



Alessandra Sanson, PhD
 CNR-ISSMC Istituto di Scienza, Tecnologia e Sostenibilità
 per lo Sviluppo dei Materiali Ceramici
 Faenza (RA)
 alessandra.sanson@issmc.cnr.it

DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.5.36>

PEROVSKITE: UNA STRUTTURA CHIAVE PER UN'ECONOMIA DELL'IDROGENO SOSTENIBILE

In questo articolo vengono riportati alcuni esempi di applicazione delle perovskiti per l'economia dell'idrogeno: dalle celle ad ossido solido e le membrane alla produzione di combustibili solari. Gli esempi selezionati mirano a dimostrare l'importanza di questa classe di materiali in questo ambito e come sia possibile modificare con la loro struttura specifiche proprietà finali fondamentali per lo sviluppo delle tecnologie per la penetrazione delle tecnologie dell'idrogeno e dei combustibili rinnovabili.

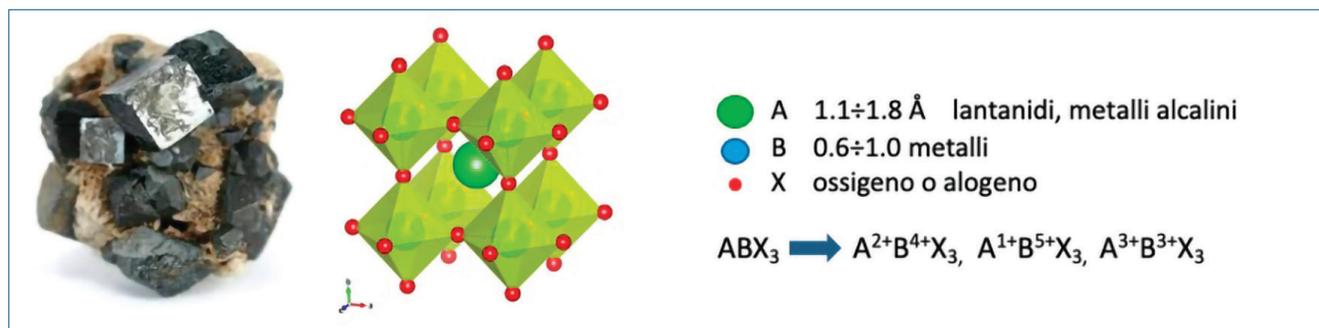


Fig. 1 - Minerale di perovskite (CaTiO_3) e sua struttura cristallografica (creata con Vesta). Nella figura vengono riportate anche le più comuni combinazioni di cationi che danno origine a strutture perovskitiche

Per una più rapida diffusione dell'idrogeno come vettore energetico è fondamentale lo sviluppo di nuove tecnologie legate a sua produzione, trasporto/stoccaggio e utilizzo, nonché l'implementazione di quelle già esistenti. Le stesse sono fortemente legate alla possibilità di identificare nuovi materiali, con prestazioni migliorate e il più possibile resistenti agli effetti di degrado. In questo contesto, le perovskiti giocano un ruolo fondamentale. Questa importante classe di materiali trae il suo nome dalla struttura del titanato di calcio (CaTiO_3 , Fig. 1) scoperto nel 1839 da Gustav Rose che gli diede il nome del collezionista russo Lev Aleksevich Von Perovski.

La sua formula ideale è ABX_3 dove X rappresenta un anione (comunemente ossigeno, ma anche

alogeni), mentre nei siti A e B sono generalmente presenti rispettivamente un catione bivalente, o comunque di dimensione compresa tra 1,1 e 1,8 Å, e un catione metallico di dimensione inferiore (0,6÷1,0 Å).

Nella sua forma ideale, la struttura può essere descritta come formata da ottaedri $[\text{BX}_6]$ con il catione A nel sito a coordinazione 12 formato da otto di questi ottaedri (Fig. 1).

La flessibilità della struttura nell'accomodare gran parte degli elementi della tavola periodica, permette una grande varietà sia in termini composizionali che strutturali che fanno delle perovskiti tra le strutture più note e conosciute soprattutto in termini di proprietà elettriche e magnetiche. Queste ultime sono conseguenza non solo di parziale

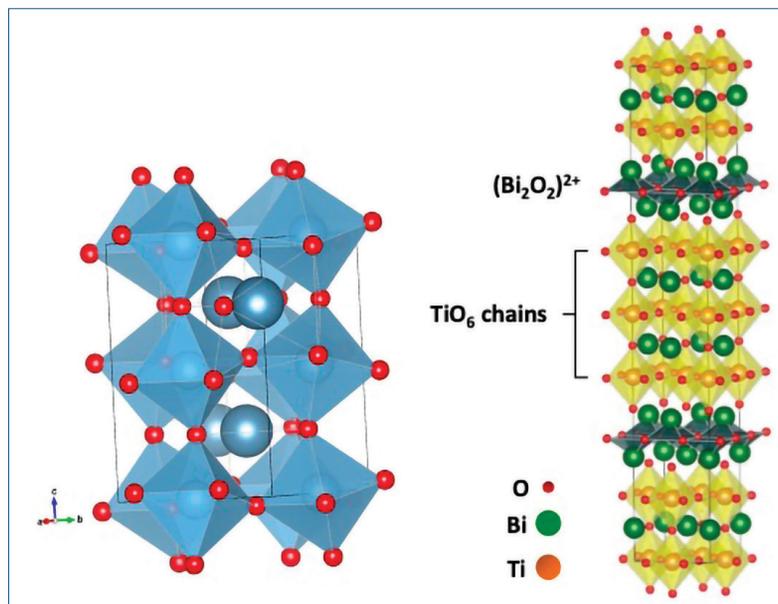


Fig. 2 - Esempio di distorsione della struttura cubica (a) e di struttura a strato (b). In questo caso viene considerato il composto Aurivillius $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dove 3 strati di ottaedri TiO_6 sono intervallati da strati di Bi_2O_2 (schemi realizzati tramite software Vesta)

sostituzione nei siti cationici e anionici, ma anche di difetti intrinseci, come vacanze o atomi interstiziali. È importante notare, peraltro, come la struttura cubica non sia molto comune, ma lo siano, invece, strutture distorte causate da un *overbonding* o *underbonding* tra cationi e ioni ossigeno, che portano ad una generale disorsione/rotazione degli ottaedri in parte responsabili delle proprietà di trasporto della struttura (Fig. 2). Oltre a queste strutture a bassa simmetria, le perovskiti possono dare origine allo sdoppiamento della cella elementare (perovskite doppia) o a strutture a strati dove gli ottaedri del catione B sono intercalati con strati di diversa natura come nel caso della famiglia di Ruddlesden and Popper, o Aurivillius (Fig. 2b). Sia la struttura originaria che queste famiglie derivate trovano ampia applicazione nelle tecnologie legate all'idrogeno.

Se le perovskiti ossidiche rappresentano composti ormai studiati da tempo per proprietà come superconduttività, conduzione ionica e elettronica, proprietà dielettriche e ferroelettricità, più recentemente è cresciuto l'interesse per le perovskiti alogenate (con X = Br, Cl o I) e le perovskiti ibride organiche-inorganiche, dove il sito A è occupato da un catione organico (come il metilammonio MA), interessanti per la loro alta efficienza di fotoconversione.

L'utilizzo forse più noto delle perovskiti nell'ambito dell'idrogeno è nelle celle a ossido solido (SOC). Questi dispositivi sono multilayer ceramici formati da un elettrolita denso a conduzione ionica posto tra due elettrodi porosi (catodo e anodo). Questi dispositivi, operanti a temperature tra 600 e 900°C, sono in grado sia di produrre elettricità quando vengono forniti ai due elettrodi un combustibile (H_2 o un suo composto come metano) e aria (funzione cella a combustibile), sia di operare come elettrolizzatore, scindendo il vapore acqueo in idrogeno e ossigeno per tramite di una differenza di potenziale generalmente proveniente da rinnovabili. Le perovskiti (normalmente cobaltiti, manganiti o ferriti di lantanio e stronzio) hanno trovato ampia applicazione nel cosiddetto elettrodo d'aria, dove avviene la reazione di evoluzione di ossigeno.

In base alla composizione, questi composti possono presentare conduzione doppia (elettronica e ionica) o addirittura tripla (comprendendo anche la conduzione protonica), quest'ultima, esibita comunemente da perovskiti doppie, come per esempio $\text{PrBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+d}$, o strutture a strati Ruddlesden-Popper, come La_2NiO_3 o La_2MnO_4 . La presenza di conduzione sia elettronica che ionica è fondamentale per migliorare le proprietà di riduzione dell'ossigeno che avviene nei cosiddetti punti tripli: i punti di contatto tra il conduttore elettronico (elettrodo), il conduttore ionico (l'elettrolita) e il gas di reazione. Quando l'elettrodo ad aria è costituito da un conduttore puramente elettronico i punti tripli sono solo quelli di contatto tra elettrolita/elettrodo e gas; nel caso in cui l'elettrodo sia costituito da un conduttore misto, i punti tripli aumentano essendo presenti anche nel bulk dell'elettrodo stesso.

La possibilità di condurre altresì protoni rende i composti utilizzabili anche con la nuova frontiera di conduttori ionici per celle ad ossido solido, quelli protonici.

Vale la pena ricordare come la temperatura di esercizio di una cella a combustibile (o di un elettrolizzatore) dipenda dalla natura dell'elettrolita di cui è composta: nelle più comuni SOC a conduzione

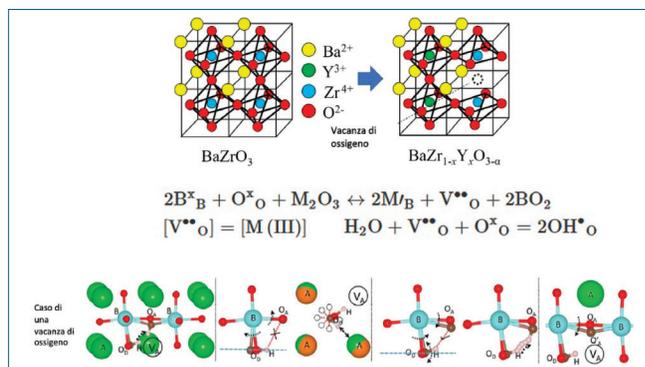


Fig. 3 - Meccanismo di conduzione protonica nei cerati/zirconati di bario [1]

anionica, dove l'elettrolita è un materiale ceramico conduttore di ioni O^{2-} , è necessario lavorare a temperature superiori ai $650\text{ }^\circ\text{C}$ affinché ci sia una buona conduzione. Se, invece, la specie conduttiva caratteristica dell'elettrolita è un protone, di sua natura più mobile, è possibile diminuire la temperatura di esercizio del dispositivo con conseguente risparmio energetico, di costi e aumento di durata. Per questo motivo lo sviluppo di SOC passa attraverso lo sviluppo di materiali a conduzione protonica, di cui i più noti sono a base cerati/zirconati di bario ($BaCe_xZr_{1-x}O_3$) drogati con ittrio o itterbio di struttura rigorosamente perovskitica. In questi materiali la conduzione protonica è legata alle vacanze di ossigeno indotte dal drogaggio con cationi trivalenti: le vacanze assorbono, infatti, il vapor d'acqua in forma di idrossido rilasciando un protone che migra attraverso il reticolo del materiale attraverso un meccanismo di hopping che sfrutta a rotazione e ri-orientazione del protone in prossimità di uno ione ossigeno verso lo ione ossigeno più prossimo nel reticolo (Fig. 3).

Le reazioni caratteristiche sono presentate nella stessa figura secondo la notazione di Kroger-Vink. L'utilizzo di questi materiali rappresenta, al momento, una delle frontiere di sviluppo dei sistemi ad ossidi solidi soprattutto in vista di un'abbassamento delle condizioni di esercizio, un miglioramento delle performance e per la versatilità operativa. Se l'economia dell'idrogeno si fonda principalmente sulla fattibilità di una sua produzione pulita, accumulo e utilizzo efficiente, importante è anche la possibilità di separare lo stesso da flussi gassosi provenienti da processi condotti ad alta temperatura per evitare le inevitabili complicazioni tecnolo-

giche e un aumento di costi legato all'abbattimento della temperatura.

Anche in questo settore le perovskiti (in particolare quelle protoniche) giocano un ruolo chiave (Fig. 4). Grazie alle capacità di permeazione dei composti sopraccitati, infatti, caratterizzata da un processo puramente elettrochimico legato all'hopping del protone attraverso il reticolo cristallino, è possibile ottenere la separazione completa dell'idrogeno da altri gas a temperature generalmente comprese tra 600 e $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Come per le SOC, per migliorare le proprietà di conduzione, e quindi di separazione, la membrana attiva deve essere il più sottile possibile e perciò viene generalmente supportata da uno strato poroso che ne assicuri da una parte la resistenza meccanica e dall'altra consenta alla miscela di raggiungere la superficie.

Ottimizzando opportunamente la microstruttura del supporto, è possibile arrivare a flussi di idrogeno ultrapuro di $1,1\text{ ml}/(\text{min}\times\text{cm}^2)$ [2] a $700\text{ }^\circ\text{C}$, che, sebbene ancora limitati, rappresentano un punto di partenza importante per la loro ingegnerizzazione e successiva applicabilità industriale.

Una delle principali peculiarità delle perovskiti, oltre alla duttilità composizionale, è la capacità di presentare in un singolo materiale diverse funzionalità. Questa caratteristica è esplicitata in una classe di materiali che sta registrando notevole interesse: i materiali piezofototronici. La particolare struttura perovskitica permette di accoppiare in questi materiali le capacità di fotoconversione con quelle piezoelettriche, portando ad un notevole incremento di efficienza di fotoconversione.

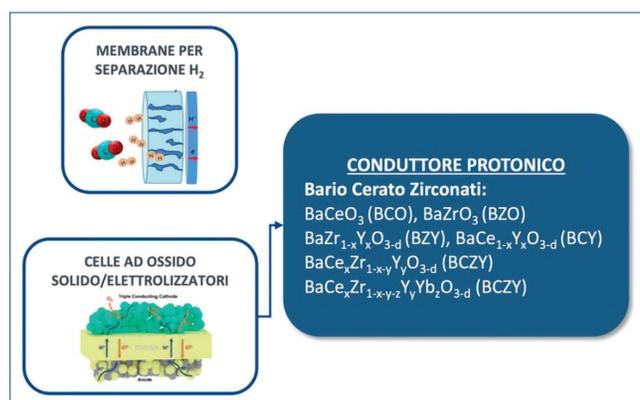


Fig. 4 - Principali conduttori protonici utilizzati per membrane a separazione di idrogeno e celle ad ossido solido

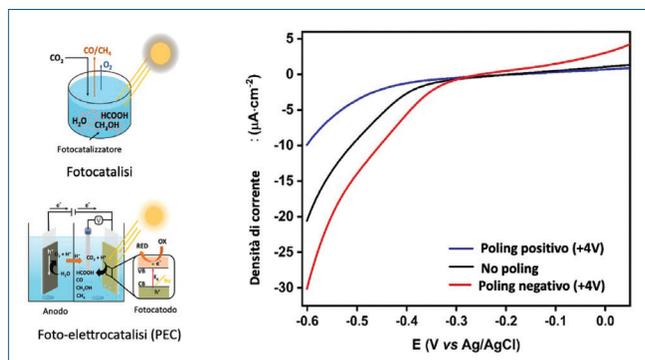


Fig. 5 - Tecnologie di produzione di idrogeno mediate dall'energia solare (sinistra) Voltammetria Lineare (LSV) di $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prima e dopo polarizzazione a potenziali inferiori a quello di riduzione dell'acqua. Polarizzando negativamente la corrente raddoppia

Questa sinergia viene sempre più frequentemente considerata per la produzione di idrogeno o combustibili, secondo quanto previsto dalle cosiddette strategie di fotosintesi artificiale. Due delle principali tecnologie studiate a questo scopo sono la fotocatalisi e la fotoelettrocatalisi (Fig. 5). Entrambe si basano sull'utilizzo di fotocatalizzatori, cioè materiali in grado di assorbire la luce e utilizzare gli elettroni e le vacanze fotogenerate per far avvenire le reazioni redox di interesse come il *water splitting* o la riduzione di CO_2 , quest'ultima importante per la produzione dei cosiddetti *e-fuel*. La differenza tra le due tecnologie, oltre alla presenza o assenza di un carico esterno, risiede nel fatto che nel primo caso il fotocatalizzatore è in forma di polvere e viene disperso in un mezzo (generalmente acqua), mentre nel secondo lo stesso è depositato su uno degli elettrodi di una cella fotoelettrochimica. Perché le reazioni di interesse avvengano, è importante ridurre i fenomeni di ricombinazione tra vacanze ed elettroni che rendono questi ultimi meno disponibili, incrementando quindi il più possibile la separazione di carica. Per fare questo la via più semplice è separare i due processi redox e applicare un voltaggio muovendosi, quindi, dalla fotocatalisi alla fotoelettrocatalisi. Il tempo di vita degli elettroni può essere ulteriormente aumentato se è possibile incrementare il potenziale esterno con un potenziale interno derivante dalla struttura cristallina specifica del materiale. È quello che succede quando viene utilizzato, appunto, un materiale piezofototronico. In questi materiali viene sfruttato l'effetto piezoelettrico diretto, dove uno stress

meccanico induce una differenza di potenziale indotto da uno disallineamento del baricentro delle cariche positive e negative all'interno della struttura. Per poter sfruttare questo effetto efficacemente in una cella elettrochimica, viene considerata una sottoclasse dei materiali piezoelettrici, i ferroelettrici. In questa tipologia di materiali, il potenziale interno può essere ottenuto allineando i dipoli interni alla struttura tramite l'applicazione di un campo elettrico esterno secondo il processo chiamato di polarizzazione che crea un dipolo elettrico interno che rimane anche dopo che il campo viene eliminato. Oltre a questo se ne può modificare la direzione secondo gli assi cristallini offrendo una facile possibilità di tuning delle proprietà.

In Fig. 5 viene riportata una misura di voltammetria lineare (LSV) dove è evidente l'effetto del potenziale ferroelettrico interno ottenuto polarizzando il materiale. La presenza di un potenziale interno che si sviluppa parallelamente al carico esterno applicato (in questo caso una polarizzazione negativa) porta ad un aumento del 50% della densità di corrente registrata nel caso di un sistema non polarizzato. Questi esempi, tra i tanti possibili, evidenziano come la flessibilità e la duttilità della struttura perovskitica giochino un ruolo fondamentale nello sviluppo dell'economia dell'idrogeno e offrano un ampio ventaglio di possibilità alcune delle quali ancora probabilmente da scoprire.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.K. Hossain *et al.*, *Emergent Materials*, 2021, 4, 999.
- [2] A. Gondolini *et al.*, *J. Membrane Science*, 2023, 121865.

Perovskite: a Key Structure for a Sustainable Hydrogen Economy

In this paper some examples of applications of perovskites for the hydrogen economy are reported: from solid cells and membranes to the production of solar fuels. The selected examples stress the importance of this class of materials and how it is possible to play with their crystal structure to tune specific final properties, fundamental for the development of hydrogen and renewable fuel technologies.