



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione di substrati rivestiti di catalizzatore per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico

Alfonso Pozio, Francesco Bozza, Nicola Lisi

PREPARAZIONE DI SUBSTRATI RIVESTITI DI CATALIZZATORE PER ELETTROLIZZATORI CON MEMBRANA A SCAMBIO ANIONICO

Alfonso Pozio, Francesco Bozza, Nicola Lisi

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.44 Preparazione di substrati rivestiti di catalizzatore per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	6
2.1 MATERIALI.....	6
2.2 METODO DI DEPOSIZIONE ELETTROFORETICA .....	7
2.3 MISURE ELETTROCHIMICHE .....	9
2.4 ANALISI CHIMICO-FISICHE.....	11
3 RISULTATI .....	12
3.1 DEPOSIZIONE ELETTROFORETICA DELLE NANOPOLVERI DI $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	12
3.2 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ELETTRODI EPD. ....	16
3.3 CARATTERIZZAZIONE MEMBRANE FUMASEP FAA-3PK-130 ED AEMION AF1-HNN8-50-X. ....	19
4 CONCLUSIONI.....	25
BIBLIOGRAFIA .....	25

## Sommario

Proseguendo le linee di attività intraprese nel primo anno, il lavoro di ricerca si è focalizzato sullo sviluppo di elettro-catalizzatori PGM-free per la reazione di produzione di idrogeno in condizioni alcaline e in particolare sulla preparazione di substrati rivestiti di catalizzatori (CCS).

Il metodo sperimentato per la preparazione dei rivestimenti è stata la deposizione elettroforetica (EPD), una tecnica di lavorazione colloidale che consente di rivestire con particelle ceramiche, metalliche o polimeriche qualsiasi substrato che abbia una superficie elettricamente conduttiva. L'EPD avviene in una cella elettrochimica in cui uno degli elettrodi è il substrato da rivestire. Le particelle sospese cariche si muovono verso uno degli elettrodi e si depositano quando viene applicato un campo elettrico [1].

L'EPD è una tecnica a basso costo, facile da scalare ed ampiamente utilizzata nelle applicazioni industriali. Permette di realizzare rivestimenti con spessori che vanno da pochi micron a oltre 500 micron su substrati di forma complessa [2].

In questo lavoro, sono stati utilizzati come substrati, setti porosi di fibre di acciaio commerciale (Bekaert) comunemente utilizzati nei processi di filtrazione ma che si prestano anche negli elettrolizzatori alcalini a membrana come supporti e conduttori di corrente. Gli elettrodi compositi prodotti sono stati confrontati con materiali elettrodici usati in questo tipo di celle (nichel, leghe nichel cobalto, Pt, etc) allo scopo di verificare l'effettivo incremento dell'attività elettrocatalitica. In particolare, i risultati sono stati paragonati con quelli ottenuti per elettrodeposizione di platino e/o cobalto con l'obiettivo di individuare la migliore tecnica di sintesi.

In questo studio in particolare ci si è indirizzati sulla produzione di supporti rivestiti con ossido di cobalto per studiare l'impatto delle condizioni EPD e del trattamento di sinterizzazione sull'attività catalitica dell'elettrodo utilizzato come anodo in celle elettrolitiche alcaline.

Il processo di ottimizzazione ha preso in considerazione la morfologia delle polveri, lo spessore del film e il trattamento ottimale di sinterizzazione che possa garantire al film depositato sufficiente coesione meccanica e senza perdere eccessiva superficie.

Sono inoltre state effettuate prove preliminari su membrane anioniche commerciali e semi commerciali in celle di elettrolisi in scala di laboratorio utilizzando gli stessi substrati in acciaio utilizzati nella metodologia EPD, allo scopo di avere misure di riferimento da confrontare con i materiali compositi prodotti in questo ed in successivi stadi di avanzamento delle ricerche.

## 1 Introduzione

Tra gli obiettivi posti nell'ambito della ricerca sui materiali per elettrolizzatori a membrana anionica, una parte rilevante è quella della preparazione di elettrodi da interfacciare alle membrane anioniche. Allo stato attuale, la preparativa di questi elettrodi viene effettuata per deposizione spray di polveri di catalizzatori sia sulle membrane stesse che sui supporti portacorrente. La metodologia è complessa e, in termini di costi e tempi di produzione, non particolarmente vantaggiosa. Per tale ragione, si indagano altre tecniche di preparazione come ad esempio l'elettrodeposizione o la deposizione elettroforetica [3,4]. In questo rapporto riportiamo i risultati ottenuti su quest'ultima tecnica.

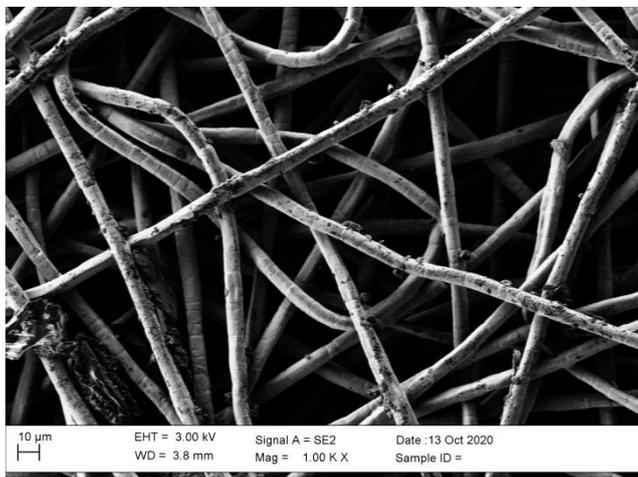
Abbiamo depositato per EPD ossidi di cobalto su anodi in acciaio da inserire in celle di elettrolisi alcalina a membrana anionica. I risultati ottenuti evidenziano che la struttura acciaio/ossido di cobalto mostra caratteristiche diverse rispetto alla struttura di partenza. L'attività catalitica per l'OER è aumentata rispetto all'elettrodo di acciaio originale ed è simile a quella ottenuta su materiali di riferimento o con altre tecniche di deposizione. Il materiale composito è stato caratterizzato in maniera approfondita attraverso misure elettrochimiche e chimico-fisiche.

Un primo test di elettrolisi è stato eseguito su una cella da 63 cm<sup>2</sup> tra un anodo EPD e un anodo in acciaio. I risultati sono soddisfacenti e indicano che la metodologia indagata, per la sua semplicità e rapidità di esecuzione, potrebbe essere facilmente industrializzata per la realizzazione di elettrodi di grosse dimensioni. Il successivo stadio di sviluppo, sarà quello di estendere la metodologia al catodo della cella di elettrolisi.

## 2 Descrizione delle attività svolte

### 2.1 Materiali

Il materiale di base utilizzato per le EPD è una matrice commerciale in fibra di metallo sinterizzato in acciaio AISI 316-L (Bekaert) di spessore 0,51 mm e con una porosità dell'82%.



**Figura 1. Immagine delle fibre in acciaio AISI 316L della struttura usata come materiale di base.**

Questi materiali, usati comunemente in molte applicazioni industriali, si prestano anche all'impiego negli elettrolizzatori alcalini a membrana in funzione di elettrodi/portacorrente sia al catodo che all'anodo essendo chimicamente stabili all'ambiente ossidante e riducente in condizioni di pH elevati. La porosità di queste strutture è un aspetto fondamentale in quanto garantisce il passaggio dei gas che si formano all'interfaccia membrana/elettrodo e il ricircolo dell'acqua/soluzione di alimentazione da eventuali serbatoi esterni. La tabella seguente mostra la composizione media dell'acciaio specificata. Come è noto Ni e Fe sono considerati catalizzatori validi nell'elettrolisi alcalina.

**Tabella. 1 - Composizione media acciaio AISI 316L (Bekaert).**

%C: 0,024	%Mn: 0,360	%Si: 0,407
%P: 0,018	%S: 0,000	%N: 0,035
%Cr: 6,868	%Ni: 10,056	%Mo 2,532
%Fe: saldo		

Allo scopo di confrontare i materiali prodotti per EPD da un punto di vista delle loro proprietà catalitiche, sono stati selezionati alcuni substrati metallici di confronto. Si tratta di matrici porose di fibre metalliche commerciali senza e con catalizzatori elettrodepositati [5, 6]:

- A) lega Ni 72% Co 27% (De Nora) (Ni-Co), B) Nickel (Bekaert), fibra metallo sinterizzato
- C) Ni (Bekaert) con Pt elettrodepositato ( $0,75 \text{ mg cm}^{-2}$ ) (Nickel/ED-Pt), D) AISI-316L (Bekaert) con Co elettrodepositato (SS/ED-Co) ( $16,2 \text{ mg cm}^{-2}$ )

Le membrane anioniche commerciali utilizzate nelle prove in cella sono invece di due tipi, la Fumasep FAA-3PK-130 (Fumatek) e la Aemion AF1-HNN8-50-X (Ionomr). La prima è una membrana

a scambio anionico utilizzata comunemente nei processi di elettrodialisi, selettiva e con una elevata stabilità meccanica essendo rinforzata con fibre di Polichetone (PK). La seconda è invece una membrana progettata appositamente per l'uso in elettrolizzatori alcalini con un alta capacità di scambio ionico ma non rinforzata. La tabella 2 riporta le caratteristiche principali delle due membrane come da specifiche di prodotto o da misure effettuate nel corso del lavoro.

**Tabella. 2 - Caratteristiche chimico fisiche membrane.**

	Fumasep	Aemion
IEC forma Cl <sup>-</sup> - meq/g <sup>-1</sup>	0,8	2,1-2,5
Spessore secco - μm	120-137	50
Conducibilità specifica* forma OH <sup>-</sup> - mS cm <sup>-1</sup>	4,5-7,4	6,5
Resistenza specifica superficiale* forma OH <sup>-</sup> - ohm cm <sup>2</sup>	3,0-1,8	0,8
Modulo di Young a 23°C e RH 50% - MPa	>1000	900-1200
Resistenza a trazione a 23°C e RH 50% - MPa	50-70	60
Allungamento a rottura a 23°C e 50% RH - %	20-35	85-110

\*da misure di impedenza in cella da 2 cm<sup>2</sup>

Come si può osservare le caratteristiche elettrochimiche delle membrane sono diverse soprattutto in rapporto allo spessore ed all'uso o meno di una struttura di rinforzo. Mancano alcuni parametri tra i quali: l'effettiva stabilità di entrambe in condizioni alcaline e in temperatura, l'entità del crossover dell'idrogeno ed il comportamento a pressioni elevate e a differenziali di pressione.

## 2.2 Metodo di deposizione elettroforetica

Il rivestimento dei substrati di acciaio è stato effettuato partendo da nanopolveri commerciali di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Aldrich, < 50 nm). Nel processo di deposizione EPD le polveri sono state prima macinate manualmente in un mortaio di agata, poi disperse, a diverse concentrazioni, in una soluzione di acetil-acetone, acqua 10 ml/l e iodio metallico 2,5 g/l, e versate in una cella elettroforetica per la deposizione applicando tensioni comprese tra 30 e 40 V per tempi variabili compresi tra 20 e 300 sec.

Per effettuare le deposizioni EPD sono state realizzate due diverse celle per elettroforesi in Teflon. Le celle consentivano il rivestimento di substrati a base di AISI da 8 a 63 cm<sup>2</sup>, in modo da rivestire sia elettrodi in piccola scala (volume cella 40 ml), che in scala maggiore (volume cella 200 ml) (fig. 2).

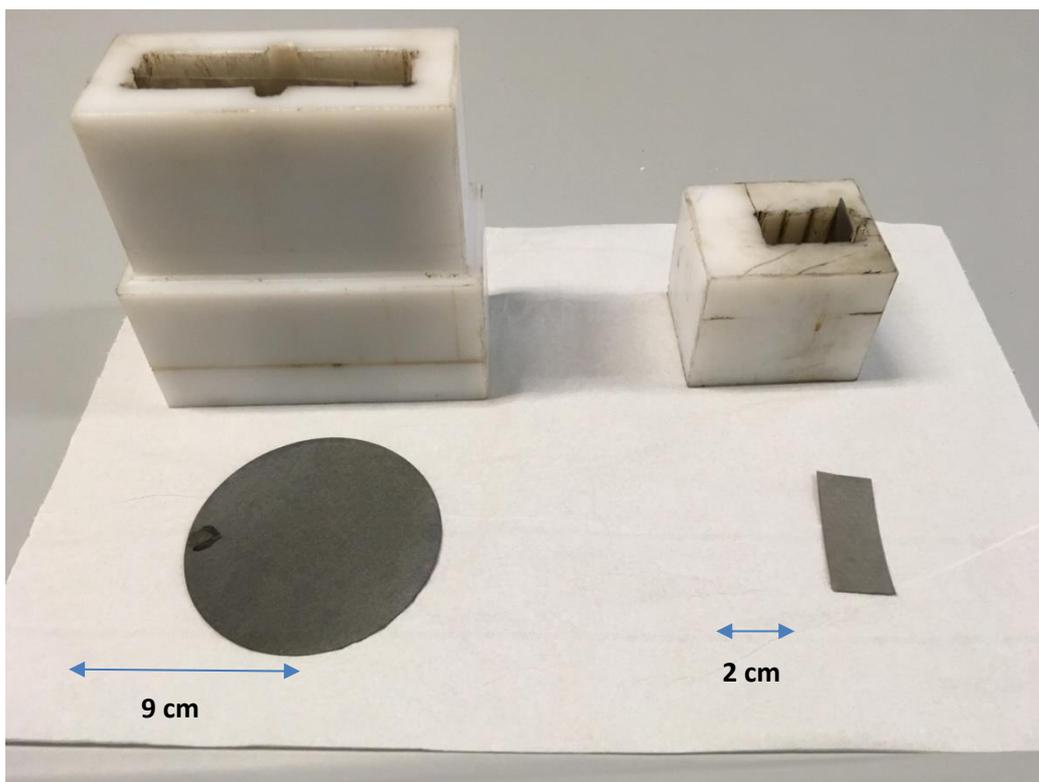


Figura 2. Celle elettroforetiche per deposizione EPD per elettrodi di taglia diversa.

In entrambe le celle l'elettrodo da rivestire ed il contro elettrodo di acciaio sono fissati parallelamente ad una distanza di 2 cm, e sono connessi rispettivamente al catodo e all'anodo di un generatore di tensione PS251-2 (Aldrich) (Fig. 3). Il catodo della cella in questo caso è il substrato da rivestire (la matrice in fibra in acciaio AISI 316), mentre l'anodo è una comune lamina in acciaio 316. Applicando un opportuno campo elettrico mediante il generatore di tensione, le particelle sospese nel mezzo disperdente cariche positivamente si muovono verso il catodo e si depositano sulla sua superficie. Dopo la deposizione, l'elettrodo rivestito è asciugato in aria e successivamente subisce un trattamento termico sempre in aria a 600°C per 5 ore. Tale trattamento ha lo scopo di assicurare coesione tra le particelle di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  depositate, e di rimuovere residui di solvente. L'ossidazione della superficie del substrato metallico in acciaio a tale temperatura migliora le proprietà catalitiche per la OER.

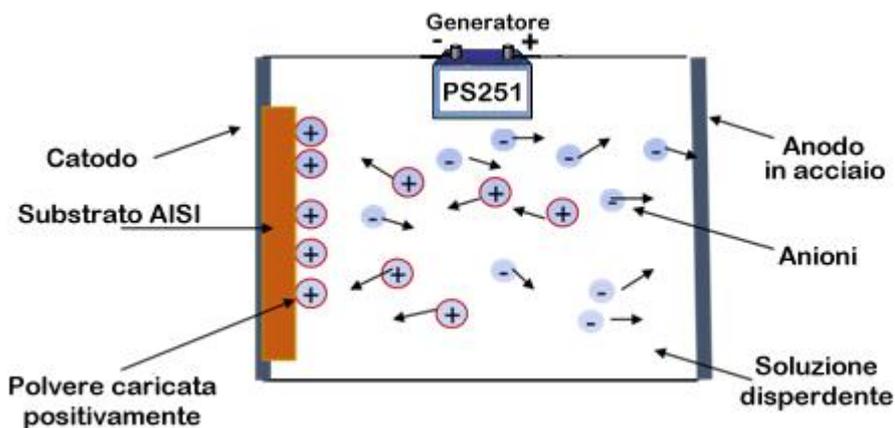


Figura 3. Schema cella di deposizione per elettroforesi (EPD).

### 2.3 Misure elettrochimiche

Per valutare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi composti è stata utilizzata una cella di plexiglass a tre elettrodi: un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE), un contro elettrodo di platino (area  $10 \text{ cm}^2$ ) e l'elettrodo di lavoro composito. La cella consente di alloggiare un campione di forma circolare ( $\varnothing 16 \text{ mm}$ ) con una superficie esposta attiva di  $0.785 \text{ cm}^2$  in una soluzione di KOH 0.5 M e posizionato in modo tale da essere parallelo al contro elettrodo di platino ad una distanza di 1.5 cm dallo stesso.

Misure potenziodinamiche sono state effettuate tramite un potenziostato 1287 (Solartron) con velocità di scansioni variabili tra 1-100 mV/sec nell'intervallo di potenziale  $0 \div 1,75 \text{ V vs. NHE}$ . Polarizzazioni galvaniche sono state eseguite nella stessa configurazione di cella in condizione di stato quasi stazionario ( $t=120 \text{ sec}$ ) a correnti tra  $1-200 \text{ mA cm}^{-2}$ . Misure di impedenza sono state effettuate nella stessa configurazione a tre elettrodi mediante un generatore di risposta in frequenza 1260 (Solartron) nell'intervallo  $65 \text{ kHz}-1 \text{ Hz}$  al potenziale di circuito aperto (OCV) e con un segnale sinusoidale alternato di 10 mV.

Per valutare le prestazioni dei materiali (elettrodi o membrane) sono state progettate celle di elettrolisi da 2 e da  $5 \text{ cm}^2$  simili a celle di dimensioni maggiori ( $63 \text{ cm}^2$ ) utilizzate da partner industriali [7]. Le celle (Fig. 4) sono state realizzate in acciaio su entrambi i lati catodico e anodico. Il lato anodico può essere alimentato con acqua distillata o una soluzione KOH, contenuta in un serbatoio in polietilene da 500 ml utilizzando una pompa dosatrice (KMS), in Teflon con un flusso di  $100 \text{ ml min}^{-1}$ . L'uscita del lato catodico può essere collegata a un sistema volumetrico per la misurazione dell'idrogeno prodotto.



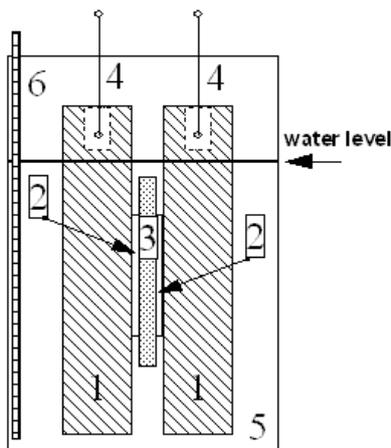
**Figura 4. Cella di elettrolisi  $2 \text{ cm}^2$  per la caratterizzazione dei materiali: membrane ed elettrodi.**

I test elettrochimici sono stati effettuati con le celle collegate alla stessa strumentazione sopra descritta. Anche in questo caso sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), nella gamma di frequenze  $20 \text{ kHz}-1 \text{ Hz}$ , ad (OCP), l'ampiezza del segnale CA è sempre di 10 mV. Polarizzazione galvaniche sono state eseguite nella stessa configurazione di cella delle misurazioni EIS. Curve caratteristiche  $E \text{ vs. } i$  sono state registrate sulla cella a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) nell'intervallo di corrente  $0-800 \text{ mA cm}^{-2}$ . I grafici della tensione della cella rispetto

al tempo sono stati registrati continuamente e gli spettri di impedenza sono stati periodicamente acquisiti all'OCP.

Infine, per valutare le prestazioni delle membrane ex-situ è stata utilizzata una cella di conducibilità (Fig. 5) costituita da due dischi collettori di corrente in grafite BMA5 (SGL Carbon Group - Germany) di 35 mm diametro e 5 mm di spessore. Il contatto elettrico è stato realizzato attraverso due spinotti in oro inseriti in fori praticati sulla parte superiore dei collettori in grafite. Le membrane ( $\varnothing$  22 mm) sono state inserite centrandonole tra due dischi porosi di acciaio AISI 316 Bekaert ( $\varnothing$  16 mm, spessore 0.5 mm) identici ai GDE usati nelle celle di elettrolisi. Le membrane sono state attivate in KOH 0,5 M per 24 h, lavate e conservate in acqua distillata a 5°C prima delle misure.

L'assemblato GDE/membrana/GDE è stato inserito tra i dischi in grafite pressando il tutto con una pinza a circa 1,37-1,47 kg cm<sup>-2</sup>. Il sistema è stato immerso in un beaker con acqua disitillata mantenendo all'esterno solo i contatti elettrici con la grafite (Fig.5). In questa configurazione, l'area attiva degli elettrodi era di 2 cm<sup>2</sup> con la membrana eccedente tale area di circa 1,8 cm<sup>2</sup>. La parte di membrana eccedente l'area degli elettrodi ed immersa in acqua distillata garantisce un livello di idratazione costante e non è in contatto elettrico con i collettori di corrente in grafite. Il beaker è stato immerso in un bagno termostatico (Haake) per il controllo della temperature utilizzando una termocoppia posizionata all'interno della cella.



**Figura 5. Schema della cella per misure di conducibilità per le membrane anioniche: (1) collettore di corrente in grafite; (2) GDE in acciaio AISI 316; (3) membrana; (4) connessioni elettriche; (5) beaker con acqua distillata (6) termocoppia.**

Misure di impedenza sono state effettuate mediante il generatore di risposta in frequenza 1260 (Solartron) nell'intervallo 2 MHz-500 Hz ad OCV e con un segnale sinusoidale alternato di 10 mV.

La resistenza di membrana "R<sub>m</sub>" è stata ottenuta per differenza tra la resistenza totale misurata "R<sub>total</sub>" ed il contributo della cella vuota e corto-circuitata "R<sub>short</sub>". Entrambi i valori sono stati identificati dall'intercetta della curva di impedenza con l'asse reale. Il software Zview 2.9 della Scribner Associates Inc. è stato utilizzato per l'analisi degli spettri di impedenza. I campioni sono stati inseriti nella cella a 25°C e la conducibilità è stata misurata tre volte consecutive per ogni campione. Dal valore di R<sub>m</sub> sulla media di tre misure è possibile conoscendo spessore (d) ed area di membrana (S) calcolare la resistenza specifica superficiale (ASR) e la conducibilità normale attraverso le due relazioni:

$$ASR = R_m \times S \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{R_m} \frac{d}{S} = \frac{d}{ASR} \quad (2)$$

## 2.4 *Analisi chimico-fisiche*

Tutte le micrografie sono state acquisite con un microscopio elettronico a scansione Auriga Zeiss Field Emission. Al fine di valutare la composizione dell'ossido metallico, sono state eseguite misurazioni di spettroscopia fotoelettronica (XPS) dei campioni con uno spettrometro ESCALAB MKII, dotato di una sorgente di raggi X a doppio anodo (Mg, Al), in alto vuoto di  $1,0 \times 10^{-9}$  mbar (Oil free). Le misure FT-IR sulla soluzione di KOH sono state eseguite nell'intervallo di lunghezza d'onda  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  utilizzando uno spettrometro Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR dotato di accessorio Smart iTR™ in diamante per l'attenuazione della riflettanza totale (ATR).

### 3 Risultati

#### 3.1 Deposizione Elettroforetica delle nanopolveri di $Co_3O_4$

Soluzioni di acetilacetone, iodio e acqua sono state largamente usate in passato per la deposizione di una svariata serie di materiali [2,8], pertanto, la tecnica è stata selezionata per la deposizione delle polveri di  $Co_3O_4$  allo scopo di valutarne l'efficacia anche su materiali metallici come l'acciaio.

In questo lavoro, sono state valutate le proprietà catalitiche dell'elettrodo rivestito con ossido di cobalto a differenti quantità di  $Co_3O_4$  depositato. I diversi carichi di  $Co_3O_4$  sono stati ottenuti variando opportunamente tre parametri specifici in determinati intervalli:

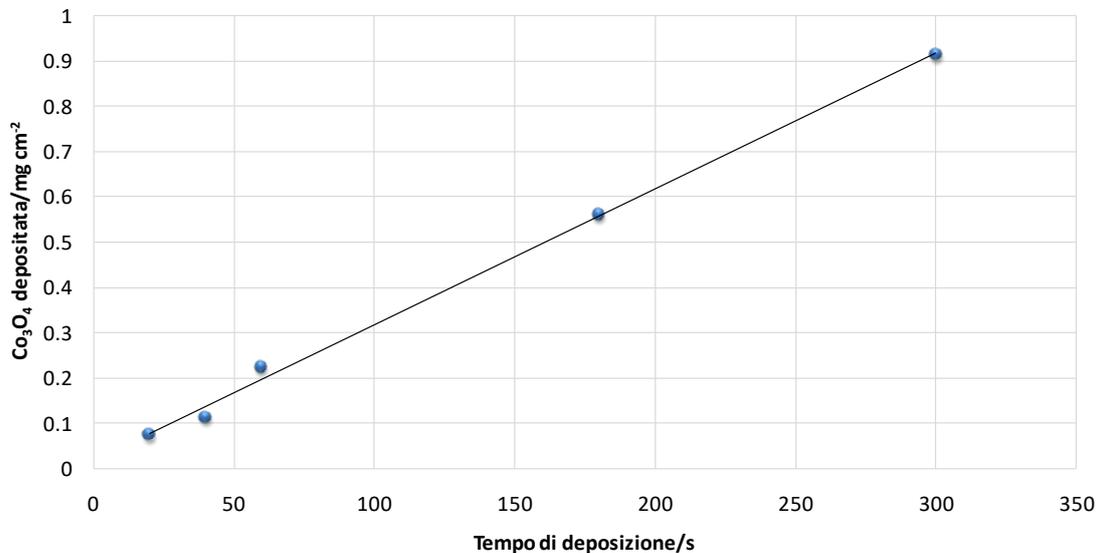
- concentrazione del  $Co_3O_4$  in sospensione nella soluzione di partenza (0,1-3 g/l)
- tempi di deposizione (20 - 300 sec)
- tensione applicata (da 30 a 40 V)

In tabella 3 sono elencati i campioni ottenuti in funzione dei parametri di deposizione selezionati ed i valori di carico del  $Co_3O_4$  calcolati per differenza di peso del substrato misurata prima e dopo la deposizione EPD.

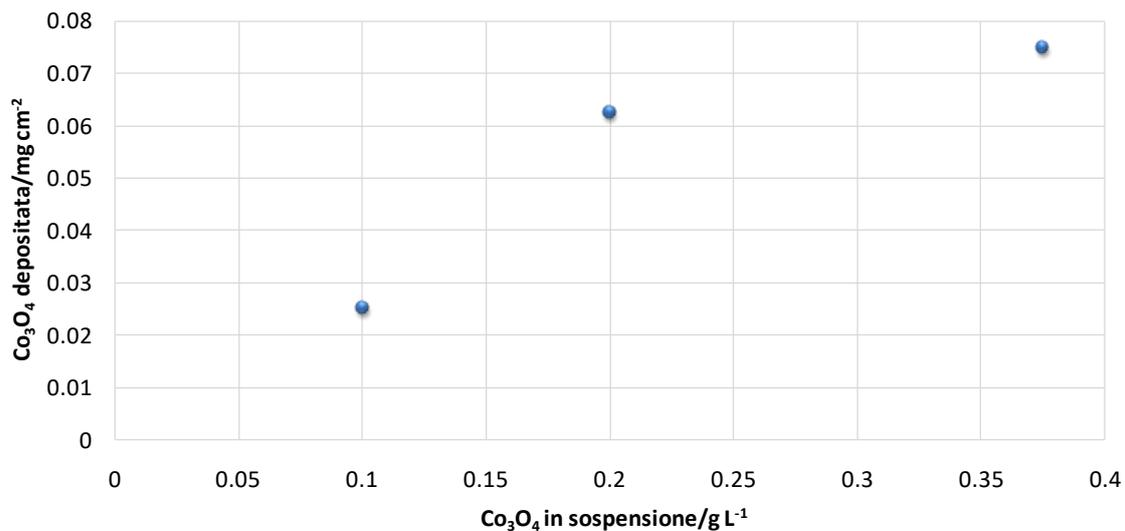
**Tabella. 3 - Parametri di deposizione e quantità di  $Co_3O_4$  depositata via EPD.**

Campione	$Co_3O_4$ in sospensione g/l	Tempo di deposizione sec	Voltaggio applicato V	$Co_3O_4$ depositata mg/cm <sup>2</sup>
SS ed SS-TT	-	0	-	-
SS/EPD-Co-9	0,100	20	30	0,0250
SS/EPD-Co-10	0,200	20	30	0,0625
SS/EPD-Co-11	0,375	20	30	0,0750
SS/EPD-Co-12	0,375	40	30	0,1125
SS/EPD-Co-13	0,375	60	30	0,2250
SS/EPD-Co-14	0,375	180	30	0,5625
SS/EPD-Co-15	0,375	300	30	0,9130
SS/EPD-Co-16	3,000	240	40	4,0525

Le figure 5 e 6 riportano l'andamento della quantità di  $Co_3O_4$  depositata in funzione del tempo di deposizione e della  $Co_3O_4$  in sospensione rispettivamente. In entrambi i casi si può affermare che il parametro analizzato ha una forte influenza sul processo EPD, in quanto la  $Co_3O_4$  depositata aumenta quasi linearmente con il parametro sotto osservazione.

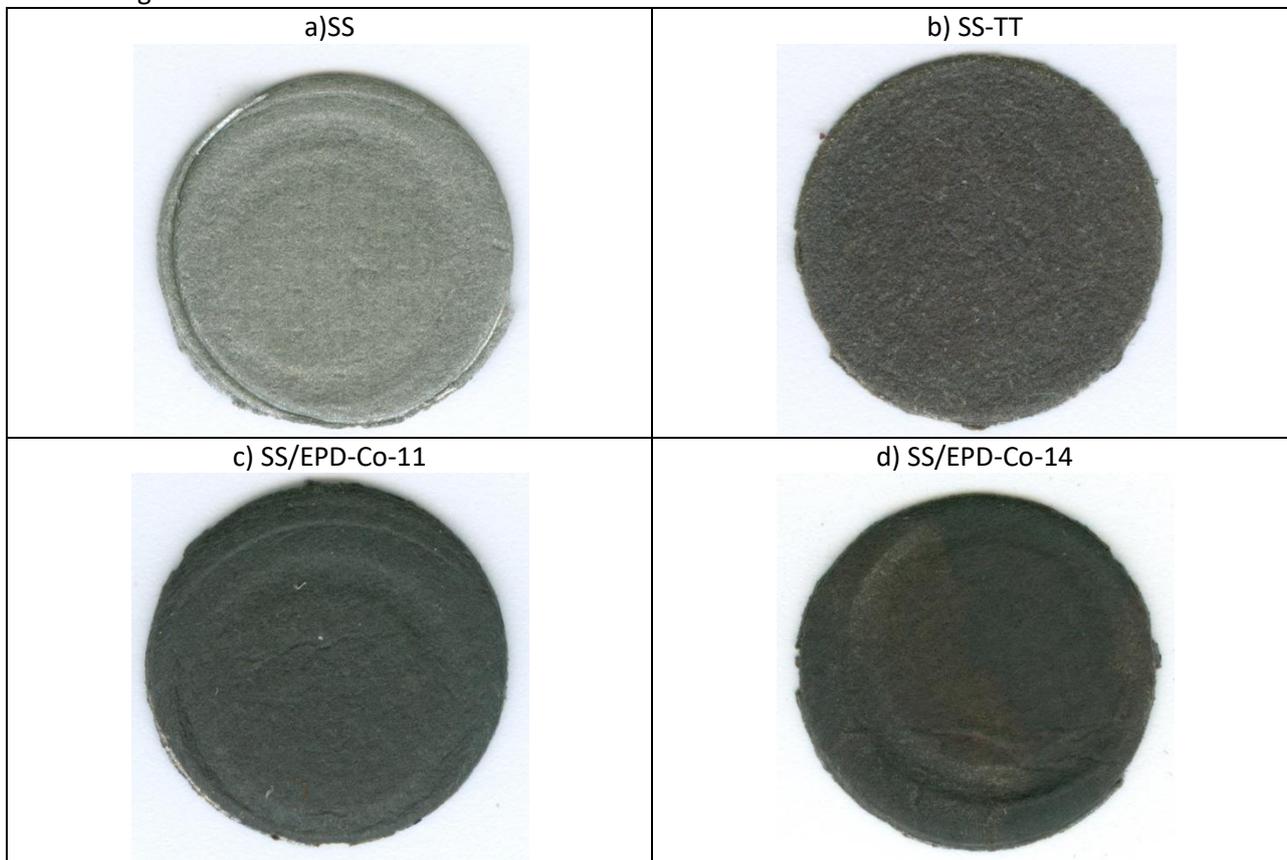


**Figura 5. Quantità di  $Co_3O_4$  depositata via EPD in funzione del tempo di deposizione, da una soluzione di acetilacetone, acqua (10 ml/l) e iodio (0,375 g/l) ad un voltaggio costante di 30 V e ad una concentrazione di  $Co_3O_4$  di 0,375 g/l.**



**Figura 6. Quantità di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> depositata via EPD in funzione della quantità di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in sospensione, da una soluzione di acetilacetone, acqua (10 ml/l) e iodio (0,375 g/l) ad un voltaggio costante di 30 V.**

La quantità di polvere depositata varia da un minimo di 0,025 mg/cm<sup>2</sup> ad un massimo di 4,052 mg/cm<sup>2</sup> spaziando da una situazione in cui poche particelle di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aderiscono alla superficie del substrato, ad una situazione in cui le particelle di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formano un film totalmente ricoprente le fibre del substrato (Fig. 7). La quantità di deposito massima ottenuta (4,052 mg/cm<sup>2</sup>) è in linea con quelle riportate in letteratura tramite altri metodi di deposizione quali spraying o brushing e che si aggirano intorno ai 5 mg/cm<sup>2</sup> [9, 10]. Dopo il trattamento termico non sono visibili crepe e al crescere del carico di polvere la superficie è ricoperta in modo omogeneo.



**Figura 7. Fotografie dei substrati (area 2 cm<sup>2</sup>) tal quale (a), dopo trattamento termico a 560°C (b) e dopo rivestimento con 0,075 mg cm<sup>-2</sup> (c) e con 0,565 mg cm<sup>-2</sup> (d) di un deposito di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e successivo trattamento termico a 560 °C.**

L'analisi in dettaglio delle fibre mediante SEM (Fig. 8) del supporto di acciaio tal quale e dopo trattamento termico e successivamente dopo EPD e trattamento termico, evidenzia chiaramente la trasformazione morfologica delle fibre. Inizialmente le fibre si mostrano lisce (diametro circa 7  $\mu\text{m}$ ) salvo la presenza di piccole impurezze omogeneamente diffuse. Dopo il trattamento termico in aria, le fibre appaiono rivestite in modo uniforme di un sottile strato coprente omogeneo, molto probabilmente si tratta di un ossido misto dei vari metalli di cui è composto l'acciaio (Fe e Ni in prevalenza). La situazione cambia radicalmente dopo la deposizione elettroforetica ed il trattamento termico. La superficie delle fibre appare ulteriormente modificata. Si evidenzia sempre uno strato omogeneo di deposito ma sul quale appaiono ingrossamenti ben adesi di particelle ed agglomerati di dimensioni micrometriche.

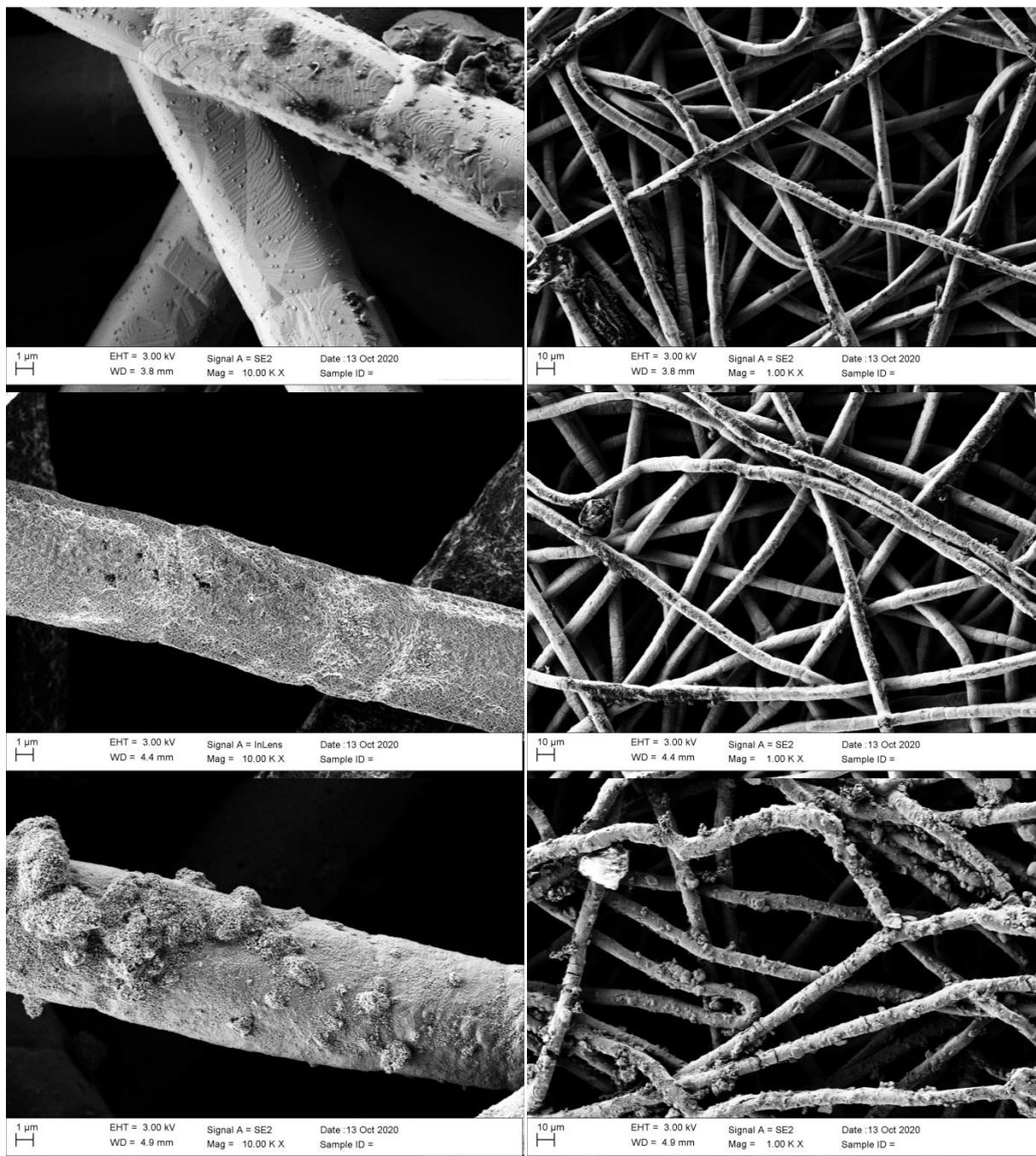
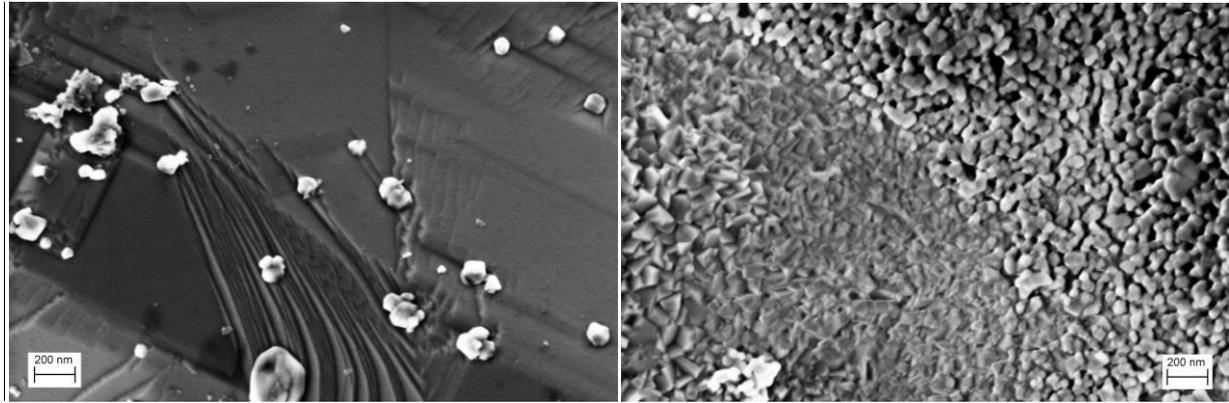


Figura 8. Foto SEM di GDE tal quale (in alto), dopo il trattamento termico (al centro) e dopo EPD con  $0,91 \text{ mg cm}^{-2}$  (in basso) di un deposito di  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

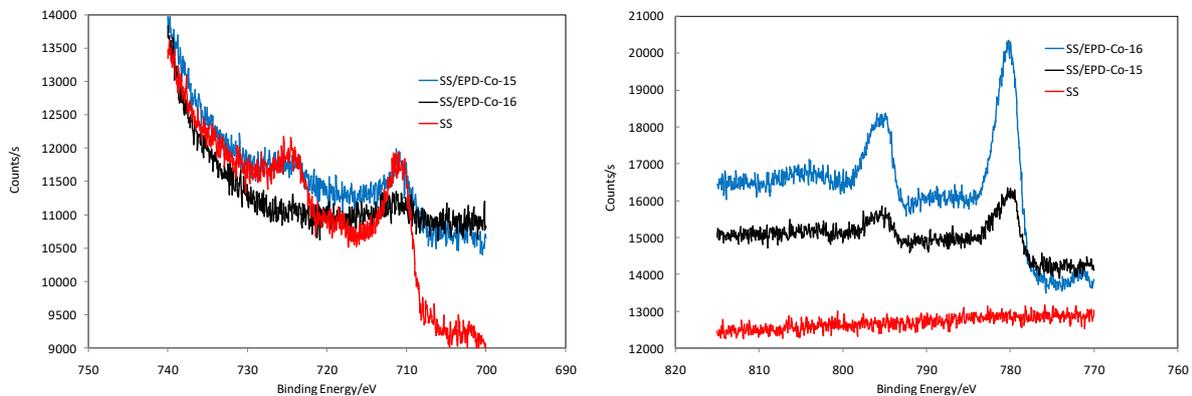
L'analisi in dettaglio del rivestimento delle fibre mediante SEM (Fig, 9) evidenzia chiaramente la trasformazione subita dal materiale. La superficie originariamente liscia appare completamente rivestita da una struttura rugosa ed omogenea caratterizzata da particelle di dimensioni nanometriche e in cui è visibile un certo grado di porosità.



**Figura 9. Foto SEM del GDE tal quale (dx) e dopo EPD con  $0,91 \text{ mg cm}^{-2}$  (sx) di un deposito di  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .**

L'analisi particolare della superficie mediante XPS su due campioni (EPD-15 ed EPD-16) conferma la presenza di quantità di Co in funzione del carico depositato, come evidenziato dalla simultanea attenuazione del segnale caratteristico del ferro (710 eV) costituente principale del substrato di acciaio e dalla comparsa del segnale caratteristico del doppietto del Co ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) a 814 eV ( $2p_{1/2}$ ) e 780 eV ( $2p_{3/2}$ ). Gli spettri per i tre campioni sono riportati in figura 10 per le regioni caratteristiche del Fe2p e Co2p ed hanno la caratteristica forma delle rispettive forme ossidate.

L'analisi quantitativa della percentuale atomica degli elementi ricavata dai dati XPS sui tre campioni fornisce i valori riportati nella tabella 4, in cui è stata trascurata la presenza di Carbonio sulla superficie, di cui non si discute in dettaglio nel presente report. Osserviamo il progressivo aumento del Co la diminuzione del segnale del Fe e del Cr, "oscurati" dallo strato di Co in superficie. L'apparente progressivo decremento del segnale di O e la sua forma, non riportata, sono difficilmente interpretabili per l'importante presenza di carbonio di contaminazione sulla superficie, anch'esso legato all'ossigeno, che non permette attribuzioni univoche a componenti chimiche note.



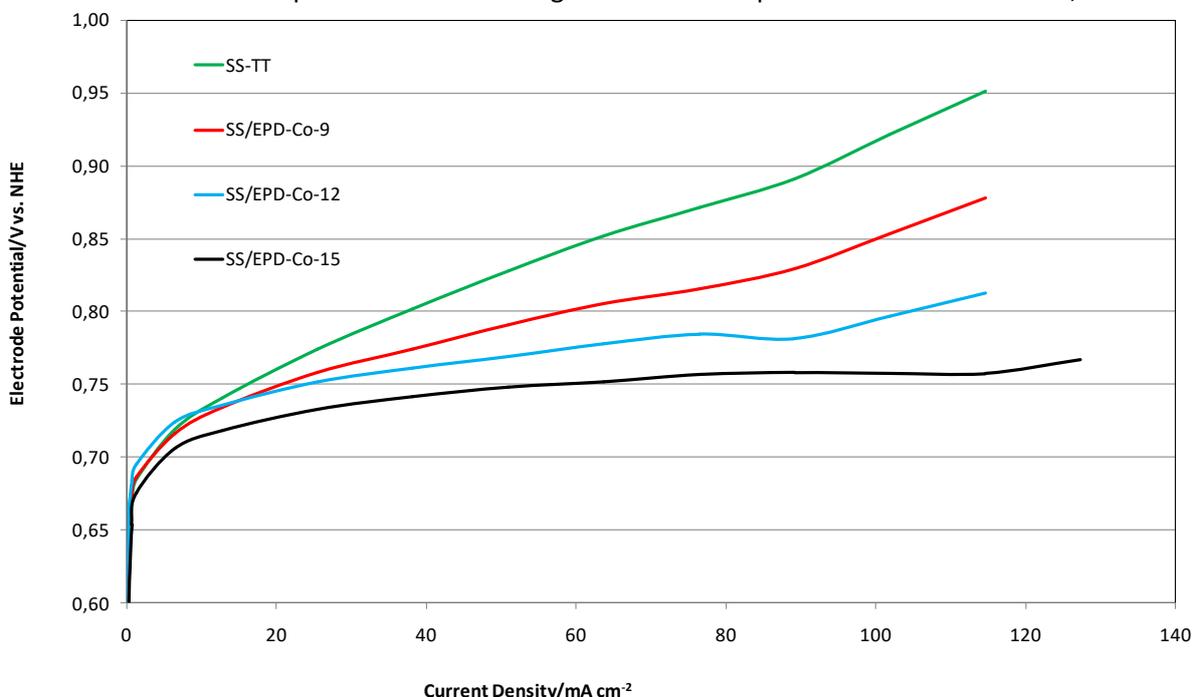
**Figura 10. Spettri XPS degli anodi SS, SS/EPD-Co-15 ed SS/EPD-Co-16.**

**Tabella. 4 - Composizione elementare dei campioni analizzati.**

Elemento	SS (at%)	SS/EPD-Co-15 (at%)	SS/EPD-Co-16 (at%)
Fe2p	12.0	4.0	2.0
Co2p	0.0	10.5	27.9
Cr2p	3.1	1.6	0.0
O1s	84.9	83.9	70.1

### 3.2 Caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi EPD.

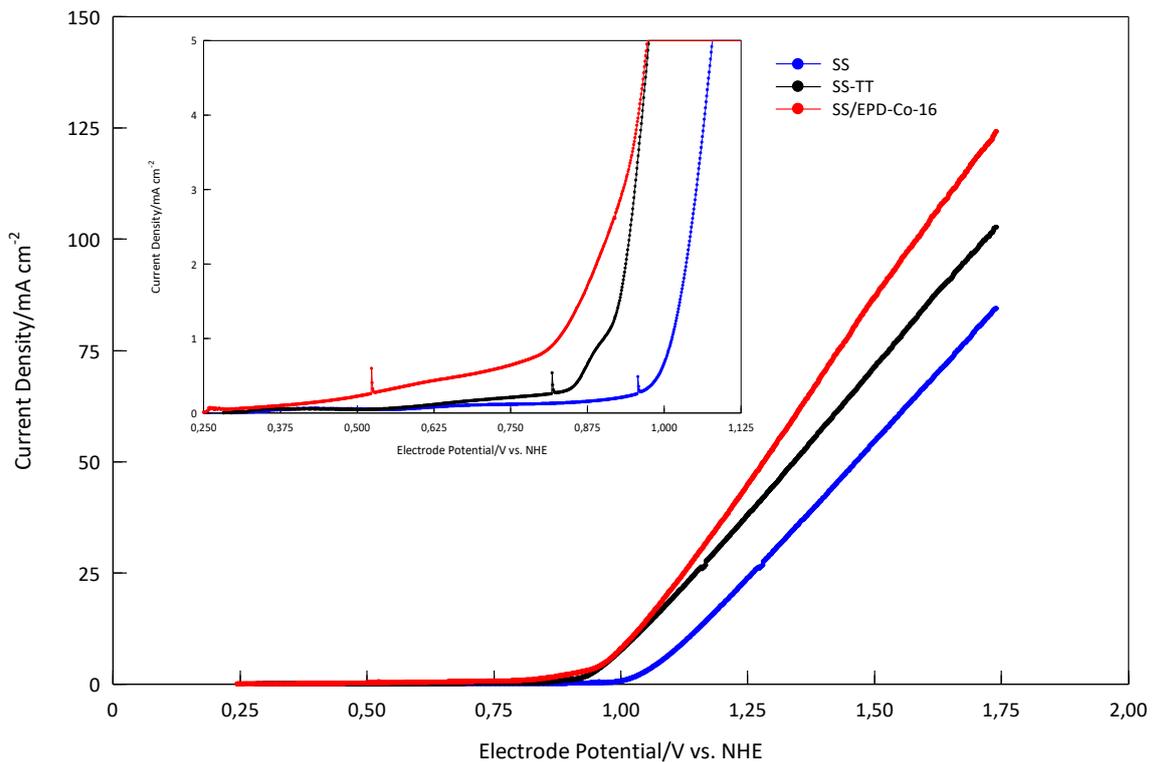
La fig. 11 mostra le polarizzazioni galvanostatiche su alcuni elettrodi SS/EPD con carichi crescenti di ossido di cobalto da 0,025 a 0,91 mg cm<sup>-2</sup> confrontate con il materiale di supporto SS. I risultati mostrano che una piccola quantità di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modifica le proprietà elettrochimiche del materiale di supporto ed in particolare si osserva che con un carico di poco inferiore ad 1 mg cm<sup>-2</sup> si riduce il potenziale elettrodico di 0,2 V.



**Figura 11. Potenziale elettrodico vs densità di corrente per anodi con diverso carico di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in KOH 0,5 M a 25 ° C.**

In questa sezione sono state confrontate le caratteristiche elettrochimiche dell’anodo prodotto per EPD rispetto al supporto in SS tal quale ed allo stesso supporto sottoposto al trattamento termico SS-TT.

La Fig. 12 mostra le voltammetrie eseguite sui diversi campioni, evidenziando un comportamento diverso per i tre elettrodi la cui densità di corrente massima segue l’andamento SS/EPD-Co>SS-TT>SS. Il trattamento termico sull’acciaio produce già un incremento della corrente massima ad 1,75 V vs. NHE del 21%; ciò è dovuto probabilmente alla formazione di ossidi superficiali di Fe e Ni con maggiore attività catalitica per la OER. La deposizione del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ed il successivo trattamento termico portano tale incremento al 46%. Il potenziale di onset per la scarica dell’ossigeno mostra l’andamento opposto riducendosi da circa 1,0 V vs NHE per SS a 0,91 V per SS-TT, fino a circa 0.79 V per SS/EPD-Co (inserto Fig. 12). Ricordando che il potenziale termodinamico per la scarica dell’ossigeno in ambiente alcalino è di circa 0,401 V vs. NHE, il potenziale elettrodico in Fig. 8, a meno di tale costante, rappresenta proprio la sovratensione per la OER. Pertanto, i dati mostrano che il metodo EPD riesce ad aumentare l’attività catalitica in modo abbastanza efficace riducendo tale sovratensione di quasi 200 mV rispetto al substrato di acciaio.



**Figura 12. Curva voltammetrica ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) per elettrodo in acciaio prima (SS) e dopo trattamento termico a  $560^\circ\text{C}$  (SS-TT) confrontate con elettrodo SS/EPD-Co-16 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$   $4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) in KOH 0,5 M a  $25^\circ\text{C}$ .**

Un'ulteriore verifica della bontà della tecnica di deposizione EPD del catalizzatore è stata fatta confrontando l'EPD (SS/EPD-Co-16) con elettrodi in materiali diversi e/o prodotti con tecniche di elettrodeposizione; lega Ni72%-Co27%, (Ni-Co-Alloy), Nickel, Nickel con Pt elettrodepositato ( $0,75 \text{ mg cm}^{-2}$ ) (Nickel/Pt) e SS (Bekaert) con Co elettrodepositato (SS/ED-Co) ( $16,2 \text{ mg cm}^{-2}$ ).

La fig. 13 mostra le voltammetrie eseguite sui diversi campioni, evidenziando un comportamento diverso per gli elettrodi a seconda dell'elemento predominante sulla superficie a livello catalitico e la cui densità di corrente massima segue l'andamento  $\text{Pt} > \text{Co} > \text{Ni}$  con il Ni/Pt a circa  $170 \text{ mA cm}^{-2}$  e il Ni a  $38 \text{ mA cm}^{-2}$ . Tutti i campioni contenenti cobalto mostrano un comportamento intermedio ed abbastanza simile tra loro con una corrente massima di circa  $120 \text{ mA cm}^{-2}$ , benché, il contenuto di questo metallo sia abbastanza diverso nei tre elettrodi. In particolare, si osserva come SS/EPD-Co-16 evidenzii correnti massime paragonabili a Ni-Co-Alloy ed SS/ED-Co con carichi di Co sicuramente inferiori di almeno 4 volte se non di più.

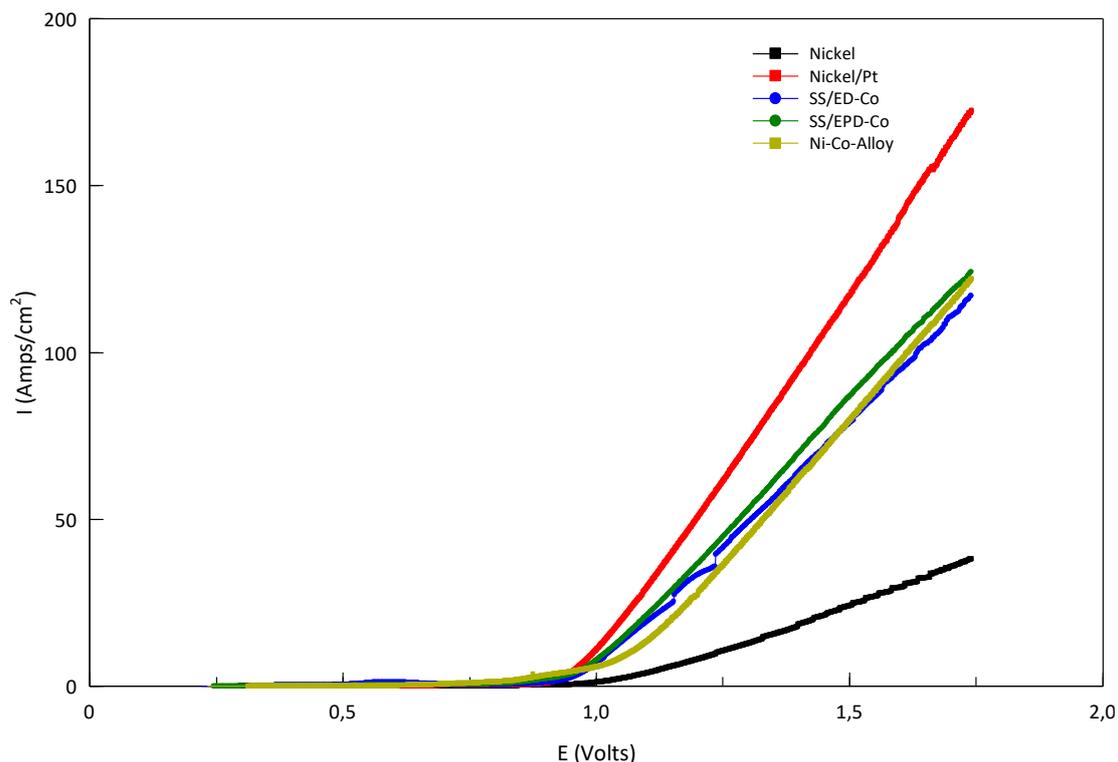


Figura 13. Curve voltammetriche ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ) per elettrodo in Nickel, Nickel/Pt, SS/ED-Co, Ni-Co Alloy e SS/EPD-Co-16 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$   $4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) in KOH 0,5 M a  $25^\circ \text{C}$ .

Utilizzando gli stessi parametri di preparazione dell'SS/EPD-Co-16 è stato realizzato un elettrodo da  $63 \text{ cm}^2$  testandolo come anodo in una cella di elettrolisi industriale (Erredeugas) e confrontandolo con una cella simile ma con un anodo in SS. Per il confronto, è stata usata una membrana Fumasep FAA-3PK-130 ed un catodo in SS. Il deposito mediante EPD su superfici estese si mostra omogeneo e la tecnica appare facilmente scalabile (Fig. 14).



Figura 14. SS/EPD-Co-16 da  $63 \text{ cm}^2$  lato catalizzato (sx) e lato portacorrente (dx) per test in cella elettrolisi industriale.

I risultati ottenuti a correnti comprese tra 10 e 30 A evidenziano come la tensione di cella con anodo EPD assuma valori inferiori rispetto a quella con anodo SS. Ad esempio, a 30 A di corrente corrispondenti ad una densità di corrente di  $317 \text{ mA cm}^{-2}$  tale tensione è del 30 % inferiore (2,53 V contro 3,61 V) utilizzando l'anodo EPD (Fig. 15) rispetto a quello in SS. I risultati confermano dunque la validità del metodo EPD nello scale up a dimensioni maggiori che pertanto verrà applicato anche alla preparazione dei catodi con opportuni catalizzatori.

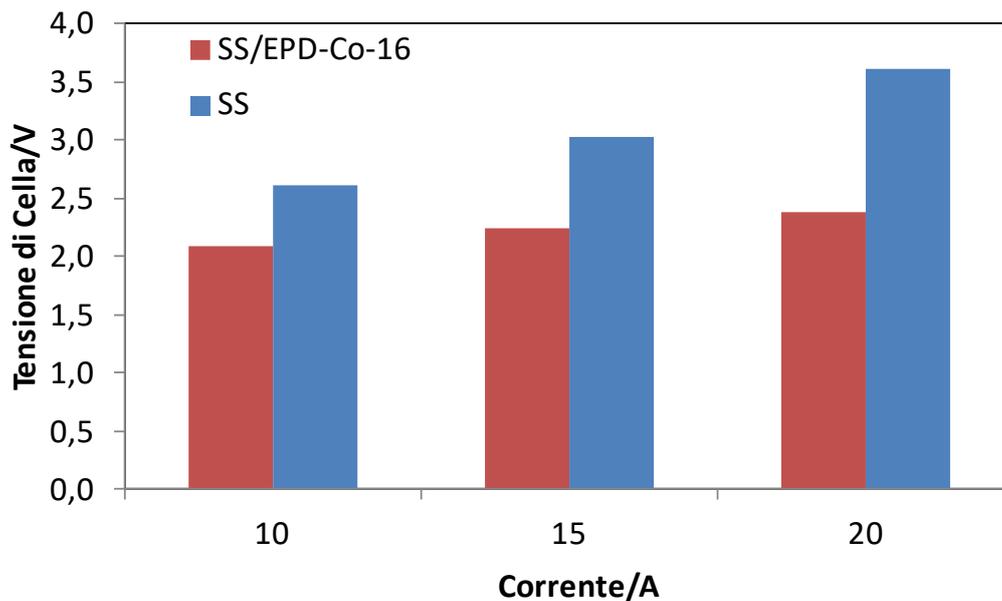


Figura 15. Confronto tensioni vs. corrente per celle 63 cm<sup>2</sup> con anodo SS (blu) ed anodo SS/EPD-Co-16 (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 4 mg cm<sup>-2</sup>) in KOH 0,5 M a 25 ° C.

### 3.3 Caratterizzazione membrane Fumasep FAA-3PK-130 ed Aemion AF1-HNN8-50-X.

Le misure riportate in questa sezione sono state eseguite su celle da 2 e/o 5 cm<sup>2</sup> utilizzando come elettrodi le matrici commerciali in fibra di metallo sinterizzato in acciaio AISI 316-L (Bekaert) di spessore 0.51 mm e con una porosità dell'82% già utilizzate per i test di elettrocatalisi. La fig. 16 mostra il profilo tensione/densità di corrente per una membrana Fumasep FAA-3PK-130 inizialmente e dopo elettrolisi a 200 mA cm<sup>-2</sup> per circa 5 h nella cella da 2 cm<sup>2</sup>. La ASR si riduce da 3,0 a 1,8 ohm cm<sup>2</sup> e la conducibilità calcolata passa da 4,5 a 7,3 mS cm<sup>-1</sup> (Tab. 5). La cella dopo elettrolisi raggiunge una densità massima di corrente pari 500 mA cm<sup>-2</sup> a 2,93 V.

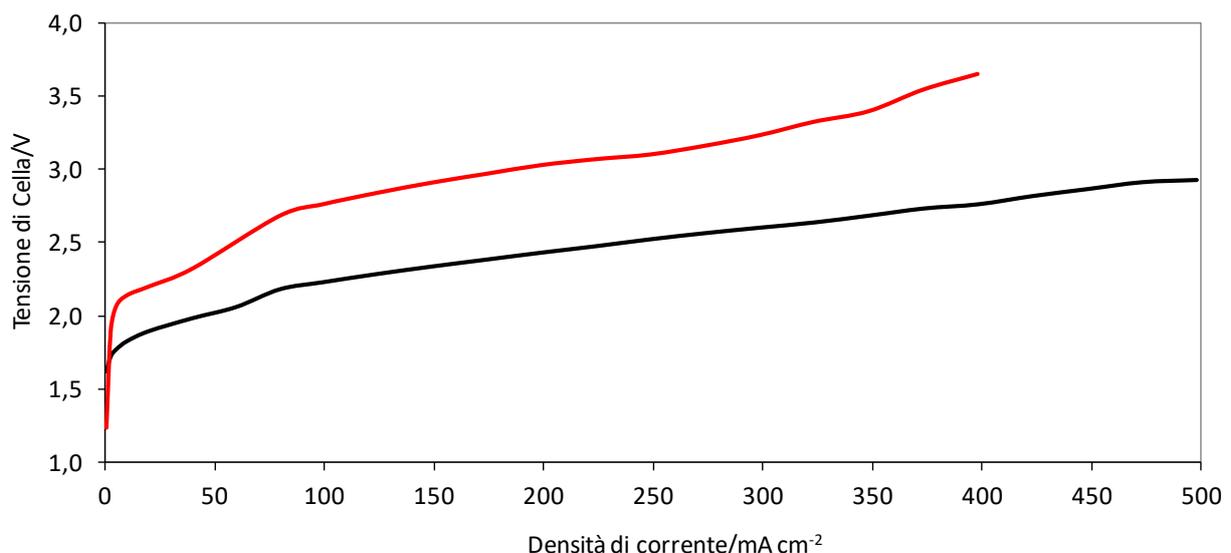
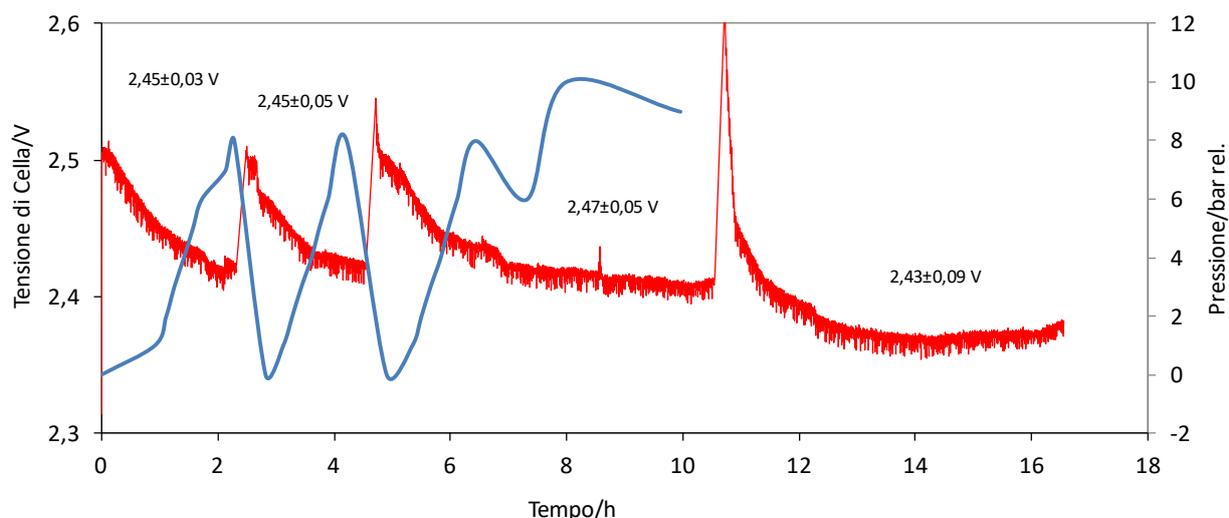


Figura 16. Tensione vs densità corrente per cella con membrana Fumasep FAA-3PK-130 a 0 h (----) e dopo 5 h (----) di elettrolisi. Cella da 2 cm<sup>2</sup>, temperatura 25 ° C alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min<sup>-1</sup>.

**Tabella. 5 – Confronto prestazioni cella 2 cm<sup>2</sup> con membrana Fumasep FAA.3PK-130 intervallo 0-5 h.**

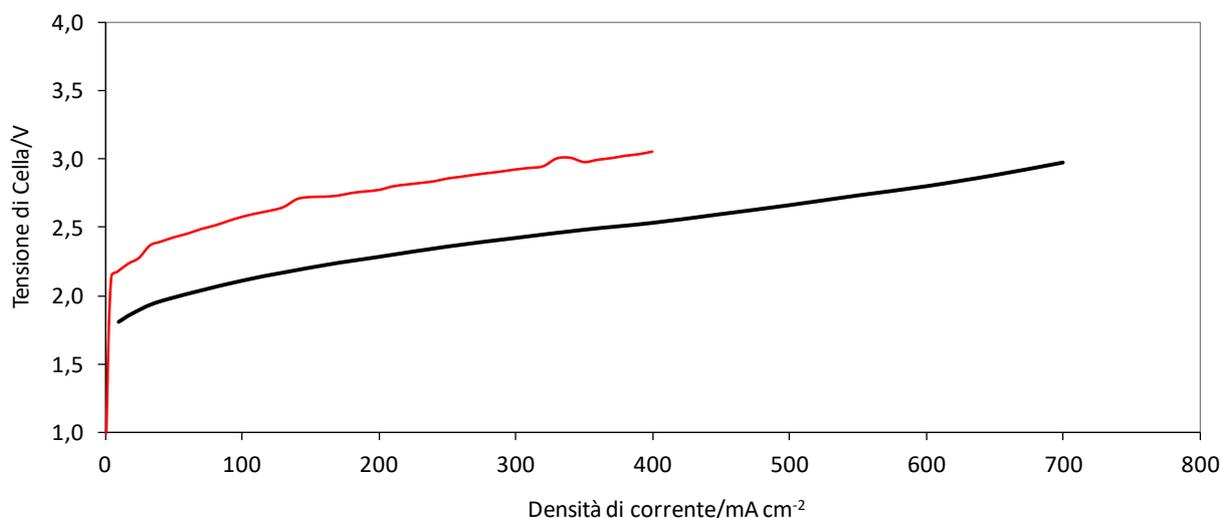
Tempo/h	E /V @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	ε/% @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	λ/mS cm <sup>-1</sup>	ASR/Ω cm <sup>2</sup>
0	3,03	48,9	4,50	3,05
5	2,43	60,8	7,35	1,86

Successivamente la cella viene testata in pressione nell'intervallo 1-8 bar relativi verificando le prestazioni a densità di corrente di 200 mA cm<sup>-2</sup>. La pressione al lato catodo viene lasciata aumentare chiudendo l'uscita con una valvola e monitorando il potenziale durante l'elettrolisi. La fig. 17 evidenzia che la variazione di pressione influenza relativamente poco la tensione di cella.



**Figura 17. Tensione vs tempo (----) per cella con membrana Fumasep FAA-3PK-130 e variazione di pressione relativa (----) durante elettrolisi a 200 mA cm<sup>-2</sup>.**

La fig. 18 mostra il profilo tensione/densità di corrente per una membrana Fumasep FAA-3PK-130 inizialmente e dopo elettrolisi a 200 mA cm<sup>-2</sup> per circa 24 h nella cella da 5 cm<sup>2</sup>. Anche in questo caso la ASR si riduce da 6,3 a 1,5 ohm cm<sup>2</sup> e la conducibilità calcolata passa da 1,8 a 9,1 mS cm<sup>-1</sup>. La cella raggiunge una densità massima di corrente pari 700 mA cm<sup>-2</sup> a 2,97 V.

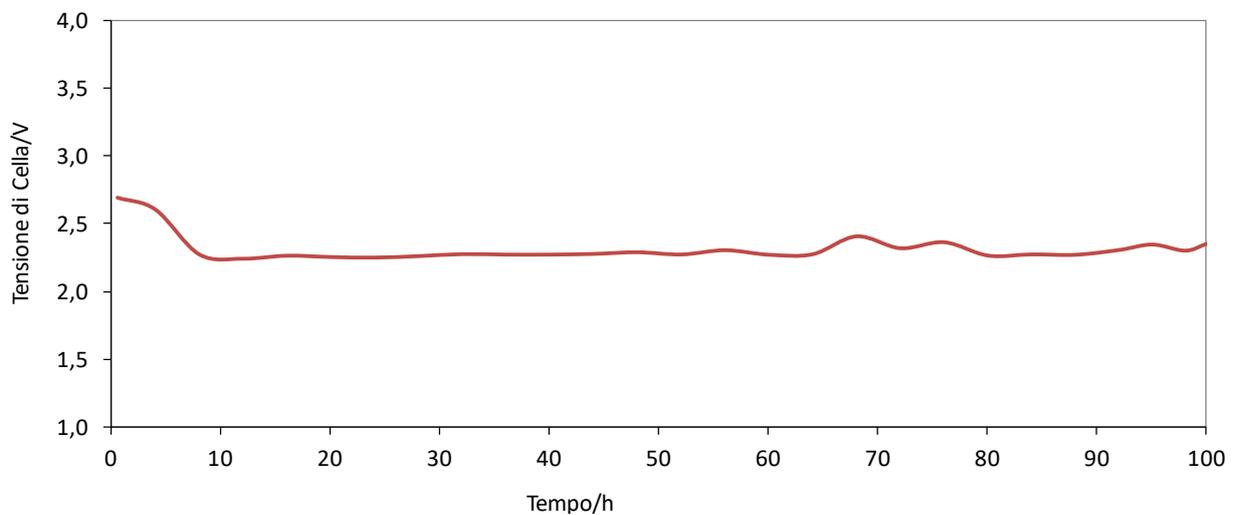


**Figura 18. Tensione vs densità corrente per cella con membrana Fumasep FAA-3PK-130 a 0 h (----) e dopo 5 h (----) di elettrolisi. Cella da 5 cm<sup>2</sup>, temperatura 25 ° C alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min<sup>-1</sup>.**

**Tabella. 6 – Confronto prestazioni cella 5 cm<sup>2</sup> con membrana Fumasep FAA.3PK-130 intervallo 0-24 h.**

Tempo/h	E /V @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	$\varepsilon$ /% @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	$\lambda$ /mS cm <sup>-1</sup>	ASR/ $\Omega$ cm <sup>2</sup>
0	2,77	53,4	2,2	6,3
24	2,28	64,9	9,1	1,5

Successivamente la cella viene testata per altre 100 h a 200 mA cm<sup>-2</sup>, la tensione di cella rimane costante a 2,31±0,04 Volt (Fig. 19), tuttavia la conducibilità si riduce progressivamente rispetto al valore iniziale fino a circa 5 mS cm<sup>-1</sup>. Si osserva chiaramente come il valore delle conducibilità e dell'ASR siano estremamente influenzati dalle condizioni operative. Il funzionamento della cella di elettrolisi nelle prime ore attiva la cella, migliorando i fenomeni di trasporto e riducendo le resistenze di contatto.



**Figura 19. Tensione vs tempo per cella con membrana Fumasep FAA-3PK-130 a 200 mA cm<sup>-2</sup>. Cella da 5 cm<sup>2</sup>, temperatura 25 ° C alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min<sup>-1</sup>.**

La soluzione di KOH di alimentazione analizzata mediante spettroscopia FTIR all'inizio e dopo 60 h di elettrolisi evidenzia la presenza di carbonato di potassio e di residui organici di decomposizione della membrana (Fig. 20).

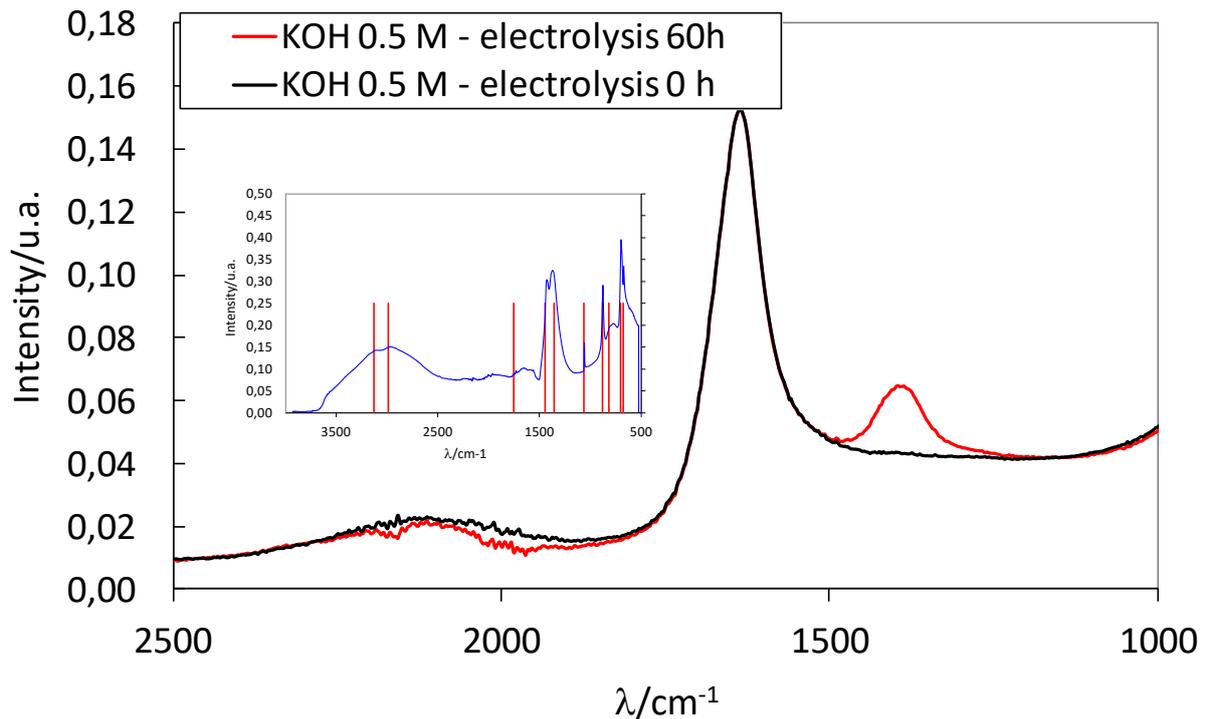


Figura 20. Spettro FTIR della soluzione di KOH 0,5 M dopo 0 e 60 h di elettrolisi.

Dopo ulteriori 40 h di elettrolisi si misura nuovamente la curva tensione/corrente evidenziando una drastica riduzione della corrente massima che non supera i  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  con una tensione oltre 3 V (Fig. 21). Questo comportamento mostra chiaramente il limite delle membrane commerciali attualmente esistenti che soffrono di problemi di degradazione evidenti.

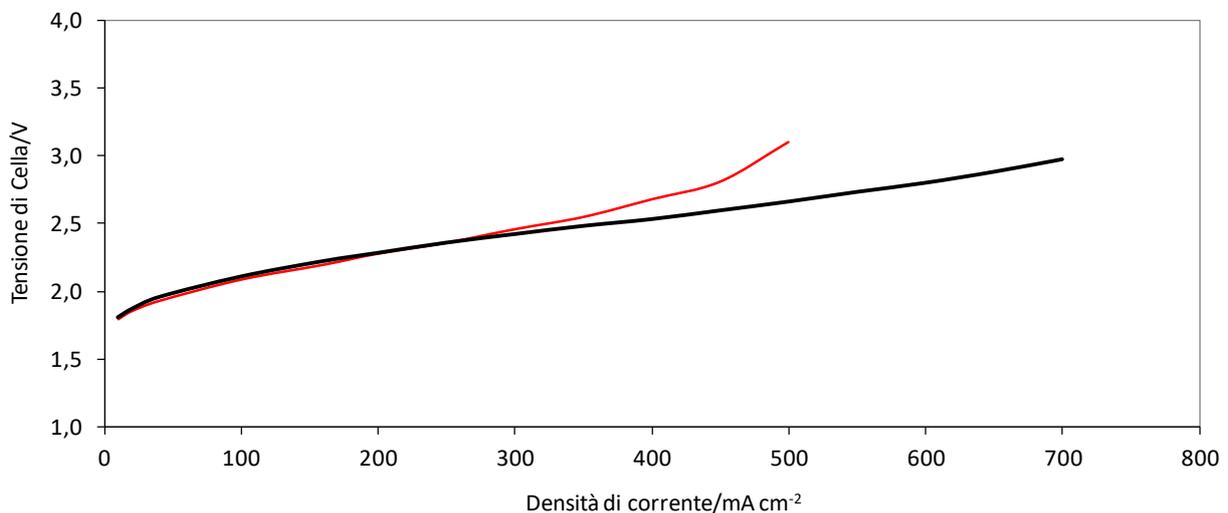
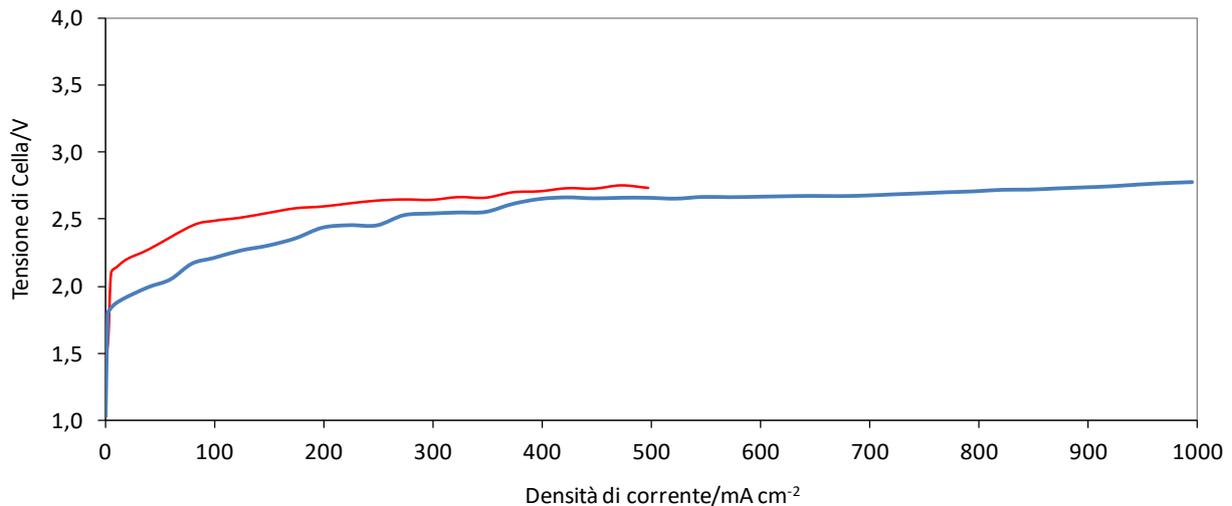


Figura 21. Tensione vs densità corrente per cella con membrana Fumasep FAA-3PK-130 dopo 5 h (—) e 100 h (---) di elettrolisi. Cella da  $5 \text{ cm}^2$ , temperatura  $25^\circ \text{ C}$  alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a  $100 \text{ ml min}^{-1}$ .

La fig. 22 mostra il profilo tensione/densità di corrente per celle da  $2 \text{ cm}^2$  con membrane Aemion AF1-HNN8-50-X. Le due celle ad una densità di corrente di  $500 \text{ mA cm}^{-2}$  mostrano rispettivamente 2,73 V la cella N°1 e 2,66 V la cella N° 2. La seconda cella viene stressata portandola a una densità di corrente di  $1000 \text{ mA cm}^{-2}$  mostrando di essere stabile ad una tensione di cella di 2,78 V.



**Figura 22. Tensione vs densità corrente per celle da 2 cm<sup>2</sup> con membrane Aemion AF1-HNN8-50-X Cella 1 (----) e Cella 2 (----) di elettrolisi. Temperatura 25 ° C alimentate con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min<sup>-1</sup>.**

La resistenza di cella simile per le due celle è circa 0,76-0,77 ohm cm<sup>2</sup>, molto inferiore a quella della membrana Fumasep (Tab. 7) a causa del minore spessore. In generale, anche se la conducibilità dell’Aemion è paragonabile a quella della Fumasep, tuttavia il minor spessore di queste membrane e la minore resistenza consente di raggiungere densità di corrente superiori. I parametri ASR e conducibilità, sono correlati, una membrana sottile consente una maggiore conducibilità e potrebbe compensare anche una ASR maggiore e prestazioni inferiori dell’uno potrebbero essere compensate da migliori dell’altro. Ad esempio, un sistema molto stabile potrebbe essere preferibile ad uno meno stabile ma più efficiente. Una conducibilità ionica relativamente bassa potrebbe essere compensata da una resistenza specifica bassa.

**Tabella. 7 – Confronto prestazioni celle 2 cm<sup>2</sup> con membrane Aemion AF1-HNN8-50-X.**

Cella	E /V @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	ε/% @ 200 mA cm <sup>-2</sup>	λ/mS cm <sup>-1</sup>	ASR/Ω cm <sup>2</sup>
1	2,59	57,1	6,54	0,77
2	2,44	60,7	6,55	0,76

Allo scopo di confrontare ulteriormente le membrane commerciali sono state eseguite misure di impedenza ex-situ in acqua distillata. La Figura 23-sx mostra come esempio, la ASR di una membrana Aemion misurata in-situ su una cella completa da 2 cm<sup>2</sup> e quella misurata ex-situ sul sistema GDE/Aemion/GDE evidenziando valori molto simili nei due casi.

La Fig. 23-dx mostra invece il confronto tra le impedenze ex-situ di una membrana Aemion ed il contributo della cella vuota e corto-circuitata “R<sub>short</sub>”. La misura di impedenza ex-situ fornisce valori riproducibili e confrontabili con la misura in-situ in acqua distillata.

I risultati ottenuti sulle due membrane in acqua distillata (Tab.8) evidenziano valori di ASR maggiori rispetto a quelli misurati in KOH direttamente in celle di elettrolisi. Nel caso specifico otteniamo per la membrana Fumasep un valore di ASR pari 17,5±0,1 Ω cm<sup>2</sup> ed una conducibilità di 0,78 mS cm<sup>-1</sup>. Considerando che, la conducibilità nominale di un FAA-3PK-130 condizionata con KOH risulta tra 4,5 e 7,4 mS cm<sup>-1</sup> e il suo spessore è di 120-137 μm, l'ASR calcolato di una membrana dovrebbe essere, in acqua distillata di circa 3,5-1,8 ohm cm<sup>2</sup>. Al contrario, abbiamo misurato una resistenza molto maggiore.

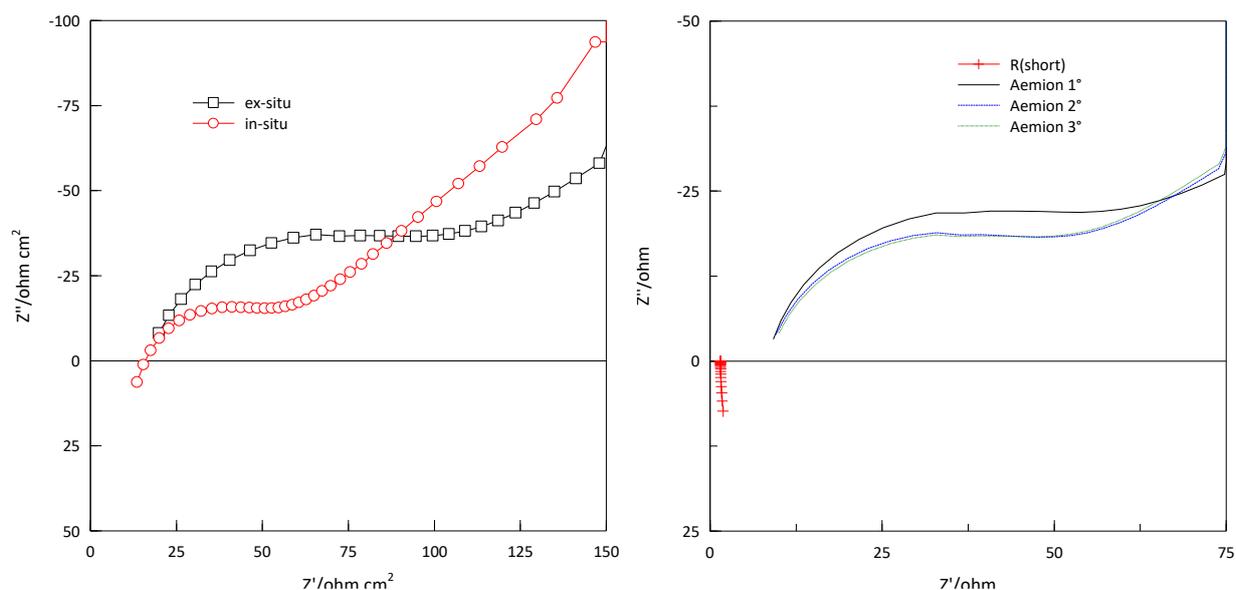


Figura 23. Diagramma di Nyquist di una membrana Aemion misurata in-situ (○) ed ex-situ (□) in H<sub>2</sub>O distillata a 25 °C (dx) e diagramma di Nyquist della cella di conducibilità GDE/Aemion/GDE e GDE/GDE a 25 °C (sx).

Tabella. 8 – Confronto misure conducibilità con membrane commerciali.

Membrana	R <sub>m</sub> /Ω	ASR/Ω cm <sup>2</sup>	λ/mS cm <sup>-1</sup>	d/μm
Fumasep	8,7±0.1	17,5±0,1	0,78	139
Aemion	6,6±0.1	13,1±0,1	0,38	50

Questa differenza dovrebbe essere provocata in parte dalla carbonatazione della membrana. Il vero valore della conducibilità dovuta al trasporto degli ioni idrossido in acqua distillata è difficile da misurare a causa della rapida reazione di OH<sup>-</sup> con CO<sub>2</sub> (ca. 400 ppm in aria ambiente), che sostituisce gli ioni OH<sup>-</sup> con gli ioni bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) di dimensioni maggiori e minore mobilità (rispettivamente 7,5 e 4,8 x 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> V<sup>-1</sup> contro i 20,4 dello ione OH<sup>-</sup>).



Questo processo di carbonatazione ha effetti significativi. Le reazioni 3 e 4 avvengono immediatamente dopo aver esposto la membrana all'aria ambiente e avanzano molto rapidamente; è stato riscontrato che durante l'esposizione all'aria il gruppo OH<sup>-</sup> è completamente sostituito in 1-6 ore ed in soli 40-60 min è stata misurata una diminuzione del 60–70% della conducibilità [11]. La misura della conducibilità dell'OH<sup>-</sup>, sottovalutando questo effetto, produce un risultato che riguarda una forma anionica mista invece della forma OH<sup>-</sup>. Per evitare questi problemi e misurare la conducibilità di un AEM nella sua forma OH<sup>-</sup> pura, si dovrebbe usare acqua depurata da gas durante il processo di scambio o durante la misurazione. Però, anche questo metodo potrebbe produrre AEM contaminate da carbonati poiché l'esposizione di membrana all'aria ambiente anche per pochi minuti è sufficiente per lo scambio degli OH<sup>-</sup> con (bi) carbonato, e potrebbe esserci CO<sub>2</sub> disciolto nell'acqua. Anche con questi limiti, considerando che in una cella di elettrolisi il problema si pone ugualmente, la misura della conducibilità in acqua fornisce indicazioni su base relativa per confrontare le membrane sintetizzate con quelle commerciali. Infatti, anche se il metodo non

consente di ottenere i valori assoluti della conducibilità, tuttavia, dal punto di vista del confronto tra le membrane si presta ad uno screening rapido dei diversi materiali prendendo come valore fondamentale di confronto la resistenza di membrana. Il metodo va tuttavia affinato per le problematiche evidenziate.

## 4 Conclusioni

In questo rapporto, è stata messa a punto una metodologia di deposizione del catalizzatore anodico per celle alcaline a membrana.

Abbiamo descritto un metodo basato sulla tecnologia della deposizione elettroforetica per ottenere in modo rapido e riproducibile rivestimenti di ossido di cobalto su supporti in acciaio. Nel caso specifico, il rivestimento con  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dell'anodo di acciaio migliora notevolmente le proprietà elettrocatalitiche dell'elettrodo come si evidenzia dal confronto con materiali ad attività nota per l'OER quali leghe Ni/Co o Pt e Co depositati per elettrodeposizione. Confrontando i dati XPS con altre tecniche di caratterizzazione, abbiamo evidenziato che  $\text{Co}_3\text{O}_4$  è effettivamente depositato sulla superficie delle fibre di acciaio in modo omogeneo. L'elettrodeposizione elettroforetica di anodi con ossidi di cobalto è quindi un metodo molto rapido e sicuro per produrre elettrodi anche di superficie estesa, migliorando al contempo la loro capacità di lavorare in questo tipo di elettrolizzatori. La preparazione di substrati rivestiti di catalizzatore sarà adesso estesa al catodo utilizzando rivestimenti opportuni in modo da poter realizzare celle di elettrolisi complete.

L'analisi delle prestazioni di membrane anioniche commerciali di riferimento ha evidenziato la difficoltà di effettuare test di durata sui catalizzatori in cella, essendo le membrane stesse il principale fattore di degradazione delle prestazioni della cella di elettrolisi. A questo scopo è stato messo a punto un metodo di screening rapido ex-situ per valutare le prestazioni delle membrane e per confrontare i risultati ottenuti nelle celle di elettrolisi complete.

## Bibliografia

- 
- 1 I. Zhitomirsky, Adv. Colloidal Interface Sci. 2002, 97, 279
  - 2 F. Bozza, W. Schafbauer, W.A. Meulenberg, N. Bonanos, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 8027
  - 3 X. Wu, B. Wang, S. Li S, J. Liu, M. Yu, RSC Adv., 2015, 5/42, 33438-44
  - 4 P. Yu, Q. Qian, X. Wang, H. Cheng, T. Ohsaka, L. Mao, J Mater Chem, 2010, 20/28, 5820-2
  - 5 A. Pozio, F. Bozza, N. Lisi, L. Della Seta, Report RdS/PTR2019/, 2019
  - 6 A. Pozio, N. Lisi, L. Della Seta, S. Dolci, C. D'Angelo, Materials Chemistry and Physics, 2020, 242, 122537
  - 7 [www.erreuegas.it](http://www.erreuegas.it)
  - 8 J.A. Glasscock, L. Mikkelsen, A.H. Persson, G. Pećanac, J. Malzbender, P. Blennow, P.V. Hendriksen, Solid State Ionics, 2013, 242, 33
  - 9 I. Vincent, E. Lee, H. Kim, RCS Adv., 2020, 10, 37429
  - 10 A.Y. Faid, A. Barnett, F. Seland, S. Sunde, Catalyst, 2018, 8, 614
  - 11 N. Ziv, D.R. Dekel, Electrochemistry Communications, 2018, 88, 109