



## Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di un set-up sperimentale per lo studio di catalizzatori metallici allo stato fuso per il riutilizzo dell'anidride carbonica, il reforming del gas naturale e del coke

Lisi N, Dikonimos T, Buonocore F

Report RdS/PAR2016/191

REALIZZAZIONE DI UN SET-UP SPERIMENTALE PER LO STUDIO DI CATALIZZATORI METALLICI ALLO STATO FUSO  
PER IL RIUTILIZZO DELL'ANIDRIDE CARBONICA, IL REFORMING DEL GAS NATURALE E DEL COKE

Lisi N., Dikonimos T., Buonocore F. (ENEA)

Settembre2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.1 - Materiali 'low cost' e innovativi per processi di decarbonizzazione e rigenerazione di sorbenti di CO<sub>2</sub>

Task c.1.1 - Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio: Catalizzatori metallici allo stato fuso per il riutilizzo della CO<sub>2</sub>, il reforming del gas naturale e del coke

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

## Indice

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO.....                                             | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....                                      | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DEI SISTEMI SPERIMENTALI .....              | 6  |
| 2.1 REATTORE CVD CON RISCALDAMENTO COASSIALE .....        | 6  |
| 2.2 REATTORE CVD CON RISCALDAMENTO DI TIPO INDUTTIVO..... | 8  |
| 3 ATTIVITÀ FUTURE .....                                   | 9  |
| 4 BREVE BIBLIOGRAFIA .....                                | 10 |

## Sommario

L'obiettivo di questa attività nell'arco di vita del progetto, è lo studio della reazione del reforming del metano attraverso catalizzatori fusi; l'utilizzo di catalizzatori metallici allo stato fuso per la cattura della CO<sub>2</sub> porta anche alla valorizzazione del carbonio che si viene a sequestrare come grafite. Inoltre, viste le alte temperature in gioco, questo studio può essere inquadrato in una possibile implementazione di tecnologie CCUS nel campo della produzione di ghisa in altoforno.

In questa annualità si è posto come obiettivo l'implementazione di un sistema sperimentale per lo studio dei processi descritti su una scala ridotta. Tale sistema permetterà di eseguire, nella prossima annualità, tests sperimentali reforming di etanolo (o altri liquidi) e/o metano per la produzione di H<sub>2</sub> e la crescita di strutture carboniose e sintesi di nuovi materiali catalitici a base di Fe e Ca per il reforming del toluene (o altra molecola modello di TAR) e la contemporanea separazione della CO<sub>2</sub>.

## 1 Introduzione

La grafite, l'allotropo stabile del carbonio a condizioni standard, è un materiale con caratteristiche chimiche, termiche e meccaniche estreme. La grafite è costituita da pile di piani atomici di grafene ed ha caratteristiche e proprietà fortemente anisotrope, dovute all'energia di legame, elevata ( $sp^2$ ) lungo il piano del grafene e debole ( $\pi$ ) nella direzione perpendicolare. La grafite ha caratteristiche chimico fisiche uniche e trova applicazione in molti ambiti industriali, dove i principali per volumi di produzione, sono: come materiale per elettrodi, come refrattario e per la formazione di composti intercalari per immagazzinamento di energia (batterie), etc.. Attualmente l'utilizzo per elettrodi e refrattari coinvolge il 95% della grafite, mentre meno del 5% riguarda gli anodi per le batterie al litio. Si prevede che per le batterie al litio nel settore della mobilità elettrica, saranno richieste ingenti quantità di grafite di qualità e microstruttura controllate. E' abbastanza scarsa in natura ed è stata inserita nella lista dei CRW (Critical Raw Materials dell'Unione Europea). Le caratteristiche della grafite naturale sono molto variabili, generalmente amorfa o microcristallina, in forma mono-cristallina è estremamente rara, laddove cristalli naturali di dimensione elevata (~5mm) sono molto poco frequenti e ristretti ad un solo sito al mondo (Ticonderoga, US). La grafite sintetizzata per pirolisi da coke minerario e pece è oggi utilizzata soprattutto per la fabbricazione di elettrodi per processi di fusione ad arco dell'acciaio (mulini per riciclo) ed ha quindi caratteristiche idonee all'applicazione. Data l'anisotropia della struttura della grafite, le caratteristiche strutturali sono ottimizzate per aumentare per la conducibilità elettrica e ridurre la corrosione dovuta agli archi voltaici e all'ossidazione (presenta i piani reticolari o grafeni disordinati, scarsamente cristallini e disposti in maniera concentrica). Non sono quindi grafiti utili per la formazione reversibile di composti intercalari e quindi per l'impiego negli anodi delle batterie agli ioni di Litio, che richiedono grafiti di tipo "flake" con piani aperti, regolarmente impilati e disposti a "pettine". Un altro tipo di grafite di sintesi, la kish graphite [1], è prodotta (in realtà è un sottoprodotto) per segregazione del carbonio disciolto durante il raffreddamento dell'acciaio negli altiforni. Questa grafite di sintesi può avere ottime proprietà cristalline ("flake"), ben superiori a quelle della grafite naturale.

Il processo di segregazione nei bagni di metallo fuso è stato studiato dagli anni 60 [2]. Sembra che la formazione della grafite risulti da un processo di nucleazione di volume all'interno del bagno di fusione, ma poi questa rimane di fatto segregata sulla superficie, per la sua bassa densità, durante il raffreddamento. Metalli come Ferro e Nickel mostrano questo tipo di effetto. Anche se questi metalli non sono portati alla fusione, la formazione di film superficiali carboniosi e grafitici di elevata cristallinità era stata osservata e riportata in letteratura molto prima del recente interesse sul grafene [3]. Sui metalli che non possono disciogliere carbonio in quantità sufficiente, come il Rame, si osserva la formazione di un film carbonioso che ne passiva la superficie e che conduce all'interruzione della crescita [4]. Questa passivazione progressiva è alla base delle tecniche di produzione del grafene per CVD, ed è stata osservata anche su metalli allo stato fuso [5]. L'utilizzo di bagni fusi di metallo per la produzione di grafite/grafene presenta quindi un duplice aspetto:

1) Metalli che possono disciogliere quantità elevate di carbonio: Fe, Ni, Co (fondono rispettivamente a 1538°C, 1455°C e 1495°C). Le fasi grafitiche si possono formare all'interno del bagno di fusione durante il raffreddamento, se rapido, e sulla superficie se il processo di raffreddamento è lento, la qualità cristallina della grafite prodotta è tanto migliore tanto più questo processo è lento. Si può pensare di abbassare le temperature di processo rispetto al caso del metallo puro, utilizzando leghe con metalli basso fondenti. Però il comportamento di leghe di questo tipo, rispetto agli effetti della presenza di carbonio disciolto, è sovente ignoto e deve essere studiato e valutato caso per caso. La segregazione di fasi grafitiche cristalline può avere un rendimento elevato se i gas di processo (p.e. Coke gas, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> vengono fatti gorgogliare e sono disciolti nel metallo fuso e le fasi grafitiche sono raccolte sulla superficie del bagno stesso.

2) Metalli che non disciogliono il carbonio. Cu, In, Ga (fondono a 1085°C, 156°C e 30°C). In questo caso il processo di formazione del carbonio è un processo di superficie e rimanda al caso noto di crescita del grafene sulla superficie di metalli fusi. La formazione di film superficiali di carbonio nella forma di grafene di ottima qualità cristallina avviene già a temperature dell'ordine di 1000°C (1100°C nel caso del rame). Nel caso del rame, si può abbassare la temperatura di processo utilizzando leghe invece del metallo puro, ma

rimane il fatto che i film carboniosi tendono ad esprimere una struttura amorfa e non cristallina al di sotto dei 1000°C. A seguito della crescita, la superficie del metallo fuso rimane passivata dalla presenza del film di grafene e questo deve quindi essere rimosso meccanicamente per evitare la fine del processo. Si può pensare di agire con uno “skimmer”, con il trasferimento del grafene su altri substrati (esiste a riguardo un brevetto ENEA, Italiano [6]), oppure in altro modo, per esempio soffiando via il materiale accumulato in superficie per produrre “fiocchi” di grafene. In quest’ultimo caso il processo può avere un rendimento più elevato rispetto ai due precedenti. In questo caso, se i gas di processo vengono fatti gorgogliare nel metallo fuso, non si disciolgono, quindi ci aspettiamo la segregazione di fasi grafitiche molto disordinate nel volume ed il loro successivo galleggiamento.

In entrambi i casi però ci troviamo di fronte a processi di “reforming” catalitico dei gas di processo che presentano le seguenti caratteristiche:

- A) Il catalizzatore non viene mai passivato o disattivato, dato che la fase passivante solida si separa naturalmente per galleggiamento.
- B) La fase passivante solida grafitica, nelle sue diverse cristallinità, non deve essere smaltita, ma è un prodotto di elevato valore con molteplici applicazioni in ambiti di valore strategico (riciclo materiali, elettrificazione della mobilità, immagazzinamento dell’energia, materiale strutturale, produzione di grafene per esfoliazione)
- C) La produzione di grafite costituisce un processo di sequestro definitivo, in una forma stabile ed utile, del carbonio con un elevato potenziale di de-carbonizzazione dell’economia.

## 2 Descrizione dei sistemi sperimentali

Il PAR 2016 si pone come obiettivo preliminare l’implementazione di sistemi sperimentali che permettano lo studio di due processi distinti di crescita di grafite su metalli fusi. Tali attività sono descritte nella sezione “Attività future” da condursi nel PAR2017.

Sono stati quindi implementati due piccoli sistemi per implementare i due processi di crescita della grafite, ottenuti modificando due sistemi sperimentali già in funzione presso il centro ENEA di Casaccia ed utilizzati per la crescita del grafene e dei materiali a base carbonio in genere. I sistemi sono stati modificati per consentire di aumentare la temperatura di esercizio senza compromettere l’integrità e le caratteristiche di esercizio, in termini di pulizia e prestazioni. La sperimentazione deve infatti essere condotta sotto vuoto oppure in flusso di gas inerte puro per evitare l’ossidazione dei metalli e dei materiali carboniosi.

Il sistema realizzato deve permettere la realizzazione di un **catalizzatore costituito da un foglio sottile di metallo fuso sopra una superficie di metallo refrattario allo stato solido oppure pochi grammi di metallo allo stato fuso in un crogiolo di allumina**. Per questo scopo sono stati modificati due sistemi sperimentali già destinati alla crescita del grafene e del carbonio in genere.

### 2.1 Reattore CVD con riscaldamento coassiale

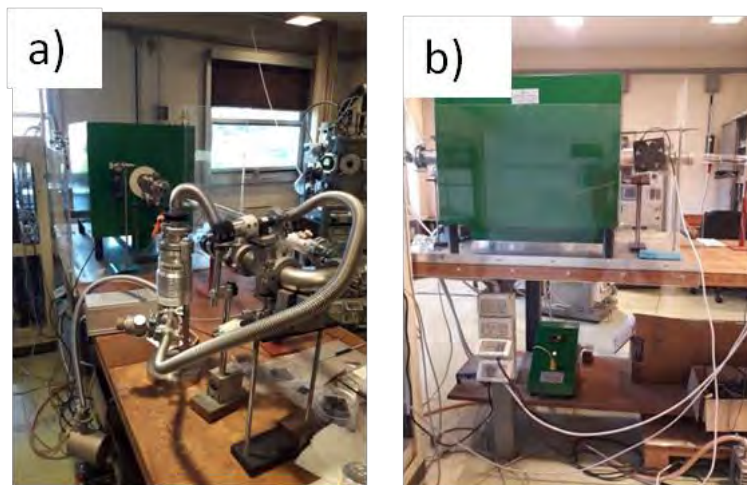
Il reattore in quarzo/allumina basato sul riscaldamento da parte di una fornace termica di tipo coassiale è stato soggetto ad un sostanziale upgrade per poter aumentare temperatura del punto di lavoro, dato che la fornace precedentemente utilizzata era in grado di operare fino alla temperatura di 1080°C. Il nuovo forno tubolare (Figura 1 (a-b)), realizzato dalla ditta Forni De Marco su specifiche ENEA, è invece in grado di operare con continuità fino alla temperatura di 1200°C, sufficiente per portare a fusione fogli di rame (ad anche alcune leghe di nickel). Il forno è stato disegnato per ottenere il riscaldamento uniforme ed omogeneo nella zona centrale (10cm,  $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

La nuova fornace tubolare a muffola, visibile in verde nella figura 1, è dotata di un controller di temperatura separato e di un sistema di raffreddamento dell’elettronica di controllo che le permette di operare con continuità nell’arco della giornata. Il controllo della temperatura avviene mediante un controller digitale che misura la temperatura mediante una idonea termocoppia posta direttamente nella zona di interesse, laddove si realizzano i processi di crescita.

La termocoppia è quindi posta all’interno del forno ma esternamente alla camera tubolare di reazione (che è schematizzata in figura 2)). Sono state quindi realizzate delle calibrazioni ponendo una seconda

termocoppia all'interno della camera del CVD, proprio dove viene posta la slitta porta-campioni. Le misure hanno dimostrato che esiste (a causa del flusso termico lungo il tubo di allumina che funge da schermo interno, in figura 2)) una differenza di circa 10°C tra l'esterno del tubo di reazione ed il suo centro. Tale differenza è stata poi confermata calibrando l'impostazione del controller di temperatura (1095°C) con la fusione di un foglio di rame (1084.6°C). Si è poi verificata l'uniformità assiale del riscaldamento, e si è dimostrata in linea con le specifiche (14cm,  $\pm 3^\circ\text{C}$ ), anche se occorre notare che la presenza dei vari elementi del CVD (p.e. schermi in allumina e slitta porta-campioni) è chiaramente destinata a modificare i flussi termici locali e le temperature di reazione, possibilmente nella direzione di una maggiore omogeneità.

In questo sistema i substrati di crescita possono essere mantenuti in condizione di alto vuoto/atmosfera controllata mentre i diversi gas precursori vengono immessi nella camera di reazione. Questo sistema è stato oggetto di lungo studio da parte dell'ENEA [7] che ha permesso di abbattere la contaminazione di quarzo da parte del tubo della fornace: un problema ubiquo per la crescita CVD del grafene. Con alcuni accorgimenti, esemplificati dall'aggiunta di barriere per schermare i vapori di contaminazione (barriere di allumina e di un metallo refrattario) il sistema può operare a temperature di esercizio più elevate rispetto a sistemi più tradizionali, che sono limitati dalla temperatura di ricristallizzazione del quarzo in presenza di contaminanti superficiali.

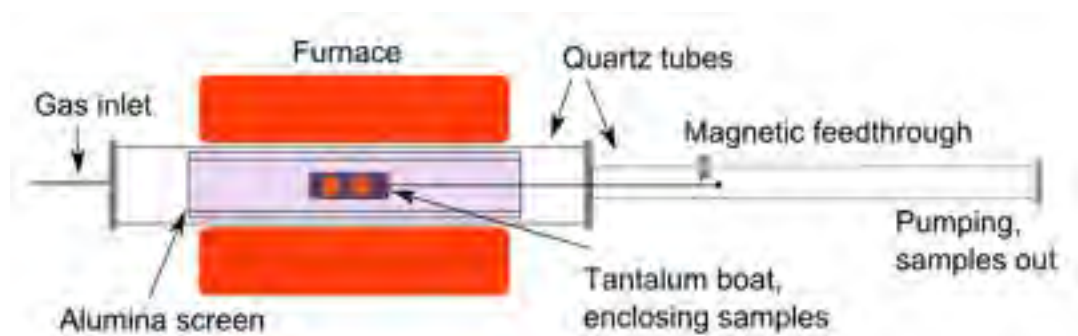


**Figura 1 Immagine fotografica del reattore, che mostra la nuova fornace in grado di raggiungere la temperatura di 1200°C.**

Tutto il sistema di distribuzione dei gas e di alto vuoto (in Figura 1 (a) è visibile anche la piccola pompa Turbo Molecolare) è stato ereditato dal sistema precedente.

Il sistema di distribuzione, basato su un controllo digitale dei flussi di tipo Mass Flow, permette di introdurre in camera con elevata precisione diversi precursori contenenti carbonio, sia in forma di gas sia in forma di vapori di liquidi (in condizioni SATP), mediante gorgogliatori pressurizzati in Argon. In particolare il gas metano (flussi da 0.1 a 1000scm) e vapori di Etanolo, Piridina, Toluene ed altri. Si possono poi inserire in camera gas  $\text{H}_2$ , Ar, He ed  $\text{N}_2$  come gas di reazione o carrier gas.

Il sistema appena descritto è concettualmente semplice (solo riscaldamento termico) e permette l'inserimento e l'estrazione dei campioni in zona calda grazie all'adozione di passanti magnetici senza la rottura delle condizioni di alto vuoto, ma difficilmente può essere utilizzato per la sperimentazione su metalli di tipo massivo, e portati a fusione in un crogiolo. Lo schema semplificato del reattore è riportato nella Figura 2.



**Figura 2 Schema semplificato del reattore CVD con riscaldamento coassiale**

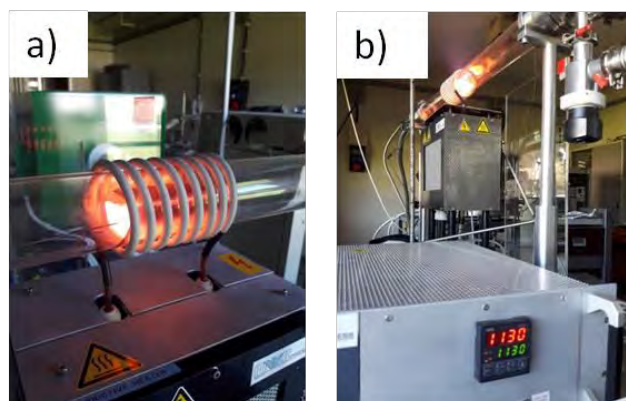
In particolare l'intero reattore è riscaldato coassialmente dalla fornace su una lunghezza di 70cm, quindi tutte le sue parti sono sottoposte a temperature elevate, ed quindi è difficile realizzare un sistema per far gorgogliare i gas di processo nel crogiolo contenente il bagno di fusione. Inoltre la camera esterna in quarzo ha un diametro di 6cm mentre lo schermo interno di allumina di 3cm, e vi sono quindi difficoltà geometriche per ospitare un crogiolo idoneo per la sperimentazione su metalli massivi.

Per questo tipo di sperimentazione è stato quindi modificato un secondo sistema dettagliato nella seguente sezione.

## 2.2 Reattore CVD con riscaldamento di tipo induttivo

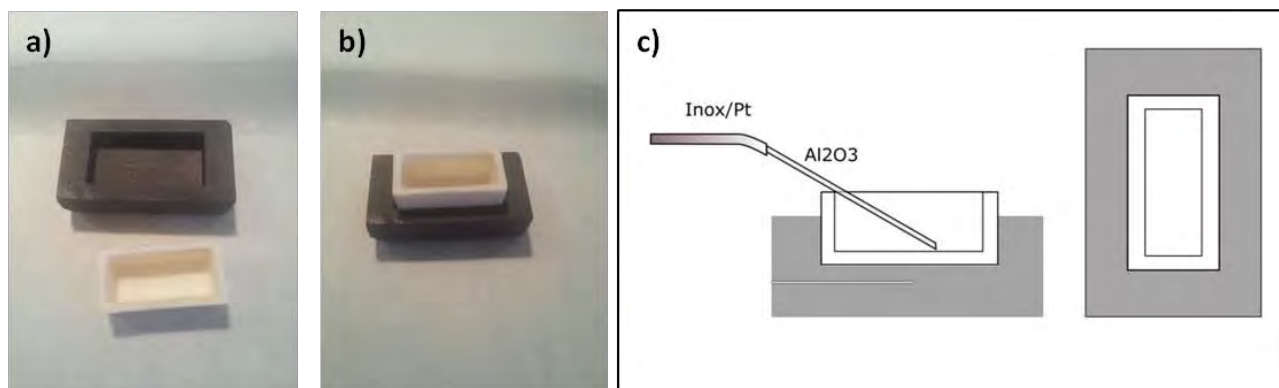
Per questo tipo di sperimentazione è stato modificato un secondo sistema, già utilizzato per la crescita di film di grafene nell'ambito di applicazioni di tipo PV. Un particolare del sistema CVD con riscaldamento a induzione mentre opera a 1130°C è mostrato in Figura 3, ma sono state collaudate temperature di 1200°C. Il sistema condivide l'apparato per la distribuzione dei gas di processo descritto nel paragrafo precedente: mediante un sistema di valvole, il flusso dei vari gas e vapori di processo può essere indirizzato in ognuno dei due sistemi CVD.

La temperatura è misurata all'interno del suscettore stesso mediante una idonea termocoppia. Anche questo secondo sistema si basa sul concetto di una camera tubolare in quarzo a tenuta ermetica (alto vuoto) al cui interno vengono fatti fluire i gas di processo. In questo caso però il riscaldamento non avviene ad opera di una fornace esterna, ma di una antenna coassiale raffreddata ad acqua, eccitata a radiofrequenza, che riscalda un suscettore di grafite per effetto delle correnti parassite (induzione EM). Il riscaldamento induttivo porta ad alta temperatura solo il suscettore, mentre il resto del sistema rimane freddo, con una serie di benefici: ridotta contaminazione, superamento dei limiti termici di alcuni dei materiali utilizzati, rapidità di riscaldamento e raffreddamento. Notiamo anche che modificando il solo suscettore, per esempio utilizzandone uno di dimensioni minori realizzato in materiale refrattario metallico, che quindi presenta una resistività minore e una minore superficie di scambio termico e irraggiamento, si possono raggiungere temperature molto più elevate, limitate solo dalla potenza disponibile (attualmente 3kW). Il sistema è dotato di un controller che regola la potenza applicata per il riscaldamento in base al segnale di una termocoppia posta direttamente all'interno del suscettore di grafite, e permette quindi un controllo molto accurato della temperatura.



**Figura 3 Particolare del reattore CVD: camera tubolare in quarzo a tenuta ermetica**

Il sistema è stato modificato per permettere anche la sperimentazione relativa alle crescite di grafite/grafene sul bagno fuso in forma massiva. In particolare è stato realizzato un crogiolo in grafite dotato di un “liner” di ossido di alluminio (visibile in Figura 4 (a – b)), tale da portare a fusione metalli e leghe che reagiscono con la grafite. E’ stato disegnato, ed è al momento in corso di realizzazione un sistema per gorgogliare gas precursori dal fondo del crogiolo direttamente nel bagno di metallo fuso, secondo lo schema riportato in Figura 4(c). L’apparato opererà in maniera compatibile con il reattore basato sul riscaldamento induttivo, in particolare sarà compatibile con le dimensioni ed i vincoli termici imposti dai materiali e dalle geometrie e permetterà un accurato controllo termico e di atmosfera di processo (assenza di ossigeno ed altre contaminazioni).



**Figura 4 (a-b) uovo crogiolo in grafite con liner di allumina; (c) Schema di crogiolo in grafite con liner corrodato da gorgogliatore**

### 3 Attività future

Le prove future di crescita sono da condursi nel PAR 2017 grazie all’implementazione delle modifiche appena descritte e riguardano due processi distinti per lo studio della crescita di grafite in presenza di metalli fusi.

Nel primo processo il catalizzatore sarà costituito da un sottile strato di metallo catalizzatore, portato a fusione mentre in contatto diretto sopra una superficie di metallo refrattario con esso immiscibile (p.e. fogli sottili di Rame e Nickel, con l’eventuale aggiunta di Stagno, su placchette di Molibdeno e Tungsteno). La superficie del metallo refrattario serve a formare una sorta di crogiolo con geometria panare, che, a causa delle interazioni superficiali evita la formazione di un menisco eccessivamente pronunciato quando il metallo viene portato a fusione. Il metallo refrattario non deve quindi svolgere una azione chimica nel processo di crescita, ma esclusivamente fisica, tale da confinare il sottile strato di metallo fuso. Le barrette di supporto sono necessarie solo per evitare la formazione di “gocce” dovute alla tensione superficiale del bagno di fusione. Grazie a questo accorgimento, già validato da risultati sperimentali preliminari non

riportati in questo rapporto, si può esplorare ed analizzare la crescita di Grafene/Grafite su superficie con aree tipiche dell'ordine di  $1\text{cm}^2$ , senza la necessità di portare a fusione quantità rilevanti di materiale.

Nel secondo approccio, invece, si cercherà di studiare il processo di nucleazione e crescita della grafite in metalli fusi di tipo massivo, portati alla temperatura di fusione in un idoneo crogiolo. Per questo secondo approccio, si ipotizza anche il gorgogliamento dei gas di processo dal fondo del bagno di fusione nel metallo fuso secondo lo schema riportato nel paragrafo precedente.

In conclusione, grazie all'upgrade di questi sistemi sperimentali verranno effettuate alcune crescite di prova utilizzando fogli sottili e quantità massive di metallo catalizzatore, in combinazione con Stagno o altri metallo in grado di ridurre la temperatura di fusione.

A titolo di esempio riportiamo qua sotto i diagrammi di stato di Nickel, Stagno e Carbonio. Nella figura 5a) si può notare come la temperatura di fusione si abbassa all'aumentare della frazione di Stagno nel Nickel, raggiungendo un minimo di circa  $1200^\circ\text{C}$  quando la frazione è del 20%. In figura 5b) invece possiamo vedere il classico diagramma di fase Ni-carbonio, da cui si nota la capacità del Ni di disciogliere carbonio e quindi di segregare grafite. Il concetto che esploreremo nelle future attività sperimentali sarà quello di abbassare le temperature della figura 5b, utilizzando leghe Ni-Sn.

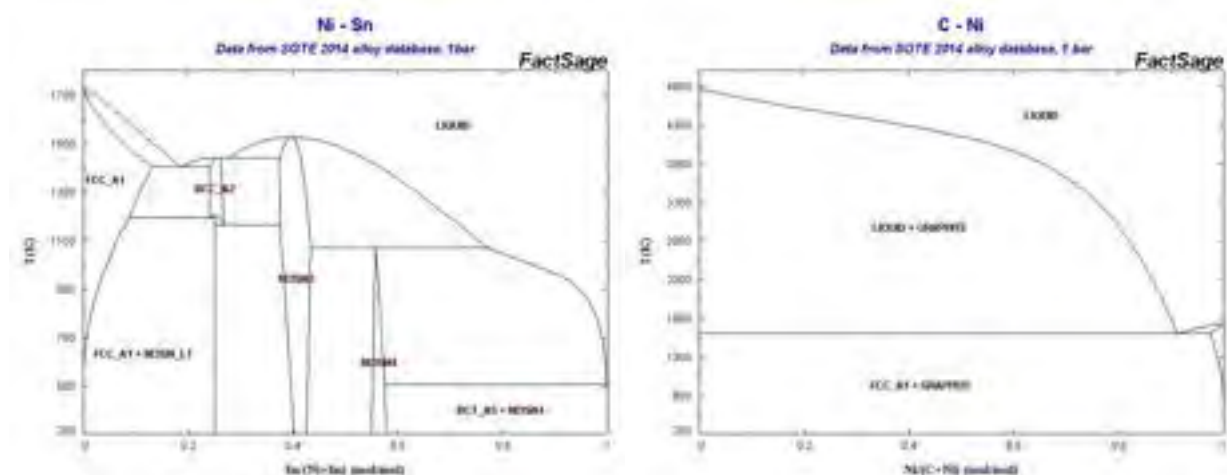


Figura 5. A sinistra 5) il diagramma di stato della lega Ni/Sn mentre a destra quello del Ni-C

## 4 Breve bibliografia

- [1] THE FORMATION OF KISH GRAPHITE, S. Liu and CARL R. LOPER, JR., Carbon, 1991, Vol. 29, pp. 547-555.
- [2] GROWTH AND CHARACTERIZATION OF GRAPHITE SINGLE CRYSTALS, S. B. AUSTERMAN, S. M. MYRON and f. W. WAGNER, Carbon, 1967, Vol. 5, pp. 549-557.
- [3] GROWTH OF SINGLE-CRYSTAL GRAPHITE BY PYROLYSIS OF ACETYLENE OVER METALS, A. E. B. PRESLAND, P. L. WALKER, Carbon, 1969, Vol.7, pp. 1-8.
- [4] Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Xuesong Li et al. Science, 2009, 324, pp. 1312-1314
- [5] Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts, S. Amini, et al. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2010, 108, 094321
- [6] Processo Continuo per la Crescita e l'Estrazione del Grafene dalla Superficie Catalitica di un Bagno di Metallo Fuso, Lisi Nicola, Giorgi Rossella, Buonocore Francesco, Dikonimos Theodoros, RM2013A000509
- [7] Contamination-free graphene by chemical vapor deposition in quartz furnaces; Nicola Lisi, Theodoros Dikonimos, Francesco Buonocore, Martina Pittori, Raffaello Mazzaro, Rita Rizzoli, Sergio Marras, Andrea Capasso; Scientific Reports volume 7, Article number: 9927 (2017)