

Assorbimento di idrogeno nella lega ad alta entropia $TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo$

U. Spaliviero, M.G. Poletti, L. Battezzati, M. Baricco

La quantità di energia prodotta da fonti rinnovabili in continua crescita richiede l'utilizzo di un vettore energetico per l'immagazzinamento. Una possibile risposta è costituita dall'idrogeno, ma il suo stoccaggio risulta ancora problematico. Gli idruri metallici e leghe, in particolare a struttura cubica a corpo centrato, sembrano promettenti in questo ambito. Recentemente, sono state sintetizzate leghe ad alta entropia aventi questa struttura. In questo lavoro, è stato studiato l'assorbimento di idrogeno nella lega $TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo$ costituita da una soluzione cubica a corpo centrato insieme a frazioni di composti intermetallici. La pressione di assorbimento nella soluzione solida è di 10 bar, mentre per pressioni superiori (oltre 50 bar) si innesca la trasformazione metallo-idruro. Mediante analisi calorimetrica e diffrazione di raggi X delle polveri di lega sottoposte ad idrogenazione, si è osservato che il materiale inizia a desorbire idrogeno a temperature prossime ai 55 °C, con un massimo di velocità a circa 75 °C. La quantità massima di idrogeno immagazzinata è stata determinata a 300 °C pari a circa 1.2% in peso, equivalente a circa 88 Kg di idrogeno per m³ di lega. La presenza in lega sia di elementi affini che non affini all'idrogeno, porta ad una buona capacità di stoccaggio e una bassa temperatura di lavoro.

PAROLE CHIAVE: LEGHE AD ALTA ENTROPIA - IDRURI - IMMAGAZZINAMENTO DI IDROGENO - DIFFRAZIONE DEI RAGGI X - CALORIMETRIA

Introduzione

Le innumerevoli problematiche causate dall'utilizzo di combustibili fossili sono ormai chiare e innegabili. La diffusione delle fonti di energie rinnovabili è pertanto una prerogativa assoluta per lo sviluppo futuro¹. L'idrogeno è uno dei candidati come vettore energetico per l'immagazzinamento dell'energia prodotta da fonti rinnovabili², ma il suo stoccaggio risulta ancora problematico. Una promettente risposta si può trovare nella capacità di certi metalli e leghe di immagazzinare idrogeno sotto forma di idruri. Questi materiali presentano alte densità di energia immagazzinata, ma basse densità gravimetriche³. Tra i sistemi formatori di idruri, quelli più performanti sono i composti intermetallici della tipologia AB, AB₂, e AB₅ (dove A rappresenta un elemento affine e B un elemento non affine all'idrogeno) e le leghe con struttura BCC (cubica a corpo centrato)^{4,5,6}.

Negli anni recenti, le leghe ad alta entropia (HEAs) con struttura BCC sono state proposte come materiali per l'assorbimento di idrogeno⁷. Il termine HEAs, proposto da Yeh et al. nel 2004,⁸ indica leghe costituite da cinque o più elementi con un rapporto equimolare o che vari dal 5 al 35%.

In generale, una lega può essere considerata ad alta entropia se l'entropia configurazionale supera il valore di 1.5 volte R, dove R è la costante dei gas. Questa tipologia di materiali presenta delle caratteristiche meccaniche peculiari (elevato sforzo a rottura, elevata tenacità, elevata resistenza alla corrosione), che ne hanno incentivato lo studio negli anni recenti^{9,10,11}. In particolare, è stato proposto un modello per prevedere la struttura di HEAs con nuove composizioni tramite l'uso di mappe empiriche, basate su caratteristiche steriche, di elettronegatività ed elettroniche degli elementi costituenti la lega¹².

**U. Spaliviero, M.G. Poletti,
L. Battezzati, M. Baricco**

Dipartimento di Chimica e NIS,
Università di Torino Via P.Giuria, 7 10125 Torino

Le HEAs hanno dimostrato qualità interessanti per l'assorbimento di idrogeno, in quanto la distorsione del reticolo, intrinseco in questa tipologia di leghe aventi elementi di diversa dimensione, incrementa la capacità di immagazzinamento rispetto agli elementi puri¹³. Inoltre, la stabilizzazione entropica permette, entro certi limiti, di ottenere soluzioni solide con elementi che tenderebbero altrimenti a smiscelare oppure formare composti intermetallici. Facendo uso delle mappe empiriche recentemente elaborate¹², è stata individuata una nuova formulazione di composizione non-equimolare TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo. Essa contiene sia elementi affini all'idrogeno, che formano quindi degli idruri stabili (Ti, V, Zr e Nb), sia elementi poco affini all'idrogeno (Cr e Mo). Questa combinazione di elementi può portare ad un buon compromesso tra la necessità di immagazzinare una elevata quantità di idrogeno, mantenendo al tempo stesso una temperatura di assorbimento e desorbimento prossima all'ambiente.

Materiali e metodi

La metodologia di sintesi e la caratterizzazione microstrutturale della lega in studio sono già state riportate in un precedente lavoro¹⁴. Prima di eseguire i test per l'assorbimento di idrogeno, il materiale ha richiesto un processo di attivazione¹⁵. Questo processo è necessario per ridurre eventuali ossidi superficiali che si possono essere formati durante il

processo di sintesi e per creare nuove superfici attive per l'assorbimento di idrogeno. Per questo, il campione è stato riscaldato a 25 °C/min fino a 500 °C, per poi mantenerlo in isoterma per 70 minuti, 10 dei quali ad una pressione di 50 bar di idrogeno e 60 in condizioni di vuoto (10^{-2} mbar). I processi di assorbimento e desorbimento di idrogeno sono stati studiati tramite un calorimetro differenziale a scansione HP-DSC Netzsch DSC 204 Phoenix, operante con una velocità di scansione 10 °C/min e con una pressione di idrogeno pari a 10 bar. Con queste analisi è stato possibile evidenziare l'intervallo di temperatura di desorbimento del materiale. La capacità massima di assorbimento di idrogeno nella lega è stata valutata mediante un metodo volumetrico di Sievert, utilizzando una Pressure - Composition - Isotherm (PCI) Measurement Units della Advanced Materials Corporation (AMC).

Le variazioni strutturali della lega sono state monitorate durante le diverse fasi di idrogenazione e di deidrogenazione tramite diffrazione di raggi X utilizzando un diffrattometro Panalytical Xpert Pro MPD con geometria in trasmissione, con una sorgente con anodo di rame ($K_{\alpha 1}=1.54050 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2}=1.54434 \text{ \AA}$, $K_{\beta}=1.39217 \text{ \AA}$). Il campione è stato ridotto in polvere prima di effettuare le analisi.

Le osservazioni microstrutturali sono state eseguite in microscopia elettronica a scansione (SEM) Zeiss EVO 50 XVP—LaB6 con detector per elettroni retrodiffusi (BSE) ad ingrandimenti compresi tra i 400X e i 1500X.

Risultati e discussione

In Figura 1 è riportato il diffrattogramma di raggi X ed un'im-

agine SEM in modalità BSE della HEA TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo dopo la preparazione in forno ad arco (condizione as-cast)¹⁴.

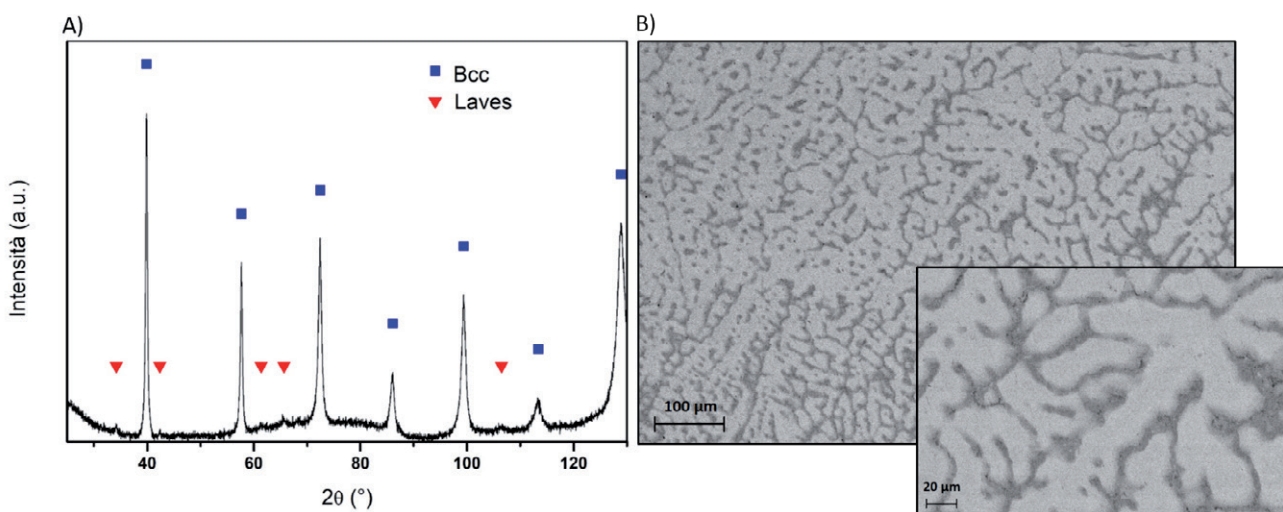


Fig. 1 - Diffrattogramma di raggi X (A) e immagine SEM in modalità BSE (B) della lega HEA TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo as-cast.

Il materiale è costituito da una soluzione solida BCC. In aggiunta, si osservano alcuni picchi di diffrazione con bassa intensità, attribuibili a una fase di Laves C15 ricca in Zirconio. Dalle immagini SEM si osserva una microstruttura dendritica, tipica di una solidificazione in forno ad arco. A maggiori ingrandimenti, la fase di Laves è osservabile nella zona interdendritica. La soluzione solida ha parametro di cella pari a 3.1951(4) Å mentre quello della fase di Laves è 7.38(1) Å. Considerando che la fase soluzione solida BCC ha stechiometria approssimabile a quella della composizione della lega data la piccola frazione di fase secondaria, è possibile calcolare un parametro di cella teorico come media pesata dei parametri di cella degli elementi costituenti. Per il Titanio e lo Zirconio che hanno struttura esagonale a temperatura ambiente si può stimare quale sia il parametro di una cella BCC con un approccio di tipo geometrico. Considerando un impacchettamento di sfere rigide, i parametri di cella della fase esagonale e di quella cubica a corpo centrato sono espressi in funzione del raggio dell'elemento costituente come segue

$$a_{\text{hcp}} = 2r \quad a_{\text{bcc}} = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

Eguagliando le due equazioni per il raggio si ottiene

$$a_{\text{bcc}} = \frac{2a_{\text{hcp}}}{\sqrt{3}}$$

Dai parametri reticolari riportati in letteratura e dalle formule precedenti, sono stati ottenuti i seguenti parametri di cella per le strutture BCC dei metalli puri: Ti (3.3560 Å)¹⁶, V (3.0287 Å)¹⁷, Cr (2.8839 Å)¹⁸, Nb (3.3063 Å)¹⁹, Mo (3.1468 Å)²⁰ e Zr (3.7320 Å)²¹. Considerando la composizione della lega in esame, ne consegue un parametro di cella della soluzione solida stimato pari a 3.2407 Å. Il valore del parametro reticolare ottenuto sperimentalmente per la fase BCC (3.1951(4) Å) risulta inferiore rispetto al valore calcolato. Questo risultato indica che gli elementi all'interno della soluzione solida tendono a contrarre la cella elementare, fenomeno che può essere correlato con una entalpia di miscela negativa²².

Successivamente all'attivazione precedentemente descritta, si è eseguito un test di ciclabilità in HP-DSC ed i risultati sono mostrati in Figura 2. Il materiale è stato sottoposto a dieci cicli di riscaldamento e raffreddamento ad una pressione di 10 bar di idrogeno con scansione di temperatura di 10 °C/min.

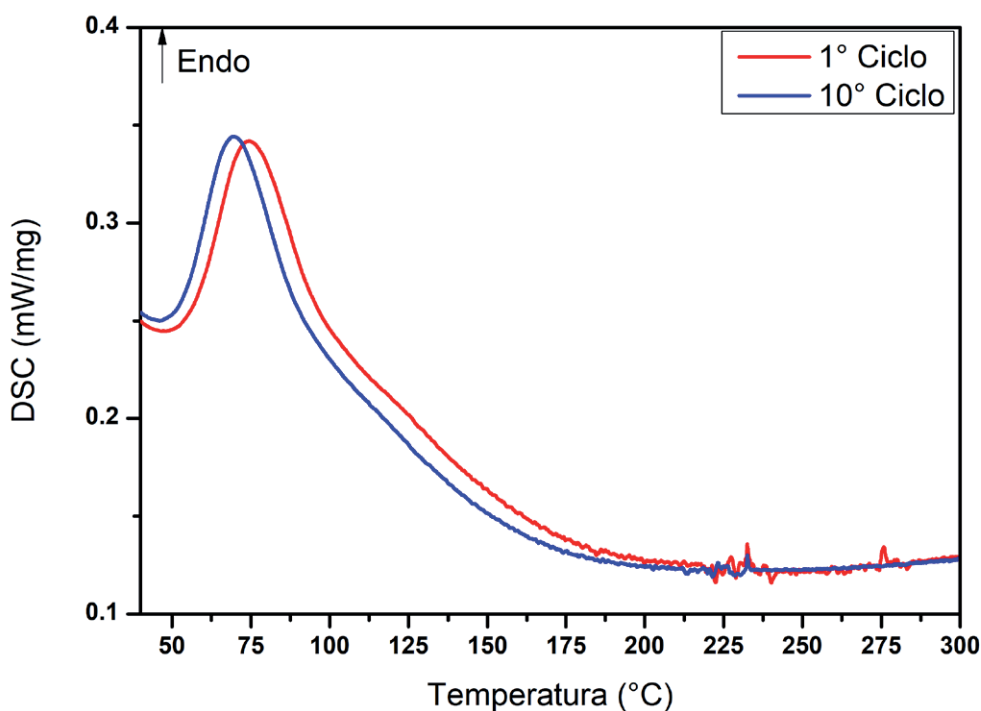


Fig. 2 - Analisi HP-DSC del desorbimento d'idrogeno dalla lega TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo.

L'analisi DSC mostra un segnale di desorbimento di idrogeno in un ampio intervallo di temperatura, da circa 50 °C fino a 200 °C, con un massimo di velocità a circa 75 °C. Quindi la possibile temperatura di lavoro della lega è prossima alle condizioni ambientali. L'entalpia della trasformazione è quantificabile in circa 16.9 kJ/g. Mediante l'apparecchiatura volumetrica con il metodo di

Sieverts, è stata effettuata una analisi PCI per poter verificare la quantità di idrogeno immagazzinabile nella lega in funzione della pressione di H₂. L'analisi è stata condotta a 300 °C, poiché dalla curva HP-DSC si è osservato che a quella temperatura l'idrogeno risulta completamente desorbito dal materiale, garantendo così la reversibilità del processo.

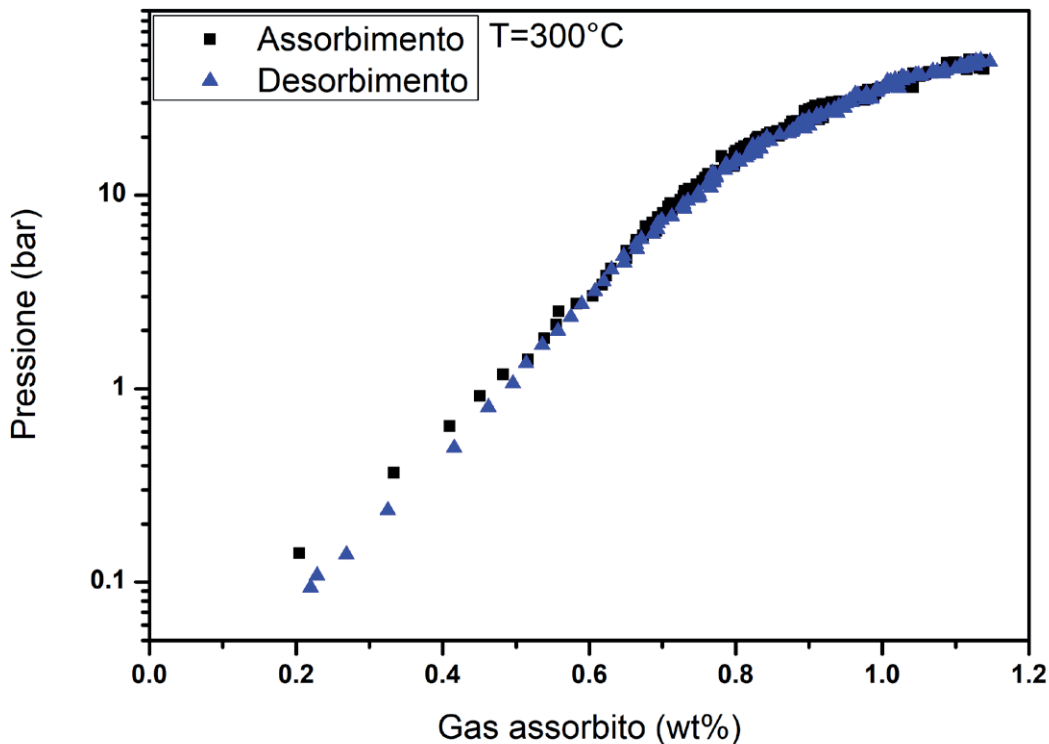


Fig. 3 - Analisi PCI a 300 °C della lega TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo.

Dai risultati, mostrati in Figura 3, si può osservare che il materiale riesce ad immagazzinare circa l'1.2% in peso di idrogeno a 300 °C corrispondente alla pressione di idrogeno pari a 50 bar. Un aspetto interessante è che circa i 2/3 della massima quantità di idrogeno immagazzinabile sono assorbiti con soli 10 bar di pressione. Per poter confrontare i dati ottenuti con i valori di letteratura si normalizza per mole di idrogeno l'entalpia della trasformazione, così come ottenuta dall'analisi HP-DSC (Figura 2), ottenendo 2.8 kJ/molH₂. Combinando le informazioni ottenute dall'analisi calorimetrica dove si osserva una bassa entalpia di desorbimento (molti materiali per l'assorbimento di idrogeno a queste temperature presentano entalpie maggiori: LaNi5 31.8 kJ/molH₂²³, Ti0.8Zr0.2CrMn 24.6 kJ/molH₂²⁴), la modesta quantità di idrogeno assorbito e la forma della curva PCI che non presenta un plateau, si deduce che il materiale

solubilizza l'idrogeno nella soluzione solida senza trasformazione metallo-idruro che potrebbe avvenire a pressioni più elevate.

I risultati dell'analisi in diffrattometria di raggi X di un campione del materiale caricato con una pressione di 10 e un altro di 50 bar di idrogeno a diverse pressioni sono mostrati in Figura 4. Per ottenere il materiale carico si riscalda il campione a 300 °C e lo si lascia raffreddare sotto pressione. L'assorbimento di idrogeno genera una dilatazione della cella elementare della soluzione cubica a corpo centrato, come evidenziato dallo spostamento verso bassi angoli dei picchi di diffrazione per confronto con il materiale as-cast. La pressione più elevata (50 bar) non porta ad un ulteriore spostamento dei picchi di diffrazione della cella BCC. Si può pertanto dedurre che la dilatazione della cella nel materiale dopo assorbimento a 50 bar è simile a quella relativa al

campione dopo assorbimento 10 bar e quindi che la soluzione solida è saturata di idrogeno per questa pressione di idrogeno. Il parametro di cella è infatti di 3.306(1) Å per il campione sottoposto a 50 bar e di 3.298(1) Å per quello sottoposto a 10 bar. Dopo assorbimento a 50 bar si osservano dei nuovi segnali, attribuibili ad una struttura cubica a facce centrate (FCC). In letteratura è noto come l'idruro di

un metallo BCC abbia una struttura FCC^{25,26}. Si può pertanto osservare che, nel corso del trattamento a 50 bar, si ha la saturazione di idrogeno nella struttura BCC e l'inizio della formazione del corrispondente idruro con struttura FCC. Il parametro di cella di questo idruro è di 4.410(1) Å, un valore confrontabile con quelli ottenuti per altri idruri di leghe ad alta entropia⁷.

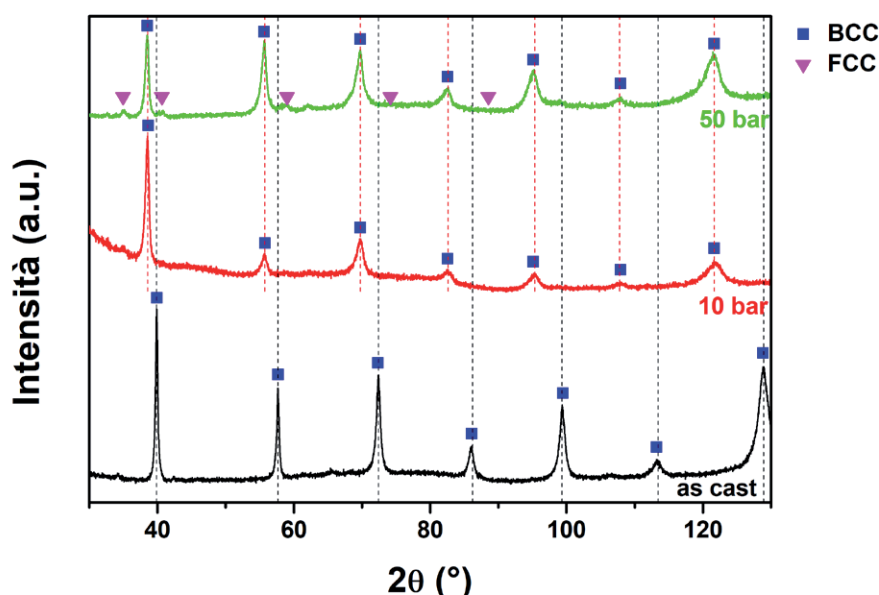


Fig. 4 - Diffattogrammi di raggi X della lega TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo dopo assorbimento di idrogeno a 10 bar (in rosso) e 50 bar (in verde). Il risultato ottenuto per il campione as cast viene riproposto per confronto (in nero).

Conclusioni

In conclusione, si può affermare che la HEA di composizione TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo presenta una struttura quasi completamente BCC con alcuni precipitati di una fase di Laves C15. Dopo attivazione, la lega presenta bassa pressione di saturazione di idrogeno nella soluzione solida BCC. Si è osservato infatti che facendo assorbire idrogeno a 10 bar si può arrivare ad una espansione della cella elementare simile a quella che si ottiene sottoponendo il campione ad una pressione pari a 50 bar. A questa pressione il materiale inizia la trasformazione metallo-idruro, come evidenziato dalla presenza di picchi di diffrazione di una fase FCC.

I risultati ottenuti suggeriscono che la stabilità della soluzione solida permette un modesto immagazzinamento di idrogeno a basse pressioni (10 bar) quantificabile in circa lo 0.7% in peso. Per pressioni maggiori (50 bar) si ha l'inizio della formazione della fase idruro, con struttura FCC, con un assorbimento di idrogeno pari a circa l'1.2% in peso, equivalente a 88 Kg/m³ di H₂, un valore elevato se confrontato con quello delle bom-

bole di idrogeno gassoso compresso a 700 bar (circa 40 Kg/m³)²⁷. La lega ad alta entropia TiV_{0.6}Cr_{0.3}Zr_{0.3}NbMo presenta condizioni di assorbimento a bassa pressione e bassa temperatura, che la rendono interessante nell'ambito dell'immagazzinamento di idrogeno. Ci si può attendere che per pressioni di idrogeno più elevate di 50 bar sia possibile ottenere una completa trasformazione metallo-idruro e quindi incrementare la quantità di idrogeno immagazzinabile ma la quantificazione e la determinazione delle condizioni necessarie per la completa reversibilità delle reazioni di assorbimento e desorbimento di idrogeno necessitano di ulteriori studi.

Riferimenti bibliografici

- [1] Production R, Refi P, Production R, Trade P. BP Statistical Review of World Energy About this review Contents. 2013;(June).
- [2] Díaz-gonzález F, Sumper A, Gomis-bellmunt O, Villafáfila-robles R. A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renew Sustain Energy Rev.* 2012;16(4):2154-2171. doi:10.1016/j.rser.2012.01.029.
- [3] Weastlake DG, Hydrides of intermetallic compounds: a review of stabilities, stoichiometries and preferred hydrogen sites, *J. Less Comm. Met.* 1983;91:1-20,doi: 10.1016/0022-5088(83)90091-7.
- [4] Merlino AR, Luna CR, Juan A, Pronsato ME. A DFT study of hydrogen storage in $Zr(Cr_{0.5}Ni_{0.5})_2$ Laves phase. *Int J Hydrogen Energy.* 2016;41(4):2700-2710. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.077.
- [5] Nong ZS, Zhu JC, Yang XW, Cao Y, Lai ZH, Liu Y. First-principles study of hydrogen storage and diffusion in B2 FeTi alloy. *Comput Mater Sci.* 2014;81:517-523, doi:10.1016/j.commatsci.2013.08.060.
- [6] Zhang J, Huang YN, Mao C, Peng P, Shao YM, Zhou DW. Ab initio calculations on energetics and electronic structures of cubic Mg_3MnNi_2 ($M = Al, Ti, Mn$) hydrogen storage alloys. *Int J Hydrogen Energy.* 2011;36(22):14477-14483. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.08.016.
- [7] Kuncic I, Polanski M, Bystrzycki J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *Int J Hydrogen Energy.* 2014;39(18):9904-9910. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.067.
- [8] Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater.* 2004;6(5):299-303+274. doi:10.1002/adem.200300567.
- [9] Fujieda T, Shiratori H, Kuwabara K, et al. CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment. *Mater Lett.* 2017;189(September 2016):148-151. doi:10.1016/j.matlet.2016.11.026.
- [10] Han ZH, Liang S, Yang J, Wei R, Zhang CJ. A superior combination of strength-ductility in CoCrFeNiMn high-entropy alloy induced by asymmetric rolling and subsequent annealing treatment. *Mater Charact.* 2018;145(August):619-626. doi:10.1016/j.matchar.2018.09.029.
- [11] Ma SG, Zhang SF, Qiao JW, et al. Superior high tensile elongation of a single-crystal CoCrFeNiAl 0.3 high-entropy alloy by Bridgman solidification. *Intermetallics.* 2014;54:104-109. doi:10.1016/j.intermet.2014.05.018.
- [12] Poletti MG, Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems. *Acta Mater.* 2014;75:297-306. doi:10.1016/j.actamat.2014.04.033.
- [13] Karlsson D, Ek G, Cedervall J, et al. Structure and Hydrogenation Properties of a HfNbTiVZr High-Entropy Alloy. *Inorg Chem.* 2018. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b03004.
- [14] Poletti MG, McCaughey CM, Fiore G, Goodall R, Battezzati L. Refractory high entropy alloys: $CrMoNbTiVWZr$ and $Al_xCr_yNbMoTiV_zZr$ ($x = 0, 0.6; y = 0.3, z = 0, 0.6$). *Int J Refract Met Hard Mater.* 2018;76(May):128-133. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.05.014.

- [15] Kouloukakis ED, Gkanas EI, Makridis SS, Christodoulou CN, Fruchart D, Stubos AK. High-temperature activated AB₂nanopowders for metal hydride hydrogen compression. *Int J Energy Res.* 2014;38(4):477-486. doi:10.1002/er.3147.
- [16] Novoselova T, Malinov S, Sha W, Zhecheva A. High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma TiAl alloy. *Mater Sci Eng A.* 2004;371(1-2):103-112. doi:10.1016/j.msea.2003.12.015.
- [17] Pokroy B, Fieramosca JS, Von Dreele RB, Fitch AN, Caspi EN, Zolotoyabko E. Atomic structure of biogenic aragonite. *Chem Mater.* 2007;19(13):3244-3251. doi:10.1021/cm070187u.
- [18] Wyckoff RWG. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Body centered cubic, bcc, structure. *Cryst Struct.* 1963;1:7-83.
- [19] Roberge R. Lattice parameter of niobium between 4.2 and 300 K. *J Less-Common Met.* 1975;40(1):161-164. doi:10.1016/0022-5088(75)90193-9.
- [20] Bernuy-Lopez C, Allix M, Bridges CA, Claridge JB, Rosseinsky MJ. Sr₂ MgMoO_{6-δ}: Structure, Phase Stability, and Cation Site Order Control of Reduction. *Chem Mater.* 2007;19(5):1035-1043. doi:10.1021/cm0624116.
- [21] Wyckoff RWG. Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Hexagonal closest packed, hcp, structure. *Cryst Struct.* 1963;1:7-83.
- [22] Battezzati L, Baricco M. An analysis of volume effects in metallic glass formation. *J Less-Common Met.* 1988;145(C):31-38. doi:10.1016/0022-5088(88)90259-7.
- [23] Diaz H, Achard JC. LaNi₅ _ A1 COMPOUNDS AND THEIR RELATED HYDRIDES. *Energy.* 1979;4:445-454.
- [24] Dantzer P, Meunier F. What Materials to Use in Hydride Chemical Heat Pumps? *Mater Sci Forum.* 2009;31:1-18. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.31.1.
- [25] P-phase T. in Titanium. *Energy.* 1996;21(II). doi:10.1016/S0360-3199(96)00058-4.
- [26] Akiba E, Nakamura Y. Hydrogenation properties and crystal structures of Ti–Mn–V BCC solid solution alloys. *Met Mater Int.* 2009;7(2):165-168. doi:10.1007/bf03026955.
- [27] Hexagon. No Title. <https://www.hexagonxperion.com/home.html>.

Hydrogen sorption in TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo High Entropy Alloy

U. Spaliviero, M.G. Poletti, L. Battezzati, M. Baricco

The continuous growth in the use of renewable energy sources increasingly requires the presence of an energy carrier for their storage. One possible solution lies in the use of hydrogen, but its storage is still an open issue. Metal hydrides and alloys, specifically with body centred cubic structure, look promising for this goal. Recently, high entropy alloys having this structure have been synthesized. In this work, hydrogen sorption has been investigated in the TiV0.6Cr0.3Zr0.3NbMo alloy, which consists of a solid solution with cubic centred body structure, plus a fraction of intermetallic compounds. At 10 bar a solid solution is formed, while higher pressures (over 50 bar) induce the metal-hydride transformation. By calorimetric analysis and X-ray diffraction of hydrogenated samples, it has been found that the material begins to desorb hydrogen at temperatures close to 55 °C, with a maximum velocity at about 75 °C. The maximum quantity of stored hydrogen was determined at 300 °C equal to about 1.2% by weight, equivalent to about 88 kg of hydrogen per m³ of alloy. The presence in the alloy of elements with different affinity to hydrogen leads to a promising storage capacity, with sorption reactions at low working temperatures.

KEYWORDS: HIGH ENTROPY ALLOYS - HYDRIDES - HYDROGEN STORAGE -
X-RAYS DIFFRACTION - CALORIMETRY