

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE
Corso di Laurea in Fisica

**Ottimizzazione di un sistema manometrico
per la misura dell'assorbimento
di idrogeno nei metalli**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
ALBERTO PICCIONI

Correlatore:
Marco Calizzi

Sessione II
Anno Accademico 2014-2015

Sommario

Nel presente lavoro viene descritto come è stata ottimizzata, a livello software e hardware, la procedura di controllo della pressione in uno strumento manometrico utilizzato per la misura della quantità di idrogeno assorbita e desorbita da parte di metalli. Dopo una breve introduzione sulle caratteristiche dell'idrogeno che lo rendono così appetibile dal punto di vista energetico, viene esposta la teoria alla base del processo di formazione di idruri metallici. Vengono dunque descritte le due principali tecniche di caratterizzazione di questi sistemi, ovvero le cinetiche e le isoterme pressione-composizione (PCI), e il metodo di misura adottato, ovvero quello volumetrico. Successivamente si passa alla descrizione delle componenti hardware del sistema, per poi soffermarsi sull'analisi dettagliata dell'algoritmo del software implementato, spiegando i problemi affrontati e le soluzioni adottate, riportando anche alcune formule utili ricorrenti. Infine, vengono esposti i risultati ottenuti da misure di cinetiche e PCI per il sistema MgH_2 (idruro di magnesio).

Indice

1	Stoccaggio di idrogeno all'interno di metalli	7
1.1	L'idrogeno come vettore energetico alternativo	7
1.2	Formazione di idruri metallici interstiziali	8
1.3	Equazione di Van't Hoff	9
1.4	Tecniche di caratterizzazione	11
1.4.1	Cinetiche	11
1.4.2	Isoterme pressione-composizione	12
1.5	Misure di concentrazione	13
1.5.1	Metodo volumetrico	14
2	Descrizione dell'apparato Sievert	17
2.1	Volume di calibrazione	18
2.2	Volume di espansione	18
2.3	L'ambiente del campione	19
2.4	Il forno	19
2.5	Sensori di pressione	20
2.6	Flussimetro e termocoppie	20
2.7	Valvole di regolazione del flusso e valvole pneumatiche	20
3	Il <i>software</i>	23
3.1	Il pannello frontale	23
3.2	Impostare una pressione all'interno del sistema	25
3.2.1	La <i>subVI</i> P set	25
3.2.2	Calcolo della pressione intermedia	30
3.3	Calcolo del <i>wt%</i>	32
3.4	Calibrazione dei volumi	35
4	Misure di cinetiche e PCI per il sistema MgH₂	37
	Bibliografia	45

Introduzione

Lo scopo della tesi è l'ottimizzazione del software e delle procedure meccaniche da esso gestite per il controllo della pressione in un apparato manometrico per la misura della quantità di idrogeno assorbito e desorbito dai metalli.

Il **Capitolo 1** si apre con una breve introduzione sui vantaggi provenienti dall'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico alternativo, per poi passare all'esposizione della teoria alla base della formazione di idruri metallici interstiziali. Vengono inoltre spiegate le principali tecniche di caratterizzazione dei sistemi idrogeno-metallo oltre che il metodo volumetrico di misura.

Nel **Capitolo 2** vengono descritte dettagliatamente le componenti hardware del sistema, con riferimento alla funzione che svolgono.

Il **Capitolo 3** è tutto improntato sulla descrizione dell'algoritmo sviluppato per ottimizzare l'impostazione di una pressione desiderata all'interno del sistema. Nella parte finale sono riportate alcune formule utili per la comprensione generale del funzionamento dello strumento e la procedura di calibrazione dei volumi effettuata.

Nel **Capitolo 4**, infine, vengono esposti e commentati i risultati ottenuti per il sistema MgH_2 .

Capitolo 1

Stoccaggio di idrogeno all'interno di metalli

1.1 L'idrogeno come vettore energetico alternativo

L'idrogeno rappresenta uno dei vettori energetici¹ alternativi ai combustibili fossili più promettenti per un utilizzo su scala globale, grazie alle sue singolari proprietà, quali l'elevata energia chimica per unità di massa (142 MJ kg^{-1}), le numerose fonti energetiche da cui è prelevabile, l'ecocompatibilità in fase di utilizzo (emissioni di CO_2 prossime allo zero) e la possibilità di essere distribuito attraverso una rete abbastanza agevolmente, considerando le modalità di stoccaggio e trasporto per ora disponibili. Tuttavia, ci sono due motivi per cui oggi l'idrogeno non è il principale combustibile usato a livello mondiale: il primo è che, nonostante sia l'elemento più abbondante nell'universo, sulla Terra si trova solo legato ad altre sostanze per formare acqua o idrocarburi e dunque è necessario produrre lavoro per estrarlo; il secondo, è invece dovuto all'elevato volume occupato in rapporto all'energia trasportata, a causa dello stato gassoso in cui si trova a pressione e temperatura ambiente. Risulta chiaro che i metodi più comuni di stoccaggio devono far fronte proprio a quest'ultima problematica.

Ad oggi si possono contare sei metodi diversi di immagazzinamento, ovvero:

1. bombole ad alta pressione (fino a 880 bar);
2. liquefazione in contenitori criogenici (a 21 K);
3. assorbimento in materiali metallici, con formazione di idruri (in ambiente controllato)
4. adsorbimento di idrogeno da parte di materiali con elevata superficie (a $T < 100 \text{ K}$);

¹Vettore energetico: tutto ciò da cui si può ricavare energia utile mediante conversione di fonti energetiche primarie (es.: carbone, elettricità, benzina, ecc.)

5. composti covalenti o ionici (a pressione e temperatura ambiente);
6. ossidazione di metalli reattivi, quali Li, Na, Mg, Al, in acqua.

Fra questi metodi, i più utilizzati sono i primi tre e, in particolare, l'utilizzo di idruri sembra essere la soluzione più promettente, poichè si può raggiungere una densità volumetrica di idrogeno maggiore rispetto alle altre due tecniche e presenta vantaggi anche in termini di sicurezza [1] [3].

1.2 Formazione di idruri metallici interstiziali

A temperatura ambiente e pressioni non troppo elevate, l'idrogeno è un gas descrivibile dall'equazione dei gas perfetti

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

con P pressione del gas, V il suo volume, n il numero di moli, T la temperatura assoluta e R costante dei gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Dato l'enorme volume (11 m^3) occupato da un 1 kg di idrogeno a temperatura ambiente e pressione atmosferica, un buon metodo di stoccaggio deve mirare ad aumentare la sua densità; come già accennato, la tecnica più promettente per raggiungere questo fine sembra proprio essere l'utilizzo di materiali metallici, che interagendo con l'idrogeno diminuiscono la repulsione fra le molecole costituenti il gas, consentendo il raggiungimento di densità maggiori rispetto all'idrogeno compresso e circa doppie rispetto dell'idrogeno liquido [3].

Esistono diversi tipi di idruri, covalenti, ionici e interstiziali [4] [6], che si differenziano per la tipologia di legame tra idrogeno e elemento; gli ultimi, così definiti perchè l'idrogeno viene ospitato, in forma atomica, nei siti interstiziali del reticolo cristallino del metallo [5], e quelli ionici, sono i più interessanti da un punto di vista applicativo, dato che il legame idrogeno-elemento è relativamente debole.

Il processo di assorbimento di idrogeno, o idrogenazione, da parte del metallo può essere descritto termodinamicamente da curve isoterme in un grafico pressione-composizione. Inizialmente, fissata la temperatura, l'idrogeno in forma molecolare interagisce attraverso forze deboli di natura elettrostatica (Van der Waals) con gli atomi superficiali del metallo; in seguito, il potenziale di interazione tra molecola e superficie promuove la dissociazione della molecola di idrogeno in idrogeno atomico, che può quindi iniziare a diffondere attraverso il reticolo cristallino del metallo. Si è dunque in presenza di una soluzione solida, in cui il rapporto tra soluto e solvente, idrogeno e metallo rispettivamente, è molto basso (fase α , $H/M < 0,1$). Aumentando la pressione (fornendo idrogeno al sistema) oltre un valore soglia, inizia il vero e proprio assorbimento: la maggior parte dell'idrogeno penetra nel reticolo del metallo fino a raggiungere la concentrazione di massima idrogenazione, quando cioè tutti i siti disponibili per l'idrogeno sono occupati. In

questa fase ($\alpha + \beta$) la pressione rimane pressochè costante. Dalla lunghezza del *plateau* della curva nel grafico pressione-composizione si può quindi determinare la quantità di idrogeno immagazzinato. A questo punto, immettendo ancora idrogeno, si assiste ad un incremento rapido della pressione con la concentrazione (fase β , $H/M > 0,1$). Dal grafico in Fig. 1.2 si nota che esiste una temperatura critica T_C al di sopra della quale si ha un passaggio continuo tra la fase α e la fase β .

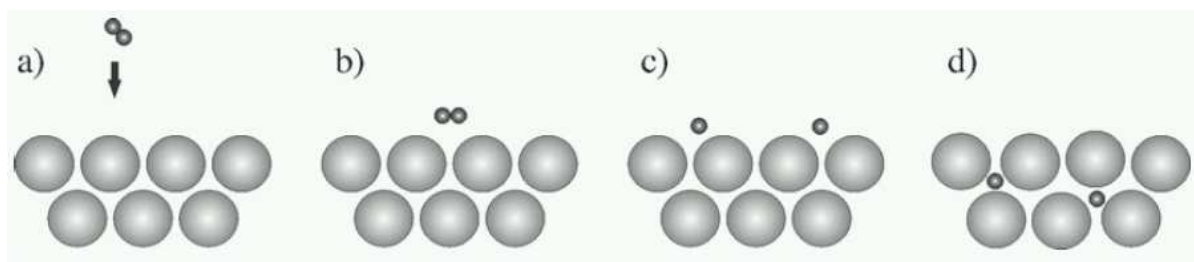


Figura 1.1: Meccanismo di dissoluzione dell'idrogeno nel reticolo del metallo e formazione di idruro: *a)* avvicinamento delle molecole di idrogeno alla superficie metallica, *b)* interazione tramite forze elettrostatiche deboli di Van der Waals (fisisorbimento), *c)* dissociazione della molecola di idrogeno in idrogeno atomico, *d)* diffusione dell'idrogeno nei siti interstiziali del reticolo cristallino [2].

1.3 Equazione di Van't Hoff

La reazione di formazione di idruro è espressa dall'equazione:



La doppia freccia indica la presenza di un equilibrio dinamico tra le due fasi, ovvero la possibilità di invertire reversibilmente reagenti con prodotti, variando semplicemente le condizioni di reazione. La presenza di energia a destra dell'equazione sottolinea l'esotermicità dell'assorbimento, ovvero il rilascio di energia durante l'idrogenazione del metallo e, contemporaneamente, l'endotermicità del processo inverso. Dato che la reazione avviene a pressione costante, l'energia rappresenta anche l'entalpia (o calore di formazione) della reazione. E' uso comune considerare l'entalpia di formazione come un indice di stabilità di un composto (in questo caso l'idruro); infatti maggiore è il suo valore più forte è il legame tra metallo e idrogeno.

Analiticamente il bilancio energetico è dato invece dall'equazione di Van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{P_{eq}}{P_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (1.3)$$

dove P_{eq} è la pressione di *plateau*, P_0 la pressione atmosferica, ΔH e ΔS le variazioni di entalpia ed entropia, rispettivamente, del passaggio di stato da metallo più idrogeno a idruro, T la temperatura alla quale avviene il processo e R la costante dei gas ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Si può notare chiaramente la dipendenza lineare del logaritmo della pressione di *plateau* P_{eq} con l'inverso della temperatura; nella Fig. 1.2, sulla destra, è graficato proprio il suo andamento. Il termine ΔS rappresenta invece la variazione di entropia del sistema metallo-idrogeno, mentre ΔH è la variazione di entalpia. La prima è dovuta prevalentemente alla dissociazione della molecola di idrogeno in idrogeno atomico, mentre la seconda caratterizza, come già accennato, la stabilità del legame metallo-idrogeno in fase di idruro, varia a seconda del metallo considerato e può essere ricavata dalla pendenza della retta.

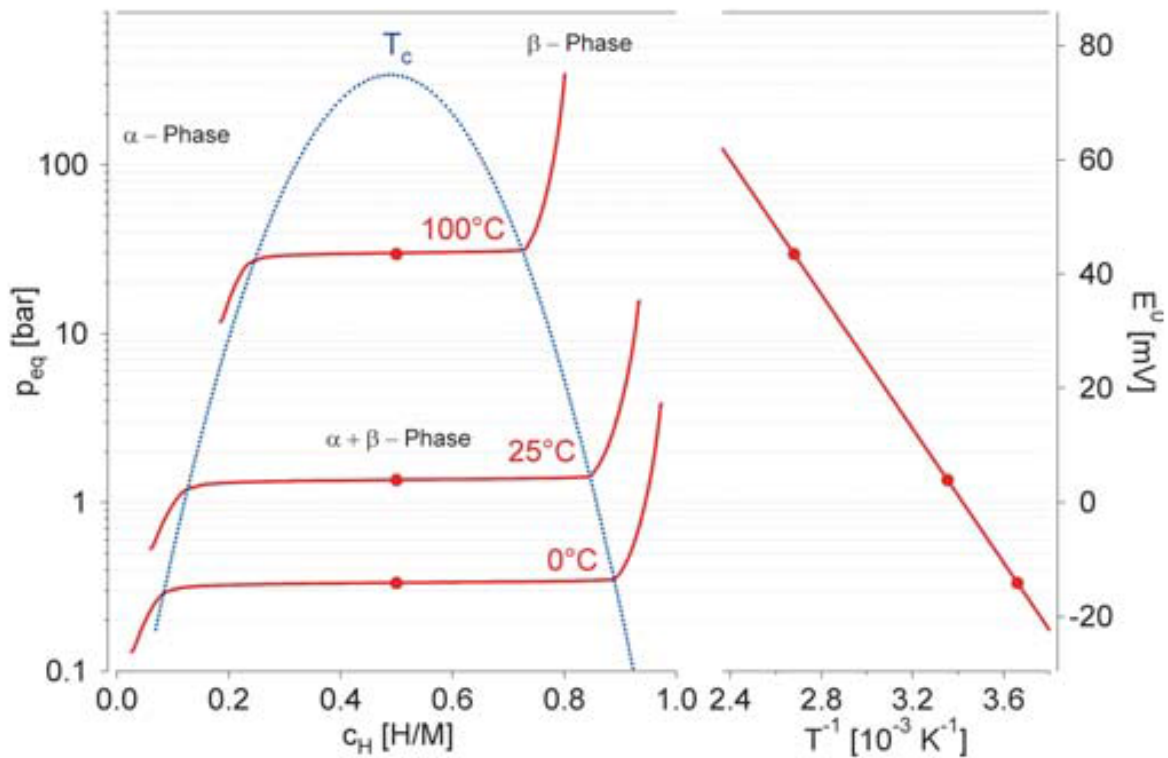


Figura 1.2: Nella parte sinistra del grafico sono mostrate delle tipiche curve isoterme pressione-composizione per l'assorbimento di idrogeno da parte di composti metallici: da notare la presenza della fase α di soluzione solida, la coesistenza della fase $\alpha + \beta$ lungo tutto il *plateau* e la fase β di idruro. Sulla destra, invece, è plottata la retta dell'equazione di Van't Hoff: la pendenza è pari all'entalpia di formazione diviso la costante dei gas, mentre l'intercetta è data dall'entropia di formazione diviso la costante dei gas [1].

1.4 Tecniche di caratterizzazione

Per determinare le proprietà di un materiale relative alla sua capacità di assorbire o desorbire idrogeno, si possono effettuare due diversi tipi di misure: le cinetiche e la pressione-composizione-temperatura o PCT, che in definitiva non sono altro che una collezione di diverse cinetiche effettuate tutte alla stessa temperatura.

1.4.1 Cinetiche

Le cinetiche sono una misura della velocità con cui un campione assorbe o desorbe idrogeno dopo che il sistema è stato perturbato dalle condizioni di equilibrio. La perturbazione all'ambiente in cui è contenuto il campione porta ad un assorbimento o desorbimento di idrogeno, così da ristabilire le nuove condizioni di equilibrio termodinamico. Nel caso presente esse vengono condotte a temperatura costante variando la pressione, così da renderle compatibili con le PCT e per minimizzare l'influenza delle variazioni di temperatura sulla velocità di assorbimento e rilascio. Una tipica cinetica è mostrata in Fig. 1.3. Da qui si possono trarre importanti aspetti tipici di questa misura: la *driving force* del processo è il grado di perturbazione applicata al sistema; maggiore è la variazione di pressione, più elevata è la velocità con cui il campione assorbe o desorbe. Il *rate* di variazione della concentrazione di idrogeno nel metallo è generalmente maggiore nelle fasi iniziali, appena applicata la perturbazione, mentre diminuisce sempre più avvicinandosi all'equilibrio.

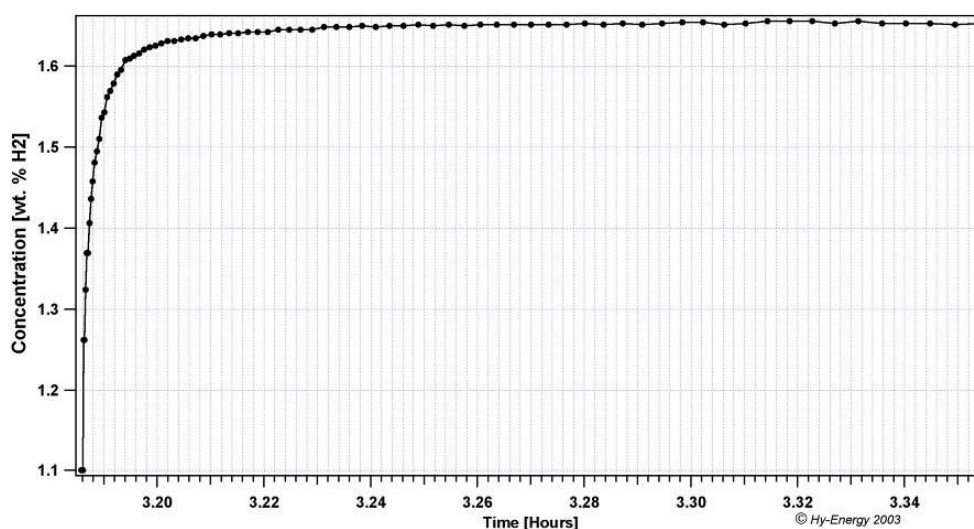


Figura 1.3: Esempio di una tipica cinetica di assorbimento, in cui si può notare il caratteristico andamento della concentrazione con il tempo, raggiungendo la quantità massima di idrogeno immagazzinabile ad una data pressione [6].

Un altro fattore che influenza notevolmente il *rate* K di assorbimento e desorbimento è la temperatura a cui le cinetiche vengono condotte. Questa dipendenza può essere espressa analiticamente dalla formula di empirica di Arrhenius valida anche per gli idruri:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) \quad (1.4)$$

dove A è il fattore di frequenza, E_A l'energia di attivazione del processo, k_b la costante di Boltzmann e T la temperatura. Da notare che la formula di Arrhenius è solo un'approssimazione, buona nel *range* di temperatura di interesse per lo stoccaggio di idrogeno ma migliore per temperature tra 50-100 K, dove l'energia di attivazione può essere considerata indipendente dalla temperatura [6].

1.4.2 Isoterme pressione-composizione

Le isoterme pressione-composizione, o PCI, sono i metodi più usati per determinare la termodinamica del sistema in questione. Sono rappresentati da una collezione di punti che indicano la pressione e la concentrazione di un campione all'equilibrio, ponendo in evidenza quali sono le relazioni tra le variabili termodinamiche che influiscono sulla concentrazione. Le due informazioni fondamentali che si possono estrapolare da queste misure sono la pressione di *plateau* alla quale avviene il passaggio di fase da idrogeno e metallo separati a idruro e la concentrazione di idrogeno massima raggiungibile. Inoltre, variando la temperatura alla quale vengono condotte, si ottiene una famiglia di curve che mostra l'andamento della concentrazione con la temperatura. Una corretta interpretazione dei dati provenienti da una PCI, e in particolare della pressione di equilibrio, deve tenere conto di due aspetti fondamentali: il primo è che, sperimentalmente, è impossibile raggiungere vere condizioni di equilibrio termodinamico, dato che la pressione del sistema tende asintoticamente a quella di equilibrio, impiegando un tempo teoricamente infinito; il secondo è dovuto al ciclo di isteresi che presenta la curva P-C in fase di assorbimento e desorbimento. Dalla Fig. 1.4 si nota che la fase di idrogenazione avviene a pressioni di poco superiori rispetto alla fase di deidrogenazione. Questo comportamento è dovuto alla necessità per l'idrogeno di deformare il reticolo cristallino del metallo prima di poter diffondere al suo interno, provocando dunque un eccesso di pressione in assorbimento che non si manifesta in desorbimento [8].

Risulta utile approfondire la relazione tra una PCI e una cinetica: quando un campione viene perturbato da una variazione di pressione, il sistema tende a raggiungere un nuovo equilibrio attraverso un processo dinamico tipico di una misura di cinetica. L'ultimo dato di ogni cinetica, che verosimilmente rappresenta il nuovo equilibrio termodinamico, fornisce un unico valore di pressione e concentrazione per la PCI. Al fine di ottenere una curva sul grafico pressione-temperatura, è necessario, quindi, effettuare numerose cinetiche sempre alla stessa temperatura [6].

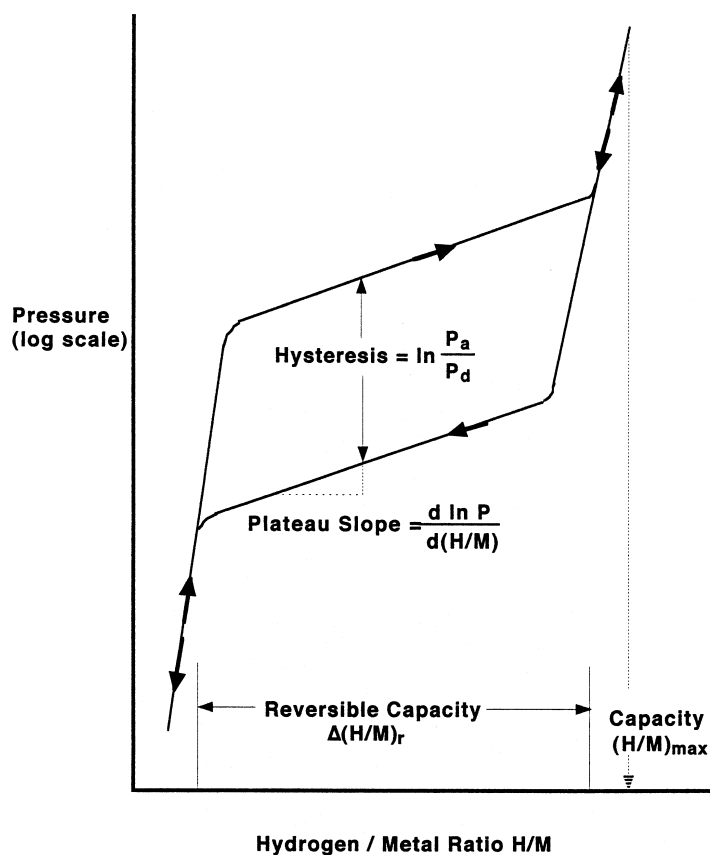


Figura 1.4: Tipico ciclo di isteresi in un diagramma pressione-composizione; la pressione di *plateau* viene indicata, di solito, come media tra quella di assorbimento e quella di desorbimento [7].

1.5 Misure di concentrazione

Esistono principalmente due metodi per misurare la quantità di idrogeno assorbita da un metallo: quello gravimetrico e quello volumetrico. Entrambi passano attraverso un calcolo indiretto per ottenere la giusta concentrazione di gas immagazzinato, misurando direttamente variazioni di grandezze come il peso o la pressione, e riportandole, attraverso adeguati calcoli, a variazioni di concentrazione. Tutto ciò lascia presagire l'estrema precisione con cui queste misure devono essere condotte e le numerose fonti di errore da tenere in considerazione durante l'esperimento. Ad esempio, per il metodo gravimetrico, l'ossidazione del metallo a contatto con l'atmosfera porta ad una variazione in peso del campione non distinguibile da variazioni dovute ad assorbimenti di idrogeno. Nel presente lavoro viene utilizzato il metodo volumetrico, in cui l'assorbimento o il rilascio di idrogeno dal campione viene dedotto misurando la variazione di pressione che avviene

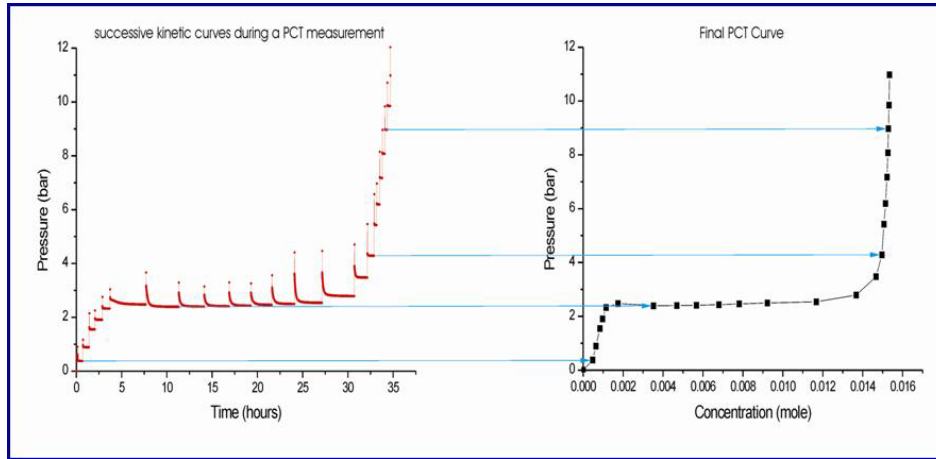


Figura 1.5: Esplicita relazione tra cinetiche e PCI: nel grafico a sinistra è possibile vedere le brevi cinetiche di desorbimento, durante le quali il sistema si porta alla pressione di equilibrio, mentre, ad ognuna, nel grafico destro, corrisponde un solo punto sul diagramma pressione-composizione [6].

all'interno di un volume calibrato mantenuto a temperatura costante. Questa procedura si rivela essere la più diretta e versatile per misure di questo tipo e si serve del metodo Sievert, in onore dell'omonimo chimico tedesco [9].

1.5.1 Metodo volumetrico

L'apparato Sievert utilizzato per queste misure si compone di una serie di tubi che connettono, attraverso valvole manuali o pneumatiche, una principale riserva di idrogeno, detta volume di calibrazione, alla camera porta-campione posizionata all'interno di un forno. Il sistema è dotato di sensori per il monitoraggio e impostazione di temperatura e pressione, oltre che di un sistema di immissione ed evacuazione di gas, che può essere sia idrogeno che argon. Il metodo volumetrico per il calcolo della quantità di idrogeno assorbita o desorbita dal campione si serve dell'Eq. (1.1) dei gas perfetti. Supponendo che il sistema di volume fissato V sia inizialmente alla temperatura T e pressione P_i , l'assorbimento/desorbimento di idrogeno comporta una variazione iniziale di pressione $dP = P_f - P_i$, negativa per assorbimenti e positiva per desorbimenti, dalla quale si può ricavare il numero di moli di idrogeno $dn = n_f - n_i$ assorbite/desorbite dal campione:

$$dn = n_f - n_i = \frac{V}{RT}P_f - \frac{V}{RT}P_i = \frac{V}{RT}dP \quad (1.5)$$

Conoscendo il peso molecolare dell'idrogeno M_{H_2} ($2,01594 \text{ g mol}^{-1}$) si può quindi risalire alla massa di gas assorbita m_{H_2} :

$$m_{H_2} = M_{H_2} dn = M_{H_2} \frac{V}{RT} dP \quad (1.6)$$

Tuttavia, è più conveniente esprimere la quantità di idrogeno immagazzinata dal metallo come rapporto tra la massa dell'idrogeno assorbito e la massa totale del campione, che comprende sia il metallo che l'idrogeno al suo interno. Questa quantità, detta *weight percent* (wt%), è quella riportata più frequentemente sull'ascissa dei grafici P-C:

$$wt\% = \frac{m_H}{m_{idruro}} 100 \quad (1.7)$$

L'utilizzo dell'equazione dei gas perfetti è giustificato dal *range* di pressione tipico di un simile apparato, ovvero 0-20 bar, distante dal limite di 5MPa, al di sopra del quale iniziano a manifestarsi comportamenti tipici dei gas reali, previsti dell'equazione di Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.8)$$

dove a ($0.2476 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$) e b ($0.02661 \text{ L mol}^{-1}$) sono costanti tipiche degli atomi di idrogeno e misurano, rispettivamente, l'entità dell'attrazione reciproca e il loro volume, mentre V_m è il volume molare [10].

Capitolo 2

Descrizione dell'apparato Sievert

L'apparato sperimentale utilizzato è costituito da una componente *hardware*, tra cui diversi volumi, tubi, giunzioni e valvole (manuali e pneumatiche) e da una *software*, dedicata alla gestione dell'intero sistema e al salvataggio dei dati, oltre che, ovviamente, da sensori di temperatura, pressione e flusso. Questa sezione è dedicata alla descrizione dei singoli componenti *hardware* utilizzati e alla spiegazione del loro funzionamento.

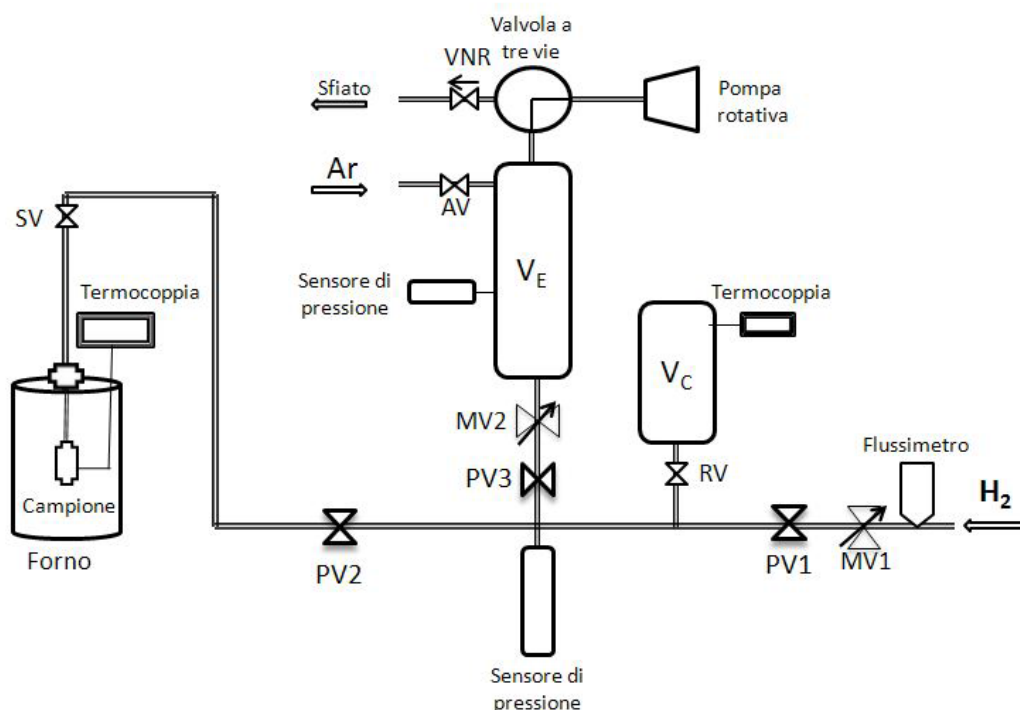


Figura 2.1: Rappresentazione schematica dell'apparato Sievert.

2.1 Volume di calibrazione

Il volume di calibrazione è una piccola bombola cilindrica di 50 cm³ isolata termicamente da una guaina di plastica espansa. E' escludibile dal resto dell'apparato tramite la valvola manuale RV (*Reservoir Valve*), per garantire una maggiore versatilità all'intero sistema durante le due tipologie di misure. Prima di iniziare ogni misura bisogna comunicare al *software*, tramite apposito controllo sulla schermata principale del programma, se la valvola RV è aperta o chiusa. Infatti, quando vengono condotte le cinetiche è bene tenere aperto il volume di calibrazione così da aumentare il volume totale del sistema. In questo modo (si veda l'Eq. (1.1)), a parità di pressione impostata al di sopra della pressione di *plateau* (o al di sotto per desorbimenti), aumenta il numero di moli di gas immesse, e quindi si ha la certezza che il campione raggiunga la concentrazione di saturazione prima che il processo si assesti su una pressione di equilibrio inferiore a quella di *plateau*. Per una PCI, invece, potrebbe essere necessario escludere il volume di calibrazione quando le quantità di campione da analizzare sono piccole (qualche decina di milligrammi), in modo da aumentare la sensibilità dello strumento e poter quindi apprezzare variazioni del numero di moli più piccole. Tuttavia, così facendo, si rischia di accentuare fonti di errori secondarie (come ad esempio variazioni di pressione dovute ad una mancata termostatazione del sistema). Le dimensioni del volume calibrato e la precisione del sensore di pressione sono i due fattori che determinano il limite inferiore per la massa di idrogeno misurabile assorbito o desorbito. La temperatura del volume di calibrazione è monitorata tramite una termocoppia.

2.2 Volume di espansione

Il volume di espansione, detto anche polmone di espansione, viene utilizzato durante la fase di evacuazione del gas. E' collegato al sistema tramite la valvola pneumatica PV3, mentre, dalla parte opposta, è presente una valvola a tre vie, che lo connette con una pompa rotativa da vuoto e con la linea di aspirazione. Il polmone viene mantenuto in vuoto dinamico grazie alla pompa, e quando non devono essere fatte operazioni di svuotamento la PV3 rimane chiusa. Per diminuire la pressione all'interno del sistema, invece, viene aperta la PV3, mentre la valvola a tre vie interrompe il collegamento tra il polmone e la pompa rotativa; l'idrogeno quindi fuoriesce dalla linea di evacuazione attraverso una valvola di non ritorno. Se la pressione impostata da *software* all'interno del sistema è inferiore a 1 bar, allora si attiva automaticamente anche la pompa rotativa per agevolare l'espulsione del gas.

2.3 L'ambiente del campione

Il campione di metallo viene depositato all'interno di un cilindretto con un coperchio dotato di filtro per impedire la fuoriuscita di materiale durante le fasi di svuotamento e riempimento. Il tutto è ospitato all'interno di una camera porta-campione costituita da diverse parti, come mostrato in Fig. 2.2:



Figura 2.2: Componenti della camera porta-campione, da sinistra: Gland, Female Nut, Gasket con filtro, Body, Gasket, Female Cap.

Le varie componenti sono tutte realizzate in acciaio inossidabile e adatte a lavorare in ambienti pressurizzati con elevate temperature. Le guarnizioni utilizzate, così come le filettature, sono rivestite da uno strato di argento che funge da lubrificante. Il *gasket* presente tra il *body* e il *female nut* deve essere sostituito dopo ogni apertura della camera per garantire sempre le migliori prestazioni di tenuta. Una termocoppia a contatto con la camera comunica al *software* la temperatura attuale, visualizzabile anche su un *display* esterno dedicato. La camera portacampione è saldata a un tubo sempre di acciaio inossidabile di diametro 1/4" per facilitare il posizionamento della stessa all'interno del forno. La comunicazione con il resto del sistema è garantita da un valvola manuale SV che si connette ad un tubo capillare fino alla PV2. La scelta del tubo di ridotto diametro è fondamentale per diminuire gli effetti del gradiente di temperatura tra il campione e il resto del sistema, e per minimizzare la presenza di volumi parassiti inutili al fine dell'esperimento.

2.4 Il forno

Il forno utilizzato per portare a temperatura il campione è di forma cilindrica, realizzato in materiale ceramico e riscaldato tramite una resistenza che lo avvolge. La temperatura alla quale si vuole operare può essere impostata sia tramite *software* sia tramite un controllo con annesso *display* posto sempre all'esterno.

2.5 Sensori di pressione

La pressione interna dell'apparato viene rilevata da due sensori differenti, uno posizionato sul volume della croce, ovvero la parte delimitata dalle tre valvole pneumatiche, e l'altro sul polmone di espansione. Il primo, nonchè quello principale, fornisce una precisione dello 0,1% sul valore letto ed è in grado di lavorare su un intervallo da 0 a 20 bar. Quando la valvola PV2 è aperta, il sensore restituisce la pressione a cui si trova il campione (la SV è sempre aperta), mentre, se è chiusa, restituisce la pressione all'interno della croce. I valori di pressione utilizzati per il calcolo del *wt%* derivano da questo sensore e quindi la sua precisione risulta fondamentale ai fini dell'esperimento. A questo proposito è buona norma tarare lo zero manualmente, tramite apposita vite presente sullo strumento, prima di iniziare ogni misura. Per isolarlo da variazioni di temperatura pressione esterne è stato avvolto da una guaina di plastica espansa. Il secondo sensore di pressione, posizionato sul polmone di espansione, è meno accurato dato che svolge solo una funzione di controllo, monitorando lo stato di vuoto del volume; quando la pressione interna del polmone supera gli 0,5 bar si attiva la pompa rotativa che lo riporta in vuoto.

2.6 Flussimetro e termocoppie

Il flussimetro, posto prima della MV1, è calibrato appositamente per l'idrogeno molecolare; può lavorare in un *range* di pressione da 100 mbar a 400 bar. Le termocoppie invece sono due, una posta a diretto contatto con la camera porta-campione, mentre l'altra con il volume calibrato. Sono entrambe di tipo K, collegate a un sistema di misura sensibilità di $\pm 1^\circ\text{C}$, e possono lavorare tra i -200°C e i $+1200^\circ\text{C}$. Il valore di temperatura letto dalla prima termocoppia, visualizzabile anche su un *display* esterno, oltre che sulla schermata principale del programma, è quello che entra direttamente nel calcolo delle moli di idrogeno assorbite o desorbite; va da sè l'importanza fondamentale di questo dato. Da notare l'eventuale differenza tra la temperatura impostata nel forno e quella vera e propria del campione a causa della presenza di un gradiente termico tra le pareti del forno e il campione stesso posto al centro.

2.7 Valvole di regolazione del flusso e valvole pneumatiche

Le valvole di regolazione MV1 e MV2, posizionate rispettivamente sulla linea di entrata prima della PV1 e sulla linea di uscita dopo la PV2 (seguendo il flusso del gas), servono per aggiustare il flusso del gas in entrata e uscita dal sistema. La loro regolazione risulta fondamentale ai fini dell'esperimento perchè da esse dipende la precisione con cui viene impostata la pressione intermedia all'interno della croce (per il funzionamento

dettagliato di questa fase si veda la sessione successiva). Infine le valvole pneumatiche PV1, PV2 e PV3, attivate da elettrovalvole con una pressione di 6 bar, gestiscono il flusso del gas all'interno del sistema. Queste delimitano una zona dell'apparato che per la sua forma viene chiamata croce (vedi Fig. 2.1); questo piccolo volumetto consente di regolare la pressione nell'intero sistema senza agire direttamente sulla camera dove è presente il campione. Per misure di cinetiche molto veloci, come quelle condotte con il palladio, questo passaggio evita la perdita di numerosi dati importanti nella prima parte della curva. Per una spiegazione più esaustiva si veda il capitolo successivo. La valvola PV1 è posta a controllo della linea di ingresso del gas mentre la PV3 sulla linea di uscita; la PV2 mette in comunicazione la croce con il tubo capillare e quindi con la camera portacampione.

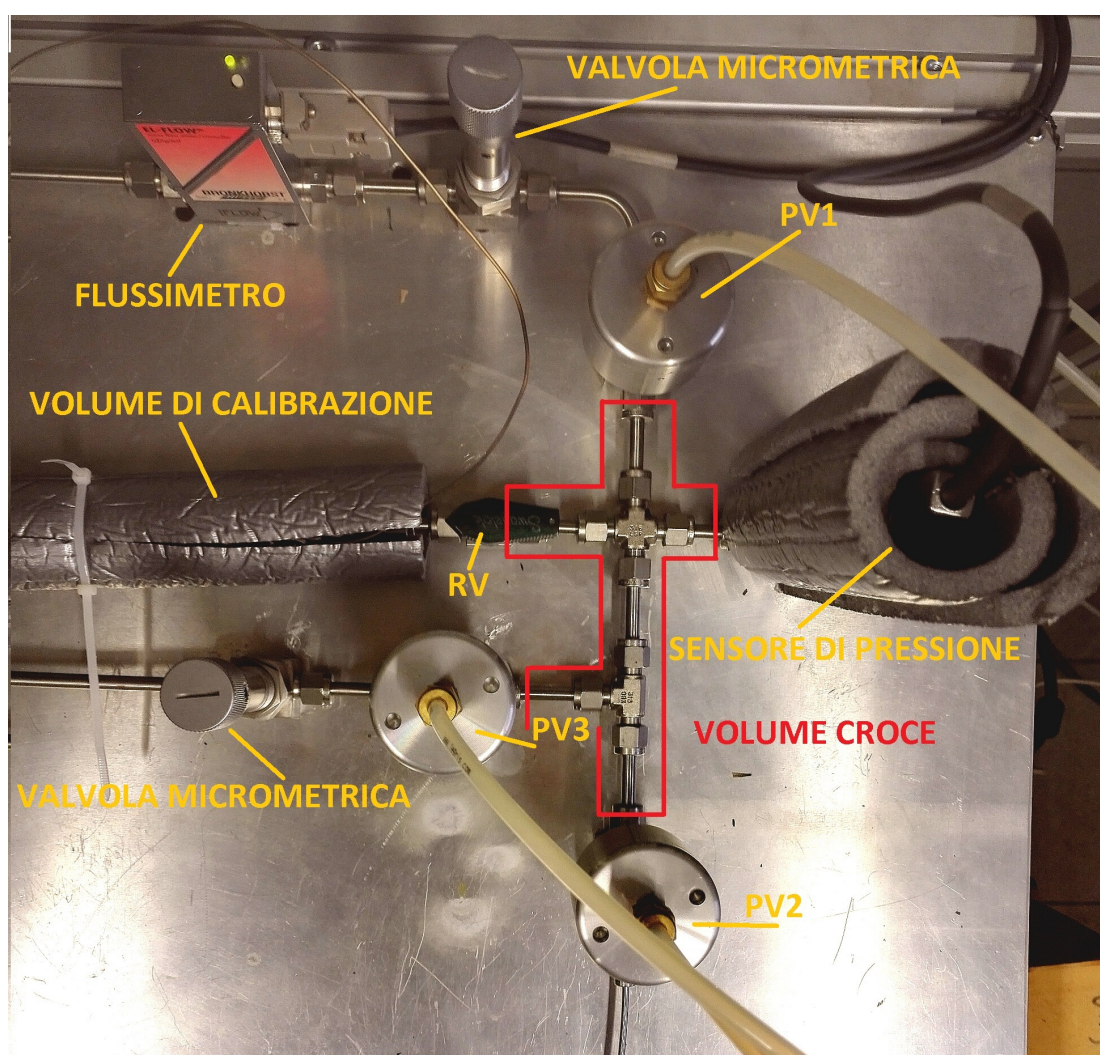


Figura 2.3: Dettaglio dell'apparato di misura.

Capitolo 3

Il *software*

La gestione di tutte le componenti *hardware* dell'apparato Sievert è affidata ad un programma realizzato con l'ambiente di sviluppo integrato *LabVIEW* della *National Instrument* [11]. Le funzioni principali del *software* sono: il salvataggio dei dati provenienti dai vari sensori, la gestione dell'apertura e chiusura delle valvole pneumatiche e il monitoraggio di temperatura e pressione dell'apparato.

La caratteristica tipica che contraddistingue tutti i programmi realizzati con *LabVIEW* è la presenza di un diagramma a blocchi (*block diagram*), nel quale è visibile graficamente la logica del programma e sul quale è possibile agire direttamente per modificarla, e il pannello frontale (*front panel*), ovvero l'interfaccia utente. Infine, il riquadro dei connettori (*connector pane*), posto in alto a destra nel pannello frontale, mostra quali sono le linee di *input* e *output* dei dati da collegare al *VI* (*virtual instrument*, come viene chiamato un programma *LabVIEW*) per un suo corretto funzionamento. Di seguito viene riportata una spiegazione generale del programma, per poi soffermarsi più dettagliatamente sulle parti di maggior interesse per il lavoro svolto.

3.1 Il pannello frontale

Nel pannello frontale è presente una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale; l'utente può interagire direttamente con le valvole PV1, PV2, PV3 e con la valvola di immissione di argon tramite appositi comandi booleani di apertura o chiusura, accendere o spegnere la rotativa e visualizzare pressioni e temperature monitorate dai sensori nelle varie parti dell'apparato, oltre che il flusso di idrogeno in entrata. Il pannello grafico sottostante può essere impostato su tre diversi tipi di visualizzazione: la prima, denominata *Versus time*, mostra l'andamento di pressione, *wt%* e temperatura del campione in funzione del tempo; la seconda, denominata *PCI mode*, mostra i dati graficati di una misura di pressione-composizione-temperatura in un diagramma tipico pressione-*wt%*; la terza, denominata *logging*, offre una lista delle operazioni che il pro-

gramma ha svolto. L'avvio di una determinata misura viene fatto attraverso il menù *Test*, nel quale si può scegliere se avviare una o più PCI e cinetiche, oppure creare una coda con diverse di queste, attraverso il *Test Manager* o il *Cycle Manager*. I valori del *wt%* vengono calcolati in base alla massa del campione comunicata al programma dal menù *Sample data*; in questa finestra di dialogo è necessario inserire anche la densità del campione per il calcolo del volume occupato dallo stesso, così da poter apportare la giusta correzione al volume della camera. Infine, nel pannello *Manual Control*, sono presenti una serie di bottoni con i quali è possibile impostare la temperatura del forno (*Set temperature*), impostare la pressione nell'intero sistema (*Set pressure*), evacuarlo facendo il vuoto (*Evacuate*), immettere argon (*Purge*), attivare il salvataggio dei dati e stopparlo (*Save/Stop save*) e arrestare tutti i processi in atto (*STOP*).

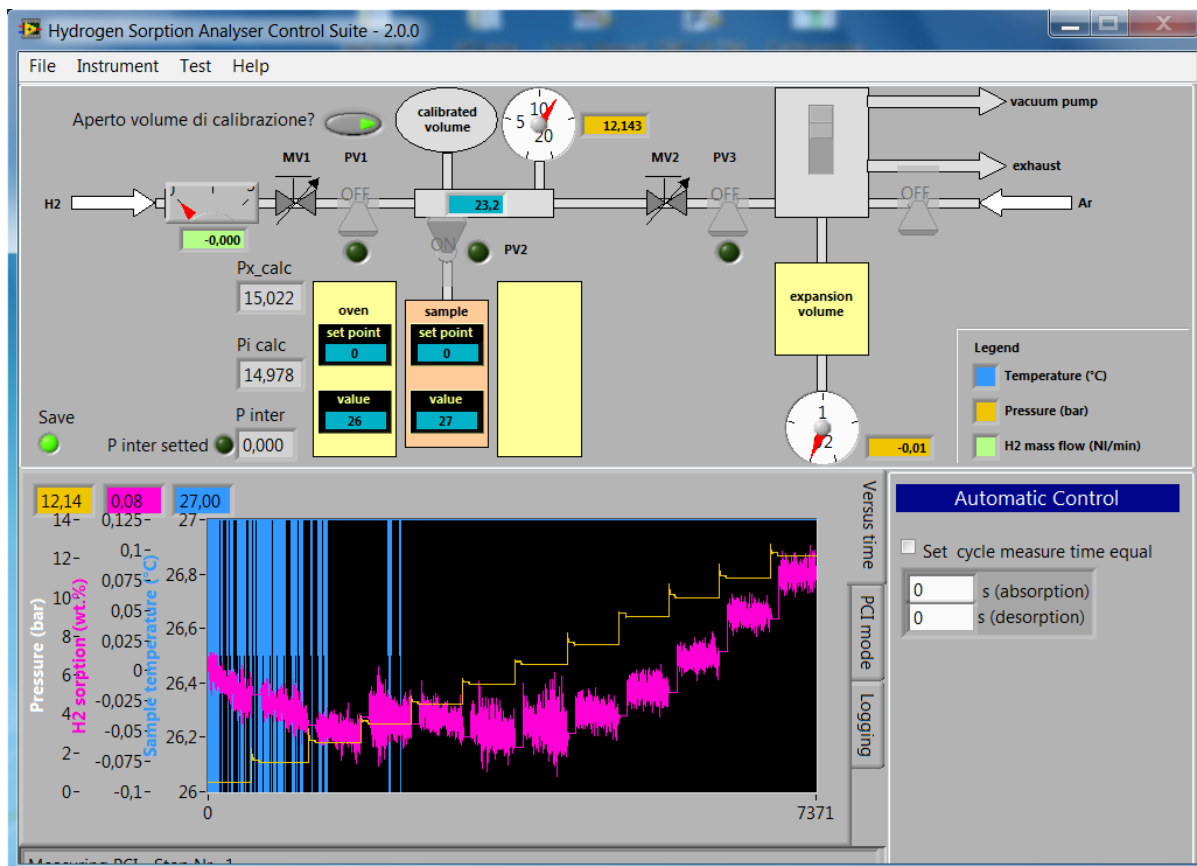


Figura 3.1: Pannello frontale del software durante una PCI.

3.2 Impostare una pressione all'interno del sistema

L'impostazione di una pressione desiderata all'interno dell'apparato è una delle operazioni più frequenti durante le varie misure. La procedura base sviluppata a tal fine si serve di un passaggio intermedio fondamentale per evitare di esporre il campione a aspirazioni o immissioni dirette di gas (comportando quindi una perdita di dati utili proporzionale al tempo impiegato per settare la pressione e alla velocità di assorbimento/desorbimento da parte del campione): partendo dalla pressione iniziale presente in tutto il sistema, viene calcolata tramite la legge dei gas perfetti (1.1) una pressione da inserire nel solo volume della croce, tale che, aperta la valvola PV2, tutto il sistema vada alla pressione desiderata. Il problema, dunque, si sposta dal settare una pressione desiderata in tutto l'apparato a settare una pressione intermedia nella sola croce. In primis, si potrebbe pensare che basti aprire o chiudere le valvole di entrata o uscita finché il sensore di pressione non legga il valore calcolato precedentemente. Tuttavia, a causa dell'elevato gradiente di pressione tra la linea di ingresso/uscita e il sistema e del tempo di reazione delle valvole pneumatiche, è impossibile raggiungere con elevata precisione la pressione richiesta, soprattutto se sono necessarie variazioni piccole, come avviene nelle PCI. Nel paragrafo successivo viene descritto il metodo adottato per la soluzione del problema, fornendo una spiegazione dell'algoritmo del *software* implementato.

3.2.1 La *subVI* **P set**

La *subVI* che si occupa di impostare l'esatta pressione è denominata **P set**. Il suo diagramma a blocchi si sviluppa in una *Flat Sequence Structure*, per garantire l'esatto ordine temporale delle varie operazioni. I dati in *input* sono passati attraverso dei *notifiers*, particolari oggetti di *LabVIEW* che permettono la condivisione di variabili tra cicli paralleli e *subVI* evitando problemi di *race conditions*. L'*array* di booleani che ricorre spesso nella *VI* indica, rispettivamente, lo stato delle rotative, delle tre valvole pneumatiche e della valvola di immissione dell'argon (F=chiusa/*off*, T=aperta/*on*), ed è sempre seguito da una struttura che consente di aggiornare in tempo reale lo stato delle valvole in tutto il programma, scrivendolo sul relativo *notifier*.

- Nel primo blocco (Fig. 3.2) è presente un ciclo *while*, iterato fino al raggiungimento di una pressione inferiore a 0,01 bar all'interno del polmone di espansione. Al primo ciclo, inoltre, viene attivata la rotativa per mantenere il vuoto e aperta la valvola PV2. Altro oggetto ricorrente all'interno di tutti i cicli *while* è il *Property Node* che consente di prelevare il valore del *notifier* relativo al tasto *STOP* sopracitato e quindi trasmetterne il suo valore booleano al controllo del ciclo impostato su *Stop If True*.
- Nel secondo blocco (Fig. 3.3-3.4) è presente un altro ciclo *while* in cui viene calcolata tramite la legge dei gas perfetti la pressione parziale da inserire nella croce.

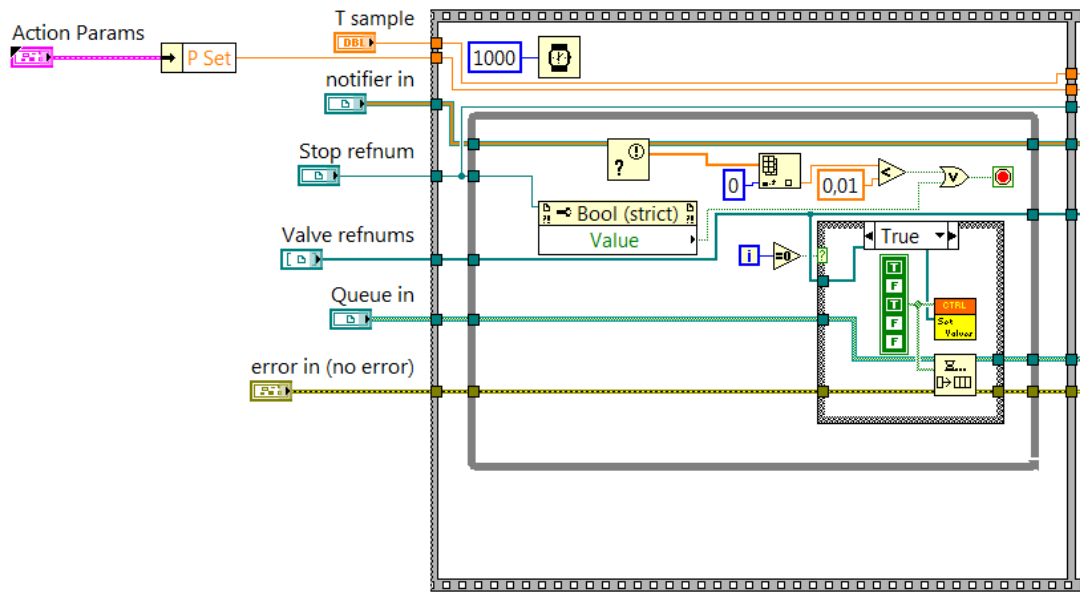


Figura 3.2: Dettaglio del primo blocco: il *case structure* in condizione *true* si attiva solo al primo ciclo per attivare la rotativa e aprire la PV2.

La pressione iniziale del sistema viene trasmessa alla *subVI* **Calcolo P x** come media dei venti valori di pressione del sistema raccolti in un *array* attraverso il ciclo *for*. Per la descrizione dettagliata del calcolo della pressione da impostare nella croce si veda la sezione seguente (**Calcolo della pressione intermedia**). Successivamente viene effettuato un controllo sulla pressione calcolata per garantire che rispetti i limiti fisici (>0 bar) e strumentali ($<19,5$ bar, pressione di sicurezza per evitare il danneggiamento del sensore). Se entrambe le condizioni sono verificate allora il ciclo *while* si ferma, altrimenti si porta tutto il sistema a una pressione tale che, inseriti 0,01 bar o 19,4 bar nella croce e aperta la PV2, il sistema vada alla pressione impostata. Questo passaggio è stato implementato per limitare l'esposizione del campione a immissioni o emissioni dirette di gas, con conseguenze già accennate. Il *Case Structure* che si occupa di ciò (Fig. 3.4) svolge le operazioni solo se la condizione di controllo sui limiti è falsa; al **subVI CALC p inter** è necessario comunicare se portare il volume della croce a 0,1 bar (se la variabile P_{xcalc} è negativa) oppure a 19,4 (se la $P_{xcalc} > 19,5$ bar); fatto ciò, attraverso la *subVI* **SET p inter** viene impostata in tutto il sistema la pressione calcolata precedentemente. Per chiarezza si ricorda che ci sono due pressioni intermedie: quella che viene immessa nella croce e quella che eventualmente deve essere impostata in tutto il sistema affinché la pressione nella croce rispetti i suoi limiti.

- Nel terzo blocco viene semplicemente chiusa la PV2.

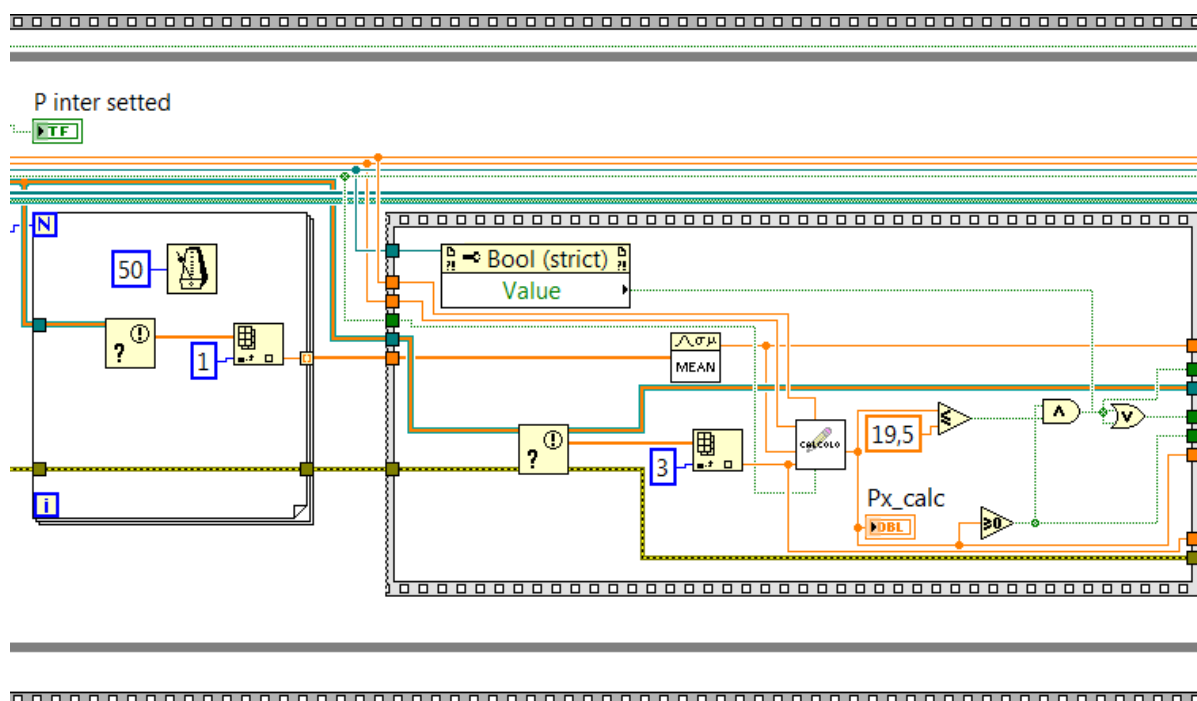


Figura 3.3: Dettaglio del secondo blocco: è visibile il ciclo *for* per prelevare il valore di pressione di tutto il sistema come media e il *Flat Sequence Structure* con la *subVI* **Calcolo P x** (in figura con il nome **Calcolo**) per il calcolo della pressione intermedia con relativo controllo dei limiti.

- Nel quarto blocco è presente un'altra *subVI* fondamentale denominata **preset pressure**. In breve, questa *VI* ha il compito di decidere il modo più preciso per raggiungere la pressione da inserire nella croce, ovvero aspirando o immettendo idrogeno, e preimpostare una pressione tale da permettere tale l'operazione. Questa decisione viene presa in base ai dati presenti nei due *file* di calibrazione, salvati da un programma esterno sempre sviluppato in *LabVIEW*, che ha il compito di riprodurre svuotamenti e riempimenti totali del volume della croce (da 19,5 bar a 0,01 bar e viceversa) e salvare quindi, in un *file* di testo diviso in tre colonne (*t*, *P*, *dP*), l'andamento della pressione in funzione del tempo e la differenza tra un valore di pressione e quello precedente sulla stessa riga (vengono sempre aggiunti 0,001 bar alla differenza per evitare di avere valori nulli), sia per il riempimento sia per lo svuotamento. Questa differenza di pressione viene assunta come valore di tolleranza con cui raggiungere la pressione nel volume della croce; ciò significa che, in fase preliminare, la *subVI* **preset pressure** (attraverso la *subVI* **Tolerance**) analizza e confronta le tolleranze che corrispondono ai valori di pressione più vicini a quelli di *Pxcalc* presenti nei due *file*, assumendo la minore tra le due come quella di riferi-

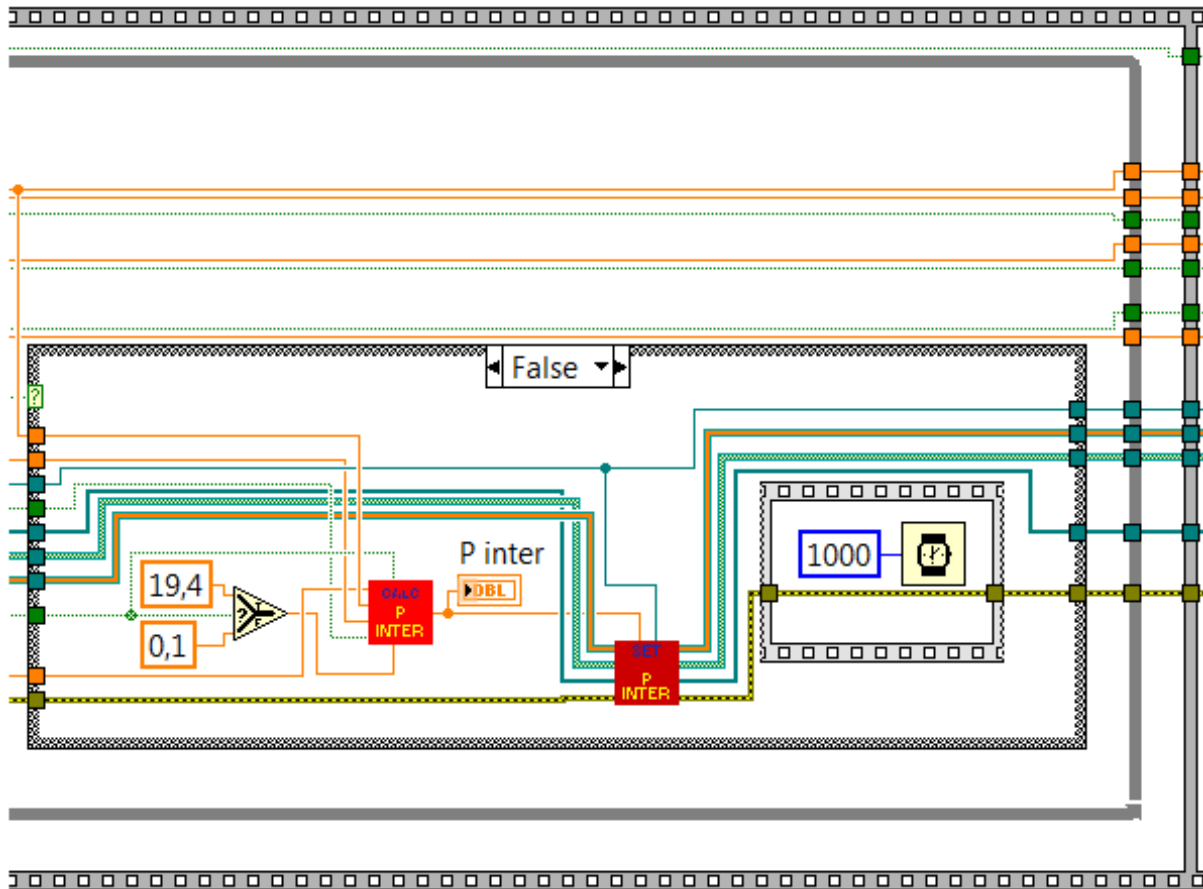


Figura 3.4: Dettaglio del secondo blocco: è visibile il *Case Structure* impostato sulla condizione *False*, ovvero quando i limiti sulla pressione da impostare nella croce non sono rispettati; nella condizione *True* non è presente nulla.

mento. Infatti, una tolleranza inferiore, indica che lo svuotamento/riempimento è avvenuto più lentamente a quella pressione e dunque l'uscita/entrata di idrogeno è più controllata e meno repentina; ciò consente al sistema di raggiungere la pressione nella croce con più precisione, tenendo conto anche del tempo di reazione delle valvole pneumatiche. E' buona norma ripetere la procedura di calibrazione ogni volta che vengono regolate le valvole micrometriche per il controllo del flusso, oppure quando viene aperto o chiuso il volume di calibrazione, dato che questo comporta variazioni nell'andamento della pressione con il tempo, e quindi della tolleranza. Conclusa questa fase si passa nel primo *Case Structure*, controllato proprio dalla condizione di minoranza sulle due tolleranze e dalla condizione sulla pressione calcolata da inserire nella croce (il perchè sarà chiaro in seguito). Il raggiungimento della pressione nella croce viene fatto portando il volume della croce 5,5 bar sopra

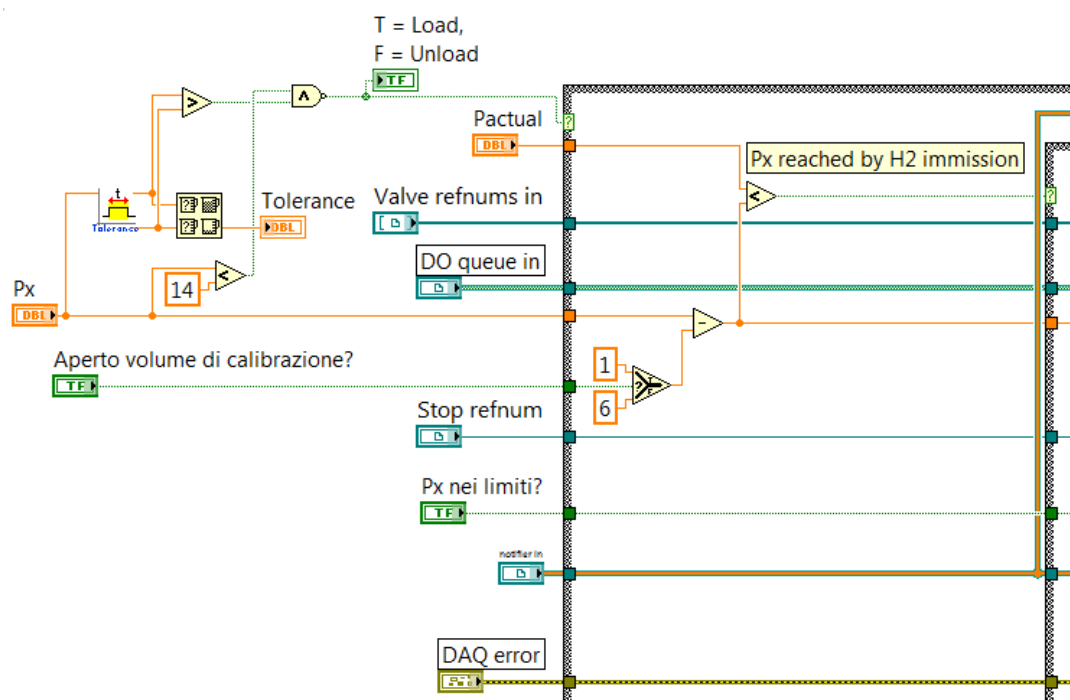


Figura 3.5: Dettaglio della *subVI* **Preset pressure**: è visibile la *subVI* **Tolerance** con *output* le due tolleranze e l'oggetto necessario al loro confronto.

il valore di P_{xcalc} (1 bar se il volume di calibrazione è aperto) nel caso in cui si debba arrivare per svuotamento, altrimenti, 6 bar (1 bar se il volume di calibrazione è aperto) sotto P_{xcalc} se si deve arrivare per riempimento. Ne consegue che se la P_{xcalc} è maggiore di 14 bar e bisogna raggiungerla per svuotamento non si può immettere una pressione maggiore di 19,5 bar ($14 + 5,5$) nella croce, a causa del limite massimo misurabile del sensore; allora, in questo caso, si potrà arrivare alla pressione solo per immissione. Tuttavia, se la P_{xcalc} è minore di 6 bar non si verifica mai che debba essere raggiunta per immissione e quindi non è necessario controllare che la P_{xcalc} sia maggiore di 6 bar.

Il *Case Structure* più interno è controllato dalla condizione sul valore della pressione attuale nella croce: se la pressione attuale è già minore di 6 bar (o 1 bar) rispetto alla P_{xcalc} o maggiore di 5,5 (o 1 bar) allora non succede nulla, altrimenti viene attivata la solita procedura di apertura e chiusura valvole per portare la croce alla pressione richiesta.

- Nel quinto blocco si aspetta mezzo secondo.
- Nel sesto blocco avviene il vero e proprio settaggio della pressione nella croce entro la tolleranza precedentemente ottenuta dalla *subVI* **Tolerance** (ovvero $P_{xcalc} \pm$

Tabella 3.1: Tavola di verità per decidere come raggiungere la pressione nella croce.

Tolleranza	Valore di pressione (bar)	Azione
Load_T < Unload_T	$P_X > 14$	Immissione
Load_T < Unload_T	$P_X < 14$	Immissione
Load_T > Unload_T	$P_X > 14$	Immissione
Load_T > Unload_T	$P_X < 14$	Svuotamento

tolleranza). La *subVI Set Pressure* è composta da ciclo *while* iterato fino al raggiungimento della pressione entro la tolleranza.

- Il settimo blocco ha la sola funzione di aspettare che la pressione si stabilizzi prima di procedere all'apertura della PV2. Questa fase d'attesa risulta fondamentale dato che il calcolo del *wt%* si basa anche su questo valore di pressione (come verrà mostrato in seguito) ed è quindi necessario impostare su tempi mediamente lunghi (circa 1 minuto) l'attesa prima di aprire la valvola.
- Nell'ottavo e nel nono blocco, viene prelevata, dopo che si è stabilizzata, la pressione della croce come media su venti valori e quindi calcolata la pressione attesa P_i calc in tutto il sistema dopo l'apertura della valvola PV2. Alla fine viene aperta la PV2 e così la *subVI P set* conclude le sue operazioni.

3.2.2 Calcolo della pressione intermedia

Come già accennato precedentemente, il calcolo della pressione intermedia da inserire nel volume della croce si avvale della legge dei gas perfetti, dato che le pressioni in gioco non superano mai i 20 bar. Per semplicità di calcolo conviene dividere il volume dell'intero apparato in quattro volumi distinti: il volume calibrato V_C , il volume della croce V_X , il volume del tubo capillare V_T e il volume del porta-campioni V_{SH} . Quest'ultimo si trova alla temperatura del forno T_F , mentre gli altri alla temperatura ambiente T_{AMB} .

Data una pressione iniziale P_i , lo stato iniziale del sistema è dunque descrivibile dalle due equazioni

$$P_i(V_C + V_X + V_T) = (n_C + n_X + n_T)RT_{AMB} \quad (3.1)$$

$$P_i V_{SH} = n_{SH}RT_F \quad (3.2)$$

in cui n_C , n_X , n_T e n_{SH} sono le moli di idrogeno nei rispettivi volumi. Supponendo di voler portare tutto il sistema a una pressione finale P_f , le due equazioni di stato diventeranno

$$P_f(V_C + V_X + V_T) = (n'_C + n'_X + n'_T)RT_{AMB} \quad (3.3)$$

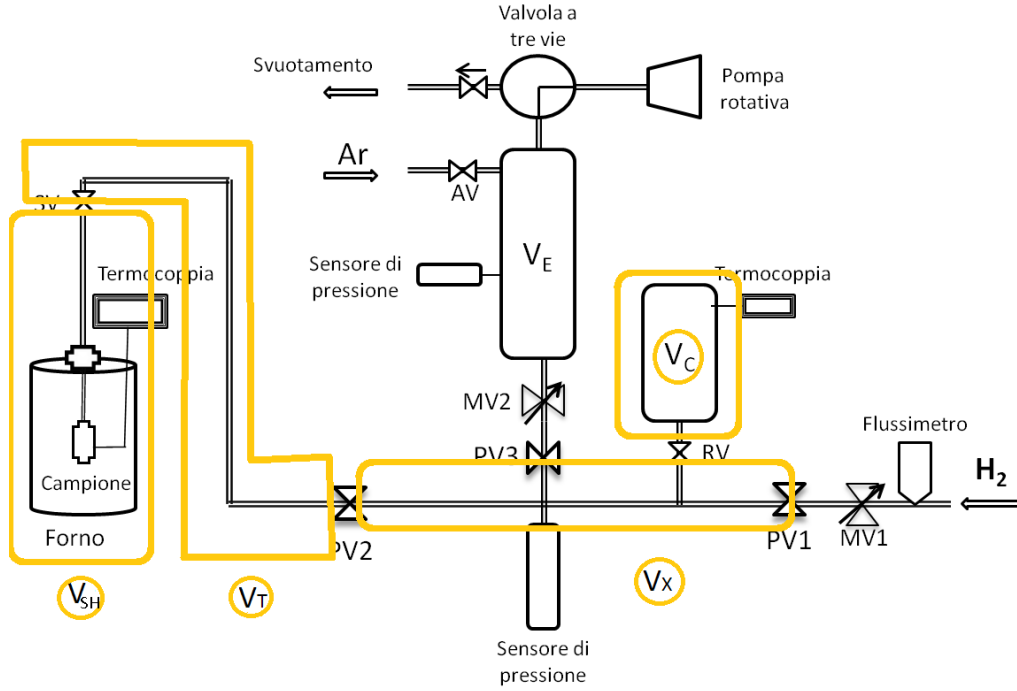


Figura 3.6: Divisione dei volumi

$$P_f V_{SH} = n'_{SH} R T_F \quad (3.4)$$

Isolando il volume calibrato e la croce tramite la chiusura della PV2, la pressione P_X da inserire in questa parte del sistema è tale che

$$P_X (V_X + V_C) = (n''_X + n''_C) R T_F \quad (3.5)$$

Imponendo quindi la conservazione del numero di moli tra lo stato iniziale a PV2 chiusa e P_X impostata e quello finale a PV2 aperta e pressione desiderata, ovvero

$$n'_C + n'_X + n'_T + n'_{SH} = n''_C + n''_X + n_T + n_{SH} \quad (3.6)$$

si ha, dopo aver esplicitato il numero di moli nelle Eq. (3.1)-(3.5) e aver sostituito tutto in (3.7)

$$P_X = \left(\frac{P_f (V_C + V_X + V_T) - P_i V_T}{T_{AMB}} + \frac{(P_f - P_i) V_{SH}}{T_{SH}} \right) \frac{T_{AMB}}{V_C + V_X} \quad (3.7)$$

in funzione della pressione iniziale P_i del sistema e quella finale P_f desiderata. Sperimentalmente può accadere che la pressione P_X calcolata sia negativa (il che è impossibile fisicamente) oppure superi il valore soglia di 19,5 bar. Il primo caso si presenta quando la pressione da impostare è $\frac{1}{10}$ di quella iniziale a volume di calibrazione aperto, $\frac{1}{3}$ se chiuso, considerando uguali la temperatura del forno e quella dell'ambiente. Si ricorda che in

questa situazione la pressione del sistema viene reimpostata su valori tali da ottenere una P_X valida entro i limiti citati.

3.3 Calcolo del $wt\%$

Il procedimento generale per il calcolo del $wt\%$ con il metodo volumetrico è già stato esposto nei capitoli precedenti; tuttavia, in questa sezione viene spiegato come è stato implementato a livello *software* e quali sono gli accorgimenti adottati al fine di renderlo più accurato.

Prima di tutto, il volume totale del sistema si trova a due temperature diverse: la camera portacampione è necessariamente inserita nel forno per catalizzare la reazione e si trova a temperatura T_{SH} , mentre il resto dell'apparato, ovvero il capillare, la croce e il volume di calibrazione sono a temperatura ambiente T_{AMB} . Ovviamente, l'inserimento del campione all'interno della camera deve essere tradotto come una diminuzione del volume della stessa di una quantità pari a $V_{SAMPLE} = \frac{m_{idruro}}{\rho_{idruro}}$. Riscrivendo quindi l'Eq. (1.5) nel caso particolare si ottiene:

$$dn = \left(\frac{V_C + V_X + V_T}{T_{AMB}} + \frac{V_{SH} - V_{SAMPLE}}{T_{SH}} \right) \frac{P_2 - P_1}{R} \quad (3.8)$$

in cui P_1 e P_2 sono le pressioni misurate dal sensore al tempo t_1 e t_2 rispettivamente, con $t_2 > t_1$. Attraverso le Eq. (1.6) e (1.7), poi, si convertono le moli assorbite o desorbite in $wt\%$. E' facile vedere che vi è una proporzionalità diretta tra il $wt\%$ e la pressione del tipo $wt\% \propto -dP$ e sui grafici pressione-tempo e $wt\%$ -tempo ci si aspetta dunque un andamento speculare delle due quantità.

Le Eq. (1.5)-(1.7) sono quelle su cui si basa la determinazione dei grafici PCI. Nella procedura automatizzata avviabile dal menù *Test Manager* è necessario fornire la pressione di inizio e di fine della PCI (se la pressione iniziale è maggiore di quella finale allora si tratta di un desorbimento e viceversa), il salto di pressione e il tempo di attesa per ogni *step*, ed infine, il *rate* di variazione del $wt\%$, espresso in $wt\% \text{ min}^{-1}$, indicando che si può passare allo *step* successivo solo quando il *rate* attuale è inferiore al valore impostato. Le ultime due condizioni devono essere soddisfatte contemporaneamente affinché si possa passare allo *step* successivo. A titolo d'esempio, si supponga di iniziare una PCI di assorbimento con pressione iniziale P_I e pressione finale P_F , salti di pressione di ΔP , tempo di attesa Δt e *rate* r . All'avvio della misura il sistema viene quindi portato alla pressione iniziale P_I con la stessa procedura descritta all'inizio della sezione corrente; aperta la valvola PV2 si aspetta qualche secondo di stabilizzazione della pressione e poi il programma inizia a graficare gli andamenti di pressione e $wt\%$ in funzione del tempo. Trascorso un tempo Δt e dopo essersi assicurati che il $wt\%$ abbia una rapidità di variazione inferiore a r , viene chiusa la valvola PV2 e impostata una pressione di ΔP

superiore rispetto a quella di equilibrio raggiunta. Durante ogni *step* si può ricadere in solo uno dei seguenti casi:

- la pressione a cui si trova il sistema non ha ancora superato quella di *plateau* e quindi il sistema non assorbe, rimanendo circa alla stessa pressione dall'inizio alla fine dello *step*; questi hanno di conseguenza una durata temporale pari a Δt dato che la condizione su r è sempre soddisfatta (ramo sinistro del grafico PCI);
- il sistema ha superato la pressione di *plateau* e quindi, durante tutta la durata dello *step*, assorbe o desorbe idrogeno, riportando sempre la pressione alla pressione di *plateau*; in questo caso, ogni *step*, ha in generale una durata maggiore di Δt , poichè la condizione sul *rate* r impiega evidentemente più tempo per essere soddisfatta dipendendo dalla velocità di assorbimento o desorbimento del campione;
- il campione ha raggiunto la concentrazione massima possibile e, di conseguenza, negli *steps* successivi il sistema rimane a pressione costante durante ogni passaggio (ramo destro del grafico PCI); per la durata di questi *steps* vale lo stesso ragionamento del primo punto.

Va precisato che in prossimità del ginocchio della curva PCI i due casi precedenti possono sovrapporsi. Da questo discorso ne discende che il numero di punti della PCI equivale al numero di *steps* compiuti; supposto essi siano N , ogni punto n sarà individuato dalla coppia ordinata

$$\left(\sum_{i=1}^{n \leq N} (\Delta wt\%)_i, P_{EQ_n} \right)_n \quad (3.9)$$

dove

$$\Delta wt\% = \sum dwt\% \quad (3.10)$$

e $dwt\%$ è dato dall'Eq. (3.8), mentre P_{EQ_n} è la pressione di equilibrio raggiunta alla fine di ogni *step*.

Un altro aspetto importante riguarda il calcolo del $wt\%$ subito dopo l'apertura della PV2. Infatti, come già accennato, la pressione impiega un tempo apprezzabile per stabilizzarsi sul livello previsto attraverso la legge dei gas perfetti. Il motivo è probabilmente da ricercare nella variazione di temperatura del gas in seguito all'apertura istantanea della PV2, che causa un'espansione o contrazione non trascurabile in termini di pressione (forse anche a causa della forma stessa del volume dell'intero apparato); al passare del tempo il gas ritermalizza con l'ambiente circostante, assestando anche la pressione. Una tipica curva del transiente appena descritto è mostrata nella Fig. 3.7. Di conseguenza, dopo l'apertura della valvola PV2, non può essere utilizzato il primo valore di pressione letto dal sensore, ma risulta più accurato utilizzare il valore teorico. Ipotizzato dunque che il volume di calibrazione e della croce siano alla pressione P_X e alla temperatura

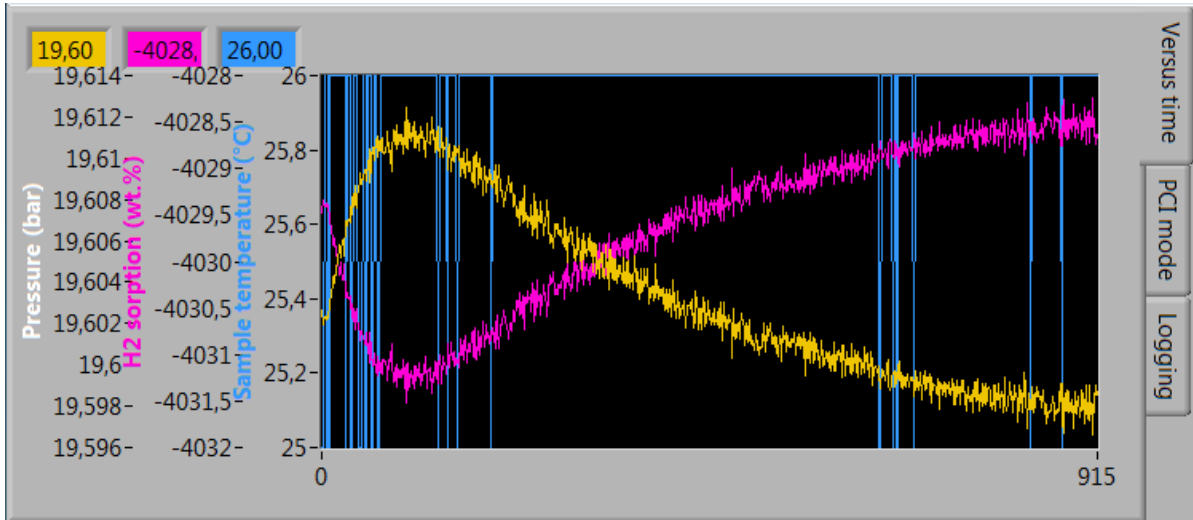


Figura 3.7: Tipica curva di stabilizzazione della pressione in seguito all'apertura della valvola PV2.

T_{AMB} , il tubo capillare alla pressione P_1 e temperatura T_{AMB} mentre la camera porta-campione sempre alla pressione P_1 e temperatura T_{SH} , allora, uguagliando il numero di moli prima e dopo l'apertura della PV2, si può ricavare la pressione finale P_2 nel seguente modo:

$$P_2 = \frac{\left[\frac{P_X(V_X+V_C)}{T_{AMB}} + P_1 \left(\frac{V_T}{T_{AMB}} + \frac{V_{SH}-V_{SAMPL}}{T_{SH}} \right) \right]}{\left(\frac{V_C+V_X+V_T}{T_{AMB}} + \frac{V_{SH}-V_{SAMPL}}{T_{SH}} \right)} \quad (3.11)$$

A questo punto, preso questo come primo valore di pressione di riferimento, il successivo viene prelevato dal sensore dopo aver atteso qualche secondo perchè la pressione (P_{STAB}) si stabilizzi dopo l'apertura, calcolando così la prima variazione di moli di idrogeno dn :

$$dn = \left(\frac{V_C + V_X + V_T}{T_{AMB}} + \frac{V_{SH} - V_{SAMPL}}{T_{SH}} \right) \frac{(P_{STAB} - P_2)}{R} \quad (3.12)$$

da trasformare come al solito in *wt%*. L'utilizzo del valore teorico di pressione iniziale equivale a fissare una pressione di riferimento all'inizio di ogni *step*, dalla quale poi si parte a calcolare ogni variazione di moli; questa correzione si è dimostrata necessaria non solo per ridurre l'influenza dei transiente di pressione in fase di apertura della valvola PV2, ma anche per ovviare al problema di campioni con cinetiche molto veloci come il palladio, che assorbono o desorbono così rapidamente da provocare variazioni di pressione in fase iniziale non misurabili dal sensore stesso.

3.4 Calibrazione dei volumi

Dal momento che il valore dei volumi dell'apparato ricorre spesso nei calcoli, risulta necessario conoscerlo con elevata precisione. Il metodo utilizzato per la loro calibrazione è quello delle espansioni libere di gas a temperatura ambiente. Il procedimento adottato consiste in diverse fasi successive:

1. impostazione di una pressione iniziale P_i in tutto il sistema;
2. chiusura della valvola RV;
3. svuotamento di tutto il sistema rimanente fino al raggiungimento del vuoto;
4. chiusura delle valvole PV2 e SV;
5. apertura della valvola RV e misura della pressione finale P_f raggiunta;
6. ripetizione del punto precedente per la valvola PV2 e SV.

Anche qui risulta fondamentale l'attesa per la ritermalizzazione del gas dopo l'apertura delle valvole al fine di stabilizzare la pressione. L'equazione usata è quella di Boyle per le trasformazioni isoterme: $P_i V_i = P_f V_f$. Da questa, preso come riferimento il volume di calibrazione V_C del quale si conosce il valore, si possono ricavare tutti gli altri in successione:

$$V_f = \frac{P_i}{P_f} V_i \quad (3.13)$$

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente:

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva dei volumi dello strumento.

Simbolo volume	Valore (cm ³)
V_C	$51,20 \pm 0,10$
V_X	$17,11 \pm 0,04$
V_T	$2,52 \pm 0,06$
V_{SH}	$6.11 \pm 0,06$

Una precisazione va fatta a riguardo di questi valori: procedendo con espansioni libere da pressioni iniziali più elevate fino a quelle più basse, si è notata una leggera dipendenza del volume totale dalla pressione; in particolare, a pressioni alte, si ottengono volumi maggiori rispetto a quelli ottenuti a pressioni inferiori. Il motivo è probabilmente dovuto al fattore di compressibilità dell'idrogeno, che ha una dipendenza sia dalla pressione

che dalla temperatura. Un'eventuale futura modifica potrebbe essere proprio quella di inserire nei calcoli che utilizzano la legge dei gas perfetti la correzione con il fattore di compressibilità $Z(P, T)$:

$$PV = Z(P, T)nRT \quad (3.14)$$

Di conseguenza i volumi finali ottenuti sono una media di quelli risultanti dalle varie singole espansioni.

Capitolo 4

Misure di cinetiche e PCI per il sistema MgH_2

L'interesse in questo campo per il magnesio è dovuto principalmente all'elevata capacità di assorbire idrogeno reversibilmente fino al 7,6 % del suo peso e, siccome è l'ottavo elemento più abbondante sulla Terra, è anche relativamente economico. Per questo è uno dei principali candidati per applicazioni di questo genere. Tuttavia, a causa dell'elevata stabilità del legame Mg-H presenta temperature elevate di attivazione e cinetiche abbastanza lente [12].

L'apparato descritto precedentemente è stato utilizzato proprio per effettuare misure caratterizzanti del sistema MgH_2 . Sono stati caricati all'interno della camera portacampione 300,5 mg di idruro di magnesio di densità 1738 mg cm^{-3} . In seguito, dopo aver fatto un test di tenuta a pressioni elevate, il forno è stato portato alla temperatura di 356°C e sono stati avviati preliminarmente dei cicli di cinetiche, al fine di eliminare eventuali impurità dovute, ad esempio, ad ossidazioni del metallo per contatto con aria. Questa fase, detta di attivazione del campione, occupa un ruolo fondamentale nel corso dell'intera misura, al punto da inficiare persino i risultati finali dell'esperimento. E' buona norma, dunque, seguire un protocollo standard di attivazione così da rendere le misure ripetibili, indipendentemente da chi vengono effettuate [13]. I risultati ottenuti sono mostrati nella Tab. 4.1.

La pressione di *plateau* è stata ottenuta mediando sui valori di pressione della zona orizzontale del grafico e prendendo come errore la loro semidispersione. Dai dati ottenuti è possibile ricavare l'entalpia e l'entropia di formazione dell'idruro operando un fit lineare dei dati in Tab. 4.1. Ricordando infatti l'Eq. (1.3) di Van't Hoff si possono ricavare le quantità $\frac{\Delta S}{R}$ e $\frac{\Delta H}{R}$ come la pendenza e l'intercetta, rispettivamente, della retta che esprime l'andamento del logaritmo del rapporto tra la pressione di *plateau* e la pressione atmosferica con l'inverso della temperatura alla quale è stata condotta la PCI. L'analisi porta dunque ai risultati mostrati in Tab. 4.2.

I valori ottenuti sono in ottimo accordo con quelli presenti in letteratura. Tuttavia, il

Tabella 4.1: Valori delle pressioni di *plateau* per temperature di 356°C, 371°C e 385°C.

T (°C)	$P_{plateau}$ (bar)
356	$5,57 \pm 0,20$
371	$8,18 \pm 0,20$
385	$10,41 \pm 0,10$

Tabella 4.2: Entalpia ed entropia di formazione per il sistema MgH_2 .

ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$-74,5 \pm 7$	-133 ± 10

valore di *wt%* assorbito risulta inferiore a quello massimo possibile, molto probabilmente a causa della parziale ossidazione del campione a contatto con l'atmosfera. Di seguito (Fig. 4.5) vengono riportate anche i cicli di cinetiche con cui è stato attivato il campione.

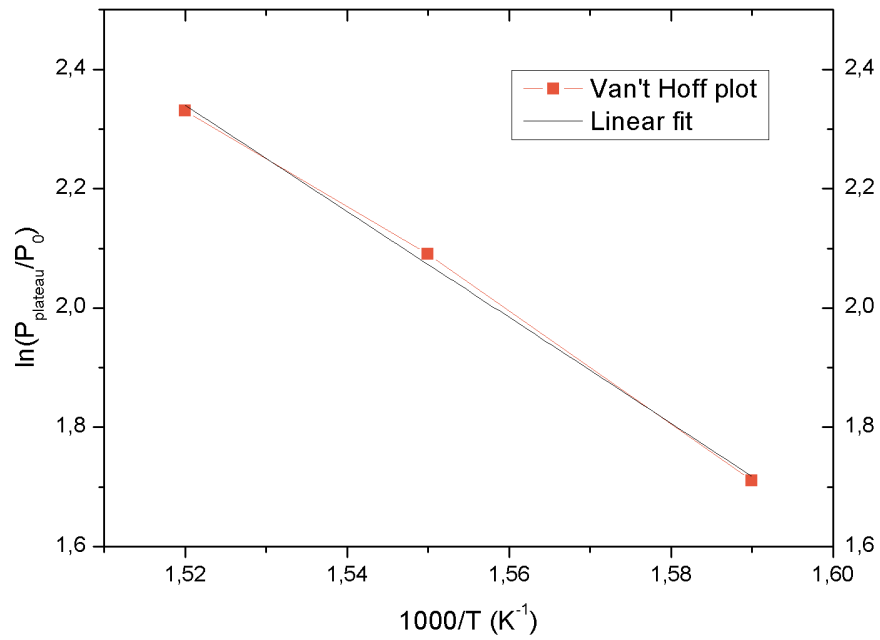


Figura 4.1: Grafico di Van't Hoff con fit lineare.

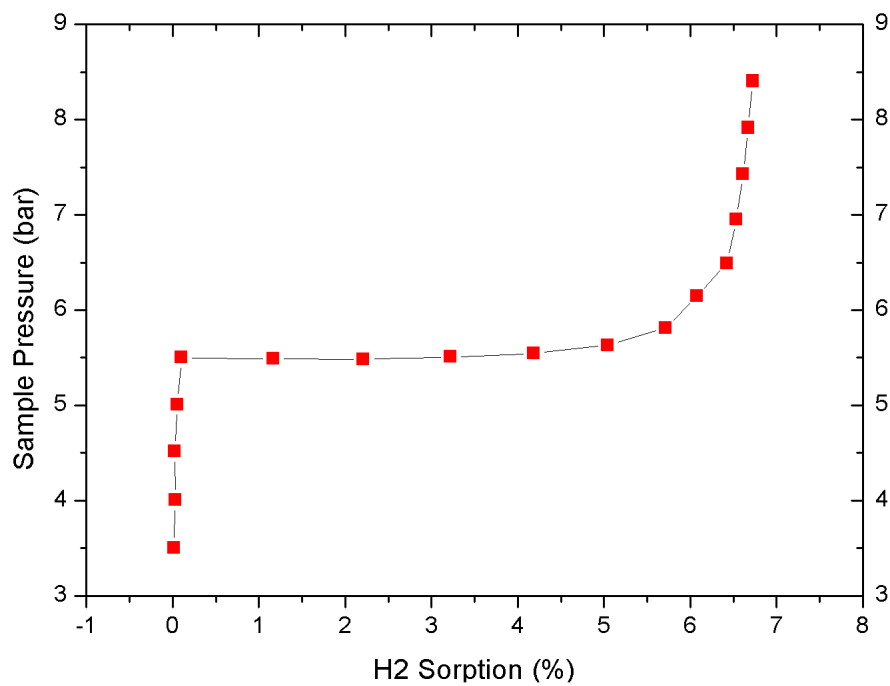


Figura 4.2: Curva pressione-composizione condotta a 356°C.

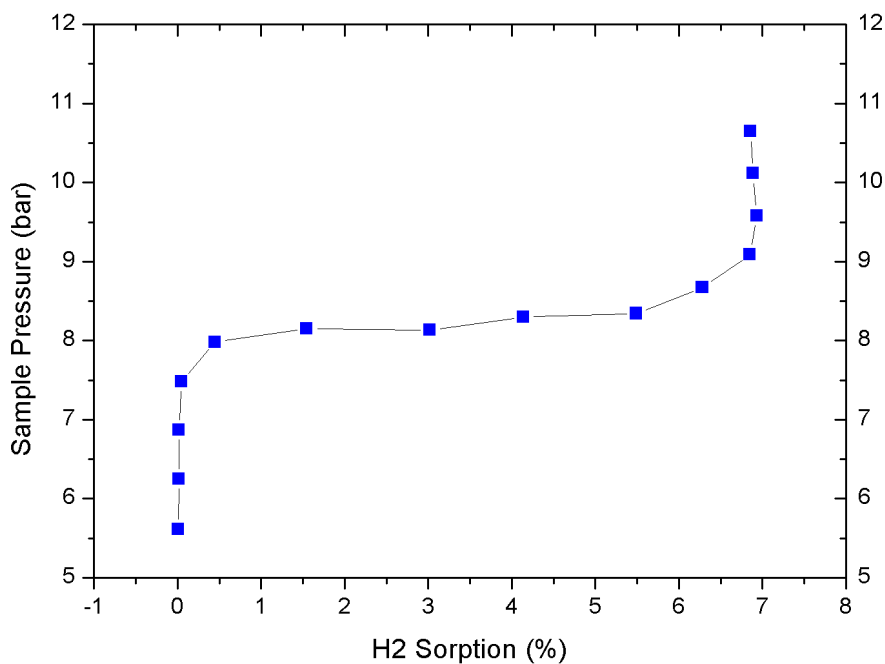


Figura 4.3: Curva pressione-composizione condotta a 371°C.

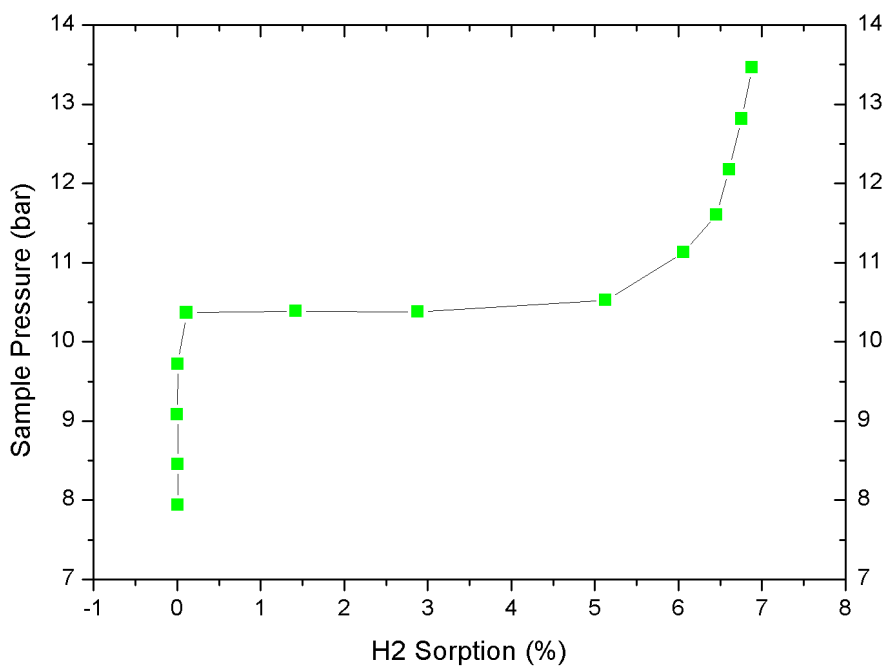


Figura 4.4: Curva pressione-composizione condotta a 385°C.

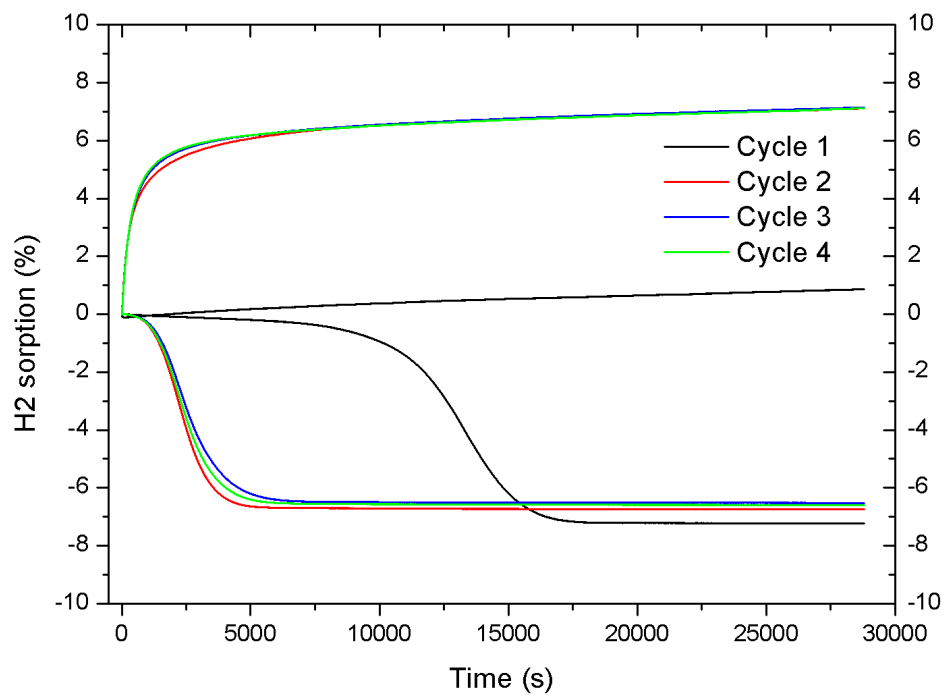


Figura 4.5: Cinetiche per il sistema MgH₂; le curve in nero sono quelle di attivazione.

Conclusioni

L'ottimizzazione apportata a livello *software* all'apparato manometrico ha permesso di rendere più versatile lo strumento, consentendo misure di caratterizzazione di sistemi, come ad esempio il palladio, con cinetiche molto rapide. Inoltre, grazie all'eliminazione degli errori dovuti ai transienti di stabilizzazione della pressione è stata anche aumentata l'accuratezza nelle misure della quantità di idrogeno assorbito o desorbito. A conferma di ciò, i risultati ottenuti per i valori delle pressioni di *plateau*, entalpia ed entropia di formazione sono in ottimo accordo con quelli presenti in letteratura.

Bibliografia

- [1] A. Zuttel: *Hydrogen storage methods*, Springer-Verlag, 2004
- [2] Cesi: *Applicazione dei nanomateriali e delle nanotecnologie al contenimento e allo stoccaggio dell'idrogeno come vettore energetico*, 2005
- [3] Enea: *Idrogeno energia del futuro*
- [4] <http://it.wikipedia.org/wiki/Idruro>
- [5] http://lem.ch.unito.it/didattica/infochimica/Idrogeno_2005
- [6] K. J. Gross, K. R. Carrington, S. Barcelo, A. Karkamkar, J. Purewal, S. Ma, H-C. Zhou, P. Dantzer, K. Ott, T. Burrell, T. Semeslberger, Y. Pivak, B. Dam, D. Chandra: *Recommended best practices for the characterization of storage properties of hydrogen storage materials*, H2 Technology Consulting, 2012
- [7] G. Sandrock: *A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view*, Journal of Alloys and Compounds 293-295 (1999) 877-888
- [8] K. Nomura, H. Uruno, S. Ono: *Effects of lattice strain on the hysteresis of pressure-composition isotherms for the LaNi₅-H₂ system*, Journal of the Less-Common Metals, 107 (1985) 221-230
- [9] 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 (2008) 410-413
- [10] R.A. Varin, T.Czujko, Z.S.Wronski: *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, Springer, 2009
- [11] <https://it.wikipedia.org/wiki/LabVIEW>
- [12] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann: *Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites*, Scripta Materialia, 56 (2007) 841-846

- [13] 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 (2007) 1846-1854