

Università degli Studi di Roma "La Sapienza"

Domanda di finanziamento ricerca di Ateneo
Anno 2006 - prot. C26A06AZS5

1. Dati Generali

1.1 Durata della ricerca

24 mesi

1.2 Responsabile della ricerca

CANTELLI
(cognome)

Rosario
(nome)

Prof. Ordinario
(qualifica)

03/12/1940
(data di nascita)

SCIENZE MATEMATICHE FISICHE e NATURALI
(facoltà)

(dip/istit)

(indirizzo)

06/49914388
(telefono)

06/49914388
(fax)

Rosario.Cantelli@roma1.infn.it
(e-mail)

1.4 Titolo della ricerca

Immagazzinamento dell'idrogeno nei solidi: nuovi assorbitori

2. Informazione sull'attività di ricerca

2.1 Parole chiave

1. IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO
2. NUOVI ASSORBITORI
3. DIFETTI STRUTTURALI
4. TRANSIZIONI DI FASE
5. CATALIZZATORE

2.2 Ambito della ricerca

Interistituto/Interdipartimento

Continuazione

Interfacoltà

2.4 Componenti il gruppo di ricerca (escluso il responsabile)

Personale docente dell'Ateneo

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Facoltà	Ist./Dip.
1.	SCROSATI	Bruno	PO	SCIENZE MATEMATICHE FISICHE e NATURALI	DIP. CHIMICA
2.	TREQUATRINI	Francesco	RU	INGEGNERIA	DIP. FISICA

Altro personale dell'Università di Roma "La Sapienza"

In questo spazio non inserire personale docente e tecnici laureati dell'Ateneo

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Facoltà	Ist./Dip.	Note
1.	NAVARRA	MARIA ASSUNTA	Dottorando			

Personale di altre Università/Istituzioni

n°	Cognome	Nome	Qualifica	Università/Istituzione	Ist./Dip.	Note
1.	PALUMBO	ORIELE	Ricercatore	CNR-INFN		
2.	PAOLONE	ANNALISA	Ricercatore	CNR-INFN		

2.5 Inquadramento della ricerca proposta (in ambito nazionale ed internazionale)

L'interesse verso l'uso dell'idrogeno come vettore energetico ha avuto in tempi recenti una notevole rivivescenza motivata dalla necessità di reperire mezzi energetici alternativi e dalla necessità di abbattere l'inquinamento ambientale causato dai combustibili fossili.

Lo scopo di immagazzinare l'idrogeno è quello di rendere disponibile il fabbisogno di energia al momento della sua utilizzazione, facendolo reagire direttamente con ossigeno nei motori a combustione interna, oppure alimentando celle a combustibile destinate ad esempio ad azionare motori elettrici di veicoli o di dispositivi stazionari. Il vantaggio ecologico di utilizzare l'idrogeno, se prodotto utilizzando energie alternative rispetto ai combustibili fossili, è alquanto rilevante in quanto nella reazione con ossigeno, che è fortemente esotermica, si produce acqua e sono assenti i derivati del carbonio (CO₂, CO, etc.). Si deve però puntualizzare che insieme con H₂O vengono prodotti ossidi di azoto la cui concentrazione varia in dipendenza della temperatura alla quale la reazione avviene; precisamente, si hanno concentrazioni maggiori nei motori a combustione e praticamente trascurabili nelle celle a combustibile.

Per ciò che concerne i modi di immagazzinamento dell'idrogeno, le ricerche attualmente sono estese verso tutte le possibili direzioni. Esistono tre modi diversi per immagazzinare l'idrogeno: l'accumulo allo stato gassoso è il meno vantaggioso dal punto di vista della capacità massiva e presenta oggettivamente dei rischi a causa delle alte pressioni necessarie. Lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido è una via più seguita, ma presenta non trascurabili costi di liquefazione, di attrezzatura, e perdite per evaporazione durante l'esercizio. La terza via, l'unica percorribile in prospettiva, è il cosiddetto immagazzinamento a stato solido, che permette di utilizzare l'idrogeno precedentemente introdotto in posizione interstiziale in metalli e leghe e a concentrazioni tali da formare idruri, oppure di estrarlo, in modo reversibile, dalla decomposizione chimica di alcuni composti. Queste metodologie consentono di immagazzinare rilevanti quantità di idrogeno (pari o superiori a quella dell'idrogeno liquido) con notevoli margini di sicurezza.

Allo stato attuale le caratteristiche di questi serbatoi a stato solido in forma di polveri non sono ancora del tutto compatibili con i requisiti richiesti per utilizzazioni correnti, ad esempio nei trasporti. Le principali specifiche richieste a tali serbatoi sono: a) una elevata capacità massiva di immagazzinamento; b) una facile attivazione del materiale; c) temperature di desorbimento agevolmente raggiungibili; d) una rapida cinetica di assorbimento e desorbimento; e) una elevata resistenza alla degradazione e contaminazione dovute ai cicli termici e di carica-scarica di idrogeno. Le leghe derivate da LaNi₅ rappresentano oggi il miglior compromesso tra le specifiche richieste ma con la forte limitazione, per i composti noti, di una capacità di immagazzinamento minore del 2%, laddove ci si pone l'obiettivo di raggiungere il 6% in massa entro il 2010.

Un importante effetto benefico è svolto dalla nanostrutturazione delle polveri; essa rende più rapida la cinetica di idrogenazione/deidrogenazione per due motivi indipendenti; aumenta il rapporto superficie/volume, moltiplicando con ciò la dissociazione dell'idrogeno molecolare alla superficie del metallo; diminuisce sensibilmente le dimensioni dei grani, rendendo più breve il cammino dell'idrogeno all'interno del volume e quindi più rapido il suo assorbimento/desorbimento. Anche l'aggiunta di catalizzatori in fase di nanomacinazione ha effetti molto positivi.

Tra i materiali attualmente considerati più promettenti per l'immagazzinamento di idrogeno allo stato solido si annoverano:

- gli alanati, MAIH₄, con M = Li o Na. Essi possono rilasciare a temperature minori di 250°C il 7% o il 5,6% di idrogeno, rispettivamente. L'aggiunta di un catalizzatore a base di Ti o Zr, mediante nanomacinazione, rende reversibili le reazioni chimiche di idrogenazione, migliorando anche la cinetica di assorbimento/desorbimento. Mentre è stata ben studiata la fenomenologia dei processi di assorbimento/desorbimento, poco è noto sui meccanismi microscopici che li regolano. In particolare non è stato ancora compreso appieno come agisca il catalizzatore. Sono state avanzate diverse ipotesi, nessuna delle quali è stata unanimemente accettata. Recentemente misure di spettroscopia anelastica hanno evidenziato che concomitantemente con le reazioni chimiche che rilasciano l'idrogeno si ha la formazione di una specie altamente mobile, presumibilmente un complesso dell'idrogeno del tipo AH_{6-x} (x>0). Ciò indica che i difetti reticolari hanno un ruolo determinante e ancora poco studiato nel processo di rilascio di idrogeno. Uno studio sistematico mediante spettroscopia anelastica ha inoltre permesso di proporre un modello inerente il ruolo del catalizzatore: esso agisce come una trappola per l'idrogeno e modifica il profilo di potenziale del reticolo cristallino, abbassando l'energia di dissociazione di H dal Legame.

- I boridridi, MBH₄ con M = Li o Na. Da questi sistemi l'idrogeno può essere rilasciato teoricamente fino al 13.8% in massa per il composto con Li e fino al 10.8% per il composto con Na anche a temperatura ambiente, purché il composto sia immerso in una soluzione acquosa contenente un catalizzatore, quale Ru o Rh. Nella reazione, oltre all'idrogeno si produce NaBO₂, che è un composto non tossico. Buona parte degli studi in questo campo sono rivolti alla ricerca di un catalizzatore che offra un buon compromesso tra temperatura di esercizio e quantità di idrogeno rilasciata. I boridridi non catalizzati rilasciano idrogeno al di sopra di 573 K; l'aggiunta di SiO₂ abbassa la temperatura di desorbimento a circa 473 K.

- Gli ammidati-immidati, Li_{3-x}NH_x. Mediante le reazioni Li₃N + 2H₂ ↔ Li₂NH + LiH + H₂ ↔ LiNH₂ + 2LiH si può avere una produzione di idrogeno di circa il 10.4% in massa; la seconda di queste reazioni produce da sola il 6.5% in massa di idrogeno. Le reazioni sono reversibili attorno a 150-200 °C. Per questo materiale la sostituzione parziale di Li con Mg provoca una diminuzione delle temperature di desorbimento di circa 50 K.

- L'idruro di alluminio, AlH₃; esso ha una capacità di rilascio teorica di 10.1% in massa. Affinché l'alluminio assorba idrogeno occorre applicare alte pressioni di gas a temperature molto alte. Pertanto si sta esplorando una nuova strada per ottenere l'accumulo di idrogeno: infatti macinando tali polveri e mescolandole con altri composti (tipo LiH), le temperature di assorbimento si abbassano notevolmente. Attualmente si stanno cercando varianti di questo materiale che consentano di ottenere le migliori proprietà di assorbimento/desorbimento, ma non è stato ancora condotto uno studio approfondito su tutte le diverse strutture dell'idruro di alluminio.

- Le leghe a base di Mg e Ni, del tipo Mg_xNi_yFe_z. Esse vengono spesso prodotte in uno stato amorfo ad esempio mediante melt-spinning. Si adotta tale trattamento perché dopo avere indotto la ricristallizzazione si ottiene un composto nanocristallino che ha un assorbimento di idrogeno aumentato sino a circa il 5% in massa. Poco è noto del processo di cristallizzazioni e di quali fasi si ottengano all'aumentare della temperatura.

Per quanto riguarda gli alanati e in parte per gli ammidati, alcuni studi hanno proposto dei modelli microscopici delle reazioni di desorbimento, mentre, a parte la fenomenologia, poco è noto delle reazioni di assorbimento di idrogeno. Per tutti gli altri materiali si hanno molti studi della fenomenologia e nessuna proposta sui meccanismi che regolano i processi di assorbimento/desorbimento di idrogeno. Pertanto, saranno oggetto di studio del presente Progetto la comprensione dei

meccanismi di assorbimento/desorbimento dell'idrogeno da parte di questi promettenti materiali.

2.6 Sintesi del programma di ricerca e descrizione dei compiti dei singoli partecipanti

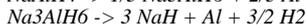
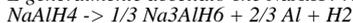
Il programma di ricerca proposto riguarda lo studio delle famiglie di composti, riportati nella sezione "Inquadramento", che attualmente sono considerati tra i più promettenti materiali per l'immagazzinamento allo stato solido di idrogeno. Si intende utilizzare diverse tecniche sperimentali per avere un quadro più completo dei processi fisici e dei meccanismi che regolano l'assorbimento/desorbimento dell'idrogeno:

- 1) spettroscopia anelastica;
- 2) diffrazione di raggi X;
- 3) termogravimetria;

Per tutti i materiali i campioni sono già disponibili grazie ad attive collaborazioni internazionali.

Alanati

È generalmente accettato che NaAlH₄ rilascia idrogeno con le seguenti reazioni chimiche che avvengono all'aumentare della temperatura:



I campioni senza catalizzatore rilasciano l'idrogeno a temperature alquanto più alte e con tempi di reazione più lunghi rispetto a quelli con catalizzatore; quest'ultimo può essere un composto di Ti o Zr meccanicamente alligato all'alanato mediante ball milling. Inoltre solo nei campioni con catalizzatore si riesce a far avvenire le reazioni in verso opposto, in modo che questi materiali possano essere effettivamente utilizzabili come "serbatoi" ricaricabili ed utilizzabili, per esempio, per alimentare le celle a combustibile.

Le nostre misure di spettroscopia anelastica hanno permesso di osservare che durante le reazioni di deidrogenazione si ha la formazione di una specie altamente mobile che dà origine ad un processo di rilassamento termicamente attivato a circa 70 K. Uno studio sistematico di tali reazioni ci ha portati ad attribuire tale rilassamento a un difetto di stechiometria di tipo AlH_{6-x} che darebbe origine a una dinamica di vacanze di H. La letteratura precedente aveva postulato l'esistenza di entità altamente mobili per interpretare il rapido cambiamento di simmetria del reticolo di alanato che accompagna la decomposizione; le nostre misure sono il primo esperimento in cui viene identificata una specie tanto mobile da rendere possibile le reazioni allo stato solido.

Nel corso del prossimo anno ci si propone di eseguire uno studio sistematico delle reazioni inverse, cioè le reazioni di idrogenazione e re-idrogenazione, per verificare se il processo inverso passi per gli stessi stati termodinamici di quello diretto, e perciò di capire se la stessa specie mobile da noi isolata sia alla base anche della ricostituzione del reticolo dell'alanato.

Un'altra parte del programma di ricerca riguarderà lo studio di campioni di Na₃AlH₆ non ottenuti dalla reazione di deidrogenazione di NaAlH₄, ma prodotto mediante sintesi diretta. L'interesse è motivato dal fatto che è noto in letteratura che tale materiale ottenuto con questi due diversi metodi ha comportamenti e proprietà differenti nel rilascio di idrogeno e nella sua cinetica. Sarà quindi utile comprendere il ruolo degli altri prodotti della reazione chimica da NaAlH₄ a Na₃AlH₆ nel processo di desorbimento.

Infine verranno studiati campioni di alanato che hanno subito diversi cicli di carica e scarica di idrogeno per cercare eventuali difetti di stechiometria.

Boroidruri

I boroidruri sono materiali contenenti atomi di H disposti ai vertici di un tetraedro al cui centro si trova un atomo di boro. È noto che si hanno transizioni di fase dovute al passaggio da una fase nella quale i tetraedri sono ordinati in una struttura regolare a una fase con tetraedri disordinati. Poco è noto della dinamica dei tetraedri. La spettroscopia anelastica è una delle migliori misure per studiare tale tipo di dinamica; infatti essa ha fornito utili indicazioni sul moto collettivo e locale degli ottaedri Cu-O dei superconduttori ad alta temperatura. Pertanto nell'ambito del Progetto si studierà la transizione di fase e la dinamica dei tetraedri nelle due fasi cristalline.

Ammidi-immidi

Si inizierà lo studio di questi materiali partendo da campioni di Li₃N (nitruro di litio), LiNH₂ (ammide) e Li₂NH (immide). In Li₂NH è stato ipotizzato che l'idrogeno sia delocalizzato su sei siti equivalenti attorno all'atomo di N e che esso mostri effetti di tunnelling quantistico. La spettroscopia anelastica si è rivelata un utilissimo mezzo di indagine del tunneling di H in metalli. Pertanto misureremo lo spettro anelastico di Li₂NH per verificare se ci sono indicazioni di effetti quantistici di delocalizzazione.

Sempre mediante spettroscopia anelastica si intende studiare la diffusione di atomi di Li in LiN₃. Infatti è stato ipotizzato che in questo materiale il litio possa passare in posizione autointerstiziale creando in tal modo vacanze reticolari.

Infine, mediante lo studio di campioni contenenti quantità controllate di H si intende studiare i meccanismi delle reazioni chimiche che consentono il rilascio o l'assorbimento di idrogeno.

Idruro di alluminio

È noto che l'idruro di alluminio può presentarsi in diverse fasi cristallografiche che hanno diverse proprietà di assorbimento/desorbimento di idrogeno. Inoltre la letteratura riporta la presenza di difetti di stechiometria in tale materiale. Nell'ambito del programma di ricerca attuale verrà investigata la dinamica dei difetti di stechiometria mediante spettroscopia anelastica. Sarà inoltre effettuato un confronto degli spettri dei campioni idrogenati e deuterati per una eventuale attribuzione dei processi trovati.

Leghe di Mg-Ni-Fe

Le leghe di Mg-Ni-Fe con le migliori proprietà di assorbimento/desorbimento di idrogeno, vengono prodotte mediante melt-spinning, ovvero rapidissima solidificazione di un materiale amorfo a partire dal fuso. È noto che all'aumentare della temperatura la fase amorfa diventa nanocristallina e in questo stato è in grado di immagazzinare elevate quantità di idrogeno. Tuttavia la letteratura manca di indicazioni sulle fasi nanocristalline che vengono a prodursi all'aumentare della temperatura. Sembra inoltre che ci sia una fase metastabile in un ristretto intervallo di temperatura. Di recente abbiamo misurato lo spettro anelastico di una lega di Mg-Ni-Fe che presenta un picco nella dissipazione di energia elastica solo se essa viene riscaldata in un ristretto intervallo di temperatura. È stato ipotizzato che esso sia collegato alla fase metastabile Mg₆Ni. Nel corso del Progetto si approfondirà questa problematica effettuando misure di diffrazione di raggi X per l'identificazione delle fasi cristalline.

Inoltre verranno studiati gli spettri anelatici di campioni prodotti mediante melt-spinning o prodotti direttamente mediante macinazione e idrogenati con diversi contenuti di H. Sarà quindi studiata la dinamica dell'idrogeno in questi materiali mediante spettroscopia anelastica.

Nanotubi di carbonio

Una parte del programma di ricerca riguarderà i nanotubi di carbonio. La letteratura più recente conferma che almeno quando essi non sono drogati con elementi metallici, essi non assorbono quantità di idrogeno sufficienti per essere presi in considerazione per l'accumulo di H. Tuttavia la peculiarità della loro struttura bidimensionale li pone al centro del dibattito scientifico per una migliore comprensione delle loro caratteristiche fisiche anche a riguardo dei meccanismi che regolano l'assorbimento di H. Nell'anno precedente è stato mostrato che esistono processi di rilassamento dovuti alla dinamica di H. Per confermare tale ipotesi verranno effettuate misure di spettroscopia anelastica su campioni deuterati al fine di verificare la presenza dell'effetto isotopico.

Per tutti i materiali sarà possibile effettuare misure di termogravimetria per valutare la perdita di massa in funzione della temperatura e della velocità di riscaldamento dei campioni, fornendo quindi informazioni sulla cinetica e sulla barriera energetica del processo di desorbimento.

Una parte della richiesta finanziaria nel capitolo materiale inventariabile verrà utilizzata per estendere le potenzialità di un sistema termogravimetrico, già in possesso del gruppo di ricerca. Infatti data la modularità del sistema sarà possibile, acquistando un diverso sistema di sospensione dei campioni, misurare direttamente sia variazione di massa sia gli scambi termici, in termini qualitativi (differential thermal analysis) e quantitativi (differential scanning calorimetry). L'accesso diretto agli scambi termici permetterà di misurare il calore di deidrogenazione e le temperature di fusione e solidificazione dei vari composti.

3. Elenco delle migliori pubblicazioni negli ultimi 5 anni

A) Pubblicazioni su riviste scientifiche

1. C. CASTELLANO; F. CORDERO; O. PALUMBO; CANTELLI R.; A. MARTINELLI; M. FERRETTI (?). Local order and structure in Mn substituted manganites studied by EXAFS *JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY* ISSN: 0896-1107 in stampa
2. D. SATOLLI, M.A. NAVARRA, S.PANERO, SCROSATI B., D. OSTROVSKII, P. JACOBSSON, I. ALBINSSON, B.E. MELLANDER. (2003). Macro- and microscopic properties of non-aqueous proton conducting membranes based on PAN. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*. vol. 150, pp. A267-A273 ISSN: 0013-4651.
3. O. PALUMBO; CANTELLI R.; A. PAOLONE; C. M. JENSEN; S. S. SRINIVASAN (?). Motion of point defects and monitoring of chemical reactions in sodium aluminum hydride *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* ISSN: 0925-8388 in stampa
4. A. PAOLONE; A. SACCHETTI; P. POSTORINO; CANTELLI R. (2005). Comment on "Effect on Chromium Substitution on the lattice Vibration of spinel Lithium Manganate: A New Interpretation of the Raman Spectrum of LiMn_2O_4 " *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL* vol. 109 pp. 7587 ISSN: 1520-6106
5. A. PAOLONE; A. SACCHETTI; P. POSTORINO; CANTELLI R.; A. CONGEDUTI; G. ROUSSE; C. MASQUELIER (2005). Stabilization of an orthorhombic phase of LiMn_2O_4 by means of high pressure *SOLID STATE IONICS* vol. 176 pp. 635 ISSN: 0167-2738
6. O. PALUMBO; C. CASTELLANO; A. PAOLONE; CANTELLI R. (2005). EXAFS study of the MnAs local structure at the phase transitions *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER* vol. 17 pp. 1537 ISSN: 0953-8984
7. O. PALUMBO; CANTELLI R.; A. PAOLONE; C. M. JENSEN; S. S. SRINIVASAN (2005). Point defects dynamics and evolution of chemical reactions in aluminates by anelastic spectroscopy *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL* vol. 109 pp. 1168 ISSN: 1520-6106
8. A. PAOLONE; A. SACCHETTI; T. CORRIDONI; P. POSTORINO; CANTELLI R.; G. ROUSSE; C. MASQUELIER (2004). MicroRaman spectroscopy on LiMn_2O_4 : warnings on laser-induced thermal decomposition *SOLID STATE IONICS* vol. 170 pp. 135 ISSN: 0167-2738
9. A. PAOLONE; F. CORDERO; CANTELLI R.; G. A. COSTA; C. ARTINI; A. VECCHIONE; M. GOMBOS (2004). Magnetoelastic coupling in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* vol. 272-276 pp. 2106 ISSN: 0304-8853
10. C. CASTELLANO; A. PAOLONE; F. CORDERO; CANTELLI R.; M. FERRETTI (2004). Relation between charge ordering and local lattice disorder in manganites studied by EXAFS *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 129 pp. 143 ISSN: 0038-1098
11. F. CORDERO; A. PAOLONE; C. CASTELLANO; CANTELLI R. (2004). Anelastic spectroscopy measurements of nanoscale charge and magnetic structures in cuprates and manganites *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* vol. 370 pp. 346 ISSN: 0921-5093
12. F. CORDERO; A. PAOLONE; CANTELLI R. (2004). Cluster spin glass phase and charge stripe fluctuations in the high TC superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* vol. 272-276 pp. 185 ISSN: 0304-8853
13. F. CORDERO; A. PAOLONE; CANTELLI R.; M. FERRETTI (2004). Fluctuations and depinning of stripes at acoustic frequencies in LSCO *PHYSICA C-SUPERCONDUCTIVITY AND ITS APPLICATIONS* vol. 408-410 pp. 445 ISSN: 0921-4534
14. F. TREQUATRINI; F. CORDERO; G. CANNELLI; CANTELLI R. (2004). Anelastic Relaxation Processes Due to Hopping of Interstitial Oxygen in Scandium *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* vol. 370 pp. 93 ISSN: 0921-5093
15. F. TREQUATRINI; F. CORDERO; G. CANNELLI; CANTELLI R. (2004). Hydrogen and Deuterium Tunnelling in Scandium *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* vol. 370 pp. 118 ISSN: 0921-5093
16. F. TREQUATRINI; F. CORDERO; G. CANNELLI; CANTELLI R. (2004). Anelastic Relaxation Processes Due to Hopping of Interstitial Oxygen in Scandium *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 129 pp. 217 ISSN: 0038-1098
17. PALUMBO O.; CANTELLI R. (2004). Hydrogen trapping by defects in semiconductors studied by anelastic spectroscopy *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* vol. 370 pp. 114 ISSN: 0921-5093 1007907
18. PAOLONE A.; CANTELLI R. (2004). Anelastic processes in calix[n]arene-type organic molecules *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* vol. 370 pp. 105 ISSN: 0921-5093 1007907
19. C. CASTELLANO; F. CORDERO; CANTELLI R.; M. FERRETTI (2003). Dynamics of the nanophase separation in manganites studied by anelastic spectroscopy *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS* vol. 262 pp. 154 ISSN: 0304-8853
20. CASTELLANO C.; CORDERO F.; CANTELLI R. (2003). Dynamics of the low-temperature glass-like phase in manganites *INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B* vol. 17 pp. 842 ISSN: 0217-9792 1004768 (UK)
21. CASTELLANO C.; PALUMBO O.; PAOLONE A.; CANTELLI R. (2003). Temperature study of MnAs local structure by EXAFS *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 125 pp. 607 ISSN: 0038-1098 1004809 (UK)
22. CASTELLANO C.; PAOLONE A.; CORDERO F.; CANTELLI R. (2003). Relation between charge ordering and local lattice disorder in manganites studied by EXAFS *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 129 pp. 143 ISSN: 0038-1098 1004809 (UK)
23. CASTELLANO C.; POZZI D.; CARACCILO G.; CANTELLI R. (2003). Dynamics of liposomes gene vectors studied by anelastic spectroscopy *APPLIED PHYSICS LETTERS* vol. 83 pp. 2701 ISSN: 0003-6951 1004764 (UB)
24. CORDERO F.; PAOLONE A.; CANTELLI R.; FERRETTI M. (2003). Anelastic relaxation process of polaronic origin in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Interaction between charge stripes and pinning centers *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 67 pp. 104508 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
25. CORDERO F.; PAOLONE A.; CANTELLI R. (2003). Tunneling of H within nearly undistorted substitutional-H pairs in Nb: a centrosymmetric four-level system *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* vol. 356-357 pp. 252 ISSN: 0925-8388 1001324 ()
26. PAOLONE A.; CANTELLI R.; CORDERO F.; CORTI M.; RIGAMONTI A.; FERRETTI M. (2003). Anelastic Spectroscopy and NQR Relaxation in Sr-doped La_2CuO_4 around the AF Percolation Threshold *INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B* vol. 17 pp. 512 ISSN: 0217-9792 1004768 (UK)
27. PAOLONE A.; CANTELLI R.; ROUSSE G.; MASQUELIER C. (2003). Charge order transition and elastic/anelastic properties of LiMn_2O_4 *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER* vol. 15 pp. 457 ISSN: 0953-8984 1004801
28. PAOLONE A.; CANTELLI R.; ROUSSE G.; MASQUELIER C.; FERRETTI M. (2003). Anelastic spectroscopy study of the charge order transition of LiMn_2O_4 *INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B* vol. 17 pp. 799 ISSN: 0217-9792 1004768 (UK)
29. PAOLONE A.; CASTELLANO C.; CANTELLI R.; ROUSSE G.; MASQUELIER C. (2003). Evidence of a splitting of the Mn-O distance and of a large lattice disorder in the charge-ordered phase of LiMn_2O_4 obtained by EXAFS *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 68 pp. 014108 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
30. TREQUATRINI F.; CORDERO F.; CANTELLI R. (2003). Mobility of interstitial oxygen in scandium by anelastic spectroscopy *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 129 pp. 217 ISSN: 0038-1098 1004809 (UK)
31. CANNELLI G.; CANTELLI R.; CORDERO F.; PALUMBO O.; TREQUATRINI F. (2002). Dynamics of H trapped by defects in type IV and III-V semiconductors *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* vol. 330-332 pp. 420 ISSN: 0925-8388 1001324 (EI)
32. PALUMBO O.; CORDERO F.; CANTELLI R.; TREQUATRINI F.; MOLINAS B.; GUADALUPI G.M. (2002). Anelastic spectroscopy as a probe for the structure and dynamics of defects in semiconductors *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B-SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY* vol. 91-92 pp. 498 ISSN: 0921-5107 1003378
33. CASTELLANO C.; CORDERO F.; CANTELLI R.; FERRETTI M. (2002). Anelastic spectroscopy as a selective probe to reveal and characterize spurious phases in solid compounds *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* vol. 92 pp. 7206 ISSN: 0021-8979 1004770 (UB)
34. CORDERO F.; CASTELLANO C.; CANTELLI R.; FERRETTI M. (2002). Glassy dynamics of the inhomogeneous metallic phase in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 65 pp. 012403 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)

35. CORDERO F.; PAOLONE A.; CANTELLI R. (2002). Anelastic spectroscopy study of very diluted Zr-D tunnel systems in Nb single crystals *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* vol. 330-332 pp. 467 ISSN: 0925-8388 1001324 (EI)
36. PAOLONE A.; CANTELLI R.; CACIUFFO R.; ARDUINI A. (2002). Incoherent thermally activated proton hopping process in calix[4]arene observed by anelastic spectroscopy *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 65 pp. 214304 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
37. PAOLONE A.; CANTELLI R.; ROUSSE G.; MASQUELIER C.; FERRETTI M. (2002). Charge order transition in LiMn₂O₄ *INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B* vol. 16 pp. 1655 ISSN: 0217-9792 1004768 (UK)
38. PAOLONE A.; CORDERO F.; CANTELLI R.; FERRETTI M. (2002). Anelastic spectroscopy study of the spin-glass and cluster spin-glass phases of La_{2-x}Sr_xCuO₄ (0.015)
39. CORDERO F.; CANTELLI R.; CANTELLI R.; CERESARA S. (2001). Search for incipient lattice instabilities in MgB₂ by anelastic spectroscopy *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 64 pp. 132503 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
40. A. PAOLONE; O. PALUMBO; CANTELLI R.; S. ROTH; U. DETTLAFF (?). An anelastic spectroscopy investigation of HiPco carbon nanotubes *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* ISSN: 0921-5093 in stampa
41. O. PALUMBO; A. PAOLONE; CANTELLI R.; C. M. JENSEN; M. SULIC (2006). Fast H-vacancy dynamics during alanate decomposition by anelastic spectroscopy. Proposition of a model for Ti-enhanced hydrogen transport *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, CONDENSED MATTER, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES & BIOPHYSICAL* ISSN: 1520-6106 0604041m
42. CANTELLI R.; A. PAOLONE; S. ROTH; U. DETTLAFF (2005). Hydrogen dynamics in HiPco carbon nanotubes *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* vol. 404-406 pp. 630 ISSN: 0925-8388
43. O. PALUMBO; CANTELLI R.; A. PAOLONE; C. M. JENSEN; S. S. SRINIVASAN (2005). Motion of point defects and monitoring of chemical reactions in sodium aluminum hydride *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* vol. 404-406 pp. 748 ISSN: 0925-8388
44. O. PALUMBO; A. PAOLONE; CANTELLI R.; C. M. JENSEN; R. AYABE (?). Monitoring of chemical reactions and point defect dynamics in alanates *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* ISSN: 0921-5093 in stampa
45. O. PALUMBO; C. CASTELLANO; A. PAOLONE; F. CORDERO; CANTELLI R.; Y. NAKAMURA; E. AKIBA (?). EXAFS study of LaNi₅ and LaNi_{4.5}Al_{0.5} *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* ISSN: 0925-8388 accettato per la pubblicazione
46. CANTELLI R.; PAOLONE A.; CANTELLI R.; FERRETTI M. (2001). Pinning of the domain walls of the cluster spin-glass phase in the low-temperature-tetragonal phase of La_{2-x}Ba_xCuO₄ *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 64 pp. 132501 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
47. CASTELLANO C.; CORDERO F.; CANTELLI R.; FERRETTI M.; SARMA D.D. (2001). Dynamics of the low temperature inhomogeneous phase in manganese perovskites *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 120 pp. 317 ISSN: 0038-1098 1004809 (UK)
48. CORDERO F.; CASTELLANO C.; CANTELLI R.; AND FERRETTI M. (2001). Glassy dynamics of the inhomogeneous metallic phase in La_{1-x}Ca_xMnO₃ *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 65 pp. 012403-012406 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
49. MARKIEWICZ R.S.; CORDERO F.; PAOLONE A.; CANTELLI R. (2001). Cluster Spin Glass distribution functions in La_{2-x}Sr_xCuO₄ *PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER* vol. 64 pp. 054409 ISSN: 0163-1829 1004806 (UK)
50. A. PAOLONE; CANTELLI R.; B. SCROSATI; P. REALE; M. FERRETTI; C. MASQUELIER (2006). Comparative study of the phase transition of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ by anelastic spectroscopy and differential scanning calorimetry. *ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS* vol. 8 pp. 118 ISSN: 1388-2481
51. C. CASTELLANO; F. CORDERO; O. PALUMBO; CANTELLI R.; R. CIMBERLE; M. TROPEANO; A. MARTINELLI; M. FERRETTI (2005). Local structure and magnetic properties of Mn substituted manganites studied by EXAFS and DC magnetic measurements *SOLID STATE COMMUNICATIONS* vol. 136 pp. 244 ISSN: 0038-1098
52. TREQUATTRINI F., F. CORDERO, G. CANNELLI, R. CANTELLI. (2004). Anelastic relaxation processes due to hopping of interstitial oxygen in scandium. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*. vol. 370, pp. 93-95 ISSN: 0921-5093.
53. TREQUATTRINI F., F. CORDERO, G. CANNELLI, R. CANTELLI. (2004). Hydrogen and deuterium tunnelling in scandium. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING*. vol. 370, pp. 118-122 ISSN: 0921-5093.
54. TREQUATTRINI F., F. CORDERO, G. CANNELLI, R. CANTELLI. (2004). Mobility of interstitial oxygen in scandium by anelastic spectroscopy. *SOLID STATE COMMUNICATIONS*. vol. 129, pp. 217-220 ISSN: 0038-1098.
55. F. CIUFFA, F. CROCE, A. DEPIFANO, S. PANERO, SCROSATI B. (2004). Lithium and proton conducting gel-type membranes. *JOURNAL OF POWER SOURCES*. vol. 127, pp. 53-57 ISSN: 0378-7753.
56. F. CIUFFA, F. CROCE, S. PANERO, SCROSATI B. (in stampa). Lithium and proton conducting gel-type membranes. *JOURNAL OF POWER SOURCES*. ISSN: 0378-7753. In pubblicazione.
57. NAVARRA M.A., PANERO S., SCROSATI B. (in stampa). A composite protonic membrane based on a poly(vinylidene) fluoride-poly(acrylonitrile), PVdF-PAN blend for DMFC applications. *ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS*. ISSN: 1099-0062. In pubblicazione.
58. A.S. ARIC, P. BRUCE, SCROSATI B., J.-M. TARASCON, W. VAN SCHALKWIJK. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *NATURE MATERIALS*. ISSN: 1476-1122. in press.
59. CANTELLI R.; A. PAOLONE; S. ROTH; U. DETTLAFF (?). Hydrogen dynamics in HiPco carbon nanotubes *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS* ISSN: 0925-8388 in stampa

B) Pubblicazioni di volumi o saggi in volume

1. CANTELLI R. (2003). *Fondamenti di Teoria della Elasticità* ROMA: Scione (ITALY)
2. CANTELLI R. (2002). *Lezioni di Fisica: Meccanica e Termodinamica* ROMA: Scione (ITALY)
3. CORDERO F.; PAOLONE A.; CANTELLI R. (2003). Anelastic measurements of the dynamics of lattice, charge and magnetic inhomogeneities in cuprates and manganites. In ED. A.R. BISHOP; S.R. SHENOY; S. SRIDHAR Proc. of the Workshop "Intrinsic Multiscale Structure and Dynamics in Complex Oxides": World Scientific (SINGAPORE)

C) Pubblicazioni su atti di convegni e congressi

1. C.M. JENSEN; S.S. SRINIVASAN; CANTELLI R.; O. PALUMBO; A. PAOLONE; C.M. ANDREI; R. HOLMSTAD; J.C. WALMSLEY; B.C. HAUBACK; H.W. BRINKS; M. KUBA; S. EATON; D. SUN; K. MURPHY; P. WANG (2005). Doped sodium aluminum hydride: Fundamental studies of a promising new hydrogen storage material vol. 50 pp. 503-504

D) Altro (pubblicazioni non previste nei punti precedenti)

4. Richiesta di finanziamento del progetto

Note (specificare in dettaglio le spese)

4.1 A) Totale spese per l'acquisto di apparecchiature scientifiche	€	Accessori per misure DTA/DSC su termobilancia (9500 €), forno Lenton con termoregolatore (4500 €), stampo pastigliatrice per misure di EXAFS (700 €), oscilloscopio (1800 €), computer (1500 €)
	18.000	
4.2 B) Spese generali per la ricerca	€	Elio liquido, materiale criogenico, pezzi da vuoto, lavori da officina meccanica, gas vari, attrezzature da laboratorio
	18.000	
4.2.1 Materiali di consumo e manutenzione strumenti (specificare il tipo di materiale e la strumentazione utilizzata)		
4.2.2 Missioni - Seminari	€	Partecipazione a conferenze inerenti il Progetto
	4.000	
4.2.3 Raccolta, codifica e elaborazioni dati	€	
4.2.4 Altre voci:	€	

TOTALE A+B 40.000

4.3 C) Collaborazioni di ricerca (l'importo fisso di 1.550 €, lordo al mese, per un max di 12 mesi) €

4.4 Ultimi tre anni di finanziamenti ottenuti sulla quota 60% di Ateneo

2002: Nessun finanziamento

	Anno	Fondo assegnato	Fondo non ancora utilizzato
4.4.2	2003	Voce A 0	Voce A
		Voce B 8.000	Voce B
		Voce C 0	Voce C

	Anno	Fondo assegnato	Fondo non ancora utilizzato
4.4.3	2004	Voce A 5.000	Voce A
		Voce B 5.000	Voce B
		Voce C 0	Voce C

4.5 Consuntivo scientifico per l'ultimo anno di finanziamento ottenuto (risultati e pubblicazioni relative)

Nell'anno 2005 è stato finanziato il progetto "Immagazzinamento dell'idrogeno nei solidi: nuovi assorbitori", incentrato sullo studio dei materiali, come gli alantati, che attualmente sono considerati tra i più promettenti per l'immagazzinamento dell'idrogeno allo stato solido.

Nel seguito verranno illustrati i risultati ottenuti sugli alantati, che erano l'oggetto di studio del Progetto. Inoltre verranno presentati gli studi condotti nel 2005 sulle leghe Mg-Ni-Fe, inizialmente non considerate nella proposta del Progetto, che sono stati oggetto di indagine perché tali materiali offrono buone capacità di immagazzinamento dell'idrogeno. Infine verranno presentato uno studio della dinamica dell'idrogeno nei nanotubi di carbonio e i risultati ottenuti mediante spettroscopia EXAFS su campioni della famiglia del LaNi5.

Alantati

Sono state eseguite per la prima volta misure di modulo elastico e dissipazione di energia elastica in idruri di sodio alluminio non drogati e parzialmente catalizzati con Ti. Si è osservato che le reazioni chimiche di decomposizione che accompagnano il rilascio di idrogeno influenzano le costanti elastiche in modo così marcato, che dalle loro variazioni è possibile controllare l'evoluzione nel tempo e in funzione della temperatura degli stadi di decomposizione. Durante la decomposizione è stata anche osservata la formazione di una specie altamente mobile che dà origine ad un processo di rilassamento termicamente attivato a circa 70 K. L'energia di attivazione del processo ricavata è 0,126 eV e il fattore pre-esponenziale 7×10^{14} s, che è tipico del rilassamento di difetti puntiformi o di loro complessi. Lo studio sistematico eseguito ha permesso di identificare la causa del processo in un difetto di stechiometria di tipo AlH_{6-x} che darebbe origine a una dinamica di vacanze di H. Poiché entità molto mobili erano state postulate per interpretare il rapido cambiamento di simmetria del reticolo durante la decomposizione, le nostre misure hanno suscitato notevole interesse in campo internazionale perché potrebbero indicare la chiave per comprendere il meccanismo microscopico che governa la reazione di decomposizione.

Mg-Ni-Fe

Campioni di Mg-Ni-Fe sono stati preparati sottoponendo a ball-milling sia nastri prodotti per rapido raffreddamento (melt spinning), sia miscele di polveri opportunamente dosate. Il primo tipo di campioni mostra una cinetica di desorbimento di idrogeno migliore dei secondi. Ciò può essere interpretato assumendo che la cristallizzazione del composto dalla fase amorfa generata nel melt spinning abbia una morfologia a nanocristalli, nei quali la cinetica dell'idrogeno è più veloce sia per il minore cammino di bulk di H, sia per la funzione di canali di diffusione rapida, o "pipeline", assunta dalla fitta rete dei bordi di grano. Le misure di spettroscopia anelastica e DSC da noi condotte hanno rivelato tre transizioni di fase tra lo stato amorfo e la cristallizzazione dei campioni. Inoltre è stato individuato un processo dinamico presente unicamente quando il campione ha effettuato la prima transizione di fase ma non ha superato la temperatura della seconda. È stato ipotizzato che tale processo sia legato alla presenza di una fase cristallina metastabile. Gli studi su Mg-Ni-Fe rivestono carattere innovativo in quanto niente è noto su questo composto, e le poche informazioni esistenti riguardano il sistema Mg-Ni-Y.

Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio non drogati non sono considerati come materiali capaci di immagazzinare le notevoli quantità di idrogeno necessarie per le applicazioni nelle celle a combustibile, tuttavia è interessante studiare l'assorbimento di idrogeno in questi materiali dato che essi naturalmente hanno proprietà bidimensionali e presentano lunghi canali in cui l'idrogeno può diffondere.

Nel ambito del Progetto, pertanto, è stato misurato per la prima volta lo spettro anelastico dei nanotubi di carbonio HiPco a singola parete tra 1,3 K e 700 K. I processi di rilassamento osservati, tutti termicamente attivati e perciò denotanti la presenza sulla superficie di particelle dotate di dinamica, sono tre e si presentano (per frequenze di vibrazione di 1 kHz) a 550 K, 150 K, e 25 K. Di notevole interesse a livello internazionale è stato il processo a 150 K, che abbiamo mostrato essere dovuto all'idrogeno molecolare sulla superficie del nanotubo. Poiché un processo di rilassamento in generale si presenta quando sussiste una interazione tra lo sforzo esterno applicato e la distorsione reticolare causata dalla particella che presenta la dinamica, le nostre misure indicano che la molecola di idrogeno non può essere riguardata come un'entità che semplicemente aderisce o lascia la superficie, perché interagisce con il reticolo esagonale - che non si comporta in modo neutrale-distorcendolo.

LaNi5

Sono state eseguiti esperimenti di EXAFS su polveri di LaNi5 e di LaNi4.5Al0.5, ottenendo indicazioni sulla dipendenza del valore della temperatura di Debye dal contenuto di Al. Inoltre il confronto dei risultati ottenuti sugli stessi campioni sottoposti a idrogenazione indica che la presenza di idrogeno induce un allargamento della distribuzione delle distanze interatomiche e un aumento del contributo statico al disordine locale intorno al Ni.

Lista delle pubblicazioni

- 1) Oriele Palumbo, Rosario Cantelli, Annalisa Paolone, Craig M. Jensen, Sesba S. Srinivasan: "Hydrogen dynamics and evolution of chemical reactions in alantates by anelastic spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B* 109, 1168 (2005).
- 2) Oriele Palumbo, Rosario Cantelli, Annalisa Paolone, Craig M. Jensen, Sesba S. Srinivasan: "Motion of point defects and monitoring of chemical reactions in sodium aluminum hydride", *Journal of Alloys and Compounds* 404-406, 748 (2005).
- 3) R. Cantelli, A. Paolone, S. Roth, U. Dettlaff: "Hydrogen dynamics in HiPco carbon nanotubes", *Journal of Alloys and Compounds* 404-406, 630 (2005).
- 4) Oriele Palumbo, Rosario Cantelli, Annalisa Paolone, Craig M. Jensen, M. Sulic, "Fast H-vacancy Dynamics during Alantate Decomposition by Anelastic Spectroscopy. Proposition of a Model for Ti-enhanced Hydrogen Transport", *Journal of Physical Chemistry B* ?, ? (2006).
- 5) A. Paolone, O. Palumbo, R. Cantelli, S. Roth, U. Dettlaff: "An anelastic spectroscopy investigation of HiPco carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering A*, in stampa.
- 6) O. Palumbo, A. Paolone, R. Cantelli, C. M. Jensen, R. Ayabe: "Monitoring of chemical reactions and point defect dynamics in alantates", *Materials Science and Engineering A*, in stampa.
- 7) O. Palumbo, C. Castellano, A. Paolone, F. Cordero, R. Cantelli, E. Akiba, Y. Nakamura: "EXAFS study of LaNi5 and LaNi4.5Al0.5", *Journal of alloys and Compounds*, inviato per la pubblicazione.
- 8) A. Paolone, O. Palumbo, R. Cantelli, S. Lo Russo, A. Maddalena, P. Palade, G. Principi, C. Giannini: "An anelastic spectroscopy and X-Ray diffraction study of the crystallization process of Mg87Ni12Fe", in preparazione.

5. Parere del Dipartimento/Istituto/Centro di appartenenza del responsabile

Contestualmente alla domanda di Ateneo, il proponente sta presentando anche domanda di Facoltà ?
NO

Data delibera: 07/06/2006 Parere: POSITIVO

Firma

Data 08/06/2006 12:32