



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione di perovskiti per la separazione dell'ossigeno dall'aria e sua utilizzazione nella rigenerazioni di sorbenti solidi in un processo di Calcium Looping.

Alfieri S, Zaza F, Stendardo S

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI PEROVSKITI PER LA SEPARAZIONE DELL'OSSIGENO DALL'ARIA E SUA
UTILIZZAZIONE NELLA RIGENERAZIONI DI SORBENTI SOLIDI IN UN PROCESSO DI CALCIUM LOOPING

Alfieri S., Zaza F., Stendardo S. (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'uso di combustibili fossili

Obiettivo a.3: Consolidamento dell'infrastruttura di ricerca Zecomix per la produzione di energia elettrica 'low carbon' e sua evoluzione verso un'applicazione sostenibile in campo industriale

Responsabile del Progetto: F.R. Picchia ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI DIFFUSIONE DELL’OSSIGENO ATTRAVERSO UN MODULO A MEMBRANA CERAMICA DENSA.....	6
3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI UNA MEMBRANA PEROVSKITICA.....	7
3.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI SINTESI DELLA MEMBRANA.....	7
3.2 CARATTERIZZAZIONE DELLA MEMBRANA SINTETIZZATA	8
3.2.1 ANALISI SEM.....	8
3.2.2 CARATTERIZZAZIONE AL DIFRATTOGRAMMA.....	8
4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI UNA POLVERE PEROVSKITICA	9
4.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI SINTESI DELLA POLVERE	9
4.2 CARATTERIZZAZIONE DELLA MEMBRANA SINTETIZZATA	10
5 CONCLUSIONI.....	11
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	11

Sommario

Questo rapporto si è posto l'obiettivo di progettare, sintetizzare e produrre membrane perovskitiche per la separazione di O₂ dall'aria. Nella fase iniziale è stata svolta un'accurata ricerca bibliografica, al fine di analizzare gli attuali processi per la produzione di comburenti ricchi di ossigeno, mediante la separazione dello stesso dall'aria, e la rigenerazione di sorbenti solidi dedicati alla separazione di CO₂ in sistemi produttivi chiusi. Successivamente, è stato eseguito un lavoro sperimentale, con esperienze dirette nei laboratori del Centro Ricerche ENEA Casaccia (RM), con l'obiettivo di progettare, preparare e caratterizzare materiali innovativi destinati allo sviluppo di membrane semipermeabili all'ossigeno.

1 Introduzione

Dall'analisi dei dati degli ultimi anni è prevedibile ritenere che la richiesta globale di energia raddoppi nel prossimo ventennio. Una domanda di energia così elevata potrà essere soddisfatta con l'utilizzo dei tradizionali combustibili fossili, quali il petrolio, il carbone ed il gas naturale oppure mediante l'utilizzo di nuove fonti di energia rinnovabili, come l'idrogeno prodotto attraverso processi di elettrolisi. Le industrie chimiche e petrolchimiche, responsabili della produzione e raffinazione della maggior parte dei combustibili fossili, svolgono un ruolo da protagonisti nella gestione globale dell'energia, con riflessi in campo economico ed ambientale. Considerato il perdurare di problematiche ambientali derivate soprattutto dall'uso quasi esclusivo di fonti di energia non rinnovabili, si avverte l'esigenza di ridurre i consumi di energia e le emissioni di inquinanti attraverso lo sviluppo nel campo dell'ingegneria di nuove tecnologie [3]. La separazione dell'ossigeno dall'aria costituisce uno dei processi principali nel campo dell'industria energetica e ogni anno vengono prodotti circa 100 milioni di tonnellate di O_2 . L'utilizzo di questo processo è destinato ad aumentare notevolmente nell'immediato futuro, poiché sul piano teorico molti sistemi energetici per la produzione di energia pulita su ampia scala necessitano di ossigeno come comburente. Investimenti significativi sono stati fatti nello sviluppo di processi atti alla gassificazione del carbone ad alta efficienza e, in questo ambito, gli impianti di potenza che sfruttano ossigeno puro (oxy-fuel) come agente ossidante anziché aria stanno sempre di più catturando l'attenzione di istituti di ricerca e industrie. Nel processo di gassificazione l'ossigeno puro può essere iniettato direttamente nella camera di combustione o nel gassificatore, producendo come gas di scarico quasi esclusivamente CO_2 o CO; in tal modo si riducono significativamente le emissioni di altri inquinanti, come gli NO_x . La presenza quasi esclusiva di CO_2 all'interno dei fumi di scarico permette di evitare il ricorso a sistemi per separare l'anidride carbonica dagli altri inquinanti, consentendo un notevole risparmio energetico. Attualmente la separazione di O_2 dall'aria su larga scala avviene attraverso dei processi criogenici. Tali processi, oltre ad essere tecnologicamente complessi da realizzare, richiedono una grande quantità di energia, poiché vengono realizzati a temperature estremamente basse e a pressioni elevate. Le attuali tecniche di produzione di ossigeno puro, essendo particolarmente energivore, incidono sull'efficienza dei sistemi di potenza che utilizzano oxy-fuel anche del 30-40%, rendendoli assolutamente non competitivi con gli altri sistemi di produzione di energia presenti attualmente sul mercato. È interesse comune ridurre i costi di creazione, in termini energetici, di comburenti ricchi di O_2 , in modo da realizzare economie nella produzione di energia pulita. Una possibile soluzione potrebbe essere l'impiego di membrane perovskitiche per la separazione dell'ossigeno dall'aria, ritenute valide dai ricercatori per la possibilità di essere integrate negli impianti di gassificazione senza necessità di sostanziali modifiche agli stessi, permettendo di ridurre l'energia richiesta per la produzione di O_2 puro di almeno il 35%, rispetto alle attuali tecniche di produzione di ossigeno [5]. Le perovskiti sono ossidi che presentano una particolare struttura cristallina a cella unitaria cubica espressa con la formula bruta ABO_3 . Tale struttura consiste in una griglia di ottaedri, ciascuno dei quali è costituito da un catione a piccolo raggio ionico e forte densità di carica (gli elementi B, spesso metalli di transizione come il Titanio o il Ferro) corredato da 6 atomi di ossigeno. All'interno degli interstizi della griglia si inseriscono cationi a grande raggio ionico (gli elementi A) che tipicamente sono metalli del secondo gruppo come lo Stronzio [7]. Le membrane a base di questo particolare tipo di ossidi, aventi proprietà di conduzione mista elettronico-ionica ad alta temperatura, hanno dimostrato un'eccellente stabilità termica ed ottimi livelli di permeazione di ossigeno, che le rendono idonee per la produzione di oxy-fuel dall'aria, mediante la separazione selettiva dell'ossigeno. Negli ultimi venti anni sono state effettuate ricerche, analisi ed approfondimenti sugli effetti prodotti dalla variazione di composizione chimica sulle proprietà intrinseche delle membrane ceramiche, in maniera tale da poter modificare la natura della membrana ed adattarla all'utilizzo richiesto. Nonostante i numerosi studi, le membrane a base di perovskite non riescono ad imporsi sul mercato, a causa della bassa resistenza meccanica, fattore che impedisce il loro utilizzo in sistemi più complessi [6].

2 Descrizione del processo di diffusione dell'ossigeno attraverso un modulo a membrana ceramica densa

Il passaggio di ossigeno attraverso la membrana avviene sotto forma di ioni e non di atomi o molecole, come illustrato nella figura 1. Se la pressione parziale dell'ossigeno è differente sulle due facce della membrana lo stesso inizia a diffondere da un lato all'altro, seguendo il gradiente di pressione, in modo tale da compensare la differenza.

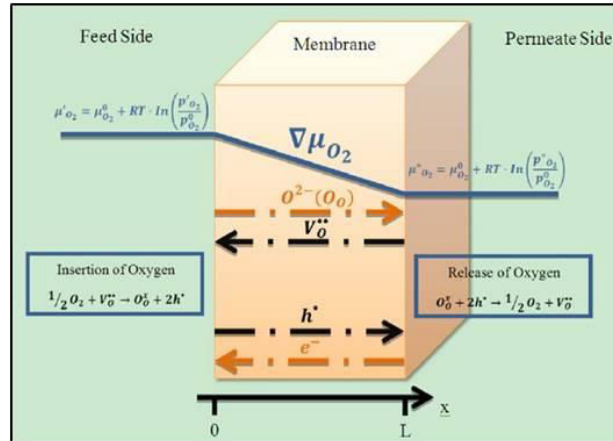


Figura 1 Meccanismo di separazione dell'ossigeno in una membrana ceramica densa.

La diffusione degli ioni ossigeno in una membrana perovskitica è possibile grazie alla presenza di siti vacanti nella struttura cristallina, in cui gli ioni possono muoversi. Le membrane ceramiche esposte ad alta temperatura (700-900 °C) manifestano elevata conducibilità, al contrario di quanto rilevato a temperature inferiori. In un materiale ceramico l'aumentare della conducibilità (σ) è proporzionale all'incremento di temperatura (T) secondo la seguente relazione:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{T} \quad [S \cdot K/m]$$

Dove:

- E_a energia di attivazione (J)
- σ_0 conducibilità caratteristica del materiale in condizioni standard (S/m)

L'entità di flusso di ossigeno molecolare (J_{O_2}) dipende da come varia il potenziale chimico tra i due lati della membrana (μ_{O_2}).

$$J_{O_2} = -\frac{1}{4^2 F^2} \cdot \frac{\sigma_i \cdot \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \cdot \nabla \mu_{O_2} \text{ [ml/min} \cdot \text{cm}^2]$$

dove:

- F costante di Faraday (F=96,485 C/mol)
- σ_e conducibilità degli elettroni (S/cm²)
- σ_i conducibilità degli ioni ossigeno (S/cm²)

La variazione di potenziale chimico può essere espressa con la derivata dell'attività chimica dell'ossigeno molecolare.

$$\nabla \mu_{O_2} = RT \cdot \frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial x} \text{ [J/mol]}$$

dove:

- R costante dei gas (R=8.3145 J/mol · K)
- T temperatura (K)
- x posizione lungo l'asse dello spessore della membrana (mm)
- P_{O_2} pressione parziale dell'ossigeno (bar)

Il movimento dell'ossigeno attraverso la membrana in una direzione viene sempre compensato elettricamente dal movimento degli elettroni nel verso opposto. Il trasporto di ossigeno attraverso una membrana ceramica densa avviene sempre attraverso cinque passaggi.

1. Passaggio delle molecole di ossigeno dal flusso gassoso alla superficie della membrana (lato a più alta pressione parziale).
2. Adsorbimento delle molecole di O_2 sulla membrana e successiva dissociazione in ioni e assorbimento all'interno della membrana (reazione superficiale).
3. Trasporto degli ioni ossigeno attraverso la membrana (diffusione interna).
4. Riformazione delle molecole di ossigeno e successivo deadsorbimento delle stesse (reazione superficiale).
5. Passaggio delle molecole di ossigeno dalla superficie della membrana al flusso gassoso (lato a bassa pressione parziale).

Una membrana ceramica densa può essere divisa in tre distinte zone: la superficie superiore, quella inferiore e la membrana vera e propria, che include quasi tutto il suo spessore e viene solitamente indicata con il termine inglese 'bulk'. Per studiare in modo accurato il sistema di trasporto dell'ossigeno attraverso una membrana ceramica densa occorre considerare che sia le due facce, sia il bulk esercitano un livello non trascurabile di resistenza a questo processo, limitandone l'efficacia. Per quanto riguarda la resistenza superficiale essa dipende fundamentalmente dalla composizione della perovskite e dall'ampiezza dell'area di scambio a contatto con il flusso di gas. La resistenza di bulk, invece, è proporzionale al suo spessore e al numero di vacanze di ossigeno presenti. Tale numero, a sua volta, dipende dalla natura chimica e dalla stechiometria della perovskite. Una membrana relativamente spessa imporrà alla permeazione dell'ossigeno una resistenza molto più alta rispetto alle resistenze superficiali, che quindi diventeranno trascurabili. Riducendo lo spessore della membrana si riduce la resistenza imposta alla diffusione degli ioni ossigeno, ottenendo un effetto positivo sul tasso di permeazione dell' O_2 . Gli studi sulle membrane perovskitiche hanno evidenziato però che ridurre lo spessore della membrana oltre un determinato valore non incrementa il tasso di permeazione dell'ossigeno, perché le resistenze superficiali diventano maggiori della resistenza di bulk e impongono una forte limitazione al processo. Il valore limite oltre il quale non si hanno più effetti positivi viene denominato spessore caratteristico della membrana (S_c). Lo S_c per ogni materiale varia ed è fortemente dipendente dalle condizioni operative, quali la temperatura e il valore di pressione parziale di O_2 . Lo S_c per la maggior parte delle membrane perovskitiche varia tra i 200 e i 300 micrometri [5].

3 Sintesi e caratterizzazione di una membrana perovskitica

3.1 Descrizione del processo di sintesi della membrana

La trasformazione chimica dell'acciaio in perovskite avviene attraverso l'immersione di un campione di acciaio all'interno di un bagno di carbonati fusi (vedi Figura 2(a)) per circa 24 ore, in un range di temperature dai 570 ai 660 °C. Il bagno di sali consiste in una miscela eutettica di 53 mol% di Carbonato di Litio (Li_2CO_3) e 47 mol% di Carbonato di Sodio (Na_2CO_3), alla quale viene aggiunto un 2 mol% di Ossido di Lantanio (La_2O_3). Alla miscela viene inoltre introdotto, in concentrazioni minori, anche l'Ossido di Magnesio (MgO) che è un promotore di reazione. Successivamente il cilindro metallico viene estratto dalla miscela e lasciato raffreddare in ambiente esterno [4]. La realizzazione della membrana prende avvio da un cilindro cavo di acciaio AISI316, lega che in precedenti esperimenti ha già dimostrato essere in grado di generare un miglior film perovskitico rispetto ad altre leghe a parità di condizioni di sintesi. Inizialmente si è preparata la miscela eutettica di carbonati, facendo attenzione a rispettare le proporzioni e dopo averla mescolata meccanicamente, si è riversata la stessa all'interno di un crogiolo di allumina. Successivamente è stato immerso all'interno del preparato un anello di acciaio AISI316 ed il tutto è stato inserito in un forno elettrico a muffola a 650 °C in aria, temperatura alla quale i carbonati fondono e permettono la trasformazione chimica dell'acciaio in perovskite. Una volta estratto dal forno l'anello presentava quattro strati distinti (Figura 2(b)):

1. Carbonati solidificati;
2. Perovskite;
3. Deposizione di particolato carbonioso;
4. Acciaio AISI316 che non ha subito alcuna trasformazione.

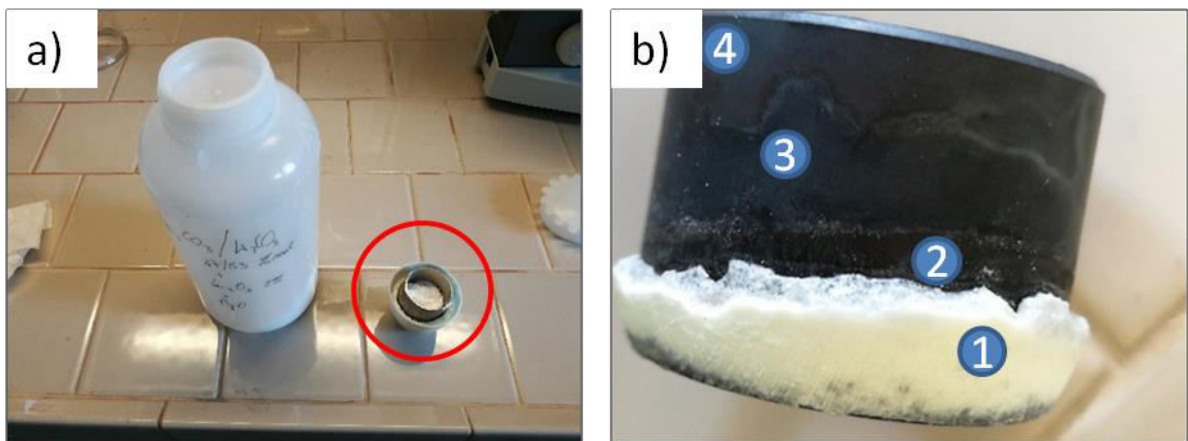


Figura 2 (a) Anello di acciaio AISI316 prima del trattamento termochimico; (b) Anello dopo il trattamento termochimico: sono presenti diverse fasi: 1. Carbonati solidificati; 2. Perovskite; 3. deposizione di particolato carbonioso; 4. Acciaio non reagito

3.2 Caratterizzazione della membrana sintetizzata

3.2.1 Analisi SEM

Il campione è stato successivamente analizzato al microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope, SEM) per verificare la morfologia dello strato perovskitico ottenuto attraverso la trasformazione termochimica dell'acciaio. Come è possibile rilevare dalla figura 8, dopo il trattamento all'aria per 24 ore si è ottenuta una struttura perovskitica (reticolo cubico) molto densa con elementi di forma cubica, aventi spigolo di lunghezza variabile tra 1 e 2 micrometri. Prolungando il tempo di permanenza dell'acciaio all'interno del bagno di carbonati, aumentano anche le dimensioni delle strutture cubiche tipiche della perovskite. Avere il controllo sulle dimensioni di queste strutture elementari è di fondamentale importanza poiché consente di sceglierne la grandezza ottimale, per ottenere le migliori proprietà di membrana.

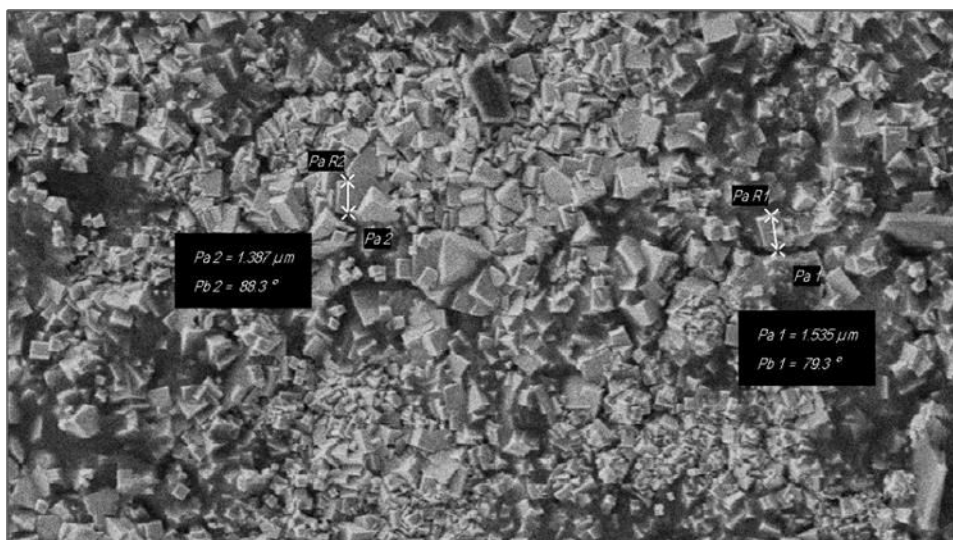


Figura 3 Strutture cubiche tipiche della perovskite con ingrandimento 8000x (SEM).

3.2.2 Caratterizzazione al diffrattogramma

Si è proceduto all'analisi ai raggi X del campione di acciaio AISI 316 prima del trattamento termochimico, fig.4a, e di due campioni di acciaio AISI 316 che hanno subito un trattamento termochimico rispettivamente in aria, fig.4b, e in atmosfera di CO₂, fig.4c.

E' interessante notare che lo strato perovskitico sulla superficie dell'acciaio AISI 316 si forma sia se il trattamento termochimico avviene in aria sia se esso avviene in atmosfera controllata di CO₂. Tuttavia, comparando il pattern XRD del campione trattato in aria con quello trattato il CO₂, si nota che il primo mostra picchi relativi all'acciaio sottostante e picchi relativi a ossidi non perovskitici, quali per esempio ossidi di ferro semplici. Inoltre i picchi relativi alla fase perovskitica risultano essere meno intensi. In conclusione, il film di perovskite ottenuto in atmosfera controllata di CO₂ è più spesso, più cristallino e più puro. Di qui, si può affermare che sia consigliabile effettuare il trattamento termochimico in atmosfera controllata seppur la trasformazione in presenza costante di un flusso di CO₂ sia più difficile da realizzare, poiché richiede un maggior impiego di materiali (Bombola di anidride carbonica, tubi in allumina dove far fluire il gas, mass flow controller per monitorare la portata di CO₂) poiché essa fornisce una perovskite di qualità maggiore rispetto a quella ottenuta attraverso il trattamento in aria.

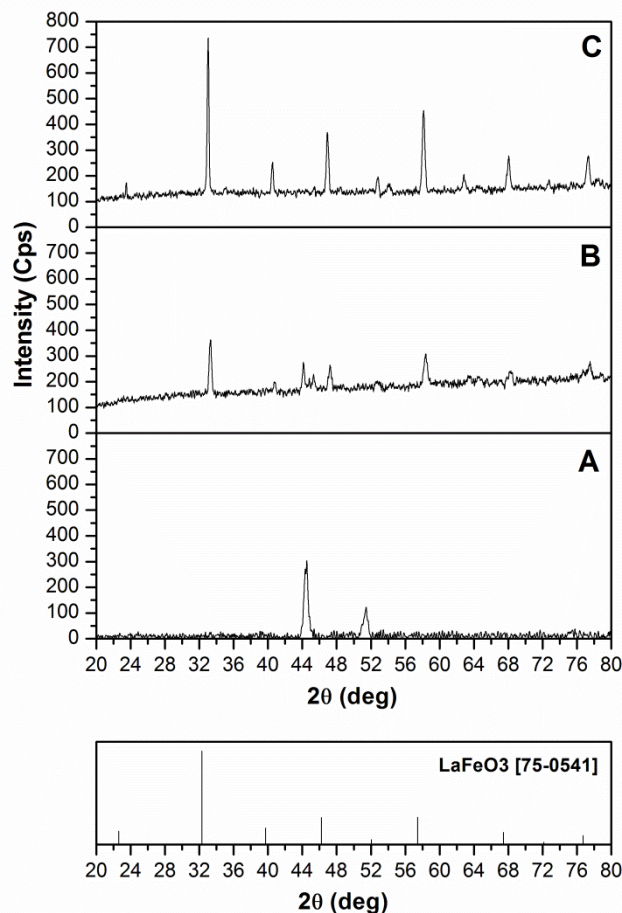


Figura 4 Analisi XRD: A) Superficie AISI 316 prima del trattamento termochimico; B) Superficie AISI 316 dopo il trattamento termochimico in aria; C) Superficie AISI 316 dopo il trattamento termochimico in atmosfera di CO₂.

4 Sintesi e caratterizzazione di una polvere perovskitica

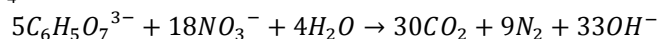
4.1 Descrizione del processo di sintesi della polvere

La tecnica di sintesi per autocombustione permette di ottenere polveri estremamente fini, con particelle di dimensioni nanometriche ed elevata superficie specifica con un processo molto semplice, rapido ed energeticamente efficiente. Non solo, essa permette anche di eliminare la fase finale di calcinazione, riducendo ulteriormente i costi, proprio per la qualità elevata dei prodotti finali.

Il metodo utilizza i sali nitrati dei metalli desiderati come materiali di partenza, dissolti in acqua distillata al fine di preparare una soluzione salina in cui i rapporti molari degli ioni metallo sono tali da consentire di ottenere la stechiometria desiderata del prodotto finale. Successivamente, una quantità pesata di acido citrico è aggiunta alla soluzione perché esso agisce come combustibile necessario per la reazione di sintesi, agente chelante per la dissoluzione completa degli ioni metallici e agente reticolante per la formazione del gel precursore in cui sono intrappolati e omogeneamente dispersi gli ioni metallici.

Dopo aver aggiunto una quantità misurata di ammoniaca al fine di controllare il pH e favorire la formazione dei complessi metallici-acido citrico e inibire la formazione di idrossidi, la soluzione è stata scaldata a 75°C per consentire l'evaporazione dell'acqua che porta alla formazione di un gel viscoso. Successivamente, la temperatura viene portata a 150°C per favorire il processo di reticolazione che porta alla formazione di un polimero reticolato disidratato e rigido, fig.5a. infine, la temperatura viene portata a 200°C per innescare il processo di combustione con lo sviluppo e la propagazione di una fiamma incandescente che porta alla formazione di una polvere voluminosa, porosa e fine [1,2].

Una quantità pesata di nitrato di ammonio è stata aggiunta in modo da controllare il rapporto molare tra citrati e nitrati presenti in soluzione. Infatti, esso deve essere tale da rispettare la stechiometria della reazione di combustione di seguito riportata, dove è stata trascurata la formazione di NO_x tra i prodotti finali e la partecipazione di NH₄⁺ nella reazione di ossido-riduzione.



E' importante controllare il rapporto molare tra i riducenti citrati e gli ossidanti nitrati (AC/NO₃) perché esso definisce le caratteristiche del processo di combustione, il quale può sviluppare fiamma o sviluppare solo brace, e controlla, quindi, le dimensioni delle particelle nel prodotto finale. Per valori di AC/NO₃ lontani dalle condizioni stechiometriche non si ha lo sviluppo fiamma e la reazione procede lentamente raggiungendo basse temperature e producendo brace incandescente che porta alla formazione di una cenere costituita da precursori incombusti e ossidi amorfi; per valori di AC/NO₃ nell'intorno del rapporto stechiometrico si ha lo sviluppo fiamma, fig.5b. La reazione procede velocemente raggiungendo temperature molto elevate, dell'ordine dei 1000 °C, che porta alla formazione di una cenere costituita da ossidi perovskitici cristallini, fig.5c-d.

Definite, quindi, le quantità di nitrati e acido citrico per l'ottenimento di un processo di combustione ottimale e le quantità di ammoniaca per l'ottenimento di un prodotto finale omogeneo, è necessario definire le quantità di ioni metallici. Esse dipendono dalla composizione chimica e dalla stechiometria della perovskite desiderate. In particolare, polveri di La_{0.2}Sr_{0.8}FeO₃ sono state ottenute attraverso il processo di autocombustione di una soluzione i sali nitrati dei metalli di interesse, ottenuta con 0.3725g il nitrato di lantanio esaidrato La(NO₃)₃ · 6H₂O, 0.0455g il nitrato di stronzio Sr(NO₃)₂, e 0.4344g il nitrato di ferro nonaidrato Fe(NO₃)₃ · 9H₂O. Ad essa sono stati aggiunti 0.9038g di acido citrico monoidrato C₆H₈O₇·H₂O e 2.3926g il nitrato di ammonio NH₄NO₃. Alla soluzione è stata aggiunta poi ammoniaca NH₃ in quantità adeguate a raggiungere il pH=8, misurato con cartine al tornasole.

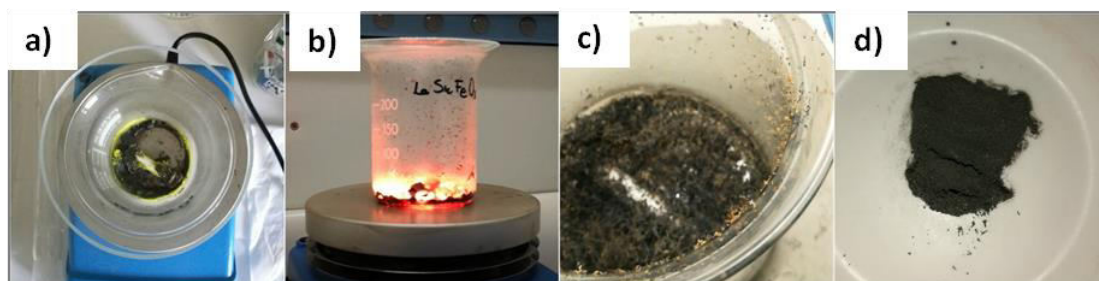


Figura 5 Diverse fasi della sintesi della polvere perovskitica: (a) dissoluzione in fase acquosa; (b) miscelamento e riscaldamento; (c) autocombustione; (d) raccolta della polvere

4.2 Caratterizzazione della membrana sintetizzata

Lo scopo del processo di sintesi sta nell'ottenere una nanopolvere di (La_{1-x}Sr_x)FeO₃ adatta alla ricopertura meccanica dei pori del tubo di acciaio poroso che ha subito il processo di conversione

termochimica. I micro-pori otturati con la polvere perovskitica costituiscono micro-membrane per la permeazione dell'ossigeno. Per analizzare la morfologia della nanopolvere si è reso necessario il ricorso al microscopio elettronico a scansione (SEM). In

Come evidenziato nelle figure, si è ottenuta una nanopolvere di dimensioni adeguate per una ricopertura completa dei pori dell'acciaio (figura 12). Inoltre, è possibile rilevare che la morfologia cubica tipica della perovskite in questo caso non è presente (figura 11) poiché la veloce fase di combustione, durata pochi secondi, ha permesso la crescita delle facce del reticolo cristallino cineticamente favorite a discapito di quelle termodinamicamente favorite.

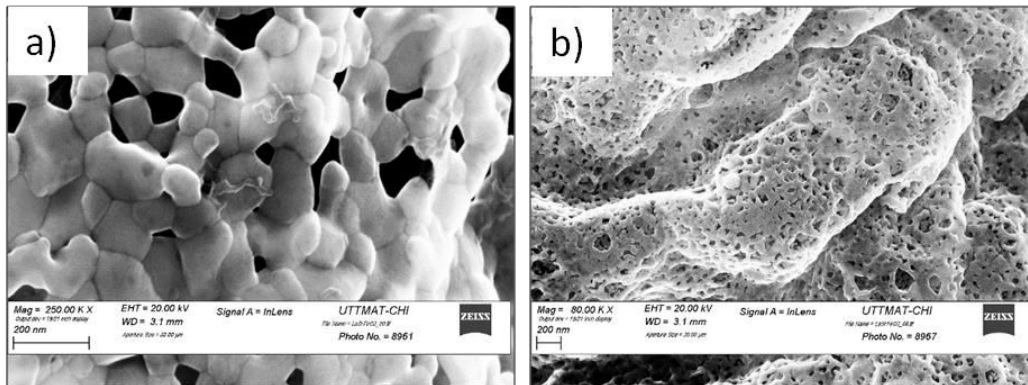


Figura 6 Nanopolveri di $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3$ caratterizzate al SEM con diverso ingrandimento: (a) 250000x; (b) 80000x

5 Conclusioni

Dagli studi effettuati è emerso che la sintesi di nanopolveri a base di perovskite è facilmente effettuata mediante il metodo dell'auto-combustione, che consente di ottenere velocemente e economicamente polveri di dimensioni controllate.

Per quanto riguarda la ricopertura dell'acciaio AISI316 con ossidi perovskitici, si è dimostrata la possibilità di trasformare la superficie dell'acciaio in perovskite ed evitare, quindi, procedure di ricoperture meccaniche, quale per esempio mediante deep-casting. In tal modo il film risulta essere omogeneo, continuo e perfettamente aderente al supporto di acciaio. Inoltre si è notato che la trasformazione termochimica produce un film perovskitico di maggior pregio quando essa avviene in atmosfera controllata di CO_2 , invece che in aria. Tuttavia il trattamento in anidride carbonica è leggermente più complesso e dispendioso, in quanto prevede un utilizzo maggiore di materiali. Sarà opportuno quindi, alla luce di studi futuri, effettuare un'analisi costi-benefici per valutare la procedura più conveniente da utilizzare. La sintesi dei materiali è rispondente al progetto, ponendosi come solida struttura di base per proseguire a studiare la permeazione dell'ossigeno attraverso le membrane perovskitiche. Prossimo obiettivo di questo lavoro di ricerca sarà la realizzazione del modulo per effettuare i test di permeazione illustrato e verificare se il tasso di permeazione sia sufficientemente alto da giustificare la realizzazione su vasta scala di questo tipo di membrana.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] F. Zaza, V. Pallozzi, E. Serra, M. Pasquali, *Combustionsynthesis of LaFeO3 sensingnanomaterial*, 2015
- [2] F. Zaza, G. Orio, E. Serra, *Quality by design approach for SrTiO3 perovskite nanomaterials synthesis*, 2016
- [3] Yanying Wei, Weishen Yang, JurgenCro, Haihui Wang, *Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors*, Chemical Engineering Journal, 2013
- [4] S. Frangini, A. Masci, F. Zaza, *Molten salt synthesis of perovskite conversion coatings: A novel approach for corrosion protection of stainless steels in molten carbonate fuel cells*, Corrosion Science, 2011
- [5] Adrian Leo, Shaomin Liu, Joao C. Diniz da Costa, *Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009

[6] T. Antonini, P.U. Foscolo, K. Gallucci, *Realizzazione di un impianto da banco per misure di permeazione dell'ossigeno dall'aria attraverso membrane perovskitiche a trasporto ionico, ad alte temperature (850-1000°C)*, ENEA, 2015

[7] Riccardo Cocci, Fabio Zaza, *Nanomateriali e microelettronica per lo sviluppo di sensori chimici di gas per il monitoraggio ambientale ed il controllo sostenibile dei sistemi produttivi*, 2017