

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Cinetica e termodinamica della
trasformazione metallo-idruro in
nanoparticelle Mg-Ti.

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Candidato:
Domizia Chericoni

Correlatore:
Marco Calizzi

Sessione III
Anno Accademico 2013/2014

A te,
che so ne saresti stato orgoglioso

Riassunto

L'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico è uno dei temi, riguardanti la sostenibilità energetica, di maggior rilievo degli ultimi anni. Tuttavia ad oggi è ancora in corso la ricerca di un sistema che ne permetta un immagazzinamento efficiente.

Il MgH₂ costituisce un valido candidato per la produzione di sistemi per lo stoccaggio di idrogeno allo stato solido. In questa tesi, per migliorare le proprietà cinetiche e termodinamiche di cui questo sistema, sono stati sintetizzati dei campioni nanostrutturati composti da Mg-Ti attraverso la tecnica Inert Gas Condensation. I campioni così ottenuti sono stati analizzati dal punto di vista morfologico e composizionale, mediante la microscopia elettronica a scansione, la microanalisi e la diffrazione di raggi X. Tali analisi hanno mostrato che le dimensioni delle nanoparticelle sono comprese tra i 10÷30 nm e che la tecnica IGC permette una distribuzione uniforme del titanio all'interno della matrice Mg.

Le misure di caratterizzazione per l'assorbimento reversibile di idrogeno sono state effettuate attraverso il metodo volumetrico, Sievert. I campioni sono stati analizzati a varie temperature (473K÷573K). Cineticamente la presenza di titanio ha provocato un aumento della velocità delle cinetiche sia per i processi di desorbimento che per quelli di assorbimento ed ha contribuito ad una diminuzione consistente delle energie di attivazione di entrambi i processi rispetto a quelle note in letteratura per il composto MgH₂. Dal punto di vista termodinamico, sia le pressioni di equilibrio ottenute dalle analisi PCT a diverse temperature, che l'entalpia e l'entropia di formazione risultano essere in accordo con i valori conosciuti per il sistema MgH₂.

All'interno di questo lavoro di tesi è inoltre presentata un'analisi preliminare di un campione analizzato con la tecnica Synchrotron Radiation-Powder X Ray Diffraction in situ, presso la facility MAX-lab (Svezia), all'interno dell'azione COST, MP1103 per la ricerca di sistemi per lo stoccaggio di idrogeno allo stato solido.

Indice

Riassunto	i
Introduzione	1
1 L'Economia dell'Idrogeno	3
1.1 L'inizio della fine	3
1.2 Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno	4
1.2.1 Produzione	5
1.2.2 Conversione	7
1.2.3 Storage	9
2 L'idrogeno nei metalli	15
2.1 Caratteristiche chimico-fisiche dell' H_2	15
2.2 Gli idruri metallici	16
2.3 Termodinamica degli idruri metallici	20
2.4 Cinetica dei composti M-H	25
2.5 Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno	28
2.5.1 Gli alanati	28
2.5.2 I boroidruri	29
2.5.3 Le ammidi e immidi	30
2.5.4 L'idruro di magnesio	31
2.6 Effetti di scala e catalizzatori	32
2.7 Il sistema Magnesio-Titanio	36
3 Sintesi dei campioni: Condensazione in gas inerte	39
3.1 Principio di funzionamento	39
3.1.1 La nucleazione omogenea	40
3.2 Apparato sperimentale	43
3.3 Sintesi dei campioni	46
4 Caratterizzazione dei campioni	51
4.1 Studio morfologico: Microscopia elettronica a scansione (SEM) . .	51
4.2 Studio strutturale: Diffrazione a raggi X	55
4.3 Risultati	59

5	Misure di Assorbimento e Desorbimento di H₂	69
5.1	Metodi per la determinazione dell'assorbimento dei materiali: il banco Sievert	69
5.2	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	75
5.3	Risultati	76
5.3.1	HSA	76
5.3.2	DSC	91
5.3.3	Analisi strutturale e morfologia dei campioni sottoposti a cicli di de/assorbimento	92
5.4	Radiazione di Sincrotrone per Diffrazione di Raggi X di Polveri (SR-PXD)	96
5.4.1	Il laboratorio MAX-lab	97
5.4.2	Dati sperimentali	99
5.5	Discussione	103
6	Conclusioni	109
	Bibliografia	111
	Ringraziamenti	117

Introduzione

La ricerca di una nuova fonte di energia rinnovabile e pulita, è una delle più grandi sfide del XXI secolo che caratterizza il panorama scientifico-tecnologico attuale. L'incontrollato utilizzo dei combustibili fossili avvenuto durante questi ultimi decenni, non solo ne sta provocando l'esaurimento, ma ha già provocato gravi conseguenze ambientali quali l'inquinamento, ed in parte, il cambiamento climatico.

L'idrogeno è stato considerato l'alternativa più efficace alle risorse non rinnovabili, per la sua abbondanza sulla Terra, la sua leggerezza, la sua alta concentrazione di energia chimica per unità di massa e per la sua particolarità di non produrre rifiuti tossici durante la combustione.

L'uso a livello pratico di questo vettore energetico su scala industriale e domestica, ad oggi però non è ancora praticabile a causa di alcuni limiti tecnologici, tra cui le modalità di immagazzinamento. Il problema dello stoccaggio di idrogeno, sebbene sia poco conosciuto, non è da sottovalutare; esso infatti è indispensabile per poter rifornire di H_2 le tecnologie di conversione di energia come le celle a combustibile.

La ricerca di un sistema di immagazzinamento utilizzabile per impianti fissi e mobili, deve quindi poter permettere un'elevata capacità di immagazzinamento, avere una massa ed un volume contenuti, un'elevata affidabilità e, non meno importante, deve essere economicamente conveniente.

In questo contesto di inserisce il presente lavoro di tesi, il cui scopo è lo studio termodinamico e cinetico dei campioni nanostrutturati Mg-Ti come sistemi di immagazzinamento dell'idrogeno allo stato solido. A tal fine i campioni sono stati sintetizzati attraverso la tecnica di Condensazione in Gas Inerte (IGC) e caratterizzati attraverso tecniche di microscopia elettronica e diffrazione di raggi X. Le misure per le proprietà di stoccaggio sono state effettuate attraverso il metodo volumetrico per mezzo dall'apparato Sievert.

Nel **primo capitolo** viene presentato il panorama energetico in cui si trova la società moderna, ponendo attenzione su i problemi legati all'utilizzo eccessivo delle risorse energetiche non rinnovabili. In questo contesto si introduce, come soluzione eco-sostenibile alternativa ai combustibili fossili, la "Economia dell'idrogeno", affrontando in particolar modo, il meno conosciuto problema relativo all'immagazzinamento di questo vettore energetico.

Nel **secondo capitolo** viene approfondito l'argomento relativo allo stoccaggio di idrogeno allo stato solido, per mezzo degli idruri metallici, analizzando la termodinamica e la cinetica che li caratterizza. In particolare viene posta l'attenzione sull'idruro di magnesio, già noto in letteratura per la sua elevata capacità di immagazzinamento, e la possibilità di migliorare le sue prestazioni in ambito termodinamico e cinetico, mediante l'utilizzo di un particolare catalizzatore, il titanio.

Nel **terzo capitolo** si presenta la tecnica di sintesi utilizzata in questo lavoro di tesi, la Condensazione in Gas Inerte (IGC), grazie alla quale è stato possibile realizzare i campioni composti da magnesio e titanio, non miscibili con le tecniche più comuni.

Nel **quarto capitolo** vengono introdotte le tecniche utilizzate per la caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni, rispettivamente la microscopia elettronica a scansione e la diffrazione di raggi X, ed i risultati ottenuti per i campioni sintetizzati.

Nel **quinto capitolo** dopo aver illustrato le tecniche di misura relative all'assorbimento ed al desorbimento di idrogeno (HSA, DSC, SR-PDX), sono riportati i risultati ottenuti per i campioni analizzati e ne viene fatta la discussione.

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

L'Economia dell'Idrogeno

1.1 L'inizio della fine

Una delle principali sfide che caratterizzano il panorama scientifico del XXI secolo è la ricerca di una nuova risorsa energetica, sostenibile e pulita, che sostituisca i combustibili fossili.

Durante gli ultimi due secoli, a seguito della rivoluzione industriale, l'umanità ha conosciuto un forte aumento del fabbisogno energetico che è stato soddisfatto attraverso l'utilizzo dei combustibili fossili: carbone prima e poi petrolio. Nonostante la scoperta dei giacimenti petroliferi abbia raggiunto il culmine a cavallo tra gli anni '60-'70, ad oggi il petrolio e gli altri combustibili fossili continuano a costituire la principale risorsa energetica, basti pensare che nel 2012 circa l'84% del consumo d'energia mondiale era dovuto ai combustibili fossili [1], mentre le risorse rinnovabili, sebbene abbiano conosciuto in un incremento rispetto agli anni precedenti, hanno fornito solo il 5.3% dell'energia (figura (1.1)).

Secondo uno studio del Dipartimento degli affari economico-sociali delle Nazioni

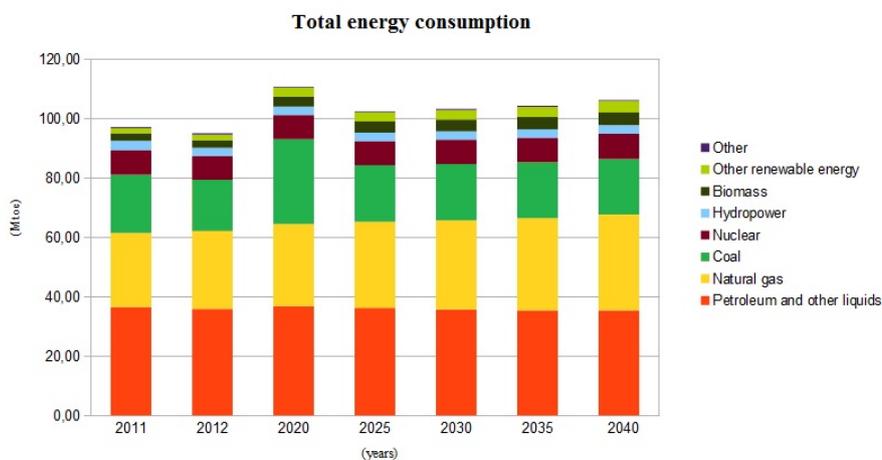


Figura 1.1: Consumo energetico mondiale con previsione al 2040.

Unite [2], con l'incremento della popolazione mondiale (si prevede il raggiungi-

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

mento di circa 9 miliardi di persone nel 2050), la domanda energetica aumenterà enormemente, soprattutto da parte dei paesi asiatici (figura (1.2)).



Figura 1.2: A sinistra previsione al 2035 della richiesta di energia (Mtoe), a destra suddivisione della crescita globale dal 2012 al 2035.

Con l'attuale livello di consumo dei combustibili fossili, tendo conto dei tempi necessari per il rinnovamento dei giacimenti di carbone, petrolio e gas, le riserve sono destinate a prosciugarsi nel corso dei prossimi 200 anni [3]. Oltre a questo problema, se ne aggiunge un altro a cui oggi è necessario trovare una risposta efficace e duratura: l'inquinamento atmosferico. Il rilascio di grandi quantità di CO_2 nell'atmosfera, prodotte dai processi di combustione, provoca oltre l'inquinamento ambientale, dannoso per la salute dell'uomo, il fenomeno del *global warming*, responsabile dei cambiamenti climatici di cui siamo testimoni [4].

La soluzione a questi problemi risiede nella ricerca di una nuova risorsa energetica pulita e sostenibile.

1.2 Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

La nuova economia energetica dovrà basarsi su una risorsa capace di sostituire interamente l'uso dei combustibili fossili in modo tale da provvedere al fabbisogno energetico domestico, industriale e mobile.

Tra i possibili candidati considerati per risolvere il problema, l'idrogeno si è distinto per le numerose qualità, prima fra tutte la sua abbondanza in natura; esso inoltre è efficiente, non inquinante e può essere prodotto in modo pulito, utilizzando tecniche che non implicano l'uso di combustibili fossili.

Piuttosto che una risorsa energetica l'idrogeno molecolare, H_2 , è un *vettore energetico*, un composto che permette di veicolare l'energia da una forma all'altra.

L'economia dell'idrogeno (figura 1.3) è caratterizzata da tre punti principali:

1. la produzione di idrogeno;
2. l'immagazzinamento di idrogeno;

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

3. la conversione dell'idrogeno in energia utilizzabile.

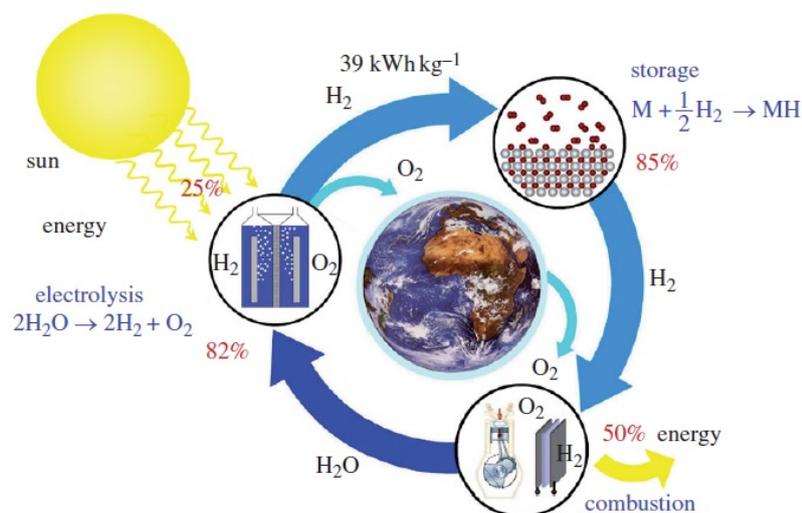


Figura 1.3: Schema ideale rappresentante l'economia dell'idrogeno.

1.2.1 Produzione

Come già accennato precedentemente una delle caratteristiche che rendono l'idrogeno un ottimo sostituto ai combustibili fossili è la grande abbondanza in natura, purtroppo a differenza di altre sostanze questo non è disponibile in forma pura e deve pertanto essere derivato da una sorgente primaria. Attualmente a livello mondiale circa il 96% della produzione deriva dall'uso di fonti fossili (figura (1.4)).

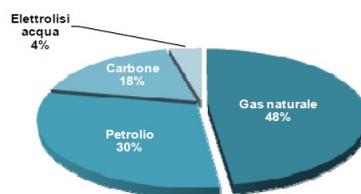


Figura 1.4: Contributo delle varie fonti alla produzione di idrogeno.

Le tecniche per la produzione di H_2 si dividono in due macrocategorie: quelle che fanno uso di fonti fossili e quelle che utilizzano le fonti rinnovabili (figura (1.5)).

Le tecnologie di produzione di idrogeno a partire dai combustibili fossili, come ad esempio lo *steam reforming*, l'ossidazione parziale, il reforming autotermico e la gassificazione, sono mature ed ampiamente diffuse, anche se per una produzione su ampia scala vanno ancora ottimizzate, da un punto di vista energetico, di impatto ambientale, ma soprattutto economico.

Ad oggi circa la metà dell'idrogeno prodotto nel mondo è estratto da gas naturale attraverso lo steam reforming (figura (1.6)). L'efficienza energetica di questi

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

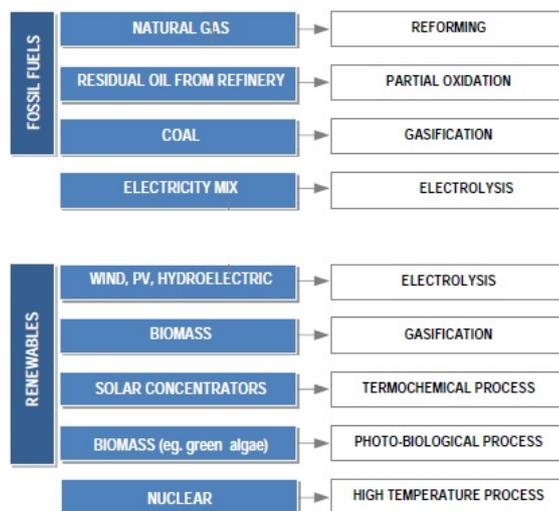


Figura 1.5: Processi di produzione di idrogeno.

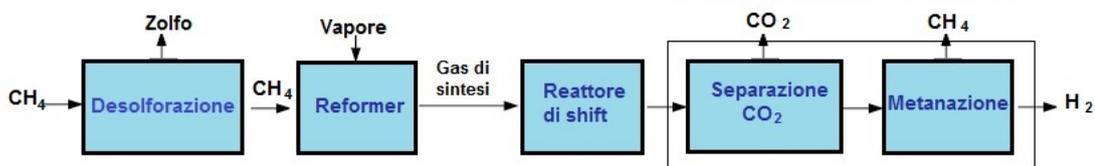


Figura 1.6: Diagramma di flusso semplificato di un impianto per la produzione di idrogeno per reforming del metano.

impianti è in media del 75-80%, nel caso di recupero ed uso del calore di scarto questa può raggiungere anche l'85% [5].

Un altro metodo di produzione molto diffuso è il processo di gassificazione del carbone, che consiste nella sua trasformazione, in condizioni di alta pressione e temperatura e in presenza di ossigeno e vapore, in gas di sintesi. Nonostante la percentuale di idrogeno nel gas ottenuto non sia molto elevata, attraverso questo processo si produce circa il 18% dell'idrogeno mondiale grazie alla grande disponibilità di miniere di carbone. Le efficienze energetiche stimate per la gassificazione del carbone sono dell'ordine del 45-60%; le emissioni di CO_2 associate al processo sono ingenti dell'ordine di 27-36 kg $\text{CO}_2/\text{kg H}_2$ [6, 7].

Per ottenere un ciclo energetico dell'idrogeno completamente pulito e sostenibile fin dalla produzione è necessario trovare delle tecniche innovative che non prevedano l'emissione di gas inquinanti.

Tra i numerosi processi che utilizzano fonti rinnovabili per la produzione di idrogeno, i più conosciuti e maggiormente impiegati, sono quelli che fanno utilizzo delle biomasse e dell'elettrolisi.

Le diverse tecnologie che prevedono l'impiego delle biomasse sono caratterizzate da un impegno notevole di ricerca e sviluppo. La trasformazione di biomasse può avvenire per via termochimica o biochimica, e la produzione di idrogeno può essere diretta o indiretta, ottenuta attraverso il passaggio da prodotti intermedi

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

(solidi o liquidi) che possono essere più facilmente accumulati e trasportati [7]. L'elettrolisi è un processo che permette di separare l'acqua nei suoi costituenti

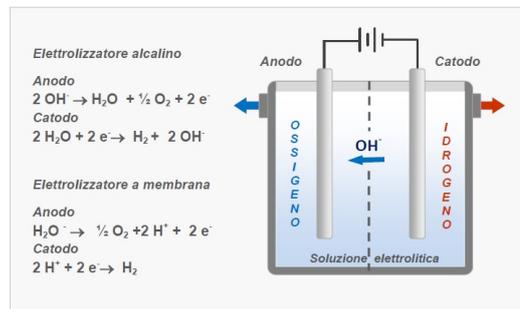


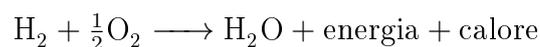
Figura 1.7: Schema di una cella elettrolitica.

ti usando energia elettrica, in figura (1.7) è riportato lo schema di una cella elettrolitica. L'efficienza teorica massima degli elettrolizzatori è intorno all'85%, ma attualmente le efficienze raggiunte sperimentalmente non superano il 40% [7]. Ad oggi solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene attraverso l'elettrolisi dell'acqua, e questa percentuale viene sfruttata per soddisfare unicamente richieste limitate alla produzione di idrogeno ad elevata purezza. Il motivo per cui questa tecnica è poco utilizzata è da ricercare nell'elevato costo dell'elettricità necessaria per il processo. Per riuscire a diminuire il consumo elettrico, lasciando però inalterata la potenza fornita alla cella, si ricorre all'aumento della temperatura di lavoro. Così facendo le reazioni chimiche che avvengono all'interno della cella si velocizzano, in modo da ottenere la produzione della stessa quantità di idrogeno in minor tempo e, conseguentemente, con un risparmio di energia elettrica [6, 7].

Oltre a queste due tecniche, ad oggi sono in fase di caratterizzazione altri tipi di processi all'avanguardia che sfruttano risorse rinnovabili per la produzione di idrogeno, ad esempio, la produzione foto-chimica e quella foto-biologica che combinano la prima la luce solare ed il processo elettrochimico, e la seconda la luce solare con la fotosintesi da parte di microrganismi [6, 9].

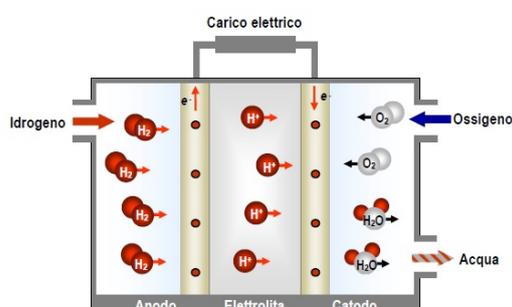
1.2.2 Conversione

La caratteristica peculiare dell' H_2 che ha attirato l'interesse della comunità scientifica sul suo possibile impiego come vettore energetico, riguarda la sua reazione di combustione. Quando l'idrogeno molecolare brucia non c'è creazione di CO_2 , vengono prodotti unicamente acqua, energia e calore:



In questo modo la produzione di monossido di carbonio e CO_2 viene eliminata, portando alla riduzione del fenomeno dell'effetto serra.

La veicolazione dell'energia per mezzo dell'idrogeno è stata resa possibile grazie alla realizzazione e al miglioramento delle celle a combustibile,



1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

fuel cells.

Analogamente a quanto accade in una batteria, una cella a combustibile produce energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; a differenza della prima, questa consuma sostanze provenienti dall'esterno ed è quindi in grado di operare senza interruzioni, fintanto che al sistema viene fornito combustibile (in questo caso H_2) ed

ossidante (O_2 o aria).

Una cella è composta da due elettrodi (anodo e catodo) costituiti da materiale poroso, separati da un elettrolita (figura 1.8). Le reazioni di cella avvengono all'interfaccia degli elettrodi che fungono da siti catalitici; queste consumano fondamentalmente idrogeno ed ossigeno, producendo acqua e il passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumati dall'altra, chiudendo il circuito elettrico all'interno della cella. La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere costante la temperatura di funzionamento della cella (tipicamente tra i $60-80^\circ C$ [9]).

Le correnti prodotte all'interno di una singola cella sono dell'ordine di $300-800 mA/cm^2$ [7], per ottenere quindi una potenza desiderata è necessario porre in serie più celle andando a formare il cosiddetto *stack*.

Le celle combustibili possono essere classificate in base all'elettrolita utilizzato (celle alcaline, ad elettrolita polimerico, ad acido fosforico, a carbonati fusi, ad ossidi solidi) o alla temperatura di funzionamento (celle a bassa e ad alta temperatura). Esistono diverse tecnologie di cella, con diverse caratteristiche e diverso grado di sviluppo. Le *fuel cells* sono caratterizzate da un'elevata efficienza che può variare tra il 60-70% (nei sistemi in cui avviene il recupero del calore prodotto durante la reazione questa può arrivare fino all'85%), mentre nei motori a benzina, comunemente usati nelle autovetture, l'efficienza raggiunta varia tra il 15-17% (figura (1.9)).

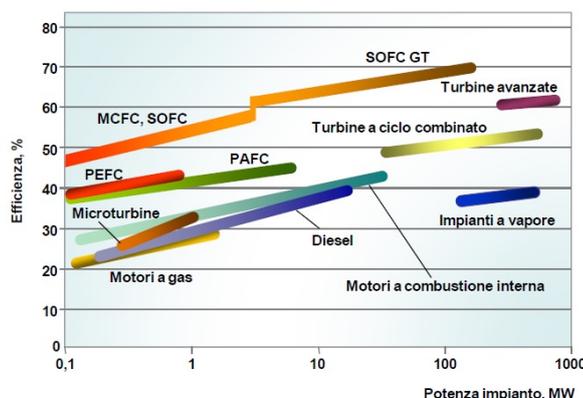


Figura 1.9: Confronto delle efficienze di differenti impianti (celle a combustibile e generatori convenzionali) in relazione alla potenza.

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

1.2.3 Storage

Per poter utilizzare le celle a combustibile è necessario trovare un modo efficace di immagazzinare H_2 ; ci troviamo di fronte al terzo ostacolo che caratterizza l'economia dell'idrogeno: lo stoccaggio.

Il problema relativo all'immagazzinamento dell'idrogeno, sebbene meno conosciuto rispetto agli altri due ostacoli caratterizzanti l'economia dell' H_2 , è molto importante e si presenta tutte le volte che c'è la necessità di conservare e trasportare il gas.

Ad oggi sono conosciute tre diverse tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno, ciascuna delle quali sfrutta un diverso principio fisico:

- il contenimento fisico;
- il fisisorbimento;
- il legame chimico.

Come abbiamo accennato precedentemente l'efficienza delle celle a combustibile a idrogeno è molto più elevata di quella dei motori a benzina, quindi la differenza sostanziale che permetterà agli impianti ad idrogeno di essere concorrenziali sul mercato, dipende quasi esclusivamente dalla tecnica di immagazzinamento, la quale dovrà quindi essere: reversibile, stabile nel tempo, sicura, deve permettere di avere un'elevata autonomia e per ultimo ma non meno importante deve essere economicamente conveniente. A tal fine il Dipartimento americano d'energia (*U.S. Department of energy*, DOE) ha imposto degli obiettivi da raggiungere entro l'anno 2015 (tabella (1.1)).

Tabella 1.1: Alcuni obiettivi imposti dal DoE per lo storage di idrogeno (data di pubblicazione 2009) [10].

	Unità	2010	2015	Finale
Capacità gravimetrica	wt% di H_2	4.5	5.5	7.5
	kWh/kg	1.5	1.8	2.5
Capacità volumetrica	kg/m ³ di H_2	28	40	70
	kWh/m ³	900	1300	2300
Temperatura di lavoro min/max	°C	-30/50	-40/60	-40/60
Purezza	% H_2	99.97 (secco)		
Tempo di rifornimento del sistema	minuti	4.2	3.3	0

Da notare che queste sono efficienze di sistemi a livello (cioè che includono i serbatoi, le tubature ed il sistema di controllo, ecc., quindi il vero livello di immagazzinamento chimico deve essere più elevato)

Fanno parte della **prima categoria** le bombole contenete gas compresso e le taniche di idrogeno liquido.

La semplice compressione del gas a temperatura ambiente è caratterizzata da due fattori estremamente positivi: la pronta disponibilità per il rifornimento

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

delle celle a combustibile e la semplicità della tecnologia coinvolta. Ad oggi le bombole sono progettate con materiali resistenti ed ultra leggeri, come le resine in fibre di carbonio, per permetterne una comoda e sicura installazione sui veicoli, riuscendo a contenere pressioni molto elevate comprese tra i 350-700 bar. Purtroppo, sebbene il contenimento fisico dell'idrogeno gassoso sia la tecnica più ovvia ed immediata nella realizzazione, non è la più efficiente. La non-idealità dell'idrogeno, che si manifesta con la progressiva diminuzione della riduzione del volume per unità di pressione in aumento, non permette il raggiungimento dell'obiettivo di 70 gL^{-1} , imposto dalla DOE (tabella (1.1)). Tale problema non è risolvibile neppure con l'utilizzo di bombole capaci di contenere pressioni più elevate, compatibili con i requisiti richiesti, in quanto richiedono l'impiego di materiali diversi che le rendono troppo pesanti.

La liquefazione dell'idrogeno a 20 K riesce a soddisfare i targets imposti dal DOE, ma a causa degli elevati costi di produzione (equivalenti a circa il 30% dell'energia prodotta dal carburante) e i numerosi accorgimenti per la messa in sicurezza delle bombole per il contenimento, non rappresenta una soluzione praticabile.

Una promettente alternativa è data dalla crio-compressione. Questa tecnica, nata dal compromesso tra la compressione a temperatura ambiente e la liquefazione del gas, riguarda l'utilizzo di una speciale tanica capace di contenere sia l'idrogeno gassoso che quello liquefatto a seconda delle esigenze dell'utilizzatore. La crio-compressione ad oggi è ancora in via di realizzazione e, sebbene raggiunga risultati incoraggianti (capacità volumetriche di 45 gL^{-1} [10]) non è libera da inconvenienti, infatti sia la realizzazione delle particolari bombole che la liquefazione dell' H_2 hanno un costo troppo elevato.

Un'altra tecnica molto particolare che sfrutta il principio del contenimento fisico è il micro-incapsulamento. Questa, a differenza delle altre, preferisce alle ingombranti bombole, l'uso di oggetti molto più piccoli per l'immagazzinamento dell'idrogeno (figura (1.10)): vengono utilizzate delle micro-bolle [11], dei capillari di vetro [12] oppure possono venire usati dei clatrati¹ [13].

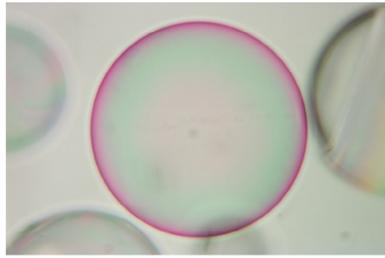
Ad oggi questa tecnologia innovativa è ancora in via di sviluppo e sebbene attragga l'interesse di molti ricercatori non è ancora capace di soddisfare gli obiettivi della DOE.

Le tecnologie che fanno parte della **seconda categoria** si basano sul principio del fisisorbimento. Questa tecnica consiste nell'assorbimento di un gas, in questo caso H_2 , da parte di un materiale a causa delle forze di campo che agendo alla superficie del solido attraggono le molecole del gas.

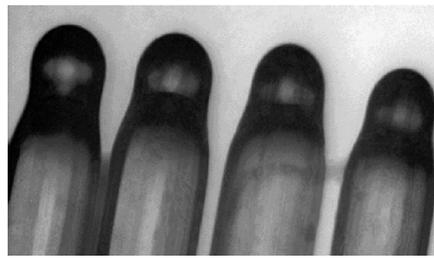
L'origine del processo di fisisorbimento risiede nelle fluttuazioni risonanti della distribuzione di carica, comunemente indicate come forze dispersive o interazioni di Van der Waals. Il meccanismo di reazione consiste nell'interazione di una molecola di gas con alcuni degli atomi superficiali del solido; questa interazione, conosciuta come *potenziale di Lennard-Jones*, è composta da due termini: uno attrattivo, che diminuisce con la distanza tra la molecola e la superficie con una

¹anche detti composti di inclusione, sono dei materiali in cui le molecole del reticolo costituiscono delle nano-gabbie all'interno delle quali vengono intrappolate le molecole ospiti

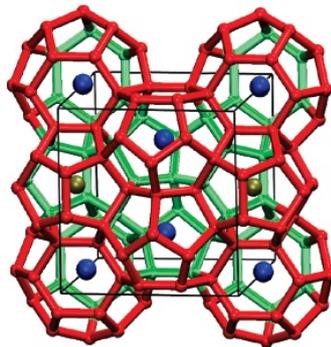
1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno



(a) Fotografia di una micro-bolla prodotta con una *drop tower furnace*.



(b) Capillari cilindrici di quarzo (480 μm di diametro e 25 μm di spessore).



(c) Esempio di clatrato: le sfere blu indicano il centro delle gabbie tetradecaedriche e quelle marroni il centro di gabbie più piccole dodecaedriche pentagonali.

Figura 1.10: Tipologie di micro-incapsulamento.

potenza di r^{-6} , ed uno repulsivo che diminuisce con la distanza come r^{-12} . Dato che queste forze sono molto deboli, un fisisorbimento significativo può essere osservato unicamente a temperature molto basse ($< 273 \text{ K}$).

I sistemi più adatti per costituire un substrato per il fisisorbimento sono caratterizzati da materiali ad elevata porosità, tipicamente si fa uso di strutture metallo-organiche (MOFs), carbone attivo, nanotubi di carbonio, grafene, zeoliti ed alcuni polimeri organici (figura (1.11)) [14]. I vantaggi del fisisorbimento risiedono principalmente in due aspetti: la non necessità di pressioni di lavoro troppo elevate ed il basso costo dei materiali coinvolti. Purtroppo il basso valore dell'entalpia di assorbimento di questa classe di materiali ($4\text{-}10 \text{ kJ mol}^{-1}$) rispetto al valore di entropia dell'idrogeno gassoso a temperatura ambiente (circa 39 kJ mol^{-1}) [10], rende necessario lavorare a temperature di circa 77 K per riuscire ad ottenere dei risultati soddisfacenti. Questo assieme alla bassa densità gravimetrica e volumetrica dei materiali impiegati, non ha reso possibile il raggiungimento degli obiettivi imposti dal DOE, escludendo (per ora) il fisisorbimento dalle tecniche di storage di H_2 praticabili.

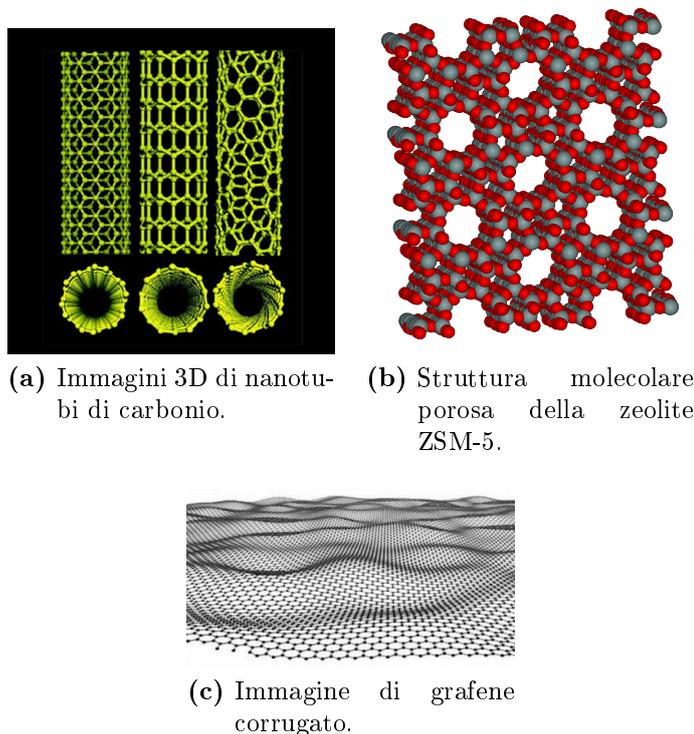


Figura 1.11: Alcuni materiali porosi utilizzati per il fisisorbimento.

La **terza** ed ultima **categoria** è caratterizzata da tutti quei materiali che formano con l'idrogeno un legame chimico.

Per riuscire ad ottenere un'elevata capacità volumetrica e gravimetrica, oltre che legare chimicamente con l' H_2 , questi materiali devono essere in grado di rilasciarlo velocemente ed essere molto leggeri. Il fatto che non sia necessario il raggiungimento di pressioni elevate durante i vari processi di adsorbimento e di rilascio del gas e che quest'ultimo sia un processo endotermico, rende l'utilizzo di questa tecnica il più sicuro rispetto agli altri menzionati.

Esistono numerosi materiali capaci di legare chimicamente con l'idrogeno i più usati sono: i metallo-idruri, gli idruri complessi, le ammine, gli ammidi, il borano di ammonio con i suoi derivati e gli idrocarburi.

Come possiamo vedere in figura (1.12) certi composti (principalmente metallo-idruri) soddisfano pienamente alcuni dei numerosi criteri imposti dal DOE: il Mg_2FeH_6 mostra il più alto valore di densità volumetrica, pari a 150 kg m^{-3} (più del doppio rispetto al valore ottenuto dall'idrogeno liquido) ed il $BaReH_9$ ha il più alto rapporto H/M (dove M indica metallo) pari a 4.5. Questi risultati sono molto incoraggianti e stanno spingendo il panorama scientifico a investire molto in questa tecnica cercando di migliorare ulteriormente i composti, modificandone la composizione e la struttura.

Nel prossimo capitolo viene posta l'attenzione sul sistema metallo-idruro.

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

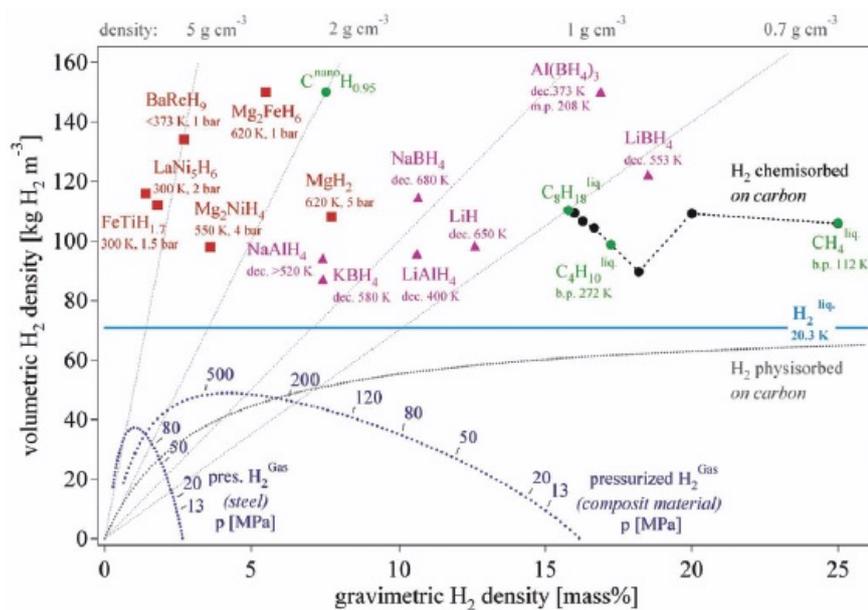


Figura 1.12: Densità volumetrica e gravimetrica dell'idrogeno per alcuni composti idruri [14].

1.2. Verso una nuova economia energetica: l'idrogeno

L'idrogeno nei metalli

2.1 Caratteristiche chimico-fisiche dell' H_2

A seconda delle condizioni di pressione e temperatura a cui si trova l'idrogeno la forma sotto cui troviamo questo elemento è molto differente: alle basse temperature è un gas monoatomico, in condizioni ordinarie si trova in forma molecolare, alle alte pressioni è un conduttore metallico e per temperature molto elevate diventa un plasma ionizzato¹.

Esistono tre isotopi di questo elemento: il prozio (99.98%), il deuterio (0.0026-0.0184%) ed il trizio.

L'idrogeno è un elemento molto stabile, caratterizzato da un'energia dello stato elettronico fondamentale pari a $E_0 = 4.478$ eV e da un raggio atomico $r_0 = 0.7416$ Å. L'energia di dissociazione di una molecola di H_2 è pari a $E_D = 4.476$ eV. Il punto triplo dell'idrogeno si ha in corrispondenza di $T_t = 13.96$ K (figura (2.1)).

Dal diagramma di fase riportato nell'immagine precedente si osserva che le

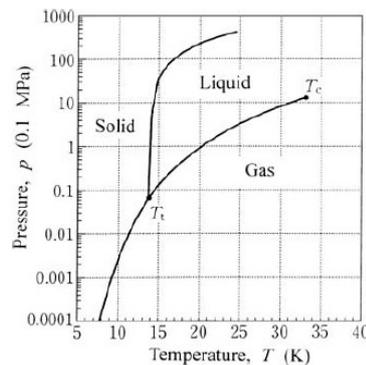


Figura 2.1: Diagramma di fase dell'idrogeno.

condizioni di pressione e temperatura a cui vengono studiati i composti M-H ($P < 10$ MPa, $T > 300$ K) sono tali per cui l'idrogeno può essere considerato, in buona approssimazione, come un gas ideale. In tabella (2.1) sono riportate le principali caratteristiche dei tre isotopi dell' H_2 .

¹Dato che sulla Terra l' H_2 si trova principalmente in forma molecolare, d'ora in avanti lo considereremo solo in questo stato salvo diversa specificazione.

Tabella 2.1: Alcune proprietà degli isotopi dell'idrogeno [8].

	P	D	T
Nucleo			
Massa nucleare [M_p]	1.000	1.998	2.993
Spin nucleare	1/2	1	1/2
Momento nucleare [μ_B]	2.7928	0.8574	2.9788
Atomo ($1s^1$)			
Energia di ionizzazione [eV]	13.5989	13.6025	13.6038
Molecola (Σ_g^+)			
Energia di legame E_0 [eV]	4.748	4.748	-
Energia di dissociazione E_d [eV]	4.748	4.556	4.59
Energia vibrazionale E_v^0 [eV]	0.5160	0.3712	0.3402
Energia rotazionale B_r [eV]	7.32×10^{-3}	3.70×10^{-3}	-
Punto critico			
Temperatura [K]	32.98	38.34	40.44
Pressione [MPa]	1.289	1.649	1.906
Punto di ebollizione 0.1 MPa			
Temperatura [K]	20.41	23.67	25.04
Calore latente [J mol ⁻¹]	913	1235	1394
Gas-liquido-solido (normal)			
Punto triplo			
Temperatura [K]	13.96	18.73	20.62
Pressione [kPa]	7.20	17.15	21.60

Le caratteristiche che rendono i metallo idruri interessanti derivano da tre peculiari proprietà che caratterizzano l'idrogeno: un valore di elettronegatività medio (2.2 Scala di Pauling) che gli permette di formare legami con numerosi elementi, una dimensione atomica piccola (raggio di Bohr $a_B = 0.529\text{\AA}$) che gli permette di penetrare nei siti interstiziali del reticolo cristallino del metallo e una piccola massa atomica.

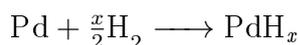
2.2 Gli idruri metallici

La prima scoperta del fenomeno dell'assorbimento dell'idrogeno da parte di un metallo risale al 1866 grazie al chimico Thomas Graham (1805-1869), che scrisse in un articolo pubblicato dalla rivista *Philosophical Transactions of the Royal Society* [9]:

“Hence palladium has taken up a large volume of gas when the temperature of the metal never exceeded 245°C [...]”

L'idruro di palladio, ottenuto da Graham secondo la reazione:

2.2. Gli idruri metallici



non è un composto stechiometrico: l' H_2 si trova dissolto nel metallo in forma atomica e va ad occupare le posizioni interstiziali del reticolo cristallino formato dal palladio.

Questa scoperta ha segnato il punto di partenza per lo studio di numerosissimi altri composti idruro-metallici che hanno manifestato, e tutt'ora manifestano, fenomeni affascinanti e di grande importanza tecnologica.

L'elevata reattività dell'idrogeno, legata al suo valore di elettronegatività, permette a questo elemento di formare legami chimici con la maggior parte degli elementi presenti nella tavola periodica (figura (2.2)), fatta eccezione per i gas nobili e per alcuni metalli di transizione che compongono sistemi altamente instabili (indicati in giallo). In base al legame chimico che si forma tra un elemen-

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

1		2												13	14	15	16	17	18
H																			He
2.20																			
LiH	BeH ₂																		Ne
0.97	1.47																		
NaH	MgH ₂																		Ar
1.01	1.23																		
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH (CrH ₂)	Mn	Fe	Co	NiH _x	CuH	ZnH ₂	(GaH ₃)	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr			Kr
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74			
RbH	SrH ₂	YH ₂ YH ₃	ZrH ₂	(NbH ₂)	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH _x	Ag	(CdH ₂)	(InH ₃)	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Tc	HI			Xe
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21			
CsH	BaH ₂	LaH ₂ LaH ₃	HfH ₂	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	(AuH ₃)	(HgH ₂)	(TlH ₃)	PbH ₄	BiH ₃	H ₂ Po	HAt			Rn
0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90			
Fr	Ra	AcH ₂																	
		1.00																	

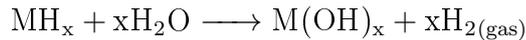
CeH ₃	PrH ₂ PrH ₃	NdH ₂ NdH ₃	Pm	SmH ₂ SmH ₃	EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃	DyH ₂ DyH ₃	HoH ₂ HoH ₃	ErH ₂ ErH ₃	TmH ₂ TmH ₃	(YbH ₂) YbH ₃	LuH ₂ LuH ₃
1.06	1.07	1.07		1.07	1.01	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14
ThH ₂	PaH ₂	UH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	1.2								

Figura 2.2: Tavola degli idruri binari con riferimento all'elettronegatività di Allred-Rochow [16].

to e l'idrogeno è possibile distinguere quattro tipi di composti metallo-idruri [15].

Idruri ionici (o salini) Sono composti binari formati da idrogeno e un metallo alcalino o alcalino terroso (nella tavola periodica di figura (2.2) sono rappresentati in verde).

L'idrogeno essendo molto più elettronegativo del metallo riesce a strappare un elettrone in modo da formare lo ione idruro H^- e raggiungere la configurazione dell'ottetto. Questi composti vengono solitamente usati come agenti riducenti e se immersi in acqua danno origine alla reazione:



Sebbene questa reazione rilasci ingenti quantità di idrogeno allo stato gassoso, in generale i composti binari ionici sono troppo stabili per poterli utilizzare come sistemi di immagazzinamento di idrogeno [15], con l'unica eccezione del magnesio. L'idruro di magnesio, MgH_2 , è caratterizzato da un legame chimico in parte ionico ed in parte covalente, per questo motivo è considerato un idruro di transizione.

Idruri covalenti Sono composti costituiti da idrogeno e un non-metallo (in figura (2.2) sono indicati con il colore celeste e viola). In questo caso i due componenti sono caratterizzati da un'elettronegatività simile che gli permette di condividere un doppietto elettronico. Tipicamente questi composti alla temperatura ambiente si trovano allo stato liquido o gassoso a causa delle interazioni deboli di Van der Waals, i sistemi solidi sono termodinamicamente instabili [15]. La sintetizzazione di questi particolari idruri è piuttosto complessa in quanto richiede diversi passaggi intermedi, rendendo troppo complicato il loro impiego nello stoccaggio dell'idrogeno.

Idruri complessi Fanno parte del gruppo covalente, questi sono formati da idrogeno che è covalentemente legato ad un atomo centrale andando a formare una struttura cristallina chiamata "anione complesso". Generalmente sono descritti dalla formula $\text{A}_x\text{M}_y\text{H}_z$, dove A è un elemento del I o del II gruppo ed M è boro o alluminio ma è possibile anche che siano formati da cationi di metalli di transizione.

L'utilizzo di questi composti nel campo dello stoccaggio dell'idrogeno è stato rivalutato negli ultimi anni dopo che Bogdanović e Schwickardi nel 1997 [15], studiando il composto NaAlH_4 , hanno scoperto che attraverso l'uso di particolari elementi catalizzatori, nel loro caso Ti, è possibile abbassare considerevolmente la barriera cinetica del desorbimento e rendere il processo reversibile. Alcuni di questi sistemi, come Mg_2FeH_6 e $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, hanno una densità volumetrica molto elevata rispetto a quella dell'idrogeno liquido, rispettivamente 150 kgm^{-3} e 70 kgm^{-3} . Questi risultati rendono gli idruri di transizione complessi degli ottimi candidati per le tecniche di storage di idrogeno.

Idruri metallici (o interstiziali) Sono formati dai metalli di transizione, dalle terre rare, dai lantanidi e dagli attinidi (in figura (2.2) indicati con il colore rosso). In questo caso l'idrogeno forma un legame metallico: l'elettrone dell'idrogeno partecipa alla banda di conduzione del metallo andando a formare degli stati legati M-H. Le molecole di H_2 si dissociano e gli atomi vanno ad occupare i siti ottaedrici o tetraedrici del reticolo cristallino del metallo, da cui il nome idruri interstiziali. La possibilità per gli atomi di idrogeno intrappolati di migrare attraverso il reticolo, rende questi composti particolarmente fragili, dando origine al fenomeno chiamato *embrittlement*, "infragilimento da idrogeno". Gli idruri metallici comprendono una vastità di composti stechiometrici e non, questi a differenza degli idruri covalenti vengono formati direttamente facendo reagire

2.2. Gli idruri metallici

l'idrogeno con il metallo.

Questa divisione non va presa alla lettera, analogamente a quanto accade nel caso del Mg, la maggior parte dei metallo idruri è caratterizzata dalla presenza di legami di tipo diverso.

Tabella 2.3: Confronto delle quantità di idrogeno contenuto in vari composti; ρ è la densità del materiale ospitante, N_H è il numero di atomi di idrogeno per unità di volume, wt% la percentuale in peso dell'idrogeno e ρ_H la densità in massa dell'idrogeno nel metariale considerato [16].

Composti	ρ [kgm ⁻³]	N_H [10 ²⁸ m ⁻³]	wt%	ρ_H [kgm ⁻³]
H ₂ O	1000	6,7	11,0	111
H ₂ SO ₄	1841	2,2	2,0	36
CH ₄ (liq)	425	6,3	25,0	105
H ₂ (liq)	71	4,2	100,0	71
TiH ₂	3800	9,2	4,0	153
ZrH ₂	5610	7,3	2,1	122
YH ₂	3958	5,7	2,2	95
LaH ₂	5120	4,4	1,4	73
LaH ₃	5350	6,5	2,1	108
LaNi ₅ H ₆	6225	5,3	1,4	88
TiFeH _{1,95}	5470	6,2	1,9	101
MgH ₂	1450	6,5	7,6	110
Mg _{0,97} Ni _{0,03} H _{1,85}	1800	7,9	7,3	132
NbH ₂	8400	10,9	2,2	181
VH ₂	6100	14,4	4,0	240
PdH	12000	6,8	0,9	113
NaAlH ₄	1270	5,7	7,4	94

Come già accennato nel capitolo precedente i composti M-H costituiscono degli ottimi sistemi per l'immagazzinamento di idrogeno grazie a diverse caratteristiche:

1. la possibilità di dissolvere ingenti quantità di H₂ nei metalli di transizione e nei composti intermetallici (in molti idruri la densità dell'idrogeno è superiore a quella dell'idrogeno allo stato solido, tabella (2.3));
2. un coefficiente di diffusione per gli atomi di idrogeno molto elevato e la possibilità di diffusione alle basse temperature;
3. la semplicità con cui si può immagazzinare l'idrogeno, per mezzo di carica elettrolitica oppure esponendo il composto direttamente all'idrogeno allo stato gassoso.

2.3 Termodinamica degli idruri metallici

La formazione di un metallo idruro attraverso l'esposizione diretta del metallo all'idrogeno gassoso, avviene secondo la reazione:



dove δQ rappresenta il calore scambiato. Quando $\delta Q > 0$ la reazione è *esotermica*, quando $\delta Q < 0$ questa è *endotermica* in quanto necessita di calore per poter avvenire.

La reazione (2.1) può essere letta in entrambi i versi, da sinistra verso destra rappresenta la reazione di *assorbimento*, da destra verso sinistra invece rappresenta il fenomeno del *desorbimento*. L'assorbimento dell'idrogeno può essere descritto mediante l'uso di un potenziale monodimensionale come indicato in figura (2.3) [17].

Dal punto di vista termodinamico la reazione (2.1) è ben descritta dal grafico

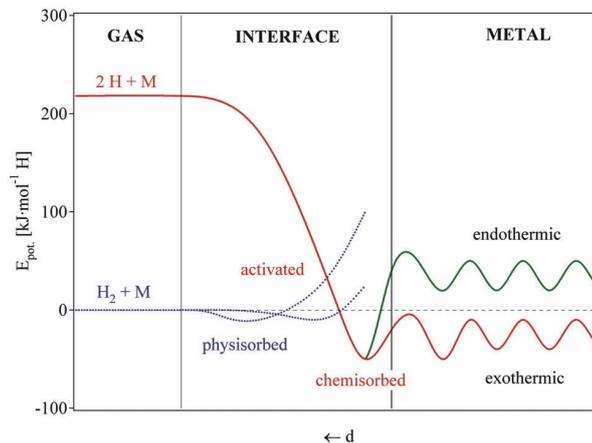


Figura 2.3: Lontano dalla superficie del metallo, il potenziale dell'idrogeno molecolare e di due atomi di idrogeno differiscono per il valore di energia di dissociazione ($E_D \simeq 435.99 \text{ kJ mol}^{-1}$). Quando le molecole si trovano a circa un raggio molecolare di distanza dalla superficie metallica (0.2 nm) risentono delle forze attrattive di Van der Waals che le conducono allo stato di fisisorbimento ($E_{\text{phys}} \simeq 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Avvicinandosi sempre di più alla superficie l'idrogeno deve superare la barriera di attivazione per la dissociazione e la formazione del legame metallico. L'intersezione tra le curve di chemisorbimento e di fisisorbimento indicano il punto di passaggio tra i due processi. Questo si può trovare al di sopra o al di sotto dello zero dell'energia, indicando rispettivamente un processo che necessita di un'energia di attivazione o meno. Gli atomi di idrogeno che condividono i propri elettroni con quelli degli atomi metallici sono chemisorbiti ($E_{\text{chem}} \simeq 50 \text{ kJ mol}^{-1}$). Questi atomi sono caratterizzati da un'alta mobilità di superficie. Successivamente gli atomi di idrogeno chemisorbiti possono saltare negli strati subsuperficiali e diffondere nei siti interstiziali del reticolo del metallo [14].

pressure-composition-isotherm (PCI o *pressure-composition-temperature*, PCT) illustrato in figura (2.4). All'interno di questo grafico si possono individuare diverse zone.

A basse concentrazioni, $x \ll 1$ (dove $x = H/M$), l' H_2 è dissolto nel metallo

2.3. Termodinamica degli idruri metallici

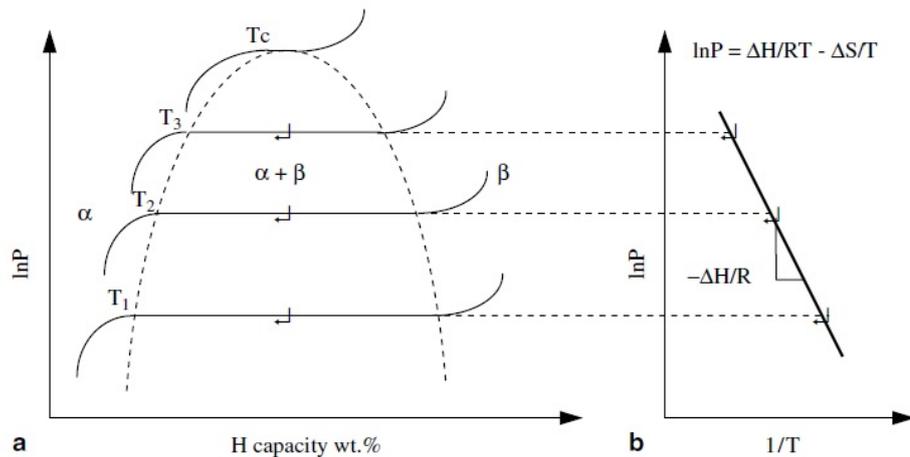


Figura 2.4: **a** Schema di una PCI, con α si indica la fase metallica con atomi di idrogeno dissolti, con β la fase idrurata. **b** Plot di Van't Hoff che fornisce il valore di entalpia ΔH .

in forma atomica dando origine alla fase α . In questa fase la concentrazione di idrogeno varia lentamente con la temperatura, esso è distribuito in maniera random all'interno della matrice metallica, facendo in modo che la struttura rimanga la stessa del metallo.

Con l'incremento della pressione dell'idrogeno si ha un aumento significativo delle interazioni tra gli atomi H e quelli del metallo; in questo modo si vengono a formare dei siti di nucleazione e crescita di una nuova fase, quella del metallo idrurato, chiamata fase β . Durante questa fase si nota un'espansione del reticolo metallico del 10-20%, che alle volte produce uno stress talmente elevato da rendere il composto molto fragile.

A questo punto il sistema è costituito da tre fasi differenti: la fase α la fase β e l'idrogeno gassoso.

Come si vede dal grafico (2.4 **a**) al di sotto di una certa temperatura critica, indicata con T_C , vi è una zona in cui si ha la coesistenza delle fasi α e β chiamata *gap di miscibilità*. In questa zona, in accordo con la formula delle fasi di Gibbs [20], $f = n - r + 2$ (dove con f si indicano i gradi di libertà, n il numero di componenti e con r le fasi presenti nel sistema), il sistema ha soltanto un grado di libertà; per cui nonostante la concentrazione x aumenti, la pressione rimane costante. Variando la pressione di H_2 gassoso si vanno a modificare soltanto le quantità relative della fase α e della fase β , andando ad innescare i fenomeni di assorbimento/desorbimento. Nel grafico (2.4) questo viene rappresentato attraverso un *plateau* che identifica la pressione di equilibrio del sistema (P_{eq}); l'ampiezza del plateau indica la capacità reversibile, $\Delta(H/M)$, cioè la quantità di H_2 che si può immagazzinare reversibilmente variando leggermente la pressione. Questa quantità si può misurare in termini di rapporto atomico (H/M), in peso percentuale (wt%) oppure, anche se meno usata, in capacità volumetrica. Si può notare come la pressione a cui si trova il plateau sia fortemente dipendente dalla temperatura del sistema, $P_{eq}(T)$: l'aumento di quest'ultima sopra la T_C provoca la scomparsa del plateau, l'uscita dal gap di miscibilità ed il conseguente pas-

saggio continuo dalla fase α alla fase β .

Una volta raggiunta la fase pura β , secondo al formula di Gibbs il sistema è caratterizzato da due gradi di libertà per cui la pressione di idrogeno ricomincia a crescere con l'aumento della concentrazione.

Analizzando le variazioni di pressione e composizione per entrambi i fenomeni di assorbimento e desorbimento è inoltre possibile costruire il ciclo di isteresi isothermico (figura (2.5)). L'isteresi è un fenomeno complicato per cui si hanno due

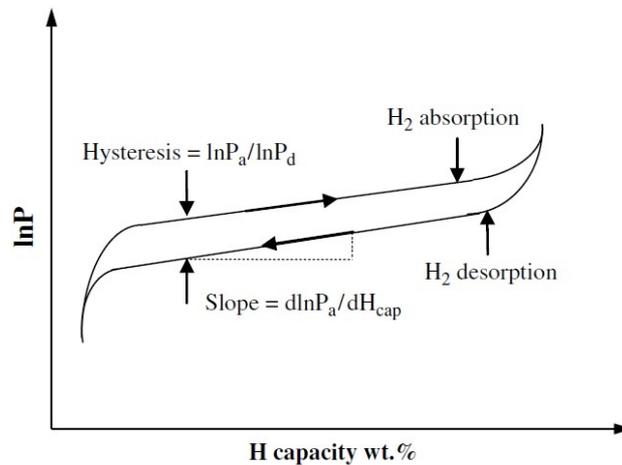


Figura 2.5: Tipico ciclo di isteresi nel grafico PCI

pressioni differenti per il plateau di assorbimento e quello di desorbimento, per ogni plateau quindi si hanno due diversi set di parametri. I modelli che spiegano l'esistenza del ciclo di isteresi sono diversi: secondo alcuni questo dipende dalle diverse energie di deformazione elastiche e plastiche nei due casi di assorbimento e desorbimento, altri invece si basano sullo *strain* coerente. Questo secondo modello, introdotto da Schwarz [18], attribuisce la presenza del ciclo di isteresi alla formazione di una barriera non superabile termicamente dovuta all'aumento di energia libera del sistema causata dallo *strain* coerente. La barriera energetica dipende dalla natura della lega ed è indipendente dal modo in cui la trasformazione procede. Secondo il modello di Rabkin e Skripnyuk [15] il loop di isteresi diminuisce con il diminuire della dimensione delle particelle della polvere.

Quantitativamente l'isteresi è rappresentata dalla variazione di energia libera:

$$\Delta G_{H_2}(ist) = -RT \ln\left(\frac{P_D}{P_A}\right) \quad (2.2)$$

dove P_D è la pressione di plateau nel caso di desorbimento, mentre P_A è quella relativa al fenomeno di assorbimento.

Una delle caratteristiche più importanti degli idruri metallici è l'entalpia di formazione, ΔH . Questa grandezza rappresenta la quantità di calore assorbito o liberato durante l'assorbimento di H_2 da parte del metallo ospitante. Infatti

2.3. Termodinamica degli idruri metallici

per processi reversibili in condizione temperatura e pressione costanti si ha:

$$\Delta Q = T\Delta S = \Delta H \quad (2.3)$$

$$\text{dato che: } H = U + pV \quad (2.4)$$

La variazione di entalpia inoltre determina la stabilità del metallo idruro in quanto è direttamente collegata alla pressione di dissociazione tramite l'equazione di Van't Hoff, di cui parleremo più avanti. Nell'ottica di ricercare un materiale che funzioni da serbatoio, è necessario che la reazione avvenga abbastanza facilmente in entrambi i sensi e per questo l'entalpia di trasformazione deve essere piccola (nell'ordine di poche decine di kJ/mol). In tabella (2.5) sono riportati i valori di ΔH per alcuni composti MH_2 . All'interno del gap di miscibilità in corrispon-

Tabella 2.5: Entalpia ed entropia di alcuni idruri metallici.

Sistema	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ (eV per atomo)	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ (eV per atomo)
Li-LiH	-0.82	-8.1
Na-NaH	-0.59	-9.8
K-KH	-0.61	-10.1
Rb-RbH	-0.56	-10.2
Cs-CsH	-0.59	-10.2
Mg-MgH ₂	-0.39	-8.1
Ba-BaH ₂	-0.91	-8.6
Sc-ScH ₂	-1.04	-8.7
Ti(hcp)-TiH ₂	-0.68	-6
V-VH ₂	-0.21	-9
Nb-NbH ₂	-0.21	-8 25
Ni-NiH	-0.30	-7
Pd-PdH _{0.5}	-0.20	-5

denza dei plateaux possiamo imporre le condizioni di equilibrio termodinamico, per cui si ha:

$$\mu_H^\alpha(p, T, c_\alpha) = \mu_H^\beta(p, T, c_\beta) = \frac{1}{2}\mu_{H_2}(p, T) \quad (2.5)$$

$$\mu_M^\alpha(p, T, c_\alpha) = \mu_M^\beta(p, T, c_\beta) \quad (2.6)$$

dove c_α e c_β sono variabili indipendenti.

All'equilibrio termodinamico possiamo riscrivere la trasformazione di fase $\alpha \rightarrow \beta$, avvenuta nella reazione (2.1), in termini dei potenziali chimici:

$$2(\mu_M^\alpha + c_\alpha\mu_H^\alpha) + (c_\beta - c_\alpha)\mu_{H_2} = 2(\mu_M^\beta + c_\beta\mu_H^\beta) \quad (2.7)$$

dove μ_{H_2} è il potenziale chimico dell'idrogeno molecolare, $\mu_H^{\alpha(\beta)}$ il potenziale chimico dell'idrogeno atomico in fase α (β) e $\mu_M^{\alpha(\beta)}$ il potenziale chimico del metallo in fase α (β).

2.3. Termodinamica degli idruri metallici

Introducendo le quantità parziali molari di entropia e ed entalpia, possiamo riscrivere il potenziale chimico come:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (2.8)$$

Prendendo in considerazione le equazioni di *Gibbs-Duhem* per le fasi α e β :

$$c_\alpha \frac{\partial \mu_H^\alpha}{\partial c_\alpha} + \frac{\partial \mu_M^\alpha}{\partial c_\alpha} = 0 \quad (2.9)$$

$$c_\beta \frac{\partial \mu_H^\beta}{\partial c_\beta} + \frac{\partial \mu_M^\beta}{\partial c_\beta} = 0 \quad (2.10)$$

e tenendo conto che per ogni fase si ha:

$$H_\nu = c_\nu \bar{H}_H^\nu + \bar{H}_M^\nu \quad (\nu = \alpha, \beta) \quad (2.11)$$

$$S_\nu = c_\nu \bar{S}_H^\nu + \bar{S}_M^\nu \quad (\nu = \alpha, \beta) \quad (2.12)$$

$$V_\nu = c_\nu \bar{V}_H^\nu + \bar{V}_M^\nu \quad (\nu = \alpha, \beta) \quad (2.13)$$

ponendoci lungo la linea di coesistenza, effettuando alcune manipolazioni algebriche, assumendo che V_{H_2} dipenda debolmente da c e che il volume molare del metallo non vari dalla fase α alla β si ottiene [19]:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \simeq \left(\bar{V}_H - \frac{1}{2} \bar{V}_{H_2} \right) \frac{dp}{d(\ln T)} \quad (2.14)$$

Dove $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ rappresenta l'entalpia di formazione (per mole H) dell'idruro $MH_{x\beta}$ a partire dall'idruro $MH_{x\alpha}$, ovvero:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{H_\beta - H_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \frac{1}{2} \bar{H}_{H_2} \quad (2.15)$$

Poiché $\bar{V}_H \ll \bar{V}_{H_2} \approx \frac{RT}{p}$, si può semplificare la formula 2.14 ottenendo:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \cong \frac{R}{2} \frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \quad (2.16)$$

dove p è la pressione di equilibrio a cui avviene la transizione di fase $\alpha \rightarrow \beta$, individuata in figura (2.4) dal plateau.

Similmente partendo dalle equazioni 2.5 e sostituendo la formula per μ (2.8) nella reazione (2.7), tenendo conto degli opportuni indici e usando la relazione (2.11) per l'entropia, ritroviamo l'equazione (2.3), per cui la variazione di entalpia coincide con il calore scambiato dal sistema durante la trasformazione di fase:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = T \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.17)$$

Usando la termodinamica dei gas è possibile collegare l'entropia molare par-

2.4. Cinetica dei composti M-H

ziale alla pressione utilizzando la relazione:

$$\bar{S}_{H_2} = -R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + S_{H_2}^0 \quad (2.18)$$

Dove $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ è la costante universale dei gas e $S_{H_2}^0$ è l'entropia molare in condizioni standard di pressione e temperatura ($p = p_0 = 1 \text{ atm}$; $T = 298 \text{ K}$).

Andando a sostituire la relazione (2.18) nella (2.17) si ottiene l'equazione di Vant'Hoff:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = 2 \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{RT} - \frac{1}{R} \left(2 \frac{S_{\beta} - S_{\alpha}}{c_{\beta} - c_{\alpha}} - S_{H_2}^0 \right) \quad (2.19)$$

Riscrivendo in maniera diversa l'equazione (2.19) otteniamo la più comune forma dell'equazione di Van't Hoff (riportata graficamente in figura (2.4) **b**) che mette in relazione la pressione di equilibrio e la temperatura:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.20)$$

dove ΔH e ΔS sono le variazioni rispettivamente di entalpia ed entropia dell'idrurazione/deidrurazione del campione.

Nel caso in cui nell'equazione (2.20) p sia uguale ad 1 atm la relazione si riduce a:

$$\Delta H = T_{plateau} \Delta S \quad (2.21)$$

dove $T_{plateau}$ è la temperatura d'equilibrio per cui si ottiene un plateau in corrispondenza alla pressione di 1atm di H_2 . Andando a plottare l'equazione (2.21) per i più comuni metallo idruri usati per lo stoccaggio di idrogeno, si osserva come questi giacciono su una retta con pendenza ΔS (figura (2.6)), che risulta essere pari a $130 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ² (corrispondente al valore di entropia di formazione di una mole di H_2).

La conoscenza *a priori* del valore di ΔS permette quindi attraverso una PCI di calcolare il valore di variazione di entalpia ΔH . Sperimentalmente è più conveniente misurare le pressioni di plateau a diverse temperature per poi dedurre l'entalpia di formazione dalla relazione (2.16) fittando la retta ottenuta graficando i logaritmi delle pressioni in funzione dell'inverso delle temperature, effettuando cioè il grafico di Van't Hoff.

2.4 Cinetica dei composti M-H

Attraverso lo studio della termodinamica si possono ottenere informazioni unicamente sulla *driving force* che guida una trasformazione ma non si ha conoscenza sulla velocità a cui essa avviene; lo studio che si occupa di questo è la cinetica.

Quando un atomo che si trova in uno stato di equilibrio metastabile, caratterizzato da un'energia libera G_I , passa ad uno stato caratterizzato da un'e-

²questo valore può essere considerato costante con il variare della temperatura [19].

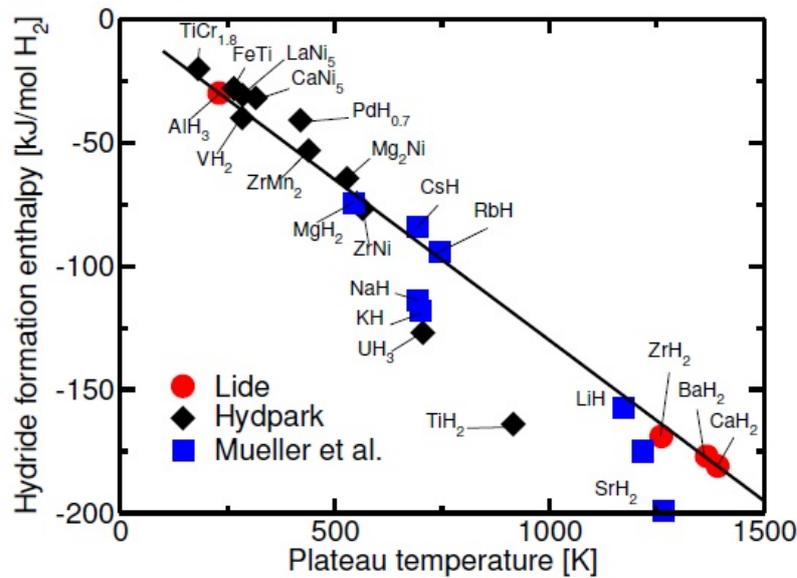


Figura 2.6: Entalpia di formazione, ΔH , per mole di H_2 in funzione della temperatura di plateau ad 1 bar. Le temperature di plateau sono state calcolate usando parametri termodinamici e l'equazione di Van't Hoff [21].

nergia minore G_F , la *driving force* che caratterizza la trasformazione è pari a $\Delta G = G_F - G_I$. Spesso prima che l'energia associata alla particella possa diminuire, passando da G_I a G_F , questa incontra uno stato intermedio caratterizzato da un'energia libera maggiore di quella iniziale, chiamato *stato attivato*. L'esistenza di questo stato attivato è da attribuirsi alla repulsione di Pauli: quando la molecola di idrogeno è abbastanza vicina alla superficie metallica per essere chemisorbita, il suo orbitale $1\sigma_s$ si sovrappone al livello s della densità elettronica al livello di Fermi [24].

Per poter raggiungere lo stato finale un atomo deve quindi acquistare un'energia tale da poter superare la barriera di attivazione. In figura (2.7) è riportato l'andamento delle energie libere mediate su un gran numero di atomi. All'interno di un campione può accadere che, a causa del moto casuale dovuto all'agitazione termica, un atomo acquisti un'energia tale da superare la barriera e raggiungere lo stato finale; questo fenomeno è conosciuto con il nome di *attivazione termica*.

Le cinetiche di assorbimento/desorbimento eseguite su polveri vengono comunemente studiate attraverso le analisi di singola particella (SPA), le quali modellizzano le polveri costituenti i campioni, come se avessero tutte le stesse dimensioni, forme e iniziassero la trasformazione nello stesso istante [23].

All'interno di questa teoria esistono diversi modelli, il più utilizzato è quello delle trasformazioni di fase di Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Questo modello si basa sugli eventi di nucleazione e crescita presupponendo che questi avvengano in modo casuale alla superficie o nel bulk, che le dimensioni del campione siano molto maggiori di quelle della regione caratterizzata dalla nuova fase, che la crescita avvenga in modo omogeneo all'interno del cristallo e che il suo rate sia costante

2.4. Cinetica dei composti M-H

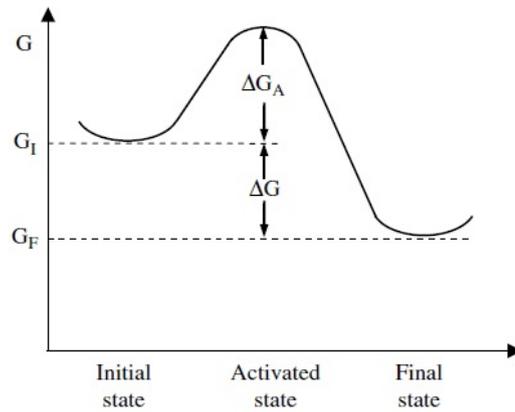


Figura 2.7: Schema della variazione dell'energia libera relativa alla trasformazione di uno stato iniziale ad uno finale passando per uno stato di attivazione caratterizzato da un'energia libera maggiore.

[9]. Indicando con α la frazione trasformata in un intervallo di tempo t possiamo scrivere:

$$\alpha = 1 - \exp(-(kt)^\eta) \quad (2.22)$$

dove k è il parametro cinetico (contiene informazioni sui parametri che descrivono la cinetica, come il rate di nucleazione) ed η , chiamato parametro di Avrami, racchiude informazioni sulla dimensionalità della trasformazione e indica se è limitata dalle interfacce o dalla diffusione. Andando a linearizzare l'equazione (2.22) si ottiene:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = (\eta \ln k) + \eta \ln t \quad (2.23)$$

dalla quale si possono ricavare η e k attraverso il plot di $[-\ln(1 - \alpha)]$ in funzione del $\ln t$. A causa delle ipotesi su cui si basa il modello è da considerarsi utile per il calcolo di η solo la porzione di dati iniziale della cinetica [9].

Dall'estrapolazione del parametro k , è possibile andare a calcolare l'energia di attivazione E_A , per ciascuna cinetica, in funzione della temperatura (T) a cui è stata effettuata [22]:

$$k = k_0 \exp^{-E_A/(RT)} \quad (2.24)$$

Il modello JMA è senza dubbio il modello più usato per il calcolo dell'energia di attivazione di una trasformazione, ma, come accennato in precedenza, non è l'unico. In alcuni casi è preferibile utilizzare altri modelli cinetici, come ad esempio il *contracting-envelope* caratterizzato da un moto dell'interfaccia a velocità costante ed il *contracting-envelope* a velocità variabile, controllato dalla diffusione degli atomi gassosi attraverso la fase trasformata di spessore via via crescente [23, 25]. In tabella (2.6) riportiamo le diverse equazioni per eseguire il fit dei dati sperimentali.

2.5. Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno

Tabella 2.6: Equazioni cinetiche usate per il fit dei dati sperimentali relativi all'assorbimento di idrogeno [25].

Equazione del modello	Descrizione
$\alpha = kt$	Chemisorbimento
$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt$	JMA: crescita in tre dimensioni di nuclei esistenti con velocità di interfaccia costante
$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = kt$	JMA: crescita bidimensionale di nuclei esistenti con velocità di interfaccia costante
$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) = kt$	Contrazione del volume: crescita tridimensionale di nuclei esistenti con velocità di interfaccia costante
$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}) = kt$	Contrazione del volume: crescita 2-D di nuclei esistenti con velocità di interfaccia costante
$1 - (\frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{2/3}$	Contrazione del volume: crescita in tre dimensioni controllata dalla diffusione con velocità di interfaccia decrescente

2.5 Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno

Gli idruri più promettenti per lo stoccaggio dell'idrogeno (le cui capacità gravimetriche sono riportate in figura (1.12)) possono essere raggruppati in quattro gruppi:

- alanati;
- boroidruri;
- ammidi e immidi;
- idruro di magnesio.

2.5.1 Gli alanati

Gli alanati fanno parte degli idruri complessi di alluminio e sono caratterizzati dal gruppo $[\text{AlH}_4]^-$.

Questi composti possiedono numerose qualità, tra cui la leggerezza e il basso costo degli elementi che li compongono. A seguito della scoperta della loro elevata capacità gravimetrica, il loro studio nell'ambito dello storage di idrogeno ha conosciuto un grande sviluppo. Purtroppo l'utilizzo concreto di questi idruri è ostacolato dalla loro termodinamica, che limita l'assorbimento reversibile dell' H_2 . Uno dei candidati più promettenti è il composto NaAlH_4 : la sua pressione di equilibrio a 35°C è pari a 0.1 MPa ed ha una capacità di immagazzinamento pari

2.5. Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno

a 3.7 wt%.

Un altro alano che ha destato la curiosità di molti è il LiAlH_4 per la sua grandissima capacità gravimetrica, pari a 10.54 wt%. Sfortunatamente l'alanato di litio è caratterizzato da una pressione di equilibrio molto elevata a temperatura ambiente, per cui è necessario eseguire diversi step prima di poter effettuare la deidrogenazione. Per prima cosa si ha una fusione endotermica tra i 165-175°C poi si ha una decomposizione esotermica ($\Delta H = -10 \text{ kJmol}^{-1}\text{H}_2$) ed una successiva ricristallizzazione nella forma finale Li_3AlH_6 tra i 175-200°C [15]. La decomposizione esotermica rende la reidrogenazione impossibile, per cui il LiAlH_4 non può essere utilizzato per lo storage di idrogeno reversibile.

In tabella (2.7) riportiamo le principali caratteristiche di questo gruppo di idruri.

Tabella 2.7: Proprietà di alcuni alanati.

	Peso molecolare (g mol^{-1})	Punto di fusione (°C)	Inizio decomposizione (°C)	H ₂ contenuto (wt%)
LiAlH_4	40.0	-	170	10.6
NaAlH_4	54.0	183	230	7.5
KAlH_4	70.1	-	> 300	5.8
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	86.3	-	110 - 130	9.3
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	102.1	-	80	7.9
$\text{LiMg}(\text{AlH}_4)_3$	124.3	-	120	9.7
Li_3AlH_6	53.9	-	165 -230	11.1
Na_3AlH_6	64.3	-	170	9.4

2.5.2 I boroidruri

Il primo esempio di boroidruo, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, è stato sintetizzato nel 1937 da Schlesinger. Oggigiorno alcuni idruri complessi del boro, come NaBH_4 e KBH_4 , vengono comunemente utilizzati per la riduzione delle forme aldeiche e chetoniche in alcool.

I boroidruri sono caratterizzati da un'elevata densità gravimetrica e da un basso peso atomico che li rende degli ottimi candidati per i sistemi di accumulo di idrogeno. Il composto con il livello percentuale in peso più alto di H₂, 20.7wt%, è il $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ che però è altamente tossico e quindi di impossibile utilizzo.

La maggior parte degli idruri di boro è caratterizzata da un'elevata stabilità termodinamica che rende difficile il rilascio dell'idrogeno immagazzinato, questi non possono essere decomposti senza perdita di calore all'interno di una cella a combustibile, il che li rende inutilizzabili in questo campo (composti di questo genere possono essere utili nel rilascio di idrogeno in soluzioni acquose [15]). In tabella (2.9) riportiamo alcune delle più importanti caratteristiche degli idruri complessi del boro.

2.5. Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno

Tabella 2.9: Proprietà di alcuni Idruri di boro.

	Peso molecolare (g mol ⁻¹)	Punto di fusione (°C)	Inizio decomposizione (°C)	H ₂ contenuto (wt%)
LiBH ₄	24.8	275	320	18.4
NaBH ₄	37.8	505	450	10.6
KBH ₄	53.9	585	584	7.4
Be(BH ₄) ₂	38.6	-	-	20.7
Mg(BH ₄) ₂	53.9	-	320	14.8
Ca(BH ₄) ₂	69.8	-	360	11.5
Al(BH ₄) ₃	71.4	-64	~ 40	16.8

Recentemente, per riuscire a superare il problema della stabilità termodinamica e la cinetica lenta di questi composti, è stata introdotta una tecnica alternativa, la *reactive hydride composites* (RHC). Questo approccio si basa sulla regolazione della termodinamica che conduce la reazione di formazione dell'idruro, scegliendo i reagenti più adatti: invece di sintetizzare gli idruri partendo dagli elementi base che li compongono, in questo caso i reagenti sono a loro volta dei composti degli elementi base. Barkhordarian *et al.* [27] hanno trovato che la barriera cinetica di formazione di diversi composti (LiBH₄, NaBH₄ e Ca(BH₄)₂) si riduce notevolmente quando al posto del boro si usa come reagente il composto MgB₂. Inoltre, l'utilizzo del composto di magnesio produce un abbassamento dell'entalpia di formazione lasciando le capacità di storage del composto relativamente alte (LiBH₄+MgH₂ with 11.4 wt%). Ulteriori studi relativi alla cinetica e alla reversibilità di questi composti è attualmente oggetto di ricerca.

2.5.3 Le ammidi e immidi

Le ammidi metalliche³ sono composti derivanti dall'ammoniaca NH₃, la loro formula chimica è MNH₂, dove M è il metallo alcalino; le immidi invece sono caratterizzate dal gruppo NH e la loro formula è MNH.

A seguito della prima reazione che ha portato alla formazione del Li₃NH₄ (nel 1910) lo studio delle ammidi ha conosciuto un grande sviluppo. Nel 2002 il composto Li₃N è stato studiato nel campo dell'immagazzinamento dell'idrogeno (Chen *et al.* [15]) risultando un ottimo capacitore. La reazione di produzione del composto si divide in due step:



All'interno di questo lavoro si afferma che teoricamente l'ammontare di idrogeno immagazzinato è pari a 10.4wt%. Purtroppo però soltanto la seconda parte della reazione è reversibile in condizioni di pressione e temperatura praticabili, e questa rilascia soltanto il 5.2wt%. Grazie all'eliminazione del composto extra, LiH (terza reazione), si raggiunge un rilascio del 6.5wt%.

³Per approfondimenti vedi Lappard *et al.* (2009), [28]

2.5. Esempi di sistemi allo stato solido per l'immagazzinamento di idrogeno

I composti ammidi e immidi oltre ad avere un'elevata capacità di accumulo possono essere prodotti facilmente e a basso costo. Naturalmente c'è bisogno di migliorare ulteriormente le capacità di questi composti, per questo motivo sono attualmente in corso numerosi progetti [15], riguardanti soprattutto l'effetto di catalizzatori, per migliorare la loro cinetica dei fenomeni di assorbimento e desorbimento.

2.5.4 L'idruro di magnesio

Sebbene l'idruro di magnesio sia stato scoperto nel XIX secolo, i suoi parametri termodinamici sono stati riportati soltanto nel 1955 a cura di Ellinger *et al.* [29].

Il composto Mg-H è stato uno dei più studiati negli ultimi decenni grazie alla sua elevata capacità di immagazzinamento dell'idrogeno ed al suo basso costo di produzione. L'interesse nato nei confronti di questo composto è stato alimentato anche da altre qualità, quali la resistenza termica, la reversibilità e la riciclabilità. Il MgH_2 è caratterizzato dal più alto tasso di contenuto energetico reversibile tra tutti gli idruri metallici, pari a $9 \text{ MJ/kg}_{\text{Mg}}$ e da una capacità gravimetrica teorica di $7.7\text{wt}\%$ [30].

Il diagramma di fase binario del composto Mg-H, riportato in figura (2.8), è piuttosto semplice: per pressioni ragionevoli di H esistono due fasi idruro all'equilibrio con il magnesio, la $\beta\text{-MgH}_2$ e la meno frequente $\gamma\text{-MgH}_2$ ⁴.

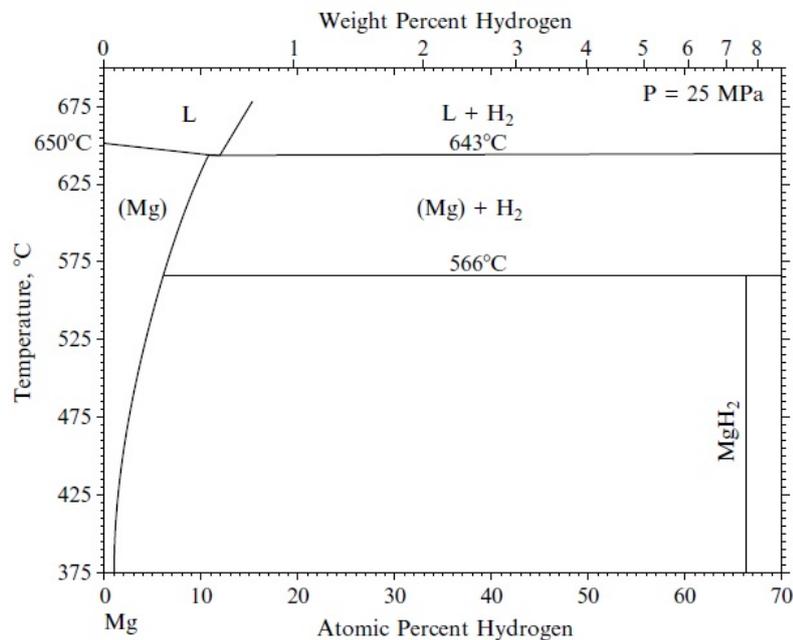


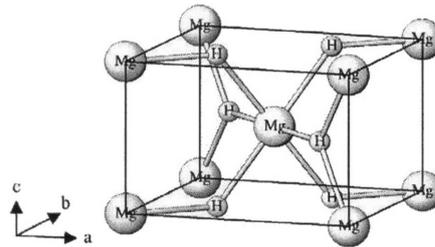
Figura 2.8: Diagramma di fase per del composto binario Mg-H.

La fase del magnesio puro è caratterizzata da una struttura cristallina esagonale *hcp*, mentre la sua fase idrurata ha una struttura cristallina tetragonale (tabella (2.11) e figura (2.9)).

⁴Durante questo lavoro di tesi, ogni qualvolta si fa riferimento alla fase idrurata del magnesio verrà considerata la sola fase β ; per comodità tale suffisso verrà omesso salvo diversa necessità.

Tabella 2.11: Dati cristallografici della fase pura Mg e β -MgH₂[9].

Fase	Composizione at. % H	Gruppo spaziale	Prototipo
Mg	0-11	P6 ₃ /mmc	Mg
MgH ₂	66.7	P4 ₂ /mnm	Rutilo

**Figura 2.9:** Struttura cristallina dell'idruro di magnesio.

L'idruro di magnesio presenta purtroppo anche degli svantaggi non trascurabili per il suo impiego come sistema di immagazzinamento di idrogeno. I principali difetti di questo sistema sono l'elevata temperatura a cui avviene la deidrogenazione, l'alta stabilità termodinamica, la cinetica di reazione molto lenta e l'elevata reattività con l'ossigeno.

Le reazioni di desorbimento avvengono a temperature troppo elevate, comprese tra i 300 ed i 400°C, non praticabili per un utilizzo industriale.

L'entalpia di formazione del sistema, pari a $\Delta H^{300^\circ} = -74 \text{ kJmol}^{-1}_{\text{H}_2}$, è responsabile dell'elevata stabilità della fase idrurata; inoltre essendo l'idrurazione una reazione esotermica, se venissero soddisfatti i requisiti imposti dal DoE (tabella (1.1)), bisognerebbe rimuovere il calore generato con una potenza di 925 kW [31], il che richiederebbe un procedimento non sostenibile dal settore automobilistico.

Negli ultimi anni sono stati effettuati numerosi studi per riuscire a migliorare le qualità del MgH₂ e limitarne i difetti. Le strade da percorrere per diminuire le temperature di lavoro e velocizzare la cinetica di assorbimento/desorbimento sono due: agire sulle dimensioni della microstruttura dell'idruro e aggiungere dei catalizzatori nel composto.

2.6 Effetti di scala e catalizzatori

Come è stato più volte accennato all'interno di questo capitolo, l'ottimizzazione degli idruri per l'immagazzinamento dell'idrogeno (in particolare del MgH₂, su cui è focalizzato questo lavoro di tesi) può essere ottenuta velocizzando la cinetica di assorbimento/desorbimento del H₂ e minimizzando il deterioramento del composto durante i cicli di idrogenazione.

La prima modifica che ha portato un netto miglioramento delle prestazioni dei sistemi M-H è stata la riduzione di scala. La conoscenza del fatto che le proprietà dei metalli *bulk* e quelle dei metalli nanocristallini sono molto diverse tra loro ha portato al naturale studio dello stesso fenomeno nei metallo idruri. La nanostruttura affronta uno dei problemi principali delle cinetiche di

2.6. Effetti di scala e catalizzatori

assorbimento dell'idrogeno: la diffusione del H_2 all'interno del materiale per la formazione dell'idruro. Sebbene ogni sistema abbia bisogno di un'analisi dettagliata del fenomeno, in generale (sia nel caso in cui l'idrogeno è immagazzinato interstizialmente sia quando forma complessi legami chimici) la cinetica di assorbimento e desorbimento subisce un miglioramento di svariati ordini di grandezza con la diminuzione delle dimensioni delle particelle metalliche.

Per definizione un sistema nanostrutturato è costituito da grani di dimensioni inferiori ai 100 nm. Sistemi costituiti da nanoparticelle sono caratterizzati da un elevato rapporto superficie/volume: il considerevole aumento di superficie libera in contatto con il gas molecolare rispetto a quella del materiale *bulk* favorisce la diffusione dell'idrogeno all'interno del sistema.

L'effetto provocato dalla nanoscala è ben evidente sperimentalmente in numerosi composti, tra cui il FeTi [32] ed il Mg. In figura (2.10) sono riportate alcune

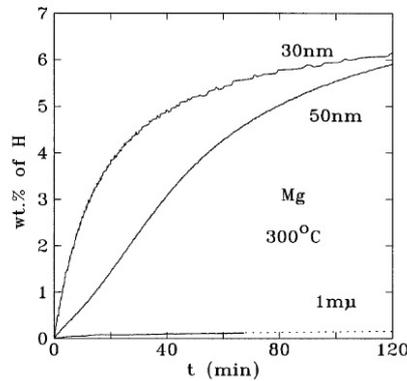


Figura 2.10: Effetto delle dimensioni delle particelle sull'assorbimento dell'idrogeno a 300°C per il magnesio ottenuto tramite macinazione meccanica.

cinetiche di assorbimento del magnesio ottenute a 300°C per diverse dimensioni delle particelle [33]. Come si può vedere dal grafico il sistema nanostrutturato presenta oltre ad un aumento della capacità di storage anche una netta velocizzazione del processo con il diminuire delle dimensioni delle particelle.

Esistono diverse tecniche per ottenere sistemi nanostrutturati, la più utilizzata è la macinazione meccanica, *ball milling*⁵, in cui le polveri dell'elemento, chiuse in contenitori, vengono macinate attraverso dei moti vibrazionali lungo tre direzioni perpendicolari (figura (2.11)). Oltre a questa tecnica ve ne sono altre altrettanto efficaci, come il *reactive ball milling* [35], la *spark discharge generation* [36], lo *sputtering* per la creazione di film sottili e la *inert gas condensation*, IGC (tecnica usata durante il presente lavoro di tesi e di cui parleremo più approfonditamente nel prossimo capitolo).

Riuscire a sviluppare un sistema nanostrutturato può quindi costituire un primo passo importante per l'uso di un metallo idruro in ambito pratico. La tecnica è semplice ed estremamente efficace, inoltre ha lo straordinario vantaggio di poter

⁵Per approfondimenti T.P. Yadav *et al.* [34]

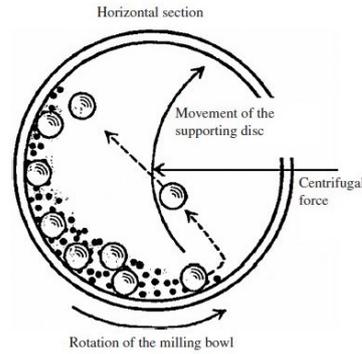


Figura 2.11: Schema della tecnica del *ball milling*

essere facilmente combinata con altre tecniche per migliorare ulteriormente il sistema.

Un altro importante fattore per il miglioramento delle cinetiche di assorbimento degli idruri metallici è la catalisi. La ricerca del giusto catalizzatore per un dato sistema non è scontata: un catalizzatore efficace è capace di migliorare significativamente le proprietà del composto anche se aggiunto in piccole quantità. Nonostante siano stati effettuati numerosi studi sull'effetto catalitico di un terzo elemento aggiunto nel composto (tipicamente un metallo di transizione o un particolare ossido di transizione), ad oggi il meccanismo della catalisi non è stato ancora compreso completamente. Sebbene per definizione il catalizzatore sia l'elemento che si occupa dell'abbassamento della barriera energetica per la dissociazione delle molecole del gas alla superficie del sistema, questo può anche velocizzare la cinetica agendo su altri fattori che condizionano il rate complessivo di assorbimento. La presenza del catalizzatore può limitare il fenomeno di agglomerazione della nanoparticelle mantenendo elevato il loro rapporto superficie/volume, aumentando così la capacità di penetrazione dell'idrogeno attraverso la superficie; inoltre, grazie alla nuova struttura cristallina dovuta alla sua presenza, il catalizzatore provoca un aumento del rate di diffusione di idrogeno nel bulk attraverso l'idruro già formato.

Dato che il catalizzatore non partecipa attivamente all'immagazzinamento dell'idrogeno, la quantità introdotta nel composto deve essere la minore possibile ed il metallo deve essere molto leggero al fine di limitare la riduzione della capacità gravimetrica complessiva di storage. L'efficienza del catalizzatore, inoltre, dipende fortemente dal grado di dispersione, per questo motivo spesso vengono utilizzati sistemi che coinvolgono soluzioni acquose o solventi. Nel nostro caso però i sistemi per l'immagazzinamento di idrogeno sono allo stato solido, per cui ci troviamo davanti ad un'ulteriore sfida, quella tecnologica.

Il vantaggio di lavorare con sistemi allo stato solido risiede nella possibilità di usare la catalisi in combinazione con la nanostruttura dell'idruro. Secondo alcuni [33] l'utilizzo di particelle catalitiche dell'ordine del nanometro permette il raggiungimento della migliore efficienza del sistema. I metalli che hanno manifestato le migliori capacità catalitiche per gli idruri sono: Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Pd.

2.6. Effetti di scala e catalizzatori

Uno dei vari miglioramenti introdotto dall'uso di catalizzatori riguarda l'eliminazione dell'attivazione del sistema. Questo fenomeno si può vedere chiaramente analizzando il sistema FeTi. Il composto FeTi manifesta ottime prestazioni già alla temperatura ambiente, purtroppo però prima di poter osservare alcun tipo di fenomeno ha bisogno di essere attivato attraverso una serie di *annealing* a temperature di circa 400°C⁶. È stato però osservato [33] che l'aggiunta nel sistema di nanoparticelle catalizzatrici di palladio provoca l'eliminazione della barriera di attivazione, permettendo al composto di assorbire idrogeno immediatamente già alla temperatura ambiente.

Un altro progresso ottenuto grazie ai catalizzatori è l'abbassamento della temperatura di desorbimento di alcuni sistemi: prendiamo in esame il composto MgH₂. In figura (2.12) sono riportati i risultati ottenuti da Hanada *et al.* [37] riguar-

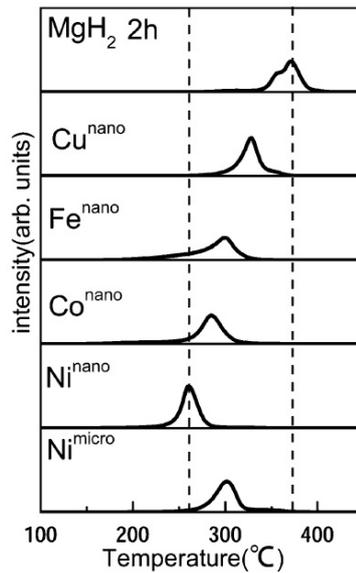


Figura 2.12: *Thermal desorption mass spectroscopy TDMS di idrogeno per MgH₂ puro macinato per 2 ore e MgH₂ catalizzato con 1 mol di Cu^{nano}, Fe^{nano}, Co^{nano} e Ni^{nano} macinato per 2 ore a 400 rpm sotto flusso di He senza pressione parziale di idrogeno. In figura è mostrato il confronto tra i profili di TDMS per lo MgH₂ con 1 mol di Ni^{micro} e quello con 1 mol di Ni^{nano} ottenuti sotto le stesse condizioni di lavoro [37].*

danti la variazione della temperatura di desorbimento del sistema, per MgH₂ puro non catalizzato e MgH₂ catalizzato con 1 mol di nanoparticelle di Fe, Co, Ni e Cu preparato con la tecnica del *reactive ball milling* per 2 ore (in cui le polveri vengono millate sotto una pressione di idrogeno, in questo caso pari a 1 MPa). Come si può vedere tutti i composti con le nanoparticelle catalizzatrici mostrano proprietà di desorbimento migliori rispetto a quelle dell'idruro di magnesio puro: i picchi si trovano a temperature più basse e la quantità di idrogeno desorbito fino a 450°C è molto vicina a quella del MgH₂ puro (circa 7wt%), grazie al fatto che è stata introdotta solo una piccola quantità di catalizzatori. Il composto che presenta le migliori proprietà di desorbimento è l'idruro

⁶lo stesso procedimento di attivazione è inoltre necessario tutte le volte in cui il sistema viene a contatto con l'aria.

di magnesio con nanoparticelle di nickel, la cui temperatura di desorbimento (260°C) è circa 100°C inferiore rispetto a quella dello MgH_2 puro. Ricordando quanto detto della possibilità di combinare più tecniche per ottenere risultati più performanti, nella parte bassa della figura (2.12) è proposto il confronto del *Thermal desorption mass spettroscopy* TDMS tra due composti caratterizzati dalla presenza di particelle catalizzatrici di Ni che differiscono unicamente per dimensioni, nanometriche in un caso e micrometriche nell'altro. Come è evidente il primo caso presenta le caratteristiche migliori sia in termini di temperatura che in termini di intensità del picco.

L'unione della catalisi e la riduzione delle dimensioni del sistema ha migliorato incredibilmente le proprietà di assorbimento/desorbimento degli idruri metallici, rendendone l'uso nel settore industriale sempre più prossimo. Come è stato già detto le tecniche di *mechanical alloying* hanno reso l'introduzione dei catalizzatori nei sistemi M-H molto più semplice andando ad aumentare il rate di inter-diffusione.

Le reazioni allo stato solido nanometriche hanno quindi offerto una nuova e promettente area di ricerca basata non solo sul miglioramento (come abbiamo visto) di sistemi già noti, ma addirittura sulla creazione di nuovi composti che altrimenti non sarebbero potuti essere formati, in quanto fuori dall'equilibrio termodinamico, chiamati per questo *metastabili*.

2.7 Il sistema Magnesio-Titanio

Come riportato nella sezione (2.5.4) il sistema MgH_2 nonostante sia caratterizzato da un'elevata capacità di immagazzinamento ($\sim 7.7\text{wt}\%$) purtroppo presenta un rate di desorbimento molto lento che rende il suo uso in ambito pratico molto difficile. Notten *et al.* hanno mostrato che l'uso dello scandio (Sc) come catalizzatore migliora fortemente le cinetiche di assorbimento/desorbimento del MgH_2 lasciando elevata la capacità reversibile (prendendo in considerazione il composto $\text{Mg}_{0.80}\text{Sc}_{0.20}$ la capacità è pari al $5.5\text{wt}\%_{\text{H}}$) [38]. A causa del costo elevato dello scandio però l'utilizzo su larga scala di questo composto è proibitivo. È stato quindi necessario trovare un sostituto con caratteristiche simili allo ScH_2 , in particolare che formasse un di-idruro con la struttura tipica della fluorite, in quanto questa proprietà è la responsabile dell'aumento del rate di diffusione rispetto alla struttura del rutilo tipica del MgH_2 . Attraverso degli studi preliminari è stato scoperto che il miglior sostituto tra i possibili metalli di transizione è il titanio, che forma un composto non stechiometrico, $\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$, caratterizzato da una capacità di storage pari a $\sim 6.5\text{wt}\%$ [39]. Il problema principale legato all'utilizzo di questo catalizzatore è il fatto che Ti e Mg risultano avere un bassissimo livello di solubilità, anche alle alte temperature (in figura (2.13) è riportato il diagramma di fase del composto Mg-Ti). Inoltre la temperatura di fusione del Ti (1668°C) è maggiore rispetto a quella di ebollizione del Mg (1090°C), per cui le comuni tecniche metallurgiche, anche quelle che prevedono la miscelazione in fase liquida seguita da un rapido raffreddamento, non sono capaci di alligare questi due elementi. Il fatto che Ti e Mg abbiano solubilità praticamente nulla

2.7. Il sistema Magnesio-Titanio

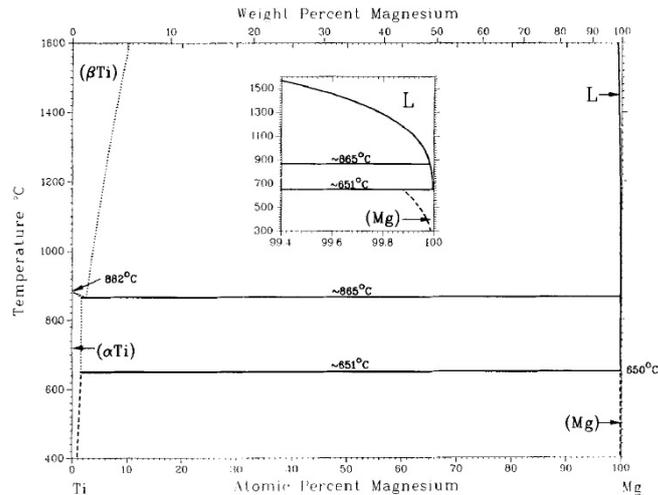


Figura 2.13: Diagramma di fase del composto Ti-Mg [40].

secondo la termodinamica all'equilibrio, sembra contraddire i criteri di solubilità di *Hume-Rothery* [41]:

1. gli elementi hanno la stessa struttura (hcp);
2. le elettronegatività sono simili;
3. i raggi atomici differiscono solo per il 10%.

La differenza che rende immiscibili i due elementi è da ricercare nella valenza: il titanio è tetravalente mentre il magnesio è bivalente; inoltre studiando i volumi molari si nota che quello del Mg (14.00 cm^3) supera quello del titanio (10.64 cm^3) del 30%.

La soluzione a questo problema, come abbiamo accennato nella sezione precedente, è stata l'introduzione delle tecniche di *mechanical alloy*. Sun e Froes hanno raggiunto una solubilità del Mg nel Ti pari al 24 at.% [42], mentre Liang e Schulz hanno trovato una solubilità del Ti nel Mg di circa il 12.5 at% [43].

Date le ottime qualità del nanocomposto Mg-Ti sia dal punto di vista termodinamico che cinetico e grazie alle innovative tecniche di crescita, molti studiosi si sono interessati a questo composto. In letteratura si trovano molte informazioni riguardo alla crescita e alla caratterizzazione del Mg-Ti-H ottenuto con diverse tecniche, le più diffuse sono la ball-milling e la reactive ball-milling [35], ma tra le più promettenti vi sono quelle che prevedono la crescita in ambiente inerte [36].

Nei prossimi capitoli sono illustrate le tecniche di sintesi in gas inerte e di caratterizzazione utilizzate per lo studio del composto nanostrutturato Mg-Ti per lo storage allo stato solido di idrogeno, durante il presente lavoro di tesi.

2.7. Il sistema Magnesio-Titanio

Sintesi dei campioni: Condensazione in gas inerte

3.1 Principio di funzionamento

Come affermato nel capitolo precedente, il composto Mg-Ti essendo metastabile non può essere sintetizzato con le tecniche tradizionali di crescita delle leghe. La tecnica utilizzata durante questo lavoro di tesi per la sintesi dei campioni nanostrutturati è la condensazione in gas inerte (già menzionata nella sezione (2.6)).

Tipicamente le tecniche per la sintesi di nanoparticelle vengono raggruppate in due categorie, che si distinguono per il differente approccio di fonte al problema della riduzione di scala:

- le *top-down* dove il materiale bulk viene suddiviso in parti sempre più piccole;
- le *bottom-up* dove le nanoparticelle vengono formate partendo da precursori atomici o molecolari.

La tecnica IGC rientra nella seconda categoria e rappresenta un valido e diffuso metodo per la crescita di nanoparticelle. La prima apparizione in letteratura di questa tecnica risale al 1930 a cura di H.C. Burger e P.H. Van Cittert [44] ed il suo largo utilizzo nel corso dei decenni successivi ne ha portato il miglioramento. Il funzionamento è concettualmente molto semplice. Il materiale desiderato viene scaldato velocemente in condizioni di quasi-equilibrio [44] all'interno di un crogiolo fino a raggiungere una pressione di vapore sufficientemente alta (tipicamente 14-3 mbar); successivamente il vapore viene allontanato velocemente dalla sorgente di calore attraverso un flusso direzionato di gas inerte (tipicamente Ar o He), in modo da indirizzarlo verso la superficie di raccoglimento, tenuta tipicamente a temperatura più bassa (in alcuni casi questa viene raffreddata con dell'azoto liquido). La diffusione del vapore verso una zona più fredda dell'apparato provoca una diminuzione della pressione parziale, accentuata dalla cessione

di energia cinetica da parte delle particelle di vapore al flusso di gas mentre sono in volo (il fenomeno viene enfatizzato nel caso in cui si utilizzi l'elio, caratterizzato da una elevata conducibilità termica). In questo modo si viene a creare una regione in cui il vapore si trova nello stato di sovrasaturazione.

La sintesi delle particelle avviene in volo per mezzo della nucleazione omogenea. In figura (3.1) è riportato uno schema dei vari processi che concorrono alla formazione delle particelle. Queste inizialmente, a causa del moto browniano

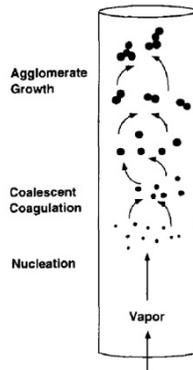


Figura 3.1: Schema di formazione delle particelle con la tecnica IGC.

e della temperatura, subiscono fenomeni di coalescenza; con il diminuire della temperatura e l'aumentare delle dimensioni delle singole particelle, la loro mobilità diminuisce ed al posto della coalescenza si assiste ad un nuovo fenomeno, quello dell'agglomerazione. In questo caso si ha la formazione di aggregati di particelle più o meno estesi e, in genere, poco densi. Una volta giunte sul substrato, le particelle si trovano nuovamente nella fase solida in modo tale da non subire ulteriori fenomeni di agglomerazione che porterebbero alla perdita delle peculiari caratteristiche delle nanoparticelle.

Nel 1894 Birringer e Gleiter proposero una modifica all'apparato che consentisse la raccolta delle polveri direttamente in camera senza l'esposizione all'aria [45] (questa verrà descritta nella sezione (3.2)).

3.1.1 La nucleazione omogenea

Quando si ha la formazione di una nuova fase in una regione caratterizzata dall'assenza di difetti o impurità, si parla di nucleazione omogenea.

Per le trasformazioni di fase discontinue, come nel nostro caso, possiamo suddividere il processo di nucleazione in quattro fasi, (figura (3.2)):

Stage I il periodo di incubazione, in cui la matrice della fase è metastabile e vengono continuamente formate e decomposte delle piccole strutture chiamate embrioni. Con il trascorrere del tempo la distribuzione dei *clusters*

3.1. Principio di funzionamento

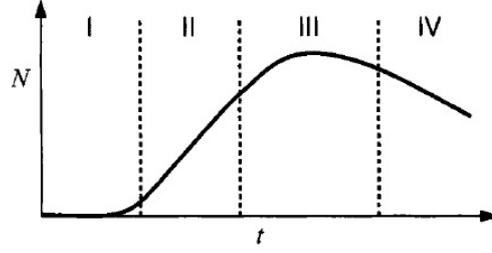


Figura 3.2: Numero di particelle formate durante una trasformazione discontinua, N , in funzione del tempo e a temperatura costante.

evolve producendo embrioni via via più grandi e più stabili, fino a quando non si vengono a formare delle vere e proprie particelle;

Stage II il regime *quasi-steady-state nucleation*, in cui nuclei stabili vengono formati con un rate costante;

Stage III in questo stadio il rate di formazione diminuisce, in quanto il numero di particelle formate nel sistema diventa quasi costante (solitamente è dovuto ad una diminuzione della condizione di sovrasaturazione);

Stage IV l'ultimo stadio, in cui la produzione di nuove particelle cessa e si assiste all'agglomerazione di particelle già formate, portando ad una diminuzione del numero di particelle totali nel sistema.

Prendendo in esame il modello classico [46], l'energia totale delle particelle nella nuova fase si può separare in due termini: uno di energia libera di bulk ed uno di energia libera di interfaccia. La variazione di energia dovuta alla formazione dei clusters, si può scrivere come:

$$\Delta G_N = \Delta G_N^{bulk} + \Delta G_N^{interfaccia} = N(\mu^\beta - \mu^\alpha) + \eta N^{2/3} \gamma \quad (3.1)$$

dove N è il numero di atomi in un cluster, μ^β e μ^α sono i potenziali chimici del bulk nella fase β e in quella α , η è il fattore di forma e γ è l'energia dell'interfaccia per unità di area. In questo caso l'energia di interfaccia viene considerata isotropica: la configurazione che minimizza la sua energia è quella di forma sferica, per cui si ha $\eta = (36\pi)^{1/3} \Omega^{2/3}$. Inoltre, sempre all'interno di questa approssimazione, γ viene considerato uguale a quello di una superficie piatta e larga di una interfaccia α/β .

Quando l'energia di interfaccia dipende dall'inclinazione dell'interfaccia stessa, γ è da considerarsi anisotropo e l'equazione (3.1) non è più valida. In questo caso la forma che minimizza l'energia di superficie dei clusters è quella definita dalle forme di *Wulff* (in figura (3.3) ne è riportato qualche esempio). Queste possono essere completamente sfaccettate oppure possono alternare parti sfaccettate ad altre più lisce. Il termine di energia di interfaccia dell'equazione (3.1) viene quindi modificato come:

$$\Delta G_N^{interfaccia} = \sum_i \gamma_i A_i = N^{2/3} \sum_i \gamma_i \eta_i \quad (3.2)$$

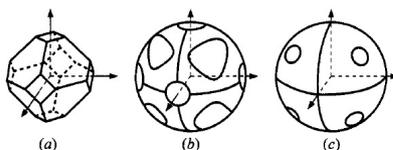


Figura 3.3: Esempi di forme di Wulff; queste sono state calcolate per la nucleazione omogenea di una fase fcc.

dove la somma viene fatta su tutte le aree discrete A_i , γ_i è l'energia per unità di area dell'area i -esima e η_i è il fattore di forma dell'area i -esima.

Nell'equazione (3.1) il termine di energia di bulk fornisce un contributo negativo all'energia totale; dato che il termine di energia di interfaccia aumenta con

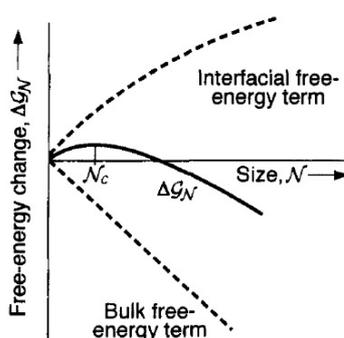


Figura 3.4: Andamento dell'energia libera ΔG_N di un sistema non all'equilibrio in funzione del numero di atomi di cui è composto un cluster. Le linee tratteggiate mostrano i due contributi separati dell'energia di interfaccia e del termine di bulk.

l'aumentare della size del cluster, la variazione dell'energia libera durante la trasformazione è caratterizzata dalla presenza di un massimo, come si può vedere in figura (3.4). Questo aumento di ΔG_N agisce come una barriera alla formazione di clusters stabili: affinché avvenga la nucleazione, i piccoli embrioni devono affrontare questa barriera energetica e aumentare le proprie dimensioni fino a superare il punto di massimo prima di poter diminuire la loro energia libera. Il valore di ΔG_N massimo e del relativo N_c prendono il nome rispettivamente di energia libera critica e size critica del cluster. I valori di queste quantità vengono calcolati ponendo la condizione $d\Delta G_N/dN = 0$, per cui nel caso isotropico si ha:

$$N_c = -\frac{8}{27} \left(\frac{\eta\gamma}{\mu^\beta - \mu^\alpha} \right)^3 \quad (3.3)$$

$$\Delta G_N = \frac{1}{3} \eta\gamma N_c^{2/3} \quad (3.4)$$

Il modello classico è un'ovvia approssimazione del fenomeno della nucleazione omogenea, valido nel caso in cui l'energia di bulk e quella di interfaccia possano essere considerate come separate l'una dall'altra, ma permette comunque di riprodurre le principali caratteristiche di alcuni sistemi selezionati.

3.2. Apparato sperimentale

3.2 Apparato sperimentale

In figura (3.5) è riportato uno schema dell'apparato sperimentale usato durante questo lavoro di tesi per la sintesi dei campioni. Il sistema è composto da due

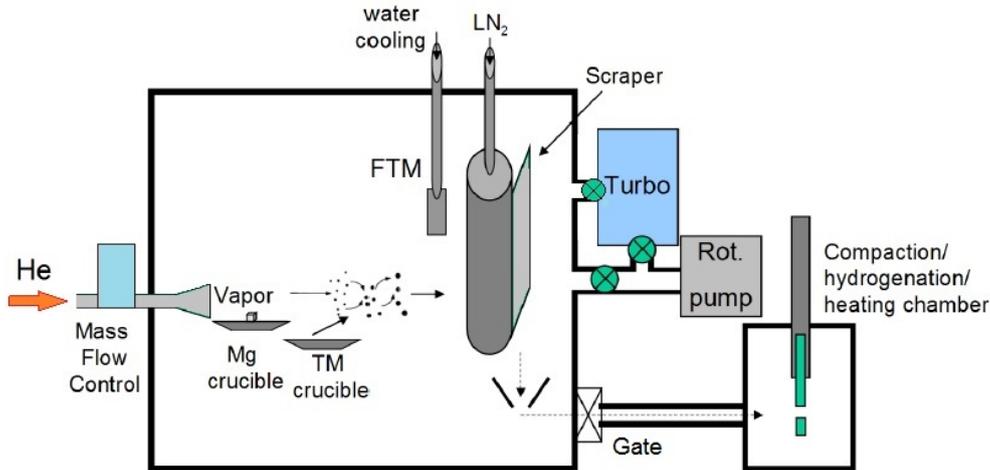


Figura 3.5: Schema dell'apparato sperimentale IGC per la sintesi di nanoparticelle.

camere cilindriche in acciaio inox *Thermionics NANO-A-2L-2-S*, poste in comunicazione grazie ad una valvola di *gate*.

La camera principale, più grande della seconda, è alta 69 cm ed ha un diametro di 45 cm (immagine (3.6)). Questa è tenuta in condizioni di ultra alto vuoto ($P \simeq 10^{-8}$ Torr) grazie all'utilizzo di una pompa rotativa *Edwards E2M18* e una pompa turbomolecolare *Varian Turbo-V300HT*. Per il controllo della quantità di pressione nella camera, sono installati due sensori di pressione *Pirani*, di tipo Inverted Magnetron Gauge (IMG) *Varian*.

All'interno della camera vi sono due crogioli in tungsteno, un materiale altofondente, all'interno dei quali vengono posti gli elementi da evaporare (immagine (3.7)). Questi vengono scaldati per effetto *Joule*, grazie al collegamento di ciascuno con una coppia di elettrodi in rame, alimentati da due generatori di corrente *Thermoionics HCPS8* a bassa tensione (~ 1 V), capaci di erogare intensità di corrente pari a $I_{eff} \simeq 500$ A. Per evitare l'eccessivo surriscaldamento degli elettrodi e della camera stessa, questi sono collegati ad un sistema di raffreddamento esterno ad acqua.

Come visibile nell'immagine precedente, per poter diffondere in modo omogeneo le particelle evaporate dai crogioli e per poterle direzionare sul punto di raccolta, è installata una bocchetta direttrice del gas inerte, nel nostro caso elio, a forma di cono rovesciato. Questa è collegata ad un controllore di flusso, *EL-FLOW select F201CV* della ditta *Bronkhorst Hi-Tec*, interfacciato ad un computer che permette di monitorare il gas in ingresso nella camera e di impostare il flusso in base alle esigenze sperimentali.

Collegato alla camera attraverso una valvola a *gate* è installato anche uno spet-

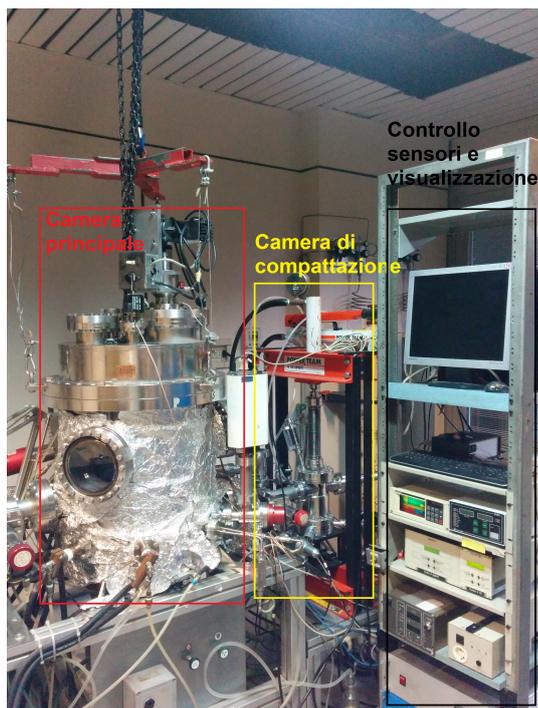


Figura 3.6: Fotografia dell'apparato IGC.



Figura 3.7: Foto dei crogioli fissati agli elettrodi, contenuti magnesio e titanio, e della bocchetta direttrice del gas inerte.

trometro di massa *Pfeiffer-Vacuum Prisma QMS200* (*Quadrupole Mass Spectrometer*) usato per un'analisi qualitativa dei gas residui presenti in regime di ultra alto vuoto.

Ad una decina di centimetri di distanza dai crogioli è posto il sito di raccolta (immagine (3.8)); questo è composto da un cilindro (diametro= 150 mm, altezza= 305 mm) in acciaio, ancorato al coperchio della camera e libero di ruotare sul proprio asse. Il cilindro all'interno è cavo per poterlo riempire di azoto liquido (LN₂), in modo da aumentare l'efficienza di raccolta grazie alla formazione di moti convettivi dai crogioli caldi al cilindro freddo.

La quantità di materiale depositato viene costantemente monitorata mediante una bilancia al quarzo, *Edwards Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000*, posta in vicinanza del cilindro; anche questa è raffreddata da un circuito esterno ad acqua per limitare le variazioni di temperatura alle quali è molto sensibile.

La raccolta delle polveri avviene per mezzo di una lama di bronzo che può essere fatta aderire alla superficie del cilindro in modo da grattare le polveri qui depositate. In prossimità del cilindro ed al di sotto della lama (immagine (3.8))

3.2. Apparato sperimentale



Figura 3.8: Foto del cilindro di raccolta. Le strisce più scure sono resti di polveri evaporate che la lama non è riuscita a raccogliere.

è posto un imbuto che permette di incanalare le polveri “grattate”.

La seconda camera, detta “di compattazione”, ha un volume molto più ridotto e, come già detto, è collegata alla principale da una valvola di *gate*. Attraverso questo passaggio è possibile trasferire il materiale raccolto da una camera all'altra grazie al posizionamento sotto l'imbuto di una coppetta, controllato manualmente dall'operatore per mezzo di una guida magnetica. All'interno della camera le polveri possono venire raccolte in una provetta montata direttamente sotto di essa, oppure possono essere compattate grazie ad un pistone, attaccato ad una pressa idraulica manuale *SPX Power Team 100TON*.

La camera è dotata di un sistema di pompaggio indipendente, costituito da una pompa rotativa, come quella della camera principale, ed una pompa turbomolecolare *Varian TURBO-V70* montata in serie. Anche in questo caso la pressione in camera viene misurata attraverso dei sensori di pressione *Pirani* ed *Inverted Magnetron Gauge* (IMG).

La camera inoltre possiede un'entrata per far affluire al suo interno un gas, in questo caso H_2 . L'idrogenazione del campione viene effettuata mettendo la camera di compattazione in pressione di idrogeno (~ 100 Torr) e riscaldando le polveri attraverso l'effetto *Joule* prodotto da un filo resistivo ($R = 4\Omega$) collegato ad un alimentatore ed avvolto intorno alla provetta (immagine (3.9)).

Tutti i segnali analogici raccolti dal sistema vengono monitorati da PC per mezzo di un software, realizzato appositamente per questo apparato sperimentale, nell'ambiente di sviluppo LabVIEW¹.

¹per informazioni visitare <http://www.ni.com/download-labview/i/>

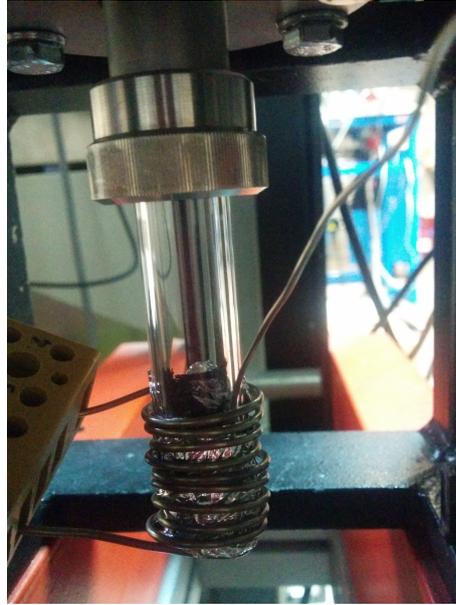


Figura 3.9

3.3 Sintesi dei campioni

Nel corso di questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati undici campioni Mg-Ti. Per la realizzazione di questi campioni, fatta eccezione per uno (la cui variazione sul procedimento verrà discussa tra poco), i crogioli sono stati caricati rispettivamente con magnesio, ricavato da un target usato tipicamente per lo sputtering, e con titanio in polvere di tipo commerciale, *Alfa Aesar 41545 99.9% 150 mesh*. Prima di ogni evaporazione, per assicurare un elevato livello di purezza dei campioni, la camera è stata posta in condizioni di alto vuoto, raggiungendo una pressione di $\sim 10^{-7}$ Torr grazie ad un pompaggio continuo di almeno 24 h. Durante questa fase preliminare si è proceduto inoltre con la fusione del titanio, in modo tale da far aumentare il contatto termico tra il materiale ed il crogiolo ($I_{fusioneTi} \simeq 320$ A), e con il degassamento della vaschetta di magnesio ($I_{degMg} \simeq 75$ A per 10 minuti). Nel caso del Mg non è stato necessario effettuare la fusione in quanto esso sublima già a basse correnti in presenza di flusso di He. Contemporaneamente si è provveduto a monitorare la composizione atmosfera in camera grazie all'uso dello spettrometro di massa; questo ha manifestato la presenza preponderante di H₂O (superiore al 90%), dovuta principalmente al desorbimento delle pareti interne della camera, seguita tipicamente da quella di N₂/CO₂, idrogeno molecolare e argon.

Successivamente è stato fatto entrare l'elio all'interno della camera. Attraverso l'interfaccia LabVIEW è stata impostata una pressione di He di circa 2 Torr ed un flusso² di $7ml_n/s$. La pressione è stata mantenuta quasi costante attraverso la regolazione manuale della valvola fine posta tra la camera e la pompa rotativa. Terminate le operazioni preliminari è stato possibile procedere con l'evaporazione. Controllando costantemente il rate fornito dalla bilancia al quarzo posta in

²il flusso viene misurato in millilitri normali, ml_n , dove per condizioni normali (P = 1 atm, T = 0°C) $1ml_n = 1ml$.

3.3. Sintesi dei campioni

prossimità del cilindro, sono state impostate manualmente le correnti di lavoro circolanti negli elettrodi dei crogioli tramite i relativi generatori di corrente, monitorate mediante il programma LabVIEW, per controllare la stabilità delle sorgenti. Durante tutto il processo, per una migliore adesione delle particelle sul sito di raccolta, il cilindro è stato messo in lenta rotazione attraverso un motore posto sopra il coperchio della camera, ed è stato fatto affluire dell'azoto liquido al suo interno (immagine (3.10)). Per evitare che l'afflusso di azoto liquido provocasse un brusco raffreddamento dei cuscinetti responsabili della rotazione del cilindro, causando l'entrata di aria all'interno della camera e quindi vanificando l'esperimento, è stato fatto fluire dell'argon nell'intercapedine che alloggia i suddetti cuscinetti e dall'esterno è stata posta una fonte di calore direzionata per scaldare la zona.

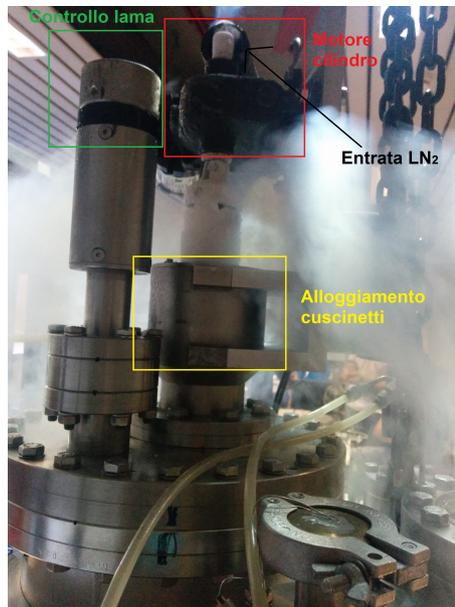


Figura 3.10: Fotografia della parte superiore della camera IGC durante l'immissione nel cilindro di LN₂.

Terminato il processo di evaporazione è stato chiuso il flusso di elio ed è stato rifatto velocemente il vuoto nella camera, in modo da raggiungere valori di pressione comparabili con la camera di compattazione ($\sim 10^{-6}$ Torr); a questo punto è stata aperta la valvola di gate ed è stata portata la vaschetta di raccoglimento sotto l'imbuto. Dopo aver recuperato le polveri grazie all'uso della lama, queste sono state portate in camera di compattazione e qui sono state idrogenate. Tutti i campioni hanno subito un'idrogenazione *in situ* ad una pressione di idrogeno $P_{H_2} \simeq 100$ Torr e sono stati scaldati per un'ora ad una temperatura di 164°C. Le polveri dei primi due campioni, dopo essere state idrogenate, hanno subito una compattazione da parte del pistone ad una pressione pari a 400 MPa. Gli altri campioni invece sono stati lasciati in forma di polvere per cui sono stati raccolti all'interno di una provetta di pyrex montata sotto la camera, al posto della flangia per la compattazione (immagine (3.11)).

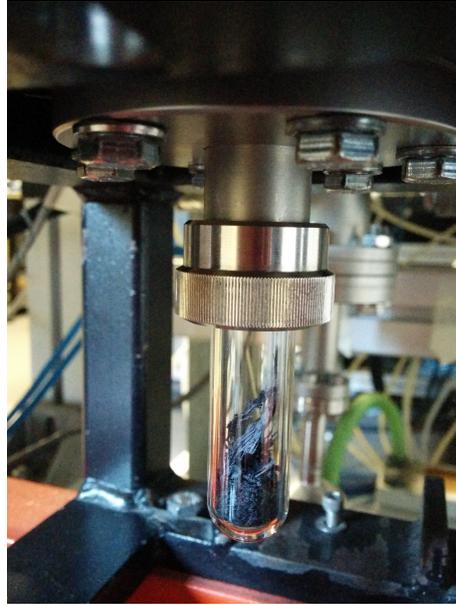


Figura 3.11: Foto delle polveri del campione MgTi116 raccolte nella provetta alloggiata sotto la camera di compattazione.

Per diminuire il più possibile il rischio di contaminazione del campione da parte dell'aria, e quindi impedire la formazione di uno strato di ossido, che come abbiamo detto in sezione (2.6) provoca un rallentamento della cinetica di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno, il trasferimento del campione è stato fatto anch'esso in gas inerte. Tutti i campioni sono stati prelevati dalla camera utilizzando una *glove-bag*, prodotta dalla ditta *Glas-Col*, contenente argon e sigillata alla base della camera di compattazione.

Prima dell'inserimento della *glove-bag* sotto la camera di compattazione, al suo interno sono stati inseriti tutti gli strumenti necessari per poter smontare il sito di raccolta ancorato sotto la camera, e quelli necessari a sigillare nuovamente il campione dopo che è stato estratto da essa. Una volta fatto fluire l'argon all'interno della sacca, in modo da espellere i residui di aria ivi presenti, si è proceduto con la raccolta dei campioni.

Come accennato all'inizio di questa sezione, la modalità di sintesi di un campione, identificato con la sigla MgTi104, è stata leggermente diversa da quella appena descritta. Data la necessità di invio del campione presso il centro universitario di Delft, per poter effettuare delle misure mediante metodi ottici³, invece di utilizzare come sito di raccolta la superficie del cilindro sono stati usati dei vetrini molto sottili (di area 15×15 mm). Tre vetrini sono stati applicati sul cilindro usando del grasso da vuoto a distanza di circa 120° l'uno dall'altro, in modo tale da esporre all'evaporazione solo il vetrino desiderato semplicemente ruotando il cilindro dall'esterno. Così facendo è stato possibile depositare su ciascun vetrino una quantità diversa di materiale, mantenendo il rate di evaporazione costante e controllando il tempo di esposizione alla sorgente. Durante questa evaporazione le correnti degli elettrodi sono state impostate a $I_{Mg}=88$

³per approfondimenti [47]

3.3. Sintesi dei campioni

A, $I_{\text{Ti}}=350$ A, in questo modo è stato raggiunto un rate di evaporazione quasi costante di circa $1.9 \text{ nm}_{\text{Mg}}/\text{min}^4$ con un flusso di He di $65 \text{ ml}_n/\text{min}$. Il primo vetrino è stato esposto alla sorgente di evaporazione per un tempo pari a 12 minuti, il secondo per 6 min ed il terzo per 1 min. Durante questo esperimento non è stato necessario l'uso dell'azoto liquido per il raffreddamento del cilindro. L'idrurazione del campione, in questo caso, è avvenuta semplicemente facendo entrare idrogeno nelle due camere ad una pressione di ~ 100 Torr. Sintomo dell'avvenuta reazione è stato l'abbassamento della pressione in camera, letto dai sensori Pirani. Successivamente, data l'impossibilità di prelevare i campioni in glove-bag, è stata fatta entrare aria in camera molto lentamente in modo tale da evitare una violenta reazione di ossidazione sulla superficie dei campioni e poi è stata aperta.

In tabella (3.1) sono riportate per ciascun campione le condizioni di sintesi.

Tabella 3.1: Elenco dei campioni sintetizzati con la tecnica IGC; per ciascun campione è riportata la corrente del Mg, del Ti, il rate di evaporazione (misurato con la bilancia impostata sulle proprietà del magnesio, data la sua leggerezza rispetto al Ti), il flusso di elio ed il tempo di evaporazione. I campioni contrassegnati dal simbolo \star hanno subito la compattazione, ed il campione contrassegnato con $*$ è stato depositato su tre vetrini.

Campione	I_{Mg} (A)	I_{Ti} (A)	Rate ($\text{nm}_{\text{Mg}}/\text{min}$)	Flusso He (ml_n/min)	Tempo (min)
MgTi104*	90	350	1.9	65	12+6+1
MgTi105 \star	90	355	2.4	7	50
MgTi106 \star	90	355	2.5	7	100
MgTi107	95-105	370-375	9	7	60
MgTi108	90	375	9.5	7	60
MgTi109	95	350	6	7	110
MgTi110	100	307-315	5.5	7	70
MgTi114	104-108	320-327	13	7	53
MgTi115	114-117	320-322	22	7	30
MgTi116	110-115	330-336	23	7	45
MgTi117	106	317	16	7	70

⁴il rate è quello totale, dovuto all'evaporazione sia del magnesio che del titanio. È riportato in unità di nm di Mg in quanto, essendo più leggero tra i due elementi, questo a permesso un controllo maggiore sul processo di sintesi.

3.3. Sintesi dei campioni

Caratterizzazione dei campioni

4.1 Studio morfologico: Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento capace di raccogliere informazioni sulla topografia e sulla composizione di oggetti di dimensioni nanometriche, attraverso la ricostruzione del segnale prodotto dall'interazione di un fascio di elettroni con il campione.

L'invenzione del SEM risale al 1937 ad opera di Von Ardenne [48], il quale aggiunse ad un microscopio elettronico a trasmissione delle bobine che permettevano la scansione del campione attraverso la deviazione del fascio da parte della forza di Lorentz. Il primo SEM moderno che incorpora la maggior parte delle caratteristiche degli strumenti odierni, capace di raggiungere una risoluzione di 5 nm su campioni solidi, è stato descritto da Zworykin. Dopo circa un ventennio di studi, nel 1965, Oatley ed il suo gruppo di ricerca, costruì il primo SEM disponibile in commercio chiamato *Cambridge Scientific Instruments Mark 1 'Stereoscan'*.

Il SEM è uno strumento di *mapping* piuttosto che di *imaging*, il campione viene investito da un fascio di elettroni direzionato e le radiazioni provenienti dall'interazione vengono raccolte e processate in modo da ottenere le informazioni ricercate. Lo strumento si può vedere composto da due parti: la colonna contenente il fascio, le ottiche elettroniche ed i rivelatori, e la console elettronica, costituita dal computer ed il quadro dei comandi.

In figura (4.1) è riportato un disegno schematico della colonna. La probe usata dal dispositivo può essere ad emissione di campo oppure può avere un'origine termoionica; in questo caso la sorgente è costituita da un filamento percorso da corrente, che per effetto termoionico dà origine ad un fascio di elettroni. I materiali usati per i filamenti sono altofondenti ed hanno un valore di pressione di vapore molto basso, per questo motivo tipicamente viene usato tungsteno oppure esaboruro di lantanio.

Gli elettroni così generati vengono accelerati all'interno della colonna dal campo elettrico che si forma tra il catodo, il filamento, e l'anodo, che può variare tra i 500 V e i 30 kV, raggiungendo energie comprese tra i 500 eV e i 30 keV.

4.1. Studio morfologico: Microscopia elettronica a scansione (SEM)

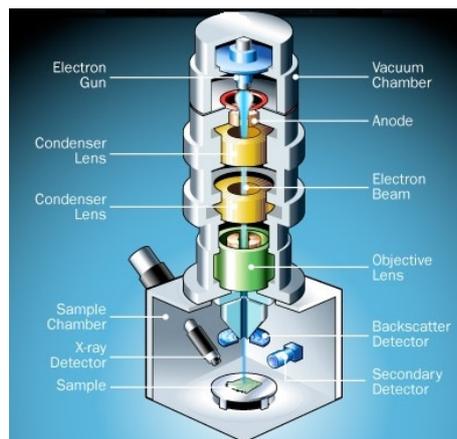


Figura 4.1: Schema della colonna di un microscopio a scansione elettronico.

Come visibile nella figura precedente, all'interno della colonna sono alloggiati anche le ottiche elettroniche, tipicamente di tipo elettromagnetico, che si occupano del foceggiamento del fascio, della sua messa a fuoco e della sua posizione (x,y); in questo modo il fascio risulta circoscritto in uno spot di circa 0.4 – 5 nm di diametro.

Il SEM permette di raccogliere ed analizzare tre tipi di segnali differenti:

- gli elettroni retrodiffusi;
- gli elettroni secondari;
- i raggi X.

In figura (4.2) è riportato uno schema della zona interessata nell'interazione tra il fascio ed i campione, dove sono riportati i tipi di segnali generati in base alla profondità raggiunta dalla probe.

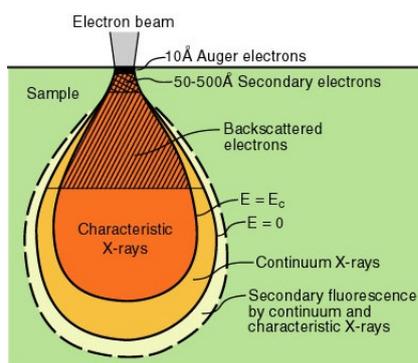


Figura 4.2: Schema del volume coinvolto nell'interazione tra fascio di elettroni e campione.

Gli **Elettroni retrodiffusi**, anche detti di *backscattering* (BSE) sono quelli caratterizzati da un'energia compresa tra i 50 eV e l'energia del fascio incidente. Questi elettroni non vengono emessi dal campione, bensì sono quelli del fascio incidente che, interagendo con esso, hanno subito una diffusione ad angoli di $\sim 180^\circ$. Il segnale proveniente dai BSE non è molto utilizzato a causa

4.1. Studio morfologico: Microscopia elettronica a scansione (SEM)

dell'elevata energia degli elettroni che rende molto difficile il loro indirizzamento verso il rivelatore; inoltre le immagini ottenute dal segnale sono difficili da interpretare in quanto non comprendono solamente informazioni sulla morfologia superficiale. Essendo il segnale dei BSE proporzionale al numero atomico della specie di cui è composto il campione, dato che l'intensità rilevata dipende da Z , è possibile distinguere qualitativamente, tramite un alto contrasto, zone del campione composte da atomi di elementi differenti. Essendo caratterizzati da energie molto alte, questi elettroni riescono a penetrare nel campione per circa $1\mu m$ (perdendo purtroppo in risoluzione spaziale, anch'essa di $1\mu m$) portando informazioni relative alla struttura più interna. A tal proposito un'informazione che solo i BSE possono dare è quella sulla struttura cristallina del campione: se la direzione del fascio incidente coincide con un'orientazione cristallografica del campione, si ottiene una maggiore penetrazione del fascio elettronico, per cui gli elettroni riescono più difficilmente a riemergere e di conseguenza l'intensità del segnale ne risulta attenuata; variando l'angolazione del fascio incidente rispetto al campione è quindi possibile risalire alla sua struttura cristallina.

Gli **Elettroni secondari** (SE), sono gli elettroni emessi dal campione a seguito dell'interazione dei suoi elettroni di valenza con il fascio incidente. Tipicamente hanno energie basse, < 50 eV, per cui gli elettroni che riescono ad emergere dal campione senza subire processi di ricombinazione sono quelli provenienti dallo strato superficiale, compreso tra i $3 - 10$ nm. Dagli SE quindi si ricavano informazioni legate alla morfologia superficiale, caratterizzate da una elevata risoluzione e più facili da interpretare rispetto a quelle ottenute dai BSE; per questo motivo lo studio al SEM del segnale proveniente dagli SE risulta essere il più diffuso. Dal punto di vista teorico gli elettroni secondari possono essere distinti in due categorie in base alla modalità di generazione ed alla conseguente fuga dal campione [48]. Gli elettroni identificati come quelli del primo tipo (SE1) sono quelli che vengono generati alla superficie del campione a seguito dell'interazione diretta tra il fascio primario e gli elettroni di valenza degli atomi; questi portano informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia superficiale. Gli elettroni secondari di secondo tipo (SE2), invece nascono dall'interazione tra un BSE, proveniente da una zona più profonda del campione, e gli elettroni di valenza; dato che i BSE possono aver raggiunto profondità fino ad $1\mu m$ e sono caratterizzati da alte energie, il segnale portato dagli SE2 è caratterizzato da una bassa risoluzione.

I **Raggi X** vengono generati dal diseccitamento degli atomi a seguito dell'e-sposizione al fascio di elettroni. La ionizzazione di un elettrone di *core* dà origine ad una lacuna che può essere riempita da un elettrone proveniente da una *shell* più esterna. La differenza di energia tra i due livelli coinvolti viene riemessa attraverso un raggio X (in figura (4.3) è rappresentato schematicamente questo processo). L'energia delle righe caratteristiche è determinata in modo univoco dal numero atomico. Il primo a trovare la relazione che lega queste due quantità fu Moseley, da cui deriva l'omonima legge:

$$E = A(Z - 1)^2 \quad (4.1)$$

4.1. Studio morfologico: Microscopia elettronica a scansione (SEM)

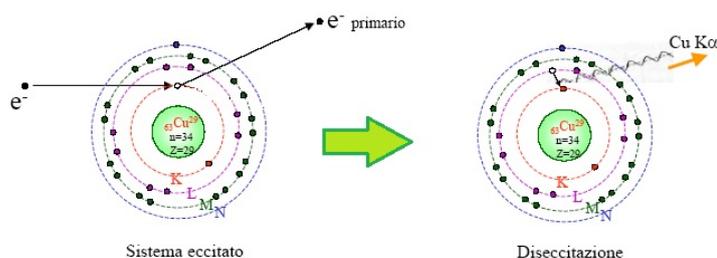


Figura 4.3: Schema della produzione di raggi X a seguito dell'eccitazione di un atomo di Rame.

dove E è l'energia del raggio X, A è una costante caratteristica della riga in analisi (K,L,M) e Z è il numero atomico dell'elemento [49].

Attraverso una risoluzione in energia dei fotoni rilevati si possono ricavare informazioni sulle specie atomiche che compongono il campione e sulla loro quantità. Questa tecnica prende il nome di spettroscopia EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*). Il SEM sfrutta questa tecnica spettroscopica per effettuare quella che comunemente viene chiamata microanalisi.

La risoluzione spaziale del SEM dipende da vari fattori, tra cui la dimensione dello spot della sonda, l'energia degli elettroni del fascio e l'ingrandimento a cui si lavora. La dimensione della sonda può essere calcolata attraverso la formula [48]:

$$d = (C_s^{1/4} \lambda^{3/4}) \left[1 + \frac{I_b}{\beta \lambda^2} \right]^{3/8} \quad (4.2)$$

dove C_s è il coefficiente di aberrazione sferica della lente obiettivo, λ è la lunghezza d'onda degli elettroni del fascio calcolata come $\lambda \approx 1.226 E_0^{1/2}$ (E_0 è l'energia del fascio in eV), I_b è la corrente della sonda e β è la luminosità del cannone elettronico in $\text{Acm}^{-2}\text{sterad}^{-1}$. Agendo in modo opportuno su questi fattori, ad esempio diminuendo I_b , si può migliorare la risoluzione dello strumento.

Lo studio morfologico dei campioni sintetizzati è stato reso possibile grazie all'utilizzo del SEM *Cambridge Stereoscan 360* con sorgente termoionica costituita da un filamento in tungsteno. All'interno del cannone gli elettroni sono stati accelerati verso il campione da una differenza di potenziale di 20 kV. Il rivelatore di elettroni secondari montato nell'apparato è di tipo *Everhart-Thornley*, mentre per quanto riguarda il detector di raggi X per le misure di microanalisi è stato utilizzato un *Oxford Instruments 7060*, caratterizzato da una risoluzione energetica di 133 eV a 5.9 keV. Per l'acquisizione delle immagini e per la microanalisi è stato utilizzato il software INCA della *Oxford Instruments*.

4.2 Studio strutturale: Diffrazione a raggi X

Nel 1914 M. von Laue vinse il premio Nobel per la fisica per la diffrazione di raggi X da cristallo; da allora questa tecnica ha fornito un metodo di indagine valido ed efficiente per avere informazioni sulla composizione e sulla struttura cristallina dei campioni in esame.

I raggi X sono caratterizzati da una lunghezza d'onda compresa tra i 10^{-9} ed i 10^{-11} m (figura (4.4)), questo intervallo di valori determina specifici meccanismi

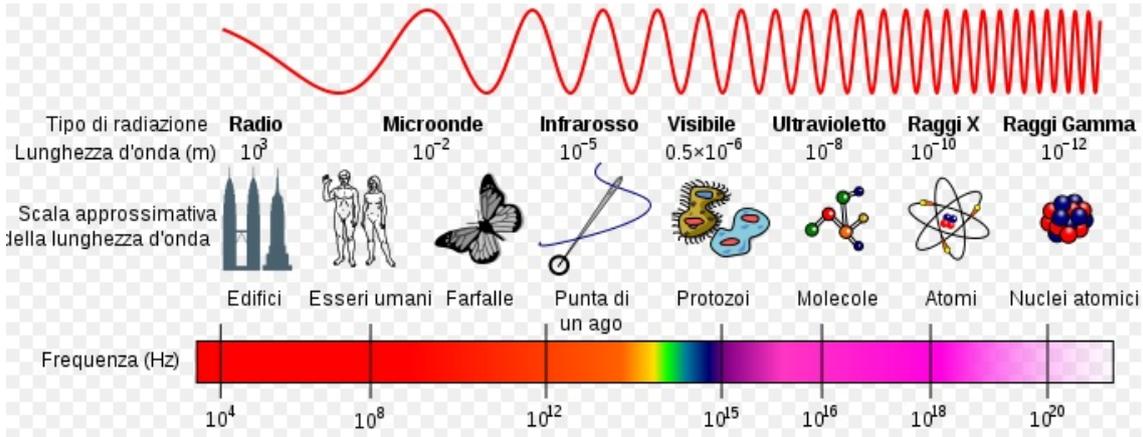


Figura 4.4: Schema che mostra lo spettro elettromagnetico indicando il nome, la lunghezza d'onda (con esempi) e la frequenza che caratterizza i vari intervalli.

fisici di interazione con la materia. Andando a fare un confronto tra la lunghezza d'onda λ e alcuni parametri caratteristici della materia troviamo che questa è comparabile con:

- le dimensioni atomiche (raggio della prima orbita di Bohr per H $a_B \simeq 0.53 \text{ \AA}$);
- le separazioni interatomiche nella materia condensata ($1.5 \div 3 \text{ \AA}$);
- i parametri reticolari ($5 \div 10 \text{ \AA}$).

Per questo motivo i RX possono essere utilizzati, grazie ai fenomeni ondulatori e di interferenza, per determinare la struttura cristallina di un materiale. In un cristallo questi diffrangono ad angoli particolari per i quali è soddisfatta la famosa legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.3)$$

dove n è un numero intero che indica l'ordine della diffrazione, λ è la lunghezza d'onda del fascio, d_{hkl} è la minima distanza tra due piani reticolari individuati dagli indici di Miller¹ (hkl) e θ è l'angolo formato dalla direzione del fascio incidente e i piani (figura (4.5)).

Quando sono soddisfatte le condizioni di Bragg per cui si ha una riflessione,

¹per informazioni più specifiche si consiglia la lettura di Ashcroft/Mermin [50].

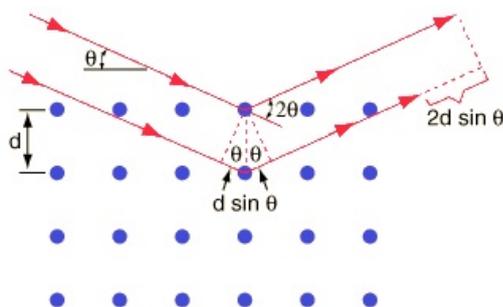


Figura 4.5: Illustrazione dell'interazione tra un fascio di raggi X ed un reticolo cristallino per cui la legge di Bragg è soddisfatta.

l'intensità del fascio diffratto da un campione esteso sarà proporzionale al fattore di struttura geometrico $F(\vec{q})$:

$$I \propto |F(\vec{q})|^2, \quad F(\vec{q}) = \sum_j^G f_j(\vec{q}) \exp^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.4)$$

Dove la somma viene fatta su tutti gli atomi Q di una cella primitiva, \vec{q} è il vettore d'onda scambiato durante la riflessione del fascio e $f(\vec{q})$ è il fattore di forma atomico².

Poiché $F_{h,k,l}$ dipende dalle posizioni atomiche all'interno della cella, misurando l'intensità di un buon numero di riflessioni è possibile determinare la struttura atomica all'interno della cella stessa.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati numerosi diffrattometri (strumenti che permette di ruotare campione e/o il rivelatore in modo da misurare un buon numero di riflessioni) per poter indagare i campioni attraverso la radiazione X. Questi possono essere classificati in base a diverse caratteristiche, come ad esempio, il tipo di sorgente (tubo a raggi X/sincrotrone), il tipo di fascio (monocromatico/policromatico), il tipo di rivelatore (puntuale/ad area) oppure in base al tipo di campione (monocristallino/policristallino). Prendendo come riferimento quest'ultima suddivisione possiamo descrivere due tipi di apparati sperimentali.

Nel caso di analisi di un campione a cristallo singolo, la figura ottenuta a seguito della diffrazione è composta da una serie di punti isolati disposti in maniera ordinata tali per cui è possibile risalire alla composizione ed alla struttura cristallina del campione. In figura (4.6) sono riportati due esempi di diffrattometri per lo studio dei monocristalli.

Nel caso in cui il campione è costituito da grani policristallini con orientazione casuale (polveri), invece di ottenere dei punti isolati, i fasci diffratti si dispongono su coni (figura (4.7)).

In figura (4.8) sono riportati due diffrattogrammi a confronto per un campione monocristallino, a sinistra, ed un campione policristallino a destra.

²per approfondimenti [51]

4.2. Studio strutturale: Diffrazione a raggi X

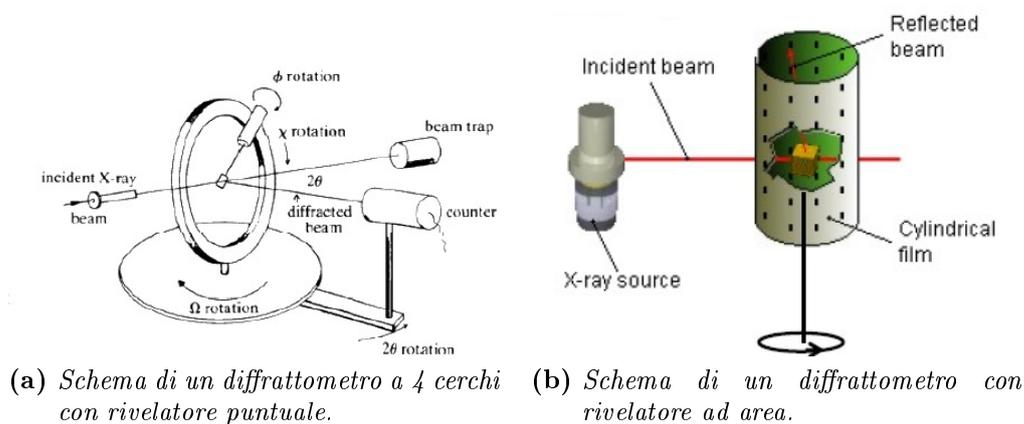


Figura 4.6: Sistemi per la diffrazione a raggi X per lo studio di un monocristallo.

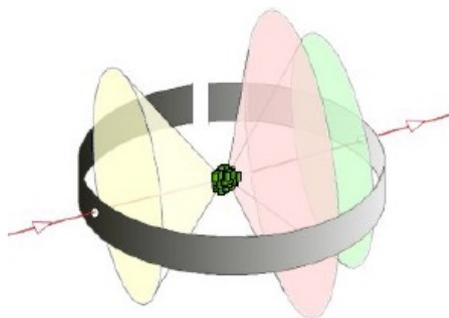


Figura 4.7: Schema di un diffrattometro per l'analisi di polveri.

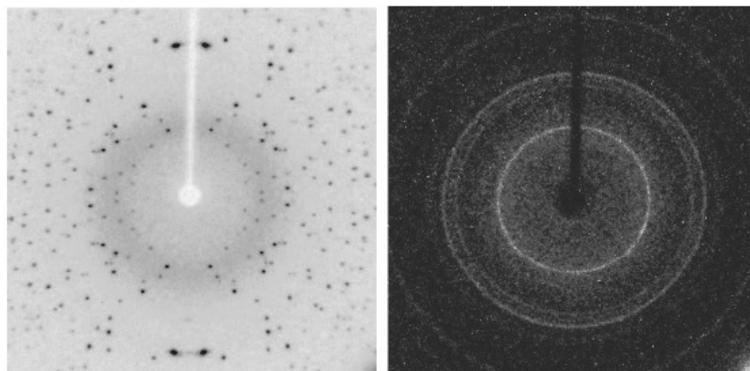


Figura 4.8: Immagini di diffrazioni a raggi X per un campione monocristallino a sx e un policristallino a dx.

Per lo studio delle polveri, la geometria più usata tra i diffrattometri è quella di Bragg-Brentano chiamata *Theta-2Theta* o diffrazione a due cerchi mobili, in cui si ha la scansione accoppiata del campione e del rivelatore puntuale (figura (4.9)). Con questo tipo di apparato sperimentale per osservare i picchi in intensità dei raggi X diffratti basta quindi effettuare una scansione angolare. Per una corretta interpretazione del diffrattogramma ottenuto, è stato necessario avviare una analisi basata sul *metodo di Rietveld* di *full-profile fitting* [52].

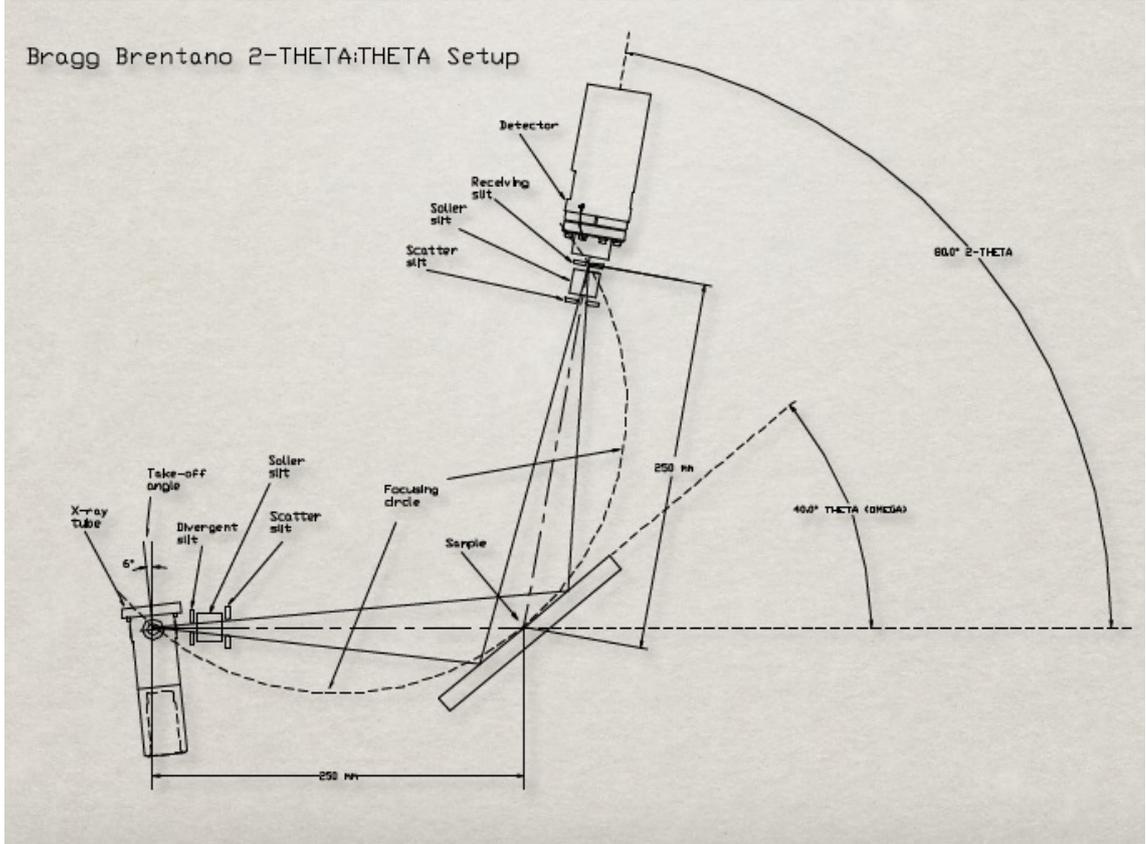


Figura 4.9: Schema di un diffrattometro $\theta - 2\theta$.

Conoscendo la formula per l'intensità di un fascio diffratto:

$$I^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{phases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{peak}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (4.5)$$

dove bkg_i è una funzione polinomiale per il segnale di background, S_F è l'intensità del fascio, f_j è la frazione di volume della fase j , V_j è il volume della cella per la fase j -esima, L_k è il fattore di polarizzazione di Lorentz, $|F_{k,j}|$ è il fattore di struttura che tiene conto dell'agitazione termica degli atomi (fattore di Debye-Waller), del fattore di forma atomico e della molteplicità della riflessione, $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ è la funzione della forma di profilo, $P_{k,j}$ è il fattore che tiene conto della texture e A_j è il fattore di assorbimento, è possibile introdurre la funzione per il calcolo dei residui WWS (*Weight Sum of Squares*):

$$WWS = \sum_{i=1}^N [w_i(I_i^{exp} - I_i^{calc})]^2, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{exp}}} \quad (4.6)$$

Il metodo Rietveld in pratica esegue un "fit" del profilo di diffrazione andando a raffinare opportunamente i vari parametri da cui dipende la I^{calc} , in modo da determinare la struttura atomica completa del campione analizzato (reticolo, parametri strutturali, composizione cella unitaria), minimizzando la funzione

4.3. Risultati

WWS.

Durante questo lavoro di tesi è stato utilizzato un diffrattometro, basato sulla geometria di Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ e dotato di una sorgente costituita un anodo in rame ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$): lo *X'celerator PANalytical X'Pert Pro*.

4.3 Risultati

Per ogni campione sintetizzato è stata introdotta nel SEM una porzione delle polveri ottenute (per i campioni compattati sono stati raccolti dei frammenti del pellet), e ne è stata studiata la morfologia e la composizione.

In figura (4.10) sono riportate due immagini (ritenute più significative) ottenute a magnificazioni differenti per il campione MgTi104 con coating di Pd; in figura (4.10a) è inoltre riportata, tramite l'ausilio di un cursore, la dimensione media delle nanoparticelle, che come si può vedere è dell'ordine dei 50 nm. Gli effetti dovuti alla presenza del coating di Pd sono evidenti: data la sua caratteristica di buon conduttore oltre ad interagire maggiormente con il fascio evita il caricamento delle polveri fornendo delle immagini qualitativamente migliori.

In figura (4.11) è riportata una delle immagini, ottenuta dall'analisi degli SE, re-

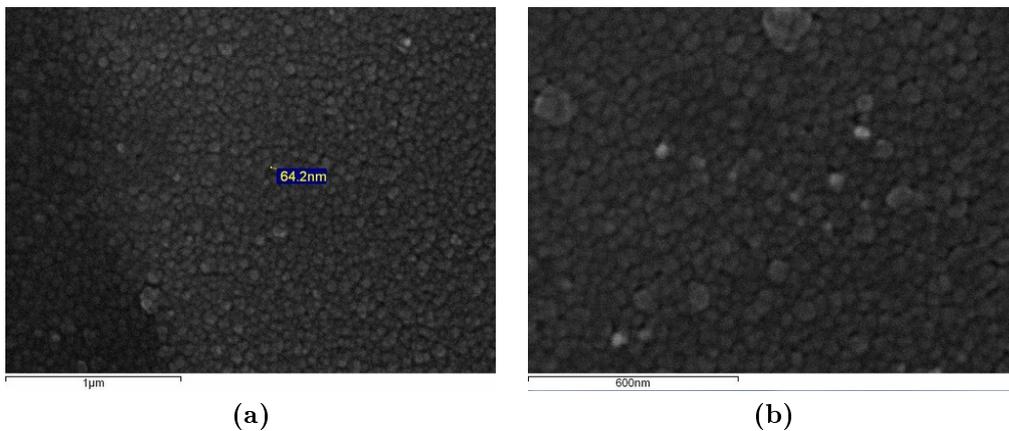


Figura 4.10: Immagini ottenute al SEM per il campione MgTi104.

lative al campione che ha subito la compattazione, il MgTi105. La sua superficie risulta sembrare, per distanze superiori alla decina di micrometri, perfettamente liscia e uniforme, senza imperfezioni; nella realtà, come si può vedere dalle immagini appena menzionate, andando a indagare all'ordine del micrometro, si osserva la vera morfologia. La superficie è composta da numerosissime nanoparticelle, più o meno agglomerate, formanti delle macrostrutture poste su livelli diversi e con diverse inclinazioni.

Nelle figure che vanno dalla (4.12) alla (4.19) sono riportate le immagini più rilevanti ottenute dalle analisi dei campioni lasciati sotto forma di nanopolveri.

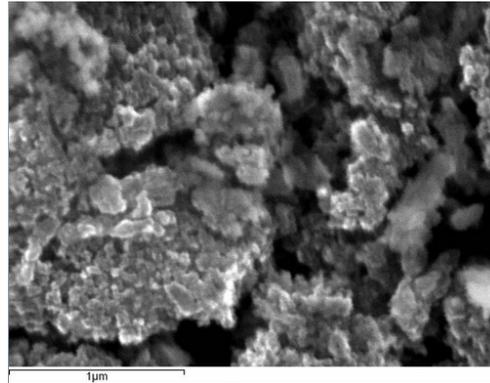


Figura 4.11: Immagine al SEM per il campione MgTi105.

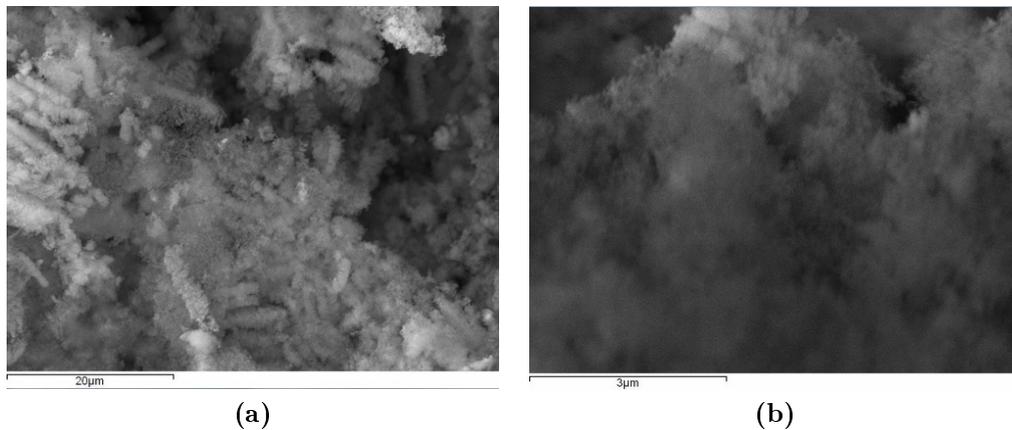


Figura 4.12: Immagini ottenute al SEM per il campione MgTi107.

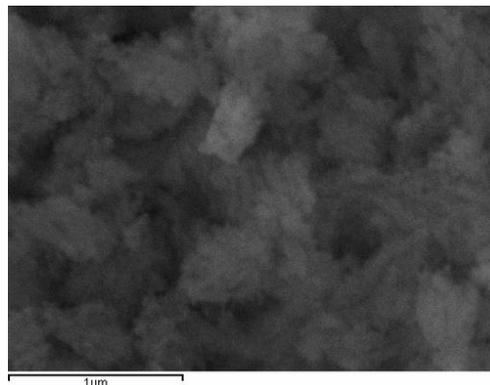


Figura 4.13: Immagine al SEM per il campione MgTi108.

Il fattore che lega queste immagini è l'assenza di agglomerati di nanoparticelle evidenti (presenti nei campioni compattati). Le nanoparticelle sono talmente piccole che la risoluzione del SEM ha reso difficile la distinzione di quelle vicine. Attraverso l'utilizzo dei cursori possiamo affermare che la grandezza di queste particelle è dell'ordine della decina di nanometri. Come affermato durante il corso del capitolo 2, questo è probabilmente dovuto alla presenza del Ti che, essendo disperso nel composto, costituisce un ostacolo alla crescita dei grani di

4.3. Risultati

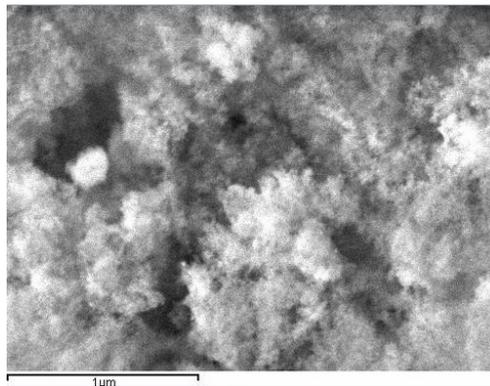


Figura 4.14: Immagine al SEM per il campione MgTi109.

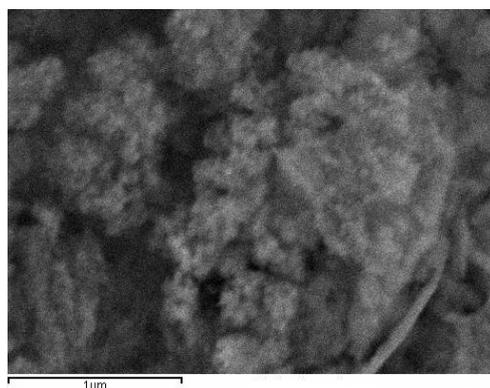


Figura 4.15: Immagine al SEM per il campione MgTi110.

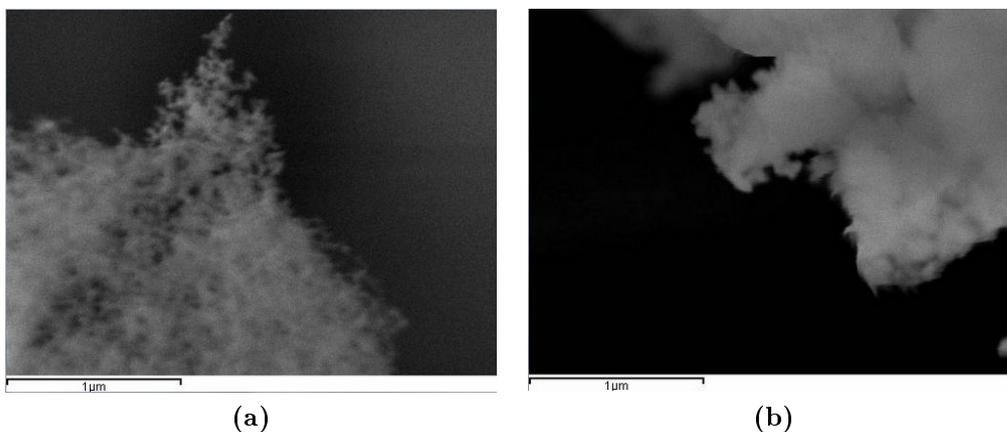


Figura 4.16: Immagini ottenute al SEM per il campione MgTi114.

magnesio, limitando quindi le dimensioni delle particelle.

Per le misure di EDX di ogni campione, si è cercato di scansionare più materiale possibile. La microanalisi è stata eseguita sia su aree estese del campione sia su punti casuali, in modo tale da assicurarsi di ottenere più informazioni possibili sull'omogeneità della composizione.

La tecnica IGC, come intuibile dalla spiegazione del funzionamento fornita nella

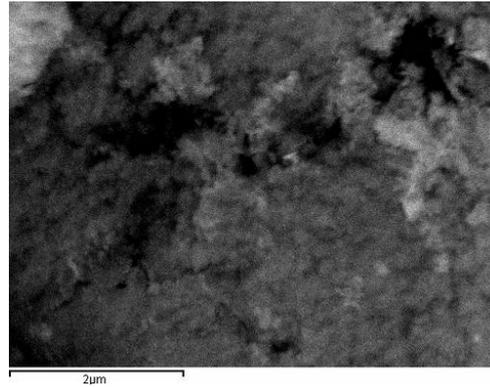


Figura 4.17: Immagine al SEM per il campione MgTi115.

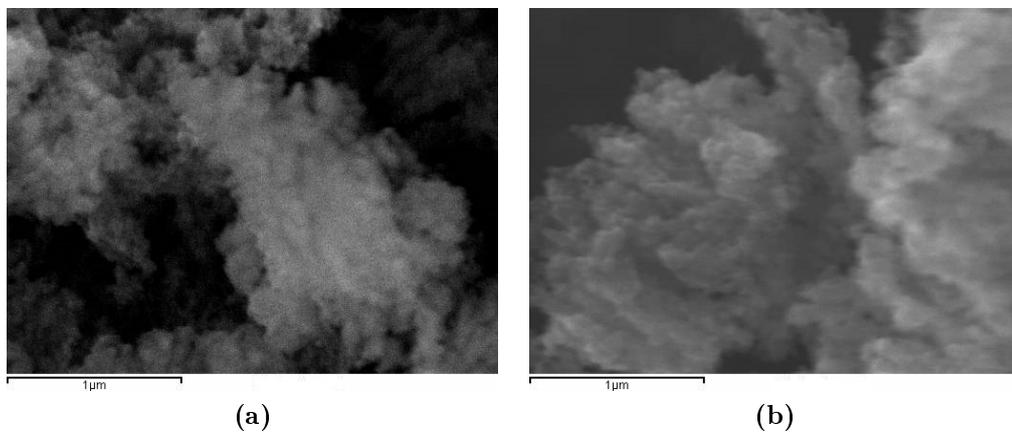


Figura 4.18: Immagini ottenute al SEM per il campione MgTi116.

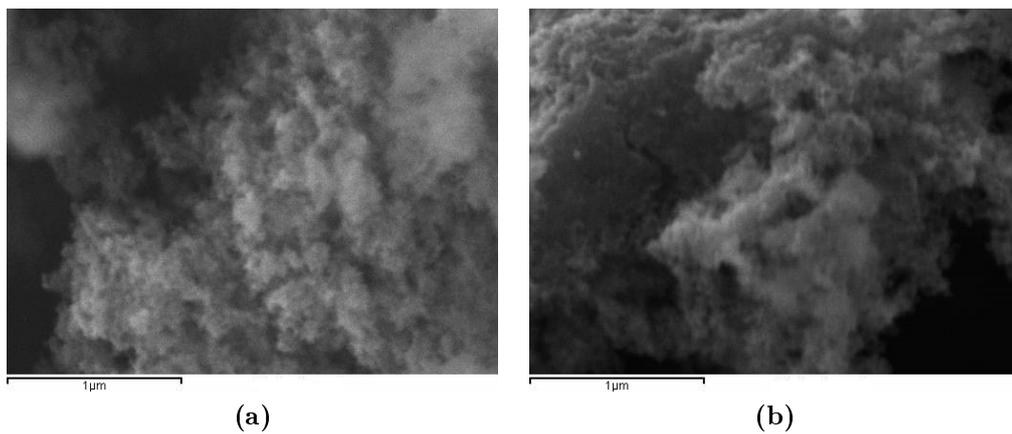


Figura 4.19: Immagine al SEM per il campione MgTi117.

sezione (3.1), non permette uno perfetto controllo sulla stechiometria del composto sintetizzato, come si può vedere dalle analisi fornite dalla EDX.

Durante le analisi relative alla composizione dei campioni, effettuate al SEM, è stata focalizzata l'attenzione sulle percentuali relative di Mg e Ti, calcolate

4.3. Risultati

considerando come formula minima $\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1-x)}$. Oltre a questi elementi la EDX ha rilevato la presenza anche di altre sostanze, quali ossigeno, dovuto al fisisorbimento di vapore acqueo sulla superficie dei campioni (il trasferimento delle polveri nel SEM è stato fatto in aria), e carbonio, dovuta al supporto utilizzato nell'apparato.

In alcuni campioni sono state trovate piccole quantità (dell'ordine dello 0.1%) di altri metalli, quali Cr e Fe, la cui presenza è dovuta all'azione della lama che, a seconda della pressione esercitata durante la fase di raccolta delle polveri, ha lasciato delle tracce degli elementi di cui è composto il cilindro e lei stessa.

In tabella (4.1) sono riportati i valori medi ottenuti dalle varie microanalisi.

Sebbene l'analisi EDX sia di tipo semi-qualitativo fornisce un buon punto di

Tabella 4.1: Risultati della microanalisi per i vari campioni, calcolate prendendo in considerazione unicamente la presenza di Mg e Ti.

Campione	Mg (at%)	Ti (at%)
MgTi105★	86 ± 1	14 ± 1
MgTi106★	86 ± 1	14 ± 1
MgTi107	84 ± 3	16 ± 3
MgTi108	47 ± 6	53 ± 6
MgTi109	96 ± 2	4 ± 2
MgTi110	71.8 ± 0.5	28.3 ± 0.5
MgTi114	96.5 ± 0.2	3.5 ± 0.2
MgTi115	95.0 ± 0.5	5.0 ± 0.5
MgTi116	97.1 ± 0.2	2.9 ± 0.2
MgTi117	96 ± 1	4 ± 1

partenza per l'analisi composizionale dei campioni.

La tecnica più utilizzata e adatta per un'analisi strutturale delle fasi presenti in un sistema, è costituita dalla diffrazione a raggi X.

L'analisi mediante XRD è stata condotta sui campioni di cui sono state misurate le proprietà cinetiche e termodinamiche per l'impiego nel campo dello stoccaggio dell'idrogeno allo stato solido.

L'analisi dei diffrattogrammi è stata effettuata con il metodo Rietveld di full-profile fitting e per il raffinamento dei numerosi parametri è stato utilizzato il software apposito: MAUD³ [52].

Di seguito, dalla figura (4.20) alla (4.22), sono riportati i diffrattogrammi per i campioni MgTi114, MgTi116 e MgTi117.

Il profilo di diffrazione del campione MgTi114, diversamente dagli altri, è stato ottenuto presso il sincrotrone MAX-lab a Lund (Svezia). Il campione in questo caso è stato sondato da un fascio di raggi X caratterizzato da una lunghezza d'onda pari a $\lambda = 0.9938 \text{ \AA}$. Come si può osservare dal profilo di

³<http://www.ing.unitn.it/maud/>

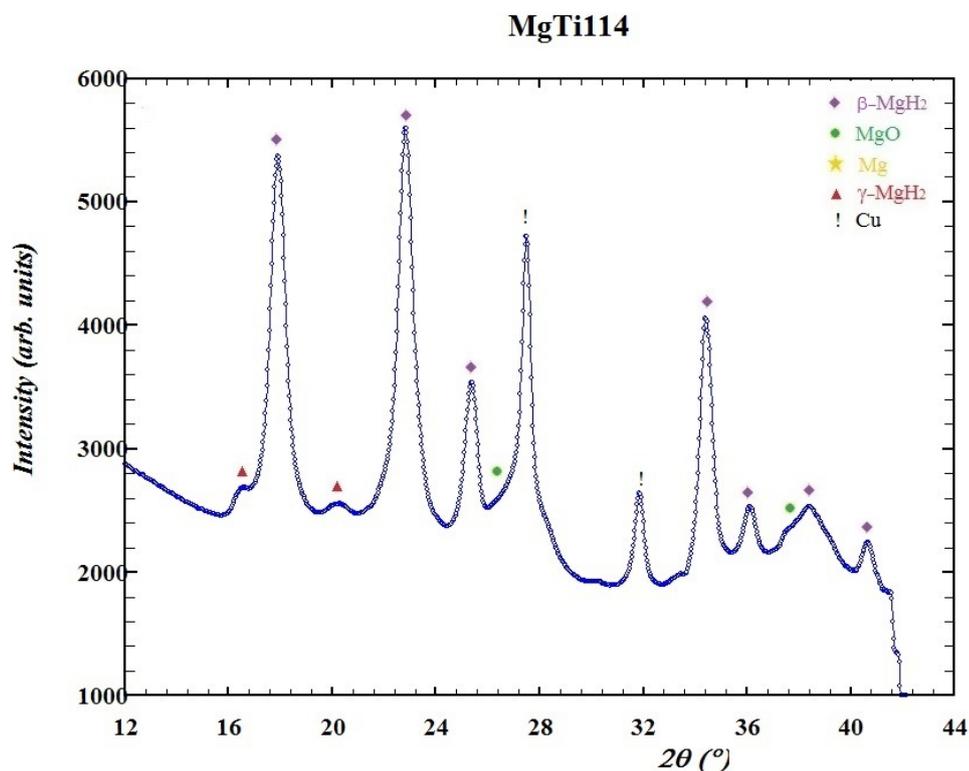


Figura 4.20: Diffrattogramma del campione MgTi114.

diffrazione, in corrispondenza di circa 27° e 32° , sono presenti due picchi estranei al campione; questi corrispondono alla fase cubica del rame, utilizzato durante i processi di trasferimento (l'analisi di questo campione presso la *facility* MAX-lab è trattata più nello specifico nella sezione (5.4)).

Come si può osservare dai diffrattogrammi presentati, le fasi principali presenti nei campioni sono quattro: il β -MgH₂, lo MgO, il Mg metallico ed il γ -MgH₂. Dall'analisi dei profili di diffrazione emerge l'assenza dei picchi corrispondenti alla fase TiH₂. Questo non vuol dire che il Ti non sia presente nel campione, infatti la sua presenza è stata confermata dalla microanalisi effettuata al SEM, ma che questo non appare in fase separata, confermando l'ipotesi che sia finemente disperso all'interno delle fasi del magnesio. La difficoltà nell'individuazione di questa fase è dovuta al fatto che, oltre a presentarsi in poca quantità, le nanoparticelle di cui è composta sono molto piccole e quindi i picchi associati sono molto larghi⁴. Le indicazioni dell'effettiva presenza del TiH₂ nei composti sono fornite dall'analisi del campione MgTi116 e MgTi117, dove il metodo Rietveld individua rispettivamente una percentuale in peso pari a circa l'8% ed il 12%. Come si può notare infatti, soprattutto nel profilo associato al campione MgTi117, tra i 30° ed i 40° gradi sembra essere presente un picco molto allargato che produce un innalzamento del fondo.

⁴Equazione di Sherrer $d = \frac{F\lambda}{\beta \cos \theta}$; dove F è il fattore di forma, λ è la lunghezza d'onda, β è la FWHM e θ è l'angolo di Bragg.

4.3. Risultati

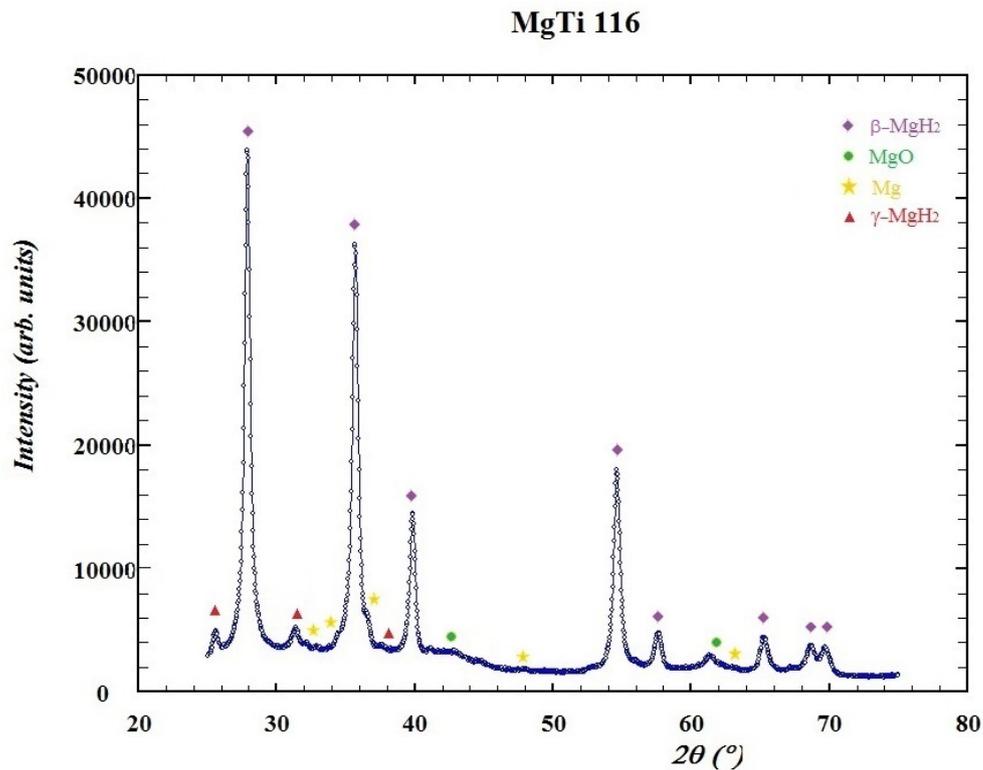


Figura 4.21: Diffrattogramma del campione MgTi116.

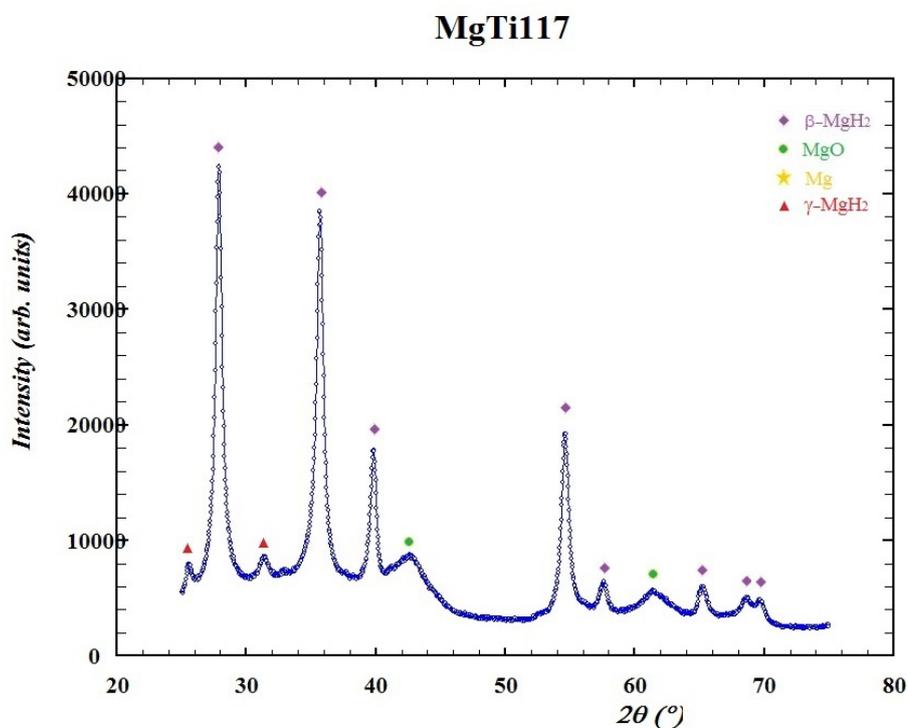


Figura 4.22: Diffrattogramma del campione MgTi117.

Grazie alle analisi ottenute attraverso il metodo Rietveld, in funzione della forma e dell'allargamento dei picchi, è stato possibile stimare la dimensione dei

cristalliti di cui è composto il materiale. Ipotizzando quindi che le nanoparticelle che formano i campioni siano formate da cristalli singoli ne è stata stimata la dimensione variabile tra i 10 ed i 30 nm, in accordo con quanto osservato dalla morfologia ottenuta dalle immagini SEM.

In tabella (4.2) sono riassunte per ciascun campione, le proprietà ottenute dall'analisi dei profili di diffrazione.

Tabella 4.2: Percentuali delle fasi presenti nei vari campioni, risultanti dall'analisi dei vari diffrattogrammi e dimensione media delle nanoparticelle. Nel caso del campione MgTi114 per raggiungere il 100% bisogna sommare il 4% relativo alla fase del rame.

Campione	Mg (wt%)	MgO (wt%)	β MgH ₂ (wt%)	γ -MgH ₂ (wt%)	TiH ₂ (wt%)	d _{np} (nm)
MgTi114	//	27	53	16	//	13
MgTi116	1	8	78	5	8	27
MgTi117	//	26	47	15	12	20

Oltre a questi campioni è stato analizzato anche il MgTi108, che dalla microanalisi è risultato essere caratterizzato dal un elevato contenuto percentuale di titanio. In questo caso il profilo di diffrazione è stato ottenuto utilizzando del kapton⁵ applicato sul supporto per la diffrazione in glove-bag per proteggere le polveri dal fenomeno di ossidazione; esso è il responsabile della presenza del segnale di background elevato.

In figura (4.23) è riportato il profilo di diffrazione relativo al campione.

In questo caso, data l'alta percentuale di titanio, i picchi della fase del TiH₂

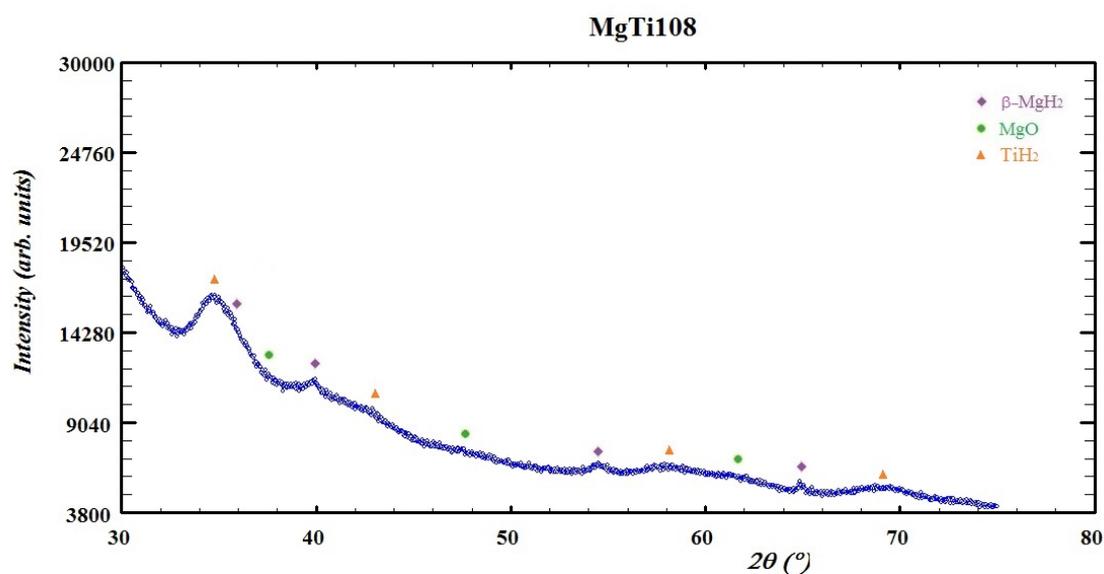


Figura 4.23: Diffrattogramma del campione MgTi108.

⁵pellicola poliimide caratterizzata da una stabilità meccanica e termica: essa è altamente trasparente ai raggi X e non risente dei danni da irraggiamento [53].

4.3. Risultati

sono ben visibili, al contrario degli altri diffrattogrammi. L'analisi Rietveld eseguita su questo profilo ha fornito come percentuali delle fasi presenti lo 81% di TiH_2 , il 4% di MgO ed il 15% di MgH_2 , e ha calcolato una dimensione media delle nanoparticelle di idruro di magnesio pari a ~ 13 nm.

Per i campioni che hanno subito dei cicli di assorbimento/desorbimento di idrogeno, sono state effettuate delle analisi ai raggi X dopo il trattamento, i cui risultati sono discussi nel prossimo capitolo.

Misure di Assorbimento e Desorbimento di H₂

5.1 Metodi per la determinazione dell'assorbimento dei materiali: il banco Sievert

Dopo aver caratterizzato i campioni dal punto di vista morfologico e strutturale è stato possibile procedere con lo studio delle loro capacità come sistemi per l'immagazzinamento di idrogeno.

La quantità di idrogeno gassoso assorbito da parte di un sistema allo stato solido può essere misurata attraverso due tecniche principali: una di tipo gravimetrico ed una di tipo volumetrico.

La tecnica **gravimetrica** si basa sulla continua misurazione della variazione della massa del campione grazie all'utilizzo di una bilancia molto sensibile ($10^{-4} - 10^{-5}$ g) [54]. Tale variazione, a seconda che sia positiva o negativa, viene interpretata come un assorbimento oppure un desorbimento di idrogeno.

La tecnica **volumetrica** misura la quantità di idrogeno assorbito o desorbito dal campione attraverso un continuo monitoraggio della variazione di pressione all'interno di un volume fissato, a diretto contatto con il campione. Quando la pressione aumenta si assiste al fenomeno di desorbimento, al contrario, quando diminuisce il fenomeno a cui si sta assistendo è quello dell'assorbimento.

La letteratura ad oggi disponibile sulle performance dei materiali per l'immagazzinamento di idrogeno, riporta spesso risultati sperimentali differenti e, in alcuni casi, controversi. Questo è dovuto ad una serie di fattori che risiedono nel set-up sperimentale errato, che causano una non riproducibilità degli esperimenti.

La precisione dell'apparato scelto è essenziale per il calcolo del wt% dell'idrogeno immagazzinato dal campione, per questo è importante poter determinare accuratamente tutti gli errori sperimentali che si possono verificare. I parametri da controllare durante gli esperimenti di questo tipo sono tre: la temperatura,

la pressione ed il volume.

Il costante monitoraggio e controllo della temperatura è molto importante in entrambe le tecniche. Generalmente quando la temperatura del campione differisce molto da quella a cui è posta la camera che lo contiene (che sia essa più elevata o più bassa), la probabilità di incorrere in problemi dovuti ai gradienti in temperatura aumenta. Per questo motivo è necessario disporre di un sistema termostato in modo tale da non commettere grossolani errori durante la misurazione delle capacità del sistema. Un altro problema legato al controllo in temperatura è quello dei così detti *cold spot* e *hot spot*, che possono condurre a errate misurazioni, rispettivamente, di assorbimenti e desorbimenti [55].

Nel caso in cui il campione è un metallo idruro, come in questo lavoro di tesi, un altro problema legato agli effetti termici è il calore di formazione, sia esso esotermico o endotermico [56]. Le misure di assorbimento devono essere effettuate in condizioni di equilibrio termico; infatti, qualora la reazione non avvenisse isotermicamente, le conclusioni sull'analisi cinetica della trasformazione avvenuta nel campione sarebbero errate (un esempio di questo è riportato in figura (5.1)).

Usando un apparato sperimentale basato sulla tecnica volumetrica è più sem-

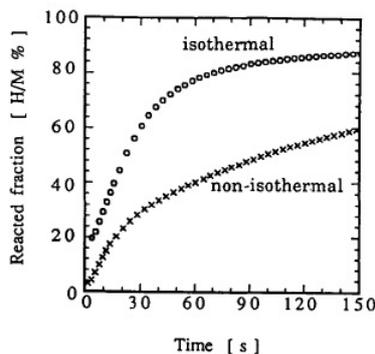


Figura 5.1: Frazione reagente nella reazione di assorbimento a 333.2 K per il sistema $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{-H}$ [56].

plice controllare la temperatura del campione; essa può essere misurata direttamente per mezzo di una termocoppia a contatto con il campione stesso. Non si può dire la stessa cosa nel caso della tecnica gravimetrica, in cui per evitare di condizionare le misure, il sensore può essere posto solo in vicinanza del campione.

Un altro fattore molto importante è la purezza del gas immesso nel sistema; questo, infatti, presenta delle impurezze intrinseche che possono essere ridotte attraverso un filtraggio *in situ*, prima di entrare in contatto con il campione. Le impurità presenti nel sistema, dovute all'ingresso di aria durante le procedure di caricamento del campione all'interno della camera, o alla presenza di perdite, oltre che perturbare le misure, possono in alcuni casi, interagire con la superficie del sistema impedendo la dissociazione dell'idrogeno ed in alcuni casi danneggiare irreparabilmente il campione. Per ovviare a questi problemi occorre che il sistema sia escluso il più possibile dal contatto con l'aria e che venga definita

5.1. Il banco Sievert

una procedura di purificazione utilizzando gas inerti.

Soprattutto nel caso dell'uso di una tecnica volumetrica occorre che il volume dell'apparato sia di dimensioni adeguate affinché sia possibile misurare variazioni di volume. Il volume dell'apparato deve essere sufficientemente grande perché la variazione di pressione, dovuta all'assorbimento o al desorbimento di idrogeno, sia tale da non bloccare il processo prima del raggiungimento della completa trasformazione del campione durante lo studio di una cinetica.

Per risolvere questo problema si può intervenire dotandosi di un sensore di pressione di alta qualità, capace di misurare variazioni di pressione basse e usando un sistema di volumi variabili, con la possibilità di escludere dei volumi calibrati, a seconda delle dimensioni del campione da caratterizzare e delle sue proprietà [55].

Tra le due tecniche, l'accuratezza di quella volumetrica è potenzialmente maggiore rispetto alla gravimetrica, in quanto è molto più semplice misurare variazioni relativamente grandi di pressione piuttosto che piccole di massa. Questo vantaggio è particolarmente evidente quando viene usato dell'idrogeno, caratterizzato da un'estrema leggerezza. Per tali motivazioni in questo lavoro di tesi è stato usato un apparato sperimentale basato sulla tecnica volumetrica: il banco Sievert.

L'apparato volumetrico Sievert (HSA, *Hydrogen Sorption Analyser*), dal nome del chimico tedesco Adolf Sievert (1874-1947), è composto da un insieme di giunzioni che connettono una camera, in cui è contenuto il porta-campione, a una o più riserve di volume calibrate. In figura (5.2) è riportato uno schema semplificato dell'apparato.

Il porta-campione è posto all'interno di un forno, in modo tale da poter scaldare

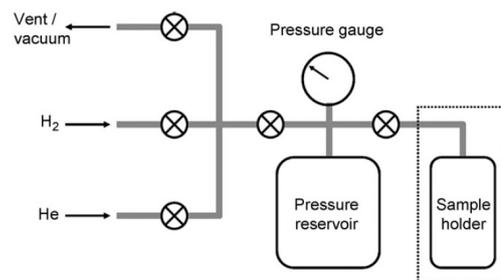


Figura 5.2: Diagramma schematico dell'apparato volumetrico Sievert [57].

il sistema.

Come visibile in figura, l'apparato è costituito da una serie di valvole, manuali e/o pneumatiche, che connettono il sistema ad una riserva di idrogeno, a una di un gas inerte (tipicamente argon) ed a una pompa da vuoto che ne permette l'evacuazione.

Essendo un apparato volumetrico, il calcolo del contenuto di idrogeno da parte del campione in esame viene effettuato attraverso la conoscenza del numero di moli di gas scambiate tra il campione ed il sistema. In prima approssimazione, per pressioni di circa 1 bar e temperature dell'ordine dei 100 K (corrispondenti

alle pressioni e temperature a cui sono state effettuate le analisi dei campioni sintetizzati), l'idrogeno può essere considerato un gas perfetto [58], per cui si può scrivere:

$$PV = nRT \quad (5.1)$$

dove P è la pressione del gas, V è il volume, n è il numero di moli, T è la temperatura assoluta del sistema ed R è la costante universale dei gas (8.314 J/mol K).

La variazione del numero di moli del gas presente nel volume, associata al fenomeno di desorbimento (o assorbimento), si può scrivere come:

$$\Delta n = n_f - n_i = (P_f - P_i) \frac{V}{RT} \quad (5.2)$$

dove P_i e P_f sono rispettivamente la pressione a cui si trova il sistema prima e dopo il processo. Per cui nel caso di desorbimento sarà $\Delta n > 0$, cioè $P_f > P_i$, al contrario, quando $\Delta n < 0$, cioè $P_f < P_i$, il campione ha assorbito idrogeno.

Nota questa quantità è possibile risalire alla massa dell'idrogeno gassoso scambiato, attraverso la semplice formula:

$$m_{H_2} = 2.016 \Delta n \quad (5.3)$$

dove 2.016 u è la massa molecolare dell'idrogeno. Usando poi:

$$H_c = \frac{m_{H_2}}{m_{hydrate}} [wt\%] \quad (5.4)$$

si ottiene la capacità del metallo idruro.

Per pressioni sopra i 5 MPa [9] o comprese tra 1 bar e alcune centinaia di kbar a temperature fino a 1000 K [58], l'idrogeno non segue più il comportamento dei gas perfetti, per cui l'equazione di stato (5.1) va modificata secondo la legge di Van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V} \right) (V - nb) = nRT \quad (5.5)$$

dove a è il fattore che si occupa dell'attrazione a medio raggio tra le particelle del gas (nel caso dell'idrogeno $a_{H_2} = 0.2476 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$), e b descrive il volume molare escluso, anche detto covolume, cioè il volume occupato propriamente da una mole di molecole del gas nel modello a sfere rigide ($b_{H_2} = 0,02661 \text{ L bar}^{-1}$). In questo caso il numero di moli si può calcolare introducendo il fattore di compressibilità Z , per cui [59]:

$$n = \frac{PV}{Z(P, V_m)RT}, \quad (5.6)$$

dove V_m è il volume molare del gas.

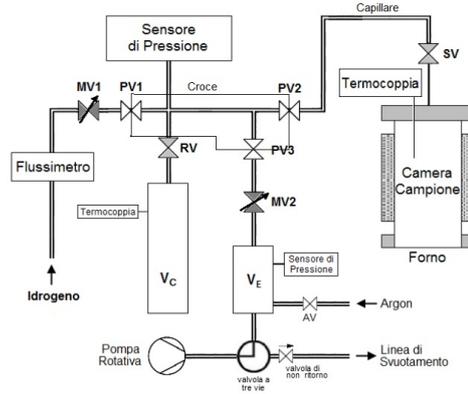
Il Sievert permette anche la costruzione delle curve PCT (capitolo (2)), grazie alla sua capacità di poter operare in un ampio range di temperature e pressioni. Andando a calcolare il numero di moli scambiate nel sistema al passo k -esimo,

5.1. Il banco Sievert

Δn_H^k , è possibile costruire passo-passo una curva isoterma. Lo scambio di idrogeno totale sarà semplicemente dato da [60]:

$$n = \sum_k \Delta n_H^k \quad (5.7)$$

Il banco di lavoro Sievert utilizzato in questo lavoro di tesi è stato appositamente realizzato e caratterizzato nei laboratori dell'Università di Bologna. Il sistema è riportato in figura (5.3).



(a) Schema del banco Sievert.



(b) Fotografia del banco Sievert

Figura 5.3: Apparato Sievert HSA.

I volumi che compongono il banco sono quattro:

- Volume di calibrazione $V_C = (51.2 \pm 0.1) \text{cm}^3$;
- Volume del porta-campione $V_{sh} = (5.99 \pm 0.22) \text{cm}^3$;
- Volume della croce $V_+ = (17.64 \pm 0.11) \text{cm}^3$;
- Volume capillare $V_{Ca} = (2.50 \pm 0.16) \text{cm}^3$.

Il sistema è fornito anche di altro volume, il polmone di espansione, che viene utilizzato durante la fase di evacuazione del gas dal sistema, a cui può essere

connesso aprendo la valvola PV3. Quando non è necessaria questa operazione, la valvola PV3 viene chiusa ed il volume di espansione viene mantenuto in condizioni di vuoto dinamico grazie all'azione della pompa rotativa.

La camera che alloggia il porta campioni (figura (5.4)) è costituita da sei componenti fornite dalla ditta *Swagelok*, capaci di lavorare in condizioni di alta pressione e alta temperatura senza il rischio di deterioramento.

L'apparato è fornito di un sensore di pressione *MKS baratron*, installato nel



Figura 5.4: Immagine della camera e del porta-campione cilindrico in acciaio inossidabile.

volume calibrato, capace di lavorare fino a 25 bar, caratterizzato da una sensibilità pari allo 0.1% del range di operatività. Un secondo sensore di pressione si trova nel volume di espansione, in modo da permettere il controllo della pressione all'interno che non deve superare gli 0.5 bar.

Il forno in cui viene inserita la camera porta-campione è cilindrico e viene riscaldato per mezzo di una resistenza avvolta attorno alle pareti, protette da materiale isolante. Per la misura della temperatura raggiunta viene usata una termocoppia immersa nel corpo del forno connessa ad un regolatore di temperatura che gestisce il riscaldamento. Il forno può raggiungere al massimo la temperatura di 500°C. La temperatura del campione invece viene misurata attraverso l'utilizzo di una seconda termocoppia posta a diretto contatto con il porta-campione, in modo tale da avere da avere un'elevata accuratezza.

Tutti i dati raccolti dai sensori di temperatura e di pressione sono processati all'interno di un software dedicato, sviluppato in ambiente LabVIEW. Il software permette un controllo diretto dell'apparato, grazie ad esso è possibile settare la temperatura del forno, settare la pressione da immettere sul campione e visualizzare l'andamento della pressione in funzione del tempo, in modo tale da studiare le cinetiche dei campioni esaminati.

Il calcolo del wt% assorbito o desorbito dal sistema è stato effettuato grazie ad un programma di calcolo sviluppato presso i laboratori dell'ICMPE in Francia, all'interno del quale sono stati caricati tutti i dati relativi alla calibrazione dei

5.2. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

volumi, alla temperatura, alla massa, alla composizione del campione sotto esame e, ovviamente, alla variazione di pressione.

5.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che permette di misurare la temperatura ed il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono nel materiale in esame. La sua versatilità trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema.

In figura (5.5) è riportata una fotografia del DSC utilizzato durante questo lavoro di tesi, il *Q10* della *TA Instruments*.

Il principio di funzionamento della DSC si basa sulla richiesta di uguaglianza

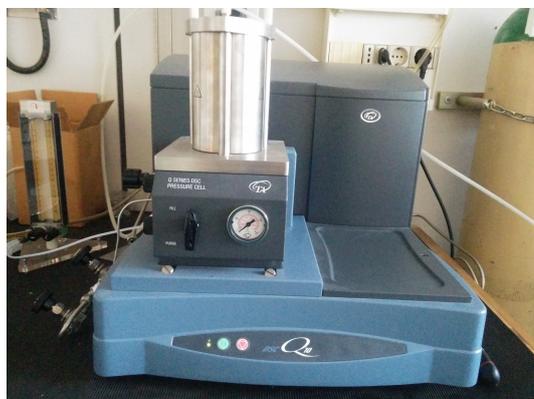
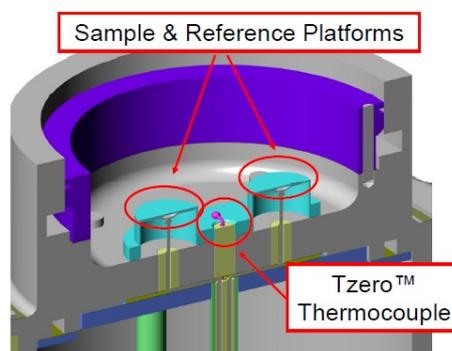


Figura 5.5: Fotografia del calorimetro differenziale a scansione utilizzato .

tra le temperature del campione e quelle di un riferimento. Come mostrato in figura (5.6), il campione ed il riferimento (Indio) vengono collocati su due piastre identiche, alloggiati all'interno di una camera, entrambe a contatto con dei sensori di temperatura. La differenza nelle temperature rivelata dai sensori



(a) Fotografia.



(b) Schema.

Figura 5.6: Alloggiamento del campione e del riferimento.

fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento

incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione del tempo e della temperatura. L'andamento dello spettro ottenuto tramite DSC in funzione della temperatura quindi va analizzato considerando che: prima di una transizione la differenza di energia tra campione e riferimento al variare di T è costante; non appena il campione subisce una transizione, la piastra su cui è poggiato deve fornire ulteriore energia nel caso endotermico o minore energia nel caso esotermico per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento. Questa variazione nella differenza di energia si mostra come un picco nella registrazione DSC.

Questa tecnica calorimetrica è quindi in grado di misurare la velocità differenziale di flusso di calore, coincidente a pressione costante con la variazione di entalpia, ed il segnale registrato fornisce l'andamento del calore specifico C_p al variare della temperatura [67]:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (5.8)$$

dove dH/dt è il segnale del flusso di calore del DSC, dT/dt è il rate di riscaldamento e $f(T, t)$ è il flusso di calore dipendente da una temperatura assoluta.

Per le transizioni di fase che presentano calore latente il valore dell'area sotto la curva DSC, sia essa esoterma o endoterma, può essere correlato al calore latente, individuando nella DSC una tecnica quantitativa.

Tramite la tecnica DSC è inoltre possibile calcolare l'energia di attivazione per i processi di assorbimento o desorbimento. Il metodo di Kissinger, basato proprio su questa tecnica [9], permette di mettere in relazione l'energia di attivazione, E_A , con la temperatura T_{max} raggiunta dal sistema nel punto di massimo (o minimo nel caso endotermico) del picco ed il rate di riscaldamento β , secondo la relazione:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{max}} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad (5.9)$$

5.3 Risultati

5.3.1 HSA

Per evitare la contaminazione dovuta a l'aria, il caricamento nel Sievert di ogni campione è stato effettuato in condizioni di gas inerte, tramite l'utilizzo della glove-bag riempita di Argon. Dopo aver rimontato la camera porta-campione sul banco del Sievert si è proceduto con la pulizia delle linee dell'apparato, attraverso cicli di evacuazione e immissione di idrogeno.

Di seguito sono riportate le analisi effettuate al Sievert per i campioni: Mg-Ti114, MgTi116 e MgTi117.

5.3. Risultati

MgTi114

Per l'analisi termodinamica e cinetica del campione MgTi114, sono stati inseriti nell'apparato Sievert 15.2 mg di polveri.

Durante lo studio del campione state raggiunte tre diverse temperature: 498K, 523K e 548K.

In figura (5.7) sono riportate le variazioni di pressione in funzione del tempo

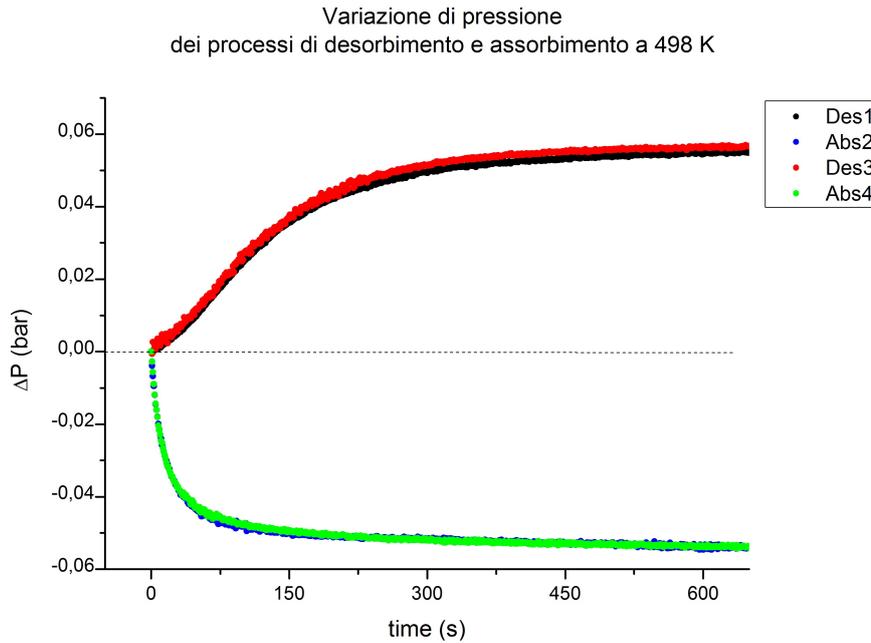


Figura 5.7: ΔP vs T per i processi di desorbimento e assorbimento effettuati in successione alla temperatura di 498 K per il campione MgTi114. I processi di desorbimento hanno inizio ad una pressione pari a circa 10 mbar, mentre i processi di assorbimento hanno inizio ad una pressione di circa 1.3 bar

per i processi di desorbimento e di assorbimento effettuati a 498K in maniera consecutiva (come indicato dalla numerazione nelle legende).

Per entrambi i processi si riscontra un'elevata velocità di reazione, infatti la trasformazione MH si esaurisce nel corso di 400 s. La quantità di idrogeno scambiata è circa la stessa (56 ± 2) mbar in desorbimento e (54 ± 2) mbar in assorbimento, corrispondenti a circa 2 wt%.

A questa temperatura sono state eseguite due PCT, riportate in figura (5.8). Il plateau ottenuto dalla PCT di assorbimento indica una pressione di equilibrio pari a P_{eqAbs} (0.153 ± 0.012) bar ed una capacità di storage di circa 2.5 wt%. La PCT di desorbimento, fornisce un valore di pressione di equilibrio pari a P_{eqDes} (0.135 ± 0.001) bar ed una capacità di immagazzinamento di idrogeno di circa 2.4 wt%.

Dalle due pressioni di equilibrio ottenute per i processi di assorbimento e desorbimento, è stato possibile calcolare la pressione di equilibrio caratteristica del campione MgTi114, che risulta essere pari a P_{eq} (0.143 ± 0.020) bar. Il valore della pressione di equilibrio caratteristica del campione in esame, risulta esse-

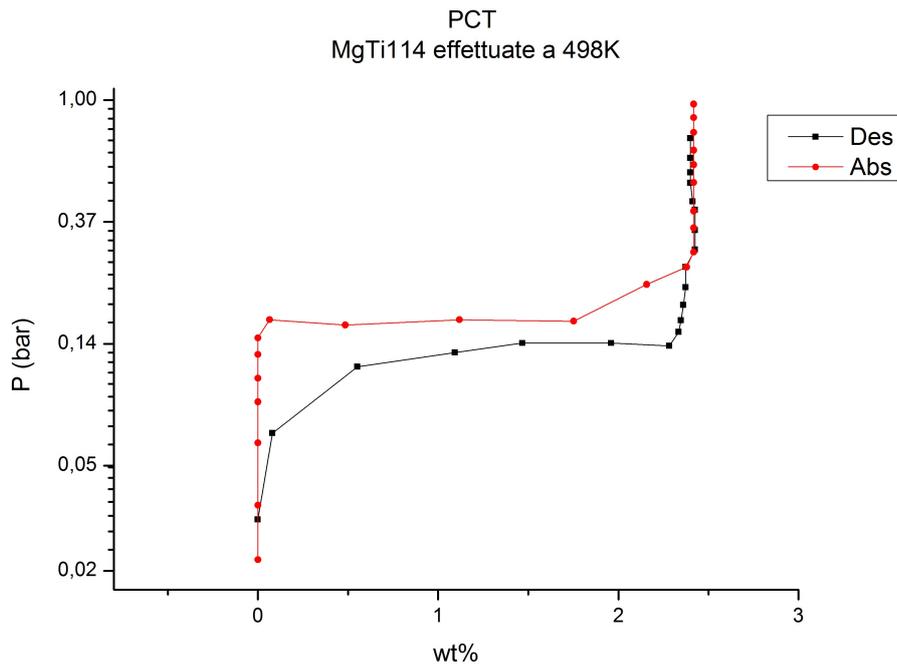


Figura 5.8: Grafico della Pressure-Composition-Temperature per i processi di assorbimento e desorbimento, eseguiti in condizioni di isotermità a 498 K.

re leggermente superiore a quello teorica per il composto MgH_2 , pari a 0.107 bar.

Dopo aver effettuato le PCT si è notato un cambiamento nel comportamento del campione. Andando a ripetere le cinetiche alla temperatura di 498 K, queste sono state trovate rallentate rispetto alle precedenti. In figura (5.9) è riportato, come esempio, il confronto delle cinetiche di desorbimento, effettuate prima e dopo la PCT.

Come si può osservare dal grafico, la trasformazione risulta decelerata di un ordine di grandezza. Il cambiamento del campione è probabilmente dovuto all'estrema lentezza dei processi durante la creazione delle PCT, che ha fatto in modo che le polveri, allo stato desorbito e quindi in forma metallica, fossero esposte per molto tempo all'atmosfera presente nel portacampioni. Questo ha permesso al poco ossigeno presente nel sistema di legare con il metallo, portando alla formazione di uno strato di ossido responsabile del rallentamento delle cinetiche.

Successivamente, attraverso delle rampe in temperatura, il sistema è stato portato prima a 523 K e poi a 548 K. Ad entrambe le temperature è stato effettuato un ciclo di desorbimento-assorbimento.

In figura (5.10) sono riportati i confronti dei ΔP ottenuti dalle cinetiche alle tre temperature per i processi di desorbimento e assorbimento effettuati dopo le PCT.

Dal grafico risulta che l'aumento della temperatura produce in generale, un progressivo aumento della frazione di campione trasformato (tabella 5.1). La variazione della pressione relativa al processo di desorbimento, riportata nel grafico (5.10), realizzato alla temperatura di 548 K si discosta da questo andamento,

5.3. Risultati

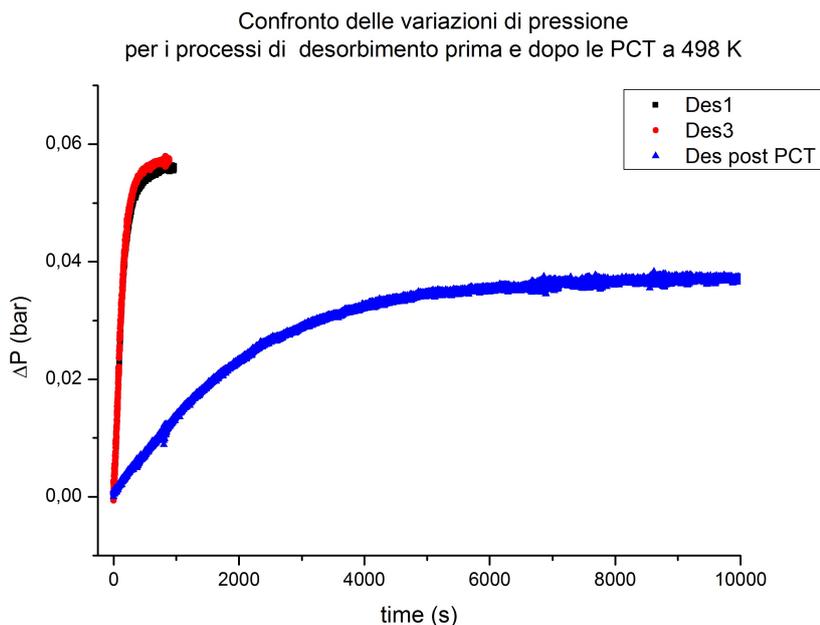


Figura 5.9: Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP per le cinetiche di desorbimento effettuate prima e dopo le PCT a 498 K.

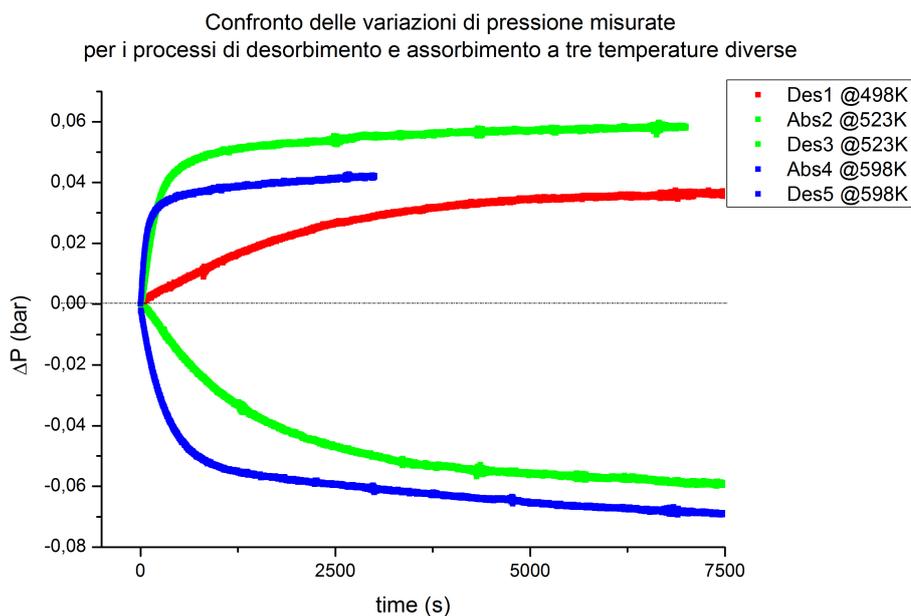


Figura 5.10: Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP per le cinetiche di desorbimento e assorbimento effettuate in successione a tre diverse temperature: 498 K, 523 K e 548 K.

il campione infatti ha desorbito una quantità di H_2 notevolmente minore rispetto al processo precedente effettuato a 523 K (molto probabilmente questo è dovuto ad un errore nell'impostazione dei parametri con cui è stata realizzata la cinetica).

Dopo aver raggiunto i 548 K sono state ripercorse in discesa le diverse

Tabella 5.1: Contenuto di idrogeno scambiato dal campione con l'ambiente a diverse temperature: 498K, 523K e 548K.

Temperatura (K)	wt%	ΔP (mbar)	colore curva
498	1.4	36	rosso
523	2.3	58	verde
548 (solo assorbimento)	2.7	69	blu

temperature e per ciascuna è stato nuovamente fatto un ciclo di desorbimento/assorbimento.

Le pressioni di lavoro per i processi di assorbimento e desorbimento, P_a e P_d , alle diverse temperature sono state scelte in modo da mantenere la stessa driving force per le varie cinetiche. La driving force caratteristica del processo è assunta proporzionale a:

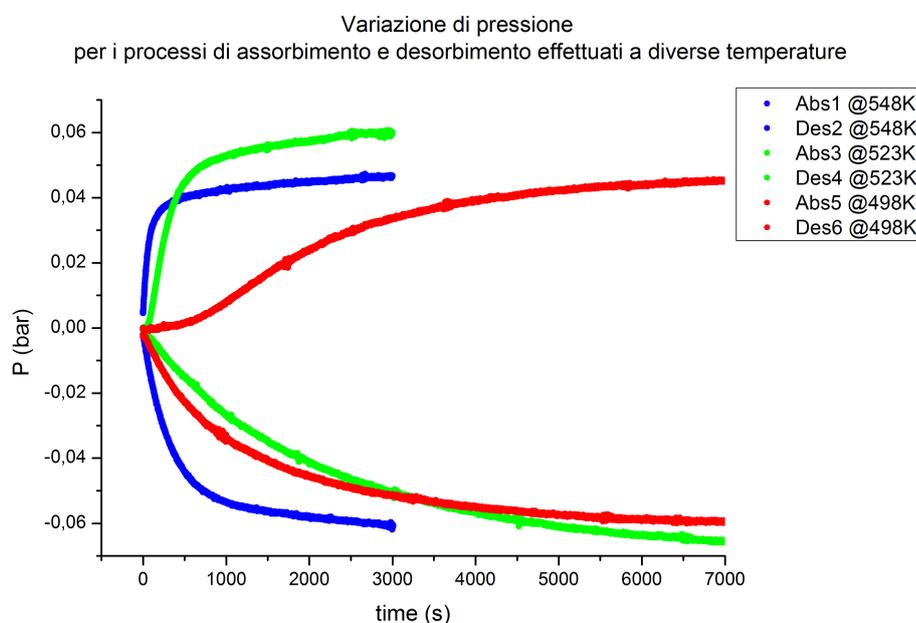
$$T\left(1 - \sqrt{\frac{P_{eq}}{P_a}}\right), \quad \text{nel caso di assorbimento} \quad (5.10)$$

$$T\left(1 - \sqrt{\frac{P_d}{P_{eq}}}\right), \quad \text{nel caso di desorbimento} \quad (5.11)$$

dove T è la temperatura e P_{eq} è la pressione di equilibrio.

Le variazioni di pressione per i due processi sono riportate in figura (5.11).

Come si può osservare dal grafico, la salita in temperatura ha attivato una

**Figura 5.11:** Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP per le cinetiche di desorbimento e assorbimento, effettuate in successione a tre diverse temperature, 498 K, 523 K e 548 K, eseguite in sequenza decrescente.

nuova frazione del campione che prima non contribuiva allo scambio di idrogeno

5.3. Risultati

con il sistema. Infatti per entrambi i processi, sia a 523 K che a 498 K, si registra un aumento generale del ΔP di circa 10 mbar. La curva verde, corrispondente all’Abs3, risulta essere più lenta della cinetica in assorbimento effettuata a 498K, a causa di un valore di driving force più basso, dovuto ad un errore nell’impostazione della pressione di partenza.

In tabella (5.2) sono riportate a confronto le diverse variazioni di pressione, con i relativi wt%, per i processi effettuati prima e dopo la salita in temperatura fino a 548K.

Tabella 5.2: Confronto tra i diversi ΔP di idrogeno, ed i relativi wt%, scambiati dal sistema alle diverse temperature, prima e dopo il raggiungimento dei 548K (indicati con il pedice pre/post).

T (K)	Trasformazione	wt%	ΔP (mbar)
498	Abs8 _{post}	2.3	58
	Des1 _{pre}	1.4	36
	Des9 _{post}	1.8	46
523	Abs2 _{pre}	2.3	58
	Abs6 _{post}	2.6	66
	Des3 _{pre}	2.3	58
	Des7 _{post}	2.3	60

Al fine di studiare la cinetica della trasformazione dallo stato metallico a quello idruro (e viceversa) in maniera quantitativa, è stato preso in considerazione il modello di Johnson–Mehl–Avrami, JMA (trattato nella sezione 2.4). La funzione che permette di eseguire il migliore fit dei dati sperimentali è costituita da una doppia JMA:

$$\alpha = A_1(1 - \exp[-(k_1 t)^{\eta_1}]) + A_2(1 - \exp[-(k_2 t)^{\eta_2}]) \quad (5.12)$$

Questa descrive la presenza di due processi: uno estremamente veloce ed uno, che nei grafici si manifesta attraverso la presenza di una coda leggermente pendente, molto più lento.

Prendendo in considerazione la componente principale della cinetica (la più veloce) si ottiene un valore medio del parametro di reazione pari a $\eta = (1.14 \pm 0.02)$ nel caso dei desorbimenti e $\eta = (1.05 \pm 0.02)$ nel caso degli assorbimenti.

Dai vari fit oltre al parametro di reazione è stato ottenuto anche quello relativo alla velocità della trasformazione, k . Ricordando quanto detto nella sezione (2.4), usando l’equazione di Avrami (eq. (2.24)), per le cinetiche dei processi ottenuti salendo in temperatura è stata determinata una energia di attivazione E_A per il caso di desorbimento. In figura (5.12) è riportato il plot di Arrhenius.

Dal fit lineare si ottiene quindi che l’energia di attivazione per il processo di desorbimento è pari a $E_{A_{Des}} = (143 \pm 27)$ kJ/mol, di poco inferiore al valore noto in letteratura del composto MgH_2 pari a 153 kJ/mol [61].

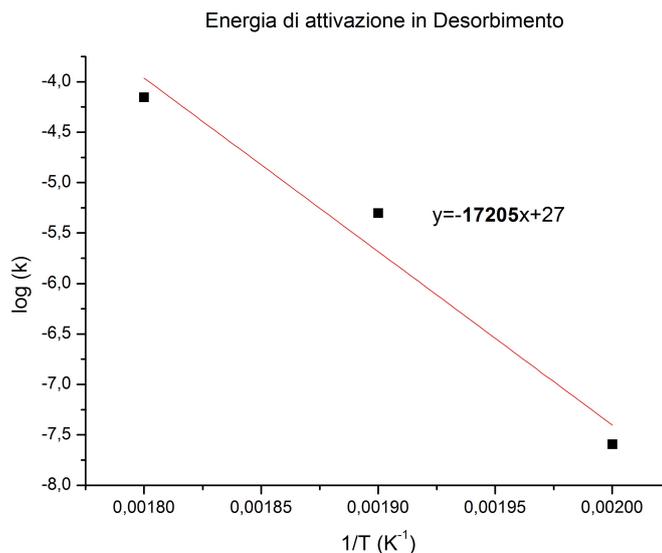


Figura 5.12: Plot $\log k$ vs $1/T$ (K⁻¹) per il calcolo dell'energia di attivazione per i processi di desorbimento.

MgTi116

Per l'analisi del campione MgTi116 sono stati inseriti nel Sievert 53.8 mg di polveri.

L'attivazione del campione è stata raggiunta a 523 K. Prima di arrivare a questa temperatura l'attività del campione è stata indagata a tre temperature inferiori, raggiunte in successione: 458 K, 473 K, 498 K; alle quali però non è stata registrata una variazione di pressione significativa.

Alla temperatura di 523K sono stati effettuati alcuni cicli di de/assorbimento per verificare la stabilità del campione. In figura (5.13) sono riportate le variazioni di pressione in funzione del tempo, per tali cicli.

In tabella (5.3) sono riportate le variazioni in pressione registrate per ogni cinetica, i relativi wt%, i tempi caratteristici in cui la cinetica si è conclusa¹, ed i parametri η ottenuti dalle analisi quantitative effettuate attraverso il modello JMA e la funzione (5.12).

Tabella 5.3: MgTi116: per ogni cinetica effettuata a 523K, sono riportate le variazioni di pressione di idrogeno, con i relativi wt%, i tempi impiegati per il completamento.

Trasformazione	ΔP (mbar)	wt%	time (s)	η
Des1	53	~0.59	300	1.71 ± 0.02
Abs2	31	~0.35	600	1.61 ± 0.02
Des3	43	~0.48	500	2.14 ± 0.03
Abs4	37	~0.42	500	1.03 ± 0.06
Des5	42	~0.47	300	1.88 ± 0.05
Abs6	40	~0.45	300	0.9 ± 0.1

¹la cinetica viene considerata conclusa quando ha raggiunto il 90% del valore finale

5.3. Risultati

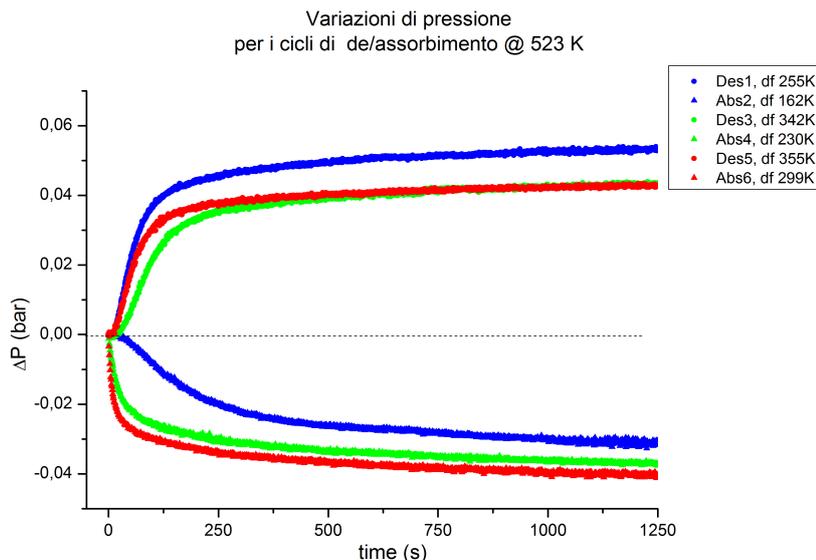


Figura 5.13: Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP per le cinetiche di desorbimento e assorbimento, eseguite consecutivamente, a 523K. In legenda per ciascun processo è riportata la driving force calcolata secondo le relazioni (5.11 e 5.10).

Per ricavare l'energia di attivazione dei processi, sono stati effettuati dei cicli di desorbimento-assorbimento a diverse temperature. Inizialmente sono state studiate le basse temperature portando il sistema da 523K a 508 K, 493 K e 478 K.

Per poter eseguire l'analisi quantitativa delle cinetiche ed ottenere un valore di energia di attivazione il più possibile attendibile, le pressioni di lavoro, P_a e P_d , sono state impostate in modo da tenere la stessa driving force. In figura (5.14) sono riportate le variazioni della pressione alle diverse temperature, per i processi di desorbimento e assorbimento, caratterizzate da una driving force rispettivamente di 320K e 230K.

Da un'analisi del grafico appena menzionato, si nota come con il diminuire della temperatura di lavoro le cinetiche mostrino una tendenza nel diminuire la quantità di idrogeno de/assorbito dal campione. Tutti i processi sono caratterizzati da un'elevata velocità, che ne permette il completamento in circa 1000s.

Dall'analisi quantitativa delle cinetiche, eseguite anche in questo caso utilizzando la funzione (5.12), si ottengono due valori differenti per i parametri di reazione medi: $\eta = (0.9 \pm 0.1)$ per i processi di assorbimento ed $\eta = (2.0 \pm 0.1)$ per quelli di desorbimento.

In tabella (5.4) sono riportate le variazioni di pressione registrate per ciascuna trasformazione, il relativo wt%, il tempo impiegato concludere la cinetica, e l'ordine di reazione η .

Successivamente, la capacità di immagazzinamento di idrogeno del campione è stata studiata a temperature più elevate. Attraverso una rampa in temperatura, sono stati raggiunti i 573 K ed in seguito sono stati effettuati dei cicli di de/assorbimento anche alla temperatura di 538 K e 553 K. Per osservare possibili cambiamenti del campione dopo il raggiungimento di temperature più elevate,

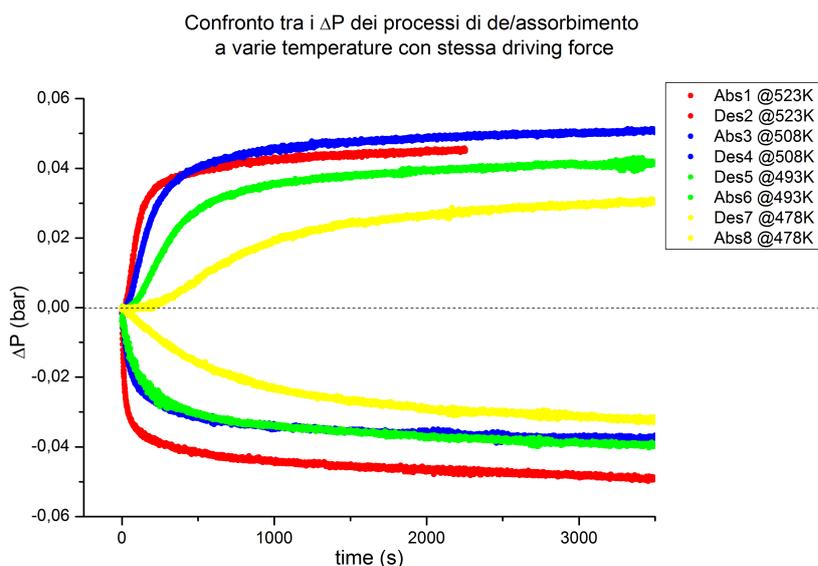


Figura 5.14: Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP per le cinetiche di de/assorbimento alle temperature di 478K, 493K, 508K e 523K. I processi di desorbimento sono caratterizzati da una driving force di circa 320K, mentre quelli di assorbimento hanno una driving force pari a ~ 230 K.

Tabella 5.4: Variazioni di pressione registrate per ciascun processo di desorbimento e assorbimento con il relativo wt%, il tempo impiegato per raggiungere il 90% della variazione di pressione totale ed il parametro η .

T (K)	Trasformazione	ΔP (mbar)	wt%	time (s)	η
523	Abs1	49	~ 0.55	1200	0.98 ± 0.03
	Des2	46	~ 0.52	800	2.14 ± 0.04
508	Abs3	37	~ 0.42	700	0.77 ± 0.02
	Des4	50	~ 0.56	900	1.96 ± 0.03
493	Des5	41	~ 0.46	1100	1.99 ± 0.02
	Abs6	39	~ 0.44	700	0.78 ± 0.03
478	Des7	31	~ 0.35	1400	2.08 ± 0.02
	Abs8	32	~ 0.36	1400	1.07 ± 0.01

sono state eseguite delle nuove cinetiche anche a 523 K e 478 K.

In figura (5.15) è riportato il grafico delle variazioni di pressione per i processi di desorbimento e assorbimento ottenuti alle varie temperature.

Dal grafico (5.15) si può osservare come le cinetiche del campione siano estremamente veloci, in particolar modo quella eseguita a 573 K, che si esaurisce in circa 100s. Inoltre si può osservare che, anche in questo caso come visto durante l'analisi del campione MgTi114, con l'aumento della temperatura vi è una tendenza di aumento anche della quantità di idrogeno de/assorbita, dovuta ad un aumento della frazione di campione attiva durante i processi di trasformazione (in tabella (5.5) sono riportati i $\Delta \text{wt}\%$ calcolati per ogni cinetica).

Anche per queste cinetiche è stata effettuata un'analisi tramite il modello JMA.

5.3. Risultati

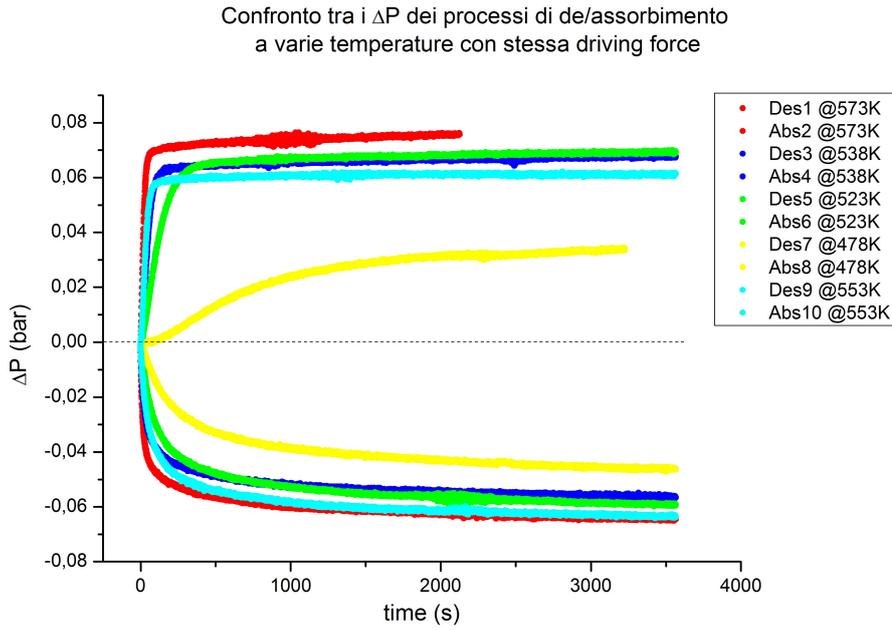


Figura 5.15: Confronto tra le variazioni di pressione, ΔP , per le cinetiche di de/assorbimento alle temperature di 478 K, 523 K, 538 K, 553 K e 573 K. Le cinetiche sono state effettuate in sequenza come indicato in legenda e sono caratterizzate da una driving force di circa 320K per i desorbimenti e di circa 230K per gli assorbimenti.

Tabella 5.5: Variazioni in wt% del contenuto di idrogeno registrate per ciascun processo di desorbimento e assorbimento. Per ogni cinetica è riportata anche la variazione di pressione, il tempo impiegato per il suo completamento e l'ordine di reazione η .

T (K)	Trasformazione	ΔP (mbar)	wt%	time (s)	η
573	Des1	76	~ 0.85	69	1.02 ± 0.01
	Abs2	65	~ 0.73	700	1.33 ± 0.01
538	Des3	67	~ 0.75	140	1.564 ± 0.007
	Abs4	56	~ 0.63	700	0.82 ± 0.03
523	Des5	69	~ 0.77	300	1.347 ± 0.002
	Abs6	59	~ 0.66	700	0.99 ± 0.02
478	Des7	34	~ 0.38	1400	2.2 ± 0.4
	Abs8	46	~ 0.52	1400	0.98 ± 0.01
553	Des9	61	~ 0.68	100	1.63 ± 0.01
	Abs10	64	~ 0.72	800	0.96 ± 0.02

Dai fit per i processi di desorbimento si ha che l'ordine di reazione è in media pari a $\eta = (1.6 \pm 0.3)$, mentre per quelli di assorbimento $\eta = (1.0 \pm 0.1)$.

Focalizzando l'attenzione sulle cinetiche effettuate alle temperature di 523 K e 478 K, prima e dopo la salita in temperatura fino a 573 K, si nota come la

quantità di idrogeno scambiato sia aumentata (tabella (5.6)). Il raggiungimento delle alte temperature ha infatti permesso l'attivazione di una nuova parte del campione che prima era inerte, aumentando la quantità di idrogeno de/assorbito da parte del campione.

Tabella 5.6: Confronto diretto tra i ΔP registrati per i processi di desorbimento e assorbimento alle temperature di 478 K e 523 K prima e dopo aver raggiunto la temperatura di 573 K (indicate rispettivamente con \uparrow e \downarrow).

Temperatura	$\Delta P_{Des\uparrow}$ mbar	$\Delta P_{Des\downarrow}$ mbar	$\Delta P_{Abs\uparrow}$ mbar	$\Delta P_{Abs\downarrow}$ mbar
523K	46 ± 2	69 ± 2	49 ± 2	59 ± 2
478K	31 ± 2	34 ± 2	32 ± 2	46 ± 2

Dai vari fit ottenuti analizzando le cinetiche dei processi di desorbimento ed assorbimento alle diverse temperature, oltre all'ordine di reazione è stato determinato il parametro cinetico k . Da questo è stato possibile ricavare le energie di attivazione per i processi di desorbimento e assorbimento, attraverso i plot di Arrhenius.

In figura (5.16) è riportato il grafico per il calcolo dell'energia di attivazione per i processi di desorbimento effettuati con una driving force pari a circa 320 K; ed in figura (5.17) quello per i relativi processi di assorbimento.

Nei grafici sono state individuate due rette con diversa pendenza che individua-

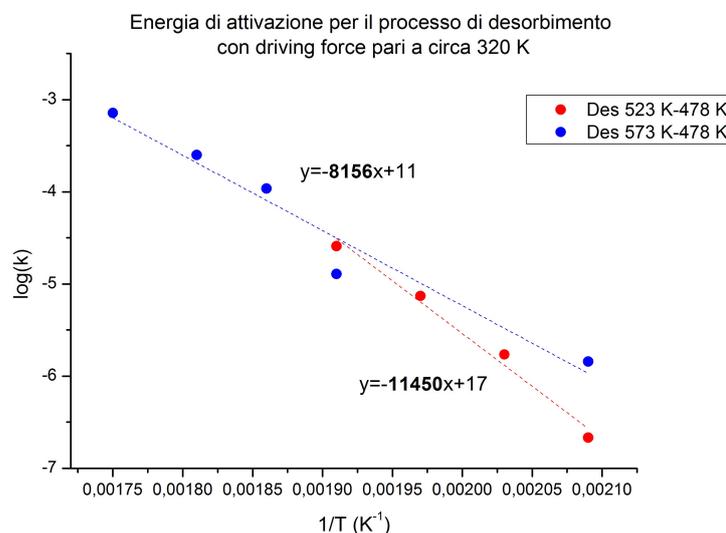


Figura 5.16: Plot di Arrhenius per il calcolo dell'Energia di attivazione per i processi di desorbimento del campione MgTi16. I dati riportati in rosso sono quelli ottenuti dall'analisi delle cinetiche di desorbimento, rappresentate in figura (5.14); mentre quelli in colore blu sono quelli ottenuti dall'analisi delle cinetiche effettuate salendo in temperatura, riportate in figura (5.15).

no due energie di attivazione differenti. In tabella (5.7) sono riportati i valori di energia di attivazione per vari i processi.

5.3. Risultati

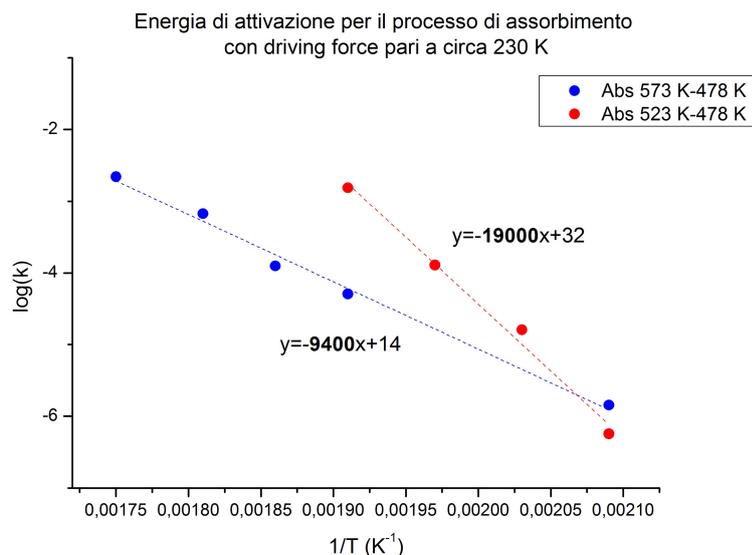


Figura 5.17: Plot di Arrhenius per il calcolo dell'Energia di attivazione per i processi di assorbimento del campione MgTi116. I dati riportati in rosso sono quelli ottenuti dall'analisi delle cinetiche di assorbimento, rappresentate in figura (5.14); mentre quelli in colore blu sono quelli ottenuti dall'analisi delle cinetiche effettuate salendo in temperatura, riportate in figura (5.15).

Tabella 5.7: Energie di attivazione ottenute dai fit dei plot di Arrhenius per i processi di assorbimento e desorbimento del campione MgTi116. Con l'etichetta 'Dati rossi' si indicano quelli che nei grafici sono riportati in rosso, mentre con 'Dati blu' quelli riportati in blu.

	Dati rossi	Dati blu
$E_{A_{Des}}$	(95 ± 8) kJ/mol	(68 ± 8) kJ/mol
$E_{A_{Abs}}$	(155 ± 11) kJ/mol	(78 ± 4) kJ/mol

Fatta eccezione per l'energia di attivazione per il processo di assorbimento, ottenuta dall'analisi del primo gruppo di cinetiche (effettuate tra i 523K ed i 478K, in rosso nel grafico per l'energia di attivazione), tutte le altre energie risultano essere inferiori ai dati noti in letteratura per il composto MgH_2 : pari a 153 kJ/mol nel caso di desorbimento e 90 kJ/mol per il processo di assorbimento [62].

MgTi117

Per le analisi cinetiche e termodinamiche del campione MgTi117 sono state inserite nel porta campioni del Sievert 54.8 mg di nanopolveri.

Il campione è stato sottoposto ad una rampa in temperatura da quella ambiente fino a 473 K, dove ha subito cominciato a desorbire. Le proprietà delle polveri sono state studiate a tre diverse temperature: 473K, 493 K e 523 K.

A differenza del campione MgTi116, lo studio di questo campione è stato focalizzato sull'analisi termodinamica del sistema.

Il MgTi117 ha dimostrato fin da subito un'eccellente velocità di reazione accompagnata da un valore elevato di idrogeno scambiato. In figura (5.18) sono

riportate, per ciascuna temperatura, le cinetiche in desorbimento che hanno raggiunto la pressione di equilibrio. Come si può vedere dal grafico (5.18) le cinetiche

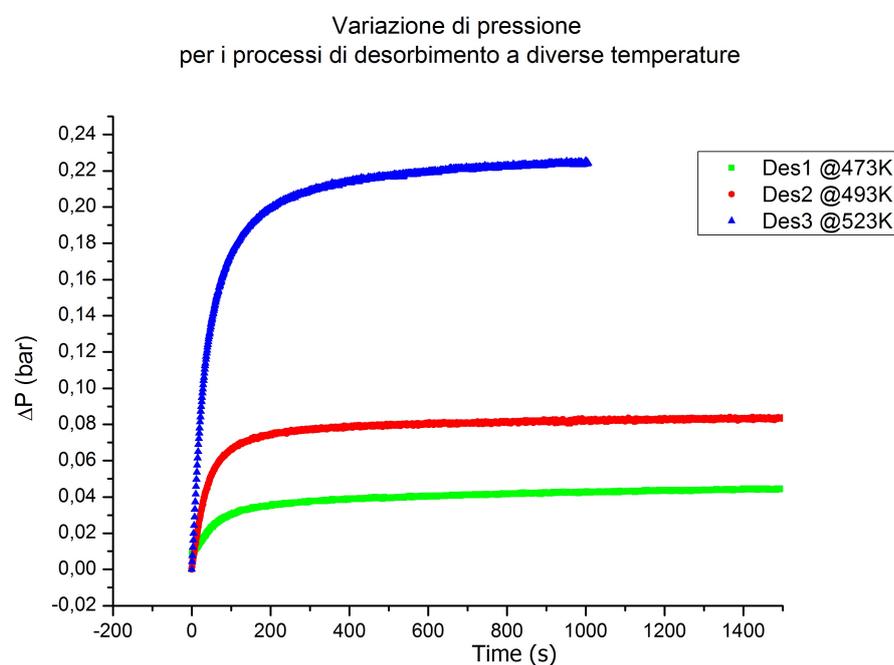


Figura 5.18: Variazione della pressione in funzione del tempo per i processi di desorbimento effettuati a 473 K, 493 K e 523 K.

sono molto veloci, e si esauriscono in circa 400 s.

A tutte e tre le temperature studiate, durante i processi di desorbimento, partendo da una pressione iniziale vicina al vuoto (~ 0.01 bar), è stata raggiunta la pressione di equilibrio. Eseguendo dei processi di desorbimento in serie per svuotare completamente il campione dall'idrogeno, è stato possibile calcolare la quantità di idrogeno totale immagazzinata nel sistema. In tabella (5.8) sono riportati i valori delle pressioni di equilibrio raggiunte e le variazioni di pressione totale registrate dai desorbimenti consecutivi, con i relativi $\Delta\text{wt}\%$.

Per il calcolo delle pressioni di equilibrio per i processi di assorbimento alle tre

Tabella 5.8: P_{eq} , ΔP ed $\text{wt}\%$ relativi ai processi di desorbimento del campione MgTi117 alle temperature di 473K, 493K, 523K.

Trasformazione	P_{eq} (bar)	ΔP (mbar)	wt%
Des1 @473K	0.045 ± 0.002	340	3.7
Des2 @493K	0.091 ± 0.002	371	4
Des3 @523K	0.267 ± 0.002	371	4

temperature, è stato necessario realizzare delle PCT. Le tre curve a confronto sono riportate nel grafico di figura (5.19). In tabella (5.9) sono riportati i valori ottenuti delle pressioni d'equilibrio e dei $\text{wt}\%$ relativi.

Andando a mediare i valori delle pressioni di equilibrio ottenuti a ciascuna

5.3. Risultati

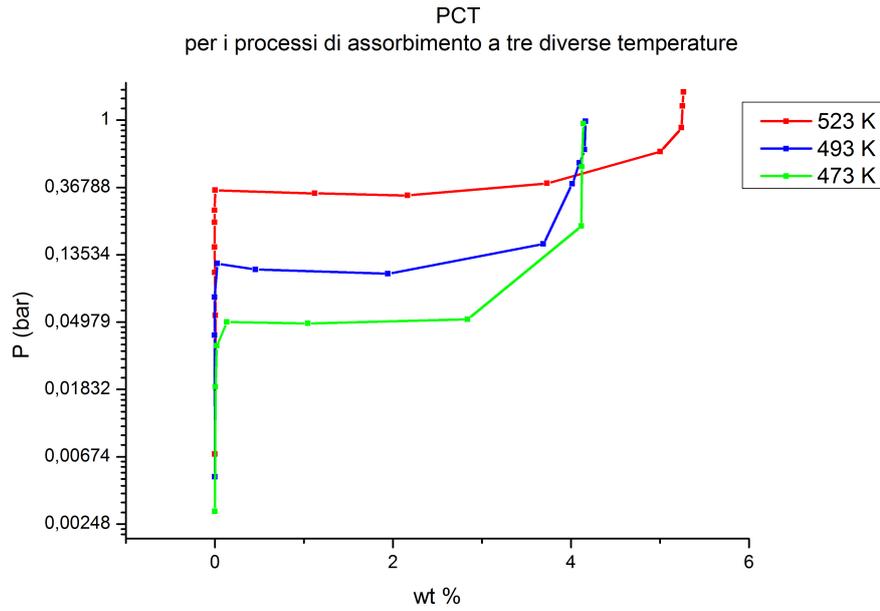


Figura 5.19: PCT per i processi di assorbimento, effettuate a tre diverse temperature 473 K, 493 K e 523 K.

Tabella 5.9: P_{eq} e $\Delta wt\%$ relativi ai processi di assorbimento del campione MgTi117 alle temperature di 473K, 493K, 523K.

T (K)	P_{eq} (bar)	$\Delta wt\%$
473	0.050 ± 0.002	4
493	0.110 ± 0.008	4
523	0.339 ± 0.012	5.2

temperatura, per i processi di assorbimento e di desorbimento si ottiene che il campione MgTi117 è caratterizzato da:

- $P_{eq} = (0.047 \pm 0.002)$ bar, a 473 K ;
- $P_{eq} = (0.10 \pm 0.01)$ bar, a 493 K ;
- $P_{eq} = (0.301 \pm 0.012)$ bar, a 523 K .

Il plot di Vant'Hoff relativo al campione MgTi117, riportato in figura (5.20), produce un valore per l'entalpia di formazione pari a $\Delta H = (-77 \pm 8)$ kJ/mol e per l'entropia uguale a $\Delta S = (-133 \pm 17)$ J/Kmol.

Tali valori, ottenuti dal fit, risultano essere in accordo, considerando le incertezze, con quelli riportati in letteratura relativi al MgH₂ pari a $\Delta H = -75$ kJ/mol e $\Delta S = -135$ J/Kmol [35].

Il campione successivamente è stato portato a 553 K, dove la pressione di equilibrio teorica è pari a $P_{eq} \approx 0.630$ bar. Essendo la P_{eq} più alta rispetto alla quantità di idrogeno che il campione riesce a desorbire è stato possibile osservare un completo desorbimento da parte del campione. La variazione di

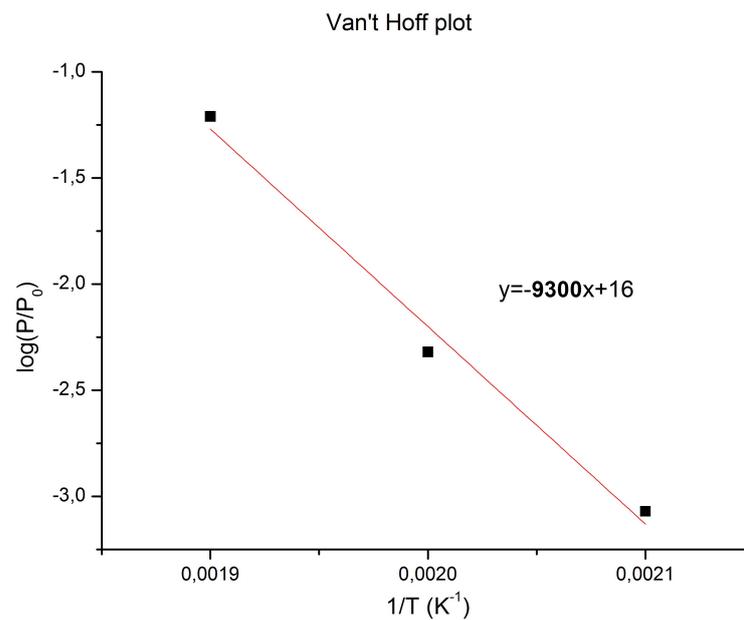


Figura 5.20: Plot di Van't Hoff per il campione MgTi117.

pressione associata alla trasformazione di idrurazione e deidrurazione è riportata in figura (5.21). Come si può vedere dal grafico, entrambe le trasformazioni sono

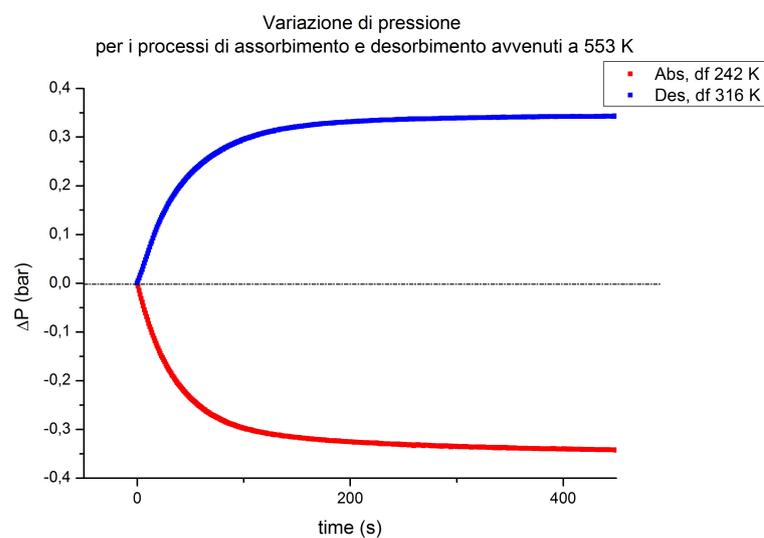


Figura 5.21: ΔP vs time per i processi di assorbimento e desorbimento da parte del campione MgTi117 a 553 K.

molto veloci, terminano in circa 400 s, ed entrambe scambiano con l'ambiente $\Delta P = 0.342$ bar, pari a $\Delta \text{wt}\% \simeq 3.7$. Questo basso valore di wt%, confrontato dai valori ottenuti dalle PCT è probabilmente dovuto alla vicinanza alla pressione di equilibrio che ha rallentato il processo.

Per le cinetiche effettuate a questa temperatura sono state eseguite le analisi tramite la funzione (5.12); da queste è risultato che il parametro di reazione per il processo di assorbimento è pari a $\eta = (1.007 \pm 0.006)$, e per quello di desorbimento $\eta = (0.940 \pm 0.003)$.

5.3. Risultati

5.3.2 DSC

Il campione sottoposto al trattamento nel DSC è stato il MgTi117.

Pochi milligrammi di polveri (variabili tra i 4 mg ed i 13 mg) del campione idrurato sono stati inseriti in un portacampioni di alluminio e posto su uno dei due forni del DSC, mentre l'indio, usato come riferimento, è stato posto sull'altro forno. Dato che il processo di trasferimento del campione è avvenuto in aria, le polveri sono state sottoposte al fenomeno di fisisorbimento del vapore acqueo. Durante le misure, la pressione all'interno della cella è stata mantenuta costante attraverso l'instaurazione di un flusso di Ar di $\sim 53 \text{ cm}^3/\text{min}$ ed è stata impostata una rampa in temperatura da 323 K a 723 K.

In figura (5.22) sono riportate le curve ottenute dall'analisi effettuata tramite DSC a tre diversi *heating rate*.

Convenzionalmente, essendo il processo di desorbimento del magnesio di tipo

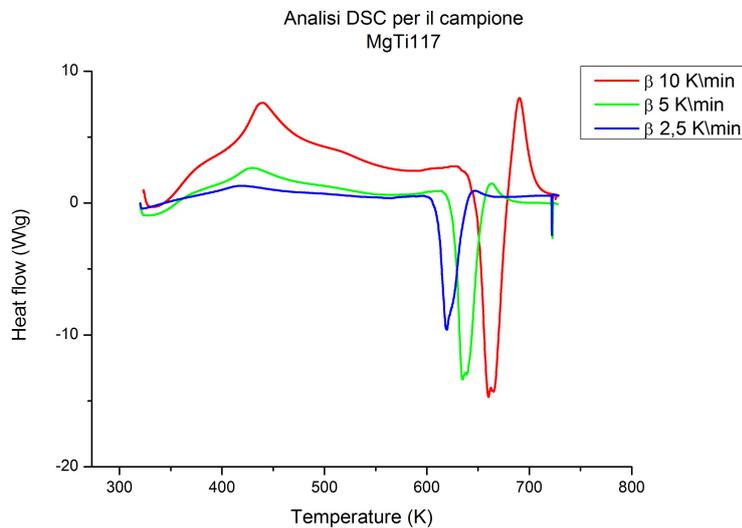


Figura 5.22: Grafico ottenuto dall'analisi DSC per il campione MgTi117.

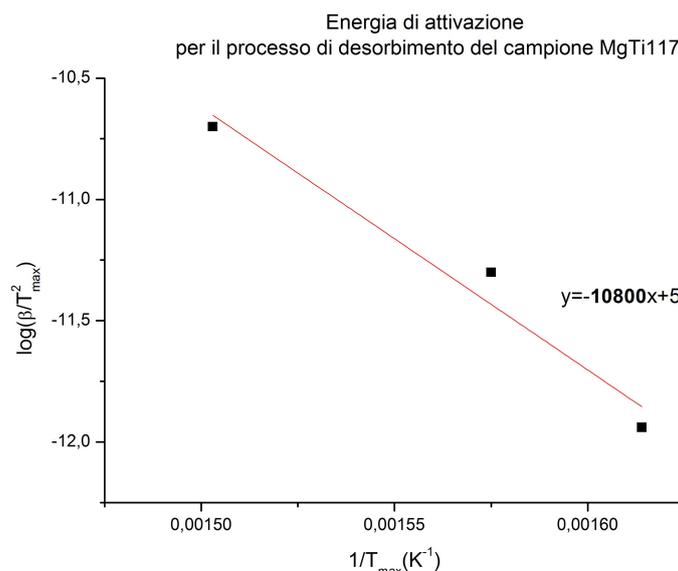
endotermico, i picchi riportati dall'analisi del DSC sono rivolti verso il basso. La presenza nel grafico di un picco esotermico molto allargato, alla temperatura compresa tra i 418 K ed i 441 K, è attribuibile all'ossidazione del campione: il fisisorbimento di vapore acqueo dovuto all'esposizione all'aria, ha dato origine alla trasformazione da idruro ad idrossido e successivamente, con l'aumento della temperatura, da idrossido a ossido, provocando il rilascio di calore registrato dal DSC. Tutti i picchi risultano spostarsi verso temperature più alte con l'aumentare del rate di riscaldamento β .

In tabella (5.10) sono riportate le specifiche sotto cui sono stati condotti i soli cicli di desorbimento.

Grazie al metodo di Kissinger è stato possibile calcolare l'energia di attivazione per il processo di desorbimento. In figura (5.23) è riportato il plot di Kissinger con la pendenza relativa alla retta individuata dal fit dei dati sperimentali. Dalle analisi fatte, l'energia di attivazione per il processo di desorbimento del campione MgTi117 risulta essere pari a $E_A = (90 \pm 16) \text{ kJ/mol}$.

Tabella 5.10: Rate di riscaldamento, T_{max} e l'area del picco per l'analisi del campione MgTi117.

campione	β (K/min)	T_{max} (K)	Area picco (J/g)
MgTi117	10	665	397.3
	5	635	543.0
	2.5	620	548.0

**Figura 5.23:** Plot di kissinger per il calcolo dell'energia di attivazione per il processo di desorbimento del campione MgTi117.

Nonostante l'esposizione all'aria, l'energia di attivazione mostra un valore inferiore rispetto a quello noto in letteratura per il composto MgH_2 , a conferma che questo particolare campione oltre ad essere dotato di una buona capacità di immagazzinamento è caratterizzato da un'altrettanto buona cinetica.

Dall'area del picco, conoscendo il valore dell'entalpia di formazione, che per questo campione è stato trovato essere pari a 77 kJ/mol, si può ottenere l'informazione relativa alla frazione di campione che ha subito la trasformazione nel DSC. In questo caso si ha che la frazione di campione trasformata è pari a circa il 18%. Questa bassa percentuale, come è stato già menzionato, trova spiegazione nel processo di ossidazione subito dal campione durante la rampa in temperatura, che ha reso inerte gran parte del campione.

5.3.3 Analisi strutturale e morfologia dei campioni sottoposti a cicli di de/assorbimento

Dopo aver subito il trattamento nell'apparato Sievert i campioni MgTi114, MgTi116 e MgTi117 sono stati nuovamente sottoposti alla diffrazione a raggi X per osservare eventuali modifiche strutturali subite.

5.3. Risultati

Di seguito (da figura (5.24) a (5.26)) sono riportati i diffrattogrammi relativi ai campioni.

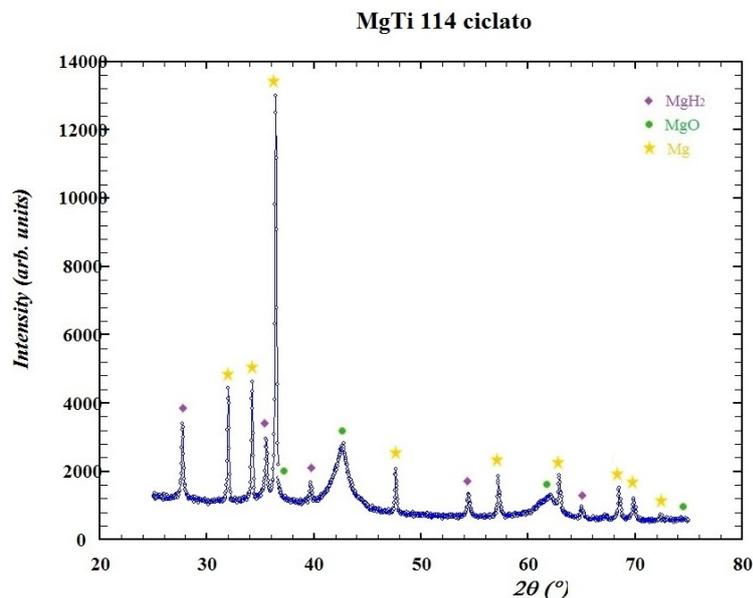


Figura 5.24: Diffrattogramma del campione MgTi114 dopo essere stato sottoposto al trattamento nel Sievert. Il campione è stato analizzato dopo aver effettuato un desorbimento.

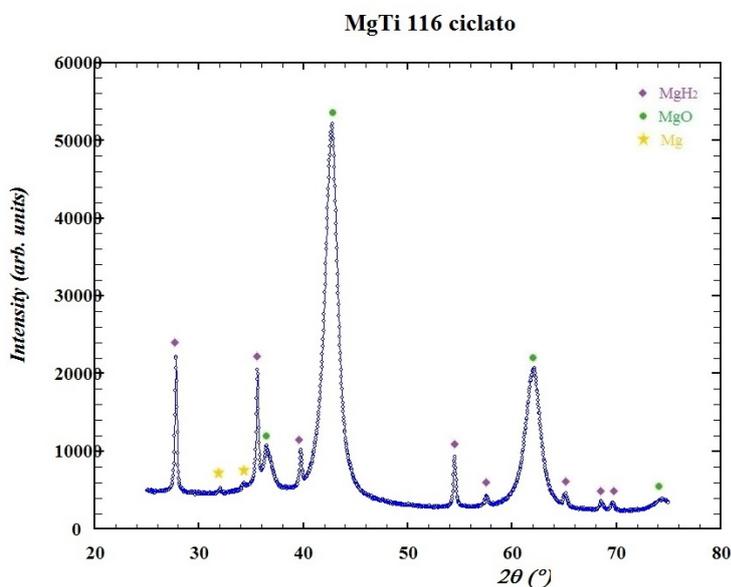


Figura 5.25: Diffrattogramma del campione MgTi116 dopo essere stato sottoposto al trattamento nel Sievert. Il campione è stato analizzato dopo aver effettuato un assorbimento.

In tabella (5.11) sono riportate le varie percentuali, ottenute dall'analisi Rietveld, delle fasi che compongono i campioni.

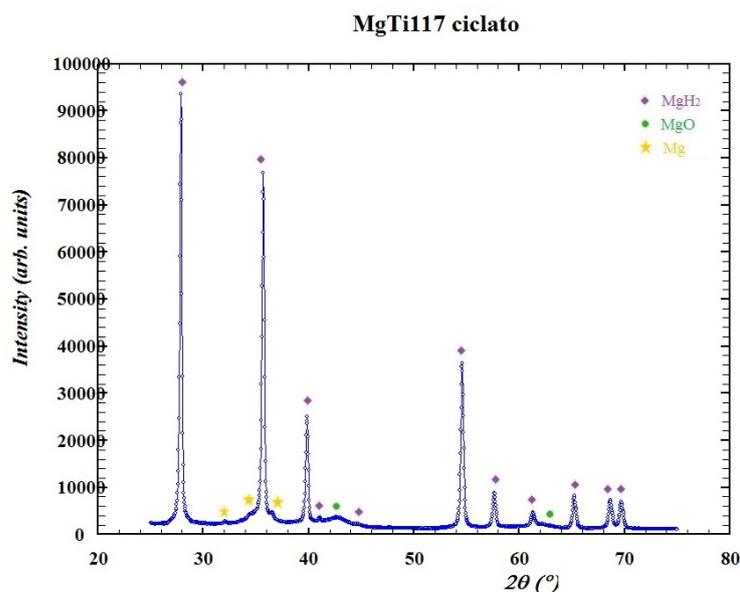


Figura 5.26: Diffattogramma del campione MgTi117 dopo essere stato sottoposto al trattamento nel Sievert. Il campione è stato analizzato dopo aver effettuato un assorbimento.

Tabella 5.11: Percentuali delle fasi presenti nei vari campioni e dimensione dei cristalli, risultanti dall'analisi dei vari diffattogrammi dopo il trattamento nel Sievert. Il campione identificato dal simbolo \blacklozenge è stato recuperato dall'apparato Sievert dopo aver subito una cinetica in desorbimento.

Campione	Mg (wt%)	MgO (wt%)	MgH ₂ (wt%)	TiH ₂ (wt%)	$d_{cristal}$ (nm)
MgTi114 \blacklozenge	32	59	9	//	56
MgTi116	0.5	91	5.5	3	119
MgTi117	1	14	72	13	134

Oltre alle fasi principali di Mg, MgO e MgH₂, sia nel campione MgTi116 che 117, è stata riscontrata la presenza della fase TiH₂, pari rispettivamente al 3wt% e 13wt%.

Da un confronto tra la tabella (5.11) e la tabella (4.2), si può osservare come, dopo il trattamento nel Sievert, la quantità di ossido di magnesio sia aumentata a discapito della altre fasi, e come la dimensione media delle nanoparticelle sia cresciuta. Questi due fenomeni sono entrambi dovuti all'aumento della temperatura: nel primo caso il raggiungimento di temperature elevate, accompagnato dall'esecuzione di numerosi cicli di de/assorbimento, ha favorito il legame chimico tra il poco ossigeno presente nell'apparato Sievert (elettronegatività 3.44 della scala di *Pauling*) ed il magnesio; nel secondo caso sottoporre il campione ad un trattamento termico ha provocato l'agglomerazione delle nanoparticelle. L'aumento delle dimensioni delle nanoparticelle è stato confermato dall'analisi morfologica effettuata al SEM. Nelle figure riportate di seguito (dalla (5.27) alla (5.29)) sono presentate le immagini ottenute dal microscopio elettronico.

Come si può vedere le polveri dei campioni si presentano in forma compattata,

5.3. Risultati

ma in alcune zone e sulla superficie delle macrostrutture mantengono comunque una struttura fine.

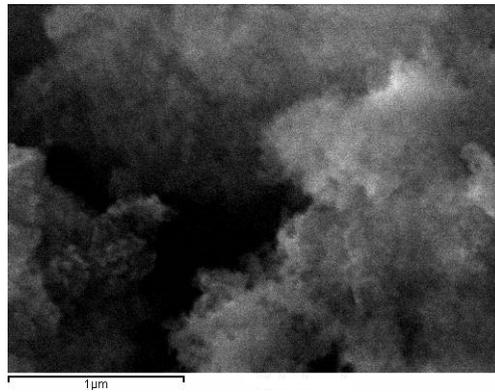


Figura 5.27: Immagine al SEM delle polveri del campione MgTi114 dopo aver subito il trattamento in idrogeno.

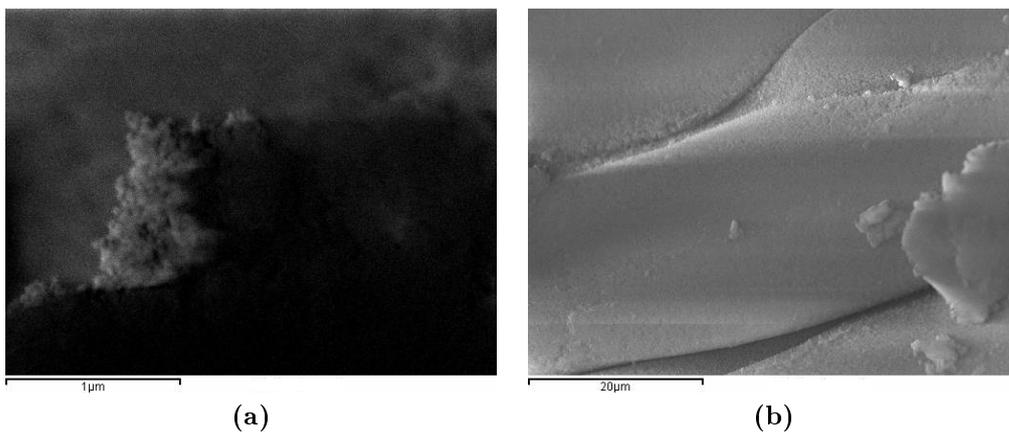


Figura 5.28: Immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione, relative allo studio delle polveri del campione MgTi116 dopo il trattamento nell'apparato Sievert.

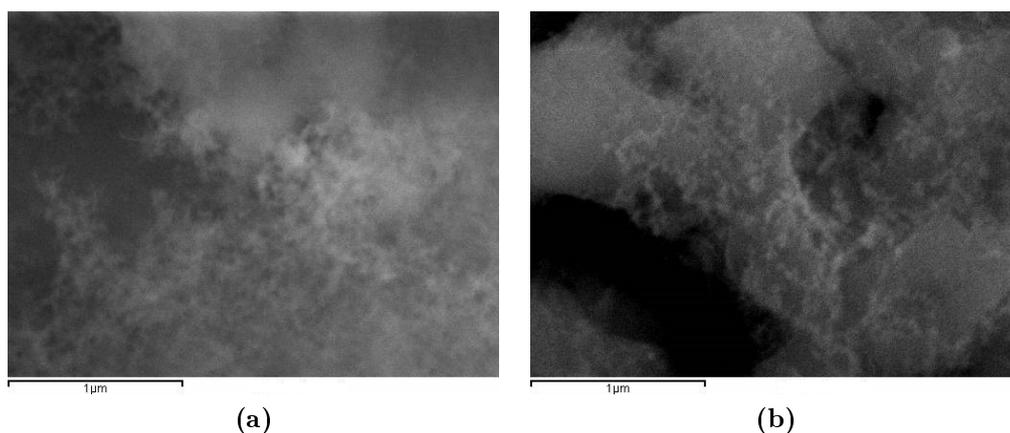


Figura 5.29: Immagini ottenute al SEM del campione MgTi17 dopo il trattamento nell'apparato Sievert.

5.4 Radiazione di Sincrotrone per Diffrazione di Raggi X di Polveri (SR-PXD)

Per poter migliorare ulteriormente i sistemi allo stato solido studiati per lo stoccaggio di idrogeno, sia dal punto di vista cinetico che termodinamico, è necessario comprendere come avviene il processo di assorbimento e desorbimento del gas da parte di questi materiali. Per i composti metallici è molto importante conoscere le diverse fasi presenti nel sistema e come queste evolvono con la variazione di idrogeno contenuto. Per riuscire ad ottenere dati sperimentali di questo tipo è necessario effettuare degli esperimenti *in situ*.

La tecnica di analisi strutturale e composizionale più performante per lo studio dei materiali cristallini, come è stato già detto nel capitolo 4, è la XRD. Data la velocità con cui i raggi X scatterano sul campione e quindi la possibilità di raccogliere dati con una frequenza elevata, questa tecnica combinata con un apparato sperimentale che riesca a porre il sistema in condizioni di pressione di idrogeno o di vuoto (a seconda delle esigenze), è la più indicata per lo studio cinetico dell'assorbimento e desorbimento di idrogeno.

Per questo motivo è stato condotto lo studio cinetico su uno dei campioni sintetizzati attraverso la tecnica SR-PXD *in situ*, (*Synchrotron Radiation- Powder X Ray Diffraction*).

Radiazione di Sincrotrone

Il sincrotrone è un acceleratore di particelle (figura (5.30)).

Gli elettroni prodotti da una sorgente vengono mantenuti in moto circolare all'interno di un anello da un campo magnetico.

Il sincrotrone sfrutta il noto fenomeno della radiazione da parte di particelle cariche accelerate, per la generazione di radiazione elettromagnetica. Per mezzo dei campi magnetici elevati, le particelle accelerate acquistano velocità talmente elevate da doverle considerare ultrarelativistiche, in questo modo la radiazione emessa ha la lunghezza d'onda molto piccola, caratteristica dei raggi X (motivo

5.4. SR-PXD

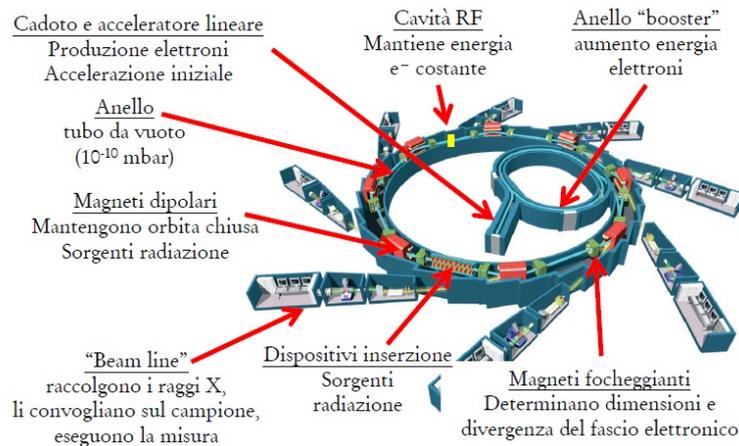


Figura 5.30: Schema di un sincrotrone.

per il quale viene utilizzata come sorgente per i raggi X).

Il sincrotrone può essere suddiviso in quattro parti principali:

- **acceleratore lineare**, dove il fascio di elettroni prodotto dalla sorgente viene accelerato in un tratto lineare;
- **anello di "booster"**, dove viene aumentata l'energia degli elettroni;
- **anello principale**, dove sono ospitate le cavità risonanti per mantenere il fascio ad energia costante, i magneti foccheggianti, il tubo da vuoto e le inserzioni lineari², progettate in modo da stimolare la produzione di radiazione elettromagnetica;
- **beamline**, dove il fascio, selezionato in lunghezza d'onda, viene convogliato ed utilizzato per l'analisi di campioni.

La prima osservazione della luce di sincrotrone risale al 1947, presso la *General electric* a Schenectady, (NY, USA) dove è stato costruito un elettrosincrotrone da 70 MeV.

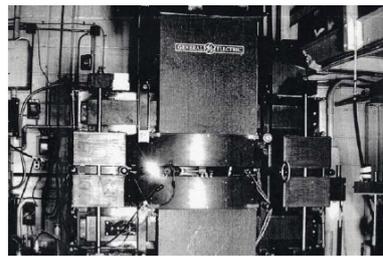
Il primo anello di accumulazione, AdA, è stato sviluppato a Frascati nei primi anni '60. Successivamente sono state apportate delle modifiche sostanziali agli anelli di accumulazione che hanno permesso all'apparato sperimentale di raggiungere prestazioni migliori [66].

Ad oggi le *facility* di luce di sincrotrone sono sparse in tutto il mondo, vengono utilizzate per più esperimenti appartenenti ad ambiti differenti (dalla fisica alla biologia) e sono laboratori per utenti, utilizzabili dalla comunità scientifica interessata.

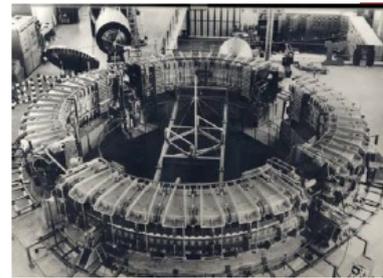
5.4.1 Il laboratorio MAX-lab

I dati sono stati raccolti alla *beamline* I711 presso la *facility* di luce di sincrotrone, del laboratorio di ricerca nazionale svedese MAX-lab dell'Università di

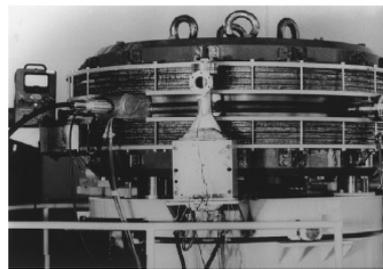
²per approfondimenti Boscherini, [66]



(a) Elettrosincrotrone della General Electric 1947.



(b) Elettrosincrotrone di Frascati (1959-1975).



(c) Primo anello di accumulazione AdA (1961-1964).



(d) Adone, uno dei primi wiggler elettromagnetici (1969-1993ex). Cerchiati in rosso due *beamline*.

Figura 5.31: Esempi di evoluzione del sincrotrone.



Figura 5.32: Siti geografici delle *facility* di luce di sincrotrone.

Lund (Svezia), all'interno della *COST Action*, MP1103 con oggetto di ricerca: *Nanostructured Materials for Solid-State Hydrogen Storage*.

La *beamline* I711³ è caratterizzata da un fascio di lunghezza d'onda che può essere impostato tra 1 e 0.1 Å. Essa è dotata di un rivelatore ad area CCD, che permette di distinguere le fasi presenti nel campione in base alla loro distribuzione secondo l'angolo azimutale. La conversione dei dati raccolti dal rivelatore in profili di diffrazione di polveri è possibile attraverso il programma FIT2D⁴ [63], che permette anche il mascheramento di punti ottenuti dalla diffrazione di

³Per ulteriori informazioni sulla beamline <https://maxlab.lu.se/node/30>

⁴per maggiori informazioni visitare <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>

5.4. SR-PXD

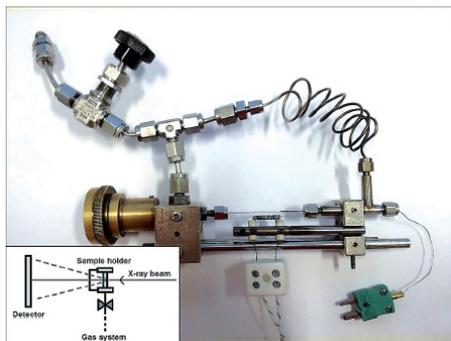


Figura 5.33: Il portacampioni è costituito da un capillare di zaffiro. Un capillare di acciaio inossidabile flessibile collega le due estremità del porta campione e permette l'entrata controllata di un gas scelto da entrambe le estremità [64].

elementi non provenienti dal campione.

La cella nella quale viene alloggiato il campione, è costituita da un capillare in zaffiro (Al_2O_3) prodotto dalla *Saint Gobain Crystal* (USA), caratterizzato da un diametro esterno di 1.09 mm, ed uno interno di 0.79 mm. In figura (5.33) è riportata una fotografia del porta campione.

La scelta dello zaffiro è dovuta alle numerose proprietà che lo rendono perfetto nell'utilizzo di tecniche che necessitano resistenza alle alte pressioni e temperature. Esso è uno dei materiali più resistenti conosciuti, può lavorare a temperature fino a 2273 K ed è caratterizzato da una forza tensile pari a 275 MPa alla temperatura ambiente. L'assorbimento lineare da parte del materiale è trascurabile essendo pari a circa 4.4 mm^{-1} per un fascio incidente caratterizzato da 12.4 keV ($\lambda \sim 1.0 \text{ \AA}$) [65].

L'apparato sperimentale consente il riscaldamento del campione attraverso un elemento resistivo, composto da un filamento in tungsteno, posto al di sotto della cella porta campione, oppure attraverso un flusso di aria calda direzionato. La temperatura è misurata attraverso una termocoppia inserita nel capillare di zaffiro ed è connessa ad un controllore programmabile, attraverso il quale è possibile impostare delle rampe per temperature comprese tra i 300 K ai 973 K.

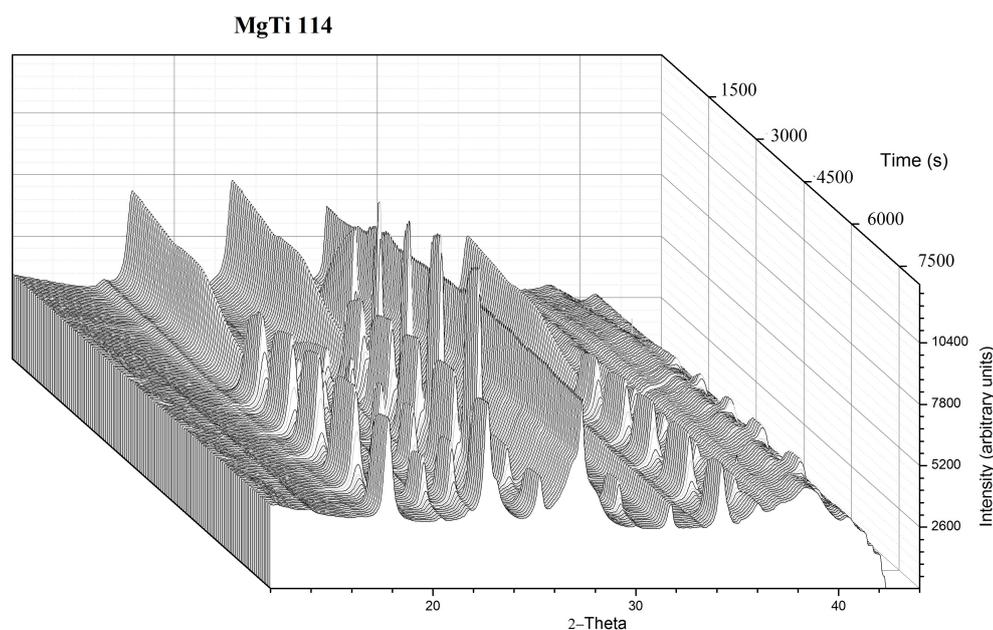
5.4.2 Dati sperimentali

Le polveri analizzate tramite esperimenti SR-PXD *in situ* presso la struttura di MAX-lab, sono state quelle del campione MgTi_{114} , separate in glove-bag da quelle inserite nel Sievert. Il campione è stato caricato nel capillare di zaffiro e montato nella cella porta campione in condizioni di gas inerte. In campione in fase idrurata, è stato portato alla temperatura 568 K in condizioni di bassa pressione ($P_i = 0.08 \text{ bar}$, idrogeno misto ad argon); successivamente è stato sottoposto a cinque cicli di desorbimento ed assorbimento, variando la pressione di idrogeno all'interno del capillare (in tabella (5.12) sono riportate le pressioni e le temperature di lavoro per ciascun ciclo effettuato). L'esposizione del campione ai raggi X, per la raccolta di ogni profilo è di 30 s, e sono stati raccolti 271 profili di diffrazione, usando una lunghezza d'onda $\lambda = 0.9938 \text{ \AA}$. In media una cinetica

Tabella 5.12: Valori di pressione e temperatura di lavoro per i processi di desorbimento e assorbimento del campione MgTi114.

Trasformazione	Pressione (bar)	Temperatura (K)
Des1	0.08	568
Abs2	56.8	568
Des3	0.08	594
Abs4	26.0	568
Des5	0.12	568
Abs6	15.35	568
Des7	0.90	568
Abs8	15.80	568
Des9	0.09	568
Abs10	5.7	568

completa è caratterizzata da un tempo totale di circa 500s
 I profili di diffrazione riportati in figura (5.34), mostrano che le fasi di Mg me-

**Figura 5.34:** Profili di diffrazione ottenuti tramite SR-PXD *in situ* per il campione MgTi114.

tallico e MgH_2 si alternano in maniera netta tra loro (un particolare di questa alternanza si può osservare in modo più chiaro in figura (5.36)).

Per una prima analisi qualitativa dei profili di diffrazione⁵, sono stati presi in esame dieci diffrattogrammi, uno per ogni cinetica effettuata. I profili selezionati corrispondono al completamento di ogni cinetica sia essa di desorbimento o di assorbimento. Il primo profilo proposto, chiamato Abs1, non è quello proposto nell'immagine (4.20) ma è quello ottenuto dopo il raggiungimento della temperatura impostata di 568K, e immediatamente antecedente al primo fenomeno di

⁵l'analisi quantitativa dei dati è attualmente in corso.

5.4. SR-PXD

desorbimento. In figura (5.35) sono riportati i vari profili.

In figura (5.35) sono presenti due picchi indicati con il simbolo !, questi sono

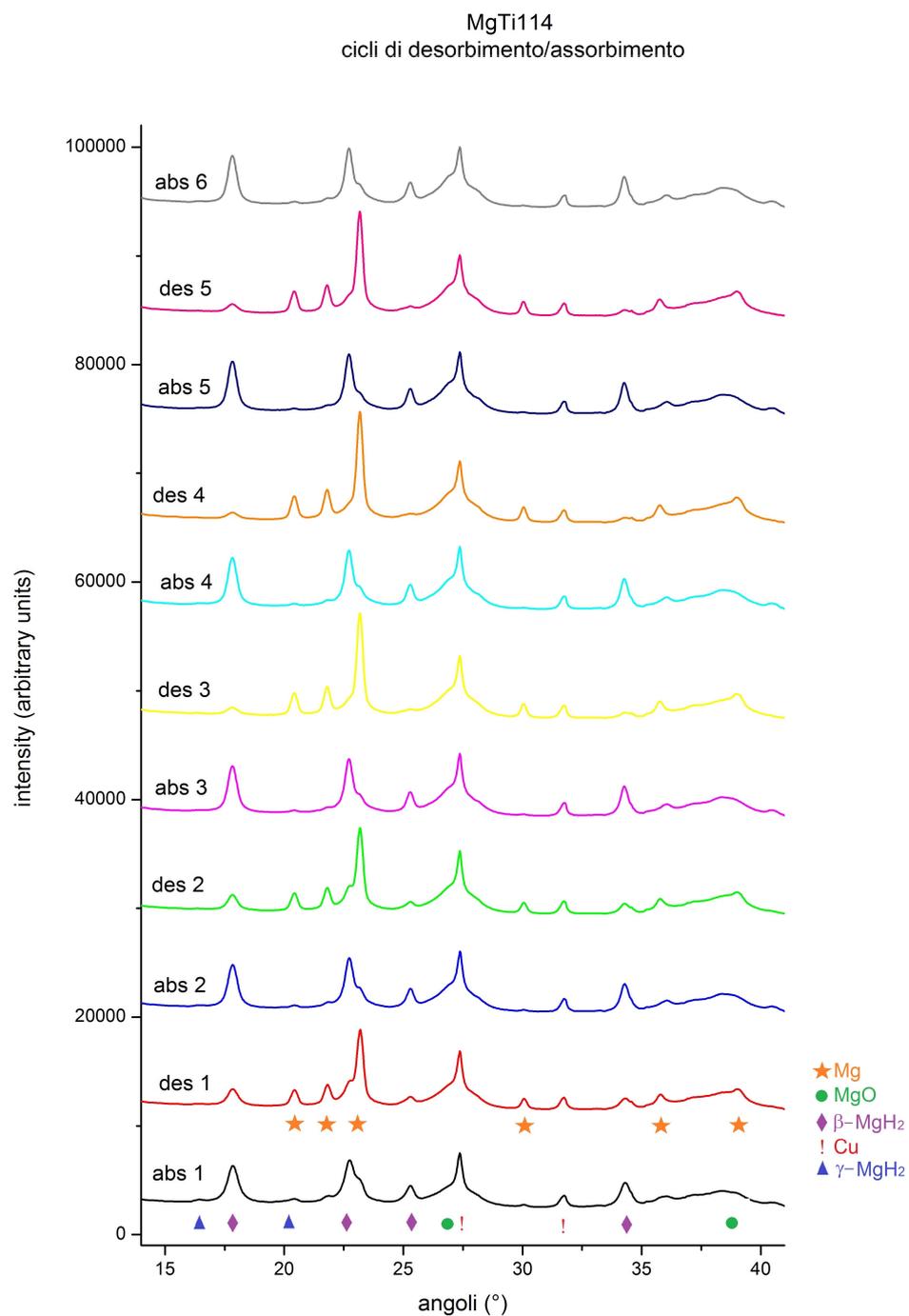


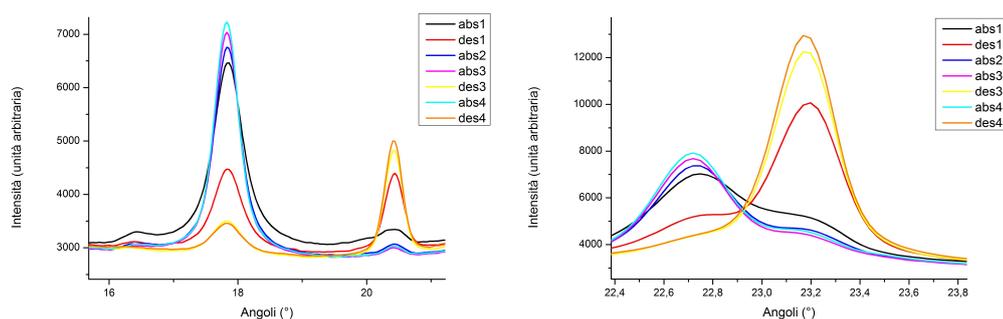
Figura 5.35: Dieci profili di diffrazione ottenuti tramite SR-PXD *in situ* per il campione MgTi114 relativi ai processi di assorbimento e desorbimento effettuati a 568K.

dovuti alla presenza di frammenti di rame, usato durante il trasferimento delle polveri del campione all'interno del capillare di zaffiro. Come si può vedere la quantità di rame (legata all'intensità del picco) rimane costante durante i cicli a

indicare che esso non prende parte alla trasformazione del campione.

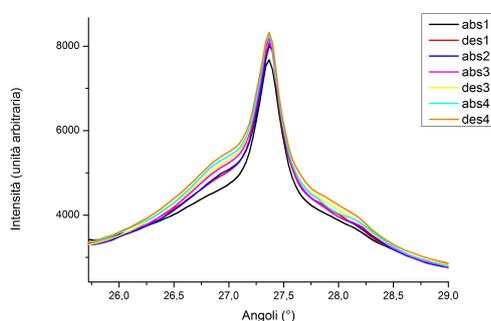
Andando a confrontare il primo profilo di diffrazione riportato in figura (5.35), indicato con il nome abs1 e di colore nero, con gli altri profili, si nota l'assenza in questi ultimi, dei picchi della fase γ -MgH₂, scomparsa completamente a favore della fase β -MgH₂ (figura (5.36 a)).

Dal confronto tra i profili di diffrazione si può osservare come i picchi relativi all'ossido di magnesio mostrano una tendenza ad aumentare progressivamente di intensità con l'aumentare del numero dei cicli, sintomo di una lenta ma continua ossidazione delle nanoparticelle (figura (5.36 c)). Andando a confrontare i pro-



(a) Zoom del primo picco relativo alla fase MgH₂ (18°) e del primo picco del Mg (21°).

(b) Zoom del secondo picco relativo alla fase MgH₂ (22.7°) e del terzo picco del Mg (23.2°).



(c) Zoom del picco principale dell'ossido di magnesio (~27°) molto allargato, sormontato dal picco molto più stretto del rame.

Figura 5.36: Particolari di alcuni profili messi a confronto, dei dieci presi come campioni dell'evoluzione dell'analisi del MgTi114

filii ottenuti durante la rampa dalla temperatura ambiente fino ai 568 K (figura (5.37)), si nota come, dal primo profilo (linea rossa) il picco dell'ossido aumenti a discapito della fase idruro. Durante questo processo il vapore acqueo fisorbato dalla superficie del campione si è legato chimicamente, grazie all'aumento in temperatura, al magnesio portando così alla formazione di una percentuale consistente di ossido di magnesio.

Dallo stesso grafico si può inoltre osservare la diminuzione dell'intensità del picco relativo alla fase γ -idruro e l'aumento dei picchi relativi del magnesio, in quanto essendo avvenuto il processo in condizioni di vuoto, il campione ha leggermente

5.5. Discussione

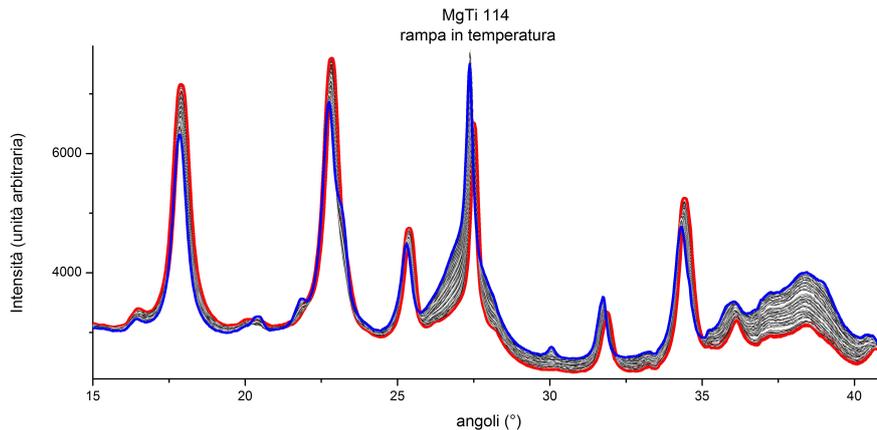


Figura 5.37: Profili di diffrazione del campione MgTi114 ottenuti durante l'esecuzione della rampa da temperatura ambiente fino a 568 K. Il profilo individuato con la linea rossa rappresenta il primo (già riportato in figura (4.20)) effettuato alla temperatura ambiente, mentre l'ultimo riportato in blu è stato effettuato alla fine della rampa, alla temperatura di 568K (corrisponde all'abs1 di figura (5.35)).

desorbito idrogeno.

Dall'analisi effettuata sui dieci profili selezionati sembra non esserci il passaggio attraverso una fase intermedia tra lo Mg-Ti-H, tale possibilità è ancora in fase di analisi.

5.5 Discussione

I campioni analizzati, a differenza di quanto noto in letteratura [33], non hanno avuto necessità di essere attivati a temperature elevate (superiori ai 500K) per poter scambiare idrogeno con l'ambiente.

Cineticamente i campioni analizzati si sono dimostrati estremamente veloci. Per temperature di lavoro comprese tra i 473 K ed i 573 K, sia le cinetiche di assorbimento che di desorbimento terminano in poche centinaia di secondi, con un minimo di 69s registrato per la cinetica in desorbimento a 573 K. Risultati, noti in letteratura, comparabili con quelli ottenuti in questo lavoro, sono stati generalmente raggiunti lavorando a temperature più alte o in condizioni di driving force più favorevoli: Pasquini *et al.* [68], prendendo in considerazione il composto puro MgH₂, hanno ottenuto cinetiche caratterizzate da una durata dell'ordine delle centinaia di secondi a temperature comprese tra i 623 K e 653 K; Cuevas *et al.* [35], usando la tecnica del reactive ball milling hanno ottenuto cinetiche complete alla temperatura di 573 K, caratterizzate da una velocità comparabile lavorando però con driving force più elevate; Lian *et al.* [69] studiando il sistema MgH₂-V hanno ottenuto cinetiche caratterizzate da una velocità molto più bassa ma per temperature comprese tra i 573 K ed i 593 K.

Dall'analisi quantitativa delle cinetiche, effettuate con il modello JMA, è stata riscontrata la presenza di due processi concorrenti tra loro, caratterizzati da velocità differenti: un processo molto veloce che compone la parte principale della trasformazione, ed uno molto più lento che si manifesta attraverso una co-

da molto lunga che tende a scomparire aumentando la temperatura di lavoro. Andando a considerare il processo predominante, sono stati trovati gli ordini di reazione relativi alle cinetiche di desorbimento ed assorbimento. Prendendo in considerazione il campione MgTi116, analizzato prevalentemente dal punto di vista cinetico, in tabella (5.13) sono riportati gli ordini di reazione medi.

L'ordine di reazione η è schematizzabile come $\eta=a+bc$, dove: a indica le mo-

Tabella 5.13: Ordini di reazione medi, η , caratteristici del campione MgTi116, per le serie di dati raccolti corrispondenti a le diverse condizioni di lavoro.

Serie	η_{Abs}	η_{Des}
523K-478K	0.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1
573K-478K	1.0 ± 0.1	1.6 ± 0.3

dalità di nucleazione ed il suo valore varia tra 0 per la nucleazione istantanea e 1 per un rate di nucleazione costante, b la dimensionalità e c il processo di crescita, uguale a 1 o 0.5 rispettivamente per la crescita controllata dal moto dell'interfaccia oppure dal processo di diffusione [68].

Nel caso dei processi di desorbimento, dato il valore dell'ordine di reazione, sono ipotizzabili numerosi processi, il più plausibile, accreditato anche dalla letteratura, risulta essere la nucleazione istantanea con crescita bidimensionale dominata dal moto dell'interfaccia.

Per i processi di assorbimento invece, i valori riportati in tabella possono essere interpretati come processi unidimensionali, caratterizzati da una nucleazione istantanea e da una crescita legata al moto dell'interfaccia, oppure come processi bidimensionali, con nucleazione istantanea ma caratterizzati da una crescita dominata da processi di diffusione. L'estrema velocità dei processi, e la presenza di cicli di assorbimento e desorbimento anche alle basse temperature (473K), è dovuta principalmente alla dimensione nanometrica delle particelle e al conseguente elevato rapporto superficie/volume che favorisce l'assorbimento ed il desorbimento di idrogeno. Per questo motivo tra i due processi possibili individuati dal valore di η per il caso dell'assorbimento il primo sembra essere quello più plausibile.

I miglioramenti cinetici del sistema Mg-Ti rispetto al puro Mg, si riscontrano anche dal confronto delle energie di attivazione note in letteratura per il MgH₂ e quelle ottenute dall'analisi dei campioni.

Dai grafici per le energie di attivazione riportati in figura (5.16) e (5.17) si osserva la presenza di due fit lineari differenti, uno relativo ai dati ottenuti dalle cinetiche da 523K a 478K, ed uno relativo a quelli delle cinetiche effettuate da 573K a 478K.

La spiegazione della differente pendenza tra le due rette (blu e rossa) è da ricercare nei processi che concorrono alla definizione del rate di assorbimento o desorbimento globale. Come è già stato detto nel capitolo (2), i rate di trasformazione dalla fase metallica a quella idrurata (e viceversa), dipendono da diversi fattori concorrenziali, tra cui: il rate di dissociazione delle molecole di idrogeno alla superficie, la capacità dell'idrogeno atomico di penetrare dalla su-

5.5. Discussione

perficie (tipicamente ricoperta da uno strato di ossido dentro al metallo), il rate di diffusione dell'idrogeno all'interno del bulk metallico e attraverso l'idruro già formato.

In questo caso il raggiungimento di temperature elevate ha provocato, un abbassamento dell'energia necessaria sia per l'attivazione dei processi di desorbimento che per quelli di assorbimento. Si ha infatti che i valori ottenuti per le energie, $E_{A_{Des}} = (68 \pm 8)$ kJ/mol ed $E_{A_{Abs}} = (78 \pm 4)$ kJ/mol, sono inferiori rispetto a quelli riportati in letteratura da Fernandez *et al.* [62] per il sistema MgH₂. L'aumento di temperatura ha dato origine a due fenomeni diversi: da un lato ha permesso l'attivazione di una parte di superficie che prima, probabilmente a causa di uno strato di ossido, non prendeva parte all'assorbimento reversibile dell'idrogeno producendo un abbassamento dell'energia di attivazione; dall'altro ha dato origine a processi di ricristallizzazione, che hanno provocato un abbassamento della velocità delle cinetiche, dovuto all'aumento delle dimensioni nanoparticelle (di cui se ne ha prova dai risultati forniti dai raggi X dei campioni ciclati).

L'alta velocità delle cinetiche ed i bassi valori delle energie di attivazione di entrambi i processi di assorbimento e desorbimento, sono attribuibili all'azione combinata del Ti nel ruolo di catalizzatore, e della dimensione delle nanoparticelle. Tipicamente la formazione della fase idrurata del magnesio può essere descritta attraverso la successione di quattro passaggi [61]:

1. l'assorbimento alla superficie e la dissociazione delle molecole di idrogeno;
2. la migrazione degli atomi H dalla superficie alle zone sub-superficiali;
3. la nucleazione e la crescita della nuova fase idruro;
4. la diffusione nel reticolo.

Il ruolo del titanio e della sua fase TiH₂ presente nei campioni in forma nanocristallina è molteplice. Nei sistemi esaminati questo sembra agire come catalizzatore per i processi di idrurazione e deidrurazione, in accordo con il processo descritto dallo step1: i nanocristalli della fase TiH₂ migliorano la cinetica del composto agendo come siti catalitici per la dissociazione e l'assorbimento dell'idrogeno alla superficie. Inoltre dalle osservazioni fatte sia al SEM, ma soprattutto ai raggi X, è risultato che il titanio si trova finemente disperso all'interno dei campioni, quindi è ragionevole assumere che, essendo a contatto con le particelle di magnesio possa agire come *seed* di nucleazione per la fase Mg-idrurata.

Oltre al ruolo catalitico, il Ti agisce come ostacolo alla crescita della dimensione dei grani, in modo da prevenire il fenomeno di *coarsening* eccessivo delle nanoparticelle sia in fase di sintesi, che durante i vari cicli di assorbimento e desorbimento, infatti sebbene il fenomeno sia presente, nei campioni analizzati le nanoparticelle al massimo raggiungono dimensioni dell'ordine dei 100 nm.

Termodinamicamente i campioni analizzati non presentano delle evidenti differenze dalla termodinamica del composto MgH₂.

Le pressioni di equilibrio ottenute dalle analisi delle PCT risultano essere uguali, o di poco superiori a quelle caratteristiche del composto MgH_2 , alle stesse temperature (in tabella (5.14) sono riassunte le pressioni ottenute per i campioni analizzati).

Prendendo come riferimento per lo studio termodinamico il campione MgTi117 ,

Tabella 5.14: Confronto tra le pressioni di equilibrio ottenute per i campioni sintetizzati Mg-Ti e quelle teoriche del composto puro MgH_2

Campione	Temperatura (K)	P_{eq} (bar)
MgH_2	473	~ 0.042
	493	~ 0.089
	498	~ 0.107
	523	~ 0.251
MgTi114	498	~ 0.143
MgTi117	473	~ 0.047
	498	~ 0.100
	523	~ 0.301

i valori di entropia ed entalpia di formazione ottenuti ($\Delta H = (-77 \pm 8)$ kJ/mol, $\Delta S = (-133 \pm 17)$ J/Kmol) sono gli stessi caratterizzanti la formazione della fase MgH_2 . Questo dimostra che il titanio contenuto nel sistema non modifica la stabilità termodinamica del sistema durante i processi di idrurazione e deidrurazione, a causa della poca quantità presente nel composto, pari a circa il 5at%. Risultati analoghi sono stati riscontrati anche per altri sistemi costituiti da due fasi, tra cui si riporta: Barkhordarian *et al.* [25] sul composto $\text{MgH}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ e Cuevas *et al.* [35] sullo studio del composto $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$.

Per poter modificare la termodinamica del sistema si può agire principalmente su due fronti: attraverso il confinamento elastico ed attraverso gli effetti legati all'energia di interfaccia [71]. Mooij *et al.* [72] hanno mostrato che in film sottili di Mg, è possibile modificare la termodinamica del sistema andando ad agire sull'energia di interfaccia Mg/Ti; in questo caso però la percentuale in peso del titanio nel materiale era molto più elevata rispetto al caso presentato in questo lavoro di tesi.

La presenza del titanio nel composto non contribuisce attivamente alla quantità di idrogeno immagazzinata reversibilmente dai campioni. Questa informazione ci è assicurata dalle analisi dei profili di diffrazione, che infatti non mostrano la comparsa o una variazione percentuale significativa della fase TiH_2 (ciò è dovuto alla sua stabilità, in quanto è caratterizzato da un elevato valore di entalpia pari a -142.39 kJ/mol [73]).

Dato che il titanio è inerte nell'assorbimento di idrogeno reversibile, i campioni sono caratterizzati da una percentuale inferiore rispetto a quella in peso del composto puro, pari a ~ 7.7 wt%. I bassi valori di wt%, ottenuti dall'analisi dei primi campioni MgTi114 e MgTi116 , probabilmente sono dovuti al non perfetto trasferimento in atmosfera pulita, che può aver causato l'assorbimento

5.5. Discussione

sulla superficie di ossigeno e vapore acqueo, che una volta trattati a temperature elevate si sono legati irreversibilmente alle nanoparticelle rendendole completamente inattive. Con l'ultimo campione esaminato, il MgTi117, è stato registrato un buon risultato per la percentuale di idrogeno in peso, pari a circa il 5.2 wt% di H₂, in accordo con le quantità di idruro di titanio e di ossido di magnesio fornite dall'analisi del profilo di diffrazione del campione. Questo risultato è dovuto all'adozione ed al miglioramento dei trasferimenti inerti durante i vari passaggi da un apparato sperimentale ad un altro.

Il fenomeno dell'ossidazione progressiva dei campioni con l'aumento della temperatura, dovuto all'ossigeno ed al vapore acqueo fisisorbito dalla loro superficie, è ben visibile in particolare dalle analisi in diffrazione riportate per il campione MgTi114, effettuate presso il laboratorio MAX-lab. Dalle stesse analisi in diffrazione, e dal confronto dei profili ottenuti per i campioni MgTi116 e MgTi117 prima e dopo i ciclaggi, si può osservare anche come la fase metastabile γ -MgH₂, presente inizialmente nei campioni idrurati, scompare in favore della fase β -MgH₂ durante i cicli di assorbimento/desorbimento a causa del rilassamento indotto termicamente, già osservato da Cuevas [35].

Conclusioni

La sintesi di nanopolveri composte da Mg-Ti è stata resa possibile grazie all'impiego della tecnica IGC, *Inert Gas Condensation*. Questa tecnica si è dimostrata estremamente valida e molto efficace nella realizzazione di nanopolveri costituite da due elementi tipicamente immiscibili. La presenza del titanio, nel ruolo di catalizzatore, uniformemente distribuito all'interno dei campioni (componente circa il 4at%), e l'effettiva dimensione delle particelle dell'ordine della decina di nanometri ($< 30\text{nm}$), sono state confermate dalle misure di caratterizzazione ottenute dalle analisi SEM, EDX e dall'analisi in diffrazione di raggi X. Questi buoni risultati ottenuti dalla tecnica IGC la rendono una possibile candidata per la produzione massiva di nanopoveri.

Dalla caratterizzazione dei campioni effettuata durante questo lavoro di tesi, si sono ottenuti due diversi risultati per le proprietà cinetiche e per quelle termodinamiche. La presenza del titanio come catalizzatore ha da un lato velocizzato enormemente le cinetiche, sia per i processi di desorbimento che per quelli di assorbimento, arrivando a registrare tempi da record pari a 69s a 573K, ed ha abbassato notevolmente le energie di attivazione. Dal punto di vista termodinamico però non ha provocato dei miglioramenti significativi, probabilmente a causa del basso contenuto in peso (che si ricorda essere di circa il 11wt%). Infatti sia le pressioni di equilibrio che l'entropia e l'entalpia di formazione misurate sono le stesse che caratterizzano il sistema MgH_2 . A tal proposito sono in fase di realizzazione e studio sistemi Mg-Ti caratterizzati da frazioni maggiori di Ti.

Dal punto di vista della quantità di idrogeno immagazzinata, la particolare attenzione posta su i sistemi di trasferimento dei campioni, ha fornito dati incoraggianti. L'adozione dei trasferimenti inerti, mediante l'utilizzo della glovebag riempita di Argon, ha infatti ridotto notevolmente il fenomeno di ossidazione delle polveri, colpevole della basso scambio di idrogeno riscontrato in alcuni campioni. Un perfezionamento della tecnica è stato raggiunto con l'ultimo campione sintetizzato, caratterizzato dal 5.2wt% di H_2 immagazzinato. Dati i buoni ed incoraggianti risultati ottenuti dalla tecnica di trasferimento in condizioni di gas inerte, sono attualmente in corso delle modifiche dell'apparato per migliorare ulteriormente le condizioni di trasferimento dei campioni, ed agevolare l'uso della

glove-bag.

Partendo dai buoni risultati ottenuti durante questo lavoro di tesi, in particolare dal punto di vista cinetico, sono necessari ulteriori studi per migliorare la termodinamica del sistema, in modo da rendere il composto Mg-Ti più performante nell'ambito dello stoccaggio reversibile di idrogeno. Una possibile soluzione per modificare la termodinamica è agire sul confinamento elastico, che modificando il tipo di interazione tra due atomi di idrogeno può portare ad una modifica della pressione di equilibrio dei campioni [74].

In questo senso si potrebbe procedere con lo studio di nanostrutture di tipo *core-shell*, in cui il magnesio si trova all'interno della struttura ed è ricoperto da un guscio di titanio. In questo modo il titanio oltre a catalizzare i processi che concorrono al rate di trasformazione metallo-idruro, proteggerebbe il magnesio, che come è stato detto costituisce la sola parte attiva dell'immagazzinamento reversibile, dallo strato di ossido. Inoltre questa geometria potrebbe facilitare ulteriormente il passaggio degli atomi di idrogeno dall'esterno verso l'interno, e viceversa, per permettere il fenomeno di nucleazione e crescita della nuova fase.

Bibliografia

- [1] U.S Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook*, <http://www.eia.gov>, (2014).
- [2] United Nations, Department of Economics and Social Affairs, *World Population Prospects: The 2012 Revisionh - Demografic Profiles*, <http://esa.un.org/wpp/Demographic-Profiles/pdfs/900.pdf>, (2013).
- [3] BP Distribution Services, *BP Statistical Review of World Energy 2004*, <http://www.bp.com/statisticalreview2004>, (2004).
- [4] M.E. MANN, R.S. BRADLEY, M.K. HUGHES, *Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries* Nature 392, 779-787, (1998).
- [5] M. CONTE, F. DI MARIO, A. IACOBAZZI, A. MATTUCCI, A. MORENO, M. RONCHETTI, *Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point of View on Technology and Application Prospects*, Energies 2, 150-179, (2009).
- [6] J.A. TURNER, *Sustainable Hydrogen Production*, Science 305, 972, DOI: 10.1126/science.1103197, (2004).
- [7] M. RONCHETTI, *Celle a combustibile - Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*, ISBN 88-8286-157-0, (2008).
- [8] Y. FUKAI, *The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties*, Springer, (2005).
- [9] R. A.VARIN, T. CZUJKO, Z. S. WRONSKI, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, (2009).
- [10] A. ZÜTTEL ET AL., *A multifaceted approach to hydrogen storage*, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 16955–16972, (2011)
- [11] D.K. KOHLI, R.K. KHARDEKAR, RASHMI SINGH, P.K. GUPTA, *Glass micro-container based hydrogen storage scheme*, International Journal of Hydrogen Energy 33 417–422, (2008).

- [12] N.K. ZHEVAGO, E.I. DENISOV, V.I. GLEBOV, *Experimental investigation of hydrogen storage in capillary arrays*, International journal of hydrogen energy 35 169–175, (2010).
- [13] V.V. STRUZHKIN, B. MILITZER, W.L. MAO, H. MAO AND R.J. HEMLEY, *Hydrogen Storage in Molecular Clathrates*, Chem. Rev. 107, 4133-4151, (2007).
- [14] A. ZÜTTEL, *Materials for hydrogen storage*, Materials today, ISSN:1369 7021, (2003).
- [15] M. HIRSCHER, *Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage*, John Wiley-VCH, (2009).
- [16] R.GRIESSEN, *Thermodynamics of hydrogen in metals*, dispense del corso Science and Technology of Hydrogen in Metals, disponibile su <http://www.nat.vu.nl/griessen/>.
- [17] J.E. LENNARD-JONES, *Processes of adsorption an diffusion on solid surface*, Trans. Faraday Soc. 28, 333, (1932).
- [18] R.B. SCHWARZ, A.G. KHACHATURYAN, *Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: Application to metal–hydrogen systems*, Acta Materialia 54, 313–323, (2006).
- [19] R.GRIESSEN, T. RIESTERER, *Heat of formation models*, Topics in Applied Physics 63, 219, Springer-Verlag, (1988).
- [20] R.A. SWALIN, *Thermodynamics of solids*, John Wiley & sons, (1972).
- [21] A. ANDREASEN, *Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements*, Risø-PhD-21(EN), (2005).
- [22] N. BAZZANELLA, R. CHECCHETTO, A. MIOTELLO, *Catalytic effect on hydrogen desorption in Nb-doped microcrystalline MgH₂*, Appl. Phys. Lett. vol.85 5212 – 5214, (2004).
- [23] M.H. MINTZ, Y. ZEIRI, *Hydriding kinetics of powders*, Journal of Alloys and Compounds 216, 159-175, (1994).
- [24] P.T. SPRUNGER, E.W. PLUMMER, *The interaction of hydrogen with simple metal surface*, Surface science 307-309,118-123, (1994).
- [25] G. BARKHORDARIAN, T. KLASSEN, R. BORMANN, *Kinetics investigation of the effetc of milling time on th ehydorgen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents*, Journal of Alloys and Compound 407, 249-255, (2006).
- [26] J.R. ARES-FERNÁNDEZ, K.F. AGUEY-ZINSOU, *Superior MgH₂ Kinetics with MgO Addition: A Tribological Effect*, Catalysts 2, 330-343, (2012).

BIBLIOGRAFIA

- [27] G. BARKHORDARIAN, T. KLASSEN, M. DORNHEIM, R. BORMANN, *Unexpected kinetic effect of MgB₂ in reactive hydride composites containing complex borohydrides*, Journal of Alloys and Compounds, 440, L18–L21, (2007).
- [28] M. LAPPERT, A. PROTCHENKO, P. POWER, A. SEEBER, *Metal Amide Chemistry*, John Wiley & Sons, (2009).
- [29] F.H. ELLINGER, E. HOLLEY, R.B.B. MCINTEER, D. PAVONER, M. POTTER, E. STARITZKAYN, D.W.H. ZACHARIASEN, *The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride*, J. Am. Chem. Soc 77, 2647-2648, (1955).
- [30] B. SAKINTUNAA, F. LAMARI-DARKRIMB, M. HIRSCHERC, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review*, Int. J. of Hyd. En. 32, 1121 – 1140, (2007).
- [31] M. CALIZZI, *Il Sistema Mg-Ti Nanostrutturato per lo Stoccaggio d'Idrogeno allo Stato Solido*, <http://amslaurea.unibo.it/>, (2013).
- [32] L. ZALUSKI, S. HOSATTE, P. TESSIER, D.H. RYAN, J.O. STRÖM-OLSEN, M.L. TRUDEAU, R. SCHULZ, *Hydrogen absorption by nanocrystalline and amorphous Fe-Ti with palladium catalyst, produced by ball milling*, Journal of Materials Science 31, 695-698, (1996).
- [33] A. ZALUSKA, L. ZALUSKI, J.O. STRÖM-OLSEN, *Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage*, Appl. Phys. A 72, 157–165, (2001).
- [34] T.P. YADAV, R.M. YADAV, D.P. SINGH, *Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites*, Nanoscience and Nanotechnology, 2(3): 22-48, (2012).
- [35] F. CUEVAS, D. KORABLOV, M. LATROCHE, *Synthesis, structural and hydrogenation properties of Mg-rich MgH₂-TiH₂ nanocomposites prepared by reactive ball milling under hydrogen gas*, Physical Chemistry Chemical Physics 14, 1200-1211, (2012).
- [36] A. ANASTASOPOL, T.V. PFEIFFER, J. MIDDELKOOP, U. LAFONT, R.J. CANALES-PEREZ, A. SCHMIDT-OTT, F.M. MULDER, S.W.H. EIJT, *Reduced Enthalpy of Metal Hydride Formation for Mg-Ti Nanocomposites Produced by Spark Discharge Generation*, Journal of the American Chemical Society 135, 7831-7900, (2012).
- [37] N. HANADA, T. ICHIKAWA, H. FUJII, *Catalytic Effect of Nanoparticle 3d-Transition Metals on Hydrogen Storage Properties in Magnesium Hydride MgH₂ Prepared by Mechanical Milling*, J. Phys. Chem. B, 109, 7188-7194, (2005).

- [38] P.H.L. NOTTEN, M. OUWERKERK, H. VAN HAL, D. BEELEN, W. KEUR, J. ZHOU, AND H. FEIL, *High energy density strategies: From hydride-forming materials research to battery integration*, J. Power Sources, 129, 45 (2004).
- [39] ELECTROCHEMICAL HYDROGEN STORAGE CHARACTERISTICS OF THIN FILM MGX, X = SC, TI, V, CR... COMPOUNDS, R.A.H. Niessena, P.H.L. Notten, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (10), A534-A538, (2005).
- [40] J.L MURRAY , *Phase Diagram of Binary Titanium Alloys*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 7 No.3, 247, (1986).
- [41] C. SURYANARAYANA, F. H. FROES, *Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying*, J. Mater. Res., Vol.5, No.9, (1990).
- [42] F. SUN AND F.H. FROES, *Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti-xMg alloys*, J. Alloys Compd., 340, 220, (2002).
- [43] G. LIANG AND R. SCHULZ, *Synthesis of Mg-Ti alloy by mechanical alloying*, J. Mater. Sci., 38, 1179, (2003).
- [44] C. G. GRANQVISTT, R. A. BUHRMAN, *Ultrafine metal particles*, J. Appl. Phys. 47, 2200, (1976).
- [45] R. BIRRINGER, H. GLEITER, H.P. KLEIN, P. MARQUARDT, *Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?*, Phys. Lett., Vol.102A, 8, (1984).
- [46] R.W. BALLUFFI, S.M. ALLEN, W. CRAIG CARTER, *Kintecs of material*, John Wiley & Sons, Inc., (2005).
- [47] ROBIN GRAMAUD, *Hydrogenography, a thin film optical combinatorial study of hydrogen storage materials*, <http://www.tnw.tudelft.nl/>, (2008).
- [48] S. AMELINCKX, D. VAN DYCK, J. VAN LANDUYT, G. VAN TENDELOO, *Handbook of Microscopy, Applications in Materials Science, Solid-state Physics and Chemistry, Methods II*, Wiley, (2008).
- [49] V.D. SCOTT, G. LOVE, S.J.B. REED, *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*, Ellis Horwood, (1995).
- [50] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN , *Solid State Physics*, BROOKS/COLE CENAGE Learning, (1976).
- [51] J. ALS-NIELSEN, D. MCMORROW, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Wiley, (2011).
- [52] L. LUTTEROTTI, *Introduction to diffraction and Rietved method*, corso Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali, Università di Torino.

BIBLIOGRAFIA

- [53] J. MEGUSAR, *Low temperature fast-neutron and gamma irradiation of Kapton polyimide films*, Journal of Nuclear Materials, 245, 185–190, (1997).
- [54] A. POLICICCHIO, E. MACCALLINI, G.N. KALANTZOPOULOS, U. CATALDI, S. ABATE ET AL., *Volumetric apparatus for hydrogen adsorption and diffusion measurements: Sources of systematic error and impact of their experimental resolutions*, Rev. Sci. Instrum. 84, 103907, (2013).
- [55] D.P. BROOM, P. MORETTO, *Accuracy in hydrogen sorption measurements*, Journal of Alloys and Compounds, 446–447, 687–691, (2007).
- [56] X.L. WANG, S. SUDA, *Consistent determination of the intrinsic kinetic properties between hydrogen and hydriding alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 231, 660–665, (1995).
- [57] Y.W. LEE, B.M. CLEMENS, K.J. GROSS, *Novel Sieverts' type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities*, Journal of Alloys and Compounds, 452, 410–413, (2008).
- [58] H. HEMMES, A. DRIESSEN, R. GRIESSEN, *Thermodynamic properties of hydrogen at pressure up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K*, J. Phys. C., 19, 3571–3585, (1986).
- [59] D. LANGOHR, S. BERTHON-FABRY, J. GONZALEZ-AGUILAR, L. FULCHERI, P. ACHARD, *Development of a volumetric method—experimental test bench for hydrogen storage characterisation*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 1846 – 1854, (2007).
- [60] T.P. BLACH, E.M. GRAY, *Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts*, Journal of Alloys and Compounds, 446–447, 692–697, (2007).
- [61] J. LU, Y. J. CHOI, Z. Z. FANG, H. Y. SOHN, E. RÖNNEBRO, *Hydrogen Storage Properties of Nanosized MgH_2 - $0.1TiH_2$ Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling*, J. Am. Chem. Soc., 131, 15843–15852, (2009).
- [62] J.F. FERNANDEZ, C.R. SANCHEZ, *Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium*, Journal of Alloys and Compounds, 340, 189 –198, (2002).
- [63] A.P. HAMMERSLEY, S.O SVENSSON, M. HANFLAND, A.N FITCH, D. HAUSERMANN, *Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan*, High Press. Res., 14, 235–248, (1996).
- [64] K.T. MØLLER, B.R.S. HANSEN, A.C. DIPPPEL, J.E JØRGENSEN, T.R. JENSEN, *Characterization of Gas-Solid Reactions using In Situ Powder X-ray Diffraction*, Z. Anorg. Allg. Chem, (2014).

- [65] T.R. JENSEN, T.K. NIELSEN, Y. FILINCHUK, J.E. JØRGENSEN, Y. CERENIUS, E.MACA. GRAY, C.J. WEBB, *Versatile in situ powder X-ray diffraction cells for solid-gas investigations*, J. Appl. Cryst., 43, 1456–1463, (2010).
- [66] F. BOSCHERINI, Corso Fisica dei Raggi X e Luce di Sincrotrone (2012/2013), dispense disponibili su <http://campus.unibo.it/>.
- [67] http://nmtprg.weebly.com/uploads/3/1/1/0/31101989/ta_introduction_to_dsc.pdf
- [68] L. PASQUINI, E. CALLINI, E. PISCOPIELLO, A. MONTONE, M. VITTORI ANTISARI, E. BONETTI, *Metal-hydride transformation kinetics in Mg nanoparticles*, Applied Physics Letters, 94, 041918, (2009).
- [69] G. LIANG, J. HUOT, S. BOILY, R. SCHULZ, *Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled $MgH_2+5at.\%V$ nanocomposite*, Journal of Alloys and Compounds, 305, 239-345, (2000).
- [70] G. LIANG, *Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 370, 123–128, (2004).
- [71] LENNARD MOOIJ, *Destabilization of magnesium hydride through interface engineering*, PhD thesis disponibile su <http://www.tnw.tudelft.nl/>, (2013).
- [72] L.P.A. MOOIJ, A. BALDI, C. BOELSMA, K. SHEN, M. WAGEMAKER, Y. PIVAK, H. SCHREUDERS, R.GRIESSEN, B. DAM, *Interface Energy Controlled Thermodynamics of Nanoscale Metal Hydrides*, Adv. Energy Mater., 1, 754–758, (2011).
- [73] J. ZHAO, H. DING, X. TIAN, W. ZHAO, H. HOU, *Thermodynamic Calculation on the Formation of Titanium Hydride*, Chin. J. Chem. Phys., 21, 569, (2008).
- [74] A. BALDI, M. GONZALEZ-SILVEIRA, V. PALMISANO, B. DAM, R. GRIESSEN, *Destabilization of the Mg-H System through Elastic Constraints*, PRL 102, 226102, (2009).

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il mio relatore, Luca Pasquini, che durante questo lavoro di tesi mi ha, tra le molte cose, insegnato a vivere il laboratorio in tutte le sue sfaccettature ed affrontare i problemi con maggior tranquillità di quanto non faccia io di solito.

Vorrei ringraziare Marco Calizzi, che ha visto la mia faccia giorno dopo giorno durante tutto il periodo di tesi, ma nonostante questo non ha mai dato in escandescenze.

Un ringraziamento speciale va ovviamente a mia madre e mia nonna che hanno gioito e sofferto con me durante tutto il mio percorso di studi, e sono sicura, ora sono contente che sia finalmente finito.

Ringrazio Antonio che mi è stato vicino, in ogni momento, e senza il quale non so se sarei riuscita a fare tutto quello che ho fatto.

E ovviamente non possono mancare i mille grazie agli amici: le mie coinquiline, diventate ormai una seconda famiglia, Marchino con il quale ho condiviso ogni singolo momento di questo percorso accademico, Claudio e Giacomo, ed i miei amici di Pisa che nonostante la lontananza ci sono sempre stati, Giada, Alessandra, Guido e Giulio.