

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Sintesi di nanoparticelle composite
con morfologia avanzata mediante
condensazione in atmosfera inerte o reattiva**

Relatore:

Prof. Luca Pasquini

Presentata da:

Nicola Patelli

Correlatore:

Dott. Marco Calizzi

Sessione III

Anno Accademico 2014/2015

Sommario

Uno dei concetti chiave dell'impiego della nanotecnologia è quello dell'ingegnerizzazione dei materiali alla nano-scala. Si procede così alla realizzazione di materiali aventi morfologia, struttura e composizione ottimizzate per migliorarne specifiche proprietà in maniera controllata.

In questo lavoro sono stati realizzati campioni nanoparticellari a base di magnesio con la tecnica (R-)IGC (*Reactive or Inert Gas Condensation*) allo scopo di studiare come l'atmosfera nella quale vengono sintetizzati ne influenzi le proprietà morfologiche e strutturali, al fine di poterne controllare la crescita per impieghi specifici.

In particolare, si sono voluti analizzare i risultati ottenuti in diverse situazioni: nel caso in cui la sintesi avvenga in un'atmosfera contenente una piccola concentrazione di ossigeno e nel caso della coevaporazione di magnesio e titanio in atmosfera inerte o contenente idrogeno.

I campioni sono poi stati analizzati dal punto di vista morfologico, composizionale e strutturale mediante microscopia a scansione elettronica e diffrazione a raggi X. È stato mostrato che la presenza controllata di ossigeno durante la sintesi permette di realizzare strutture *core-shell* di dimensione media 40nm e che la co-evaporazione di magnesio e titanio permette la sintesi di nanoparticelle di dimensioni medie anche inferiori ai 12nm. La presenza di idrogeno durante l'evaporazione permette inoltre di crescere nanoparticelle contenenti idruro di titanio senza dover ricorrere ad una idrurazione successiva.

Le proprietà termodinamiche e cinetiche di (de)-idrurazione dei campioni sintetizzati sono state misurate utilizzando sia un apparato barometrico Sievert, sia effettuando un'analisi direttamente nel sito di crescita.

I campioni realizzati non mostrano una termodinamica significativamente diversa da quella del magnesio bulk, mentre le cinetiche dei processi di assorbimento e desorbimento risultano notevolmente più rapide.

Indice

Introduzione	1
1 Il mondo delle nanoparticelle	3
1.1 Nano-Arte	3
1.2 Nanoparticelle "cattive"	5
1.3 Nanoparticelle "buone"	7
2 Idrogeno: un vettore di energia pulita	9
2.1 Verso un'economia dell'Idrogeno	9
2.2 I metodi per lo stoccaggio dell'Idrogeno	10
2.2.1 Contenimento fisico	10
2.2.2 Fisisorbimento	12
2.2.3 Chemisorbimento	14
3 Il sistema metallo-idrogeno	17
3.1 Gli idruri metallici	17
3.2 Diagramma di fase	17
3.3 Termodinamica	19
3.4 Cinetica	22
3.5 Magnesio e Idruro di Magnesio	25
4 Il sistema idruo nanostrutturato	29
4.1 L'effetto della nanostruttura	29
4.2 L'effetto dello strain: la struttura core-shell	33

4.3	L'effetto della presenza di atomi sostituzionali	37
4.4	L'effetto dei catalizzatori	38
4.5	Il sistema Mg – Ti nanostrutturato	40
4.5.1	Nanoparticelle di Mg e coarsening della microstruttura	42
5	Sintesi di Nanoparticelle:	
	l'apparato (R-)IGC	45
5.1	Principio di funzionamento	45
5.1.1	Stadio 1: Evaporazione e vapore sovrasaturato	45
5.1.2	Stadio 2: Nucleazione	46
5.1.3	Stadio 3: Crescita delle nanoparticelle	49
5.2	Apparato sperimentale	50
5.3	Sintesi dei campioni	52
5.3.1	Operazioni preliminari	52
5.3.2	Immissione del gas	53
5.4	Evaporazione e Raccolta	54
6	Caratterizzazione morfologica e strutturale	55
6.1	Microscopia elettronica a scansione	55
6.1.1	FE-SEM: Elettroni Secondari, Backscattered e Raggi X	56
6.2	Diffrazione di Raggi X	59
7	Misure di assorbimento di H₂	63
7.1	L'apparato manometrico Sievert	64
7.1.1	Il banco Sievert HSA	66
8	Analisi dei campioni e Risultati	69
8.1	Campione cresciuto in atmosfera contenente O ₂	70
8.1.1	MgO#1	70
8.2	Campioni cresciuti in atmosfera inerte	74
8.2.1	MgTi#2	74
8.2.2	Mg-Ti#3	79
8.3	Campioni cresciuti in atmosfera contenente H ₂	84
8.3.1	Mg-Ti-H#4	84

<i>INDICE</i>	iii
8.3.2 Mg-Ti-H#5	90
9 Conclusioni	93
Appendices	99
A	101
Bibliografia	107

Introduzione

Uno dei concetti chiave dell'impiego della nanotecnologia è quello dell'ingegnerizzazione dei materiali alla nano-scala. Si procede così alla realizzazione di materiali aventi morfologia, struttura e composizione ottimizzate per migliorarne specifiche proprietà in maniera controllata.

In questo lavoro di tesi l'obiettivo è quello di studiare gli effetti dell'atmosfera all'interno della quale le nanoparticelle vengono sintetizzate sulla loro morfologia e struttura e di verificarne le conseguenze sulla termodinamica e la cinetica delle trasformazioni di assorbimento e desorbimento di idrogeno in vista in una applicazione di questi materiali come metodo di stoccaggio di questo vettore di energia rinnovabile.

Nel **primo capitolo** si guarda alle nanoparticelle con uno sguardo critico, domandandosi dapprima se esse siano qualcosa di esclusivamente nocivo per poi scoprirne le enormi potenzialità in campi che spaziano dall'arte, a tecniche per la cura del cancro, alla realizzazione di materiali rinforzati fino anche alla trasmissione ottica delle informazioni.

Nel **secondo capitolo** viene affrontato il problema dell'economia dell'idrogeno, in particolare della sua applicabilità come vettore di energia rinnovabile nella realizzazione di un sistema di trasporto su ruote. L'attenzione si sposta quindi sui requisiti che un sistema di stoccaggio di idrogeno dovrebbe soddisfare per essere implementabile su un veicolo e sulle tecniche di immagazzinamento, analizzandole criticamente.

Nel **terzo capitolo** viene approfondito l'argomento dello stoccaggio di idrogeno allo stato solido, in particolare negli idruri metallici di cui viene studiata la termodinamica e la cinetica. Alla fine del capitolo viene discusso il sistema idruro di magnesio che, per la sua elevata capacità di immagazzinamento sembra essere un ottimo candidato per lo

stoccaggio di idrogeno allo stato solido. Di questo sistema vengono esaminati i limiti che ne impediscono l'impiego.

Nel **quarto capitolo** vengono proposte alcune strade percorribili per il miglioramento delle proprietà termodinamiche e cinetiche del magnesio. In particolare vengono discussi gli effetti della nanostrutturazione, dello strain, della presenza nel reticolo cristallino di atomi sostituzionali e di catalizzatori. Infine viene introdotto Mg – Ti descrivendo gli effetti positivi della presenza del titanio sulla riduzione della taglia delle nanoparticelle e come catalizzatore.

Il **quinto capitolo** è dedicato alla presentazione della tecnica di sintesi di nanoparticelle utilizzata, la (R-)IGC, una variante della *Inert Gas Condensation* che prevede l'introduzione di un gas reattivo (da cui *Reactive-IGC*) in fase di crescita del campione.

Nel **sesto capitolo** sono presentate brevemente le tecniche di caratterizzazione morfologica e strutturale usate, cioè la microscopia a scansione elettronica e la diffrazione a raggi X.

Nel **settimo capitolo** è descritto il funzionamento dell'apparato strumentale utilizzato per la misura delle proprietà termodinamiche e cinetiche delle reazioni di (de)idratazione dei campioni prodotti: il banco Sievert.

Nell'**ottavo capitolo** sono presentati i risultati delle misure di caratterizzazione morfologica e strutturale e sono messe in relazione alle proprietà dei campioni sintetizzati.

Infine nel **nono ed ultimo capitolo** sono presentate le conclusioni.

Capitolo 1

Il mondo delle nanoparticelle

“Undoubtedly, philosophers are in the right when they tell us that nothing is great or little otherwise than by comparison.”

J. Swift, *Gulliver's Travels*

1.1 Nano-Arte

Nonostante sia convinzione diffusa che solo recentemente la scienza abbia scoperto il mondo delle nanoparticelle, in realtà se ne trovano sorprendenti applicazioni risalenti a tempi ben più remoti. Un notevole esempio di si trova nella coppa di Licurgo, mostrata in Figura 1.1, una delle più famose coppe diatreta romane. La particolarità unica di questo reperto riguarda la preparazione dell'impasto per il vetro nel quale sono state disperse nanoparticelle d'oro e d'argento ottenendo un materiale dicroico, ossia un vetro che appare verde se visto in luce riflessa, ma che appare rosso se osservato in luce trasmessa, cioè spostando la fonte di illuminazione all'interno della coppa.

Questo fenomeno è dovuto all'insorgenza di eccitazioni collettive delle cariche elettroniche di valenza all'interno delle nanoparticelle. Quando la radiazione elettromagnetica incide sulle nanoparticelle induce infatti un momento di dipolo oscillante. Queste oscillazioni sono dette *Localized Surface Plasmon Resonance* [3] a motivo della loro localizzazione vicino alla superficie della matrice in cui sono immerse le nanoparticelle.



Figura 1.1: Coppa di Licurgo. British Museum. L'immagine a sinistra mostra come appare la coppa in luce riflessa, ad esempio alla luce del sole, mentre la fotografia a destra la rappresenta in luce trasmessa. La coppa rappresenta il mito del Re Licurgo e lo ritrae mentre viene trascinato negli inferi dalla ninfa greca Ambrosia nascosta sotto forma di una vite.

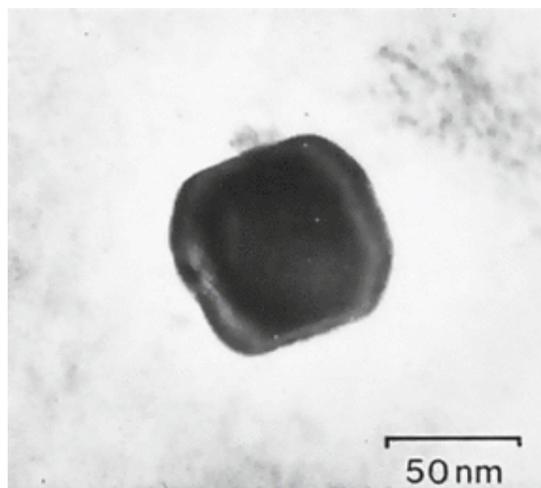


Figura 1.2: Immagine TEM di una particella di lega Au-Ag dispersa nel vetro della coppa di Licurgo.[1, 2]

All'aumentare della dimensione delle nanoparticelle la frequenza di assorbimento risonante si sposta verso il rosso. La teoria dell'interazione della luce con le particelle è stata

formulata da G. Mie nel 1908 [4].

Una tecnica simile è quella utilizzata per la realizzazione delle vetrate di epoca medioevale, come quelle di San Petronio a Bologna (Figura 1.3), che ancora oggi lasciano a bocca aperta i visitatori e gli artigiani di tutto il mondo per i loro meravigliosi colori.



Figura 1.3: Cappella della Croce (XIX) già dei Notai. Le vetrate, su disegno di Michele di Matteo, sono opera di Giacomo da Ulma. Realizzazione tra il 1464 e il 1466.

1.2 Nanoparticelle "cattive"

Oggi una larga fetta dell'opinione pubblica tende a guardare alle nanoparticelle in maniera sospettosa. A questa parola sono infatti spesso quasi esclusivamente associati quei nanoparticolati che contibuiscono all'enorme inquinamento delle aree urbane più trafficate, o le nanopolveri dovute all'usura e alla corrosione di impianti e che sono tra le cause, se soggetti a una esposizione continua, di alcune delle patologie più gravi di questo secolo

(ad esempio in un ambiente lavorativo nel quale non vengono usate le dovute precauzioni [5, 6]).

A motivare ancora di più la ricerca sulle tecniche di monitoraggio della presenza di nanoparticelle nell'aria è il fatto che esse siano difficilmente rilevabili sia perché, per le loro dimensioni, diffondono debolmente la luce incidente, sia perché, per la loro volatilità, a pressione ambiente seguono le linee del flusso di gas che le trasporta non impattando dunque sugli eventuali ostacoli verso i quali vengono sospinte [7].

La pericolosità della massiccia emissione di nanoparticelle nell'aria delle zone urbane a causa dell'attività umana è stata a lungo trascurata, ma negli ultimi anni le ricerche epidemiologiche hanno mostrato l'elevata correlazione tra la mortalità dovuta a malattie cardiopolmonari e la concentrazione di nanoparticolato nell'aria: la vita media, infatti, si riduce sensibilmente se nell'aria che si respira si ha una concentrazione di particelle di diametro inferiore a $2.5\mu m$ superiore a $30\mu g/m^3$ [8].

Parallelamente all'aumento dell'interesse scientifico per applicazioni basate sulle nanotecnologie e lo sviluppo di tecniche per la loro analisi è anche quindi, giustamente, fiorita una approfondita ricerca sugli eventuali rischi per la salute e per l'ambiente dovuti alla loro presenza nell'aria che respiriamo. Gli alveoli dei polmoni sono infatti un eccellente filtro per le nanoparticelle, cosa che ha permesso di capire molto di più sulle abitudini di Otzi, l'uomo del neolitico il cui corpo è stato ritrovato tra i ghiacci delle Alpi Venoste nel 1991: i polmoni di Otzi infatti sono anneriti per la grande quantità di nanoparticelle di carbone che si sono depositate al loro interno a causa della lunga permanenza accanto a focolari aperti [9].

Le nanoparticelle sospese in aria possono agire da veicolo di trasporto per agenti chimici tossici che possono così raggiungere il sistema respiratorio. A motivo delle dimensioni ridotte delle nanoparticelle le proprietà di superficie tendono ad avere una grande rilevanza rispetto a quelle di volume ed è quindi essenziale conoscerle per studiarne l'impatto sulla salute umana. Le nanoparticelle idrofobiche, ad esempio, che si dissolvono facilmente nel tessuto lipidico come gli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) sono difficilmente smaltibili dal corpo e sono cancerogene. [10]

1.3 Nanoparticelle "buone"

La giusta precauzione nell'utilizzo delle nanoparticelle e nello studio dei rischi ad esse collegati non deve essere però causa di una loro demonizzazione. Come per ogni tecnologia, anche per le nanoparticelle esiste una seconda faccia della medaglia, una "faccia" molto più luminosa e promettente.

Si è brevemente parlato, nella sezione precedente, del rischio di insorgenza di gravi malattie e di cancro in soggetti esposti a un'atmosfera con una troppo elevata concentrazione di nanoparticelle. È dunque necessario ricordare il promettente ruolo delle nanoparticelle nella debellazione del cancro e della ricerca al confine tra nanotecnologia e tecnologia farmaceutica.

In Figura 1.4 si può osservare il risultato di una ricerca [11] mirata alla cura del cancro impedendo la divisione delle cellule malate introducendo nel loro nucleo nanoparticelle d'oro. Il trasporto selettivo delle nanoparticelle d'oro (diametro $30nm$) è ottenuto rivestendole in PEG (polyethylene glycol) biconiugato al peptide RGD (arginine-glycine-aspartic acid), noto per favorire l'adesione alla superficie delle cellule cancerose, e un peptide NLS (nuclear localization signal) che permette di trasportare le nanoparticelle nel nucleo di queste cellule. Come si può osservare dalle figure la presenza delle nanoparticelle d'oro impedisce la formazione del ponte citoplasmatico in seguito alla duplicazione del nucleo della cellula (fase A4): le cellule che in assenza di particelle avrebbero dovuto essere due cellule figlie (fase A7) si fondono assieme dando origine a una cellula con due nuclei (fase B7). La presenza di nanoparticelle nel nucleo delle cellule cancerose ne impedisce quindi il completamento della divisione arrestando il progredire del tumore. Questa procedura è altamente non invasiva perchè le nanoparticelle possono essere somministrate in via intravenosa.

Un'altra applicazione medica è la somministrazione locale di farmaci. Rivestendo opportunamente le nanoparticelle è possibile farle aderire alle cellule delle sole zone dove si vuole intervenire con la somministrazione di un farmaco riducendo la dose di farmaci necessaria al trattamento e prevenendo gli altri organi da eventuali danni indesiderati [12].

Le potenzialità per l'impiego di nanoparticelle sono enormi: oltre alle applicazioni in ambito sanitario se ne ritrova utilizzo in campi che vanno dalla produzione di metalli rinforzati per l'industria aereospaziale, all'impiego nella nanoplasmonica per trasmissio-

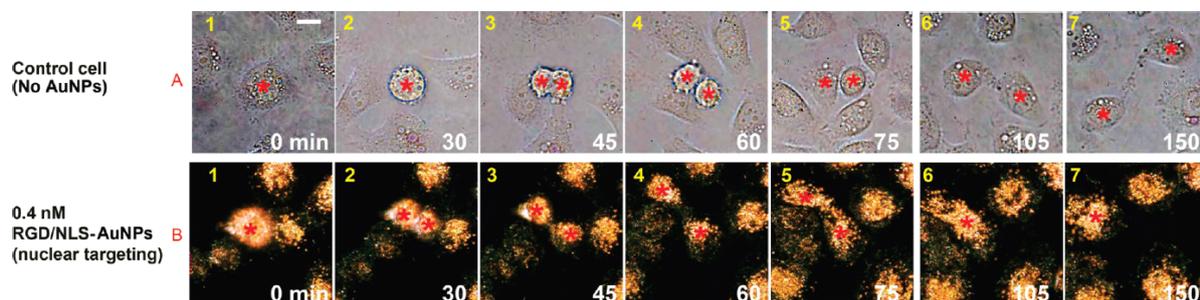


Figura 1.4: Le immagini della divisione di cellule cancerogene in tempo reale mostrano un (B4) apparente arresto della citocinesi seguito dalla formazione di una cellula binucleata (B6, B7) in presenza di 0.4 nM di nanoparticelle specializzate per posizionarsi nel nucleo (RGD/NLS-AuNPs). Gli asterschi rossi indicano i nuclei. Ogni immagine rappresenta una regione quadrata di lato $10\mu\text{m}$. [11].

ne di informazioni utilizzando la luce, nella realizzazione di fotocatalizzatori da sfruttare in ambito sanitario per la depurazione delle acque [13] o in ambito energetico per la produzione di idrogeno.

Nel prossimo capitolo si analizzerà più in dettaglio l'impiego delle nanoparticelle, in particolare di quelle metalliche, nello stoccaggio di idrogeno allo stato solido.

Capitolo 2

Idrogeno: un vettore di energia pulita

2.1 Verso un'economia dell'Idrogeno

La realizzazione di un'economia pulita ed ecocompatibile è la sfida di questo secolo. L'idrogeno è considerato uno dei candidati più promettenti come vettore di energia alternativa ma occorre trovare delle soluzioni alle sfide tecnologiche della produzione, del trasporto e delle celle a combustibile prima di poter realizzare un'economia dell'idrogeno.

Negli ultimi anni sono stati raggiunti importanti traguardi in queste aree di ricerca, ma il problema dello stoccaggio dell'idrogeno costituisce il vero muro che ci separa da una sua implementazione [15], ad esempio, nella realizzazione di un sistema di trasporto su ruote. Perchè questi progetti siano applicabili occorre infatti che la tecnica di stoccaggio di idrogeno utilizzata garantisca prestazioni simili a quelle raggiunte dalle automobili alimentate con idrocarburi (elevata autonomia, tempo di rifornimento, durata, costo economico) senza sacrificare, nel farlo, la sua sicurezza per l'utilizzatore. Il dipartimento americano per l'energia (U.S. Department of Energy, DoE) ha perciò redatto una lista contenente tutti i requisiti minimi che un sistema di stoccaggio per l'idrogeno deve possedere perchè sia possibile prenderlo in considerazione come candidato per l'implementazione su autovettura [16]. In Tabella 2.1 sono riportati alcuni di questi obiettivi.

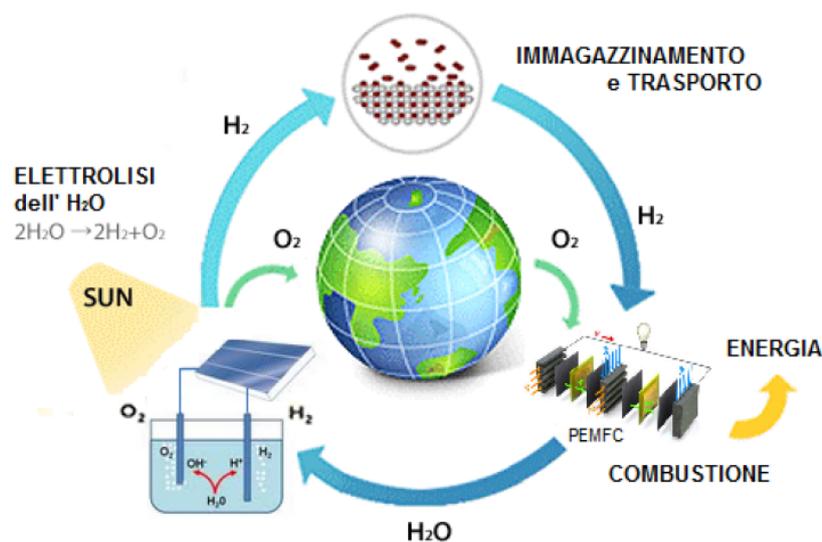


Figura 2.1: L'economia dell'Idrogeno[14].

2.2 I metodi per lo stoccaggio dell'Idrogeno

La sfida dello stoccaggio di idrogeno consiste essenzialmente nella ricerca di un metodo per costringere l'idrogeno nel minor volume possibile utilizzando la più piccola massa e volume di materiale aggiuntivo. Ad oggi sono stati testati molti sistemi di immagazzinamento di idrogeno che possono essere raggruppati nelle tre macro-categorie [18, 17] descritte in questa sezione.

2.2.1 Contenimento fisico

Il primo metodo per l'immagazzinamento dell'idrogeno è il confinamento fisico, ossia l'immagazzinamento dell'idrogeno sotto forma di gas compresso o di liquido. Un serbatoio di gas compresso ha due importanti vantaggi:

1. l'idrogeno gassoso è immediatamente disponibile per l'utilizzo
2. la tecnologia per la costruzione di serbatoi fino a una pressione di $200 \div 300$ bar è matura
3. i serbatoi più moderni possono immagazzinare H_2 fino a 700 bar grazie alla loro struttura multicomposita costituita da una resina di fibre di carbonio per garantire

	Units	2010	2015	Finale
Capacità gravimetrica	wt% di H ₂	4,4	5,5	7,5
Capacità volumetrica	kg di H ₂	0,028	0,04	0,07
Temperatura min/max operativa	°C	-30/50	-40/60	-40/60
Purezza	H ₂	99,97% (secco)		
Tempo di rifornimento (5 kg H ₂)	min	4,2	3,3	2,5

Nota: queste efficienze sono relative a sistemi a livello (cioè includono i serbatoi, le tubature e il sistema di controllo, etc., quindi la capacità di immagazzinamento chimico deve essere più elevato).

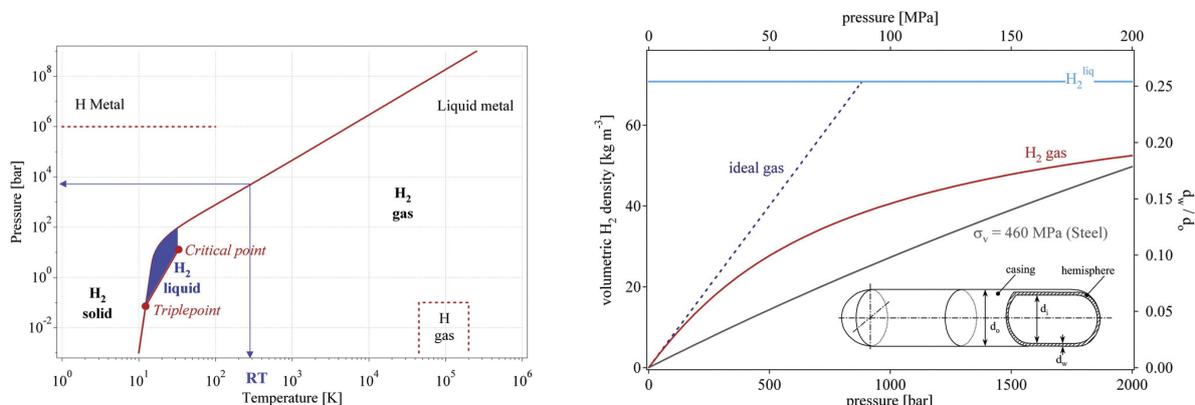
Tabella 2.1: Una selezione degli obiettivi posti dal DOE per lo stoccaggio dell'idrogeno (pubblicati nel 2009) [16, 17].

Temperatura (K)	Pressione (bar)							
	1	10	20	40	100	400	800	1000
200	1,0007	1,0066	1,0134	1,0236	1,0734	1,355	1,753	1,936
300	1,0005	1,0059	1,0117	1,0236	1,0600	1,2530	1,5100	1,6360
400	1,0004	1,0048	1,0096	1,0192	1,0484	1,196	1,388	1,481
500	1,0004	1,0040	1,008	1,016	1,040	1,159	1,311	1,385
600	1,0003	1,0034	1,0068	1,0136	1,034	1,133	1,259	1,320
800	1,0002	1,0026	1,0052	1,0104	1,0259	1,080	1,193	1,237

Tabella 2.2: Fattore di compressibilità $z(T,p)$ per l'idrogeno per una selezione di temperature e pressioni.

la forza tensile necessaria al contenimento, da pareti di contenimento interne in metallo o polimeri che fungono da barriera per la diffusione del gas e da un terzo materiale protettivo più esterno.

La non idealità dell'idrogeno gassoso, che si manifesta in un'eccedenza di volume del gas rispetto a quello previsto dalla legge dei gas perfetti e quantificabile con un fattore di compressibilità $z(T,p)$ dipendente da temperatura e pressione (Tabella 2.2), non permette però il raggiungimento del limite di 70 kg/m³ a temperatura ambiente imposto dal DoE comprimendo il gas. Inoltre i serbatoi compositi sono significativamente più pesanti e questo impone un compromesso tra le capacità gravimetrica e volumetrica.



(a) Diagramma di fase per l'idrogeno. La fase liquida esiste solo tra le linee solide, tra il punto triplo a 21, 2 K e il punto critico a 32 K

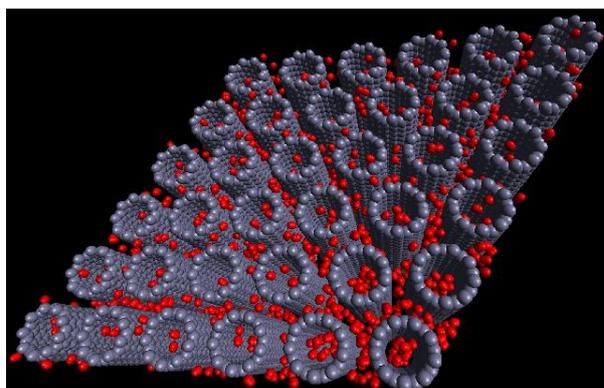
(b) Densità volumetrica dell'idrogeno compresso in funzione della pressione del gas. Il grafico mostra l'andamento per il gas ideale e per l'idrogeno liquido. L'asse a destra mostra il rapporto che deve sussistere tra spessore della parete e diametro esterno del serbatoio cilindrico come funzione della pressione del gas compresso nel caso le pareti siano di acciaio con una forza tensile di 460 MPa.

Figura 2.2: Confinamento fisico [18].

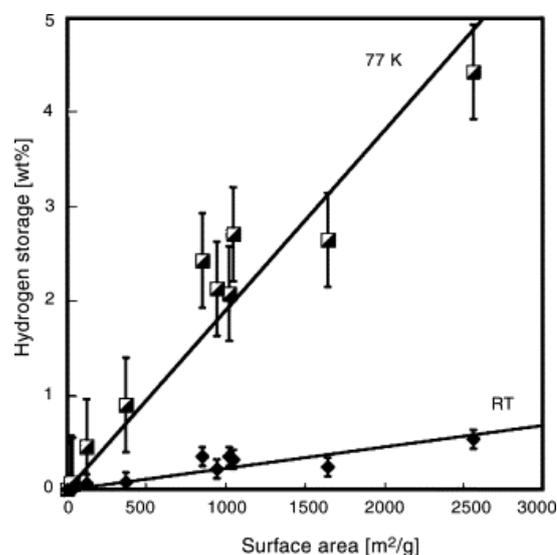
Nemmeno il confinamento sotto forma di idrogeno liquido sembra essere una soluzione realistica al problema. La liquefazione dell'idrogeno a 20 K sembrerebbe soddisfare i criteri del DoE, ma a impedirne l'implementazione sono gli elevati costi di produzione (circa il 30% dell'energia prodotta dal carburante) e i troppi rischi legati al grande numero di meccanismi per la messa in sicurezza dell'impianto.

2.2.2 Fisisorbimento

I legami di Van der Waals sono dovuti a fluttuazioni correlate della polarizzazione di molecole o atomi vicini e sono all'origine del fisisorbimento di gas e molecole sulla superficie di un solido. L'interazione, modellizzata da un potenziale di Lennard-Jones (6-12), è dovuta alla somma di due contributi: un termine attrattivo, che decresce all'aumento della distanza d dalla superficie adsorbente come d^{-6} e un termine repulsivo, proporzionale a d^{-12} . Questo tipo di potenziale presenta un minimo a una distanza di un raggio molecolare dell'adsorbato. L'ordine di grandezza dell'energia corrispondente (0.01 ÷ 0.1 eV) indica, se confrontato con l'energia termica $E_T = k_B T \approx 0.025$ eV, che un significativo



(a) Simulazione di idrogeno gassoso assorbito in un array 10×10 di SWNT in carbonio. L'idrogeno all'interno dei nanotubi ha una più alta densità.[21]



(b) Relazione tra la capacità gravimetrica di immagazzinamento idrogeno e superficie specifica del nanotubo. Il coefficiente angolare della retta di fit è $1.91 \cdot 10^{-3} \text{ wt\% m}^{-2}\text{g}$ [19].

Figura 2.3: Nanotubi a singola parete.

fisisorbimento sarà osservabile solo a basse temperature ($< 273 \text{ K}$) a motivo della debole natura dell'interazione di Van der Waals.

Poichè la massa di adsorbato su un substrato è proporzionale alla superficie dell'adsorbente [19], un materiale ottimizzato per lo stoccaggio di idrogeno che sfrutti il fisisorbimento deve avere un'elevata superficie specifica (superficie per unità di massa). Materiali di questo tipo sono il carbone attivo e i nanotubi di carbonio.

Ciò che rende i nanotubi di carbonio preferibili rispetto al singolo foglio piano di grafene è la sovrapposizione del potenziale dovuto a pareti opposte che esercita una forza maggiore sulle molecole fisisorbite. Dalle analisi effettuate sui nanotubi a parete singola (SWNT) e multipla (MWNT) è emersa una capacità gravimetrica molto inferiore all'1 wt% a temperatura ambiente (nonostante superi il 4 wt% a 77 K) [20] e fortemente dipendente dalla dimensione e dalla morfologia dei nanotubi.

Il problema che impedisce l'impiego di questa classe di materiali, comprendente anche materiali porosi ad elevata superficie specifica, come sistema per lo stoccaggio di idrogeno è la troppa bassa entalpia di adsorbimento ($4 \div 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) rispetto al contributo

entropico dell'idrogeno gassoso a temperatura ambiente (39 kJ mol^{-1}) che ne vincola l'utilizzo a temperature attorno ai 77 K per massimizzare l'efficienza. Nessuno dei sistemi di stoccaggio basati sul fisisorbimento soddisfa i criteri del DoE.

2.2.3 Chemisorbimento

La terza macro-categoria è quella dei materiali che formano un legame chimico con l'idrogeno come gli idruri metallici, gli idruri complessi, le ammine, gli ammidi, il borano di ammonio e, ovviamente, gli idrocarburi. Tra questi, i migliori candidati sono quelli più leggeri (alta capacità gravimetrica) e rapidi nel rilascio di idrogeno.

Il problema della richiesta di un "facile" rilascio di idrogeno da parte di un materiale a cui sia chimicamente legato si traduce però in una difficoltà della reazione inversa, il rifornimento. L'attenzione si è spostata essenzialmente su quei materiali che rilasciano idrogeno endotermicamente, requisito che si traduce anche in un guadagno in termini di sicurezza di un eventuale impianto di stoccaggio così realizzato.

In Figura 2.4 sono mostrate le capacità gravimetrica e volumetrica di numerosi materiali impiegabili per lo stoccaggio di idrogeno. Come si può vedere, gli idruri sono tra i materiali più promettenti e tuttora la ricerca è indirizzata alla modifica delle loro proprietà termodinamiche, cinetiche, morfologiche e strutturali perchè sia possibile impiegarli nella realizzazione di un sistema di stoccaggio di idrogeno che soddisfi tutti i criteri del DoE.

Nel capitolo successivo verrà descritta nel dettaglio la termodinamica e la cinetica del sistema metallo idruro.

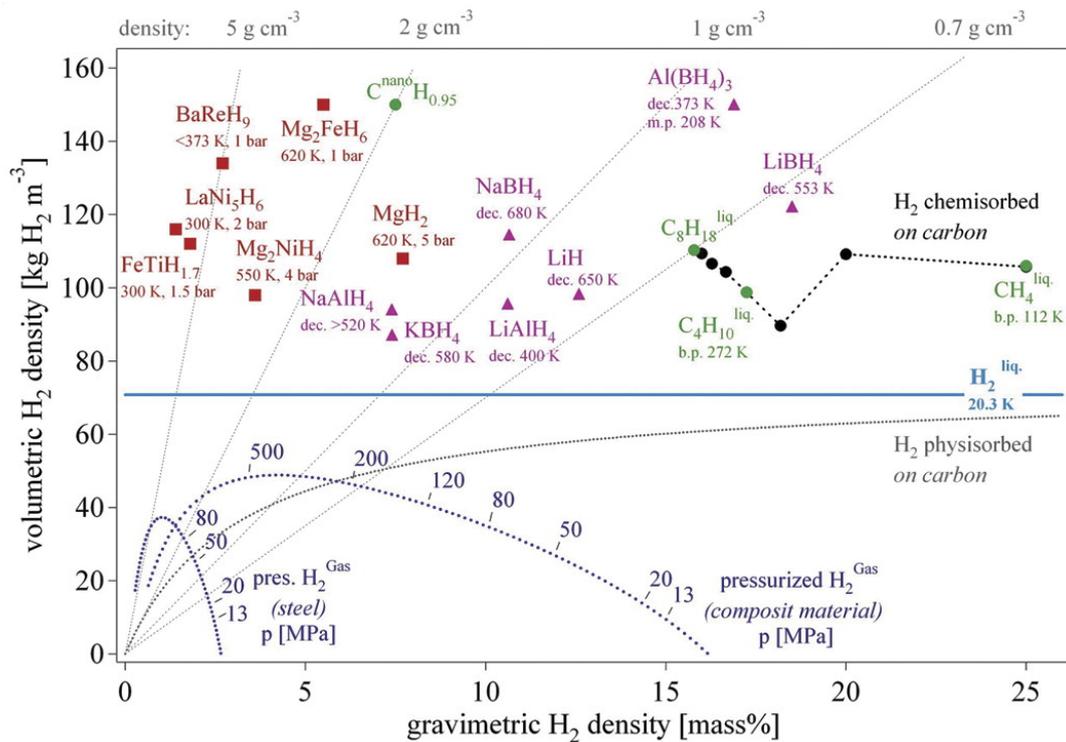


Figura 2.4: Densità volumetrica e gravimetrica di alcuni idruri selezionati. Mg_2FeH_6 ha la maggior densità volumetrica (150 kg m^{-3}) che è più del doppio di quella raggiunta dall'idrogeno liquido. Per un confronto sono mostrati lo stoccaggio di gas compresso confinato in acciaio (forza tensile $\sigma_V = 460 \text{ MPa}$, densità 6000 kg m^{-3}) e in un ipotetico materiale composito ($\sigma_V = 1500 \text{ MPa}$, densità 3000 kg m^{-3}) [18].

Capitolo 3

Il sistema metallo-idrogeno

3.1 Gli idruri metallici

Un idruro metallico è definito come composto tra un metallo ospitante e l'idrogeno. Gli idruri possono essere classificati in tre categorie a seconda della natura del legame tra il metallo e l'idrogeno [22].

3.2 Diagramma di fase

L'idrogeno reagisce con molti metalli e composti così ottenuti, gli idruri metallici, mostrano tipicamente una struttura cristallina in cui gli atomi di idrogeno occupano i siti interstiziali (idruri interstiziali).

La reazione di assorbimento dell'idrogeno può essere descritta in termini di una curva di potenziale unidimensionale [18] schematizzata in Figura 3.1.

1. Lontano dalla superficie l'energia potenziale dell'idrogeno molecolare H_2 è inferiore rispetto a quella di due atomi di idrogeno separati di una quantità pari all'energia di dissociazione $E_{\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}} = 435,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
2. Avvicinandosi alla superficie del metallo la prima interazione attrattiva è quella di Van der Waals che porta a uno stato fisisorbito ($E_{phys} \approx -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a una distanza approssimativamente di un raggio di una molecola di idrogeno ($\approx 0,2 \text{ nm}$).

3. Avvicinandosi alla superficie l'idrogeno deve superare una barriera di potenziale perchè possa essere attivata la dissociazione. L'altezza della barriera dipende dall'elemento di superficie coinvolto.
4. Gli atomi di idrogeno che condividono il loro elettrone con un atomo metallico alla superficie si trovano in uno stato chemisorbito ($E_{chem} \approx -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Questi atomi possono migrare sulla superficie, interagire tra loro, formare fasi superficiali ed eventualmente penetrare nel metallo dove diffonderanno nei siti interstiziali del reticolo metallico.

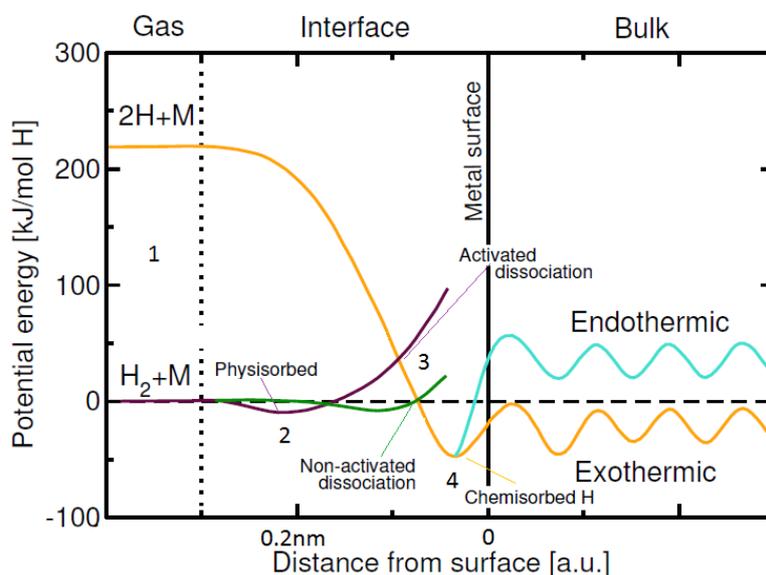


Figura 3.1: Curva di potenziale unidimensionale semplificata che descrive il processo di assorbimento di idrogeno in un metallo.

Una piccola frazione ($H/M \lesssim 0,1$) di idrogeno può essere dissolta nel metallo a formare una soluzione solida (fase α) e il reticolo cristallino si espande, con buona approssimazione, proporzionalmente alla concentrazione di idrogeno. Al di sotto di una temperatura critica T_C la fase α può coesistere con la fase idruro, o fase β , se la concentrazione all'interno del reticolo aumenta ($H/M \gtrsim 0,1$). Questo significa che esiste un gap di miscibilità in cui il sistema si separa nelle due fasi α e β . Spesso la variazione di volume dovuta alla presenza di questa seconda fase corrisponde al 10 ÷ 20% del volume del reticolo: ci si aspetta dunque la comparsa di uno stress all'interfaccia tra le due fasi che può portare all'infragilirsi del materiale. Alla situazione di coesistenza tra le due fasi

è associata una pressione di equilibrio, o di *plateau*, come si può vedere in Figura 3.2, che non cambia fino a idrurazione/deidrurazione completa del sistema.

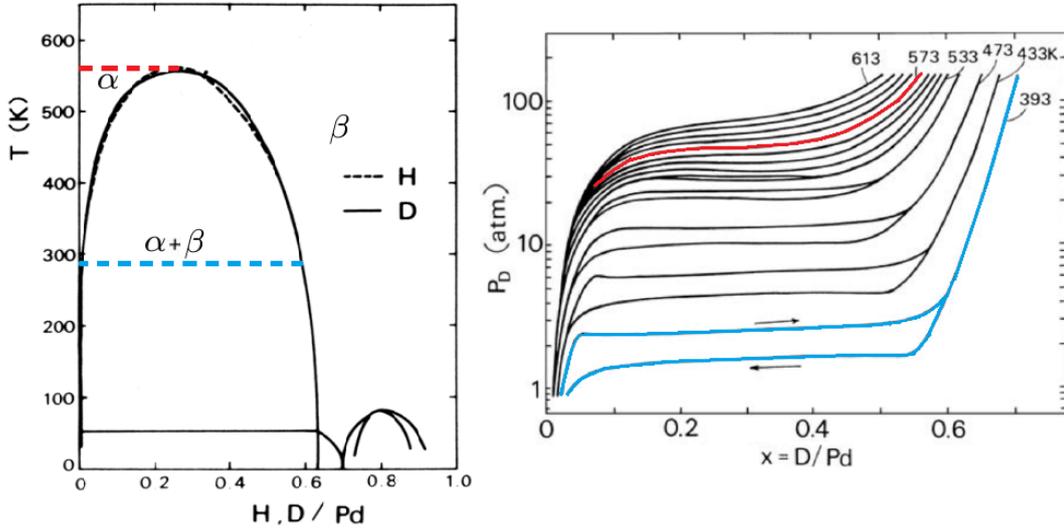
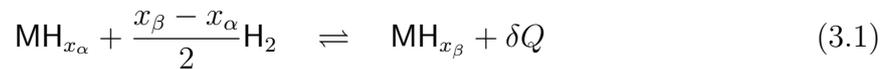


Figura 3.2: A sinistra, diagramma di fase per i sistemi Pd – H e Pd – D: gli effetti dell'isotopo sono molto piccoli e la linea del solvus è simile nei due casi [23]. A destra, sono mostrate le isoterme pressione composizione (PCIs) del sistema Pd – D. Notare la scomparsa dell'isteresi al di sopra della temperatura critica $T_C = 573$ K [24].

L'andamento della pressione di plateau con la temperatura è descritto dall'equazione di Van't Hoff, ricavata nella prossima sezione a partire da considerazioni termodinamiche.

3.3 Termodinamica

La reazione chimica che descrive la formazione di un idruro, la fase β di composizione MH_{x_β} , a partire dalla fase α , la soluzione solida MH_{x_α} , è



dove δQ è il calore scambiato. Si parla di reazione *endotermica* se $\delta Q < 0$, cioè se richiede calore perchè possa avvenire. In condizioni di equilibrio si può riscrivere la reazione (3.1) in termini dei potenziali chimici

$$2(\mu_M^\alpha + x_\alpha \mu_H^\alpha) + (x_\beta - x_\alpha) \mu_{H_2}^{gas} = 2(\mu_M^\beta + x_\beta \mu_H^\beta) \quad (3.2)$$

Ricordando che il potenziale chimico non è altro se non la quantità parziale molare dell'energia libera di Gibbs

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (3.3)$$

la (3.2) può essere riscritta (ci si riferisca all'Appendice A) come

$$\left(2 \frac{H_\beta - H_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} - \bar{H}_{\text{H}_2}^{gas} \right) - T \left(2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} + \bar{S}_{\text{H}_2}^{gas} \right) = 0 \quad (3.4)$$

o, più sinteticamente,

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad (3.5)$$

Secondo la termodinamica classica, l'entropia parziale molare dipende dalla pressione secondo la seguente

$$\bar{S}_{\text{H}_2}^{gas} = -R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + S_{\text{H}_2}^0 \quad (3.6)$$

dove compare $S_{\text{H}_2}^0$ l'entropia molare standard (cioè valutata in condizioni standard: $p = p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T = 298$ K) e la costante dei gas ideali $R = 8.314$ J mol⁻¹ K⁻¹.

Se si sostituisce la (3.6) all'interno della (3.4) si ottiene infine l'**equazione di Van't Hoff**

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{1}{R} \left(2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} - S_{\text{H}_2}^0 \right) \quad (3.7)$$

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{RT} - \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \quad (3.8)$$

che esprime la relazione tra la pressione di equilibrio e temperatura. In Figura 3.3 è mostrata la costruzione del Van't Hoff plot a partire dalle isoterme pressione-composizione.

In generale, l'entropia standard del metallo S_α^0 e dell'idruro S_β^0 sono uguali tra loro, quindi $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 \approx -S_{\text{H}_2}^0 \approx -130$ J mol⁻¹ K⁻¹. Se consideriamo il caso particolare in cui $p = p_0$ allora si ottiene la relazione tra entalpia e entropia di formazione una volta nota la temperatura T_{p_0} alla quale la reazione di idrurazione si trova all'equilibrio alla pressione $p_{eq} = p_0$, cioè

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = T_{p_0} \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 \quad (3.9)$$

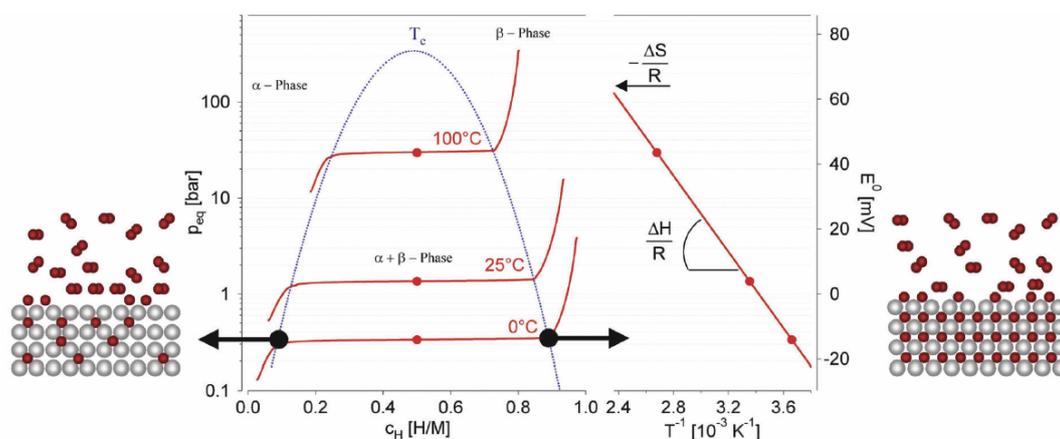


Figura 3.3: Isotherme pressione composizione (PCT) per l'assorbimento di idrogeno in un tipico composto intermetallico. Sono mostrate la fase metallica α , la fase idruro β e la regione di coesistenza tra le due, caratterizzata da un plateau, che scompare raggiungendo la temperatura critica T_C . A destra è mostrato il Van't Hoff plot relativo alle curve PCT mostrate.

Se $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0$ fosse indipendente dalla natura del metallo, la funzione $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^0(T)$ sarebbe una retta di pendenza $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0$. In Figura 3.4 è riportato l'andamento dell'entalpia di formazione in funzione di T_{p0} a partire da dati sperimentali: i dati giacciono su una retta di pendenza $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^0 = 130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (corrisponde al valore dell'entropia di formazione di una mole di H_2).¹

¹Questo termine ha una debole dipendenza logaritmica dalla temperatura, ma può essere considerato costante se si opera su un opportuno intervallo di temperature compreso tra 300 K e 800 K.

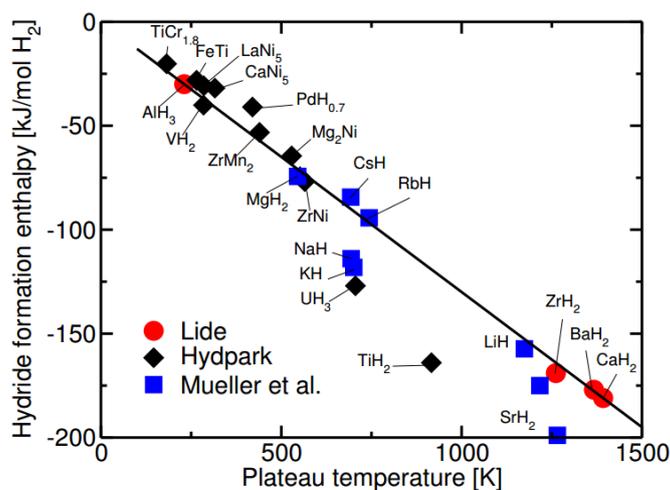


Figura 3.4: Entalpia di formazione per mole di H_2 in funzione della temperatura T_{p_0} per la quale la pressione di equilibrio della reazione (3.1) è p_0 . I dati sono relativi a differenti idruri. I valori di temperatura e pressione di equilibrio sono stati calcolati a partire da parametri termodinamici sperimentali usando l'equazione di Van't Hoff [25].

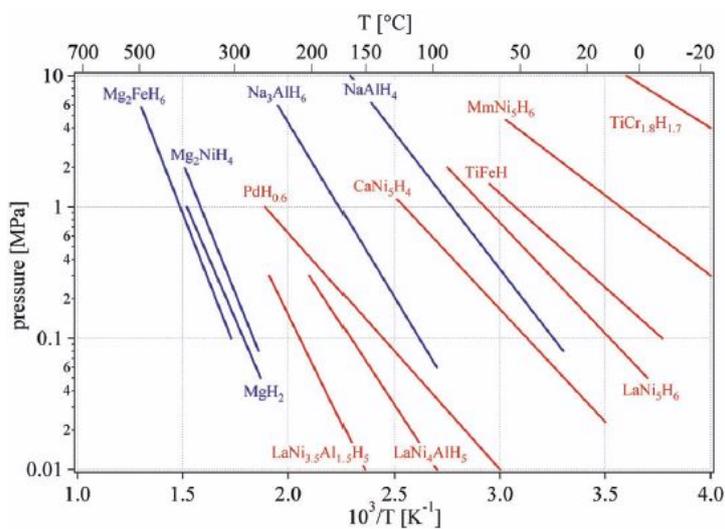


Figura 3.5: Van't Hoff plot di alcuni idruri selezionati

3.4 Cinetica

La termodinamica fornisce informazioni riguardo la forza trainante della reazione di idruazione/deidruazione. A temperatura e pressione fissate, un processo è termodinamica-

mente favorito se la variazione di energia libera di Gibbs è negativa ($\Delta G < 0$). Questa condizione non tiene però in alcun conto la presenza di eventuali barriere di energia, nè di processi di diffusione limitanti che rendono la reazione cineticamente rallentata o bloccata. Si è già accennato a questo concetto nella Sezione 3.1, quando si è parlato di **stati attivati**.

Nel passaggio del sistema composto dal metallo M e da una molecola di H_2 da uno stato iniziale di energia libera G_{in} a uno stato finale di energia libera G_f , questo deve passare per uno stato intermedio, detto stato di attivazione, di energia libera maggiore rispetto allo stato iniziale. L'esistenza di questo livello può essere spiegata con il Principio di esclusione di Pauli: infatti quando una molecola di idrogeno si avvicina alla superficie del metallo alla distanza a cui può avvenire il chemisorbimento, il suo orbitale $1\sigma_s$ si sovrappone al livello s della densità degli stati elettronici del metallo vicino al livello di Fermi [26], venendone repulsa. Perchè dunque il sistema possa passare allo stato finale occorre gli sia fornita abbastanza energia da superare la barriera di attivazione ΔG_A . Se si considera un gas composto da tante molecole di H_2 , è possibile che un atomo, per effetto dell'agitazione termica, raggiunga un'energia sufficiente per superare la barriera e raggiungere lo stato finale. In tal caso si parla di **attivazione termica**. Lo studio delle proprietà cinetiche di un materiale, dei meccanismi e dei parametri che regolano l'assorbimento e il desorbimento di idrogeno richiede di spostarsi lontani dalla situazione di equilibrio in cui è stata ricavata la legge di Van't Hoff. La quantità di idrogeno assorbita si misurerà quindi in funzione del tempo a temperatura e pressione costante. È uso comune rappresentare l'evoluzione del sistema normalizzando le curve tra 0 e 1, cioè rappresentando l'evoluzione della frazione di metallo già trasformata in idruro, indicata con $\alpha(t)$.

La forma della funzione $\alpha(t)$ dipende fortemente dal meccanismo di trasformazione e contiene al suo interno anche informazioni sul fattore che limita il moto di avanzamento dell'interfaccia tra la nuova fase e quella pre-esistente.

Uno dei meccanismi cinetici più noti è quello descritto dal modello di Johnson-Mehl-Avrami (JMA), che assume la nucleazione a rate costante della nuova fase in siti disposti

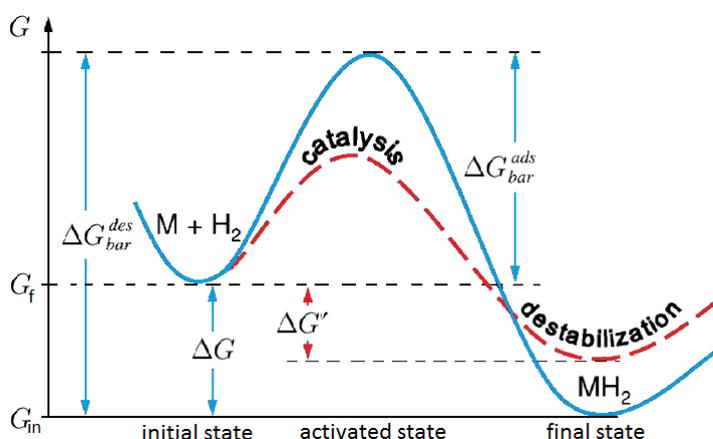


Figura 3.6: Esempio di barriera di energia per l'assorbimento e il desorbimento di idrogeno. Anche se $\Delta G < 0$ per la reazione di idrurazione, questo processo non può avvenire a pressione e temperatura troppo basse a causa della barriera di energia. La barriera è ancora maggiore se si considera il processo inverso: questo spiega le alte temperature necessarie per il desorbimento degli idruri metallici [22]. Catalizzare la reazione di assorbimento significa ridurre la barriera di potenziale, mentre una destabilizzazione dello stato idrurato aumenterebbe la rapidità del desorbimento.

casualmente. La frazione trasformata, secondo questo modello, segue l'andamento

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^\eta} \quad (3.10)$$

dove k è il parametro contenente le informazioni cinetiche e η è detto numero di Avrami e contiene informazioni (Tabella 3.1) sulla dimensionalità del sistema.

L'equazione (3.10) può essere linearizzata

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \eta \ln k - \eta \ln t \quad (3.11)$$

dalla quale si possono ricavare η e k a partire dai dati relativi alle cinetiche sperimentali. In questa operazione occorre ricordare che, per le assunzioni fatte per ricavare il modello, i dati da ritenersi affidabili per il fit lineare sono solo quelli iniziali [27].

Dall'estrapolazione del parametro cinetico k a differenti temperature è infine possibile ricavare un'espressione per l'energia di attivazione a partire dalla

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Oltre al modello JMA, altri modelli usati sono il *contracting volume*, caratterizzato dalla nucleazione della nuova fase uniformemente sulla superficie della nanoparticella seguito dall'avanzamento dell'interfaccia a velocità costante o variabile. In Tabella 3.1 sono mostrate le equazioni per la descrizione di alcuni dei principali modelli cinetici utilizzati.

Equazione del modello	Meccanismo
$\alpha = k_S t$	Cinetica limitata dalla superficie
$-\ln(1 - \alpha)^{1/n} = k_{NG} t$	Nucleazione casuale e crescita nuclei, equazione di Johnson-Mehl-Avrami (JMA), dove ² : $n = a + dc$
$-\ln(1 - \alpha)^{1/2} = k_{NG} t$	Nucleazione casuale e crescita nuclei in 3 dimensioni a velocità di interfaccia costante
$-\ln(1 - \alpha)^{1/3} = k_{NG} t$	Nucleazione casuale e crescita nuclei in 3 dimensioni a velocità di interfaccia costante
$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{CV} t$	Contrazione del volume a velocità costante in 3 dimensioni: source limited
$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_{CV} t$	Contrazione del volume a velocità costante in 2 dimensioni: source limited
$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_D t$	Contrazione del volume a velocità diminuyente: diffusion limited diffusion

Tabella 3.1: Forme funzionali relative ai principali modelli cinetici che descrivono la reazione gas-solido [28].

3.5 Magnesio e Idruro di Magnesio

La scoperta dell'idruro di magnesio risale al XIX secolo, ma solo nel 1951 venne per la prima volta riportata la notizia di un metodo per sintetizzarlo [29]. Guidati dalla necessità di trovare un materiale a basso costo, dalla disponibilità e dall'elevata capacità volumetrica e gravimetrica, l'idruro di magnesio è uno degli idruri metallici più indagati

² $0 < a < 1$, 0 per la nucleazione istantanea, 1 per rate di nucleazione costante; $d = 1, 2, 3$ è la dimensionalità della crescita; $c = 1$ per un processo source-limited, $c = 0, 5$ per un processo diffusion-limited.

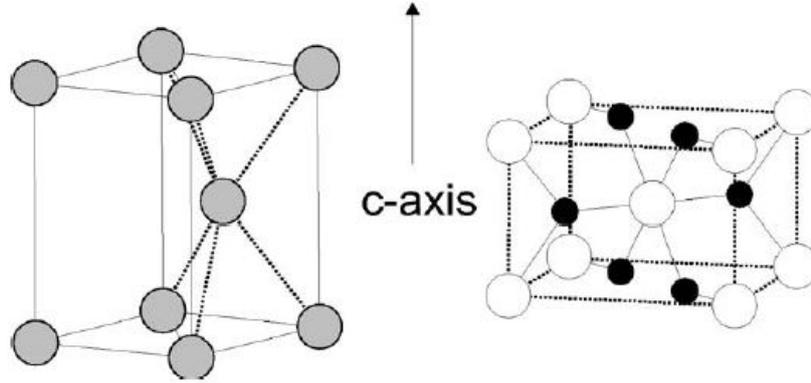


Figura 3.7: A sinistra è mostrata la struttura cristallina (*hcp*) di Mg, gruppo spaziale $P6_3/mmc$. A destra è mostrata la struttura tetragonale rutilo di MgH_2 in cui in bianco è rappresentato il magnesio e in nero l'idrogeno, gruppo spaziale $P4_2/mnm$

nell'ambito della ricerca di un materiale per lo stoccaggio allo stato solido di idrogeno. Un rapido calcolo fornisce un limite massimo teorico alla capacità di immagazzinamento

$$c_{MgH_2,g} = \frac{m_{H_2}}{m_{MgH_2}} = \frac{2m_H}{m_{Mg} + 2m_H} = 7,66 \text{ wt\%} \quad (3.13)$$

ricordando che $m_{Mg} = 24,305 \text{ g/mol}$ e $m_H = 1,008 \text{ g/mol}$. Da questa si può ricavare anche la densità volumetrica

$$c_{MgH_2,v} = \frac{m_{H_2}}{V_{MgH_2}} = c_{MgH_2,g} \rho_{MgH_2} \quad (3.14)$$

dove ρ_{MgH_2} è la densità dell'idruro di magnesio, ricavabile dalla struttura cristallina. L'idruro di magnesio inoltre ha la più elevata densità di energia di tutti gli idruri metallici utilizzabili per lo stoccaggio di idrogeno (9 MJ/kg_{Mg} , [30]).

Il magnesio cristallino ha una struttura esagonale compatta (*hcp*), mentre quella dell'idruro di magnesio è di tipo rutilo, come mostrato in Figura 3.7 e in . Il diagramma di fase del sistema Mg-H riportato in Figura 3.8 mostra l'esistenza di una fase idruro all'equilibrio con il magnesio, la fase $\beta - MgH_2$. Esiste un'ulteriore fase idruro di alta pressione, detta fase $\gamma - MgH_2$.

Nonostante il sistema MgH_2 soddisfi molti dei requisiti imposti dal DOE, ci sono alcuni importanti fattori che ne impediscono l'utilizzabilità pratica come sistema di

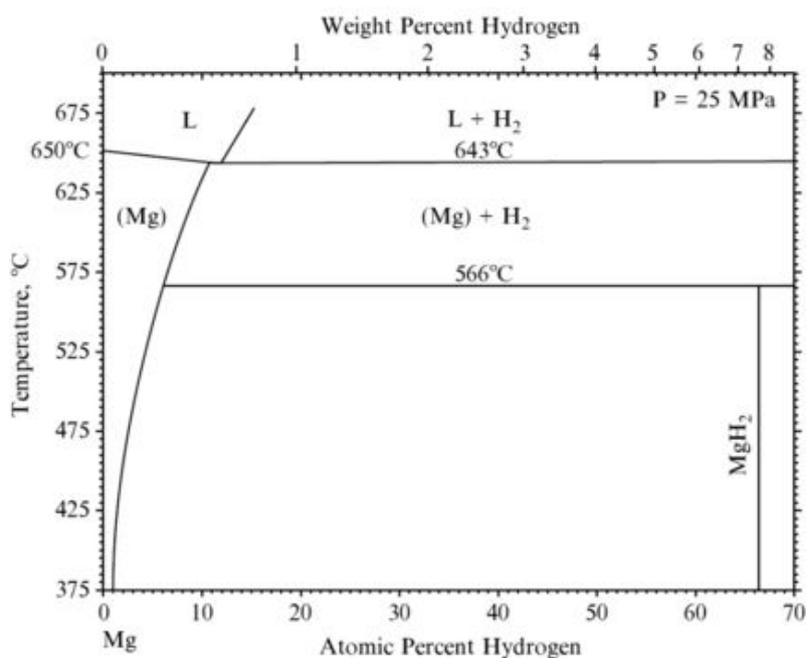


Figura 3.8: Diagramma di fase Mg-H.

immagazzinamento dell'idrogeno.

1. Le **reazioni di idrogenazione e deidrogenazione** sono **troppo lente** per il magnesio puro.
2. A pressioni di 1 bar l'assorbimento e il desorbimento avvengono solamente ad alta temperatura (300 ÷ 400°C).

Tra i fattori che determinano il rallentamento delle cinetiche di questo sistema ci sono la formazione di uno strato di ossido sulla superficie (che deve essere rotto per permettere l'assorbimento del magnesio) e il basso rate di dissociazione dell'idrogeno alla superficie del magnesio (elevata energia di dissociazione).

Inoltre a reazione di idrurazione del magnesio è un processo esotermico. Ricordando l'elevata entalpia di formazione dell'idruro ($\Delta H = -74 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$), questo significherebbe che un rifornimento di 1,5 kg_{H₂}/min richiederebbe di rimuovere dal sistema una potenza

di 925 kW, un processo assolutamente non sostenibile³.

Una volta avvenuta la dissociazione dell'idrogeno la formazione della fase βMgH_2 è ulteriormente rallentata a causa della formazione di strati dell'idruro stesso che ne impediscono la diffusione nel reticolo cristallino: quando lo spessore dell'idruro raggiunge i $30 \div 50 \mu\text{m}$ la reazione di idrogenazione si interrompe bruscamente, suggerendo che l'utilizzo di una polvere di magnesio sia da preferirsi rispetto all'utilizzo di magnesio bulk.

³Molti sperano di avere un materiale con un'entalpia di formazione dell'idruro pari a $-40 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$, ma anche in questo caso la potenza richiesta per il raffreddamento sarebbe circa 500 kW, che è sempre elevata...

Capitolo 4

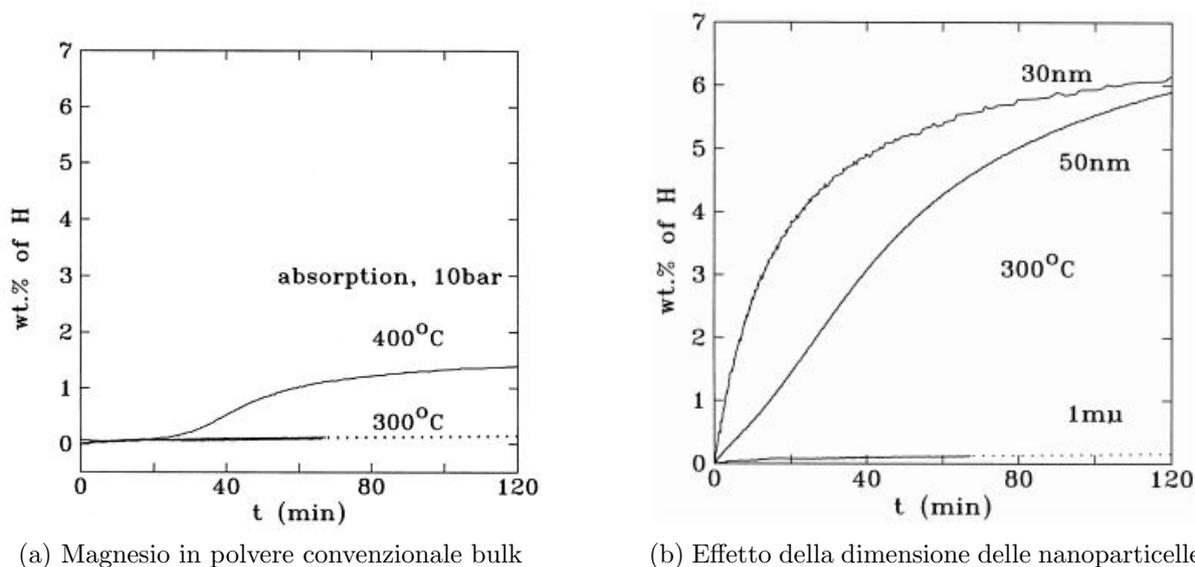
Il sistema idruro nanostrutturato

Al termine del precedente capitolo si è posta attenzione sul sistema MgH_2 . Per molte sue caratteristiche (costo, disponibilità, capacità gravimetrica e volumetrica) questo sistema rappresenterebbe il candidato ideale come sistema per l'immagazzinamento di idrogeno allo stato solido ma le sue proprietà termodinamiche e cinetiche ne impediscono un utilizzo pratico.

In questo lavoro di tesi si vuole indagare la possibilità di modificare il sistema basato sul magnesio per migliorarne le proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno. Nelle prossime sezioni l'attenzione verrà posta su alcuni approcci mirati alla riduzione dell'entalpia di formazione e all'aumento di rapidità delle cinetiche di assorbimento di idrogeno da parte del sistema Mg.

4.1 L'effetto della nanostruttura

Come è già stato osservato in precedenza, la causa del basso rate di assorbimento e desorbimento di idrogeno da parte del magnesio è genericamente attribuito alla barriera di energia che impedisce alla molecola H_2 di dissociarsi quando si avvicina alla superficie del Mg. Poiché il fattore limitante per la cinetica di idrurazione o de-idrurazione è la limitatezza di superficie libera disponibile a contatto con il gas, è intuitivo supporre che una possibile soluzione a questo problema potrebbe essere ricercabile in un aumento della superficie del campione.



(a) Magnesio in polvere convenzionale bulk

(b) Effetto della dimensione delle nanoparticelle

Figura 4.1: Cinetiche di assorbimento [32]. La nanostruttura migliora notevolmente la cinetica del materiale.

Questa idea ha diretto l'attenzione sui sistemi nanostrutturati (film sottili, nanoparticelle, nanodots, nanotubi) che sono caratterizzati da un elevato rapporto superficie volume. L'effetto prodotto dalla nanoscala è stato misurato in numerosi composti come Mg – Ni, Mg – Al, Li – Be [31] e, in particolare per Mg. I risultati, mostrati in Figura 4.1, mostrano cinetiche molto più veloci al ridursi della dimensione media delle nanoparticelle che compongono il campione.

La riduzione alla nanoscala non influenza solo la cinetica del sistema idruro, ma anche la termodinamica. La variazione di energia associata alla formazione di un idruro in un sistema nanostrutturato può essere differente da quella di un materiale bulk per la diversa energia di interfaccia delle fasi idruro MH e metallica M

$$\delta(\Delta G^0) = \Delta G_{nano}^0 - \Delta G_{bulk}^0 = \sum_i A_{MH,i} \gamma_{MH,i} - \sum_j A_{M,j} \gamma_{M,j} \quad (4.1)$$

dove A e γ sono l'area e l'energia libera per unità di superficie e la somma si estende a tutte le superfici del sistema. Siccome il numero di orientazioni e di superfici per la fase idruro e la fase metallo possono non essere le stesse perchè sono differenti le costruzioni

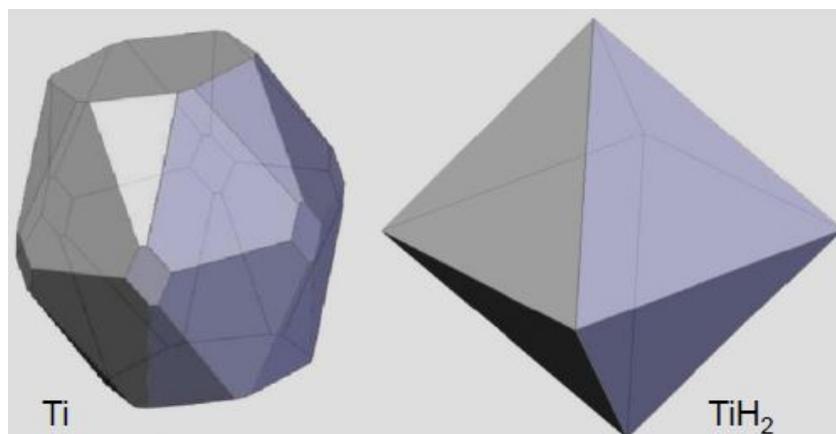


Figura 4.2: Le differenti costruzioni di Wulff per la fase titanio metallica Ti e per la fase idruro TiH_2 [33].

di Wulff Figura 4.2, che sono le forme cristalline di equilibrio per il sistema, in generale (4.1) non si annulla.

Considerando un campione metallico posto in un sistema con pressione di idrogeno fissata $p = 1$ bar è stato possibile calcolare teoricamente la diversa temperatura, rispetto al caso bulk, alla quale dovrebbe avvenire l'assorbimento o il desorbimento di idrogeno in un materiale nanostrutturato in funzione della dimensione delle nanoparticelle. Nel caso del magnesio il risultato di questa analisi prevede un'abbassamento significativo della temperatura a cui entrambe le reazioni dovrebbero avvenire se la dimensione della nanoparticella è inferiore a 2 nm per le quali si prevede una modesta variazione del 10% dell'entalpia di reazione. Nella pratica l'osservazione di questi effetti è difficile. I campioni prodotti infatti non sono uniformi per distribuzione di nanoparticelle e possono contenere tracce di impurezze. Inoltre è stato dimostrato recentemente che particelle di dimensioni estremamente piccole sono soggette a effetti di ricombinazione superficiale che compenserebbero la destabilizzazione prodotta dagli effetti di scala rendendo l'entalpia di reazione ancora più negativa e stabilizzando maggiormente la fase idruro [35].

Una misura della dipendenza della pressione di equilibrio dalla dimensionalità della nanostruttura è stata effettuata nel caso di uno strato di magnesio di spessore decrescente (da 10 a 2 nm) contenuto tra due strati di TiH_2 [34].

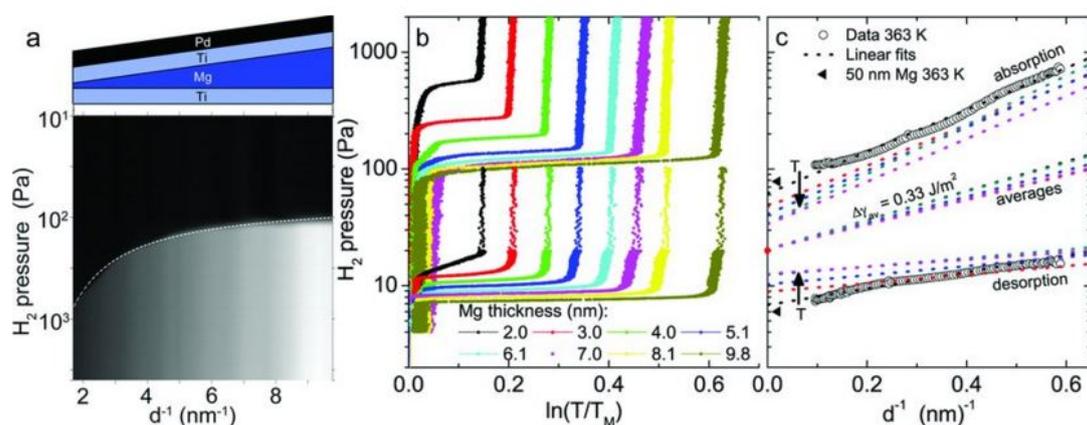


Figura 4.3: (a) Geometria a cuneo con un gradiente di spessore di Mg da 1,7 a 9,8 nm su una lunghezza di 7 cm, compresa tra due layer di Ti e con uno strato di Pd come copertura. Sotto, l'immagine di idrogenografia a 363 K: la linea di separazione tra la zona scura e quella chiara indica la pressione alla quale avviene la transizione da metallo a idruro: si può notare la dipendenza dallo spessore (la linea tratteggiata è proporzionale all'inverso dello spessore ed è una guida per l'occhio). (b) Assorbimenti e desorbimenti per spessori selezionati a 363 K. (c) Pressioni di equilibrio in funzione dell'inverso dello spessore per varie temperature. Solo per $T = 363$ K sono mostrati i dati misurati, per le altre temperature (nero = 363 K, rosso = 393 K, blu = 423 K, verde = 453 K, rosa = 473 K) sono mostrati solo i fit. [34]

4.2 L'effetto dello strain: la struttura core-shell

Un altro approccio al problema della modifica delle proprietà termodinamiche del sistema metallo idruro è l'ingegnerizzazione del materiale alla nano-scala. Come è stato osservato nel Capitolo 3, la reazione di idrurazione è accompagnata da un'espansione che per il Mg è circa pari al 32% del volume della fase metallica. Se il reticolo non fosse libero di espandersi durante l'idrogenazione per effetto di uno strain compressivo, questo si tradurrebbe in una destabilizzazione della fase idruro.

È possibile stimare l'effetto di uno strain elastico per un sistema 3D di nanoparticelle sferiche partendo dall'equazione

$$B\bar{V}_H = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_H}{\partial \ln V} \right)_T \quad (4.2)$$

dove B e V sono il modulo elastico e il volume del sistema $M-H$, $\Delta \bar{H}_H = \bar{H}_H - \bar{H}_H^0$ è la variazione di entalpia parziale rispetto allo stato di riferimento dell'idrogeno gassoso per una mole di idrogeno e \bar{V}_H è il volume parziale molare dell'idrogeno nell'idruro.

Ricordando che la pressione di equilibrio p della trasformazione metallo-idruro a temperatura T fissata è data dalla legge di Van't Hoff (3.8), possiamo esprimerla indicando con ΔH e ΔS le variazioni per mole di H dell'entalpia e dell'entropia rispetto allo stato di riferimento (pressione p^0)

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (4.3)$$

a partire dalla quale si può ricavare il rapporto tra le pressioni di equilibrio del sistema confinato p^c e del sistema libero p^f assumendo che ΔS sia la stessa nei due casi

$$\frac{p^c}{p^f} = \exp \left(2 \frac{\Delta H^c - \Delta H^f}{RT} \right) \approx \exp \left[2 \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial V} \right)_{V=V^f, T} \frac{\delta V^{cf}}{RT} \right] \quad (4.4)$$

dove si è introdotto la differenza $\delta V^{cf} = V^c - V^f$ tra il volume dell'idruro nel caso confinato e in quello libero.

Assumendo che il cambiamento di ΔH sia da attribuirsi principalmente alla dipendenza

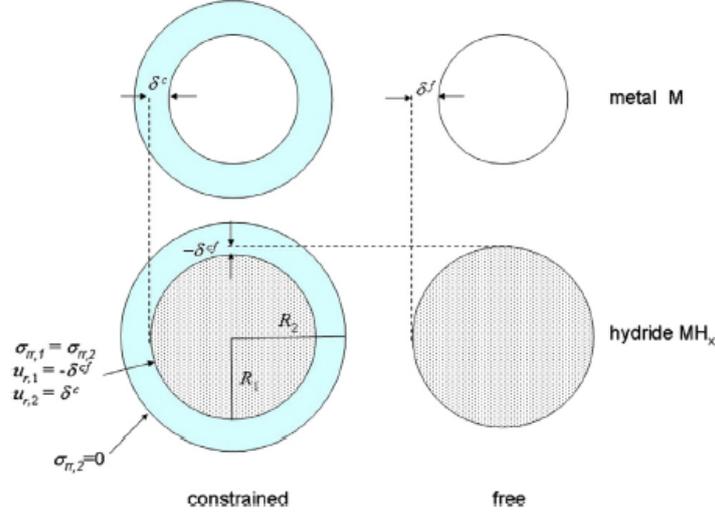


Figura 4.4: Rappresentazione delle strutture di un sistema confinato, con struttura core-shell (sinistra), e di un sistema libero (destra) e della corrispondente struttura di equilibrio quando il core è soggetto a idrurazione (in basso). In figura è mostrato $-\delta^{cf} = \delta^c - \delta^f$ [36].

di $\Delta\bar{H}_H$ dal volume, allora

$$\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial V}\right)_{V=V^f,T} \left(\frac{\partial\Delta\bar{H}_H}{\partial V}\right)_T \quad (4.5)$$

usando la relazione $\partial/\partial \ln V = V\partial/\partial V$ dalle (4.2) (4.4) si ricava

$$\frac{p^c}{p^f} = \exp\left(-2\frac{B\bar{V}_H}{RT} \frac{\delta V^{cf}}{V}\right) \quad (4.6)$$

Il termine $\delta V^{cf}/V$ può essere stimato semplicemente nel caso di nanoparticelle sferiche dotate della struttura *core-shell* rappresentata in Figura 4.4

$$\frac{\delta V^{cf}}{V} \approx 3\frac{\delta^c - \delta^f}{R_1} = \frac{3\delta^{cf}}{R_1} \quad (4.7)$$

dove R_1 è il raggio della sfera del *core*.

La contrazione del raggio ($-\delta^{cf}$) dovuta al confinamento elastico può essere calcolata usando l'equazione che descrive il campo di spostamento \vec{u} per un mezzo elastico isotropo [36]. L'espressione finale per la variazione della pressione di equilibrio della trasforma-

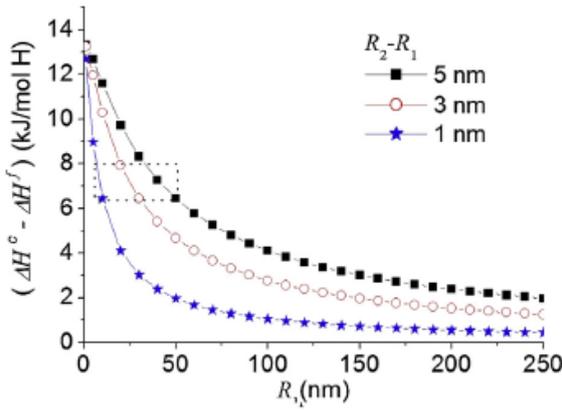
zione metallo-idruro dovuta allo strain elastico di una struttura *core-shell* è dato dalla

$$\frac{p^c}{p^f} = \exp\left(2\frac{\Delta H^c - \Delta H^f}{RT}\right) \approx \exp\left[\frac{4xB_1\bar{V}_H^2}{\bar{V}_M RT} \frac{\xi(\rho^3 - 1)}{2\frac{1-2\nu_2}{1-2\nu_1} + \rho^3\frac{1+\nu_2}{1-2\nu_1} + 2\xi(p^3 - 1)}\right] \quad (4.8)$$

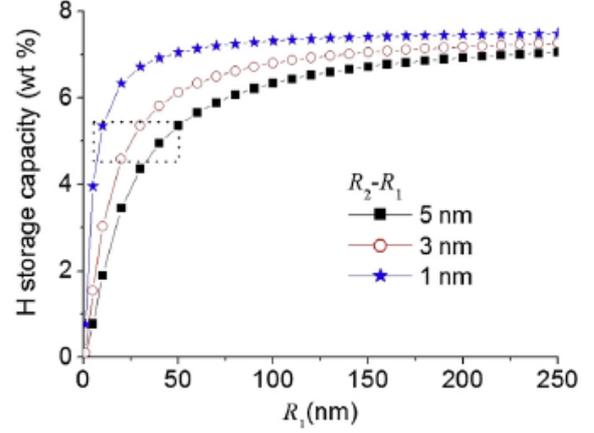
Partendo da questa espressione complicata, l'incremento di entalpia dovuto allo strain può essere stimato come

$$\delta(\Delta H) \approx -2B\bar{V}_H\varepsilon_{el} \quad (4.9)$$

dove ε_{el} è lo strain elastico compressivo. In



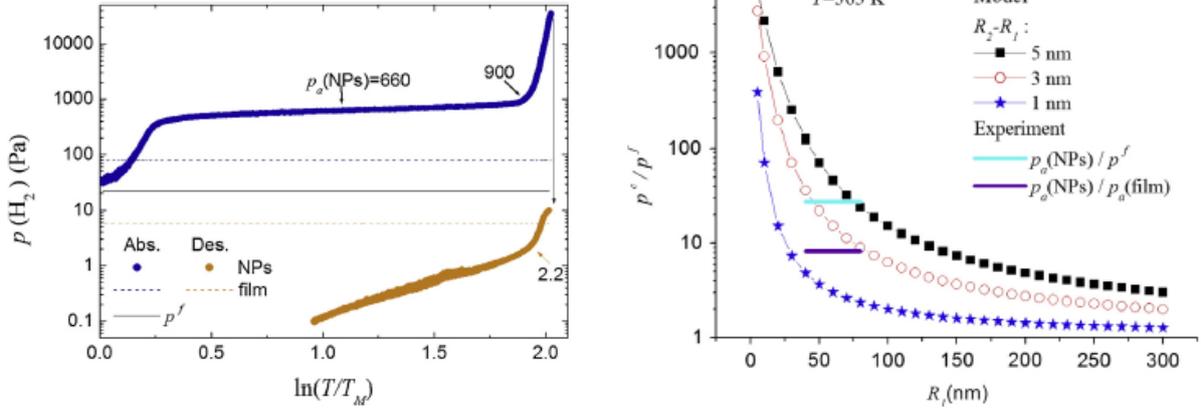
(a) Variazione di entalpia per mole di H



(b) Variazione di entalpia per mole di H

Figura 4.5: Calcolo dell'effetto della struttura *core-shell* sulle proprietà termodinamiche del sistema come funzione del raggio del core. Le curve sono derivate per tre differenti valori dello spessore della shell, $R_2 - R_1$.

Sperimentalmente è stato possibile osservare (Figura 4.6a) questo effetto su nanoparticelle di **Mg** ricoperte da una *shell* di **Mg** depositate su un vetro di silicio utilizzando la tecnica IGC (ci si riferisca al Capitolo 5). Le nanoparticelle **Mg** sintetizzate sono state esposte a un'atmosfera contenente O_2 per formare lo strato di ossido superficiale e sulla superficie è stato depositato **Pd** per catalizzare la dissociazione delle molecole di idrogeno, ostacolata dall'ossido. I risultati sperimentali (Figura 4.6b) supportano l'idea che l'incremento di pressione di equilibrio per l'assorbimento di idrogeno di questo campione sia dovuto allo strain elastico.



(a) Aumento della pressione di plateau per l'assorbimento nel sistema Mg – MgO confrontato con i risultati per un film sottile di Mg. Misure effettuate con una tecnica di idrogenografia ottica.

(b) Risultati sperimentali. La barra azzurra indica la distribuzione della dimensione delle nanoparticelle presenti nel campione.

Figura 4.6: Risultati sperimentali.[36]

Questo metodo sembra essere più vantaggioso rispetto a quello presentato nella precedente sezione che richiedeva particelle di dimensioni troppo piccole per osservare un cambiamento nelle proprietà termodinamiche. Inoltre:

1. la formazione di una *shell* è un processo semplice e poco costoso
2. la *shell* è un materiale di impacchettamento stabile che impedisce la contaminazione del Mg da agenti inquinanti
3. la *shell* è molto più rigida del *core*, cosa che si traduce in un elevato valore del parametro $\xi = 6,8$, la rigidità relativa (rapporto tra il moduli elastici di Young della *shell* e quello del *core*).

Un nanocomposito ideale che sfrutti questo metodo deve avere una morfologia caratterizzata da una *shell* continua di un materiale che non deformi plasticamente per effetto della variazione di volume nel processo di idrurazione e che, allo stesso tempo, sia un catalizzatore per la dissociazione e la ricombinazione di H_2 alla superficie. Un'ulteriore richiesta da soddisfare è la stabilità della struttura *core-shell* sottoposta a ripetuti cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno.

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati campioni nanostrutturati con struttura *core-shell* Mg – MgO utilizzando la tecnica di condensazione in atmosfera inerte o reattiva (R-)IGC, descritta nel prossimo capitolo.

4.3 L'effetto della presenza di atomi sostituzionali

Sperimentalmente si è potuto osservare che la presenza di atomi sostituzionali di metalli di transizione all'interno del reticolo di un metallo può determinarne un miglioramento delle proprietà termodinamiche come sistema per lo stoccaggio di idrogeno.

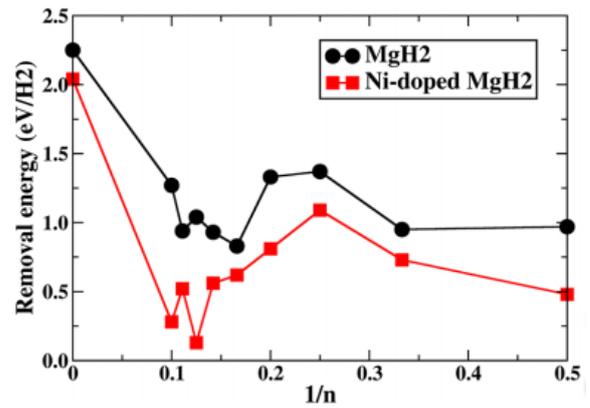
Un'esempio è il caso del Ni presente come atomo sostituzionale nel reticolo del Mg [35]. La presenza di un atomo Ni nella struttura cristallina, oltre a modificare la struttura cristallina introducendo difetti, determina un forte effetto perturbativo sull'idrogeno che lo circonda: i legami Ni – H ($1,6 \div 1,6 \text{ \AA}$) sono infatti significativamente più corti di quelli Mg – H ($1,9 \div 2,1 \text{ \AA}$).

Indicando, per semplicità, con $(\text{MgH}_2)_n$ un cluster composto da $(\text{MgH}_2)_{n-1}\text{NiH}_2$, possiamo scriverne l'energia di formazione come

$$E_F(\text{Mg}_{n-1}\text{NiH}_{2n}) = E(\text{Mg}_{n-1}\text{NiH}_{2n}) + E(\text{Mg}) - E(\text{Mg}_n\text{H}_{2n}) - E_F(\text{Ni}) \quad (4.10)$$

	E_F (eV)		E_F (eV)
bulk rutile MgH_2	1.64	$(\text{MgH}_2)_6$	0.00
$(\text{MgH}_2)_2$	2.01	$(\text{MgH}_2)_7$	0.21
$(\text{MgH}_2)_3$	0.60	$(\text{MgH}_2)_8$	-0.08
$(\text{MgH}_2)_4$	0.22	$(\text{MgH}_2)_9$	0.00
$(\text{MgH}_2)_5$	0.01	$(\text{MgH}_2)_{10}$	0.15

(a) Energie calcolate per la formazione del difetto per un dopante Ni_{Mg}^X .



(b) Energie di rimozione per una molecola H_2 calcolate per cluster $(\text{MgH}_2)_n$ non dopati e dopati con Ni.

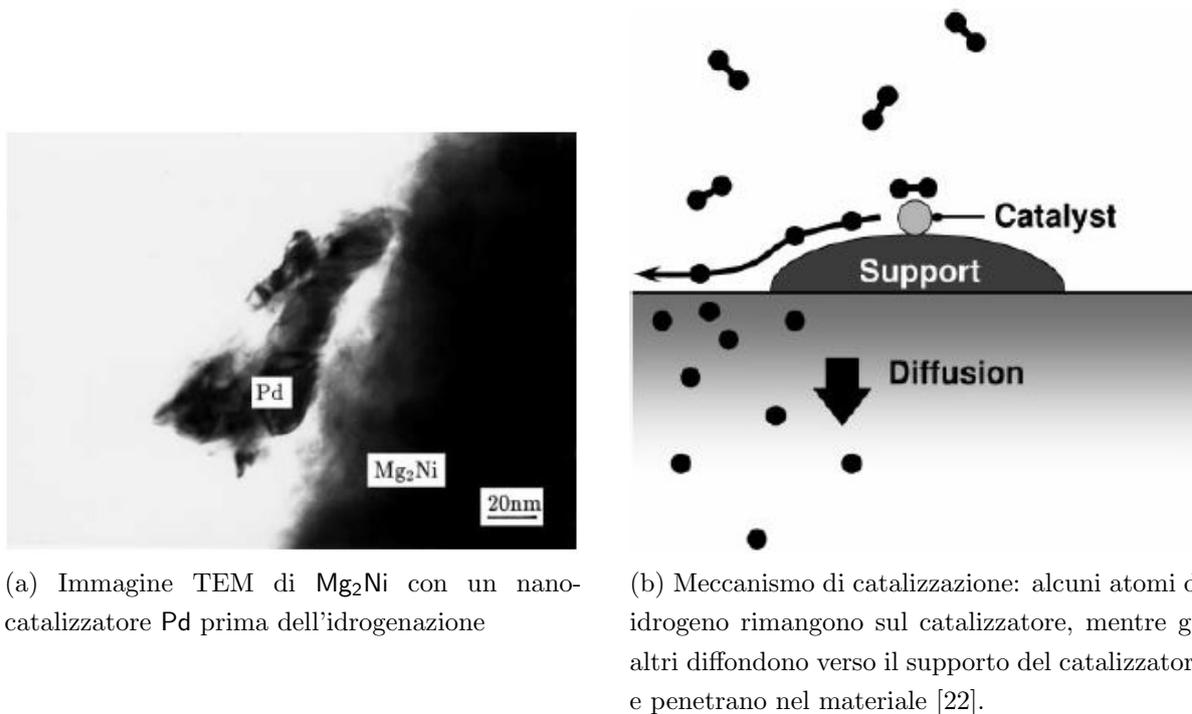
Figura 4.7: Effetto del Ni interstiziale in un cluster $(\text{MgH}_2)_n$ [35].

Il risultato di questo calcolo, riportato in Figura 4.7a, mostra che la presenza di Ni sostituzionale è favorita per clusters di dimensione $n > 2$. A partire da questi dati è possibile calcolare l'effetto della presenza di Ni sulla termodinamica della deidrogenazione. Il grafico in Figura 4.7b mostra l'andamento del costo di rimozione della prima molecola di idrogeno da un cluster in funzione della sua dimensione. La presenza di Ni sostituzionale riduce significativamente l'energia di rimozione di H_2 .

4.4 L'effetto dei catalizzatori

Un metodo per il miglioramento delle proprietà cinetiche di assorbimento degli idruri è la catalisi. Nella Sezione 4.1 si è osservato come uno dei fattori limitanti per la cinetica di un materiale sia il limitato rate di dissociazione dell'idrogeno molecolare dovuto a una barriera di potenziale alla superficie di alcuni metalli come Mg.

L'aumento del rapporto superficie/volume delle strutture cristalline migliora le cinetiche di ordini di grandezza offrendo un più grande numero di siti di dissociazione, ma l'aggiunta di un opportuno catalizzatore, come il Pd, può ulteriormente velocizzare il processo facilitando la dissociazione dell'idrogeno.

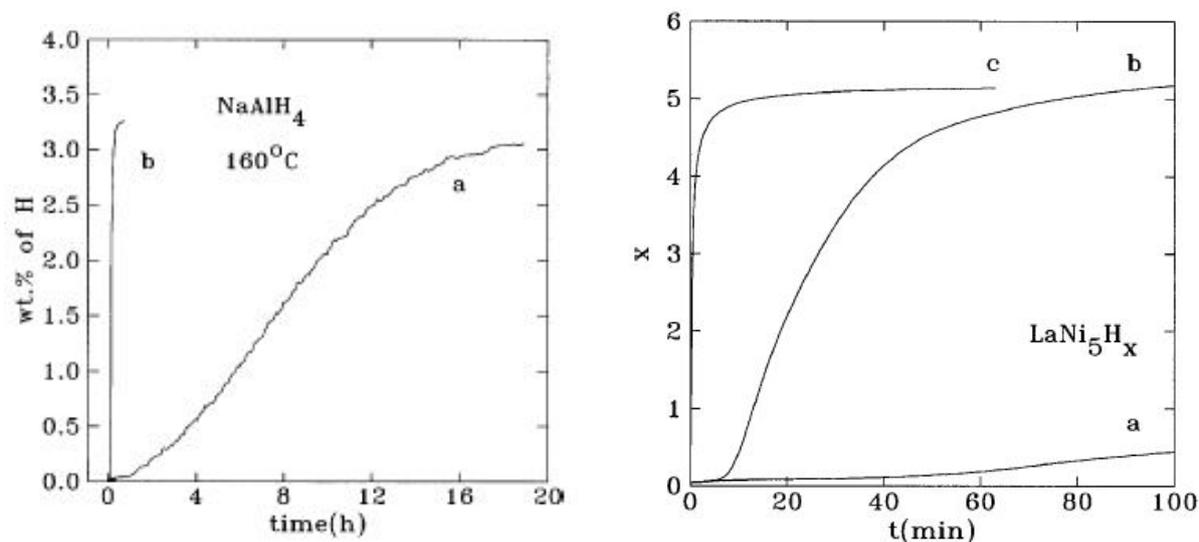


(a) Immagine TEM di Mg₂Ni con un nano-catalizzatore Pd prima dell'idrogenazione

(b) Meccanismo di catalizzazione: alcuni atomi di idrogeno rimangono sul catalizzatore, mentre gli altri diffondono verso il supporto del catalizzatore e penetrano nel materiale [22].

Figura 4.8: Nano-catalizzatori.

Un elemento catalizzatore, nella sua definizione più tradizionale, induce dei cambiamenti nella cinetica della trasformazione metallo-idruro senza che la sua presenza ne alteri necessariamente la termodinamica. Non partecipando direttamente ai processi di stoccaggio di idrogeno la sua percentuale in peso dovrà essere la minore possibile e la sua efficienza come catalizzatore dipenderà da quanto "bene" sia disperso sulla superficie del campione. Nel caso dell'immagazzinamento allo stato solido anche il catalizzatore dovrà essere disperso sulla superficie sotto forma di particelle più piccole possibile (nano-catalizzatore). Questa tecnica ha il vantaggio di essere combinabile con la sistemi ridotti alla nanoscala, come mostrato in. Tra i metalli che hanno mostrato le migliori proprietà catalitiche per gli idruri si ricordano: Ti, Mn, Pd, V, Fe, Co, Ni.



(a) Confronto tra le curve di idrogenazione di Mg_2Ni (a) nanostrutturato e (b) nanostrutturato con catalizzatore.

(b) Cinetiche di assorbimento per LaNi_5 . (a) Policristallino; (b) nanostrutturato; (c) nanostrutturato con un catalizzatore.

Figura 4.9: Effetto di un catalizzatore sulle proprietà cinetiche di un sistema M – H [31].

4.5 Il sistema Mg – Ti nanostrutturato

Nel 2004, Notten *et al.* [37] hanno mostrato come la lega Mg – Sc presentasse cinetiche di assorbimento e desorbimento di idrogeno molto più rapide del Mg puro grazie all'effetto combinato dell'azione catalitica di Sc e della struttura cristallina fluorite di ScH_2 (fino a concentrazioni pari al 75% at. di Mg).

A causa dell'alto costo dello Sc questa soluzione si è rivelata impraticabile e l'attenzione si è rivolta su un materiale altrettanto promettente, con la stessa struttura cristallina in fase idruro (Figura 4.10), ma più economico: il titanio.



Figura 4.10: Struttura fluorite tipica di TiH_2 , gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$. Gli atomi H occupano i siti verdi.

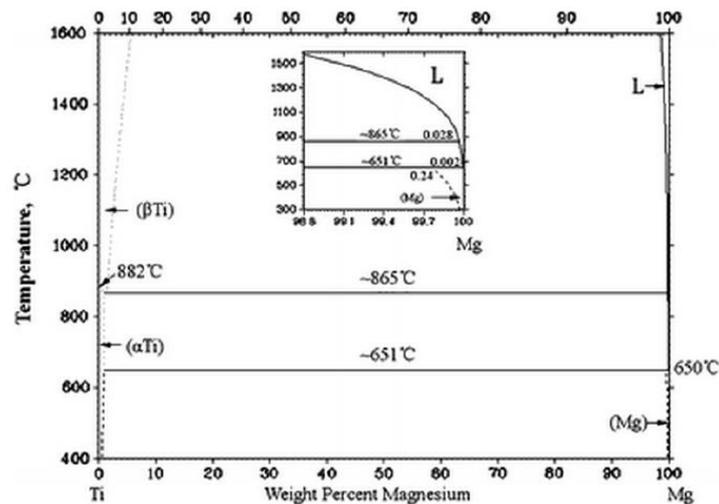


Figura 4.11: Diagramma di fase del sistema Mg – Ti. Nel riquadro è ingrandita la regione compresa tra 98.6% al 100 wt%Mg.

Osservando il diagramma di fase del sistema Mg – Ti si nota che questi due elementi hanno un bassissimo livello di solubilità. Inoltre la temperatura di fusione del Ti, 1668°C , è superiore a quella di ebollizione del Mg, 1090°C . Per questo motivo le tecniche metallurgiche per la formazione di una lega metallica, che prevedono la miscelazione in fase liquida seguita dal raffreddamento, sono inefficaci nel caso di questi due elementi.

Questa difficoltà è superabile utilizzando tecniche di miscelazione meccanica, nota

come *ball-milling*, realizzando film sottili mediante sputtering oppure tramite spark discharge generation. Queste tecniche forzano la coesistenza di fasi termodinamicamente immiscibili realizzando materiali metastabili e già nanostrutturati.

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati campioni costituiti da nanoparticelle Mg – Ti utilizzando la tecnica di condensazione in atmosfera inerte o reattiva (R-)IGC, descritta nel prossimo capitolo.

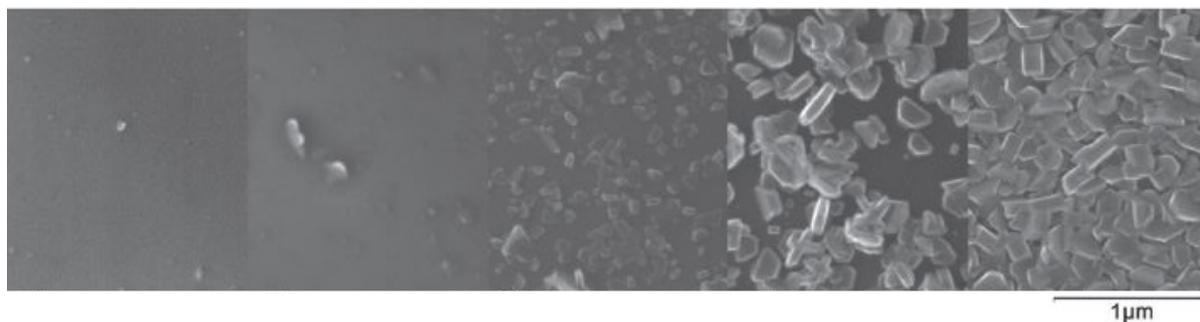


Figura 4.12: Immagini SEM dell'evoluzione morfologica delle nanoparticelle di Mg depositate su un substrato di Si a temperatura ambiente. La differenza tra i campioni riguarda solo il tempo di deposizione. Da sinistra a destra: 30 s; 60 s; 120 s; 300 s; 600 s. [38]

4.5.1 Nanoparticelle di Mg e coarsening della microstruttura

Prima di passare alla descrizione della strumentazione e alla presentazione dei risultati, è utile soffermarsi su una caratteristica del sistema Mg nanostrutturato, cioè la tendenza ad essere soggette a intensi fenomeni di *coarsening*.

Il coarsening consiste nell'aumento della scala caratteristica della distribuzione delle particelle dovuto alla tendenza del sistema a minimizzare l'energia libera di Gibbs che è minore per nanoparticelle di raggio maggiore. Si mostra infatti[39] che il potenziale chimico per una nanoparticella della fase β di raggio R immersa in una matrice α isotropa è dato dalla

$$\mu(R) = \mu(R = \infty) + \frac{2\Omega\gamma}{R} \quad (4.11)$$

dove γ è energia libera per unità di area, Ω è il volume atomico dei componenti delle due fasi e $\mu(R = \infty)$ è il potenziale chimico della fase β bulk. La solubilità degli atomi della fase β nella fase α aumenta con il diminuire del raggio della nanoparticella e questo si

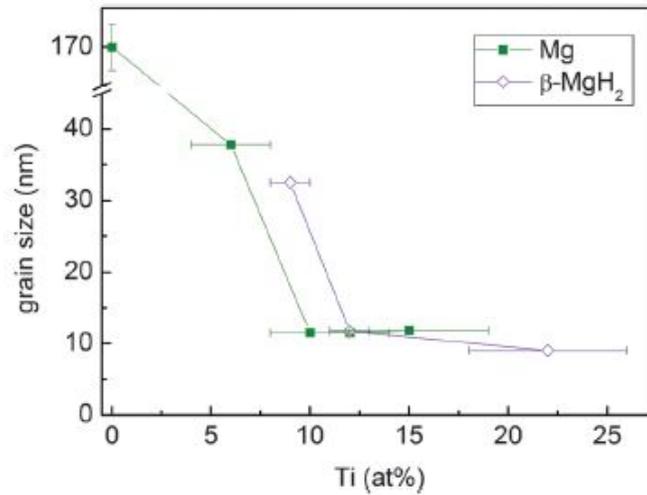


Figura 4.13: Dimensionalità media dei cristalliti di Mg e β MgH₂ in funzione del contenuto di Ti. La figura mostra un limite inferiore (≈ 10 nm) per un contenuto del 10% at.Ti [40].

traduce in un flusso di materia dalle particelle più piccole a quelle più grandi e alla crescita della dimensionalità media del sistema. Questo meccanismo, noto come **Ostwald Ripening**. Nel caso delle nanoparticelle di Mg, il fenomeno predominante sembra essere invece l'*Oriented Attachment*, o *Grain Rotation Coalescence*, in cui due nanoparticelle adiacenti ruotano portando a coincidenza le orientazioni cristallografiche e coalescono dando origine a una nuova particella a cristallo singolo. (Figura 4.12)

Questo fenomeno ha forti implicazioni nella sintesi e nella stabilità ad alte temperatura delle nanostrutture basate sul Mg.

Per prevenire l'effetto di coarsening, in questo lavoro di tesi sono state sintetizzate nanoparticelle Mg-based con una morfologia più complessa:

1. la realizzazione di una struttura *core-shell* può prevenire il trasferimento di materia e l'autoassemblaggio delle nanoparticelle Mg (Sezione 4.2);
2. è stato mostrato che la dimensione dei cristalliti Mg desce con l'aumento della concentrazione di Ti nelle nanoparticelle [40]. Il motivo sembra doversi ricercare nella deformazione reticolare locale del Mg dovuta alla presenza di Ti alla superficie delle particelle (effetto che cresce in importanza all'aumento del contenuto di Ti).

Capitolo 5

Sintesi di Nanoparticelle: l'apparato (R-)IGC

Nel caso si desideri sintetizzare un materiale composto da due elementi immiscibili tra loro è necessario fare ricorso a tecniche che permettano la sintesi di fasi metastabili. In questo lavoro di tesi i campioni sono stati preparati utilizzando la tecnica di condensazione in atmosfera controllata. Per alcuni di essi si tratta di un'atmosfera di gas inerte (*Inert Gas Condensation, IGC*), mentre per altri si è introdotto nell'ambiente di sintesi un gas reattivo (*Reactive Gas Condensation, RGC*). Questo capitolo è dedicato alla descrizione di questa tecnica, dell'apparato sperimentale e della procedura di sintesi dei campioni.

5.1 Principio di funzionamento

5.1.1 Stadio 1: Evaporazione e vapore sovrassaturo

La condensazione in atmosfera controllata rientra nella categoria delle tecniche di crescita *bottom-up*, cioè quelle per cui la sintesi di nanoparticelle avviene a partire da un precursore atomico o molecolare.

L'idea alla base di questa tecnica è concettualmente semplice. Il materiale desiderato è scaldato all'interno di un crogiuolo fino al raggiungimento di una pressione di vapore sufficientemente alta. L'allontanamento dal crogiuolo determina una rapida perdita di

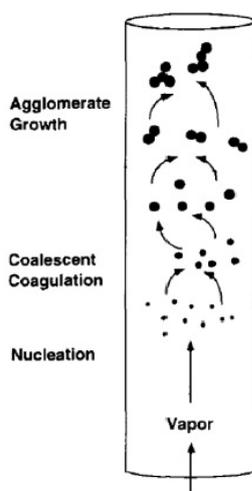


Figura 5.1

energia cinetica da parte del vapore che, alla densità a cui si trova, diviene sovrassaturo. Venendosi a trovare in uno stato sovrassaturo, il vapore è soggetto quindi a una transizione di fase discontinua durante la quale nucleano le nanoparticelle (Stage 2) che in seguito migrano verso una zona a temperatura inferiore, il cilindro di raccolta. Questo processo può essere coadiuvato da un flusso di gas inerte direzionato verso la superficie di raccoglimento.

5.1.2 Stadio 2: Nucleazione

In questa sezione viene presentato un semplice modello per la descrizione della nucleazione omogenea [39]. Genericamente le trasformazioni di fase discontinue sono caratterizzate dalla serie di processi rappresentati in Figura 5.2:

- Il processo **I** è detto *periodo di incubazione*, durante il quale, mediamente, nessuna particella stabile della nuova fase è formata. In questo stage si osserva la comparsa di piccole particelle metastabili che rapidamente si decompongono ritornando nella vecchia fase. Con il passare del tempo queste nanoparticelle embrionali daranno origine a clusters di maggiori dimensioni e stabilità che saranno i precursori per la nucleazione.

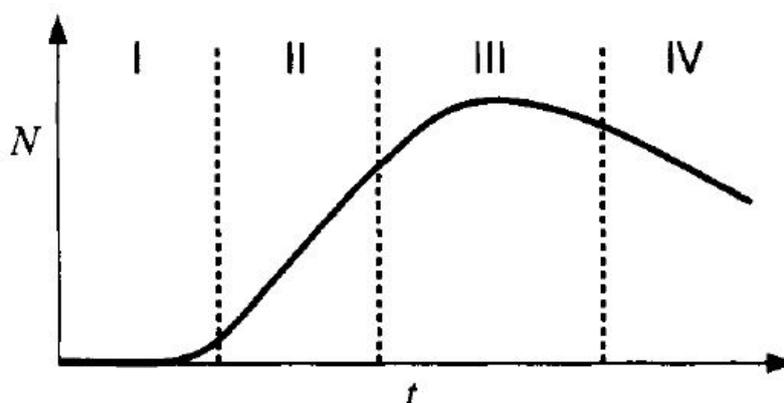


Figura 5.2: Andamento temporale del numero di particelle N della fase finale formatesi durante una trasformazione discontinua avvenuta a temperatura costante.

- Il passaggio **II** è un *regime di nucleazione (quasi-)stazionario*: durante questo periodo i cluster hanno ormai raggiunto una condizione di quasi-stabilità e il numero di particelle cresce linearmente nel tempo.
- Nel passaggio **III** si assiste a una *riduzione della forza trainante* (nel nostro caso la riduzione della sovrassaturazione del gas o dell'energia libera, che guida il processo) e il rate di nucleazione cala rapidamente. Il numero di particelle stabili diventa, in prima approssimazione, costante nel tempo.
- Il passaggio **IV** è l'ultimo periodo. La nucleazione di nuove particelle è diventata trascurabile rispetto agli effetti di *coarsening*, o erosione, della microstruttura. Le particelle più larghe crescono, in questa fase, a spesa delle più piccole e il loro numero totale diminuisce.

Quando si parla di nucleazione ci si riferisce essenzialmente agli Stages I e II. Si parla di **nucleazione omogenea** perchè avviene in una regione spaziale all'interno della quale non si trovano difetti o impurezze che aiutino il processo di nucleazione e perchè la nuova fase è costituita da un *unico componente* che *non presenta significativi effetti di strain elastico* nella struttura.

Il modello classico per la nucleazione omogenea

Si consideri un sistema composto da un unico componente inizialmente in una fase α metastabile rispetto alla formazione di una fase β di equilibrio. Perché possa nucleare una fase β occorre che se ne formino dei precursori per i quali il rapporto superficie-volume è molto grande.

Supponendo che la formazione di un cluster β avvenga rimuovendo atomi da una matrice α con interfaccia isotropa e non soggetta a stress elastico e lasciandovi una cavità, si può scrivere la variazione di energia libera dovuta alla comparsa della seconda fase come somma di un contributo del materiale *bulk* e di un contributo dovuto alle interfacce

$$\Delta G_\nu = \Delta G_\nu^{\text{bulk}} + \Delta G_\nu^{\text{interfacial}} = \nu(\mu_\beta - \mu_\alpha) + \gamma\eta\nu^{2/3} \quad (5.1)$$

dove ν è il numero di atomi che compongono il cluster, μ_α e μ_β sono i potenziali chimici delle fasi bulk α e β , η è un fattore di forma e γ è l'energia dell'interfaccia tra le due fasi per unità di area. Siccome l'energia di interfaccia è assunta isotropa il cluster assumerà una forma sferica. È importante notare che nel calcolo del contributo bulk si sta implicitamente assumendo che i cluster abbiano le stesse proprietà termodinamiche di una fase β bulk.

Se l'energia di interfaccia non fosse isotropa ma dipendesse dalla sua inclinazione allora l'energia libera ΔG sarebbe minimizzata adottando la forma data dalla sua costruzione di Wulff e il termine di interfaccia potrà essere espresso sommando separatamente il contributo dato da ogni sfaccettatura che delimita il cluster

$$\Delta G_\nu^{\text{interfacial}} = \sum_{A_i \in \{\text{facets}\}} \gamma_i A_i = \nu^{2/3} \sum_i \gamma_i \eta_i \quad (5.2)$$

Se il termine di volume è negativo, la variazione di energia libera dovuta alla formazione di un cluster è quello riportato in Figura 5.3(a). Si osserva l'esistenza di una dimensione critica ν_C alla quale la funzione presenta un massimo che si comporta come una *barriera* per il processo di nucleazione. Per $\nu < \nu_C$ la forza trainante è la riduzione della dimensione del cluster, mentre se $\nu > \nu_C$ è favorita la nucleazione. Dalla condizione

$\frac{d(\Delta G)}{d\nu} = 0$ è possibile ricavare un'espressione per ν_C per il caso isotropo

$$\nu_C = -\frac{8}{27} \left(\frac{\eta\gamma}{\mu_\beta - \mu_\alpha} \right)^3 \quad (5.3)$$

$$\Delta G_{\nu_C} = \frac{4}{27} \frac{(\eta\gamma)^3}{(\mu_\beta - \mu_\alpha)^2} = \frac{1}{3} \eta\gamma \nu_C^{2/3} \quad (5.4)$$

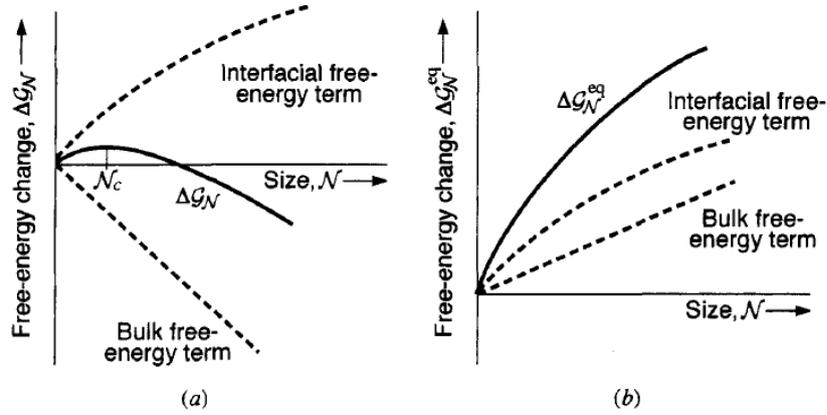


Figura 5.3: (a) Le linee continue mostrano la variazione di energia libera ΔG_ν in funzione del numero di atomi ν nel cluster. Le linee tratteggiate indicano separatamente i contributi del termine di volume (nel caso $\Delta G_\nu^{bulk} < 0$) e di superficie. (b) $\Delta G_\nu^{bulk} < 0$ e il sistema si trova all'equilibrio: aumentare il numero di elementi contenuti nel cluster determina un incremento di energia libera.

5.1.3 Stadio 3: Crescita delle nanoparticelle

Le particelle che riescono a nucleare nello stage precedente sono ancora molto calde perchè la nucleazione avviene in tempi molto rapidi e diffondono con un moto browniano nell'atmosfera gassosa. Quando due particelle sufficientemente calde si scontrano fondono assieme, fenomeno noto come *coalescenza termica*. Crescendo di dimensioni le particelle diminuiscono la loro energia libera superficiale e la loro mobilità, parametri che determinano un rallentamento dei meccanismi di coalescenza.

In seguito le nanoparticelle crescono per *agglomerazione*, cioè si formano aggregati di molte particelle aventi, solitamente, bassa densità. Questo è precisamente l'obiettivo che si vuole perseguire con questo apparato: la realizzazione di agglomerati di nanoparticelle non coagulate tra loro.

5.2 Apparato sperimentale

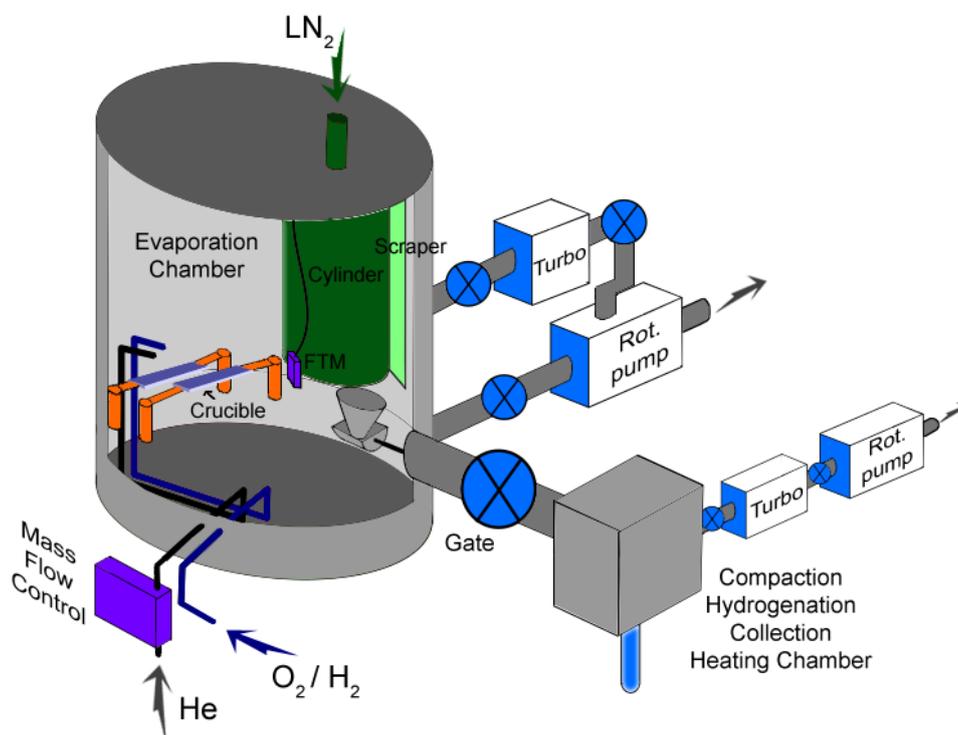


Figura 5.4: Schema dell'apparato (R-)IGC per la sintesi di nanoparticelle in atmosfera inerte o reattiva.

L'apparato sperimentale (R-)IGC per la sintesi di nanoparticelle, schematizzato in Figura 5.4, è composto essenzialmente da due ambienti: la camera principale adibita all'evaporazione e la camera secondaria per la raccolta polveri.

La **camera di evaporazione**, realizzata in acciaio inox (*NANO-A-2L-2-S Thermionics*) è quella di dimensioni maggiori. Questa camera, di forma cilindrica (altezza 69 cm, diametro 45 cm), lavora a una pressione base di $\approx 10^{-7}$ Torr (potrebbe andare in regime di ultra alto vuoto in seguito a *baking*): attraverso due *valvole* può essere infatti messa in comunicazione con una pompa rotativa *Edwards E2M18* (portata massima 5,7 dm³/s) oppure con una pompa turbomolecolare *Varian Turbo-V300HT* (portata massima 300 dm³/s) che, aprendo una valvola, può essere posta in serie alla rotativa. Per il controllo della pressione nella camera, l'apparato è dotato di due sensori di pressione Pirani *Varian ConvecTorr p-type*, e di due di tipo Inverted Magnetron Gauge (IMG)

che operano su differenti intervalli di valori. La camera è inoltre dotata di un lettore di pressione di tipo capacitivo *Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA* che viene utilizzato durante l'immissione di gas nella camera.

Attraverso una valvola la camera può essere messa in comunicazione con uno spettrometro di massa *Pfeiffer-Vacuum Prisma QMS200 (Quadrupole Mass Spectrometer)* utilizzabile in condizioni di ultra alto vuoto per un controllo qualitativo delle specie gassose residue nella camera.

All'interno della camera sono posizionati due crogioli in tungsteno, materiale scelto perchè altofondente, modellati in modo da avere un pozzetto al centro all'interno del quale vengono posizionati gli elementi da evaporare. I crogioli sono collegati a due elettrodi alimentati da due generatori *Thermionics HCPS 8* di corrente alternata (max $I_{eff} = 500$ A) che permettono di scaldarli per effetto Joule. Gli elettrodi sono raffreddati ad acqua mediante un circuito esterno.

Il sistema può operare in due modalità: in flusso continuo di gas, immesso nella camera mediante un condotto direzionabile, o in un'atmosfera statica. Un controllore di flusso *EL-FLOW select F201CV* realizzato dalla *Bronkhorst Hi-Tec* permette di regolare la portata del gas inerte (He) immesso per poter operare in flusso di gas inerte. Una seconda conduttura, provvista di valvola micrometrica per regolare il flusso, permette di inserire nella camera il gas reattivo (O_2 o H_2).

Le nanoparticelle condensatesi in volo vengono raccolte su un cilindro in acciaio (altezza 30,5 cm, diametro 15 cm) messo in rotazione attorno al proprio asse da un motore elettrico esterno alla camera. Il cilindro è cavo perchè possa essere riempito di azoto liquido in modo da aumentare l'efficienza di raccolta sfruttando il fenomeno della *termoforesi*, ossia la formazione di un flusso di particelle indotto dalla presenza di un gradiente di temperatura e diretto in verso opposto ad esso. A fianco del cilindro di raccolta si trova una lama che può essere usata per grattare le nanoparticelle depositatesi sulla superficie. Le polveri grattate cadono in un imbuto posto al di sotto della lama che aiuta a convogliarle nella vaschetta di raccolta ad esso sottostante.

Vicino al cilindro di raccolta è stata posizionata una bilancia al quarzo *Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000* per avere una indicazione dello spessore di materiale sintetizzato e del rate di deposizione.

La **camera di raccolta** può essere messa in comunicazione con la camera di evapo-

razione aprendo una valvola a gate. La vaschetta di raccolta precedentemente nominata può scorrere nella conduttura che le collega permettendo il trasferimento del campione all'interno della camera di raccolta. In questo ambiente il campione può essere trasferito in una provetta estraibile oppure può essere compattato utilizzando il pistone sovrastante azionato da una pressa idraulica manuale *SPX Power Team 100TON*.

La camera di raccolta è provvista di un sistema di pompaggio indipendente, composto da una pompa turbomolecolare *Varian TURBO-V70* (portata massima 70 dm³/s) posta in serie a una pompa rotativa *Edwards E2M18*, e due sensori di pressione Pirani e IMG analoghi a quelli della camera principale.

Prima di estrarre il campione è possibile inserire idrogeno nella camera di raccolta e riscaldare il campione inserendo attorno alla provetta un fornetto realizzato con un avvolgimento resistivo.

L'ultima componente del (R-)IGC è il **sistema di acquisizione dati e di controllo dei sensori**, composto da un PC dotato di un software realizzato in ambiente di sviluppo LabVIEW per la lettura della pressione misurata dal sensore ceramico e per il monitoraggio dalla bilancia al quarzo, della tensione degli elettrodi e per regolare il flusso di He. I sensori di pressione Pirani e IGC vengono invece monitorati dal *Varian Multi-gauge controller L8350301*.

5.3 Sintesi dei campioni

5.3.1 Operazioni preliminari

In questo lavoro sono stati realizzati differenti tipi di campioni sintetizzandoli in presenza di atmosfera inerte (He) o contenente una parte di gas reattivo (O₂ oppure H₂).

La procedura comune nell'allestimento della camera è riportata di seguito.

Aperta la camera di evaporazione, i metalli da evaporare sono stati posizionati all'interno dei rispettivi crogiuoli. Per il Mg sono stati utilizzati degli *slug* commerciali, *Alpha Aesar (43298 99.95% 6.35mm dia x 6.35mm lenght)*, e per Ti è stata usata una polvere commerciale *Alpha Aesar (41545 99.9% 150 mesh)*.

La camera viene in seguito chiusa e viene attivato il sistema di pompaggio da vuoto fino

a portare il sistema in condizioni di alto vuoto ($\sim 10^{-7}$). La camera è mantenuta in ultra alto vuoto per almeno 48 ore per garantire la pulizia dell'ambiente di evaporazione. Durante questo lasso di tempo il crogiuolo del Mg deve essere fatto attraversare per circa 20 minuti da una corrente sufficiente a degassare il materiale senza fonderlo (il rate di sublimazione del Mg è sufficientemente alto da non rendere la fusione necessaria durante la sintesi del campione). Per il Ti è invece necessario procedere a una fusione del materiale presente sulla vaschetta prima di procedere all'esperimento in modo da migliorarne in contatto elettrico con il crogiolo.

5.3.2 Immissione del gas

Una volta allestita ed evacuata la camera si effettua un veloce controllo delle specie gassose ancora presenti della camera prima di immettere il gas desiderato. A questo punto è necessario distinguere la procedura in funzione del tipo di gas inserito nella camera.

Condensazione in atmosfera inerte

Una volta chiuse le valvole che connettono la camera al sistema di pompaggio, viene immessa nella camera una pressione di 2 Torr di He. Se si vuole evaporare in atmosfera statica è sufficiente chiudere la valvola di ingresso del gas. Nel caso in cui si voglia effettuare la sintesi in flusso di He, il controllore di flusso permette di regolare il flusso di gas in ingresso, mentre quello in uscita può essere regolato manualmente utilizzando una valvola fine interposta tra la camera la pompa rotativa.

Condensazione in atmosfera contenente O_2

Il magnesio ossida rapidamente in presenza di ossigeno, per cui si è scelto di operare in condizioni di flusso di elio aggiungendo un debole flusso di ossigeno ottenuto mettendo una pressione di ossigeno in un polmone collegato alla camera mediante una valvola micrometrica. La piccola perdita di tenuta in linea della valvola è sufficiente a introdurre nella camera la quantità di ossigeno desiderata, che dipende dalla pressione stabilita nel polmone. In questo caso è stato realizzato un condotto ad hoc per direzionare la perdita di ossigeno sul cilindro dal basso, in modo da tenerlo lontano dal crogiolo di Mg.

Condensazione in atmosfera contenente H₂

In questa modalità si può operare sia in atmosfera statica che in flusso di gas. Nel corso di questo lavoro si è operato inserendo nella camera una stessa pressione di He e H₂. Non essendo l'apparato dotato di un controllore di flusso per H₂, nel caso in cui si voglia operare in flusso occorre stabilire una pressione in un polmone esterno, usando un regolatore di pressione, e stimare il flusso di idrogeno immesso in camera (tenendo la valvola micrometrica chiusa) a partire dalla variazione di pressione rilevata dal sensore ceramico. Volendo operare a parità di flusso dei due gas sarà sufficiente regolare il flusso di He con il controllore apposito, gestito via software.

5.4 Evaporazione e Raccolta

Una volta inserito azoto liquido nella cavità del cilindro, lo si mette in rotazione e si scaldano i crogioli. La bilancia al quarzo permette di misurare il rate di evaporazione ed, eventualmente, di valutare se la corrente nei due crogioli sia quella adatta per la sintesi di un campione con la composizione desiderata. L'evaporazione dura mediamente 1 ora, al termine della quale le due camere, possono essere collegate aprendo la valvola a gate per procedere alla raccolta. La polvere, grattata con la lama apposita, viene fatta cadere nella vaschetta e infine trasportata nella camera di raccolta, dove può essere compattata, idrogenata o raccolta in provetta in maniera inerte.

Capitolo 6

Caratterizzazione morfologica e strutturale

In questo lavoro di tesi si vogliono mettere in relazione le proprietà di stoccaggio di idrogeno con le proprietà morfologiche e strutturali dei campioni sintetizzati. Un'informazione di questo tipo può essere ottenuta affiancando la microscopia a scansione elettronica alle misure di diffrazione a raggi X. Nelle prossime sezioni, prima di presentare i risultati ottenuti, verranno descritte queste due tecniche e gli strumenti utilizzati.

6.1 Microscopia elettronica a scansione

Lo *Scanning Electron Microscope* (SEM) è uno strumento di microscopia che produce una mappatura di un campione scansionandolo con un fascio elettronico focalizzato. In questo lavoro di tesi sono stati usati due diversi microscopi SEM. Il primo è un microscopio a emissione termoionica *Cambridge Stereoscan 360*. Il secondo, di ultima generazione, è un SEM a emissione di campo, o *Field Emission SEM* (FE-SEM).

La principale differenza tra i due strumenti riguarda il tipo di emettitore. Nei SEM a emissione termoionica il fascio elettronico è ottenuto riscaldando un filamento, solitamente in tungsteno (W), con il passaggio di una corrente. Il fascio è infine accelerato verso il campione da una differenza di potenziale (≈ 40 kV) e focalizzato da un sistema di lenti magnetiche.

La sorgente di elettroni dei FE-SEM, la Field Emission Gun (FEG), è un emettitore

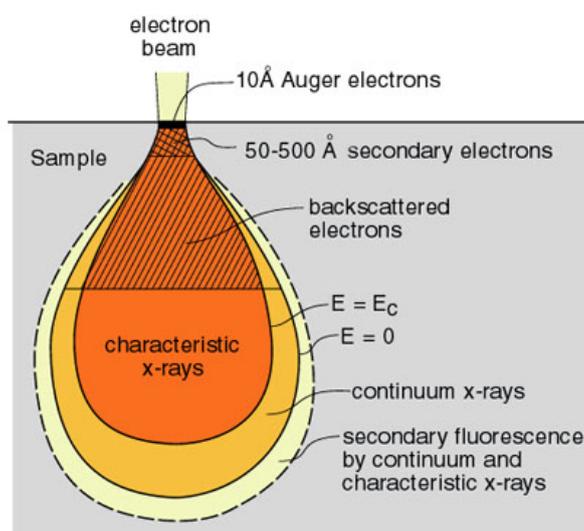


Figura 6.1: Schema del volume di interazione tra fascio di elettroni e campione.

a catodo freddo: l'emissione del fascio da parte del filamento, sagomato in una punta sottile, è dovuta alla presenza di un'elevata differenza di potenziale nella regione in cui è installato il filamento. Questo tipo di emettitore fornisce un fascio più focalizzato e brillante composto da elettroni aventi uno spettro di energie più uniforme. La riduzione dello spot size permette una miglior risoluzione spaziale dell'immagine e l'installazione di un nuovo tipo di sensore per la rilevazione del segnale elettronico, il rivelatore InLens (di cui verrà parlato in seguito). Il FE-SEM utilizzato in questo lavoro è il modello *Zeiss Gemini 1530* disponibile presso l'Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del CNR di Bologna.[41]

6.1.1 FE-SEM: Elettroni Secondari, Backscattered e Raggi X

Il SEM permette l'analisi di differenti tipi di segnale prodotti dall'interazione del fascio elettronico, detti **elettroni primari**, con il campione.

Gli **elettroni retrodiffusi** (*backscattered electrons*, o BSE) sono gli elettroni del fascio primario che subiscono uno scattering di $\approx 180^\circ$ interagendo con il campione. Il segnale dei BSE è proporzionale al numero atomico della specie con cui ha interagito:

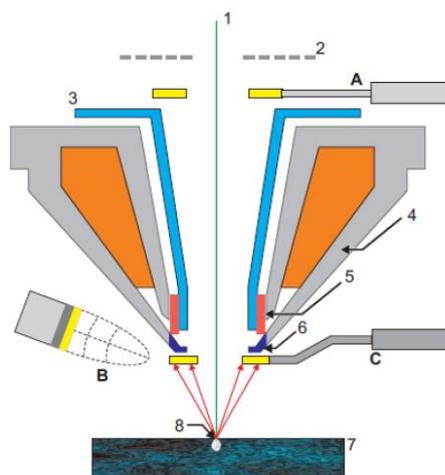


Figura 6.2: **Rivelatore BSE**. La posizione del rivelatore (C), al di sotto dell'ultima lente (6), offre un ampio angolo solido per la rivelazione dei BSE. La distanza operativa dal campione (in figura, 8 e 7) è solitamente superiore a quella dei rivelatori di elettroni secondari.

questo permette, in un immagine ad alto contrasto, di ottenere una mappatura con informazioni composizionali del campione. Essendo elettroni di alte energie ($\gtrsim 50$ eV, fino a raggiungere quella del fascio incidente), il segnale BSE può provenire da profondità $\approx 1 \mu\text{m}$ ed ha una bassa risoluzione spaziale (Figura 6.2).

Per una mappatura topografica del campione occorre rilevare un segnale proveniente dallo strato superficiale del campione (Figura 6.3). Gli **elettroni secondari** sono gli elettroni emessi dal campione in seguito all'interazione dei suoi elettroni di valenza con il fascio primario. Trattandosi di elettroni a bassa energia ($\lesssim 50$ eV), gli elettroni secondari che possono uscire dal campione senza subire processi di ricombinazione sono solo quelli provenienti da un sottile strato superficiale (≈ 5 nm) come mostrato in Figura 6.1. Si possono distinguere due categorie di SE. Gli SE1, del primo tipo, sono quelli dovuti all'interazione diretta del fascio primario con il campione e portano informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia superficiale. Gli SE2 sono invece dovuti all'interazione degli elettroni BSE (ad alta energia) con gli elettroni di valenza degli strati superficiali: il segnale dei SE2 è tipicamente a bassa risoluzione spaziale.

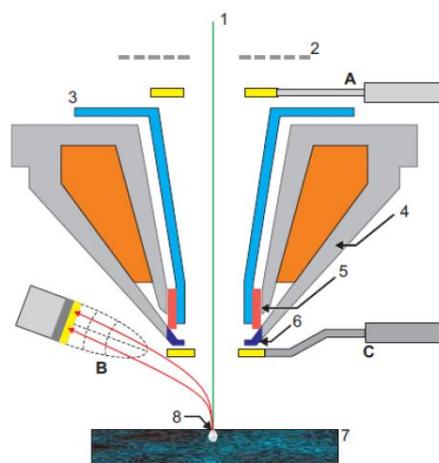


Figura 6.3: **Rivelatore SE**. Il rivelatore (B) è montato alla parete della camera porta campioni e misura un segnale SE con una piccola componente di BSE. La posizione inclinata rispetto al campione permette una visione "laterale" del campione dando una buona informazione superficiale ma richiede una distanza operativa > 4 mm per evitare di osservare fenomeni di "shadowing".

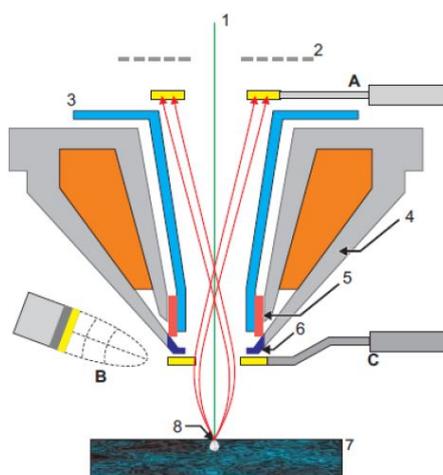
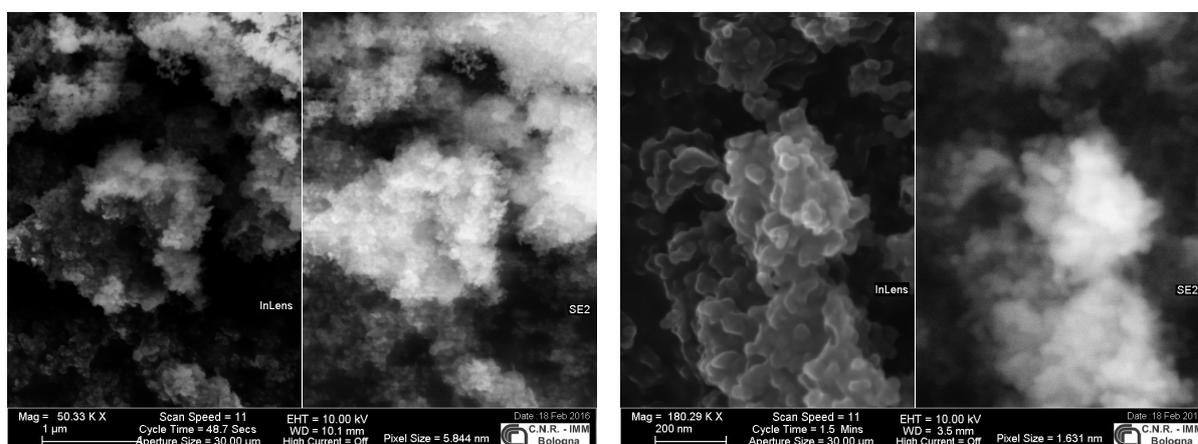


Figura 6.4: **Rivelatore InLens**. È posizionato direttamente sul percorso seguito dal fascio primario, all'interno della colonna del microscopio (A). Può essere installato solo all'interno delle colonne dei FE-SEM per i quali si ha necessità di un minor numero di lenti foccheggianti e permette la rivelazione di un segnale SE puro, senza componenti BSE, fornendo un'immagine puramente topografica, senza informazioni composizionali. Per la sua posizione all'interno della colonna, il campione può essere posizionato a distanze operative inferiori rispetto ai rivelatori SE, migliorando il rapporto segnale/rumore. Può essere usato solo in ultra-alto vuoto e con voltaggio di accelerazione fino a 20 kV.



(a) L'immagine a sinistra, rivelatore InLens, mostra meglio la topografia del campione, mentre l'immagine del rivelatore SE, per la grande quantità di campione ha un'aspetto "fumoso" dato dalla componente BSE.

(b) L'immagine a destra, rivelatore SE, permette di avere un'informazione con una piccola componente composizionale, utile per riconoscere se una topologia particolare in un'immagine del rivelatore InLens, come quella in figura, sia reale o dovuta a una ricopertura di un sottilissimo strato di ossido. In questa figura la *Working Distance* non è ottimizzata per l'utilizzo di un rivelatore SE.

Figura 6.5: Confronto tra immagini acquisite contemporaneamente da un rivelatore SE e da un rivelatore InLens. Il confronto può aiutare a comprendere meglio la morfologia.

L'analisi con il rivelatore BSE non è utilizzata frequentemente. Molto spesso si è infatti interessati a un'informazione quantitativa sulle specie presenti e sulla loro percentuale all'interno del campione senza che sia necessaria una mappatura topografica. Questo risultato può essere ottenuto risolvendo in energia i fotoni dei **raggi X** emessi dal campione esposto al fascio di elettroni. Questa tecnica prende il nome di *Energy Dispersive X-ray Analysis* (EDX) o *Spectroscopy*, (EDS).

6.2 Diffrazione di Raggi X

La diffrazione a raggi X (XRD) è uno dei metodi indagine strutturale più utilizzati anche perchè non distruttivo. La radiazione X ha una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nei solidi. Per questo motivo può essere utilizzata per sondare la struttura di impacchettamento del cristallo, la cui figura di

diffrazione mostrerà dei picchi ogni qualvolta sia verificata la condizione di riflessione di Bragg (Figura 6.6a)

$$n\lambda_X = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (6.1)$$

dove n è un intero, λ_X è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, θ è l'angolo di scattering e d_{hkl} è la distanza interplanare che caratterizza una specifica famiglia di piani cristallini del campione indicizzata dagli indici di Miller (h, k, l), cioè

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.2)$$

dove a è la costante reticolare del cristallo.

Quando l'equazione di Bragg è soddisfatta, la figura di diffrazione di un monocristallo mostra un picco di intensità proporzionale a $|F(\vec{q})|^2$, cioè al quadrato del fattore di struttura, definito

$$F(\vec{q}) = \sum_{n \in \text{cella}} f_n(\vec{q}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_n) \quad (6.3)$$

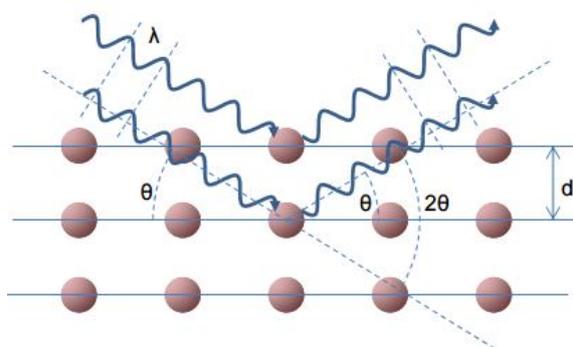
$$f(\vec{q}) = \int d^3\vec{r} \rho_{el}(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (6.4)$$

dove $\vec{q} = G_{hkl}$ è un vettore del reticolo reciproco e $f_n(\vec{q})$ è il fattore di forma atomico, cioè la trasformata di Fourier della densità elettronica, che per piccoli angoli di diffusione tende al numero atomico Z

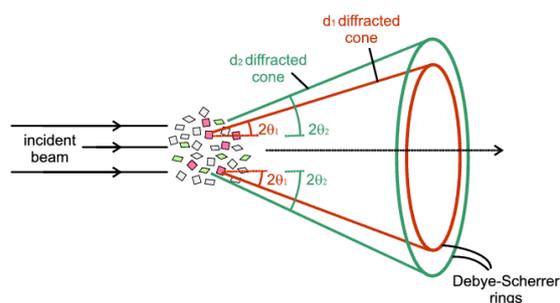
$$\lim_{q \rightarrow 0} f(q) = Z \quad (6.5)$$

A partire dalla figura di diffrazione, che per un monocristallo è una serie di punti isolati disposti secondo una geometria tipica della struttura, è possibile infine risalire alla struttura cristallina. Nel caso il campione sia una polvere di grani policristallini orientati casualmente, la radiazione sarà diffratta disponendosi su dei coni di diffrazione e producendo delle figure di diffrazione simmetriche per rotazione (vedi Figura 6.6b) di più facile analisi perchè è sufficiente effettuare una scansione angolare.

Per l'analisi di polveri cristalline i diffrattometri comunemente usati sono costruiti secondo la geometria $\theta - 2\theta$, o *Bragg-Brentano* in cui θ è l'angolo di incidenza del fascio sulla superficie del campione e 2θ , l'angolo tra la radiazione incidente e il rivelatore, è l'angolo di diffrazione.

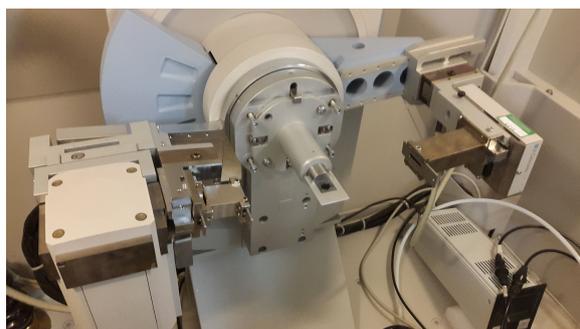


(a) Riflessione di Bragg.

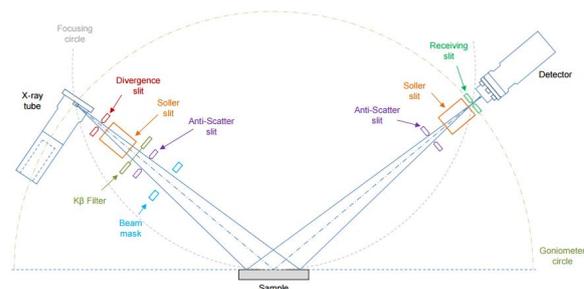


(b) Coni di diffrazione per un campione di polveri cristalline.

Figura 6.6: Diffrazione di raggi X.



(a) Difrattometro X'celerator PANalytical X'Pert Pro



(b) Schema di un diffrattometro realizzato secondo la geometria Bragg-Brentano [42].

Figura 6.7: Coni di diffrazione per un campione di polveri cristalline.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato e dotato il diffrattometro *X'celerator PANalytical X'Pert Pro* dell'Università di Bologna (Figura 6.7a), realizzato secondo la geometria Bragg-Brentano schematizzata in Figura 6.7b. La sorgente di questo strumento è costituita da un anodo in rame ($\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,54\text{\AA}$).

Capitolo 7

Misure di assorbimento di H₂

Nota la morfologia e la struttura di un campione, occorre sviluppare un metodo sperimentale per la caratterizzazione delle proprietà di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno.

L'**analisi termo-gravimetrica** è uno dei due metodi più usati per questo tipo di analisi e consiste nel monitoraggio della variazione di massa di un campione posto all'interno di una camera in cui è presente una pressione di idrogeno. Le variazioni di massa del campione, tenendo conto degli effetti di galleggiamento a cui è soggetto il campione [43], vengono così attribuite ad assorbimento o desorbimento di idrogeno [44].

L'**analisi barometrica** interpreta come assorbimenti o desorbimenti di idrogeno tutte le variazioni di pressione all'interno di un volume noto e che non possono essere ricondotte a variazioni di temperatura del gas. Essendo l'idrogeno un gas molto leggero, a parità di moli di idrogeno assorbito è sperimentalmente più semplice misurare una significativa variazione di pressione del gas piuttosto che una variazione di massa del campione. Per questo motivo il metodo manometrico sembrerebbe essere quello in grado di fornire una più accurata caratterizzazione dei campioni. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un apparato strumentale di tipo manometrico: il banco Sievert *Hydrogen Sorption Analyzer* (HSA) dell'Università di Bologna. Modifiche hardware e software LabVIEW [45] dello strumento sono state parte integrante di questo lavoro di tesi.

7.1 L'apparato manometrico Sievert

L'apparato Sievert è costituito da un insieme di giunzioni e valvole che connettono una camera contenente il campione a uno o più volumi calibrati (Figura 7.1). La camera del campione è posta all'interno di un forno. L'apparato deve essere inoltre dotato di un sistema di monitoraggio della pressione, di un sistema di pompaggio per evacuarlo e di due linee di ingresso, una per l'idrogeno e una per unaltro gas inerte.

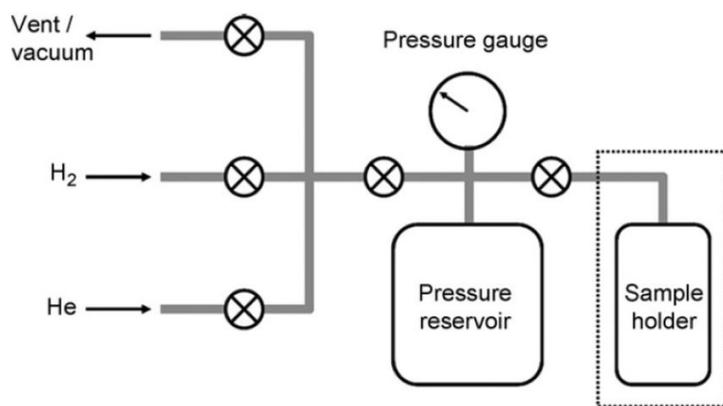


Figura 7.1: Schema di un tipico apparato manometrico Sievert[43].

Alle temperature e pressioni in cui viene utilizzato solitamente un banco Sievert ($T \sim 10^2$ K, $P \sim 10^6$ Pa) l'idrogeno può essere considerato un gas perfetto [27].

Il numero di moli di gas assorbito può essere calcolato usando la legge dei gas perfetti

$$PV = nRT \quad (7.1)$$

dove P è la pressione di idrogeno, V è il volume del sistema, n è il numero di moli di idrogeno, T è la temperatura assoluta del sistema e $R = 8.314$ J/molK è la costante universale dei gas.

Fissati V e T , una variazione di pressione ΔP è da attribuirsi a un'assorbimento di idrogeno, cioè a una variazione del numero Δn di moli di gas nel sistema

$$\Delta n = n_f - n_i = \frac{V}{RT}(P_f - P_i) = \frac{V}{RT}\Delta P \quad (7.2)$$

dove le coppie (n_i, P_i) e (n_f, P_f) sono, rispettivamente, il numero di moli e la pressione di idrogeno all'inizio e alla fine del processo di assorbimento o desorbimento. Se $P_f > P_i$

allora $\Delta n > 0$ e il campione ha assorbito idrogeno. Viceversa, se $P_f < P_i$ allora $\Delta n < 0$ si osserva un desorbimento da parte del campione.

Noto il numero $\Delta n > 0$ di moli di idrogeno assorbite, se ne può determinare la massa a partire dal peso dell'idrogeno molecolare (2,016 u)

$$m_{\text{H}_2}^{abs} = 2,016\Delta n \quad (7.3)$$

da cui è semplice ottenere la capacità gravimetrica del campione analizzato

$$c_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}^{abs}}{m_{sample}} [\text{wt}\%] \quad (7.4)$$

Un apparato Sievert può essere usato anche per la realizzazione di curve PCT di assorbimento (desorbimento) effettuando una sequenza di assorbimenti partendo da pressioni progressivamente crescenti (decrescenti) e avendo l'accuratezza di scegliere una pressione iniziale minore (maggiore) partendo da una pressione al di sopra. Per poter aggiungere (togliere) idrogeno al sistema senza perdere traccia di ciò che avviene al campione è stata sviluppata una procedura automatizzabile mediante un semplice algoritmo [14]. Indicando con Δn_k il numero di moli di idrogeno scambiate con il campione nel k -esimo step della sequenza, la capacità gravimetrica totale sarà data dalla somma

$$c_{\text{H}_2} = \frac{2.016}{m_{sample}} \sum_k \Delta n_k \quad (7.5)$$

In questa trattazione si è supposto di poter considerare l'idrogeno come un gas ideale. A pressioni $P \sim 10^7$ Pa però la legge dei gas perfetti sottostima il reale numero di moli di gas nel sistema di circa il 5% a temperatura ambiente. In questi casi è necessario correggere la (7.1) con la legge di Van del Waals [27]

$$\left(P + \frac{n^2 a_{\text{H}_2}}{V^2} \right) (v - n b_{\text{H}_2}) = nRT \quad (7.6)$$

in cui $a_{\text{H}_2} = 0.2476 \text{ L}^2\text{mol}^{-2}\text{bar}$ tiene conto delle forze attrattive a medio raggio tra le molecole di idrogeno e $b_{\text{H}_2} = 0.02661 \text{ L}^2\text{mol}^{-1}$ è il volume occupato da una mole di molecole di H_2 nel modello a sfere rigide ed è detto *covolume*.

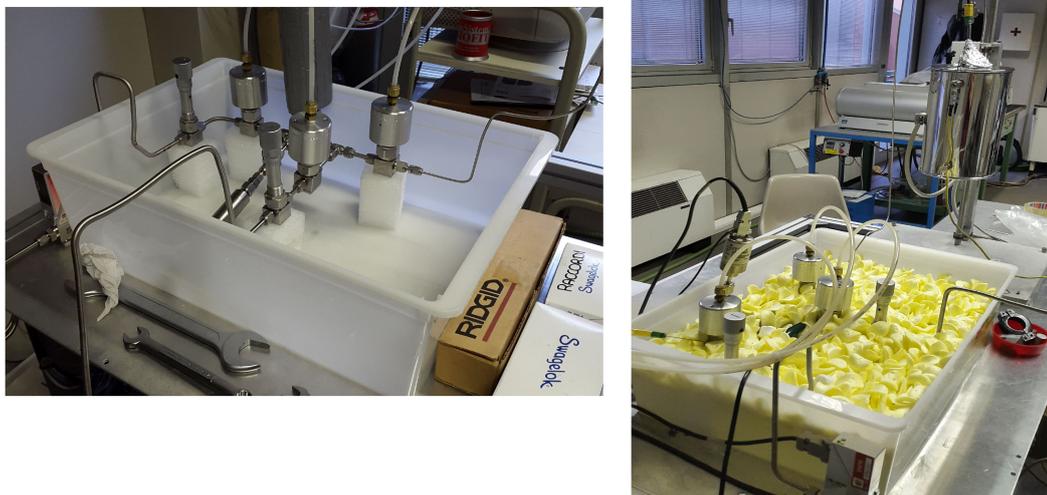


Figura 7.3: La termalizzazione dello strumento è ottenuta immergendo le riserve di volume calibrate in acqua distillata (sinistra). L'apparato HSA durante una misura (destra).

camera del campione e alla linea di pompaggio per l'evacuazione del sistema. Questo volume è essenziale nelle operazioni di settaggio della pressione del sistema gestibili via software o manualmente. In questo volume è installato il sensore di pressione *MKS baratron* (Portata massima $P_{max} = 25$ bar, sensibilità: 0,1% del range di operatività).

Il **tubo capillare** ha la funzione di collegare la camera del campione al resto del sistema. Trattandosi di un'analisi in temperatura, la camera del campione si trova a una temperatura molto differente rispetto a quella della restante parte del sistema. Il tubo capillare previene l'insorgenza di gradienti termici che falserebbero il risultato dell'analisi non essendo direttamente misurabili [46].

La *camera del campione*, mostrata in Figura 7.4, è costituita da componenti fornite dalla ditta Swagelok in acciaio inox e possono operare in condizioni di alte temperature e pressioni senza subire deterioramento. Un gasket dotato di un filtro è posto a separazione tra la camera del campione e l'ingresso nel tubo capillare per prevenire la fuga di polveri analizzate all'interno nel sistema. Per l'analisi in temperatura la camera del campione è posta all'interno di un forno cilindrico a resistenza avvolta attorno a un materiale ceramico.

Per termalizzare il sistema e renderlo insensibile alle variazioni di temperatura della



Figura 7.4: Camera del campione.

stanza, il volume di calibrazione, la croce e parte del tubo capillare sono stati immersi in una vasca contenente acqua distillata (Figura 7.3).

Il sistema è dotato di due termocoppie per la misura della temperatura. La prima è immersa nell'acqua della vasca, mentre l'altra è posta all'interno del forno a diretto contatto con la camera porta campione.

I dati raccolti dai sensori di temperatura e pressione sono acquisiti da un PC tramite un software realizzato in ambiente LabVIEW che permette di programmare un'analisi o di gestire manualmente operazioni di settaggio della pressione o temperatura. Il software inoltre permette di visualizzare l'andamento della pressione, della temperatura e della percentuale di idrogeno assorbito in funzione del tempo e i punti di una curva PCI. La modifica del software LabVIEW è stata parte integrante di questo lavoro di tesi.

Capitolo 8

Analisi dei campioni e Risultati

In questo capitolo sono presentati i risultati delle analisi effettuate sui campioni sintetizzati. In Tabella 8.1 sono riportate brevemente le condizioni di sintesi dei campioni.

Campione	Nome interno	P^{ch} (Torr)	Flusso He (ml_n/min)	Rate (nm/min)	I_{Mg}^0 (A)	I_{Mg} (A)	I_{Ti}^0 (A)	I_{Ti} (A)
Mg-MgO#1	MgO_124	2	65	0,8	115	130	/	/
Mg-Ti#2	MgTi_125	2	7	2	110	100	300	404
Mg-Ti#3	MgTi_128	2	65	0,7	100	96	180	190
Mg-Ti-H ₂ #4	MgTiH ₂ _131	4	/	0,9	90	100	210	215
Mg-Ti-H ₂ #5	MgTiH ₂ _133	4	/	0,5	90	102	215	220

Tabella 8.1: Elenco dei campioni sintetizzati con la tecnica (R-)IGC e relativi parametri di evaporazione. Da sinistra a destra sono riportati il nome con cui ci riferiremo al campione nelle pagine di questi capitoli, il nome assegnato al campione internamente al laboratorio, la pressione nella camera durante l'evaporazione (P^{ch}), il flusso di elio stabilito in camera, il rate di deposizione misurato dalla bilancia al quarzo, la corrente fatta passare attraverso il crogiolo alla quale si misura un primo rate di deposizione per l' i -esimo materiale in assenza di flusso di elio (I^0) e quella a cui si l' i -esimo materiale è stato evaporato ($i = Mg, Ti$).

8.1 Campione cresciuto in atmosfera contenente O₂

8.1.1 MgO#1

Il campione Mg-MgO#1 è stato realizzato in flusso di He introducendo in camera una piccola perdita di O₂ secondo la procedura descritta nella Sezione 5.3.2. Il flusso di O₂ misurato è pari a 2 (ml_n/min).

La camera di evaporazione è stata predisposta come in Figura 8.1. Ci si riferisca alla Tabella 8.1 per le condizioni di evaporazione.



Figura 8.1: Camera di evaporazione durante la sintesi di un campione in flusso di He e perdita di O₂. Il tubo per l'immissione di O₂ direziona la perdita direttamente sul cilindro, lontano dal crogiolo. Sulla superficie del cilindro, non più lucida si vede lo strato di nanopolveri depositato

Dopo essere stato sintetizzato, una parte del campione è stata stesa su carbon-tape per osservarne la morfologia al microscopio elettronico. Una piccola parte di polveri è stata dispersa in etanolo all'interno di una provetta in vetro e in seguito trattata con una vasca pulitrice ultrasonica con lo scopo di osservare degli agglomerati composti da un minor numero di nanoparticelle che potessero quindi dare migliori informazioni sulla loro morfologia; infine è stata fatta cadere una goccia della dispersione su un vetrino in silicio destinato ad essere osservato al SEM.

La Figura 8.2 e Figura 8.3 sono le immagini più rappresentative della morfologia del campione Mg-MgO#1 e mostrano nanoparticelle la cui dimensione è mediamente compresa tra 40 ÷ 50 nm. La Figura 8.3, in particolare, mostra l'uniformità della morfologia e della dimensione delle nanoparticelle a diverse scale di ingrandimento.

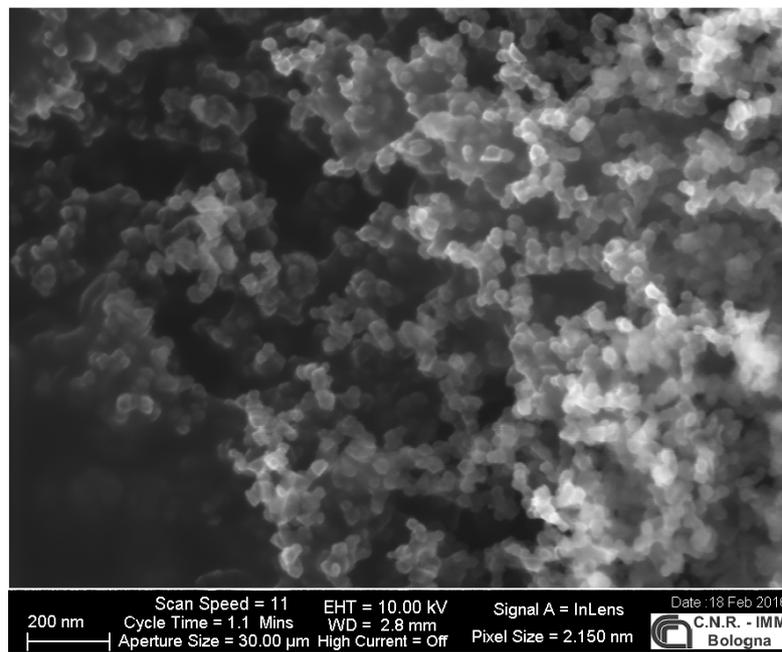


Figura 8.2: Mg-MgO#1 su carbon-tape. Scale bar: 200 nm

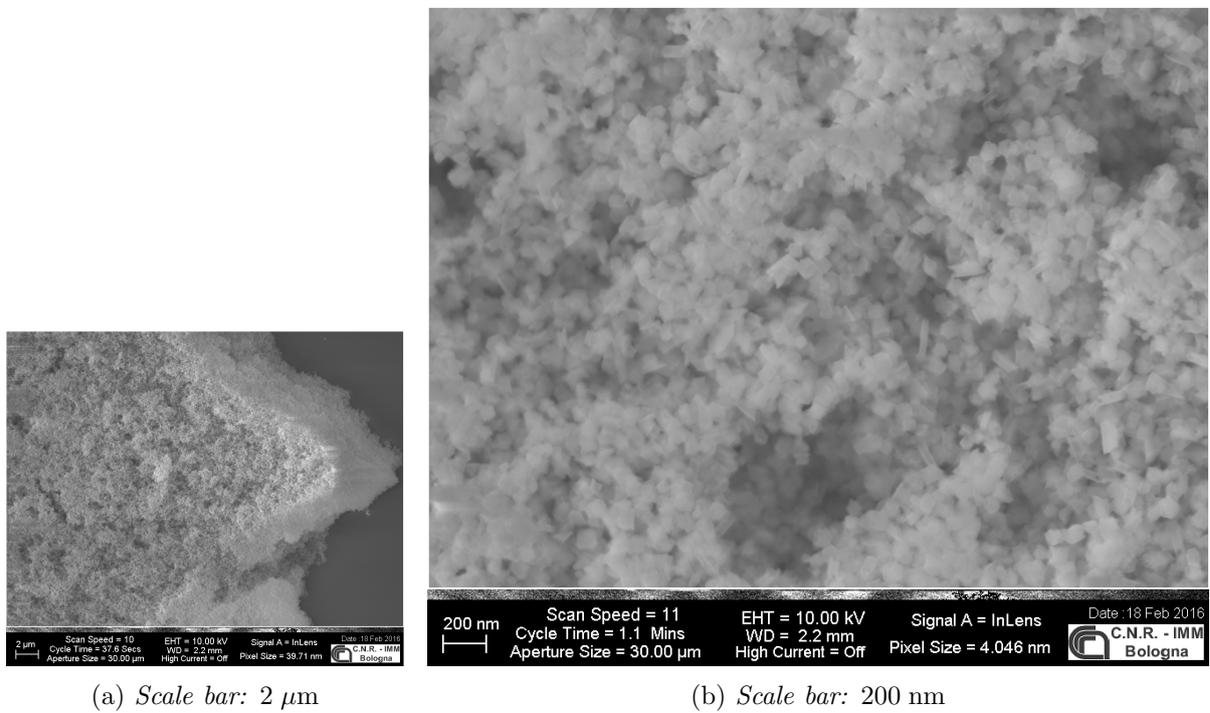


Figura 8.3: Mg-MgO#1 drop-casted un vetrino di silicio.

Una seconda parte del campione è stata destinata all'analisi di diffrazione a raggi X (XRD) il cui risultato è mostrato in 8.4.

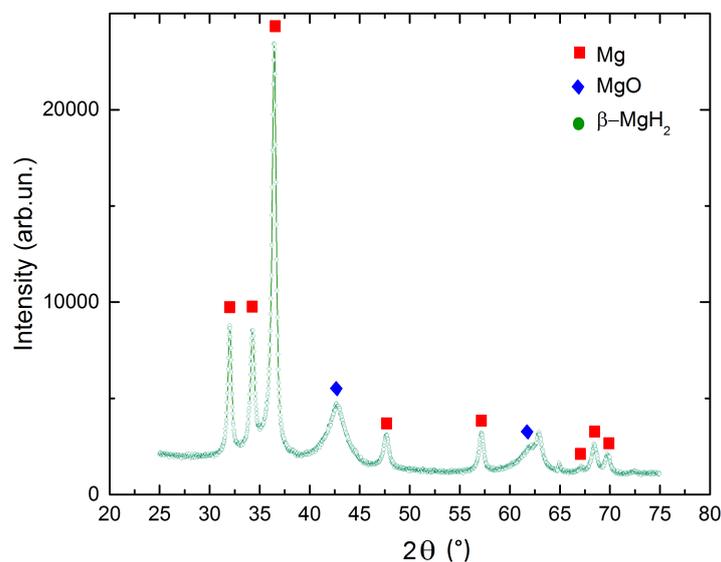


Figura 8.4: Diffrattogramma per Mg-MgO#1.

L'analisi dei diffrattogrammi è stata effettuata con il metodo Rietveld di fullprofile fitting. Per il raffinamento dei numerosi parametri che determinano la forma del diffrattogramma è stato utilizzato il software MAUD. I risultati più significativi del fit sono riportati in Tabella 8.2.

	Dimensione media Cristalliti (nm)	Percentuale in peso (wt%)
Mg	25(3)	52(2)
MgO	4.6(5)	48(2)

Tabella 8.2: Risultati dell'analisi del diffrattogrammi per Mg-MgO#1.

A partire dalle percentuali in peso di Mg e MgO presenti nel campione, facendo l'approssimazione di nanoparticella di forma sferica e ipotizzando che tutto l'ossido si trovi sulla superficie della nanoparticella a formare una struttura *core-shell*, è stato possibile stimare lo spessore della *shell* che, per nanoparticelle di diametro di 50 nm, è 3,5 nm, compatibile con la dimensione media dei cristalliti di MgO stimata con il fit Rietveld.

L'analisi delle proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno di questo campione non risulta conclusiva in quanto la cinetica di desorbimento risulta rallentata, rispetto al Mg tradizionale, di ordini di grandezza. Dai risultati dell'analisi XRD si può velocemente stimare che, mediamente, le nanoparticelle siano composte da O₂ per il 19% e da Mg per l'81%, di cui solo il 36% è ossidato. Il restante 64% di Mg deve perciò trovarsi all'interno di una *shell* di Mg, a formare un *core* potenzialmente in grado di assorbire idrogeno. Il fattore limitante affinché questo avvenga sembra essere (ci si riferisca alla Sezione 4.2), il basso rate di dissociazione dell'H₂ alla superficie dell'ossido. Per tale motivo, il campione è stato inviato al laboratorio *MERLin* della *University of New South Wales* con l'obiettivo di decorare la superficie delle nanoparticelle con metalli di transizione che favoriscano la dissociazione della molecola di idrogeno.

8.2 Campioni cresciuti in atmosfera inerte

I campioni MgTi#2 e MgTi#3 sono stati cresciuti in atmosfera inerte con un flusso di He secondo la procedura descritta nella Sezione 5.3.2. La camera di evaporazione è stata predisposta come in Figura 8.5. Ci si riferisca alla Tabella 8.1 per le condizioni di evaporazione.



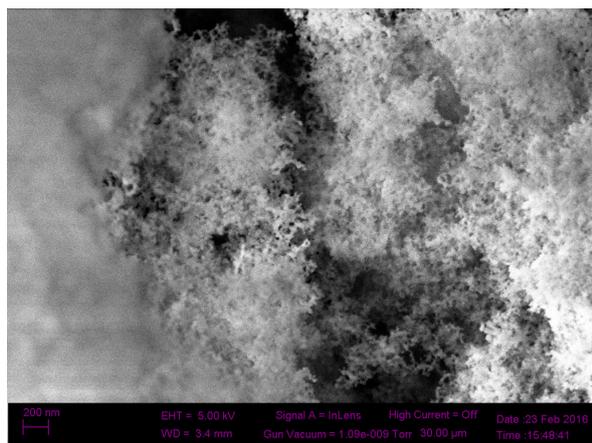
(a) Vista dall'alto.



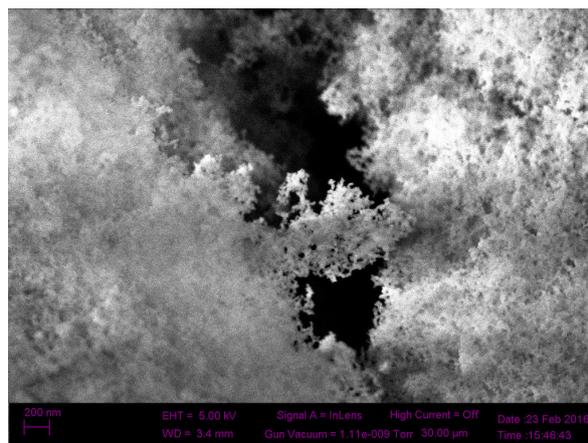
(b) Vista dalla posizione del cilindro di raccolta. Il tubo per l'immissione di He è ben direzionato.

Figura 8.5: Camera di evaporazione allestita per la sintesi in flusso di He e atmosfera inerte.

8.2.1 MgTi#2



(a) Scale bar: 200 nm



(b) Scale bar: 200 nm

Figura 8.6: Mg-Ti#2 prima dell'analisi Sievert. Drop-cast su vetrino di silicio.

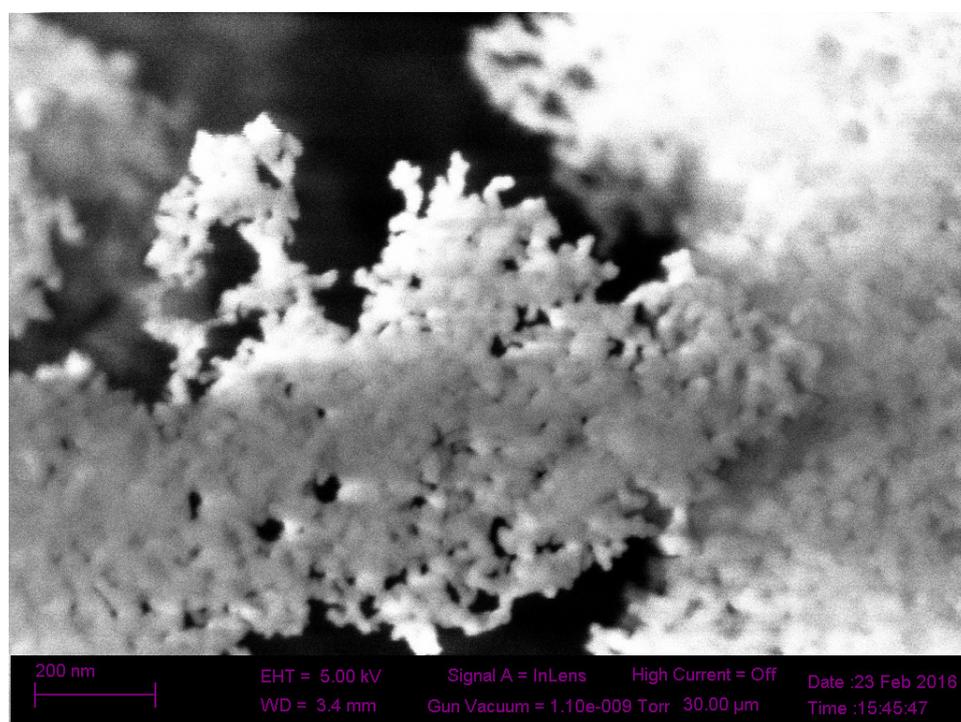


Figura 8.7: Mg-Ti#2 prima dell'analisi Sievert. Drop-cast su silicio. Scale bar: 200 nm

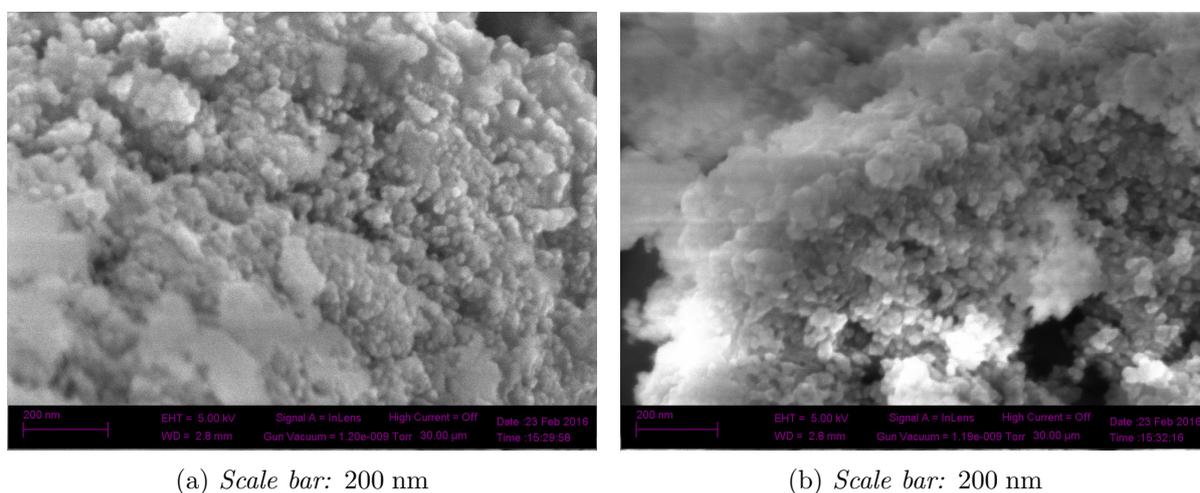


Figura 8.8: Mg-Ti#2 dopo il trattamento termico nell'apparato Sievert, drop-cast su silicio.

Una volta raccolto il campione grattandolo dal cilindro della camera in ambiente di ultra alto vuoto, il campione è stato trasferito nella camera di raccolta, all'interno della quale

è stata immessa una pressione di 100 Torr di H_2 . Il campione dentro la provetta di raccolta, è stato scaldato fino a $128^\circ C$ per favorire il processo di idrurazione prima della sua estrazione. Questa procedura diminuisce il rischio di ossidazione del campione in fase di trasferimento.

Il traferimento in maniera inerte avviene inserendo una pressione di gas inerte (Ar) di poco superiore a quella atmosferica all'interno della camera di raccolta. In seguito la provetta viene inserita all'interno di un guanto di lattice fissato allo strumento utilizzando nastro isolante all'interno del quale viene inserito Ar. La provetta viene dunque estratta senza rischio di contaminazione e trasferita in una glove-bag. All'interno della glove-bag, in atmosfera inerte, parte del campione raccolto è stata destinata alle analisi SEM, XRD e Sievert. Una volta scaldato e soggetto a più cicli di assorbimento e desorbimento, la parte di campione inserita nell'apparato Sievert è stata estratta in maniera inerte nella glove-bag e destinata in parte ad analisi SEM e XRD.

Le polveri trasferite al SEM sono state sottoposte ad analisi EDX. Nonostante questo tipo di analisi sia semi-qualitativa, l'EDX permette di farsi un'idea dell'omogeneità del campione e di stimare la percentuale atomica o in peso con cui un elemento è presente all'interno del campione. In Tabella 8.3 sono mostrate le percentuali atomiche di Mg e Ti assumendo che il campione sia rappresentabile come Mg_xTi_{1-x} . La EDX ha rilevato traccia di altre sostanze come il carbonio, dovuto al carbon-tape usato come supporto, e l'ossigeno, dovuto al fisisorbimento di vapore acqueo sul carbon-tape. I risultati EDX mostrano una distribuzione non uniforme della presenza del Ti nel campione.

Mg	Ti
(70 ± 6) at.%	(30 ± 6) at.%

Tabella 8.3: Microanalisi di Mg-Ti#2. Il campione risulta non molto uniforme in composizione

I risultati delle osservazioni SEM sono riportati in Figura 8.6, Figura 8.7 e Figura 8.8. Si può osservare un cambiamento nella morfologia e un aumento della dimensione media delle nanoparticelle prima e dopo il trattamento in temperatura. Il diametro medio delle nanoparticelle non trattate è di 13 ± 2 nm. La dimensione media delle particelle trattate

termicamente è 20 ± 3 nm e si mostrano più agglomerate tra loro.

In Figura 8.9 è presentato il diffrattogramma del campione prima e dopo il trattamento termico. Il restringimento e l'innalzamento dei picchi di diffrazione è da attribuirsi all'aumento dimensione delle nanoparticelle.

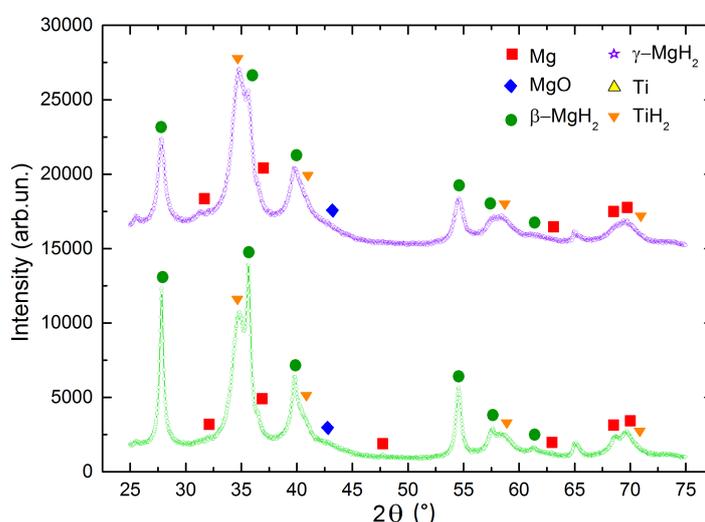


Figura 8.9: Diffrattogrammi per di Mg-Ti#2 prima (alto) e dopo (basso) i cicli di assorbimento/desorbimento di idrogeno a temperatura elevata.

Per l'analisi termodinamica del campione, sono stati trasferiti 28,4 mg di polveri nell'apparato Sievert in atmosfera inerte.

Sono state misurate le pressioni di equilibrio per l'assorbimento e il desorbimento a cinque differenti temperature: 437 K, 443 K, 453 K, 463 K, 472 K. Il risultato di questa misura è riportato in Tabella 8.4.

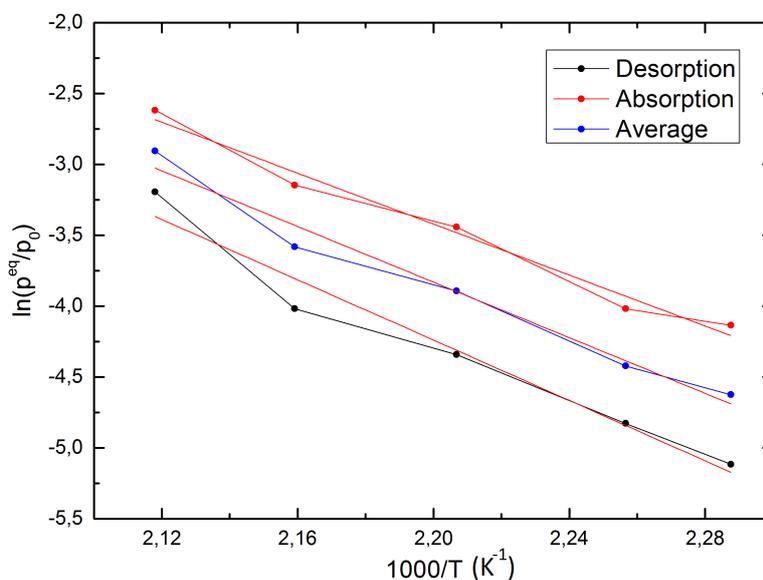


Figura 8.10: Analisi termodinamica di Mg-Ti#2. Plot di Van't Hoff.

T (K)	P_{eq}^d (bar)	P_{eq}^a (bar)	P_{eq} (bar)
437	0,006	0,016	0,010
443	0,008	0,018	0,012
453	0,013	0,032	0,020
463	0,018	0,043	0,027
472	0,041	0,073	0,055

Tabella 8.4: Analisi termodinamica di Mg-Ti#2. Valori della pressione di equilibrio di desorbimento P_{eq}^d e di assorbimento P_{eq}^a in funzione della temperatura. Nelle ultime due colonne è mostrata la pressione media (logaritmica) P_{eq} tra i due processi.

Dal plot di Van't Hoff nostrato in Figura 8.10 sono stati ricavati i valori di entalpia di formazione ΔH e di entropia ΔS per l'assorbimento, il desorbimento e per il valore medio. I risultati, mostrato in Tabella 8.5, sono compatibili con quelli disponibili in letteratura per il magnesio bulk ($\Delta H = 74$ kJ/molK, $\Delta S = 130$ J/molK).

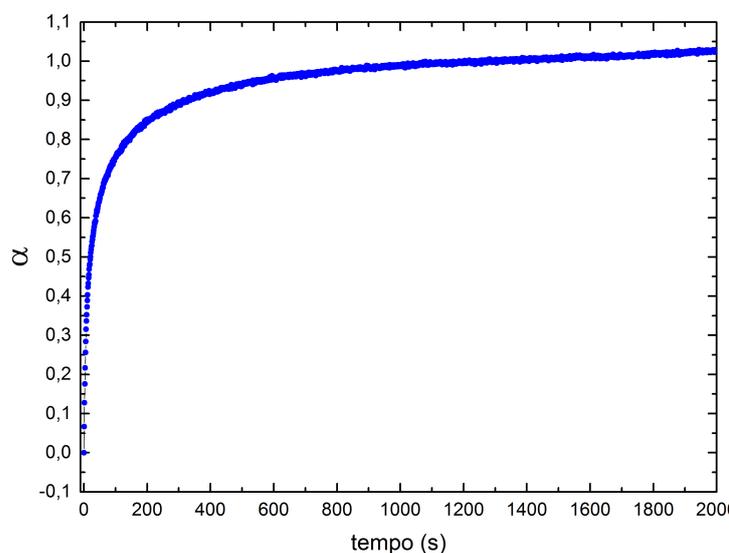


Figura 8.11: Cinetica del campione Mg-Ti#2 espressa in termini della frazione trasformata α . Il campione può scambiare una quantità di idrogeno pari al $1,3 \pm 0,1$ wt%.

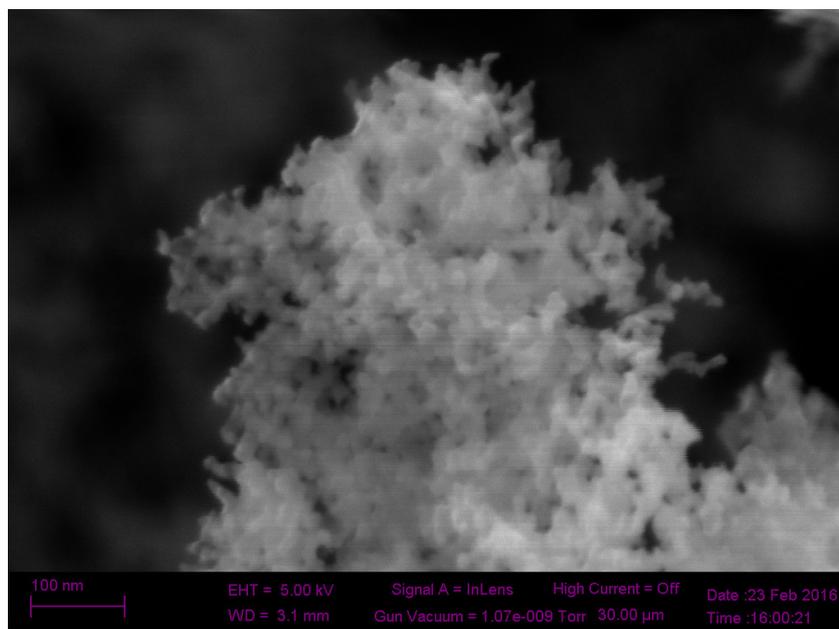
Processo	ΔH (kJ/molK)	ΔS (kJ/molK)
Assorbimento	75 ± 6	136 ± 13
Desorbimento	89 ± 10	159 ± 21
Media	81 ± 7	147 ± 16

Tabella 8.5: Valori di entalpia ed entropia di formazione per Mg-Ti#2 ottenuti dalla retta di best fit del Van't Hoff plot.

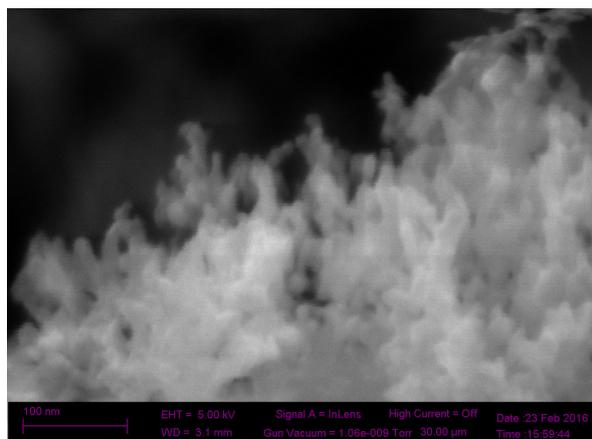
Infine in Figura 8.11 è mostrata una cinetica del campione che alla temperatura $T = 200^\circ\text{C}$ completa il 90% della trasformazione di idrurazione in un tempo $t = 383\text{s}$. La capacità gravimetrica per questo campione è pari all' $1,3 \pm 0,1$ wt%, minore del valore atteso $\approx 2\text{wt}\%$ a partire dai dati della microanalisi. Questa differenza è spiegabile con la presenza di ossido formatosi in fase di trasferimento nell'apparato Sievert.

8.2.2 Mg-Ti#3

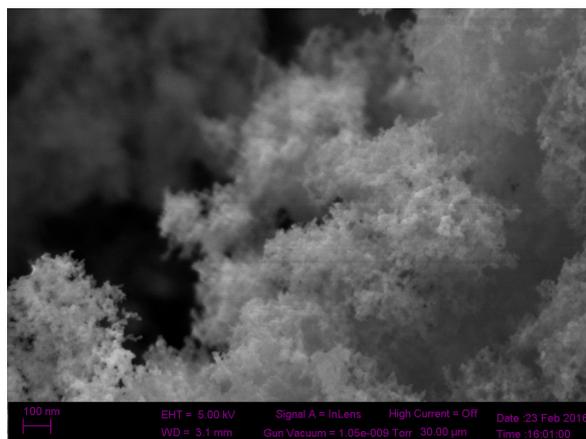
Il campione Mg-Ti#3 è stato cresciuto applicando una bassa corrente al crogiolo del Mg con l'intento di avere un campione ricco in Ti. I risultati della microanalisi EDX, riportati in Tabella 8.6, effettuata al SEM hanno confermato che il campione è costituito da Ti per il 62 at.%



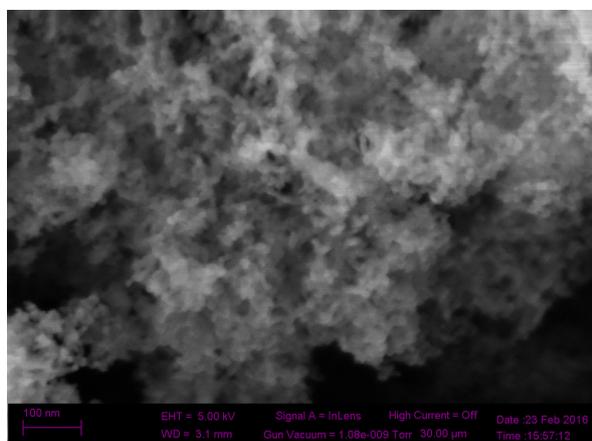
(a) Scale bar: 100 nm



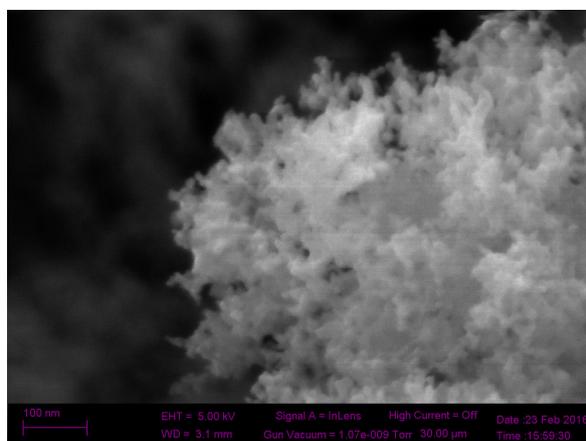
(b) Scale bar: 100 nm



(c) Scale bar: 100 nm



(d) Scale bar: 100 nm



(e) Scale bar: 100 nm

Figura 8.12: Mg-Ti#3 prima dell'analisi Sievert. Drop-cast su vetrino di silicio.

Mg	Ti
(48 ± 1) at.%	(62 ± 1) at.%

Tabella 8.6: Microanalisi di MgTi#2.

Dalle immagini SEM non si osserva nè una morfologia nè una dimensione media delle nanoparticelle differente a quella del campione Mg-Ti#2. La dimensione media delle particelle infatti è infatti (13 ± 2) nm. In Figura 8.12 sono mostrate immagini acquisite in varie zone e a differenti scale di ingrandimento: il campione presenta una morfologia identica in ognuna di esse.

L'analisi delle proprietà di assorbimento di idrogeno non è stata concludente per questo campione, che sembrava rimanere inattivo anche a temperature più elevate ($T = 250^\circ\text{C}$), portando a supporre che il campione fosse ossidato. L'analisi XRD non ha avvalorato questa tesi mostrando due profili di diffrazione simili e con una percentuale in peso di ossido di magnesio bassa rispetto alla somma di MgH_2 e Mg. In figura Figura 8.13 sono mostrati i due diffrattogrammi sperimentali, prima e dopo il trattamento termico e in Tabella 8.7 sono riportate le percentuali in peso calcolate utilizzando il software MAUD.

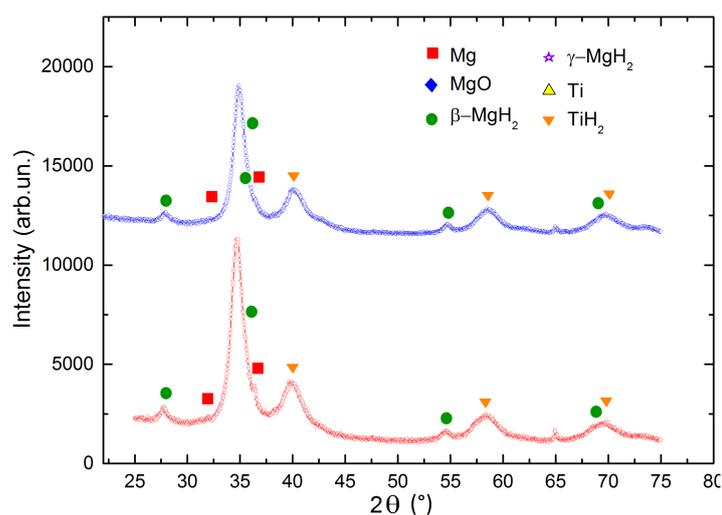


Figura 8.13: Diffrattogrammi per di Mg-Ti#3 prima (alto) e dopo (basso) i cicli di assorbimento/desorbimento di idrogeno a temperatura elevata.

	Percentuale in peso
TiH ₂	(81 ± 2)%
MgH ₂	(9 ± 2)%
MgO	(3 ± 1)%
Mg	(7 ± 1)%

Tabella 8.7: Risultati dell'analisi del diffrattogrammi per Mg-Ti#3.

A partire dai dati sulle percentuali in peso fornite dal fit Ritveld del profilo di diffrazione è stato possibile stimare per questo campione un limite massimo teorico per l'assorbimento di idrogeno pari a 1,2 wt% (in questo calcolo è stato escluso il magnesio presente all'interno dell'ossido) che non è stato però misurato durante l'analisi effettuata nell'apparato Sievert.

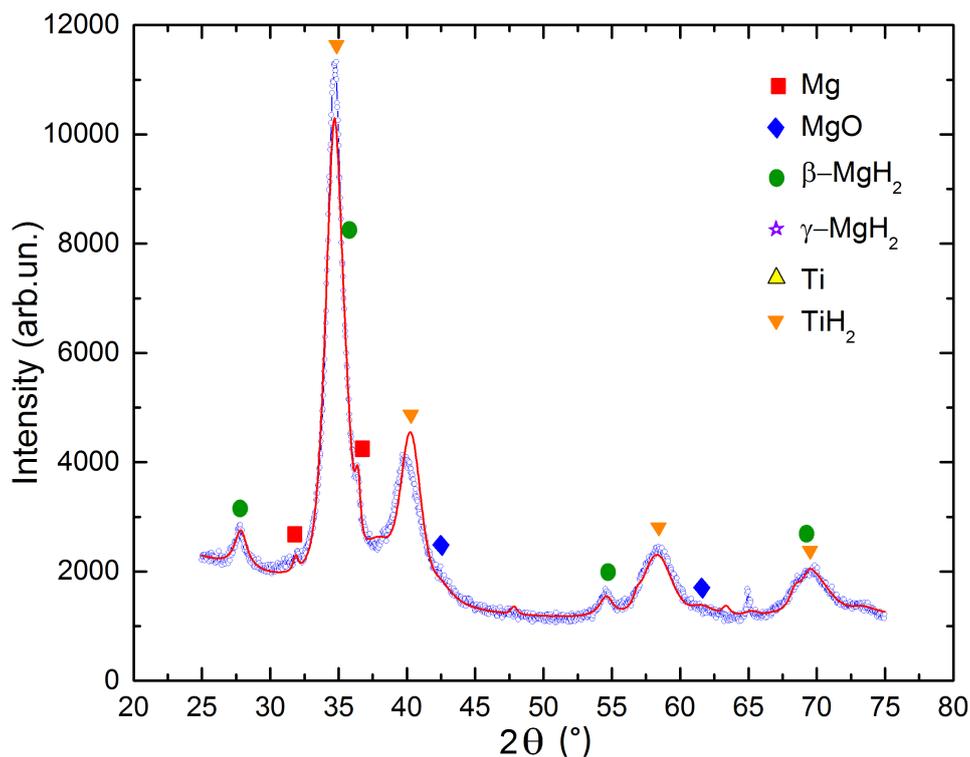


Figura 8.14: Diffrattogrammi per di Mg-Ti#3 prima dei i cicli di assorbimento/desorbimento di idrogeno. In figura è mostrato anche il fit effettuato con il metodo Ritveld.

In figura Figura 8.14 è mostrato il diffrattogramma prima del trattamento termico e il suo fit ottenuto con il software MAUD. Osservando il fit, si osserva uno spostamento dei picchi sperimentali del TiH_2 verso angoli inferiori e un debole intenso picco dei piani (200) TiH_2 rispetto a quella dei piani (111).

Tattandosi di un materiale nanoparticellare non si è attribuito questo risultato a un orientamento preferenziale della struttura cristallina nè alla deformazione delle nanoparticelle lungo una direzione privilegiata (non osservata nelle immagini SEM). Parte del Mg potrebbe trovarsi all'interno del reticolo TiH_2 , ipotesi da verificare avvalendosi di un microscopio a trasmissione elettronica.

8.3 Campioni cresciuti in atmosfera contenente H₂

I campioni Mg-Ti-H#4 e Mg-Ti-H#5 sono stati cresciuti in atmosfera statica contenente egual parte di H₂ di He secondo la procedura descritta nella Sezione 5.3.2. I tubi per l'immissione del gas in camera sono stati predisposti come in 8.15 per un eventuale evaporazione in flusso. Ci si riferisca alla Tabella 8.1 per le condizioni di evaporazione.



Figura 8.15: Camera di evaporazione in allestimento per la sintesi in atmosfera statica di He e H₂. In figura si assiste al montaggio del secondo tubo per l'ingresso dell'idrogeno, da affiancare a quello per l'elio.

8.3.1 Mg-Ti-H#4

Le immagini SEM di questo campione, Figura 8.16 e Figura 8.17, mostrano una morfologia del tutto simile a quella dei campioni sintetizzati in atmosfera inerte (senza idrogeno), con una dimensione media di (12 ± 1) nm. In questo caso l'analisi EDX (Tabella 8.8) ha mostrato un campione dalla composizione più uniforme.

Mg	Ti
$(92,8 \pm 0,5)$ at.%	$(7,2 \pm 0,5)$ at.%

Tabella 8.8: Microanalisi di Mg-Ti-H#4. Il campione risulta molto uniforme in composizione.

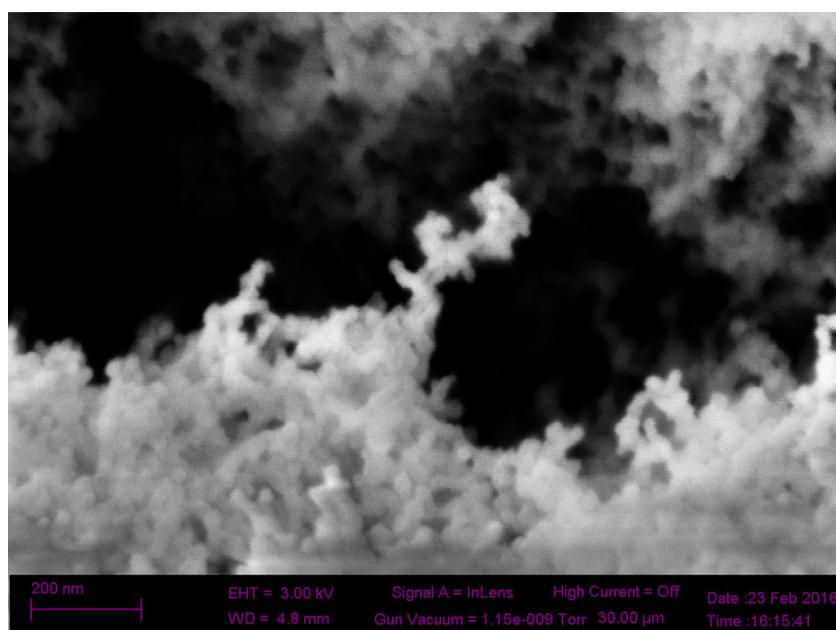
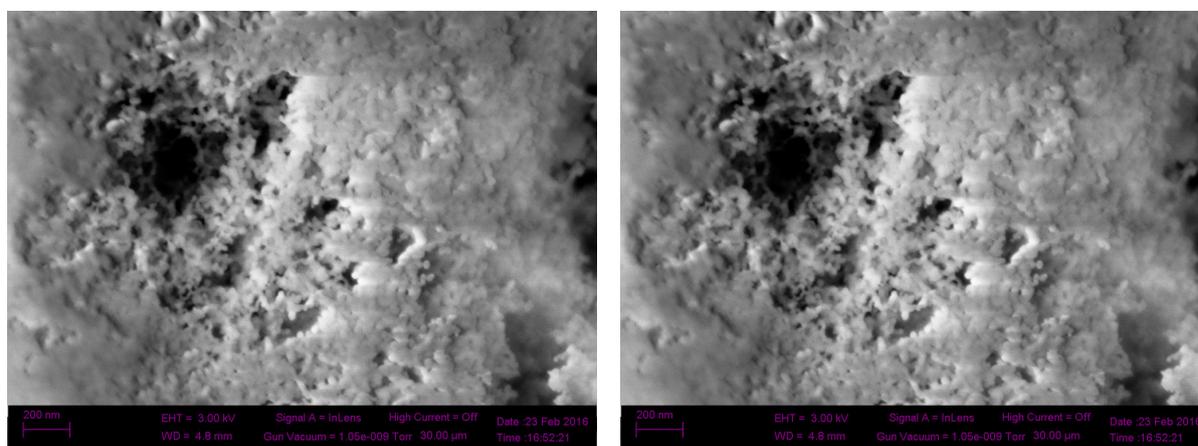


Figura 8.16: Mg-Ti-H#4 prima dell'analisi Sievert. Drop-cast su vetrino di silicio. Scale bar: 200 nm.



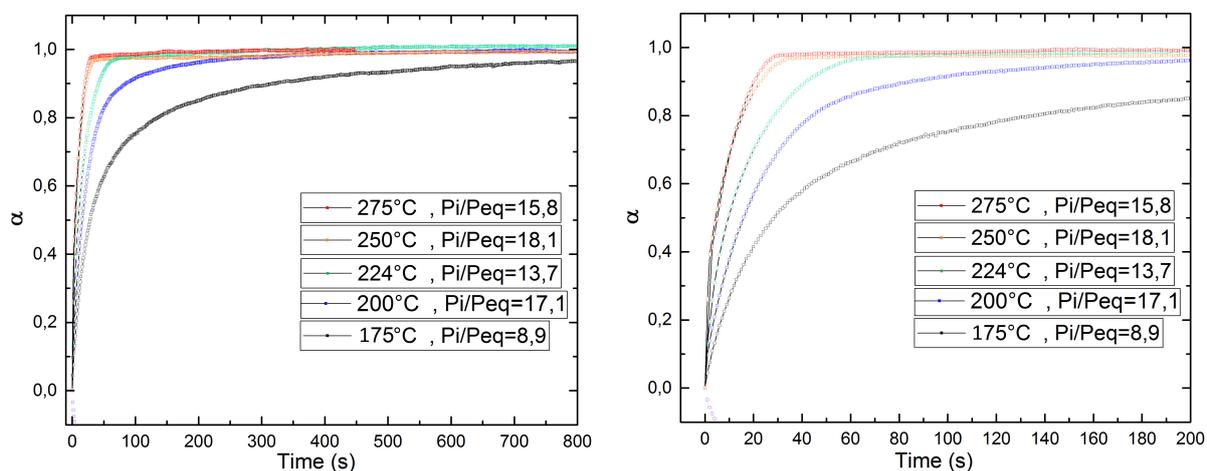
(a) Scale bar: 200 nm.

(b) Scale bar: 200 nm.

Figura 8.17: Mg-Ti-H#4 prima dell'analisi Sievert. Drop-cast su vetrino di silicio.

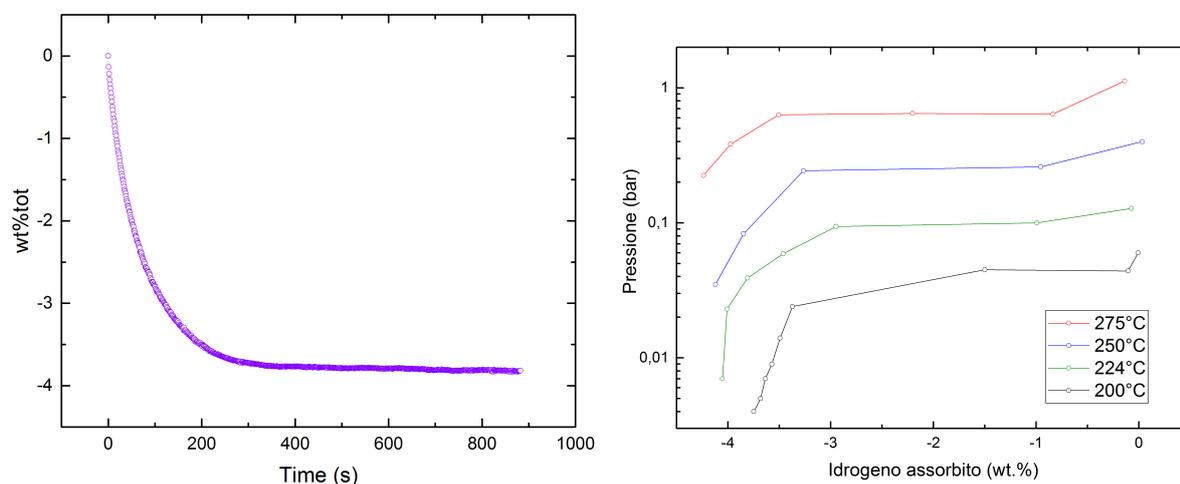
In Figura 8.18 sono mostrate le curve cinetiche di assorbimento effettuate a differenti temperature. La pressione iniziale a cui viene posto il campione è scelta in modo da

mantenere costante il rapporto $p^{in}/p_{eq}^a(T)$, dove $p_{eq}^a(T)$ è la pressione di plateau e dipende dalla temperatura.



(a) Cinetiche di assorbimento. Le curve sono state ottenute scegliendo p^{in} in modo tale da mantenere costante il rapporto $p^{in}/p_{eq}^d \approx 15$. (b) Le cinetiche di Figura 8.18a su una scala di tempi inferiore.

Figura 8.18: Cinetiche di assorbimento espresse in termini della frazione trasformata α



(a) Cinetica di desorbimento a $T = 275^\circ\text{C}$

(b) Curve PCT a differenti temperature.

Figura 8.19: Processi di desorbimento.

Per ogni processo di assorbimento o desorbimento è stato quindi calcolata la quantità di idrogeno scambiata dal campione. I risultati si trovano in Tabella 8.9

T(K)	Trasformazione	H ₂ wt%
200	Kin Abs	4,01 ± 0,05
	Pci Des	3,7 ± 0,2
224	Kin Abs	3,98 ± 0,05
	Pci Des	4,05 ± 0,1
250	Kin Abs	4,06 ± 0,05
	Pci Des	4,12 ± 0,1
275	Kin Abs	4,24 ± 0,05
	Kin Des	3,8 ± 0,1

Tabella 8.9: Idrogeno scambiato per ciascun processo di desorbimento e assorbimento espresso in in wt%.

Su ogni cinetica di assorbimento sono stati testati i modelli cinetici presentati in Tabella 3.1. Il risultato dell'analisi ha evidenziato come due modelli differenti descrivano bene la forma della cinetica: il modello di nucleazione casuale con velocità di crescita costante (JMA) e quello descrivente una contrazione di volume con avanzamento del fronte a velocità decrescente (VC-dec). I valori delle $k(T)$ ricavati dall'analisi effettuata con questi due modelli sono riportati in Tabella 8.10 e in un Arrhenius plot (Figura 8.20).

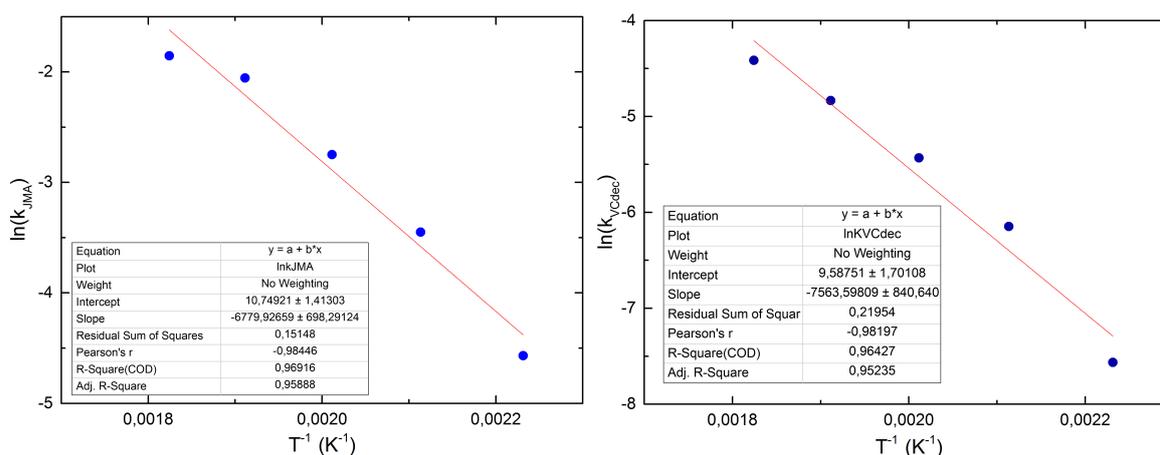


Figura 8.20: Arrhenius Plot. La pendenza della retta di best fit è E_A/R , dove E_A è l'energia di attivazione.

T (K)	k_{JMA}	k_{VCdec}
448	0,0104	$5,18 \cdot 10^{-4}$
473	0,3177	$2,14 \cdot 10^{-3}$
498	0,0640	$4,37 \cdot 10^{-3}$
523	0,1281	$7,95 \cdot 10^{-3}$
548	0,1565	0.012

Tabella 8.10: Valori delle costanti k per i modelli JMA e di contrazione di volume a velocità decrescente.

Dal fit lineare del plot di Arrhenius si può ricavare l'energia di attivazione ricordando la (3.12). Per i due modelli si ottengono le seguenti energie di attivazione:

- $E_A^{abs}(\text{JMA}) = 56 \pm 6 \text{ kJ/mol}$
- $E_A^{abs}(\text{VC} - \text{dec}) = 63 \pm 7 \text{ kJ/mol}$

Queste energie risultano essere molto inferiori ai valori presenti in letteratura per il composto MgH_2 , che ha energia di attivazione pari a 153 kJ/mol nel caso di desorbimento e a 90 kJ/mol nel caso di assorbimento [47].

Il campione presenta valori di entalpia ed entropia di formazione compatibili con quelli del Mg non nanostrutturato. I valori ottenuti sono mostrati in Tabella 8.14. In Figura 8.21 sono presentati i grafici di Van't Hoff ottenuti a partire dai dati in Tabella 8.13.

Processo	ΔH (kJ/molK)	ΔS (kJ/molK)
Assorbimento	78 ± 2	141 ± 3
Desorbimento	78 ± 2	136 ± 5
Media	78 ± 2	139 ± 4

Tabella 8.11: Valori di entalpia ed entropia di formazione per Mg-Ti-H#4 ottenuti dalla retta di best fit del Van't Hoff plot.

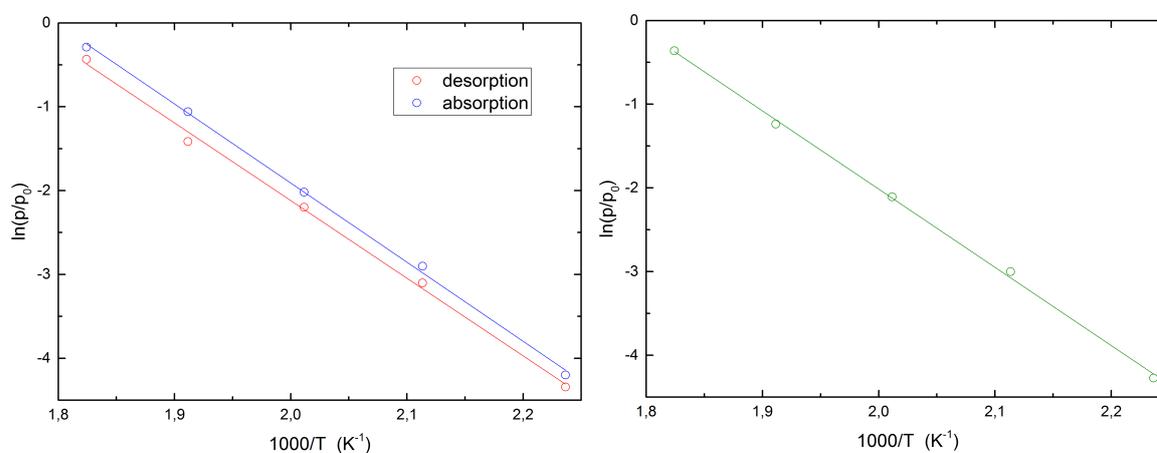


Figura 8.21: Plot di Van't Hoff di delle pressioni di equilibrio di assorbimento e desorbimento (a sinistra) e della pressione di equilibrio media (destra).

T (K)	P_{eq}^d (bar)	P_{eq}^a (bar)	P_{eq} (bar)
548	0,647	0,749	0,696
523	0,243	0,347	0,290
497	0,111	0,133	0,122
473	0,045	0,055	0,050
447	0,013	0,015	0,014

Tabella 8.12: Analisi termodinamica di Mg-Ti-H#4. Valori della pressione di equilibrio di desorbimento P_{eq}^d e di assorbimento P_{eq}^a in funzione della temperatura. Nelle ultime due colonne è mostrata la pressione media (logaritmica) P_{eq} tra i due processi.

Infine in Figura 8.22 è mostrato il diffrattogramma del campione ciclato

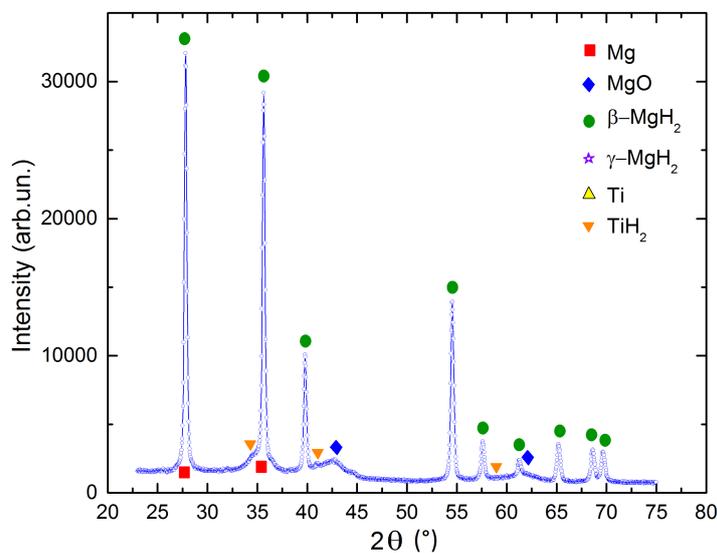


Figura 8.22

8.3.2 Mg-Ti-H#5

Il campione Mg-Ti-H#5 è stato realizzato in condizioni identiche a quelle con cui è stato realizzato Mg-Ti-H#4.

Prima dell'estrazione dalla camera di raccolta dell'apparato (R-)IGC è stato sottoposto ad alcuni cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno monitorati utilizzando i sensori di pressione di cui è dotata la camera. Utilizzando il fornello apposito è stato portato il campione alla temperatura desiderata (monitorata con l'ausilio di una termocoppia).

Lo scopo di questa operazione è stato quello di poter misurare pressioni di equilibrio a temperature inferiori ai 100°C, utilizzando i sensori di pressione della camera, operativi in un range di pressioni da 10^{-3} Torr a 10^3 Torr.

In questa maniera è stato possibile misurare per la prima volta pressioni di equilibrio fino alla temperatura di 72°C.

L'analisi termodinamica a temperature più elevate è stata ultimata inserendo parte del campione all'interno dell'apparato Sievert.

I dati delle pressioni di equilibrio a partire dai quali sono stati ottenuti i plot di Van't Hoff di Figura 8.23 sono riportati in Tabella 8.13.

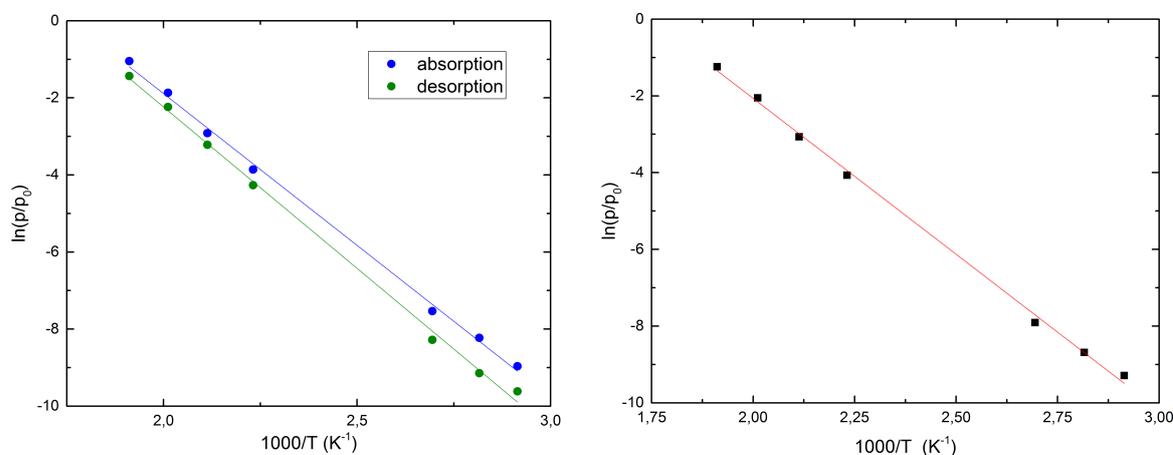


Figura 8.23: Plot di Van't Hoff di delle pressioni di equilibrio di assorbimento e desorbimento (a sinistra) e della pressione di equilibrio media (destra).

T (K)	P_{eq}^d (bar)	P_{eq}^a (bar)	P_{eq} (bar)
343	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$
355	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
371	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
448	0,014	0,021	0,017
473	0,040	0,054	0,046
497	0,107	0,154	0,128
523	0,238	0,351	0,289

Tabella 8.13: Analisi termodinamica di Mg-Ti-H₂#5. Valori della pressione di equilibrio di desorbimento P_{eq}^d e di assorbimento P_{eq}^a in funzione della temperatura. Nelle ultime due colonne è mostrata la pressione media (logaritmica) P_{eq} tra i due processi.

Dal fit del van't Hoff plot sono state ricavati i valori per l'entalpia e l'entropia di formazione dell'idruro riportati in Tabella 8.14. Anche per questo campione, questi valori non si discostano significativamente da quelli del magnesio bulk.

Processo	ΔH (kJ/molK)	ΔS (kJ/molK)
Assorbimento	65 ± 2	115 ± 3
Desorbimento	70 ± 2	121 ± 3
Media	68 ± 2	118 ± 3

Tabella 8.14: Valori di entalpia ed entropia di formazione per Mg-Ti-H₂#5 ottenuti dalla retta di best fit del Van't Hoff plot.

Capitolo 9

Conclusioni

“Ci scongiurano di non proseguire dicendo che questo viaggio è una pazzia. Ma lasciare la spedizione incompiuta, ammettere che c'è una parte del canyon che non posso esplorare quando sono ormai vicino alla fine, è più di quanto io sia disposto a fare, perciò decido di andare avanti”

J.W.Powell, diario della spedizione nei canyon del fiume Colorado, 1869

La co-evaporazione di più materiali e il controllo dell'atmosfera nella quale viene sintetizzato un campione con l'utilizzo della tecnica (R-)IGC hanno dimostrato avere un importante effetto sulla morfologia delle nanoparticelle cresciute.

In particolare, in questo lavoro è stato mostrato che la presenza di una relativamente piccola componente di O_2 nella camera di evaporazione previene il coarsening e il fenomeno dell'auto-assemblaggio tra le nanoparticelle di magnesio realizzando una morfologia *core-shell* Mg-MgO. Le analisi SEM e XRD confermano che questa tecnica permette di realizzare un campione con un buon grado di uniformità composto da nanoparticelle di

diametro tipicamente pari a 45 ± 5 nm . Le analisi effettuate mostrano che il $(64 \pm 2)\%$ del Mg di cui sono costituite le nanoparticelle si trova racchiuso in una *shell* di MgO, alla cui formazione concorre il rimanente $(36 \pm 2)\%$ di Mg. Eventuali misure di un cambiamento nella termodinamica dei processi di assorbimento e desorbimento di idrogeno da parte di questo sistema sottoposto a strain elastico sono in attesa di essere realizzate previa decorazione superficiale con un nano-catalizzatore a base di metalli di transizione.

La co-evaporazione di Mg e Ti permette di avere nanoparticelle di dimensioni ancora più piccole. Il confronto tra le analisi SEM e TEM mostrano per gli altri quattro campioni realizzati in questo lavoro di tesi, delle particelle il cui diametro è compreso in un intervallo tra 10 nm e 15 nm con la forte indicazione che siano costituite da un cristallo singolo.

Per la prima volta è stata effettuata un'evaporazione in un'atmosfera ricca in H₂ (pari quantità di H₂ e He). Le analisi XRD su questi campioni mostrano la formazione di TiH₂ e di uno stato misto Mg-MgH₂ direttamente in camera di evaporazione, senza richiedere una procedura di idrogenazione successiva alla sintesi. Questa tecnica, idrurando parzialmente il Mg riduce la probabilità di formazione di MgO nel campione nelle fasi di trasferimento e di analisi successive, come è possibile osservare dal profilo di diffrazione.

Vediamo ora alcune delle proprietà di assorbimento/desorbimento di idrogeno dei campioni ottenuti co-evaporando Mg e Ti.

In Figura 9.1 sono riportati i grafici di Van't Hoff per due campioni sintetizzati in flusso di elio con la tecnica IGC e per due campioni sintetizzati in atmosfera contenente H₂. La termodinamica di tutti questi campioni non è diversa, entro le incertezze, da quella del Mg bulk, nonostante la riduzione di scala a nanoparticelle e la presenza di Ti.

Un risultato notevole è stata la possibilità di misurare per la prima volta le pressioni di equilibrio per l'assorbimento e il desorbimento idrogeno da parte delle nanoparticelle a base magnesio nel range di temperature $< 100^\circ\text{C}$ e spingendosi fino a soli 72°C (campione Mg-Ti-H#5). L'interesse in questo tipo di misura a bassa temperatura sta nel fatto di poter caratterizzare le proprietà termodinamiche e cinetiche del campione prima che la sua morfologia e la sua struttura possano cambiare per effetti termici. Inoltre si tratta

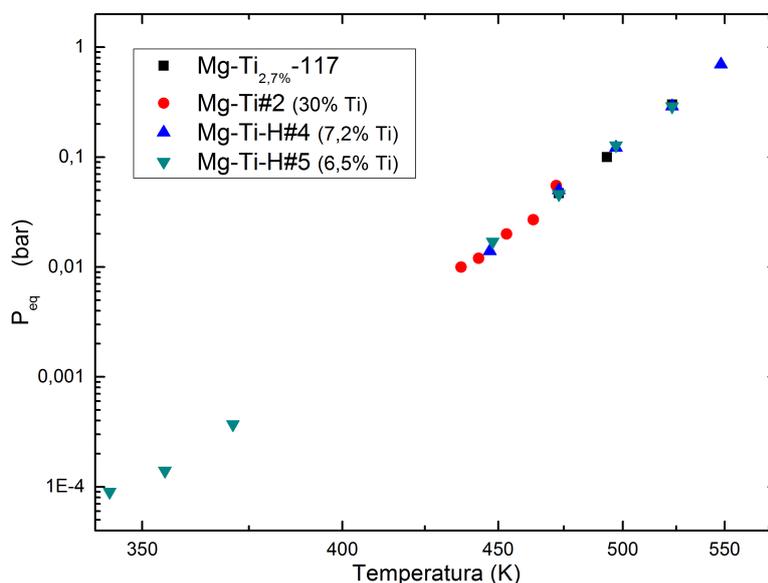


Figura 9.1: Van't Hoff plot dei campioni Mg-Ti#2, Mg-Ti-H#3 e Mg-Ti-H#5. È mostrato anche il Van't Hoff plot di un campione realizzato in un lavoro precedente, MgTi-117, con un contenuto in Ti pari al 2,7 at.%[48].

di un'analisi effettuata in situ, senza che il campione sia estratto dalla camera di sintesi con il rischio di una sua contaminazione. Probabilmente si tratta della prima misura della termodinamica e della cinetica di desorbimento di idrogeno da parte del magnesio a queste temperature senza che si debba ricorrere all'ausilio del palladio come catalizzatore.

Interessante notare il valore molto basso dell'isteresi nei cicli di assorbimento e desorbimento, ovvero del rapporto fra le pressioni di equilibrio di assorbimento e desorbimento, anche a basse temperature. Come mostrato in Figura 9.2, tale valore è molto minore di quello misurato in altre nanostrutture di Mg, e in film di Mg depositati su substrato.

L'isteresi è proporzionale a un lavoro aggiuntivo da fornire al sistema durante il ciclo di (de-)idruazione a causa della deformazione plastica da esso subita. Un campione nanoparticellare con una piccola isteresi, come Mg-Ti-H#5, presenta dunque una piccola deformazione plastica nei cicli di (de-)idruazione, ovvero minori perdite di energia. Questo è possibile perchè le nanoparticelle non sono soggette a vincoli quali sono il substrato su cui viene depositato un film o i layer di incapsulamento dei nanodots [49].

In Figura 9.3 è riportato l'andamento della capacità gravimetrica di idrogeno dei cam-

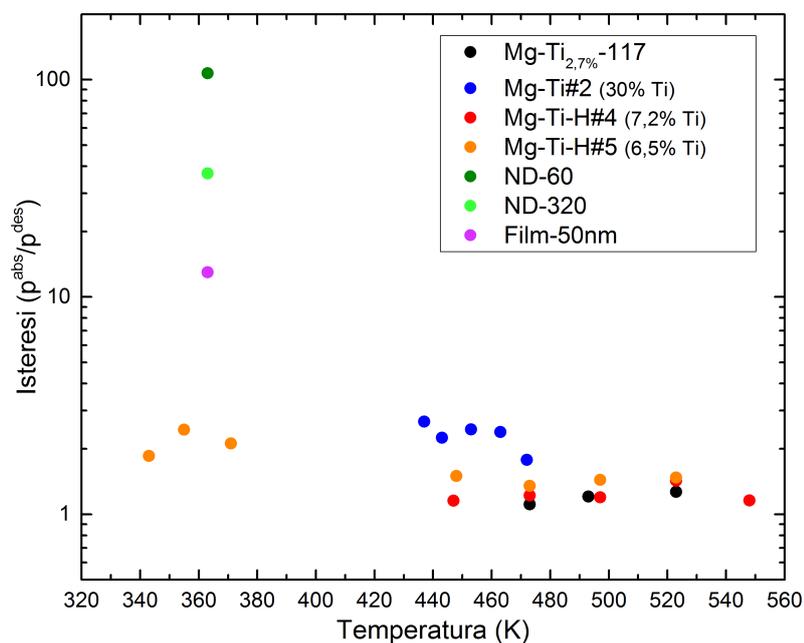


Figura 9.2: Isteresi, valutabile come logaritmo naturale del rapporto tra le pressioni di equilibrio di assorbimento e di desorbimento, in funzione della temperatura. Sono presentati i risultati per i campioni Mg-Ti#2, Mg-Ti-H#4 e Mg-Ti-H#5 e quelli ottenuti per MgTi-117 [48]. Nel grafico sono riportate le misure effettuate su un film di Mg di riferimento di spessore 50 nm (Film-50nm) e per Mg nano-confinato a formare dei nanodots di diametro 60 nm (ND-60) e 320 nm (ND-320) [49].

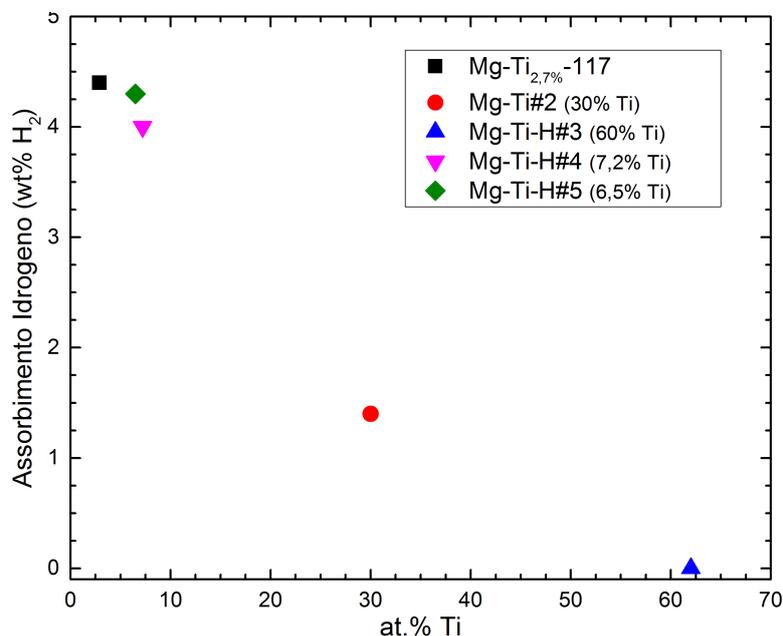


Figura 9.3: Il grafico riporta la capacità gravimetrica dei campioni Mg-Ti#2, Mg-Ti-H#3, Mg-Ti-H#4 e Mg-Ti-H#5 e quella per MgTi-117 [48] in funzione del contenuto atomico in Ti.

pioni in funzione del contenuto atomico di Ti in percentuale. Attualmente non c'è beneficio nell'aumento di Ti perchè nè cinetica nè termodinamica sembrano subirne un effetto significativo. Non è ancora stato compreso il comportamento del campione Mg-Ti#3, con contenuto in titanio pari al 60%at., che resta in attesa di una più accurata indagine TEM per osservare la distribuzione degli elementi presenti nella struttura cristallina.

Un'ultima nota conclusiva riguarda le rapidissime curve cinetiche di questi campioni per i quali l'energia di attivazione, riportata in Tabella 9.1, è ampiamente inferiore rispetto a quella del materiale bulk.

Campione	E_A^{abs} (kJ mol ⁻¹)
Mg-Ti#4 (JMA)	56 ± 6
Mg-Ti#4 (VC-dec)	56 ± 6
riferimento, Mg bulk	90

Tabella 9.1: Energie di attivazione per il campione Mg-Ti#4 calcolate secondo i modelli JMA e contazione di volume con velocità di interfaccia decrescente e per il Mg di riferimento [47].

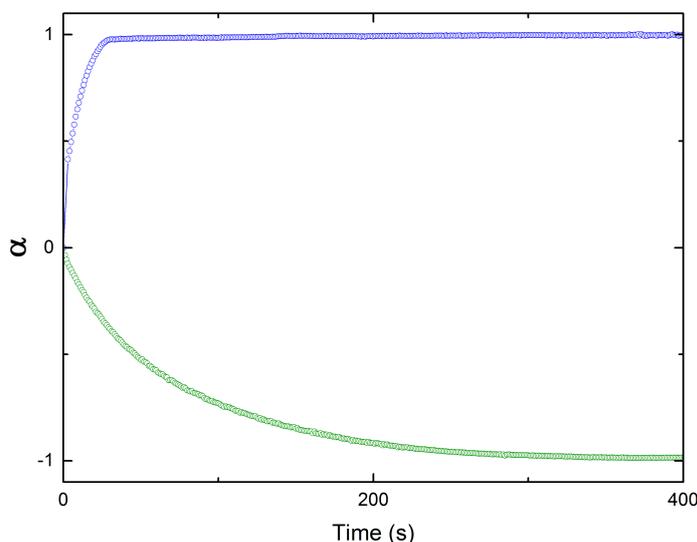


Figura 9.4: Cinetica di assorbimento e di desorbimento a $T=275^{\circ}\text{C}$ per il campione Mg-Ti#4 espresse in termini della frazione trasformata α

In particolare in Figura 9.4 sono mostrate le cinetiche per il campione Mg-Ti#4. Se il rapporto tra pressione iniziale dell'assorbimento e pressione di plateau di assorbimento è ≈ 15 , la trasformazione di idrurazione è completa al 90% in soli 20 s a $T = 275^{\circ}\text{C}$. Alla stessa temperatura la cinetica di desorbimento, se il rapporto tra pressione di equilibrio di desorbimento e pressione iniziale è ≈ 7 , è completa al 90% in 183s.

Inoltre, come già ricordato, i campioni mostrano cinetiche molto rapide (dell'ordine dei minuti) anche a temperature particolarmente basse per il sistema Mg. Questo notevole risultato è da attribuirsi alla combinazione di due caratteristiche morfologico/composizionale: la taglia ridotta dei nanocristalli di Mg (circa 12 nm nello stato iniziale) e l'intimo contatto con la fase TiH_2 , che favorisce la dissociazione della molecola e la diffusione dell'idrogeno tra superficie e interno.

Il TiH_2 si pone quindi come eccellente candidato per il miglioramento delle cinetiche del Mg, con grandi vantaggi rispetto a metalli molto più costosi e pesanti. Il meccanismo dettagliato di azione del TiH_2 durante il processo di assorbimento e desorbimento di H_2 da parte del Mg, è ancora oggetto di indagine.

Appendices

Appendice A

Ricordando l'equazione (3.3)

$$\mu = \bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (\text{A.1})$$

con una semplice manipolazione algebrica di (3.2)

$$2(\mu_M^\alpha + x_\alpha \mu_H^\alpha) + (x_\beta - x_\alpha) \mu_{H_2}^{gas} = 2(\mu_M^\beta + x_\beta \mu_H^\beta) \quad (\text{A.2})$$

si ottiene

$$2(\bar{G}_M^\alpha + x_\alpha \bar{G}_H^\alpha) + (x_\beta - x_\alpha) \bar{G}_{H_2}^{gas} = 2(\bar{G}_M^\beta + x_\beta \bar{G}_H^\beta) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{2(\bar{H}_M^\alpha + x_\alpha \bar{H}_H^\alpha)}{x_\beta - x_\alpha} - T \frac{2(\bar{S}_M^\alpha + x_\alpha \bar{S}_H^\alpha)}{(x_\beta - x_\alpha)} + (\bar{H}_{H_2}^{gas} - T\bar{S}_{H_2}^{gas}) = \frac{2(\bar{G}_M^\beta + x_\beta \bar{G}_H^\beta)}{(x_\beta - x_\alpha)} - T \frac{2(\bar{S}_M^\beta + x_\alpha \bar{S}_H^\beta)}{(x_\beta - x_\alpha)} \quad (\text{A.4})$$

introducendo la più comoda notazione:

$$H_j = \bar{H}_M^j + x_\alpha \bar{H}_H^j \quad S_j = \bar{S}_M^j + x_\alpha \bar{S}_H^j, \quad j = \alpha, \beta \quad (\text{A.5})$$

la (A.4) diventa

$$\frac{2(H_\alpha - TS_\alpha)}{x_\beta - x_\alpha} + (\bar{H}_{H_2}^{gas} - T\bar{S}_{H_2}^{gas}) = \frac{2(H_\beta - TS_\beta)}{x_\beta - x_\alpha} \quad (\text{A.6})$$

$$\left(2 \frac{H_\beta - H_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} - \bar{H}_{\text{H}_2}^{gas}\right) - T \left(2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} + \bar{S}_{\text{H}_2}^{gas}\right) = 0 \quad (\text{A.7})$$

da cui l'equazione (3.3)

Bibliografia

- [1] U. Leonhardt, “Optical metamaterials: Invisibility cup,” *Nature photonics*, vol. 1, no. 4, pp. 207–208, 2007.
- [2] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, “The lycurgus cup—a roman nanotechnology,” *Gold Bulletin*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, 2007.
- [3] C. Noguez, “Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, 2007.
- [4] G. Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [5] L. Marks and L. Peng, “Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 5, p. 053001, 2016.
- [6] A. Seaton, L. Tran, R. Aitken, and K. Donaldson, “Nanoparticles, human health hazard and regulation,” *Journal of the Royal Society Interface*, p. rsif20090252, 2009.
- [7] Q. Zhiqiang, K. Siegmann, A. Keller, U. Matter, L. Scherrer, and H. Siegmann, “Nanoparticle air pollution in major cities and its origin,” *Atmospheric Environment*, vol. 34, no. 3, pp. 443–451, 2000.
- [8] K. Siegmann, L. Scherrer, and H. Siegmann, “Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health,” *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*, vol. 458, no. 1–2, pp. 191 – 201, 1998.

- [9] S. T. M. of Archaeology, “A glimpse into the body,” 2013.
- [10] M. F. Denissenko, A. Pao, M.-s. Tang, and G. P. Pfeifer, “Preferential formation of benzo[a]pyrene adducts at lung cancer mutational hotspots in p53,” *Science*, vol. 274, no. 5286, pp. 430–432, 1996.
- [11] B. Kang, M. A. Mackey, and M. A. El-Sayed, “Nuclear targeting of gold nanoparticles in cancer cells induces dna damage, causing cytokinesis arrest and apoptosis,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 5, pp. 1517–1519, 2010.
- [12] G. F. Paciotti, L. Myer, D. Weinreich, D. Goia, N. Pavel, R. E. McLaughlin, and L. Tamarkin, “Colloidal gold: a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery,” *Drug delivery*, vol. 11, no. 3, pp. 169–183, 2004.
- [13] N. Savage and M. S. Diallo, “Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges,” *Journal of Nanoparticle research*, vol. 7, no. 4-5, pp. 331–342, 2005.
- [14] N. Patelli, “Apparato volumetrico per misure di assorbimento di idrogeno nei solidi,” 2013.
- [15] N. Stetson, “Hydrogen storage sub-program overview,” tech. rep., Technical Report for FY 2015 Annual Progress Report: Washington, WA, USA, 2015.
- [16] U. D. of Energy, “Targets for onboard hydrogen storage systems for light-duty vehicles,” 2009.
- [17] A. J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, J.-C. Chen, D. Clary, K. J. Fijalkowski, H. Geerlings, R. V. Genova, W. Grochala, *et al.*, “A multifaceted approach to hydrogen storage,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 38, pp. 16955–16972, 2011.
- [18] A. Züttel, “Materials for hydrogen storage,” *Materials today*, vol. 6, no. 9, pp. 24–33, 2003.
- [19] B. Panella, M. Hirscher, and S. Roth, “Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures,” *Carbon*, vol. 43, no. 10, pp. 2209 – 2214, 2005.

- [20] R. Oriňáková and A. Oriňák, “Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage,” *Fuel*, vol. 90, no. 11, pp. 3123–3140, 2011.
- [21] J. K. Johnson <http://puccini.che.pitt.edu/index2.html>.
- [22] V. Berube, G. Radtke, M. Dresselhaus, and G. Chen, “Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: a review,” *International Journal of Energy Research*, vol. 31, no. 6-7, pp. 637–663, 2007.
- [23] R. Griessen, *Thermodynamics of hydrogen in metals*. <http://www.nat.vu.nl/CondMat/griessen/>.
- [24] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system: basic bulk properties*, vol. 21. Springer Science & Business Media, 2006.
- [25] A. Andreasen, *Hydrogen storage materials with focus on main group I-II elements. Preparation and characterization*. PhD thesis, 2005.
- [26] P. Sprunger and E. Plummer, “The interaction of hydrogen with simple metal surfaces,” *Surface science*, vol. 307, pp. 118–123, 1994.
- [27] R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [28] M. H. Mintz and Y. Zeiri, “Hydriding kinetics of powders,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 216, no. 2, pp. 159–175, 1995.
- [29] E. Wiberg, H. Goeltzer, and R. Bauer, “Notizen: Synthese von magnesiumhydrid aus den elementen,” *Zeitschrift für Naturforschung B*, vol. 6, no. 7, pp. 394–395, 1951.
- [30] I. Jain, C. Lal, and A. Jain, “Hydrogen storage in mg: a most promising material,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5133–5144, 2010.
- [31] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. Ström-Olsen, “Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage,” *Applied Physics A*, vol. 72, no. 2, pp. 157–165, 2001.

- [32] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. Ström-Olsen, “Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 288, no. 1, pp. 217–225, 1999.
- [33] K. C. Kim, B. Dai, J. K. Johnson, and D. S. Sholl, “Assessing nanoparticle size effects on metal hydride thermodynamics using the wulff construction,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 20, p. 204001, 2009.
- [34] L. Mooij, A. Baldi, C. Boelsma, K. Shen, M. Wagemaker, Y. Pivak, H. Schreuders, R. Griessen, and B. Dam, “Interface energy controlled thermodynamics of nanoscale metal hydrides,” *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 754–758, 2011.
- [35] S. Shevlin and Z. Guo, “Mgh₂ dehydrogenation thermodynamics: Nanostructuring and transition metal doping,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 21, pp. 10883–10891, 2013.
- [36] L. Pasquini, M. Sacchi, M. Brighi, C. Boelsma, S. Bals, T. Perkisas, and B. Dam, “Hydride destabilization in core–shell nanoparticles,” *international journal of hydrogen energy*, vol. 39, no. 5, pp. 2115–2123, 2014.
- [37] P. Notten, M. Ouwkerk, H. Van Hal, D. Beelen, W. Keur, J. Zhou, and H. Feil, “High energy density strategies: from hydride-forming materials research to battery integration,” *Journal of power sources*, vol. 129, no. 1, pp. 45–54, 2004.
- [38] F. Venturi, M. Calizzi, S. Bals, T. Perkisas, and L. Pasquini, “Self-assembly of gas-phase synthesized magnesium nanoparticles on room temperature substrates,” *Materials Research Express*, vol. 2, no. 1, p. 015007, 2014.
- [39] R. W. Balluffi, S. Allen, and W. C. Carter, *Kinetics of materials*. 2005.
- [40] M. Calizzi, F. Venturi, M. Ponthieu, F. Cuevas, V. Morandi, T. Perkisas, S. Bals, and L. Pasquini, “Gas-phase synthesis of mg–ti nanoparticles for solid-state hydrogen storage,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 141–148, 2016.
- [41] CNR-IMM, <https://www.bo.imm.cnr.it/site/?q=node/320>.

- [42] N. Döbelin, <http://profex.doebelin.org/wp-content/uploads/2014/02/Lesson-2-Diffractometers-and-Phase-Identification.pdf>.
- [43] Y.-W. Lee, B. M. Clemens, and K. J. Gross, “Novel sieverts’ type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 452, no. 2, pp. 410–413, 2008.
- [44] M. Wolverson, G. Kannarpady, and A. Bhattacharyya, “A temperature differential model-based sieverts apparatus,” *Instrumentation Science and Technology*, vol. 39, no. 2, pp. 173–197, 2011.
- [45] LabVIEW, <http://www.ni.com/labview/i/>.
- [46] D. Broom and P. Moretto, “Accuracy in hydrogen sorption measurements,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 446, pp. 687–691, 2007.
- [47] J. Fernandez and C. Sanchez, “Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 340, no. 1, pp. 189–198, 2002.
- [48] D. Chiericoni, “Cinetica e termodinamica della trasformazione metallo-idruro in nanoparticelle mg-ti,” 2014.
- [49] A. Molinari, F. D’Amico, M. Calizzi, Y. Zheng, C. Boelsma, L. Mooij, Y. Lei, H. Hahn, B. Dam, and L. Pasquini, “Interface and strain effects on the h-sorption thermodynamics of size-selected mg nanodots,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.