



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



## Ricerca di Sistema elettrico

Screening di materiali idonei alla  
realizzazione di componenti strutturali e di  
elettrodi per elettrolizzatori a carbonati  
fusi operanti a temperature intorno a  
500 °C

S.Frangini, C.Paoletti, L.Della Seta

## SCREENING DI MATERIALI IDONEI ALLA REALIZZAZIONE DI COMPONENTI STRUTTURALI E DI ELETTRODI PER ELETTROLIZZATORI A CARBONATI FUSI OPERANTI A TEMPERATURE INTORNO A 500 °C

S. Frangini, C. Paoletti, L. Della Seta

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

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

Work package: Power To Gas

Linea di attività: Analisi preliminare del processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 PARTE SPERIMENTALE.....	8
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	10
2.2.1 <i>Platino</i> .....	10
2.2.2 <i>Acciaio inossidabile AISI 316L</i> .....	12
2.2.3 <i>Nickel</i> .....	13
2.2.4 <i>Rame</i> .....	14
2.2.5 <i>Bronzo</i> .....	15
2.2.6 <i>Ottone</i> .....	16
2.2.7 <i>Alpacca (German Silver)</i> .....	17
2.2.8 <i>Cobalto</i> .....	18
2.2.9 <i>Titanio</i> .....	19
2.2.10 <i>Inconel 600</i> .....	20
2.2.11 <i>Inconel 625</i> .....	22
2.2.12 <i>Inconel 617</i> .....	23
2.2.13 <i>Inconel 718</i> .....	25
2.2.14 <i>Inconel X-750</i> .....	26
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29

## Sommario

Negli ultimi anni l'interesse per lo sviluppo di processi di elettrolisi in sali fusi è cresciuto nettamente, specialmente nel caso del loro utilizzo a temperature intermedie (<600°C) in processi di conversione e accumulo energetico. In particolare, molti studi recenti hanno sottolineato il potenziale ruolo chiave dei processi di Elettrolisi in Carbonati Fusi a Bassa Temperatura (LT-MCE) per lo sviluppo di sistemi sostenibili e versatili per la produzione di combustibili sintetici così come per la cattura e l'utilizzo della CO<sub>2</sub>.

La valutazione degli aspetti di corrosione e compatibilità chimica dei materiali negli ambienti aggressivi LT-MCE è un aspetto scarsamente considerato dalla letteratura di riferimento. Pertanto, nel primo anno dell'attività LA3.41 è stato effettuato uno studio con lo scopo di individuare e selezionare materiali idonei per componenti strutturali e materiali anodici. Le attività di ricerca si sono concentrate su materiali metallici, commercialmente disponibili e di facile reperibilità come nickel e superleghe di nickel (Inconel), titanio, rame e leghe di rame. I materiali da esaminare sono stati caratterizzati in un ambiente semplificato (CO<sub>2</sub>, 500 °C, eutettico ternario di LiCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mediante tecniche di voltammetria ciclica e di polarizzazione galvanostatica, quest'ultima eseguita con due diverse modalità di applicazione della corrente: in continua e impulsata.

Il lavoro svolto ha permesso di individuare diversi materiali di potenziale interesse.

In particolare, il titanio appare ideale per applicazioni strutturali, grazie alla formazione di un film di ossido superficiale altamente passivante e elettricamente isolante. L'impiego del titanio alle alte temperature è notoriamente limitato dal fatto che il film di ossido (TiO<sub>2</sub>) perde le sue caratteristiche protettive a temperature superiori a 550-600°C. Pertanto, è doveroso sottolineare che l'impiego del titanio nei carbonati fusi è da intendersi limitato ai processi LT-MCE, operanti sotto i 600°C.

Le superleghe Inconel appaiono interessanti per applicazioni come anodi stabili, tenendo presente però che solo le leghe Inconel contenenti titanio e alluminio mostrano una sufficiente stabilità anodica negli ambienti LT-MCE grazie alla rapida formazione di uno strato di ossido altamente protettivo indotta dalla presenza di questi due elementi di lega. I migliori risultati sono stati ottenuti con l'Inconel 617 e X-750, ovvero con le leghe a maggior contenuto di titanio e alluminio fra quelle analizzate. In particolare, l'Inconel 617 è il materiale più interessante fra i due in quanto mostra anche una eccellente attività elettrocatalitica.

Risultati apparentemente in contraddizione con quanto sopra affermato sono stati ottenuti nei test di polarizzazione in corrente continua nei quali si osserva rapida degradazione anche degli anodi di Inconel 617 e X-750. Un modello di reazione che prevede la formazione di ossigeno attivo corrosivo durante la reazione anodica è stato proposto per spiegare questi risultati. La stabilità anodica dell'Inconel 617 e X-750 nei test a corrente impulsata appare dovuta ad una drastica riduzione nella formazione dell'ossigeno attivo corrosivo durante le pause di corrente.

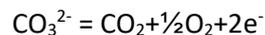
Sulla base del meccanismo di reazione ipotizzato, azioni utili sul modo migliore di realizzare anodi di Inconel stabili anche in corrente continua vengono suggeriti. Il tema verrà approfondito nel corso della seconda annualità di progetto.

## 1 Introduzione

L'applicazione dei processi di elettrolisi in carbonati fusi (MCE) per l'energia e l'ambiente è una nuova area di ricerca che sta crescendo in importanza[1], in particolare in ambiti tematici strategici quali l'industria a bassa emissione di carbone ([2], [3]), la sintesi di gas combustibile ([4] - [7]) e i processi di conversione chimica e cattura della CO<sub>2</sub> ([8] - [11]).

La produzione, tramite processi MCE, di combustibile sintetico come l'idrogeno, il syngas e il metano attrae molta attenzione, in particolare per le applicazioni industriali accoppiate a processi di trasformazione chimica di fonti di energia intermittenti e di accumulo energetico. Molti gruppi di ricerca hanno rivolto i loro studi verso lo sviluppo di processi MCE a temperature relativamente basse (massimo 600°C) come soluzione chiave per le operazioni effettivamente a emissione zero di CO<sub>2</sub> ([5], [8], [12] - [16]). Infatti, una temperatura operativa più bassa potrebbe facilitare l'integrazione con i sistemi di accumulo di energia termica rinnovabile, per esempio gli impianti solari termici a concentrazione [1]. Possiamo pensare che fornire calore mediante tecnologie con emissioni di CO<sub>2</sub> basse o nulle spianerà la strada a un maggior utilizzo dei processi MCE a bassa temperatura (LT-MCE) per lo stoccaggio di energia o la produzione sostenibile di gas combustibile sintetico. Un ruolo fondamentale nel determinare l'intervallo di temperatura operativa dei sistemi elettrochimici è giocato dalla composizione chimica dell'elettrolita. In questo contesto, per il loro punto di fusione relativamente basso la scelta dell'uso di sali carbonati alcalini eutettici binari o ternari contenenti Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è fondamentale per la realizzazione di idonei sistemi a LT-MCE. L'eutettico ternario LiCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ha un punto di ebollizione di 397°C, più basso di 100°C rispetto all'analogo binario, perciò è la scelta di utilizzo più ovvia per i processi di LT-MCE.

Poiché i combustibili sono prodotti al catodo, la reazione catodica ha ovviamente attratto la maggioranza delle ricerche scientifiche. Le reazioni corrosive avvengono solitamente sul lato dell'anodo, perciò è la stabilità dell'anodo la chiave per il successo per la realizzazione di un processo LT-MCE efficiente e scalabile. Sul lato anodico, in assenza di ogni gas ossidabile, lo ione carbonato si decompone portando all'evoluzione dei gas CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> secondo la reazione seguente:



Il potenziale termodinamico al quale comincia la decomposizione anodica è intorno allo 0 Volt (misurato rispetto ad un elettrodo standard di riferimento, (SRE) CO<sub>2</sub>, 1/2O<sub>2</sub>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sebbene possa leggermente variare con la temperatura, la composizione del fuso e la pressione parziale del CO<sub>2</sub>. Per esempio, nell'eutettico ternario LiCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> il potenziale di decomposizione a 560°C può variare tra +0.27V (fuso acido, i.e. sotto atmosfera di CO<sub>2</sub>) e -0.27V (fuso basico, i.e. fuso saturo ossigeno) [17].

Poiché i processi di LT-MCE usano come principale gas di alimentazione CO<sub>2</sub> oppure miscele gassose di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, questo causa un aumento dell'acidità del fuso di sale così da diventare molto più corrosivo rispetto a processi in atmosfera ossidante o nel tradizionale ambiente di una cella a combustibile.

Studi recenti indicano che Ni metallico può essere usato come materiale anodico sufficientemente stabile, per lo meno negli esperimenti a breve termine, dai 650°C in su ([8], [18] - [21]), mentre il Ni esibisce una corrosione accelerata a temperature più basse. Questa instabilità dell'anodo di Ni può essere associata con la crescente difficoltà a generare un film protettivo di ossido sulla superficie anodica dell'elettrodo portando così alla dissoluzione del metallo e alla sua erosione.

Lo sviluppo di una tecnologia in grado di produrre anodi inerti o non-degradanti da usare in operazioni a temperature più basse potrebbe perciò contribuire significativamente ad accelerare la maturazione dei processi LT-MCE. Studi precedenti hanno dimostrato che la grafite è un anodo altamente efficiente per processi elettrochimici in carbonati fusi [4]. Ma la grafite è un anodo instabile che reagisce con i carbonati fusi per produrre CO<sub>2</sub>, e perciò il suo utilizzo non può aiutare lo sviluppo effettivo di processi sostenibili basati su MCE o LT-MCE.

Finora, gli studi su l'elettrolisi in carbonati fusi condotti da Wang [8] per lo *splitting* della CO<sub>2</sub> in Carbone e Ossigeno indicano che, a parte qualche anodo di metallo nobile (come Pt, Au, e Ir) o di un materiale ricoperto di Pt, solamente gli anodi a base di SnO<sub>2</sub> potrebbero essere usati come elettrodi inerti nel sale ternario LiCO<sub>3</sub>-

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  in processi LT-MCE sotto condizioni anodiche a  $500^\circ\text{C}$ , nonostante  $\text{SnO}_2$  non sia un materiale adatto a causa della sua debole attività catalitica verso la reazione di evoluzione di  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ . L'effetto della temperatura è stato ulteriormente studiato da Wang in un lavoro aggiuntivo dimostrando che gli elettrodi anodici di  $\text{SnO}_2$  possono operare stabilmente in un intervallo abbastanza ampio di temperatura tra i  $450^\circ$  a i  $650^\circ\text{C}$  [21].

Come detto prima, il Ni e le leghe di Ni sono considerati candidati altamente promettenti come anodi per MCE per la loro ben nota stabilità e resistenza alla corrosione in condizioni confrontabili come quelle di operatività delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) [21]. A  $500^\circ\text{C}$  però la stabilità elettrochimica degli anodi in Ni è inficiata da un serio attacco corrosivo e erosivo che ha luogo dopo solamente due ore di elettrolisi [8]. Il Rame metallico presenta una stabilità alla corrosione lievemente migliore del Nichel, ma il suo uso come anodo appare limitato a causa della scarsa attività catalitica.

Sebbene la temperatura è un fattore importante per la stabilità del Nichel anodico, altri studi sottolineano che la composizione cationica del fuso gioca un ruolo chiave nel determinarne l'inalterabilità.

Infatti un'eccellente stabilità dell'anodo di Nichel è ottenuta a  $600^\circ\text{C}$  nel sale eutettico  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , ma non nel binario  $\text{LiCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  o nell'elettrolita ternario  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  che invece presentano una corrosione grave [19], [23]. L'effetto temperatura dipendente della stabilità dell'anodo di Nichel è studiato in dettaglio nel sale eutettico ternario  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  [18]. Gli autori mostrano che sotto i  $575^\circ\text{C}$  si forma sulla superficie anodica un film di ossido estremamente non-protettivo che porta a una forte e accelerata corrosione a queste basse temperature.

Gli effetti della temperatura sulla stabilità del materiale anodico sono presenti non solamente sul Ni metallico, ma anche sulle leghe di Ni come la lega Nichel-Ferro-Rame ( $\text{Ni}_{11}\text{Fe}_{10}\text{Cu}$ ). Queste leghe vengono impiegate come materiale anodico inerte nei nuovi processi metallurgici che usano elettroliti fusi di  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  a  $750^\circ\text{C}$  per produrre Ni, Fe, e Co dai loro ossidi al catodo e  $\text{O}_2$  all'anodo [7], [24], [25]. La stabilità dell'anodo in  $\text{Ni}_{11}\text{Fe}_{10}\text{Cu}$  è stata anche valutata nel sale ternario  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  con risultati ugualmente buoni [19], a temperatura sotto i  $650^\circ\text{C}$  però la corrosione subisce una drammatica accelerazione poiché il film di ossido protettivo non riesce a formarsi alle temperature più basse [8], in maniera simile a quanto riportato per il Ni metallico [18].

Anche le leghe Nichel-Cromo INCONEL hanno ricevuto particolare interesse come anodi inerti per MCE, nonostante in letteratura sono disponibili pochissime informazioni sull'effetto della temperatura e della composizione del sale fuso sulla loro stabilità alla corrosione. Licht riporta che gli anodi fatti di leghe Inconel esibiscono buona stabilità durante gli esperimenti di elettrolisi di  $\text{CO}_2$  condotti a  $750^\circ\text{C}$  con diverse composizioni di carbonati, inclusi carbonati contenenti  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , sebbene l'effetto corrosivo del catione potassio a temperature più basse di  $750^\circ\text{C}$  non sia riportata [11].

L'utilizzo delle leghe Inconel nelle applicazioni elettrochimiche non costituisce interesse primario per l'industria o in campo accademico. L'Inconel è una famiglia di superleghe di Nichel con un'ampia varietà di combinazioni nella composizione chimica. Queste superleghe sono usate principalmente come materiali strutturali per processi ad alta temperatura in un ampio spettro di applicazioni industriali gravose tra i  $700^\circ$  e i  $900^\circ\text{C}$ , per la presenza di cenere e/o depositi di sale come nelle turbine a gas, inceneritori di rifiuti e caldaie a combustibile fossile.

Recentemente, l'attenzione si è rivolta all'applicazione di queste leghe di Inconel in sali fusi a temperature al di sotto di  $700^\circ\text{C}$ , principalmente come conseguenza del rapido sviluppo delle tecnologie per la produzione di energia basate sul solare a concentrazione. Infatti lo studio della compatibilità chimica dei fluidi tipici per trasferimento di calore, come i nitrati o i carbonati fusi, con le leghe Inconel sono state oggetto di diversi studi. La corrosione delle leghe Inconel 625 è stata studiata nei nitrati fusi ( $40\text{KNO}_3\text{-}60\text{NaNO}_3$ ) a  $500^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$  mediante metodi elettrochimici [26]. Ad entrambe le temperature, gli esperimenti di polarizzazione ciclica indicano che l'Inconel 625 non resiste ad un attacco erosivo ad alte sovratensioni anodiche. La debole resistenza alla corrosione è anche osservata a sovratensioni anodiche più basse a causa della formazione di un film di ossido NiO non protettivo che causa la dissoluzione selettiva del Nichel. Due altri studi sono stati condotti nel sale fuso di  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  per valutare l'effetto delle condizioni di un trattamento di *annealing* e di un trattamento a freddo sulla corrosione dell'Inconel 601 in assenza di potenziale applicato [27], [28]. Nei due lavori è riportato che un'ossidazione uniforme e protettiva delle leghe di Inconel 601 è il

primo meccanismo di corrosione in condizione di *annealing*, mentre una degradazione caratterizzata da un attacco di *pitting* appare su campioni lavorati a freddo.

Questi risultati suggeriscono che le leghe Inconel potrebbero essere intrinsecamente più resistente alla corrosione all'azione combinata dei cationi di Potassio e della bassa temperatura nei carbonati piuttosto che nei sali fusi di nitrato.

In definitiva, appare evidente dalla analisi della letteratura sopra riportata che le condizioni di processo LT-MCE sono caratterizzate da elevata aggressività/corrosività e soprattutto che non esistono studi sistematici che si concentrino sul tema dei materiali e delle loro tecnologie per applicazioni strutturali ed elettrodiche (anodi) in processi LT-MCE.

Considerando la convenienza economica e la loro facile reperibilità sul mercato, il lavoro svolto durante questo primo anno si è focalizzato sullo studio del comportamento elettrochimico di una vasta serie di materiali metallici commerciali nell'elettrolita LT-MCE di riferimento, costituito da carbonato eutettico ternario  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  a  $500^\circ\text{C}$ . L'attenzione è essenzialmente rivolta ad individuare quelle classi di materiali con le migliori proprietà di resistenza alla corrosione, stabilità anodica e attività elettrocatalitica. Lo studio dei materiali e il confronto tra le loro prestazioni sono stati effettuati a partire dai risultati ottenuti nelle sperimentazioni elettrochimiche mediante voltammetria ciclica e polarizzazione galvanostatica.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Parte Sperimentale

La miscela di eutettico ternario dei carbonati  $\text{LiCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (43.5-31.5-25.0 mol %) è stata preparata miscelando le polveri pre-deidratate dei tre componenti. I sali erano stati trattati precedentemente in stufa a  $110^\circ\text{C}$  per una notte intera. Una volta pesati nelle opportune quantità sono stati posizionati su un giragiare per omogenizzare al meglio la miscela delle tre polveri.

Le misure elettrochimiche sono state condotte in un crogiolo in allumina di 4 cm di diametro e 16.5 cm di altezza riempito con 100 grammi di carbonati e poi inserito in un forno tubolare verticale a  $500^\circ\text{C}$ .

Le misure elettrochimiche sono state eseguite in una cella usando una configurazione a tre elettrodi: l'elettrodo di lavoro consiste in un filo del materiale in esame di 1mm di diametro inserito all'interno di un tubo di allumina e fermato con della pasta cementizia ad una estremità facendo in maniera di lasciare ca.  $0.5\text{ cm}^2$  di area superficiale attiva esposta. Il contro-elettrodo è un bastoncino di grafite di 6mm di diametro con una area di  $5\text{ cm}^2$  e l'elettrodo di riferimento un filo d'oro direttamente immerso nel fuso di carbonati. Elettrodi e crogiolo di allumina sono mostrati nella Figura 1.



**Figura 1 – Crogiolo ed elettrodi utilizzati per realizzare la cella elettrochimica a tre elettrodi.**

Tutte le misure sono state eseguite a  $500^\circ\text{C}$  in atmosfera di  $\text{CO}_2$  gorgogliante. Foto della cella elettrochimica inserita nel forno tubolare verticale è mostrata nella Figura 2.



**Figura 2 – Cella elettrochimica inserita nel forno tubolare. Sono visibili gli elettrodi collegati al potenziostato.**

Prima della caratterizzazione elettrochimica tutti i materiali sono stati sottoposti ad un trattamento di pre-ossidazione per accelerare la formazione di film di ossido passivanti. Il trattamento è stato eseguito in aria a 650°C, eccezion fatta per il titanio per il quale la temperatura di trattamento è stata limitata a 500°C. Per tutti i materiali, la durata del trattamento è stata di quattro ore.

Le tecniche elettrochimiche utilizzate per testare i materiali è stata la voltammetria ciclica, la galvanostatica ad impulsi e le misure del potenziale di corrosione.

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica ampiamente utilizzata per lo studio dei sistemi redox e dei processi di corrosione superficiale. È una tecnica a potenziale controllato nella quale si applica all'elettrodo una scansione di potenziale di forma triangolare in modo da indurre prima l'ossidazione (o viceversa) e poi la riduzione (o viceversa) di una superficie o di una specie elettroattiva in soluzione. Nel caso di una valutazione della resistenza del materiale in un ambiente critico può fornire un'indicazione sulla generazione di una corrente di corrosione o sulla stabilità del materiale.

Le misure di voltammetria sono state condotte dopo che l'elettrodo di lavoro aveva raggiunto un potenziale di equilibrio (Open Circuit Potential, OCP) stabile. Le curve voltammetriche sono state registrate con una velocità di scansione di 5mV/s partendo da OCP e con i valori limite di inversione catodica e anodica caratteristici di ogni materiale in esame. I cicli sono stati ripetuti fino ad ottenere dei profili di CV stabili.

La tecnica di polarizzazione galvanostatica è frequentemente impiegata negli studi di corrosione per valutare la stabilità di un materiale o verificare l'innescio di un processo di corrosione al passaggio di corrente catodica o anodica. In questo caso, dato il nostro interesse per materiali che siano stabili come anodi, la corrente applicata è anodica. Le misure di polarizzazione sono state eseguite ad alta densità di corrente (100 mA/cm<sup>2</sup>) utilizzando corrente continua o ad impulsi e registrando la curva di potenziale-tempo per 3 ore (o meno nel caso di deterioramento precoce dell'elettrodo). Nelle prove ad impulsi, si applicano 200 cicli di corrente ciascuno della durata di 1 minuto. In ciascun ciclo, la corrente viene applicata per 50 secondi a cui segue un periodo di corrente nulla di 10 secondi, corrispondente pertanto ad un *duty cycle* dell'83 %.

I materiali metallici presi in esame sono stati: acciaio inox, nickel e leghe di nickel (Inconel), titanio, rame e leghe di rame come il bronzo, l'ottone, l'alpacca. La Tabella 1 riporta la composizione chimica nominale delle leghe di Inconel testate.

**Tabella 1 Composizione chimica nominale delle leghe di Inconel.**

Legha	Composizione (wt %)													
	Ni	Cr	Fe	Si	Mn	C	Cu	S	Mo	Co	Nb+Ta	Al	Ti	Al+Ti
IN600	72.0	15.5	8.0	0.50	1.00	0.15	0.5	0.015	--	--	--	--	--	--
IN625	58.0	21.5	5.0	0.50	0.50	0.10	--	0.015	9.00	1.0	3.650	0.40	0.4	0.80
IN718	52.5	19.0	17.0	0.35	0.35	0.08	0.3	0.015	3.05	1.0	5.125	0.60	0.9	1.50
IN617	44.5	22.0	3.0	1.00	1.00	0.10	0.5	0.015	9.00	12.5	--	1.15	0.6	1,75
INX750	70.0	15.5	7.0	0.50	1.00	0.08	0.5	0.010	--	1.0	0.950	0.70	2.5	3.20

## 2.2 Risultati e Discussione

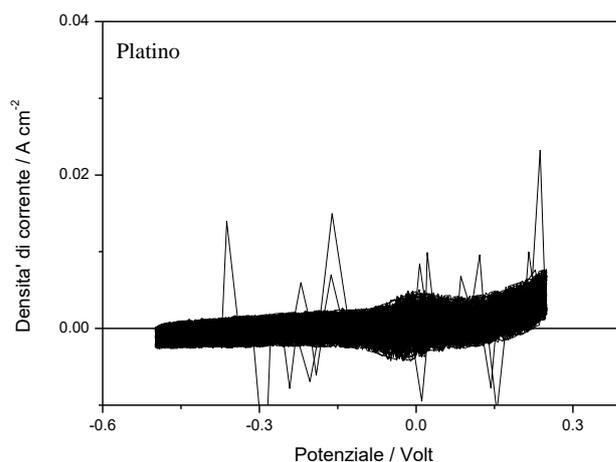
Per maggior chiarezza espositiva, i risultati dell'attività verranno illustrati separatamente per ogni materiale investigato. I materiali verranno valutati sulla base delle loro proprietà funzionali (attività catalitica come anodi) e strutturali (resistenza alla corrosione). Si potranno distinguere tre casi limite: i) materiali che non soddisfanno nessuno dei due requisiti e quindi in generale non adatti per applicazioni in carbonati fusi; ii) materiali con buona resistenza alla corrosione, ma con scarsa o nulla attività elettrocatalitica, classificabili come idonei per applicazioni strutturali; iii) materiali caratterizzati da resistenza alla corrosione e attività elettrocatalitica, classificabili come idonei per realizzare anodi stabili.

Sulla base dei dati disponibili in letteratura, il platino può essere considerato come il materiale di riferimento con cui realizzare anodi sufficientemente stabili e con discreta attività catalitica negli ambienti di carbonati fusi a 500°C. Altri materiali individuati, quali ad esempio, l'ossido di stagno (SnO<sub>2</sub>), pur avendo un'ottima resistenza alla corrosione nelle stesse condizioni operative, presentano tuttavia una scarsissima attività catalitica, e pertanto risultano di trascurabile interesse come elettrodi anodici. In questa sede, il platino verrà pertanto usato come materiale di riferimento per la valutazione dei materiali di possibile interesse come anodi.

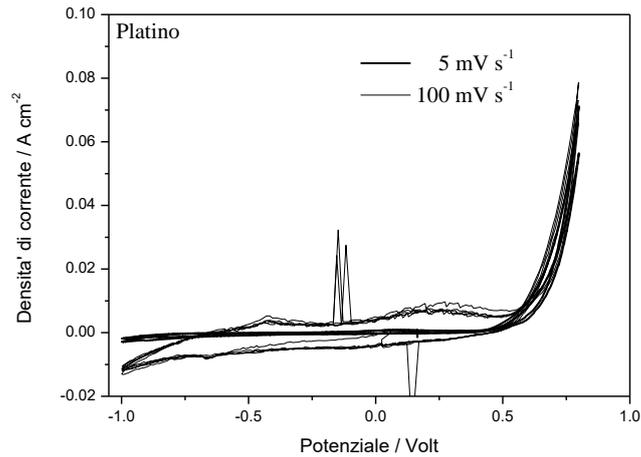
### 2.2.1 Platino

Il platino è stato sottoposto ad un trattamento di condizionamento preliminare, consistente in una scansione di potenziale molto veloce (100 mV/s) fra -0.5V and +0.25V e ripetuta per 100 cicli. Un trattamento di condizionamento è in genere utile per ridurre i tempi di stabilizzazione della superficie elettrodica e aumentare la riproducibilità dei risultati. La Figura 3 riporta il comportamento dell'elettrodo di platino durante il trattamento di condizionamento. Il comportamento del materiale appare tipicamente passivo come suggerito dal fatto che l'intensità della corrente rimane molto bassa, quasi indipendente dal potenziale e con una tendenza a diminuire progressivamente durante il ciclaggio.

La Figura 4 riporta il profilo voltammetrico del platino in un'ampia zona di potenziale, fra -1V e +0.8V, dopo il condizionamento. La scansione è ripetuta per cinque cicli a due diverse velocità di scansione del potenziale (5 e 100 mV s<sup>-1</sup>). Il comportamento del platino appare molto stabile e riproducibile durante il ciclaggio, in entrambi i casi. La reazione anodica di produzione dei gas inizia a potenziali intorno a +0,4 - 0,5 V.

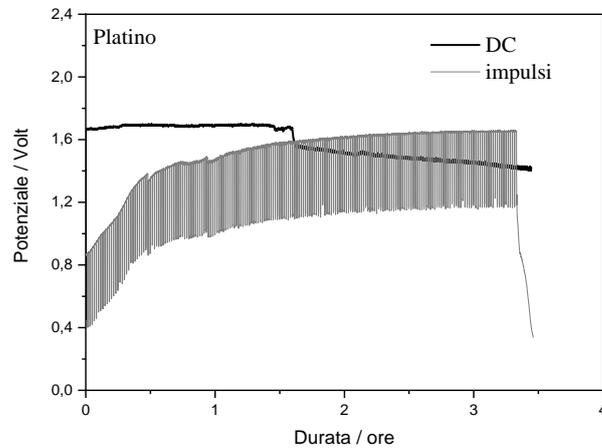


**Figura 3 – Trattamento di condizionamento dell'elettrodo di platino. Scansione di potenziale fra -0.5V e +0.25V. Velocità di scansione 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 100.**



**Figura 4 – Profilo voltammetrico del platino dopo il condizionamento. Scansione di potenziale fra -1V e +0.8V. Velocità di scansione: 5 e 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.**

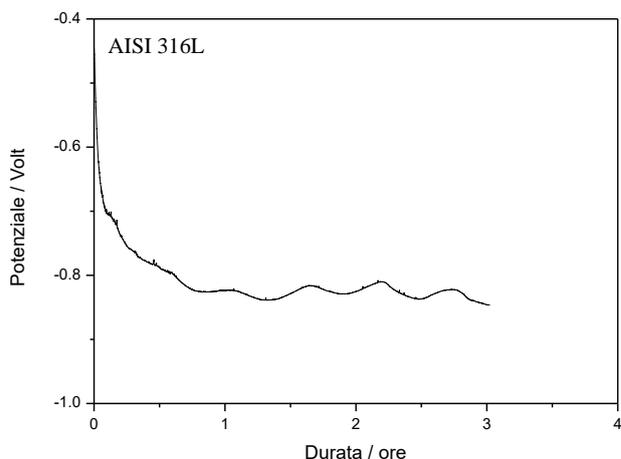
La Figura 5 riporta i risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sul platino. Dopo un primo periodo molto stabile, il potenziale tende a diminuire nel tempo durante il test in corrente continua (DC), mentre l'opposto si verifica durante il test di polarizzazione in corrente impulsata. Non ci sono comunque differenze significative nei potenziali, dopo 3 ore di test. In ogni caso, il potenziale anodico è significativamente alto, al di sopra del Volt, il che indica che l'attività catalitica del platino a 500°C è accettabile, ma non ottimale. Al termine dei test, gli elettrodi sono stati esaminati visivamente e il diametro del filo misurato con calibro. Non si osservano né tracce di corrosione, né cambiamenti apprezzabili nelle dimensioni dell'elettrodo.



**Figura 5 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica in condizioni di corrente continua DC e ad impuls. Corrente anodica applicata: 100 mA/cm<sup>-2</sup>.**

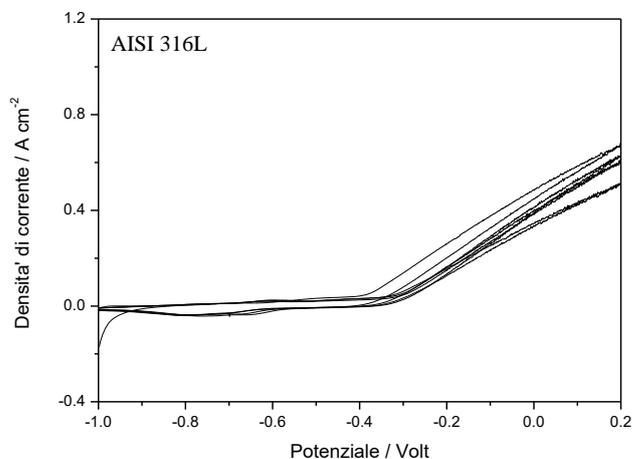
### 2.2.2 Acciaio inossidabile AISI 316L

Alcune misure di caratterizzazione sono state eseguite anche su un comune acciaio inox austenitico 18Cr10Ni (AISI 316L). Lo scopo principale di queste misure è stato quello di confermare nostri studi precedenti che hanno suggerito una scarsa resistenza a corrosione degli acciai inox negli ambienti di carbonati fusi, a 500°C. La Figura 6 riporta l'andamento del potenziale elettrico in assenza di corrente applicata (potenziale cosiddetto di corrosione). Il potenziale diventa stabile dopo circa un'ora di immersione assumendo valori molto negativi che indicano la formazione di una superficie attiva in via di corrosione, non protetta da ossidi passivanti. L'esame visivo dell'elettrodo dopo il test ha confermato la instabilità della superficie dovuta a corrosione e rilascio evidente di ioni ferrosi che producono una colorazione marrone intensa del sale.



**Figura 6 – Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell'acciaio inox AISI 316L.**

La successiva Figura 7 riporta il profilo voltammetrico dell'AISI 316 esaminato fra -1 Volt e +0.2 Volt, dopo 4 ore di immersione. Il limite anodico è stato limitato a +0.2 Volt per evitare una troppo rapida distruzione dell'elettrodo durante il test. La corrente anodica inizia ad aumentare a circa -0.4 Volt raggiungendo valori molto elevati a +0.2 Volt. Il comportamento è caratteristico di un materiale non passivato che si corrode facilmente. Il rilascio di notevole metallo ferroso nel sale è stato confermato dall'esame visivo dell'elettrodo e del sale, dopo il test. I test di polarizzazione galvanostatica non sono stati eseguiti su questo materiale, in quanto i risultati confermano chiaramente la scarsa resistenza alla corrosione anodica degli acciai inox.



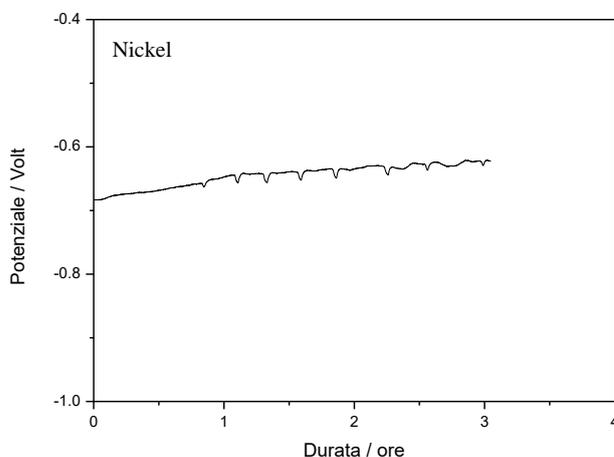
**Figura 7 - Profilo voltammetrico dell'acciaio inox AISI 316L. Scansione di potenziale fra -1V e +0.2V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.**

### 2.2.3 Nickel

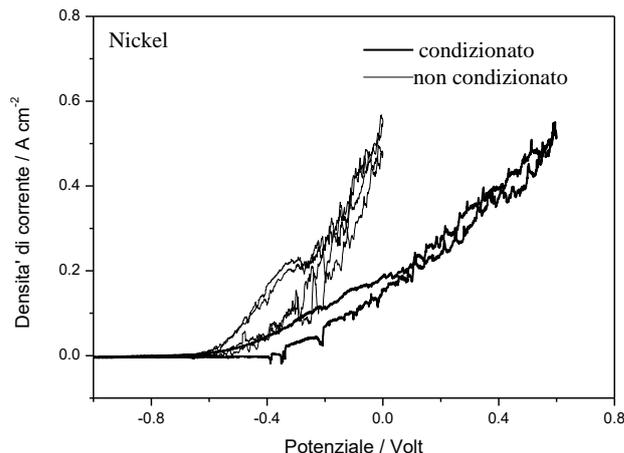
Il Nickel è il materiale anodico comunemente utilizzato nella tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi per via della sua buona stabilità chimica e attività catalitica. Tuttavia le celle a combustibile a carbonati fusi operano, oltretutto a potenziali diversi, anche a temperature molto superiori a 500°C (a circa 600-650°C). Diversi articoli recenti hanno posto in chiara evidenza come la stabilità del nickel come anodo dipenda sensibilmente dalla temperatura del processo, ovvero che anodi di nickel possono degradare rapidamente nelle condizioni di processo di nostro interesse, ovvero a temperature inferiori a 600°C ed in presenza di carbonati ricchi in potassio.

La Figura 8 riporta l'andamento del potenziale di corrosione del nickel in funzione del tempo di immersione. Il potenziale di corrosione cambia lentamente nel tempo e tende a stabilizzarsi a circa -0.6 Volt dopo 3 ore di immersione. L'esame visivo dell'elettrodo dopo il test indica una buona stabilità del materiale sebbene si osservi una leggera colorazione del sale, indice di rilascio metallico nel sale.

Tenendo presente ciò, un elettrodo di nickel è stato sottoposto ad un trattamento di condizionamento prima del test di voltammetria ciclica. Le condizioni sono le stesse usate per il platino: scansione fra -0.5 Volt e +0.25 Volt. Velocità di scansione: 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero dei cicli: 100. La Figura 9 pone a confronto il profilo voltammetrico del nickel prima e dopo il trattamento di condizionamento. Appare evidente l'effetto positivo del condizionamento sulla stabilità anodica del materiale. Tuttavia, la corrente anodica comincia ad aumentare in tutte e due i casi a potenziali intorno a -0.5 Volt, ovvero a potenziali molto più negativi del potenziale teorico di decomposizione del carbonato (vicino a 0 Volt). Ciò indica che la corrente anodica è dovuta in massima parte a corrosione dell'elettrodo. L'esame visivo post-test conferma il dato elettrochimico evidenziando corrosione elettrodica non trascurabile in tutte e due i casi.



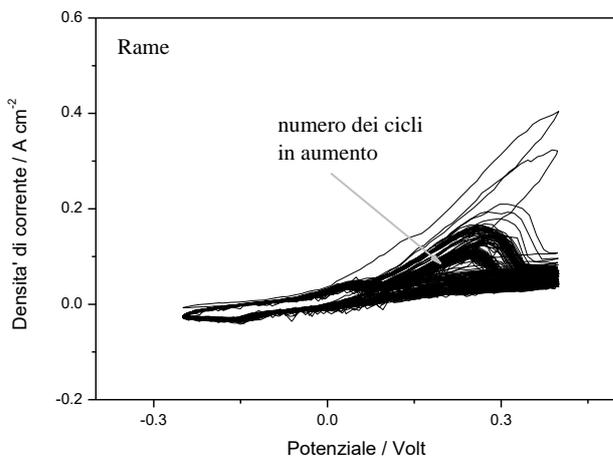
**Figura 8 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione del Nickel.**



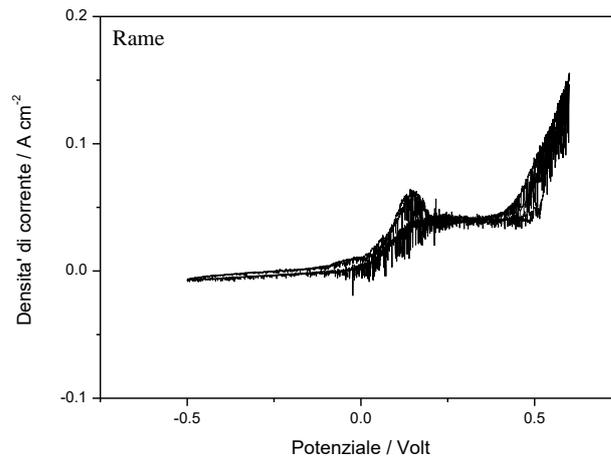
**Figura 9 - Profilo voltammetrico del Nickel. Scansione di potenziale fra -1V e +0.6V (nickel condizionato) e fra -1V e 0 V (nickel non condizionato). Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2.**

### 2.2.4 Rame

Letteratura recente suggerisce la possibilità di utilizzare il rame e sue leghe non tanto come anodi, ma come materiali strutturali, resistenti alla corrosione negli ambienti di carbonati fusi a 500°C. Sulla base delle informazioni acquisite con il nickel, un trattamento di condizionamento è stato applicato anche al rame prima del test di voltammetria ciclica. La Figura 10 riporta il comportamento elettrochimico del rame durante il trattamento di condizionamento. Si osserva una progressiva diminuzione delle correnti anodiche all'aumentare del numero dei cicli, indice che il materiale si sta progressivamente passivando durante il trattamento. La Figura 11 riporta il profilo voltammetrico del rame nei primi due cicli. Il comportamento del materiale appare sufficientemente riproducibile e stabile con il secondo ciclo praticamente sovrapponibile al primo. La reazione anodica di decomposizione del carbonato inizia a circa + 0.5 Volt. L'esame visivo post-test dell'elettrodo indica tuttavia evidente rilascio di metallo nel sale. Per tale motivo i test di polarizzazione galvanostatica non sono stati eseguiti.



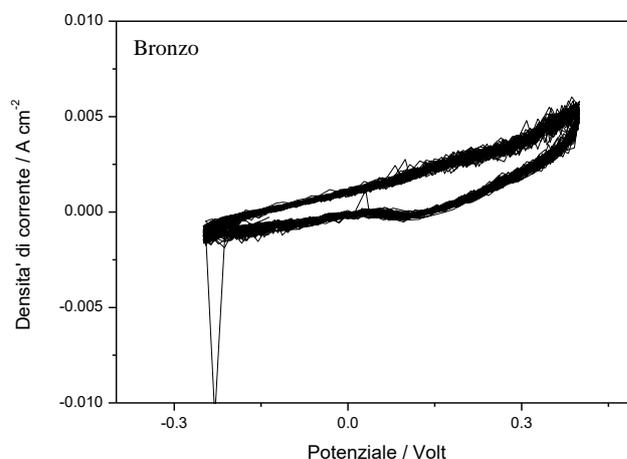
**Figura 10 - Trattamento di condizionamento dell'elettrodo di rame. Scansione di potenziale fra -0.25V e +0.35V. Velocità di scansione 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 100.**



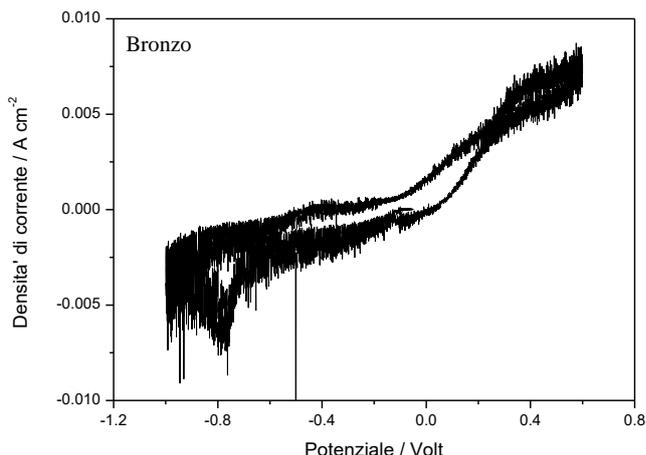
**Figura 11 - Profilo voltammetrico del rame dopo il trattamento di condizionamento. Scansione di potenziale fra -0.5V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2.**

### 2.2.5 Bronzo

Una lega commerciale Cu88-Sn12 è stata utilizzata per realizzare un elettrodo di bronzo allo scopo di verificare se l'aggiunta di stagno al rame può migliorarne la stabilità chimica ed elettrodica negli ambienti di carbonati fusi, a 500°C. Come per il rame, anche l'elettrodo di bronzo è stato sottoposto a condizionamento (Figura 12). Il comportamento voltammetrico del bronzo è riportato nella Figura 13. Si può osservare che la corrente anodica inizia ad aumentare a potenziali intorno a 0 V, pur rimanendo sempre a valori molto bassi fino al potenziale limite (+0.6V). A differenza del rame, la reazione di decomposizione del carbonato non è osservabile. Ciò sembra indicare che l'attività catalitica del rame viene significativamente soppressa dall'aggiunta di stagno alla lega. L'esame visivo post-test indica rilascio di materiale nel sale ad indicare che, nonostante le basse correnti anodiche, il materiale tende a dissolversi lentamente per via chimica nel carbonato. Le prove di polarizzazione galvanostatica su questo materiale non sono state effettuate a causa della scarsa attività catalitica e insufficiente stabilità chimica.



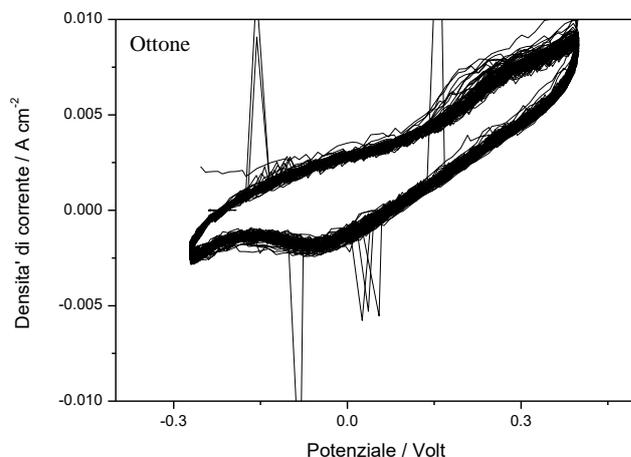
**Figura 12 - Trattamento di condizionamento dell'elettrodo di bronzo. Scansione di potenziale fra -0.25V e +0.35V. Velocità di scansione 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 100.**



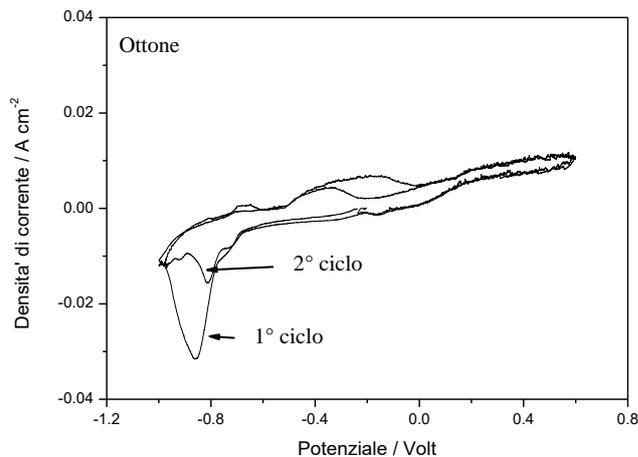
**Figura 13 - Profilo voltammetrico del bronzo dopo il trattamento di condizionamento. Scansione di potenziale fra -1V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2.**

### 2.2.6 Ottone

Una lega Cu90-Zn10 è stata utilizzata come elettrodo di ottone per valutare l’effetto dello zinco sulla stabilità chimica ed elettrodica del rame. Come per rame e bronzo, anche l’ottone è stato stabilizzato mediante un trattamento di condizionamento preliminare (Figura 14). Il comportamento voltammetrico dell’ottone è molto simile a quello del bronzo come si evince dalla Figura 15: la corrente anodica inizia ad aumentare intorno allo 0 Volt, mantenendosi sempre bassa fino al potenziale limite anodico e la reazione anodica di decomposizione del carbonato non è osservabile. In generale, il comportamento nella zona anodica dei potenziali è riproducibile fra primo e secondo ciclo. Si osserva anche un picco di riduzione catodica centrato a circa -0.85V che si riduce notevolmente durante il secondo ciclo. È probabile che sia dovuto a riduzione di qualche film di ossido superficiale. Anche in questo caso, si può concludere che l’attività catalitica dell’elettrodo viene soppressa dall’aggiunta di zinco al rame. Si osserva un certo rilascio di materiale nel sale all’esame post-test, indice, anche in questo caso, che il materiale tende a reagire lentamente per via chimica con il sale. A causa di ciò, il test di polarizzazione galvanostatica non è stato eseguito.



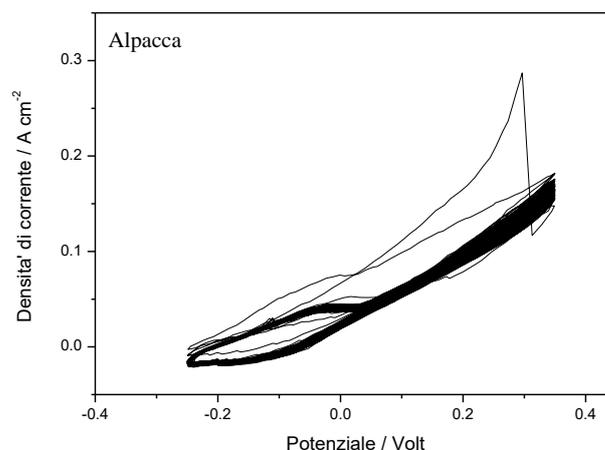
**Figura 14 - Trattamento di condizionamento dell’elettrodo di ottone. Scansione di potenziale fra -0.25V e +0.35V. Velocità di scansione 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 100.**



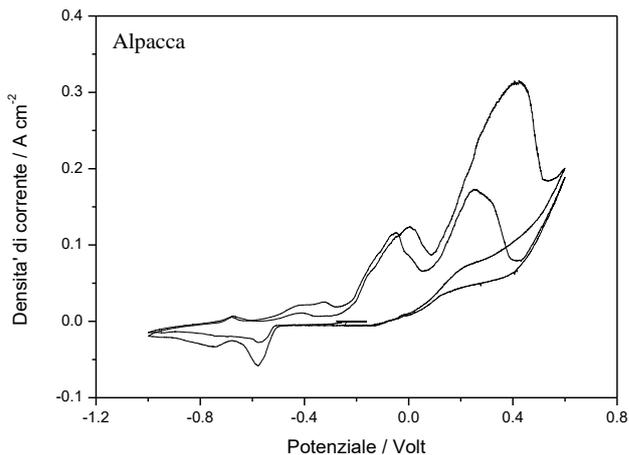
**Figura 15 - Profilo voltammetrico dell'ottone dopo il trattamento di condizionamento. Scansione di potenziale fra -0.8V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2.**

### 2.2.7 Alpacca (German Silver)

Un elettrodo di alpacca (noto anche come German Silver) è stato studiato per valutare l'effetto di un'aggiunta combinata di zinco e nichel sul comportamento elettrochimico del rame. La composizione nominale della lega alpacca è: 50-65 % Cu; 10-30 % Ni; 20-30% Zn. Anche in questo caso, la lega alpacca è stata preliminarmente condizionata (Figura 16). Il comportamento voltammetrico dell'alpacca visibile in Figura 17 si differenzia notevolmente dal rame e dalle altre leghe di rame analizzate in precedenza. Si osservano in particolare due picchi anodici centrati a -0.1V e +0.3-0.4V, rispettivamente e dovuti a evidenti fenomeni di ossidazione e corrosione del materiale. Notevole rilascio di materiale nel sale e assottigliamento evidente del filo elettrodo, all'analisi post-test. Test di polarizzazione galvanostatica non eseguiti.



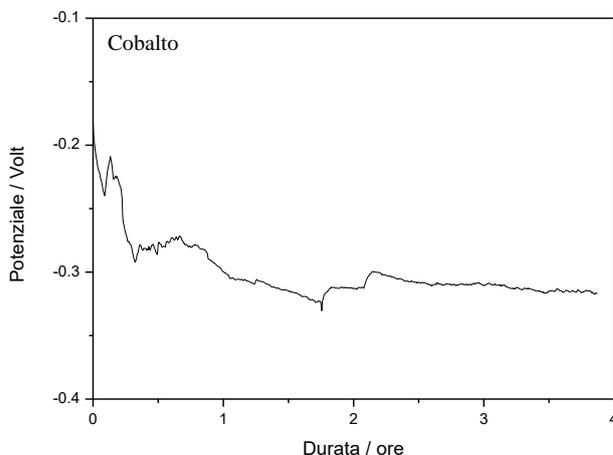
**Figura 16 - Trattamento di condizionamento dell'elettrodo di Alpacca. Scansione di potenziale fra -0.25V e +0.35V. Velocità di scansione 100 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 100.**



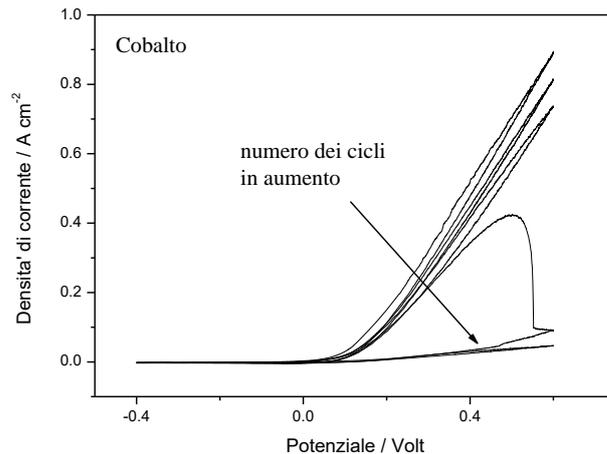
**Figura 17 - Profilo voltammetrico della lega Alpacca dopo il trattamento di condizionamento. Scansione di potenziale fra -1.0V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2**

### 2.2.8 Cobalto

Il cobalto è un metallo noto per le sue proprietà catalitiche nei confronti della reazione di decomposizione anodica dell'acqua. Per questo motivo, le proprietà elettrodiche del cobalto sono state esaminate negli ambienti di carbonati fusi. L'andamento del potenziale di corrosione nel tempo è mostrato nella Figura 18. Si osserva che il potenziale di corrosione raggiunge un valore che si stabilizza intorno a -0.35V dopo circa due ore di immersione. Il profilo voltammetrico del cobalto nei primi cinque cicli è riportato nella Figura 19. Si può osservare un profilo riproducibile nei primi tre cicli con la corrente anodica che inizia ad aumentare intorno a +0.1V. Il profilo cambia nettamente nel quarto ciclo nel quale si osserva una drastica caduta della corrente anodica a +0.5V. Nel quinto ciclo la corrente anodica si mantiene a livelli bassissimi. Per comprendere le cause di questo comportamento, dopo la fine del test, l'elettrodo è stato estratto dal sale ed esaminato visivamente. Si osserva un elettrodo di cobalto quasi completamente consumato. Ciò indica che l'elettrodo si è dissolto durante il quinto ciclo.



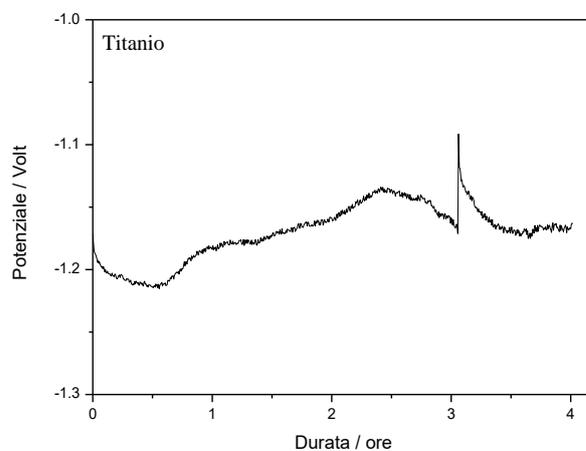
**Figura 18 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione del cobalto.**



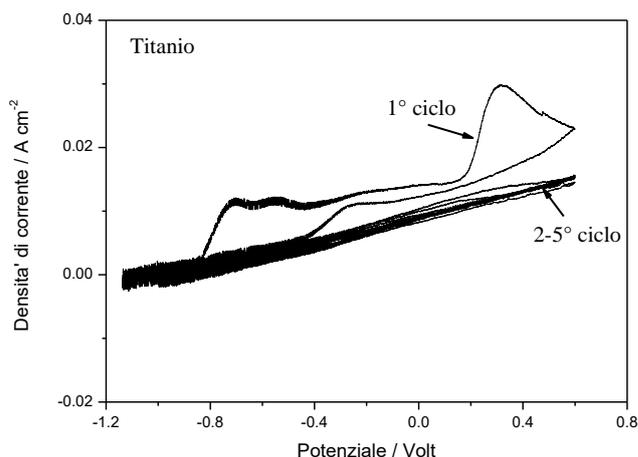
**Figura 19 - Profilo voltammetrico del Cobalto dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -0.4V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.**

### 2.2.9 Titanio

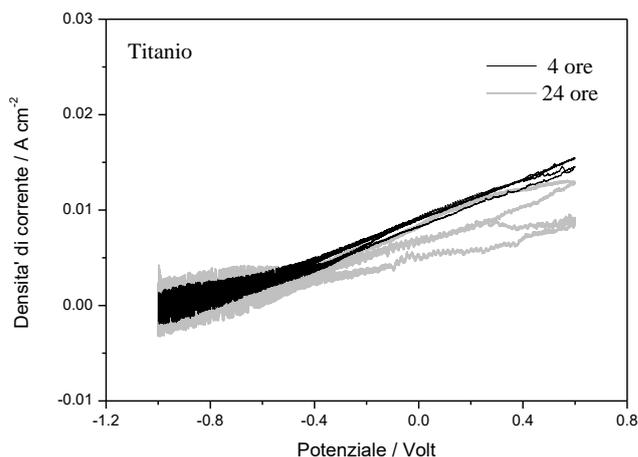
La perdita di proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione alle alte temperature limita generalmente l'impiego del titanio a temperature inferiori a 600°C. Pertanto, il titanio potrebbe essere preso in considerazione per applicazioni in ambienti di carbonati fusi a 500°C. Le proprietà elettrochimiche del titanio sono state esaminate utilizzando un elettrodo di titanio grado 1 (titanio morbido, non-legato). La Figura 20 riporta l'andamento nel tempo del potenziale di corrosione. Si osserva un potenziale che si stabilizza rapidamente intorno a valori compresi fra -1.15V e -1.2V. Il comportamento voltammetrico del titanio nei primi cinque cicli è riportato nella Figura 21. Il materiale si passiva durante il primo ciclo e rimane passivo nei seguenti quattro cicli anche applicando potenziali catodici molto negativi (fino a -1V) durante la scansione di ritorno. Per via della forte passivazione superficiale, le correnti anodiche rimangono molto basse e non si osserva la reazione di decomposizione anodica del carbonato. Al termine della prova, l'elettrodo è stato estratto ed osservato. L'elettrodo appare integro, il diametro del filo inalterato e non si osserva rilascio di materiale nel sale. Le prove di voltammetria ciclica sono state ripetute dopo 24 ore di immersione. La Figura 22 mostra chiaramente che le correnti anodiche diminuiscono dopo 24 ore ad indicare che la passivazione del titanio tende a migliorare nel tempo. La elevata resistenza alla corrosione, dovuta a inerzia chimica, rende pertanto il titanio interessante per applicazioni strutturali nei carbonati fusi, a 500°C.



**Figura 20 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione del Titanio grado 1.**



**Figura 21 - Profilo voltammetrico del Titanio grado1 dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -1.0V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.**



**Figura 22 - Profilo voltammetrico del Titanio grado1 dopo 4 e 24 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -1.0V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 2.**

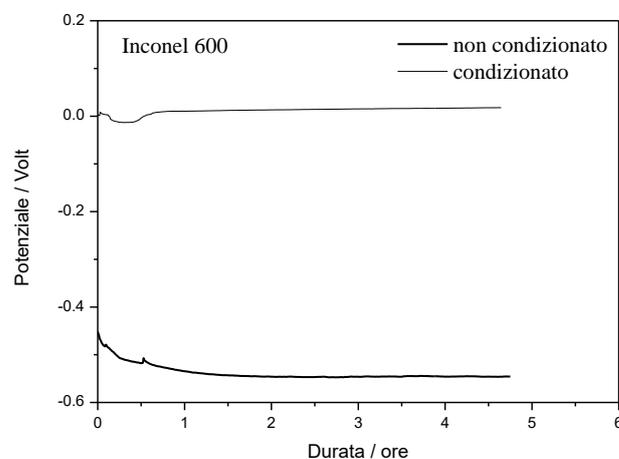
### 2.2.10 Inconel 600

Le leghe Inconel sono leghe a base di Ni e Cr ampiamente utilizzate nell'industria in applicazioni strutturali alle alte temperature, anche in ambienti molto corrosivi e caratterizzati da presenza di sali fusi. In accordo con i dati disponibili in letteratura, sembra possibile realizzare anodi inerti a base di leghe Inconel anche per applicazioni in carbonati fusi, sebbene le informazioni a riguardo siano limitate ad impieghi a > 650°C, mentre mancano completamente informazioni sul loro comportamento a più basse temperature, ovvero a 500°C. Considerato che le leghe Inconel si caratterizzano per una grande variabilità di composizione chimica, 5 diversi tipi di lega Inconel sono stati esaminati allo scopo di verificare l'effetto della composizione chimica sulla resistenza a corrosione e le proprietà elettrochimiche nei carbonati fusi a 500°C.

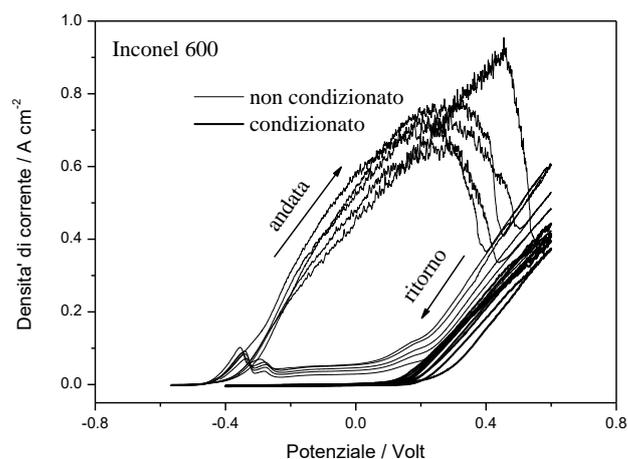
La prima lega studiata è stata l'Inconel 600, la lega di uso più generale. Attraverso misure preliminari si è osservato una notevole influenza del condizionamento sul comportamento elettrochimico dell'Inconel 600. La Figura 23 pone a confronto l'effetto del condizionamento sul potenziale di corrosione nel tempo. Si osserva chiaramente che il potenziale di corrosione si sposta a potenziali nobili per effetto del condizionamento ad

indicare una migliorata stabilità e passività della superficie elettrodica. L'effetto nobilitante e passivante del condizionamento è osservabile anche analizzando il profilo voltammetrico ricavato nelle due diverse condizioni (Figura 24). Nel campione non condizionato, la corrente anodica inizia a salire rapidamente intorno a  $-0.4V$  come già osservato per il nickel, con presenza di fenomeni notevoli di isteresi nelle curve voltammetriche. Notevole corrosione elettrodica confermata dall'analisi visuale post-test. Molto diverso il comportamento dopo condizionamento. La corrente anodica sale a potenziali più nobili, circa  $+0.2V$ , e non si osservano più fenomeni di isteresi nelle curve. All'esame visivo, la corrosione elettrodica è molto meno evidente. Qualche traccia di rilascio metallico nel sale è tuttavia ancora presente ad indicare una non completa stabilità chimica dell'Inconel 600 nei carbonati fusi a  $500^{\circ}C$ .

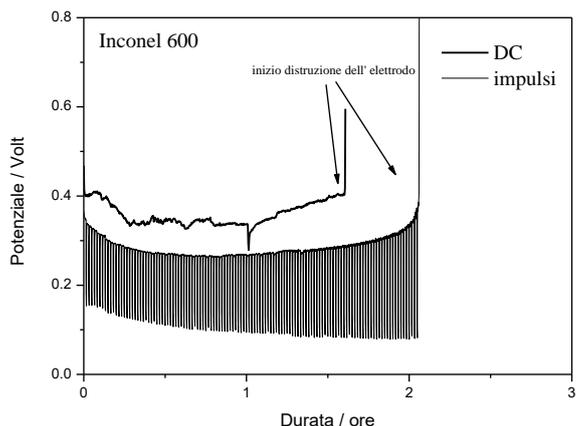
Le prove di polarizzazione galvanostatica sono state pertanto effettuate solo sull'elettrodo condizionato. I risultati sono illustrati nella Figura 25. In entrambi i casi, si può osservare che il potenziale si mantiene più o meno stabile per circa due ore prima di salire rapidamente a valori molto alti. Il punto di rottura corrisponde a completa dissoluzione dell'elettrodo nel carbonato come confermato dall'analisi visiva post-test.



**Figura 23 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell'Inconel 600: effetto del condizionamento. Condizionamento effettuato fra  $-0.5V$  e  $+0.2V$ ,  $100\text{ mV s}^{-1}$ , 100 cicli.**



**Figura 24 – Effetto del condizionamento sul profilo voltammetrico dell'Inconel 600 dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra  $-0.6V$  e  $+0.6V$ . Velocità di scansione:  $5\text{ mV s}^{-1}$ . Numero di cicli: 5.**

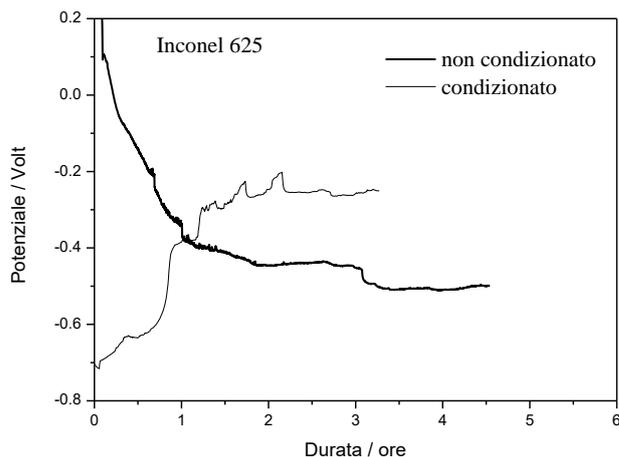


**Figura 25 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sull’Inconel 600 in condizioni di corrente continua DC e ad impulsi. Corrente anodica applicata: 100 mA/ cm<sup>2</sup>.**

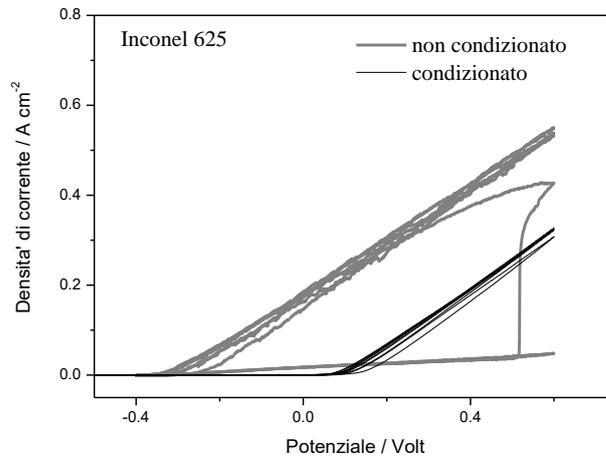
### 2.2.11 Inconel 625

L’effetto del condizionamento è stato esaminato anche sulla lega Inconel 625. La Figura 26 mostra l’effetto positivo del condizionamento nello stabilizzare la superficie spostando il potenziale di corrosione in direzione nobile. La Figura 27 riporta l’effetto del condizionamento sul profilo voltammetrico. La corrente anodica inizia a salire a -0.4 V nel campione non condizionato. Il comportamento non rimane stabile e si osserva completa corrosione dell’elettrodo al quinto ciclo come indicato dalla brusca caduta del passaggio di corrente. Al contrario e, come nel caso dell’Inconel 600, il condizionamento stabilizza notevolmente la superficie elettrodica passivandola.

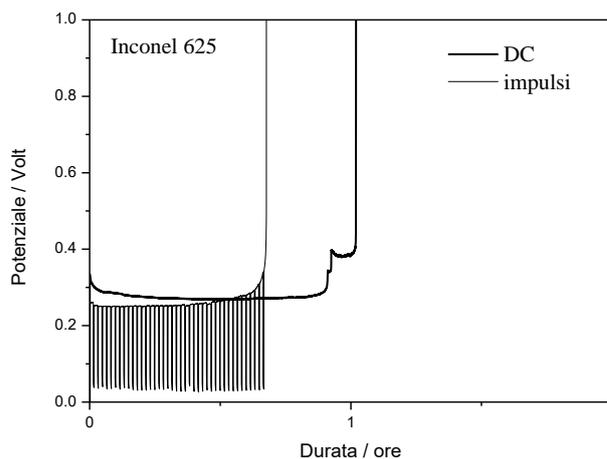
I test di polarizzazione galvanostatica sono stati pertanto eseguiti solo sul campione condizionato. I risultati sono presentati nella Figura 28. Il potenziale elettrodico rimane stabile solo per breve tempo in entrambi i casi. Si osserva un aumento improvviso del potenziale dopo circa un’ora di polarizzazione in corrispondenza della completa distruzione dell’elettrodo.



**Figura 26 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell’Inconel 625: effetto del condizionamento. Condizionamento effettuato fra -0.5V e +0.2V, 100 mV s<sup>-1</sup>, 100 cicli.**



**Figura 27 – Effetto del condizionamento sul profilo voltammetrico dell’Inconel 625 dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -0.6V e +0.6V. Velocità di scansione:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Numero di cicli: 5.**



**Figura 28 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sull’Inconel 625 in condizioni di corrente continua DC e ad impulsi. Corrente anodica applicata:  $100 \text{ mA/ cm}^{-2}$ .**

### 2.2.12 Inconel 617

Analisi preliminari hanno indicato che la lega Inconel 617 tende a passivarsi spontaneamente dopo qualche ora di immersione nei carbonati fusi a  $500^\circ\text{C}$  rendendo inutile l’applicazione di trattamenti di condizionamento. Pertanto, i dati riportati si riferiscono unicamente al materiale non condizionato.

La Figura 29 riporta l’andamento del potenziale di corrosione in funzione del tempo di immersione. Il materiale raggiunge un valore stabile di potenziale a circa  $-0.35 \text{ V}$  dopo circa 4 ore.

La Figura 30 riporta il profilo voltammetrico dei primi cinque cicli. Si osserva passivazione del materiale dopo il primo ciclo. Sul materiale passivato, la corrente anodica inizia ad aumentare a potenziali superiori a  $+0.1 \text{ Volt}$ .

I test di polarizzazione galvanostatica sono riportati nella Figura 31. Si può osservare che l'elettrodo si degrada chiaramente dopo circa due ore di polarizzazione in corrente continua. Al contrario, il materiale risulta stabile come anodo quando sottoposto al test con corrente impulsata. Il potenziale rimane stabile e a valori inferiori al Volt, ad indicare eccellente attività elettrocatalitica, sensibilmente migliore del platino. L'analisi post-test conferma assenza di corrosione dell'elettrodo. Non si osserva apparentemente rilascio di materiale nel sale.

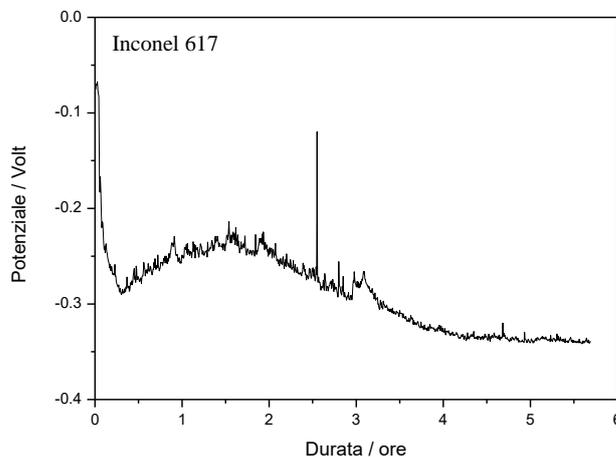


Figura 29 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell'Inconel 617. Elettrodo non condizionato.

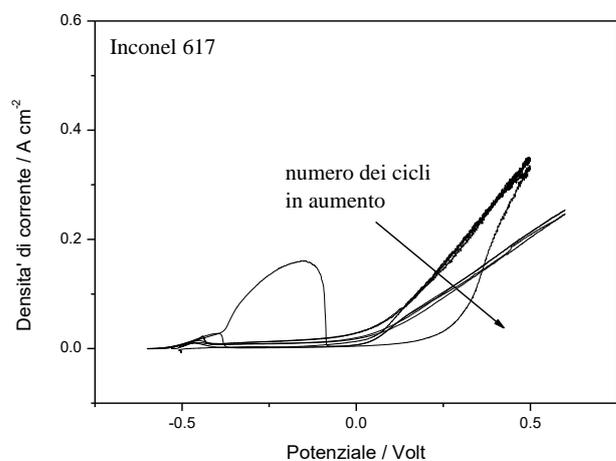
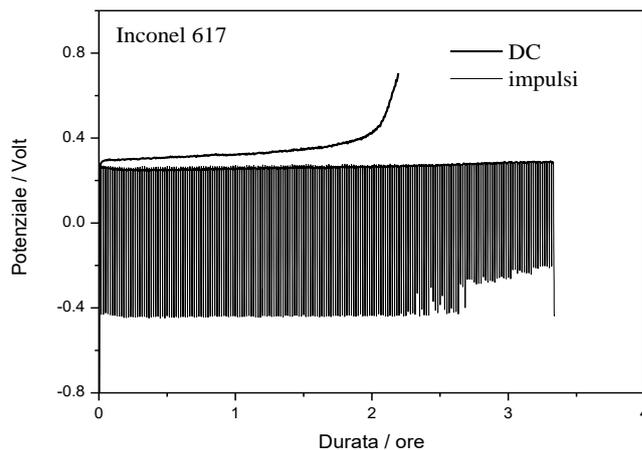


Figura 30 – Profilo voltammetrico dell'Inconel 617 dopo circa 6 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -0.6V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.

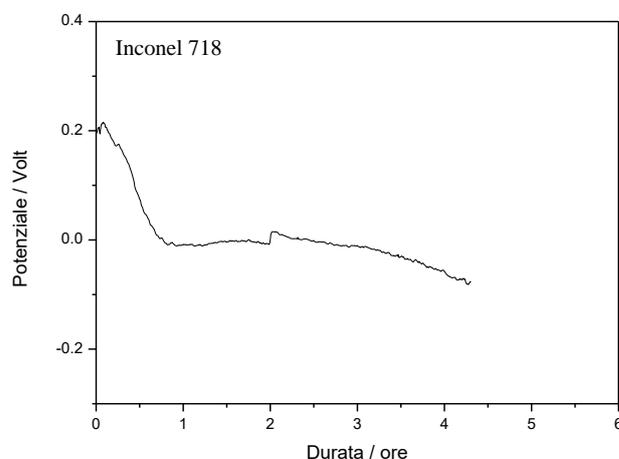


**Figura 31 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sull’Inconel 617 in condizioni di corrente continua DC e ad impulsi. Corrente anodica applicata: 100 mA/ cm<sup>2</sup>.**

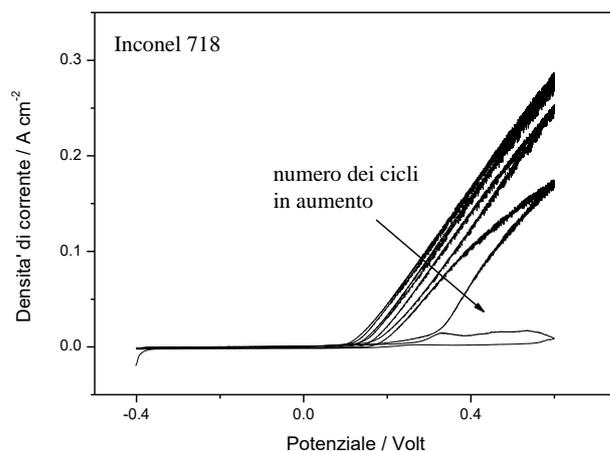
### 2.2.13 Inconel 718

Anche in questo caso il condizionamento non è stato applicato in quanto il materiale tende a passivarsi spontaneamente nell’ambiente di carbonato fuso a 500°C. L’andamento del potenziale di corrosione in funzione del tempo (Figura 32) mostra infatti chiaramente che l’elettrodo si stabilizza a potenziali nobili, nella zona intorno a 0Volt, ad indicare la tendenza dell’Inconel 718 a passivarsi spontaneamente.

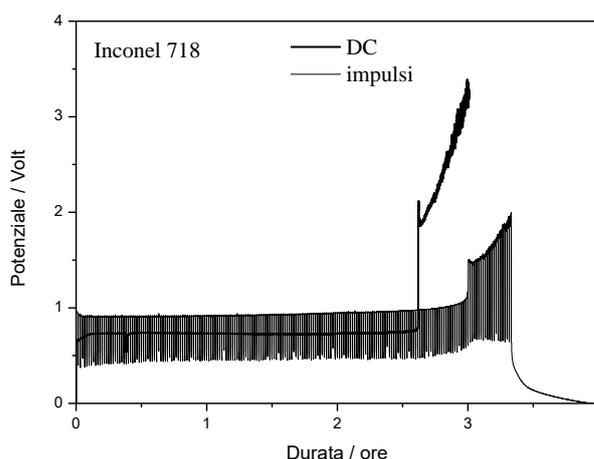
Il profilo voltammetrico dell’Inconel 718 nei primi cinque cicli è riportato nella Figura 33. Nei primi 3 cicli si osserva un rapido aumento della corrente anodica a +0.1V con valori di corrente che comunque diventano via via più bassi all’aumentare del numero dei cicli. Uno stato di completa passività si osserva nell’ultimo ciclo nel quale le correnti anodiche diventano trascurabili. Il raggiungimento dello stato di passività è confermato dall’analisi post-test: l’elettrodo è apparentemente intatto e non si osserva alcun rilascio di metallo nel sale. La Figura 34 riporta i risultati dei test di polarizzazione galvanostatica. Il potenziale rimane molto stabile in entrambi i casi per oltre due ore a valori intorno a +0.8-1.0 Volt. Poi si osserva un rapido aumento del potenziale dopo 2 ore e mezzo nel caso della polarizzazione in corrente continua e dopo circa 3 ore e mezzo nel caso di polarizzazione ad impulsi. L’analisi post-test indica che il materiale si è completamente dissolto in entrambi i casi.



**Figura 32 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell’Inconel 718. Elettrodo non condizionato.**



**Figura 33 – Profilo voltammetrico dell’Inconel 718 dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -0.4V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.**



**Figura 34 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sull’Inconel 718 in condizioni di corrente continua DC e ad impulsi. Corrente anodica applicata: 100 mA/ cm<sup>2</sup>.**

### 2.2.14 Inconel X-750

Anche in questo caso il condizionamento non è stato applicato in quanto il materiale tende a passivarsi spontaneamente nell’ambiente di carbonato fuso a 500°C. L’andamento del potenziale di corrosione in funzione del tempo (Figura 35) mostra che l’elettrodo si stabilizza a potenziali molto nobili, a valori superiori a 0 Volt, indice di una spiccata tendenza dell’Inconel X-750 alla passivazione.

La Figura 36 riporta il profilo voltammetrico dell’Inconel X-750 nei primi cinque cicli. Una tipica transizione attivo-passiva centrata a circa +0.4 V è visibile solo nel primo ciclo. Nei successivi cicli le correnti anodiche rimangono molto basse ad indicare che il materiale si trova in uno stato di passività.

I risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sono riportati nella Figura 37. Il materiale rimane stabile come anodo per tutta la durata del test nel caso di polarizzazione ad impulsi con valori del potenziale che si fermano intorno a 1.0-1.1 V. L’attività elettrocatalitica risulta pertanto paragonabile a quella del platino. Al contrario, il materiale è soggetto a rapida degradazione e distruzione anodica durante il test di polarizzazione a corrente continua.

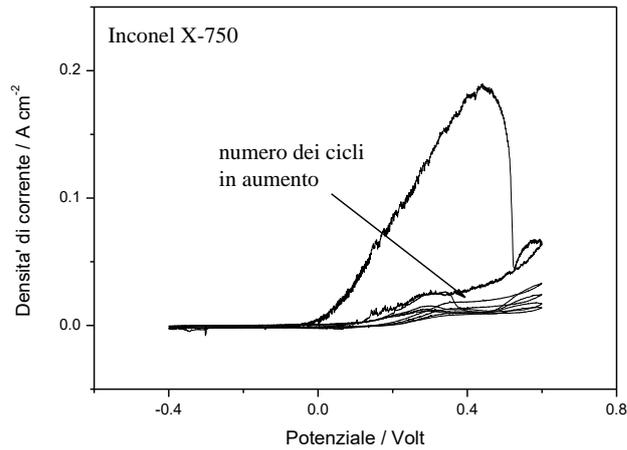


Figura 35 - Andamento nel tempo del potenziale di corrosione dell'Inconel X-750. Elettrodo non condizionato.

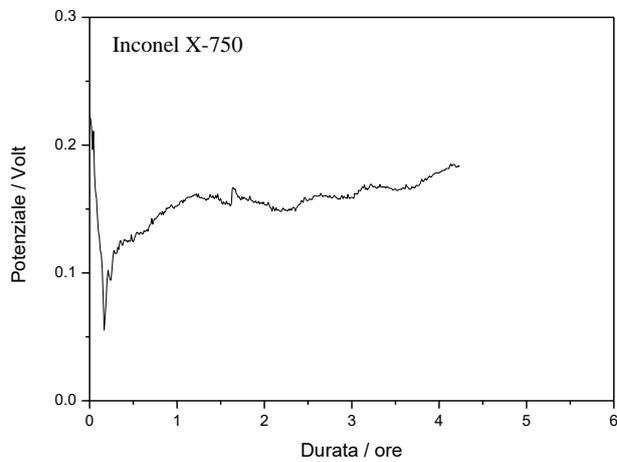


Figura 36 – Profilo voltammetrico dell'Inconel X-750 dopo 4 ore di immersione. Scansione di potenziale fra -0.4V e +0.6V. Velocità di scansione: 5 mV s<sup>-1</sup>. Numero di cicli: 5.

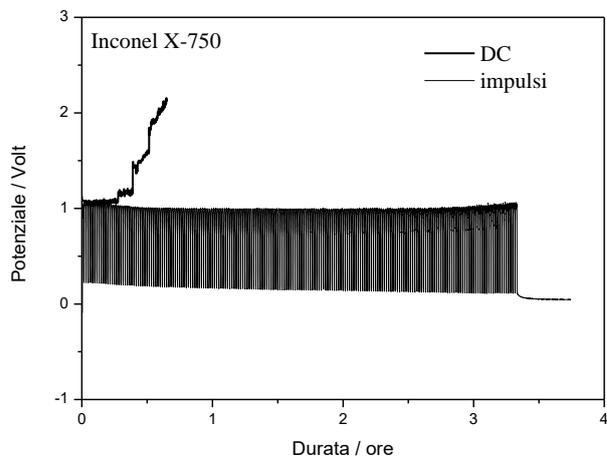


Figura 37 – Risultati dei test di polarizzazione galvanostatica sull'Inconel X-750 in condizioni di corrente continua DC e ad impulsi. Corrente anodica applicata: 100 mA/ cm<sup>-2</sup>.

### 3 Conclusioni

Il lavoro svolto nel corso del primo anno di attività ha permesso di individuare diversi materiali metallici di potenziale interesse per lo sviluppo delle tecnologie di elettrolisi in ambienti di carbonati fusi a 500°C e in atmosfera di CO<sub>2</sub>, sia per applicazioni strutturali che elettrodiche.

In particolare, i risultati delle prove elettrochimiche indicano il titanio e le leghe di rame (ottone, bronzo) come materiali di potenziale interesse per applicazioni strutturali. Grazie alla formazione di un film passivante, il titanio risulta essere il materiale con una resistenza alla corrosione sensibilmente migliore delle leghe di rame, che devono la loro resistenza principalmente ad una bassa velocità di dissoluzione del metallo nel sale. L'impiego del titanio alle alte temperature è notoriamente limitato dal fatto che il film di ossido (TiO<sub>2</sub>) perde le sue caratteristiche protettive e passivanti a temperature superiori a 550-600°C. Pertanto, è doveroso sottolineare che l'impiego del titanio nei carbonati fusi è da intendersi limitato a quei processi che operino a temperature inferiori a 600°C, quali quelli oggetto del nostro interesse.

Per quanto riguarda la ricerca sui materiali idonei per realizzare anodi stabili, i migliori risultati sono stati conseguiti con le superleghe di nickel, tipo Inconel. Tuttavia, il comportamento elettrochimico delle leghe Inconel nei carbonati fusi dipende molto dalla loro composizione chimica. Così, dal confronto di cinque tipi diversi di lega Inconel, è stato osservato che il titanio e alluminio sono elementi di lega indispensabili per una miglior stabilità chimica nei carbonati fusi in quanto promuovono la formazione spontanea di film protettivi e passivanti sulla superficie. Inoltre, la presenza di titanio e alluminio appare decisiva anche per migliorare la stabilità degli anodi di Inconel. I test di polarizzazione con corrente impulsata hanno evidenziato, infatti, ottima stabilità anodica delle leghe Inconel 617 e Inconel X-750, ovvero le leghe con il maggior contenuto di titanio e alluminio fra quelle analizzate. In particolare, l'Inconel 617 è il materiale più interessante fra i due in quanto mostra una eccellente attività elettrocatalitica. Tuttavia, nessuna delle cinque leghe Inconel investigate è risultata stabile nelle condizioni di polarizzazione in corrente continua.

La differenza di comportamento anodico nei due test di polarizzazione può essere spiegata ipotizzando che la reazione anodica avvenga con formazione di ossigeno attivo come prodotto di reazione collaterale. Studi precedenti su sali fusi a base di idrossidi (che sono chimicamente simili ai carbonati) hanno infatti dimostrato rapida formazione di ossigeno attivo (perossidi e superossidi) molto reattivo e in grado di corrodere l'anodo durante la reazione di evoluzione di ossigeno. Si ipotizza pertanto che la migliorata stabilità anodica delle leghe Inconel (in particolare, dell'Inconel 617 e Inconel X-750) osservata nei test a corrente impulsata sia dovuta ad una drastica riduzione nella formazione di perossido e superossido corrosivo durante le pause di corrente. Una ridotta formazione di agenti aggressivi può essere ottenuta in maniera alternativa e senza uso di complicati generatori di impulsi, anche riducendo i valori di densità di corrente, il che in pratica si realizza utilizzando anodi molto grandi con un rapporto di area fra anodo e catodo almeno uguale a 10 o anche superiore.

Sulla base di queste considerazioni e risultati, il comportamento anodico dell'Inconel 617 e Inconel X-750 a basse densità di corrente verrà ulteriormente approfondito nel secondo anno di attività. Questi ulteriori studi potranno fornire indicazioni utili sul modo migliore di realizzare anodi di Inconel stabili in processi di elettrolisi LT-MCE operanti nelle usuali condizioni di corrente continua.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. S. Frangini and A. Masi, "Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 41, pp. 18739–18746, 2016.
2. S. Licht *et al.*, "STEP cement: Solar Thermal Electrochemical Production of CaO without CO<sub>2</sub> emission," *Chemical Communications*, vol. 48. p. 6019, 2012.
3. S. Licht and H. Wu, "STEP iron, a chemistry of iron formation without CO<sub>2</sub> emission: Molten carbonate solubility and electrochemistry of iron ore impurities," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 25138–25147, 2011.
4. V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, and I. Lubomirsky, "Conversion of CO<sub>2</sub> to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. B552, 2010.
5. Y. Liu *et al.*, "Syngas production: diverse H<sub>2</sub>/CO range by regulating carbonates electrolyte composition from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O via co-electrolysis in eutectic molten salts," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 52414–52422, 2017.
6. F.-F. Li *et al.*, "A One-Pot Synthesis of Hydrogen and Carbon Fuels from Water and Carbon Dioxide," *Adv. Energy Mater.*, (5) p. 1401791, 2015.
7. H. Yin, D. Tang, H. Zhu, Y. Zhang, and D. Wang, "Production of iron and oxygen in molten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by electrochemically splitting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using a cost affordable inert anode," *Electrochem. commun.*, vol. 13, pp. 1521–1524, 2011.
8. H. Yin *et al.* "Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis", *Energy Environ. Sci.*, 6, (2013), pp. 1538-1545.
9. D. Chery, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, "Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in molten carbonates," in *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, vol. 39, pp. 12330–12339.
10. D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "Overview on CO<sub>2</sub> Valorization: Challenge of Molten Carbonates," *Front. Energy Res.*, vol. 3, 2015.
11. X.Wang, X. Liu, S. Licht "Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of CO<sub>2</sub> in molten carbonates", *J. of CO<sub>2</sub> utilization*, 34 (2019), pp. 303-312.
12. D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "CO<sub>2</sub> electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: A thermodynamic point of view," *Electrochim. Acta*, vol. 160, pp. 74–81, 2015.
13. H. Wu *et al.*, "A new technology for efficient, high yield carbon dioxide and water transformation to methane by electrolysis in molten salts," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 1, p. 1600092, 2016.
14. D. Ji *et al.*, "A comparative study of electrodes in the direct synthesis of CH<sub>4</sub> from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in molten salts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 29, pp. 18156–18164, 2017.
15. Y. Liu *et al.*, "Effect of CaCO<sub>3</sub> addition on the electrochemical generation of syngas from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O in molten salts," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, no. 29, pp. 18165–18173, 2017.
16. M. Gao, B. Deng, Z. Chen, M. Tao, and D. Wang, "Enhanced kinetics of CO<sub>2</sub> electro-reduction on a hollow gas bubbling electrode in molten ternary carbonates," *Electrochem. commun.*, vol.100, pp81-84, 2019.
17. J. R. Selman and H. C. Maru, "Physical Chemistry and Electrochemistry of Alkali Carbonate Melts," in *Advances in Molten Salt Chemistry*, (ed. By J. Mamantov, J. Braunstein), Plenum Press, New York, 1981, pp159-389.
18. K. Du, K. Zheng, Z. Chen, H. Zhu, F. Gan, and D. Wang, "Unusual temperature effect on the stability of nickel anodes in molten carbonates," *Electrochim. Acta*, vol.245 pp 410-416, 2017.
19. K. Zheng *et al.*, "Nickel-iron-copper alloy as inert anode for ternary molten carbonate electrolysis at 650°C," *J. Electrochem. Soc.*, 165 (11): E572-E577, 2018.
20. K.Du *et al.* "Durability of Platinum coating anode in molten carbonate electrolysis cell", *Corros. Sci.*, 153, 2019, pp.12-18.
21. D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, and D. H. Wang, "Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO<sub>2</sub> in molten salt with an inert anode," *Electrochim. Acta*, vol.114, pp. 567-573, 2013.

22. J. P. T. Vossen, P. C. H. Ament, and J. H. W. De Wit, "Mechanisms for oxidation and passive behavior of nickel in molten carbonate," *J. Electrochem. Soc.*, vol.143 n.7, 1996.
23. H. Wu *et al.*, "Effect of molten carbonate composition on the generation of carbon material," *RSC Adv.*, vol.7, pp. 8467-8473, 2017.
24. D. Tang, H. Yin, W. Xiao, H. Zhu, X. Mao, and D. Wang, "Reduction mechanism and carbon content investigation for electrolytic production of iron from solid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in molten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> using an inert anode," *J. Electroanal. Chem.*, vol.689, pp. 109-116, 2013.
25. D. Tang, K. Zheng, H. Yin, X. Mao, D. R. Sadoway, and D. Wang, "Electrochemical growth of a corrosion-resistant multi-layer scale to enable an oxygen-evolution inert anode in molten carbonate," *Electrochim. Acta*, vol.279, pp. 250-257, 2018.
26. S. Khorsand, A. Sheikhi, K. Raeissi, and M. A. Golozar, "Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 Superalloy in Eutectic Molten Nitrate Salts," *Oxid. Met.*, vol.90, pp.169-186, 2018.
27. M. Sarvghad, G. Will, and T. A. Steinberg, "Corrosion of Inconel 601 in molten salts for thermal energy storage," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol.172, pp. 220-229, 2017.
28. M. Sarvghad, T. Chenu, and G. Will, "Comparative interaction of cold-worked versus annealed inconel 601 with molten carbonate salt at 450 °C," *Corros. Sci.*, vol.116, pp. 88-97, 2017.

Contributi a convegni:

1. C. Paoletti, S. Frangini e L. Della Seta "Evaluation and selection of stable metallic materials for electrolysis processes in molten salts", Proceedings of EFC2019 European Fuel Cell Technology & Applications Conference - Piero Lunghi Conference December 9-11, 2019, Naples, Italy,

Manoscritti in corso di pubblicazione :

1. S. Frangini, C. Paoletti, L. Della Seta, "Corrosion of Inconel alloys for application as inert anodes in low-temperature molten carbonate electrolysis processes", *International Journal of Hydrogen Energy*, in press, corrected proof, available online 9 July 2020.