

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D3.15 - “Caratteristiche dei processi di sintesi impiegati e con le proprietà dei materiali”

L.F. Liotta

**Consiglio Nazionale delle Ricerche**

D3.15 - “Caratteristiche dei processi di sintesi impiegati e con le proprietà dei materiali”

L.F. Liotta

Settembre 2022

Report IEMAP D3.15

Ministero dell’Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP

Work package: WP3 – Materiali per Elettrolizzatori

Linea di attività: LA3.10 - Sviluppo di materiali, processi e tecnologie per la riduzione elettrochimica della CO₂ ad elevate temperature

Responsabile del Progetto: Dott. Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Dott. ssa Leonarda F. Liotta (CNR ISMN)

1 Introduzione

Durante i primi 18 mesi di attività dopo un'attenta ricerca bibliografica, sono state individuate alcune composizioni perovskitiche del tipo $AA'BB'O_{3-\delta}$ considerate promettenti, in particolare, sono stati identificati due materiali a base di perovskite, con composizioni nominali sottostechiometriche, $La_{0.5}Sr_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$ e $La_{0.5}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$, che hanno caratteristiche interessanti come elettrodi per l'elettroriduzione della CO_2 . In entrambe le composizioni, la sottostechiometria del sito A favorisce la difettività di ossigeno e può favorire la conduzione ionica. Inoltre, nella prima composizione, $La_{0.5}Sr_{0.4}Fe_{0.4}Co_{0.2}Cu_{0.1}O_{3-\delta}$ il rapporto fra La, Sr e La e Fe intorno a 1 favorisce la formazione di una perovskite a strati del tipo $AA'BO_4$, dove gli strati di AO e A'O (Rock salt structure) sono alternati a strati di perovskite ABO_3 e questo potrebbe incrementare l'affinità del catodo con la CO_2 . Il rame in sostituzione di Fe al sito B ha un effetto positivo nelle proprietà elettrochimiche e catalitiche della perovskite. Per la preparazione delle polveri con queste composizioni nominali si è utilizzata la solution combustion synthesis utilizzando acido citrico, come riducente, agente chelante e stampo microstrutturale, e i nitrati dei cationi metallici come ossidanti. Tale metodo è stato messo a confronto con quello sol-gel citrato.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodo di sintesi e materiali prodotti

Nella figura sottostante (**Figura 1**) sono riportati gli step principali di entrambe le metodologie ed i vantaggi:

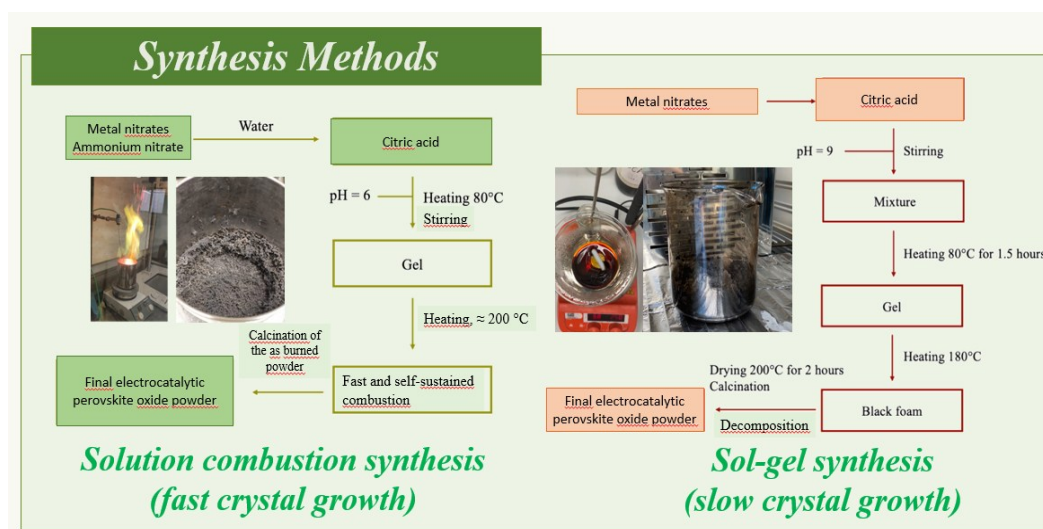


Figura 1. Principali steps di sintesi della metodologia SCS e sol-gel citrato.

Con il metodo sol-gel citrato è stato preparato un ulteriore materiale catodico, con composizione base $La_{0.5}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ che è stato confrontato con un campione di riferimento $La_{0.5}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (PRAXAIR).

Tutti i materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite tecnica XRD ed affinamento strutturale Rietveld, inoltre, è stata effettuata una caratterizzazione morfologica preliminare di una polvere, sono state messe a punto le condizioni sperimentali per la caratterizzazione della riducibilità, dei campioni, tramite tecnica TPR. E' stata sintetizzata una polvere di ossido di cerio drogato con samario con composizione $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ (SDC:

“Samaria doped with Ceria”), da usare come elettrolita, ed è stata preparata la prima semicella per testare le proprietà elettrochimiche di base (prove preliminari di riduzione ORR e CO₂ RR). Tali prove hanno evidenziato che la sottostechiometria al sito A, sebbene consenta di attivare velocemente O₂ e CO₂ sulle vacanze, non ha un effetto benefico nella riduzione della CO₂ che rimane fortemente chemisorbita e reagisce lentamente.

Sulla base dei risultati ottenuti nei primi 12 mesi di progetto, negli ulteriori 6 mesi, sono state ulteriormente studiate composizioni a struttura tipo perovskite ABO₃ per le quali è stata variata sia la composizione del sito B che quella dell’ossigeno attraverso l’introduzione del fluoro. Rispetto al primo anno durante il quale si è valutato l’effetto della sottostechiometria nel sito A, nel secondo anno sono state preparate polveri stechiometriche sia in A che nel sito B. La scelta è stata una conseguenza dei primi test elettrochimici in aria che mostrano chiaramente una maggiore resistenza specifica per area nel caso di un materiale sottostechiometrico rispetto al corrispettivo stechiometrico (**Figura 2**). È noto in letteratura che l’introduzione dello Sr(II) nel sito A della lantanio ferrite, LaFeO₃, promuova la formazione di vacanze di ossigeno con effetti positivi sulla conduzione ionica-elettronica, caratteristica essenziale per questa classe di elettrocatalizzatori. L’attività elettrocatalitica verso l’anidride carbonica è principalmente dominata dai metalli di transizione presenti nel sito B e dalle vacanze di ossigeno presenti nel materiale quali siti attivi per la CO₂ [1,2]. A tal fine sono state analizzate lantanio ferriti drogati in B con Co, Cu e Ni. Il drogaggio con due diversi droganti, in generali, sembra permetta di promuovere la conversione della CO₂ con notevole riduzione delle resistenza di polarizzazione. La scelta di introdurre il nickel e il rame nella perovskite in basse percentuali è legata alla loro nota attività catalitica nei confronti della riduzione della CO₂ ma anche alla necessità di trovare una soluzione alla formazione di fasi secondarie indesiderate che disattivino il catalizzatore [3-6]. A ciò è stato associato lo studio dell’effetto del fluoro come drogante in grado di promuovere la formazione di vacanze di ossigeno con effetti benefici sia a livello di conduzione che di chemisorbimento dell’anidride carbonica [6-8].

Alla luce di tali osservazioni, sono state studiate le seguenti composizioni: La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Cu_{0.1}O₃, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Cu_{0.1}O_{2.9}F_{0.1}, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Cu_{0.1}O_{2.8}F_{0.2}, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Ni_{0.1}O₃, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Ni_{0.1}O_{2.9}F_{0.1}, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.2}Ni_{0.1}O_{2.8}F_{0.2}, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{2.9}F_{0.1}, La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{2.8}F_{0.2}. Tutte le composizioni sono state preparate utilizzando sia la solution combustion synthesis (SCS) che con il metodo del citrato. Per quanto concerne la SCS, la sintesi è stata ottimizzata nei suoi parametri specifici al fine di poter standardizzare un metodo preparativo per questa classe di elettrodi. In dettaglio è stato identificato l’acido citrico, come riducente, agente chelante e stampo microstrutturale, e i nitrati dei cationi metallici come ossidanti. Il rapporto in moli tra riducente e metalli è stato fissato a due, mentre quello tra riducenti e ossidanti a 1.7 [9].

Per quanto riguarda le sintesi con il metodo del citrato, adoperato come complessante dei cationi metallici, il rapporto moli di acido citrico/moli dei metalli è stato settato a 1.5, mentre il pH della soluzione è stato innalzato a 9 per aggiunta di una soluzione ammoniacale.

Tutte le polveri sintetizzate (sia con il metodo SCS che con citrato) sono state trattate termicamente a 900°C in aria e saranno caratterizzate al termine del progetto tramite XRD, TPR, TGA and EIS. Come riportato in **Tabella 1**, i dati strutturali ottenuti tramite analisi Rietveld dei pattern di diffrazione indicano che le tecniche di sintesi adoperate associate al trattamento termico permettono di ottenere fasi singole di ossidi a struttura tipo-perovskite tranne per la composizione La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{2.8}F_{0.2} indipendentemente dalla tecnica di sintesi adoperata. Questo indica che non è possibile la totale introduzione del 2% di fluoro nella perovskite con conseguente formazione di una fase secondaria attribuita qualitativamente a SrF₂/LaF₃.

Tabella 1

Composizione	Struttura	Parametri reticolari (Å)	Volume cella (Å ³)	Crystal size (nm)	Microstruttura
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ - SCS	R-3c	a=b= 5.49903 c=13.38426	350.51	275	5610
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O ₃ - Citrato	R-3c	a=b= 5,49696 c=13,39341	350.48	114	5405
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.7} Co _{0.1} Cu _{0.1} O ₃ - SCS	R-3c	a=b= 5,4913 c= 13,3609	348.92	182	2588
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.7} Co _{0.1} Cu _{0.1} O ₃ - Citrato	R-3c	a=b= 5,48885 c= 13,371	348.86	217	4442
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.7} Co _{0.1} Ni _{0.1} O ₃ - SCS	R-3c	a=b= 5,48569 c= 13,35878	348.45	188	4952
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{2.9} Fo ₁ - SCS	R-3c	a=b= 5,50041 c= 13,38903	350.81	164	7584
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{2.8} Fo ₂ - SCS	R-3c	a=b= 5,5094 c= 13,40587	352.40	-	-
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{2.9} Fo ₁ - Citrato	R-3c	a=b= 5,4796 c= 13,48244	350.59	113	4947
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{2.8} Fo ₂ - Citrato	R-3c	a=b= 5,50138 c= 13,39256	351.03	-	-

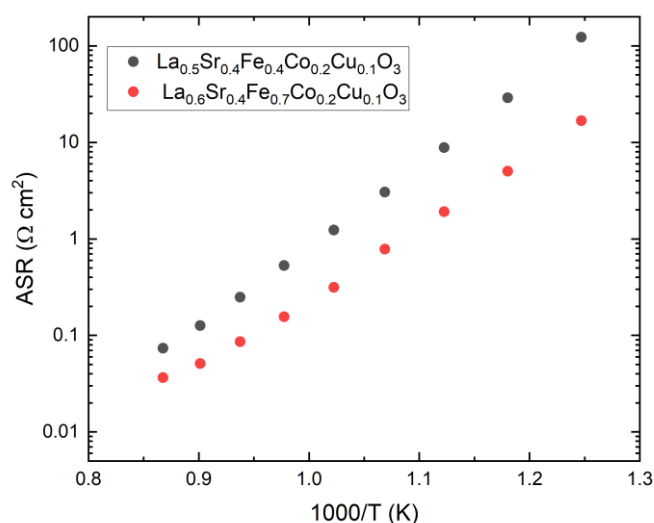


Figura 2. ASR del composto non stechiometrico contenente rame (nero) e del composto stechiometrico contenente rame (rosso).

Per quanto concerne la realizzazione delle membrane elettrodiche sottoforma di semicelle button cells due aspetti sono stati ottimizzati: i) la preparazione di pellet elettrolitiche ad elevata densità; ii) la deposizione del materiale elettrodico. La sintesi dell'elettrolita era stata sviluppata durante il primo anno, in dettaglio l'ossido di cerio drogato con il 20 at% di samario, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂, è stato preparato tramite SCS utilizzando il

saccarosio come fuel di sintesi e i nitrati dei cationi metallici come ossidanti. Il materiale così ottenuto è trattato in aria a 500°C, durante il secondo anno è stato pressato isostaticamente utilizzando uno stampo circolare di 13 mm e una pressa idraulica a 35KPa (**Figura 3a**). Le pellet così preparate sono state sinterizzate in aria a 1250°C per 10h (**Figura 3b**). Nell'ottica di ridurre i tempi e i costi per i processi di sinterizzazione sono stati condotti dei test di sinterizzazione a temperatura più alta quale 1300°C per tempi minori 4h e 5h, tuttavia i risultati sono stati fallimentari in quanto hanno portato a *pellets* con crepe e/o con minor densificazione. La densità relativa finale per le pellets così preparate è circa 88 %.

Sulle pellet densificate sono stati depositati i materiali elettrodi (**Figura 4**) attraverso la preparazione di opportune miscele di polvere, PEG20.000 ed etanolo. La procedura di deposizione è stata ottimizzata in modo tale ad essere adattata ai vari materiali elettrodi preparati indipendentemente dalla densità e bagnabilità mostrata. La miscela di polvere, PEG ed etanolo necessita trattamento in bagno di ultrasuoni prima di essere depositato su una faccia per volta. Per favorire l'adesione della miscela e per garantire un unico trattamento termico ad elevate temperature, si è reso necessario un pretrattamento a 160°C in aria. Il trattamento finale di consolidamento della semicella è stato così razionalizzato a 900°C in aria, la quale temperatura garantisce sia la stabilità strutturale dell'elettrocatalizzatore sia una adeguata porosità che garantisca l'opportuna diffusione del gas durante i test elettrochimici.

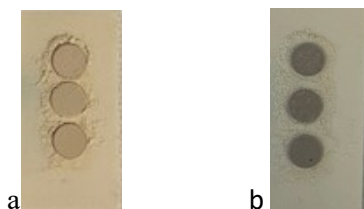


Figura 3. Pellets pre-sinterizzazione (a); pellets sinterizzate (b)

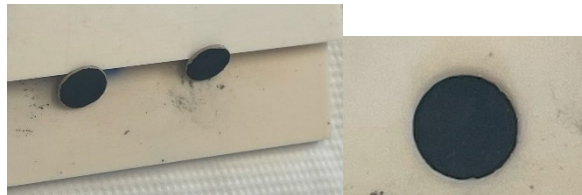
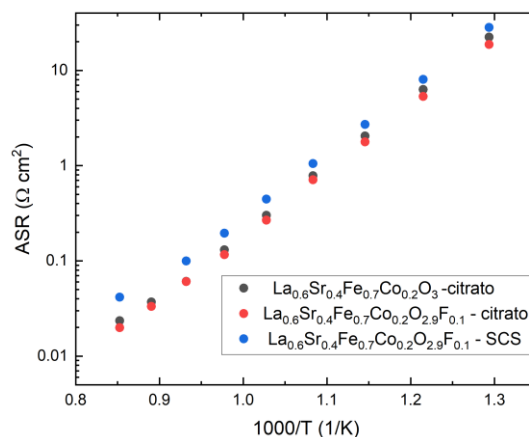


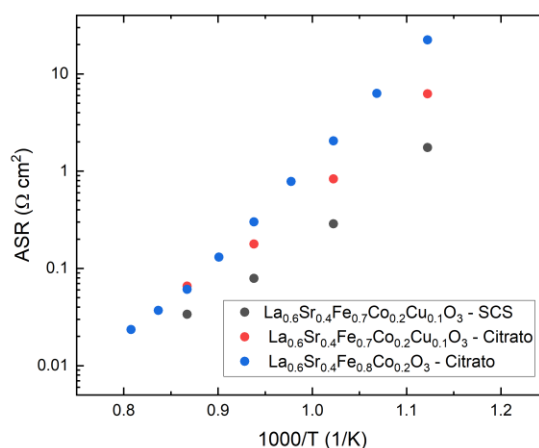
Figura 4. Esempio di button cell con materiale elettrodo depositato su entrambe le facce

2.2 Caratterizzazione funzionale

Per le composizioni studiate durante i primi 18 mesi di progetto è stata pianificata la valutazione delle resistenze specifiche per area (ASR) delle semicelle con le relative energie di attivazione attraverso studi di spettroscopia d'impedenza elettrochimica sia in aria che in anidride carbonica tra circa 900-500°C. I test in aria sono propedeutici allo studio successivo in anidride carbonica e sono già stati avviati durante il secondo anno ma si completeranno durante il terzo anno unitamente ai test in CO₂. Gli effetti del drogaggio con fluoro sono visibili in **Figura 5a** e indicano un lieve miglioramento delle ASR in aria su tutto l'ampio spettro di temperature studiato. Un'analisi più esaustiva sarà possibile solo al completamento dei test in aria e in CO₂. In **Figura 5b** è invece visibile come il composto senza rame sia caratterizzato da una maggiore ASR mettendo in risalto l'effetto positivo del co-drogaggio nel sito B con cobalto e rame. I diversi andamenti sono dovuti a una diversa energia di attivazione, dunque la presenza del rame nella lantanio ferrite non solo riduce la resistenza di polarizzazione, ma ha effetti sul meccanismo di conduzione. È possibile notare anche un effetto della sintesi sulle resistenze di polarizzazione probabilmente dovuti agli effetti microstrutturali dell'elettrodo.



a)



b)

Figura 5. Confronto tra ASR dei composti contenenti fluoro e quello in assenza di fluoro (a); confronto tra ASR dei composti contenenti rame e quello in assenza di rame.

A causa di un guasto ai massflow controllers per regolare il flusso di CO₂ e ritardata consegna della nuova strumentazione, non è stato possibile effettuare una campagna di misure elettrochimiche di riduzione della CO₂ sui composti di cui sopra. Pertanto, si è proceduto ad effettuare delle analisi di assorbimento/desorbimento di CO₂ in funzione della temperatura, onde studiare l'interazione del gas con i materiali. A tale scopo è stata utilizzata una bilancia termogravimetrica per valutare le variazioni in peso dei campioni in funzione dell'atmosfera di reazione.

Il metodo di analisi messo a punto, denominato "CO₂ capture", è di seguito riportato e comporta vari steps di reazione:

Method: CO2 capture.
 dt 1.00 s
 [1] 25.0..650.0 °C, 10.00 K/min, N2 50.0 ml/min
 [2] 650.0 °C, 30.00 min CO2 50.0 ml/min
 [3] 650.0..800.0 °C, 10.00 K/min N2 50.0 ml/min
 [4] 800.0 °C, 10.00 min N2 50.0 ml/min
 [5] 800.0..650.0 °C, -10.00 K/min N2 50.0 ml/min
 [6] 650.0 °C, 30.00 min CO2 50.0 ml/min
 [7] 650.0..800.0 °C, 10.00 K/min N2 50.0 ml/min
 [8] 800.0 °C, 10.00 min N2 50.0 ml/min
 Synchronization enabled

Le prime misure effettuate hanno messo a confronto i campioni preparati tramite SCS, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ -SCS (indicato come LSCF_SCS), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.9}\text{F}_{0.1}$ -SCS (LSCF-F1_SCS), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ -SCS (LSCF-F2_SCS).

Come riportato nella **Figura 6**, entrambi i campioni LSCF-F1_SCS ed LSCF-F2_SCS mostrano negli steps 2 e 6 un maggiore incremento in peso, in seguito al chemisorbimento della CO_2 , rispetto alla perovskite non modificata. L'andamento è riproducibile. Sono in corso ulteriori misure per confermare gli andamenti e verificare tramite analisi con quadrupolo di massa che le variazioni in peso corrispondano soltanto ad assorbimento/desorbimento di CO_2 .

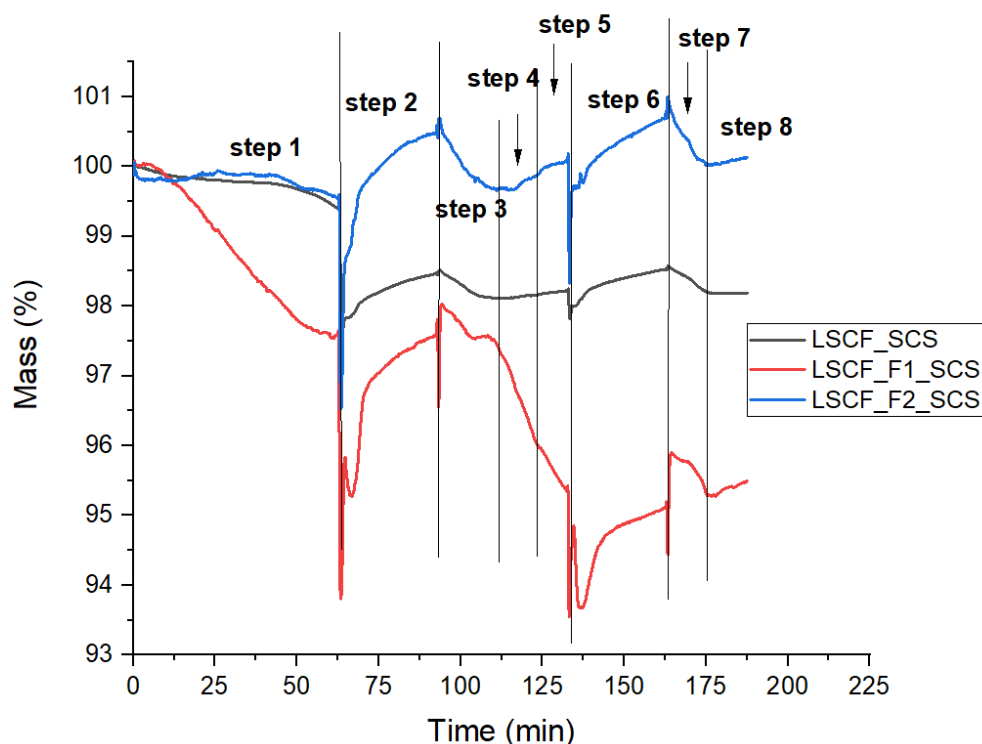


Figura 6. Profili TGA di tre campioni preparati con il metodo SCS in funzione dell'atmosfera di reazione e della temperatura (vedi metodo "CO₂ capture").

2.3 Livello di innovazione

Lo studio di perovskiti drogate con fluoro, dove O è parzialmente sostituito da F, per la riduzione elettrochimica della CO_2 rappresenta una assoluta novità, grazie alla loro elevata capacità di adsorbimento di CO_2 dovuta alla concentrazione difettiva di ossigeno in superficie.

3 Conclusioni

Nel presente report sono stati messi a confronto i parametri di sintesi via Solution Combustion Synthesis (SCS) e sol-gel citrato di materiali catodici con struttura perovskitica a base di $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, opportunamente modificati al sito B, con introduzione di Cu/Ni, oppure con introduzione del F per aumentare le vacanze di ossigeno, oppure in difetto di Sr (sottostechiometria al sito A). I dati strutturali ottenuti tramite analisi Rietveld dei pattern di diffrazione hanno indicato che entrambe le tecniche di sintesi adoperate associate al trattamento termico permettono di ottenere fasi singole di ossidi a struttura tipo-perovskite, tranne per la composizione $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.8}\text{F}_{0.2}$. Infatti, la contrazione del reticolo cristallino non consente l'introduzione del 2% di fluoro, (che risulta essere troppo). Si osserva quindi formazione di fasi secondarie attribuite a $\text{SrF}_2/\text{LaF}_3$. Sulla base di tali risultati si procederà focalizzando l'attenzione su materiali con composizione $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{2.9}\text{F}_{0.1}$.

Quanto sopra riportato ha consentito di redigere con ricchezza di dati il deliverable su **“Caratteristiche dei processi di sintesi impiegati e con le proprietà dei materiali”**

4 Contributo alla diffusione

Stands espositivi a: La Notte Europea dei Ricercatori Sharper 2022, 30 Settembre 2022, Palermo;

5 Bibliografia

1. Y. Jiang, F. Chen, C. Xia Journal of Power Sources **493**, 2021, 229713.
2. S. Wang, B. Qian, Y. Tang, Q. Ni, Y. Zheng, H. Chen, L. Ge, H. Yang Electrochimica Acta **439**, 2023, 141659.
3. D. Xu, K. Li, B. Jia, W. Sun, W. Zhang, X. Liu, T. Ma Carbon Energy **5**, 2022.
4. C. Yin, Q. Li, J. Zheng, Y. Ni, H. Wu, A.L. Kjøniksen, C. Liu, Y. Lei, Y. Zhang Advanced Powder Materials **1**, 2022, 100055.
5. A. I. Tsiotsias, B. Ehrhardt, B. Rudolph, L. Nodari, S. Kim, W. Jung, N. D. Charisiou, M. A. Goula, S. Mascotto ACS Nano **2022**, *16*, 6, 8904–8916.
6. S. Hu, J. Li, Y. Zeng, J. Pu, B. Chi Physical Chemistry Chemical Physics, **25**, 2023, 5926-5941.
7. C. Yang, Y. Tian, J. Pu, B. Chi ACS Sustainable Chemistry & Engineering **10**, 2022, 2.
8. J. Gao, Y. Liu, Y. Gao, M. Yuan, Z. Wang, Z. Lü, Q. Li, B. Wei Chemical Engineering Journal **452**, 2023, 139584.
9. F. Deganello, A. K. Tyagi Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **64**, 2018, 23-61.