



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D3.19 - Parametri dei processi impiegati per la formatura di elettroliti ed elettrodi per PCE e caratterizzazione di materiali e semicelle

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

D3.19 - Parametri dei processi impiegati per la formatura di elettroliti ed elettrodi per PCE e caratterizzazione di materiali e semicelle

S. Boldrini, A. Ferrario, S. Fasolin, J. Isopi (CNR)

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 – III annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package 3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività 3.13: Analisi e screening di metodi di formatura semplificata e innovativa di elettroliti ed elettrodi e caratterizzazione di proprietà di materiali e semicelle. Feedback a piattaforma

Responsabile del Progetto: Massimo Celino - ENEA

Responsabile della LA: Stefano Boldrini – CNR ICMATE

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
1.1 SINTESI DEL BCZY	6
1.2 ULTRA-FAST HIGH TEMPERATURE SINTERING (UHS).....	6
1.2.1 <i>Messa a punto della tecnica</i>	6
1.2.2 <i>Caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni</i>	9
1.2.3 <i>Caratterizzazione elettrica</i>	11
1.3 COLD SINTERING	15
1.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTRODI	17
1.5 INTERFACCIA PIATTAFORMA IEMAP	18
2 CONCLUSIONI.....	20
3 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

Sommario

In questo Deliverable si riportano i parametri dei processi di sinterizzazione veloce (Ultra-fast High temperature e Cold sintering) che sono stati testati in questa linea di attività per la formatura di elettroliti ed elettrodi per elettrolizzatori ceramici a conduzione protonica e la caratterizzazione dei materiali più promettenti ottenuti. Più dettagli sui vari test realizzati sono riportati nel database del Deliverable 3.20.

Introduzione

Per implementare un'economia dell'idrogeno, è necessario un grande sforzo nello sviluppo di tecnologie di produzione dell'idrogeno, in particolare l'elettrolisi dell'acqua combinata con fonti rinnovabili. Tra le diverse tecnologie di elettrolisi, i sistemi elettrolitici ad ossido solido (SOEC) presentano eccellenti vantaggi come elevate velocità di reazione e basse tensioni di esercizio rispetto ad altre tecnologie.¹

L'elevata resistenza protonica a bassa temperatura dell'elettrolita solido è il problema principale per ridurre le temperature di esercizio degli SOEC, tipicamente maggiori di 700-800°C. Per abbassare le temperature di esercizio degli elettrolizzatori ad ossido solido a temperature intermedie (500-700°C) vengono impiegati tipicamente ceramici a conduzione protonica (Proton Conducting Electrolyzer, PCE), che sono un'alternativa interessante grazie al loro basso impatto ambientale e all'elevata efficienza energetica. Tra gli elettroliti a conduzione protonica finora studiati, i cerati di bario drogati sono risultati i più promettenti, per la loro compatibilità con lo zolfo, la bassa energia di attivazione e l'elevata conduttività protonica nell'intervallo di temperatura 400 - 700 °C. In particolare, l'elevata conduttività dei cerati e la stabilità chimica degli zirconati possono essere combinate in una soluzione solida tra BaCeO₃ e BaZrO₃ drogati.²

Per ottenere tali materiali ceramici densi, con basse resistività di bulk e bordo grano, sono tipicamente necessarie alte temperature di sinterizzazione, da 1400 °C a 1600 °C, per tempi molto lunghi. Tuttavia, è noto che l'esposizione prolungata del materiale a temperature elevate provoca l'evaporazione di BaO, che riduce la conduttività.³ Inoltre, la sinterizzazione convenzionale per lunghi periodi, normalmente decine di ore, richiede molta energia.

In questa linea di attività si sono volute esplorare due tecniche di sinterizzazione veloci di recente apparse in letteratura, implementare la strumentazione necessaria e ottimizzare le procedure per questi ceramici a conduzione protonica. Una recente tecnica di sinterizzazione, la Ultra-fast High temperature Sintering (UHS), può essere la chiave sia per il risparmio energetico che per prevenire la perdita di BaO. Infatti, questa tecnica consiste nel rapido riscaldamento e raffreddamento del campione, entro poche decine di secondi, mediante riscaldamento Joule di fogli di grafite che racchiudono il campione da sinterizzare.⁴ Questo processo di sinterizzazione permette velocità di riscaldamento estremamente elevate (fino a oltre 100 °C s⁻¹) e temperature elevate (fino a 2000 °C). La tecnica ha già dimostrato di portare a pellet densi in decine di secondi con diversi materiali ceramici^{5,6} o metallici.⁷

Un'altra tecnica comparsa di recente in letteratura è il cold sintering (CS).⁸ Il processo funziona utilizzando una piccola quantità di un solvente (spesso acqua) per idratare o sciogliere parzialmente la superficie delle polveri di partenza, creando una soluzione sovrassatura attorno a ciascuna particella. La polvere idratata viene quindi pressata uniassialmente e simultaneamente riscaldata a una temperatura in genere compresa tra 120 e 300 °C. La pressatura consente alle particelle idratate di fluire l'una attorno all'altra, creando un materiale altamente compattato. La presenza del solvente e la sua rimozione tramite riscaldamento favorisce la diffusione di materiale a bordo grano e la conseguente densificazione delle polveri di partenza.

La linea è andata in estrema sinergia con le LA 3.11 e 3.12, dove sono state sintetizzate le polveri del materiale elettrolitico (BaCe_{0.65}Zr_{0.20}Y_{0.15}O_{3-d}, BCZY) con cui testare le due tecniche di sinterizzazione e i materiali elettrodi.

¹ G. Min, S. Choi, J. Hong, Applied Energy 328 (2022) 120145.

² S. Barison, M. Battagliarin, T. Cavallin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, S. Boldrini, L. Malavasi, R. Gerbasi, J. Mater. Chem. 18 (2008) 5120–5128.

³ S.M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1149–1160

⁴ C. Wang, W. Ping, et al., Science 368 (2020) 521–526.

⁵ J. Dong, V et al. Scripta Materialia 203 (2021) 114076.

⁶ D. Wang, X. Wang, C. Xu, Z. Fu, J. Zhang, AIP Advances 10 (2020) 25223.

⁷ C. Wang, W. Zhong, et al., Advanced Science 8 (2021) 2004229.

⁸ R. Boston et al., RSC Advances, 8 (2018) 20372

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Sintesi del BCZY

L'ossido misto a struttura perovskitica avente composizione $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) è stato sintetizzato secondo due diverse metodologie.

La prima è la sintesi a stato solido (SSR), che prevede la miscelazione degli ossidi precursori introdotti, secondo le quantità desiderate per ottenere la stechiometria finale, dentro a giare con biglie, agitate per mezzo di un mulino planetario. Le miscele di polveri ottenute vengono in seguito calcinate a temperature comprese tra i 1000°C e 1200°C per ottenere la fase finale. Le granulometrie ottenute mediante questa tipologia di sintesi sono dell'ordine del micron.

La seconda modalità è la sintesi sol-gel secondo Pechini (SGP) che utilizza una soluzione acquosa di nitrati dei metalli desiderati nella composizione finale, opportunamente chelati e reticolati. La progressiva evaporazione della matrice, porta alla formazione di un gel che viene in seguito pirolizzato e che consente di ottenere una sorta di spugna che una volta calcinata fornisce polveri di granulometria nanometrica.

Più nel dettaglio, i materiali di partenza erano $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ come precursori metallici, acido etilendiamminotetraacetico (EDTA) come agente complessante e glicole etilenico come agente polimerizzante. Il contenuto di acqua del sale di zirconio è stato determinato mediante analisi termogravimetrica. È stato aggiunto idrossido di ammonio per promuovere la dissoluzione dell'EDTA in acqua deionizzata. Una quantità pesata di nitrato di bario è stata prima sciolta in acqua deionizzata a 80 °C. Quindi, una soluzione acquosa di EDTA e ammoniaca (pH 9-10) è stata aggiunta goccia a goccia alla soluzione di bario (soluzione A). In un becher Becker separato, quantità stechiometriche di sali di nitrato di cerio, zirconio e ittrio sono state sciolte in acqua deionizzata (soluzione B). La soluzione B è stata quindi aggiunta goccia a goccia alla soluzione A per evitare precipitazioni irreversibili. La soluzione ottenuta è stata quindi agitata per una notte a 80 °C per garantire l'omogeneizzazione. Dopo 20 ore, l'acqua è stata lentamente evaporata, dando origine a un gel giallo-marrone, anch'esso lentamente essiccato a 140 °C. Il gel essiccato è stato pirolizzato in un trattamento termico in due fasi a 300 °C e 550 °C in aria, entrambi per 3 ore. Le temperature dei trattamenti termici sono state scelte in base ad analisi termogravimetriche. Le polveri precursori ottenute sono state calcinate in aria a 1150 °C per 6 ore.

1.2 Ultra-fast high temperature sintering (UHS)

1.2.1 Messa a punto della tecnica

Il principio della tecnica è riportato da C. Wang et al.⁴ e riportato in figura 1. La tecnica prevede di operare in una camera in atmosfera inerte, in cui il componente da sinterizzare viene inserito tra due fogli di grafite che subiscono un rapidissimo riscaldamento Joule.

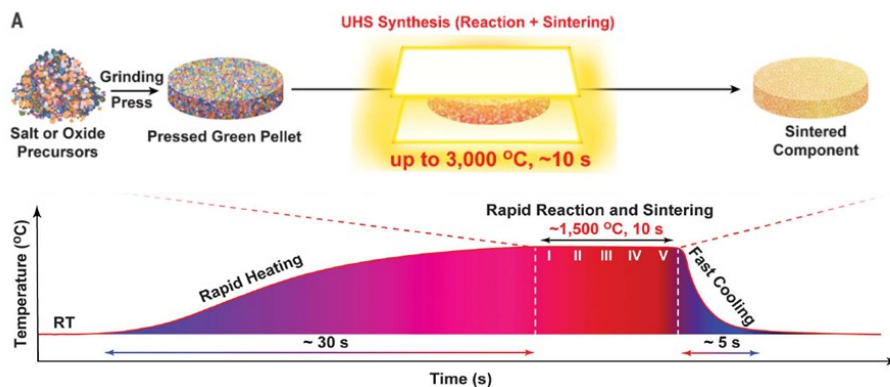


Figura 1. Schema di funzionamento della tecnica UHS, da C. Wang et al., Science 368, 521–526 (2020).

La nostra dotazione per il processo UHS è composta da due fogli di grafite spessi 200 μm (TGP-H-60, Toray) con un'area di riscaldamento di circa 20 x 15 mm^2 , bloccati tra piastre di ceramica e rame. Le piastre di rame sono collegate a una fonte di alimentazione CC. Sono stati utilizzati due schermi metallici riflettenti, sopra e sotto i fogli di grafite, per uniformare la temperatura. Il tutto è stato inserito in una camera, che si osserva in figura 2.

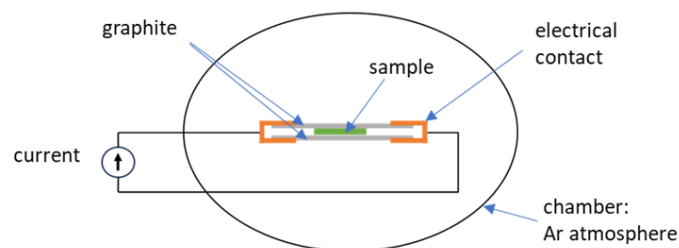


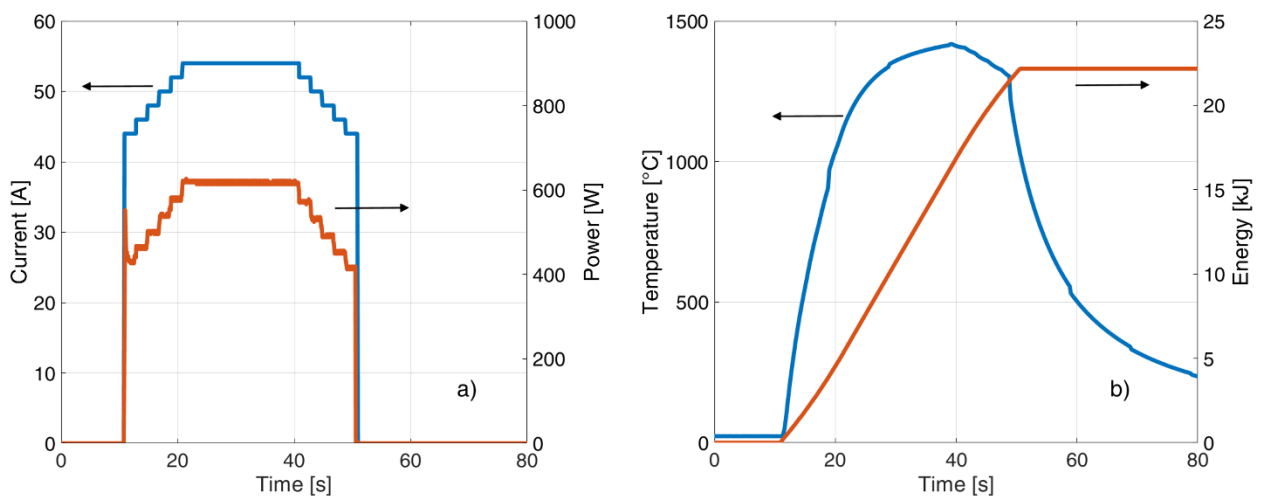
Figura 2. Schema dell'apparato UHS (sopra) e foto della dotazione (sotto) in cui si osserva la camera da vuoto collegata alla pompa e sulla destra in basso i fogli di grafite tra piastre ceramiche.

Per eseguire la calibrazione della temperatura, una termocoppia di tipo S è stata posizionata tra i fogli di grafite al posto del campione. La calibrazione è stata utilizzata al posto della misurazione diretta per evitare il gradiente termico nel campione e una valutazione della temperatura imprecisa dovuta a una posizione errata. Da misurazioni ripetute, si può stimare un'incertezza di poche decine di gradi. Dalla curva di calibrazione è stato scelto un intervallo di potenza applicata di 550-650 W per impostare le temperature dell'esperimento vicine o superiori alla temperatura di sinterizzazione convenzionale. Per la produzione di pellet densi mediante UHS sono state usate polveri di BCZY sintetizzate via sol-gel.

La messa a punto del processo è stata molto lunga e ha richiesto decine di prove per trovare la temperatura e le rampe di riscaldamento e raffreddamento ideali per ottenere dei campioni densi, meccanicamente stabili e senza cricche.

Dopo tali prove, la procedura ottimizzata per ottenere pellet di BCZY densi sono descritte in seguito.

- Le polveri di BCZY vengono caricate in uno stampo e pressate a 300 MPa per ottenere pellet compatti.
- I pellet così ottenuti vengono caricati nel sistema UHS, tra due sottili fogli di grafite. Il tutto viene sigillato dentro una camera in cui, per mezzo di una pompa a membrana, si ottiene il vuoto e poi viene introdotto in camera Argon e fatto fluire durante il processo.
- Il riscaldamento Joule dei fogli di grafite è stato eseguito applicando una corrente continua nell'intervallo 50 - 60 A. Nei test preliminari, un profilo di corrente a singolo passaggio ha portato a un controllo della temperatura non preciso, a causa di picchi di corrente e possibili crepe nel campione. Quindi, è stato stabilito un profilo di corrente a gradini di 1 A s^{-1} per 10 s per il riscaldamento e il raffreddamento, come mostrato in Fig. 3. Di conseguenza, è stata rilevata una velocità di riscaldamento iniziale molto rapida, $> 200 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$, e un successivo aumento più lento fino alla temperatura finale. La Figura 4 mostra il tipico profilo di temperatura e l'energia complessiva utilizzata. Il profilo di corrente a gradini è risultato sufficientemente ottimizzato per essere efficace nel densificare ed evitare picchi di corrente e crepe nei campioni. Il processo di sinterizzazione complessivo richiede 40 s.
- Al termine del processo si porta a temperatura ambiente la camera di lavoro e si estrare il pellet.



**Figura 3. Profilo ottimizzato di corrente a step applicato a fogli di grafite e potenza risultante (sinistra).
Profilo di temperatura ed energia totale utilizzata durante il processo di sinterizzazione (destra).**

Per confronto, è stata eseguita con gli stessi pellet di BCZY una sinterizzazione convenzionale in un forno a muffola con la seguente impostazione: rampa iniziale da temperatura ambiente a 1450 $^{\circ}\text{C}$ (velocità 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), isoterma di 10 h e raffreddamento passivo. Il campione così ottenuto è stato confrontato con quelli trattati con UHS.

1.2.2 Caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni

Per ottenere una buona densità e stabilità meccanica, sono stati eseguiti vari esperimenti preliminari con corrente massima crescente e conseguente temperatura. La scala di corrente e la velocità di riscaldamento erano le stesse. Con una temperatura inferiore a 1400 °C, ovvero con una potenza inferiore a 600 W, non è stato osservato un ritiro considerevole e si è ottenuto un materiale molto poroso con una densità di circa il 79% (Fig. 4b).

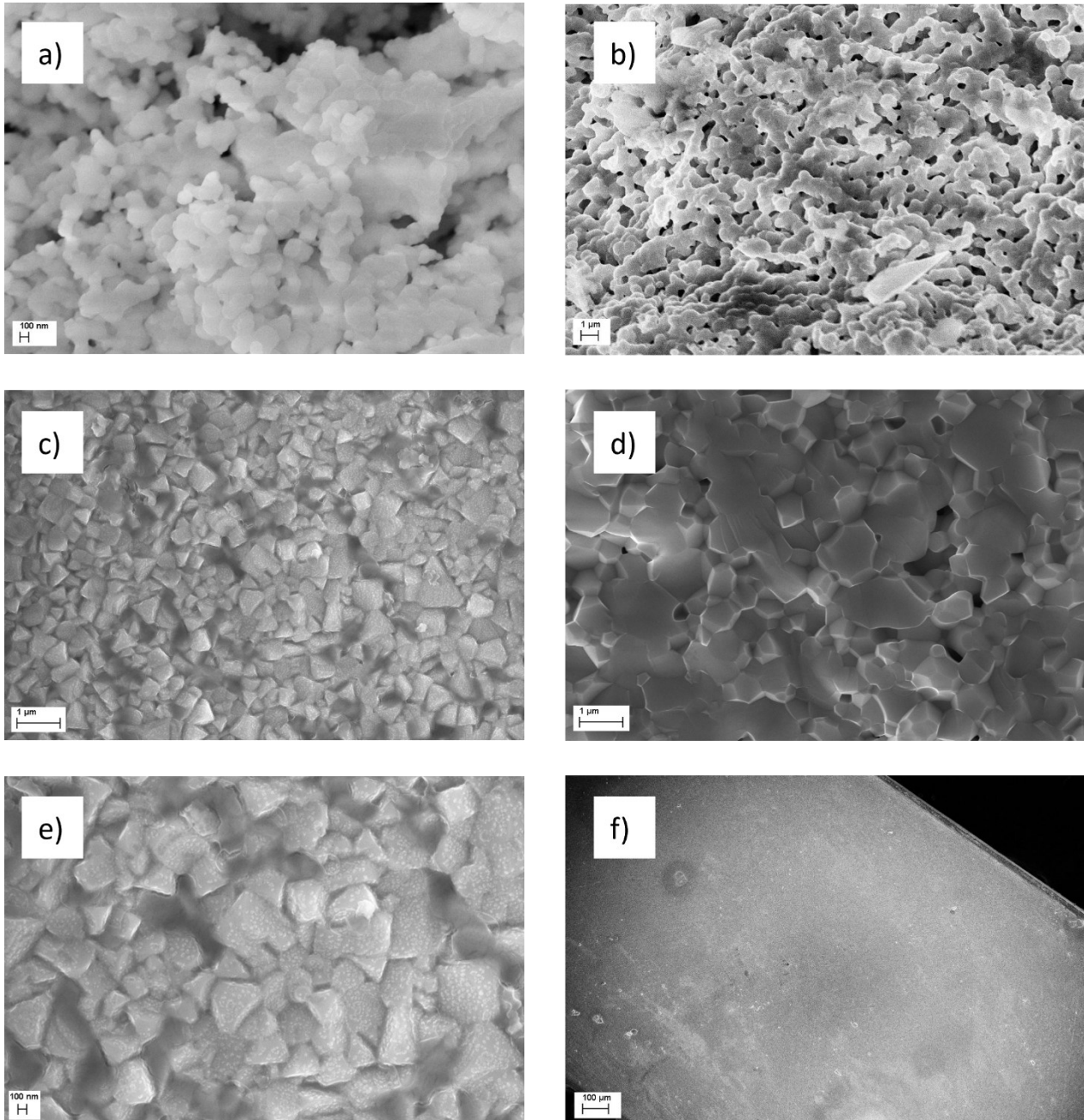


Figura 4. a) Immagini SEM della polvere di BCZY. Immagini di b) campione a bassa densità trattato con UHS (1400 °C, 600 W, 20 s) e (c, e) campioni BCZY completamente densi trattati con UHS ottenuti a 1550 °C (620 W) per 20 s. d) Campione BCZY sinterizzato convenzionale (1450 °C, 10 h). f) Aspetto generale del campione completamente denso trattato con UHS (1550 °C, 620 W, 20 s).

Al contrario, con ca. 20 s di tempo di mantenimento a una temperatura di ca. 1450 °C, come da calibrazione (620 W), è stata raggiunta una densità di circa il 95%. La temperatura raggiunta è leggermente superiore a

quella della sinterizzazione convenzionale. Come suggerito da D. Wang et al,⁶ un'elevata velocità di riscaldamento richiede una temperatura di densificazione più elevata. Le immagini SEM, mostrate in Fig. 4c, confermano la densificazione dei grani. Inoltre, l'immagine SEM su un'ampia area del campione mostra che non sono evidenti crepe e il campione è complessivamente uniforme (Fig. 4f), dimostrando l'affidabilità del profilo di temperatura usato. Da notare è che la crescita dei grani in UHS è limitata, se confrontati con la polvere di partenza (Fig. 4a) e la dimensione media dei grani è di circa 350 nm (Fig. 4c e 4e). Per confronto, la microstruttura del campione sinterizzato in modo convenzionale è riportata nella Fig. 4d, che mostra grani con una dimensione media di 700 nm una densità del 93%. Quindi, le analisi hanno confermato che la tecnica UHS ha privilegiato la densificazione rispetto alla crescita dei grani.

Le analisi XRD e la loro elaborazione con metodo Rietveld hanno confermato la fase corretta del materiale trattato con UHS. In particolare, non è stata rilevata alcuna carenza di Ba, confermando che l'UHS, sfruttando l'elevata velocità di riscaldamento e il breve tempo di trattamento, è efficace nell'evitare l'evaporazione dell'elemento.

I risultati delle analisi XRD (Fig. 5) sono riassunti nella Tabella 1 per la polvere di partenza, il campione ottenuto con sinterizzazione convenzionale e quello con UHS.

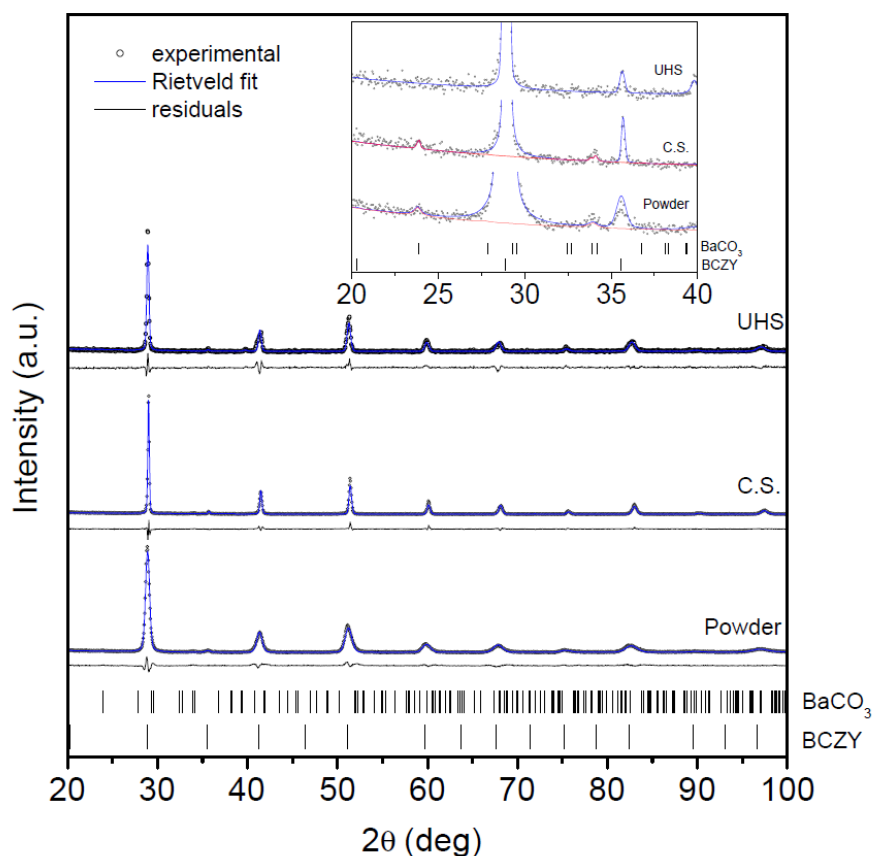


Figura 5. Analisi XRD del campione BCZY sinterizzato UHS, confrontato con la polvere di partenza e il campione sinterizzato con metodo convenzionale.

La polvere mostra la presenza di BCZY cubico con gruppo spaziale Pm-3m in accordo con la letteratura.⁹ È stata anche rilevata una piccola quantità, inferiore all'1% in peso, di carbonato di bario. La microstruttura è caratterizzata da una dimensione dei cristalli di circa 50 nm e un microstrain moderato di 0,00562. Il campione sinterizzato in maniera convenzionale mostra le stesse fasi, con abbondanze pressoché invariate.

⁹ J.F. Basbus, M.D. Arce, et al., ACS Applied Energy Materials 3 (2020) 2881–2892.

Il parametro della cella è contratto dello 0,3% rispetto al materiale di partenza, mentre il processo di sinterizzazione convenzionale porta a una microstruttura meno difettosa con un aumento sostanziale della dimensione dei cristalli fino a quasi 300 nm e una riduzione del microstrain del 66%. Diversamente, il campione ottenuto con UHS mostra un minore aumento delle dimensioni dei cristalli, che risultano circa la metà del campione sinterizzato in modo convenzionale (circa 142 nm), mentre la fase principale BCZY è stata confermata. La fase BCZY ha microstrain relativamente piccole, circa 0,002. Il campione sinterizzato con UHS non mostra alcuna quantità di carbonato di bario, come indicato dall'assenza di picchi di BaCO_3 nell'inserto della Fig. 5.

Tabella 1 Confronto della microstruttura delle polveri di partenza e dei campioni ottenuti con la sinterizzazione convenzionale e la sinterizzazione UHS.

	Fase	%	a (Å)	dimensione (Å)	Microstrain	fase	%	χ^2
Polveri	BCZY	>98	4.367	560	0.0056	BaCO_3	<2	1.8
Sinterizzazione convenzionale	BCZY	>98	4.352	2960	0.0019	BaCO_3	<2	1.6
Ultrafast High-temperature Sintering (UHS)	BCZY	100	4.361	1420	0.0028	-	-	1.3

1.2.3 Caratterizzazione elettrica

Per la caratterizzazione elettrica dei campioni densi ottenuti si è utilizzata la spettroscopia di impedenza elettrochimica. Per misurare la conduttività protonica dei pellet densi la spettroscopia di impedenza è stata eseguita in atmosfera umida di H_2/Ar . I tipici grafici di Nyquist che si ottengono da tali misure mostrano due semicerchi correlati alla resistenza del bordo del grano a bassa frequenza e alla resistenza di bulk ad alta frequenza. I dati di impedenza tra 150 °C e 250 °C rivelano che la conduttività di bulk è tre ordini di grandezza superiore alla conduttività di bordo del grano. Questo è un indizio che dopo la sinterizzazione UHS e prima di un trattamento termico, la conduttività dell'elettrolita è limitata dal contributo del bordo del grano.

La Fig. 6 riporta le conducibilità di bordo grano e di bulk nell'intervallo di temperatura 100 °C - 250 °C sia per il campione con sinterizzazione convenzionale che per UHS. L'energia di attivazione per il trasporto attraverso il bulk è inferiore a quella per il trasporto attraverso i bordi grano. Inoltre, mentre le proprietà di trasporto di bulk sono simili per i due processi di sinterizzazione, l'energia di attivazione dei bordi grano è leggermente diversa. Il valore dell'energia di attivazione per il trasporto in bulk per UHS è $E_{a,bulk} = 0,60 \pm 0,01$ eV, che è coerente con la sinterizzazione convenzionale e con i valori per materiale analogo riportati in letteratura.¹⁰ L'energia di attivazione per il bordo grano è $E_{a,g.b.} = 0,81 \pm 0,18$ eV. Lo spessore dei bordi grano, calcolato dai dati di impedenza con un modello brick-layer,³ varia da 12,4 nm a 16,4 nm a 150 °C e 250 °C, mentre per la sinterizzazione convenzionale varia da 2,9 nm a 3,6 nm.

¹⁰ S. Barison, M. Battagliarin et al, Fuel Cells 8 (2008) 360–368.

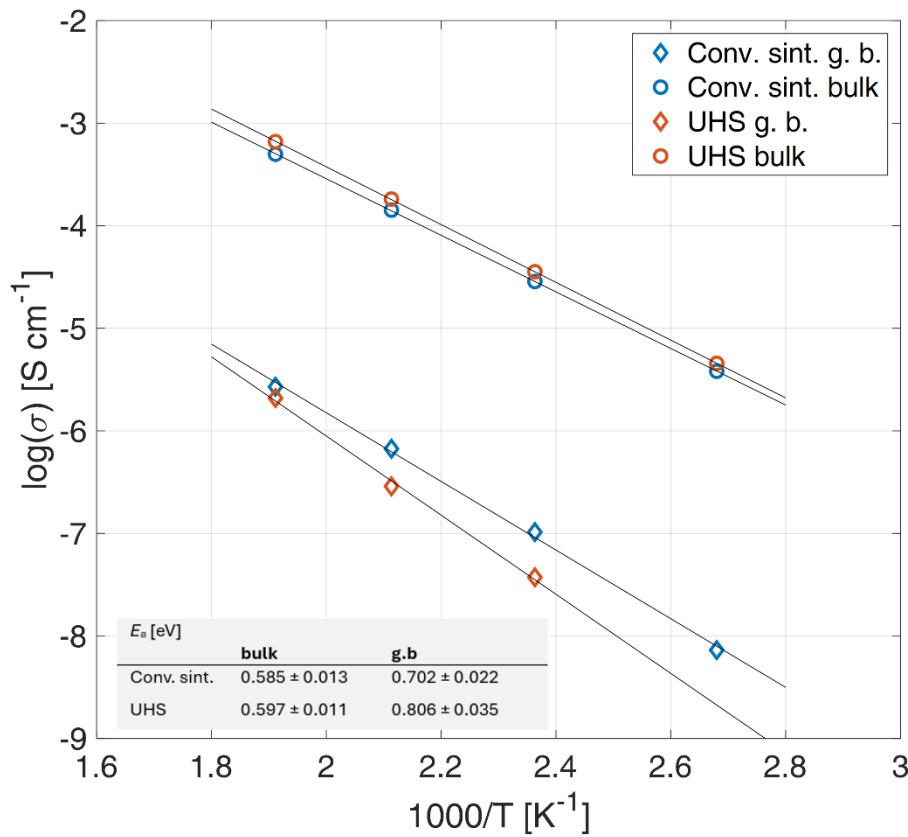


Figura 6. Conducibilità di bordo grano e di bulk del campione BCZY sinterizzato con UHS e sinterizzazione convenzionale. Le linee continue rappresentano la regressione lineare dei dati. Le energie di attivazione sono riportate nella tabella inserita.

Degli spettri di impedenza rappresentativi dell'elettrolita BCZY, registrati a 350 °C, 500 °C e 700 °C, sono mostrati nella Fig. 7 insieme ai corrispondenti fit. Dal fit risulta che i semicerchi a bassa frequenza hanno una capacità di 10^{-5} - 10^{-6} F, che può essere attribuita all'elettrodo. I semicerchi che mostrano una capacità nell'intervallo 10^{-10} F corrispondono al contributo del bordo del grano. A conferma di ciò, ad alta temperatura il semicerchio del bordo del grano tende a scomparire e alla temperatura di esercizio ci si aspetta che il contributo principale alla conducibilità sia quello di bulk. Aumentando la temperatura, entrambi i semicerchi si restringono, il che significa che la resistenza del bordo del grano diminuisce. Come previsto, la conducibilità complessiva, costituita sia dalla conducibilità di bulk che da quella di bordo grano, aumenta di un ordine di grandezza da 350 °C a 500 °C, in particolare da $2,8 \times 10^{-4}$ S cm⁻¹ a $2,6 \times 10^{-3}$ S cm⁻¹. Quindi aumenta ulteriormente fino a 1×10^{-2} S cm⁻¹ a 700 °C.

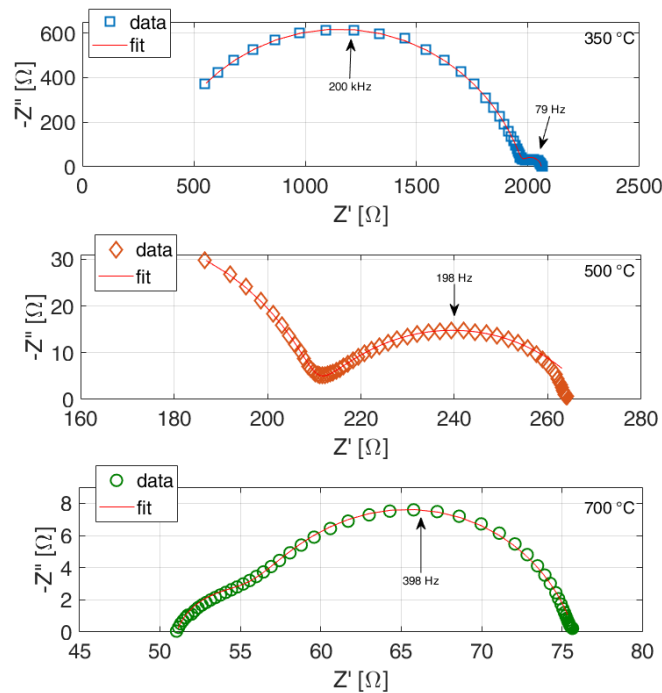


Figura 7. Grafici di Nyquist degli spettri di impedenza del campione BCZY UHS a tre diverse temperature misurate in H₂/Ar umido. Le frecce indicano la frequenza caratteristica di ciascun arco. Le linee continue rappresentano il fit dei dati con circuito equivalente

La Fig. 8 mostra la dipendenza della conducibilità con $1000/T$ per il campione trattato con UHS in H₂/Ar umido. Dal grafico di Arrhenius l'energia di attivazione viene calcolata utilizzando:

$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

dove σ è la conducibilità protonica totale, A è un fattore pre-esponenziale, T è la temperatura, k denota la costante di Boltzmann ed E_a denota l'energia di attivazione del meccanismo di conduzione. La prima sequenza di misure di impedenza mostra una conducibilità complessiva inferiore di un ordine di grandezza rispetto alle misure successive, fino a 450 °C – 500 °C. È noto che la conducibilità protonica in BCZY è promossa in atmosfera umida, quindi la bassa conduttività complessiva e l'apparente energia di attivazione più elevata possono essere attribuite a una scarsa idratazione iniziale del campione in atmosfera poco umida. La conducibilità complessiva del campione trattato con UHS si è stabilizzata con il terzo ciclo di misurazioni, anche se già la curva del secondo ciclo è quasi sovrapposta ad alta temperatura e l'energia di attivazione risulta quasi la stessa.

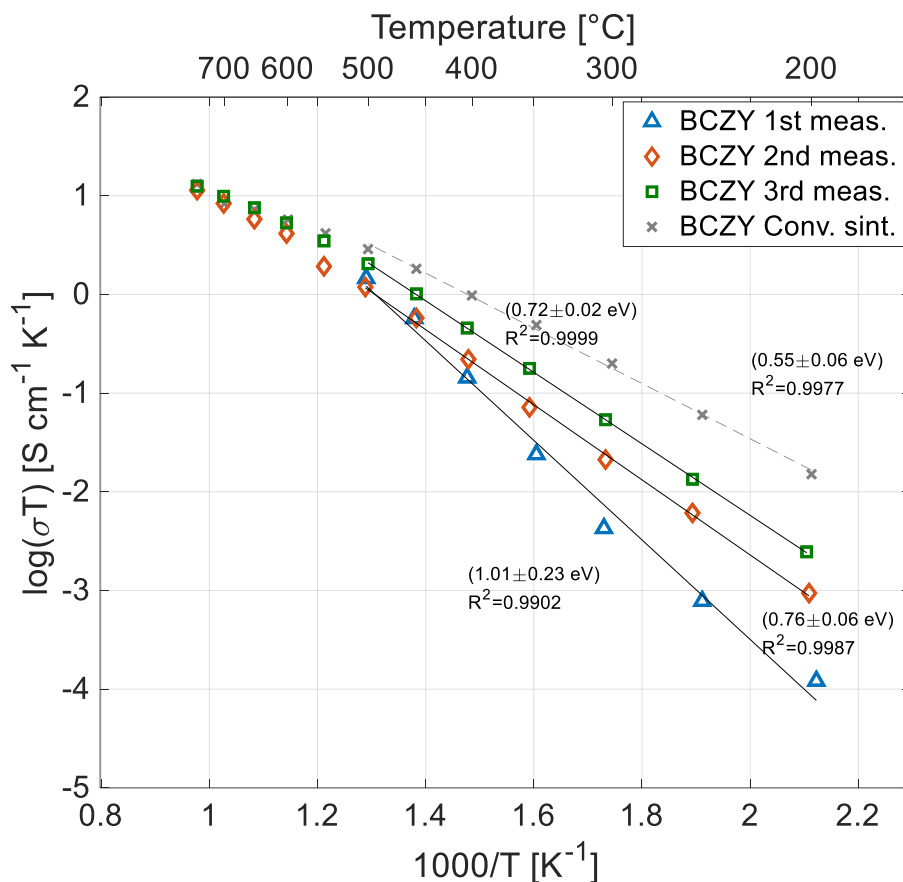


Figura 8. Grafico di Arrhenius di tre cicli di misurazione consecutivi del campione di BCZY trattato con UHS in H_2/Ar umido e confronto con il campione sinterizzato con metodo convenzionale. Le linee continue rappresentano la regressione lineare per calcolare l'energia di attivazione.

È stata osservata una deviazione della pendenza a 550 °C, riportata anche in letteratura in H_2/Ar umido.¹⁰ Una maggiore conducibilità del campione sinterizzato con metodo convenzionale, nella regione a temperatura più bassa, può essere attribuita alla dimensione maggiore dei cristalliti, come mostrato dalle analisi SEM (Fig. 4). Le conducibilità diventano quasi identiche nell'intervallo di temperature operative. Il materiale UHS mostra una conducibilità di 1,5 $mS\ cm^{-1}$ a 500 °C e di 11 $mS\ cm^{-1}$ a 750 °C.

La tabella 2 riporta i valori di conducibilità protonica registrati per i campioni ottenuti con UHS, confrontati con quelli ottenuti con metodo convenzionale e con i dati più significativi di letteratura, dove si vede che, pur per tempi di trattamento termico estremamente più piccoli, i valori di conducibilità del campione ottenuto per UHS sono del tutto in linea con quelli di letteratura. Quindi, La tecnica UHS, implementata in questo lavoro, ha consentito la sinterizzazione di un campione di BCZY denso al 95% in pochi secondi con un consumo energetico stimato di circa 200 $kJ\ g^{-1}$ e con performance analoghe alla letteratura.

Tabella 2 Confronto di conducibilità, condizioni di sinterizzazione e condizioni di misura dei campioni ottenuti in questo progetto con la letteratura.

Materiale	Conducibilità [$\times 10^{-2}$ S cm ⁻¹]	Processing (temperatura, tempo)	Condizioni di misura	Ref.
BaCe _{0.65} Zr _{0.2} Y _{0.15} O _{3-δ}	1.03	UHS (1500 °C, 20 sec)	H ₂ umido, 700 °C	Questo lavoro
BaCe _{0.65} Zr _{0.2} Y _{0.15} O _{3-δ}	0.92	Sintering convenzionale (1450 °C, 10 h)	H ₂ umido, 700 °C	Questo lavoro
BaCe _{0.65} Zr _{0.2} Y _{0.15} O _{3-δ}	1.9	Sintering convenzionale (1450 °C, 10 h)	H ₂ umido, 700 °C (P _{H2O} = 0.5 bar)	[10]
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.78	Sintering convenzionale (1400 °C)	H ₂ umido, 700 °C	[11]
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	1.28	Microonde (1200 °C, 2h)	H ₂ umido, 700 °C	[11]
BaCe _{0.7} Zr _{0.2} Y _{0.1} O _{3-δ}	2.17	Sintering convenzionale (1500 °C, 6 h)	H ₂ umido, 700 °C	[12]
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.36	Sintering convenzionale (1350 °C, 6 h)	H ₂ umido, 700 °C	[13]
BaCe _{0.6} Zr _{0.2} Y _{0.2} O _{3-δ}	1.03	Sintering convenzionale (1450 °C, 5 h)	H ₂ umido, 700 °C	[14]
BaCe _{0.7} Zr _{0.2} Y _{0.1} O _{3-δ}	2.03	Sintering convenzionale (1550 °C, 10 h)	H ₂ umido, 700 °C	[34 ¹⁵]
BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}	1.14	Sintering a 2 step (1550 °C, 5 min – 1450 °C 105 h)	Aria umida, 600 °C	[35]
BaCe _{0.8} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	0.18	Cold sintering (180 °C, 30 min)	Atmosfera secca, 700 °C	[36]
BaCe _{0.8} Zr _{0.1} Y _{0.1} O _{3-δ}	2.30	Cold sintering + annealing (180 °C, 30 min – 1200 °C, 10 h)	Atmosfera secca, 700 °C	[36]
BaCe _{0.7} In _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	1.4	Spark plasma sintering (1450 °C, 3 min)	Aria umida, 700 °C	[37]
BaCe _{0.5} Zr _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ}	0.62	Sintering convenzionale (1360 °C)	Aria umida, 700 °C	[12]

1.3 Cold sintering

Il principio della tecnica di cold sintering (CS)⁸ è riportato in Figura 9. Si usa una piccola quantità di un solvente (spesso acqua) per idratare o sciogliere parzialmente la superficie delle polveri di partenza, creando una soluzione sovrassatura attorno a ciascuna particella. La polvere idratata viene quindi pressata uniassialmente e simultaneamente riscaldata a una temperatura in genere compresa tra 120 e 300 °C. La pressatura consente alle particelle idratate di fluire l'una attorno all'altra, creando un materiale altamente compattato. Il solvente viene quindi allontanato mediante pressatura simultanea e riscaldamento in situ, precipitando la fase per riempire i vuoti tra i grani e creare una ceramica completamente densa.

¹¹ X. Xu, L. Bi, X.S. Zhao, J. Membrane Science 558 (2018) 17–25.

¹² K. Yang, J.X. Wang, et al., Ceramics International 40 (2014) 15073–15081

¹³ L. Yang, C. Zuo, M. Liu, J. Power Sources 195 (2010) 1845–1848.

¹⁴ J. Lageeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras, J. Power Sources 278 (2015) 436–444.

¹⁵ C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, M. Uchiyama, Advanced Materials 18 (2006) 3318–3320.

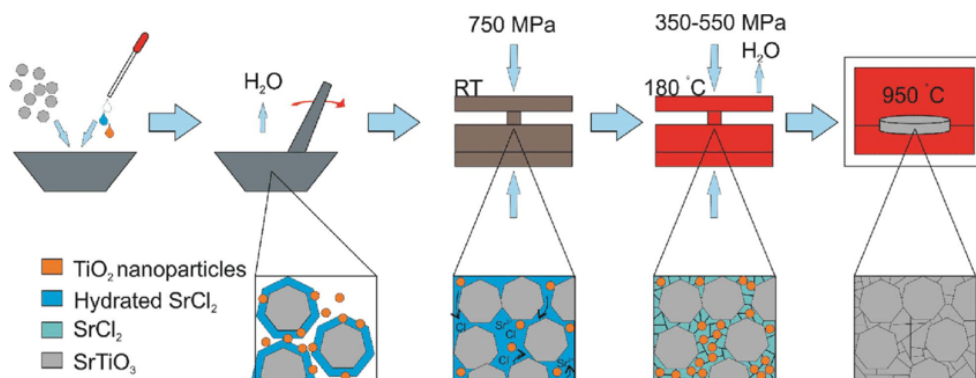


Figura 9. Principio della tecnica di cold sintering da R. Boston et al., RSC Advances, 8 (2028) 20372.

A questo scopo sono stati utilizzati una pressa e uno stampo riscaldato come da foto in figura 10.



Figura 10. Foto della pressa, dello stampo con camicia riscaldata e del relativo controller per il controllo della temperatura.

Per la procedura CS sono stati provati numerosi solventi (acqua e soluzioni acide) e numerose procedure di riscaldamento. Le polveri di BCZY utilizzate sono quelle sintetizzate via SSR. Le fasi di preparazione seguono i seguenti passaggi:

- Le polveri opportunamente pesate vengono pestate in un mortaio di agata, aggiungendo un quantitativo in peso variabile da 1% a 10% di acqua.
- Una volta ottenuta una miscela il più possibile omogenea, questa viene trasferita all'interno di uno stampo, dotato di camicia riscaldante, termocoppia e connesso ad un controllo di temperatura.
- Lo stampo così preparato viene posto all'interno di una pressa idraulica: le polveri vengono sottoposte ad una pressione di 300 Mpa.

- Viene quindi impostata una rampa di riscaldamento (tra 1 e 9 °C/min) e si raggiunge la temperatura finale (variabile da 150 a 210 °C secondo la miscela utilizzata) a cui le polveri vengono mantenute per un tempo di 30 minuti.
- Terminata la fase di pressatura in temperatura si lascia raffreddare il sistema in modo naturale. Una volta raggiunta la temperatura ambiente è possibile recuperare il campione sinterizzato.

Una delle problematiche più critiche con questa tecnica è mettere a punto un processo di riscaldamento che eviti la formazione di cricche. È stata anche provata una polvere di BCZY con un eccesso del 10% di bario con la funzione di abbassare la temperatura di sinterizzazione e favorire la sinterizzazione a bordo grano per scioglimento del bario, ma che ha provocato la formazione di cricche con accumulo di ossido di bario a bordo grano (vedi figura 11). La procedura ottimizzata, che ha permesso di ottenere un campione di BCZY denso e senza cricche, ha visto una procedura con 5% di acqua, pressione di 300 Mpa, rampa di riscaldamento di 5°C al minuto fino a 210°C e pressatura a 210°C per 30 min. Il risultato è riportato in figura 11.

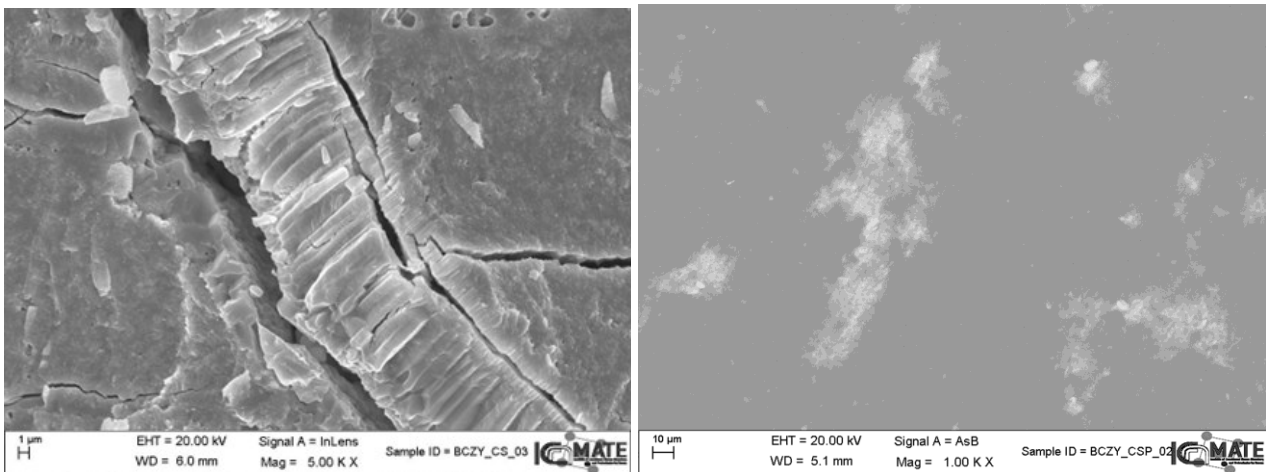


Figura 11. Micrografia SEM in sezione di un campione di BCZY con eccesso di bario in cui si evidenziano le cricche e uno strato colonnare di ossido di bario lungo le cricche (sinistra), e SEM in sezione del campione di BCZY ottenuto denso senza cricche dopo ottimizzazione (destra).

La tecnica di cold sintering è stata anche testata, con successo, per ottenere degli elettrodi porosi consolidati e meccanicamente stabili con la funzione di elettrodo supportante per semicelle.

1.4 Caratterizzazione elettrodi

In linea con lo sviluppo di semicelle per elettrolizzatori, questa linea di attività ha visto anche la caratterizzazione elettrica dei materiali elettrodici sviluppati nella LA 3.11 e 3.12. In particolare, la figura 12 mostra la caratterizzazione elettrica dei seguenti materiali elettrodici:

LSCM: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, materiale allo stato dell'arte, sintetizzato come gli altri elettrodi e confrontato con i dati di letteratura (REF)

BGLC: $\text{BaGd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$

LBP: miscela porosa di LSCM e BCZY

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

LGTO: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$

LGST: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$

LGBT: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.4}\text{Ba}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$

Dalla figura 12 si evince che i materiali che funzionano meglio sono LSCM e BGLC, mentre i materiali elettrodi testati per la prima volta per questa funzione non hanno evidenziato risultati interessanti.

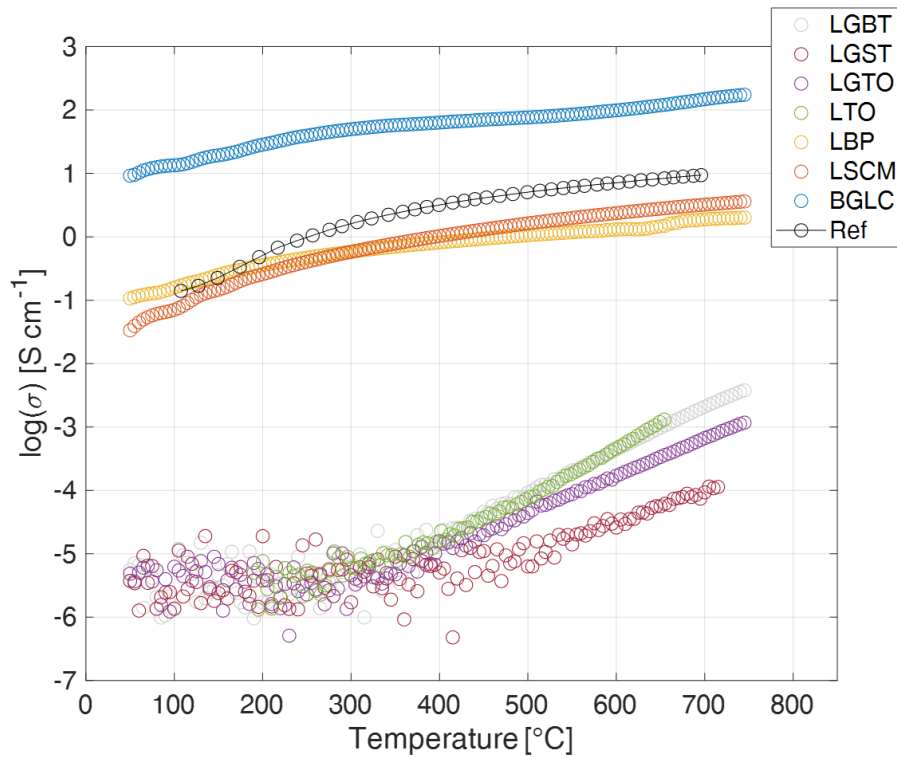


Figura 12. Conducibilità di diversi materiali elettrodi.

1.5 Interfaccia piattaforma IEMAP

I risultati di molte caratterizzazioni dei materiali visti finora sono stati inseriti in piattaforma come da screenshot seguenti riportati in Figura 13.

IEMAP Users' Projects Dashboard

[IEMAP Project List](#) / [Project details](#)

Materials for Electrolyzers

ME

ID project: 66f6ab44b995c52cd95baa7a

Project created by ICMATE-CNR

Material

BaCe0.65Zr0.20Y0.15O3-d
["Ba", "Ce", "Zr", "Y", "O"]

Created

2024-09-27

Type

Scanning Electron Microscopy - N/A

Experiment

PROJECT FILES

BCZY_UHS_043_Temp

7,469 KB • 2 months ago

BCZY_UHS_43_09

0.188 MB • 2 months ago

ADD FILES

Select files to associate to current project.
Allowed extensions are: .csv, .json, .doc, .docx, .pdf, .xls, .xlsx, .png, .jpg, .in, .out, .dat, .cif.

Choose files +

TOTAL FILES CURRENT PROJECT

Files

2

IEMAP User Projects Dashboard

[IEMAP User Project Dashboard](#)

Projects you inserted so far

7

736 projects in IEMAP database

Projects having files

4

17 files uploaded in total

Template for new Project

Download

Fill in the EXCEL file

Your project list (i.e., only, projects you inserted in IEMAP)

This Month: 0 Last Month: 0 Till now: 7

You can't find what you search?

Try to use the complete search list

Filter...

10 results per page

	PROJECT NAME	ID-IEMAP	MATERIAL	DATE	TYPE	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-b12791	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 25, 2024	Experiment	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-999ba9	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 25, 2024	Experiment	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-d09b44	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 27, 2024	Experiment	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-56de0a	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 27, 2024	Experiment	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-8256dd	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 27, 2024	Experiment	
☐	Materials for Electrolyzers	iemap-99fbcd	BaCe0.65Zr0.20Y...	Sep 27, 2024	Experiment	

Figura 13. Screen shot della piattaforma che mostrano i dati inseriti relativi all'attività su BCZY e UHS.

2 Conclusioni

Questa linea di attività ha permesso di mettere a punto due tecniche, in particolare la tecnica UHS, per ottenere i materiali elettrolitici per celle ceramiche a conduzione protoniche con densità e conducibilità analoghe ai materiali ottenuti con sinterizzazione convenzionale ma con tempi e consumi energetici estremamente ridotti. Questi risultati, assieme all'identificazione di possibili materiali elettrodici da abbinare a questi, permette di aprire alla possibilità di produrre le celle elettrolitiche a costi ridotti.

3 Abbreviazioni ed acronimi

UHS = Ultra-fast High temperature Sintering

CS = Cold sintering

BCZY = $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.20}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$

PCE = Proton Conducting Electrolyzer

SOEC = solid oxide eletrolyzer cell

XRD = X-ray diffraction

SEM = scanning electron microscopy

LSCM: $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

BGLC: $\text{BaGd}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$

LBP: miscela porosa di LSCM e BCZY

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

LGTO: $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Ti}_2\text{O}_7$

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

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