

ATTENZIONE :

tutte le operazioni nel seguito descritte devono essere eseguite col controllo di un compagno di lavoro, non direttamente impegnato nella esecuzione.

PROTOCOLLI – release provvisoria – aggiornata al 15/09/2015

Protocollo Preparazione Capsule

Le capsule vanno preparate **internamente** ed **esternamente** spazzolandole, pulendole inizialmente con un acido forte poco concentrato; gli attacchi con acido (per eventuale rimozione di metalli) vanno preceduti da una pulizia sgrassante (acetone) con successivo risciacquo in acqua deionizzata abbondante; anche dopo l'attacco con l' acido le capsule vanno risciacquate in acqua deionizzata, e asciugate in aria compressa (usare una sorgente di compressione a secco, per evitare la presenza di piccole goccioline d'olio che, superando i filtri, sporcherebbero il reattore); il resto della pulizia può essere affidato al processo di caricamento e a quello di condizionamento, poiché tratterrebbero comunque umidità, e altri inquinanti dovuti al periodo di stoccaggio.

I materiali reagenti vanno trattati in glove-box in atmosfera inerte, azoto o **preferibilmente** argon, a pressione leggermente superiore all'ambiente per impedire ingressi di aria, ma in glove-box dotata di guarnizioni ben stagne ai solidi per evitare la fuoriuscita di solidi polverosi fini, tenendo presente, per la scelta del gas di camera, la composizione dell'atmosfera prevista dal fornitore nella preparazione e nella conservazione dei materiali reagenti.

Va adottata una glove-box pulita **ogni volta** prima e dopo il caricamento, e comunque prima e dopo qualsiasi uso, internamente ed esternamente con un rullino a superficie adesiva con fogli monouso, dopo soffiaggio di aria compressa **filtrata**; la pulizia non ha solo l'obiettivo di impedire che gli inquinanti vengano a contatto con i reagenti, ma **principalmente** quello di impedire che sostanze tossiche vengano a contatto con gli operatori o disperse nell'ambiente.

Proprio a questo proposito, **dopo** ogni operazione di caricamento dei reagenti, e comunque dopo qualsiasi uso, la glove-box va flussata con aria, **prima della sua apertura**, aria che va convogliata in un apposito filtro elettromagnetico, (costituito da piccole sferette di acciaio magnetizzabili ad opera di un campo magnetico esterno indotto da corrente) per la raccolta delle nanoparticelle magnetizzabili (ferro e nichel) e di quelle che vi rimangono aderenti.

Le sferette vanno periodicamente sostituite e, in contenitore sigillato, inviate ad apposite organizzazioni per il recupero di catalizzatori esausti.

Dopo il flussaggio, **sempre prima dalla apertura**, un panno tipo “Swiffer” va passato sulle confezioni dei reagenti ormai chiuse, e una piastrina magnetica di materiale morbido (come quello plastico-magnetico) precedentemente mantenuta nella box lontano dalla zona di maneggiamento dei materiali, va passata (con i guanti) sulle pareti interne e sulla parte interna dei guanti, e successivamente sarà smaltita e sostituita **sempre** con una nuova.

La glove-box, durante il mantenimento tra le operazioni, conterrà sali igroscopici per la deumidificazione, o gel di silice, e un igrometro per il controllo della umidità residua (per evitare eventuali accumuli localizzati di condensa e attacchi corrosivi alle parti metalliche della camera). Essa conterrà già anche un barattolo, col tappo facilmente apribile, pieno di sabbia per il soffocamento di eventuali combustioni e il trattenimento delle particelle coinvolte, sabbia dotata di

una percentuale di magnetite finemente dispersavi. In caso di necessità di uso, tale sabbia andrà poi smaltita e sostituita.

Prima del caricamento, la glove-box, contenente le confezioni di reagenti ancora chiusi e le capsule vuote, liberata dalla confezione di sali igroscopici, va flussata con azoto in quantità di 3 ricambi d'aria, provvedendo, nel contempo, con i guanti, a portare il tubo di sfogo (interno) nelle diverse zone morte della camera. Va poi fatto almeno un ricambio del volume della camera con argon, con le stesse modalità.

La **capsula**, chiusa precedentemente ad una sola estremità, va pesata prima e dopo il riempimento. Il riempimento della capsula col mix di polveri prevede che **prima** venga realizzata la **composizione** voluta in una vaschetta a fondo curvo, pesando i componenti prelevati dai contenitori di stoccaggio e verificando il peso totale detraendo la tara della vaschetta. Successivamente il mix di polveri va versato, con un imbuto inox avente un corto tubicino di prolunga in plastica liscia (es. nylon), nella capsula, fornendo colpetti all'imbuto con un altro corpo metallico, in modo che le vibrazioni causino la discesa della polvere nella capsula sottostante (riempimento a gravità). Può essere utile aiutarsi con un robusto filo inox sottile, per spingere nel tubo piccoli quantitativi per volta. Occorre limitare il passaggio tra più contenitori riducendolo al minimo: ideale un solo travaso evitando il contatto coi guanti.

Per la pesata e mescolamento si adottino dei supporti usa e getta tipo dei fogli in domopack di alluminio, da accartocciare dopo l'uso sui residui di polveri per contenerli.

La capsula riempita va **ripesata** per tenere conto di eventuali dispersioni di polveri.

Poi va sigillata all'altro estremo e può abbandonare la glove-box solo **dopo** che sia trascorso il tempo di asciugamento del sigillante (tipicamente, collante per ceramica che **non usi** acqua come solvente/indurente).

Per il **mescolamento** interno delle polveri, si faccia **ruotare** lentamente la capsula attorno al proprio asse longitudinale mantenendola orizzontalmente, praticando una **oscillazione** di pochi gradi degli estremi rispetto alla orizzontalità, come nella rotazione del bussolotto delle estrazioni random.

Protezioni Personali

Guanti **monouso** (raddoppiati rispetto a quelli della glove-box) resistenti ad agenti chimici, lubrificati sulla superficie esterna e indossati su guanti di cotone ; maschera pieno-facciale con filtro per vapori e polveri precedentemente pulita internamente con panno detergente, camice **monouso**.

Accurato lavaggio delle mani dopo la preparazione dei campioni.

In prossimità del luogo dell'esperimento deve essere accessibile un estintore a polveri.

Protocollo Pulizia Reattore

La procedura di pulizia del reattore **prima e dopo** l'uso é per molti versi una collezione di operazioni già precedentemente descritte a proposito della pulizia della glove-box.

Prima dell'uso il tubo di reazione va pulito internamente con uno scovolino in fibra antipolvere, poi con acetone, risciacquo con acqua deionizzata, un acido forte diluito **monouso**, risciacquo con acqua deionizzata e asciugato in aria compressa filtrata; una volta caricate le capsule, precedentemente pulite esternamente con un panno morbido antistatico, il tubo viene sigillato e sottoposto a 2 cicli di vuoto/flussaggio in argon. Resta pieno di argon a 1.2 atmosfere, e il

successivo trattamento dipenderà dalle specifiche prove di volta in volta programmate.

Dopo l'uso regolare, in **assenza di incidenti**, il tubo di reazione va fatto **raffreddare** fino a temperatura ambiente e **depressurizzato** fino a condizioni atmosferiche normali; il tubo di reazione contiene la capsula aperta e i reagenti non protetti: pertanto va aperto **in glove-box** in cui si sia fatta precedentemente pulizia, sotto atmosfera secca di azoto (va ricordato che i reagenti anche esausti potrebbero ancora reagire **violentemente** in aria e/o presenza di umidità).

Una volta aperto il reattore, per estrarre la capsula può convenientemente essere usato uno stantuffo; ma ai due estremi della capsula vanno posizionati piccoli magneti sferici in forma di breve catenella, per raccogliere il maggior numero possibile di particelle uscite; tutto il contenuto va raccolto in un contenitore sigillabile, da stoccare.

A meno che la prova eseguita non preveda l'analisi dei residui (in tal caso verranno emesse specifiche indicazioni), **prima** di estrarre la capsula il tubo di reazione verrà riempito di sabbia **monouso** con magnetite, quindi svuotato.

Il reattore verrà pulito poi con uno stantuffo **monouso** e, una volta **fuori dalla glove-box**, con aria compressa; viene richiuso e lasciato così, in attesa dei prossimi caricamenti.

Se si sono **verificati incidenti** durante la esecuzione della prova, il reattore **non può** essere aperto prima della emissione di specifiche indicazioni che evidentemente dipenderanno dalla natura effettiva dell'incidente.

Protocollo Condizionamento Reagenti

Per il condizionamento dei reagenti, **prima** di procedere con le fasi di reazione, va considerato che **ogni** composizione, per **ogni** tipologia di processo, può potenzialmente necessitare di una preparazione specifica e quindi di un corrispondente protocollo.

Tuttavia, il condizionamento della polvere di **nichel**, basilare per tutte le composizioni, può essere preso come esempio dei problemi e delle relative soluzioni di base, a cui aggiungere di volta in volta specifiche varianti.

Se la polvere di nichel proviene da un produttore affidabile, può essere sufficiente, una volta caricata la capsula nel reattore, preservarne il contenuto da agenti ossidanti e/o inquinanti, **aspettando**, prima di romperla, di essersi assicurati che il tubo di reazione abbia ricevuto lo svuotamento dell'aria e la sostituzione della propria atmosfera con argon. Quindi la capsula può essere forata, poi fatto il vuoto nel tubo di reazione, indi ripristinata una leggera atmosfera **riducente** (0.1 atmosfere di idrogeno) e lentamente iniziato un riscaldamento a temperatura crescente, raggiungendo 200°C in 2 ore.

Lo scopo è perlomeno duplice: liberare la polvere dall'ossigeno contenuto nel nichel ossidato (durante il caricamento o la produzione) facendolo reagire con l'idrogeno, e far scoppiare le bolle d'acqua intrappolata nella matrice, aumentando la porosità di quest'ultima.

Il trattamento proposto vale anche per la presenza di **ferro**, e per liberare **altre sostanze** presenti nella composizione della carica, da ossigeno e acqua.

In **presenza di idruri di litio** nella carica, la temperatura andrebbe mantenuta, per raggiungere i medesimi scopi, **sotto** il tetto massimo di circa 140 °C, per evitare la decomposizione degli idruri che, con differenze che variano tipologia per tipologia, non dovrebbe iniziare sensibilmente prima dei 150 °C.

In presenza di altri idruri, la temperatura va mantenuta sotto quella di decomposizione.

Volumi Capsule

Le capsule inizialmente previste sono di due tipi:

- per il reattore **Parkhomov-like** e l'Enhanced Parkhomov (detto "**Plus**")
- per il reattore **Lineare a Impulsi**.

Rispettivamente, sono chiuse con collante (primo caso) o con cappucci metallici (secondo caso).

Nel **primo caso**, da prove preliminari di riempimento effettuate da U.Mastromatteo su capsule di diametro interno pari a 2 mm e lunghezza 5 cm, la polvere nanometrica di nichel a nostra disposizione (fornitore Sigma Aldrich) pesa **0.42 g**, che tenendo conto della densità del pieno di 8.9 g/cm³ indica un grado di vuoto della polvere del 70%.

Di conseguenza, per alloggiare **un grammo** di nichel, la capsula deve essere lunga **12 cm**.

Quando la capsula deve essere usata **in coppia** con un'altra di **riferimento**, priva di combustibile, contenente solo l'elettrodo, occorre tener conto della lunghezza utile a temperatura uniforme nel riscaldatore, che è di 14 cm, pertanto ciascuna capsula deve essere lunga solo 7 cm, e quella caricata può contenere **0.58 g** di nanopolvere di nichel.

Per riempimenti con miscele, nella **stima iniziale** del volume, si può mantenere in prima approssimazione l'ipotesi di un grado di vuoto del 70% per tutti i componenti **nanometrici**, e del 50% per quelli **micrometrici**, senza introdurre errore eccessivo, visto che il nichel è il componente di gran lunga più presente nella composizione. Comunque il **peso effettivo** viene poi determinato per pesata.

Nel **secondo caso**, utilizzando capsule dal diametro interno di 5 mm e di lunghezza 38 mm, con una densità apparente di $8.9 \times 0.3 = 2.67$ g/cm³, occorrerebbero 2 g per riempire la capsula; pertanto, con 1 g, la capsula posta **in orizzontale** è riempita per metà, ed è accettabile per le prove in **conduzione elettrica**.

Se viene posta **verticalmente**, per avere un gap attraverso il quale effettuare **scariche**, la lunghezza totale della capsula, di 38 mm, viene così ripartita:

5 mm di **gap**, 19 mm di **polvere**, 14 mm di **distanziatore** costituito da un cilindretto pieno in alluminio, del diametro leggermente inferiore al diametro interno della capsula di 5 mm, per permettere sia l'inserimento che la dilatazione termica.

Stoccaggio e Smaltimento Capsule dopo Reazione

La conservazione va effettuata in una box portacampioni a tenuta stagna, rivestita esternamente con uno strato di acido borico in polvere, e lastra di piombo. La box va periodicamente controllata ponendovi in prossimità un contatore Geiger, per rilevare prontamente eventuali reazioni differite nel tempo. I campioni che hanno reagito vengono conservati allo scopo di effettuarvi successive analisi, o vengono inviati allo smaltimento presso enti specializzati (scelta da definire di volta in volta, e comunque **prevale** la conservazione in mancanza di specifica indicazione).

Tipologia e Formato dei Dati / Tipo di Foto e Filmati

L'obiettivo di questo paragrafo è sostanzialmente di tipo organizzativo, con uno sguardo alla razionalizzazione della **conservazione** della documentazione, ma sottolineando la priorità da dare alla **funzionalità** delle soluzioni da adottare.

Ci si trova in una situazione nuova e atipica (ben diversa da quella di un laboratorio convenzionale), con esperimenti condotti in **luoghi** diversi, da **sperimentatori** diversi, in **tempi** diversi, ma con elevato grado di **interazione** critica interna al team e con specialisti esterni delocalizzati, il tutto mediante dati che devono esser fatti circolare **telematicamente**.

Ma non si deve commettere lo sbaglio di costringere gli sperimentatori a dedicare più tempo alla standardizzazione dei formati che alla esecuzione delle prove...

Così appare ragionevole limitarsi all'obiettivo della **semplicità**, garantendo nel contempo **flessibilità**.

E' quindi sufficiente **evitare** di affidare i dati alle **sole** foto o riprese filmate, pur importantissime e indispensabili per una comprensione dal vivo degli esperimenti, perchè spesso tali formati presentano carenze su uno o più dei punti successivamente dettagliati.

I dati, di **qualunque natura**, devono essere messi su carta (con ovvia esclusione dei filmati), mediante stampe, registrazioni automatiche degli strumenti, annotazioni cronologiche dell'operatore, foto di schermate del computer, ecc. , nel caso scannerizzati, quindi raggruppati in un **contenitore** che viene custodito nel luogo di sperimentazione, e devono indicare precisamente, ai fini di un utilizzo anche successivo (questo vale anche per i filmati) :

data, ora, codice dell'esperimento o qualunque altro dato che possa essere di identificazione, **nome** del responsabile, e riportare con chiarezza l'**asse temporale** con indicazione dell'unità temporale (secondi, o minuti, o ore) e l'asse della **variabile misurata**, con l'unità di misura.

All'atto della digitalizzazione (che comunque spesso coincide con la produzione cartacea) il **formato immagine** deve essere tra i più semplici da maneggiare (**jpeg, doc, PDF o tabella excel**) evitando assolutamente di trasmettere files di formati specifici propri dello strumento di acquisizione, che possono essere conservati dallo sperimentatore, se importanti, ma non costituirebbero un mezzo veloce di scambio di opinioni all'interno della comunità coinvolta.

I **filmati** (di qualunque natura purchè di buona visibilità e stabilità) devono essere **comunque** apribili con **VLC** che consente una facile acquisizione del fermo-immagine.

Protocollo Prove

Il criterio con cui sono organizzate le prove mira ad individuare dapprima gli **effetti** delle **singole variabili** coinvolte (composizione della carica, pretrattamento, atmosfera di reazione, pressione, temperatura, sollecitazioni elettriche, e relativi andamenti temporali), successivamente gli effetti delle **variabili combinate**.

Si individuano qui solo i **criteri generali** per la conduzione delle prove; la scelta delle **composizioni** della carica e dei corrispondenti **parametri operativi** saranno oggetto di separata programmazione, suscettibile di modifica dipendentemente dagli esiti via via delle prove di ciascuna campagna.

In **tutte** le prove verranno rilevati (e raccolti con le modalità già indicate) i valori, in continuo, delle **temperature** così come indicati dalle termocoppie, nella disposizione in cui sono collocate sia nel reattore Parkhomov-like che Lineare.

Si rileveranno inoltre **sempre**, in continuo, **pressione** nel reattore, eventuale **voltaggio** applicato (al riscaldatore e agli elettrodi), corrispondenti **correnti**, corrispondenti **potenze** elettriche, integrale **energetico** delle potenze sul periodo.

Le prime prove, che costituiscono il **set di taratura**, prevedono di rilevare il comportamento **elettrico** e con **la pressione** di idrogeno del **nichel**, e quello **manometrico** del **litio alluminio idruro in temperatura**.

Curve caratteristiche dei componenti:

- a) **nichel** in 1.2 atmosfere di **argon**, con corrente in attraversamento, senza riscaldatore esterno, in conduzione **continua, alternata, a impulsi**. Si settano alimentazioni con successivi step di ΔV , e si attende ogni volta la stabilizzazione, con il raggiungimento della temperatura di **equilibrio**;
- b) sempre senza riscaldatore esterno, **nichel** in 1.2 atmosfere di **idrogeno**, nelle stesse condizioni delle prove a);
- c) determinazione della curva di pressione di **idrogeno** evoluto da **LiAlH₄** e **LiH**, settando il controllore /regolatore di temperatura a step di 100°C, sempre attendendo di volta in volta il raggiungimento dell'equilibrio;
- d) senza riscaldatore esterno, **nichel in idrogeno**, a 1-2-5 atmosfere, per la rilevazione del calore di adsorbimento, monitorando l'andamento temporale della temperatura.

Curve di riferimento:

- e) curva di riscaldamento del reattore **senza carica**, eseguite con riscaldatore esterno, controllato a successivi step di 100°C mediante **termocoppia** in posizione **centrale**, lasciando raggiungere di volta in volta la temperatura di equilibrio settata, fino a stabilizzazione della potenza alimentata;
- f) curva di riscaldamento del reattore con due capsule vuote poste nella metà **sinistra** e in quella **destra** del reattore, per **confrontare** i valori delle termocoppie posizionate ciascuna sotto una capsula, regolato dalla termocoppia **destra** (che corrisponderà alla sola capsula che verrà caricata), a step di 100°C, lasciando raggiungere di volta in volta la temperatura di equilibrio settata, fino a stabilizzazione della potenza alimentata;

le curve e) ed f) saranno di **riferimento** per le prove effettive in cui le capsule alloggeranno le cariche (via via di diverse composizioni al variare del numero della prova), lasciando raggiungere la stabilizzazione di temperature e potenze alimentate, **controllando** la temperatura della termocoppia rispettivamente **centrale** o di **destra**, a step di 100 °C fino a 800 °C, indi a step di 50 °C fino a 1200 °C e oltre.

Le curve a) e b) saranno di **riferimento** per le prove effettive in cui le capsule alloggeranno le cariche di diverse composizioni, lasciando raggiungere la stabilizzazione di temperature e potenze alimentate, **monitorando** la temperatura della termocoppia rispettivamente **centrale** o di **destra**, con **corrente in attraversamento**, senza riscaldatore esterno, in conduzione **continua, alternata, a impulsi**. Si settano alimentazioni con successivi step di ΔV , e si attende ogni volta la stabilizzazione con il raggiungimento della temperatura di **equilibrio**.