

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Il Sistema Mg-Ti Nanostrutturato per lo Stoccaggio d'Idrogeno allo Stato Solido

Relatore:

Dr. Luca Pasquini

Presentata da:

Marco Calizzi

Correlatore:

Dr. Fermin Cuevas

Sessione II
Anno Accademico 2012/2013

Sommario

Nella presente tesi ci si pone lo scopo di studiare stabilità, ciclabilità e cinetica di campioni composti da magnesio e titanio (Mg-Ti) prodotti con la tecnica della condensazione in gas inerte (IGC) per lo di stoccaggio di idrogeno. Il sistema Mg-Ti sembra essere un buon candidato per poter costruire serbatoi di idrogeno allo stato solido sia per applicazioni fisse che mobili. La ricerca di tecnologie efficaci per immagazzinare idrogeno è fondamentale per poter affermare un ciclo energetico sostenibile, svincolato dai combustibili fossili.

Sia il lavoro di crescita dei campioni all'Università di Bologna, sia la caratterizzazione di questi nei laboratori dell' Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est (ICMPE) si collocano all'interno del progetto europeo COST per la ricerca di materiali nanostrutturati destinati ad applicazioni nel campo dello stoccaggio dell'energia in forma di idrogeno allo stato solido.

Indice

Introduzione	7
1 L'Economia dell'Idrogeno	9
1.1 Il Problema dello Stoccaggio	12
2 Il Sistema Metallo-Idrogeno	17
2.1 Termodinamica della Trasformazione Metallo-Idruro	20
2.2 Cinetica	24
2.3 Magnesio e Idruro di Magnesio	26
2.4 Titanio e Nanostruttura	29
3 Sintesi: Condensazione in Gas Inerte	33
3.1 Principio di Funzionamento	33
3.2 Set-up Sperimentale	35
3.3 Sintesi dei campioni	39
4 Caratterizzazione Morfologica e Strutturale	43
4.1 Microscopia Elettronica a Scansione	43
4.2 Diffrazione di raggi X	45
4.3 Risultati	47
5 Misure di Assorbimento e Desorbimento di Idrogeno	57
5.1 HP-DSC	57
5.2 Banco Sievert	59
5.3 Risultati	61
5.3.1 XRD dei campioni ciclati	71

6

INDICE

6 Conclusioni

75

Introduzione

Il presente lavoro di tesi magistrale tratta dello stoccaggio di idrogeno allo stato solido studiando composti a base di magnesio-titanio (Mg-Ti) preparati con la tecnica dell'*Inert Gas Condensation* (IGC). Il Mg viene impiegato per via delle sue buone proprietà di stoccaggio, mentre il Ti viene utilizzato come catalizzatore per la dissociazione della molecola di H₂.

La sintesi e la caratterizzazione morfologico-strutturale dei campioni sono state eseguite presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna, mentre le misure relative alle proprietà di stoccaggio di idrogeno sono state eseguite durante uno stage di tre mesi all'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est - Centre Nationale de la Recherche Scientifique (ICMPE-CNRS), a Thiais in Francia.

Nel **primo capitolo** si introduce il lettore alla cosiddetta "Economia dell'idrogeno", al panorama scientifico-culturale nel quale questo lavoro si colloca e al meno noto problema dello stoccaggio dell'idrogeno.

Nel **secondo capitolo** si approfondisce l'argomento dello stoccaggio di idrogeno allo stato solido e si descrivono le basi teoriche che regolano questi tipi di sistemi concentrando sul sistema Mg-Ti.

Nel **terzo capitolo** si descrivono il principio di funzionamento della tecnica IGC, l'apparato strumentale e il processo di sintesi dei campioni ottenuti.

Nel **quarto capitolo** si ricorda brevemente in cosa consistono la microscopia elettronica a scansione (SEM) e la diffrazione da raggi x (XRD)

utilizzate per la caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni e se ne riportano i risultati.

Nel **quinto capitolo** si riportano i risultati delle misure relative all'assorbimento e al desorbimento di H_2 da parte dei campioni dopo aver spiegato come funzionano i due strumenti utilizzati a questo scopo.

Infine, nel **sesto capitolo**, le conclusioni.

Capitolo 1

L'Economia dell'Idrogeno

In un mondo in cui il consumo di energia, in tutte le sue forme, è sempre più intenso e diffuso, l'umanità sta prendendo coscienza di non poter più dipendere dai combustibili fossili. Non solo per evidenti motivi ecologici, di rispetto per l'ambiente, di salute del pianeta e dei suoi abitanti, ma anche per motivi prettamente economici e di sostenibilità: l'odierno sistema di produzione e fruizione dell'energia non può essere sostenuto per sempre, arriverà un giorno in cui estrarre combustibili fossili sarà sconveniente, un giorno in cui l'energia impiegata per l'estrazione sarà maggiore di quella che si può ricavare dai materiali estratti. In questo panorama è ovvio, e a parere personale del sottoscritto anche urgente, cercare un ciclo energetico nuovo, sostenibile e il più pulito possibile. Ad oggi, il candidato migliore avente queste caratteristiche sembra essere il ciclo incentrato sull'idrogeno, essendo efficiente, abbondante sulla Terra e avendo teoricamente nessun impatto sull'ambiente. Bisogna precisare una cosa: l'idrogeno non è una fonte di energia. Pur essendo l'elemento più abbondante nell'Universo, non esistono sulla Terra cave di idrogeno gassoso molecolare (H_2) o simili. Piuttosto, l'idrogeno è un vettore energetico, ossia un mezzo nel qual è possibile immagazzinare energia ed utilizzarla al momento del bisogno. L'“economia dell'idrogeno”, analogamente a qualsiasi altra economia energetica, si fonda su tre punti principali:

- produzione di idrogeno;

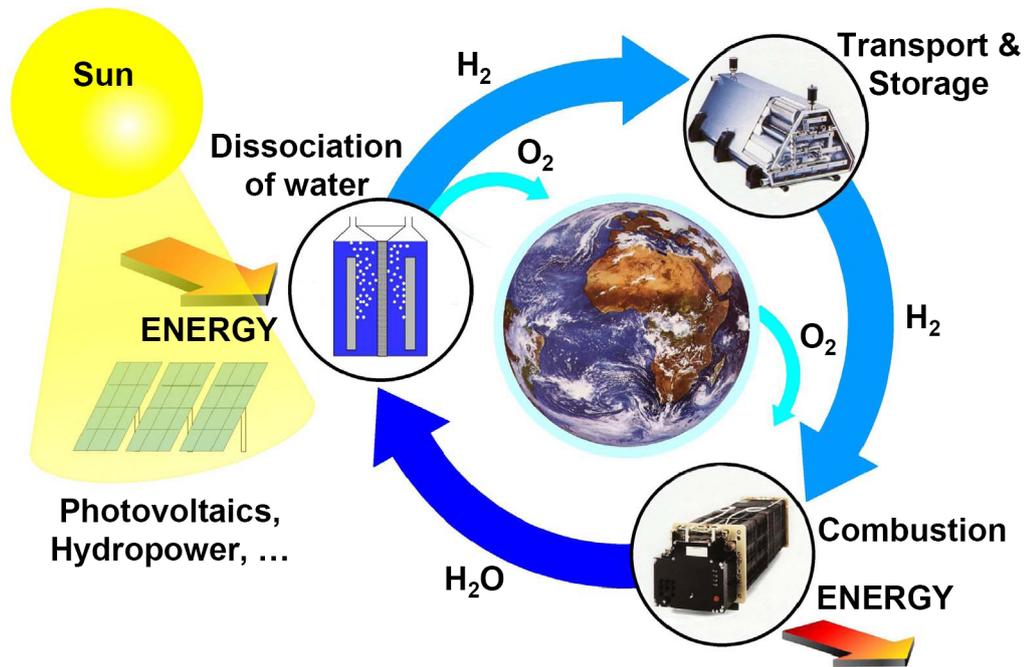
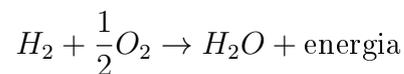


Figura 1.1: Ciclo ideale dell'idrogeno.

- stoccaggio dell'idrogeno;
- conversione in energia utile.

L'interesse verso l'idrogeno nasce dagli ottimi risultati ottenuti nell'ultimo di questi tre punti, grazie all'invenzione e all'ottimizzazione delle celle a combustibile (fuel cells), che convertono l'energia chimica della molecola H_2 in energia elettrica secondo la reazione generica:



ossia producendo acqua, quindi in maniera assolutamente non inquinante. In alcuni tipi di celle però si raggiungono temperature tali per cui, se l'ossigeno necessario proviene direttamente dall'aria, si innescano delle reazioni che producono ossidi di azoto NO_x nocivi ed inquinanti. Questo tuttavia non è un problema comune a tutti i tipi di celle a combustibile, e può essere risolto con qualche accorgimento. Un altro punto forte delle fuel cell è l'efficienza:

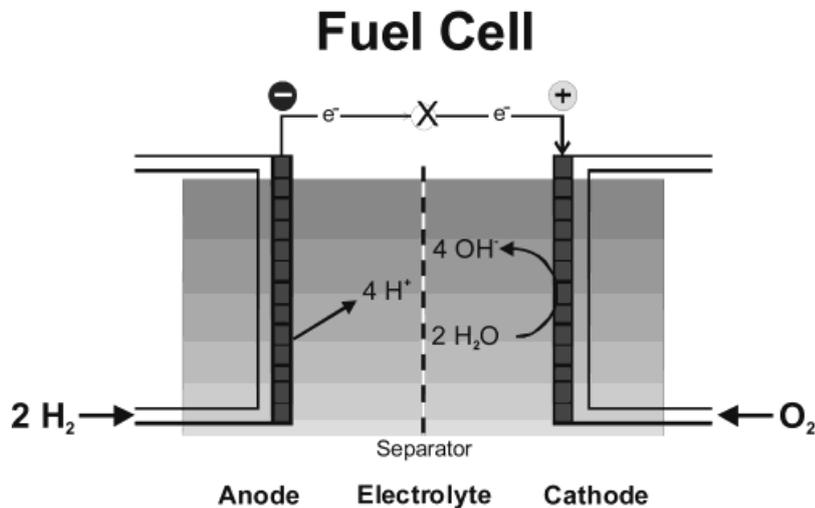


Figura 1.2: Schema di una cella a combustione, che ha bisogno di essere continuamente alimentata dai reagenti (solitamente H_2 e O_2) che reagiscono nell'elettrolita [1].

il processo di conversione ha un'efficienza del 60-70%, fino all' 85% in sistemi che recuperano anche il calore prodotto durante la reazione, molto maggiore di quella dei motori a combustione, che si aggira sui 33-35%.

Anche se consumare idrogeno non inquina, non è detto che l'intero processo sia pulito. Se ad esempio si producesse idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua con la corrente prodotta da una centrale a carbone, non si farebbe altro che spostare il problema geograficamente, localizzandolo nelle centrali elettriche. Si avrebbero zone più pulite, è vero, ma anche zone più inquinate, e comunque non si risolverebbe il problema della sostenibilità. Per questo scopo si stanno ricercando sistemi per produrre idrogeno a partire da fonti di energia rinnovabili, che in questo modo trovano soluzione al problema della loro intrinseca discontinuità (e.g. assenza di vento per l'eolico, alternarsi del dì e della notte e maltempo per il fotovoltaico). Esistono per esempio sistemi che combinano organismi biologici e semiconduttori per produrre H_2 a partire dalla luce solare e dall'acqua[2].

Sebbene non altrettanto nota ai più, non meno importante o problematica è la questione dello stoccaggio dell'idrogeno, tema centrale in questa tesi che verrà approfondito nel prossimo paragrafo.

1.1 Il Problema dello Stoccaggio

Ipotizzando di avere i mezzi per produrre e consumare idrogeno in maniera efficace, si ha necessariamente bisogno di avere un sistema per conservarlo e spostarlo per poterne usufruire dove e quando serve. Il problema dello stoccaggio è di vitale importanza affinché l'idrogeno possa essere largamente diffuso. Il serbatoio ideale dovrebbe essere leggero, poco ingombrante, economico e rapido, sia nel rifornimento sia nell'erogazione di carburante. Nel 2009, il DoE (Department of Energy) americano ha posto degli obiettivi che i sistemi di stoccaggio di idrogeno, di qualsiasi tipo essi siano, dovrebbero raggiungere nel prossimo futuro in termini di prestazioni e costi, per permettere la commercializzazione su larga scala. I dati schematizzati in Tab. 1.1 sono da intendersi per sistemi funzionanti, compresi tubi, valvole e protezioni per cui il mezzo stoccante in sé deve essere più efficiente.

Ad oggi, i sistemi di stoccaggio d'idrogeno si possono dividere in tre categorie principali, che sfruttano fenomeni differenti:

- contenimento fisico (e.g. compressione e liquefazione);
- fisisorbimento (e.g. assorbimento di H_2 alla superficie di materiali porosi);
- legame chimico (e.g. ammoniacca e idruri metallici)[3].

	Unità	2010	2015	Ultimo
Capacità gravimetrica	wt% di H_2 utile	4.5	5.5	7.5
	kWh/kg	1.5	1.8	2.5
Capacità volumetrica	kg/m ³ di H_2 utile	28	40	70
	kWh/m ³	900	1300	2300
Min/max temperatura di lavoro	°C	-30/50	-40/60	-40/60
Purezza	% H_2	99.97 (secco)		
Tempo di rifornimento (per 5 kg di H_2)	minuti	4.2	3.3	2.5

Tabella 1.1: Obiettivi per i sistemi di stoccaggio di idrogeno secondo il US Department of Energy (pubblicati nel 2009)[4].

La prima categoria, il contenimento fisico, è forse la più ovvia. Comprimerne semplicemente l'idrogeno gassoso ha due vantaggi: l'immediata disponibilità dell'idrogeno per le celle a combustione e la relativa semplicità e maturità delle tecnologie impiegate. Per questi motivi i primi serbatoi di idrogeno sono stati di questo tipo e molto lavoro è stato fatto per ottimizzarli e ridurne i costi. Le bombole moderne tengono fino a 700 bar di pressione, arrivando ad una capacità volumetrica di 36 kg/m^3 [5], ma nè questo valore nè la capacità gravimetrica potranno migliorare molto per due motivi: il primo è che bombole capaci di sostenere pressioni più elevate sono più pesanti e il secondo è che all'aumentare della pressione il comportamento dell'idrogeno devia sempre più dal quello del gas ideale, l'aumento di capacità per unità di pressione decresce, per cui si sa già che questa tecnologia mancherà gli obiettivi del 2015.

Stoccare idrogeno liquido (LH_2), nonostante permetta di raggiungere ottime capacità volumetriche, non rappresenta una soluzione realistica a causa dell'elevato costo di liquefazione (bisogna raggiungere temperature attorno ai 20 K). Una via di mezzo fra queste due tecniche non del tutto soddisfacenti, sembra essere promettente: la crio-compressione. Per la crio-compressione si usano bombole particolari che possono essere riempite sia con gas a temperatura ambiente, sia con LH_2 oppure con H_2 raffreddato, permettendo al consumatore di scegliere come fare il pieno in base alle proprie esigenze. Le bombole per la crio-compressione sono però ancora molto costose e non raggiungono ancora gli obiettivi ultimi del DoE. Per approfondimenti si rimanda al lavoro di Acevas et al.[6].

Una soluzione più esotica di contenimento fisico è il micro-confinamento, mediante micro bolle[7] o capillari [8] di vetro, oppure nei clathrates, reticoli di molecole, tipicamente polimeri, che intrappolano la molecola ospite (H_2) negli interstizi[3]. Tutte queste tecnologie sono ancora acerbe e in via di sviluppo ed hanno bisogno di importanti passi avanti per soddisfare gli obiettivi DoE.

La seconda macrocategoria è quella dei materiali che trattengono l'idrogeno per fisisorbimento, ossia adsorbono il gas alla loro superficie per mezzo di forze intermolecolari di London, data la non polarità dell'idrogeno molecolare.

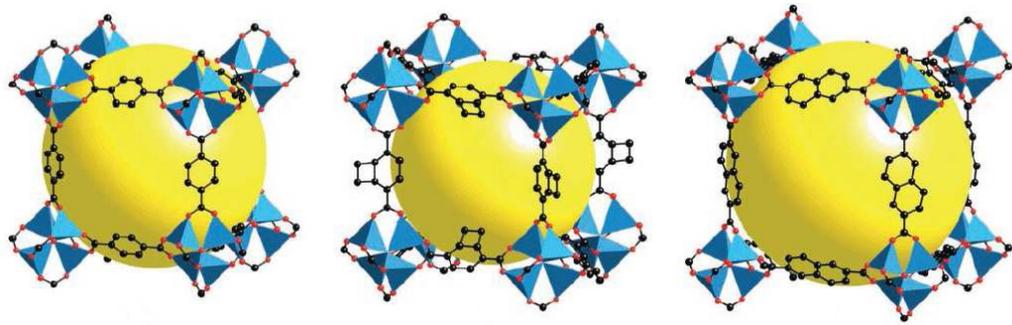


Figura 1.3: Esempio di clathrates con spigoli di lunghezza variabile che intrappola H_2 (in giallo).

Per ottimizzare il fisisorbimento, questi materiali devono avere una buona densità di H_2 per unità di superficie ($\text{mol } H_2/\text{m}^2$) e soprattutto un'elevatissima porosità, per aumentare la superficie specifica (m^2/g). I sistemi più studiati sono i Metal Organic Frameworks (MOFs), carbone attivo, nanotubi di carbonio ed altre forme allotropiche del carbonio[9]. Per dare un'idea degli ordini di grandezza, il grafene ha un'area specifica di $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ che si traduce in un adsorbimento teorico massimo attorno al 7 wt%[10]. Un problema comune a tutti questi sistemi è che hanno una bassa entalpia di assorbimento ($4\div 10 \text{ kJ/mol}$) rispetto al contributo entropico dell'idrogeno gassoso a temperatura ambiente ($\sim 36 \text{ kJ/mol}$), per cui per avere efficienze accettabili bisogna lavorare a pressioni molto alte o raffreddare fino alla temperatura dell'azoto liquido (77K).

L'ultima categoria è composta da quei materiali che, a seconda delle condizioni di pressione e temperatura cui sono sottoposti, legano a sé l'idrogeno chimicamente oppure lo rilasciano per effetto della reazione inversa. Tipicamente questi materiali hanno un'elevata capacità volumetrica, superiore a quella dell' LH_2 , e se sono composti da elementi leggeri raggiungono anche ottime capacità gravimetriche. Tra i vari potenziali mezzi stoccanti di questo tipo, sembrano essere molto promettenti i sistemi M-H, metallo-idrogeno: ne esistono numerosi e di vari tipi, che verranno classificati nel prossimo capitolo.

Sono già noti sistemi che superano ampiamente alcuni requisiti finali del DoE,

come LiBH_4 che ha una capacità gravimetrica pari a 18 wt% e Mg_2FeH_6 coi suoi 150 kg/m^3 ha la più alta capacità volumetrica. La ricerca in questo campo è volta a modificare la struttura e la composizione di questi composti, per velocizzare le reazioni di idrogenazione/deidrogenazione e avvicinare le pressioni e temperature di lavoro a quelle ambientali senza sacrificare la capacità al fine di soddisfare i requisiti DoE futuri.

Nel prossimo capitolo si descriverà più nel dettaglio il principio di funzionamento di questi materiali e la fisica del sistema metallo-idrogeno.

Capitolo 2

Il Sistema Metallo-Idrogeno

Storicamente, la prima osservazione di assorbimento di ingenti quantità di idrogeno da parte di un metallo risale al 1866, da parte di Thomas Graham che studiava il palladio:

«Spongy palladium, from the ignition of the cyanide, being heated in hydrogen at 200°C, and allowed to cool slowly in the same gas for four hours, the metal was found to have taken up 686 vols. of hydrogen.»[11]

Da allora è stata studiata, per curiosità scientifica e per applicazioni nel campo della purificazione dell'idrogeno, delle pompe getter e naturalmente le batterie Ni-MH, l'interazione dell'idrogeno con molti altri metalli, ma è soltanto in epoca moderna, spinti dal bisogno di creare un nuovo ciclo energetico, che ci si è impegnati con più interesse e sistematicità nello studio di questi materiali.

Prima di cominciare a studiare i meccanismi e le proprietà di stoccaggio degli idruri metallici, è bene fare un passo indietro e capire cosa sono gli idruri e come si classificano. L'atomo di idrogeno H è estremamente reattivo, come si può vedere nella "tavola periodica degli idruri", in Fig. 2.1, reagisce praticamente con qualsiasi elemento. Come accennato alla fine del capitolo precedente, l'idrogeno può formare assieme a uno o più metalli tipi diversi di

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																		
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 ₂ AmH ₃	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	1.2								

Figura 2.1: Tavola degli idruri binari ed elettronegatività secondo Allred e Rochow. La maggior parte degli elementi reagisce con l'idrogeno per formare composti ionici, covalenti o metallici.

solidi. Benché i confini non siano sempre netti, generalmente gli idruri dei metalli vengono classificati in base al tipo di legame che forma l'atomo H [12].

Idruri ionici Sono veri sali cristallini in cui il legame M-H (metallo-idrogeno) è ionico. Gli idruri ionici, o salini, consistono di un atomo di idrogeno legato ad un metallo estremamente elettropositivo, difatti fanno parte di questa categoria tutti i metalli alcalini (e.g. NaH) ed alcalino-terrosi (e.g. MgH₂). In questi materiali, lo ione idruro viene visto come uno pseudoalogeno, cioè simile agli anioni degli alogeni, come Cl⁻. Composti solitamente binari, non sono solubili nei convenzionali solventi, anzi, con l'acqua reagiscono secondo una tipica reazione acido-base:



Si noti che nonostante il copioso rilascio di idrogeno durante questa reazione, questa non è sfruttabile ai fini dello stoccaggio, perchè i prodotti sono troppo stabili termodinamicamente per essere riportati alla fase idruro, e la rigenerazione del materiale sarebbe troppo costosa ed impraticabile.

Idruri metallici complessi Questo è in realtà un sottoinsieme del gruppo più ampio degli idruri covalenti, di cui fanno parte ad esempio le famiglie dei borani e degli alanati (composti dell'idrogeno con boro e alluminio, rispettivamente), ma anche molecole formate da non-metalli come l'ammoniaca o gli idrocarburi. Come suggerisce già il nome, fanno parte di questa categoria quelle sostanze in cui l'idrogeno forma un legame covalente, quindi fortemente direzionato, con un altro elemento all'interno di una molecola. Nel caso degli idruri metallici complessi, H fa parte di un anione molecolare che si lega a sua volta ionicamente ad un catione metallico. Un "celebre" esponente studiato anche per lo stoccaggio di idrogeno è il boroidruro di sodio NaBH_4 . A causa della natura del legame chimico, questi composti sono altamente stechiometrici.

Idruri interstiziali Esistono soprattutto all'interno di metalli o leghe bulk, in cui l'idrogeno occupa i siti interstiziali tetraedrici o ottaedrici del reticolo; è comune la formazione di una soluzione solida. Il legame dell'idrogeno nel reticolo è altamente delocalizzato, a molti elettroni, per questo si dice anche se impropriamente che è un legame di tipo "metallico". Molti metalli di transizione formano idruri binari interstiziali non stechiometrici quando esposti all'idrogeno, per esempio il titanio forma $\text{TiH}_{<2}$. Gli idruri interstiziali possono essere leghe di uno o più elementi dissolti in un elemento primario oppure composti intermetallici di un elemento faciente idrurabile A e uno non meno idrurabile B in modo da avere affinità termodinamiche con l'idrogeno intermedie. La comune classificazione dei composti intermetallici per l'idrogeno li divide in AB_5 , AB_2 , AB e A_2B , di cui alcuni esempi rappresentativi sono LaNi_5 , TiCr_2 , TiFe e Mg_2Ni .

Questa suddivisione degli idruri serve a dare un'idea della varietà di inte-

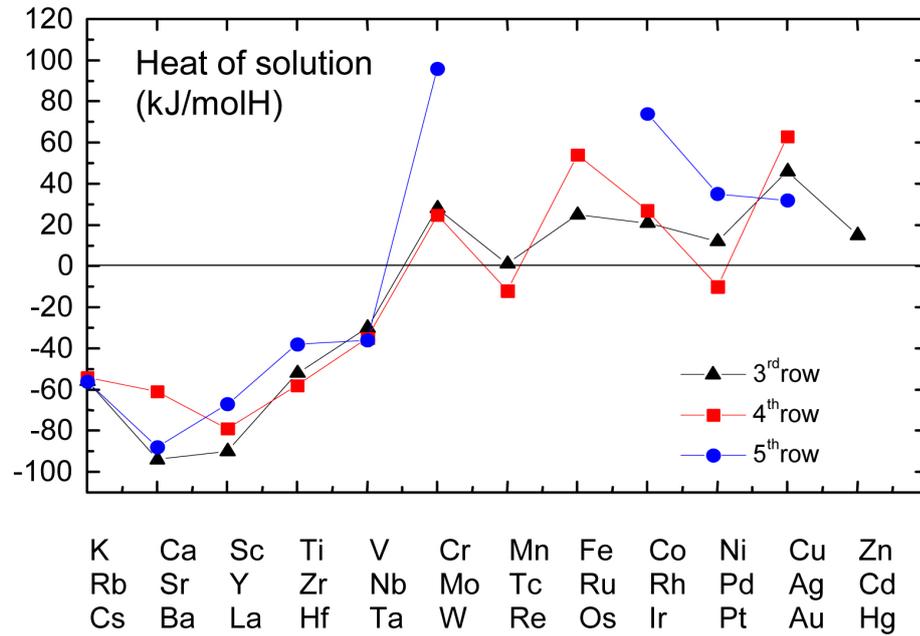


Figura 2.2: Calore (o entalpia) di soluzione dell'idrogeno nei metalli del III, IV e V periodo.[13]

razioni dell'idrogeno con gli altri elementi, non sono rigide categorie ed anzi spesso esistono sistemi al confine fra un tipo ed un altro.

2.1 Termodinamica della Trasformazione Metallo-Idruro

La reazione di soluzione dell'idrogeno in un metallo è del tipo



dove δQ indica il calore *assorbito* dal sistema durante la reazione, per cui $\delta Q < 0$ per una reazione esotermica, $\delta Q > 0$ per una reazione endotermica. In Fig. (2.2) si può vedere come varia il calore di soluzione dell'idrogeno per diversi elementi: è crescente col numero di elettroni del livello più esterno, passando da reazioni esotermiche ad endotermiche.

In questa sezione chiameremo α la fase metallica (con al più degli atomi H

2.1. TERMODINAMICA DELLA TRASFORMAZIONE METALLO-IDRURO21

dissolti nel reticolo), β quella idrurata.

Al di sotto della temperatura critica T_C , fase α e fase β possono coesistere, esiste cioè un un gap di miscibilità in cui il sistema si separa nelle due fasi α e β con concentrazioni c_α e c_β , rispettivamente. Come si può vedere in Fig. (2.3), il gap di miscibilità è caratterizzato da una pressione di H_2 costante, detta appunto pressione di equilibrio. Finchè il sistema è nel gap, aggiungere o togliere H_2 gassoso non cambia la pressione ma solo le quantità relative di fasi α e β , si è cioè nella fase di idrurazione/deidrurazione del sistema. L'andamento della pressione di equilibrio in funzione della temperatura $p_{eq}(T)$ è descritto dall'equazione di Van't Hoff che ricaviamo di seguito da considerazioni termodinamiche.

In analogia con l'Eq. 2.1, la trasformazione da fase α a β , ossia la reazione di idrogenazione, si scrive:

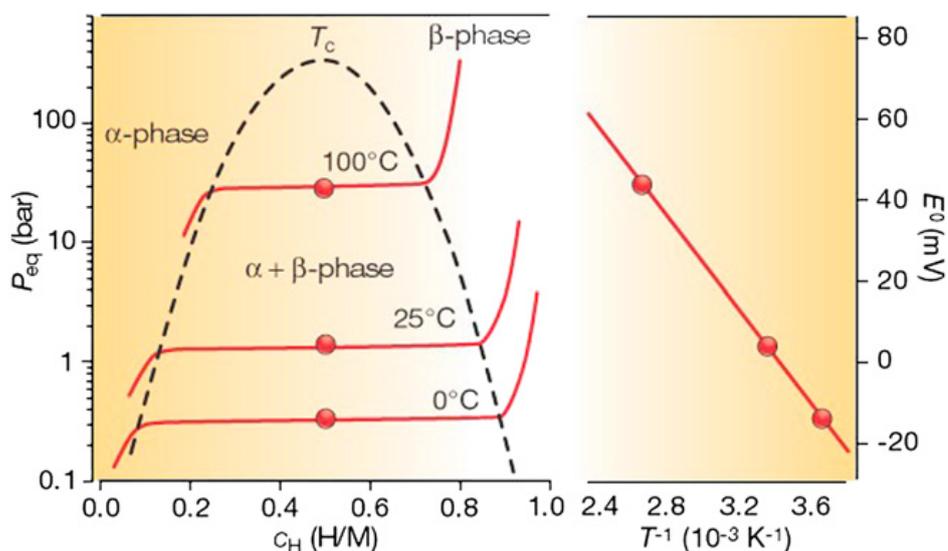


Figura 2.3: A sinistra, grafici PCI (isoterme pressione-composizione) sovrapposto al relativo diagramma di fase. A destra, il Van't Hoff plot.[14]

All'equilibrio, la stessa reazione si può scrivere in termini dei potenziali chimici di ogni elemento nelle fasi presenti:

$$2(\mu_\alpha^M + c_\alpha \mu_\alpha^H) + (c_\beta - c_\alpha) \mu_{H_2} = 2(\mu_\beta^M + c_\beta \mu_\beta^H) \quad (2.3)$$

dove μ_{H_2} è il potenziale chimico dell'idrogeno gassoso, μ_α^M e μ_α^H i potenziali chimici del metallo e dell'idrogeno rispettivamente nella fase α , μ_β^M e μ_β^H nella fase β . Il potenziale chimico μ si può scrivere:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (2.4)$$

dove \bar{H} e \bar{S} sono l'entalpia e l'entropia molari parziali. Sostituendo quest'ultima relazione nella 2.3 (con gli opportuni indici), si ottiene:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = T \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (2.5)$$

dove abbiamo definito

$$\begin{aligned} \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} &= 2 \frac{H_\beta - H_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \bar{H}_{H_2} \\ \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} &= 2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \bar{S}_{H_2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

con

$$\begin{aligned} H_\nu &= \bar{H}_\nu^M + c_\nu \bar{H}_\nu^H \quad (\nu = \alpha, \beta) \\ S_\nu &= \bar{S}_\nu^M + c_\nu \bar{S}_\nu^H \quad (\nu = \alpha, \beta). \end{aligned}$$

Dalla termodinamica dei gas si sa che si può scrivere l'entropia molare parziale in funzione della pressione

$$\bar{S}_{H_2} = -R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + S_{H_2}^0 \quad (2.7)$$

dove $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ è la costante universale dei gas e $S_{H_2}^0$ l'entropia molare a condizioni standard¹ ($p = p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T = 298 \text{ K}$). Inserendo

¹In realtà questo termine ha una debole dipendenza logaritmica dalla temperatura, ma può essere trascurata nel range di temperature alle quali si lavora (usualmente tra ~ 300

l'Eq. 2.7 nella 2.5 si ottiene la relazione di Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta}}{RT} - \frac{1}{R} \left(2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - S_{H_2}^0 \right) \quad (2.8)$$

La pressione risultante p è la pressione d'equilibrio (o di plateau) e rappresenta il valore critico della transizione di fase. Sperimentalmente di solito si fa il contrario: si misurano le pressioni di plateau a diverse temperature per poi dedurre l'entalpia di trasformazione dalla relazione

$$\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta} = R \frac{\partial \ln(p[\text{atm}])}{\partial (1/T[\text{K}])} \quad (2.9)$$

fittando la retta che si forma graficando i logaritmi delle pressioni in funzione dell'inverso delle temperature (che viene detto appunto grafico di Van't Hoff, vedi Fig. 2.3). L'entalpia di formazione è un dato molto importante nella caratterizzazione di un sistema metallo-idruro perchè una volta determinato fornisce preziose informazioni: oltre ovviamente a permettere di prevedere a quali condizioni di pressione e temperatura si trova il plateau riutilizzando la legge di Van't Hoff, l'entalpia rappresenta il calore scambiato durante la reazione. Per esempio una reazione fortemente esotermica come può essere quella di idrurazione del magnesio ($\Delta H \sim -74 \text{ kJ/mol}_{H_2}$), indica che il prodotto della reazione, l'idruro di magnesio MgH_2 , sarà molto stabile. Se da un lato quindi l'idrogenazione è termodinamicamente favorita, la reazione contraria, ossia il rilascio di idrogeno da parte del sistema, sarà sfavorita. Nell'ottica di ricercare un materiale che funzioni da serbatoio, bisogna che la reazione avvenga abbastanza facilmente in entrambi i sensi e per questo l'entalpia di trasformazione deve essere piccola². Pur essendo necessaria alla compressione del sistema, la termodinamica, che studia stati all'equilibrio, non è certamente sufficiente per comprendere i meccanismi che governano le reazioni di trasformazione che magari sono anche termodinamicamente favorite, ma ostacolate da altri fattori. Per questo, bisogna affiancare allo

K e $\sim 800 \text{ K}$).

²Come sempre in fisica il concetto di piccolo e grande è molto relativo, in questo caso si parla di poche decine di kJ/mol.

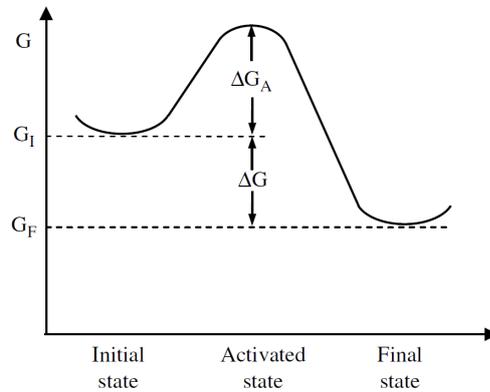


Figura 2.4: Trasformazione da uno stato iniziale a uno finale passando per uno stato attivato ad energia libera maggiore.

studio termodinamico quello della cinetica e della diffusione dell'idrogeno in un cristallo, argomento che verrà discusso nella prossima sezione.

2.2 Cinetica

La termodinamica può essere usata per calcolare la driving force di una trasformazione, ma non può dire quanto velocemente questa avvenga. Lo studio della rapidità di una trasformazione appartiene alla cinetica.

In Fig 2.4 è mostrata la variazione di energia libera di un singolo atomo che si trasforma da uno stato iniziale metastabile in uno a energia libera minore. Se chiamiamo G_I e G_F le energie iniziali e finali rispettivamente, la driving force sarà $\Delta G = G_F - G_I$. Tuttavia, prima che l'energia libera dell'atomo possa diminuire da G_I a G_F , l'atomo deve passare per un'altro stato, detto stato *attivato*, con energia maggiore. La differenza di energia libera fra gli stati attivato e iniziale è ΔG_A , l'energia di attivazione. Le energie graficate in Fig 2.4 vanno intese come energie mediate su tanti atomi, quindi accade che nella casualità dell'agitazione termica uno di questi occasionalmente abbia un'energia sufficiente per raggiungere lo stato attivato e completare quindi la trasformazione. Questo processo è noto come *attivazione termica*.

Le cinetiche di assorbimento e desorbimento di idrogeno, sono curve che

mostrano l'avanzamento della reazione in funzione del tempo (si descriverà nei capitoli più avanti come ottenere queste misure sperimentalmente). Solitamente le cinetiche vengono analizzate applicando la teoria Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) sulle trasformazioni di fase basate su eventi di nucleazione e crescita. Questo modello presuppone che i siti di nucleazione siano distribuiti casualmente e uniformemente sia all'interno che alla superficie del campione, che le dimensioni del campione siano molto maggiori di ciascuna regione trasformata e che il rate di nucleazione sia costante. Chiamando α la frazione trasformata o, per un idruro, la frazione assorbita o desorbita al tempo t , dalla teoria JMAK risulta:

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^\eta}. \quad (2.10)$$

I parametri che descrivono la cinetica della reazione, come i rate di nucleazione e crescita, sono contenuti in un effettivo parametro cinetico k , mentre l'esponente η , detto ordine della reazione o esponente di Avrami, fornisce delle informazioni sulla dimensionalità della trasformazione e se è limitata dalla diffusione o dalle interfacce. L'Eq. 2.10 può essere riscritta nella forma

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = (\eta \ln k) + \eta \ln t \quad (2.11)$$

da cui si possono ricavare η e k graficando $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ in funzione di $\ln t$ e facendone il fit lineare. Bisogna sottolineare che solo la porzione dei dati iniziale va considerata nei calcoli, tralasciando la coda della reazione in cui non valgono più le ipotesi di questo modello. Dal parametro cinetico k si può a sua volta ricavare l'energia di attivazione ΔG_A misurando le cinetiche a temperature differenti grazie alla relazione [2]:

$$k = k_0 e^{-\Delta G_A/RT} \quad (2.12)$$

dove R è la costante universale dei gas perfetti e T la temperatura. Come accennato precedentemente, dalla pendenza η si ricavano informazioni sui meccanismi della trasformazione comparando i valori misurati coi risultati teorici. In Tab. 2.1 sono elencati i valori di η calcolati a partire dall'Eq.

2.11 per alcuni meccanismi, anche diversi da quello di nucleazione e crescita.

Meccanismo	Dipendenza funzionale	η
Controllato dalla superficie	$\alpha = kt$	1.24
Nucleazione casuale e crescita (equazioni di Avrami)		
A ₁	$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{4}} = kt$	4.00
A ₂	$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt$	3.00
A ₃	$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{2}{5}} = kt$	2.50
A ₄	$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = kt$	2.00
A ₅	$-\ln(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt$	1.50
Shrinking core a velocità costante: controllato dalle reazioni alle interfacce		
Contrazione della superficie	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}} = kt$	1.11
Contrazione del volume	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt$	1.07
Shrinking core a velocità calante: controllato dalla diffusione		
Diffusione 1-D	$\alpha^2 = kt$	0.62
Diffusione 2-D	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt$	0.57
Diffusione 3-D	$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})^2 = kt$	0.54

Tabella 2.1: Principali modelli di cinetiche che descrivono reazioni gas-solido e corrispondente parametro η ricavato dal fit lineare descritto in Eq. 2.11 [15]

2.3 Magnesio e Idruro di Magnesio

La formazione di idruro di magnesio fu per la prima volta riconosciuta da chimici tedeschi già alla fine del XIX secolo, ma ci vollero più di cinquant'anni prima che una sostanziale produzione di MgH₂ fosse ottenuta direttamente dalla sintesi dei due elementi e che fossero determinati i valori di pressione, temperatura ed entalpia di formazione per la decomposizione[2]. Da allora, il magnesio Mg con il suo reticolo esagonale (Fig. 2.5) è studiato per lo stoccaggio di idrogeno. Questo interesse così vivo nasce sicuramente dalle elevate capacità dell'idruro: la massa molare del magnesio è $M_{Mg} = 24.305$ g/mol quindi la capacità gravimetrica di MgH₂ sarà ($M_H = 1.008$ g/mol):

$$C_G \equiv \frac{m_H}{m_{MgH_2}} = \frac{2M_H}{M_{Mg} + 2M_H} = 7.66 \text{ wt\%} \quad (2.13)$$

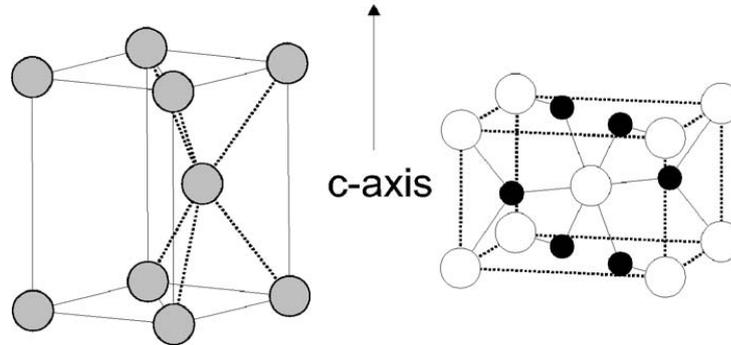


Figura 2.5: A sinistra: struttura esagonale compatta (hcp) di Mg, gruppo spaziale $P6_3/mmc$. A destra: struttura tetragonale tipo rutilo di MgH_2 , gruppo spaziale $P4_2/mnm$; le posizioni degli atomi di H sono in nero, quelle del metallo in bianco. Per entrambe le strutture il parametro reticolare a è perpendicolare all'asse c , mentre il parametro c è parallelo.

un valore già al di sopra degli obiettivi ultimi del DoE (Tab. 1.1). Si può calcolare anche la capacità volumica C_V a partire da quella gravimetrica:

$$C_V \equiv \frac{m_h}{V_{MgH_2}} = C_G d_{MgH_2} \quad (2.14)$$

dove d_{MgH_2} è la densità dell'idruro di magnesio, che ricaviamo direttamente dalla struttura cristallina. La struttura di MgH_2 è tetragonale di tipo rutilo (Fig. 2.5), dai dati in Tab. 2.2 si trova il volume della cella unitaria $V_{cella} = a^2 c = 61.7 \text{ \AA}^3$. Siccome ogni cella contiene 2 atomi Mg e 4 atomi H, un numero di Avogadro N_A di celle conterrà 2 mol $_{MgH_2}$, quindi la densità sarà

$$d_{MgH_2} = \frac{2M_{MgH_2}}{N_A V_{cella}} \simeq 1430 \text{ kg/m}^3 \quad (2.15)$$

e sostituendo i risultati delle Eqq. 2.15 e 2.13 nella 2.14 si trova che $C_V = 110 \text{ kg/m}^3$, anche questa una capacità ben al di sopra degli obiettivi ultimi del DoE. Nonostante queste interessanti proprietà, il primo e più limitante dei problemi è sempre stata la cinetica di idrogenazione. Infatti, il magnesio metallico non reagisce con l'idrogeno molecolare a basse temperature, e solo lentamente a temperature più elevate. In desorbimento invece

Fase	Struttura	Param. ret.	a	c	Massa molare	$T_{fusione}$
Mg	hcp		3.21 Å	5.21 Å	24.305 g/mol	650° C
MgH ₂	rutilo		4.52 Å	3.02 Å	26.321 g/mol	650° C
Ti	hcp		2.95 Å	4.69 Å	47.867 g/mol	1668° C
TiH ₂	fluorite		4.46 Å	-	49.883 g/mol	600° C

Tabella 2.2: Struttura, parametri reticolari, massa molare e temperatura di fusione per il magnesio, il titanio e i corrispondenti idruri nelle fasi più comuni.

l'idruro libera idrogeno prontamente solo a 300 – 400°C in vuoto, condizioni non proprio agevoli per un utilizzo pratico. Un altro aspetto da tenere presente è il calore generato durante l'idrogenazione: MgH₂ ha un'entalpia di formazione $\Delta H = -74$ kJ/mol_{H₂}, ipotizzando di avere un rate di rifornimento che il DoE indica per il 2015, ~ 1.5 kg di H₂/min, bisognerebbe rimuovere calore a una potenza pari a 925 kW! Per queste ragioni si sente parlare spesso di catalizzatori che facilitino il chemisorbimento alla superficie e la diffusione dell'idrogeno all'interno del magnesio e di destabilizzazione dell'idruro per permettere il desorbimento a pressioni più alte e temperature più basse avendo sempre come linea guida gli obiettivi del DoE. La linea tratteggiata in Fig. 2.6 mostra gli effetti dei catalizzatori e della destabilizzazione: si abbassa l'energia di attivazione della reazione coi primi e si facilita la reazione inversa con la seconda. La ricerca scientifica ha quindi cominciato ad esplorare il panorama immenso di leghe e composti a base di magnesio per trovare il materiale in grado di stoccare idrogeno più efficientemente. Fra i tanti, un candidato promettente sembra essere il sistema Mg nanostrutturato

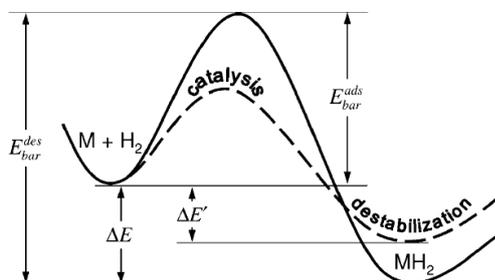


Figura 2.6: Schema qualitativo dell'andamento dell'energia libera dei reagenti e dei prodotti nella reazione di sintesi di un idruro metallico.

arricchito con titanio (Ti) utilizzato come catalizzatore.

2.4 Titanio e Nanostruttura

Come descritto precedentemente, il magnesio puro non è di pratico utilizzo per lo stoccaggio di idrogeno a causa dell'elevata stabilità termica dell'idruro e delle lente cinetiche. La causa di tale lentezza viene generalmente attribuita alla barriera di energia (il ΔG_A della sezione 2.2) che la molecola H_2 incontra alla superficie del cristallo prima di scindersi e alla lenta diffusione degli atomi H nell' MgH_2 rutilo che forma un guscio attorno alle particelle di Mg ostacolando la diffusione alle zone più interne. Si è visto che l'aggiunta di un altro elemento può migliorare entrambi questi aspetti fungendo sia da catalizzatore in senso stretto, ossia abbassando l'energia di attivazione e quindi facilitando il chemisorbimento, sia favorendo la diffusione grazie alla nuova struttura cristallina che viene a formarsi o perché limita la crescita dei grani di Mg aumentando quindi il rapporto superficie/volume del sistema. Kalisvaart et al.[16] mostrarono che la lega di Mg e Sc (scandio, il più leggero metallo di transizione) ha cinetiche di de/assorbimento molto superiori a quelle del puro Mg grazie alla favorevole struttura fluorite di ScH_2 che rimane

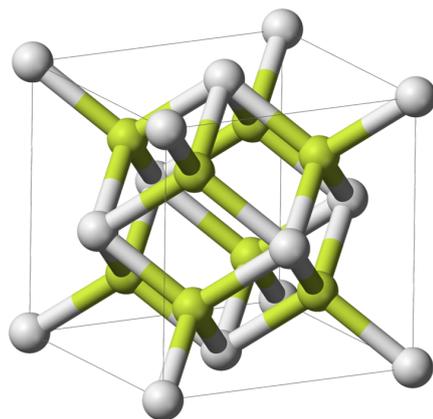


Figura 2.7: Struttura cubica di tipo fluorite, gruppo spaziale $Fm\bar{3}m$ tipico del TiH_2 . Negli idruri con questa struttura, gli atomi H occupano i siti bianchi, mentre il sito ottaedrico al centro della cella rimane vuoto.

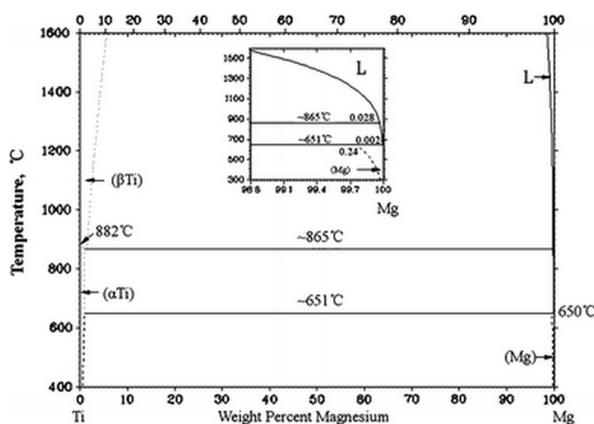


Figura 2.8: Diagramma di fase del sistema binario Mg-Ti. Nel riquadro è ingrandito un dettaglio del diagramma, da 98.6 a 100 wt% Mg.

tale fino al 75 at.% di Mg. La presenza di siti ottaedrici vuoti nella struttura fluorite permette una diffusione molto più rapida rispetto alla struttura rutilo del puro MgH_2 (si veda Fig. 2.7). Tuttavia, un grande svantaggio associato all'uso di Sc è il suo costo elevato, per cui si mira a sostituirlo con un metallo più economico che forma un idruro con struttura fluorite. Quest'ultima condizione limita la scelta a: titanio (Ti), vanadio (V), yttrio (Y), zirconio (Zr), lantanio (La) e le terre rare Hafnio (Hf) e tantalio (Ta). Fra questi, il titanio ha destato particolare interesse in quanto dopo lo scandio è il metallo di transizione più leggero ma è estremamente meno costoso. È importante che l'elemento catalizzante sia leggero perchè il suo impiego migliora sì le cinetiche, ma non ha un ruolo attivo di stoccaggio di idrogeno, per cui in questo modo si limita la diminuzione di capacità gravimetrica.

Sebbene l'aggiunta di Ti in Mg sembra essere promettente, il primo grosso ostacolo è già la realizzazione di un tale materiale. La solubilità solida di Ti in Mg è praticamente zero, anche ad elevate temperature, come mostrato nel diagramma di fase in Fig. 2.8. La temperatura di fusione del Ti (1668°C) è ben al di sopra di quella di ebollizione del Mg (1090°C), per cui non si riesce ad alligare questi due metalli con le normali tecniche metallurgiche che prevedono la miscelazione in fase liquida seguita da un rapido raffreddamento. Fra le tecniche alternative usate per creare composti a base di Mg e Ti una

delle più usate è la macinazione meccanica, più comunemente chiamata ball-milling [17][18], o la sua variante in atmosfera reagente, il reactive ball-milling [19]; altre tecniche utilizzate sono la spark discharge generation [20] e lo sputtering per la realizzazione di film sottili [21].

Nel presente lavoro invece si sono prodotti campioni a base di Mg-Ti con la tecnica della condensazione in gas inerte (IGC - inert gas condensation) che verrà descritta ampiamente nel prossimo capitolo. Tutte queste tecniche hanno in comune la capacità di forzare la coesistenza di fasi termodinamicamente immiscibili come è il caso di Mg e Ti creando quindi materiali metastabili. Un'altra caratteristica vantaggiosa di queste due tecniche è che è possibile produrre materiali nanostrutturati, ossia composti da nanocristalliti o nanoparticelle. Se le dimensioni di ogni singola particella sono dell'ordine di qualche decina di nanometri, la diffusione dell'idrogeno è fortemente favorita ottimizzando così la cinetica della trasformazione sia per l'elevato rapporto superficie/volume, sia per i più brevi percorsi di diffusione dell'idrogeno all'interno del solido.

Capitolo 3

Sintesi: Condensazione in Gas Inerte

Come già spiegato precedentemente, per crescere dei materiali composti da Mg e Ti, data la loro immiscibilità, è necessario usare tecniche che possano sintetizzare materiali metastabili. Nella presente tesi sono stati preparati campioni grazie alla tecnica di condensazione in gas inerte (IGC), usata solitamente per ottenere nanoparticelle di metalli. In questo capitolo si descrivono i principi di funzionamento della tecnica, l'apparato sperimentale e la procedura di sintesi dei campioni ottenuti.

3.1 Principio di Funzionamento

L'IGC è una tecnica di crescita *bottom-up*, ossia deposita materiale su un substrato poco alla volta, piuttosto che partire da un materiale bulk. Il funzionamento è concettualmente molto semplice. Il materiale desiderato viene scaldato e fatto evaporare, il vapore caldo viene poi allontanato molto velocemente dalla zona calda da un flusso di gas inerte. Nonostante la diffusione provochi una diluizione del vapore, ovvero una diminuzione della sua pressione parziale, l'abbassamento della temperatura, via via che ci si allontana dalla sorgente, comporta un più veloce abbassamento della pressione di vapore d'equilibrio e ciò determina la formazione di una regione in cui si ha una

condizione di elevata sovrassaturazione (se si utilizza elio come gas inerte, vista la sua elevata conducibilità termica, si ha un'amplificazione di questo fenomeno).

La formazione di nanoparticelle dalla fase vapore avviene per *nucleazione omogenea*[23]. L'energia libera di una particella composta da N atomi è la somma di un termine bulk più un termine di superficie:

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

dove μ^β e μ^α sono i potenziali chimici della fase solida e gassosa rispettivamente, η è un fattore di forma e γ è l'energia d'interfaccia per unità di area. Il termine bulk è negativo, quello superficiale è positivo e in Fig. 3.1 si può vedere l'andamento di ΔG_N in funzione di N . Ponendo $d\Delta G_N/dN = 0$ si trova il punto critico per il numero di particelle N_c per cui ΔG_N è massimo:

$$N_c = -\frac{8}{27} \left(\frac{\eta\gamma}{\mu^\beta - \mu^\alpha} \right)^3. \quad (3.2)$$

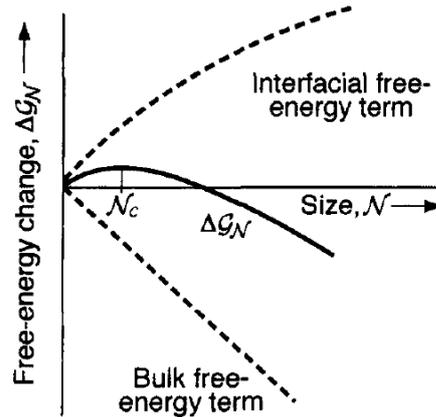


Figura 3.1: Energia libera ΔG_N di una particella in funzione del numero di atomi N di cui è composta. Il massimo di ΔG_N è il punto critico di stabilità di una particella. Le linee tratteggiate mostrano i due contributi separati, l'energia di interfaccia e il termine bulk.

Una particella con $N < N_c$ sarà quindi instabile e preferirà disgregarsi per diminuire l'energia libera. N_c rappresenta quindi il limite inferiore alla dimensione che le particelle possono avere e funziona anche come una barriera alla nucleazione. Questa fase di condensazione ha una durata molto breve poiché la pressione di vapore cala rapidamente; le particelle che vengono nucleate, tuttavia, sono ancora abbastanza calde e, diffondendo in modo browniano, quando vengono a trovarsi a contatto, si fondono in un'unica particella. Questo processo prende il nome di *coalescenza* e continua finché il gas è ancora relativamente caldo e le particelle abbastanza piccole; queste, crescendo, diminuiscono la loro mobilità, così come l'eccesso di energia libera superficiale ed i meccanismi di coalescenza, fortemente dipendenti da questi fattori, oltre che dalla temperatura, subiscono un netto rallentamento. A questo punto il fenomeno di crescita più rilevante diviene la cosiddetta *agglomerazione*, che consiste nella formazione di aggregati di particelle più o meno estesi e, in genere, poco densi. In Fig. 3.2 viene presentata un'illustrazione schematica dei processi che concorrono alla crescita delle NP sintetizzate mediante la tecnica IGC. Generalmente, ma soprattutto nell'ambito della realizzazione di nanoparticelle di Mg per stoccaggio di idrogeno, l'obiettivo che ci si pone è quello di sintetizzare nanoparticelle che siano il più possibile dense ma non coagulate.

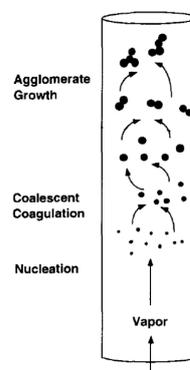


Figura 3.2: Rappresentazione schematica del processo di crescita delle particelle per IGC.

3.2 Set-up Sperimentale

L'apparato strumentale è stato realizzato *ad hoc* ed è schematizzato in Fig 3.3. È composto da una camera principale da ultra vuoto cilindrica in acciaio inox *Thermionics NANO-A-2L-2-S* di diametro 45 cm e alta 69 cm (per un volume di $\sim 110 \text{ dm}^3$). All'interno della camera sono presenti due crogioli in tungsteno usati per far evaporare il magnesio e il titanio: i crogioli sono scaldati per effetto Joule, collegati ciascuno a una coppia di elettrodi in rame

connessi a loro volta all'esterno della camera a due generatori *Thermionics HCPS 8* di corrente alternata ad alto amperaggio (fino a $I_{eff} \simeq 500$ A). Gli elettrodi in rame, in contatto con la parete della camera oltre che coi crogioli, sono raffreddati ad acqua tramite un circuito esterno. Il flusso di gas inerte è realizzato con He che entra nella camera attraverso un condotto direzionato in modo da portare i vapori che fuoriescono dai crogioli verso il punto di raccolta, approssimativamente al centro della camera. La portata del flusso è regolata da un controllore di flusso *EL-FLOW select F201CV* della *Bronkhorst Hi-Tec*. Il sito di raccolta è composto da un cilindro in acciaio attaccato al coperchio della camera, libero di ruotare sul proprio asse, di diametro 150 mm e alto 305 mm. Il cilindro all'interno è cavo per poter essere riempito da azoto liquido (LN_2) in modo da instaurare moti convettivi dai crogioli caldi al cilindro freddo per aumentare l'efficienza di raccolta. Una lama di acciaio può essere fatta aderire alla superficie del cilindro per grattare le polveri che verranno depositate e sotto alla lama c'è un imbuto che facilita la raccolta delle polveri grattate. Accanto al cilindro c'è una microbilancia al quarzo *Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000* per monitorare la velocità di deposizione. Anche la bilancia è raffreddata ad acqua tramite un circuito esterno perchè è sensibile alle variazioni di temperatura. La camera

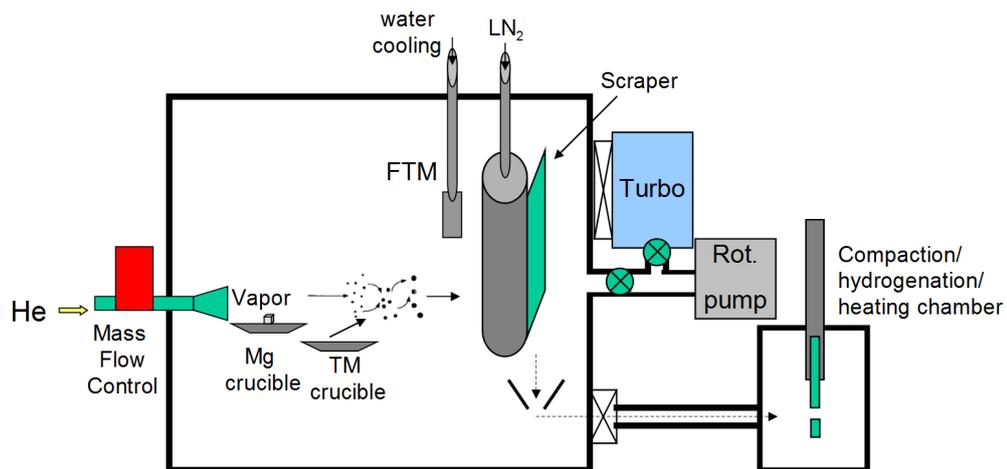


Figura 3.3: Struttura schematica dell'apparato utilizzato per la sintesi dei campioni.



Figura 3.4: Foto dell'interno della camera principale. Nei crogioli attaccati agli elettrodi in rame si vedono il magnesio in blocchetti in quello sopra e il titanio in polvere in quello sotto. Il cono scuro sopra ai crogioli è l'uscita dalla quale viene fatto flussare He.

ha un sistema di pompaggio da vuoto che permette di raggiungere pressioni fino a $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr, composto da una pompa turbomolecolare *Varian TURBO-V300* (portata massima 300 dm³/s) e una pompa rotativa *Edwards E2M18* (portata massima 5,7 dm³/s) che attraverso un sistema di valvole può lavorare in serie alla turbomolecolare oppure direttamente sulla camera. Per controllare la qualità del vuoto l'apparato è munito di sensori di pressione Pirani *Varian ConvecTorr p-type*, di tipo Inverted Magnetron Gauge (IMG) *Varian*. Durante l'introduzione di He viene utilizzato un lettore di pressione di tipo capacitivo *Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA*. Collegato alla camera attraverso una valvola a gate è installato anche uno spettrometro di massa *Pfeiffer-Vacuum Prisma QMS200 (Quadrupole Mass Spectrometer)* usato per un'analisi qualitativa delle sostanze presenti in regime di ultra alto vuoto. Accanto alla camera da vuoto principale, ce n'è un'altra, la camera di compattazione, di volume molto più ridotto, in cui vengono raccolte le polveri grattate e compattate. Le due camere comunicano attraverso una valvola a gate per permettere il trasferimento di materiale da una camera all'altra grazie a una vaschetta mossa dall'esterno da un passante magnetico. La parte centrale della camera di compattazione è formata da un pistone fisso su cui si depositano le polveri con la vaschetta mobile e da un pistone mobile attaccato a una pressa idraulica manuale *SPX Power Team 100TON*.



Figura 3.5: Vista esterna della camera principale. Durante l'evaporazione, il crogiolo del titanio raggiunge temperature tali che diventa incandescente come si può vedere dagli oblò che danno all'interno. Si possono vedere anche lo spettrometro di massa a destra (bianco con i led verdi) e in alto il motore elettrico che fa ruotare il cilindro di raccolta.

La camera ha un'entrata di H_2 e delle resistenze che avvolgono il pistone fisso per permettere di trattare termicamente e/o idrogenare i campioni *in situ*. La parete d'acciaio attorno al fornello a resistenze è raffreddato ad acqua quando il forno è in funzione. Questa camera ha un sistema di pompaggio indipendente, composto da una pompa rotativa dello stesso modello di quella della camera principale in serie con una pompa turbomolecolare *Varian TURBO-V70* (portata massima $70 \text{ dm}^3/\text{s}$) e sensori di pressione Pirani e IMG (gli stessi modelli dell'altra camera). Le pompe turbomolecolari e i sensori Pirani e IMG vengono controllati e letti con *Varian Multi-gauge controller L8350301*, mentre il sensore di pressione ceramico, la bilancia al quarzo, la tensione ai capi degli elettrodi e il controllore di flusso sono monitorati da PC con un software realizzato appositamente nell'ambiente di sviluppo LabVIEW [24] come parte di questo lavoro di tesi.

3.3 Sintesi dei campioni

In questo lavoro sono stati prodotti sette campioni a base di Mg e Ti. La procedura di sintesi è descritta di seguito.

Si apre il coperchio della camera principale (isolata da quella di compattazione) per caricare i crogioli dei metalli che verranno evaporati. Il magnesio è stato ottenuto tagliando un target per sputtering opportunamente lucidato per togliere lo strato superficiale di ossido, mentre per il titanio è stata utilizzata una polvere commerciale *Alfa Aesar 41545 99.9% 150mesh*: entrambi i crogioli sono caricati con una quantità abbondante (approssimativamente 150 mg) di materiale. Dopo la carica di materiale, si richiude la camera principale, si avvia il pompaggio da vuoto e lo si lascia in funzione per almeno 48 ore per garantire la pulizia della camera; tipicamente si raggiungono pressioni dell'ordine dei 10^{-7} Torr. Con lo spettrometro di massa si controllano le sostanze presenti: in assenza di perdite si osserva più del 90% di H_2O dovuta all'umidità adsorbita alle pareti interne della camera. Durante queste 48 ore, si porta il crogiolo del titanio a circa 350 A di corrente per fondere la polvere di Ti per migliorare il contatto elettrico e termico fra Ti ed il crogiolo (la fusione della polvere è una reazione brusca che è preferibile evitare durante l'evaporazione). Non c'è bisogno di compiere questa azione per Mg perchè



Figura 3.6: Campione di Mg e Ti ottenuto per IGC. Il pellet che ne risulta ha la forma del pistone che l'ha compattato, ossia un cerchio di 8 mm di diametro. Questo in particolare è il campione siglato MgTi73.

Campione	I_{Mg} (A)	I_{Ti} (A)	Massa (mg)
MgTi64	100	348	16.3
MgTi67	100	350	12.6
MgTi68	100	360 - 370	20.0
MgTi71	108	350	37.8
MgTi72 ★	100	350	27.2
MgTi73 ★	108	350	14.0
MgTi74 ★	108	350	19.2

Tabella 3.1: Elenco dei campioni sintetizzati per IGC. Accanto alle sigle dei campioni sono riportate le correnti utilizzate per far evaporare Mg e Ti e la massa dei campioni ottenuti. I campioni contrassegnati con un ★ sono stati idrogenati *in situ*.

in condizioni di ultra alto vuoto sublima a un rate già sufficiente, ma viene comunque scaldato per 15 min per far degassare il crogiolo.

Dopo la pulizia della camera si chiudono le valvole che connettono la camera alla pompa turbomolecolare e allo spettrometro di massa e si comincia far entrare He. Raggiunta la pressione di 0.2 Torr si imposta il controllore di flusso a $7.0 \text{ ml}_n/\text{s}^1$. Per avere un regime stazionario (cioè mantenere la pressione costante), si regola manualmente una valvola fine fra la pompa rotativa e la camera. Il cilindro di raccolta viene messo in lenta rotazione da un motore elettrico e viene riempito di LN_2 . A questo punto può cominciare la sintesi vera e propria: si portano i due crogioli alle correnti di lavoro simultaneamente e si controlla con la bilancia al quarzo la velocità di deposizione. L'evaporazione dura circa 45 minuti a una velocità massima di 4 nm/min.

Finita l'evaporazione si procede con la fase di compattazione. Si rifà rapidamente il vuoto ($\sim 10^{-6}$ Torr) e si mettono in comunicazione le due camere, si posiziona la vaschetta mobile sotto al cilindro di raccolta e si grattano le polveri sul cilindro rotante con la lama, dopodichè si versano le polveri nel sito di compattazione. A questo punto, tre dei sette campioni ottenuti sono stati idrogenati *in situ* a una pressione di idrogeno $P_{H_2} \simeq 100$ Torr scaldando le polveri a 150°C per un'ora. Dopo essere state o meno idrogenate, le polveri sono compattate dai pistoni a una pressione di 400 MPa, equivalente a una forza peso generata da una massa di $2 \cdot 10^3$ kg considerato che il diametro dei

¹ ml_n è il millilitro normale, $1 \text{ ml}_n = 1 \text{ ml}$ a condizioni normali ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ\text{C}$).

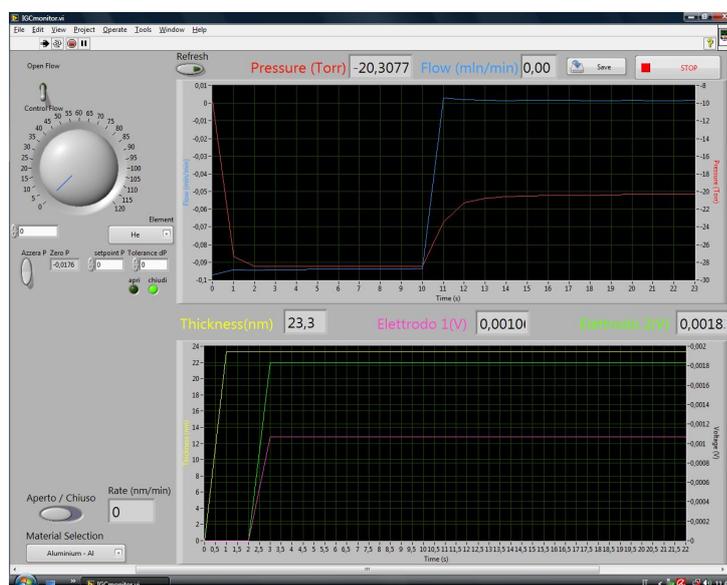


Figura 3.7: Screenshot del programma *IGCmonitor* utilizzato per controllare da computer la tensione agli elettrodi, la bilancia al quarzo, il controllore di flusso e il sensore di pressione capacitivo.

pistoni è 8 mm. Per raccogliere il campione si smonta la flangia dove è montato il pistone di base, il campione è quindi esposto necessariamente all'aria, ma data l'elevata reattività di questi materiali (è capitato che al momento della raccolta alcuni campioni si infiammassero o esplodessero!) prima di fare ciò si ossida la superficie del campione facendo entrare nella camera 3 Torr di aria e lasciandolo almeno 5 ore in questa condizione. In Fig 3.6 si può vedere come si presenta visivamente un campione.

Come già detto precedentemente, nel presente lavoro sono stati sintetizzati sette campioni, e di questi tre sono stati idrogenati *in situ* prima della compattazione. I parametri variati nelle evaporazioni sono le correnti che passano per i crogioli, con l'intento di creare campioni con diverso contenuto di Ti rispetto a Mg. In Tab. 3.1 sono elencati i campioni sintetizzati e le correnti con le quali sono stati scaldati i crogioli. Si noti che le variazioni di corrente da un'evaporazione all'altra sono ridotte : questo è dovuto al fatto che una volta raggiunta la temperatura di fusione o sublimazione (per Mg), basta cambiare l'intensità di corrente di pochi Ampère per cambiare sensibil-

mente la velocità di evaporazione. Si ricorda che il Ti è un catalizzatore e che non ha un ruolo attivo nello stoccaggio di idrogeno, per cui tutti i campioni sono composti per la maggior parte di Mg, non si è spaziato nella sintesi dal puro Ti al puro Mg. Come si intuisce dalla descrizione del processo di sintesi e si mostrerà nel prossimo capitolo, non c'è un elevato controllo sulla stechiometria dei composti ottenuti, quantomeno in questa fase iniziale di sintesi di composti binari per IGC, ed è per questo che campioni sintetizzati alle stesse condizioni (e.g. si confrontino MgTi73 e MgTi74) sono risultati poi diversi. La principale differenza visibile già ad occhio nudo è il colore dei campioni: i pellet non idrogenati sono grigio metallico e lucente, mentre quelli trattati sono nero opaco, segno che una reazione è certamente avvenuta.

Capitolo 4

Caratterizzazione Morfologica e Strutturale

Prima di misurare le proprietà di stoccaggio di idrogeno dei campioni, ne è stata studiata la morfologia e la struttura con due tecniche largamente diffuse: la microscopia elettronica a scansione e la diffrazione a raggi X. In questo capitolo si descrivono brevemente le due tecniche, la strumentazione impiegata e a seguire i risultati ottenuti.

4.1 Microscopia Elettronica a Scansione

Un microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento di “mapping” piuttosto che di “imaging”, come la parola microscopio potrebbe suggerire. In un SEM un fascio di elettroni scansiona la superficie del campione, e grazie a dei rivelatori si osserva come questo reagisce allo stimolo. Nel SEM utilizzato in questa tesi, un *Cambridge Stereoscan 360*, gli elettroni sono prodotti da un filamento per effetto termoelettronico e accelerati verso il campione da una differenza di potenziale di 40 kV, il fascio di elettroni è poi messo a fuoco e viene fatto scansionare da un sistema di lenti magnetiche. I segnali che si possono acquisire sono di tre tipi, due per la ricostruzione dell’immagine e uno per conoscere la composizione atomica del campione[25]:

- **Elettroni secondari (SE):** sono gli elettroni che il campione emette, sotto l'irradiazione del fascio, con energia < 50 eV e provengono dall'interazione del fascio primario e degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza. La profondità della pera d'interazione fascio-campione è dell'ordine di $1 \mu\text{m}$, ma data la bassa energia dei SE, questi viaggiano all'interno del campione solo pochi nanometri (3-10 nm), per questo si possono acquisire immagini ad alta risoluzione coi SE, che sono il segnale largamente più usato in un SEM.
- **Elettroni retrodiffusi** o backscattered electrons (BSE): sono definiti come gli elettroni emessi dal campione aventi energie comprese fra 50 eV e l'energia del fascio incidente (in questo caso 20 keV). I BSE sono quegli elettroni che diffondendo nel campione hanno raggiunto un angolo di scattering di quasi 180° e ne fuoriescono. Il rendimento di BSE, ossia il numero di BSE per elettrone incidente, aumenta monotonamente col numero atomico Z dell'elemento urtato, per cui permette di ricostruire immagini con un alto contrasto fra fasi differenti presenti nell'area osservata. Questo tipo di segnale non è stato tuttavia utilizzato dato che ha una risoluzione spaziale inferiore rispetto ai SE.

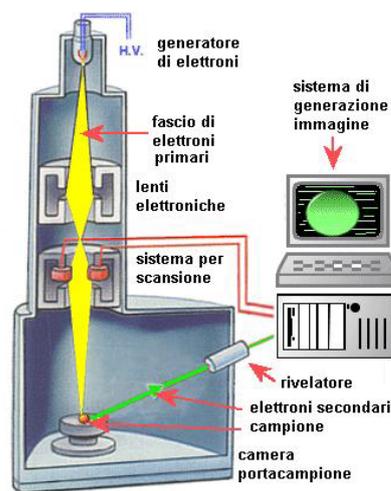


Figura 4.1: Schema di un microscopio elettronico a scansione.

- **Raggi X:** è la radiazione elettromagnetica emessa dal diseccitamento degli atomi a seguito dell'esposizione al fascio di elettroni. Risolvendo in energia i fotoni emessi si hanno informazioni sulle specie atomiche presenti sulla superficie del campione e sulla loro quantità. Questa tecnica prende il nome di spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy).

4.2 Diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X (XRD) è un metodo di indagine molto diffuso perché è non distruttivo, relativamente economico e dà informazioni su composizione e struttura cristallina del campione analizzato. La lunghezza d'onda dei raggi X è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nei solidi (10^{-10} m), per cui in un cristallo questi diffrangono ad angoli particolari per i quali è soddisfatta la famosa legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (4.1)$$

dove n è un intero, λ la lunghezza d'onda, d_{hkl} la distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl) e θ l'angolo fra il fascio incidente e i piani (vedi Fig. 4.2).

La figura di diffrazione di un monocristallo è una serie di punti isolati disposti ordinatamente, per cui a meno che non si faccia uso di lastre sensibili, può essere complesso individuarli. Fortunatamente, risulta più comodo analizzare un solido (cristallino) ordinario o una polvere: essendo i cristalliti orientati casualmente in tutte le direzioni, invece che punti isolati si ottengono coni di diffrazione come se la figura del monocristallo fosse ruotata e distribuita uniformemente (Fig. 4.3). In questo modo basta effettuare una scansione angolare per osservare i picchi di intensità dei raggi X diffratti.

In questo lavoro sono stati adoperati due diffrattometri diversi per esigenze logistiche, ma analoghi nelle caratteristiche: il *PANalytical X'Pert Pro* dell'Università di Bologna e il *Bruker D8 ADVANCE* all'ICMPE/CNRS (Fig. 4.4). Entrambi i diffrattometri sono costruiti con geometria parafo-

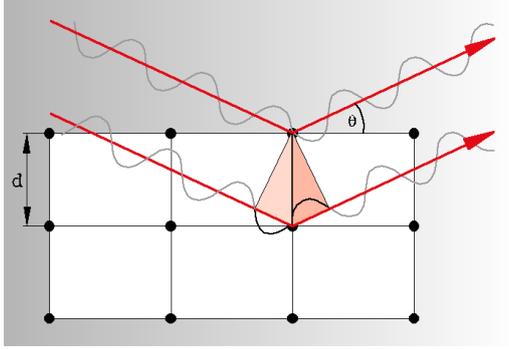


Figura 4.2: Illustrazione di un fascio che viene riflesso da due piani reticolari per cui è soddisfatta la legge di Bragg (Eq. 4.1)

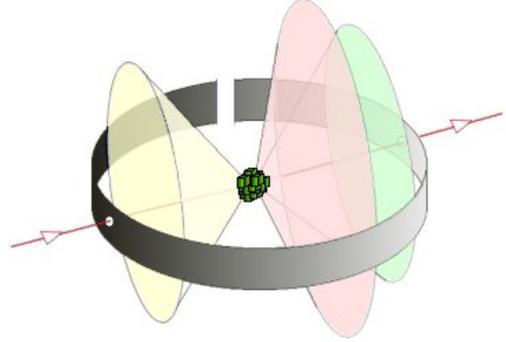


Figura 4.3: Schema di come i raggi X vengono diffratti da una polvere: invece che punti singoli, si formano i tipici coni di diffrazione.

cheggianti Bragg-Brentano e come sorgente di raggi X usano un anodo in rame ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$).

Tipicamente, in un diffrattogramma si graficano i conteggi dei fotoni diffratti in funzione di 2θ (l'angolo fra il fascio incidente e il fascio diffratto, i piani reticolari coinvolti sono lungo la bisettrice). Il diffrattogramma viene poi analizzato col metodo Rietveld[26] che interpola ai minimi quadrati i punti del grafico con l'equazione I^{calc} che connette l'intensità dei picchi ai parametri strutturali:

$$I_i^{calc} = \sum_{j=1}^{N_{fasi}} S_{Fj} \sum_{k=1}^{N_{picchi}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j. \quad (4.2)$$

Il fattore di scala S_{Fj} di ogni fase dipende dall'intensità del fascio incidente, dalla frazione di volume occupata e dal volume di cella, L_k è il fattore di polarizzazione di Lorentz che dipende da parametri geometrici come la dimensione del fascio e la posizione angolare del campione, A_j è il fattore di assorbimento, $P_{k,j}$ tiene conto della tessitura (cioè se ci sono orientazioni preferenziali), $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ è la funzione che dà la forma del picco ed infine $F_{k,j}$ 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.

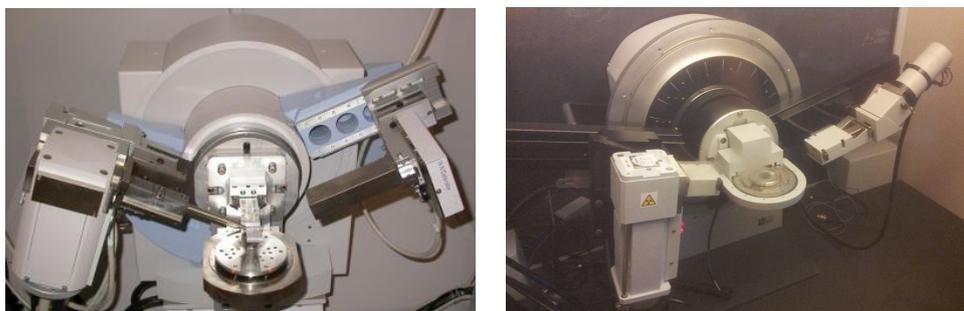


Figura 4.4: I diffrattometri *PANalytical X'Pert Pro* a sinistra e *Bruker D8 ADVANCE* a destra. Costruiti entrambi con geometria Bragg-Brentano, hanno la sorgente del fascio nel braccio sinistro, il target col campione al centro e il rivelatore a destra.

Visto l'elevato numero di parametri da cui dipende ogni picco di ogni fase del campione analizzato, risulta evidente che per fare il cosiddetto raffinamento di un diffrattogramma c'è bisogno di utilizzare un software apposito: in questo lavoro è stato usato MAUD[27].

4.3 Risultati

I pellet, dopo essere stati sintetizzati sono stati osservati al SEM, analizzati con EDX e XRD (col *PANalytical X'Pert Pro*). Di seguito si riportano le immagini SEM (ottenute coi SE) più significative e i diffrattogrammi per tutti i campioni. Dopo queste analisi i campioni sono stati idrurati e deidrurati più volte e nuovamente analizzati con XRD: per non confondere le idee e creare un discorso organico, la seconda serie di diffrattogrammi verrà presentata e commentata nei capitoli successivi.

Per ogni campione si mostrano due immagini, da Fig. 4.5 a Fig. 4.11, una all'ingrandimento massimo utile per avere un'idea della dimensione delle nanoparticelle, e una a ingrandimento ridotto per osservare la morfologia complessiva del campione. A occhio nudo, ma anche a ingrandimenti come quelli di Fig. 4.6 a sinistra, la superficie dei campioni sembra liscia e uniforme, ma ingrandendo fino alla nanoscala si vede che in realtà è composta da nanoparticelle più o meno agglomerate. Le particelle si possono stimare

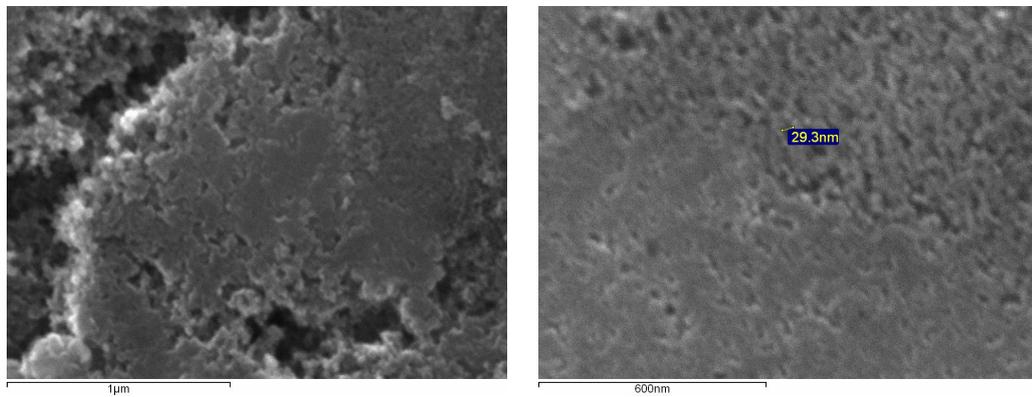


Figura 4.5: Immagini SEM del campione MgTi64.

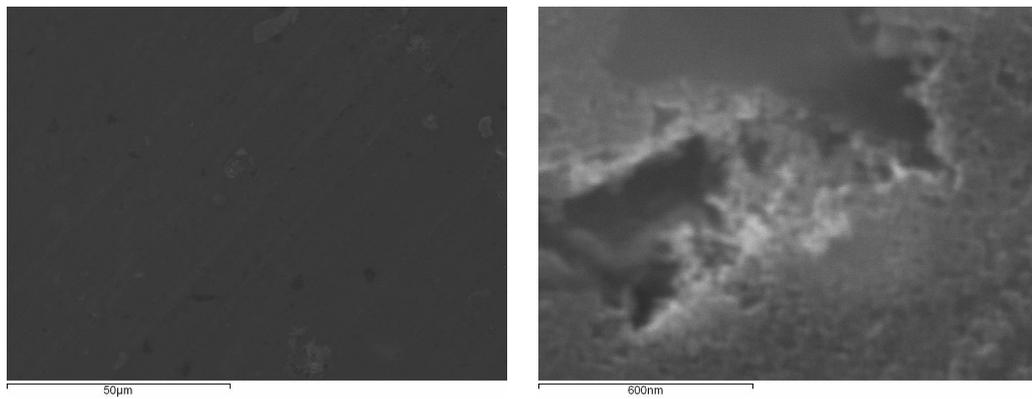


Figura 4.6: Immagini SEM del campione MgTi67.

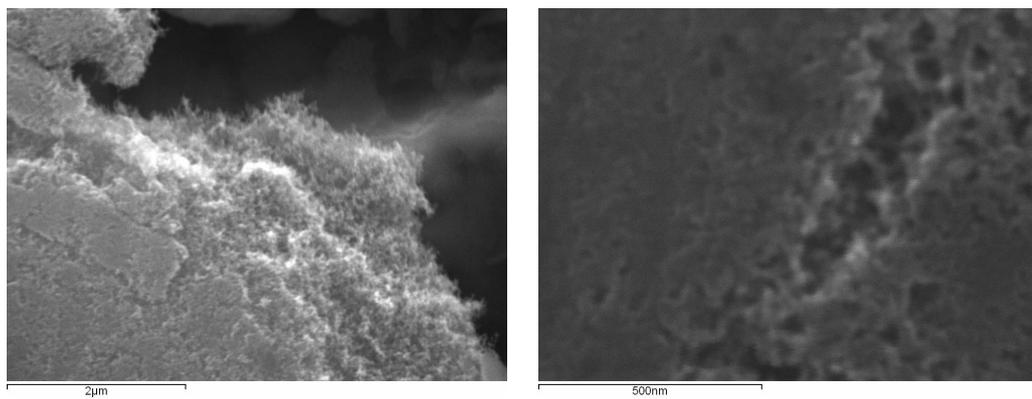


Figura 4.7: Immagini SEM del campione MgTi68.

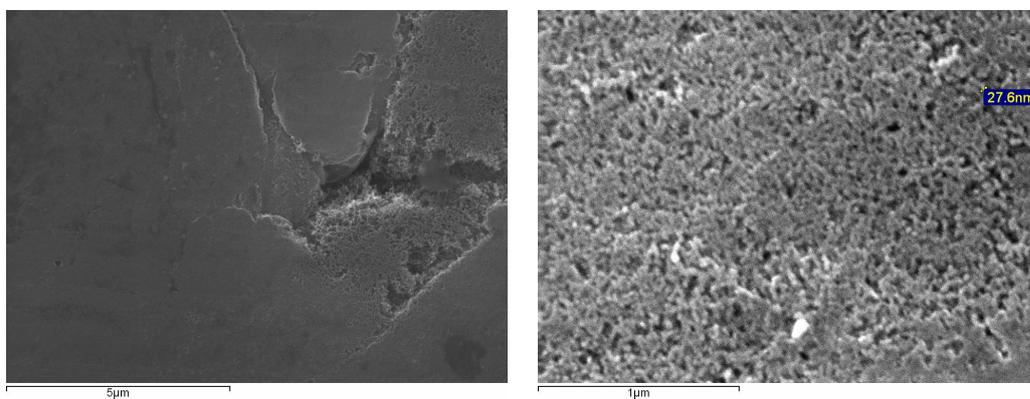


Figura 4.8: Immagini SEM del campione MgTi71.

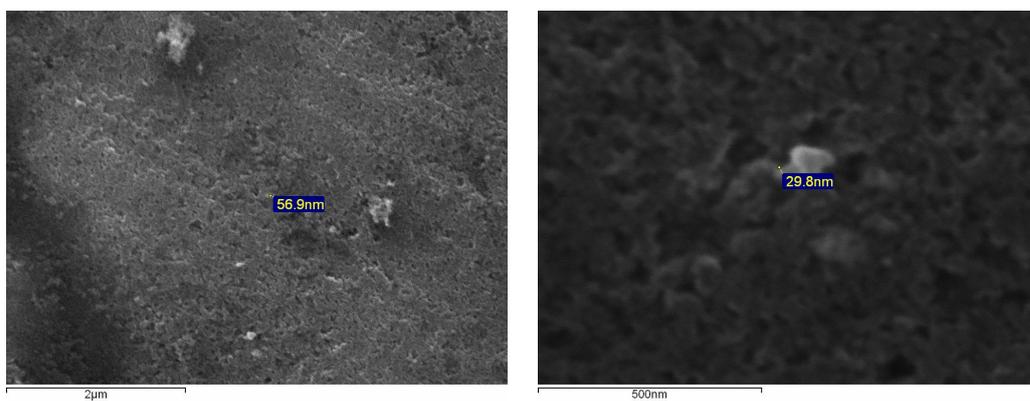


Figura 4.9: Immagini SEM del campione MgTi72.

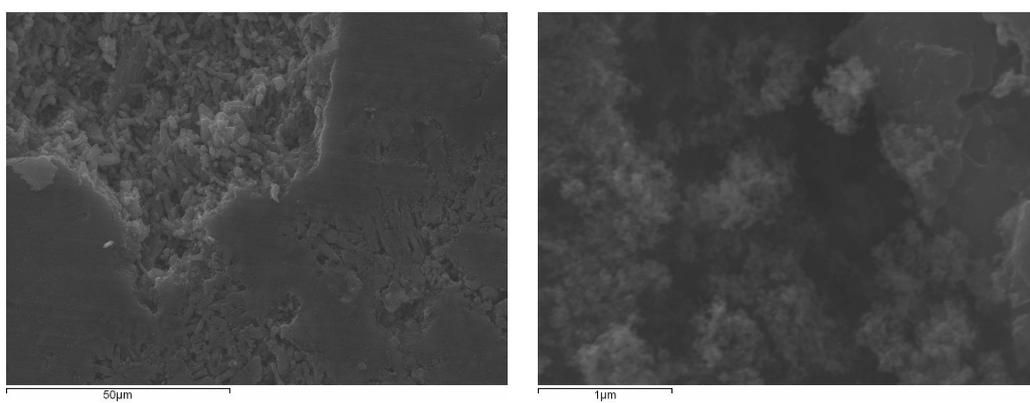


Figura 4.10: Immagini SEM del campione MgTi73.

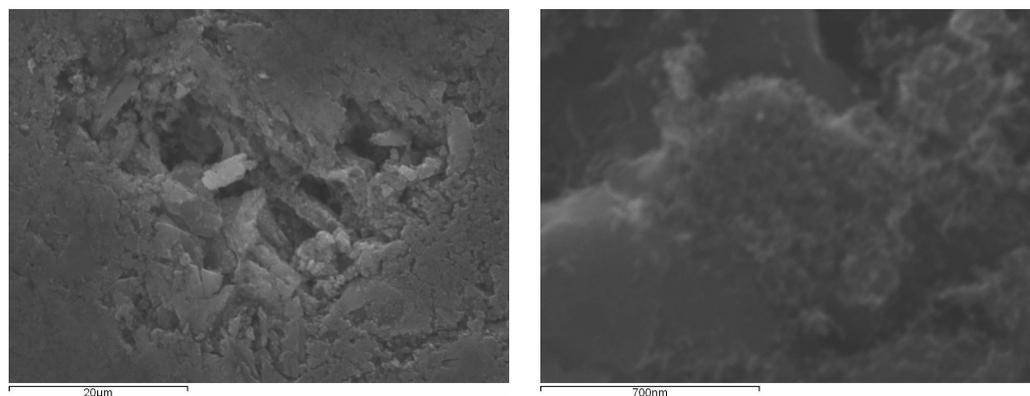


Figura 4.11: Immagini SEM del campione MgTi74.

essere di dimensioni inferiori ai 30 nm, non si riesce a dare una stima più precisa essendo al limite delle capacità del microscopio, ma si vedrà che questa stima risulta essere confermata dalle analisi XRD. Si suppone che una tale dimensione delle particelle sia dovuta alla presenza del Ti che ostacola la loro fusione in volo durante l'evaporazione o una volta depositate, perchè in evaporazioni preliminari col solo Mg si sono osservate particelle di dimensioni maggiori (~ 200 nm, si veda ad esempio Fig 4.12 a sinistra), a forma di esagoni, mentre polveri di Mg-Ti come quella in fig. 4.12 a destra sono

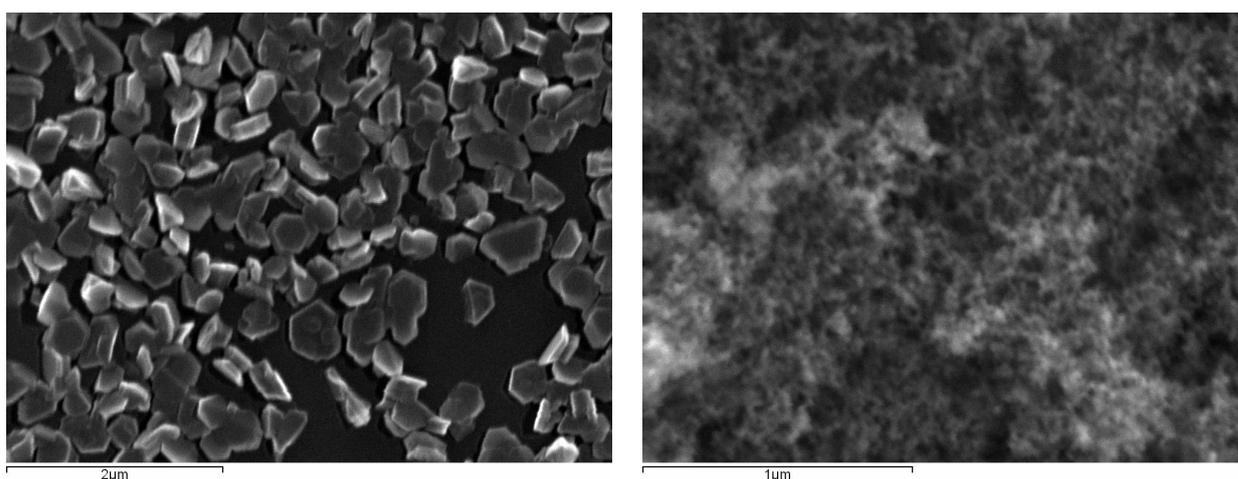


Figura 4.12: Immagine SEM del campione preliminare Mg52, prodotto facendo evaporare Mg su un substrato di Si, a sinistra, e di una porzione di polvere di MgTi64 non compressa, a destra.

formate da nanoparticelle molto più piccole, al limite della risoluzione del microscopio. Mentre i pellet idrurati sono di colore nero opaco e quelli non idrurati grigio lucido, non si notano differenze evidenti dalle immagini SEM tra i due tipi di campioni.

Le analisi EDX sono state eseguite facendo scansionare il fascio di elettroni su tutto il campione e su qualche punto fisso scelto casualmente, per avere informazioni sull'omogeneità dei campioni. In Tab. 4.1 sono tabulate le percentuali atomiche degli elementi più abbondanti nei campioni: Mg e Ti ovviamente e O inevitabilmente, dato che come detto nella descrizione del processo di sintesi, i campioni sono stati esposti all'aria prima dell'inserimento nel SEM. Tale O non è legato completamente al Mg, come mostrerà l'analisi XRD. Infatti la percentuale di MgO nei campioni è molto minore di quello che si avrebbe se tutto l'O rilevato da EDS fosse in forma di MgO. Si ricordi inoltre che l'analisi EDS è semi-quantitativa. All'O contribuisce probabilmente H₂O fisisorbita alla superficie dei campioni. Si osservano tracce di altri elementi come Fe e Cr, soprattutto nei primi campioni, lasciati probabilmente dalla lama d'acciaio che essendo nuova nelle prime sintesi si è "smussata", e tracce di C dovute all'anidride carbonica adsorbita alla superficie dei campioni o sempre a causa dell'acciaio della lama. I dati mostrati per le percentuali atomiche sono quelli raccolti dalla scansione su tutto il campione, mentre l'errore sulla frazione X di Ti risulta dalla disomogeneità riscontrata eseguendo analisi EDX anche su punti singoli. Come desiderato, si sono sintetizzati campioni composti soprattutto da Mg con una frazione di Ti, che arriva al massimo al 22% nel caso di MgTi73.

I profili di diffrazione dei campioni sono mostrati nelle Figg. 4.13 e 4.14: nella prima sono raggruppati i campioni metallici, nella seconda quelli idrogenati, ordinati per contenuto di Ti. Sono ben visibili i picchi caratteristici di Mg nei campioni metallici e di MgH₂ in quelli idrurati e il picco principale di MgO, molto allargato perchè l'ossidazione avviene in un sottile strato superficiale, e i picchi si allargano al ridursi della dimensione dei cristalliti. Nei campioni MgTi64 e MgTi67, che sono fra i primi sintetizzati, sono presenti delle impurità dovute all'acciaio della lama come già risultava dalle analisi

Campione	Mg (at%)	Ti (at%)	O (at%)	X
MgTi64	51	7.6	30	0.15 ± 0.04
MgTi67	53	5.4	33	0.10 ± 0.02
MgTi68	60	8.1	23	0.120 ± 0.017
MgTi71	78	4.6	9.4	0.06 ± 0.02
MgTi72 *	43	6.1	45	0.121 ± 0.013
MgTi73 *	51	14	29	0.22 ± 0.04
MgTi74 *	64	6.3	24	0.088 ± 0.013

Tabella 4.1: Risultati delle analisi EDX. Nell'ultima colonna si è calcolata la frazione di Ti supponendo che la formula minima sia $Mg_{1-x}Ti_x$ (o $Mg_{1-x}Ti_xH_y$ nel caso dei campioni idrurati, quelli contrassegnati da *).

EDX, ma essendo frammenti isolati non intaccano la nanostruttura del materiale. Il fatto più importante da notare è che non sono minimamente visibili i picchi di Ti o TiH_2 : questo non significa che non ci sia titanio nel materiale (la presenza di atomi di Ti è confermata dalle analisi EDX), ma soltanto che non si presenta in fasi separate. In Fig. 4.15 si graficano i parametri reticolari di Mg e MgH_2 misurati dai diffrattogrammi in funzione della frazione di Ti del campione: la contrazione dei parametri reticolari all'aumentare del contenuto di Ti fa pensare che il Ti sia in soluzione nel Mg, fatto già osservato in letteratura (ad esempio in [21]) e in accordo con la legge di Vegard¹: Mg e Ti metallici hanno entrambi struttura hcp, ma quella del Ti è più piccola (si confrontino i dati in Tab. 2.2). Questo è già un risultato interessante data l'immiscibilità dei due metalli ed è anche ciò che si vorrebbe ottenere in un materiale per lo stoccaggio di idrogeno: il catalizzatore finemente disperso nel materiale stoccante.

Lo stesso discorso potrebbe valere per MgH_2 nei campioni idrogenati, ma il campione MgTi73 sembra discostarsi da questo andamento. Nel profilo di diffrazione di MgTi73 (Fig. 4.13, in rosso) c'è un picco a $2\theta \simeq 34^\circ$ contrassegnato da un "!" appartenente a una fase che potrebbe essere un composto di Mg e Ti, per cui il Ti presente in MgH_2 sarebbe solo una parte di quel 22at% e questo spiegherebbe l'andamento del grafico in Fig. 4.15 a destra.

¹La legge di Vegard dice che in una lega binaria A_xB_{1-x} i parametri reticolari della lega dipendono linearmente da quelli degli elementi costituenti secondo la relazione $a_{A_xB_{1-x}} = xa_A + (1-x)a_B$.

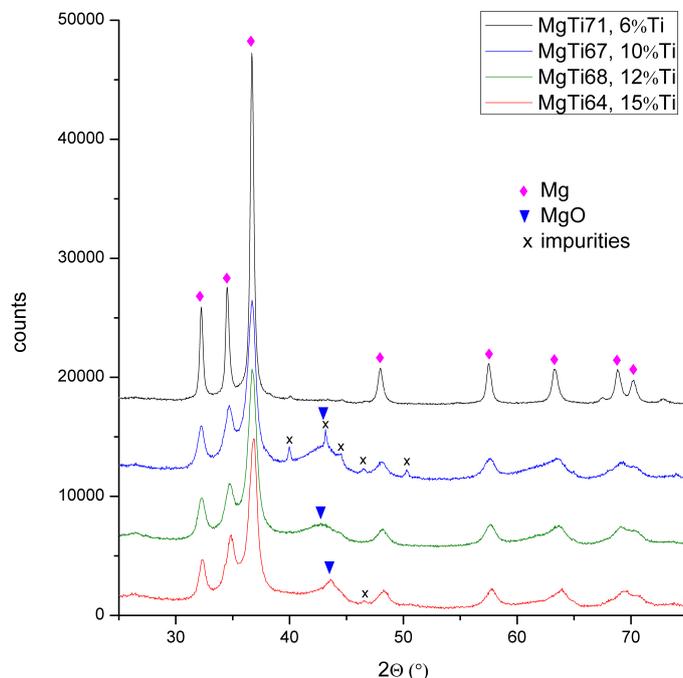


Figura 4.13: Diffratogrammi dei campioni MgTi64, MgTi67, MgTi68 e MgTi71 ordinati per contenuto di Ti.

L'esistenza di altre fasi di Mg e Ti è già nota, ad esempio una lega hcp ed una bcc sono state sintetizzate da Asano *et al.* [18]. È possibile quindi che la presenza di Ti contragga anche la cella tetragonale di MgH₂.

Sempre dalle analisi Rietveld, in funzione della forma e dell'allargamento dei picchi si può stimare la dimensione dei cristalliti che compongono il materiale, e cioè delle nanoparticelle supponendo che queste siano formati da cristalli singoli. Anche in questo caso sembra esserci una correlazione col contenuto di Ti, un effetto di riduzione delle dimensioni delle particelle grazie al Ti, come mostrato in Fig. 4.16: i campioni MgTi71 e MgTi74, con meno del 10 at% di Ti, sono composti da particelle di dimensioni fra 30 e 40 nm, mentre per gli altri campioni la dimensione rimane circa costante a 10 nm, superata la soglia del 10at% di Ti.

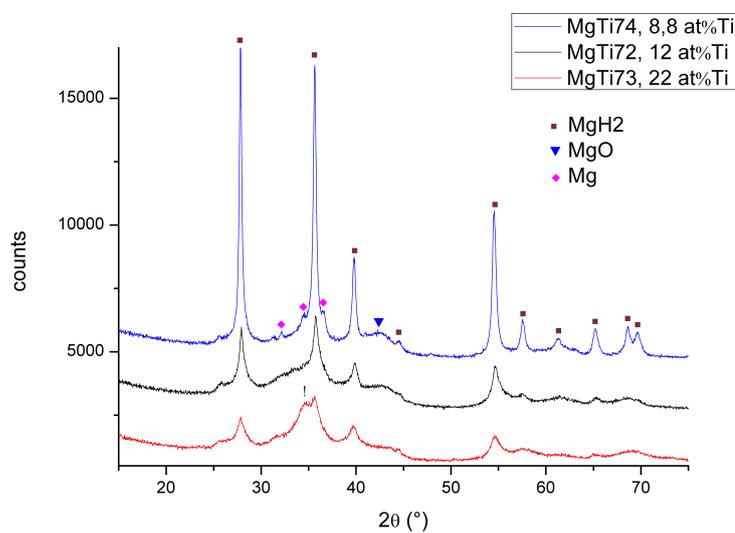


Figura 4.14: Diffrattogrammi dei campioni MgTi72, MgTi73 e MgTi74 ordinati per contenuto di Ti.

In Tab. 4.2 si riportano i principali risultati ricavati dall'analisi dei diffrattogrammi: la quantità di ossido è in accordo con quanto rilevato da EDS considerato che non tutto l'O è legato al Mg. Nei campioni idrurati la somma delle percentuali atomiche non fa 100 perchè si rileva del TiH₂ con cristalliti estremamente piccoli (< 3 nm) che nel diffrattogramma più che un picco appare come un "dosso" molto allargato, fra 32° e 47°.

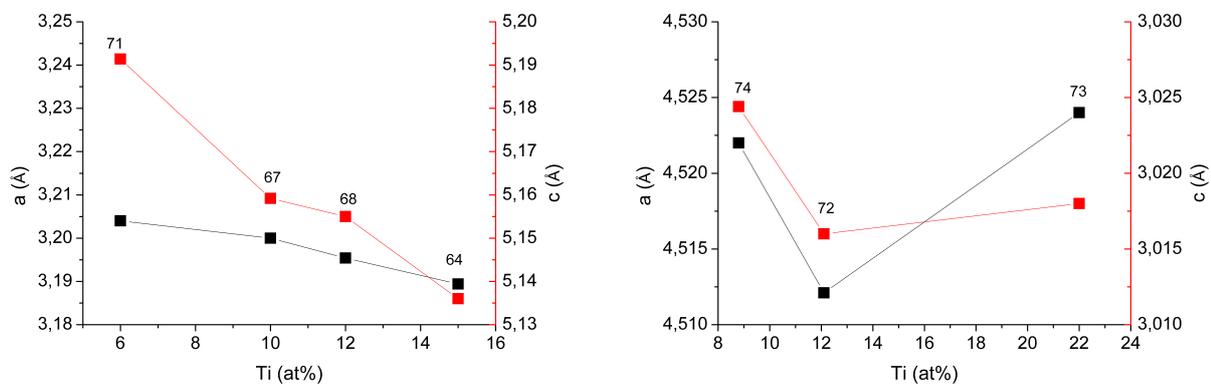


Figura 4.15: Parametri reticolari a e c per le strutture hcp di Mg a sinistra e rutile di MgH_2 in funzione del contenuto di Ti del campione.

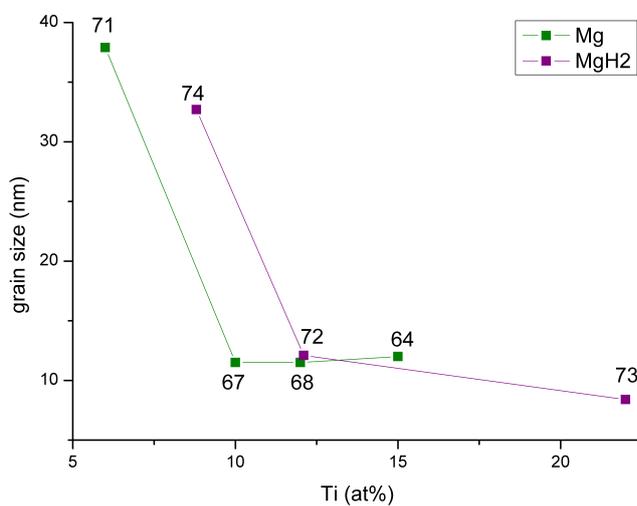


Figura 4.16: Dimensione media delle particelle di ogni campione in funzione del contenuto di Ti.

Campione	Mg/MgH ₂	MgO (wt%)	a (Å)	c (Å)	d_{NP} (nm)	X
MgTi64	92	8	3.1894	5.136	12	0.15
MgTi67	75	25	3.200	5.1592	11.5	0.10
MgTi68	79	21	3.1954	5.155	11.5	0.120
MgTi71	100	0	3.2040	5.1914	38	0.06
MgTi72 *	52	14	4.5121	3.0160	12	0.121
MgTi73 *	68	7	4.524	3.018	8.4	0.22
MgTi74 *	72	15	4.5220	3.0244	33	0.088

Tabella 4.2: Risultati delle analisi XRD: percentuali atomiche delle fasi Mg (MgH₂ per quelli idrurati, contrassegnati da \star) e MgO; i parametri reticolari a e c sono quelli del Mg per i campioni metallici, e di MgH₂ per quelli idrurati. Si riporta la frazione di titanio X, mentre d_{NP} è la dimensione delle nanoparticelle.

Capitolo 5

Misure di Assorbimento e Desorbimento di Idrogeno

Una volta comprese struttura e morfologia dei campioni, si può procedere con le analisi specifiche volte a studiare le potenzialità del materiale come stoccante di idrogeno. In particolare, in questa tesi sono state studiate capacità, cinetica e stabilità dei campioni con due strumenti: un calorimetro differenziale a scansione ad alta pressione e un banco Sievert che sono descritti di seguito. Queste misure sono state effettuate durante lo stage presso i laboratori dell'ICMPE/CNRS, a Thiais in Francia.

5.1 HP-DSC

Il High Pressure - Differential Scanning Calorimeter (da cui la sigla) utilizzato è un *Sensys evo* della *Setaram Instrumentation*. Lo strumento è del tipo a “compensazione di potenza”: il campione è collocato in un forno, mentre un altro forno identico ed indipendente è lasciato vuoto. I forni sono mantenuti alla stessa temperatura su una varietà di temperature variando la potenza fornita. La differenza di potenza fornita ai due portacampioni viene registrata in funzione della temperatura per costruire il diagramma DSC. In questo modo se nel campione avviene una qualsiasi reazione, nel diagramma DSC si forma un picco che sta ad indicare che siccome è avvenuta una reazione,



Figura 5.1: HP-DSC *Sensys evo* della *Setaram Instrumentation*.

per mantenere costante il tasso di variazione della temperatura, si è dovuta fornire più o meno energia a seconda che la reazione sia endotermica od esotermica. Nell' HP-DSC utilizzato è possibile sottoporre il campione a una pressione fissa di H_2 (fino a 15 MPa), per cui scansionando in temperatura si può misurare a che temperatura avviene l'assorbimento (reazione esotermica) e il desorbimento (endotermica) ed integrando l'area di un picco si misura il calore scambiato durante la reazione, proporzionale alla quantità di H_2 de/assorbito:

$$n_{H_2} = \frac{Q}{\Delta H} \quad (5.1)$$

dove n_{H_2} è il numero di moli di H_2 de/assorbite, Q il calore totale della reazione e ΔH l'entalpia molare della reazione, che nel caso dei campioni studiati è da determinare. Si noti che la temperatura cambia continuamente, le misure sono effettuate in condizioni di non equilibrio, per cui la temperatura di "onset" del desorbimento (assorbimento) che si osserva durante il riscaldamento (raffreddamento) avviene a temperature maggiori (minori) della temperatura di equilibrio. È possibile quindi stimare l'entalpia di formazione della fase idrurata dei campioni procedendo come descritto da Rongeat *et al.* [22]: si misurano le temperature di de/assorbimento a pressioni differenti e graficando i punti ottenuti nel Van't Hoff plot si ricava (come spiegato nel Capitolo 2) una ΔH_{ass} per gli assorbimenti e una ΔH_{des} per i desorbimenti. A causa dell'errore congenito in questa tecnica nel determinare la temperatura alla quale si innesca una reazione, ΔH_{ass} sarà una sovrastima (meno negativo)

e ΔH_{des} una sottostima dell'entalpia di formazione effettiva ΔH , che non si può far altro che stimare

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{ass} + \Delta H_{des}}{2} \quad (5.2)$$

prendendo come errore la semidispersione dei due dati.

5.2 Banco Sievert

Il metodo volumetrico per misure di stoccaggio di idrogeno, detto anche metodo Sievert in onore dell'omonimo chimico tedesco, usa la correlazione fra temperatura pressione e volume per determinare la concentrazione di idrogeno e le proprietà stoccanti del materiale. Il banco di idrogenazione utilizzato è stato appositamente realizzato nei laboratori dell'ICMPE in Francia ed è schematizzato in Fig. 5.2: si tratta di un sistema di capillari e valvole che permette di sottoporre un campione alla pressione desiderata di idrogeno fino a un massimo di 10 bar. Il banco possiede due sensori di pressione, uno che misura pressioni fino a 10 bar con sensibilità 1 mbar e un altro con sensibilità 10^{-4} bar ma con fondo scala 1 bar, per cui è protetto da una valvola quando

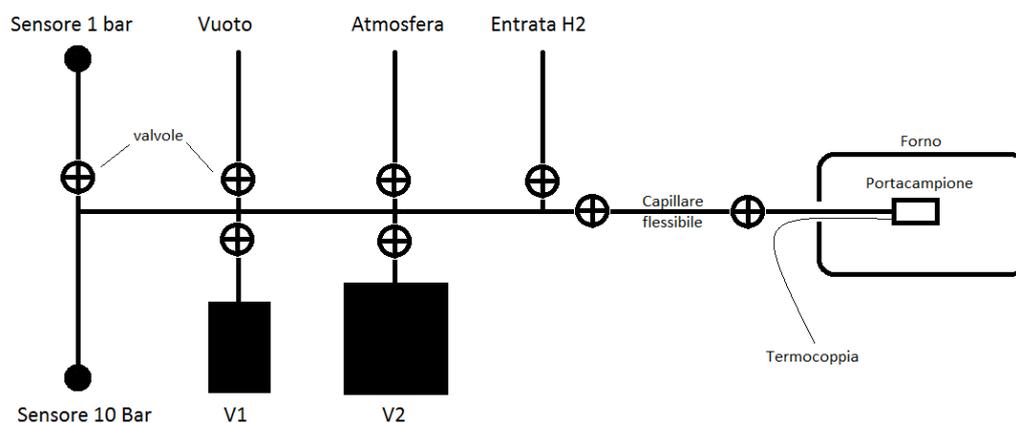


Figura 5.2: Schema del banco di idrogenazione dotato di: un sensore di pressione fino a 1 bar, uno fino a 10 bar, un'uscita verso l'atmosfera e una verso una pompa rotativa per svuotare il sistema, un'entrata di H_2 fino a 10 bar e due volumi calibrati di diverse dimensioni.

si lavora a pressioni superiori. Tutto il banco è termostatato in acqua a 25°C tranne il portacampioni che, collegato a un capillare flessibile, è posizionato dentro a un forno la cui temperatura è regolata da un controllore PID (proporzionale-integrale-derivativo). Tutti i volumi sono calibrati, la pressione e le temperature (del banco termostatato e del portacampioni nel forno) sono note per cui il numero di moli di H_2 è determinabile con la “legge empirica di Hemmes” [28] siccome nel caso dell'idrogeno la legge dei gas perfetti sottostima il numero di moli di circa il 5% a T ambiente e $P=100$ bar. In questo modo, applicando una pressione di H_2 ad un campione e misurandone la variazione, si può misurare la quantità di H de/assorbito, cioè la capacità del campione. I due volumi V1 e V2 di dimensioni differenti servono per modificare il volume totale del banco per avere il giusto compromesso fra quantità di H_2 presente e precisione: chiaramente con un volume piccolo a parità di H_2 de/assorbito si ha una maggiore variazione di pressione per cui la misura di capacità sarà più precisa, ma allo stesso tempo si rischia che ci si avvicini alla pressione di equilibrio per cui la *driving force* (la forza motrice della reazione, pari al rapporto fra pressione applicata e di equilibrio) si riduce notevolmente e la reazione si rallenta o addirittura non si completa.

Oltre alla misura di capacità è possibile anche fare misure sulla cinetica

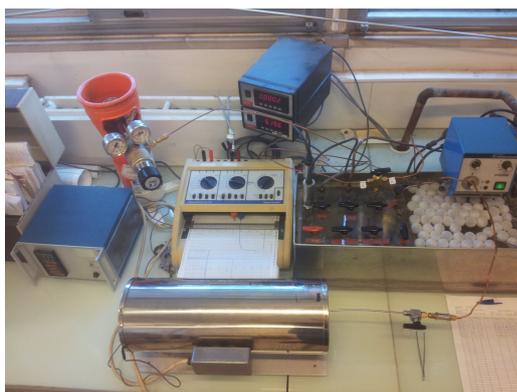


Figura 5.3: Foto del banco Sievert. A destra si vede la vasca d'acqua nel quale è immerso il sistema di volumi e capillari da cui esce il portacampioni collocato nel forno (in basso). A sinistra c'è il controllore PID del forno, in alto i due lettori di pressione ai quali è collegato un registratore a carta che grafica la pressione in funzione del tempo (al centro).

registrando la pressione in funzione del tempo con l'ausilio di un computer collegato ai lettori di pressione, sempre convertendo la variazione di pressione in quantità di H_2 .

5.3 Risultati

Tutti e sette i campioni sono stati ciclati numerose volte nel HP-DSC, solitamente alle pressioni di 2 bar e 4 bar a meno di qualche centesimo di bar (la pressione si fissa manualmente). Non c'è bisogno di inserire il pellet intero nello strumento, ne basta un frammento la cui massa varia fra 7 mg e 19 mg. Gli esperimenti sono stati condotti eseguendo cicli di rampe di temperatura crescente e decrescente consecutivi, fra 200°C e 420°C sempre al rate costante di $5^\circ\text{C}/\text{min}$. In Fig. 5.4 è mostrato un tipico diagramma DSC: calore differenziale in funzione della temperatura, direzione esotermica della reazione verso l'alto. La linea di base non è mai esattamente 0 e spesso non è nemmeno orizzontale, anche se non avvengono reazioni di alcun genere: que-

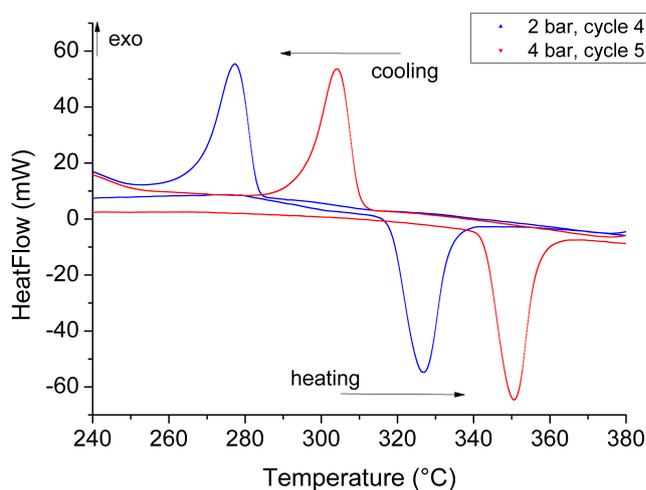


Figura 5.4: Tipico diagramma DSC a due diverse pressioni. Si vedono i picchi di desorbimento durante il riscaldamento e i desorbimenti durante il raffreddamento, e come la temperatura a cui queste reazioni avvengono aumenta all'aumentare della pressione applicata. In particolare questo è un grafico relativo al campione $MgTi_{72}$.

sto fatto è dovuto alla differenza di calore specifico fra il campione in esame e quello di riferimento, quindi, se si vuole ad esempio calcolare il calore di reazione, bisogna integrare il picco rispetto alla linea di base. Si noti anche la differenza fra la temperatura di onset dell'assorbimento e del desorbimento, dell'ordine della decina di °C dovuta non tanto ad un effetto di isteresi che può essere presente [12], ma al fatto che la misura viene svolta fuori equilibrio, come spiegato all'inizio di questo capitolo.

Nelle Figg. da 5.5 a 5.11 si riportano per ogni campione le temperature a cui iniziano i de/assorbimenti e il calore delle reazioni in funzione del ciclo.

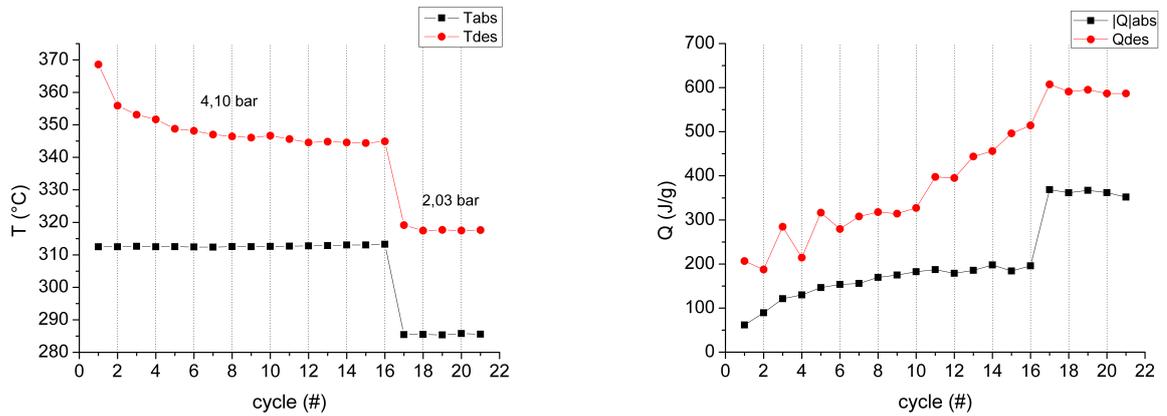


Figura 5.5: MgTi64.

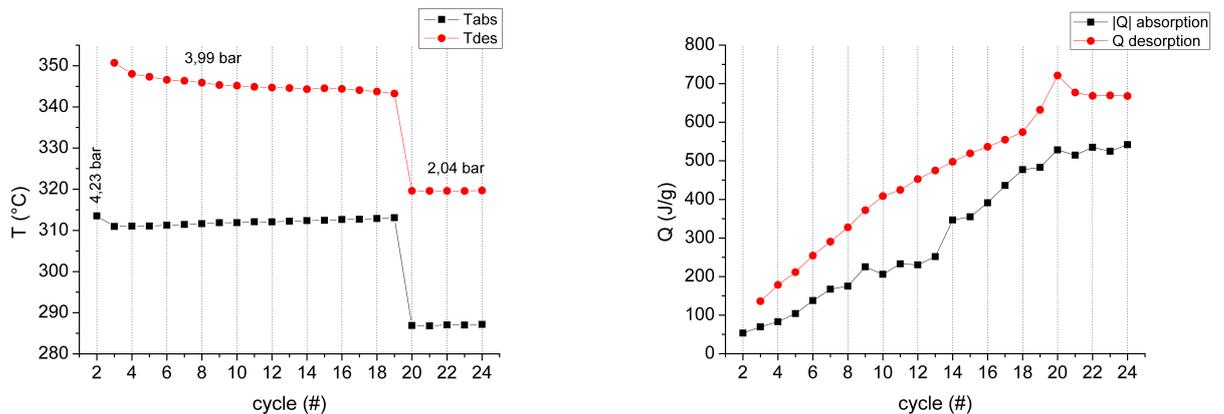


Figura 5.6: MgTi67.

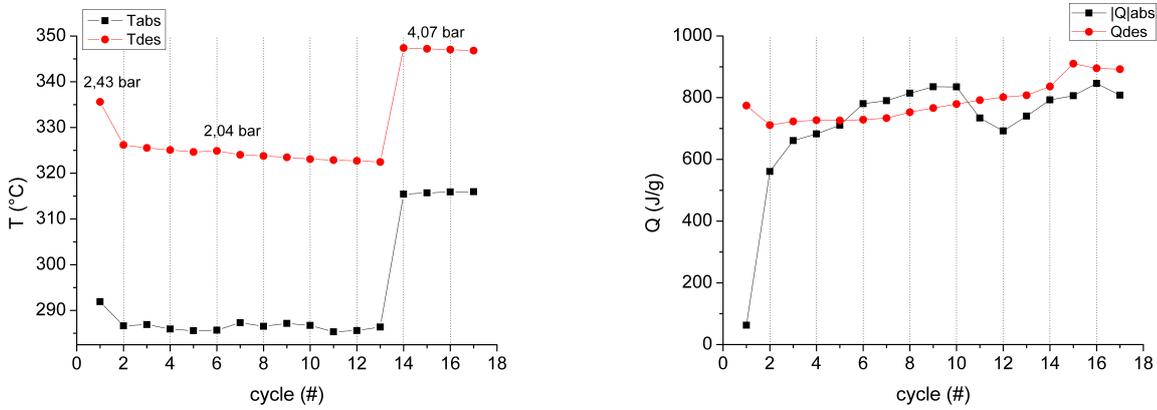


Figura 5.7: MgTi68.

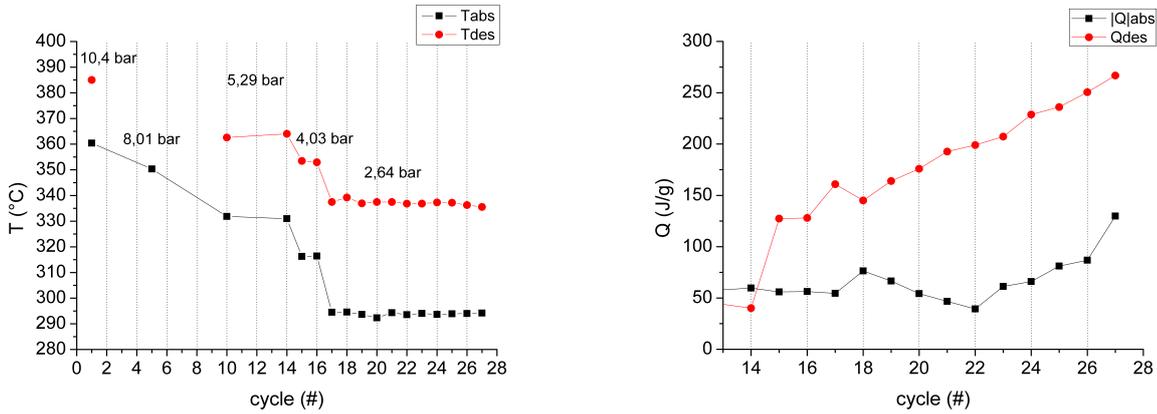


Figura 5.8: MgTi71.

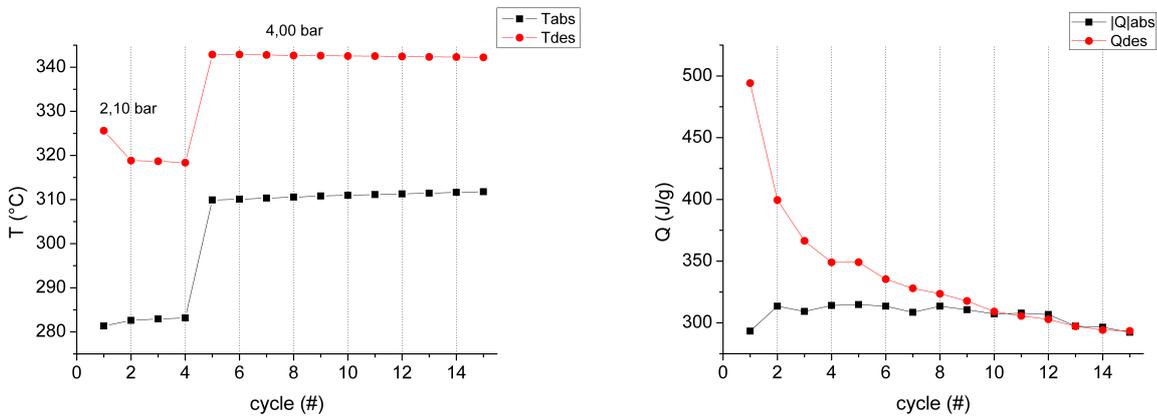


Figura 5.9: MgTi72.

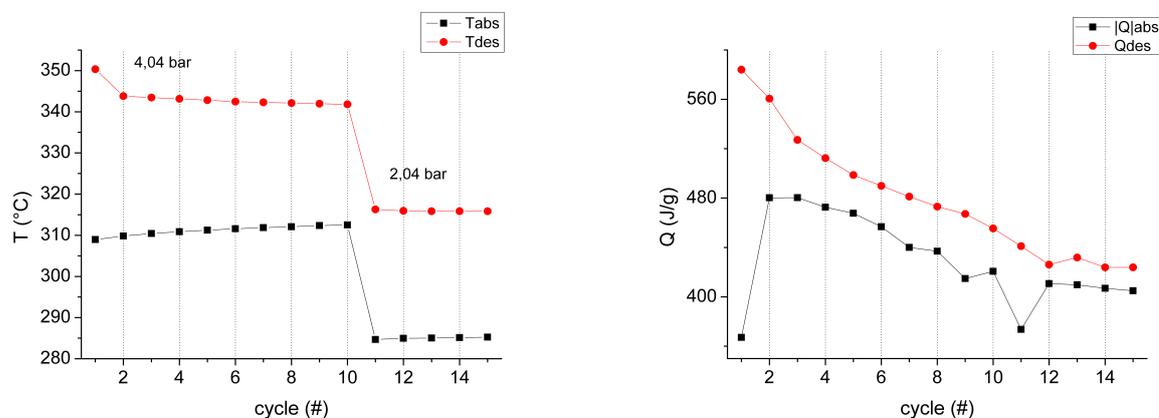


Figura 5.10: MgTi73.

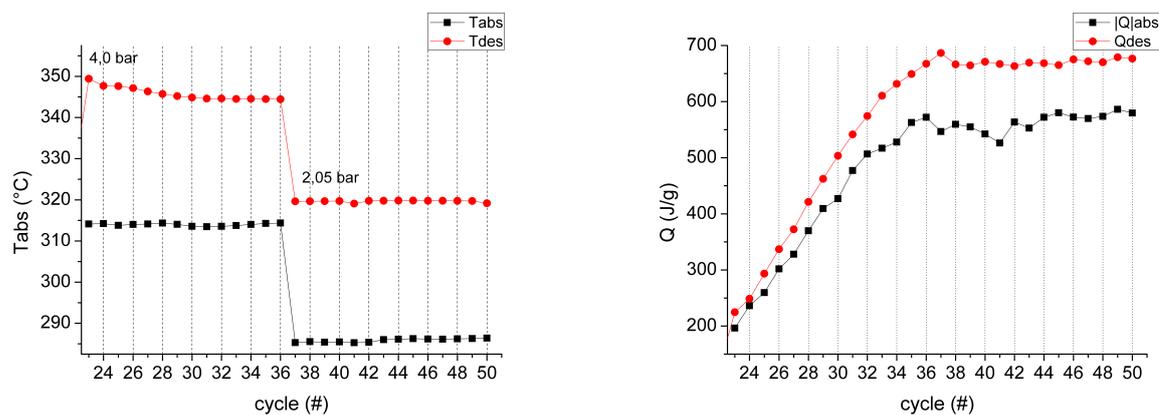


Figura 5.11: MgTi74.

Si ricorda che un ciclo è composto da un riscaldamento prima e un raffreddamento poi, quindi per i campioni metallici nel primo ciclo si vede solo l'assorbimento durante il raffreddamento, e tutti i campioni terminano il trattamento nel HP-DSC dopo un assorbimento. Il campione MgTi64 è stato attivato lasciandolo per 3 h a 300°C e 10 bar di H_2 giacchè prima risultava inerte. Per questo motivo si vede un desorbimento già dal primo ciclo. MgTi64 è stato ciclato 14 volte a 4,10 bar fra 250°C e 410°C e 5 volte a 2,03 bar fra 200°C e 400°C. La temperatura del primo desorbimento è sensibilmente più alta (Fig. 5.5 a sinistra), $\sim 15^\circ\text{C}$ in più del secondo, fenomeno comune a tutti i campioni. Nei cicli successivi la temperatura di desorbimento conti-

nua a calare fino a stabilizzarsi a 345°C (a 4,10 bar) attorno al decimo ciclo. La temperatura di assorbimento è invece estremamente stabile fin dall'inizio, segno che mentre il desorbimento deve vincere una "barriera" dovuta forse allo strato superficiale di ossido, il meccanismo di assorbimento è di natura differente. Da Fig. 5.5 a destra, si vede che l'intensità delle reazioni aumenta coi cicli, il campione è quindi ancora in una fase di attivazione. Il calore misurato nella formazione della fase idruro è (in valore assoluto) sempre minore di quello della reazione inversa per motivi strumentali: in raffreddamento, anche se la driving force è crescente, le cinetiche si rallentano e risulta difficile integrare il picco di assorbimento che ha una coda molto lunga, come si mostra in Fig. 5.12.

Nel caso di MgTi67 già al 2° ciclo si è cominciato ad apprezzare un assorbimento. È stato ciclato 2 volte a 4,23 bar fra 200°C e 410°C, 17 volte a 3,99 bar fra 250°C e 410°C e 5 volte a 2,04 bar fra 200°C e 400°C. Anche qui però, l'aumento del calore di reazione col numero di cicli indica una progressiva attivazione.

MgTi68 ha dovuto essere attivato a 10,1 bar a 275°C per 3h, dopodichè è stato ciclato 13 volte fra 200°C e 400°C a 2,43 bar nel primo ciclo e a 2,04 bar negli altri poi 4 volte a 4,07 bar fra 200°C e 410°C.

Cronologicamente MgTi71 è stato il primo campione analizzato nel HP-DSC

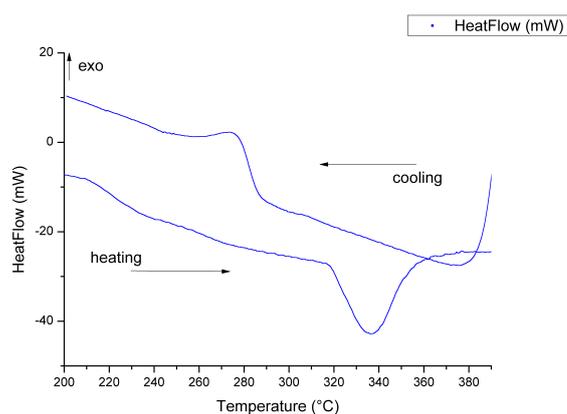


Figura 5.12: Grafico DSC del 20° ciclo, il primo a 2,03 bar, in cui si vede bene la difficoltà nel determinare le estremità del picco di assorbimento.

per cui è con questo campione che si sono cercate le pressioni ottimali di lavoro in modo da non superare i 400°C per il desorbimento. Quindi dopo essere stato attivato con 10,4 bar di H₂ a 300°C per 3 h, è stato ciclato 4 volte a 8,01 bar, 9 volte a 5,29 bar, 2 volte a 4,03 bar e 11 volte a 2,64 bar fra 200°C e 400°C. In Fig. 5.8 a destra sono graficati i calori di reazione solo dal 14° ciclo in poi perchè i precedenti sono a pressioni superiori a 4 bar e la reazione di desorbimento non si completa prima dei 400°C.

MgTi72, che si ricorda essere idrogenato alla sintesi, è stato ciclato 4 volte a 2,10 bar e 11 volte a 4,00 bar fra 200°C e 400°C. Non ha avuto bisogno di attivazione, anzi la quantità di H₂ desorbita si stabilizza al decimo ciclo siccome il campione non riassorbe tutto l'idrogeno che desorbe nei primi cicli. MgTi73 è stato ciclato 10 volte a 4,04 bar fra 190°C e 410°C e 5 volte a 2,04 bar fra 210°C e 380°C. Anche questo campione idrogenato alla sintesi ha un andamento in funzione dei cicli simile a MgTi72.

MgTi74 è stato ciclato 14 volte a 4,00 bar e 14 volte a 2,05 bar fra 200°C e 400°C. Non si riportano i primi 22 cicli a causa di un problema del sistema di regolazione della pressione che di fatto non ha permesso al campioni di assorbire dopo un primo desorbimento. A differenza degli altri campioni idrogenati MgTi74 ha una fase di attivazione, che termina al 37° ciclo.

Dalle pressioni e temperature di de/assorbimento sono state calcolate le entalpie di formazione di ogni campione, tabulate in Tab. 5.1. Entro l'errore, tutti i campioni hanno la stessa entalpia di formazione dell'idruro di magnesio bulk, $\Delta H = -74$ kJ/mol_{H₂}, tranne MgTi67 che comunque ha un valore

Campione	ΔH (kJ/mol _{H₂})
MgTi64	-73 ± 1
MgTi67	-79 ± 3
MgTi68	-78 ± 14
MgTi71	-75 ± 15
MgTi72	-72 ± 10
MgTi73	-73 ± 3
MgTi74	-74 ± 7

Tabella 5.1: Entalpie di formazione dei campioni calcolate a partire dai dati ottenuti col HP-DSC.

di poco superiore. Tale somiglianza nei risultati fa supporre che le soluzioni di Mg e Ti metastabili sintetizzate si siano decomposte in MgH_2 e TiH_2 , probabilmente a causa delle alte temperature raggiunte nel HPDSC, sopra i 400°C , ipotesi che verrà poi confermata dalle analisi XRD eseguite dopo le misure al HP-DSC.

Al banco Sievert sono stati analizzati quattro campioni: due metallici, MgTi68 e MgTi71, e due idrogenati, MgTi72 e MgTi74. I campioni sono stati fatti de/assorbire completamente a 275°C e 300°C misurando la percentuale in peso (wt%) di idrogeno scambiata. Le pressioni di lavoro sono ampiamente fuori equilibrio: si parte da un vuoto di rotativa per i desorbimenti e da ~ 9 bar per gli assorbimenti. La variazione di pressione durante alcune reazioni è stata acquisita al computer in funzione del tempo per osservare l'evoluzione della trasformazione. In Fig. 5.13 si mostrano le quantità di idrogeno scambiate ad ogni ciclo per ogni campione, mentre nelle Figg. da 5.14 a 5.17 è graficata la stessa grandezza in funzione del tempo per alcuni cicli, specificando a che temperature sono avvenute le reazioni.

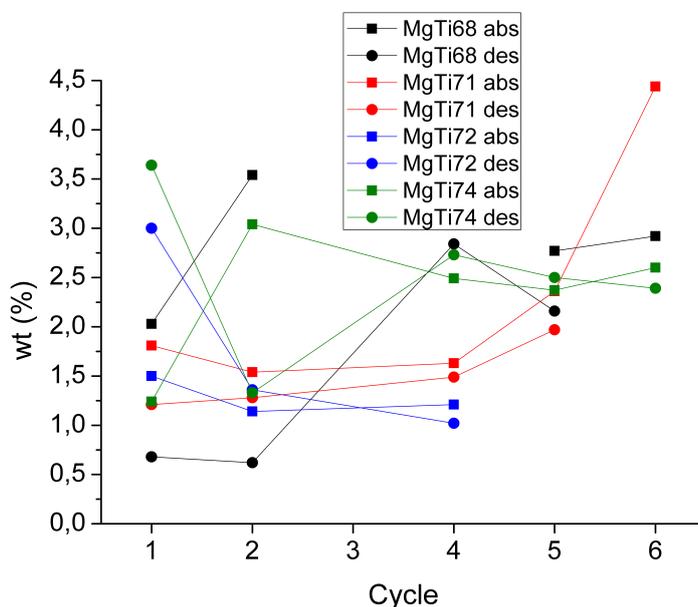


Figura 5.13: Quantità di idrogeno scambiata ad ogni ciclo per ogni campione. Si precisa che MgTi68 e MgTi71 cominciano con un assorbimento, il contrario per gli altri due campioni.

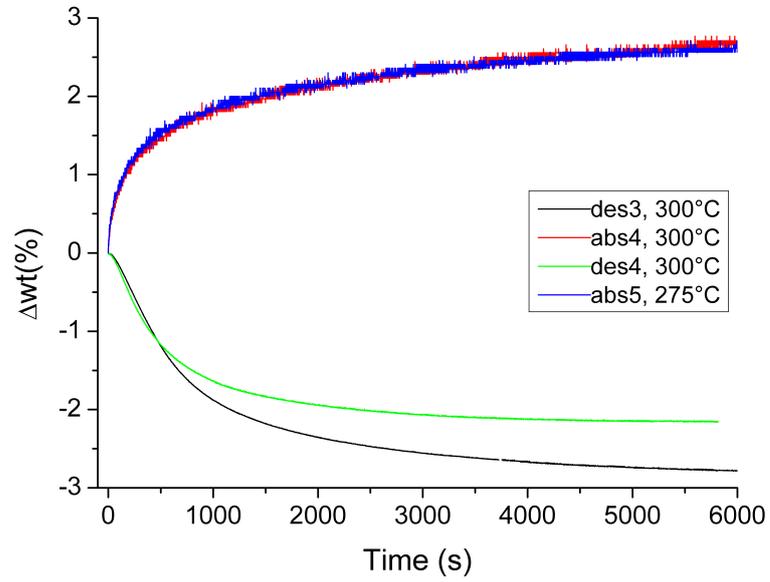


Figura 5.14: Cinetiche di MgTi68.

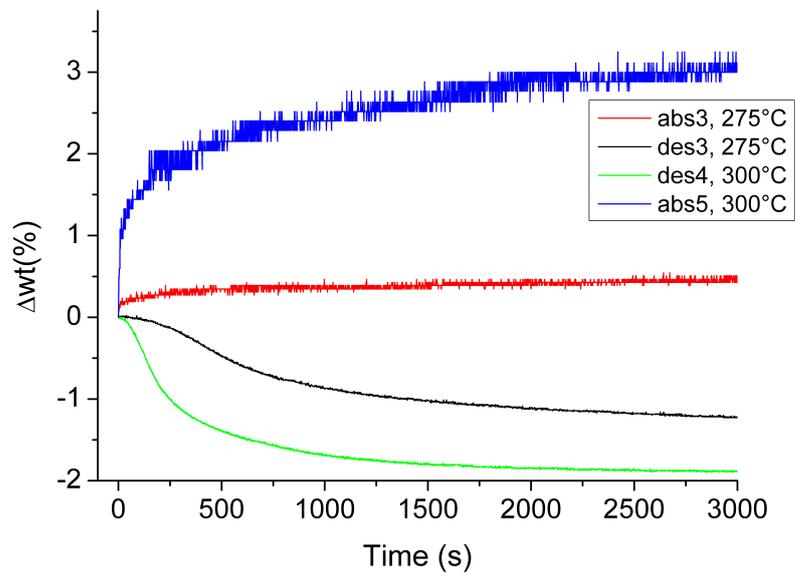


Figura 5.15: Cinetiche di MgTi71.

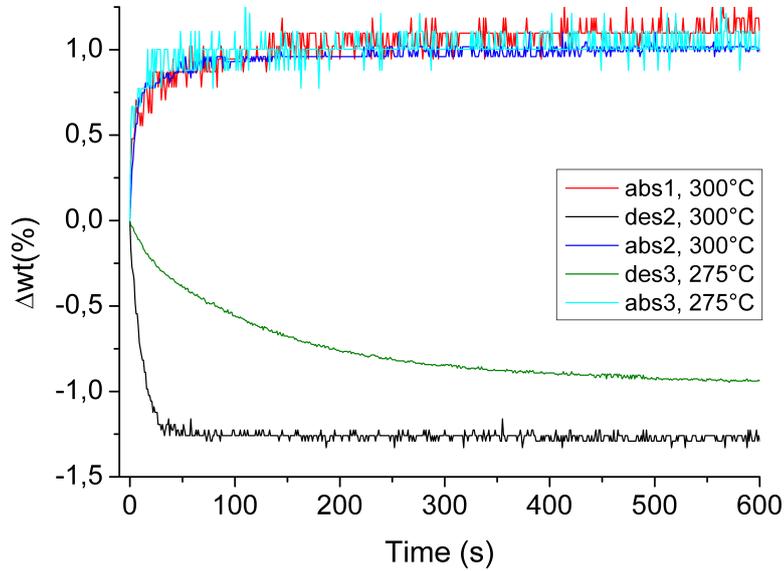


Figura 5.16: Cinetiche di MgTi72.

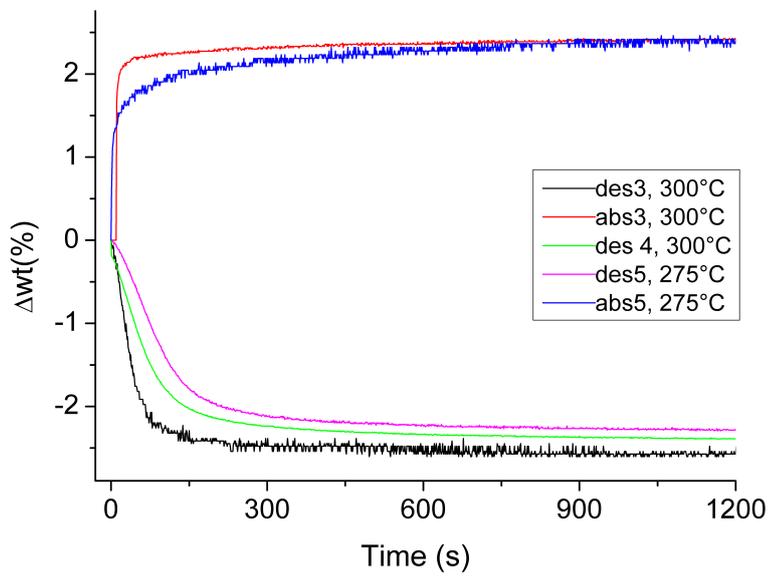


Figura 5.17: Cinetiche di MgTi74.

Anche con questa tecnica si può apprezzare la tendenza dei campioni metallici ad aumentare la propria capacità nei primi cicli a differenza di quelli idrogenati anche se il fenomeno è meno evidente dato che col banco Sievert si attende la fine completa della reazione quindi l'attivazione avviene in meno cicli. Incrociando i risultati con i livelli di ossidazione dei campioni e la frazione di Ti che come si è già spiegato non ha un ruolo attivo nello stoccaggio, le capacità misurate rientrano nelle aspettative, fra 2wt% e 3 wt% fatta eccezione MgTi72, che è infatti il campione più ossidato dei quattro. L'ultimo assorbimento di MgTi71 in Fig. 5.13 misura 4,5wt%, ma osservando Fig. 5.15 (la linea blu) si capisce che in meno di 1000 s la reazione è terminata, mentre nel banco si continua a registrare un calo di pressione di H₂ dovuto all'assorbimento da parte dei capillari a 300°C che su più di 12000 s (la durata di questa misura, non graficata) porta a un tale valore di idrogeno assorbito. Questo effetto di "perdita virtuale", presente in ogni assorbimento dato che avviene a pressioni molto superiori a quelle di desorbimento, unitamente al rumore di digitalizzazione dovuto al fatto che lo strumento sarebbe costruito per campioni con masse dell'ordine dei 200 mg, rendono difficili approfondite analisi quantitative, ma si possono comunque valutare queste cinetiche qualitativamente. Ovviamente le reazioni che avvengono a 300°C sono più rapide di quelle a 275°C.

In Fig. 5.18 si riportano le cinetiche di assorbimento e di desorbimento di

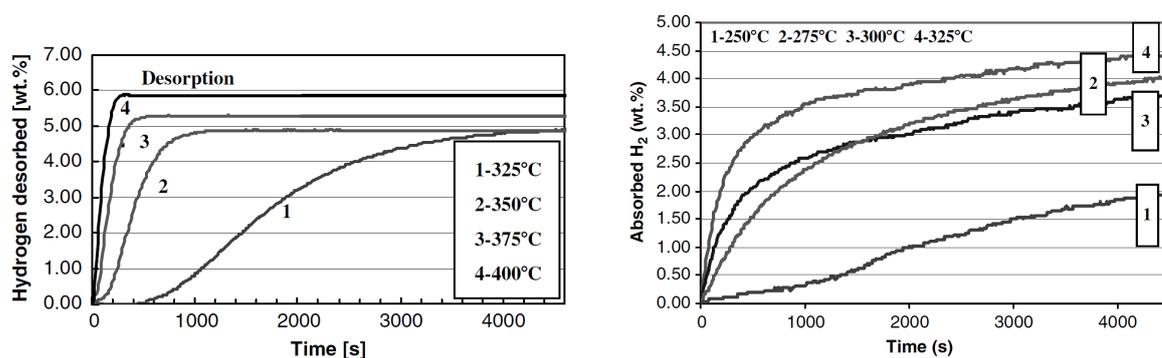


Figura 5.18: Cinetiche di desorbimento (a sinistra) e assorbimento (a destra) di una polvere di MgH₂ commerciale a diverse temperature. I desorbimenti partono da una pressione iniziale di 1 bar, gli assorbimenti da 12 bar [2].

una polvere di MgH_2 commerciale [2]. La pressione di desorbimento è più vicina all'equilibrio in queste cinetiche rispetto a quelle ottenute in questo lavoro, ma anche la temperatura è più alta. Supponendo che questi due fattori si compensino, si possono confrontare di Fig. 5.18a sinistra la curva 1 dei desorbimenti con le Figg. da 5.14 a 5.17. Per quanto riguarda le cinetiche di assorbimento si possono confrontare la curva 2 e 3 di Fig. 5.18a destra, nonostante la pressione di partenza per MgH_2 sia 12 bar, maggiore di quella utilizzata coi campioni a base di MgTi. Dal confronto i campioni nanostrutturati a base di Mg-Ti risultano più rapidi, soprattutto nell'assorbimento nonostante la minore driving force data dalla minore pressione di partenza (9 bar anziché 12 bar).

5.3.1 XRD dei campioni ciclati

Dopo essere stati ciclati ripetutamente nel HP-DSC i campioni sono stati analizzati ai raggi X nuovamente per osservare eventuali modifiche strutturali. Già osservando le Figg. 5.19 e 5.20, confrontandole con le Figg. 4.13 e 4.14 rispettivamente, si nota che il picco dell'ossido è aumentato di intensità e che in generale i picchi sono più stretti. Infatti dalle analisi Rietveld (riassunte in Tab. 5.2) risulta che la quantità di MgO è aumentata e la dimensione delle nanoparticelle è cresciuta, seppur restando alla nanoscala (si confronti Tab. 4.2). La crescita delle nanoparticelle era aspettata, soprattutto dopo aver ciclato i campioni a temperature superiori ai 400°C , e sempre alle alte

Campione	MgH_2	Mg	MgO (wt%)	d_{NP} (nm)
MgTi64	12	16	45	45
MgTi67	19	6	58	38
MgTi68	19	9	55	99
MgTi71	34	32	15	62
MgTi72 *	7,5	0	84	38
MgTi73 *	9	0	75	42
MgTi74 *	21	2,3	65	70

Tabella 5.2: Risultati delle analisi XRD dei campioni dopo essere stati ciclati nel HP-DSC. Si riportano le percentuali in peso di Mg, MgH_2 e MgO ricavati dalle analisi Rietveld e la dimensione d_{NP} delle nanoparticelle di MgH_2 .

temperature si può attribuire l'aumento di ossido, ipotizzando che abbiano innescato reazioni di ossidazione con l'ossigeno fisisorbito nel campione (che quindi non compariva prima in forma cristallina). Dalle posizioni angolari dei picchi di MgH_2 si deduce che i parametri reticolari sono $a = (4,520 \pm 0,002)$ Å $c = (3,022 \pm 0,001)$ Å per tutti i campioni. Tali valori coincidono con quelli noti per il MgH_2 bulk, a indicare che la soluzione metastabile di Ti nel Mg si è decomposta. Infatti, è visibile un picco molto allargato fra 32° e 38° nei diffrattogrammi in Fig. 5.20, attribuito a TiH_2 finemente disperso. Nei campioni che inizialmente erano metallici invece si continuano ad osservare tracce di Mg metallico (si ricordi che i ciclaggi finiscono con un assorbimen-

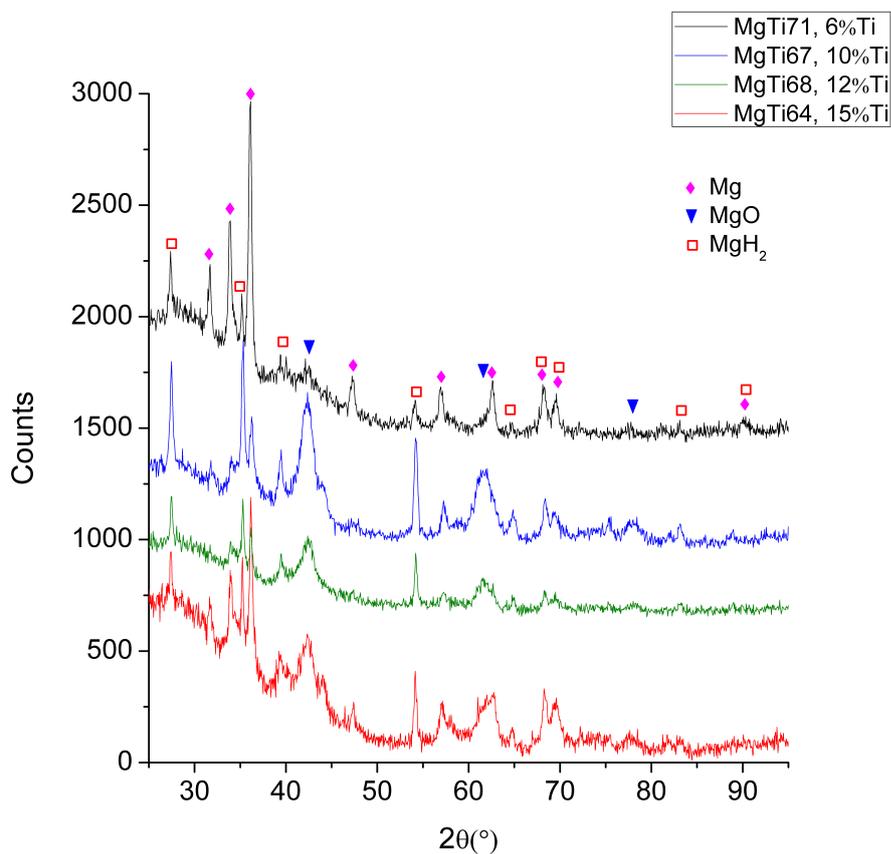


Figura 5.19: Diffrattogrammi dei campioni metallici (ordinati per contenuto di Ti) dopo essere stati ciclato nel HP-DSC.

to). Una possibile spiegazione è che essendo più compatti l'idrogeno non è riuscito a penetrare completamente nei pellet, infatti il campione più massivo, MgTi71, è quello con la maggior frazione di Mg metallico.

Le stesse conclusioni si possono trarre anche dai difattogrammi dei frammenti di campioni analizzati nel banco Sievert (Fig. 5.21), anche se le temperature di lavoro inferiori hanno contenuto il fenomeno di ossidazione e l'effetto di *grain coarsening*.

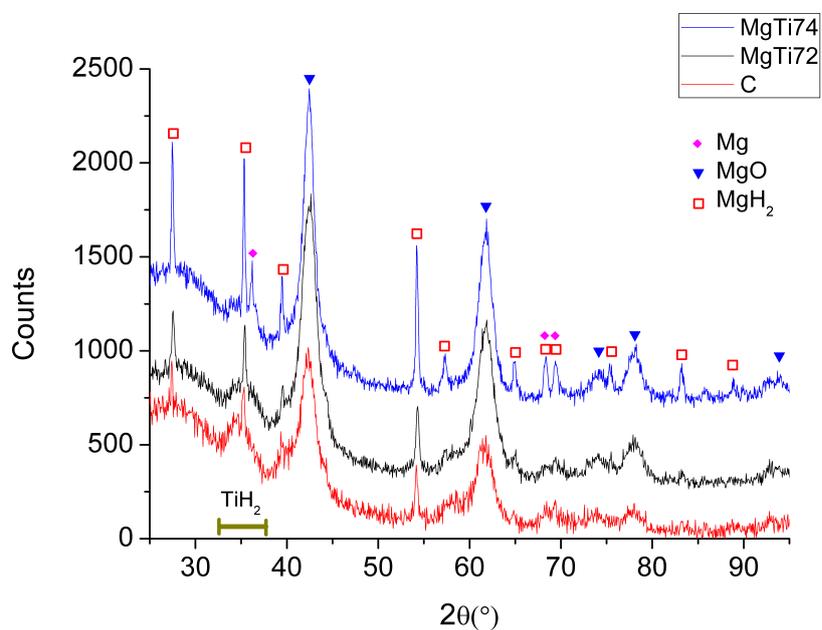


Figura 5.20: Diffrattogrammi dei campioni metallici (ordinati per contenuto di Ti) dopo essere stati ciclati nel HP-DSC.

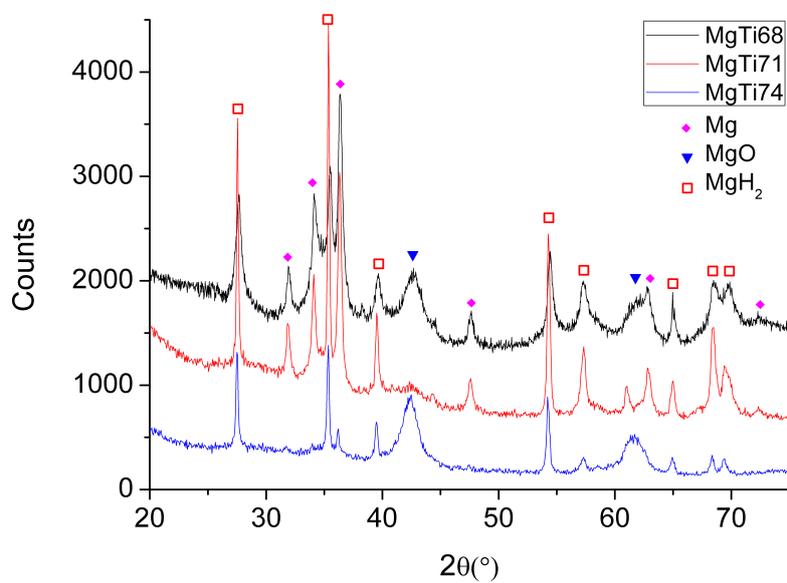


Figura 5.21: Diffrattogrammi dei campioni dopo essere stati ciclati nel banco Sievert.

Capitolo 6

Conclusioni

Con la tecnica IGC sono stati realizzati sette campioni a base di Mg e Ti, di cui tre sono stati idrogenati *in situ* al termine del processo di sintesi. Dalla caratterizzazione morfologico-strutturale-composizionale condotta mediante analisi SEM, EDS e XRD risulta che i campioni sono effettivamente composti da nanoparticelle di una lega di Mg e Ti, normalmente immiscibili. Questo è già un primo risultato interessante, che mostra la capacità della tecnica IGC di preparare leghe che non sono sintetizzabili con le più comuni tecniche di alligamento. La presenza di atomi di Ti nelle fasi di Mg e MgH_2 contrae i parametri reticolari, in accordo con la legge di Vegard. La dimensione delle nanoparticelle varia da 8 nm a 38 nm, mentre la frazione di Ti rispetto al Mg è compresa fra 6 at% e 22 at%. Tutti i campioni sono stati poi ciclati nel HP-DSC numerose volte sotto una pressione di 2 bar e 4 bar di H_2 : i campioni inizialmente metallici raggiungono un valore di “saturazione” nella capacità di H_2 dopo circa 10 cicli, al contrario di quelli idrogenati che invece tendono a diminuire la quantità di idrogeno scambiata. Anche la temperatura di desorbimento varia lievemente in funzione dei cicli, cala fino a stabilizzarsi intorno ai 340°C a 4 bar e 320°C a 2 bar. Le reazioni di assorbimento avvengono a temperature di 30°C inferiori: questo offset è causato dallo strumento piuttosto che da una reale isteresi del materiale. La temperatura di equilibrio, presa come media, è quindi simile a quella del MgH_2 puro, come si può ricavare dalla legge empirica che collega T e P di equilibrio per il MgH_2

[2]:

$$\ln p(\text{bar}) = -\frac{3857}{T(\text{K})} + 3,16.$$

Infatti la stima dell'entalpia di formazione ΔH risulta essere la stessa di MgH_2 . Dalle misure di capacità e cinetica al banco Sievert è emerso che solo Mg de/assorbe reversibilmente idrogeno, mentre TiH_2 (per i campioni metallici il Ti metallico diventa idruro dopo il primo assorbimento) non modifica la stabilità termodinamica del materiale ma gioca un ruolo fondamentale, unitamente alla nanostruttura del composto, nella ciclabilità e nelle velocità delle reazioni che risultano molto accelerate, soprattutto in assorbimento rispetto al puro MgH_2 .

Da ulteriori analisi XRD effettuate al termine dei ciclaggi si osserva che si è verificato il fenomeno del *grain coarsening*, ma in maniera contenuta, in quanto i grani cristallini risultano comunque mediamente < 100 nm. Dalle analisi Rietveld conclusive risulta anche che il TiH_2 si è segregato dal MgH_2 ma rimane comunque finemente disperso.

Lo studio del sistema Mg-Ti con la tecnica IGC iniziato con questo lavoro di tesi è tutt'altro che concluso, alcuni aspetti sono da migliorare, come un sistema per il trasferimento dei campioni in atmosfera inerte, e altri ancora da indagare o approfondire. C'è intenzione di studiare nel prossimo futuro il comportamento di questo sistema con frazioni maggiori di Ti, nella forma di nanopolvere non ancora compattata e a temperature di lavoro inferiori (per cercare di ridurre i fenomeni di disgregazione e di grain coarsening) aspetti che hanno un interesse nella ricerca di base oltre che applicazioni per lo stoccaggio di idrogeno.

Bibliografia

- [1] M. Winter, R.J. Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?*, Chemical Reviews 104 (2004), 4245-4269
- [2] R.A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*, ISBN 978-0-387-77711-5, 2009
- [3] A.J. Churchard, E. Banach, A. Borgschulte, R. Caputo, Jian-Cheng Chen, D.Clary, K.J. Fijalkowski, H. Geerlings, R.V. Genova, W. Grochala, T. Jaroń, J.C. Juanes-Marcos, B. Kasemo, Geert-Jan Kroes, I. Ljubić, N. Naujoks, J.K. Nørskov, R.A. Olsen, F. Pendolino, A. Remhof, L. Románszki, A. Tekin, T. Vegge, M. Zäch and A. Züttel, *A multifaceted approach to hydrogen storage*, Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011), 16955-16972
- [4] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/pdfs/targets_onboard_hydro_storage_explanation.pdf
- [5] A. Züttel, *Materials for hydrogen storage*, Materials Today 6 (2003), 24-33
- [6] S.M. Acevas, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, T-O. Ross, A.H. Weisberg, T.C. Brunner, O. Kircher, *High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 1219-1226
- [7] D.K. Kohli, R.K. Khardekar, Rashmi Singh, P.K. Gupta, *Glass micro-container based hydrogen storage scheme*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008), 417 – 422

- [8] N.K. Zhevago, E.I. Denisov, V.I. Glebov, *Experimental investigation of hydrogen storage in capillary arrays*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 169-175
- [9] K. Mark Thomas, *Hydrogen adsorption and storage on porous materials*, Catalysis Today 120 (2007), 389-398
- [10] L. Klebanoff, *Hydrogen Storage Technology: Materials and Applications*, ISBN 9781439841075, 2012
- [11] T. Graham, *On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 156 (1866), 399-439
- [12] K. J. Gross, K. R. Carrington, S. Barcelo, A. Karkamkar, J. Purewal, P. Parilla, *Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials*, 2008
- [13] R. Griessen, *Thermodynamics of hydrogen in metals*, dispense del corso "Science and Technology of Hydrogen in Metals" disponibile su <http://www.nat.vu.nl/CondMat/griessen/>
- [14] I.P. Jain, Chhagan Lal, Ankur Jain, *Hydrogen storage in Mg: A most promising material*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), 5133-5144
- [15] J.R. Ares-Fernández, K.F. Aguey-Zinsou, *Superior MgH₂ Kinetics with MgO Addition: A Tribological Effect*, Catalysts 2 (2012), 330-343
- [16] W.P. Kalisvaart, R.A.H. Niessen, P.H.L. Notten, *Electrochemical hydrogen storage in MgSc alloys: A comparative study between thin films and bulk materials*, Journal of Alloys and Compounds 417 (2006), 280-291
- [17] J. Lu, Y.J. Choi, Z.Z. Fang, H.Y. Sohn, E. Ronnebro, *Hydrogen Storage Properties of Nanosized MgH₂-0.1TiH₂ Prepared by Ultrahigh-Energy-High-Pressure Milling*, Journal of the American Chemical Society 131 (2009), 15843-15852

- [18] K. Asano, H. Enoki, E. Akiba, *Synthesis of HCP, FCC and BCC structure alloys in the Mg-Ti binary system by means of ball milling*, Journal of Alloys and Compounds 480 (2009), 558–563
- [19] 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 (2012), 1200-1211
- [20] 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 (2012), 7831-7900
- [21] P. Vermeulen, P.C.J. Graatb, H.J. Wondergem, P.H.L. Notten, *Crystal structures of Mg_yTi_{100-y} thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2010), 5646-5650
- [22] C. Rongeat, I. Llamas-Jansa, S. Doppiu, S. Deledda, A. Borgschulte, L. Schultz, O. Gutfleisch, *Determination of the Heat of Hydride Formation/Decomposition by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry (HP-DSC)*, Journal of Physical Chemistry B 11 (2007), 13301-13306
- [23] R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, Wiley, 2005
- [24] <http://www.ni.com/labview/i/>
- [25] S. Amelinckx, Dirk Van Dyck, J. Van Landuyt, Gustaaf Van Tendeloo, *Handbook of Microscopy Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry*, Wiley, 2008
- [26] L. Lutterotti, *Introduction to diffraction and Rietved method*, corso “Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali”, Università di Torino

[27] <http://www.ing.unitn.it/~maud/>

[28] H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen, *Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K*, Journal of Physics C: Solid State Physics 19 (1986), 3571-3585

Ringraziamenti

In primis desidero ringraziare sinceramente il mio relatore Luca Pasquini, che mi ha insegnato molto in quest'anno di lavoro, trasmesso la passione per la ricerca e col quale avrò il piacere di continuare a lavorare.

Ringrazio i miei genitori e mio fratello, che mi hanno sempre sostenuto nelle scelte e a cui devo tutto ciò che sono.

Je voudrais remercier aussi Dr. Marine Ponthieu et Dr. Fermin Cuevas, pour avoir été très disponibles pendant mon expérience parisienne et pour les pique-niques sur la Seine.

Per ultimi, ma non per importanza, desidero ringraziare Federico, Giovanna, Giulia, Valentina, Laura, Silvia, Valeria, Luca, Julian e tutti gli amici che hanno reso piacevole il tempo passato in laboratorio, fatto compagnia nelle pause o che passavano semplicemente a salutare.