

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

**Trasformazione metallo-idruro:
simulazioni di diffusione dell'idrogeno in
nanoparticelle Mg-Ti**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Camilla Bordoni

Anno Accademico 2019/2020

Sommario

L'obiettivo del presente lavoro è la creazione di un modello di diffusione dell'idrogeno in nanoparticelle bifase magnesio-titanio.

Dopo aver presentato le motivazioni alla base dell'interesse nello sfruttamento dell'idrogeno come vettore energetico alternativo e aver introdotto le fasi principali in cui si articola il suo utilizzo, viene presentata nel dettaglio la formazione di idruri, sia dal punto di vista termodinamico che cinetico, ponendo in particolare l'attenzione sull'idruro di magnesio e il possibile utilizzo del titanio come catalizzatore.

In seguito si discute della teoria della diffusione, introducendo in primo luogo il coefficiente di diffusione e in secondo luogo l'equazione di diffusione e questioni relative alla sua risoluzione; a questo proposito si presenta il metodo degli elementi finiti per la soluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali.

Infine si presenta un modello di diffusione basato su un coefficiente dipendente dalla concentrazione che permette la descrizione dell'effetto del *blocking layer* che si crea nel magnesio a seguito della sua idrurazione. Utilizzando tale modello sono proposte e studiate diverse strutture composte da magnesio e titanio. Le cinetiche sono analizzate attraverso l'equazione di nucleazione e crescita.

Indice

Sommario	i
Introduzione	1
1 L'idrogeno come vettore energetico alternativo	3
1.1 Produzione di idrogeno	3
1.2 Lo stoccaggio di idrogeno	5
1.3 Conversione dell'idrogeno in energia	6
2 Il sistema metallo-idrogeno	9
2.1 Termodinamica	9
2.2 Cinetica	12
2.3 L'idruro di magnesio	13
3 Diffusione	17
3.1 Coefficiente di diffusione	17
3.2 Equazione di diffusione	19
3.2.1 Problema al contorno-iniziale	19
3.2.2 Soluzione dell'equazione di diffusione	20
3.2.3 Metodo degli elementi finiti	21
4 Simulazioni di diffusione dell'idrogeno	26
4.1 Costruzione del modello	26
4.2 Risultati	29
Conclusioni	38
Bibliografia	41

Introduzione

Lo scopo del presente lavoro è quello di indagare il processo diffusivo dell'idrogeno nei metalli e creare di un modello di diffusione in nanoparticelle bifase magnesio-titanio.

Nel **primo capitolo** vengono introdotti i motivi principali che hanno portato l'idrogeno al centro della ricerca per un nuovo vettore energetico ecosostenibile. In questo senso vengono approfondite le fasi di un ciclo energetico basato sull'idrogeno illustrando le principali metodologie impiegate nella produzione, nello stoccaggio e nella conversione in energia.

Nel **secondo capitolo** viene approfondita la formazione di idruri metallici, in un primo momento dal punto di vista termodinamico e in seguito dal punto di vista cinetico. Si introduce in questo contesto la teoria Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) per l'analisi delle cinetiche di trasformazione. Infine si prende in esame l'assorbimento di idrogeno nel magnesio elencandone vantaggi e problematiche; si introduce inoltre l'utilizzo del titanio come catalizzatore.

Nel **terzo capitolo** si analizza il problema diffusivo partendo dal coefficiente di diffusione intrinseco per introdurre il coefficiente di diffusione estrinseco (o chimico). In seguito, si analizza l'equazione di diffusione e la sua risoluzione; trattando nel dettaglio il metodo degli elementi finiti utilizzato nelle simulazioni.

Infine, nel **quarto capitolo** viene proposto un modello diffusivo dell'idrogeno in sistemi composti da magnesio e titanio. In un primo momento si presenta un coefficiente di diffusione dipendente dalla concentrazione utilizzato per modellizzare l'effetto del *blocking layer* che si viene a formare durante l'idrurazione del magnesio. In seguito vengono presentati vari casi di studio, i risultati sono riportati attraverso profili di concentrazioni e cinetiche di trasformazione, queste ultime analizzate attraverso la teoria JMAK.

Capitolo 1

L'idrogeno come vettore energetico alternativo

Ridurre l'inquinamento e limitare l'innalzamento della temperatura mondiale è riconosciuto universalmente come una sfida necessaria e sempre più urgente. Per riuscirci, a pari passo con lo sviluppo di fonti energetiche rinnovabili, dovrebbe andare anche lo studio di vettori che permettano di immagazzinare, trasportare e utilizzare l'energia in maniera egualmente sostenibile, in modo da assicurare un ciclo energetico totalmente non inquinante. L'idrogeno sembra essere uno dei più promettenti vettori energetici alternativi ai combustibili fossili. La sua appetibilità deriva in primo luogo dalla sua elevata energia chimica per unità di massa (142 MJ kg^{-1} contro i 47 MJ kg^{-1} degli idrocarburi liquidi) e in secondo luogo dal fatto che è l'elemento più abbondante sulla Terra, nonostante la maggior parte si trovi in forma legata H_2O nell'acqua [1]. Andremo qui di seguito ad introdurre brevemente le fasi in cui si sviluppa il ciclo energetico dell'idrogeno (Fig. 1.1): produzione, stoccaggio e conversione in energia.

1.1 Produzione di idrogeno

Come accennato in precedenza, solo una minima parte (circa l'1%) dell'idrogeno presente sul nostro pianeta è in forma diatomica pronta per l'utilizzo. Si presenta dunque la necessità di estrarlo da delle fonti: l'effettiva sostenibilità ambientale nell'utilizzo dell'idrogeno è direttamente legata alla tecnica utilizzata per ottenerne la forma molecolare. Oltre che legato all'ossigeno a formare l'acqua si può trovare anche legato al carbonio negli idrocarburi. Ad oggi l'idrogeno è principalmente estratto da questi ultimi; in particolare il processo più diffuso è una reazione a temperature elevate ($> 1100 \text{ K}$) con il metano detta *steam reforming*. Tale processo comporta l'ossidazione del carbonio e la

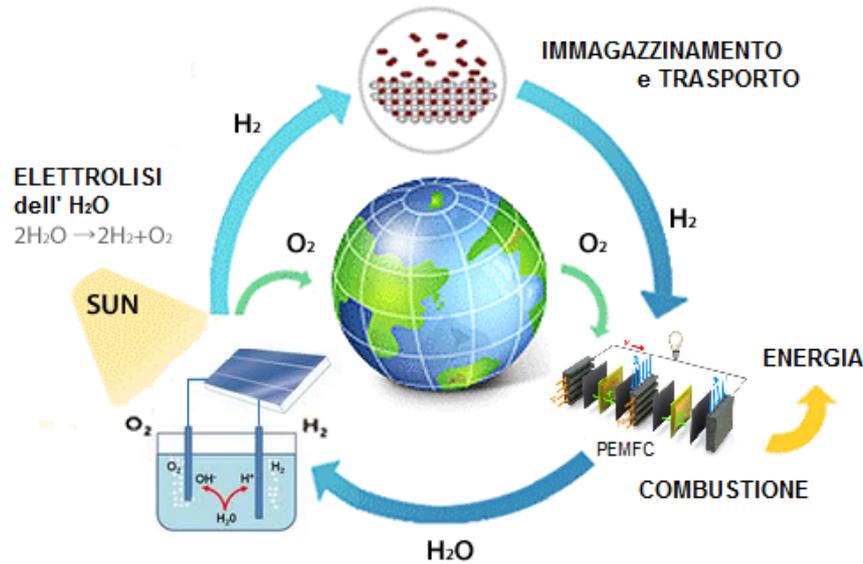
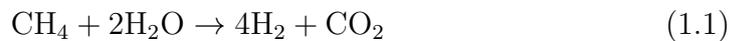


Figura 1.1: Ciclo energetico ideale dell'idrogeno [1]

liberazione di molecole di idrogeno secondo la reazione



tuttavia attraverso questa tecnica si ha produzione di anidride carbonica al pari della combustione diretta degli idrocarburi e dunque non porta alcun beneficio ambientale. Tale reazione è inoltre endotermica e richiede un consumo di 8.9 kWh per chilogrammo di idrogeno prodotto [2].

Dalla scissione della molecola d'acqua tramite l'elettrolisi, si può ottenere idrogeno secondo la reazione



Essa in condizioni standard richiede come minimo 39.7 kWh per produrre un chilogrammo di idrogeno (in realtà l'efficienza degli elettroliti è circa pari all'85%) [2]. Nonostante il processo in sé non produca inquinanti, appare evidente che affinché esso sia effettivamente sostenibile deve prevedere l'utilizzo di energia proveniente da fonti rinnovabili. Ad oggi l'elettrolisi non pare economicamente sostenibile per produrre grandi quantità di idrogeno a causa dei costi eccessivi del processo.

Un'ultima metodologia impiegabile nell'immediato futuro per ottenere l'idrogeno è la gassificazione delle biomasse. Questo metodo prevede la conversione di materiali organici in idrogeno e altri prodotti (tra cui CO_2 e CO) tramite processi ad alte temperature (>1000 K) con una quantità controllata di ossigeno e/o vapore acqueo. Dato che la crescita di biomasse permette

l'assorbimento di anidride carbonica dall'atmosfera, questo processo risulta appetibile in termini di emissioni nette, in particolar modo se il processo è accompagnato dalla cattura e l'utilizzo del carbonio prodotto [3].

1.2 Lo stoccaggio di idrogeno

L'idrogeno precedentemente ottenuto deve essere immagazzinato per consentirne l'utilizzo in settori quali la mobilità: al momento le tecnologie maggiormente rilevanti sono le bombole per gas compresso, i serbatoi per l'idrogeno liquido e l'immagazzinamento allo stato solido in idruri metallici (Tab. 1.1). Nel valutare i metodi preferibili bisogna tener conto delle capacità volumetrica e gravimetrica di immagazzinamento, oltre che della sicurezza nel trasporto.

metodo	volume [kg _{H₂} m ⁻³]	capacità gravimetrica [massa%]	pressione [bar]	temperatura [K]
idrogeno compresso	≤33	13	800	298
idrogeno liquido	71	100	1	21
idruri metallici	≤150	2	1	298

Tabella 1.1: Tabella riassuntiva delle proprietà dei metodi di stoccaggio [2].

L'idrogeno compresso a temperatura ambiente è una tecnologia che permette di stoccare in modo relativamente semplice idrogeno che poi sarà prontamente disponibile per l'utilizzo. Il problema di tale metodologia è il grande volume necessario per immagazzinare una quantità ragionevole di idrogeno: anche a pressioni estremamente elevate come ≈ 800 bar si hanno densità volumetriche che non eccedono ≈ 40 kg_{H₂}m⁻³. Inoltre, contenere l'idrogeno a tali pressioni comporta grandi problemi per quanto concerne la sicurezza per gli utenti in caso di eventuali perdite, a cui bisogna aggiungere anche problematiche relative ai costi di pressurizzazione.

Serbatoi criogenici con idrogeno liquido hanno una capacità volumetrica maggiore (≈ 71 kg_{H₂}m⁻³) e non necessitano di pressioni elevate. Tuttavia presentano problematiche relative ai costi di liquefazione (che possono aumentare il prezzo perfino del 50%) e problemi di sicurezza analoghi allo stato gassoso. Inoltre bisogna considerare perdite dovute all'evaporazione, infatti, dato che la temperatura di condensazione dell'idrogeno a 1 bar è 21 K, i serbatoi devono essere formati da sistemi aperti per rilasciare l'idrogeno evaporato.

Lo stoccaggio allo stato solido sotto forma di idruri sembra essere il metodo migliore in termini di sicurezza e capacità volumetrica di immagazzinamento di idrogeno ($80 - 160$ kg_{H₂}m⁻³). I bassi rischi di questa tecnologia sono garantiti dal fatto che sono coinvolte basse pressioni e non si hanno problemi in caso

di perdite di tenuta del vuoto perché il rilascio di idrogeno avviene attraverso un processo endotermico. Inoltre è rilevante che l'idrogeno rilasciato da un idruro metallico presenta un alto grado di purezza e quindi può essere utilizzato direttamente. Uno degli aspetti in cui l'immagazzinamento di idrogeno nei metalli presenta maggiori problematiche è la bassa capacità gravimetrica che può influire negativamente sull'autonomia dei veicoli e il problema della reversibilità della reazione. Bisogna anche notare che il legame tra l'idrogeno e il metallo deve essere stabile ma reversibile, per permettere sia l'accumulo che il rilascio dell'idrogeno. Nel prossimo capitolo si tratterà più approfonditamente la formazione di idruri metallici. [1, 4]

1.3 Conversione dell'idrogeno in energia

L'energia chimica dell'idrogeno può essere convertita tramite la reazione inversa alla (1.2):



Nelle applicazioni mobili la conversione dell'idrogeno in energia può avvenire in due modi [1]: può essere bruciato direttamente in un motore a combustione interna o può essere usato in una cella a combustibile (*fuel cell*) per la produzione di elettricità.

Nel primo caso l'idrogeno è bruciato rapidamente con l'ossigeno. L'efficienza di tale processo, sebbene leggermente più alta della combustione del petrolio, è limitata dall'efficienza di Carnot e si arresta quindi circa al 25%. Nel secondo caso, l'idrogeno reagisce elettrochimicamente con l'ossigeno dell'aria in una cella a combustibile (Fig. 1.2) producendo elettricità che verrà usata per alimentare un motore elettrico. Tale processo non è limitato dall'efficienza di Carnot e queste celle possono raggiungere il 50-60% di efficienza.

Le celle a combustibile più comuni sono le PEMFC (*Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*) [5]: esse sono costituite da una membrana elettrolita che conduce gli ioni H^+ posta tra un anodo (elettrodo negativo) e un catodo (elettrodo positivo). L'idrogeno è immesso nel lato dell'anodo catalizzatore dove diffonde attraverso quest'ultimo e lì ogni atomo si dissocia in un protone e un elettrone. La membrana consente il passaggio diretto dei protoni verso il catodo, mentre gli elettroni devono passare per un circuito esterno generando in questo modo corrente elettrica. Nell'anodo l'ossigeno reagisce secondo la reazione 1.3 con gli elettroni e i protoni per formare l'acqua, unico prodotto di scarto del processo.

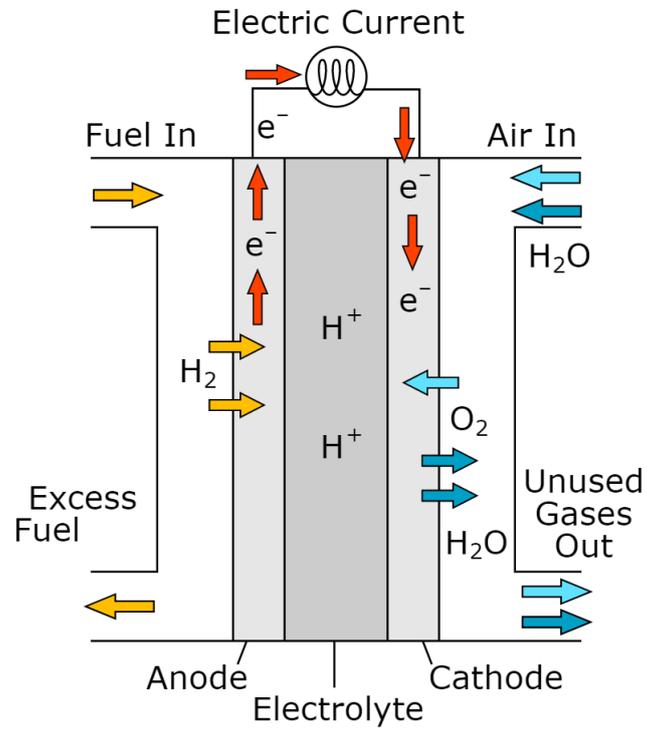


Figura 1.2: Schema di funzionamento di una cella a combustibile

Capitolo 2

Il sistema metallo-idrogeno

In questo capitolo si discuterà della formazione degli idruri metallici trattando dapprima gli aspetti termodinamici e in seguito quelli cinetici; questi ultimi verranno ripresi nel prossimo capitolo dove si tratteranno nel dettaglio gli aspetti diffusivi. Verrà preso in considerazione in particolare l'idruro di magnesio (MgH_2) e verranno introdotti sistemi bifase Mg-Ti

L'idrogeno grazie alla sua elevata elettronegatività è altamente reattivo e dunque è capace di formare legami con quasi tutti gli elementi. Gli idruri si differenziano a seconda del tipo di legame formato dall'idrogeno: i legami possono essere di tipo ionico, covalente o di tipo interstiziale. I primi due sono poco interessanti ai fini dello stoccaggio di idrogeno perché rispettivamente troppo stabili e troppo deboli. Un caso particolare con proprietà interessanti è costituito dal magnesio che forma con l'idrogeno un legame in parte ionico e in parte covalente. Nei legami interstiziali invece l'idrogeno forma un legame metallico con l'elemento condividendo il suo elettrone nella banda di conduzione.

2.1 Termodinamica

La formazione di idruri metallici avviene tramite il contatto di un metallo con dell'idrogeno gassoso. La reazione può essere genericamente indicata come



dove M indica un generico metallo e δQ rappresenta il calore scambiato e può essere positivo o negativo a seconda che la reazione sia esotermica o endotermica rispettivamente.

La formazione di un idruro avviene in più fasi mostrate schematicamente in figura 2.1. Mettendo l'idrogeno a contatto con una superficie metallica, il processo di assorbimento inizia con il fisisorbimento che avviene grazie all'attrazione elettrostatica esercitata dalle forze di Van der Waals e permette alle

molecole di idrogeno di raggiungere una distanza pari al raggio della molecola H_2 (≈ 0.2 nm) dalla superficie metallica. Per avvicinarsi ancora di più al metallo le molecole devono oltrepassare una barriera di attivazione per la dissociazione e la formazione di legami tra l'idrogeno e il metallo (chemisorbimento). Durante questa fase gli atomi di idrogeno formano legami con gli atomi metallici superficiali condividendo i loro elettroni nella banda di conduzione. Gli atomi di idrogeno legati alla superficie del metallo possono poi passare in profondità e diffondere nei siti interstiziali attraverso il reticolo. Fin tanto che è presente solo una piccola percentuale di idrogeno ($H/M < 0.1$) si ha uno stato di soluzione solida (fase α). Aumentando la concentrazione di idrogeno nel metallo il reticolo cristallino si espande e per $H/M > 0.1$ le interazioni idrogeno-idrogeno diventano rilevanti: si ha dunque la formazione dell'idruro (fase β).

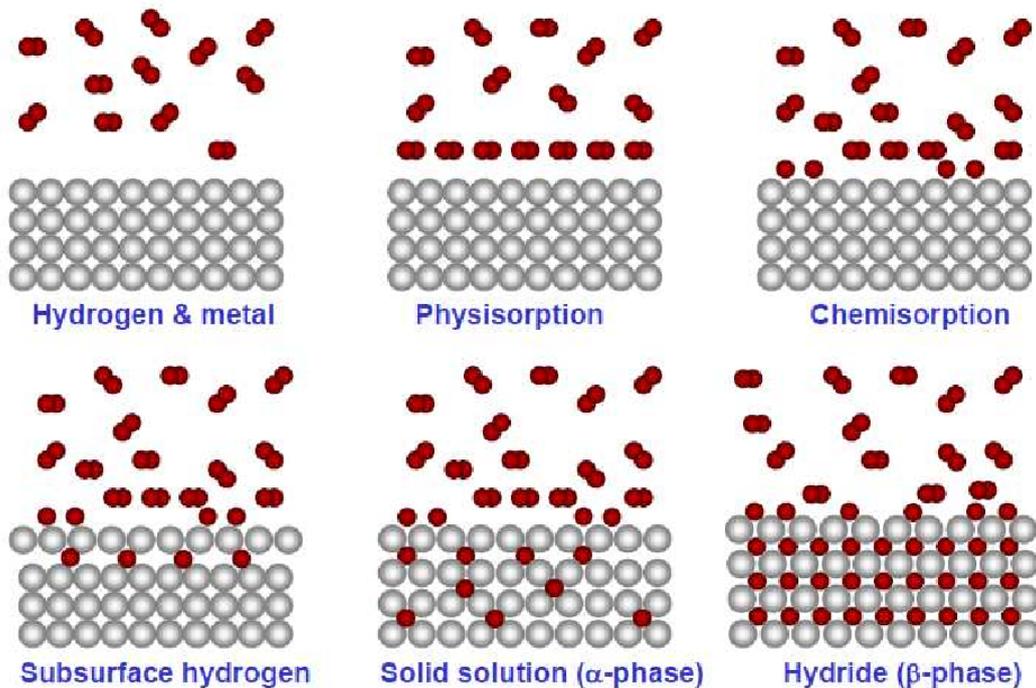


Figura 2.1: Fasi della formazione degli idruri metallici [6].

La termodinamica di formazione di un idruro metallico è descritta dalle isoterme pressione-concentrazione riportate nel grafico PCT (*pressure-composition-temperature*) riportato in Fig. 2.2a. Si nota come tra la fase α e β sia presente un plateau (gap di miscibilità); la lunghezza di tale fase determina quanto idrogeno può essere immagazzinato reversibilmente con una piccola variazione di pressione. La separazione tra le fasi α e β persiste fino alla temperatura critica T_c , dopo la quale la transizione risulta continua.

Indicando con c_α e c_β la concentrazione di idrogeno rispettivamente in soluzione solida e in fase di idruro, le condizioni di equilibrio tra la fase α , la fase β e l'idrogeno allo stato gassoso possono essere scritte tramite i potenziali chimici come:

$$\begin{aligned}\mu_H^\alpha(p, T, c^\alpha) &= \mu_H^\beta(p, T, c^\beta) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(p, T) \\ \mu_M^\alpha(p, T, c^\alpha) &= \mu_M^\beta(p, T, c^\beta).\end{aligned}$$

La relazione tra la pressione del plateau p e la temperatura T è data dall'equazione di Van't Hoff (Fig. 2.2b)

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.2)$$

dove p_0 è la pressione atmosferica, ΔH e ΔS le variazioni rispettivamente di entalpia e di entropia e $R = 8.31447 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ è la costante universale dei gas. Sperimentalmente la pendenza della curva di Van't Hoff fornisce l'entalpia di formazione degli idruri, parametro rilevante in quanto che caratterizza la stabilità dell'idruro.

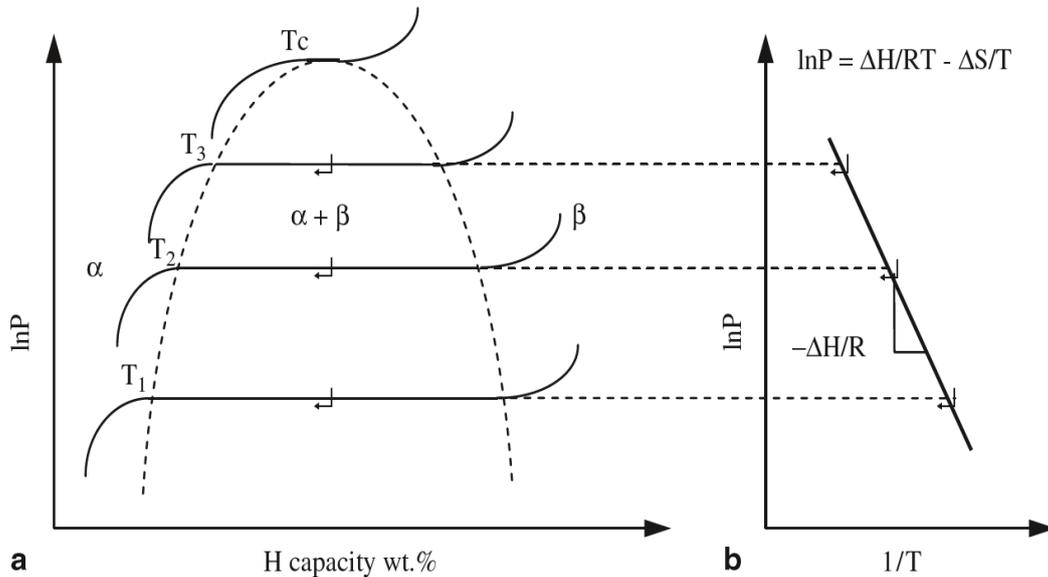


Figura 2.2: (a) Grafico PCT dove sono graficate diverse isoterme a temperature T_i fissate. (b) Grafico di Van't Hoff che lega la pressione di plateau e la temperatura. [4]

2.2 Cinetica

La termodinamica descrive gli stati di equilibrio e risulta quindi necessaria ma non sufficiente a caratterizzare la formazione di un idruro: la rapidità con cui avviene una trasformazione deve essere descritta attraverso lo studio della cinetica. Essa comprende sia aspetti relativi alla dissociazione delle molecole di idrogeno a contatto della superficie del metallo, sia la diffusione degli atomi al suo interno. Questa tesi prenderà in considerazione soprattutto gli aspetti diffusivi, dei quali si parlerà più approfonditamente nel prossimo capitolo.

Le cinetiche di trasformazione sono una misura della velocità con cui un campione assorbe o desorbe idrogeno dopo che il sistema è stato perturbato dalle condizioni di equilibrio. Lo studio delle cinetiche di assorbimento e desorbimento di idrogeno solitamente è effettuato tramite la teoria JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) delle trasformazioni di fase che si basa sugli eventi di nucleazione e crescita [4]. Questo modello è valido quando i siti di nucleazione sono distribuiti casualmente, la crescita procede omogeneamente e il tasso di nucleazione è costante. Chiamando α la frazione di idrogeno assorbita (o desorbita) ad un tempo t , si ha:

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^\eta}. \quad (2.3)$$

In tale equazione la cinetica è descritta dal parametro k chiamato costante cinetica o costante specifica di velocità, mentre η è detto esponente di Avrami od ordine di reazione e contiene informazioni sulla dimensionalità della trasformazione. L'equazione 2.3 spesso è utilizzata nella forma

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \eta \ln(k) + \eta \ln(t) \quad (2.4)$$

per ricavare η e k tramite fit lineare di $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ in funzione di $\ln t$. Ai fini dei calcoli è importante considerare solo la parte iniziale della cinetica in cui la frazione trasformata α varia linearmente nel tempo.

Il modello JMAK è universalmente accettato per descrivere l'assorbimento e il desorbimento dell'idrogeno degli idruri, tuttavia in base al fattore che governa il processo esistono numerosi altri modelli riportati in tabella 2.1, nella quale $G(\alpha)$ si riferisce alla forma generale dell'equazione per le reazioni tra un solido e un gas a temperatura costante

$$G(\alpha) = kt. \quad (2.5)$$

Dal parametro cinetico k si può ricavare l'energia di attivazione E_a del processo di assorbimento o desorbimento tramite la relazione di Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E_a/(RT)} \quad (2.6)$$

dove R è la costante universale dei gas e T è la temperatura assoluta.

Meccanismo	$G(\alpha)$	η
Controllato dalla superficie		
S_1	α	1.24
Nucleazione e crescita casuale (equazione di Avrami)		
A_1	$-\ln(1-\alpha)^{1/4}$	4.00
A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	3.00
A_3	$-\ln(1-\alpha)^{2/5}$	2.50
A_4	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	2.00
A_5	$-\ln(1-\alpha)^{2/3}$	1.50
<i>Shrinking core</i> a velocità costante: controllato dalle reazioni alle interfacce		
Contrazione del volume	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	1.11
Contrazione del volume	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	1.07
<i>Shrinking core</i> a velocità calante: controllato dalle reazioni alle interfacce		
D_1 (diffusione 1D)	α^2	0.62
D_2 (diffusione 2D)	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	0.57
D_3 (diffusione 3D)	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$	0.57

Tabella 2.1: Principali modelli per descrivere la cinetica di un sistema solido-gas e rispettivo ordine di reazione. Per tutti i casi diversi dalla nucleazione e crescita, il valore di η riportato è il valore apparente che si otterrebbe da un fit delle cinetiche secondo l'equazione JMAK. [7]

2.3 L'idruro di magnesio

Tra i numerosi materiali candidati per l'immagazzinamento di idrogeno, l'idruro di magnesio (MgH_2) sembra essere molto promettente in quanto ha una alta capacità volumetrica ($109 \text{ kg}_{\text{H}_2} \text{ m}^{-3}$) e gravimetrica (7.6 massa%). Inoltre è abbastanza abbondante sulla Terra dal momento che ne compone il 2% della superficie ed è presente grandi quantità nei mari, ha un costo contenuto, non è tossico e permette operazioni sicure. I maggiori ostacoli ad un suo utilizzo sono la lentezza delle cinetiche di assorbimento e desorbimento, unite all'alta stabilità termodinamica dell'idruro. La stabilità dell'idruro MgH_2 è da imputarsi alla natura ionico-covalente del legame. La termodinamica della reazione è caratterizzata da un'entalpia e un'entropia di formazione estremamente negative (rispettivamente $\Delta H \approx -74 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ e $\Delta S \approx -133 \text{ J/(Kmol}_{\text{H}_2})$); a causa di tali valori il desorbimento di idrogeno a pressione atmosferica avviene solo a temperature di lavoro piuttosto alte ($> 584 \text{ K}$) [8].

La cinetica di idrurazione può essere limitata da numerosi fattori: la lentezza della dissociazione delle molecole di idrogeno sulla superficie del magnesio, il basso tasso di movimento dell'interfaccia $\text{MgH}_2\text{-Mg}$, la bassa diffusività dell'idrogeno attraverso l'idruro di magnesio [8]. Quest'ultimo problema è noto in

letteratura come *blocking effect*: il coefficiente di diffusione dell'idruro di magnesio vale $D^{MgH_2} = 1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $T = 305\text{K}$ ed è circa dieci ordini di grandezza più grande di quello del magnesio nella fase α ($D^{Mg} \sim 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) a temperature simili [9]. Una rappresentazione schematica di tale effetto è riportata in figura 2.3, che rappresenta un modello di nucleazione e crescita della fase di idruro in films di magnesio policristallino. Il modello si basa sulla nucleazione di idruro sulla superficie del metallo e alla sua successiva crescita attraverso la fase di soluzione solida. Inizialmente le fasi di idruro crescono velocemente e sono isolate tra loro (*regime I*), finché non raggiungono una dimensione tale per cui i loro bordi iniziano a toccarsi. In seguito a un'ulteriore crescita si forma un unico stato di idruro (*regime II*) il cui fronte avvanzerà lentamente finché tutto il film non sarà idrurato.

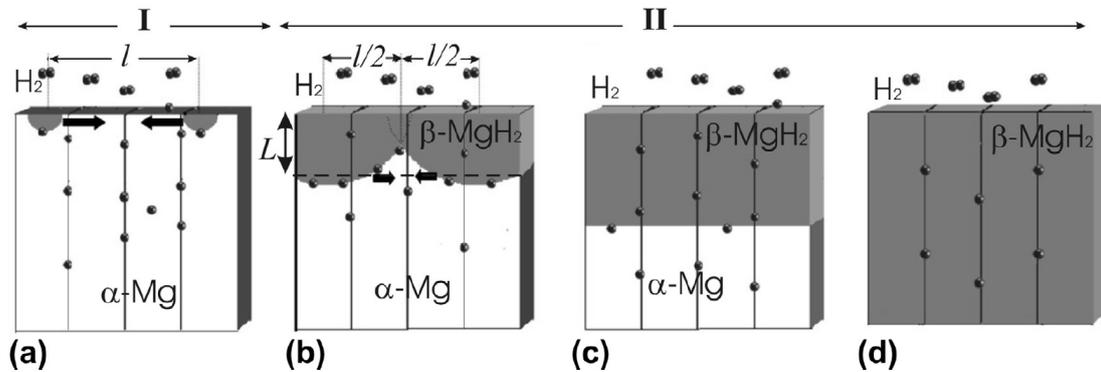


Figura 2.3: **(a)** Schema della nucleazione della fase β (rappresentato in grigio). I siti di nucleazione si formano sulla superficie a una distanza l e crescono come semisfere nella fase α (in bianco). **(b)** I bordi di più siti di nucleazione si toccano e formano un unico fronte. **(c, d)** Lo strato di idruro diffonde lentamente attraverso la fase α finché tutto il campione non è idrurato. [9]

Le problematiche riscontrate nell'utilizzo del magnesio possono essere attenuate tramite l'utilizzo di sistemi bifase formati dal magnesio e un metallo che agisca come catalizzatore. La formazione di sistemi nanostrutturati può avvenire tramite numerosi processi: uno dei più conosciuti è la macinazione (*ball milling*) che consiste nella ripetuta saldatura e fratturazione di polveri e può avvenire meccanicamente oppure in atmosfera reagente (in questo caso si parla di *reactive ball milling*); tuttavia esistono numerosi altri metodi che permettono di ottenere la formazione di leghe metalliche, la deposizione di sottili film o la realizzazione particelle nanostrutturate [10].

Un buon candidato come catalizzatore pare essere il titanio (Ti). Esso è il metallo di transizione più leggero dopo lo scandio, ed è preferibile a quest'ultimo perché estremamente meno costoso. La leggerezza del catalizzatore

è un parametro rilevante perché, nonostante il suo impiego migliori le cinetiche, non contribuisce allo stoccaggio propriamente detto e dunque porta a una diminuzione della capacità gravimetrica. Il titanio favorisce la dissociazione della molecola H_2 (l'energia di attivazione per la dissociazione su una superficie di magnesio drogata con titanio è prossima allo zero [11]) e inoltre l'idrogeno diffonde rapidamente attraverso il TiH_2 , infatti il tempo caratteristico per una lunghezza di diffusione di 13 nm a temperatura ambiente è di 22 s [12] e dunque il coefficiente di diffusione è dell'ordine di $D^{TiH_2} \sim 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Capitolo 3

Diffusione

In questo capitolo si introdurrà in un primo momento il coefficiente di diffusione chimico a partire da quello intrinseco. In seguito, si tratterà dell'equazione di diffusione e della sua risoluzione matematica, concentrandosi in particolare modo sul metodo degli elementi finiti utilizzato per effettuare le simulazioni tramite MATLAB.

3.1 Coefficiente di diffusione

Nello studio della diffusione generica di un soluto in un solvente si possono considerare due fenomeni: il primo è legato al moto di ciascun atomo che avviene anche in condizioni di equilibrio, il secondo invece descrive il flusso di atomi dato dalla presenza di un gradiente di concentrazione. Per descrivere questi due fenomeni si introducono il coefficiente di diffusione intrinseco D_i che descrive il *random walk* dei singoli atomi e il coefficiente di diffusione chimica D che descrive il moto collettivo in condizioni di non-equilibrio. Sebbene D_i e D abbiano significati fisici distinti, di seguito illustreremo la correlazione esistente tra i due. La descrizione del moto degli atomi di un soluto (nel nostro caso l'idrogeno) dovuta alle interazioni con gli atomi circostanti può essere descritta solo in termini statistici. Considerando un atomo del soluto inizialmente a $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ per $t = 0$, la probabilità che esso sia trovato ad un tempo t a distanza \mathbf{r} dal punto iniziale è data da $G_s(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$. Assumendo che l'atomo perda memoria a ogni step del suo moto, la distribuzione di probabilità (normalizzata su tutto il dominio Ω) può essere scritta come:

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \int_{\Omega} G_s(\mathbf{r} - \mathbf{s}, t - \tau)G_s(\mathbf{s}, \tau)d\mathbf{s} . \quad (3.1)$$

Se \mathbf{s} e τ sono piccoli incrementi rispettivamente di \mathbf{r} e t , si può espandere l'equazione 3.1 in d dimensioni nel seguente modo:

$$\tau \frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} G_s(\mathbf{s}, \tau) (\mathbf{s} \cdot \nabla)^2 G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{s} = \overline{s^2} \frac{1}{2^d} \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

dove

$$\overline{s^2} = \int_{\Omega} s^2 G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{s} \quad (3.3)$$

e per il calcolo si è assunto che $G_s(\mathbf{r}, t)$ sia una funzione pari di \mathbf{r} .

In mezzi isotropi in cui il coefficiente di diffusione può essere approssimato a costante, ponendo

$$D_i = \frac{\overline{s^2}}{2^d \tau} , \quad (3.4)$$

la relazione 3.2 assume la forma di un'equazione di diffusione

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_i \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t) . \quad (3.5)$$

Risolvendo l'equazione di diffusione si può ottenere la distribuzione di probabilità gaussiana

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2^d (\pi D_i t)^{d/2}} e^{-R^2/4Dt} , \quad (3.6)$$

che in uno spazio tridimensionale assume la forma

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_i t)^{3/2}} e^{-R^2/4Dt} . \quad (3.7)$$

Introducendo la mobilità b come il coefficiente di proporzionalità tra la velocità media e la forza media $\mathbf{v} = b\mathbf{F}$, si considera poi la relazione di Einstein-Smoluchowski che lega la diffusività e la mobilità:

$$D_i = k_B T b . \quad (3.8)$$

Il flusso di particelle con mobilità b causato da una forza media \mathbf{F} è dato da

$$\mathbf{J} = bc\mathbf{F} \quad (3.9)$$

dove c è la densità volumetrica di particelle (ovvero la concentrazione). Se il sistema si trova in una situazione di non equilibrio causata da una distribuzione non omogenea di atomi del soluto, si ha una forza dovuta al gradiente del potenziale chimico μ . Il flusso è espresso come

$$\mathbf{J} = -bc\nabla\mu = -bc \frac{\partial\mu}{\partial c} \nabla c = -D\nabla c . \quad (3.10)$$

L'equazione 3.10 corrisponde alla prima legge di Fick e D è il coefficiente di diffusione chimico.

Il potenziale chimico può essere scritto come una funzione generica della concentrazione

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \left(\frac{c}{c_0 - c} \right) . \quad (3.11)$$

Nel limite di basse concentrazioni di soluto ($c \rightarrow 0$) si ha:

$$D = bc \frac{\partial \mu}{\partial c} \rightarrow k_B T b = D_i \quad (3.12)$$

dunque il coefficiente di diffusione chimica tende a quello intrinseco. [13, 14]

3.2 Equazione di diffusione

Assumendo che il numero complessivo di particelle di soluto sia costante (assenza di sorgenti e pozzi), l'aumento di particelle dentro una porzione di volume deve essere accompagnato da un flusso entrante:

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial t} dV = - \int_{\partial V} \mathbf{J} \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} dV \quad (3.13)$$

dove nell'ultimo passaggio si è usato il teorema di Stokes. Ricordando ora la prima legge di Fick (Eq. 3.10) e sfruttando l'arbitrarietà del volume V , si ottiene la seconda legge di Fick che corrisponde all'equazione di diffusione nel caso di assenza di sorgenti e pozzi:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) . \quad (3.14)$$

Per completezza della trattazione riportiamo anche la forma generale l'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) + \dot{q} \quad (3.15)$$

dove il termine \dot{q} aggiuntivo corrisponde al tasso di creazione o distruzione locale di soluto per unità di volume.

3.2.1 Problema al contorno-iniziale

L'equazione di diffusione (Eq. 3.14) è un'equazione differenziale alle derivate parziali. Per ottenere una soluzione univoca bisogna imporre un numero di condizioni pari al massimo ordine di derivazione in una data variabile.

Per problemi spaziali si impongono delle condizioni lungo i bordi del dominio di interesse dette condizioni al contorno. Esistono due tipi problemi al

contorno che sorgono nella maggior parte dei casi. Le condizioni al contorno di Dirichlet specificano il valore della soluzione lungo il bordo del dominio, le condizioni al contorno di Neumann specificano la derivata direzionale normale della soluzione lungo il bordo. Nel caso si imponga sia una condizione di Dirichlet che una di Neumann si parla di problema al contorno misto. Nel caso dell'idruazione di un metallo le condizioni al contorno di Dirichlet specificano la concentrazione di idrogeno lungo le superfici esterne, mentre quelle di Neumann indicheranno il flusso di idrogeno entrante (o uscente) nel metallo. La soluzione dell'equazione differenziale consiste nel trovare i valori della concentrazione di idrogeno all'interno delle superfici.

Nel caso di problemi dinamici, cioè in cui il tempo è una variabile indipendente, per determinare le soluzioni sono necessarie delle condizioni iniziali.

Le condizioni al contorno di Dirichlet e di Neumann solitamente assumono rispettivamente la forma

$$c(\mathbf{r} = \mathbf{r}_B) = f(t) = c_B(t) \quad e \quad \mathbf{J}(\mathbf{r} = \mathbf{r}_B) \cdot \hat{\mathbf{n}}_b = g(t) = J_B(t) \quad (3.16)$$

mentre le condizioni iniziali sono nella forma

$$c(\mathbf{r}, t = t_0) = h(\mathbf{r}) = c_0(\mathbf{r}) . \quad (3.17)$$

La combinazione dell'equazione differenziale alle derivate parziali, delle condizioni al contorno e delle condizioni iniziali è chiamata problema al contorno-iniziale [15].

L'equazione 3.14 contiene una derivata temporale di primo ordine e una derivata spaziale di secondo ordine, dunque le sue soluzioni richiedono tre condizioni indipendenti: una condizione iniziale e due condizioni al contorno.

3.2.2 Soluzione dell'equazione di diffusione

Soluzioni analitiche dell'equazione di diffusione 3.14 esistono solo in casi molto specifici o quando D è uniforme. In generale quest'ultima condizione non è vera per gli idruri metallici e in particolare in questa tesi si considererà un coefficiente di diffusione dipendente dalla concentrazione di idrogeno $D = D(c)$ che tenga conto della diminuzione della velocità di diffusione in seguito all'idruazione.

Quando D è funzione della concentrazione l'equazione 3.14 si scrive come

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D(c) \nabla c) , \quad (3.18)$$

che espansa, nel caso unidimensionale, diventa

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{dD(c)}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 . \quad (3.19)$$

Per condizioni iniziali identiche, la differenza tra il profilo misurato e la soluzione tramite funzione degli errori è dovuta all'ultimo termine, che è non lineare ed esplicita la dipendenza della diffusività dalla concentrazione. Sebbene esistano metodi grafici storicamente molto importanti come quello sviluppato da C. Matano [14], essi sono solo moderatamente accurati, dunque è preferibile utilizzare metodi computazionali per il calcolo di soluzioni, in particolare nella prossima sezione verrà illustrato il metodo degli elementi finiti che è stato usato in questo lavoro di tesi per la risoluzione dell'equazione di diffusione.

3.2.3 Metodo degli elementi finiti

Per la risoluzione dell'equazione di diffusione dell'idrogeno si è usato il pacchetto *Partial Differential Equation Toolbox* di MATLAB. Tale pacchetto permette risolvere problemi definiti in domini limitati bidimensionali o tridimensionali e si basa sul metodo degli elementi finiti (*FEM: finite element method*) per la discretizzazione spaziale dei problemi. Nel caso di problemi dipendenti dal tempo si ottiene così un sistema di equazioni semi-discretizzato con una o più derivate temporali. Il sistema così formato è dunque risolto utilizzando un risolutore di equazioni differenziali ordinarie presente in MATLAB.

Il metodo degli elementi finiti si basa sulla scomposizione del dominio di interesse in un numero finito di subdomini attraverso la formazione di una griglia (*mesh*). I punti in cui le soluzioni sono calcolate esattamente sono detti nodi e si trovano solitamente sui bordi dei subdomini. Le soluzioni all'interno di ciascun elemento della griglia sono espresse in termini di funzioni approssimate più semplici ottenute attraverso l'interpolazione dei valori nodali.

Partial Differential Equation Toolbox permette la creazione di *mesh* con elementi triangolari per geometrie bidimensionali o tetraedriche nel caso tridimensionale. A seconda che si stia usando l'ordine geometrico lineare o quadratico, i nodi possono trovarsi rispettivamente sui vertici oppure anche a metà dei lati (o degli spigoli). Per le simulazioni è stato mantenuto l'ordine di default quadratico che permette maggiore precisione nell'approssimazione.

Il pacchetto *Partial Differential Equation Toolbox* può risolvere equazioni nella forma

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + p \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla \cdot (d \nabla u) + au = f . \quad (3.20)$$

Per spiegare il metodo degli elementi finiti [16] si inizierà considerando una equazione differenziale alle derivate parziali senza i termini temporali, cioè il problema stazionario:

$$- \nabla \cdot (d \nabla u) + au = f . \quad (3.21)$$

Si suppone che l'equazione sia definita nel dominio Ω con bordo $\partial\Omega = \partial\Omega_N \cup \partial\Omega_D$ nel quale è soggetta alle condizioni al contorno di Dirichlet $u = r$ in $\partial\Omega_D$ e alle condizioni al contorno di Neumann in $\partial\Omega_N$. Il metodo degli elementi

finiti non è in grado di risolvere la formulazione forte (differenziale) presente nell'equazione 3.21, ma solo una formulazione debole (integrale) dell'equazione differenziale dove la soluzione u necessita di una derivata spaziale di primo ordine invece che di secondo. La formulazione debole è ottenuta a partire da quella forte moltiplicandola per la funzione di test v e integrando sul dominio di definizione Ω

$$\int_{\Omega} (-\nabla \cdot (d\nabla u) + au - f) v d\Omega = 0 \quad \forall v . \quad (3.22)$$

Le funzioni di test sono scelte da uno spazio funzionale tale che si annulli nella porzione di contorno dove valgono le condizioni di Dirichlet $v = 0$ in $\partial\Omega_D$.

Per togliere il termine di secondo ordine dall'equazione 3.22 si utilizza il teorema di Green grazie al quale si ottiene:

$$\int_{\Omega} -\nabla \cdot (d\nabla u) v d\Omega = \int_{\Omega} (d\nabla u) \cdot \nabla v d\Omega - \int_{\partial\Omega} (d\nabla u) \cdot \hat{\mathbf{n}} v d(\partial\Omega) , \quad (3.23)$$

dove $\hat{\mathbf{n}}$ è il versore normale uscente di $\partial\Omega$.

Il termine di integrazione sul bordo del dominio può essere espanso ricordando che $\partial\Omega$ è composto dall'unione di una parte di Neumann e una di Dirichlet; quest'ultima si annulla a causa della condizione $v = 0$ in $\partial\Omega_D$.

Inserendo la 3.23 nella 3.22 ed espandendo si ottiene:

$$\int_{\Omega} (d\nabla u) \cdot \nabla v d\Omega - \int_{\partial\Omega_N} (d\nabla u) \cdot \hat{\mathbf{n}} v d(\partial\Omega_N) + \int_{\Omega} (au - f) v d\Omega = 0 . \quad (3.24)$$

Esplicitando le condizioni al contorno di Neumann come $(d\nabla u) \cdot \hat{\mathbf{n}} + qu = g$ in $\partial\Omega_N$, l'equazione 3.24 si può riscrivere nella forma

$$\int_{\Omega} (d\nabla u) \cdot \nabla v d\Omega - \int_{\partial\Omega_N} ((g - qu) v) d(\partial\Omega_N) + \int_{\Omega} (au - f) v d\Omega = 0 , \quad (3.25)$$

e riordinando i termini contenenti u al primo membro e gli altri al secondo memebro, si ha, infine:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} (d\nabla u) \cdot \nabla v d\Omega + \int_{\partial\Omega_N} quv d(\partial\Omega_N) + \int_{\Omega} auv d\Omega = \\ = \int_{\partial\Omega_N} gv d(\partial\Omega_N) + \int_{\Omega} fv d\Omega . \end{aligned} \quad (3.26)$$

I passaggi eseguiti fino ad ora prendono in considerazione il dominio del problema Ω che è continuo, ciò prevederebbe una collezione infinito- dimensionale delle funzioni ammissibili u e di quelle di prova v . Si presenta dunque la

necessità di discretizzare il problema dividendo Ω in subdomini (o elementi) Ω^j tali che $\Omega = \cup \Omega^j$. Tale operazione è equivalente a proiettare la forma debole dell'equazione differenziale alle derivate parziali in un sottospazio finito dimensionale (la sua dimensione N_p corrisponde al numero di nodi presenti). Indicando con u_h e v_h gli equivalenti finiti dimensionali delle funzioni ammissibili definite nell'elemento Ω^j , l'equivalente discretizzato dell'equazione 3.26 è

$$\begin{aligned} \int_{\Omega^j} (d\nabla u_h) \cdot \nabla v_h d\Omega^j + \int_{\partial\Omega_N^j} q u_h v_h d(\partial\Omega_N^j) + \int_{\Omega^j} a u_h v_h d\Omega^j = \\ = \int_{\partial\Omega_N^j} g v_h d(\partial\Omega_N^j) + \int_{\Omega^j} f v_h d\Omega^j . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Per il sottospazio di definizione di u_h e v_h si può trovare una base di funzioni polinomiali ϕ_i con $i = 1, 2, \dots, N_p$. Dunque u_h può essere espresso come una combinazione lineare delle funzioni di base

$$u_h(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{N_p} U_i \phi_i(\mathbf{x}) . \quad (3.28)$$

Per trovare la soluzione approssimata u_h bisogna determinare i coefficienti scalari U_i : usando $v_h = \phi_i$ come funzione di prova nell'equazione discretizzata 3.27 si ottiene un sistema di N_p equazioni in termini di N_p incognite U_i :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_p} U_i \int_{\Omega} (d\nabla \phi_i) \cdot \nabla \phi_j d\Omega + \sum_{i=1}^{N_p} U_i \int_{\partial\Omega} q \phi_i \phi_j d(\partial\Omega) \\ + \sum_{i=1}^{N_p} U_i \int_{\Omega} a \phi_i \phi_j d\Omega = \int_{\partial\Omega} g \phi_j d(\partial\Omega) + \int_{\Omega} f \phi_j d\Omega \end{aligned} \quad (3.29)$$

dove $j = 1, \dots, N_p$.

Definendo le matrici M e K e il vettore colonna F come:

$$\begin{aligned} K_{ji} &= \int_{\Omega} (d\nabla \phi_i) \cdot \nabla \phi_j d\Omega + \int_{\partial\Omega} q \phi_i \phi_j d(\partial\Omega) + \int_{\Omega} a \phi_i \phi_j d\Omega \\ F_j &= \int_{\partial\Omega} g \phi_j d(\partial\Omega) + \int_{\Omega} f \phi_j d\Omega \\ &(j, i = 1, \dots, N_p) . \end{aligned} \quad (3.30)$$

L'equazione 3.29 equivale dunque a

$$KU = F, \quad \text{con } U = \begin{bmatrix} U_1 \\ \vdots \\ U_{N_p} \end{bmatrix}. \quad (3.31)$$

Per generalizzare al caso dipendente dal tempo basta riscrivere la combinazione lineare 3.28 sostituendo il termine costante U_i con uno dipendente dal tempo:

$$u_f(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=1}^N U_i(t) \phi_i(\mathbf{x}). \quad (3.32)$$

Siccome $\phi_i(\mathbf{x})$ non è dipendente dal tempo, si può impiegare in buona parte la formulazione stazionaria. In particolare per equazioni al primo ordine temporale come l'equazione di diffusione, si ottiene l'equazione matriciale

$$M \frac{dU}{dt} + KU = F, \quad \text{con } U = \begin{bmatrix} U_1 \\ \vdots \\ U_{N_p} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

dove

$$M_{ji} = \int_{\Omega} p \phi_i \phi_j d\Omega \quad (i, j = 1, \dots, N_p). \quad (3.34)$$

Capitolo 4

Simulazioni di diffusione dell'idrogeno

4.1 Costruzione del modello

Il modello si propone di simulare la diffusione dell'idrogeno nel magnesio. Sono inoltre stati studiati diversi sistemi in cui è stato aggiunto un catalizzatore nanostrutturato, nello specifico si è considerato il titanio.

In letteratura sono riportati diversi valori del coefficiente di conduzione del magnesio e dell'idruro di magnesio (si veda la sezione 2.3), tuttavia altrettanto non si può dire per quanto riguarda espressioni analitiche che permettano di ottenere un coefficiente dipendente dalla concentrazione. Per questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare un coefficiente nella forma

$$D(c) = D_0 + \frac{D_1}{e^{(c-c_0)/\delta_c} + 1}, \quad (4.1)$$

dove c_0 fornisce un valore percentuale della concentrazione massima c_{max} a cui si ha la formazione dello strato di idruro e dunque un drastico calo del coefficiente di diffusione, mentre δ_c è un parametro che rappresenta la variazione dell'interfaccia.

Il parametro $D_0 = D^{MgH_2} = 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ corrisponde al coefficiente di diffusione misurato dell'idruro di magnesio ed è il valore a cui tende il coefficiente per alte concentrazioni c di idrogeno. Infatti, il secondo termine del coefficiente è una funzione dipendente dalla concentrazione tale che per $c \rightarrow 0$ esso tenda a D_1 mentre per $c \rightarrow \infty$ il termine tenda ad annullarsi. I parametri di tale termine usati per le simulazioni sono stati scelti correggendo dei valori iniziali di prova tramite il confronto dei risultati delle simulazioni con quelli di alcuni esperimenti presenti in letteratura; in particolare si sono riprodotti i dati ottenuti da Spatz et al. [17]. In tale lavoro è stata misurata la frazione trasformata ($n_{MgH_2}/n_{Mg_{total}}$) nella faccia opposta a quella in cui avveniva l'assorbimento di idrogeno tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*XPS*).

In figura 4.2 si riportano i dati ottenuti tramite simulazione estrapolando la concentrazione di idrogeno sul lato opposto a quello di carico per uno strato di magnesio spesso $l = 20\text{nm}$ (Fig. 4.1); essi sono da confrontare con i valori riportati per il caso $l_2 = 217 \text{ \AA}$ in figura 4.3. I tempi di idrurazione risultano compatibili; tuttavia si noti che il modello, per tempi sufficientemente lunghi, prevede sempre la completa idrurazione del campione.

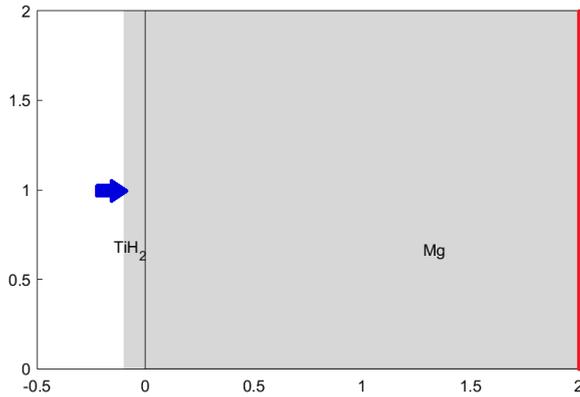


Figura 4.1: Geometria considerata. La freccia blu indica il lato attraverso cui avviene l'assorbimento d'idrogeno. In rosso è indicato il lato in cui è stata rilevata la concentrazione di idrogeno

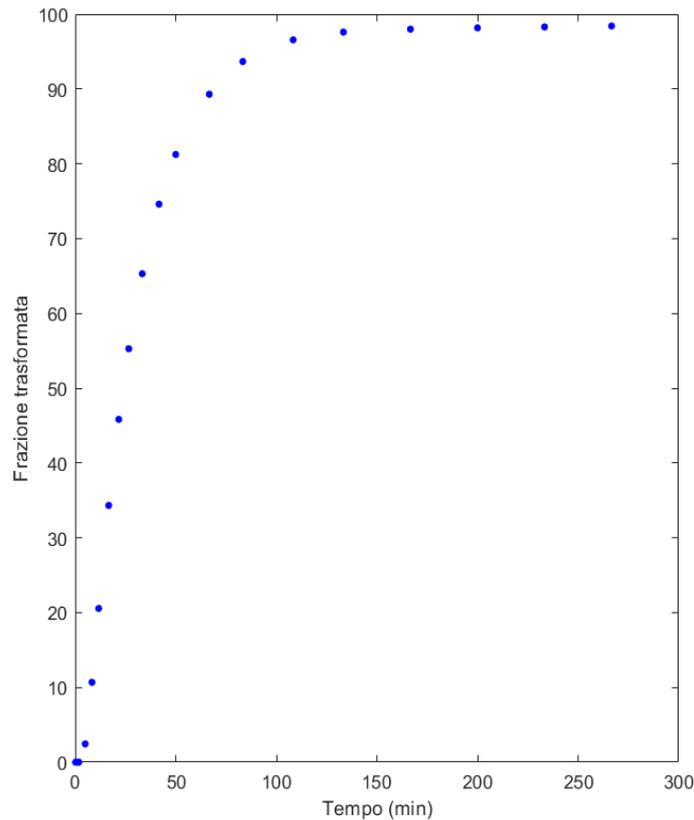


Figura 4.2: Concentrazione di idrogeno nel lato opposto a quello di carico dell'idrogeno in una lastra di magnesio di spessore $l = 20 \text{ nm}$. Da confrontare coi dati sperimentali presenti in figura 4.3 per $l_2 = 217 \text{ \AA}$

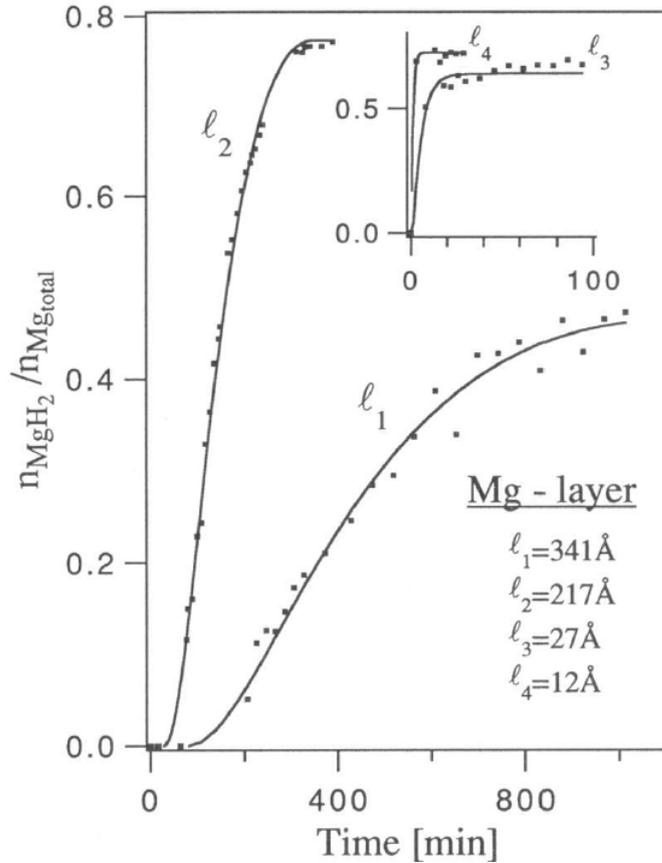


Figura 4.3: Concentrazione di idrogeno nel lato opposto a quello di carico in lastre di diverso spessore [17].

I valori così ottenuti sono:

$$\begin{aligned}
 D_1 &= 10^{-19} \text{ m}^2\text{s}^{-1} , \\
 c_0 &= 99\% \cdot c_{max} , \\
 \delta_c &= 10^{-3} \cdot c_{max} .
 \end{aligned}$$

Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione del titanio, si è invece utilizzato il valore indipendente dalla concentrazione riportato nella sezione 2.3: $D^{TiH_2} = 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Per l'analisi delle cinetiche viene riportata in ordinata la frazione di magnesio idrurato. Questo valore è stato ottenuto calcolando la concentrazione di idrogeno media sul volume del campione, divisa per la concentrazione massima c_{max} .

Il modello si è rivelato efficace per descrivere l'assorbimento di idrogeno in sistemi composti da magnesio e titanio, infatti il coefficiente $D(c)$ (Eq. 4.1)

riesce a caratterizzare la diffusione nel magnesio in cui si tenga conto dell'effetto del *blocking layer*. Bisogna tuttavia evidenziare alcune limitazioni, tra cui l'esclusione dal modello dei problemi relativi alla dissociazione delle molecole di idrogeno, che è stata introdotta nelle varie geometrie assumendo dissociazione istantanea sulle superfici di titanio e dissociazione nulla sulle superfici di magnesio. Inoltre sperimentalmente il coefficiente di diffusione presenta una dipendenza dalla temperatura [9] (Fig. 4.4) non modellizzata nel presente lavoro: i parametri del coefficiente $D(c)$ sono stati calibrati per temperature prossime a quelle ambiente.

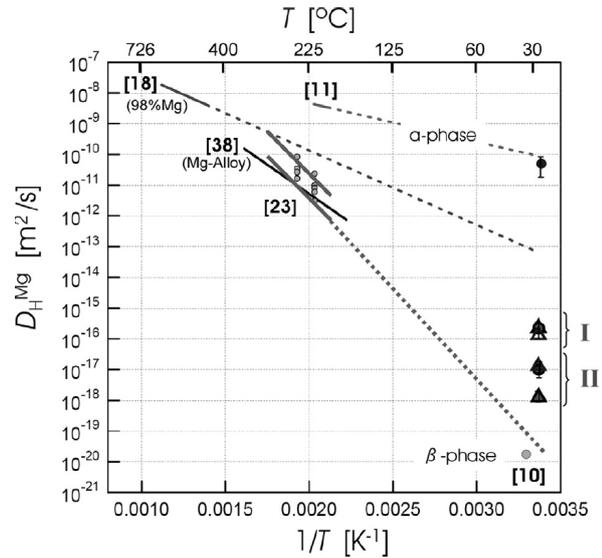


Figura 4.4: Valori del coefficiente di diffusione in funzione della temperatura [9].

4.2 Risultati

Si sono studiate nanoparticelle di magnesio di forma sferica di raggio dell'ordine di $r \approx 10 \text{ nm}^1$. Data la geometria simmetrica di tutti i sistemi studiati, le simulazioni sono state effettuate su sezioni bidimensionali delle particelle senza perdita di generalità.

In primo luogo si è studiato una particella di magnesio, che può essere immaginata circondata da un sottile strato di idruro di titanio TiH_2 , il quale permette una rapida dissociazione della molecola di idrogeno. Questa struttura base sarà usata come paragone per le geometrie successive, strutturate aggiungendo o modificando vari elementi. In figura 4.5 si mostrano i profili di concentrazione di idrogeno nella sezione centrale della sfera di magnesio in diversi istanti di tempo campionati durante il processo di idrurazione. Per la rappresentazione dei profili di concentrazione si è fatto uso di mappe di colore, dove quest'ultimo indica la concentrazione di idrogeno presente in un dato punto a un dato istante temporale durante l'assorbimento.

¹Le geometrie riportate nelle figure sono state riscalate (l'unità corrisponde a 10 nm) per evitare che la funzione di risoluzione dell'equazione differenziale non convergesse o convergesse a soluzioni errate.

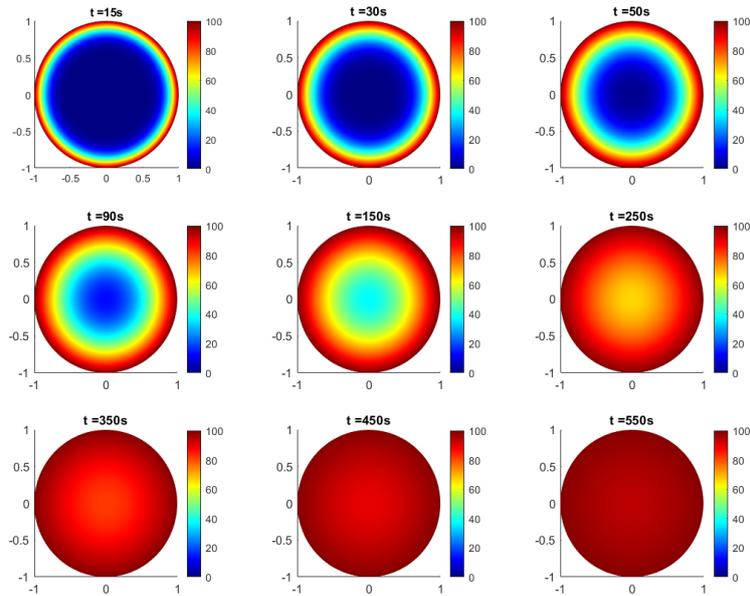


Figura 4.5: Profili di concentrazione a diversi istanti di tempo. La barra di colore mostra la corrispondenza tra colore e percentuale di idrogeno assorbito. I profili dopo $t = 650$ s non sono riportati in quanto le variazioni di colore non risultano più apprezzabili.

Si sono analizzate le cinetiche di trasformazione di tale sistema tramite la teoria JMAK (Fig. 4.6) e in particolare è stata utilizzata l'equazione 2.3 per estrapolare tramite un fit la costante cinetica k_S e l'ordine di reazione η_S della sfera di magnesio. I parametri ottenuti sono: $k_S = 0.01101 \text{ s}^{-1}$ (con $[0.01050, 0.01152] \text{ s}^{-1}$ intervallo di confidenza al 95%) e $\eta_S = 0.6517$ (con $[0.6217, 0.6816]$ intervallo di confidenza al 95%).

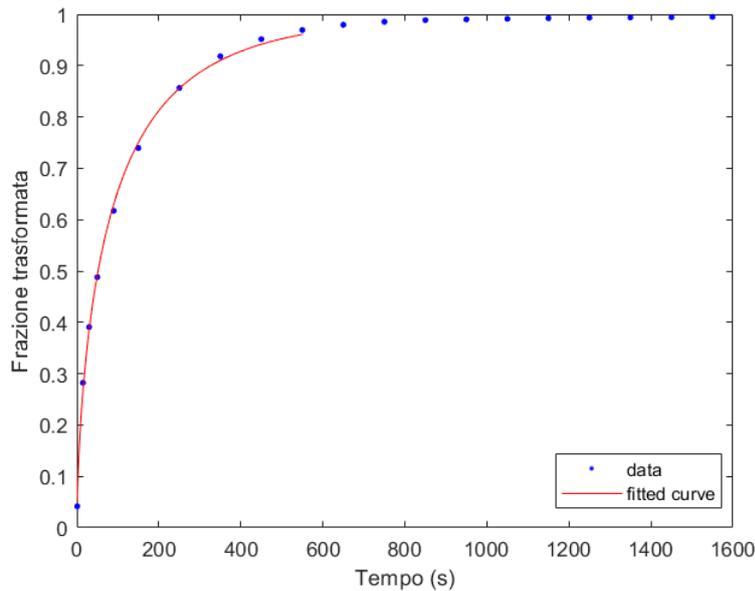


Figura 4.6: Cinetica di trasformazione della sfera e fit dei dati.

Un caso di interesse può essere una matrice di titanio con all'interno delle particelle di magnesio. Questa geometria risulta più completa della precedente in quanto comprende i tempi di idrurazione del titanio. Inoltre rappresenta un sistema composito realizzabile sperimentalmente con opportune tecniche di crescita di nanostrutture. La simulazione è stata effettuata su una cella base formata da due particelle sferiche

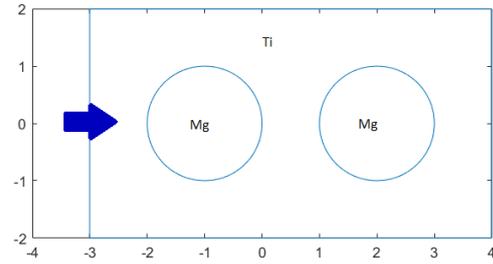


Figura 4.7: Sezione di una cella base di una matrice di titanio con due sfere di magnesio. La freccia blu indica il lato di assorbimento dell'idrogeno.

di magnesio a distanza crescente dall'interfaccia titanio-idrogeno situata sul bordo laterale destro (Fig. 4.7). Di seguito sono riportati i profili di concentrazione a diversi tempi arbitrari durante l'assorbimento (Fig. 4.8). Si nota come la diffusione attraverso la matrice di titanio avvenga più velocemente che all'interno delle sfere di magnesio, ma influisce comunque sul tempo di idrurazione delle sfere che non possono più considerarsi isolate; questa influenza si accentua aumentando il numero di sfere nella matrice. Le figure 4.9 e 4.10 riportano le cinetiche di trasformazione delle sfere di magnesio in una matrice con rispettivamente due e tre sfere a distanza crescente dall'interfaccia titanio-idrogeno. Si noti la diversa scala temporale delle due figure.

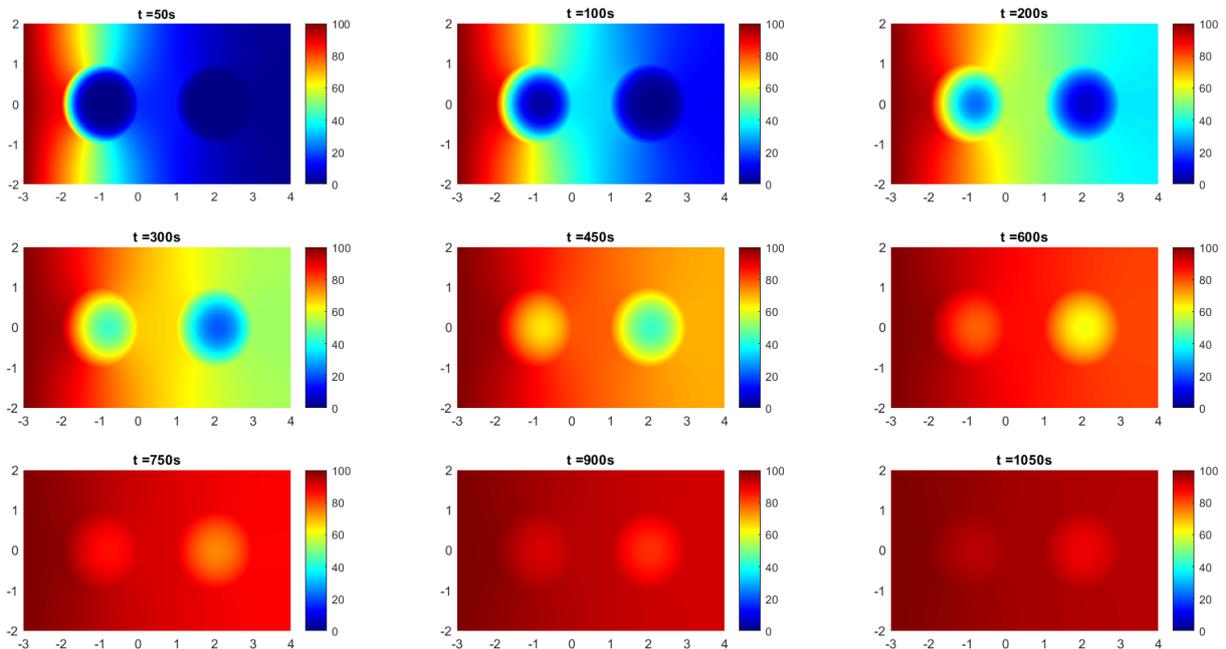


Figura 4.8: Profili di concentrazione a diversi istanti di tempo rappresentati attraverso mappe di colore. Il flusso di idrogeno è permesso solo attraverso il lato sinistro della matrice di titanio.

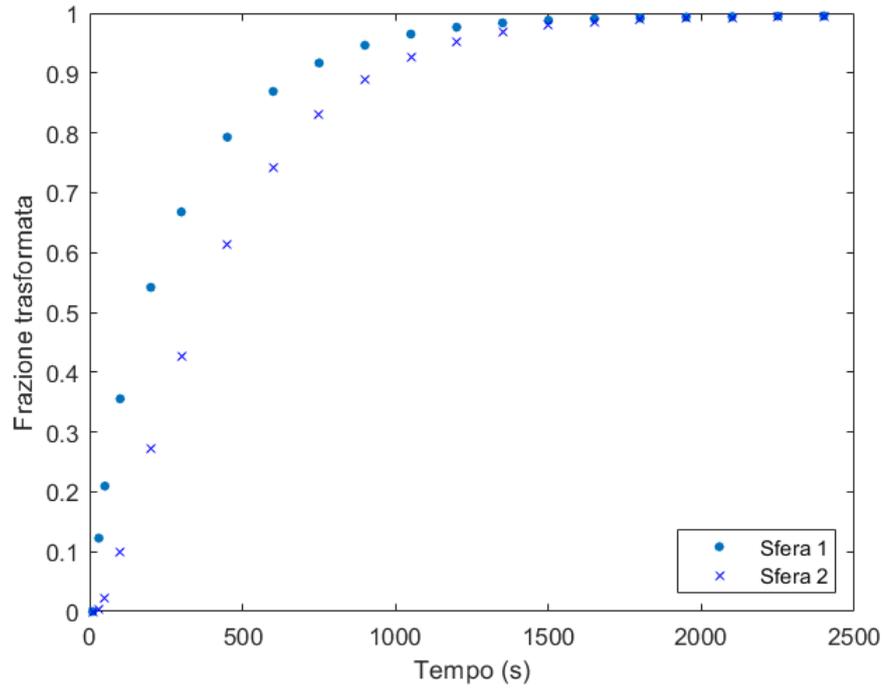


Figura 4.9: Cinetiche di trasformazione delle due sfere di magnesio all'interno della matrice. Le sfere sono numerate in ordine progressivo all'aumentare della distanza dalla superficie di contatto con l'idrogeno.

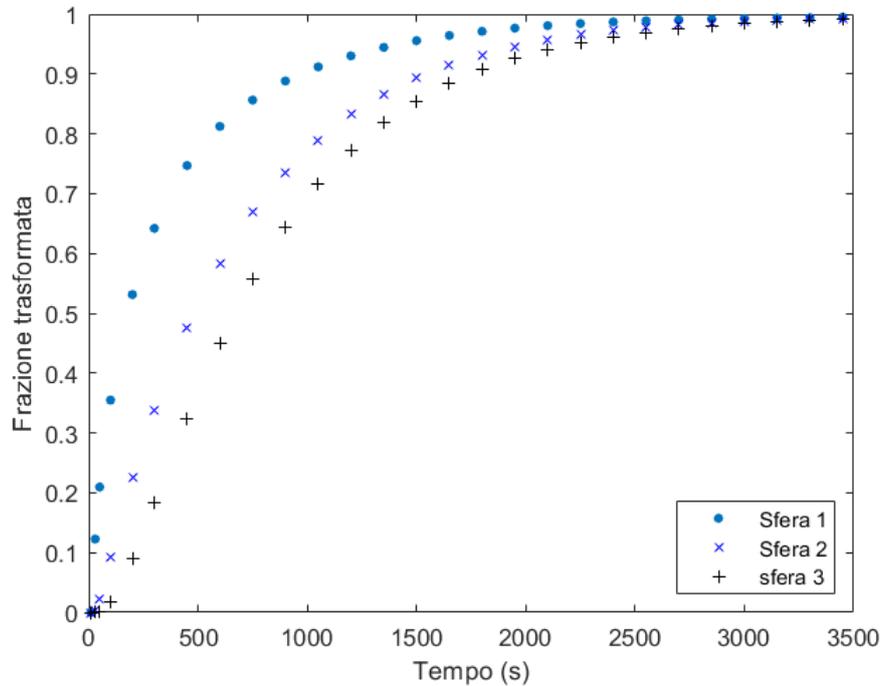


Figura 4.10: Cinetiche di trasformazione delle tre sfere di magnesio all'interno della matrice. Le sfere sono numerate in ordine progressivo all'aumentare della distanza dalla superficie di contatto con l'idrogeno.

Risulta interessante notare come l'aggiunta di una terza sfera rallenti la cinetica di assorbimento delle prime due a parità di tutte le altre condizioni; per esempio considerando la sfera più vicina alla superficie di immissione dell'idrogeno, il tempo di completa idrurazione passa da ≈ 2000 s a ≈ 3000 s.

Infine si è studiato un sistema composto da una nanoparticella di magnesio (sempre di raggio ≈ 10 nm) con all'interno delle nanoparticelle di titanio con raggio dell'ordine di ≈ 1 nm. Questa geometria (Fig. 4.11) rappresenta una versione schematizzata di quanto studiato da Patelli et al. [12]. Le posizioni simmetriche delle sferette sono dovute solo alla costruzione delle geometrie per le simulazioni e non a effettive motivazioni fisiche.

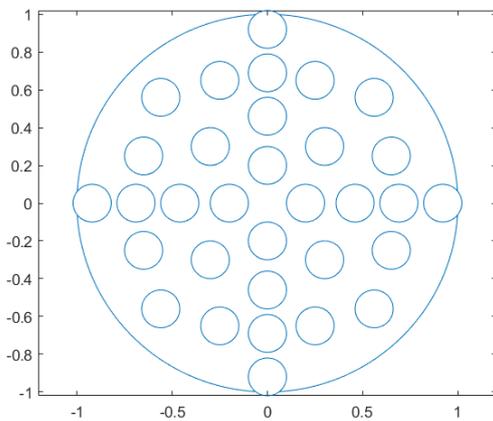


Figura 4.11: Geometria studiata, sezione centrale della sfera di magnesio.

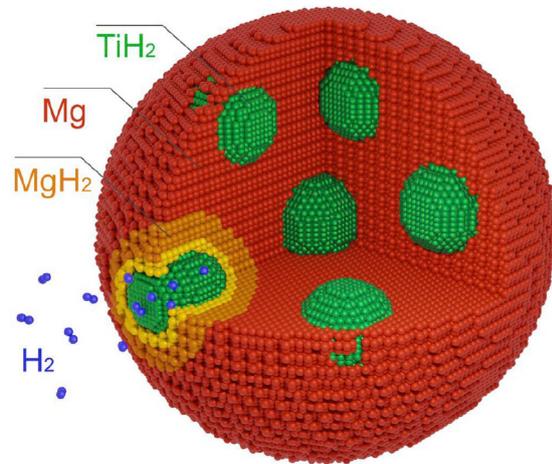


Figura 4.12: Rappresentazione schematica tridimensionale del sistema [12].

Si è assunto che il flusso di idrogeno entrante fosse permesso solo attraverso le superficie delle sferette a contatto con l'esterno come rappresentato schematicamente in Fig. 4.12.

Sono stati ottenuti i profili di concentrazione mostrati in Fig. 4.13 dove si può notare la funzione delle sferette di titanio nella diffusione attraverso il magnesio. Esse infatti agiscono come canali in cui l'idrogeno diffonde più velocemente e inoltre permettono in questo modo di oltrepassare lo strato già formato di idruro di magnesio dove la diffusione avviene molto lentamente; dalla mappa di colore questo effetto può essere visto notando che le sferette più piccole presentano sempre un colore uniforme e che tale colore corrisponde a una percentuale di idrogeno maggiore o al massimo uguale alle zone adiacenti.

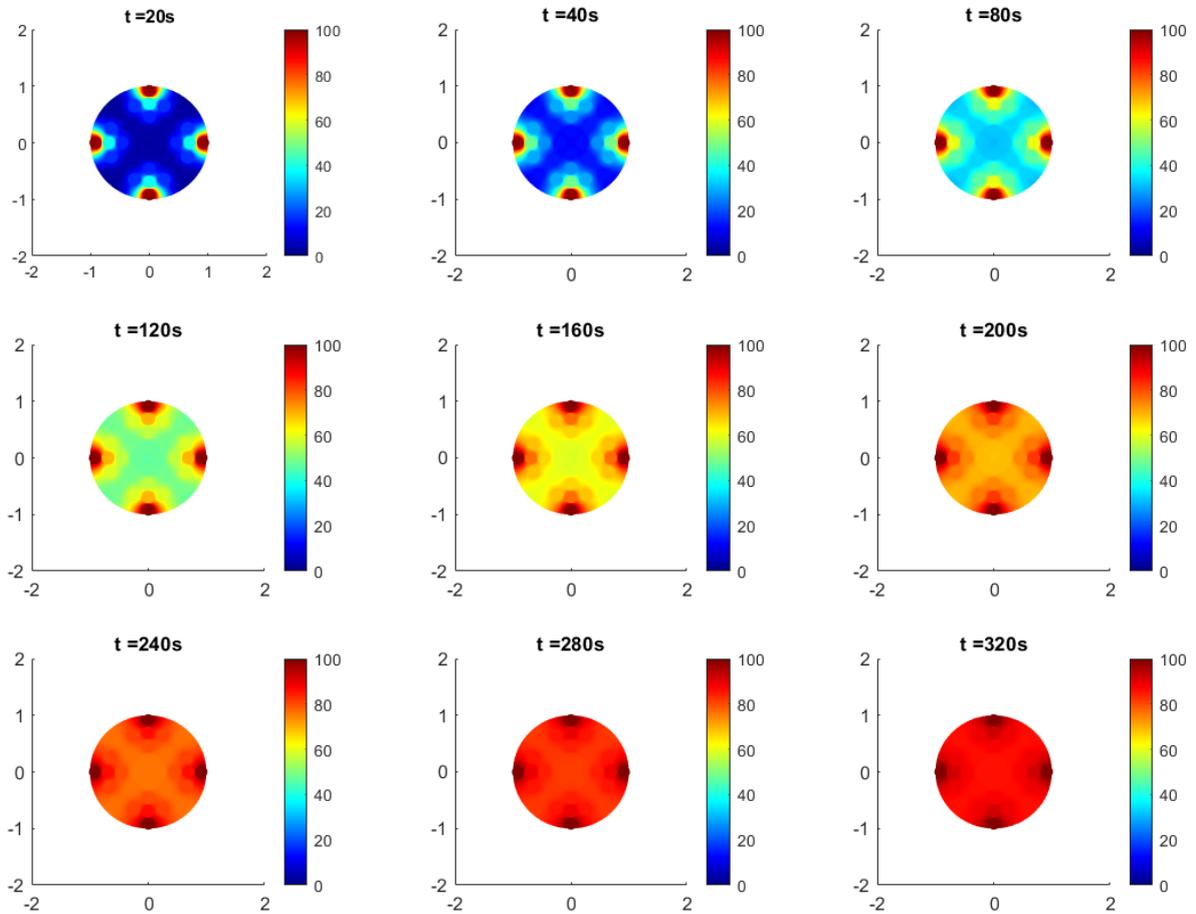


Figura 4.13: Profili di concentrazione a diversi istanti di tempo.

Per verificare l'effettivo miglioramento delle cinetiche di assorbimento di questa geometria, si è deciso di confrontarla con una geometria analoga in cui sono state rimosse le sferette di titanio interne mentre sono state lasciate quelle a contatto con la superficie (Fig. 4.14) in modo tale da mantenere costante la superficie in cui si permette l'entrata dell'idrogeno. Le cinetiche di trasformazione di assorbimento del magnesio nelle due geometrie sono riportate in Fig. 4.15 e confermano quanto ipotizzato.

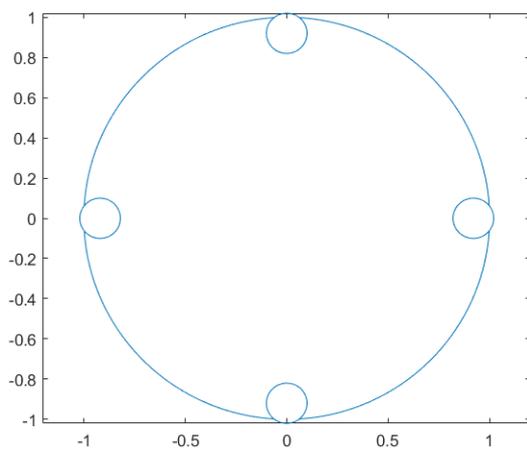


Figura 4.14: Geometria senza sferette interne di titanio usata per effettuare il confronto delle cinetiche.

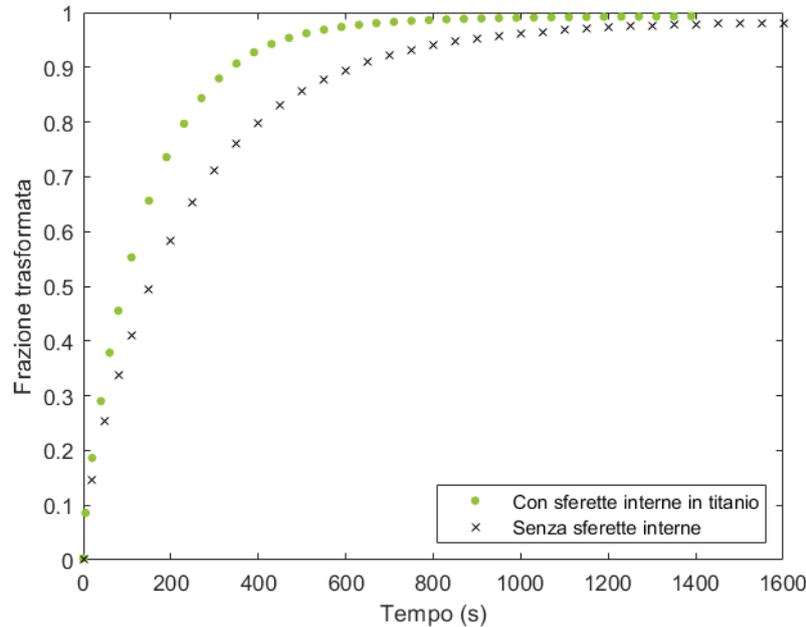


Figura 4.15: Confronto delle cinetiche di trasformazioni del magnesio. I tempi di assorbimento risultano confrontabili con quelli ottenuti da Patelli et al. [12].

Le cinetiche del magnesio sono state analizzate tramite la teoria JMAK. I parametri ottenuti dal fit per la sfera di magnesio con all'interno sferette di titanio (geometria riportata in Fig. 4.11) sono: $k_1 = 7.352 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (con $[7.171 \times 10^{-3}, 7.533 \times 10^{-3}] \text{ s}^{-1}$ intervallo di confidenza al 95%) e $\eta_1 = 0.8815$ (con $[0.8535, 0.9095]$ intervallo di confidenza al 95%). Il fatto che il parametro cinetico k_1 risulti minore di quello calcolato per la sfera di magnesio k_S è da imputarsi alla minore superficie di ingresso per l'idrogeno: infatti eseguendo il fit sulla cinetica della geometria di Fig. 4.14 si ottiene una costante cinetica minore ($k_2 = 4.347 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ con $[4.282 \times 10^{-3}, 4.412 \times 10^{-3}] \text{ s}^{-1}$ intervallo di confidenza al 95%). Sembra quindi che il fattore che influenza maggiormente le cinetiche sia la disponibilità di idrogeno atomico sulle superficie rispetto alla presenza di particelle di TiH_2 all'interno. Questo è probabilmente dovuto al diametro ultra-fine delle particelle di Mg, che consente all'idrogeno di diffondere fino al centro in tempi rapidi.

Il valore di η vicino all'unità è compatibile con la nucleazione istantanea seguita da un processo controllato dalla diffusione bidimensionale [12].

Conclusioni

Sono state condotte simulazioni col metodo degli elementi finiti che hanno permesso di capire meglio e interpretare risultati sperimentali recenti relativi alla diffusione di idrogeno in nanostrutture eterofasiche. Il coefficiente dipendente dalla concentrazione $D(c)$ utilizzato è in grado di descrivere efficacemente il processo diffusivo dell'idrogeno nel magnesio e nella sua fase di idruro a temperatura ambiente.

Il modello ha permesso lo studio di geometrie interessanti dal punto di vista fisico. In un primo momento è stata considerata una semplice geometria formata da una lastra di magnesio per validare il modello tramite il confronto con i dati sperimentali presenti in letteratura [17]. In seguito sono state studiate strutture formate da particelle sferiche di magnesio nanostrutturato con del titanio. In tabella 4.1 sono riportati i risultati delle simulazioni in relazione alle varie geometrie considerate.

Geometria	k (s^{-1})	η
Sfera di magnesio	$k_S = 0.0110$ [0.01050, 0.01152]	$\eta_S = 0.6517$ [0.6217, 0.6816]
Matrice di titanio con dentro sfere di magnesio	Variabili in base alla distanza della sfera dalla superficie di assorbimento dell'idrogeno e al numero di sfere presenti.	
Sfera di magnesio con sferette di titanio all'interno e sui bordi (Fig. 4.11)	$k_1 = 7.352 \times 10^{-3}$ [7.171 $\times 10^{-3}$, 7.533 $\times 10^{-3}$]	$\eta_1 = 0.8815$ [0.8535, 0.9095]
Sfera di magnesio con sferette di titanio solo sui bordi (Fig. 4.14)	$k_2 = 4.347 \times 10^{-3}$ [4.282 $\times 10^{-3}$, 4.412 $\times 10^{-3}$]	$\eta_2 = 0.8301$ [0.8144, 0.8457]

Tabella 4.1: Tabella riassuntiva dei valori k e η estrapolati dai fit effettuati sulle cinetiche di trasformazione del magnesio nanostrutturato. Tra parentesi quadrate sono riportati gli intervalli di confidenza al 95% dei parametri.

Le simulazioni effettuate su una cella base di una matrice di titanio con all'interno sfere di magnesio hanno permesso di confrontare le cinetiche di

idrurazione del magnesio all'aumentare del numero di sfere e al crescere della distanza con la superficie di assorbimento dell'idrogeno.

Per quanto riguarda la particella di magnesio con all'interno delle sferette di titanio, si ha un miglioramento della diffusione di idrogeno rispetto al caso senza sferette interne, in quanto le particelle in titanio fungono da ponti per oltrepassare lo strato di idruro che si forma nel magnesio. Tuttavia, confrontando i risultati ottenuti con quelli della sfera di magnesio si nota come le cinetiche siano maggiormente influenzate dalla presenza di idrogeno atomico sulle superficie rispetto alla presenze di particelle di titanio all'interno, probabilmente a causa delle ridotte dimensioni delle particelle in questione, che consentono all'idrogeno di diffondere in tutto il magnesio in tempi rapidi.

Bibliografia

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature (2001), 414, pp. 353-358, <https://doi.org/10.1038/35104634>
- [2] R.Griessen, *Science and Technology of Hydrogen in Metals*, dispense dell'omonimo corso presso l'Università di Amsterdam, (2003), capitolo IX
- [3] U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-gasification>
- [4] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, (2009), ISBN 978-0-387-77711-5
- [5] N.H. Behling, *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs*, Elsevier, (2003), <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04424-1>
- [6] A. Züttel, *Hydrogen storage and distribution systems*, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change (2007), 12, pp. 343365, <https://doi.org/10.1007/s11027-006-9076-z>
- [7] J.-R. Ares-Fernández, K.-F. Aguey-Zinsou, *Superior MgH₂ Kinetics with MgO Addition: A Tribological Effect*, Catalysts (2012), 2, pp. 330-343, <https://doi.org/10.3390/catal2030330>
- [8] V.A. Yartys, M.V. Lototsky, E. Akiba, R. Albert, V.E. Antonov, J.R. Ares, M. Baricco, N. Bourgeois, C.E. Buckley, J.M. Bellosta von Colbe, J.-C. Crivello, F. Cuevas, R.V. Denys, M. Dornheim, M. Felderhoff, D.M. Grant, B.C. Hauback, T.D. Humphries, I. Jacob, T.R. Jensen, P.E. de Jongh, J.-M. Joubert, M.A. Kuzovnikov, M. Latroche, M. Paskevicius, L. Pasquini, L. Popilevsky, V.M. Skripnyuk, E. Rabkin, M.V. Sofianos, A. Stuart, G. Walker, H. Wang, C.J. Webb, M. Zhu, *Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: past, present and future*, International Journal of Hydrogen Energy (2019), 44, pp. 7809-7859, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>

- [9] H.T. Uchida, S. Wagner, M. Hamm, J. Kürschner, R. Kirchheim, B. Hjörvarsson, A. Pundt, *Absorption kinetics and hydride formation in magnesium films: effect of driving force revisited*, Acta Materialia (2015), 85, pp. 279-289, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.031>
- [10] H. Shaoa, G. Xin, J. Zheng, X. Li, *Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage*, Nano Energy (2012), 1, pp. 590601 <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.005>
- [11] M. Pozzo, D. Alfe, *Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces*, international journal of hydrogen energy (2009), 34, pp. 19221930, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.109>
- [12] N. Patelli, A. Migliori, V. Morandi, L. Pasquini, *Interfaces within biphasic nanoparticles give a boost to magnesium-based hydrogen storage*, Elsevier, Nano Energy (2020), 72, <https://doi.org/10.101>
- [13] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, Springer, seconda edizione, (2005), capitolo VI, ISBN-13 978-3-540-00494-3
- [14] R.W. Balluffi, S.M. Allen, W. Craig Carter, *Kinetics of Materials*, Wiley Interscience, (2005), ISBN-10 0-471-24689-1
- [15] P. J. Olver, *Introduction to Partial Differential Equations*, Springer, (2016), capitolo I, ISBN 978-3-319-02099-0 (eBook)
- [16] J.-R. Li, note del corso *Mathematical and numerical foundations of modeling and simulation using partial differential equations* tenuto nell'ambito del "French-Vietnam Master in Applied Mathematics", http://www.cmap.polytechnique.fr/~jingrebeccali/frenchvietnammaster2_files/2019/Lectures_JRL/lectures.pdf
- [17] P. Spatz, H.A. Aebischer, A. Krozer, L. Schlapbach, *The Diffusion of H in Mg and the Nucleation and Growth of MgH₂ in Thin Films*, Zeitschrift für Physikalische Chemie (1993), 181, https://doi.org/10.1524/zpch.1993.181.Part_1_2.393