

# Tra vecchi materiali e diversi approcci per migliorare la stabilità e l'attività elettrochimica delle celle ad ossido solido

Daide Clematis, Marco Panizza, Antonio Barbucci

Department of Civil, Chemical and Environmental Engineering, Università degli Studi di Genova, Via All'Opera Pia 15, Genova, Italy  
davide.clematis@edu.unige.it

**Keywords:** Cella ad ossidi solidi, reazione di riduzione ossigeno, perovskite, spettroscopia ad impedenza elettrochimica

## Introduzione

Le celle ad ossidi solidi (SOC), siano esse celle combustibili (SOFC) o elettrolizzatori (SOEC), sono una tecnologia in grado di fornire risposte concrete alla rivoluzione energetica attualmente in corso. Tuttavia perché i loro indiscussi vantaggi, quali il ridotto impatto ambientale, la flessibilità al carico e la modularità, diventino competitivi con le tecnologie maggiormente consolidate sul mercato, è ancora necessario un ulteriore sforzo riguardo la loro durata nel tempo. Infatti alle alte temperature d'esercizio (~ 800 °C) di questi sistemi corrisponde un degrado del materiale e una perdita in performance. La via maestra per limitare questo effetto indesiderato è la riduzione della temperatura (500-700 °C); questo approccio ha come possibile conseguenza la perdita di prestazione da parte dei materiali maggiormente impiegati a temperature superiori. In particolar modo le performance e la stabilità del catodo, sede della reazione di riduzione dell'ossigeno, sono molto sensibili a questo parametro, influenzando il comportamento globale della cella. Questo scenario richiede quindi lo sviluppo di materiali stabili in grado di fornire un'attività elettrochimica performante alle temperature target della ricerca attuale. Negli ultimi anni le perovskiti ( $ABO_3$ ) sono una classe di materiali che si è dimostrata promettente per raggiungere questo obiettivo [1]. Tra questi, i materiali più studiati sono  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  (LSM),  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LSCF),  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF). I risultati riportati in letteratura hanno dimostrato come sia difficile combinare prestazione elettrochimica e durata nel tempo, e come questi soffrano o di scarse performance (LSM) o problemi di degrado non trascurabili (LSCF, BSCF). Questa tesi è nata quindi nel tentativo di investigare se mediante diversi approcci disponibili per la preparazione dell'elettrodo (infiltrazione, elettrodo composito), riportati in Figura 1, fosse possibile migliorare le caratteristiche richieste per un materiale catodico.

## Risultati e discussione

Lo studio è partito investigando il comportamento elettrochimico di elettrodi a base di LSM, un materiale considerato principalmente come conduttore elettronico. I risultati ottenuti hanno mostrato un cambiamento nel meccanismo cinetico, in funzione del sovrapotenziale applicato alla cella. Tali risultati [2,3], aprono nuovi orizzonti riguardo lo sfruttamento di questo materiale, fino ad oggi considerato non adatto per l'impiego in sistemi SOFC a temperature intermedie (IT-SOFC). Una prima applicazione, con promettenti risultati, è stata fornita eseguendo l'infiltrazione di nanoparticelle di LSM su scaffold di altri due materiali perovskitici, quali LSCF e BSCF. La presenza di queste particelle sulla superficie elettrodica ha avuto come conseguenza quella di incrementare sia stabilità che performance elettrochimica dei due materiali di partenza [4].

Il secondo step del progetto ha considerato un elettrodo composito, costituito da un mixing di due materiali, LSCF e BSCF. Entrambi i materiali forniscono eccellenti proprietà

elettrocatalitiche, ma soffrono di una certa instabilità ed elevato degrado. Con l'idea di sfruttare i punti di forza e di ottenere una mutua stabilizzazione dei due materiali, tre differenti elettrodi con differenti rapporti volumetrici BSCF:LSCF sono stati analizzati. Tutte e tre le nuove formulazioni hanno evidenziato un incremento dell'attività catalitica per la riduzione dell'ossigeno rispetto ai materiali di partenza, con valori di resistenza di polarizzazione competitivi con quelli di riferimento riportati in letteratura [5]. Inoltre l'elettrodo con rapporto BSCF:LSCF=70:30 oltre ad avere il miglior comportamento elettrochimico, è caratterizzato da una diminuzione della velocità di degrado.

Nell'ultimo anno del progetto, in collaborazione con la Technische Universitat Wien, altri due materiali sono stati accoppiati e le loro interazioni investigate. Il  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF), materiale molto stabile ma poco attivo, è stato combinato con il  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LBC), che fornisce un'elevatissima attività elettrocatalitica, ma soffre di instabilità. I due materiali sono stati testati in differenti sistemi a film sottile ottenuti mediante pulse laser deposition. Se mescolati prima dello step di sintering i due materiali reagiscono formando una nuova fase perovskitica attiva ( $\text{Ba}_{0.099}\text{Sr}_{0.297}\text{La}_{0.594}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ). La reazione è evitata producendo un sistema bilayer, e la presenza di un top layer di LBC sopra un film denso di LSF produce una drastica riduzione della resistenza di polarizzazione.

Durante tutta la tesi particolare attenzione è stata dedicata all'integrazione di differenti approcci disponibili per analizzare i risultati sperimentali ottenuti mediante impedenza a spettroscopia elettrochimica [6]. Hanno assunto particolare rilievo la distribuzione dei tempi di rilassamento, la simulazione con circuiti equivalenti e la modellazione basata su modelli fisici.

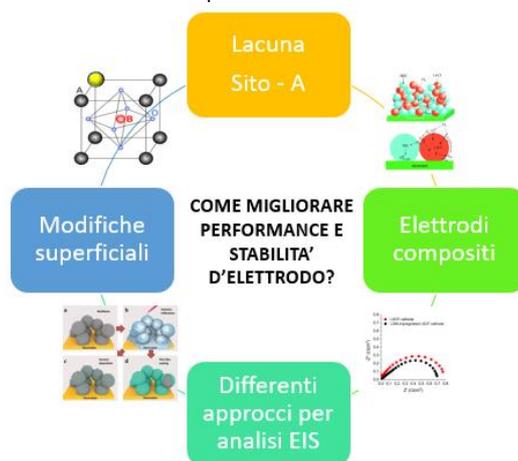


Figura 1. Schema di sintesi degli approcci utilizzati nel progetto

## Bibliografia

- [1] A. Jun, J. Kim, J. Shin, G. Kim, ChemElectroChem 2016, 3, 511-530
- [2] M.P. Carpanese, D. Clematis, A. Bertei, A. Giuliano, A. Sanson, E. Mercadelli, C. Nicoletta, A. Barbucci, Solid State Ionics 2017, 301, 106-115
- [3] A. Bertei, M.P. Carpanese, D. Clematis, A. Barbucci, M.Z. Bazant, C. Nicoletta, Solid State Ionics 2017, 303, 181-190
- [4] A. Giuliano, M.P. Carpanese, D. Clematis, M. Boaro, A. Pappacena, F. Deganello, L.F. Liotta, A. Barbucci, J. Electrochem. Soc., 2017, 164, F3114-F3122
- [5] D. Clematis, A. Barbucci, S. Presto, M. Viviani, M.P. Carpanese, Int. J. Hydrog. Energy, 2019, 44, 6212-6222
- [6] D. Clematis, S. Presto, M.P. Carpanese, A. Barbucci, F. Deganello, L.F. Liotta, C. Aliotta, M. Viviani, Catalysis, 2019, 9, 441.