di una leggera variazione nei parametri di cella.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.76
b	13.03
c	5.51
γ	98.81

2.3 $La_{1.4}Gd_{0.4}Ba_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGBT)

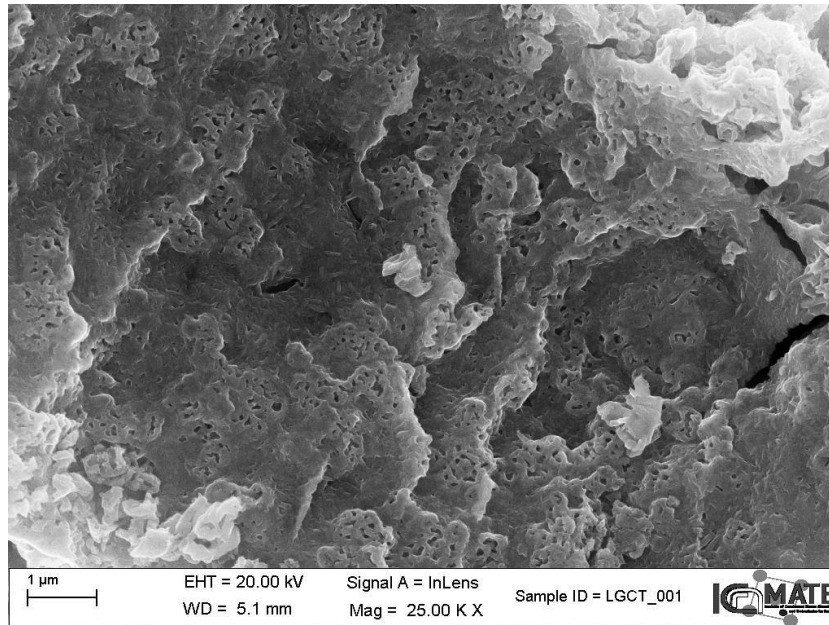
$La_{1.4}Gd_{0.4}Ba_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGBT) è l'ulteriore variante del titanato in cui sono presenti sia il dopante stechiometrico che uno sub-stechiometrico, in questo caso il Ba^{2+} , per indurre un aumento della conducibilità ionica del materiale. Le immagini SEM mostrano in questo caso una morfologia leggermente diversa. La natura 2D del materiale è visibile nel sistema di placchette coese a formare grani micrometrici. Anche in questo caso, nonostante la presenza di 3 parti su 10 di atomi sostitutivi, la fase è mantenuta e ben definita, con una minima modifica dei parametri di cella.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.77
b	13.00
c	5.52
γ	98.69

2.4 $La_{1.4}Gd_{0.4}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGCT)

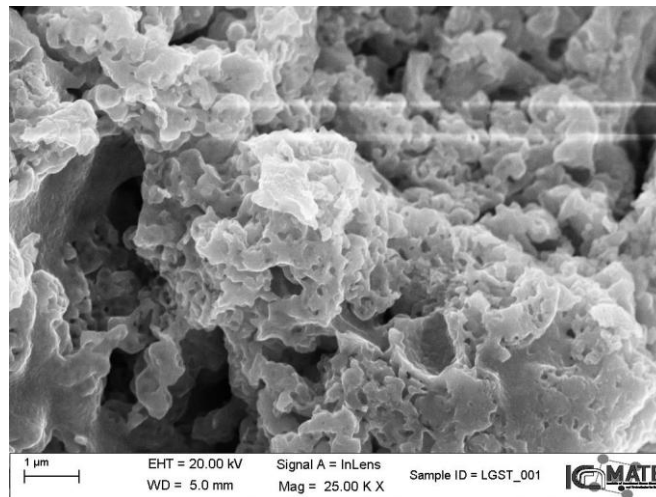
$La_{1.4}Gd_{0.4}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGCT) mostra la solita morfologia porosa data dalla tecnica di sintesi. Come dopante substechiometrico è stato scelto il Ca^{2+} . Anche in questo campione sono riconoscibili le placchette date dalla struttura 2D del cristallo monoclino P:21c. La fase è singola e ben identificabile con riscontrabile solo una leggera variazione dei parametri di cella.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.76
b	12.93
c	5.51
γ	99.20

2.5 $La_{1.4}Gd_{0.4}Sr_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGST)

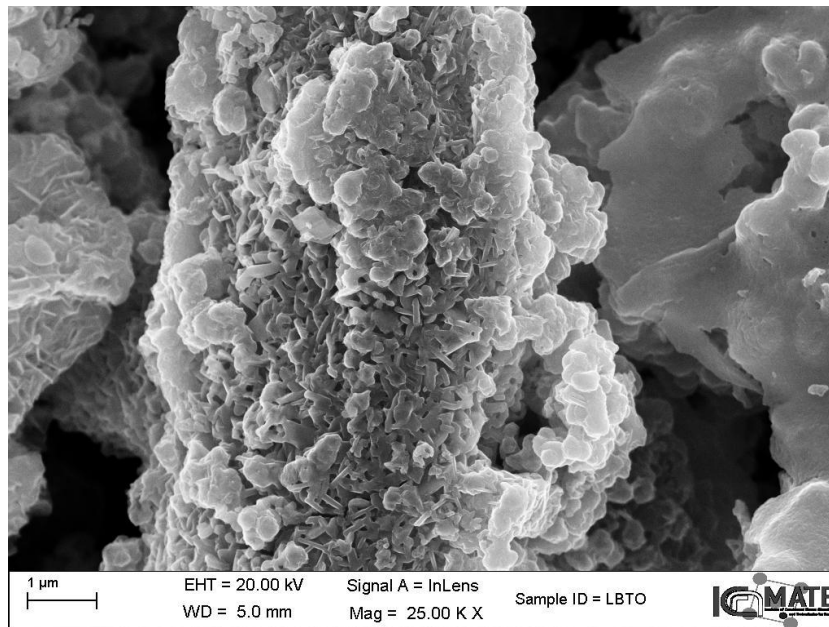
$La_{1.4}Gd_{0.4}Sr_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LGST) mostra la solita morfologia porosa data dalla tecnica di sintesi. Come dopante substechiometrico è stato scelto il Sr^{2+} . La fase è singola e ben identificabile con riscontrabile solo una leggera variazione dei parametri di cella.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.77
b	12.97
c	5.50
γ	98.29

2.6 $La_{1.8}Ba_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LBTO)

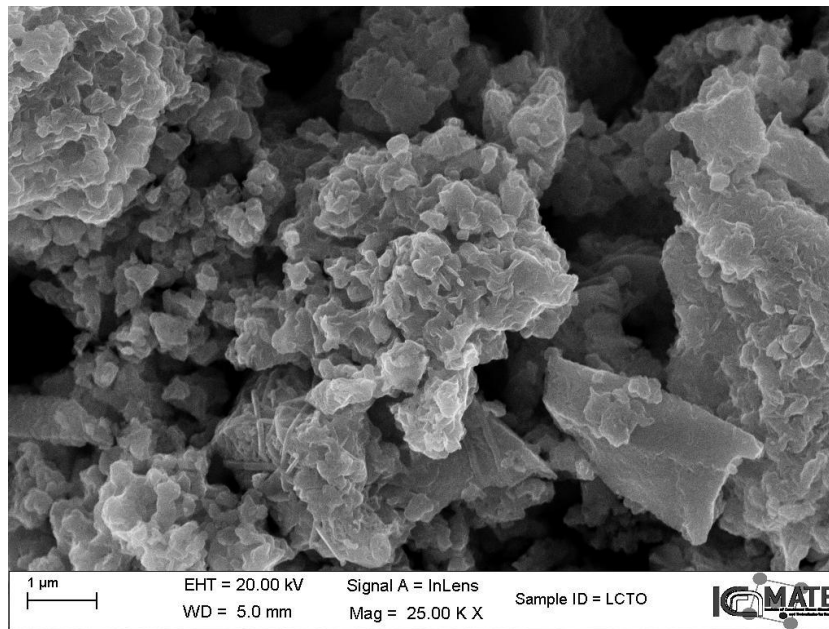
$La_{1.8}Ba_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LBTO) è la variante del materiale originale avente come dopante solo la specie sub-stechiometrica, in questo caso il Ba^{2+} . Le immagini SEM mostrano la struttura a placchette indice della corretta formazione della fase, ma alle estremità degli agglomerati sembrano esserci anomalie globulari che lasciano il sospetto della formazione di una fase secondaria. Ciò sembra essere confermato dalle analisi XRD che mostrano la formazione della fase corretta, ma con una qualità del fitting inferiore che sembra supporre la presenza di una fase secondaria in percentuale molto bassa e quindi difficile da discriminare con affinamento di Rietveld.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.82
b	12.99
c	5.54
γ	98.36

2.7 $La_{1.8}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LCTO)

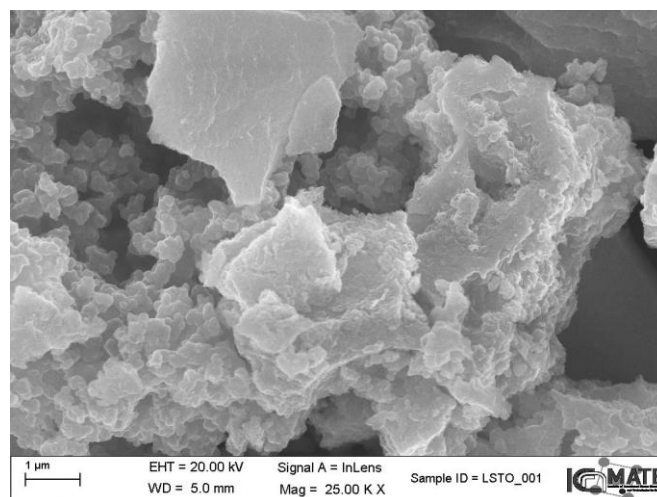
$La_{1.8}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (LCTO), in questo caso il Ca^{2+} è l'elemento dopante sub-stechiometrico. Le immagini SEM mostrano la struttura a placchette ma diversamente dai materiali precedenti sembra sia avvenuto un notevole addensamento in quanto non sono visibili strutture porose. La fase è singola e ben identificabile con riscontrabile solo una leggera variazione dei parametri di cella.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.81
b	12.96
c	5.54
γ	98.27

2.8 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LSTO)

$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (LSTO), in questo caso il Sr^{2+} è l'elemento dopante sub-stechiometrico. Le immagini SEM mostrano la struttura abbastanza densificata. Lo spettro XRD mostra la fase desiderata ma con picchi allargati.



Parametro di cella	lunghezza in Å (γ in gradi)
a	7.82
b	13.01
c	5.54
γ	98.05

3 Dati per piattaforma

Le metodologie e i dati sperimentali descritti nella linea di attività 3.12 sono propedeutici alla realizzazione del data base (DB) previsto nel WP1 e all'estrazione automatizzata dei dati.

Una volta completate le caratterizzazioni elettrochimiche di questi materiali nella linea 3.13, verranno caricate tutte le informazioni relative a parametri di sintesi, dimensione dei grani, struttura cristallina e misure di spettroscopia di impedenza in formato .txt ottenuti con lo strumento Gamry Reference 600. Le analisi di impedenza sono trasversali ad entrambe le linee sperimentali 3.12 e 3.13 e forniscono delle caratteristiche fondamentali dei materiali ottenuti, 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.).

4 Conclusioni

L'attività ha permesso di identificare, nell'ambito della letteratura più recente, una classe di materiali promettenti su cui incentrare le attività di ricerca. In particolare, si è optato per studiare vari drogaggi del titanato del lantanio al fine di avere una discreta statistica da implementare nella piattaforma. A questo scopo sono stati sintetizzati e caratterizzati 8 diversi materiali e altri 3 sono in fase di completamento, e questi andranno ad aggiungersi a quelli sviluppati nella LA3.11 e verranno testati nella LA3.13. In parallelo è stata proseguita l'attività di sintesi del materiale elettrolitico per le fasi di sinterizzazione nella LA3.13.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] D. Neagu, J.T. Irvine, *Enhancing Electronic Conductivity in Strontium Titanates through Correlated A and B-Site Doping*, Chem. Mater. 2011, 23, 1607–1617
- [2] L. Gan, L. Ye, S. Tao, K. Xie, *Titanate cathodes with enhanced electrical properties achieved via growing surface Ni particles toward efficient carbon dioxide electrolysis*, Phys.Chem.Chem.Phys., 2016, 18, 3137

6 Abbreviazioni ed acronimi

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

LBTO: $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LCTO: $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LGBT: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LGCT: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LGST: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LGTO: $\text{La}_{1.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$

LSTO: $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

LTO: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

SEM: Scanning Electron Microscopy

XRD: X-ray diffraction