



Ricerca di Sistema elettrico

Studio sperimentale di catalizzatori metallici allo stato fuso per il riutilizzo dell'anidride carbonica e del coke

N.Lisi, T. Dikonimos

STUDIO SPERIMENTALE DI CATALIZZATORI METALLICI ALLO STATO FUSO PER IL RIUTILIZZO DELL'ANIDRIDE CARBONICA E DEL COKE

N. Lisi, T. Dikonimos (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto B.2: Polo Tecnologico del Sulcis: Tecnologie e Metodologie 'Low Carbon' e Edifici ad energia quasi zero(nZEB)

Parte A1: Tecnologie per impiantistica energetica 'Low carbon'

Obiettivo c.1: Materiali 'low cost' e innovativi per la cattura della CO₂ e produzione di H₂

Task 1: Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio

Responsabile del Progetto: Dr.ssa Franca Rita Picchia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI E METODI.....	6
2.1 SPERIMENTAZIONE SU BAGNI DI FUSIONE SU SUPPORTO METALLICO REFRATTARIO.....	6
2.2 SPERIMENTAZIONE IN BAGNI DI FUSIONE IN CROGIOLI CERAMICI.....	8
3 CONCLUSIONE.....	10
4 RIFERIMENTI	10

Sommario

Nell'annualità precedente avevano indicato due possibili percorsi per studiare il cracking di metano ed etanolo su superfici metalliche allo stato fuso. Il primo consiste nel creare una superficie planare di metallo fuso portando a fusione il metallo su una superficie di comodo debolmente interagente, ma che eviti la formazione di gocce di fusione sferiche a causa della tensione superficiale. Erano stati individuati come principali candidati i metalli refrattari molibdeno (Mo) e tungsteno (W). Il secondo percorso invece consiste nel portare a fusione il metallo all'interno di un crogiolo e nel far gorgogliare il gas al suo interno. E' stato, infine, realizzato un banco prova (test-rig) per lo studio sperimentale della deposizione di grafite durante la reazione di cracking del metano ed etanolo. In questa annualità, è stato utilizzato il banco prova per verificare sperimentalmente i metodi di crescita e deposizione di materiale carbonioso (grafite di tipo 'flake') in un crogiolo ceramico durante la reazione di cracking di metano ed etanolo.

1 Introduzione

La grafite è un materiale con caratteristiche chimiche, termiche e meccaniche estreme, costituita da una pila di strati atomici di grafene, ha per questo motivo caratteristiche e proprietà fortemente anisotrope dovute ai legami atomici di elevata energia (sp^2) nel piano del grafene e ai deboli legami molecolari (π) nella direzione perpendicolare. La grafite ha caratteristiche chimico fisiche uniche e trova applicazione in molti ambiti industriali: come materiale per elettrodi, come refrattario e per la formazione di composti intercalari per immagazzinamento di energia (accumulatori elettrochimici). AL 2017 l'utilizzo per elettrodi e refrattari coinvolge il 95% della grafite, mentre meno del 5% riguarda gli anodi per le batterie al litio. Si prevede che per le batterie al litio nel settore della mobilità elettrica saranno richieste ingenti quantità di grafite di qualità e microstruttura controllate. Come risorsa naturale, la grafite è abbastanza scarsa in natura ed è stata inserita nella lista dei CRW (Critical Raw Materials dell'Unione Europea). Le caratteristiche della grafite naturale sono molto variabili, generalmente amorfa o microcristallina, in forma cristallina è estremamente rara. La grafite sintetizzata per pirolisi da coke minerario è oggi utilizzata soprattutto per la fabbricazione di elettrodi per processi di fusione ad arco dell'acciaio (mulini per riciclo). Un altro tipo di grafite di sintesi, la kish graphite [1], è prodotta (in realtà è un sottoprodotto) per segregazione del carbonio disciolto durante il raffreddamento dell'acciaio negli altiforni. Questa grafite di sintesi può avere ottime proprietà cristalline ("flake"), superiori anche a quelle della grafite naturale. Il processo di segregazione nei bagni di metallo fuso (Nickel) è stato studiato dagli anni 60 [2]. Dopo la formazione nel bagno di fusione la grafite viene rapidamente separata sulla superficie, per la sua bassa densità. Anche se questi metalli non sono portati alla fusione (1455°C per il Ni, 1538°C per il Fe), la formazione di film superficiali carboniosi e grafitici di elevata cristallinità era stata osservata e riportata in letteratura molto prima del recente interesse sul grafene [3]. Sui metalli che non possono disciogliere carbonio in quantità sufficiente, come il Rame, si osserva la formazione di un film carbonioso che ne passiva la superficie e che conduce all'interruzione della crescita [4]. Questa passivazione progressiva è alla base delle tecniche di produzione del grafene per CVD, ed è stata osservata anche su metalli allo stato fuso [5]. La proposta ENEA che è al centro di questo rapporto tecnico consiste nello sfruttare il processo di sintesi della grafite "flake" in un bagno di metallo fuso, con le seguenti caratteristiche:

- 1) La temperatura di fusione del catalizzatore (Ni, Fe) viene abbassata (fino a circa 1130°C) grazie all'utilizzo di leghe con metalli basso fondenti (Sn).
- 2) Il bagno di fusione viene utilizzato per convertire gas di basso valore / alto impatto ambientale (i.e Coke gas, Furnace Exhaust Gas, Residui dell'industria petrolifera) in Idrogeno e Grafite "flake"
- 3) La grafite prodotta è di tipo "flake", ha un alto valore e caratteristiche idonee per l'impiego nel settore degli accumulatori elettrochimici.

Il processo ENEA può trovare quindi impiego in vari settori strategici: A) Industria dell'acciaio, riduzione dell'impatto ambientale, decarbonizzazione e produzione di grafite; B) Cicli "power to gas" sfruttando sorgenti termiche come il solare a concentrazione

2 Materiali e metodi

2.1 Sperimentazione su bagni di fusione su supporto metallico refrattario

E' proseguita la sperimentazione che riguardava la crescita su strati sottili di metallo fuso, fornendo al sistema i gas di processo direttamente sulla superficie catalitica. Questa sperimentazione è stata effettuata nel reattore a riscaldamento induttivo mostrato nella fotografia qui sotto (figura 1).

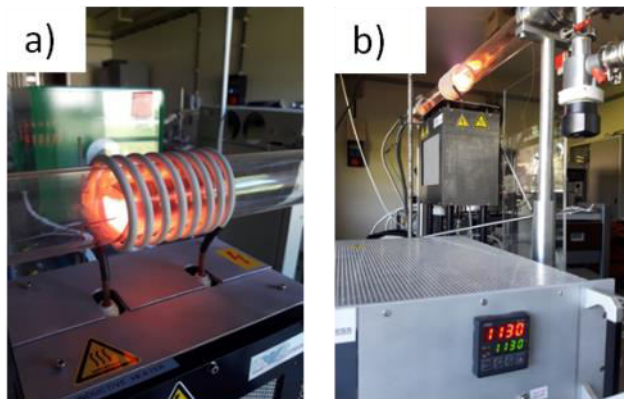


Figura 1 Il reattore CVD con riscaldamento di tipo induttivo, qui operante a 1130°C

Allo scopo di effettuare le crescite di studio sono stati realizzati due crogioli in grafite, visibili nella fotografia della figura 2a). Nella figura 2b) si può vedere, il supporto metallico refrattario ed il foglio di rame.

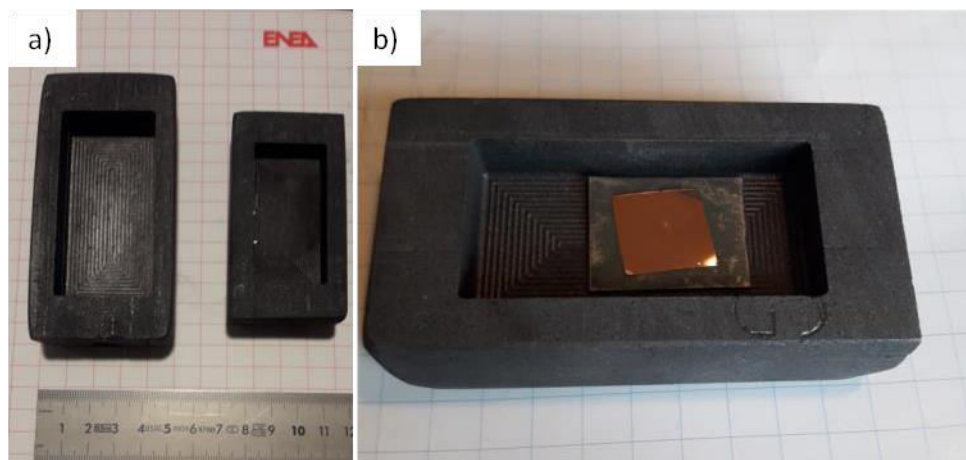


Figura 2 a) I crogioli utilizzati e b) il catalizzatore di rame su supporto di Molibdeno in uno dei crogioli.

La sperimentazione precedente (vedi per esempio la Figura 3, oppure i riferimenti bibliografici [7]) aveva indicato che fosse possibile la crescita di grafene nel sistema fuso Rame Molibdeno. Il Rame viene portato a fusione su un supporto di metallo refrattario (non cui non forma lega) per prevenire la formazione di “gocce” di fusione sferiche permettendo la formazione di uno strato sottile planare di metallo allo stato fuso. La sperimentazione aveva indicato come possibili candidati dei monocristalli esagonali come quello visibile nella micrografia elettronica riportata qui sotto. Le analisi (HRSEM) eseguite presso l’ENEA Casaccia, riportate in Figura 3, hanno però indicato come si trattasse di particelle di Mo₂C uno dei due carburi di Molibdeno (EDX non riportato in figura). Anche questo materiale viene prodotto dal cracking del gas di processo ed è di per se interessante dato che appartiene alla classe di M-Xenes, una classe di materiali bidimensionali di grande potenziale applicativo nell’ambito della catalisi. Tuttavia il processo nel suo complesso non risulta avere il potenziale per il cracking dei gas come nel caso di produzione di grafite/grafene. Evidentemente una piccola quantità di Molibdeno riesce a diffondere attraverso lo strato sottile del rame fuso per legarsi con il carbonio presente nella camera del reattore.

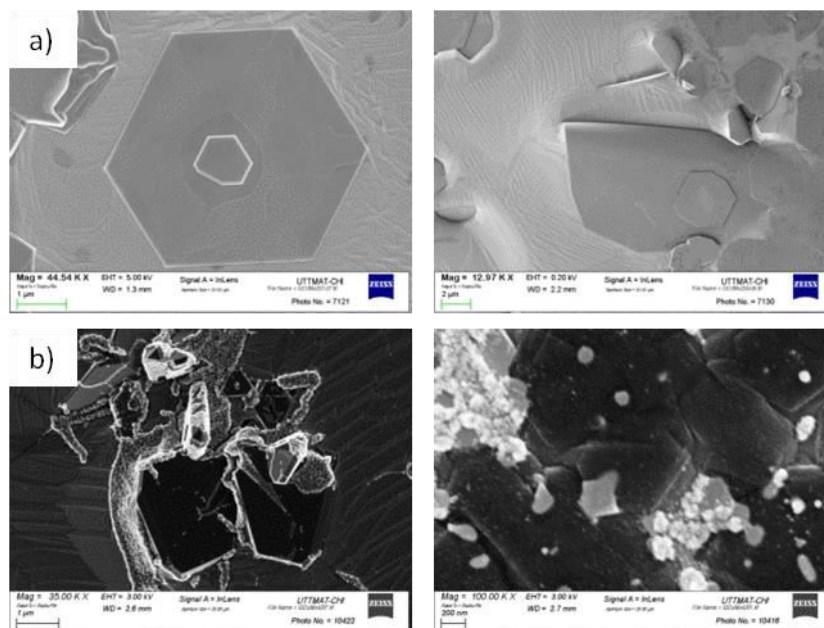


Figura 3 Crescita di cristalli di W2C sul sistema Rame fuso-Molibdeno. a) 4sccm CH4, 1095°C, 15'; b) 7sccm CH4, 1095°C, 30'.

La sperimentazione è a questo punto proseguita sostituendo le lamine di supporto metalliche di Molibdeno con delle lamine di Tungsteno.

Tungsteno e rame sono totalmente immiscibili tra loro ed Infatti in questo caso è stato possibile osservare la formazione di cristalli di grafene sulla superficie del rame fuso, come evidenziato dalle due micrografie presentate in figura 4.

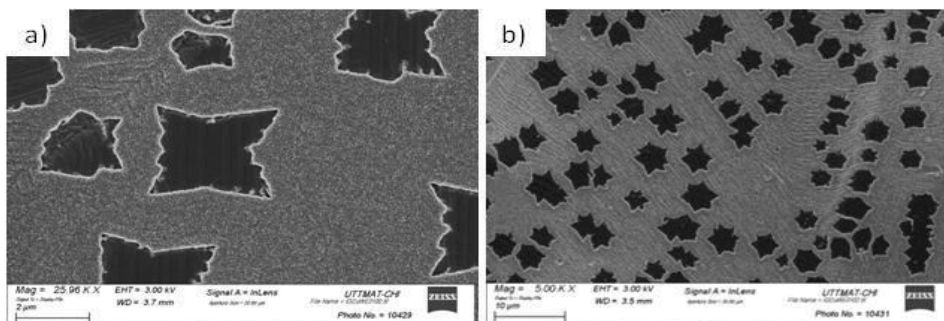


Figura 4 Micrografie SEM a differente ingrandimento. Formazione di cristalli di grafene su rame fuso dal cracking dell'etanolo: 1130°C, 0.7sccm Etanolo, 10'.

Si è osservato, come d'altronde aspettato, che a causa della scarsa capacità del carbonio di diffondere nel rame la crescita è avvenuta esclusivamente sulla superficie del campione e nella forma di monocristalli grafene SL (single layer). In questa crescita è stato utilizzato come gas precursore un flusso abbastanza ridotto di etanolo (0.07 SCCM) per 10minuti. Quantità maggiori di etanolo/metano portano alla copertura completa del rame, con un film continuo di grafene. Se questo processo può essere di interesse per la produzione di grafene, lo è forse meno per il cracking di gas con flussi elevati. Infatti la quantità di carbonio che può essere prodotta o estratta è piccola (il grafene è costituito da uno strato singolo). I metalli in cui avviene la segregazione del carbonio in forma grafitica (quindi sotto forma grafene "multistrato") sono tipicamente Ni, Fe e Co. Si è poi passati alla sperimentazione con catalizzatore Nichel (Ni), con l'aggiunta di Stagno (Sn) per abbassare la temperatura di fusione del Ni, troppo elevata (1455°C). Una aggiunta del 20% (atomica) di Sn abbassa la temperatura di fusione della lega fino a 1400K, una temperatura idonea alla sperimentazione nei forni CVD ENEA. In Figura 5 riportiamo le micrografie della superficie di fusione del Ni dopo l'esposizione ad un flusso di CH4.

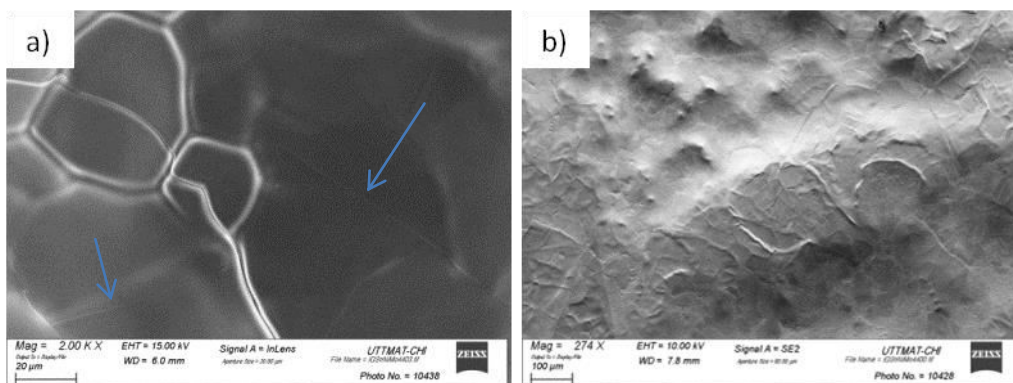


Figura 5 Micrografie SEM a differente ingrandimento. La superficie di fusione a destra. 1130°C, 7sccm CH₄, 10'. A sinistra le frecce azzurre indicano la presenza di strati di grafite sottile sulla superficie.

La sperimentazione effettuata su fogli di metallo catalizzatore sopra fogli di metallo refrattario, se da una parte ha permesso la verifica iniziale delle condizioni sperimentali ha però mostrato i suoi limiti. Infatti:

- 1) I diagrammi di fase tri-metallici (p.e. Cu/Mo/Sn, Ni/W/Sn) sono complessi e non si può garantire l'assenza di interazione con il metallo refrattario di supporto;
- 2) I metalli refrattari come Mo e W formano carburi e quindi in presenza di Metano/Etano, si hanno delle interazioni.

In conclusione nel corso di questa sperimentazione si è potuto verificare la crescita di grafene sul sistema Cu/W e Ni/Sn/Mo.

2.2 Sperimentazione in bagni di fusione in crogioli ceramici

In conseguenza del parziale successo degli esperimenti precedenti la sperimentazione è quindi proseguita, come pianificato, nella direzione della sperimentazione di bagni di fusione in crogioli ceramici. Allo scopo è stato modificato un suscettore ceramico come mostrato nella Figura 6.

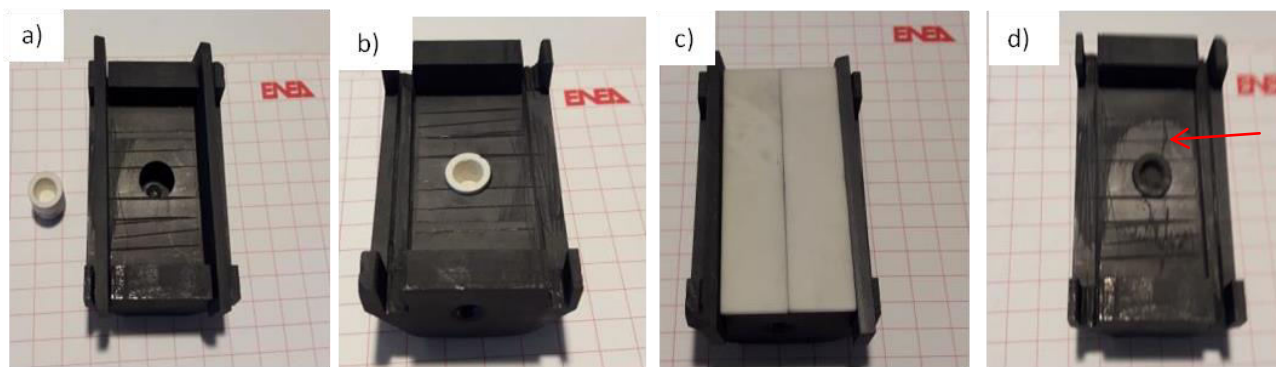


Figura 6 Il sistema per la sperimentazione nel crogiolo di Allumina (Al₂O₃). Vedi testo per la descrizione. La freccia rossa in 6d) mostra il deposito estruso dal crogiolo

Il suscettore in grafite è stato modificato 6a) per poter inserire il piccolo crogiolo 6b) (d=13mm). In 6c) è visibile il crogiolo assemblato con gli schermi termici e per i vapori metallici usati durante la crescita. In d) Il risultato dell'esposizione ad un flusso di metano nel caso di crogiolo caricato con lega di Sn/Ni (20% massa). (0.27g Ni, 0.675g Sn, 30', 1140°C, 30sccm CH₄).

In Figura 6(d) possiamo apprezzare la presenza di depositi carboniosi, visibili sia all'interno sia all'esterno del crogiolo e che si diramano dalla regione catalitica. Le micrografie elettroniche confermano la presenza

di depositi di grafite, insieme alla presenza di una lega Ni/Sn, come dimostrato dalle indagini EDX non riportate in questo rapporto. Dalle micrografie si osserva come la grafite prodotta si presenta in forma cristallina regolare (cristalli esagonali) con dimensioni tipiche dell'ordine del micrometro. Nella Figura 7 riportiamo alcune micrografie ottiche del materiale presente all'interno del crogiolo ed estruso dallo stesso dopo il processo di crescita

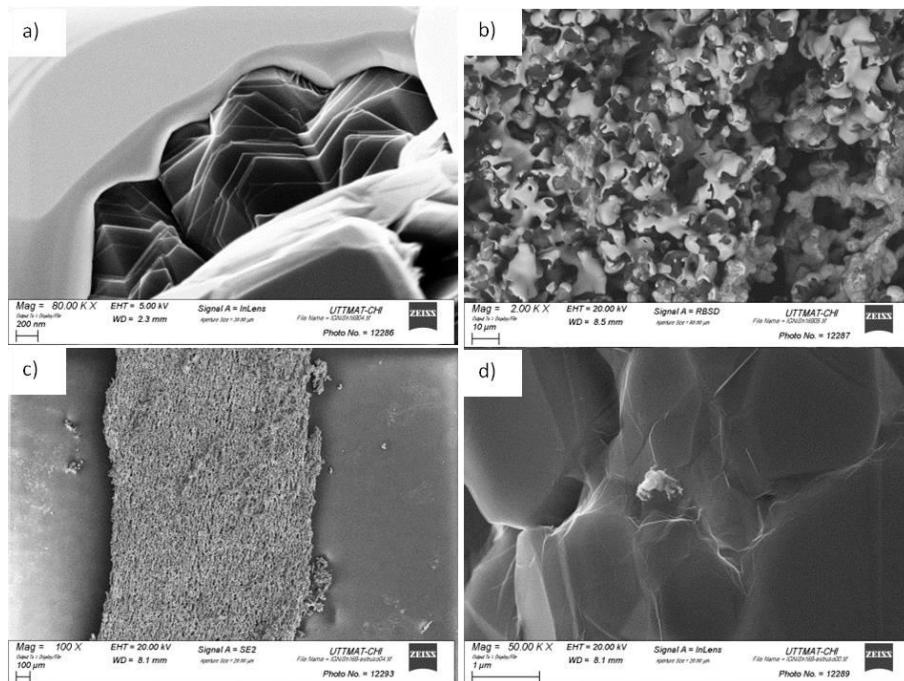


Figura 7 a), b) Micrografia elettronica del materiale prodotto nel crogiolo che mostra cristalli di grafite (più scuri) insieme alla lega Ni/Sn (più chiara); c), d) anche il deposito “estruso” dal crogiolo è di grafite cristallina.

Il metano inserito nel reattore è quindi stato soggetto a “cracking” e convertito in grafite di tipo “flake” durante l’interazione di metano con la lega catalitica fusa.

3 Conclusione

In conclusione la sperimentazione utilizzando supporti metallici refrattari piani si è rivelata meno efficace di quanto aspettato. Invece utilizzando crogioli ceramici si è potuti rapidamente arrivare alla produzione di grafite di buona qualità cristallina in leghe binaria come Ni/Sn.

Con questa configurazione sperimentale non possiamo però ancora apprezzare con quale efficienza sia avvenuto il processo. Allo scopo occorrerà modificare il sistema per a) gorgogliare il gas nel metallo fuso dal fondo del crogiolo b) dotare il reattore di un sistema per l'analisi dei gas in uscita c) utilizzare altri tipi di gas di interesse

4 Riferimenti

- [1] THE FORMATION OF KISH GRAPHITE, S. Liu and CARL R. LOPER, JR., Carbon, 1991, Vol. 29, pp. 547-555.
- [2] GROWTH AND CHARACTERIZATION OF GRAPHITE SINGLE CRYSTALS, S. B. AUSTERMAN , S. M. MYRON and f. W. WAGNER, Carbon, 1967, Vol. 5, pp. 549-557.
- [3] GROWTH OF SINGLE-CRYSTAL GRAPHITE BY PYROLYSIS OF ACETYLENE OVER METALS, A. E. B. PRESLAND, P. L. WALKER, Carbon, 1969, Vol.7, pp. 1-8.
- [4] Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Xuesong Li et al. Science, 2009, 324, pp. 1312-1314
- [5] Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts, S. Amini, et al. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2010, 108, 094321
- [6] Processo Continuo per la Crescita e l'Estrazione del Grafene dalla Superficie Catalitica di un Bagno di Metallo Fuso, Lisi Nicola, Giorgi Rossella, Buonocore Francesco, Dikonimos Theodoros, RM2013A000509
- [7] Large Single Crystals of Graphene on Melted Copper Using Chemical Vapor Deposition; Yimin A. Wu, Ye Fan, Susannah Speller, Graham L. Creeth, Jerzy T. Sadowski, Kuang He, Alex W. Robertson, Christopher S. Allen, and Jamie H. Warner, 2012 ACSNano 6 (6) pp.5010-5017