



Ricerca di Sistema elettrico

## Stabilità di celle a carbonati fusi operate in modalità elettrolisi

M. Della Pietra, L. Della Seta, S. Frangini, C. Paoletti,  
J. P. Pérez Trujillo, F. Santoni

## STABILITÀ DI CELLE A CARBONATI FUSI OPERATE IN MODALITÀ ELETTROLISI

M. Della Pietra, L. Della Seta, S. Frangini, C. Paoletti, J. P. Pérez Trujillo, F. Santoni

Aprile 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: 3 Power to gas

Linea di attività: 3.45 Analisi della stabilità e resistenza alla corrosione di materiali e componenti per elettrolizzatori a carbonati fusi

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

## Indice

|  |    |
|--|----|
| SOMMARIO.....  | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 1.1 ELETTROLISI ALTA TEMPERATURA.....  | 5  |
| 1.1.1 <i>Celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC): principi di funzionamento</i> ..... | 8  |
| 1.1.2 <i>Stato dell' arte</i> .....  | 9  |
| 1.1.3 <i>Meccanismi di degrado</i> .....   | 10 |
| 1.2 ELETTROLISI BASSA TEMPERATURA.....   | 12 |
| 1.2.1 <i>Scarica concorrenziale della CO<sub>2</sub></i> .....                             | 12 |
| 1.2.2 <i>La reazione di Reverse Gas Shift</i> .....  | 13 |
| 1.2.3 <i>Evaporazione dell' elettrolita</i> .....  | 14 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....                                       | 16 |
| 2.1 PARTE SPERIMENTALE: ATTIVITÀ ELETTROLISI AD ALTA TEMPERATURA (MCEC).....               | 16 |
| 2.2 PARTE SPERIMENTALE: ATTIVITÀ ELETTROLISI BASSA TEMPERATURA.....                        | 21 |
| 2.3 RISULTATI: ATTIVITÀ ELETTROLISI ALTA TEMPERATURA (MCEC).....                           | 22 |
| 2.4 RISULTATI: ATTIVITÀ ELETTROLISI BASSA TEMPERATURA.....                                 | 26 |
| 3 CONCLUSIONI.....   | 32 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....   | 33 |
| 5 APPENDICE: RICHIAMI SUGLI EQUILIBRI ACIDO-BASE E DI IDROLISI NEI CARBONATI FUSI.....     | 34 |

## Sommario

Le attività sperimentali portate avanti durante la seconda annualità dell'accordo di programma, nell'ambito dell'elettrolisi in carbonati fusi, hanno avuto lo scopo di investigare nel dettaglio i fenomeni chimici ed elettrochimici che si vengono a determinare durante prove di lunga durata. Per meglio approfondire la sperimentazione in questione, si sono scelti due range di temperatura:

- Elettrolisi in carbonati fusi ad alta temperatura (650 °C)
- Elettrolisi in carbonati fusi a bassa temperatura (480-540°C)

Per quanto riguarda la linea di attività dell'elettrolisi ad alta temperatura, le attività sperimentali sono state finalizzate alla realizzazione di un test di lunga durata (1000 ore) di una cella singola (81 cm<sup>2</sup>) utilizzando condizioni operative che rispecchiassero il più possibile quelle che si avrebbero in condizioni di esercizio reali. Per quanto riguarda la linea di attività "Elettrolisi in carbonati fusi a bassa temperatura", i materiali selezionati durante il primo anno sono stati sottoposti ad ulteriori studi di caratterizzazione in carbonato fuso per valutarne la compatibilità in condizioni simulanti le reali condizioni di elettrolisi in carbonati fusi, mediante prove di lunga durata (1 settimana) in ambienti gassosi contenenti miscele di CO<sub>2</sub> e vapore acqueo a varie temperatura (480-540°C). Gli studi si sono concentrati sul Titanio Grado 1 e su tre leghe Inconel (617, X750 e 625) ad elevato contenuto di alluminio e titanio ovvero sui materiali che hanno dati i risultati migliori durante la campagna di prove del primo anno che era stata effettuata in ambiente di riferimento semplificato (500°C, CO<sub>2</sub> pura).

Il lavoro svolto ha permesso di osservare che in generale l'aggiunta di vapore acqueo in una atmosfera di CO<sub>2</sub> migliora la stabilità dei materiali testati promuovendo la formazione di film protettivi e stabili nel tempo di ossido superficiale.

In particolare, il Titanio Grado 1 e la lega Inconel X750 si comportano come materiali chimicamente inerti, non suscettibili di corrosione in tutto l'intervallo di temperature analizzate (480-540°C) anche quando sottoposti a condizioni accelerate di corrosione (ovvero ad elevata polarizzazione anodica). Tali materiali appaiono ideali per realizzare componenti strutturali stabili in carbonato fuso a contatto con ambienti umidi di CO<sub>2</sub>. La accentuata inerzia chimica della lega Inconel X750 appare dipendere dal suo elevato contenuto di titanio e alluminio in lega.

La lega Inconel 617 appare anch'essa un materiale stabile. Grazie ad un più moderato contenuto di alluminio e titanio, è dotata anche di elevata attività elettro-catalitica, rendendola idonea quindi per la realizzazione di anodi dimensionalmente stabili nell'intervallo 480-540°C.

Fra tutti i materiali testati, la lega Inconel 625 è quella che ha mostrato le prestazioni inferiori, probabilmente a causa del suo insufficiente contenuto di titanio e alluminio. Se sottoposta ad elevata polarizzazione anodica, tale lega ha mostrato una accettabile resistenza alla corrosione anodica solo nell'intervallo 480-500°C. Tuttavia, in assenza di polarizzazione anodica o in condizioni di scarsa polarizzazione, la lega appare sufficientemente stabile fino a 540°C. Pertanto, si ritiene possibile l'impiego dell'Inconel 625 come anodo in celle di elettrolisi caratterizzate da anodi sovradimensionati (e quindi poco polarizzati) rispetto al catodo.

## 1 Introduzione

La presente LA si sviluppa a partire dai risultati ottenuti nella LA 3.41 relativamente ai due approcci considerati per il processo di produzione di idrogeno mediante elettrolisi del vapore in carbonati fusi.

### 1.1 Elettrolisi alta temperatura

Nel testo definitivo del Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) pubblicato nel Dicembre 2019 [1] è chiara l'intenzione di concorrere ad un'ampia trasformazione dell'economia, nella quale la decarbonizzazione, l'economia circolare, l'efficienza e l'uso razionale ed equo delle risorse naturali rappresentano insieme obiettivi e strumenti per un'economia più rispettosa delle persone e dell'ambiente. In questo ambito è stata colta l'opportunità di definire una strategia a lungo termine, che indichi le misure e gli obiettivi per perseguire le finalità individuate nel settore delle tecnologie energetiche, considerando il 2030 come una tappa intermedia verso una decarbonizzazione profonda del settore energetico entro il 2050 ed integrando la variabile ambiente nelle altre politiche pubbliche.

L'obiettivo è quello di creare le condizioni di sistema affinché la partecipazione dell'industria e dei centri di ricerca pubblici e privati italiani ai futuri programmi di ricerca, previsti sia dal SET Plan/ Horizon Europe che da Mission Innovation, sia più ampia e meno frammentata, proponendosi efficacemente per un ruolo più incisivo che raccolga maggiori successi di quanto non sia avvenuto in passato.

A questo scopo i principali obiettivi individuati dal PNIEC sono:

1. presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica, tra cui lo sviluppo di sistemi di accumulo power-to-gas finalizzati in particolare allo storage dell'eccesso di produzione da rinnovabili non programmabili mediante stoccaggio sicuro e affidabile di idrogeno in vettori energetici liquidi e gassosi;
2. favorire l'introduzione di tecnologie, sistemi e modelli organizzativi e gestionali funzionali alla transizione energetica e alla sicurezza, includendo lo sviluppo di modelli di architettura e di gestione del sistema e delle reti elettriche. Questi dovranno favorire l'integrazione di generazione rinnovabile e non programmabile, l'autoproduzione, e l'accumulo in altri vettori.

Appare, dunque, chiaro che nel panorama energetico nazionale sia da ritenere interessante, stimolare la ricerca verso i potenziali benefici dell'integrazione dei sistemi elettrici e gas tramite le tecnologie *power-to-gas* (PtG).

Il ruolo delle tecnologie PtG nella decarbonizzazione del sistema energetico italiano viene evidenziato anche nel Documento di Descrizione degli Scenari Terna – Snam (DDS) 2019, che riporta gli scenari elaborati congiuntamente dai due TSO (Trasmission System Operator) per lo sviluppo coordinato delle reti elettriche e gas. Lo scenario più ambizioso prevede un ruolo crescente dei gas verdi e decarbonizzati arrivando a delineare al 2040 una domanda di gas green pari a 6,5 miliardi di m<sup>3</sup>/anno tra metano sintetico e idrogeno. Una crescente integrazione delle reti elettriche e gas, il *sector coupling*, permetterà di perseguire gli obiettivi di sicurezza e di flessibilità del sistema energetico.

Il PtG sfrutta la conversione da energia elettrica in energia chimica sotto forma di idrogeno gassoso prodotto da un elettrolizzatore (nella variante PtH - *Power to Hydrogen*), oppure, in una seconda opzione nota come PtM (Power to Methane), sotto forma di metano sintetico. Come illustrato nella Figura 1, il PtG si sviluppa in un quadro di *sector coupling* consentendo il passaggio da un vettore energetico all'altro. Come mostrato nella figura, l'idrogeno è il protagonista principale del processo e può essere utilizzato localmente in un processo industriale, in una stazione di rifornimento destinata alla mobilità, oppure essere immagazzinato e successivamente riconvertito in elettricità con celle a combustibile (*Gas to Power- GtP*).

L'idrogeno può essere anche iniettato direttamente nella rete del gas naturale. La capacità dell'infrastruttura della rete gas di trasportare crescenti percentuali di idrogeno attende ancora di essere verificata. Infatti, la quantità di idrogeno iniettabile nell'attuale rete gas è limitata per diversi motivi quali: la compatibilità con le infrastrutture e gli utilizzi finali, la sicurezza, le eventuali perdite etc. In quest'ambito la normativa sia a livello europeo che dei singoli Stati membri è in evoluzione.

Il primo test europeo di immissione di idrogeno nella rete di gas è stato effettuato da Snam in Italia, il quale ha immesso in rete una miscela al 5% di idrogeno destinata a due clienti industriali, un pastificio e un impianto di imbottigliamento di acque minerali a Contursi Terme (Salerno). Stesso luogo dove negli ultimi tempi, sempre per la fornitura diretta ad un altro cliente industriale, Snam ha effettuato un nuovo test, raddoppiando questa volta la quantità di idrogeno fino al 10% del totale del gas fornito all'azienda cliente. Applicando la percentuale del 10% di idrogeno al totale del gas trasportato annualmente da Snam se ne potrebbero immettere ogni anno in rete 7 miliardi di metri cubi, un quantitativo equivalente ai consumi annui di 3 milioni di famiglie e che consentirebbe di ridurre le emissioni di anidride carbonica di 5 milioni di tonnellate.

Anche in Europa il trend è lo stesso, dove, grazie a progetti dimostrativi come Energiepark in Germania e GRHYD in Francia, si è arrivati ad una percentuale di idrogeno immessa nella rete del gas naturale pari al 15 e 20 %.

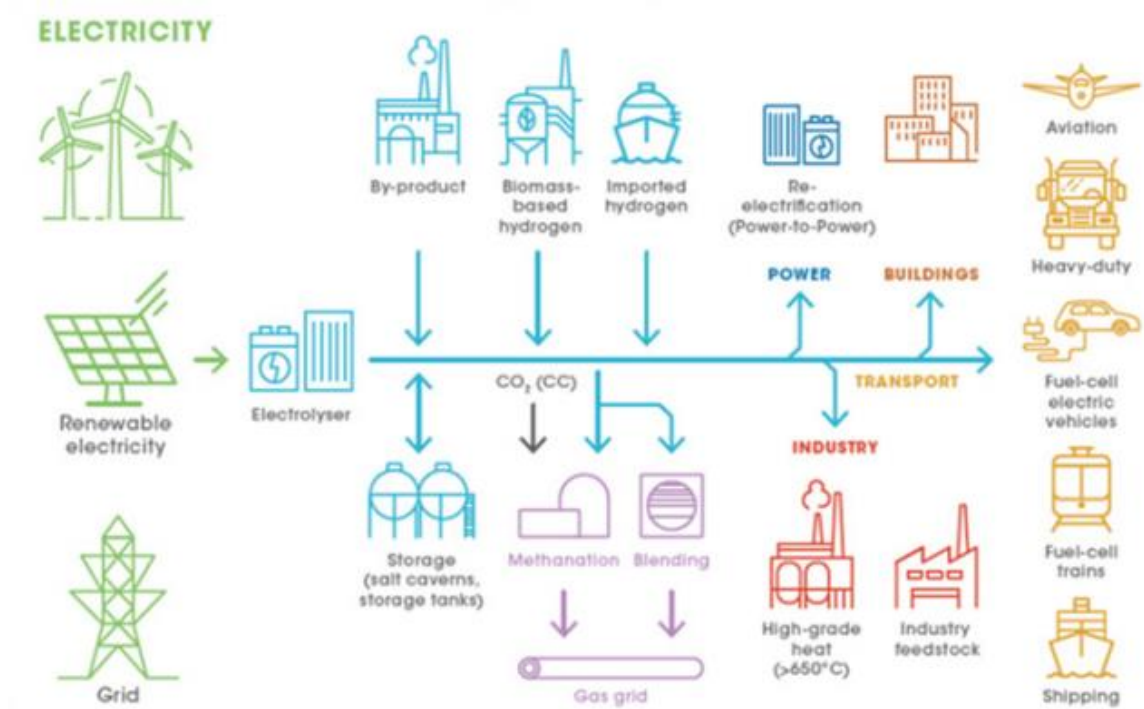


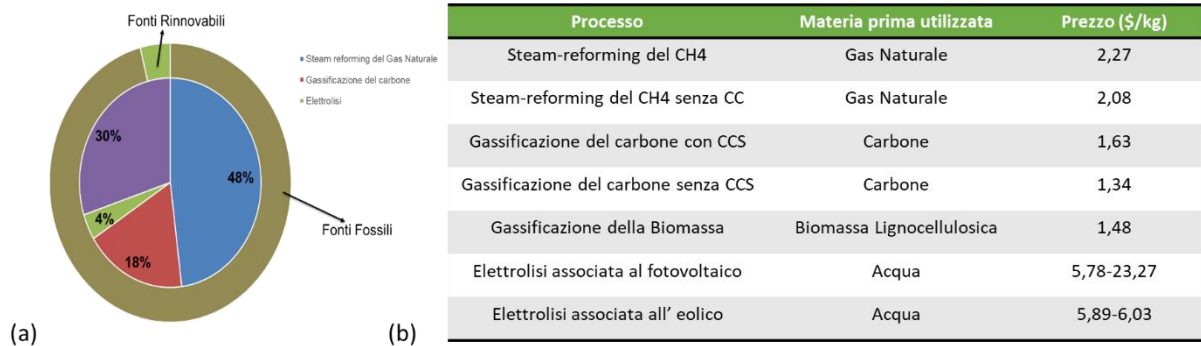
Figura 1 Schema della filiera tecnologica del PtG e le applicazioni finali dell'Idrogeno [1]

La crescente evoluzione e lo sviluppo delle tecnologie PtG e GtP consentirebbe l'accumulo dell'eccesso di produzione di energia da FER (Fonti Energetiche Rinnovabili) non programmabili in vettori energetici rinnovabili (biometano, idrogeno, calore) aumentando l'efficienza complessiva del sistema energetico e iniziando un percorso sinergico tra i due sistemi verso una possibile fusione del settore gas ed elettrico in un unico settore energetico.

Processo chiave ed imprescindibile della catena power to gas è l'elettrolisi, vale a dire la scissione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno usando energia elettrica. Attualmente, come riportato in Figura 2 (a) solamente il 4% dell'idrogeno viene prodotto tramite elettrolisi utilizzando elettrolizzatori alcalini e PEM ed il motivo è dovuto agli elevati costi di investimento e di esercizio (ci vogliono 5kWh per produrre 1 m<sup>3</sup> di

idrogeno a pressione ambiente) degli elettrolizzatori in commercio. Inoltre la produzione di Idrogeno verde tramite elettrolisi richiede che le fonti energetiche utilizzate siano rinnovabili e questo rappresenta un altro elemento che incrementa notevolmente il costo di produzione di H<sub>2</sub> tramite queste tecnologie.

Ad oggi, la maggior parte dell'idrogeno viene prodotto a partire da combustibili fossili, in particolare tramite lo *steam-reforming* del gas naturale. Benché questo processo produca il cosiddetto "idrogeno grigio", ovvero la produzione accoppiata di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, è dal punto di vista economico il più vantaggioso, sia perché la tecnologia su cui si basa è matura e consolidata nei paesi industrializzati, sia perché il gas naturale ha un basso costo e quindi permette di produrre idrogeno a costi più bassi rispetto agli elettrolizzatori.



**Figura 2 Produzione di Idrogeno: In (a) un diagramma a torta delle tecnologie utilizzate per la produzione di idrogeno e in (b) la tabella dei costi di produzione dell' idrogeno a seconda dei processi produttivi scelti.**

Come si può vedere nella tabella riportata nella Figura 2 (b), il costo di produzione dell'idrogeno da elettrolisi rinnovabile è mediamente 3 volte di più rispetto a quello prodotto da fonti fossili.

Secondo un rapporto pubblicato nel 2020 dall'IRENA (Agenzia Internazionale delle energie rinnovabili) [2] l'idrogeno prodotto con elettricità da fonti rinnovabili (solare ed eolico), benché oggi non sia competitivo con le altre tecnologie basate su combustibili fossili potrebbe diventarlo entro il 2030.

A rendere possibile questo allineamento dei costi di produzione dovrebbero essere il calo dei costi dell'energia fotovoltaica ed eolica, necessarie per alimentare in maniera rinnovabile i processi produttivi dell'idrogeno, e le migliori prestazioni ed economie di scala per gli elettrolizzatori.

Per raggiungere questi risultati ed ovviare ai limiti tecnico-economici presenti nell'elettrolisi dell'acqua a temperatura ambiente, la ricerca si è spinta, specialmente nell'ultimo decennio, nell'investigare i fenomeni legati all'elettrolisi ad alta temperatura del vapore. Questo processo infatti permette di scindere la molecola d'acqua utilizzando un minore quantitativo di energia elettrica, che viene ad essere compensata con calore sviluppato durante il processo.

La tecnologia attualmente più diffusa per la produzione di idrogeno ad alta temperatura sono gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEC) che sono intrinsecamente più efficienti dal punto di vista elettrico grazie al fatto che funzionano a temperature elevate (700-900 ° C).

Utilizzando gli elettrolizzatori SOEC i costi energetici di conversione dell'elettricità si abbassano sensibilmente (3.5 kWh per produrre 1 m<sup>3</sup> di idrogeno a pressione atmosferica). Fornendo inoltre calore dall'esterno (calore industriale di scarto o di origine rinnovabile) per produrre il vapore necessario agli elettrolizzatori è possibile diminuire ulteriormente i costi energetici per la produzione di idrogeno. Ci sono tuttavia delle sfide tecnologiche che gli elettrolizzatori SOEC devono ancora superare per poter ambire a diventare prodotti commerciali al pari degli elettrolizzatori a bassa temperatura.

L'elettrolisi ad alta temperatura tuttavia non è ad esclusivo appannaggio degli elettrolizzatori ad ossidi solidi. Le celle a carbonati fusi (MCFC), infatti, essendo celle a combustibile ad alta temperatura, hanno la possibilità di operare in modalità reversibile, esattamente come le SOFC, parleremo in questo caso di celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC). A differenza di altre tecnologie elettrochimiche, le Molten Carbonate Cells (MCC) hanno una capacità operativa unica come CCS (Carbon Capture and Storage) per la cattura e lo stoccaggio

della CO<sub>2</sub>. Infatti, le reazioni elettrochimiche, descritte nel paragrafo successivo, che avvengono all'interno dell'MCFC (ma anche nell'MCEC) comportano la migrazione di ioni CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e la concentrazione della CO<sub>2</sub> da un elettrodo all'altro.

Negli ultimi anni lo sviluppo di processi di elettrolisi/co-elettrolisi in carbonati fusi sta riscuotendo un interesse sempre crescente in campo energetico/ambientale per la produzione di idrogeno, combustibili gassosi e cattura/conversione della CO<sub>2</sub> con elettricità di origine rinnovabile, rendendo questa tecnologia particolarmente appetibile in vista di una produzione distribuita di idrogeno, agendo contestualmente da "bilanciatore" della rete elettrica nella prospettiva di una maggiore penetrazione delle FER non programmabili.

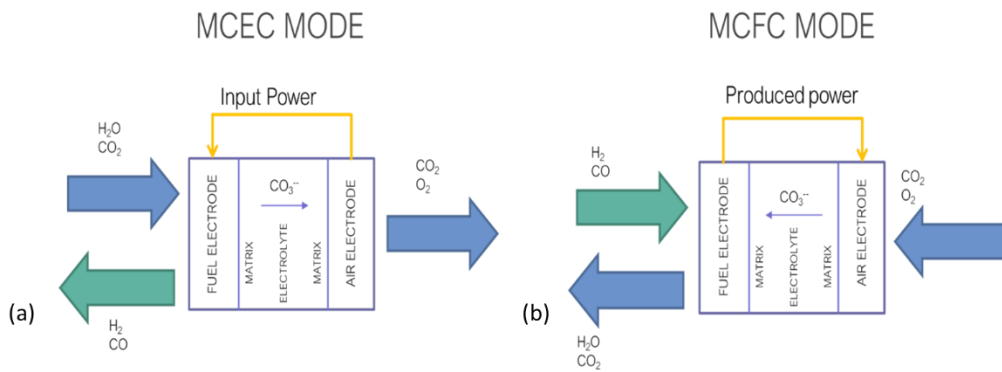
**1.1.1 Celle elettrolitiche a carbonati fusi (MCEC): principi di funzionamento**

Al fine di una migliore comprensione del lavoro svolto, si ritiene utile riassumere in breve alcuni aspetti relativi che sia al funzionamento che allo stato dell'arte delle celle elettrolitiche a carbonati fusi.

Le MCEC si basano sulla tecnologia già conosciuta e commercializzata delle MCFC, per le quali unità fino a 3,7 MW sono attualmente vendute sul mercato mondiale e diverse centrali elettriche da 10-60 MW sono già state installate in tutto il mondo.

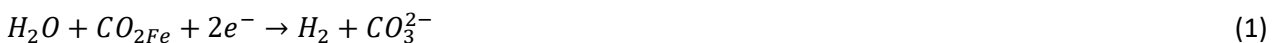
I materiali utilizzati sono principalmente Nichel (Ni) all' anodo, e Ossido di Nichel (NiO) per il catodo, mentre l'elettrolita è costituito da una miscela eutettica di Litio e Potassio Carbonato, (Li / K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o carbonato di litio e sodio, (Li / Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L'elettrolita è normalmente trattenuto in una matrice porosa di Litio alluminato in fase gamma (γ-LiAlO<sub>2</sub>), che ha inoltre la funzione di separare la porzione dove sono contenuti i gas ossidanti da quella dove è contenuto il combustibile. Alle temperature di esercizio che corrispondono a 650°C, la miscela di sale carbonato è liquida e ha un'alta conducibilità che permette la migrazione degli ioni tra i due elettrodi, rendendo così possibili le reazioni di ossidoriduzione che generano come prodotto l'energia elettrica nella modalità MCFC e l'idrogeno nella modalità MCEC.

La principale differenza tra le MCFC e MCEC è nella direzione della reazione di ossidoriduzione, in quanto il principio di funzionamento di un elettrolizzatore è l'inverso di una cella a combustibile. Nella Figura 3, sono schematizzate le reazioni che si verificano all'interno di una MCEC (a) e di un MCFC (b).



**Figura 3 Schema delle due possibili modalità di operazione delle Celle a Carbonati Fusi: in (a) le operazioni che avvengono in una MCEC e in (b) quelle che avvengono in MCFC.**

Quando si utilizzano le celle a carbonati fusi in modalità elettrolitica, al catodo, dove avviene la produzione di idrogeno e che da ora in poi chiameremo dunque fuel electrode (Fe), vengono mandati vapore e anidride carbonica. La reazione di elettrolisi dell'acqua è dunque la seguente:



Dalla reazione riportata nell' Eq. [1] si evince immediatamente come il ruolo dell'anidride carbonica sia cruciale essendo a tutti gli effetti un reagente, permettendo la produzione degli ioni di carbonato, rendendo, quindi, possibile l'elettrolisi del vapore.



Benché quella riportata nell' Eq.1 sia la principale reazione che avviene al *fuel electrode*, vi è la possibilità che l'anidride carbonica reagisca elettrochimicamente per produrre monossido di carbonio attraverso la seguente reazione:



Inoltre nelle condizioni di elettrolisi, vi è un'altra reazione chimica che può avvenire al *fuel electrode*, ovvero la reazione di *Reverse Water Gas-Shift* (RWGS) che porta alla formazione di acqua e monossido di carbonio.



La produzione chimica di monossido di carbonio (Eq.3) rispetto alla produzione elettrochimica (Eq.2) risulta più favorita, sia per le temperature di operazione che per la presenza di Nichel come catalizzatore.

Gli ioni carbonato formatasi nell' Eq.1 vengono condotti attraverso l'elettrolita per ossidarsi sulla superficie anodica, producendo anidride carbonica e ossigeno (per questo motivo l'anodo verrà menzionato da ora in avanti come *oxygen electrode* (Oe) seguendo la reazione:



Sebbene nell'*oxygen electrode* non sarebbe strettamente necessario inviare un flusso di gas dall'esterno, in quanto l'unico reagente necessario alla reazione sono gli ioni carbonato, un piccolo flusso di gas viene sempre inviato, generalmente aria miscelata con una piccola quantità di anidride carbonica, per poter rimuovere i gas che si formano ed evitare la degradazione dell'elettrodo.

### 1.1.2 Stato dell' arte

Negli ultimi anni lo sviluppo di processi di elettrolisi, per la produzione di idrogeno, e della co-elettrolisi, ovvero la produzione di una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, -il cosiddetto *syngas*, in carbonati fusi sta riscuotendo un interesse sempre crescente in campo energetico/ambientale per la produzione di idrogeno, combustibili gassosi e cattura/conversione della CO<sub>2</sub> con elettricità di origine rinnovabile. Con riferimento alla recente letteratura, le più importanti linee di ricerca sull'elettrolisi a carbonati fusi sono state riassunte nella Figura 4.

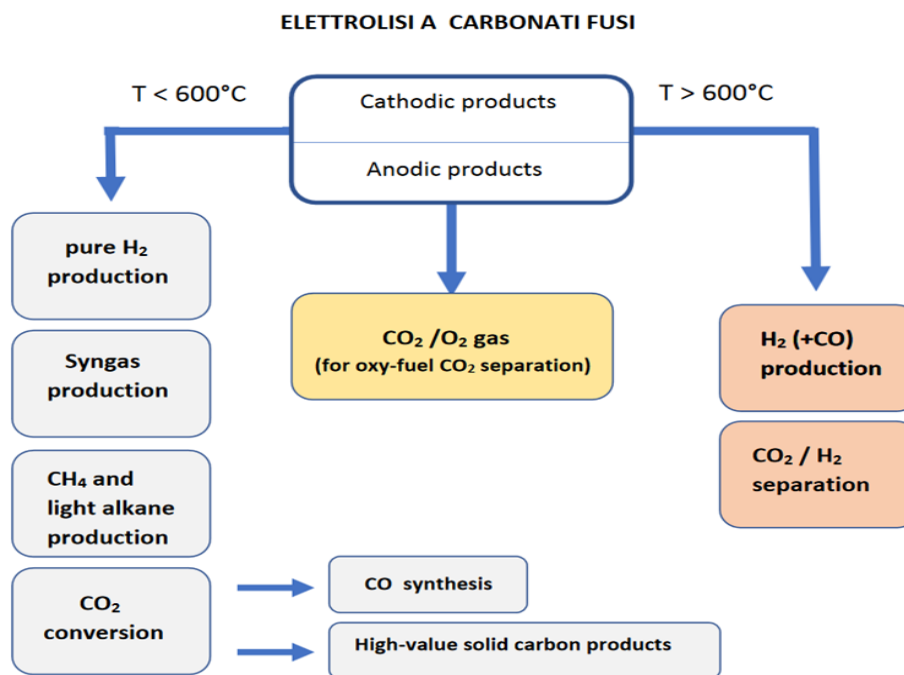


Figura 4 Linee di ricerca sull' elettrolisi a carbonati fusi

Come mostrato in Figura le linee di attività di ricerca sono state suddivise in due filoni a seconda della temperatura. I processi di elettrolisi a  $T > 600^\circ\text{C}$  si basano su una tecnologia commercialmente matura come quella delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), che vanta impianti multi-MW installati nel mondo (unico caso tra le fuel cell) e un background in termini di know-how molto importante. Tuttavia, solamente nell'ultimo decennio si è iniziato a studiare il comportamento delle MCFC operanti in modalità elettrolitica MCEC (Molten Carbonate Electrolysis Cell) per la generazione di idrogeno e/o syngas. Il motivo di questo interesse è dovuto al fatto che le celle a carbonati fusi possono essere operate in modalità reversibile (alternando cioè produzione di elettricità e produzione di idrogeno) senza andare a modificare in maniera sostanziale l'hardware dell'intero sistema, traducendosi dunque in una semplificazione impiantistica notevole per future applicazioni industriali.

A causa della diminuzione di conducibilità dell'elettrolita, le MCEC sono poco indicate per operare a temperature al di sotto dei  $600\text{-}610^\circ\text{C}$ . Molte ricerche degli ultimi anni appaiono pertanto rivolte anche allo sviluppo di nuove tecnologie a carbonati fusi, indipendenti dalla architettura MCFC, più flessibili e versatili, con estese e svariate applicazioni energetiche.

Mentre i processi di elettrolisi a  $T < 600^\circ\text{C}$  (elettrolisi non-MCEC) vengono studiati in diversi settori importanti, quali la generazione di idrogeno puro, syngas, metano e idrocarburi saturi leggeri, e la conversione della  $\text{CO}_2$  in CO o in prodotti carboniosi solidi ad alto valore aggiunto (ad. es, nanotubi di carbonio, nano polveri ad altissima area superficiale).

Attualmente, la ricerca nel settore dell'elettrolisi in carbonati fusi si trova in generale ancora in uno stato di bassa maturità rispetto ai processi più tradizionali di elettrolisi, quali ad esempio quelli che utilizzano i sistemi ad ossidi solidi (SOEC). La maggior parte degli studi sono, finora, stati dedicati ad approfondire aspetti di base e generali dei processi presi in esame, quali ad esempio l'ottimizzazione delle condizioni operative o della composizione elettrolitica ovvero lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi materiali funzionali (elettrodi anodici) e strutturali che garantiscano un'adeguata resistenza alla corrosione salina nella fascia di temperatura considerata ( $450\text{-}650^\circ\text{C}$ ). La progettazione di celle di elettrolisi efficienti, di lunga durata e le problematiche relative allo scale-up di cella sono argomenti di importanza essenziale per valutare la maturità tecnologica, sebbene ancora scarsamente trattati dalla letteratura.

Al fine di colmare questi gaps finora espressi e poter raggiungere un livello di maturità della tecnologia tale da potersi allineare alle altre tecnologie protagoniste della produzione idrogeno, un'analisi delle performance e dei principali meccanismi di degrado dei componenti critici di cella viene riportato qui di seguito.

### 1.1.3 Meccanismi di degrado

*Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrodo anodico:* L'anodo sia per il suo potenziale più negativo sia per l'ambiente riducente dovuto ai gas che lo alimentano, non è il comparto maggiormente imputabile nei fenomeni di degrado delle celle a carbonati fusi. Tuttavia, un metallo come il nichel nel tempo, alle alte temperature di operazione potrebbe deformarsi. Questo fenomeno è chiamato scorrimento, dall'inglese *creep*. Per ovviare a questo fenomeno viene aggiunto al nichel una certa percentuale in peso di Cr o Al (dal 5 al 10 %). Queste leghe mostrano una migliore resistenza allo scorrimento, anche se va detto che nel caso della lega Nichel-Cromo, il cromo reagisce con il litio dell'elettrolita formando  $\text{LiCrO}_2$ . Questo fenomeno consuma nel tempo l'elettrolita e causa un calo delle prestazioni nel tempo, mentre l'utilizzo della lega nichel-alluminio non crea perdita di elettrolita.

*Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrodo catodico:* Il principale problema a carico del catodo è la dissoluzione del catodo all'interno dell'elettrolita. Questo è un problema di primaria importanza, infatti lo ione nichel disciolto ( $\text{Ni}^{2+}$ ), dopo aver saturato l'elettrolita in prossimità del catodo, migra verso l'anodo dove, incontrando un ambiente riducente ( $\text{H}_2$ ), precipita come nichel metallico ( $\text{Ni}^0$ ). Il processo, consente lo stabilirsi di un gradiente di concentrazione stazionario di  $\text{Ni}^{2+}$ , promuovendo la continua diffusione dello ione

nichel dal catodo all'anodo e, quindi, la continua dissoluzione del catodo. Il nichel metallico, precipitando continuamente sull'anodo, forma dendriti che compromettono le prestazioni della cella. Inoltre, i dendriti, crescendo continuamente, possono raggiungere il catodo e cortocircuitare la cella. Per minimizzare la dissoluzione del catodo si può agire sull'elettrolita, sul catodo o sulle condizioni operative. La solubilità del catodo dipende dall'acidità e, quindi, dalla composizione dei carbonati nell'elettrolita. Utilizzando un elettrolita composto da una miscela di  $K_2CO_3$  e  $Li_2CO_3$  si può ottenere un valore di acidità che minimizza la dissoluzione di NiO, ma non la elimina completamente. Inoltre un altro fattore su cui si può agire per ridurre questo fenomeno è la riduzione della pressione parziale dell'anidride carbonica, ma purtroppo basse pressioni parziali di  $CO_2$ , anche se riducono sensibilmente la velocità di dissoluzione di NiO influenzano negativamente la cinetica catodica. L'utilizzo di una adeguata pressione parziale di  $CO_2$  (0,15 – 0,20 atm) consente di minimizzare la dissoluzione di NiO senza compromettere le prestazioni della cella.

Un ultimo metodo per minimizzare la dissoluzione del catodo si basa l'utilizzo catodi innovativi, come ad esempio miscele di NiO con altri ossidi, quali ossido di magnesio o ossidi di ferro che ostacolano la sua dissoluzione, oppure catodi costituiti da materiali alternativi quali  $LiFeO_2$  o  $LiCoO_2$  che non siano solubili nei carbonati fusi.

*Principali meccanismi di degrado a carico dell'elettrolita:* La composizione elettrolitica influenza la resistenza interna di cella, la cinetica catodica, la corrosione dei materiali metallici di cella, e il tasso di perdita degli elettroliti. Per questo la scelta dell'elettrolita e la sua gestione è di fondamentale importanza per le prestazioni di cella e per la loro durata di vita.

Come già detto nel paragrafo precedente la dissoluzione del NiO catodico dipende fortemente dalle proprietà acido/base dei carbonati dell'elettrolita e quindi la loro scelta e gestione è di fondamentale importanza per ridurre questo fenomeno.

Un altro problema a carico dell'elettrolita, che si presenta a densità di corrente elevate, è la segregazione dei cationi al confine con i due elettrodi. Infatti la diversa motilità dei cationi nelle miscele eutettiche Li/K porta ad una non uniformità di distribuzione all'interno dell'elettrolita la quale comporta un cambiamento delle proprietà fisiche del materiale. Inoltre il potassio tende a migrare a ridosso del lato catodico, ed il suo accumulo in quel punto provoca una maggiore dissoluzione del NiO.

Ma il principale problema a carico dell'elettrolita che comporta una riduzione delle prestazioni di cella rimane la sua perdita nel tempo. Questa può avvenire a causa di diversi fenomeni, di cui i più comuni sono la sua reazione con il materiale degli elettrodi, e la sua vaporizzazione. Il primo fenomeno oltre alla perdita dell'elettrolita può portare alla formazione di composti corrosivi con un'alta resistenza elettrica, che aumentano notevolmente la resistenza interna della cella.

La seconda modalità di perdita dell'elettrolita è data dal fatto che i carbonati possono evaporare in seguito alla reazione di formazione di  $CO_2$  secondo la reazione riportata sotto.



Un meccanismo utilizzato per arginare questo fenomeno che porta al degrado di cella è l'aumentare la pressione parziale della  $CO_2$ , cercando quindi di inibire la reazione che porta all'evaporazione dei carbonati.

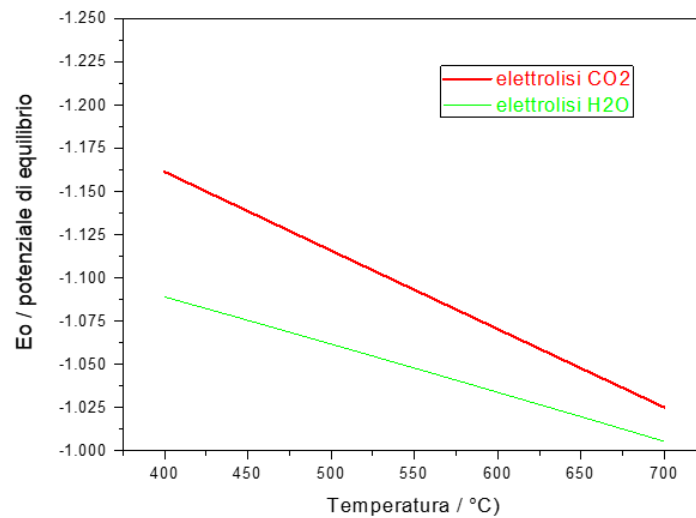
## 1.2 Elettrolisi a bassa temperatura

Relativamente allo sviluppo del processo di elettrolisi in carbonati a “bassa temperatura” (intorno a 500 °C), i materiali selezionati nella LA 3.41 sono stati sottoposti ad ulteriori studi di compatibilità in varie condizioni operative ed ambientali. In particolare, sono stati valutati gli effetti del cambiamento della temperatura fra 480 e 540°C e dell’atmosfera (CO<sub>2</sub> e miscela CO<sub>2</sub>-vapore) sulla resistenza alla corrosione e stabilità dei materiali proposti. L’importanza di analizzare i materiali non solo in CO<sub>2</sub> ma anche in miscele CO<sub>2</sub>-vapore scaturisce da considerazioni legate ai complessi equilibri acido-base e di reazione che si instaurano nel liquido in presenza di vapore e CO<sub>2</sub> e che dipendono fortemente dalla temperatura. Al fine di individuare le migliori condizioni di processo, l’attività sperimentale è stata preceduta da un’analisi teorica sull’effetto della temperatura nei confronti di alcuni processi collaterali che possono causare importanti inefficienze durante l’elettrolisi del vapore ovvero i) scarica concorrenziale della CO<sub>2</sub>, ii) reazione della CO<sub>2</sub> con idrogeno via reverse gas shift e iii) evaporazione di elettrolita. Alcuni concetti ed equilibri acido-base presenti nei carbonati fusi in atmosfere di CO<sub>2</sub> e vapore ed utili per meglio comprendere la natura dei problemi sono stati richiamati in Appendice.

### 1.2.1 Scarica concorrenziale della CO<sub>2</sub>

La temperatura è un elemento chiave per ottenere idrogeno con il massimo grado di purezza. La temperatura è importante a causa della presenza di CO<sub>2</sub> in atmosfera (vedi in Appendice) che, pur essendo necessaria, può d’altra parte dar luogo a reazioni di scarica concorrenziale (co-elettrolisi) con formazione di monossido di carbonio (CO). Considerazioni termodinamiche indicano che la reattività della CO<sub>2</sub> diminuisce sensibilmente con il diminuire della temperatura del processo, per cui operare intorno ai 500°C significa operare in condizioni tali da sfavorire la presenza di CO nell’idrogeno prodotto.

In generale, nei processi di alta temperatura, la co-elettrolisi di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O è possibile in quanto i potenziali termodinamici di riduzione di CO<sub>2</sub> in CO e di H<sub>2</sub>O in H<sub>2</sub> cadono in zone vicine. Nella Figura 5 si riportano i potenziali termodinamici di elettrolisi (E<sub>0</sub>) della CO<sub>2</sub> e del vapore nella zona 400-700°C calcolati con il software HSC Chemistry 10. Dal confronto emerge che, sebbene la riduzione di CO<sub>2</sub> appaia meno favorita rispetto al vapore, la differenza di potenziale diminuisce rapidamente con la temperatura mostrando quindi un evidente vantaggio nell’operare intorno a 500°C piuttosto che a temperature superiori quando lo scopo vuole essere quello di trovare le migliori condizioni per produrre idrogeno puro. Inoltre, è da considerare che la formazione di idrogeno alle basse temperature avviene attraverso la scarica del bicarbonato, piuttosto che dello ione idrossido. Il bicarbonato è una specie che è presente in maniera significativamente superiore rispetto allo ione idrossido sotto i 550-600°C [10]. Il bicarbonato è anche una specie elettrochimicamente molto più reattiva dello ione idrossido, in grado di cedere facilmente protoni ovvero si scarica con bassa sovratensione minimizzando così la possibilità di innescare la co-elettrolisi della CO<sub>2</sub> [10,11]. Vari studi sperimentali confermano i dati termodinamici. A 575°C, ad esempio, l’elettrolisi di H<sub>2</sub>O inizia a -1.1V [11], mentre in condizioni analoghe l’elettrolisi di CO<sub>2</sub> inizia a circa -1.2 - -1.3V [12].



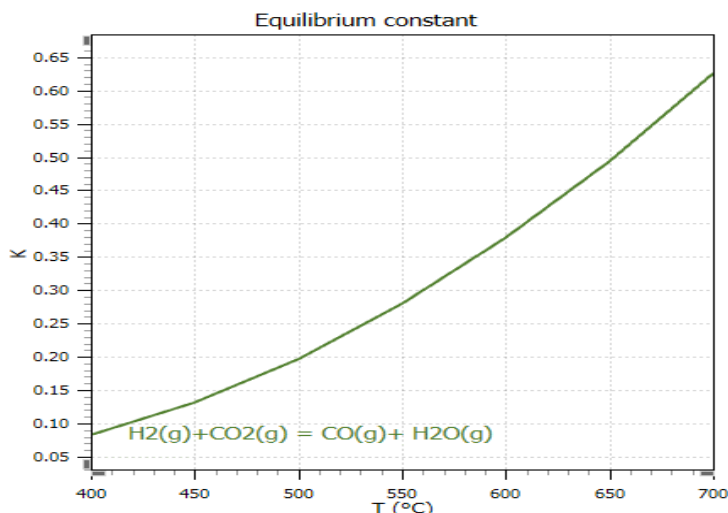
**Figura 5 Andamento dei potenziali termodinamici di elettrolisi del vapore e della CO<sub>2</sub> in funzione della temperatura.**

### 1.2.2 La reazione di Reverse Gas Shift

Anche la reattività chimica della CO<sub>2</sub> diminuisce con la temperatura. La CO<sub>2</sub> reagisce con l'idrogeno attraverso la cosiddetta reazione di equilibrio Reverse Gas Shift (RGS) che porta a consumo di idrogeno e formazione di CO in accordo a:



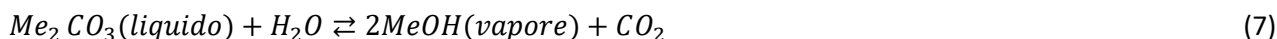
Essendo una reazione catalitica, va tenuto presente che la RGS ha luogo principalmente all'interno dell'elettrodo catodico di Nichel, dove si forma l'idrogeno. Il Nichel è un ottimo catalizzatore della RGS e pertanto il tempo di residenza dei gas all'interno della sua struttura porosa è anch'esso un fattore decisivo nel determinare l'efficienza del processo di elettrolisi del vapore ovvero sulla quantità di idrogeno perso a causa della RGS. Per quanto riguarda la temperatura, la Figura 6 mostra chiaramente che la costante di equilibrio della RGS diminuisce fortemente con la temperatura. A 500°C, il valore della costante è 0.2, che è circa due volte e mezzo inferiore del valore di 0.5, a 650°C indicando che la reazione si sposta a sinistra ovvero la formazione di CO si riduce sensibilmente con il diminuire della temperatura.



+Figura 6 Costante di equilibrio della reazione di Reverse Gas Shift in funzione della temperatura.

### 1.2.3 Evaporazione dell' elettrolita

La temperatura influisce fortemente anche sulla perdita di carbonato per evaporazione, fenomeno inevitabile, ma che viene fortemente accelerato in presenza di ambienti gassosi umidi come quelli che sono naturalmente presenti in un processo di elettrolisi del vapore. La perdita di elettrolita per evaporazione avviene, infatti, principalmente attraverso la reazione del sale con vapore come segue:



dove Me=Li, Na o K. Trascurando il Li che è scarsamente volatile, la Figura 7 riporta gli equilibri vapore di idrossido- liquido di carbonato calcolati con il software HSC Chemistry 10 per il Na e K nell' intervallo di temperatura 450-700°C. Appare evidente che il carbonato di sodio è molto meno volatile del carbonato di potassio. Più importante ancora è il fatto che la volatilità dei carbonati alcalini in generale diminuisce significativamente al diminuire della temperatura per cui a 500°C la volatilità dell' elettrolita scende di 4-5 ordini di grandezza rispetto, per esempio, alle temperature tipiche in cui opera una cella a carbonati fusi ordinaria, ovvero a 650°C. Ciò indica che la perdita di elettrolita per evaporazione si riduce a valori trascurabili qualunque sia l' elemento alcalino presente se l' elettrolisi del vapore viene condotta a temperature intorno a 500°C.

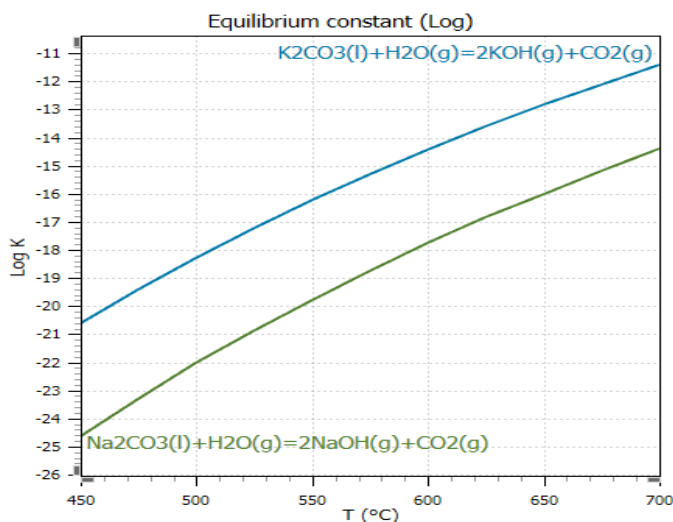


Figura 7 Volatilità del carbonato di sodio e di potassio per reazione con vapore e formazione di idrossido gassoso in funzione della temperatura.

Pertanto, alla luce delle precedenti considerazioni, nella campagna sperimentale del secondo anno, l'effetto della temperatura e del vapore sulla stabilità dei materiali è stata studiata fra 480 e 540°C ovvero nella zona di temperatura dove la presenza di bicarbonato è prevalente o quantomeno non trascurabile, la formazione di CO meno probabile e la volatilità dell'elettrolita trascurabile. Sulla base dei risultati del primo anno, l'attività di ricerca si è concentrata sulla valutazione del Titanio Grado 1 come possibile materiale strutturale e delle tre leghe Inconel ( 617, X-750 e 625) che hanno dato i migliori risultati durante la campagna di prove del primo anno. Le leghe Inconel verranno studiate principalmente come materiali elettrodici per anodi stabili senza escludere la possibilità di un loro utilizzo anche come materiali strutturali.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Per chiarezza di esposizione, la parte sperimentale delle due attività di elettrolisi ad alta temperatura (MCEC) e di elettrolisi a bassa temperatura viene descritta separatamente.

### 2.1 Parte Sperimentale: attività elettrolisi ad alta temperatura (MCEC)

Le attività sperimentali previste per la seconda annualità sono state svolte utilizzando una cella singola 9x9 cm (81 cm<sup>2</sup> di superficie attiva) testata nel banco prova mostrato nella Figura 8.



Figura 8 Banco prova per celle singole

Il banco è attrezzato con flussimetri Bronkhorst® (Serie EL-FLOW-Modello: F-201CV) che regolano le portate in ingresso alla cella per tutti i gas ad eccezione dell' acqua che viene alimentata alla cella utilizzando un flussimetro per liquidi (Modello L23) ed un sistema di evaporazione e miscelazione controllata (CEM), sempre dalla stessa ditta. L'idrogeno viene alimentato da un elettrolizzatore DBS NMH2 1.000 in loco.

La temperatura della cella viene mantenuta a 650°C durante tutta l'intera campagna sperimentale e viene monitorata utilizzando due termocoppie di tipo K, una situata all' interno del forno e una direttamente sulla cella in modo da verificare eventuali differenze di temperatura tra l'interno e l'esterno della cella.

Altre tre termocoppie dello stesso tipo, vengono utilizzate per monitorare la temperatura del sistema. Due termocoppie sono posizionate nelle linee che alimentano i gas ai due elettrodi, un'altra all'uscita del *fuel electrode*. Lo scopo è quello di monitorare la temperatura dei gas in ingresso e in uscita al sistema per essere sicuri che l'acqua presente nelle linee rimanga allo stato gassoso evitando che condensi, provocando così misurazioni errate.

Un carico meccanico posizionato sopra la cella genera una pressione di 2.1 bar che la comprime assialmente. Questo è necessario per garantire un buon contatto tra i componenti della cella stessa e garantire la tenuta dei gas alimentati ai compartimenti anodico e catodico. Tutti questi componenti e parametri sono controllati e monitorati da un software personalizzato *LabView*.

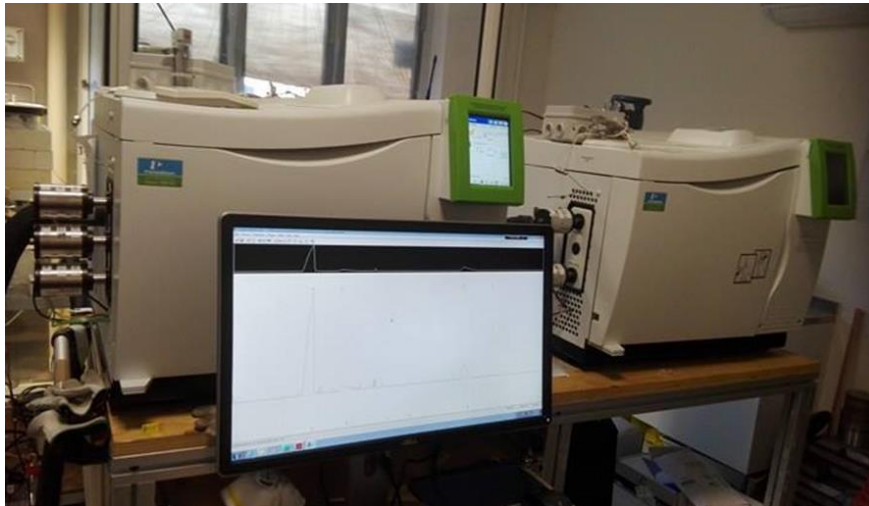
Per il monitoraggio delle performance elettrochimiche della cella invece sono stati utilizzati rispettivamente:

- Un alimentatore *BK Precision* (modello: BK9115) ed un carico elettronico *BK Precision* (modello: BK8601) in grado di imporre una corrente continua variabile per monitorare la risposta in voltaggio della cella ed ottenere curve di polarizzazione.



- Un frequenzimetro Solartron SI-1287 in grado di imporre al sistema cella un segnale sinusoidale di tensione con ampiezza 10mV e frequenza variabile nel range dai 100kHz ai 10mHz è stato utilizzato per ottenere spettri di impedenza elettrochimica (EIS) della cella.

L'analisi della composizione in uscita è stata effettuata utilizzando un gascromatografo (Clarus 680 GC-PerkinElmer) riportato nella Figura 9. Lo strumento è dotato di colonne specifiche (Hayesep Q e Molecular Sieve5A) per i composti studiati e un rivelatore di conducibilità termica (TCD) per la loro rivelazione.



**Figura 9 Gas Cromatografo Clarus 680 della Perkinelmer, utilizzato per l'analisi della composizione durante la campagna sperimentale.**

I materiali per l'assemblaggio della cella singola a carbonati fusi da 81 cm<sup>2</sup> sono riassunti nella Tabella 1.

**Tabella 1 Caratteristiche dei materiali utilizzati per la MCEC**

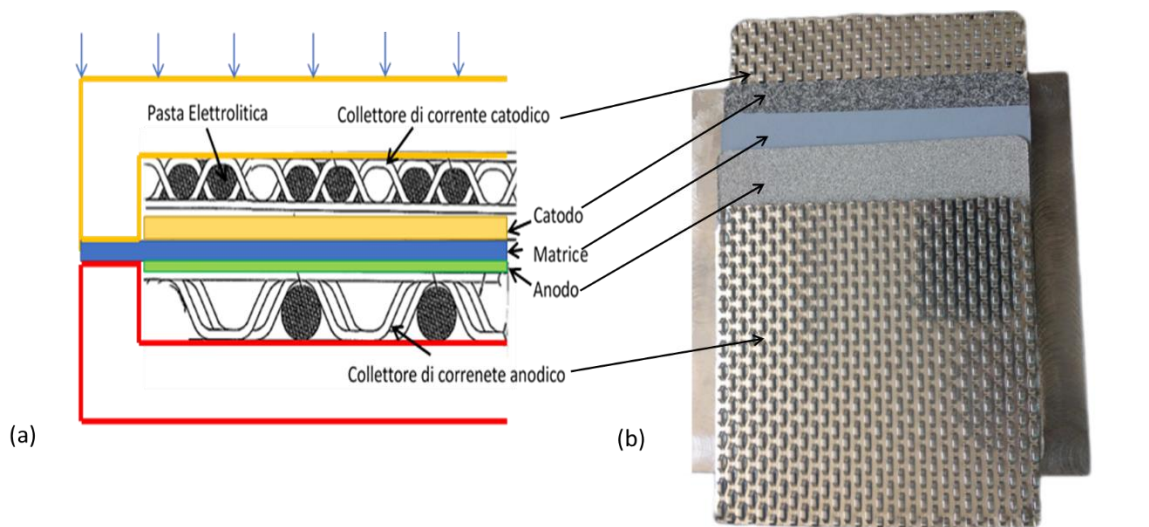
| Fuel Electrode         |   |
|------------------------|---|
| Materiale              | Ni+ 5% wt Al  |
| Spessore [mm]          | 0.6-0.7   |
| Porosità [%]           | 52-65   |
| Oxygen Electrode       |   |
| Materiale              | NiO+2% wt Li  |
| Spessore [mm]          | 0.7   |
| Porosità [%]           | 60-65   |
| Elettrolita            |   |
| Materiale              | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| Mole ratio             | 68:32   |
| Matrice                |   |
| Materiale              | γ- LiAlO <sub>2</sub>   |
| Spessore [mm]          | 1.2   |
| Collettore di corrente |   |
| Materiale              | Acciaio Inossidabile 316L                                       |

L'elettrolita della cella è costituito da una miscela eutettica di sali alcalini carbonati, generalmente composta dal 62% di carbonato di litio (LiCO<sub>3</sub>), e il 38% di carbonato di potassio (KCO<sub>3</sub>). A temperatura ambiente la

miscela di carbonati si presenta allo stadio solido ma alle alte temperature operative diventa liquida, ed è caratterizzata da un'elevata conducibilità ionica ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). I carbonati sono contenuti da una matrice costituita di litio alluminato in fase gamma che è estremamente porosa e permette l'impregnazione da parte dell'elettrolita una volta diventato liquido. La matrice porosa è un elemento fondamentale del sistema ed è anche uno dei più critici poiché deve mantenere le sue caratteristiche di porosità ad alte temperature e garantire la resistenza meccanica per mantenere separati i due elettrodi. Gli elettrodi sono costituiti, al *fuel electrode*, da una lega di Ni con un 5% di Alluminio (Al), necessario a dare stabilità meccanica all'elettrodo; mentre all' *oxygen electrode* da una lega di NiO con il 2% di Litio.

La matrice porosa impregnata di elettrolita permette di condurre gli ioni da un elettrodo all'altro e contemporaneamente permette di isolare elettricamente i due comparti elettrodi mantenendone la continuità chimica ed evitando il contatto tra combustibile ed agenti ossidanti.

Completano la cella singola, i collettori di corrente corrugati. Essi devono essere corrugati perché oltre a fungere da raccoglitori di corrente hanno anche lo scopo di fare da distributori di flusso sulla superficie degli elettrodi. La Figura 10 mostra i componenti della cella durante l'assemblaggio, in (a) riportati in maniera schematica, mentre in (b) vi è una foto reale dei componenti assemblati.



**Figura 10 Schema (a) e foto reale (b) della disposizione dei componenti durante l'assemblaggio in una cella singola a carbonati fusi.**

Come accennato nella sezione riguardante lo stato dell'arte, ad oggi le MCEC, a differenza delle SOEC, sono state poco studiate e questi studi sono principalmente focalizzati su celle di piccola taglia, ovvero su button cells (3 cm<sup>2</sup> di area attiva) [4-9].

La campagna sperimentale ideata per questo secondo anno di attività si avvale delle conoscenze ottenute dalle attività portate avanti durante il primo anno di sperimentazioni, dove celle di taglia significativa (area attiva 81 cm<sup>2</sup>), sono state testate in diverse condizioni operative, quali il rapporto tra le portate dei flussi ai due elettrodi (EFR: *electrode flow ratio*), la composizione dei gas in ingresso al *fuel electrode* e all' *oxygen electrode* e la variazione delle temperature operative.

Questi studi preliminari hanno permesso di valutare quali sono i parametri che più influenzano le celle a carbonati fusi quando queste vengono operate in modalità elettrolisi, creando così le basi per il test a lunga durata (1000h), presentato in questo report.

Test di questo tipo sono di fondamentale importanza sia del punto di vista bibliografico, poiché la letteratura sulle MCEC è carente di studi di durabilità soprattutto se effettuati su celle di taglia significativa, sia perché lo studio della durata di vita e dei meccanismi di degrado di cella permette di poter comprendere quali sono le problematiche e di poter agire per migliorare queste celle rendendole più efficienti e durature nel tempo.

Sono state utilizzate due composizioni di gas in ingresso alla cella durante la campagna sperimentale, riportate entrambe nella Tabella 2. La prima, definita come “*Composizione di Riferimento*”, è stata utilizzata durante la prima settimana dopo lo start-up della cella, ed è stata necessaria per poter rendere stabile la cella prima di iniziare il vero e proprio test di lunga durata.

La seconda composizione, riportata in tabella come “*Composizione Operativa*”, è la composizione studiata durante il test di lunga durata in elettrolisi. La scelta di questa composizione si basa sul cercare di simulare le condizioni operative reali con una bassa quantità di idrogeno al *fuel electrode* e anidride carbonica nell’*oxygen electrode*.

Confrontando le due composizioni utilizzate durante il test non solo la percentuale dei vari gas che alimentano gli elettrodi è diversa ma anche la loro portata totale. In particolare il rapporto tra le portate dei flussi ai due elettrodi (EFR) per la composizione operativa risulta essere 1:4 ( $Q_{FE}: Q_{OE}$ ) e 1:2 nella composizione di riferimento. Tale scelta è motivata dal fatto che le performance in modalità elettrolisi aumentano all’ aumentare dell’EFR, come dimostrato nella campagna sperimentale riportata nel report del primo anno di progetto ed è verosimile pensare che in un’applicazione reale l’apporto di aria all’oxygen electrode non comporti perdite di rendimento del sistema.

La cella durante il test di lunga durata è stata mantenuta ad una temperatura di 650°C ed alimentata con una corrente iniziale di 50 mA/cm<sup>2</sup> (I=4 A), successivamente di 100 mA/cm<sup>2</sup> (I=8 A) e verso la fine di 150 mA/cm<sup>2</sup> (I=12 A)

Il monitoraggio è stato effettuato ad intervalli di tempo regolari tramite curve di polarizzazione (IV), spettri di impedenza (EIS) a circuito aperto (OCV) e tramite l’analisi gascromatografica della composizione in uscita per poter valutare il degrado di cella nel tempo.

**Tabella 2 Composizioni utilizzate durante la campagna sperimentale.**

| <b>Composizione di riferimento</b> |                 |                  |                         |                 |                  |
|------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------|-----------------|------------------|
| <b>Fuel Electrode</b>              |                 |                  | <b>Oxygen electrode</b> |                 |                  |
|                                    | Composition [%] | Portata [ml/min] |                         | Composition [%] | Portata [ml/min] |
| <b>CO<sub>2</sub></b>              | 25              | 82,5             | CO <sub>2</sub>         | 25              | 165              |
| <b>H<sub>2</sub></b>               | 25              | 82,5             | N <sub>2</sub>          | 50              | 330              |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>              | 25              | 82,5             | O <sub>2</sub>          | 25              | 165              |
| <b>N<sub>2</sub></b>               | 25              | 82,5             |                         |                 |                  |
| <b>Totale</b>                      | 100             | <b>330</b>       | Totale                  | 100             | <b>660</b>       |
| <b>Composizione operativa</b>      |                 |                  |                         |                 |                  |
| <b>Fuel Electrode</b>              |                 |                  | <b>Oxygen electrode</b> |                 |                  |
|                                    | Composition [%] | Portata [ml/min] |                         | Composition [%] | Portata [ml/min] |
| <b>CO<sub>2</sub></b>              | 47,5            | 156,8            | CO <sub>2</sub>         | 5               | 66               |
| <b>H<sub>2</sub></b>               | 5               | 16,4             | N <sub>2</sub>          | 75              | 990              |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>              | 47,5            | 156,8            | O <sub>2</sub>          | 20              | 264              |
| <b>N<sub>2</sub></b>               | 0               | 0                |                         |                 |                  |
| <b>Totale</b>                      | 100             | <b>330</b>       | Totale                  | 100             | <b>1320</b>      |

## 2.2 Parte Sperimentale: attività elettrolisi bassa temperatura

Per quanto riguarda la linea di attività “Elettrolisi in carbonati fusi a bassa temperatura”, il sale utilizzato per le prove elettrochimiche è costituito dalla miscela eutettica di carbonato  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (43.5-31.5-25.0 mol %) che è stata preparata come già descritto nel report del primo anno di attività. Similmente, la cella elettrochimica è costituita da un crogiolo in allumina di 4 cm di diametro e 16.5 cm di altezza riempito con 100 grammi di sale e poi inserito in un forno tubolare verticale. Le misure elettrochimiche sono state eseguite utilizzando 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. Tutte le misure sono state eseguite nell’ intervallo di temperature compreso fra 480 e 540°C e a pressione atmosferica utilizzando due tipi di atmosfera:  $\text{CO}_2$  pura e una miscela di  $\text{CO}_2$ -vapore con rapporto di concentrazione 1:1 ovvero con pressione del vapore uguale a 0.5 atm. La miscela di gas-vapore 1:1 è stata ottenuta mediante gorgogliamento di una corrente gassosa di  $\text{CO}_2$  in un recipiente di vetro contenente acqua mantenuta alla temperatura costante di 81.7°C tramite mantello riscaldante. La Figura 11 mostra che a questa temperatura la pressione di vapore dell’acqua è esattamente pari a 0.5 atm. Il flusso di  $\text{CO}_2$  è stato fissato a 20 ml/min in tutte le prove.

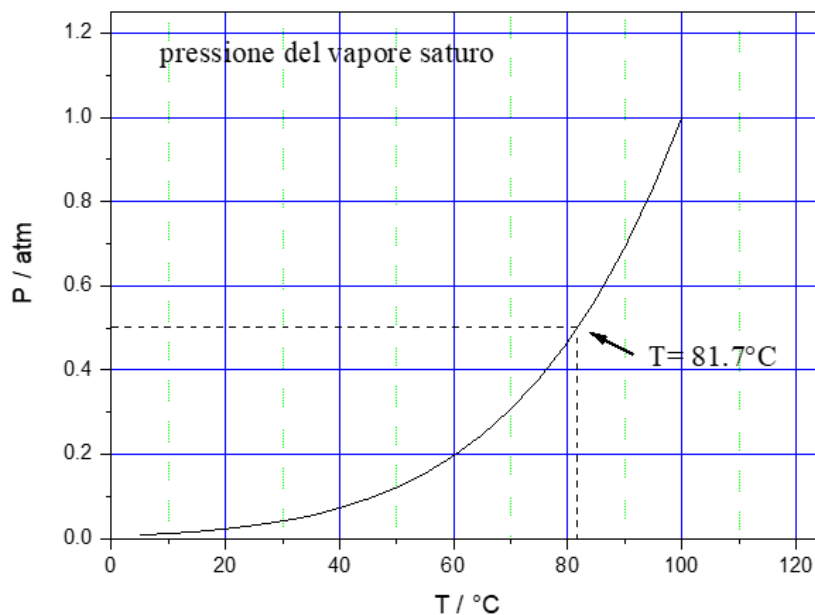
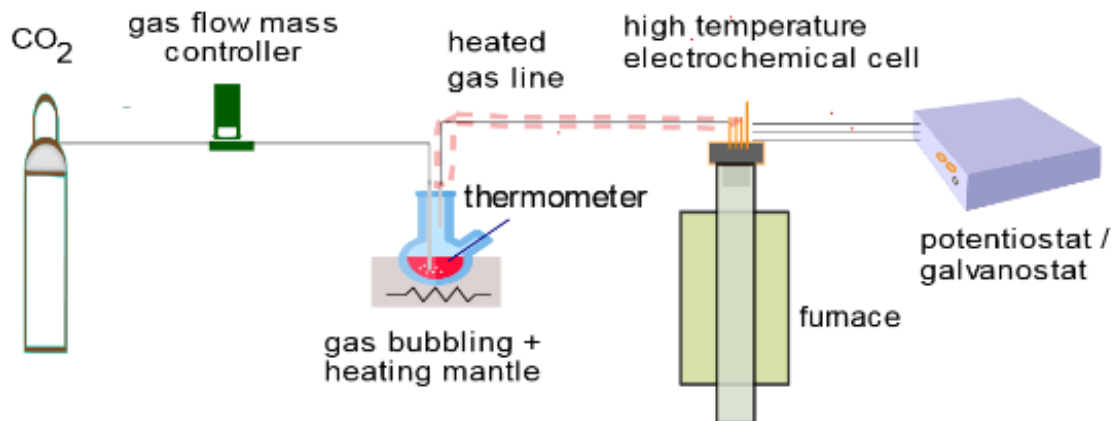


Figura 11 Pressione di vapore saturo in funzione della temperatura.

Uno schema dell' intero sistema elettrochimico di misura è invece mostrato nella seguente Figura 12.



**Figura 12** Schema del sistema elettrochimico di misura per lo studio dei materiali in carbonati fusi in ambiente di CO<sub>2</sub> umida.

Prima della caratterizzazione elettrochimica tutti i materiali sono stati sottoposti ad un trattamento di pre-ossidazione per accelerare la formazione di film di ossido passivante. 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.

La voltammetria ciclica è la tecnica elettrochimica impiegata per valutare la stabilità dei materiali alle varie condizioni di test.

Le misure di voltammetria sono state effettuate nell' intervallo 480-540°C analizzando il comportamento dei materiali alle seguenti temperature: 480, 500, 520, 530 e 540°C. Partendo dalla temperatura di 480°C, le misure sono state iniziate dopo 24 ore di immersione ovvero dopo che l'elettrodo di lavoro aveva raggiunto un potenziale di equilibrio (Open Circuit Potential, OCP) stabile. Per studiare la stabilità dei materiali nel tempo, il comportamento alle varie temperature è stato studiato a distanza di 24 ore dalla temperatura precedente. 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 5 volte per ottenere dei profili di CV stabili.

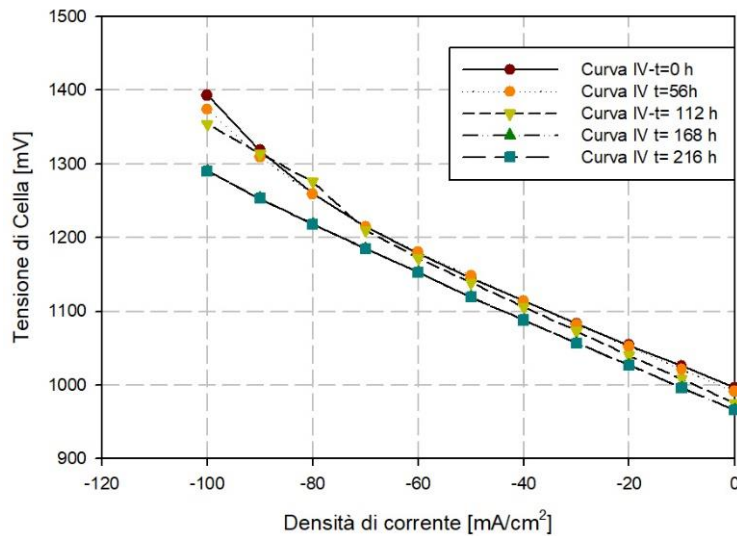
Un filo di Titanio Grado 1 (Titanio commercialmente puro) è stato usato per le prove. La Tabella 3 riporta la composizione chimica delle tre leghe Inconel esaminate.

**Tabella 3** Composizione chimica delle tre leghe Inconel studiate nel secondo anno di attività.

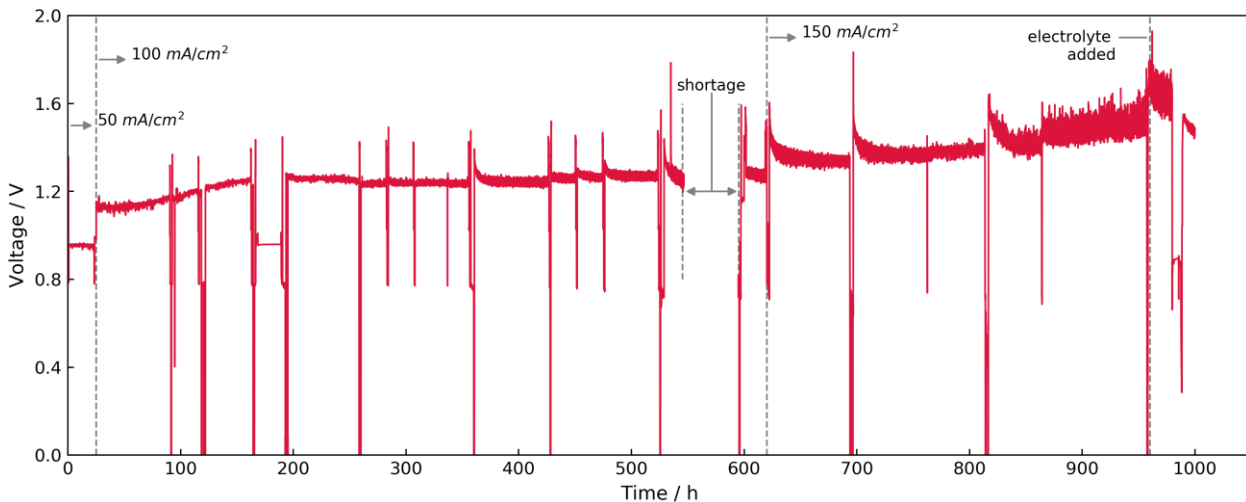
| Legha  | Composizione (wt %) |      |     |      |      |      |     |       |      |      |       |      |     |       |
|--------|---------------------|------|-----|------|------|------|-----|-------|------|------|-------|------|-----|-------|
|        | Ni                  | Cr   | Fe  | Si   | Mn   | C    | Cu  | S     | Mo   | Co   | Nb+Ta | Al   | Ti  | Al+Ti |
| 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  |
| 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  |

### 2.3 Risultati: attività elettrolisi alta temperatura (MCEC)

In Figura 13 sono riportate le curve di polarizzazione ottenute utilizzando la composizione di riferimento nella prima settimana successiva allo start-up di cella. La cella è stata mantenuta ad una corrente costante di  $100 \text{ mA/cm}^2$  ( $I=8 \text{ A}$ ). Come è evidente nella Figura le performance di cella migliorano fino alle 168 h, dopo di che rimangono costanti. A questo punto si è deciso di iniziare il test di lunga durata utilizzando la composizione operativa. Le prestazioni della cella durante il test a lungo termine sono presentate in Figura 14 che mostra l'andamento della tensione di cella durante le 1000 h di test.



**Figure 13** Curve di polarizzazione ottenute utilizzando la composizione di riferimento durante la prima settimana dopo lo start-up di cella.



**Figure 14** Variazione della tensione di cella durante il test di lunga durata.

Durante il test di lunga durata, alla cella sono state applicate tre diverse densità di corrente,  $50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $100 \text{ mA/cm}^2$  e  $150 \text{ mA/cm}^2$ , corrispondenti ai periodi da 0 h a 25 h, da 25 h a 620 h e da 620 h a 1003 h. La decisione nelle prime 25 h di utilizzare una piccola densità di corrente, corrispondente ad una corrente di 4 A, era mirata ad attivare i processi elettrochimici di elettrolisi e stabilizzare termicamente la cella. Successivamente al fine di aumentare il fattore di utilizzo del combustibile e quindi promuovere la produzione di idrogeno è stata aumentata la corrente inviata alla cella da  $50 \text{ mA/cm}^2$  a  $100 \text{ mA/cm}^2$ , questo ha permesso di passare da un fattore di utilizzo del combustibile (acqua e anidride carbonica come riportato

nell' equazione 1) di 8.9 % al 17.8%. Tra le 500 h e le 600 h, si è verificata un guasto all' impianto che ha determinato un non corretto approvvigionamento di gas al fuel electrode, causando un deficit dei gas di alimentazione, un possibile deterioramento dello strato elettrolitico e un deterioramento dei collettori di corrente. Per questo motivo nelle ore successive al guasto si è deciso di aumentare la densità di corrente sino a 150 mA/cm<sup>2</sup> (I= 12 A) aumentando, in questo modo la quantità di idrogeno prodotto al fuel electrode, ripristinando un'atmosfera riducente in tempi più rapidi.

Analizzando l'andamento della tensione, durante le prime ore del secondo stage (100 mA/cm<sup>2</sup>), da 50 h a 350 h circa si apprezza una regione di stabilizzazione, dove la tensione di cella rimane perlopiù costante.

Tuttavia, dopo quella regione, si iniziano a notare delle fluttuazioni nella tensione di cella probabilmente dovuti ad una cattiva diffusione dei componenti generata dalla perdita di siti attivi nel tempo.

Questo provoca un aumento della concentrazione di acqua e anidride carbonica nel *fuel electrode* provocando una maggiore competizione tra le specie per raggiungere i siti attivi che risultano minori in numero. In generale, questi fattori denotano un aumento delle perdite per concentrazione ( $\eta_{conc}$ ).

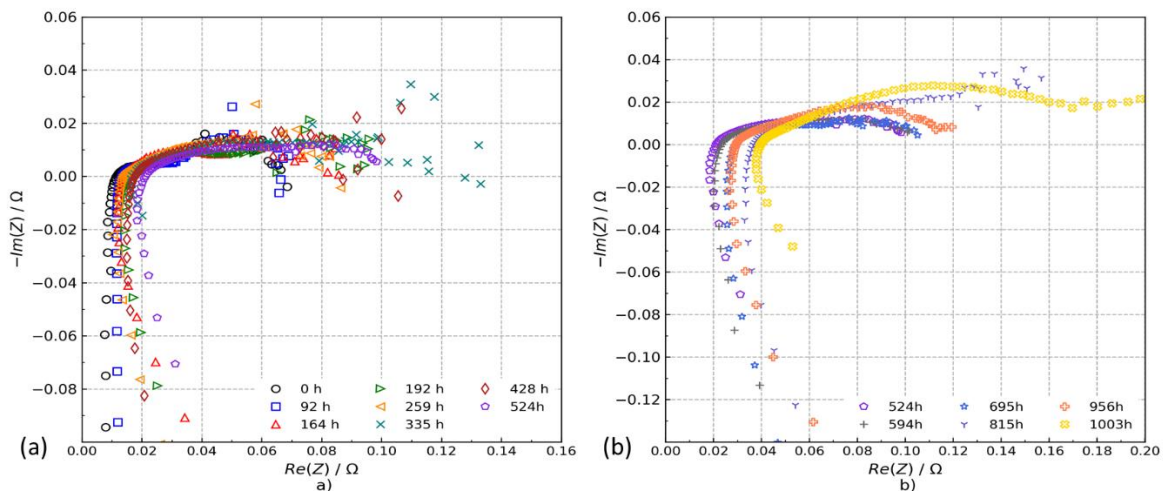
Nella terza fase (150 mA/cm<sup>2</sup>) si nota che, nonostante l'aumento della corrente che alimenta la cella, la tensione di cella aumenta gradualmente nel tempo.

Supponendo che una delle cause di questo fenomeno potesse essere data dall'evaporazione dell'elettrolita, si è deciso di aggiungere 0,6 g carbonati al fine di riportare le performance elettrochimiche della cella alle condizioni ante guasto dell'impianto. Dopo l'aggiunta di elettrolita si è effettivamente verificata una diminuzione della tensione di cella, lasciando intendere che effettivamente.

Durante il test è stato possibile valutare la velocità di aumento della tensione della cella, che risulta essere di 0,043 mV/h. Per questo calcolo sono stati presi i dati rinvenuti nella seconda fase del test, ovvero dal periodo successivo alla stabilizzazione fino a prima dello shortage elettrico, tra le 200 h alle 500 h.

Hu et al. [9] hanno portato avanti un test di lunga durata su una button cell MCEC ottenendo una velocità di degrado di cella da 0,2mV/h a 0,6mV/h, che è quasi dieci volte superiore rispetto ai valori ottenuti nel test su una cella singola. Inoltre, Morita et al. [10] hanno invece effettuato un test di lunga durata su uno stack, ottenendo che la velocità di aumento della tensione è di 0,003mV/h, cioè quasi dieci volte inferiore a quello ottenuto dai nostri risultati con una cella singola. Comparando i nostri dati con quelli appena citati, possiamo dire che l'aumento della tensione di cella è inversamente proporzionale alle sue dimensioni, anche se il test effettuato da Morita è stato condotto solamente in modalità fuel cell.

La Figura 15 mostra l'evoluzione degli spettri di impedenza elettrochimica (EIS) della cella durante il test di 1000 h. La figura riporta due grafici, il primo (a) relativo all'evoluzione degli spettri ottenuti dall'inizio del test fino allo shortage elettrico, e il secondo relativo agli spettri ottenuti dallo shortage fino alla fine del test.



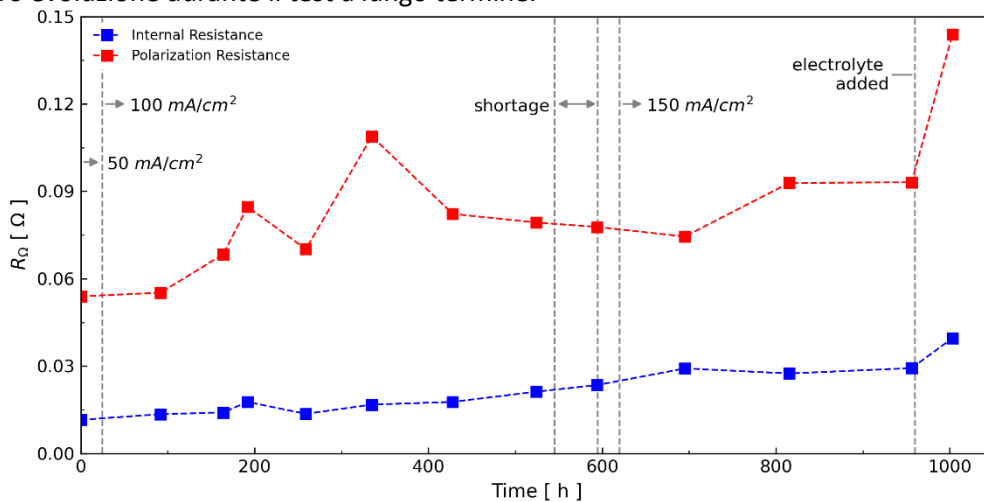
**Figura 15** Spettri di impedenza elettrochimica ottenuti durante il test di lunga durata. In (a) sono riportati gli spettri ottenuti dall' inizio del test sino a 524h, mentre in (b) dalle 524 h fino alla fine del test.



Nel grafico riportato in (a) si può notare un lento aumento graduale sia della resistenza interna (RI) che della resistenza di polarizzazione (RP) nelle prime 524 h. Mentre nel grafico in (b) questo incremento di entrambe le resistenze risulta essere più marcato e più veloce nel tempo.

Entrambi gli incrementi possono essere imputati a diversi fenomeni, riconducibili principalmente a una diminuzione di conduttività dell'elettrolita e a un degrado dei collettori di corrente meno marcati nelle prime 524h e più evidente nelle ore successive al guasto.

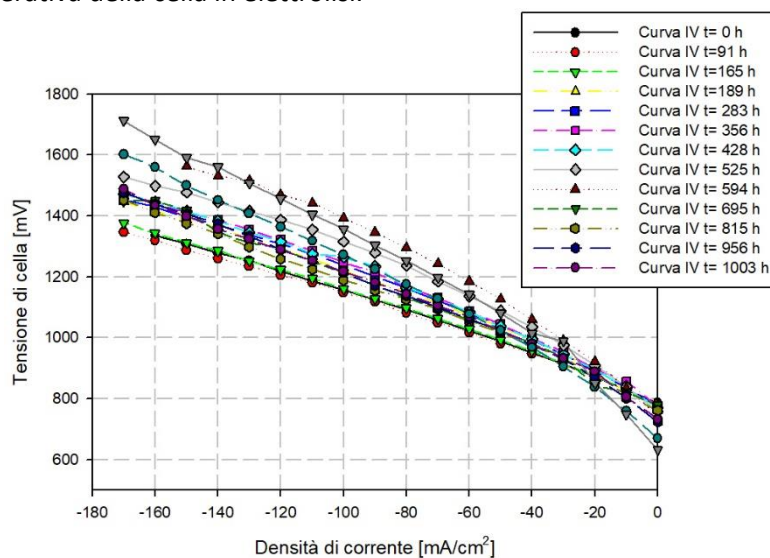
Per apprezzare meglio lo sviluppo della resistenza interna e della resistenza di polarizzazione, la Figura 16 mostra la loro evoluzione durante il test a lungo termine.



**Figura 16 Andamento della Resistenza interna e di polarizzazione durante le 1000h di test**

Dal grafico si può notare un incremento della resistenza interna da  $1.35 \times 10^{-2} \Omega$  a  $2.35 \times 10^{-2} \Omega$  corrispondente al periodo che va dalle 94h alle 594 h. Nella terza fase, quando la corrente è stata aumentata a  $150 \text{ mA/cm}^2$ , si è notato un aumento delle oscillazioni nel voltaggio ed anche un aumento della resistenza interna, la quale è passata da  $2.35 \times 10^{-2} \Omega$  a 594h a  $3,65 \times 10^{-2} \Omega$  a 815h, presentando quindi in questa fase una variazione della resistenza interna pari a  $5,91 \times 10^{-5} \Omega/\text{h}$ .

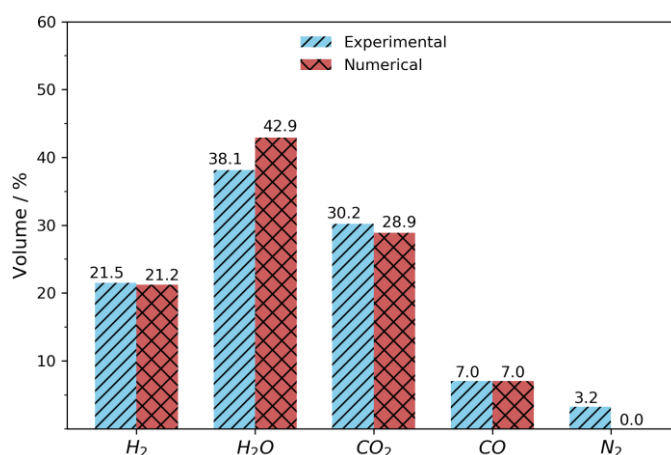
In ultima analisi è stata misurata anche la resistenza interna a 1003h, ovvero subito dopo l'aggiunta dell'elettrolita, la quale è risultata  $3,96 \times 10^{-2} \Omega$ . Confrontandola con quella misurata a 815h, la velocità di variazione della resistenza interna risulta essersi rallentata, essendo pari a essere  $1,62 \times 10^{-5} \Omega/\text{h}$ . Questo indica che l'aggiunta dell'elettrolita è utile per mitigare l'aumento della resistenza interna di cella e per aumentare la vita operativa della cella in elettrolisi.



**Figure 17 Curve di polarizzazione effettuate durante le 1000h di test**

Nella Figura 17 sono mostrate le curve di polarizzazione effettuate durante le 1000h di test. Da queste curve è possibile notare un decremento graduale delle performance durante la durata del test, particolarmente spiccato nell'ultima parte della curva di polarizzazione dove risiedono le perdite per concentrazione ( $\eta_{conc}$ ) di cui si parlava durante la descrizione della Figura 13. Oltre al graduale aumento del voltaggio di cella, si può inoltre notare una graduale diminuzione dell'OCV, il quale diminuisce di circa 100 mV dall'inizio del test alla sua fine.

Un'altra analisi importante effettuata durante le 1000h di test è stata l'analisi di composizione in uscita dalla cella, la quale ci ha permesso di monitorare la quantità di idrogeno e di combustibile consumato durante il test e confrontarlo con i dati teorici. La Figura 18 presenta un istogramma che compara i dati di composizione ottenuti sperimentalmente e quelli teorici. La composizione sperimentale per la comparazione è stata misurata all'inizio della seconda fase del test, quando la cella era alimentata con una corrente di 100 mA/cm<sup>2</sup>, e non vi erano evidenze di nessun fenomeno di degrado.

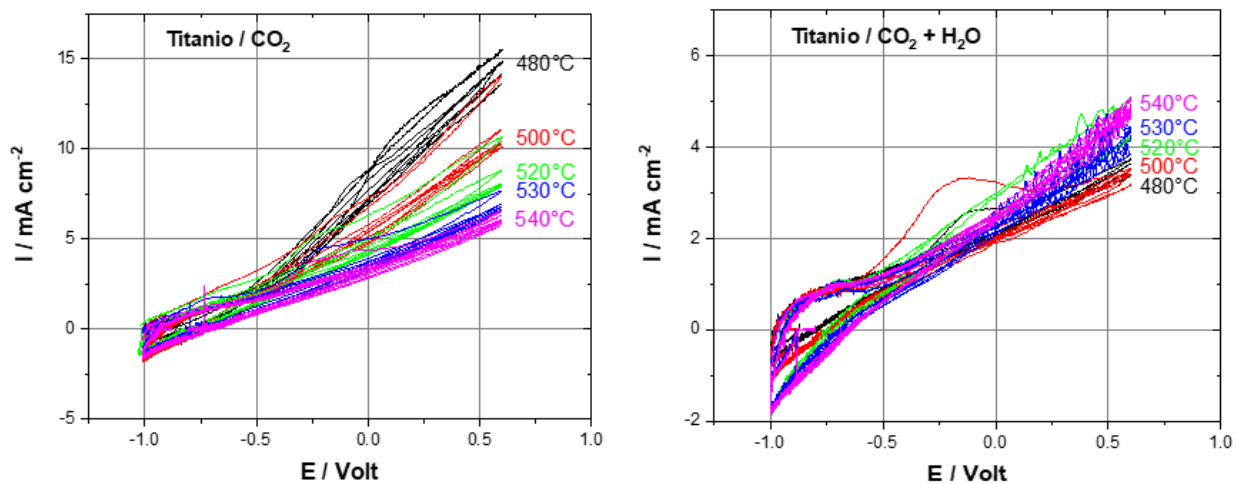


**Figure 5** Comparazione tra i valori sperimentali di composizione in uscita dal *fuel electrode* e quelli teorici ottenuti alimentando la cella con 100 mA/cm<sup>2</sup>

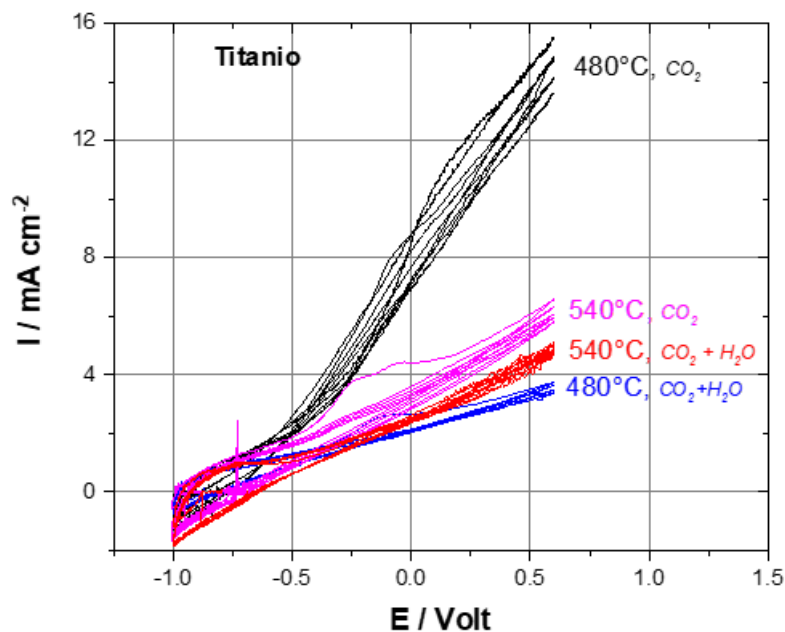
Dal grafico è evidente che i valori di composizione in uscita dalla cella sono in accordo con quelli sperimentali, dimostrando la bontà del metodo di analisi utilizzato. Le differenze che si notano nella misurazione dell'acqua e dell'azoto rispetto alle teoriche sono dovute al sistema di campionamento adottato. Infatti è stato effettuato un campionamento indiretto tramite l'utilizzo di gas-bag, e questo ha provocato che parte dell'acqua nel passaggio dalla cella al gas cromatografo si sia condensata, inoltre, la pulizia delle gas-bags avveniva con azoto, e il valore che si ritrova è probabilmente dovuto ad una piccola percentuale di azoto che era rimasta all'interno dopo il suo lavaggio.

## 2.4 Risultati: attività elettrolisi bassa temperatura

Le Figure 19 e 20 riportano i dati relativi al Titanio Grado 1. Dall'analisi del comportamento voltammetrico (Figura 19) appare evidente come il Titanio sia compatibile con il carbonato fuso a tutte le temperature esaminate ed in entrambi i sistemi gassosi (CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O). Questo è probabilmente dovuto alla formazione di un film protettivo di ossido che si forma facilmente anche in ambienti scarsamente aerati come quelli considerati e che inibisce il passaggio della corrente anodica di corrosione durante la polarizzazione ciclica, mantenendosi stabile anche ai potenziali anodici più elevati (+0.6V). Il confronto dei risultati indica anche che l'aggiunta di vapore alla CO<sub>2</sub> stabilizza il film protettivo riducendo ulteriormente il passaggio della corrente anodica di corrosione durante la polarizzazione ciclica.



**Figura 19** Comportamento voltammetrico del Titanio grado 1 in CO<sub>2</sub> e in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, in funzione della temperatura.



**Figura 20** Effetto protettivo del vapore sul Titanio Grado 1 a 480 e 540°C.

La Figura 20 mostra chiaramente che l'effetto protettivo del vapore è massimo a 480°C e tende poi a diminuire con la temperatura. A 540°C, l'effetto protettivo appare infatti molto meno spiccato che a 480°C. Questo spiega anche il diverso effetto della temperatura sulle correnti anodiche nei due ambienti. In ambiente di sola CO<sub>2</sub>, le correnti anodiche diminuiscono progressivamente con la temperatura, mentre l'andamento opposto si osserva in ambiente di CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O dove le correnti anodiche più basse si osservano a 480° per poi crescere con la temperatura. In definitiva, considerato la durata delle prove di circa 1 settimana, il Titanio appare un materiale stabile nel tempo, idoneo per essere utilizzato come materiale strutturale in ambienti di carbonati scarsamente aerati, quali quelli contenenti CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> con vapore. Temperature superiori a 540°C non sono state esaminate e sono comunque sconsigliabili in quanto il Titanio notoriamente tende ad assorbire rapidamente gas (es., O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) oltre i 550°C, il che conduce ad una rapida degradazione

delle proprietà meccaniche e superficiali con conseguenti effetti negativi anche sulla adesione del film di ossido protettivo.

Le Figure 21 e 22 riportano i dati relativi all' Inconel 617. Le prove di voltammetria ciclica in CO<sub>2</sub> (Figura 21) confermano i risultati del primo anno indicando che l'Inconel 617 è un ottimo materiale resistente alla corrosione da carbonati fusi in CO<sub>2</sub>, alle varie temperature esaminate e anche a potenziali anodici elevati (+0.25V). In generale, si osserva, a parità di potenziale applicato, un aumento progressivo di corrente con la temperatura. A tutte le temperature, si osserva anche un picco posizionato a circa -0.4V, dovuto alla formazione di un film di ossido protettivo, che si riduce applicando potenziali più catodici di -0.4V. Le correnti anodiche iniziano ad aumentare sensibilmente a potenziali superiori a -0.25V, indicando ottima attività elettrocatalitica per la reazione anodica di decomposizione del carbonato.

L' aggiunta di vapore alla CO<sub>2</sub> non riduce la resistenza a corrosione in carbonati fusi come si evince chiaramente mettendo a confronto il comportamento voltammetrico nei due casi (Figure 21 e 22). L' assenza del picco a -0.4V indica anzi che la presenza di vapore stabilizza il materiale favorendo la formazione di un film stabile di ossido superficiale protettivo che non si riduce neanche applicando potenziali più catodici di -0.4V. La non riducibilità del film rimane evidente a tutte le temperature. La presenza di un film di ossido più stabile che in CO<sub>2</sub> riduce il passaggio della corrente anodica nella zona -0.25V-0V. Oltre questo intervallo, la corrente anodica nei due ambienti gassosi si sviluppa in maniera simile. La leggera diminuzione di corrente a 540°C (Figura 21) è presumibilmente causata dalla formazione di un film di ossido maggiormente protettivo che alle temperature inferiori. Infine, osservando la Figura 22, appare evidente un effetto protettivo del vapore sulla corrente anodica in tutto l' intervallo 480-540°C.

L' esame visivo dopo il test ha confermato che il passaggio di corrente anodica non induce corrosione in quanto il diametro del filo è rimasto intatto e uguale a quello iniziale, in tutti e due gli ambienti di test.

In definitiva, i risultati indicano che l' Inconel 617 può essere utilizzato come anodo stabile nel tempo nell' intervallo di temperatura 480-540°C nei carbonati fusi che sono a contatto con ambienti scarsamente aerati costituiti da CO<sub>2</sub> e da CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. La elevata resistenza a corrosione rende questo materiale molto interessante essendo potenzialmente utilizzabile oltre che per scopi funzionali, anche come materiale strutturale.

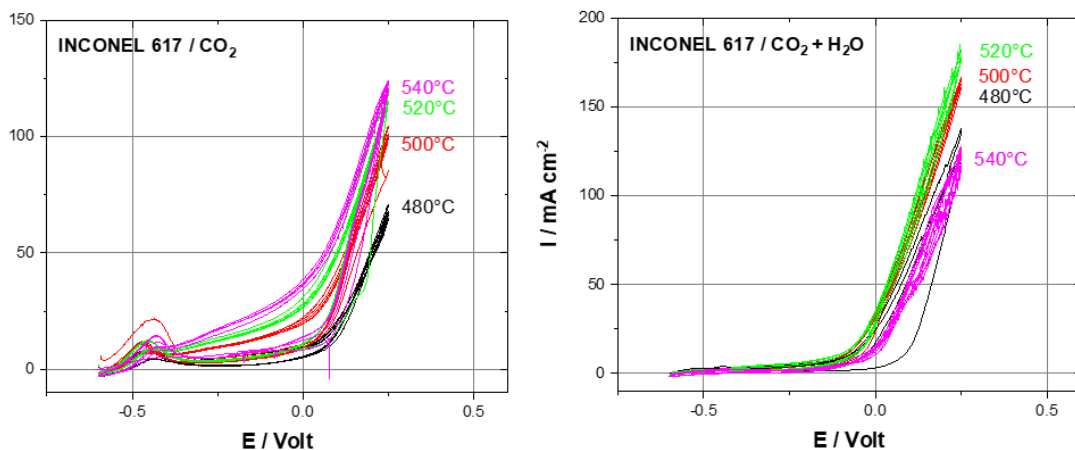
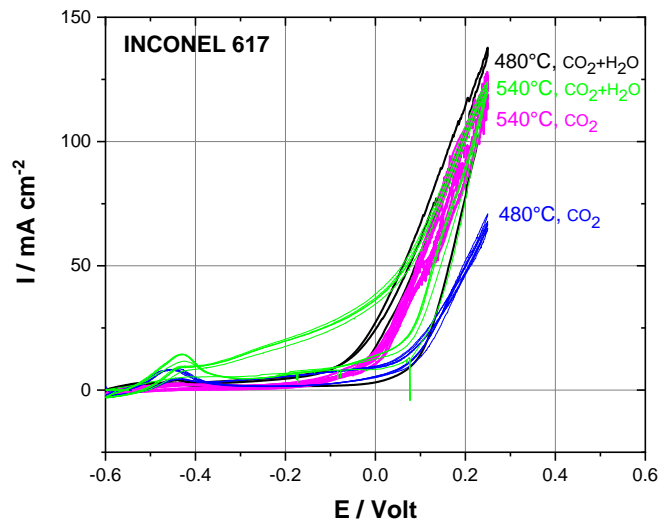
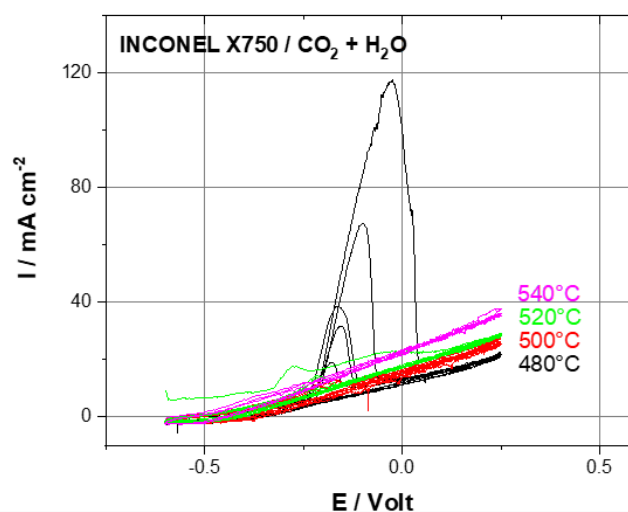


Figura 21 Comportamento voltammetrico della lega Inconel 617 in CO<sub>2</sub> e in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, in funzione della temperatura.



**Figura 22** Effetto del vapore sul comportamento voltammetrico della lega Inconel 617 a due temperature: 480 e 540°C. Le curve in tratteggio si riferiscono alle prove in CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

La Figura 23 riporta i dati relativi all' Inconel X750 mostrando l'effetto della temperatura sul profilo voltammetrico in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. A causa dell'emergenza Covid, che ha ridotto le attività in presenza nel Centro per gran parte dell' anno 2020, non è stato possibile condurre analoghe misure di comparazione in CO<sub>2</sub>. A 480°C, la lega si passiva dopo qualche ciclo come evidenziato dalla presenza del picco di passivazione centrato nella zona fra -0.25V e -0.05V e che tende a diminuire con il numero dei cicli. In generale, la corrente anodica si mantiene a livelli molto più bassi che nel caso della lega Inconel 617, indicando la formazione di un film molto protettivo che inibisce l'attività elettrocatalitica del materiale per la reazione di decomposizione anodica del carbonato. La formazione di un film di passività molto stabile e protettivo è presumibilmente dovuta alla elevata presenza di titanio (2.5 %) e alluminio (0.7 %) nella composizione di lega. La stabilità del film inibisce il passaggio di corrente anodica e per questo motivo la corrente anodica varia solo marginalmente con la temperatura. L'esame visivo post-test ha indicato assenza completa di corrosione. In definitiva, la lega Inconel X750 si comporta come un materiale stabile nel tempo, altamente resistente alla corrosione nei carbonati fusi in atmosfera di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a causa della formazione di un film di ossido protettivo e molto stabile, almeno nell' intervallo di temperatura considerato. Questa sua caratteristica lo rende particolarmente interessante per applicazioni strutturali piuttosto che come materiale anodico.

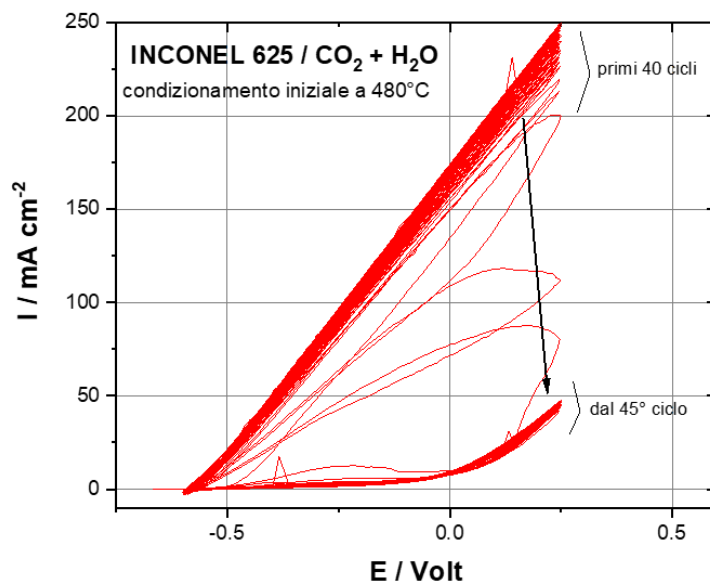


**Figura 23** Comportamento voltammetrico della lega Inconel X750 in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, in funzione della temperatura.

Il comportamento della lega Inconel 625 è riportato nelle Figure 24 e 25. A causa dell' emergenza Covid, che ha ridotto le attività in presenza nel Centro durante gran parte dell' anno 2020, solo le misure in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O sono state completate. Sulla base dei risultati ottenuti lo scorso anno, per rendere più stabile la lega Inconel 625 nei carbonati fusi è stato applicato un trattamento preliminare di passivazione per via elettrochimica tramite una serie di cicli di voltammetria veloce (ciclaggio) che facilitano la formazione di un film di passività protettivo. La Figura 24 riporta il comportamento della lega al trattamento preliminare di passivazione effettuato a 480°C fra -0.6V e +0.25V a 100 mV /s e ripetuto per 100 cicli. Dopo circa 45 cicli, la corrente anodica diminuisce a meno della metà del valore iniziale per poi mantenersi stabile per i successivi cicli rimanenti indicando il raggiungimento di uno stato di passivazione stabile.

La successiva Figura 25 riporta il comportamento elettrochimico della lega Inconel 625 in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O e nell' intervallo di temperatura ridotto a 480-520°C. La lega mostra buona resistenza alla corrosione solo a 480 e 500°C, come suggerito dal profilo voltammetrico che si mantiene stabile e riproducibile al variare del numero dei cicli. Al contrario, a 520°C si osserva che a partire dal terzo ciclo la corrente anodica crolla a valori trascurabili. Per questo motivo, temperature superiori a 520°C non sono state esaminate. L' esame visivo dopo il test a 520°C ha confermato corrosione dell' elettrodo mostrando una sua quasi completa disintegrazione. È probabile che il film di passività prodotto artificialmente durante il ciclaggio veloce iniziale conferisca solo una protezione temporanea al materiale.

In definitiva, la lega Inconel 625 non appare un materiale idoneo per la realizzazione di anodi stabili in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, confermando in tal senso il risultato dello scorso anno. Tuttavia, va tenuto presente che l' Inconel 625, a differenza delle leghe Inconel precedenti, è una lega ampiamente utilizzata in molti settori industriali, e pertanto facilmente reperibile sul mercato. Di conseguenza, pur non essendo il miglior materiale da considerare, può apparire opportuno valutare se esistano delle condizioni particolari in cui tale lega possa essere utilizzata in carbonato fuso. Ad esempio, l' applicazione in elettrodi di grande sviluppo superficiale (e quindi poco polarizzati) appare un modo praticabile per migliorarne la stabilità anodica nei carbonati fusi. Come materiale strutturale, la lega mostra una sufficiente resistenza alla corrosione a 480°C e 500°C in assenza di polarizzazione. Semplici test di immersione condotti, sempre in assenza di polarizzazione, hanno mostrato una buona stabilità anche alle temperature superiori. Tuttavia, ulteriori e più approfondite indagini appaiono necessarie per valutarne la stabilità nel tempo a temperature superiori a 500°C. Per motivi legati all' emergenza Covid, non è stato possibile approfondire ulteriormente questi ultimi aspetti.



**Figura 24** Comportamento voltammetrico della lega Inconel 625 a 480°C in CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, durante il trattamento di passivazione iniziale (ciclaggio veloce ripetuto per 100 cicli).

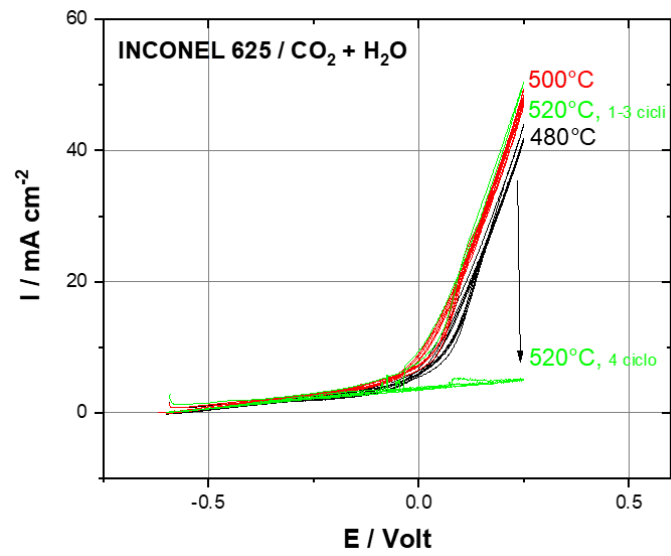


Figura 25 Comportamento voltammetrico della lega Inconel 625 in  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in funzione della temperatura.

### 3 Conclusioni

Durante il secondo anno di attività di ricerca sull' elettrolisi ad alta temperatura (MCEC) è stato effettuato un test di 1000 h su una cella a carbonati fusi di superficie attiva  $81 \text{ cm}^2$  operante in elettrolisi. Test di questo tipo sono di fondamentale importanza sia del punto di vista bibliografico, poiché la letteratura sulle MCEC è carente di studi di durabilità soprattutto se effettuati su celle di taglia significativa, sia perché lo studio della durata di vita e dei meccanismi di degrado di cella permette di poter comprendere quali sono le problematiche e di poter agire per migliorare questa tecnologia rendendola più efficienti e duratura nel tempo.

Per il test è stata utilizzata una composizione che simula una condizione reale di utilizzo e diverse densità di corrente. I risultati indicano che la tensione di cella durante il test tende ad aumentare gradualmente, come previsto, tuttavia, alcune fluttuazioni della tensione compaiono durante il test, ed aumentano con l'avanzare della prova. Tramite gli spettri di impedenza elettrochimica, è stato possibile anche possibile evidenziare e misurare l'aumento della resistenza interna nel tempo. Entrambi questi fenomeni sono principalmente attribuiti alla perdita di elettrolita. Tra le 500 h e le 600 h, si è verificato un guasto che ha determinato una mancanza di alimentazione elettrica alla stazione di prova di circa 50 h, che ha causato un deficit dei gas di alimentazione con conseguente deterioramento delle performance elettrochimiche. Questo fenomeno ha causato un aumento del degrado di cella, che è stato parzialmente mitigato aggiungendo 0,6 g di elettrolita. La velocità di degrado di cella, misurata in uno stage della prova precedente allo *shortage* elettrico, risulta essere di  $0.043 \text{ mV/h}$ . Comparando questo dato con i dati presenti in letteratura si può affermare che l'aumento della tensione di cella è inversamente proporzionale alle sue dimensioni. Nonostante la letteratura su questi argomenti risulti ancora carente, negli ultimi anni lo sviluppo di processi di elettrolisi/co-elettrolisi in carbonati fusi sta riscuotendo un interesse sempre crescente in campo energetico/ambientale per la produzione di idrogeno, combustibili gassosi e cattura/conversione della  $\text{CO}_2$  con elettricità di origine rinnovabile, rendendo questa tecnologia particolarmente appetibile in vista di una produzione distribuita di idrogeno, agendo contestualmente da "bilanciatore" della rete elettrica nella prospettiva di una maggiore penetrazione delle FER non programmabili.

Per quanto riguarda l'attività di elettrolisi a bassa temperatura, la sperimentazione effettuata durante il secondo anno del progetto ha permesso di individuare alcuni materiali metallici commerciali che appaiono idonei per un uso continuo e stabile nei carbonati fusi nell' intervallo di temperatura  $480\text{-}540^\circ\text{C}$  in ambienti di elettrolisi di riferimento, ovvero contenenti elevate quantità di  $\text{CO}_2$  e vapore.

In particolare, il titanio Grado 1 e la lega Inconel X750 appaiono particolarmente interessanti per applicazioni come materiali strutturali per la loro spiccata tendenza alla passivazione in ambienti umidi di  $\text{CO}_2$  e conseguente alta resistenza alla corrosione nei carbonati fusi. L' elevato contenuto di Al e Ti può spiegare la accentuata tendenza alla passivazione della lega X750.

La lega Inconel 617, con il suo più moderato contenuto di Ti e Al, appare il materiale con la miglior combinazione di proprietà catalitiche e resistenza alla corrosione anodica. È il materiale più idoneo fra quelli studiati per la realizzazione di anodi dimensionalmente stabili anche durante il passaggio di elevate correnti anodiche, rimanendo al contempo sufficientemente inerti alla corrosione sia in  $\text{CO}_2$  che in  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

La lega Inconel 625 ha mostrato una resistenza alla corrosione anodica sensibilmente inferiore all' Inconel 617 e all' Inconel X750, probabilmente a causa del suo ridotto contenuto di Ti e Al. Se sottoposta ad elevata polarizzazione, ha mostrato una sufficiente stabilità come anodo solo nell' intervallo  $480\text{-}500^\circ\text{C}$ . Tuttavia, è una lega che potrebbe essere presa in considerazione come anodo in celle di elettrolisi caratterizzate da anodi di grandi dimensioni ovvero sovradimensionati (e quindi scarsamente polarizzati) rispetto al catodo. In tali condizioni, la stabilità della lega sembrerebbe migliorare prospettandone l'utilizzo come anodo sufficientemente stabile fino a  $540^\circ\text{C}$ . In assenza di polarizzazione, la lega sembra mostrare una buona resistenza alla corrosione in tutto l' intervallo di temperature considerato, anche se ulteriori indagini di conferma appaiono necessarie.



## Riferimenti bibliografici

1. MiSe\_Piano Nazionale Integrato per l'energia ed il clima- Dicembre 2019- [https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/PNIEC\\_finale\\_17012020.pdf](https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/PNIEC_finale_17012020.pdf)
2. IRENA. Innovation landscape brief: Renewable Power-to-Hydrogen. 2019
3. M. Della Pietra, S.J. McPhail, S. Prabhakar , U. Desideri, S.W. Nam, V. Cigolotti, “ Accelerated test for MCFC button cells: First findings”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (2016) doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.021>
4. Hu L. *Molten Carbonate Fuel Cells for Electrolysis*. KTH Royal Institute of Technology, 2016
5. Hu L, Rexed I, Lindbergh G, Lagergren C. Electrochemical performance of Reversible Molten Carbonate Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12323–9. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.144>.
6. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in the Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). *Faraday Discuss* 2015;182:493–509. doi:<https://doi.org/10.1039/C5FD00011D>.
7. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the Ni porous electrode for hydrogen production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). *J Electrochem Soc* 2015;162:F1020--F1028. doi:<https://doi.org/10.1149/2.0491509jes>.
8. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Operating the nickel electrode with hydrogen-lean gases in the Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC). *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18692–8. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.037>.
9. Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell. *J Phys Chem C* 2016;120:13427–33. doi:<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04417>.
10. S. H. White, U.M. Twardoch, “The electrochemical behavior of solutions of ternary alkali carbonate mixture equilibrated with carbon dioxide-water mixtures at 460°C”, *Electrochimica Acta*, 29(3) (1984), 349-359;
11. S. Frangini, C. Felici, P. Tarquini, “A novel process for solar hydrogen production based on water electrolysis in alkali molten carbonates”, *ECS Transactions*, &1(22) (2014), 13-25;
12. D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, “Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in molten carbonates”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(23) (2014), 12330-12339;
13. J. M. Young, A. Mondal, T. A. Barckholtz, G. Kiss, L. Koziol, A. Z. Panagiotopoulos, “Predicting chemical reaction equilibria in molten carbonate fuel cells via molecular simulations”, *AIChE J.*, 2020 e16988; 14
14. L. Suski, “Equilibrium thermodynamic aspects of the molten carbonate fuel cell”, *Thermochimica Acta*, 245 (1994), 57-67;

## Appendice: richiami sugli equilibri acido-base e di idrolisi nei carbonati fusi

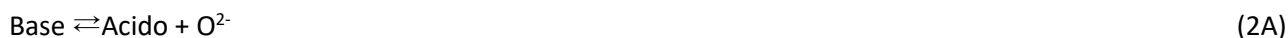
Il vapore non è una specie chimicamente inerte nei confronti dei carbonati fusi, ma tende a reagire rapidamente con il sale (così come la CO<sub>2</sub>) instaurando degli equilibri chimici di natura acido-base (idrolisi) che modificano la composizione del carbonato di partenza e di conseguenza, potenzialmente, anche la sua azione corrosiva nei confronti di metalli e leghe. Più in dettaglio, a causa di questa reattività con CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, il carbonato evolve nel tempo in un sistema chimico più complesso da quello di partenza, potendo trasformarsi in una miscela binaria carbonato-ossido nel caso di atmosfera di sola CO<sub>2</sub> ovvero in una miscela quaternaria costituita da carbonato-ossido-idrossido-bicarbonato nel caso di CO<sub>2</sub>-vapore. I rapporti di concentrazione fra queste varie specie ovviamente cambiano con la temperatura e la concentrazione di H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> a contatto con il sale. In base a considerazioni termodinamiche, va sottolineato che utilizzare un'atmosfera di solo vapore non ha molto senso in quanto il vapore indurrebbe una progressiva trasformazione completa del carbonato fuso in idrossido con una velocità di conversione tanto maggiore quanto più alta è la temperatura [13]. Per questo motivo, la presenza di CO<sub>2</sub> è da ritenersi sempre necessaria nei processi di elettrolisi a carbonati fusi al fine di mantenere in equilibrio e soprattutto preponderante la presenza di carbonato nel sale fuso. Si richiamano qui di seguito alcuni semplici concetti ed equilibri acido-base che si applicano ai carbonati fusi.

I carbonati fusi sono solventi liquidi ionici aprotici costituiti da cationi semplici e dall'ossianione carbonato, ovvero da un anione complesso contenente ossigeno. Nitrati, nitriti e solfati sono altri esempi di sali che similmente ai carbonati sono costituiti da ossianioni.

In accordo con la teoria acido-base di Brønsted, nei solventi protici come l'acqua gli equilibri acido-base sono reazioni di trasferimento di protoni che avvengono fra una specie acida e una specie basica e rappresentabili come :



Reazioni di trasferimento sono comuni anche nei solventi aprotici contenenti ossianioni come i carbonati. In questo caso le reazioni di trasferimento coinvolgono lo ione ossido. In accordo con le teorie acido-base sviluppate da Lux e Flood per tali solventi, queste reazioni sono da considerarsi degli equilibri acido-base dove la specie acida è accettore e la specie basica è donatrice di ioni ossido, rispettivamente. Nei solventi di tipo Lux-Flood l'equilibrio è rappresentabile come segue:



Similmente alle soluzioni acquose anche i carbonati fusi tendono ad auto-dissociarsi. La reazione di auto-dissociazione dei carbonati dipende dalla temperatura ed opera con un meccanismo acido-base che procede in accordo a:



In base alla definizione di Lux e Flood, in questa reazione la CO<sub>2</sub> rappresenta la specie acida e il carbonato è la specie basica. La relativa costante di equilibrio (Kd) è:

$$K_d = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (4A)$$

Pertanto, operare in atmosfera di CO<sub>2</sub> significa mantenere il sale nella sua forma acida in quanto la presenza di CO<sub>2</sub> in atmosfera sposta l'equilibrio a sinistra riducendo al minimo la quantità di ioni ossido presenti nel fuso.

In presenza di vapor acqueo, l'idrolisi del carbonato è una ulteriore reazione di tipo acido-base che entra in gioco. La reazione di auto-dissociazione del carbonato va pertanto in equilibrio con la reazione di idrolisi. Complessivamente, si ha il seguente equilibrio multiplo da considerare:



La relativa costante di idrolisi ( $K_h$ ) della reazione (6A) è data da:

$$K_h = \frac{a_{CO_2} a_{OH^-}^2}{a_{H_2O} a_{CO_3^{2-}}} \quad (7A)$$

Le formule per calcolare le costanti di equilibrio  $K_d$  e  $K_h$  nel sale ternario  $Li_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ - $K_2CO_3$  in funzione della temperatura sono state ricavate dal lavoro di Suski [14] e riportate nella Tabella 1A seguente:

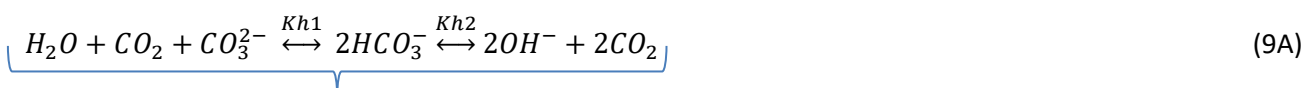
**Tabella 1A – Dati termodinamici per le reazioni di autodissociazione e di idrolisi del carbonato ternario eutettico. Fonte: [14].**

| equilibrio acido-base     | $\lg K \times T/1000$ ( T in Kelvin) |
|---------------------------|--------------------------------------|
| Auto-dissociazione, $K_d$ | $-13.53 + 0.007T$                    |
| Idrolisi, $K_h$           | $-5.70 + 0.002T$                     |

Ad esempio, a 500°C, si ottiene  $K_d = 3.16 \times 10^{-11}$  e  $K_h = 4.26 \times 10^{-6}$ . Il confronto dei valori indica che  $H_2O$  è un acido molto più forte di  $CO_2$  per cui l'equilibrio (6A) risulterà spostato a destra favorendo la idrolisi del carbonato con formazione di idrossido. Così, ad esempio, in atmosfera di  $CO_2/H_2O$  con  $CO_2 = 0.5$  atm e  $H_2O = 0.5$  atm, la quantità di idrossido presente nel carbonato è stimabile intorno allo 0.2 mol%. Inoltre, la presenza delle due specie acide ai lati opposti dell'equilibrio indica che l'aggiunta di  $H_2O$  induce la formazione di un sistema tampone acido che, pur mantenendo bassa la concentrazione totale di ioni ossido in equilibrio, ne favorisce una concentrazione stabile in tutta la massa del sale, comprese anche le zone all' interfaccia elettrodo-elettrolita. In aggiunta ai precedenti, la termodinamica suggerisce che ulteriori processi di equilibrio acido-base possono entrare in gioco a temperature inferiori a 600°C, e specialmente in caso di elevate concentrazioni di  $CO_2$  nel gas. In tali condizioni, la  $CO_2$  può spostare la reazione (6A) verso sinistra favorendo la formazione di bicarbonato ovvero del prodotto intermedio di idrolisi in accordo a:



per cui l'intero processo di idrolisi del carbonato appare costituito da due reazioni in serie come segue:



$$K_h = K_{h1} * K_{h2}$$

A titolo di esempio, la Figura 1A riporta l'andamento delle costanti di equilibrio  $K_{h1}$  e  $K_h$  per il sale  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in funzione della temperatura nell'intervallo fra 450 e 700°C, calcolati con il software HSC Chemistry 10. Si può osservare chiaramente che la costante di idrolisi parziale  $K_{h1}$  (formazione di bicarbonato) decade di quasi un'ordine di grandezza nel passare da 480 a 540°C indicando così che la stabilità del bicarbonato diminuisce velocemente con la temperatura e che la sua concentrazione diventa minoritaria rispetto allo ione idrossido a temperature superiori ai 530-540°C.

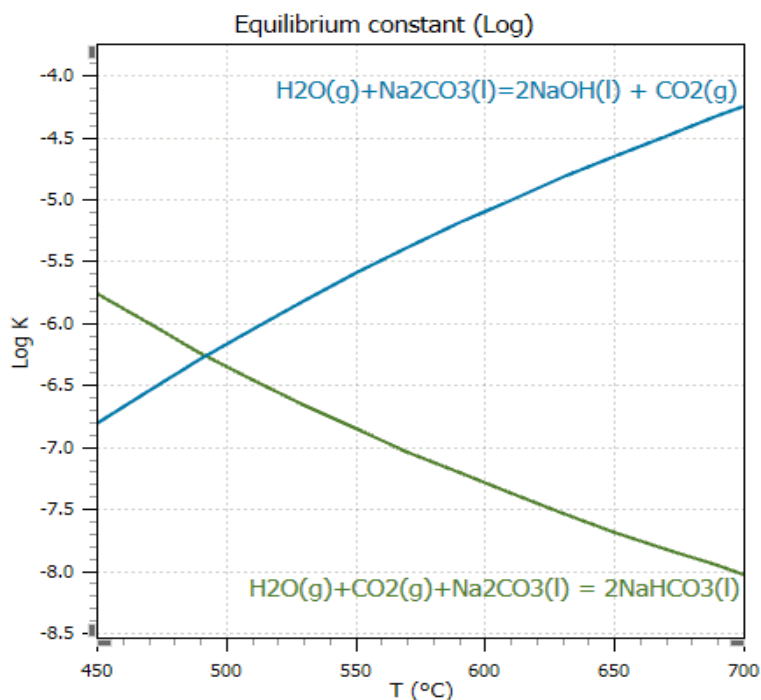


Figura 1A Andamento delle costanti di equilibrio  $K_{h1}$  e  $K_h$  in funzione della temperatura.

Al contrario, la costante di idrolisi  $K_h$  (formazione di idrossido) aumenta con la temperatura e la formazione di idrossido comincia a diventare prevalente sul bicarbonato oltre i 490-500°C. L'effetto della temperatura si spiega considerando che la reazione di formazione di idrossido (reazione (6A)) è endotermica, mentre al contrario il prodotto della reazione di idrolisi parziale (bicarbonato) è esotermico. A  $T > 540^\circ\text{C}$ , l'eq. (8A) diventa trascurabile e l'unico processo di idrolisi di cui tener conto è di nuovo quello dell'eq. (6A).

Al fine di acquisire informazioni utili per il terzo anno di attività, una campagna preliminare di prove di elettrolisi è stata condotta realizzando una cella a vasca non-compartmentata (ovvero senza separatore) costruita con materiali ed elettrodi resistenti alla corrosione da carbonato fuso. Nella cella sono stati immersi elettrodi di oro di uguale forma e dimensioni (lamine di  $15\text{ cm}^2$ ). Il contenitore è un crogiolo di allumina contenente circa 400 grammi di sale eutettico ternario  $(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})_2\text{CO}_3$ . Per la quasi totalità delle prove, la cella è stata alimentata facendo fluire nel sale una miscela equimolare di  $\text{CO}_2$  e vapore, con portata 30 +30 ml/min, per un totale di 60 ml/min. Alcune prove di bianco sono state condotte in presenza di sola  $\text{CO}_2$ , ad un flusso di 30 ml/min. Le prove di elettrolisi sono state condotte tramite misure di polarizzazione, acquisendo le curve tensione / corrente fra 0.8 e 1.7 Volt in un intervallo di temperature fra 490 e 550°C. I risultati sono mostrati nella Fig. 2A. La figura mostra che la corrente di elettrolisi aumenta sensibilmente a partire da 1.2 V, cresce quindi proporzionalmente fino a 1.4V e mostra una tendenza ad accelerare oltre 1.4 V. Questo andamento può essere interpretato assumendo che a potenziali inferiori a 1.4 Volt, si abbia prevalentemente elettrolisi del solo vapor acqueo con formazione di idrogeno, mentre a potenziali superiori si abbia co-elettrolisi di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  con formazione di idrogeno e CO (syngas). La prova di bianco a 490°C

(gas=solo CO<sub>2</sub>) conferma questa ipotesi mostrando chiaramente che la CO<sub>2</sub> rimane sostanzialmente inerte fino a 1.4Volt ed inizia a scaricarsi all' elettrodo solo a potenziali superiori.

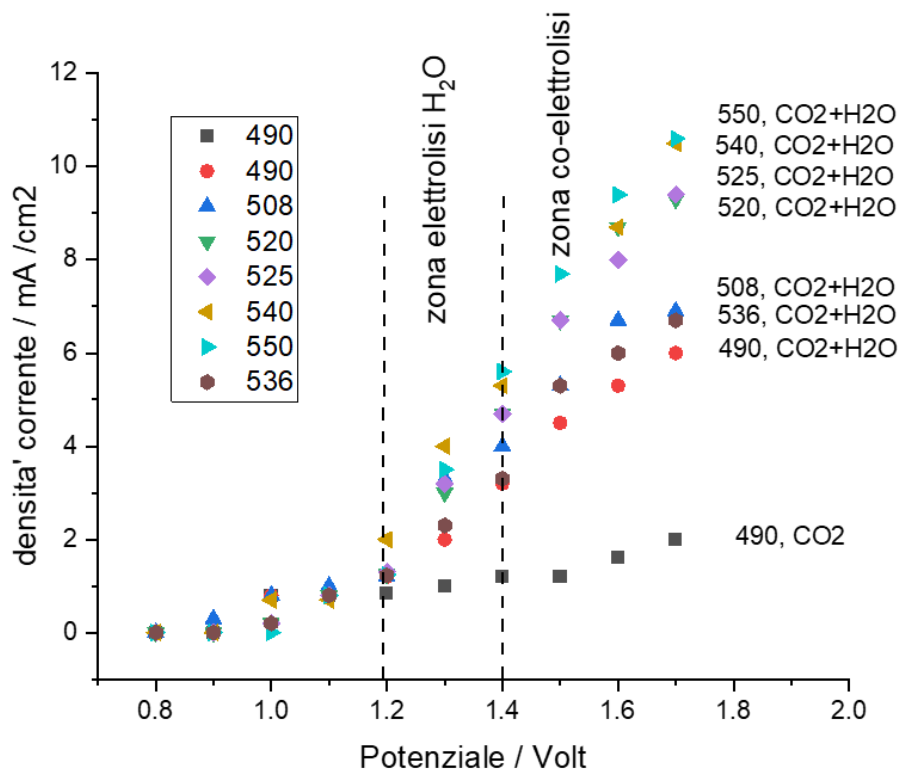


Fig 2A – Prove di elettrolisi: curve tensione/corrente in carbonato eutettico ternario fra 490 e 550°C in flusso di CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O (30+30 ml/min). A 490°C, è riportata anche una curva tensione/corrente ottenuta in sola CO<sub>2</sub> (prova di bianco).