

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Fisica

Dipartimento di Fisica e Astronomia

Apparato volumetrico per misure di assorbimento di idrogeno nei solidi

Relatore:
Dott. Luca Pasquini

Candidato:
Nicola Patelli

Sessione II
Anno Accademico 2012-2013

*La science, mon garçon, est faite d'erreurs,
mais d'erreurs qu'il est bon de commettre,
car elles mènent peu à peu à la vérité.*

(Joules Verne, Voyage au centre de la Terre)

Abstract

L'obiettivo che ci si pone con la presente tesi è quello di descrivere la realizzazione e il funzionamento di un apparato per l'analisi volumetrica delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno da parte di metalli.

Dopo aver presentato le motivazioni che stanno ridirezionando l'attenzione della ricerca nel campo energetico verso l'idrogeno e aver dato una breve panoramica delle tecnologie di immagazzinamento e trasporto di questo potenziale vettore di energia alternativa e pulita, viene posta al centro dell'attenzione la tecnica di immagazzinamento allo stato solido dell'idrogeno (*Solid State Hydrogen Storage*), della quale vengono descritti i meccanismi fisico/chimici.

In seguito viene presentato il metodo di analisi volumetrica per la caratterizzazione delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno nei metalli e viene data una descrizione delle accortezze e delle considerazioni sperimentali fatte in fase di progettazione dello strumento.

In conclusione, dopo avere mostrato la procedura di analisi dei campioni utilizzando lo strumento realizzato e il suo significato, vengono mostrati alcuni risultati ottenuti su un campione di idruro di magnesio e uno di palladio.

Indice

1	Lo stoccaggio di idrogeno	11
1.1	Verso una nuova economia basata sull'idrogeno	11
1.2	Metodi di stoccaggio di idrogeno	13
1.3	Celle PEMFC	16
2	Assorbimento di idrogeno nei metalli	17
2.1	Idruri metallici	17
2.2	L'equazione di Van't Hoff	19
3	Il metodo volumetrico	25
3.1	Metodi per la caratterizzazione delle proprietà di assorbimento dei materiali	25
3.2	L'apparato di tipo Sievert	27
3.3	Sorgenti di errori per il metodo volumetrico	29
4	Realizzazione dell'apparato HSA	33
4.1	Volume Calibrato	33
4.2	Volume di Espansione	36
4.3	L'ambiente del campione	37
4.4	Sensori di Pressione	40
4.5	Valvole di regolazione	40
4.6	Flussimetro di massa	41
4.7	Valvole pneumatiche	41
4.8	Forno	42
4.9	Software	43

5	Isoterme P-C	47
5.1	Isoterme P-C	47
5.2	Calibrazione dei Volumi	50
5.3	PCT per il sistema MgH_2	53
5.4	PCT per il sistema PdH_x	56
	Bibliografia	63

Introduzione

Lo scopo del presente lavoro è quello di descrivere la realizzazione e il funzionamento di un apparato per l'analisi volumetrica delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno da parte di metalli.

Nel **primo capitolo** vengono affrontati i motivi che hanno portato l'idrogeno al centro della ricerca per la risoluzione del problema della domanda energetica come alternativa eco-sostenibile ai combustibili fossili. In questo senso vengono approfonditi i metodi per l'immagazzinamento (in particolare l'immagazzinamento allo stato solido), il trasporto, e il consumo di idrogeno.

Nel **secondo capitolo** viene approfondito il metodo di immagazzinamento di idrogeno nei metalli e il processo fisico con la quale avviene la reazione di formazione di idruri. Dalla reazione di formazione, in condizioni di equilibrio, viene inoltre ricavata la legge di Van't Hoff.

Nel **terzo capitolo** sono presentati due metodi per l'analisi delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno dei materiali, il metodo termo-gravimetrico e il metodo volumetrico, specificando le possibili sorgenti di errori in fase di misura dovute a una progettazione approssimativa dell'apparato.

Nel **quarto capitolo** viene descritto l'apparato volumetrico realizzato, o *Hydrogen Sorption Analyzer* (HSA), focalizzando l'attenzione sulle precauzioni e le decisioni prese in fase di progettazione.

In conclusione, nel **quinto capitolo** è presentata la procedura per ottenere una curva di pressione-composizione-temperatura, o PCT, per un campione. In particolare viene posta attenzione alla procedura di calibrazione dei volumi del sistema. Infine vengono presentati i risultati di alcune misure effettuate su campioni di idruro di magnesio e palladio.

Capitolo 1

Lo stoccaggio di idrogeno

1.1 Verso una nuova economia basata sull'idrogeno

L'imponente macchina industriale, tecnologica ed economica mondiale fino ad oggi è stata alimentata basandosi quasi esclusivamente su combustibili fossili come il petrolio, il carbone e i gas naturali. Purtroppo l'economia basata sul carbonio, nonostante le numerose conquiste tecnologiche, ha avuto anche effetti devastanti sull'ambiente incrementando la concentrazione dei gas serra nell'atmosfera e contribuendo al surriscaldamento globale, al cambiamento climatico e a un generale impoverimento della qualità dell'aria nelle aree urbane.

La sempre crescente richiesta di energia e la limitatezza delle riserve petrolifere del pianeta hanno dato impulso alla ricerca di fonti alternative di energia pulita e che permetta di mantenere le emissioni di gas serra a livelli accettabili.

L'idrogeno è oggi considerato uno dei candidati più promettenti come vettore di energia alternativa. Questo elemento è infatti [1] il più diffuso sulla Terra (sebbene solo meno del 1% sia presente in forma molecolare H_2 e la maggior parte sia chimicamente legato sotto forma di H_2O) e la sua energia chimica per unità di massa (142 MJ kg^{-1}) è più di tre volte maggiore

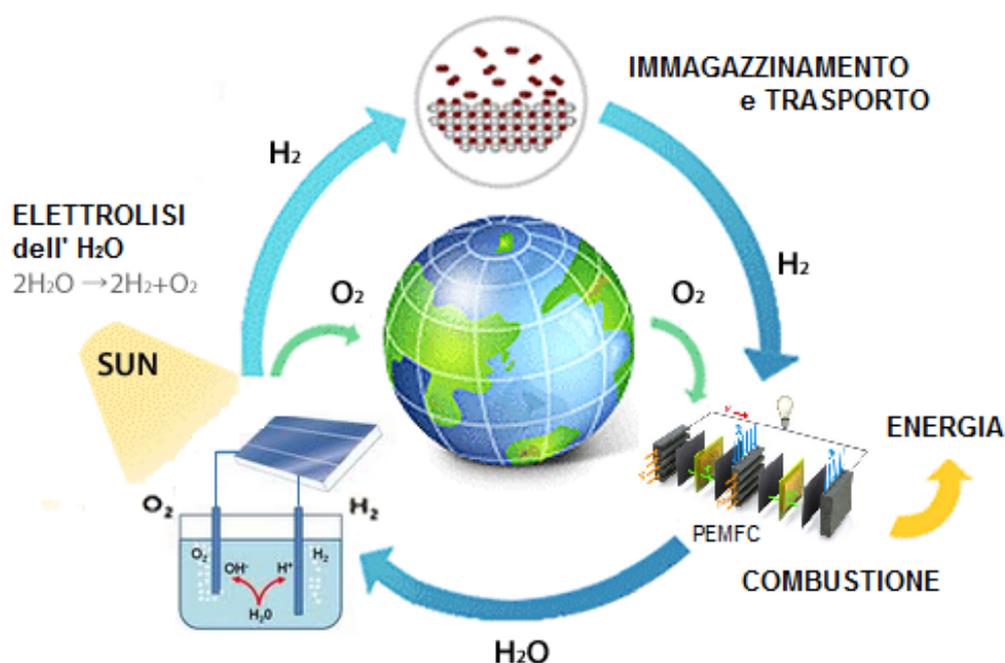


Figura 1.1: Ciclo dell'idrogeno.

di quella degli idrocarburi liquidi (47 MJ kg^{-1}).

L'idrogeno può essere prodotto in maniera non inquinante (senza emissioni di CO_2) utilizzando un sistema che impiega celle fotovoltaiche per la produzione della corrente necessaria alla dissociazione per elettrolisi dell'acqua. Una volta immagazzinato in contenitori per essere trasportato, l'idrogeno può essere finalmente consumato all'interno delle celle a combustibile per ottenere energia: la sua reazione di combustione



produce calore e rilascia acqua in atmosfera chiudendo il così denominato *ciclo dell'idrogeno* mostrato in Figura 1.1.

Sistema di immagazzinamento	Capacità volumetrica di immagazzinamento H ₂ (kg m ⁻³)	Inconvenienti
Gas compresso (pressione < 80 MPa)	~ 40	problema di sicurezza a causa delle alte pressioni richieste, calo di pressione durante l'uso, costo di pressurizzazione.
Idrogeno liquido in un serbatoio criogenico (-252 °C)	~ 71	Perdite termiche, costi, sicurezza.
Idruro allo stato solido	80-160	nessuno dei precedenti

Tabella 1.1: Confronto tra le più promettenti tecnologie di stoccaggio H₂. [2]

1.2 Metodi di stoccaggio di idrogeno

Tra le sfide tecnologiche e scientifiche che ci si presentano se si vuole che l'idrogeno rappresenti una valida alternativa agli idrocarburi c'è il problema dello stoccaggio dell'idrogeno e della sua trasportabilità. Attualmente le tecnologie che sembrano essere più promettenti per l'immagazzinamento dell'idrogeno sono le bombole per gas compresso, i serbatoi per idrogeno liquido e l'immagazzinamento allo stato solido (o *solid state hydrogen storage*) in idruri metallici. Per il trasporto di idrogeno è evidente la necessità di avere una relativamente piccola quantità di idrogeno immagazzinato in un volume ragionevolmente ridotto tenendo anche in considerazione l'aspetto riguardante la sicurezza dell'utente.

Come riportato in tabella 1.1, lo stoccaggio di idrogeno in serbatoi di gas compresso o sotto forma di idrogeno liquido a temperature criogeniche prevedono alti costi, grandi volumi di immagazzinamento e soprattutto una eventuale fuga di idrogeno costituirebbe un pericolo per la sicurezza.

L'immagazzinamento sotto forma di idruri allo stato solido, allo stato attuale della ricerca, sembra essere il metodo con la migliore capacità volumetrica di immagazzinamento di idrogeno e, contemporaneamente, la tecnologia più sicura. Infatti questa tecnologia è funzionante anche a basse pressioni e, inoltre, il rilascio di idrogeno un processo endotermico, quindi eventuali perdite di tenuta del vuoto non comprometterebbero la sicurezza dell'utenza. Da ultimo, l'idrogeno rilasciato da un idruro metallico presenta un alto grado di purezza e può essere dunque utilizzato direttamente in una cella a combustibile PEM che raggiunge una efficienza doppia o tripla rispetto a quella che riescono a raggiungere i normali motori a benzina [2].

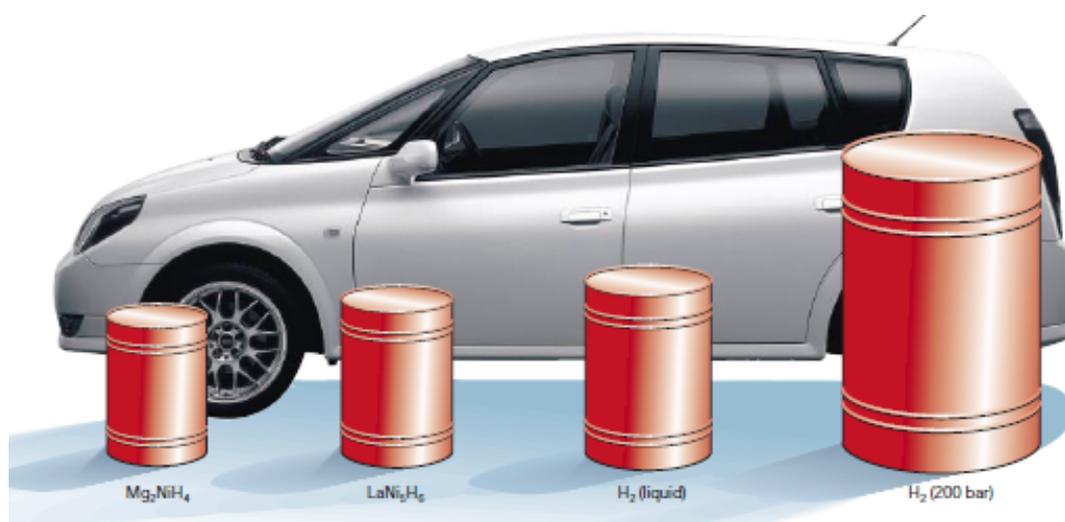


Figura 1.2: 4 kg di idrogeno immagazzinati utilizzando tecniche differenti e la dimensione relativa rispetto a una automobile. [1].

Per chiarire questo argomento si può considerare un semplice esempio. Un'automobile in media riesce a percorrere un tragitto di 400km bruciando circa 24kg di benzina. Utilizzando una cella a combustione PEM occorrono invece circa 4 kg di idrogeno che, a temperatura e pressione ambiente occuperebbe un volume di 45m^3 (corrispondenti a un pallone dal diametro di 5m) [1]. Per poter impiegare questa tecnologia all'interno delle nostre autovetture è evidente la necessità di ricorrere a tecnologie per lo stoccaggio di idrogeno che ne permettano il trasporto in maniera sicura e riducendo volumi e pesi richiesti dalla tecnologia di immagazzinamento. In Figura 1.2 è mostrato il volume

che è necessario riservare per l'immagazzinamento dell'idrogeno a seconda della tecnologia utilizzata e comparato alle dimensioni di una automobile.

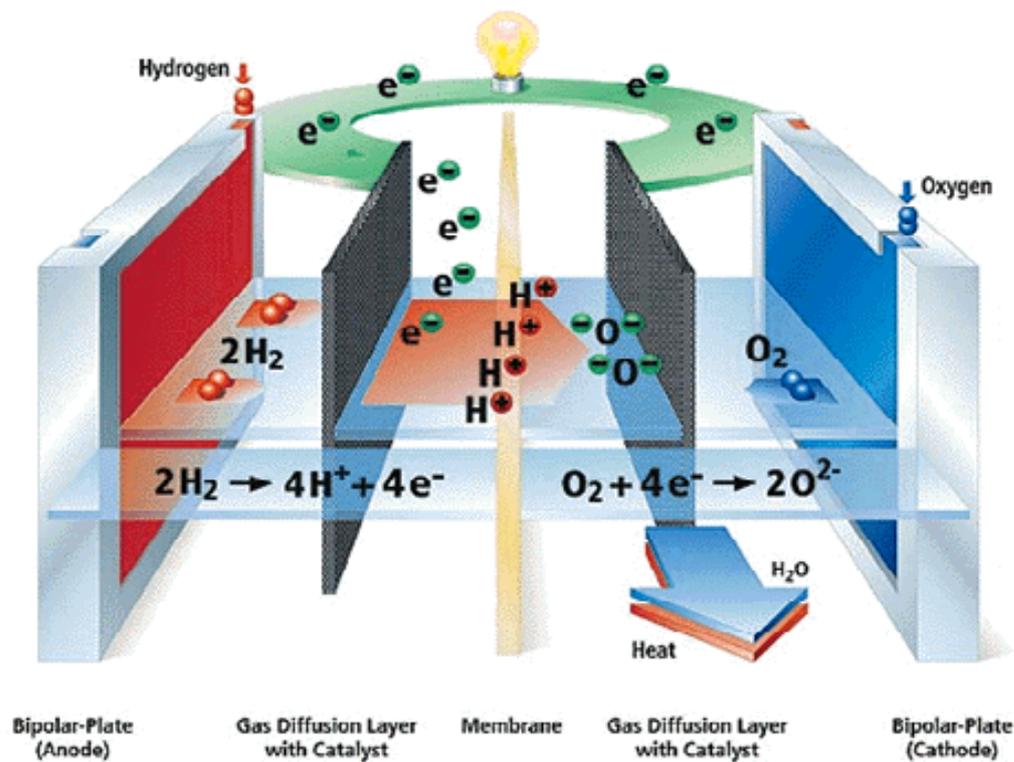


Figura 1.3: Rappresentazione schematica di una cella a combustibile PEM. [3].

1.3 Celle PEMFC

In una PEMFC (*proton exchange electrolyte membrane fuel cell* o *polymeric electrolyte membrane fuel cell*), rappresentata schematicamente in Figura 1.3, l'idrogeno entra in un anodo poroso diffondendo verso un catalizzatore (solitamente Pt) dove alle molecole H_2 vengono strappati gli elettroni.



I protoni così ottenuti diffondono attraverso la PEM vera e propria, una membrana polimerica ad essi permeabile, mentre gli elettroni prodotti nella precedente reazione di ossidazione raggiungono un secondo catodo, posto dalla parte opposta della membrana, percorrendo un circuito esterno e determinando un passaggio di corrente. Aria umidificata entra dal catodo e diffonde attraverso il secondo catalizzatore sulla cui superficie interna avviene la ricombinazione dei protoni dell'idrogeno con gli elettroni e con le molecole d'ossigeno producendo così calore e acqua.



Il calore prodotto in questo processo mantiene la cella PEM a una temperatura operativa pari a circa $60 \div 80$ °C.

Le principali limitazioni riguardanti l'impiego di tale tecnologia su scala industriale dipendono dall'elevato costo che richiede in generale la realizzazione del metodo di immagazzinamento, dalle piccole capacità gravimetriche di immagazzinamento del sistema (genericamente per gli idruri convenzionali la percentuale in massa di idrogeno immagazzinato si aggira attorno al 2%, ad eccezione dell'idruro di magnesio e dei suoi composti per il quale può superare il 7%) e la enorme durata dei tempi di rifornimento. In questo senso la ricerca negli ultimi anni è rivolta allo studio anche di idruri complessi che possano desorbire a temperature e pressioni dell'ordine di quelle operative di una cella PEM e che abbiano capacità gravimetriche di immagazzinamento molto alte pur mantenendo una buona cinetica di assorbimento/desorbimento.

Capitolo 2

Assorbimento di idrogeno nei metalli

2.1 Idruri metallici

L'idrogeno è l'elemento più semplice che troviamo in natura. Come abbiamo già ricordato, sulla terra è possibile trovarlo nel suo stato puro molecolare H_2 solo in percentuale inferiore all'1%, mentre la restante parte la si trova principalmente legata ad altri elementi a formare acqua o idrocarburi.

Una parte di idrogeno però la si può trovare anche all'interno dei reticoli cristallini dei metalli come impurità o a formare idruri metallici se la concentrazione di idrogeno al loro interno è particolarmente elevata. In questa sezione vogliamo analizzare gli aspetti termodinamici del processo di formazione degli idruri.

Si consideri un metallo M . Inizialmente l'idrogeno molecolare si troverà diluito all'interno del metallo in concentrazioni molto basse (*fase- α*). All'aumentare della pressione dell'idrogeno idrogeno, e quindi della concentrazione dello stesso all'interno del metallo, la diluizione dell'idrogeno viene meno e si assiste alla comparsa di una fase idruro, o *fase- β* , con una propria e differente struttura reticolare.

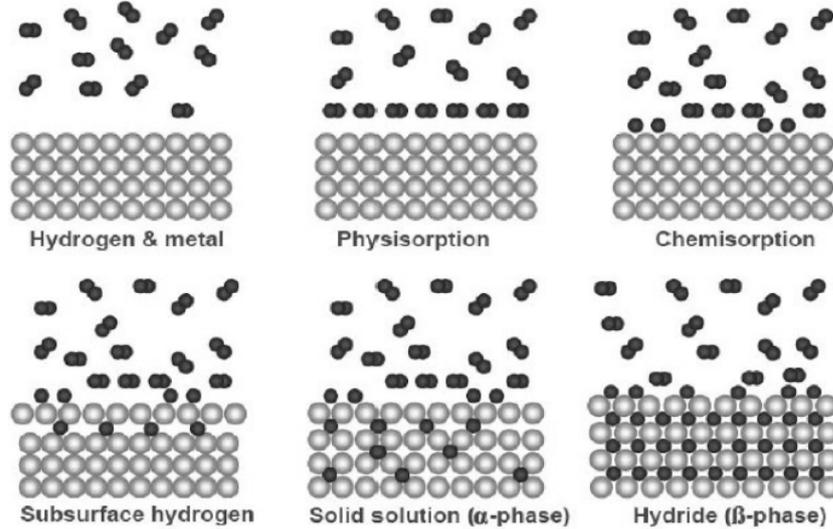


Figura 2.1: Steps dell'assorbimento di idrogeno in un metallo. [10].

La reazione chimica che descrive questa trasformazione di fase è la seguente:



Il processo fisico che guida il processo di assorbimento di idrogeno nel metallo e la successiva formazione di idruro metallico può essere descritto suddividendolo in diversi *steps* per i quali si può fare riferimento alla intuitiva rappresentazione grafica di Figura 2.1).

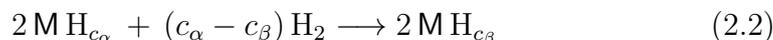
In via preliminare è utile ricordare che l'idrogeno, usualmente, è disponibile in forma molecolare mentre negli idruri lo si trova localizzato nei siti interstiziali del reticolo in forma atomica. L'idrogeno molecolare inizialmente si accumula in prossimità della superficie del metallo (**adsorbimento**) con i cui atomi vengono a stabilirsi delle interazioni di tipo fisico (attraverso forze di van der Waals) o chimico (formazione di legami idrogeno). Le interazioni con la superficie possono determinare la **dissociazione** delle molecole di idrogeno in idrogeno atomico che migra negli strati sotto-superficiali del metallo *bulk* (**penetrazione nei sotto-strati**).

La **diffusione** degli atomi di idrogeno nel *bulk* permette la **nucleazione** e la **formazione della fase iduro**.

2.2 L'equazione di Van't Hoff

La stabilità della reazione di formazione di idruri metallici dipende dall'entalpia di formazione. Questa può essere calcolata usando la legge di Van't Hoff che a sua volta si ottiene sulla base di alcune considerazioni termodinamiche che in questa sezione ci si appresta a trattare.

Si consideri una transizione dalla *fase- α* alla *fase- β* . Se si indicano rispettivamente con c_α e c_β le concentrazioni di idrogeno in soluzione diluita con il metallo e di idrogeno ad esso legato in una molecola di idruro, allora possiamo riscrivere la reazione di formazione dell'idruro come:



In termini del potenziale chimico μ la (2.2) diventa:

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

dove μ_{M}^α e μ_{H}^α sono il potenziale chimico rispettivamente di metallo e idrogeno in fase α , mentre μ_{M}^β e μ_{H}^β sono relativi alla fase β . Il potenziale chimico coincide per definizione grandezza parziale molare dell'energia libera di Gibbs e dunque può essere riscritto in termini delle grandezze parziali molarie dell'entalpia (\bar{H}) e dell'entropia (\bar{S}), ossia:

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

Quest'ultima relazione permette di riscrivere la (2.3):

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

dove

$$\begin{aligned}\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} &= 2 \frac{H_\beta - H_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \bar{H}_{\text{H}_2} & H_\nu &= \bar{H}_M^\nu + c_\nu \bar{H}_H^\nu & \nu &= \alpha, \beta \\ \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} &= 2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \bar{S}_{\text{H}_2} & S_\nu &= \bar{S}_M^\nu + c_\nu \bar{S}_H^\nu & \nu &= \alpha, \beta\end{aligned}\quad (2.6)$$

Dalla termodinamica dei gas è noto che l'entropia molare parziale si può scrivere in termini della temperatura e della pressione come $\bar{S}_{\text{H}_2} = -R \ln(p) + \frac{7}{2} \ln\left(\frac{T}{9.13}\right)$ dove R è la costante dei gas e p è la pressione del gas di idrogeno molecolare.

Nell'approssimazione che entropia ed entalpia siano costanti con la variazione di temperatura (sebbene vi sia una debole dipendenza logaritmica da T), l'ultima relazione diventa:

$$\bar{S}_{\text{H}_2} = -R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_{\text{H}_2}^0 \quad (2.7)$$

dove $S_{\text{H}_2}^0$ è l'entropia molare standard (cioè valutata per $p = p_0 = 1.013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$ e $T = 298 \text{ K}$). Inserendo (2.7) in (2.3) si ottiene:

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) &= \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{RT} - \frac{1}{R} \left(2 \frac{S_\beta - S_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} - \bar{S}_{\text{H}_2}^0 \right) \\ &= \left(\frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R}\end{aligned}\quad (2.8)$$

che è l'**equazione di Van't Hoff**. La pressione di equilibrio $p_{eq}(T)$ dell'idrogeno molecolare, dipendente dalla temperatura, alla quale avviene la transizione di fase soddisfa alla (2.8) ed è anche detta **pressione di plateau**.

L'andamento lineare del logaritmo della pressione di equilibrio con l'inverso della temperatura lo si può rappresentare nel *Van't Hoff plot* (vedi Figura 2.2).

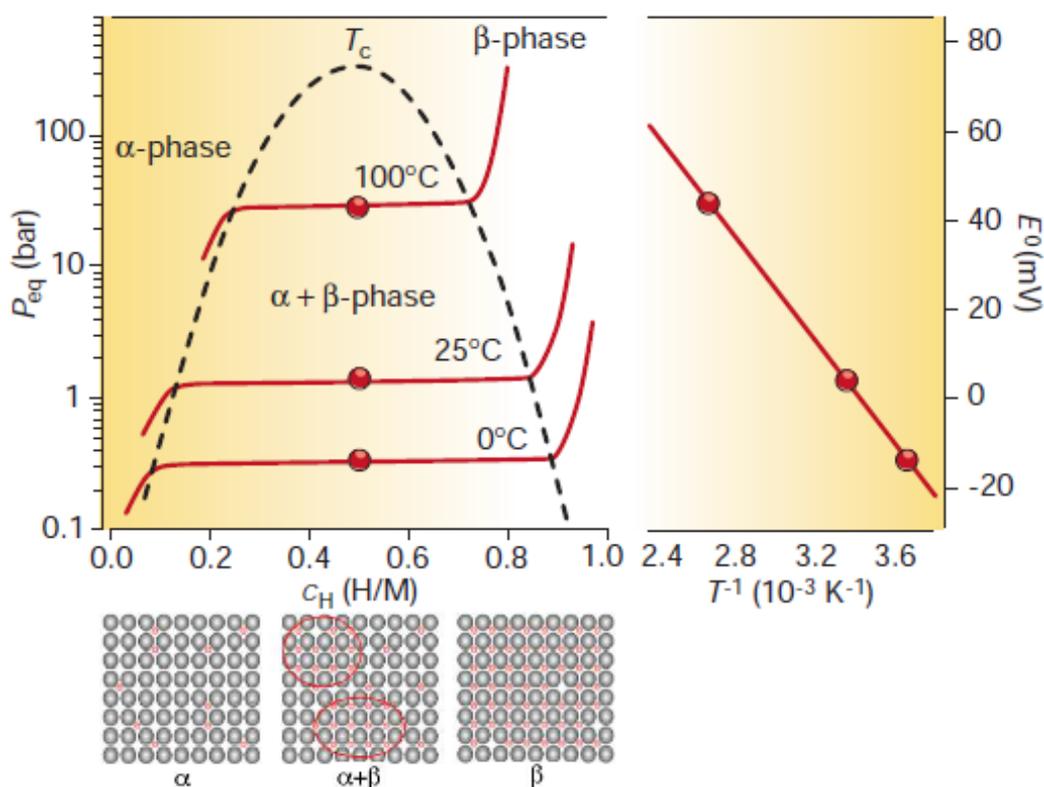


Figura 2.2: PCT plot e Van't Hoff plot per $LaNi_5$. Gli assi verticali indicano la pressione di idrogeno (sinistra) e il potenziale elettrochimico equivalente (destra) [1].

Gli aspetti legati alla termodinamica della formazione dell'idruro vengono descritti facendo uso delle PCT , o *pressure-composition-temperature plot*, le cui curve sono delle isoterme che mostrano l'andamento della pressione di equilibrio dell'idrogeno gassoso in funzione della quantità di idrogeno assorbito. Sperimentalmente si possono misurare le pressioni di *plateau* a partire dalle PCT , o *pressure-composition-temperature plot*, a diverse temperature. Dalla *slope* della curva di Van't Hoff si può ricavare sperimentalmente l'entropia di formazione degli idruri, un importante parametro di cui occorre tenere conto nella realizzazione di dispositivi come le PEM poiché caratterizza la stabilità del legame M-H.

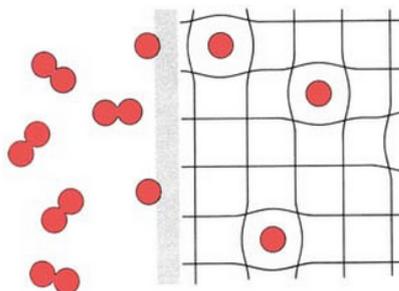


Figura 2.3: Rappresentazione schematica della deformazione reticolare introdotta nel reticolo perché sia possibile la diffusione dell'idrogeno al suo interno [11].

Purtroppo, nella realtà, la determinazione sperimentale delle pressione di plateau è complicata da alcuni fattori. In particolare tra la fase di assorbimento e quella di desorbimento la pressione presenta una isteresi. Per spiegare questo effetto misurabile si può introdurre il concetto di energia di attivazione, ossia un eccesso di energia che è necessario l'idrogeno fornisca al reticolo affinché, una volta deformato, possa diffondere al suo interno. Le deformazioni venutesi a formare nel metallo determineranno delle vie preferenziali di diffusione per gli atomi di idrogeno al suo interno. Questo processo si esprime in termini di un da un eccesso di pressione di plateau per l'idrogeno in fase di assorbimento. In fase di desorbimento questo eccesso di pressione non è misurato poiché il reticolo è già deformato e la diffusione degli atomi di idrogeno è permessa.

Un secondo fattore di complicazione sperimentale è il venirsi a formare di un gradiente di temperatura all'interno del campione che rende difficile determinare un unico valore di pressione di plateau per le singole isoterme della *PCT*. Genericamente dunque si considera come pressione di equilibrio un valore medio compreso tra i due valori di pressione di equilibrio in assorbimento (p_{eq}^A) e in desorbimento (p_{eq}^D).

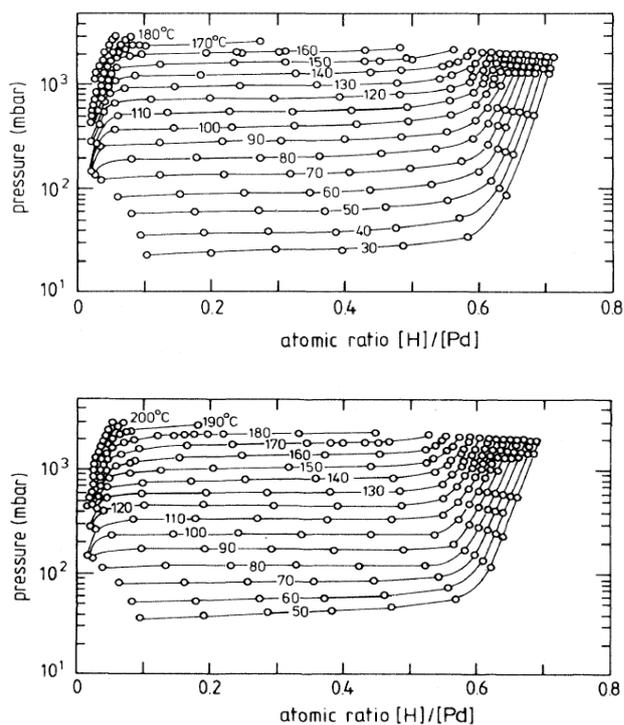


Figura 2.4: PCT di assorbimento (sinistra) e desorbimento (destra) per Pd. [12].

T (°C)	$p_{H_2}^D$ (mbar)	$p_{H_2}^A$ (mbar)	T (°C)
30		23	45
40		38	50
50		60	55
60	55	91	60
70	80	134	65
80	117	198	70
90	168	283	75
100	237	395	80
110	328	539	85
120	442	723	90
130	594	970	95
140	789	1239	100
150	1038	1609	105
160	1371	2032	110
170	1768		

Figura 2.5: Pressioni di plateau di assorbimento e desorbimento di idrogeno per Pd. [12].

Capitolo 3

Il metodo volumetrico

3.1 Metodi per la caratterizzazione delle proprietà di assorbimento dei materiali

Per raggiungere il traguardo di una economia basata sull'utilizzo dell'idrogeno come principale vettore di energia è fondamentale sviluppare una metodologia sperimentale che permetta la caratterizzazione delle proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno nei materiali allo stato solido. Due tecniche che permettono di compiere questo tipo di studi sono il metodo termo-gravimetrico e il metodo volumetrico.

L'**analisi termo-gravimetrica** consiste nel monitoraggio della variazione della massa del campione utilizzando una bilancia molto sensibile posta all'interno della camera di pressione [4]. Al cambiamento dei parametri termodinamici del sistema, le variazioni di massa del campione vengono interpretate come un assorbimento o un desorbimento di idrogeno da parte del campione stesso.

Il **metodo volumetrico** invece è basato sulla misura della pressione e della temperatura dell'idrogeno contenuto all'interno di una camera di volume noto assieme al campione oggetto dello studio. Le variazioni della pressione che non possono essere ricondotte a una variazione di temperatura del gas vengono quindi attribuite all'assorbimento o desorbimento di idrogeno

da parte del campione.

L'idrogeno è un gas molto leggero e il suo assorbimento provoca una piccolissima variazione di massa del campione. La tecnica volumetrica, che può misurare (a seconda di come è realizzato l'apparato) significative variazioni di pressione del gas anziché le piccole variazioni di massa del campione, sembrerebbe essere, tra le due, quella che, almeno potenzialmente, permetterebbe di ottenere una caratterizzazione più accurata delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno dei materiali [6]. Una seconda problematica legata all'utilizzo del metodo termo-gravimetrico è dovuta alla facilità con cui spesso i materiali che vengono usati per immagazzinare idrogeno si ossidano a contatto con l'aria. Se si fa uso del metodo termo-gravimetrico, il formarsi di una piccola quantità di ossido nel campione in fase di misura ne determina una variazione di massa che non viene distinta da quella provocata dall'assorbimento di idrogeno, introducendo errori enormi nelle misure di assorbimento.

Una ulteriore complicazione dovuta all'impiego di una bilancia in un ambiente ad alta pressione è la necessità di introdurre delle correzioni ai risultati ottenuti che tengano conto degli effetti di galleggiamento. Se tipicamente l'approccio termo-gravimetrico permetterebbe, a pressioni inferiori di 2 MPa e temperature inferiori di 700°C, di misurare un campione di 1 mg con una accuratezza dello 0.1 wt% (ossia dello 0.1% della massa, *weight*, del campione), per pressioni oltre i 2MPa la correzione dovuta all'effetto di galleggiamento è superiore allo 0.3 wt% e dunque non trascurabile [8].

L'analisi volumetrica è un metodo che permette una maggiore versatilità per quanto riguarda l'analisi delle proprietà di immagazzinamento di idrogeno permettendo di analizzare campioni, eventualmente anche di massa molto ridotta, in un più ampio intervallo di temperature e pressioni.

3.2 L'apparato di tipo Sievert

Un apparato volumetrico per la misura della capacità di immagazzinamento di idrogeno, o apparato *Sievert*, per una cui rappresentazione schematica si può fare riferimento alla Figura 3.1), è essenzialmente costituito da un insieme di giunzioni che connettono una camera in cui è contenuto il porta-campione (o *Sample Holder*) a uno (o più) riserve di volume calibrate (*Calibrated Volume Reservoir*). La camera del campione è posta all'interno di un reattore, un forno, (*Oven*). L'apparato deve essere dotato inoltre sia di una sistema di monitoraggio della pressione e della temperatura, sia di una serie di valvole, manuali e/o pneumatiche, che connettono il sistema a una riserva di idrogeno, a una di argon (o un altro gas inerte) e a un sistema che permetta di evacuarlo.

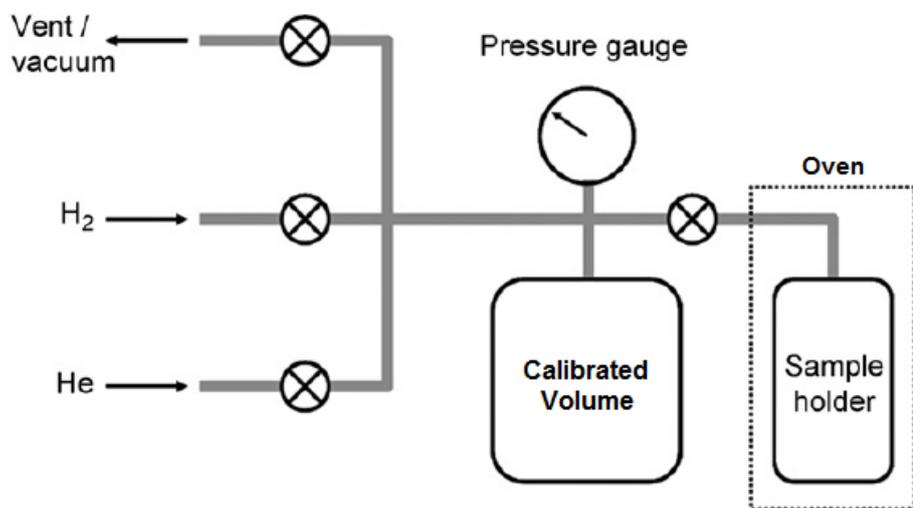


Figura 3.1: Schema di un apparato Sievert minimale. [8].

In un apparato volumetrico il numero di moli di gas assorbito (o desorbito) può essere calcolato usando la legge per i gas perfetti:

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

dove P è la pressione del gas, V è il volume del gas, n è il numero di moli di gas, T è la temperatura assoluta del sistema e R è la costante universale dei gas, il cui valore dipende dalla scelta delle unità di misura per le altre quantità che compaiono nella (3.1).

Ipotizzando che l'idrogeno si comporti come un gas ideale e portando il sistema a una temperatura T fissata, è immediato calcolare, riarrangiando (3.1), il numero di moli Δn di gas assorbito dal campione in termini della variazione di pressione del gas in un sistema a volume costante V :

$$\Delta n = n_1 - n_2 = \frac{P_1 V}{RT} - \frac{P_2 V}{RT} = \frac{V}{RT} \Delta P \quad (3.2)$$

dove n_1 è il numero di moli di gas a pressione P_1 presenti nel sistema prima che inizi il processo di assorbimento o desorbimento di idrogeno e, analogamente, n_2 e P_2 descrivono il sistema al termine processo. Quando $P_1 > P_2$ allora $\Delta n > 0$ e il campione avrà assorbito idrogeno. Viceversa, se $P_1 < P_2$ il campione avrà rilasciato idrogeno.

Una volta noto il numero Δn di moli di molecole di idrogeno assorbite o desorbite dal campione, la massa corrispondente può essere calcolata usando il peso molecolare dell'idrogeno:

$$m_{H_2} = 2,016 \Delta n = 2,016 \frac{V}{RT} \Delta P \quad (3.3)$$

È opportuno ricordare che la precedente discussione non può però avere validità su tutti gli intervalli di pressione. È noto infatti che, ad alte pressioni, occorre introdurre dei termini correttivi alla legge dei gas perfetti. In particolare per pressioni superiori a circa 5 MPa è necessario [2] correggere la (3.1) con l'equazione di Van der Waals:

$$\left(P + \frac{n^2 a_{H_2}}{V^2} \right) (V - nb_{H_2}) = nRT \quad (3.4)$$

dove la costante $a_{H_2} = 0,2476 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ tiene conto delle forze attrattive a medio raggio tra molecole di idrogeno e la costante $b_{H_2} = 0,02661$

$L \text{ mol}^{-1}$ descrive il volume molare escluso, o covolume, ossia il volume occupato propriamente da una mole di molecole di idrogeno nel modello a sfere rigide.

3.3 Sorgenti di errori per il metodo volumetrico

Questa sezione sarà dedicata al prendere in considerazione le possibili fonti di errori di cui occorre tenere conto a monte della progettazione di un apparato di tipo Sievert.

Monitoraggio della Temperatura

Il monitoraggio della temperatura è evidentemente importante nella realizzazione di un Sievert. In generale, più il campione è posto a temperatura lontana da quella a cui viene portata la camera contenente il campione, più diventa rilevante il problema dei gradienti termici nel sistema. Ovviamente un sistema scarsamente termostato produrrebbe grossolani errori durante le misurazione indipendentemente dalla temperatura a cui è posto il campione.

Differentemente da quanto accade per le analisi termo-gravimetriche, nel caso di un apparato volumetrico la temperatura può essere misurata mettendo una termocoppia a contatto con il campione, permettendo di seguire da vicino le variazioni di temperatura a cui è soggetto. Questo permette di controllare il problema dei campioni che danno luogo a reazioni endotermiche o esotermiche nella formazione degli idruri. Le misure di assorbimento devono essere infatti effettuate in condizioni di equilibrio termico. La possibilità di seguire "da vicino" le eventuali variazioni di temperatura del campione dovute ad apprezzabili calori di reazione permette di assicurarsi che anche il campione sia in equilibrio termico. Ovviamente la rilevanza di questo fenomeno dipende dalla natura e dalle dimensioni del campione.

Un ulteriore problema legato al monitoraggio della temperatura è l'eventuale presenza nel sistema di "punti freddi" e "punti caldi" che danno luogo, rispettivamente, a una falsa misura di assorbimento e desorbimento [5]. Ancora una volta occorre ricordare quindi l'importanza di avere un sistema termostato in maniera opportuna.

Purezza del gas

Occorre fare qualche considerazione aggiuntiva riguardo alla purezza del gas che viene immesso nel sistema. Solitamente le sue impurezze intrinseche possono essere ridotte fino a una parte per milione [7] utilizzando un buon metodo di filtraggio *in situ* (utile se la riserva di idrogeno non è direttamente collegata allo strumento). Le eventuali impurità presenti nel sistema dovute all'ingresso di aria nelle procedure di caricamento del campione tendono esse stesse ad assorbire il gas, perturbando la misura, o possono interagire con la superficie del campione impedendo la dissociazione dell'idrogeno molecolare e, nel caso di campioni particolarmente delicati, danneggiarli irreparabilmente. Per ovviare a questo problema occorre che il sistema sia escluso il più possibile dal contatto con l'aria e che venga definita una procedura di purificazione utilizzando gas inerti come l'argon.

I volumi interni dell'apparato

Poiché il metodo Sievert si basa sulla misura di variazioni di pressione del gas di idrogeno in un volume fissato per determinare la quantità di idrogeno assorbito o desorbito da un campione, occorre che il volume di un apparato volumetrico sia di dimensioni adeguate perché sia possibile la loro rilevazione. Inoltre il volume dell'apparato deve essere sufficientemente grande perché la variazione di pressione dovuto ad assorbimento o desorbimento di idrogeno non sia tale da bloccare il processo prima del raggiungimento della completa idrogenazione o deidrogenazione del campione se si desidera effettuare una misura della cinetica del desorbimento.

Si può intervenire riguardo a questo problema in parte dotandosi di un sensore di pressione di alta qualità, scegliendo dei campioni di dimensioni tali

da rendere misurabile la variazione di pressione dovuta all'assorbimento (o desorbimento) di idrogeno oppure riducendo i volumi del sistema in modo da poter analizzare campioni più piccoli. Sicuramente l'alternativa che permette la più ampia versatilità dello strumento è l'impiego di un volume di sistema variabile (con la possibilità di escludere volumi calibrati) a seconda delle dimensioni del campione da caratterizzare e delle sue proprietà.

La storia del campione

La storia dei trattamenti a cui è stato sottoposto il campione e le condizioni in cui è stato preparato sono importanti elementi che possono minare non solo l'accuratezza della misura, ma soprattutto la sua validità. La rilevanza di questa problematica può variare molto a seconda del materiale. Un esempio chiarificante è quello degli assorbenti microporosi che devono essere correttamente degassati prima di poter essere sottoposti ad analisi. [5]

Il problema delle perdite di tenuta di pressione

La prevenzione di significative perdite di pressione da parte strumento è fondamentale per evitare errori di misura grossolani. La scelta delle giunture, dei tubi e delle valvole con cui realizzare il sistema deve essere fatta dunque considerando i loro limiti operativi di pressione e temperatura. Inoltre occorrerà stabilire una procedura per la verifica della presenza di eventuali perdite dovute a un non corretto assemblaggio del sistema in fase di caricamento del campione.

Capitolo 4

Realizzazione dell'apparato HSA

In questa sezione verrà data una descrizione dell'apparato Sievert HSA (*Hydrogen Sorption Analyzer*) ponendo in evidenza le precauzioni e le misure di ottimizzazione prese in fase di progettazione del sistema.

Una rappresentazione schematica dell'apparato è mostrata in Figura 4.1.

4.1 Volume Calibrato

Essenzialmente il volume interno dello strumento può essere suddiviso in tre parti: un volume calibrato, un volume di espansione e la camera porta-campione.

Il volume calibrato V_C consiste di un cilindro, di volume pari a 50 cm^3 , e dall'insieme delle giunzioni che costituiscono il sistema delimitato dalle tre valvole pneumatiche PV1, PV2 e PV3. Perché il sistema sia il più versatile possibile il cilindro calibrato di cui sopra è stato reso escludibile dal sistema per mezzo della chiusura della valvola manuale RV (*Reservoir Valve*), come mostrato in Figura 4.1.

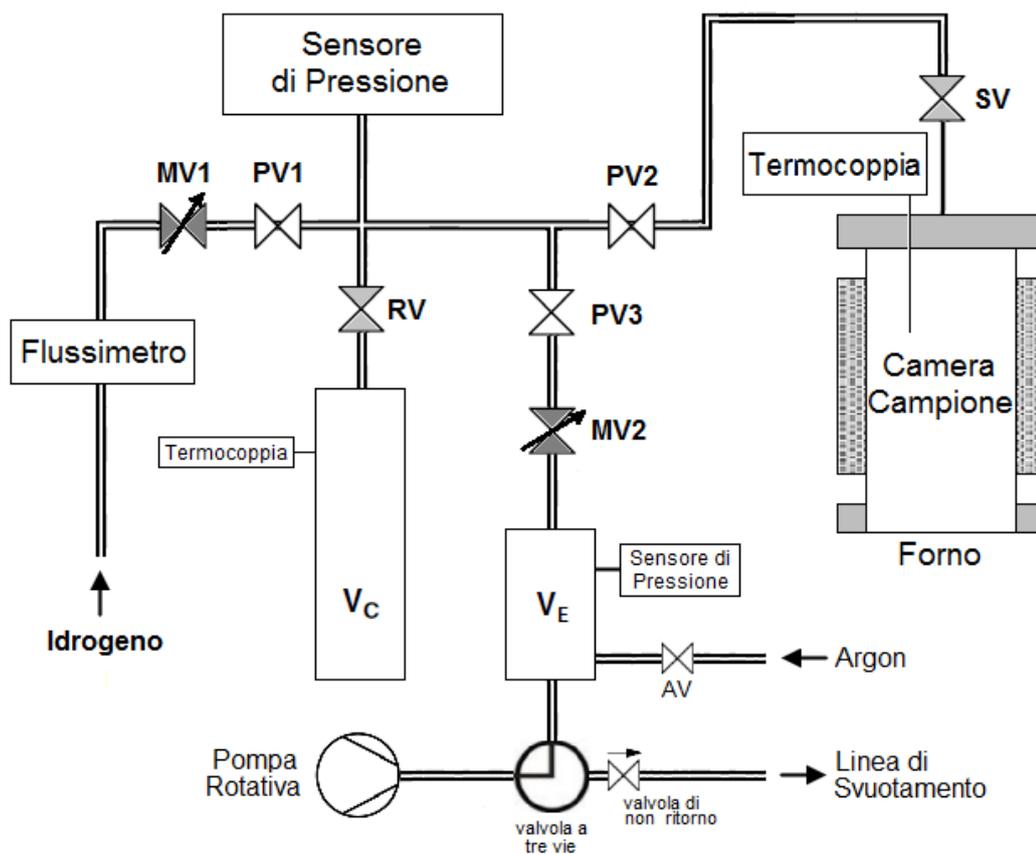


Figura 4.1: Schema dell'apparato Sievert HSA assemblato. V_C è un cilindro volume noto ; $MV1$ e $MV2$ sono valvole di regolazione di flusso; RV e SV sono valvole manuali; $PV1$, $PV2$ e $PV3$ sono valvole pneumatiche, AV è una valvola a solenoide a due vie.

Si vuole ora fare qualche ulteriore considerazione sulle motivazioni che hanno guidato la progettazione di questa parte dell'apparato.

In questo senso si consideri un apparato Sievert standard. Utilizzando la legge dei gas perfetti e supponendo che l'errore sulla misura del volume calibrato sia trascurabile è possibile, nota l'incertezza sulla misura della pressione, valutare la minima massa di idrogeno misurabile in caso di un assorbimento o desorbimento da parte del campione.

Supponendo che volume di calibrazione di totale sia pari a 10 cm^3 e che il sensore di pressione abbia una incertezza sulla misura eseguita pari all'1% del valore letto, si trova che la più piccola massa di idrogeno misurabile dall'apparato ipotizzato (a temperatura ambiente e a pressione pari 10 bar) è approssimativamente $90 \mu\text{g}$ [8].

Questo esempio ribadisce dunque, in maniera quantitativa, un concetto di cui si era già discusso in Sezione 3.3. Il valore trovato infatti ci permette di stabilire un limite inferiore per la massa del campione da analizzare utilizzando un apparato il cui valore del volume di calibrazione è fissato. Nell'esempio che abbiamo fatto in questa sezione, un minimo valore di massa misurabile di $90 \mu\text{g}$ si traduce, per un campione di massa 10 mg, in una incertezza pari allo 0.8 wt% (cioè allo 0.8% della massa del campione). Nell'analisi di un campione di magnesio bulk, per il quale la ratio di immagazzinamento dell'idrogeno è genericamente superiore al 7 wt%, questo errore è molto grande ma ancora permette di seguire bene l'andamento del processo. Ovviamente per un campione di massa pari a 1 mg un simile apparato non sarebbe possibile misurare le proprietà di stoccaggio del campione.

Per questo motivo è stata introdotta la valvola manuale RV. Escludendo il volume V_C del cilindro calibrato è possibile ridurre il volume di calibrazione del sistema e analizzare anche campioni di masse più ridotte.

Non bisogna essere però tentati dalla possibilità di escludere V_C anche per campioni di massa molto grande. In tal caso infatti la variazione di pressione prodotta dai fenomeni di assorbimento o desorbimento di idrogeno da parte del materiale potrebbe indurre una variazione di pressione del gas nel sistema talmente grande da bloccare il processo stesso prima che sia avvenuta

la trasformazione da *fase- α* a idruro (o viceversa).

Il volume di calibrazione è stato isolato termicamente con accortezza perché le misure effettuate non risentano di eventuali sbalzi di temperatura nell'ambiente di laboratorio. Inoltre la sua temperatura è monitorata da una termocoppia per tutta la durata della presa dati. Una miglioria da apportare al sistema potrebbe essere l'implementazione di un impianto di termostatazione che mantenga il volume di calibrazione, immerso in acqua, a temperatura costante.

4.2 Volume di Espansione

Il polmone di espansione viene utilizzato durante la fase di evacuazione del gas dal sistema, a cui può essere connesso aprendo la valvola PV3.

Quando non è necessaria questa operazione il volume di espansione è connesso a una pompa rotativa ed è tenuto in vuoto dinamico.

Nel momento in cui debba essere ridotta la pressione dell'idrogeno nel sistema, una valvola a tre vie interrompe la connessione tra la il polmone e la pompa rotativa (che viene anche spenta automaticamente via software, vedi sezione 4.9) e lo pone in comunicazione con la linea di aspirazione (*exhaust line*). In questa maniera il gas si espande nel polmone. In seguito la camera del campione viene nuovamente isolata dal volume di espansione chiudendo la valvola PV3, e aprendo la valvola AR che permette l'ingresso di argon nel volume di espansione. In questa maniera si ottiene una miscela di argon e idrogeno.

La linea di aspirazione è semplicemente un tubo con una valvola di non-ritorno calibrata sulla pressione ambiente. Il gas viene rilasciato attraverso la linea di aspirazione solo se la pressione nel volume di espansione è maggiore della pressione ambiente. Infine la miscela H_2/Ar viene evacuata dalla pompa rotativa in condizioni di sicurezza e il polmone viene riportato in condizioni di vuoto.

4.3 L'ambiente del campione

Nel corso dei precedenti capitoli abbiamo più volte posto l'attenzione sulla necessità di ridurre al minimo i volumi del sistema differenti da quello del cilindro calibrato escludibile mediante la valvola RS in modo da rendere possibile l'analisi anche di campioni di massa ridotta.

In quest'ottica è opportuno procedere alla realizzazione della connessione tra la valvola manuale SV (che esclude la camera del campione dal resto del sistema) e la valvola PV2 utilizzando un tubo capillare. Questo risolverebbe in parte anche il problema del gradiente termico che si viene a stabilirsi nel gas del tubo per effetto di una eventuale, ed elevata, differenza di temperatura tra la camera del campione e il volume di calibrazione (si veda la Sezione 3.3).

Per quanto riguarda la realizzazione della camera porta campione si faccia riferimento alle Figure 4.3-4.3. Le componenti della camera del campione sono tutte realizzate dalle industrie Swagelok [9].



Figura 4.2: Schema delle parti che compongono la camera porta-campione. Da sinistra: Gland, Female Nut, Gasket con filtro, Body, Gasket, Female Cap. Componenti Swagelok. [9].

La scelta di utilizzare queste particolari componenti è dovuta alla necessità di avere componenti che permettano di lavorare in condizioni di alta pressione e alta temperatura senza che si danneggino. Inoltre il prodotto deve essere di alta precisione perchè non vi siano perdite di gas che lo strumento interpreterebbe come assorbimenti. Tutte le componenti scelte per la realizzazione della camera sono in acciaio inossidabile e le loro filettature sono rivestite in argento che agisce come lubrificante.

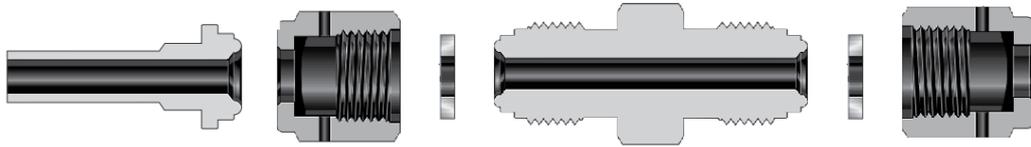


Figura 4.3: Struttura interna delle componenti Swagelok della camera porta-campione. [9]

Tra il *body* e il *female nut/cap* è inserito un *gasket*. Questo sottile anello, di nickel o acciaio inossidabile, è la componente che garantisce la tenuta del vuoto. Inserendolo come indicato in Figura 4.3 e avvitando strette tra loro le parti adiacenti il *gasket* si deforma impedendo fughe di gas (questo elemento deve essere sostituito ogni volta che le parti adiacenti vengono separate). Il *gasket* posto tra il *body* e il *female nut* è dotato di un filtro, diversamente dall'altro. Questa precauzione è stata presa per evitare che parte del campione venga dispersa nel sistema.

All'interno della camera porta-campione appena descritta è inserito il porta-campione vero e proprio, un cilindretto di acciaio inossidabile (che indicheremo come *Sample Holder*, o SH, vedi Figura 4.4).

La camera è saldata a un tubo di acciaio inossidabile dal diametro di 1/4" che la collega alla valvola manuale SV (vedi Figura 4.1). All'esterno della camera si trova una termocoppia che è connessa a un display che indica la temperatura a cui si trova il campione caricato nella camera e comunica con un pc tramite una porta seriale.



Figura 4.4: Camera porta-campione. A sinistra, dettaglio della camera aperta e cilindro porta-campione SH. A destra, camera montata all'apparato HSA.



Figura 4.5: Sensore di pressione principale.

4.4 Sensori di Pressione

Il sensore di pressione principale è un *MKS baratron* ed è installato nel volume calibrato (vedi Figura 4.5).

L'errore dello strumento su ogni misura è pari allo 0,1% del dato prelevato su un intervallo di quattro ordini di grandezza.

Questo sensore ha la funzione di misurare la pressione nel volume calibrato che, nel caso in cui la valvola PV2 sia aperta, coincide con la pressione nella camera del campione. Le misure effettuate da questo sensore sono quindi quelle da cui verranno ricavate i dati riguardanti la percentuale di idrogeno assorbito in rapporto al peso del campione (wt%).

Il sensore per questo tipo di funzione è stato scelto di alta qualità in modo da ridurre l'incertezza sulla massa di idrogeno misurabile (si faccia riferimento all'esempio riportato in Sezione 4.1).

Un secondo sensore di pressione è stato installato sul volume di espansione in modo da mantenerlo a una pressione inferiore a 0,5 bar secondo la procedura descritta in Sezione 4.2.

4.5 Valvole di regolazione

Le due valvole di regolazione di flusso MV1 e MV2 installate nel sistema HSA (vedi Figura 4.1) servono, rispettivamente, per aggiustare il flusso di idrogeno in ingresso al sistema e quello di gas in uscita dal sistema.

La regolazione di tali valvole può influire sulla modalità in cui viene svolto l'esperimento. Il controllo del flusso in ingresso tramite le valvole di regolazione, ad esempio, permette di ottenere brusche variazioni di pressione o, viceversa, di raggiungere in maniera graduale, e più precisa, la pressione alla quale si desidera portare il gas all'interno del sistema.

4.6 Flussimetro di massa

Tra la fornitura di idrogeno da immettere nel sistema e le valvole che ne consentono l'immissione nel sistema è stato posto un flussimetro El-Flow prodotto dalla Bronkhorst, un modello calibrato per l'idrogeno (vedi Figura 4.6).



Figura 4.6: Dettaglio del flussimetro e della valvola metrica MV1.

Questo strumento è utilizzato principalmente per la procedura di calibrazione del sistema discussa in maniera dettagliata nella Sezione 5.2.

4.7 Valvole pneumatiche

Il sistema è dotato di tre pneumatiche (PV1, PV2 e PV3) come mostrato in Figura 4.7. Queste valvole possono lavorare fino a una pressione di 240 bar, hanno una pressione di attivazione pari a 6 bar e ognuna è attivata da una elettrovalvola.

Le valvole PV1 e PV3 mettono in comunicazione il volume di calibrazione dello strumento con, rispettivamente, la linea di ingresso e la linea di uscita dell'idrogeno dl sistema (vedi Figura 4.1). Il software di controllo dello strumento è stato realizzato in modo tale che queste due valvole non siano contemporaneamente aperte in modo da evitare che la riserva di idrogeono e

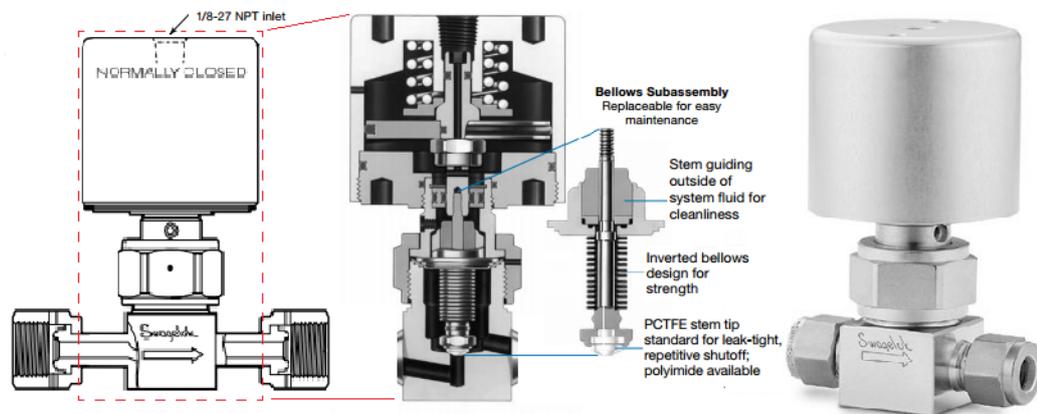


Figura 4.7: Valvole pneumatiche. Al centro, dettaglio dell'interno. [9]

la pompa rotativa siano in connessione.

La valvola pneumatica PV2 mette in comunicazione il volume di calibrazione con la camera porta-campione.

Come precedentemente anticipato nella Sezione 4.2, il sistema è dotato anche di una valvola a solenoide a tre vie, che connette il volume di espansione alla linea di aspirazione o alla pompa rotativa, e di una valvola a solenoide a due vie che controlla l'immissione di argon nel volume di espansione.

4.8 Forno

Il forno in cui viene inserita la camera porta-campione è di tipo cilindrico con una resistenza avvolta attorno e materiale isolante. Una termocoppia immersa nel corpo del forno lo connette a un regolatore di temperatura che gestisce il riscaldamento elettrico del forno portandolo fino a un massimo di 500 °C.

4.9 Software

Il software di controllo dello strumento è stato realizzato utilizzando Lab-view. In Figura 4.8 è mostrata la finestra principale del programma.

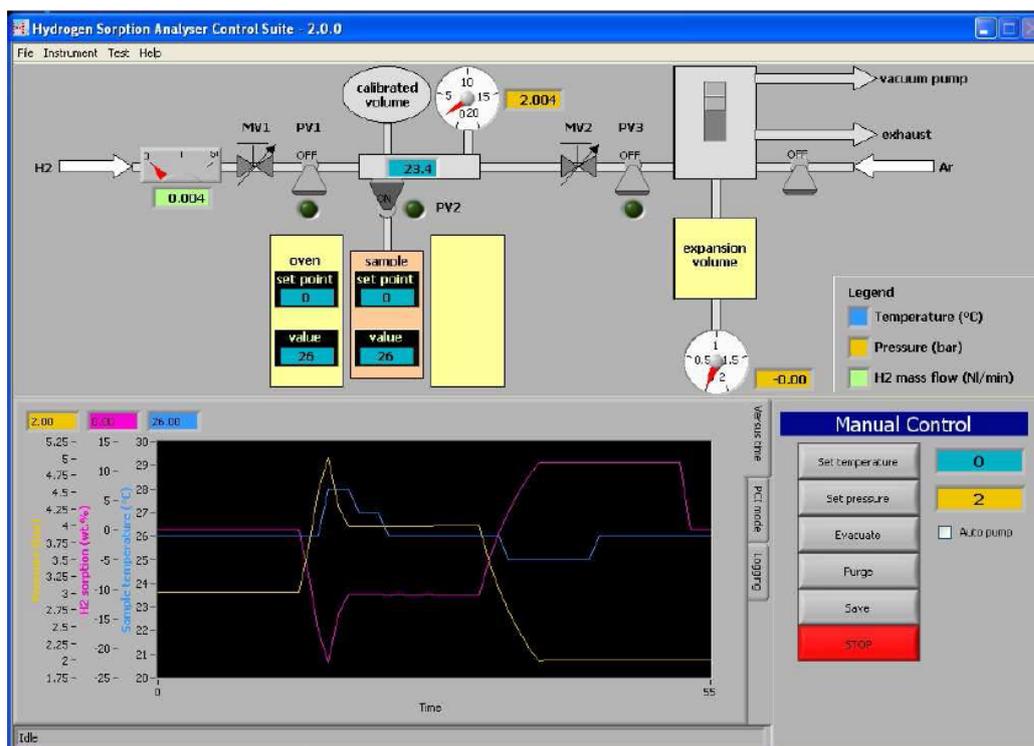


Figura 4.8: Software di controllo HSA. Finestra principale.

Il software permette di interagire direttamente con il sistema (*Manual Control mode*), aprendo o chiudendo le valvole pneumatiche PV1, PV2, PV3 e la valvola a due vie AV per l'ingresso dell'argon o impostando il valore di pressione temperatura come desiderato. Inoltre all'utente è consentito di attivare via software una procedura di evacuazione (comando: *evacuate*) del sistema (automatizzando il procedimento già descritto in Sezione 4.2), di purificare il sistema utilizzando argon (comando: *purge*) e di avviare il salvataggio dati in un file di testo (comando: *save*; il salvataggio è interrompibile premendo nuovamente il medesimo bottone su cui sarà comparsa la scritta: *stop save*). Il software permette altresì di avviare procedure automatizzate di calibra-

zione dei volumi e del sistema (vedi ?? per maggiori dettagli) e di avviare anche misure automatizzate, specificandone gli step da seguire attraverso le funzioni *Cycle Manager* e *Test Manager* del menù a tendina *Test* posto in alto nella schermata.

Nella parte inferiore della schermata si trova un pannello grafico diviso in tre schede. La prima, denominata *Versus Time*, mostra l'andamento temporale di temperatura, pressione e assorbimento di idrogeno (calcolato in %wt una volta che il peso e le informazioni sul campione siano state rese note al software mediante la funzione *Sample data* nel menù *Test*). La seconda, o *PCI mode*, mostra i dati di un segmento di PCT in un grafico che ha come ascisse la percentuale di idrogeno assorbito in rapporto alla massa del campione e come ordinate la pressione del sistema. La terza scheda, *Logging*, compila una lista delle azioni portate avanti automaticamente dal programma che può essere salvata.

Calibrazione di Sistema

La calibrazione di sistema è una procedura automatizzata che vuole determinare la corrispondenza tra la pressione e il contenuto di H₂ nel sistema in funzione della temperatura del campione.

Questa è una operazione essenziale perché il software sia in grado di fornire correttamente il dato riguardante la percentuale di idrogeno assorbito o desorbito rispetto alla massa del campione.

Calibrazione della Temperatura

La calibrazione della temperatura è un processo necessario, e non automatizzato, con lo scopo di stabilire la corrispondenza tra le temperature del campione e del forno che possono differire anche a causa di una dipendenza dalla temperatura dell'ambiente in cui si trova l'apparato HSA. Per effettuare una calibrazione della temperatura occorre semplicemente impostare la temperatura del forno e registrare questa e la corrispondente temperatura raggiunta dal campione in un intervallo di temperature che corrisponda al *range* in cui l'apparato verrà utilizzato.

Nelle analisi del campione gestite in maniera automatica dal software questa procedura serve perché il software non rimanga in attesa del raggiungimento una temperatura del campione non ottenibile a motivo dell'insufficiente temperatura a cui si trova il forno prima di procedere allo *step* successivo dell'analisi. Il software tollera una discrepanza di 2 °C.

Capitolo 5

Isoterme P-C

5.1 Isoterme P-C

Per determinare una curva di pressione-composizione-temperatura, o isoterma P-C, di un campione usando il metodo volumetrico bisogna conoscerne la massa, la cui scelta, come è stato più volte affermato, dipende dal del volume del sistema.

Una volta misurata la massa del campione, esso viene inserito all'interno della apposita camera dell'apparato HSA. Per i campioni più delicati e a rischio di ossidazione o di danneggiamento se esposti all'aria, è utile che il campione sia caricato nell'apparato lavorando in atmosfera di argon (il volume V_{SH} , assieme alla valvola SV, è infatti separabile dall'apparato HSA in modo da poter operare anche all'interno di una all'interno di una una *glovebox*) ed effettuare, ripetendolo alcune volte, un ciclo purificazione del sistema immettendovi argon ed evacuandolo successivamente. È buona norma operare anche un test di tenuta del vuoto del sistema e di assenza di fughe di idrogeno (semplicemente verificando che la pressione del gas stabilita nel sistema non vari nel tempo) affinché non siano da attribuire ad esse misure, rispettivamente, di presunti assorbimenti o desorbimenti di idrogeno.

Per semplicità di trattazione, di seguito si farà riferimento a una semplificazione dell'apparato *HSA*, rappresentata in Figura 5.1, in cui il volume

totale del sistema (V_{sys}) viene partizionato in due volumi separabili dalla chiusura della valvola SV: uno dei due volumi, a cui ci si riferirà come V_{SH} , corrisponde a quello della camera del campione; l'altro, a cui ci si riferirà come V_{CXT} , è dato la somma del volume del cilindro calibrato (V_C), del volume della *croce* compresa tra le valvole PV1, PV2, PV3 e RV (V_X) e del volume del tubo capillare compreso tra PV2 e SV (V_T).

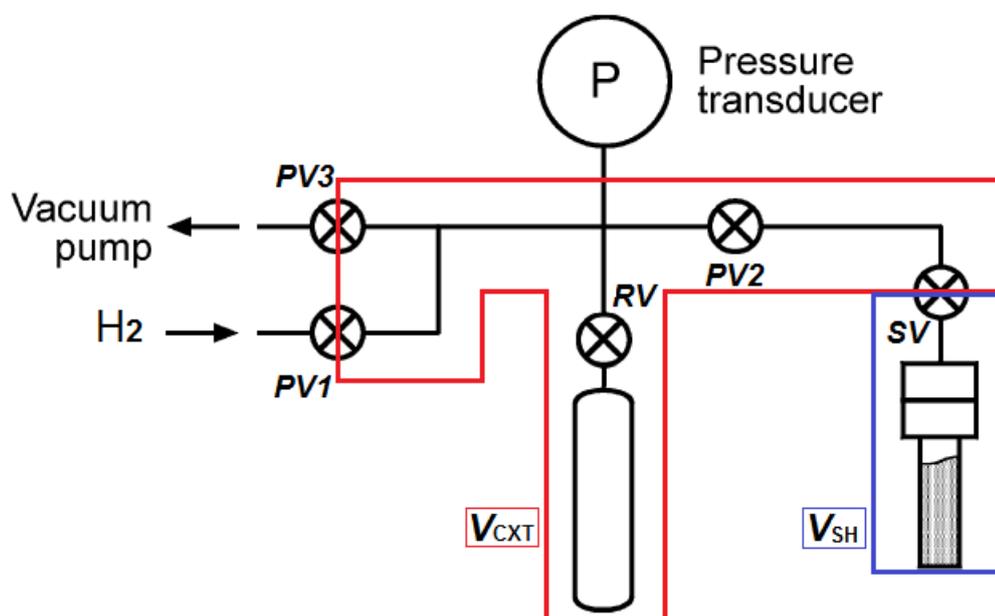


Figura 5.1: Una schematizzazione di HSA.

La procedura per la determinazione di una isoterma PCT di assorbimento inizia con l'evacuazione della camera contenente il campione. Una volta che il campione abbia raggiunto la temperatura T_{SH} alla quale si desidera operare la prova e sia in equilibrio termico, l'isoterma pressione-composizione è ottenuta dalla ripetizione di una sequenza di cicli di assorbimento a pressioni progressivamente crescenti.

Il k -esimo ciclo di assorbimento può essere descritto come di seguito. Quando la valvola SV è aperta il sistema si trova in equilibrio alla pressione con la quale è terminato il ciclo precedente $P_{sys}^{(k-1)}$. Chiusa la valvola, in modo tale che la pressione $P_{sys}^{(k-1)}$ sia la pressione di idrogeno in V_{SH} (cioè

che $P_{SH}^{(k)} = P_{sys}^{(k-1)}$, il volume V_{CXT} è portato a una pressione maggiore, $P_{CXT}^{(k)}$ (trattandosi di un assorbimento). Ricordando che V_{CXT} si trova alla temperatura T_{CXT} che, in generale, è diversa da T_{SH} , il numero di moli di idrogeno inizialmente presenti nel sistema sarà dato dalla:

$$n_{ini}^{(k)} = \frac{P_{CXT}^{(k)}}{RT_{CXT}} V_{CXT} + \frac{P_{sys}^{(k-1)}}{RT_{SH}} \left(V_{SH} - \frac{M_{sample}}{\rho_{sample}} \right) \quad (5.1)$$

dove M_{sample} è la massa del campione, ρ_{sample} è la sua densità volumetrica e il loro rapporto tiene conto del volume effettivamente occupato dal campione (si faccia riferimento alla Sezione 5.2 per un modo alternativo in cui tenere conto di questo termine).

Quando, dopo la riapertura della valvola SV, sarà raggiunto nuovamente l'equilibrio alla pressione $P_{sys}^{(k)}$ il numero di moli di idrogeno presenti nel sistema in fase gassosa sarà pari a:

$$n_{fin}^{(k)} = \frac{P_{sys}^{(k)}}{RT_{CXT}} V_{CXT} + \frac{P_{sys}^{(k)}}{RT_{SH}} \left(V_{SH} - \frac{M_{sample}}{\rho_{sample}} \right) \quad (5.2)$$

Il numero di moli di H_2 assorbite dal campione nel k -esimo ciclo è:

$$n_{abs}^k = n_{ini}^{(k)} - n_{fin}^{(k)} \quad (5.3)$$

La quantità di idrogeno assorbito rispetto alla massa del campione (in wt.%) al k -esimo ciclo quindi è:

$$c_H^k = \sum_{k=1}^k \frac{2 n_{abs}^k m_H}{M_{sample}} \quad (5.4)$$

e le coppie $(c_H^k(T_{SH}), P_{sys}^{(k)}(T_{SH}))$ sono i punti della isoterma pressione-composizione.

In maniera sostanzialmente analoga si procede per la determinazione di una PCT di desorbimento. Perché il campione non inizi a desorbire prima dell'inizio dei cicli di desorbimento occorre però che la pressione all'interno della camera del campione sia maggiore della presunta pressione di *plateau* (si veda la Sezione 2.1).

Nel procedimento seguito in questa sezione si è supposto che le pressioni fossero tali da rendere possibile utilizzare l'equazione dei gas perfetti come equazione di stato. Se le pressioni fossero superiori a 50 bar, questo non sarebbe possibile e occorrerebbe introdurre termini correttivi [13].

5.2 Calibrazione dei Volumi

Per il calcolo della quantità di idrogeno assorbita dal campione che è stato proposto nella Sezione 5.1 è necessario essere a conoscenza del volume di V_{CXT} e V_{SH} .

La calibrazione del sistema è pertanto uno dei punti chiave per il funzionamento di un apparato volumetrico del tipo Sievert.

In letteratura si trovano svariati approcci alla soluzione di questo problema. Ne proponiamo uno, come esempio, qui di seguito. Questa procedura consiste nell'espansione, aprendo le valvole PV2 e PV3, di un gas tra la riserva di volume (V_C in Figura 4.1) e la camera del campione, prima vuoto e poi contenente un oggetto di volume calibrato, come un cilindro di rame. La determinazione del volume totale del sistema è effettuabile per comparazione dei dati delle due espansioni del gas. Questo metodo, a motivo dell'incertezza sulla densità del rame e delle deformazioni superficiali del cilindro, non permette di stimare correttamente la incertezza da associare il volume.

Una procedura automatica avviata dal software per la calibrazione del volume dell'apparato HSA fa utilizzo del Flussimetro (vedi Sezione 4.6) per la misura del volume V_{CX} .

Impostata nella linea che fornisce idrogeno al sistema una pressione tale per cui il flussimetro non sia in saturazione e ridotto il suo flusso con la chiusura la valvola metrica MV1 (Figura 4.1), viene aperta la valvola PV1 che permette all'idrogeno di fluire nel sistema (precedentemente contenente idrogeno a una pressione P_0) fino a che non si trovi alla medesima pressione P_{fin} della linea

di ingresso. Il flusso del gas Φ fornito dallo strumento è espresso in unità di volume in condizioni di riferimento normali, cioè in NI/min, dove NI è un normal litro. Un normal litro corrisponde alla massa fisica di gas che occuperebbe un volume di un litro in condizioni normali ossia, secondo la convenzione "europea", alla temperatura di 0°C e alla pressione di 1.013 bar. Calcolato l'integrale del flusso in un intervallo di tempo:

$$V_N = \int_t^{t+\Delta t} \Phi(t') dt' \quad (5.5)$$

si può ricavare il numero di moli di gas che sono entrate nel sistema:

$$\Delta n_{in,H_2} = \frac{P_N V_N}{R T_N}, \quad T_N = 273,15\text{K}, \quad P_N = 1.013\text{bar}, \quad (5.6)$$

$$R = 0.083144721 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

e, infine, conoscendo la variazione di pressione all'interno di V_{CX} posto alla temperatura T_{CX} prodotta dall'ingresso di un noto numero di moli di gas totali contenute nel sistema, si può risalire al volume:

$$V_{CX} = \frac{\Delta n_{in,H_2} R T_{CX}}{P_{fin} - P_0} = \frac{P_N}{T_N} T_{CX} \frac{V_N}{\Delta P} \quad (5.7)$$

Per determinare il volume V_{SH} della camera del campione sarà poi sufficiente misurare la variazione di pressione subita dal gas inizialmente in V_{CX} e poi lasciato libero di espandersi nella camera del campione (precedentemente evacuata) aprendo la valvola PV3.

Sono state effettuate diverse prove variando l'intervallo di tempo sul quale integrare il flusso ottenendo:

$$V_{CX} = (67 \pm 4) \text{ cm}^3$$

La grande incertezza sulla misura del volume utilizzando il metodo del flussimetro è dovuta all'ottenimento di risultati molto differenti tra loro variando l'intervallo temporale di integrazione del flusso.

Per ottenere un risultato affetto da una minore incertezza si ha seguito anche un diverso procedimento. Si è misurato il volume della parte di apparato che in Figura 5.1 è indicato come V_C (formato dal cilindro graduato, dalla valvola RV e dai tubi che li connettono) pesandolo con una bilancia prima e dopo averlo riempito con acqua distillata. Una volta noto il volume V_C si è proceduto alla determinazione del volume di ogni altra parte del sistema procedendo per espansioni libere successive negli altri volumi V_{CX} e V_{CXT} (precedentemente evacuati) di HSA.

V_C	$(51.2 \pm 0.1) \text{ cm}^3$
V_{CX}	$(69.4 \pm 0.2) \text{ cm}^3$
V_{CXT}	$(98.7 \pm 0.2) \text{ cm}^3$
V_{SH}	$(11.70 \pm 0.04) \text{ cm}^3$
V_{sys}	$(110.4 \pm 0.2) \text{ cm}^3$

Tabella 5.1: Calibrazione volumi HSA.

Nella determinazione del volume della camera del campione si è scelto di operare una calibrazione che tenesse conto anche del volume occupato dal campione in modo da non dovere introdurre il termine correttivo $\frac{M_{sample}}{\rho_{sample}}$ nelle equazioni (5.1) e (5.2). Dopo aver posto la camera del campione a una pressione nota e avere evacuato il volume V_{CXT} si è aperta la valvola SV permettendo l'espansione libera del gas. Noto il V_{CXT} è possibile quindi determinare V_{SH} . Utilizzando questo metodo occorre che la pressione di idrogeno nella camera nel campione sia tale rimanere sempre al di sopra (o al di sotto) della pressione di desorbimento del campione, anche dopo l'apertura della valvola SV. In Tabella 5.1 sono riportati i risultati ottenuti.

5.3 PCT per il sistema MgH_2

In questa sezione saranno esposti i risultati ottenuti per la PCT effettuata per un campione di idruro di magnesio (MgH_2) commerciale prodotto dalla ditta Goldschmidt.

Una volta caricato il campione nell'apparato è stato evacuato il sistema e, dopo aver operato i test di tenuta della pressone, il campione è stato portato alla temperatura di $384^\circ C$.

È stata infine avviata una procedura di analisi automatica via software. Il software si occupa di stabilire una pressione all'interno dell'intero sistema e di registrare le variazioni di pressione dovute all'assorbimento o al desorbimento di idrogeno. Con un calcolo analogo a quello discusso in Sezione 5.1 è poi in grado di determinare la quantità di idrogeno assorbito dal campione una volta raggiunta la pressione di equilibrio.

I risulti dell'analisi sono riportati in Figura 5.2.

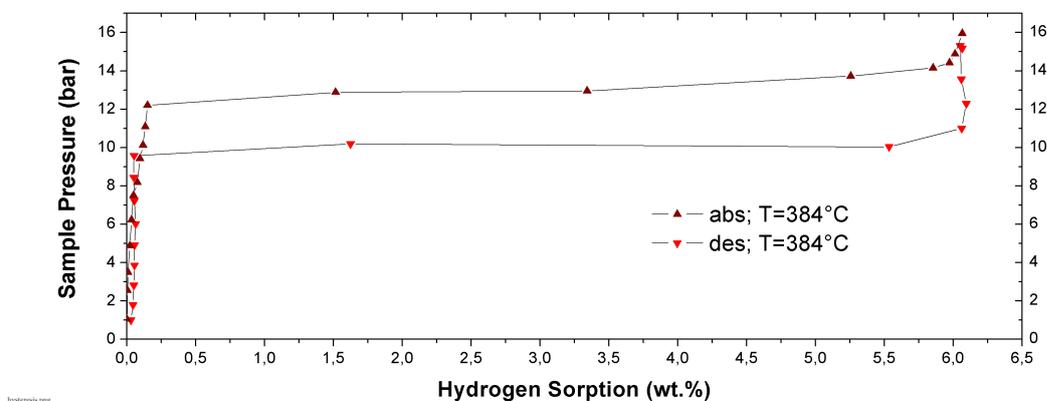


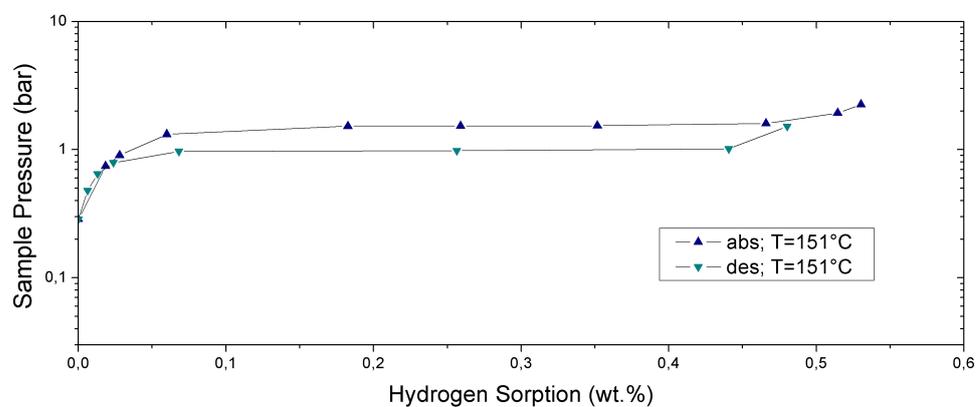
Figura 5.2: Isotherme P-C di assorbimento e desorbimento a $384^\circ C$ del campione MgH_2 .

Dall'analisi, le pressioni di *plateau* di assorbimento e desorbimento per il campione alla temperatura di $384^\circ C$ sono:

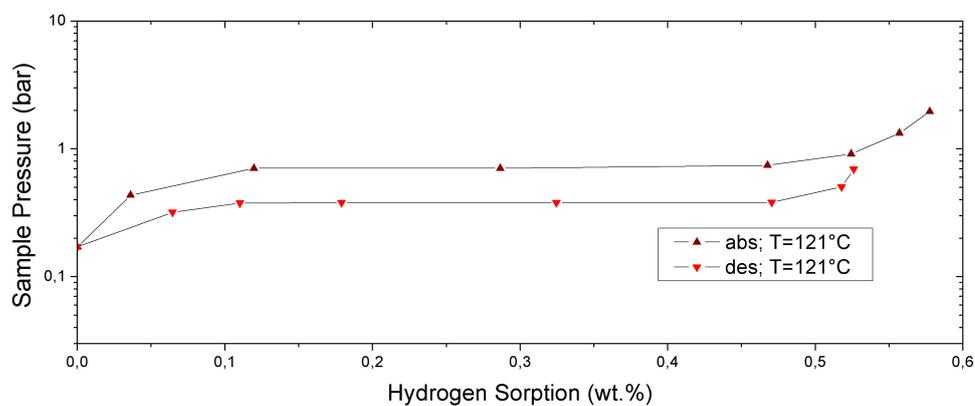
$$P_{plateau}^{Abs}(T = 384^\circ C) = (10.08 \pm 0.10) \text{ bar}$$

$$P_{plateau}^{Des}(T = 384^\circ C) = (12.28 \pm 0.05) \text{ bar}$$

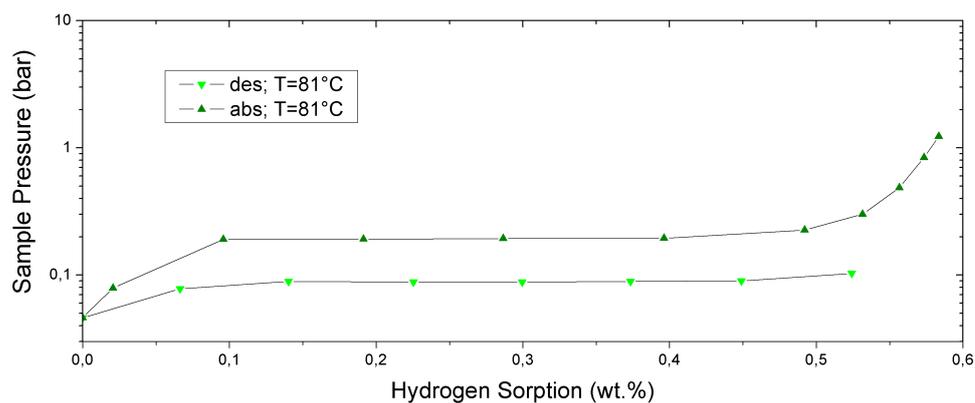
calcolati operando una media tra i valori misurati del plateau (l'incertezza associata corrisponde alla semiampiezza dell'intervallo di pressioni che comprende tali valori). Questi valori sono in buon accordo con i risultati ottenuti in letteratura [2], sebbene il campione abbia assorbito una quantità di idrogeno inferiore a quella che ci si attendeva. Questo potrebbe essere dovuto alla presenza di ossido di magnesio nel campione.



(a) Isotherme P-C di assorbimento e desorbimento a 151°C per Pd.



(b) Isotherme P-C di assorbimento e desorbimento a 121°C per Pd.



(c) Isotherme P-C di assorbimento e desorbimento a 81°C per Pd.

Figura 5.3: Isotherme P-C di assorbimento e desorbimento del campione Pd.

5.4 PCT per il sistema PdH_x

In questa sezione verranno mostrati i risultati dell'analisi PCT del campione di polvere palladio (puro 99.95%) prodotto da Goodfellow Cambridge. Il campione, di massa $M_{Pa} = 917.9$ mg, è stato caricato all'interno dell'apparato HSA. Il sistema è stato purificato, ad alta temperatura, con lavaggi di idrogeno per eliminare le impurità e, in seguito, è stata verificata l'assenza di perdite di tenuta della pressione.

Il volume della camera del campione, con il campione al suo interno, è stato calcolato come descritto in Sezione 5.2. La procedura seguita per la determinazione dei punti delle isoterme P-C è descritta in Sezione 5.2. Non è stato possibile avviare una analisi via software a motivo della rapidissima cinetica del processo di assorbimento o desorbimento del palladio: il software non è infatti in grado di raggiungere gradualmente una pressione ma procede, per qualche secondo, con una sequenza di immissioni di gas e aspirazioni in modo da raggiungere la pressione desiderata. In questi transienti si sarebbero completamente perse le informazioni riguardanti assorbimento o desorbimento di idrogeno. Per questo si è proceduto impostando manualmente una pressione nel volume V_{CXT} e in seguito aprendo la valvola SV per poi rilevare le pressioni di equilibrio.

In Figura 5.3 sono mostrate le isoterme di assorbimento e desorbimento del campione posto alle temperature di 151°C, 121°C, 81°C. L'andamento delle curve mostra, come ci si aspettava, una pressione di plateau raggiunta la quale il campione continua ad assorbire (o desorbire) idrogeno fintanto che la transizione tra *fase-α* e *fase-β* non è completata. La pressione di *plateau* di assorbimento è maggiore della pressione di *plateau* di desorbimento alla medesima temperatura, in accordo con le previsioni teoriche della Sezione 2.1 che giustificano l'isteresi ottenuta sperimentalmente.

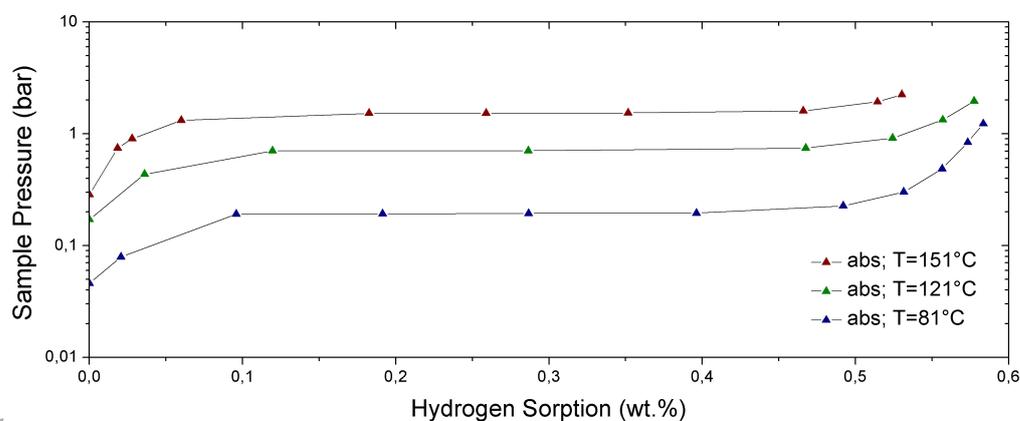


Figura 5.4: Isotherme P-C di assorbimento a 81°C, 121°C e 151°C del campione Pd.

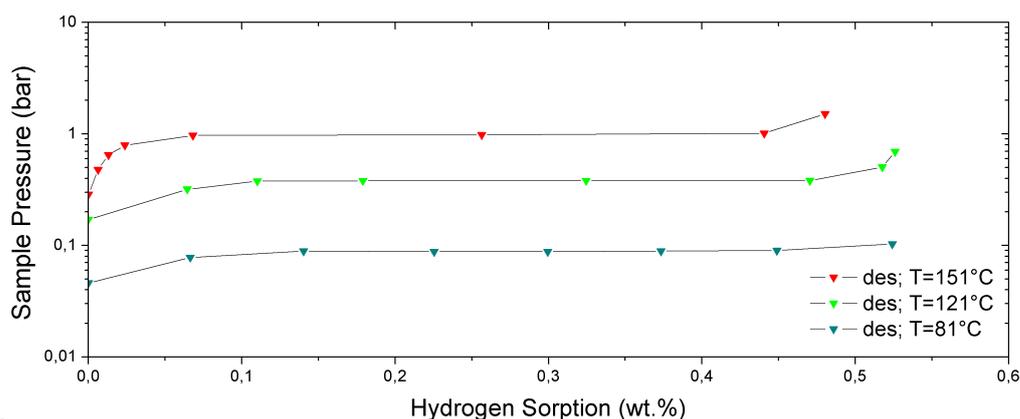


Figura 5.5: Isotherme P-C di desorbimento a 81°C, 121°C e 151°C del campione Pd.

Nelle Figure 5.4, 5.5 sono mostrate rispettivamente le isoterme P-C di assorbimento e desorbimento a differenti temperature. Si può osservare il restringimento del *plateau* di pressione l'aumento del valore della pressione di *plateau* con l'aumento della temperatura del campione. I risultati sono in buon accordo con quelli riportati in letteratura [12].

In Tabella 5.2 sono riportati i valori delle pressioni di *plateau* di assorbimento e desorbimento con le relative incertezze. Gli errori associati a questi valori corrispondono alla semiampiezza dell'intervallo delle pressioni misurate del *plateau*. Nella quarta colonna della tabella si trova un valore medio per tra le

Temperatura (°C)	$P_{plateau}^{Des}(T)$ (bar)	$P_{plateau}^{Abs}(T)$ (bar)	$\langle P_{plateau}(T) \rangle$ (bar)
151	0.980 ± 0.002	1.524 ± 0.002	1.04 ± 0.003
121	0.380 ± 0.002	0.704 ± 0.002	0.45 ± 0.004
81	0.088 ± 0.001	0.193 ± 0.001	0.11 ± 0.005

Tabella 5.2: Calibrazione volumi HSA.

pressioni di *plateau* di assorbimento e desorbimento alla stessa temperatura ottenuto operando una media geometrica tra i due, la cui incertezza associata è data dalla propagazione degli errori. A partire dai dati della quarta colonna è stato costruito il grafico di Van't Hoff di Figura 5.6.

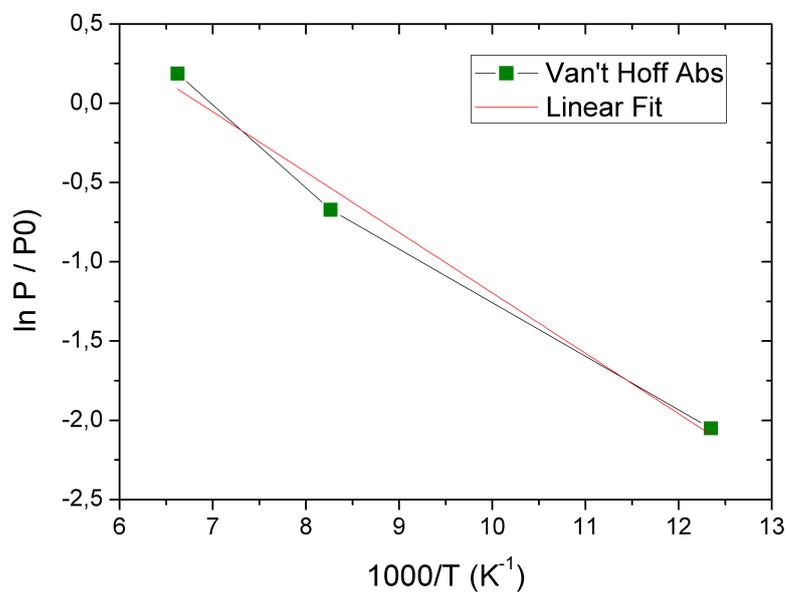


Figura 5.6: Van't Hoff plot: logaritmo del rapporto tra pressione di plateau e pressione atmosferica nella regione di coesistenza delle due fasi *alpha* e *beta* come funzione dell'inverso della temperatura.

$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
39.0 ± 0.5	92.5 ± 1.3	-37.4 ± 0.3	92.5 ± 0.8
39.0 ± 0.4	91.2 ± 0.8		
41.0 ± 0.4	97.5 ± 0.8		

Tabella 5.3: Entalpie ed entropie per le transizioni $\alpha \rightarrow \beta$ e $\beta \rightarrow \alpha$ per il palladio. Nella prima riga sono riportati i risultati di [12], nella seconda riga di [14], nella terza riga di [15].

Ricordando l'equazione di Van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \left(\frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \quad (5.8)$$

Dal *fit* lineare dei dati è possibile dunque ricavare il valore dell'entalpia e dell'entropia di formazione di PdH_x determinando l'intercetta e la pendenza della retta di regressione:

$$\frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} = -(4900 \pm 900) \text{ K} \quad \frac{\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} = (11.6 \pm 0.3)$$

Ricordando il valore della costante universale dei gas perfetti:

$$R = 8.3144621(75) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

si ottengono finalmente:

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = (40.9 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = -(97 \pm 2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

in buon accordo coi dati riportati in letteratura (Tabella 5.3).

Conclusioni

L'apparato volumetrico HSA realizzato per l'analisi dell'immagazzinamento di idrogeno nei materiali permette l'analisi di campioni di materiale anche di massa molto ridotta. È stato possibile ottenere questo risultato grazie alla riduzione dei volumi del sistema e alla possibilità di scegliere, di volta in volta, se escludere dal sistema un volume calibrato.

Sono state poi presentate alcune procedure di calibrazione dei volumi dell'apparato, necessaria per una corretta misura della quantità di idrogeno assorbita dal campione e ne sono stati presentati i risultati.

La procedura descritta nel Capitolo 5.1 permette inoltre di ottenere le informazioni per la costruzione una isoterma pressione-composizione anche di campioni con una cinetica di assorbimento (o desorbimento) molto elevata come il palladio. Questa procedura è stata pensata in maniera tale da essere implementata in un software per la gestione dell'apparato HSA.

Nel Capitolo 5.4, è stato quindi possibile determinare le pressioni di *plateau* di assorbimento e di desorbimento di idrogeno nel palladio, e i valori dell'entalpia e dell'entropia di formazione dell'idruro che sono risultati in ottimo accordo con i risultati presenti in letteratura.

Bibliografia

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature **414**, p. 353-358, (2001)
- [2] A. Varin, T. Czujiko, Z. S. Wronski - *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage* , Springer, (2009)
- [3] http://mel.gist.ac.kr/research_5.html
- [4] M. J. Wolverton, G. K. Kannarpady, A. Bhattacharyya, *A temperature differential model-based Sieverts apparatus*, Instrumentation Science and Technology **39**, p. 173-197, (2011)
- [5] D.P. Broom, P. Moretto *Accuracy in hydrogen sorption measurements*, Journal of Alloys and Compounds 446–447, p. 687–691, (2007)
- [6] R. Checchetto, G Trettel, A. Miotello, *Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids*, Measurement Science and Technology **15**, p. 127–130, (2004)
- [7] A. Policicchio et al., *Volumetric apparatus for hydrogen adsorption and diffusion measurements: Sources of systematic error and impact of their experimental resolutions*, Review of Scientific Instruments **84**, 103907, (2013)
- [8] Y. Lee, B. M. Clemens, K. J. Gross, *Novel Sieverts' type volumetric measurements of hydrogen storage properties for very small sample quantities*, Journal of Alloys ad Compounds **452**, p. 410-413, (2008)
- [9] <http://www.swagelok.com/>

- [10] M. Chiaretta, *Sistemi di distribuzione e stoccaggio di idrogeno*, Tesi di Laurea, Politecnico di Torino (2003).
- [11] http://www.mawi.tu-darmstadt.de/fm/funktionale_materialien/hydrogen_storage/index_hs_1.en.jsp
- [12] R. Lässer and K.-H. Klatt, *Solubility of hydrogen isotopes in palladium*, Physical Review B **28**, n. 2, p. 748 - 758, (1983)
- [13] , H. Hemmes, A. Driessen, R. Griessen, *Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000K*, J. Phys. C: Solid State Physics **19**, p. 3571-3585, (1986)
- [14] E. Wicke, G. H. Nernst, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, p. 224 (1964)
- [15] E. Wicke, H. Brodowsky, *Hydrogen in Metals*, Springer, Vol. 2, p. 73, (1978)

Ringraziamenti

Desidero ringraziare in maniera particolare il Dott. Luca Pasquini per il tempo che ha dedicato per aiutarmi, dandomi preziosi consigli, durante la realizzazione del presente progetto.

Un ringraziamento va a tutte le persone che, in questo periodo, mi sono state vicine con tanto affetto e calore incoraggiandomi anche (ma non solo) nello studio e nella preparazione di questo lavoro, Fabiola, Erika, Martina, Davide, Luca, Enrico e la sua famiglia.

Voglio ringraziare anche i miei compagni di corso e di laboratorio con i quali ho potuto collaborare, aiutandoci vicendevolmente.

Infine, ma non ultimi per importanza, voglio ringraziare tutta la mia famiglia che mi ha reso possibile essere qui, oggi, a presentare questa tesi non facendomi mai mancare mai il suo sostegno.