

Ricerca di Sistema elettrico



Studio di metodi di sintesi ottimizzati e caratteristiche morfologiche e termofisiche dei sistemi termochimici basati su ossidi misti.

(Deliverable della LA4.16: Sviluppo di metodi di sintesi ottimizzati e studio delle caratteristiche morfologiche e termofisiche di sistemi termochimici basati su ossidi misti ad alta temperatura)

S.Licoccia, C. D'Ottavi



TOR VERGATA
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA

STUDIO DI METODI DI SINTESI OTTIMIZZATI E CARATTERISTICHE MORFOLOGICHE E TERMOFISICHE DEI SISTEMI TERMOCHIMICI BASATI SU OSSIDI MISTI (LA4.16)

S. Licoccia, C. D'Ottavi

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico*

Linea di attività: *4.16*

Responsabile del Progetto: dr. Vincenzo Antonucci, CNR

Responsabile del Progetto per ENEA: dr.ssa Margherita Moreno, CNR

Responsabile del Work Package: ing. Raffaele Liberatore, ENEA

Responsabile Linea di Attività: prof.ssa Silvia Licoccia, UniRM2

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Centro Interdipartimentale Nanoscienze, Nanotecnologie & Strumentazione (NAST) dell'Università degli Studi di Roma Tor Vergata

Responsabile scientifico ENEA: dr.ssa Anna Chiara Tizzoni

Responsabile scientifico Co-beneficiario: prof.ssa Silvia Licoccia

Indice

| | | |
|----|--|----|
| 1 | RISULTATI ATTESI | 3 |
| 2 | RISULTATI OTTENUTI..... | 4 |
| 3 | PRODOTTI ATTESI..... | 16 |
| 4 | PRODOTTI SVILUPPATI | 17 |
| 5 | ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI | 18 |
| 6 | SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE | 19 |
| 7 | DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE..... | 20 |
| 8 | CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE..... | 35 |
| 9 | PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE..... | 35 |
| 10 | BIBLIOGRAFIA..... | 36 |
| 11 | EVENTI DI DISSEMINAZIONE | 36 |
| 12 | INNOVAZIONE RISPETTO ALLO STATO DELL'ARTE | 36 |

1 Risultati attesi

1.1

Dai risultati ottenuti dallo studio sui sistemi termochimici basati su ossidi misti investigati da ENEA nel triennio precedente (PTR 2019-2021), UNIROMA2 presenta in questo report, la procedura di preparazione di ossidi misti a struttura spinello con formula $MnAl_2O_4$ sotto forma di polvere da utilizzare per le prove successive con processi di sintesi non tossici, finalizzati al miglioramento delle rese operative e all'abbattimento dei costi di esercizio oltre che di produzione in visione di una realistica ed importante decarbonizzazione.

Le proprietà termofisiche e morfologiche saranno determinate con analisi di diffrazione di raggi X (XRD) e microscopia SEM + microanalisi (EDS), mentre lo studio atto al miglioramento della densità energetica verrà effettuato attraverso una campagna sperimentale dedicata, con prove termogravimetriche (TGA).

Nell'ambito della presente Linea di Attività si prevede di ottenere i seguenti risultati:

- Ottimizzazione di un sistema redox per accumulo termochimico, riguardo la densità energetica, la superficie attiva, le dimensioni e la stabilità sotto cicli di carica e di scarica in termobilancia.
- Fornitura ad ENEA delle polveri ottimizzati degli ossidi misti, pronte per essere pellettizzate nelle dimensioni adatte per letti fluidizzati.

2 Risultati ottenuti

2.1 Risultati ottenuti nello svolgimento della presente LA

Nell'ambito della presente LA 4.16, è stata studiata ed ottimizzata una procedura di sintesi dell'ossido misto a struttura spinello MnAl_2O_4 facilmente riproducibile e scalabile, con un metodo molto performante ed economico. Lo spinello è progettato per essere utilizzato come sistema di storage di calore attraverso le reazioni descritte nella Figura 1.

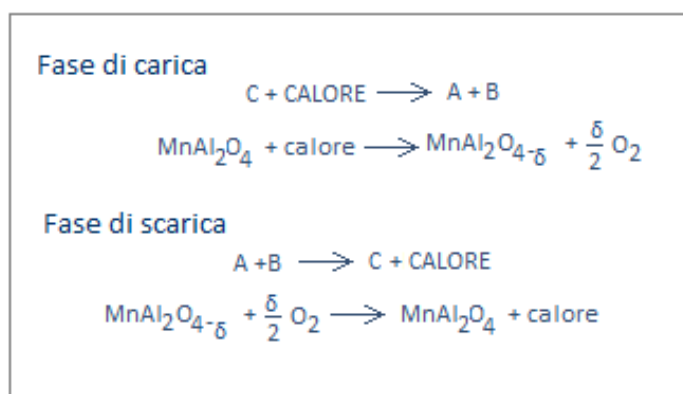


Figura 1- Schema di carica e scarica dello spinello MnAl_2O_4 .

In vista dell'attività di caratterizzazione sperimentale dei materiali in condizioni semi-reali, le polveri ottenute sono state studiate in termini di proprietà morfologiche e termofisiche, confrontando i risultati con i dati presenti in letteratura [4].

In particolare, sono riportati i risultati ottenuti dai test chimico-fisici pre e post cicli termici sui sistemi redox in esame e le fasi di caratterizzazione comprendono:

- Analisi di diffrazione di raggi X (XRD) sugli spinelli ottenuti con due diverse tipologie di precursori, prima e dopo i cicli termici di carica e scarica.
- Microscopia SEM + microanalisi EDS per definirne la morfologia, la struttura e la stabilità o la degradazione dopo i cicli sopramenzionati.
- Analisi in termogravimetria (TGA) per studiarne la densità energetica, la resa di reazione e la stabilità.

Sono stati quindi preparati 20g di MnAl_2O_4 con le caratteristiche morfologiche e le dimensioni giuste per essere successivamente pellettizzate.

2.2 Caratterizzazione: Diffrazione di Raggi X

I diffrattogrammi di Figura 2 e di Figura 3, meglio descritti nel Capitolo 7 (Dettaglio delle attività svolte) sono il risultato definitivo di uno studio sui processi di calcinazione e rappresentano il miglior risultato ottenuto per questi spinelli, che sono stati calcinati a 1000°C per 20 min con velocità di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e raffreddamento rapido $800^\circ\text{C}/\text{min}$.

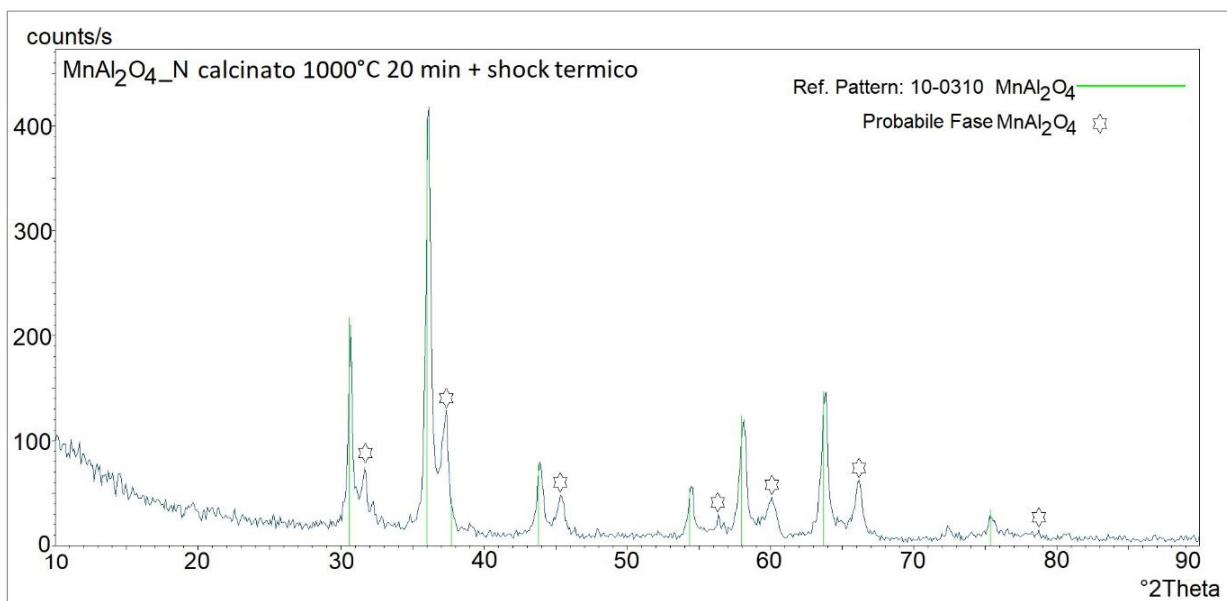


Figura 2 - Diffrattogramma di $MnAl_2O_4_N$ dopo calcinazione $1000^\circ C$ $10^\circ C$ per 20min e shock termico.

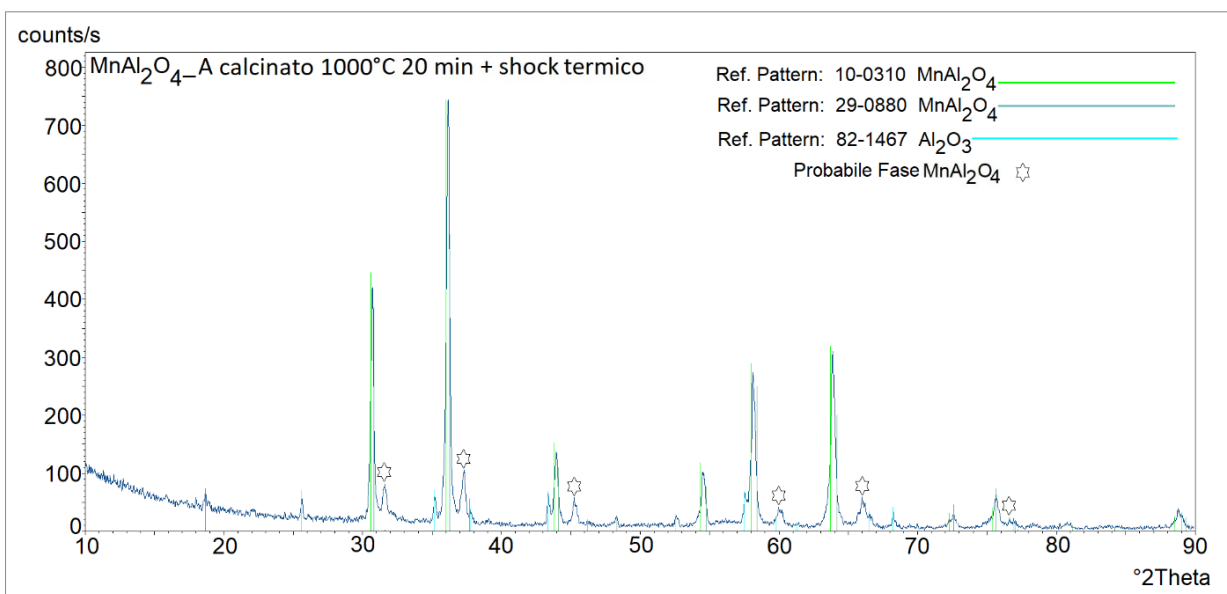


Figura 3 - Diffrattogramma di $MnAl_2O_4_A$ dopo calcinazione $1000^\circ C$ $10^\circ C$ per 20min e shock termico.

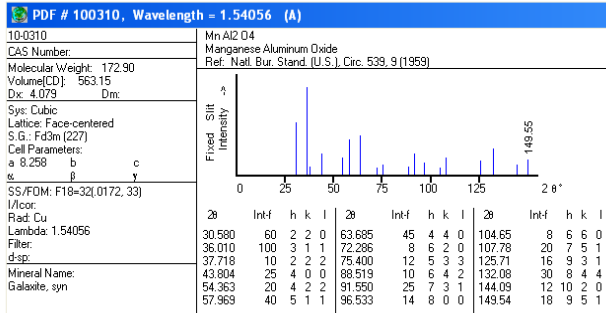
Questi diffattogrammi dopo calcinazione, dello Spinello denominato $_N$ in Figura 2, preparato con i precursori costituiti da Manganese Nitrato + Alluminio Nitrato e dello Spinello denominato $_A$ in Figura 3, preparato con i precursori costituiti da Manganese Acetato + Alluminio Nitrato, sono molto simili ed evidenziano la fase spinello, come indicato dalle schede di riferimento della Banca Dati Internazionale. Lo spinello A presenta un'alta concentrazione di fase pura, con una piccolissima traccia di Al_2O_3 .

La presenza di una fase in entrambi gli spinelli, evidenziata con l'asterisco in presenza del picco, si può orientativamente associare ad $AlMn_2O_4$ con stechiometria diversa, ma senza un pattern di riferimento in banca dati, non è assegnabile con certezza. Si studierà nella prossima LA 4.20, la chimica di formazione, il contributo, e la corrispondenza con quanto ipotizzato.

In Figura 4 sono riportati i Pattern di riferimento delle fasi spinello con stechiometria esatta $AlMn_2O_4$, a struttura cubica a facce centrate e in Figura 5 i pattern della fase Al_2O_3 .

XRD MnAl₂O₄ Ref. Pattern

PDF # 10-0310



PDF # 29-0880

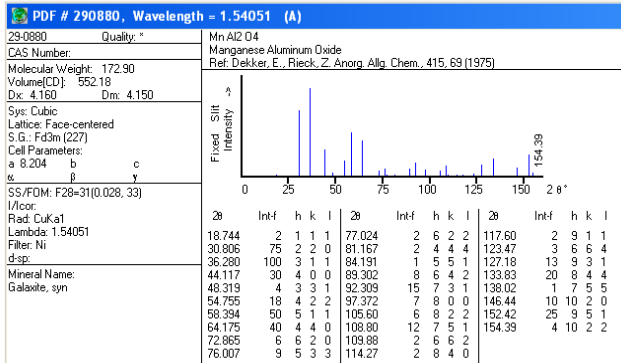


Figura 4 - Reference Pattern di riferimento AlMn₂O₄.

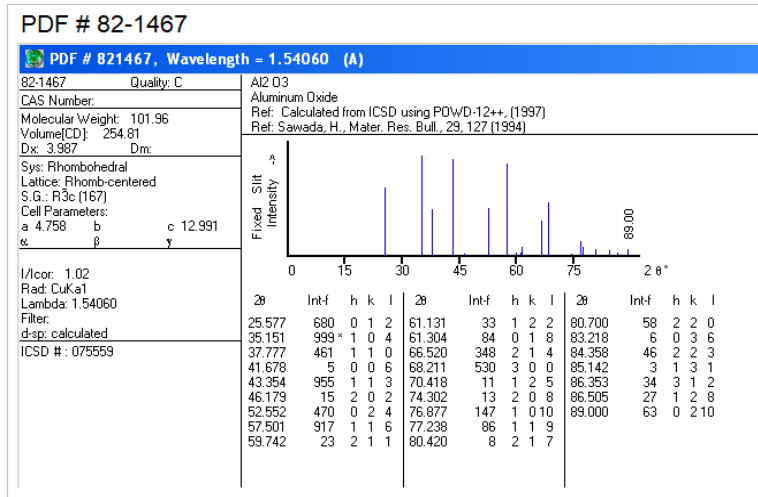


Figura 5 - Reference Pattern di riferimento Al₂O₃.

2.3 Caratterizzazione: Microscopia Elettronica (SEM) + EDS.

Le polveri dopo le analisi diffrattometriche sono state caratterizzate al Microscopio elettronico (SEM) e ampiamente sviluppate anch'esse nel Capitolo_7.

Di seguito, in Figura 6 le analisi SEM rappresentative del Campione MnAl₂O₄_A prima delle prove termiche in TGA, e in Figura 7 le analisi SEM rappresentative del Campione MnAl₂O₄_N prima delle prove termiche in TGA.

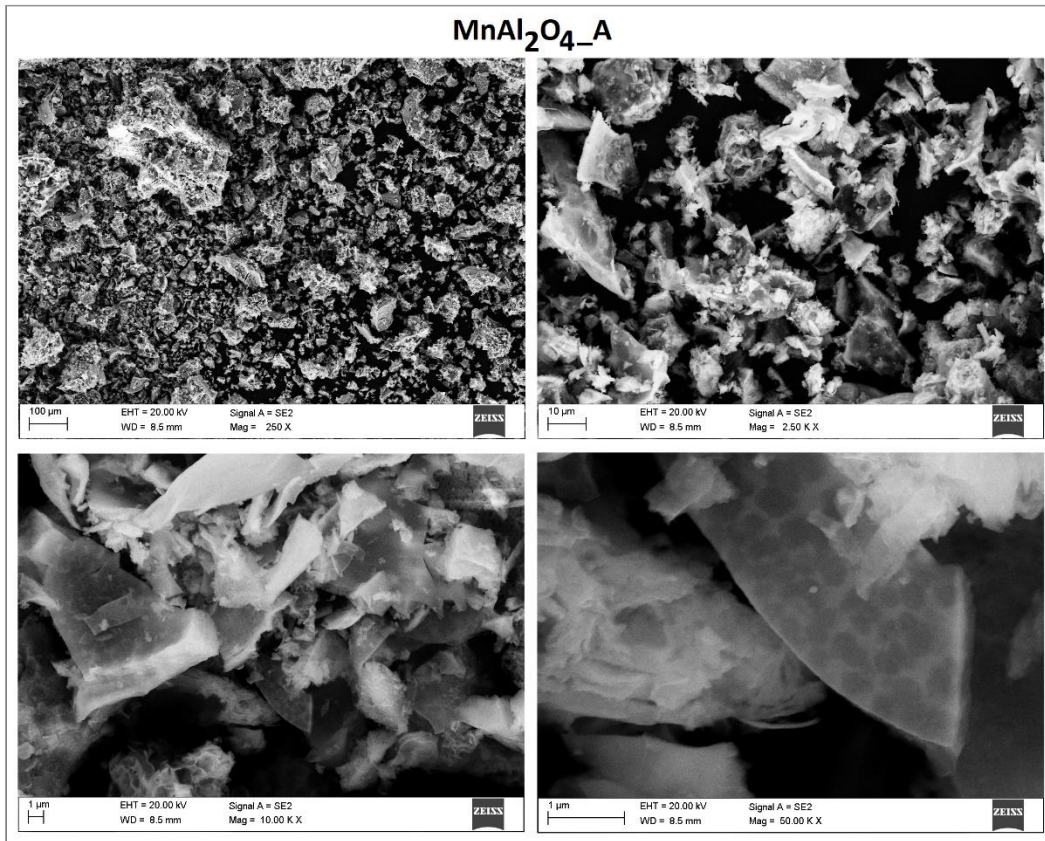


Figura 6 - Analisi SEM del Campione MnAl₂O₄_A prima delle prove termiche in TGA, a diverse magnitudo.

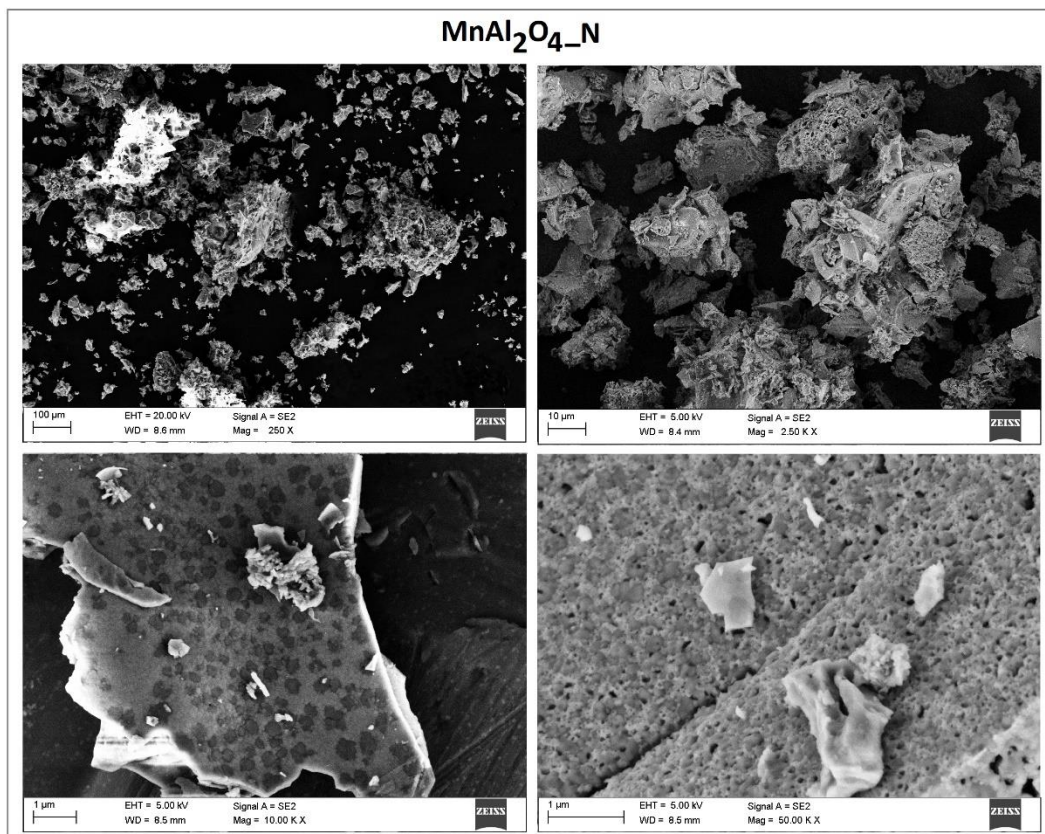


Figura 7 - Analisi SEM del Campione MnAl₂O₄_N prima delle prove termiche in TGA, a diverse magnitudo.

Le analisi EDS dei campioni N e A sono state eseguite su tutta l'area ingrandita presa sulla superficie dei campioni a magnitudo 2KX a 20kV in 5 aree distinte per ogni campione e ne validano le composizioni stechiometriche evidenziate dalle analisi diffrattometriche.

Di seguito, la Tabella 1 per evidenziare la composizione dei due materiali prima e dopo i cicli termici; essendo l'analisi EDS puramente quantitativa, non evidenzia come gli elementi sono legati tra loro, ma solo la loro percentuale atomica e/o in peso all'interno dell'area di scansione.

Tabella 1 - Composizione Spinelli A e N prima e dopo i cicli termici in % atomica

| Elementi | EDS % atomica | | | |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| | MnAl ₂ O ₄ _N | MnAl ₂ O ₄ _A | MnAl ₂ O ₄ _N ciclato | MnAl ₂ O ₄ _A ciclato |
| Mn | 12,64 | 22,63 | 11,08 | 12,29 |
| Al | 17,22 | 48,34 | 23,84 | 25,72 |
| O | 55,34 | 27,95 | 64,84 | 61,70 |

2.4 Test TGA: Prove Termogravimetriche e stabilità

Con l'analisi termogravimetrica è possibile studiare la riduzione (carica) e l'ossidazione (scarica) del sistema termochimico, stimando il calore di reazione e le temperature alle quali i due fenomeni avvengono.

Sui due tipi di spinello MnAl₂O₄, ottenuti con metodi preparativi differenti, dopo averne stabilite le condizioni di calcinazione e aver ottenuto un materiale stabile, si sono eseguite le prove termogravimetriche a diverse condizioni operative e di temperatura al fine di misurare la conversione, le proprietà termiche e la ciclabilità, ossia la stabilità al ciclaggio prolungato.

In particolare, è stato indagato il ruolo delle seconde fasi, sulla riproducibilità di ripetuti cicli di carica e scarica, sulle proprietà morfologiche del materiale e sulle prestazioni del sistema.

I test di stabilità termica del materiale sottoposto a cicli di carica/scarica (riduzione/ossidazione) sono stati effettuati sottoponendo i campioni a cicli ripetuti di riscaldamento e raffreddamento, osservando la variazione di peso del campione durante queste fasi. In Figura 8 e in Figura 9, vengono riportati i cicli di carica/scarica più emblematici tra quelli effettuati a diverse temperature.

Le rampe di raffreddamento e di riscaldamento sono state eseguite ad una velocità di 10°C/min, come le prove di stabilità (10 cicli complessivi). I test di stabilità sono stati eseguiti con step da 400°C a 850°C e plateau da 5 min sia a 400°C che a 850°C in flusso di Aria 40mL/min.

Con questi test si evidenzia la differenza di comportamento termico dei Campioni A e N, ed è alquanto chiara la maggiore stabilità dello Spinello A (Figura 8) rispetto a N, il quale, dopo dieci cicli, si degrada vistosamente, come mostrato in Figura 9.

In Tabella 2 sono riportati i valori di δ per il Campione A misurati per ogni ciclo termico calcolati con l'Eq. 1; è possibile notare che dopo i primi quattro cicli, il valore rimane costante e di circa 0.07.

La stabilità del Campione A si è riscontrata, descritto nei successivi paragrafi, anche nelle caratterizzazioni XRD e SEM dei campioni ciclato, esattamente come verrà avvalorata la degradazione del campione N.

Il sistema risulta avere un'entalpia di reazione di circa 8 J/g.

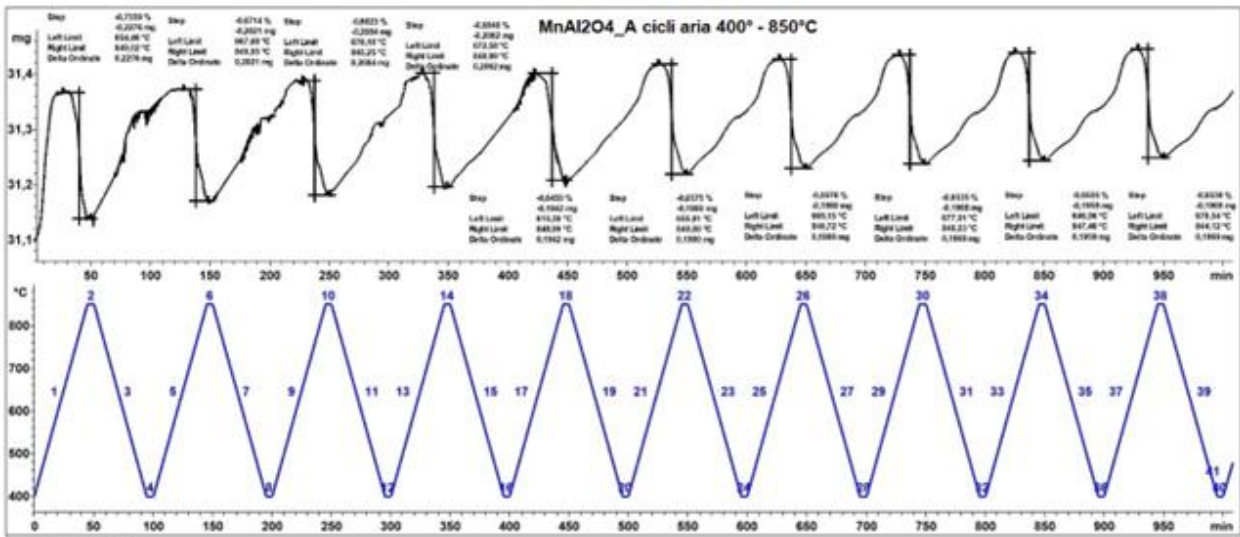


Figura 8 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Spinello MnAl₂O₄_A, a Temp. 400°-850°C.

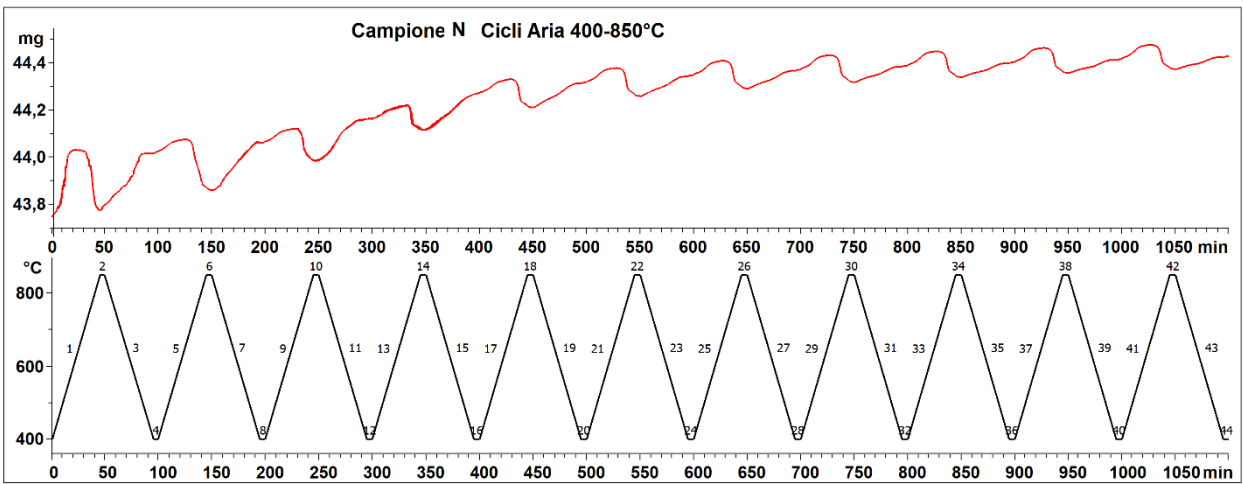


Figura 9 - Cicli di carica/scarica sotto flusso di 40ml/min di aria, pressione 1 bar, Spinello MnAl₂O₄_N, a Temp. 400°-850°C.

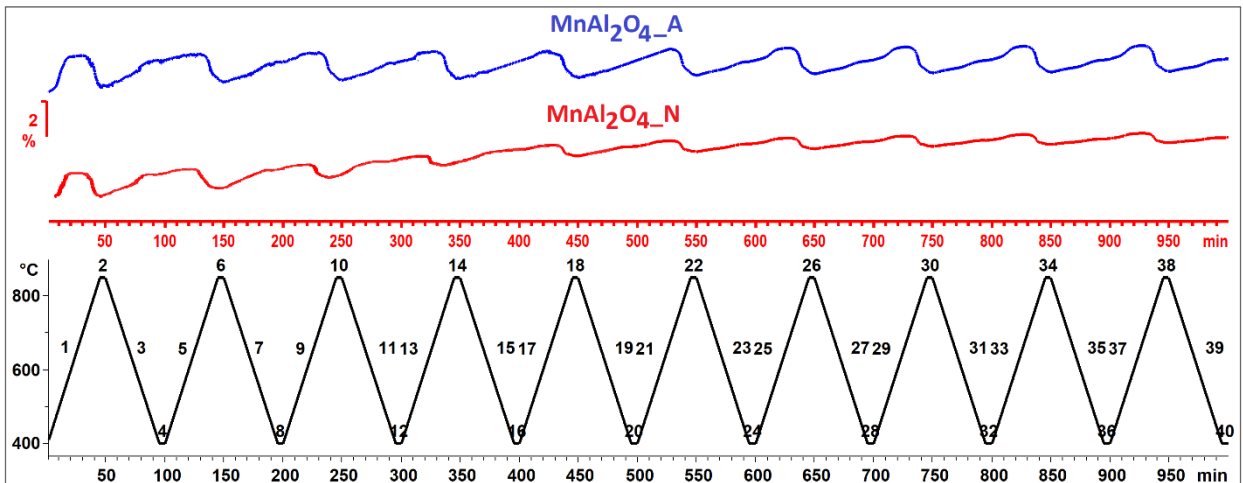


Figura 10 - Cicli di carica/scarica spinello MnAl₂O₄_A e N confronto a Temp. 400°-850°C.

Tabella 2 - Valori di δ per il campione A durante i cicli di carica/scarica

| T [°C] | 850 | Flusso aria [mL/min] | 40 | PM MnAl ₂ O ₄ | 172.89 |
|-----------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------------|----------|
| riduzione | massa inizio [mg] | step [mg] | moli inizio [mmol] | moli O perso [mmol] | δ |
| 1 | 31.37 | 0.2276 | 0.1814 | 0.0142 | 0.078 |
| 2 | 31.37 | 0.2021 | 0.1814 | 0.0126 | 0.070 |
| 3 | 31.39 | 0.2084 | 0.1816 | 0.0130 | 0.072 |
| 4 | 31.40 | 0.2062 | 0.1816 | 0.0129 | 0.071 |
| 5 | 31.40 | 0.1942 | 0.1816 | 0.0121 | 0.067 |
| 6 | 31.41 | 0.1980 | 0.1817 | 0.0124 | 0.068 |
| 7 | 31.43 | 0.1980 | 0.1818 | 0.0124 | 0.068 |
| 8 | 31.44 | 0.1968 | 0.1818 | 0.0123 | 0.068 |
| 9 | 31.44 | 0.1959 | 0.1818 | 0.0122 | 0.067 |
| 10 | 31.45 | 0.1969 | 0.1819 | 0.0123 | 0.068 |

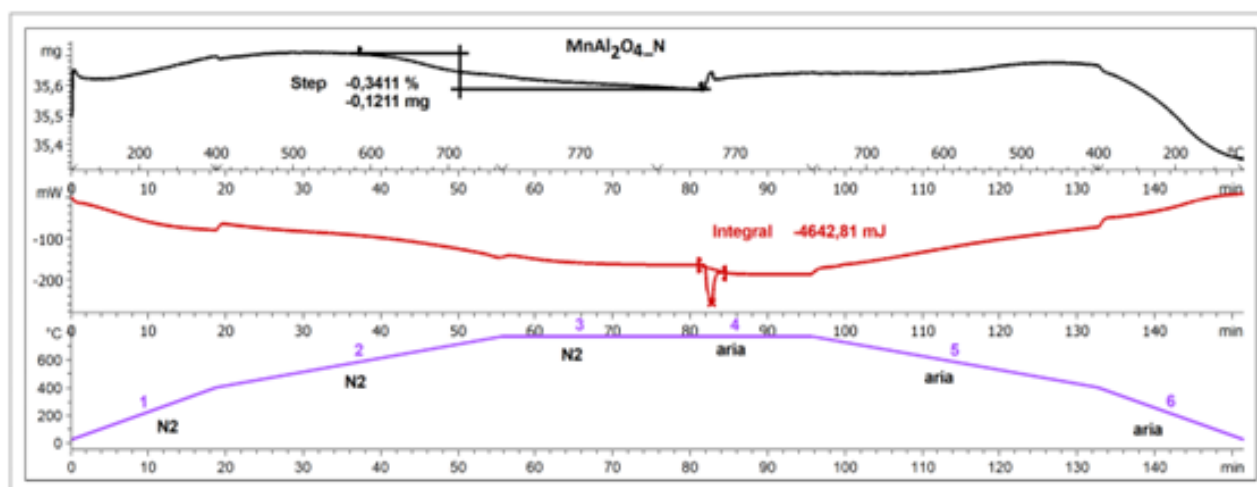


Figura 11 – Analisi TGA dello Spinello MnAl₂O₄_N per la stima del calore di reazione.

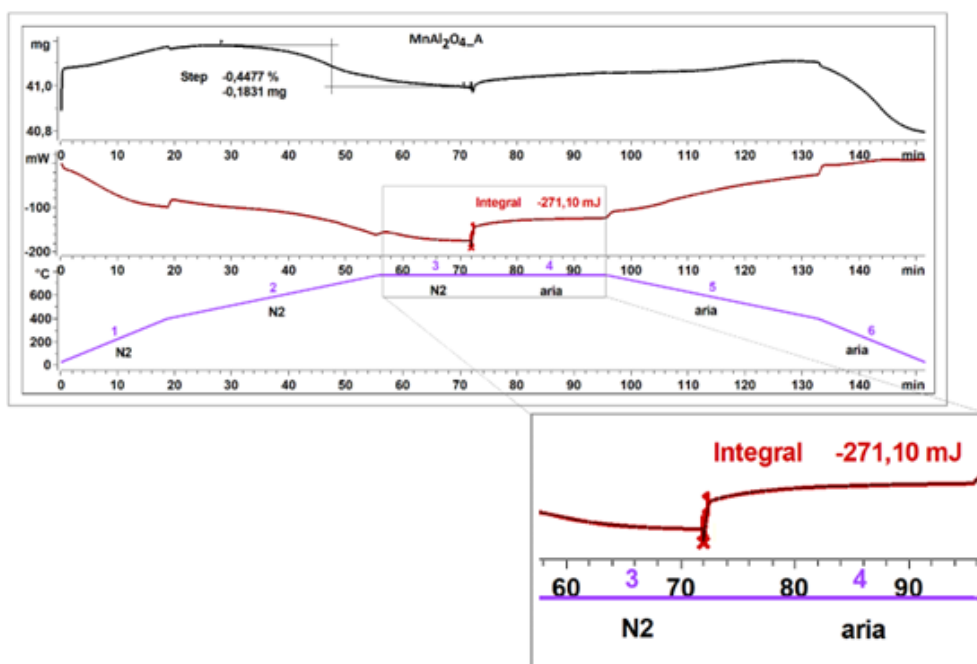


Figura 12 - Analisi TGA dello Spinello MnAl₂O₄_A per la stima del calore di reazione.

Il profilo termogravimetrico delle TGA di Figura 11 e di Figura 12 indica una stima quantitativa del calore di reazione, dall'alto verso il basso sono evidenziati:

- La risposta termogravimetrica
- Il segnale in risposta alla riduzione sotto flusso di 40ml/min di N₂ da 50° a 770°C e la successiva ossidazione in aria da 770°C a 50°C a pressione atmosferica.
- Il metodo di temperatura applicato, con evidenziate le rampe in Azoto e Aria.

Il calore di ossidazione viene misurato integrando il picco del calore per unità di peso.

Nel caso dello Spinello MnAl₂O₄_N il $Q_{ox} = 130 \text{ J/g}$, nel caso MnAl₂O₄_A la bassa velocità di reazione, compromette il valore, non permettendo una misura accurata dell'entalpia di reazione.

2.4 Caratterizzazione dopo cicli termici in TGA: Diffrazione X

Campione MnAl₂O₄_N

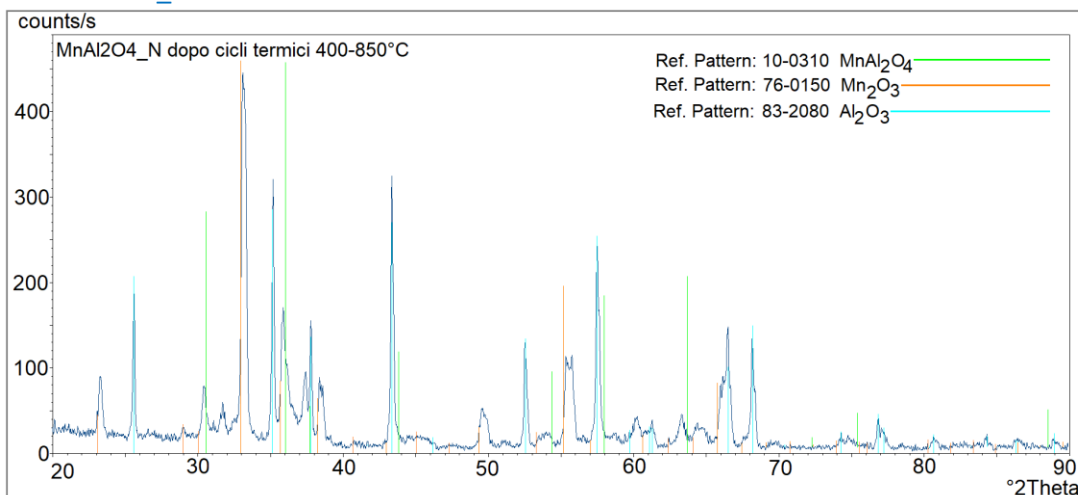


Figura 13 – Diffattogramma X del campione N ciclato

Il Diffattogramma di questo materiale, mostrato in Figura 13, eseguito dopo i test di stabilità in temperatura mostra una quasi totale degradazione; risulta esserci una piccola parte di $MnAl_2O_4$ di partenza il cui Reference Pattern è evidenziato in verde e la degradazione si rivela con le nuove fasi di Ossido di Alluminio (Ref. Pattern: 83-2080 Al_2O_3) e Ossido di Manganese (Ref. Pattern: 76-0150 Mn_2O_3).

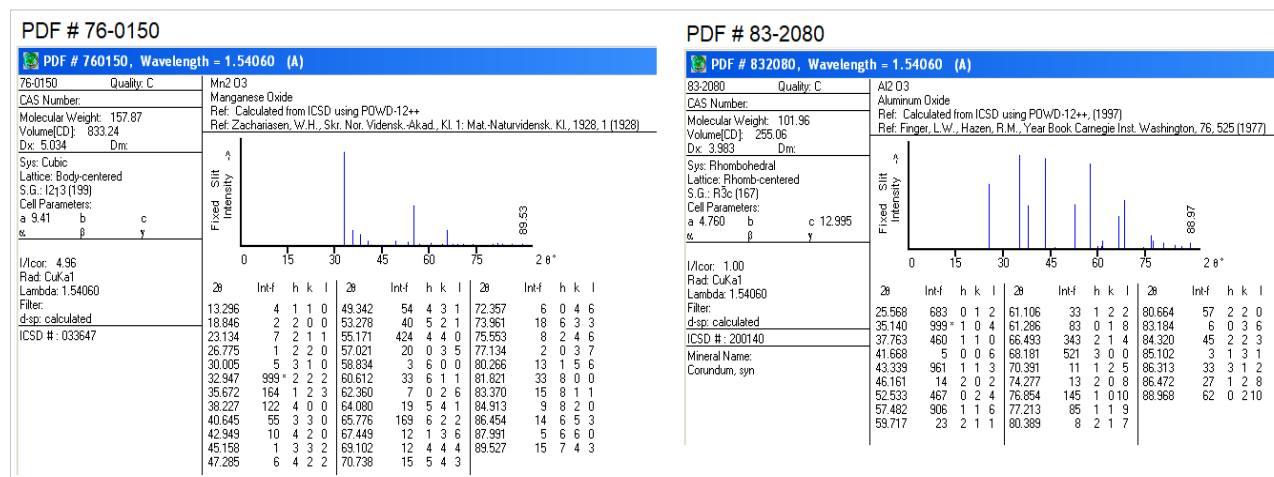


Figura 14 - Reference Pattern di riferimento Mn_2O_3 e Al_2O_3 .

Campione $MnAl_2O_4$ _A

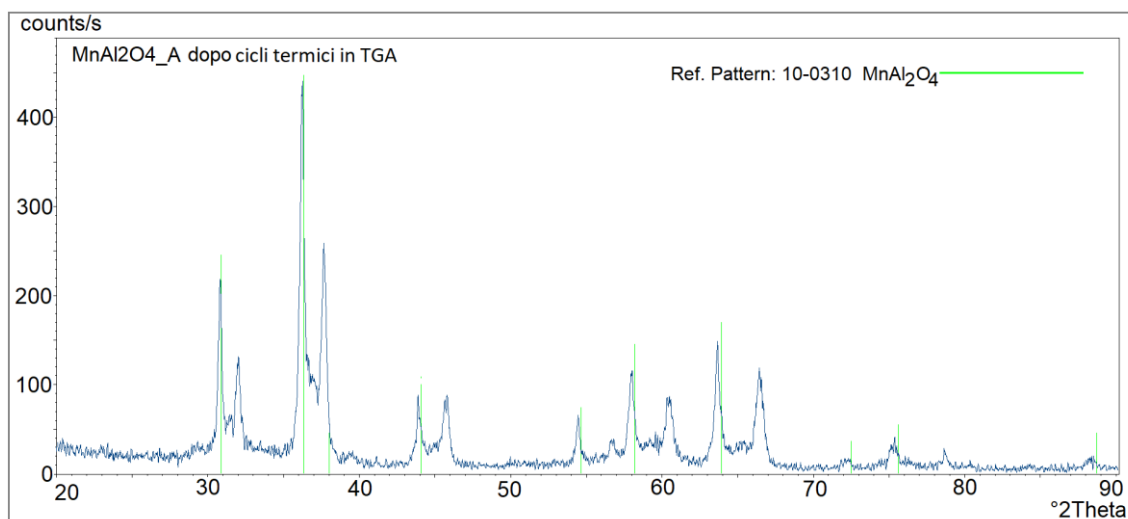


Figura 15 - Diffattogramma X del campione A ciclato.

Il diffattogramma in Figura 15 eseguito dopo i test di stabilità in temperatura, mostra invece una struttura stabile, lo spinello di $MnAl_2O_4$ evidenziato in verde (Ref. Pattern: 10-0310) è totalmente integro dopo i test in temperatura. La seconda fase presente, come già evidenziato nel precedente paragrafo, non sembra essere una fase diversa, ma probabilmente una fase cristallina dello stesso spinello, ma con volumi di cella diversi essendo tutto lo spettro shiftato e il fatto che anche questa fase non si decomponga ne avvalorata la teoria.

Caratterizzazione dopo cicli termici in TGA: Microscopia Elettronica (SEM)

Le strutture e la morfologia di questi campioni esposte in modo esteso nel Paragrafo 7 mostrano strutture dissimili, dovute probabilmente alla degradazione in fase di ciclazione del Campione_N rispetto al Campione_A.

L'analisi EDS non è di grande ausilio a descrivere le tipologie di struttura, ma ne evidenzia la diversa stechiometria che indirettamente avvalorava le diverse fasi presenti.

Campione $MnAl_2O_4_N$

Questo Spinello $MnAl_2O_4_N$ presenta delle disomogeneità, ma la struttura predominante è molto compatta con la compresenza di due diverse fasi, una chiara che potrebbe essere attribuita all'Ossido di Alluminio e una più scura che potrebbe essere assegnata all'Ossido di Manganese. Inoltre, la compattezza non permette il passaggio di gas e il materiale dopo n.10 cicli di carica/scarica non risponde più.

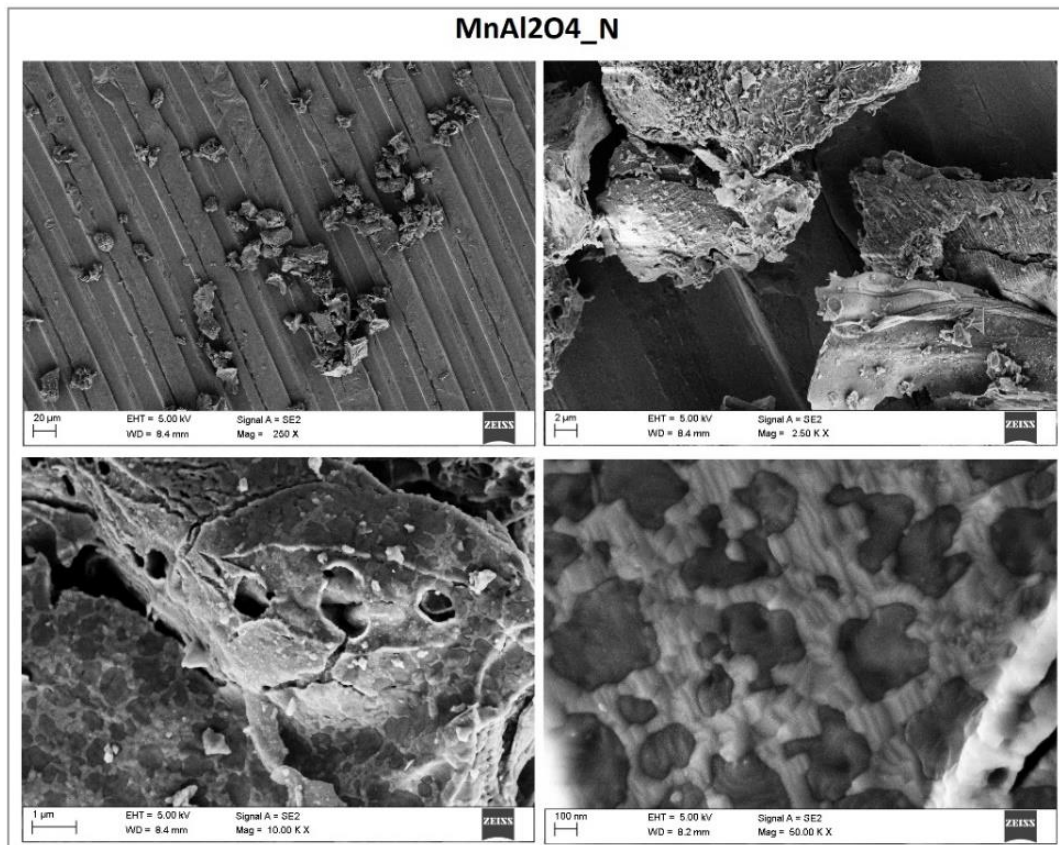


Figura 16 – Analisi SEM del Campione $MnAl_2O_4_N$ dopo le prove termiche in TGA a diverse magnitudo.

Campione $MnAl_2O_4_A$

Questo secondo Spinello $MnAl_2O_4_A$ presenta un materiale meno strutturato ma più omogeneo, con una ampia area superficiale e grani meno densi e meno agglomerati.

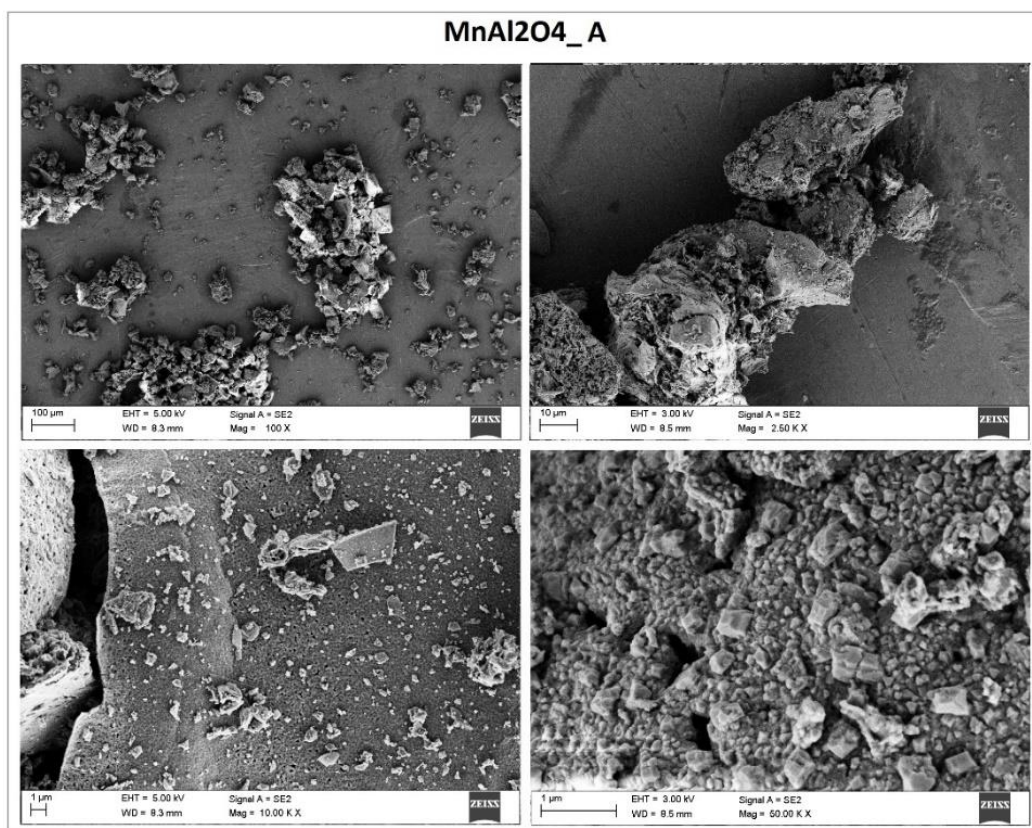


Figura 17 - Analisi SEM del Campione MnAl₂O₄_A dopo le prove termiche in TGA a diverse magnitudo.

2.5 Caratterizzazione dopo cicli termici in TGA: Spettroscopia EDS

L'analisi EDS, eseguita in diversi punti e in diverse aree, in cui qui si mette in evidenza solo una per tipologia di Spinello, conferma quanto evidenziato con le precedenti tecniche analitiche di caratterizzazione. Le percentuali atomiche corrispondono perfettamente alla stechiometria Spinello, ma, come già spiegato, non si può estrapolare un dato certo da questa tecnica, molto valida come supporto ma non assoluta.

Campione MnAl₂O₄_N

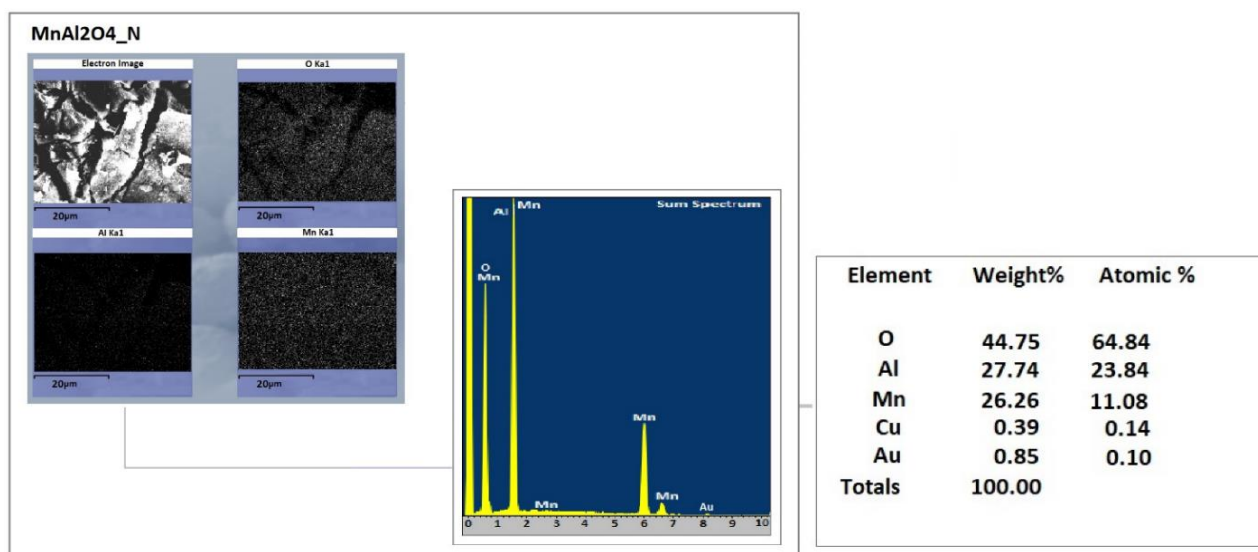


Figura 18 – EDS del Campione MnAl₂O₄_N ciclato in TGA.

Campione MnAl₂O₄_A

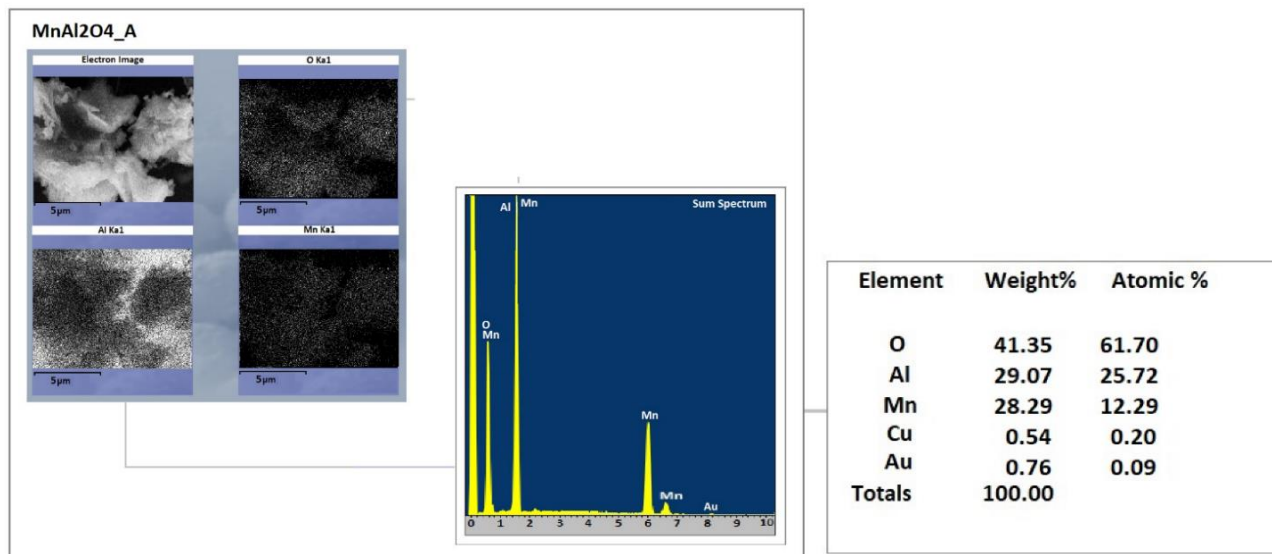


Figura 19 - EDS del Campione MnAl₂O₄_A ciclato in TGA.

2.6 Conclusioni

Lo studio sugli ossidi misti a struttura spinello con formula MnAl₂O₄, da utilizzare nei sistemi termochimici, è stato ottimizzato dal punto di vista della stabilità, delle dimensioni e delle rese di sintesi degli spinelli utilizzati, esaminando tutte le variabili termiche.

Il comportamento termochimico dello spinello ottenuto con la stessa procedura sintetica ma con un diverso reagente in fase di sintesi, ha portato ad ottenere due diversi comportamenti.

Lo spinello MnAl₂O₄_A ottenuto con Alluminio nitrato + Manganese Acetato, dopo calcinazione presenta all'analisi SEM (rispetto a MnAl₂O₄_N), una struttura meno densa, più disordinata e spugnosa; caratteristiche che favoriscono il passaggio dei flussi di gas permettendo la ciclabilità, mantenendo la stabilità della fase, e favorendo le rese di ossido/riduzione. Allo stesso tempo, questo materiale presenta velocità di reazione, sia in carica che in scarica, minori rispetto alla specie MnAl₂O₄_N, come evidenziato dalla minore entalpia di ossidazione misurabile per calorimetria differenziale in Figura 8 e Figura 10.

Lo spinello MnAl₂O₄_A ottenuto con Alluminio Nitrato + Manganese Acetato, dopo calcinazione presenta all'analisi SEM, una struttura meno densa, più disordinata e spugnosa; caratteristiche che favoriscono il passaggio dei flussi di gas permettendo la ciclabilità e mantenendo la stabilità, ma sfavoriscono le reazioni ossidoriduttive con conseguente basso valore di densità energetica. L'analisi XRD di questo materiale dopo ciclazione evidenzia la stabilità del materiale che rimane tal quale, anche dopo prove termogravimetriche (TGA) con prolungati cicli di carica/scarica.

Lo spinello MnAl₂O₄_N ottenuto con Alluminio Nitrato + Manganese Nitrato, invece, dopo calcinazione presenta all'analisi SEM una struttura compatta, geometrica e poco porosa, favorendo le reazioni ossidoriduttive, ma sfavorendo la ciclabilità, infatti questo spinello, non mantiene la struttura e la stabilità durante i cicli e a poco a poco si disattiva. L'analisi XRD dopo ciclazione, dimostra che lo spinello si è quasi completamente decomposto in Ossido di Manganese e Ossido di Alluminio.

Lo spinello MnAl₂O₄_N ottenuto con Alluminio Nitrato + Manganese Nitrato, presenta invece, dopo calcinazione, una struttura compatta all'analisi SEM, geometrica e poco porosa, con una conseguente maggiore velocità di reazione come evidenziato dalle prove termogravimetriche.

È chiara la scelta di $\text{MnAl}_2\text{O}_4_A$, grazie alle sue proprietà termofisiche e morfologiche e alla stabilità, anche se si è visto possedere una inferiore densità energetica.

Quindi sono stati preparati e controllati sotto il profilo della purezza, delle dimensioni dei grani e dell'integrità di fase, 20 g di Spinello $\text{MnAl}_2\text{O}_4_A$. Sarà compito nella prossima LA 4.20 supportarlo con il giusto inerte, pellettizzarlo per i testing su sistema a letto fluidizzato, migliorarne la stabilità e ottimizzarne le proprietà.

Sarà anche investigata la presenza di una seconda fase di Al_2O_3 , seppure in quantità trascurabile nel campione A dopo calcinazione, anche perché non dovrebbero essere presenti seconde fasi per assicurare la purezza chimica del materiale, ma da precedenti dati di letteratura,[2] [3], si può presumere che le seconde fasi, laddove sono dovute ad Al_2O_3 , potrebbero supportare e stabilizzare lo spinello.

3 Prodotti attesi

Nessun prodotto hardware o software era atteso da questa linea di attività

4 Prodotti sviluppati

Nessuno sviluppo di prodotti hardware o software era atteso da questa linea di attività

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non c'è stato alcuno scostamento rispetto alle attività programmate

6 Sintesi delle attività svolte

L'analisi dei risultati è stata effettuata attraverso i seguenti elementi di verifica e riscontro:

- Sintesi e caratterizzazione delle polveri di Spinello MnAl_2O_4 .
- Valutazione della densità energetica delle polveri sintetizzate effettuata attraverso una campagna sperimentale dedicata di prove termogravimetriche (TGA) di almeno cinque cicli termici di carica e scarica.
- Valutazione della stabilità al ciclaggio prolungato con misure termogravimetriche a diverse temperature e condizioni operative.
- Studio delle proprietà termofisiche e morfologiche mediante:
 - Analisi in diffrazione di raggi X (n. 2 misure a tempi corti come screening e n.2 a tempi lunghi per migliorare segnale).
 - Analisi SEM/EDS a diversi ingrandimenti e in zone differenti del campione analizzato con almeno n.5 foto (con l'obiettivo di verificare la dimensione media delle particelle e la composizione chimica).
- fornitura ad ENEA di 20 g di polvere di spinello MnAl_2O_4 ottimizzati con selezione della frazione di polveri aventi dimensioni opportune per la successiva pellettizzazione e i testing su un sistema a letto fluidizzato.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sintesi e caratterizzazione: Materiali e metodi

Per sintetizzare i materiali oggetto di questa ricerca, sono stati utilizzati come precursori:

- Acetato di Manganese(II) tetraidrato $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (CAS Number: 6156-78-1, Sigma Aldrich 99%)
- Nitrato di Manganese(II) tetraidrato $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (CAS Number: 20694-39-7, Merck 97%)
- Nitrato di Alluminio(III) nonaidrato $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (CAS Number: 7784-27-2, Merck 98%)
- Acido Citrico monoidrato $[\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (CAS Number: 5949-29-1, Sigma Aldrich, 99%)

Il metodo di sintesi ai citrati-nitrati per auto ignizione e autocombustione [1] è eseguito con due diversi tipi di precursore di Manganese, un sale di acetato e un sale di nitrato.

In un Becker da 250 mL, sotto agitazione magnetica, su una piastra agitante e riscaldante, si solubilizzano nella minima quantità di H_2O :

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 97% P.M. 251.01) oppure $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99% P.M. 245.09)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98% P.M. 375.13)

Le quantità sono determinate con rapporto molare Mn:Al 1:2.

Si lascia in agitazione per 30 minuti, a temperatura ambiente, poi si aggiunge Acido Citrico Monoidrato (Aldrich, 99% P.M. 210.14), che ha la funzione di chelante, rispettando il rapporto molare Acido Citrico:Cationi 1:1. Si lascia in agitazione per ulteriori 30 minuti, poi si aggiunge con NH_4OH 40%, goccia a goccia fino a pH 7.5.

Si mantiene in agitazione a Temp. 90-110°C, in modo che la soluzione evapori lentamente, senza bollire. Quando si è ottenuto un gel, si porta la piastra alla massima temperatura (350°C) e si lascia fino a combustione del gel secco. Dopo la combustione il Becker viene lasciato 1h sulla piastra a 350°C, poi overnight in stufa termostata a 150°C

Si macina fino ad omogeneità in mortaio di agata e si esegue una analisi termogravimetrica (TGA) da 25°C a 1050°C rate 10°C/min in aria, per definire una temperatura di calcinazione.

Le sintesi eseguite con:

- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sono state denominate **"MnAl₂O₄_N"**.
- $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sono state denominate **"MnAl₂O₄_A"**.

Di seguito, in Figura 20 viene schematizzata la procedura di sintesi ottimizzata ed utilizzata in questo lavoro:

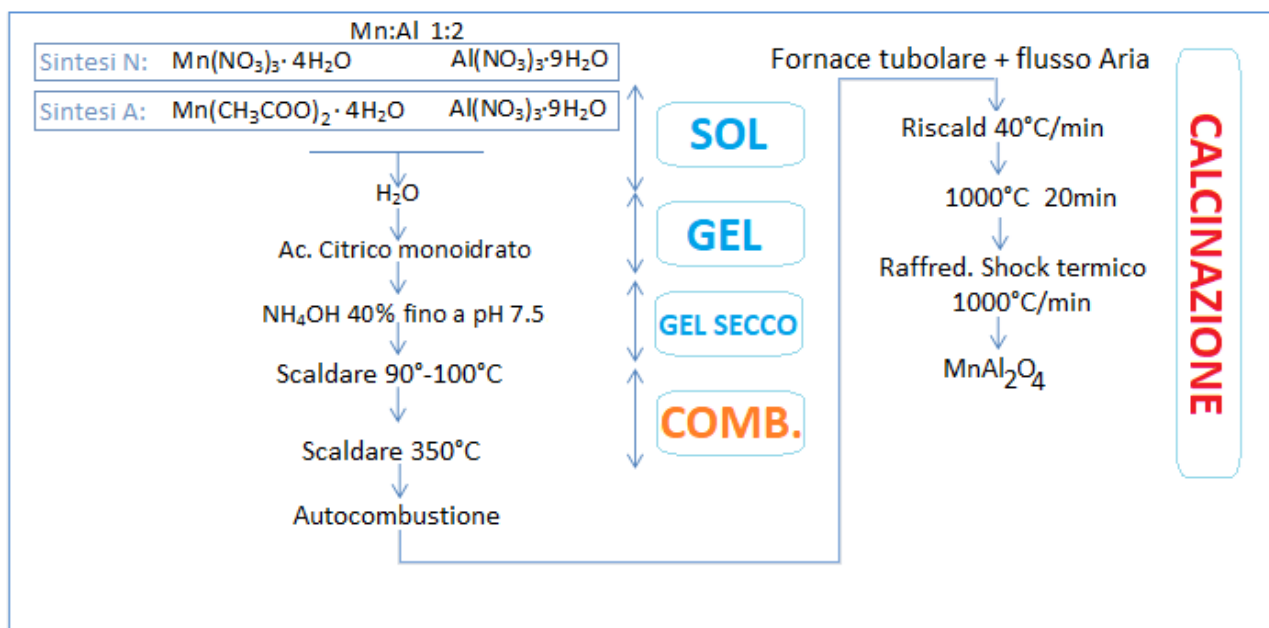


Figura 20. Schema delle operazioni svolte per la preparazione degli Spinelli.

Lo strumento per eseguire analisi calorimetriche è una TGA/DSC 1 Mettler Toledo, uno strumento di misura altamente sensibile per l'analisi termogravimetrica (TGA). Comprende una bilancia ad alta precisione per misurare il segnale di peso e offre anche la possibilità di effettuare contemporaneamente calorimetria differenziale a scansione (DSC). Per le prove riportate in questo lavoro, sono stati utilizzati crogioli in allumina (70 μ L), il settaggio delle portate di gas in ingresso al sistema è effettuato manualmente su flussimetri analogici.

Per i test sono stati impiegati circa 40-60 mg di campione e in ciascuna prova è stato introdotto il campione fresco calcinato in forno tubolare.

Per valutare i valori di δ , si è utilizzata la seguente equazione:

$$\delta = \frac{\left(\frac{\Delta m}{16}\right)}{\left(\frac{m_{spinello}}{PM_{spinello}}\right)} \quad \text{Eq. 1}$$

Dove Δm è la perdita in peso misurata durante la riduzione in TGA in mg, 16 è il peso molecolare in mg/mmol dell'ossigeno atomico, m è la massa dello spinello ossidato in mg.

Gli spettri di diffrazione di raggi X (XRD) sono stati ottenuti con il diffrattometro Phillips X'PERT PRO equipaggiato con sorgente Fe.Ka1 e un goniometro a geometria verticale "Bragg-Brentano" θ - θ .

Le fasi sono state identificate utilizzando un programma specifico e confrontate con un Database internazionale JCPDS- ICDD con Reference Pattern già catalogati.

Lo strumento utilizzato per le immagini SEM e le analisi EDS è un SEM Zeiss LEO SUPRA 35, con un gun ad emissione di campo, un range HT da 100v a 30kV, e ingrandimenti da 20X a 900.000X, con possibilità di utilizzare detector in lens, un secondario e un detector Back scattering.

È dotato di un EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) Oxford Instruments INCA 200.

7.2 Sintesi e caratterizzazione: Analisi in TGA

Le analisi termogravimetriche del precursore crudo, vengono eseguite per conoscere il comportamento termico del materiale e la sua perdita in peso, per stabilirne la successiva calcinazione e quindi l'ottenimento della fase stabile.

Solitamente le calcinazioni dei materiali sintetizzati con questo metodo, vengono effettuate $\sim 50^\circ\text{C}$ dopo l'ultima significativa trasformazione chimico-fisica, dopo la quale non avvengono più perdite di peso, dove vengono rimossi i nitrati e gli acetati dei sali di partenza e l'Acido Citrico, supponendo la formazione dell'ossido finale. In Figura 21 la linea verde rappresenta la temperatura oltre la quale le cotture possono essere eseguite.

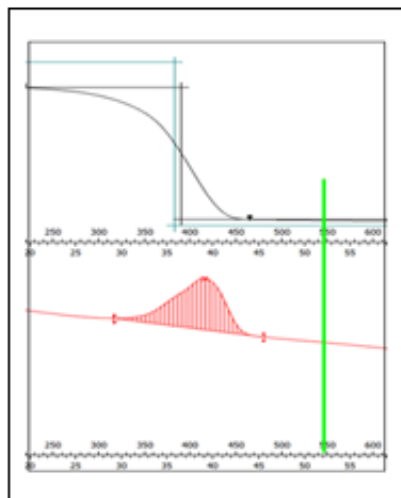


Figura 21. Scelta della temperatura di calcinazione

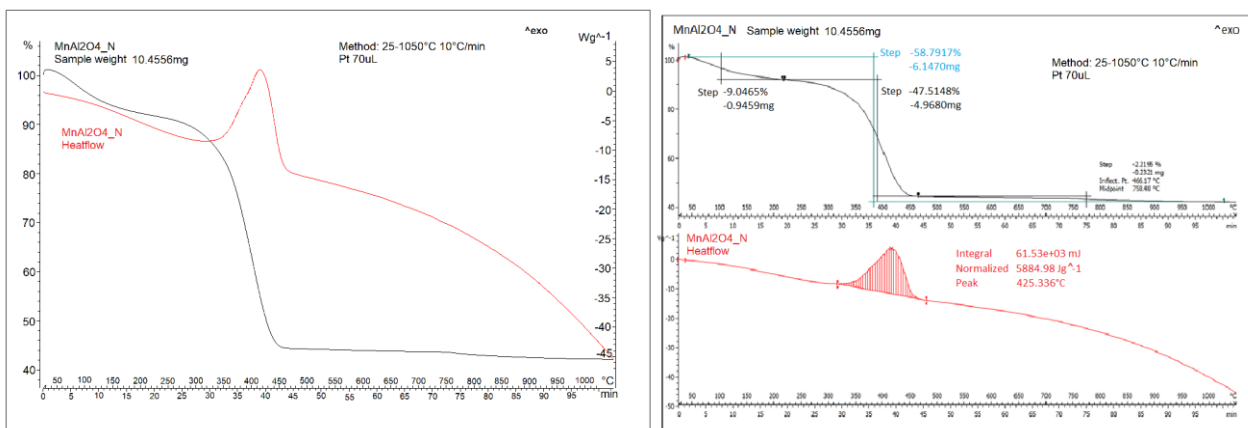


Figura 22. Analisi TGA di MnAl2O4_N

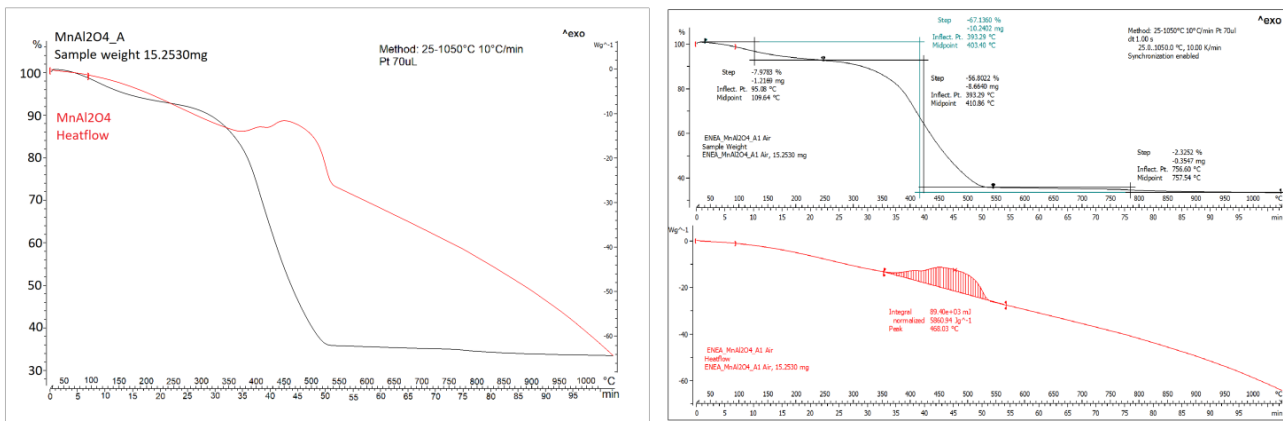


Figura 23. Analisi TGA di MnAl₂O₄_A

7.3 Sintesi e caratterizzazione: Analisi in Diffrazione di Raggi X

A scopo probatorio dell'importanza del tempo di plateau, sono stati effettuati programmi di calcinazione con tempi e temperature diverse, per ottenere la fase più performante in termini di densità energetica. Sono diverse le fasi che si ottengono dall'analisi di Diffrazione di Raggi X dei precursori prima delle calcinazioni, ma non quelle dei prodotti di partenza e dei non reagiti, essendo completamente amorfe, come da diffrattogrammi X di Figura 24 e Figura 25, segno che l'effetto chelante dell'Acido Citrico e la successiva autocombustione dovuta ai sali in forma di nitrati presenti nell'ambiente di reazione, perfezionano il ciclo di sintesi.

A questo punto, visto che non sono presenti prodotti di partenza non reagiti, solo al programma di calcinazione del precursore è dovuta la riuscita di una polvere monofasica, senza seconde fasi o elementi di disturbo quali ossidi a diversa stechiometria.

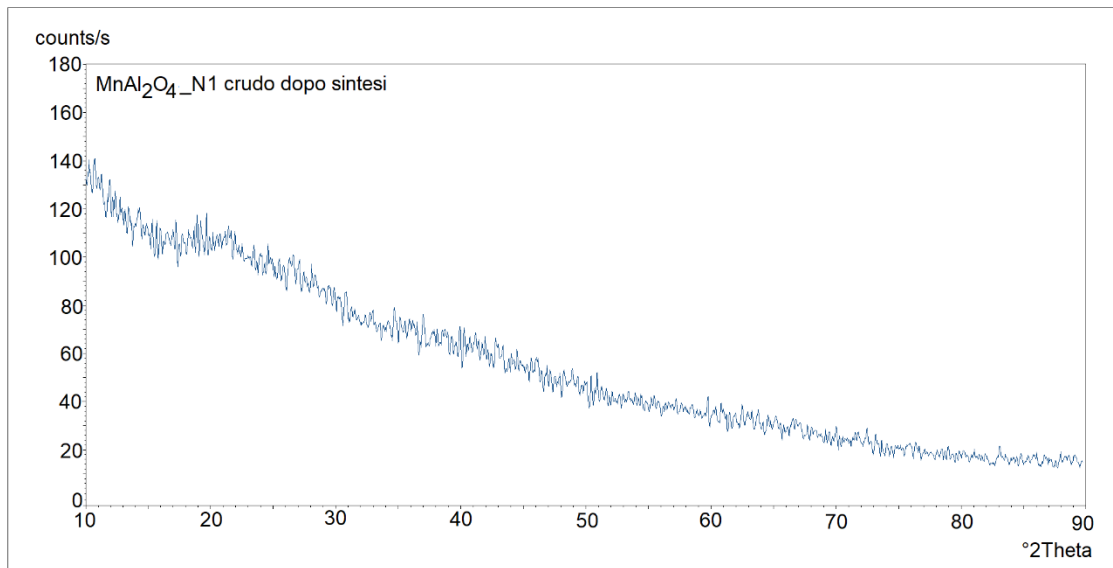


Figura 24. Diffrattogramma X del precursore MnAl₂O₄_N1 crudo

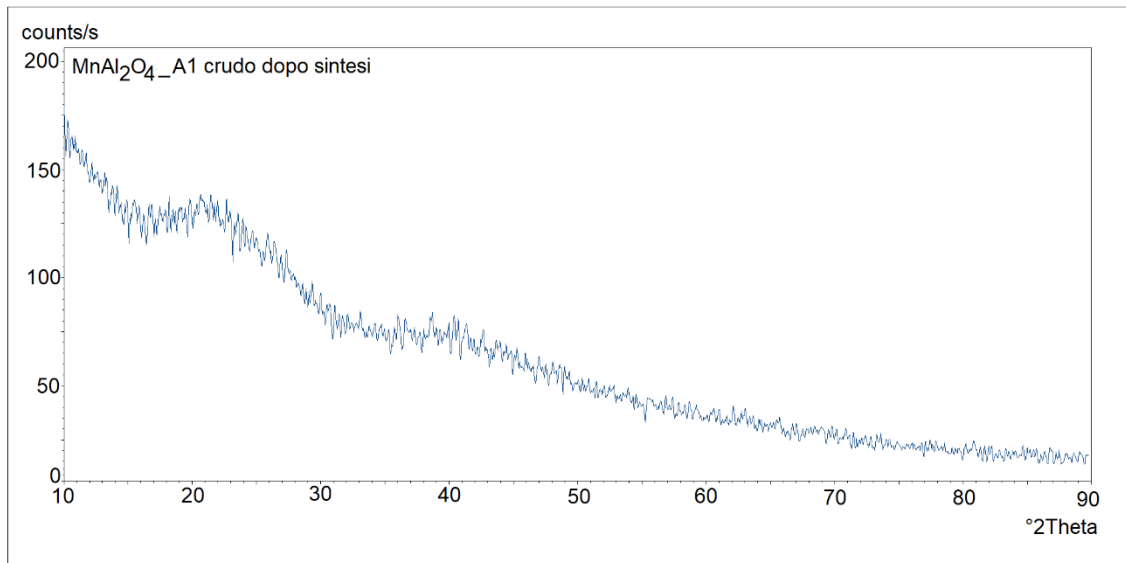


Figura 25. Diffrattogramma X del precursore AlMn_2O_4 _A crudo

Di seguito, la descrizione del procedimento di sintesi. Si esegue una prima calcinazione a 700°C per 10h rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e il diffrattogramma di seguito è l'immagine della polvere ai raggi X.

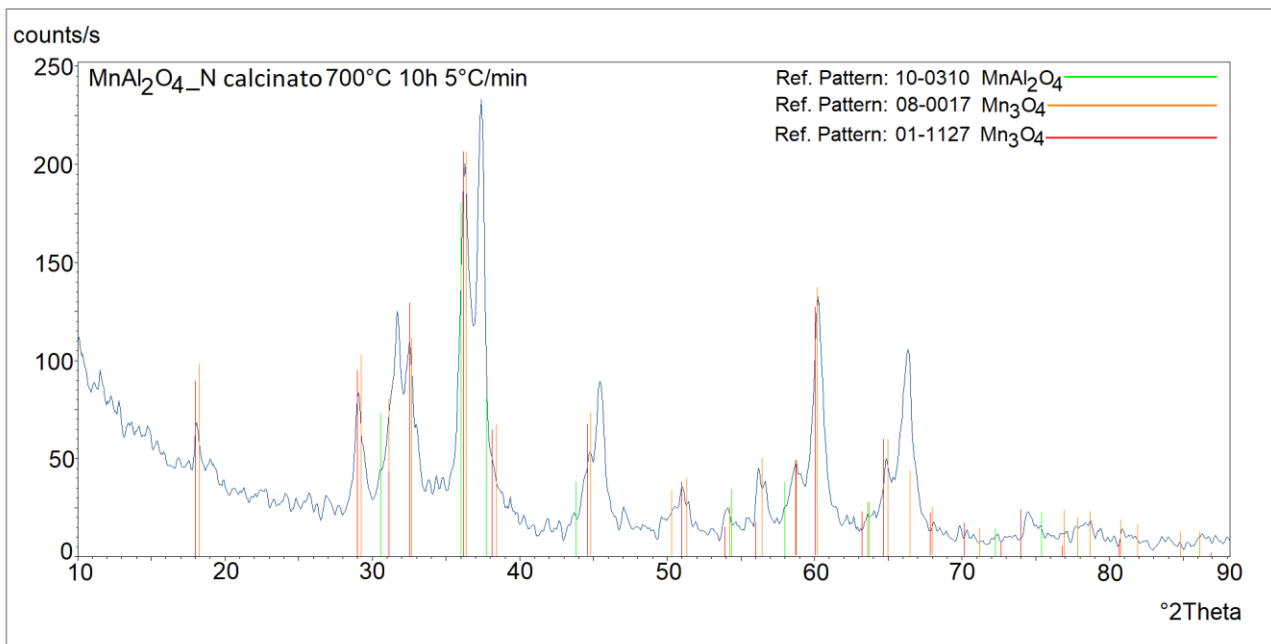


Figura 26. MnAl_2O_4 _N calcinato a 700°C 10h $5^\circ\text{C}/\text{min}$

Sono presenti percentuali troppo elevate di Ossido di Manganese e una fase non ben visibile di spinello di MnAl_2O_4 , segno che lo spinello si sta formando, ma la temperatura è troppo bassa per permettere anche al Manganese di entrare in struttura.

Si sono quindi alzate le temperature di calcinazione, portando a 1000°C la temperatura di plateau e lasciandolo per 10h, ma come si può vedere in Figura 27 per la sintesi con i soli sali nitrati e in Figura 28, per la sintesi nitrati + acetati, il materiale si è degradato dopo essersi formato, indicazione evidente di plateau o di programmi di raffreddamento troppo lunghi.

Questi forni hanno rampe di raffreddamento lente, intorno a $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{min}$, in alcuni casi non controllabili non essendo presenti sistemi di raffreddamento.

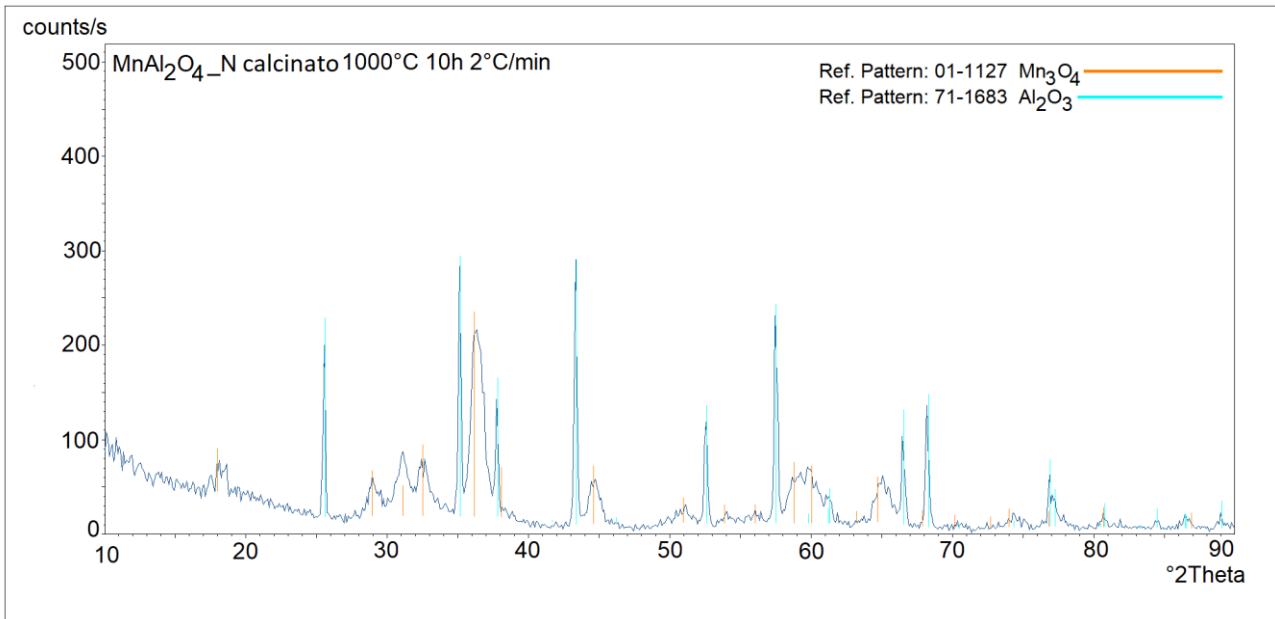


Figura 27. MnAl₂O₄_N calcinato 1000°C 10h 2°C/min

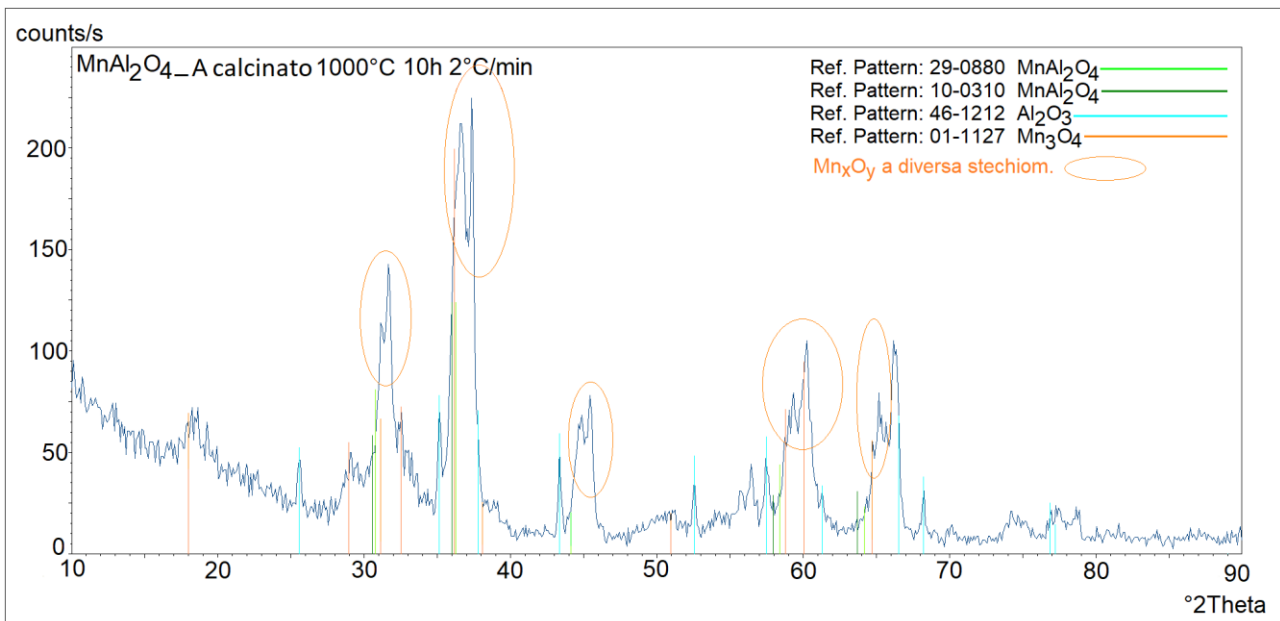


Figura 28. MnAl₂O₄_A calcinato 1000°C 10h 2°C/min

Come detto, la cinetica di formazione di questo spinello risente molto dei tempi lunghi di raffreddamento segno che lo spinello, qualora si fosse formato durante le 10h di cottura a 1000°C, si è altresì degradato, probabilmente nel lento ciclo di raffreddamento utilizzato.

Il diffrattogramma in Figura 29 rappresenta la difficoltà di raggiungere una fase stabile con cotture consecutive.

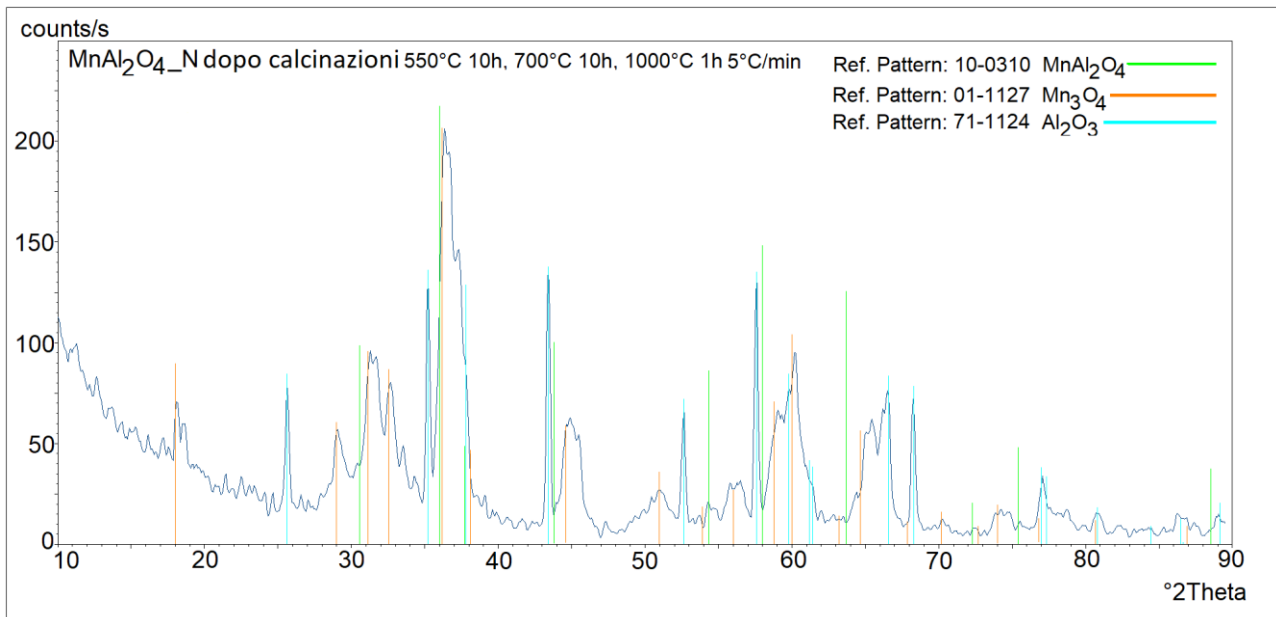


Figura 29. Diffrattogramma X di MnAl₂O₄_N dopo calcinazioni consecutive

Da queste prove sperimentali si evince chiaramente l'importanza del programma di calcinazione, sia l'influenza del tempo a temperatura costante sia le rampe di raffreddamento.

Studiando un materiale simile in letteratura [2] [3] e simulando in termogravimetria i cicli termici di calcinazione, si sono testati programmi con plateau brevi e raffreddamenti rapidi dell'ordine di 800°-1000°C/min.

Dai risultati in TGA, si è confermata, la strategia di bloccare la fase spinello che si ottiene ad alte temperature.

Dopo diversi test di calcinazione, atti ad ottenere una fase stabile, i precursori si sono calcinati in crogioli di Platino in flusso di aria, con rampa molto veloci (40°C/min), fino a 1000°C con plateau di 20min e raffreddamento rapido 800°C/min, atto a generare sul materiale formatosi uno shock termico simile ad una tempra. Questo raffreddamento rapido blocca la fase che si forma ad alta temperatura e stabilizza lo spinello, non permettendo agli ossidi di Mn e Al di riarrangiarsi impedendo quindi la degradazione del materiale.

Tutte le cotture successive si sono eseguite quindi, operando questo "shock termico" durante il raffreddamento, e le analisi XRD dei due materiali calcinati con rate di 40°C/min, plateau di 20 min a 1000°C e raffreddati con shock termici di 1000 °C/min, sono visibili in Figura 30 per la sintesi con i soli nitrati, e in Figura 31 per quella con nitrati + acetati.

Le calcinazioni ottenute con rampe rapide di raffreddamento e isoterme brevi rappresentano un ottimo compromesso in termini economici di risparmio energetico, di tempi di esecuzione e di usura delle strutture delle fornaci, sensibili a cicli prolungati e ripetuti ad alte temperature.

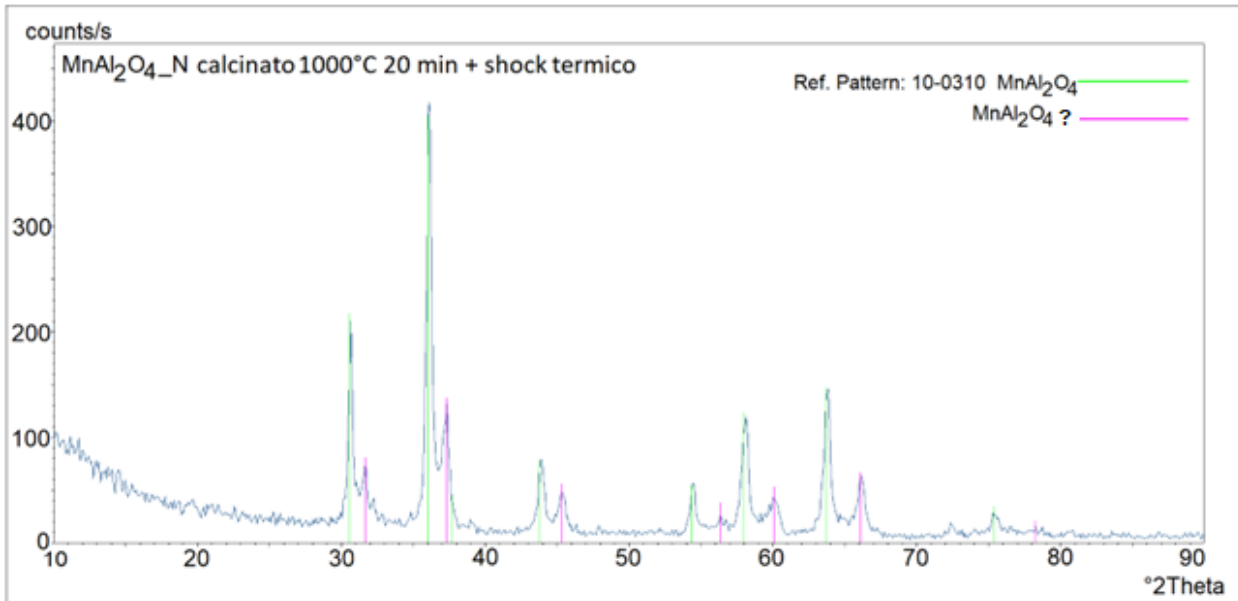


Figura 30. Diffratogramma MnAl₂O₄_N dopo calcinazione

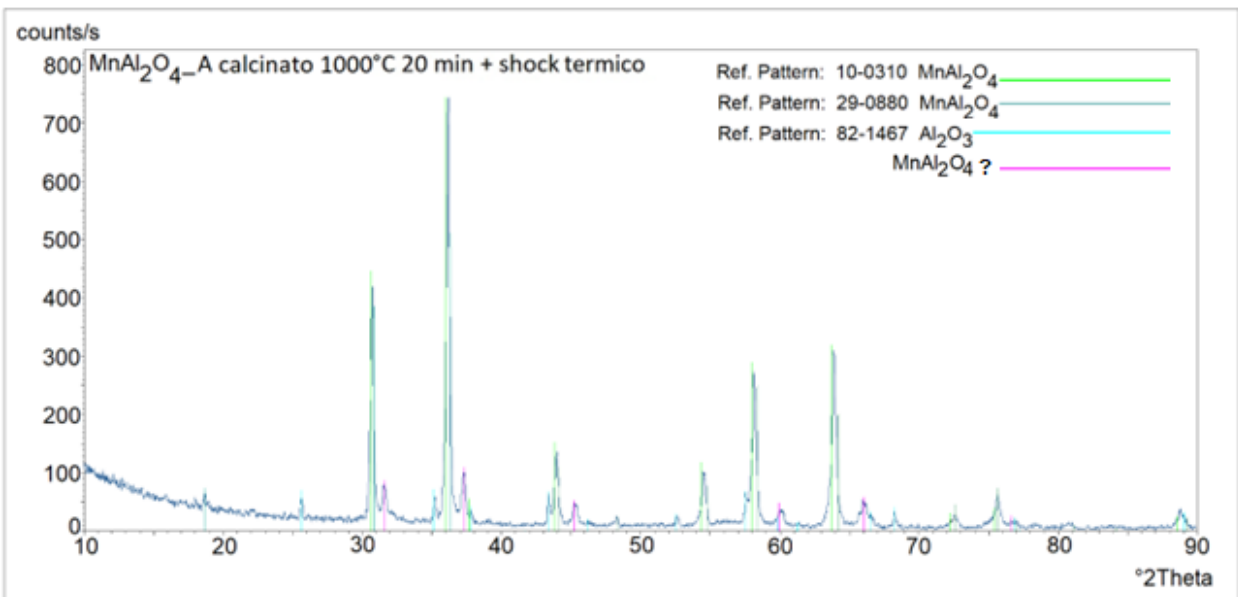


Figura 31 - Diffratogramma MnAl₂O₄_A dopo calcinazione

Come si può vedere in Figura 32 dal confronto dei diffratogrammi degli spinelli sintetizzati con precursori diversi, descritti nei paragrafi precedenti, si ottiene soprattutto la fase spinello MnAl₂O₄, e una bassa percentuale di seconde fasi in percentuale molto piccola di Al₂O₃, soprattutto nello spinello MnAl₂O₄_A.

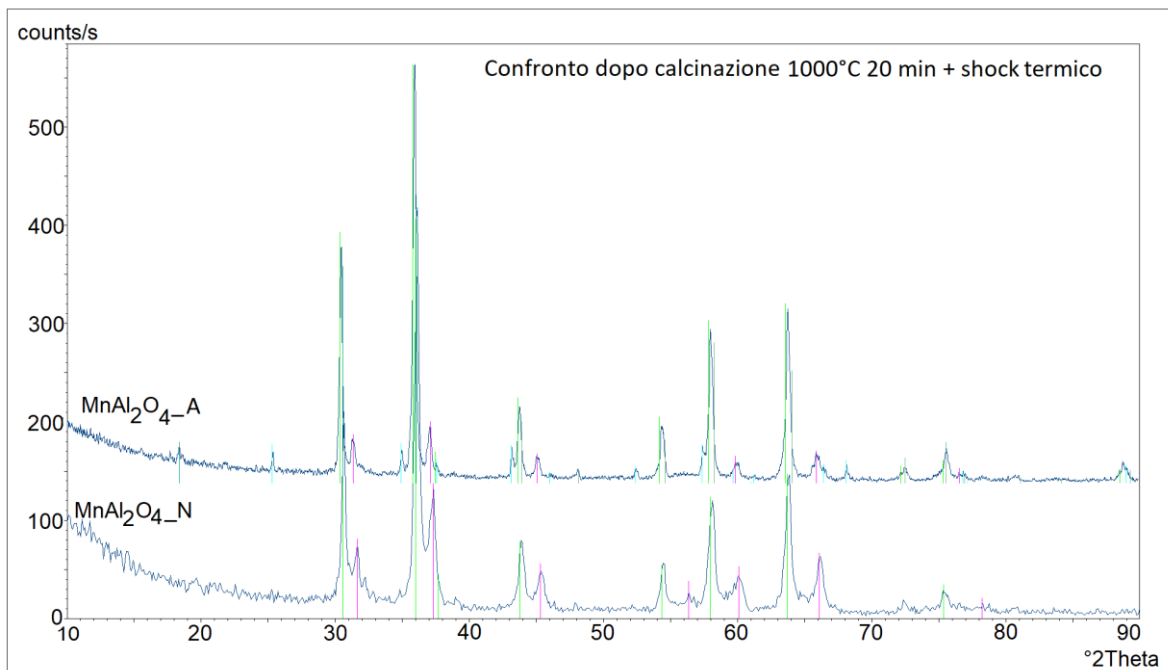


Figura 32 - Confronto tra Spinello A e N dopo calcinazione a 1000°C 20min e shock termico.

Essendo il metodo di calcinazione completamente diverso, anche l'apparato costruttivo presenta importanti differenze.

Un forno standard per calcinazioni è composto normalmente da una camera di Allumina (Al₂O₃) nel cui interno sono alloggiata a vista le resistenze elettriche ad alta potenza in disilicuro di molibdeno (MoSi₂) per alte temperature (circa 1800°C), non può essere usato per raffreddamenti rapidi altrimenti lo shock termico dovuto all'apertura della camera per permettere l'estrazione del campione ne provocherebbe la rottura immediata. Un controller regola rampe e plateau e il forno lavora in atmosfera statica.

Il forno per cotture a rapido raffreddamento, come mostrato in Figura 33, ha invece un sistema costruttivo diverso, non è a camera chiusa, ma è tubolare aperto, per permettere l'estrazione rapida del campione e consentire cotture in flussi di gas diversi, ha resistenze interne, il tubo è di allumina anche in questo caso e il campione in cottura in un crogiolo di Platino (resistente agli shock termici), si estrae con una barra dritta da \varnothing 5 mm in acciaio in pochi secondi. Il controller è identico per caratteristiche e prestazioni a quello dei forni a camera chiusa.



Figura 33 - Forno tubolare per cotture con raffreddamento rapido.

7.4 Analisi in Microscopia Elettronica (SEM)/EDS

Si sono eseguite analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM), utilizzando uno strumento ZEISS mod. "LEO SUPRA" ad emissione di campo (Field Emission) con configurazione in ottica secondaria (SE) e tensioni di 5-20 kV.

Si sono campionati n.6 punti dislocati su tutta l'area del campione. Di seguito le immagini SEM di due tra i più rappresentativi, eseguite dopo aver metallizzato i campioni con sputter di Au.

La metallizzazione è necessaria quando il campione non essendo conduttivo non riesce a "scaricare" la corrente di elettroni.

Le immagini SEM sono riportate nell'Allegato, qui di seguito vengono inserite due immagini per ogni campione indicative della morfologia del materiale e le descrizioni.

Analisi dei campioni prima delle prove termogravimetriche in TGA.

Campione $MnAl_2O_4_N$

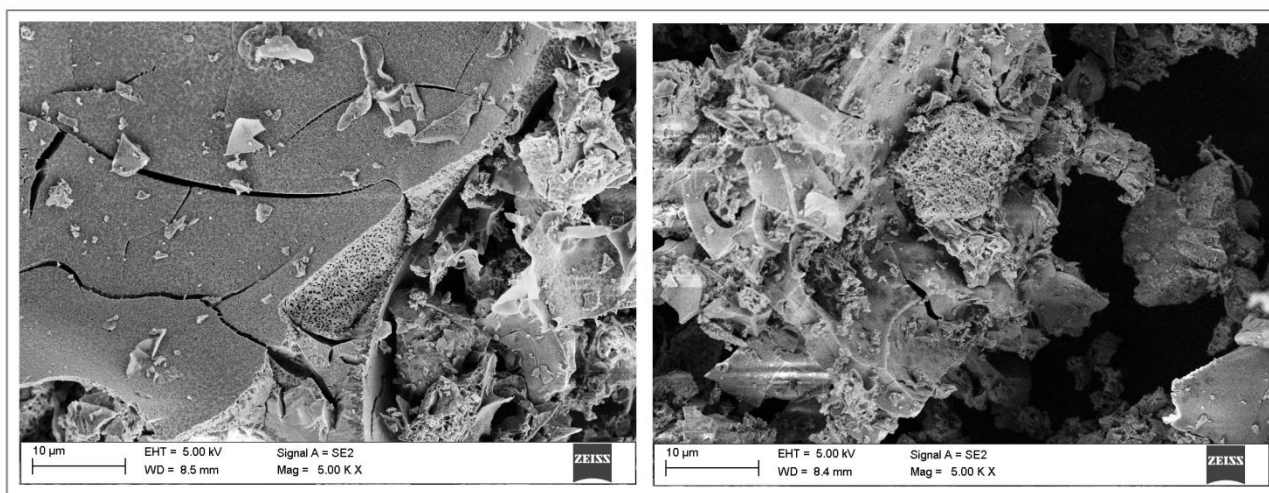


Figura 34 - Spinello $MnAl_2O_4_N$ in due diversi siti. Ingrandimento 5KX.

La struttura particolare di questo spinello, visibile al SEM, nella Figura 34, e nelle altre inserite nell'Allegato, evidenzia al livello microscopico, una disposizione ordinata e molto compatta del materiale, con poca superficie libera. Molto interessante la geometria e la morfologia del materiale, ma poco performante a livello di reattività e stabilità, come si vedrà più avanti nelle prove in TGA (Termogravimetria) con i test di carica/scarica e di inalterabilità strutturale a cicli termici consecutivi.

La morfologia dei campioni N evidenzia la presenza di agglomerati di diametro medio di circa 50 µm.

Si può notare una superficie esterna compatta, quasi vetrosa, probabilmente prodotta dall'effetto della calcinazione a 1000 °C, con numerose cavità macroporose, non uniformemente distribuite, ben visibili ad una magnitudo di 5KX e meglio raffigurate nel particolare di un grano di Figura 35.

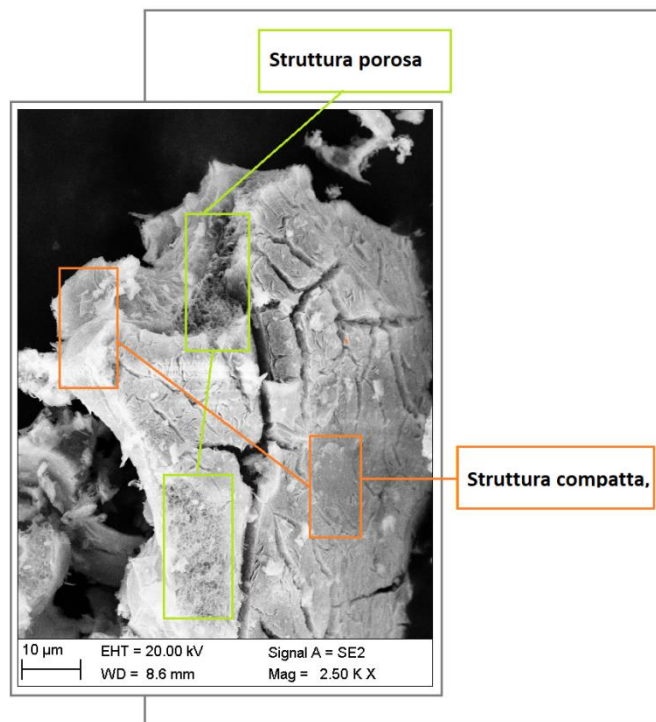


Figura 35 - Spinello MnAl₂O₄_ N. Particolare di un grano.

Campione MnAl₂O₄_ A

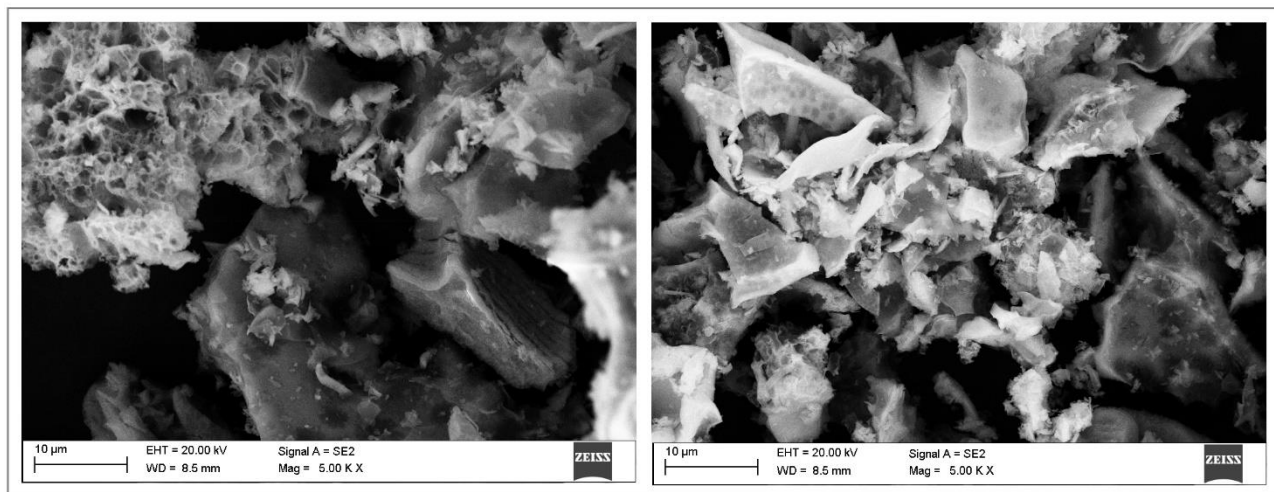


Figura 36 - Spinello MnAl₂O₄_ A in due differenti siti. Ingrandimenti 5KX.

La morfologia dello spinello A, non si presenta organizzata, ha particelle di diverse dimensioni, dai 5 ai 100 μm, non tende ad agglomerare e sembra non aver subito alterazioni dovute alla calcinazione a 1000°C. La struttura si presenta a scaglie disordinatamente distribuite, con una grande area superficiale e una grande disomogeneità strutturale.

Proprio per queste caratteristiche, come vedremo più avanti, è più reattiva e stabile nel tempo, anche quando sottoposta a test di carica/scarica ripetuti ad alte temperature (850 °C).

EDS Campione N e A - Confronto.

L'analisi chimica (microanalisi) al microscopio elettronico a scansione (SEM), viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS.

L'analisi dei campioni N e A è stata eseguita su tutta l'area ingrandita presa sulla superficie dei campioni a magnitudo 2KX a 20kV in 5 aree distinte per ogni campione.

| MnAl2O4_N | | | MnAl2O4_A | | |
|---------------|---------------|----------|---------------|---------------|----------|
| Element | Weight% | Atomic % | Element | Weight% | Atomic % |
| C | 7.88 | 14.63 | C | 0.73 | 0.43 |
| O | 39.71 | 55.34 | O | 11.84 | 27.95 |
| Al | 20.84 | 17.22 | Al | 16.17 | 48.34 |
| Mn | 31.14 | 12.64 | Mn | 70.31 | 22.63 |
| Fe | 0.42 | 0.17 | Fe | 0.96 | 0.65 |
| Totals | 100.00 | | Totals | 100.00 | |

| MnAl2O4_N ciclato 850°C | | | MnAl2O4_A ciclato 850°C | | |
|-------------------------|---------------|----------|-------------------------|---------------|----------|
| Element | Weight% | Atomic % | Element | Weight% | Atomic % |
| O | 44.75 | 64.84 | O | 41.35 | 61.70 |
| Al | 27.74 | 23.84 | Al | 29.07 | 25.72 |
| Mn | 26.26 | 11.08 | Mn | 28.29 | 12.29 |
| Cu | 0.39 | 0.14 | Cu | 0.54 | 0.20 |
| Au | 0.85 | 0.10 | Au | 0.76 | 0.09 |
| Totals | 100.00 | | Totals | 100.00 | |

Figura 37 - Analisi EDS. Percentuale atomica dei componenti prima e dopo i cicli termici

L'analisi elementare puntuale EDS (spettrometria per dispersione di energia) eseguita su varie zone dei campioni N e A, ne ha confermato l'omogeneità composizionale.

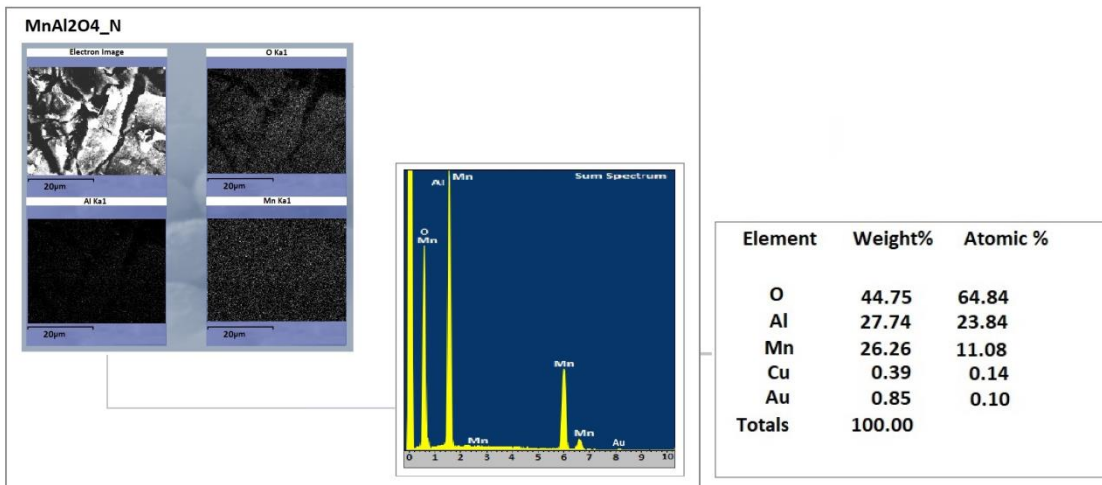


Figura 38 - EDS Spinello_N ciclato

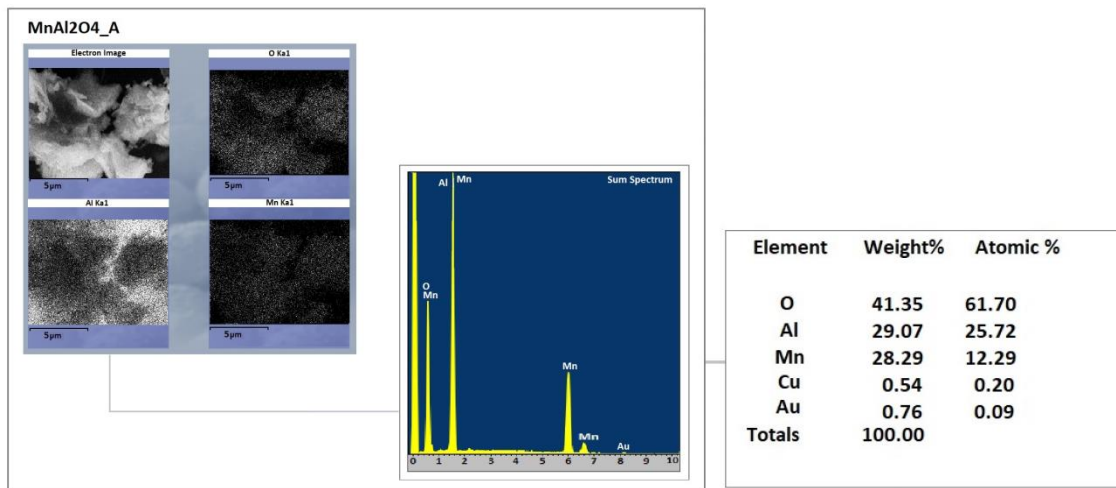


Figura 39 - EDS Spinello_A ciclato

7.5 Analisi termogravimetrica: cicli di Ossidazione / Riduzione

I sistemi di accumulo termochimico del calore che si basano su materiali soggetti ciclicamente a reazioni reversibili, permettono di immagazzinare l'energia termica sotto forma di energia chimica, secondo tre metodi di accumulo di calore:

- il calore sensibile (riscaldamento e raffreddamento di un materiale, ossia una variazione di temperatura del mezzo di accumulo),
- il calore latente (fusione e solidificazione, vaporizzazione e condensazione, ossia un cambiamento di fase)
- l'energia termochimica (rottura e formazione di legami molecolari ossia fasi di assorbimento/rilascio di energia chimica di legame mediante spostamento dell'equilibrio di reazione dei reagenti che costituiscono il mezzo di accumulo).

La coppia redox a base di ossido misto di Alluminio e Manganese $MnAl_2O_4/MnAl_2O_{4-δ}$, [4], utilizza l'entalpia di reazione basata sull'assorbimento e il successivo rilascio di calore attraverso una variazione di temperatura, descritto in Figura 40.

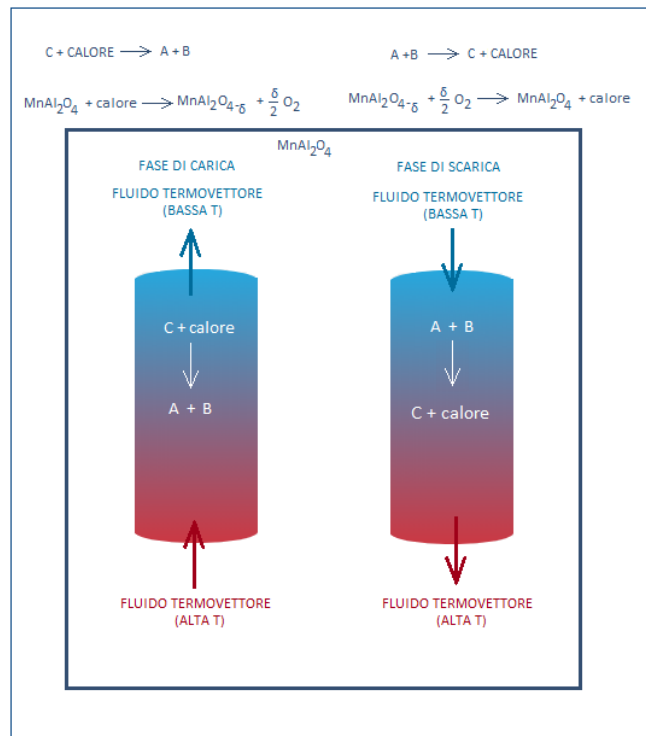


Figura 40 - Principio di funzionamento del sistema.

I cicli di carica/scarica sono esposti nel Paragrafo 2 “Risultati ottenuti.

7.6 Analisi SEM dopo ciclazione in TGA

Le immagini SEM sono riportate nell’Allegato, qui di seguito vengono inserite quattro immagini per ogni campione indicative della morfologia del materiale con le descrizioni.

Campione MnAl₂O₄_N

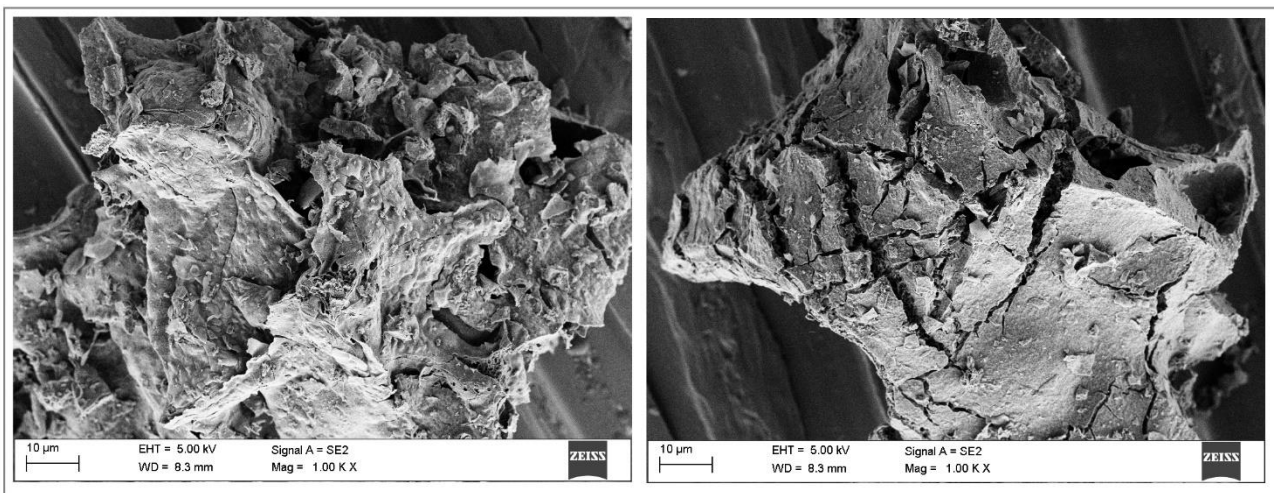


Figura 41 - Spinello MnAl₂O₄_N in due differenti siti. Ingrandimenti 1KX.

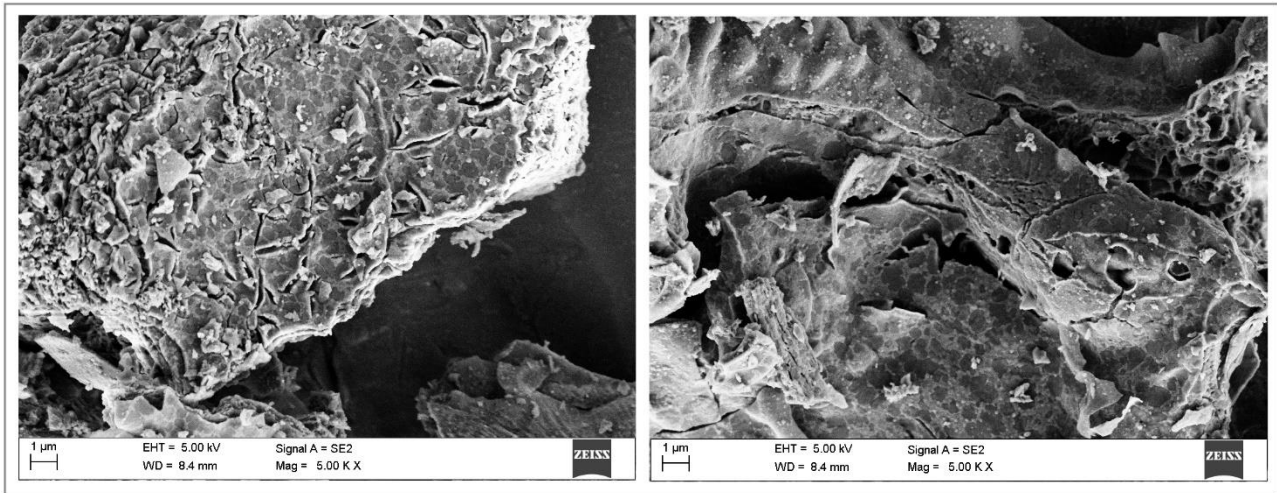


Figura 42 - Spinello $MnAl_2O_4_N$ in due differenti siti. Ingrandimenti 5KX

Le immagini SEM di questo spinello dopo i cicli di carica/scarica evidenziano una struttura compromessa, in alcuni tratti il materiale si sta sfogliando e si distinguono chiaramente delle microfrotture estese su tutta la superficie, segno che lo stress da fatica ha catalizzato un deterioramento diffuso, identificabile anche dalle analisi Diffraattometriche, dove la decomposizione in Ossido di Alluminio e Ossido di Manganese è ben evidente, con fasi distinte e alte percentuali.

Campione $MnAl_2O_4_A$.

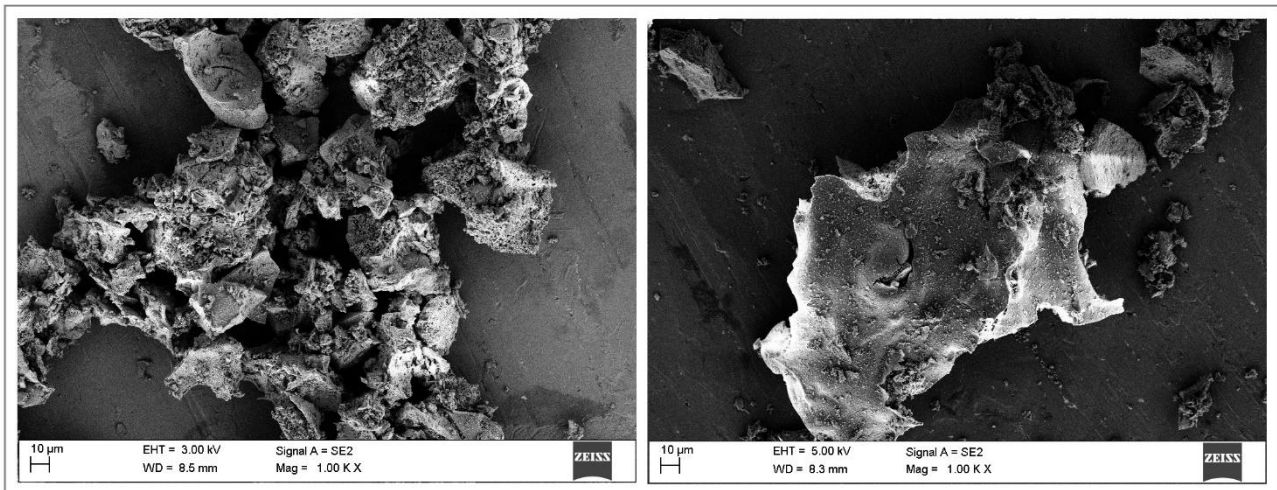


Figura 43 - Spinello $MnAl_2O_4_A$ in due differenti siti. Ingrandimenti 1KX.

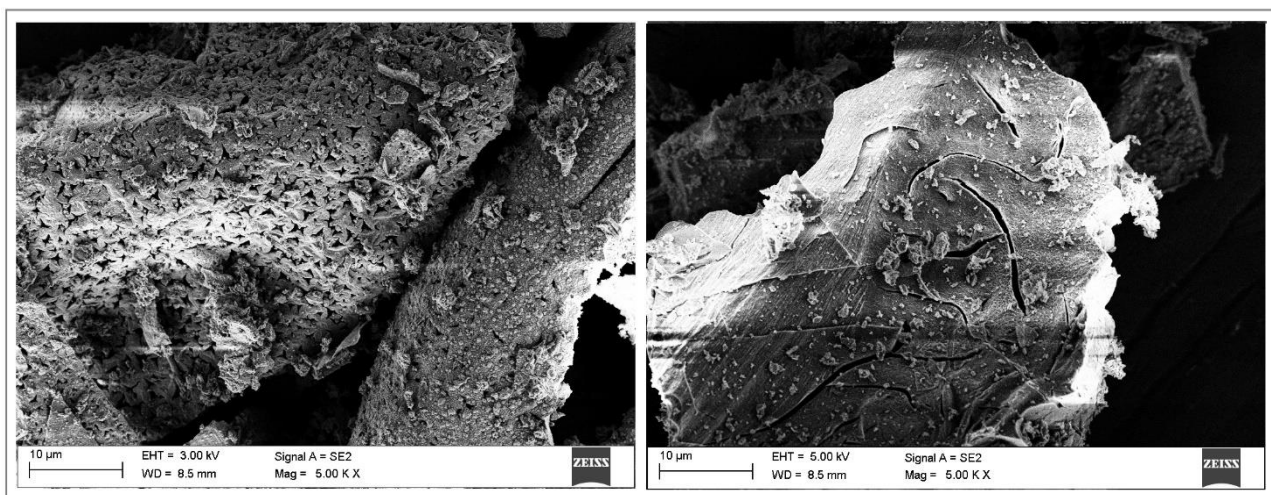


Figura 44 - Spinello $MnAl_2O_4_A$ in due differenti siti. Ingrandimenti 5KX.

La morfologia dello spinello A dopo i cicli in TGA, si presenta ancora omogenea, non agglomerata e sembra aver ben sopportato lo stress dei cicli di carica/scarica ripetuti ad alte temperature (850 °C). La struttura continua ad avere un aspetto squamoso e le particelle sono disordinatamente distribuite, mantenendo una importante area superficiale e la stessa disomogeneità strutturale del materiale prima dei cicli.

Le analisi EDS dei campioni esaminati dopo i cicli di carica/scarica e le Conclusioni sono riportati nel Paragrafo 2 "Risultati ottenuti".

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state attivate consulenze per l'attività sopra descritta.

9 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state prodotte pubblicazioni scientifiche per attività svolta

10 Bibliografia

- [1] Deganello, F., & Tyagi, A. K. (2018). Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 64(2), 23-61
- [2] Yu. V. Golikov, S. A. Petrova, A. V. Antonov and V. F. Balakirev (1995). Phase Diagrams of the Mn-Al-O System. *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 56. No. 5. 767-775.
- [3] Dr. E. H. L. J. Dekker, Prof. Dr. G. D. Rieck (1975). Revised phase diagram and X-ray data of The Mn₃O₄-Al₂O₃ System in air, *J. Inorg. Nuclear Chem*, Volume 415, Issue 1 June 1975, 69-80.
- [4] Tripi, V., Sau, S., Tizzoni, A.C., Spadoni A., Capocelli M., Corsaro N., D'Ottavi C., Licocchia, S., Delise, T. (2020) Chemical CSP storage system based on a manganese aluminium spinel. *Solar Energy* Vol. 197, 462 – 471.

11 Eventi di disseminazione

Non ci sono stati eventi di disseminazione per l'attività svolta.

12 Innovazione rispetto allo stato dell'arte

Il posizionamento della ricerca di questi nuovi materiali, si colloca in una sfera internazionale multidisciplinare, dove gli ossidi misti hanno un'importanza strategica grazie alle performance e alla non tossicità dei precursori utilizzati. In questo studio termochimico, la procedura di preparazione di ossidi misti a struttura spinello con formula MnAl₂O₄ sottoforma di polvere, è stata ottenuta con processi di sintesi non tossici e la finalità al miglioramento delle rese operative e all'abbattimento dei costi di esercizio oltre che di produzione è stata ulteriormente perfezionata grazie ad una tecnica innovativa utilizzata per la prima volta per sintetizzare e calcinare questo spinello.

Tale processo denominato "Metodo di autocombustione ai citrati-nitrati" [1] prevede calcinazioni molto lunghe con rampe di riscaldamento e raffreddamento molto lente e temperatura molto alte dell'ordine dei 1000°- 1100°C per 10-20h. In questa LA 4.16, è stata sviluppata una nuova metodica di sintesi, necessaria data la tendenza dell'ossido misto a decomporsi nel caso di raffreddamento su tempi lunghi. A questo scopo, la procedura, descritta nel Cap. 7 "Dettaglio delle procedure svolte" in "Materiali e metodi", è stata differenziata eseguendo calcinazioni rapide a temperature di 1000°C per 20min e raffreddamenti veloci di 800°- 1000°C/min.

Tale accorgimento, è risultato determinante al fine dell'ottenimento di una fase stabile, soprattutto dopo aver identificato nel lento raffreddamento dopo le calcinazioni, il motivo della decomposizione del materiale.

Il risparmio energetico è una potente componente, che rende vincente questa procedura di sintesi, che potrebbe essere presa in considerazione anche in altri processi.