



FACOTA' DI INGEGNERIA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE  
*Ingegneria dei Materiali*

**ENERGY STORAGE WITH HYDRIDES:  
SOLID HYDROGEN STORAGE AND MH-BATTERIES  
STOCCAGGIO DI ENERGIA CON IDRURI:  
STOCCAGGIO IN FASE SOLIDA E BATTERIE NI-MH**

Relatore:

Prof. Amedeo MADDALENA (Università di Padova, IT)

Correlatori:

Dr. Marek BIELEWSKI (European Commission JRC-IET, NL)

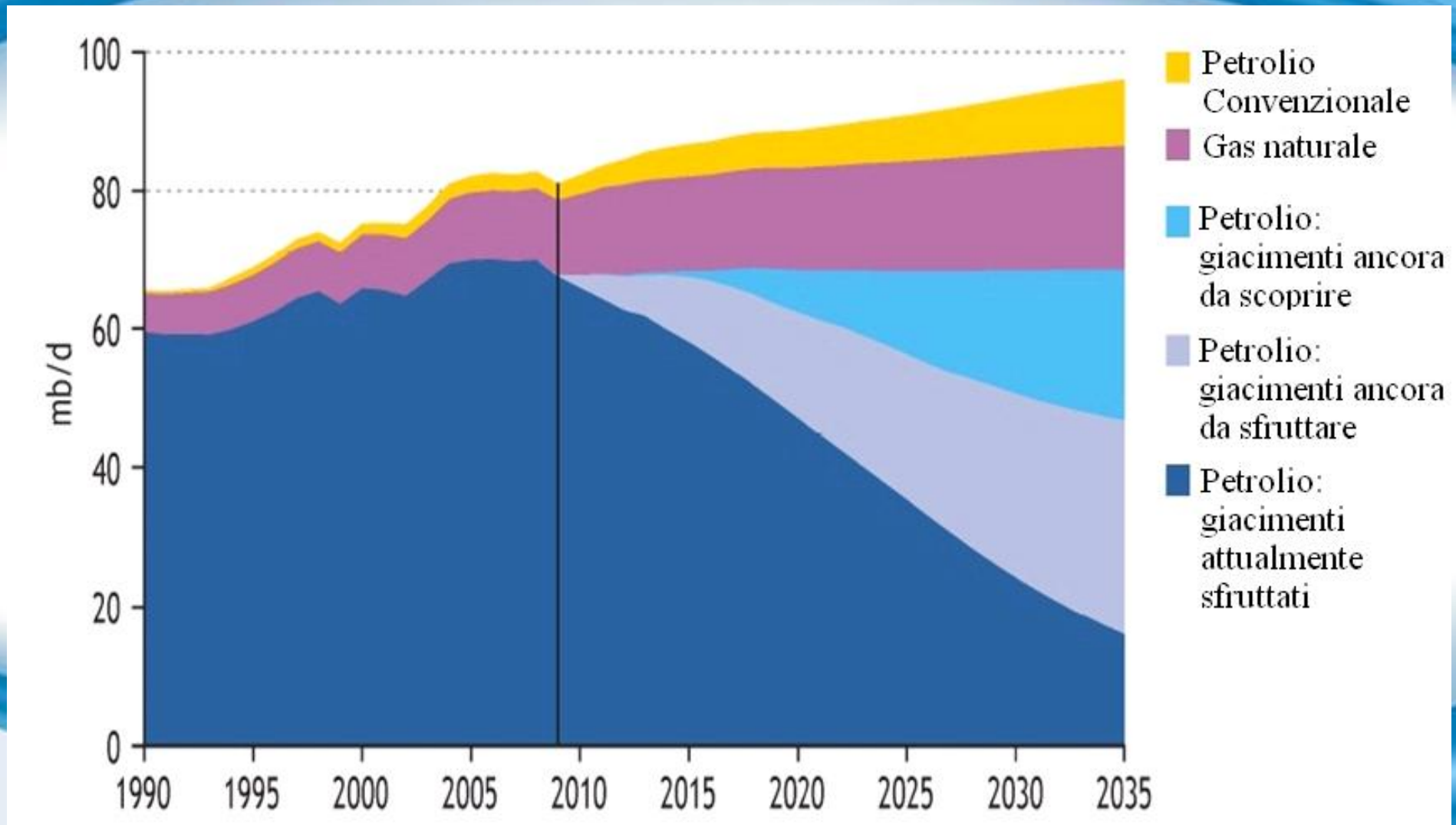
Prof. Fokko MULDER (Technische Universiteit Delft, NL)

Prof. Giovanni PRINCIPI (Università di Padova, IT)

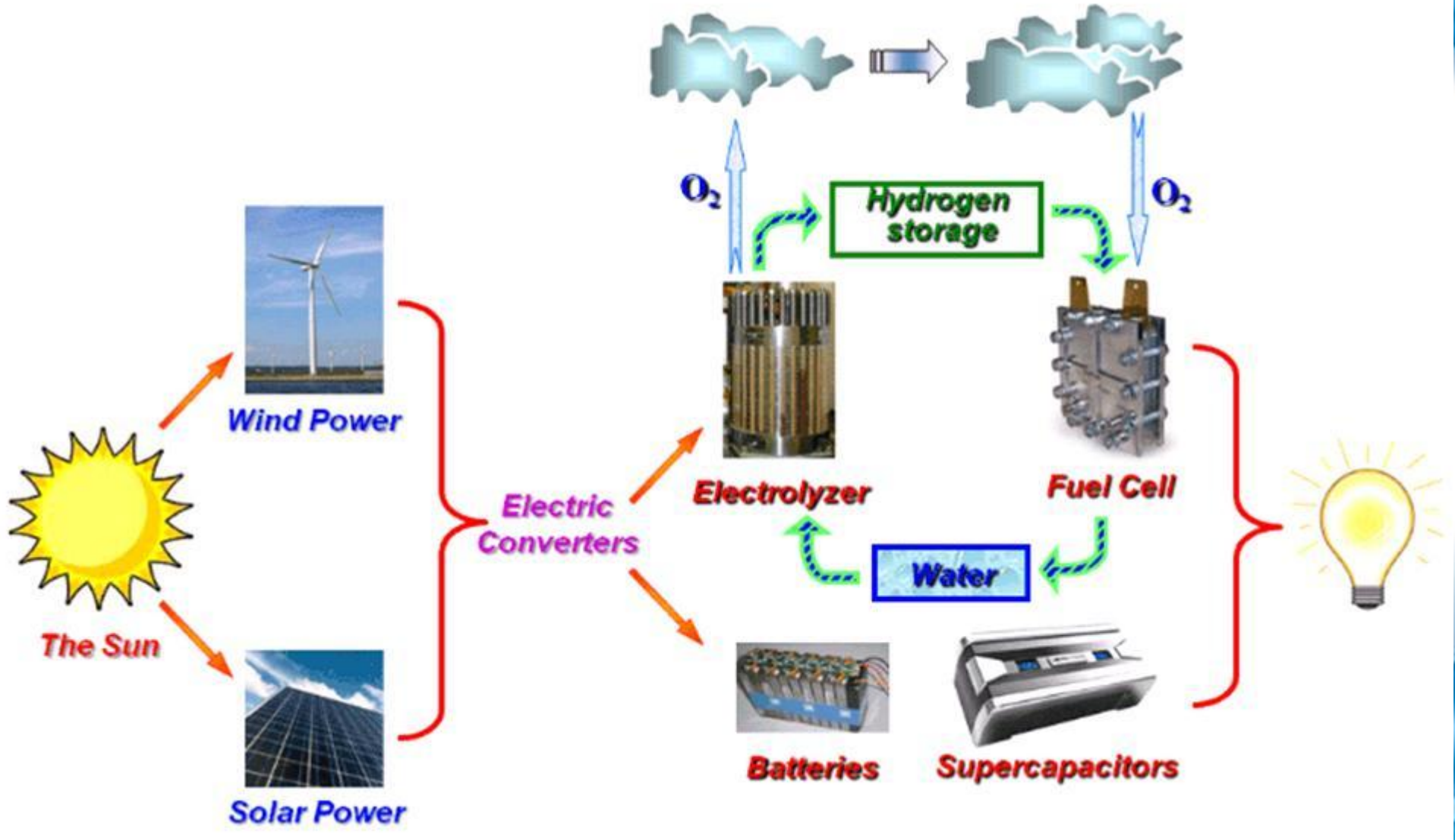
Laureando: Nicolo` Campagnol

Anno accademico 2011-2012

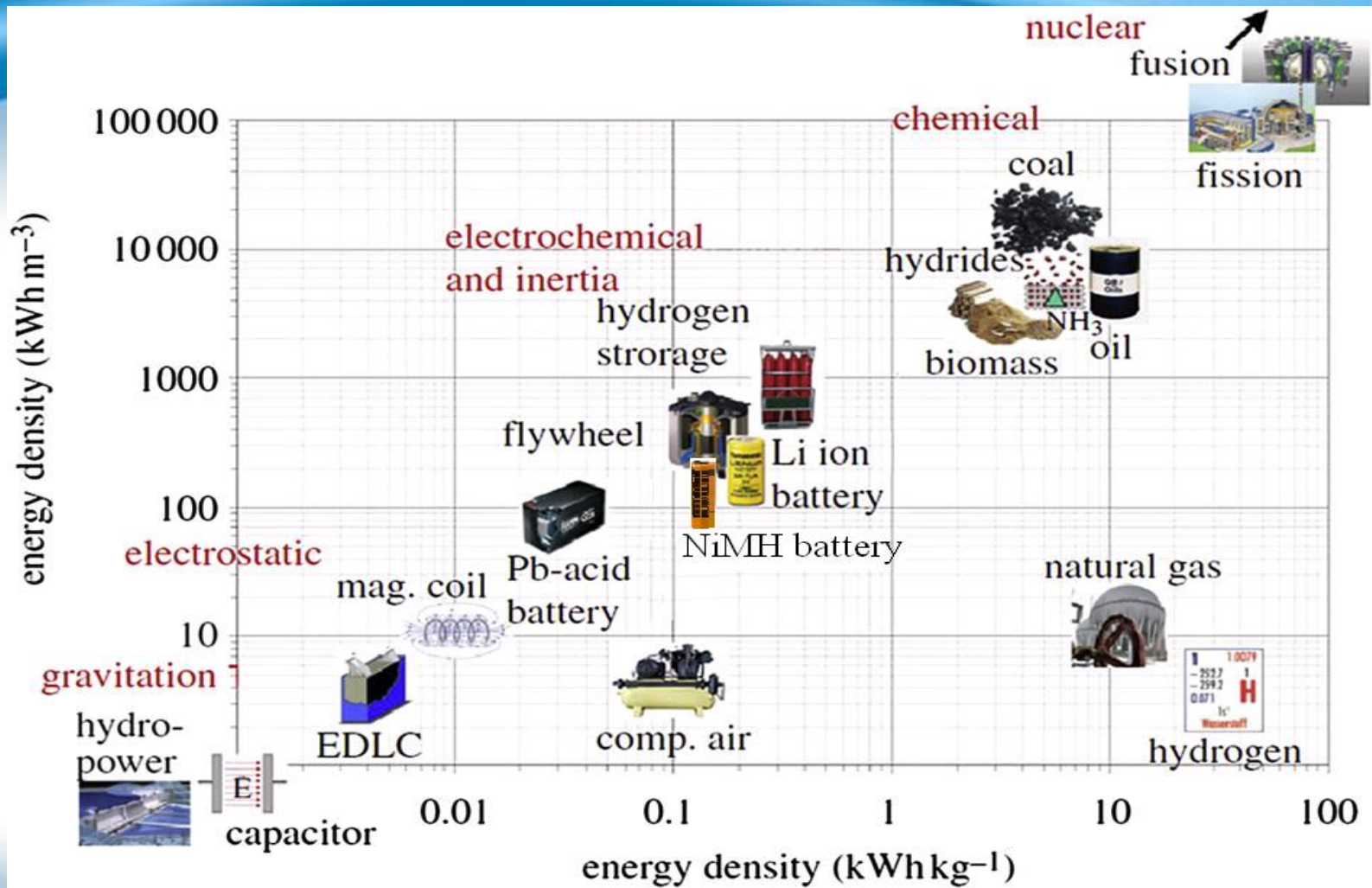
# Fine età del petrolio



# Hydrogen Economy

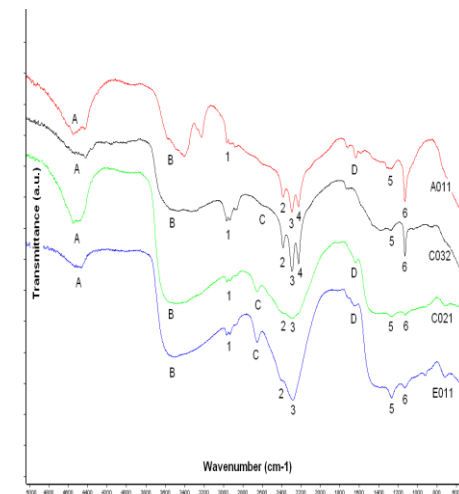
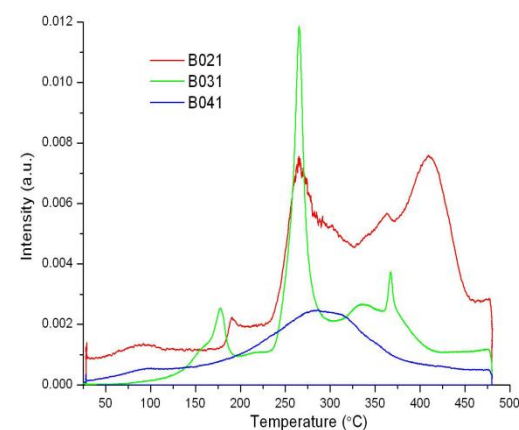
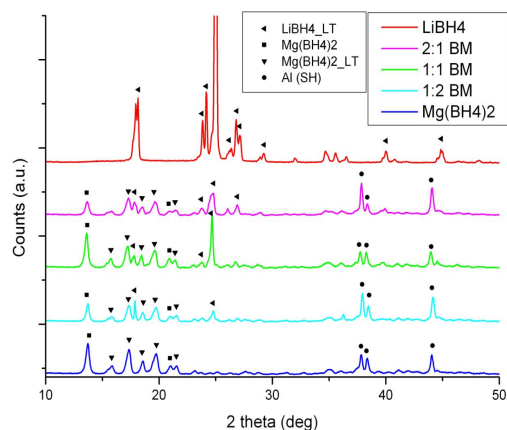
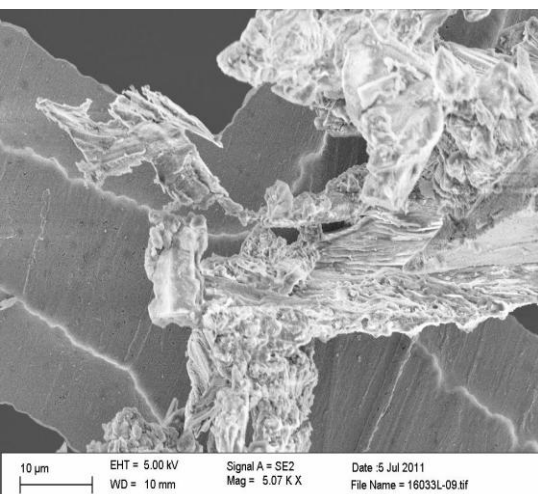


# Stoccaggio di energia

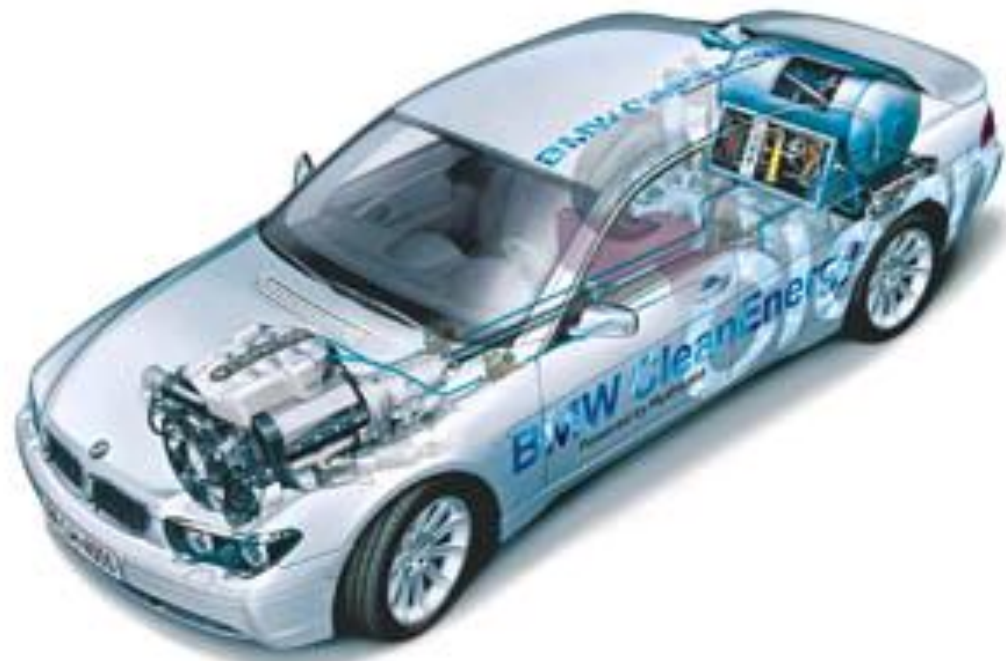


	Micro-Compact	Compact	Middle	Luxury- & Family	City-Bus	Interurban Bus	Light duty truck	Medium duty	Heavy duty
Fuel Cell vehicle	(✓)	✓	(✓)	(✓)	✓	SOFC	✓	✓	SOFC
Battery vehicle	✓	(✓)	-	-	-	-	(✓)	-	-

# Stoccaggio di Idrogeno in fase solida



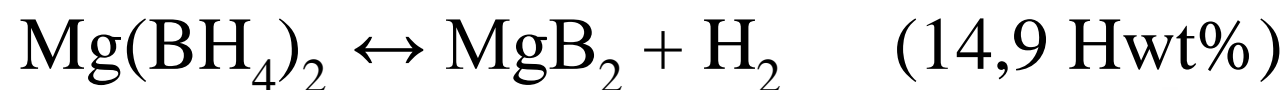
# Già sulla strada



**Serbatoi in  
pressione a  
350-700 bar  
6 Hwt%  
Necessari  
grandi volumi**

# Boroidruri

Alte densità gravimetriche

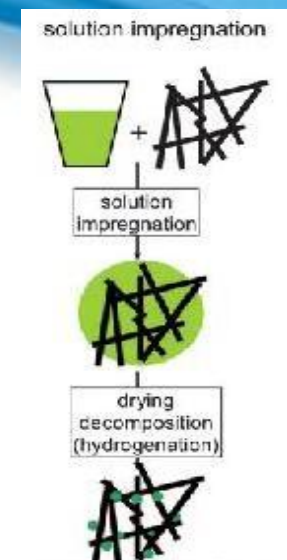
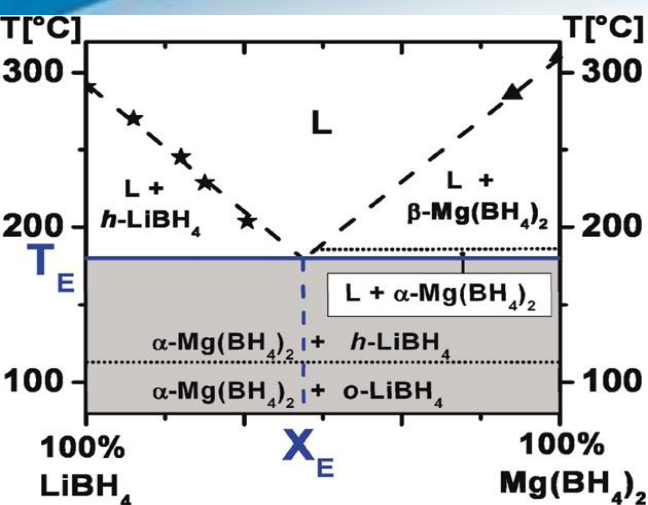


MA

Sono molto stabili termicamente

# Mix di Boroidruri

Sono state applicate tre tecniche differenti e cinque composizioni

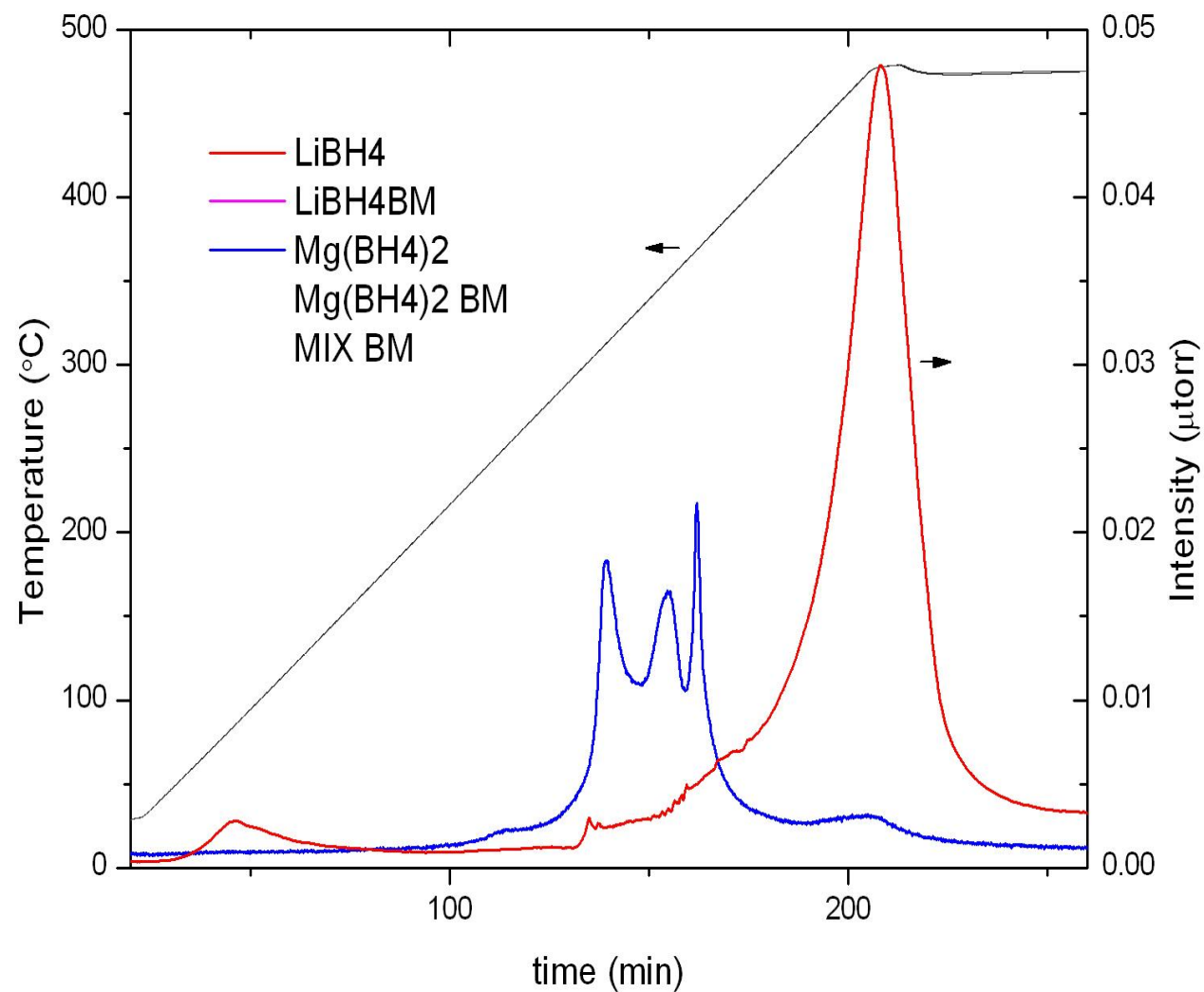


Composizione	Come ricevuti	Macinati	Essiccamento da soluzione	Impregnati in supporti
LiBH <sub>4</sub>	A011	A021	A031	
2:1		B021	B031	B041
1:1		C021	C031, C032	C041
1:2		D021	D031	D041
Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	E011	E021	E031	



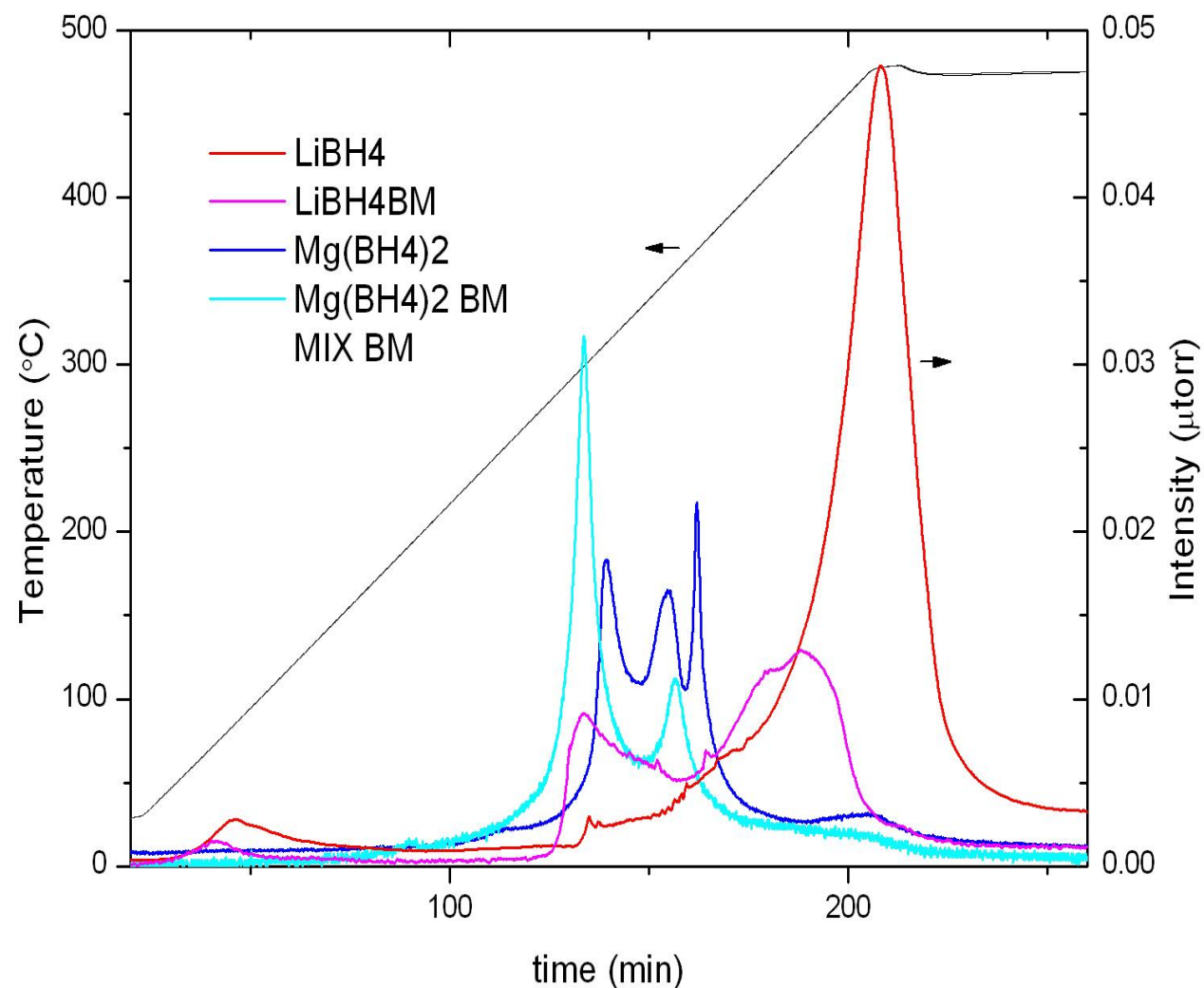
## Thermal Programmed Desorption

- Macinando i composti puri si abbassa la temperatura di desorbimento notevolmente
- Macinando i boroidruri insieme si ottiene una temperature di inizio desorbimento ancora migliore.



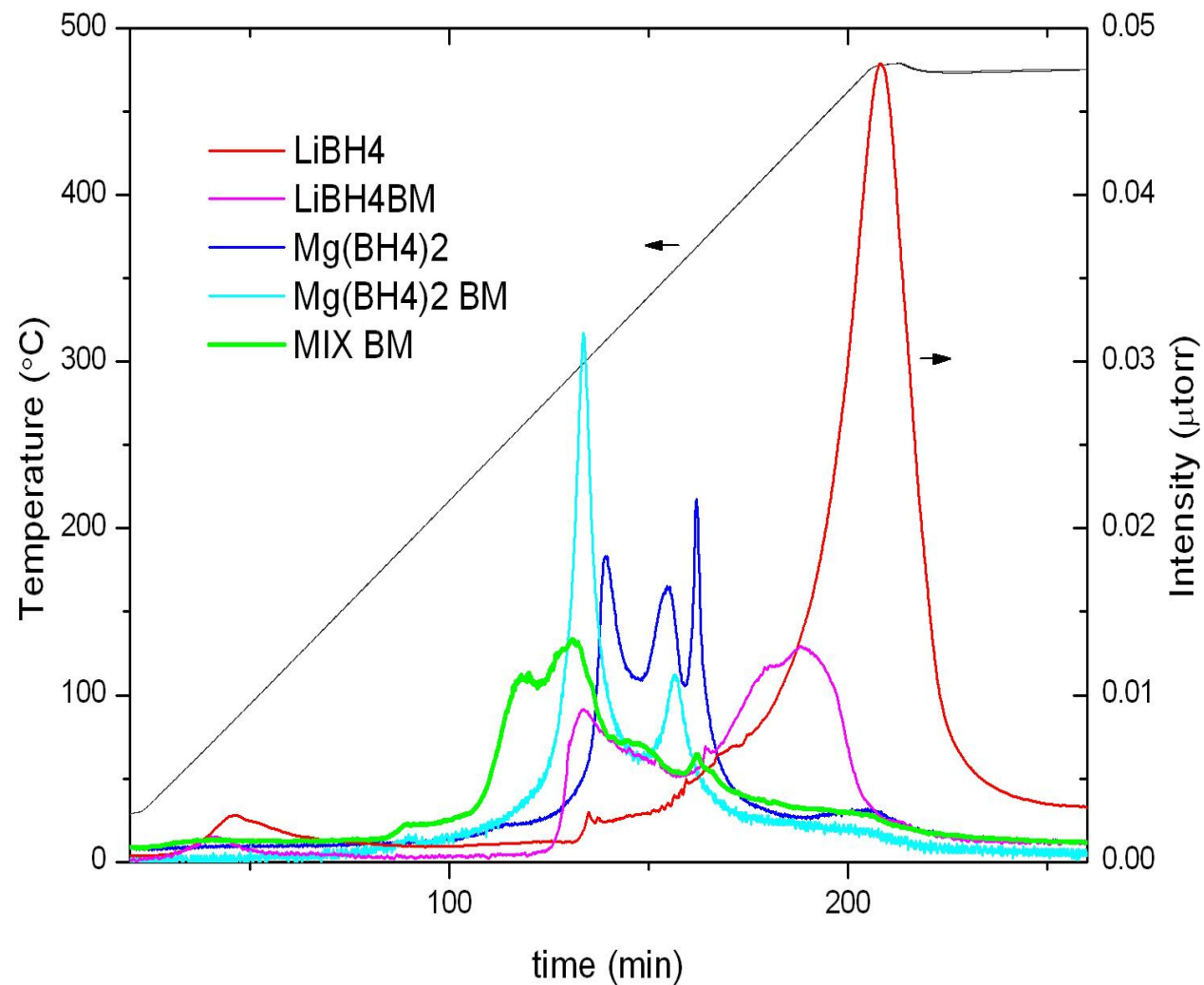
## Thermal Programmed Desorption

- Macinando i composti puri si abbassa la temperatura di desorbimento notevolmente
- Macinando i boroidruri insieme si ottiene una temperature di inizio desorbimento ancora migliore.



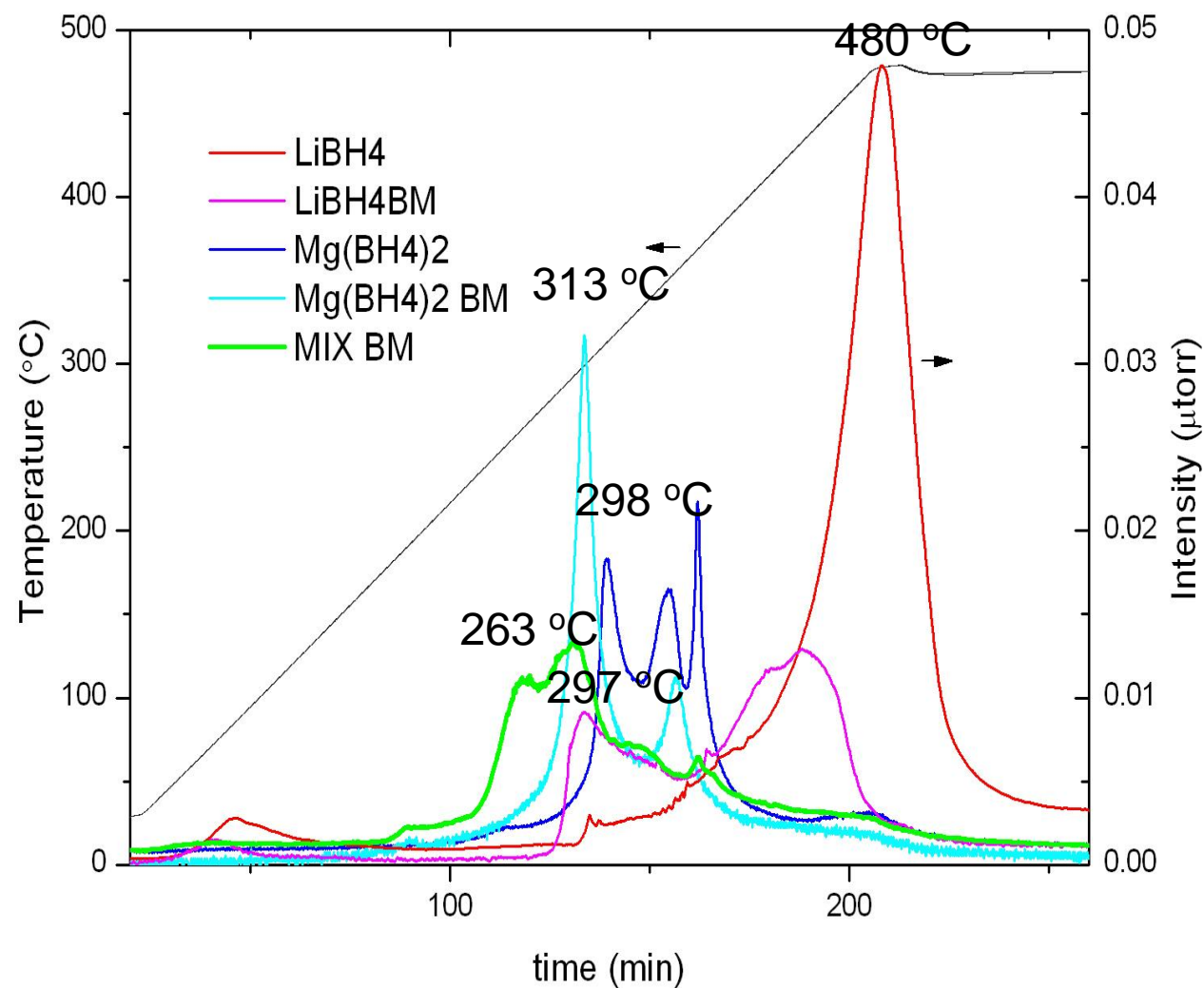
## Thermal Programmed Desorption

- Macinando i composti puri si abbassa la temperatura di desorbimento notevolmente
- Macinando i boroidruri insieme si ottiene una temperature di inizio desorbimento ancora migliore.

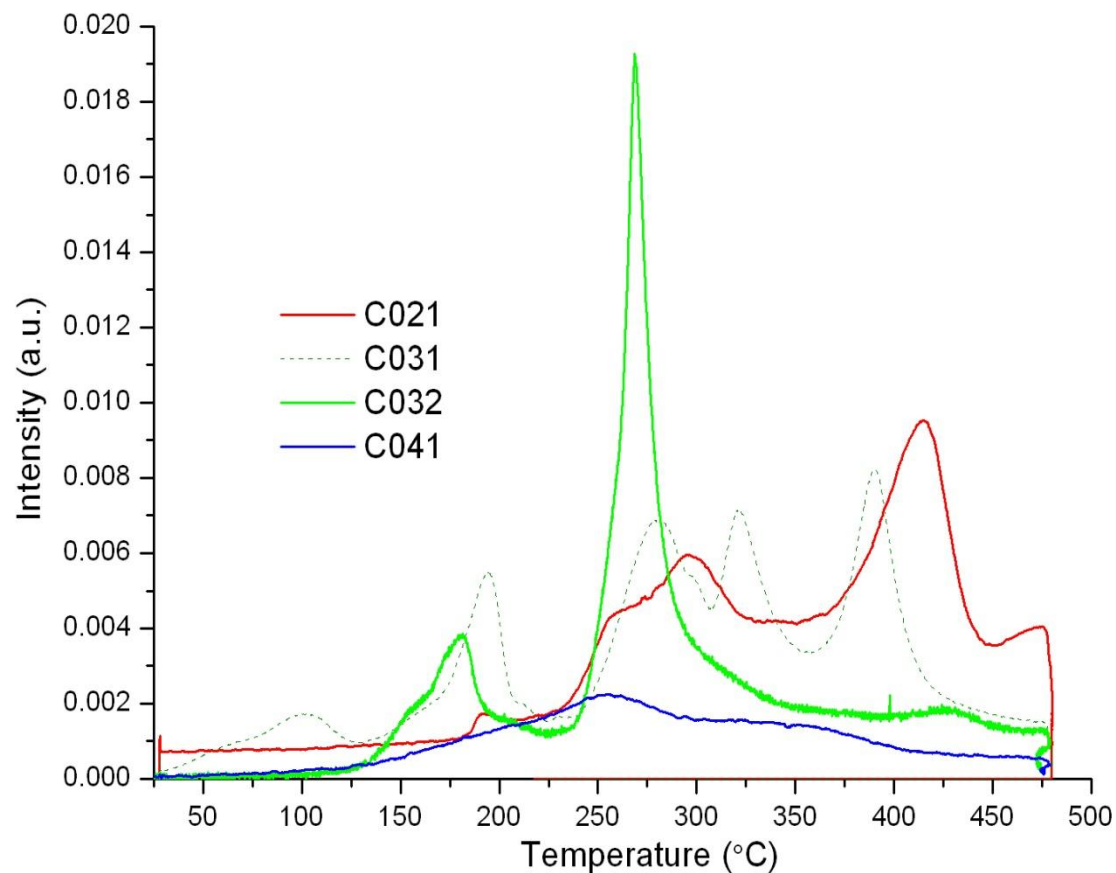


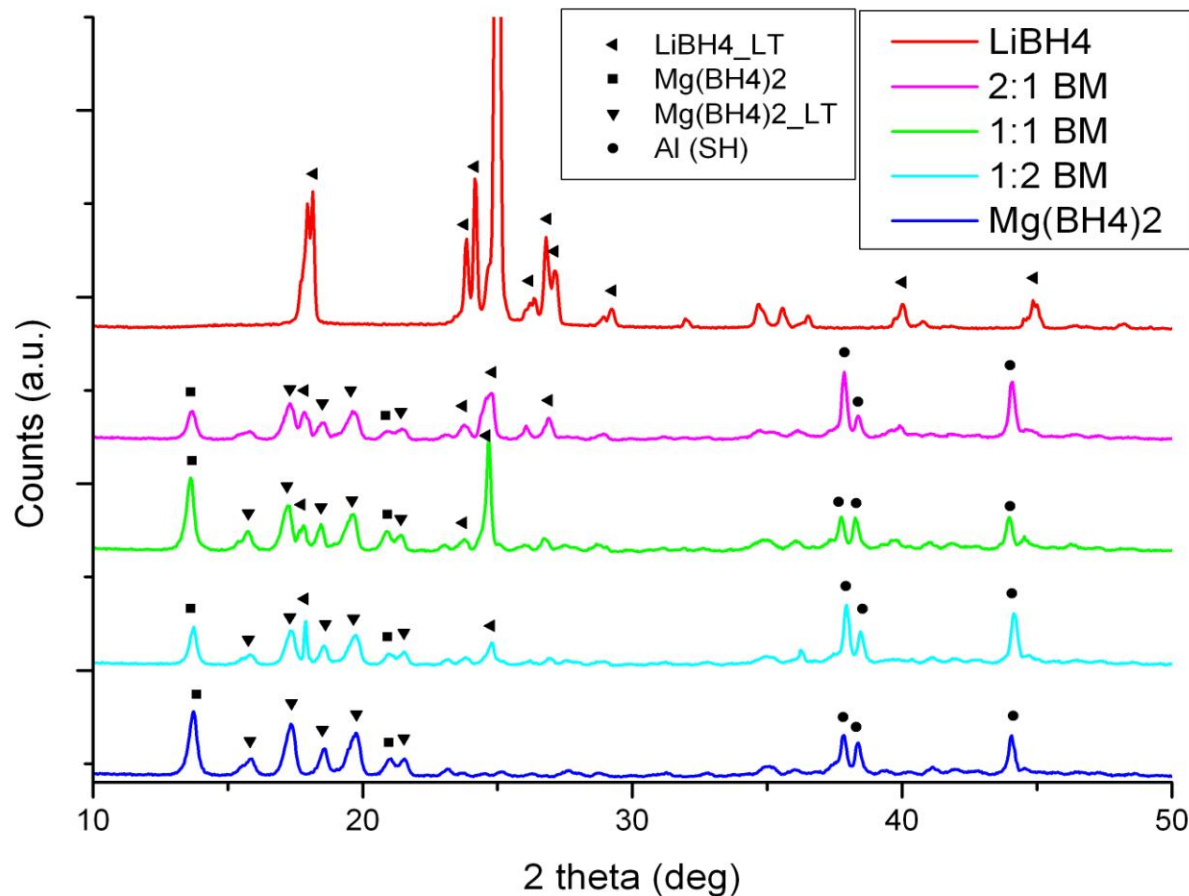
## Thermal Programmed Desorption

- Macinando i composti puri si abbassa la temperatura di desorbimento notevolmente
- Macinando i boroidruri insieme si ottiene una temperature di inizio desorbimento ancora migliore.



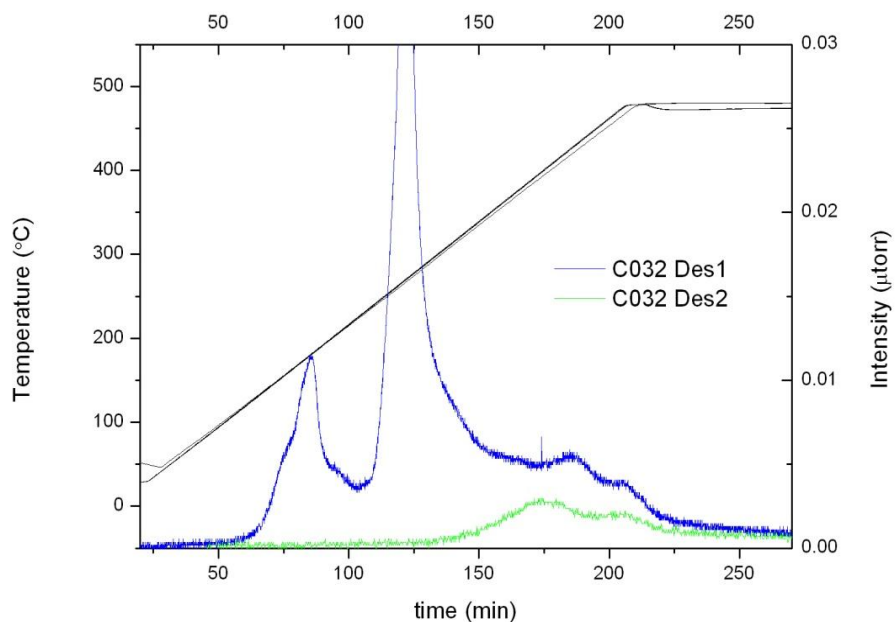
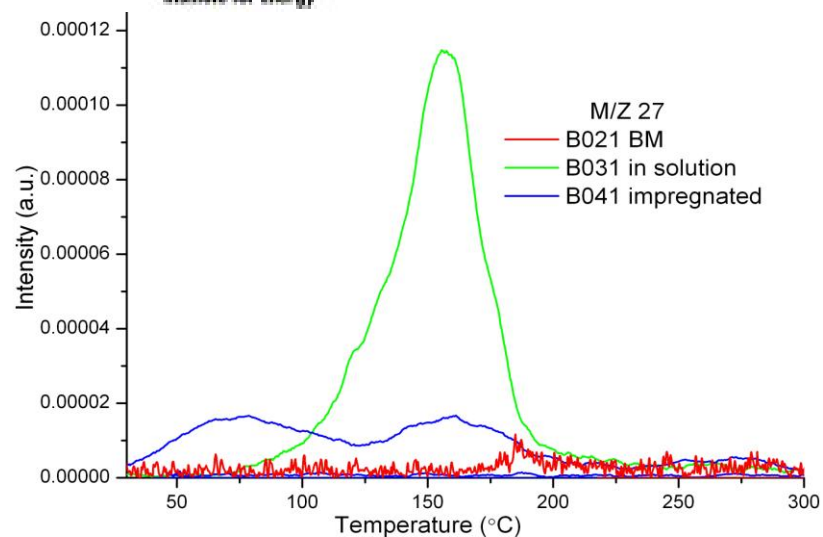
- Confronto diverse sintesi in campioni con ugual composizione
  - I macinati (rosso) desorbono a più alta temperatura
  - Gli impregnati (blu) desorbono meno idrogeno
  - Gli essiccati hanno il comportamento più interessante





- ## X Ray Diffraction
- Il mix non forma una nuova fase durante la macinazione come invece riportato da Fang<sup>1</sup>
  - Il desorbimento di campioni sintetizzati con sintesi diverse porta alle stesse fasi cristalline osservabili: Mg ed MgO
  - Una fase incognita è presente nel Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fornito da Aldrich e CNR che è stata oggetto di un'investigazione approfondita

1) Z.-Z. Fang et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 491 (2010) L1–L4



## Riassumendo

- La temperatura di inizio desorbimento è stata abbassata da 480–298°C a 263°C
- Coi campioni essiccati e impregnati tutto l'idrogeno è desorbito al di sotto dei 300°C e nei primi un'importante desorbimento avviene già a 170°C
  - Nessuna fase mista è stata trovata
  - Il desorbimento porta alle sole fasi cristalline Mg e MgO
- Dalle foto SEM la morfologia delle polveri è differente ma le dimensioni degli aggregati sono comparabili

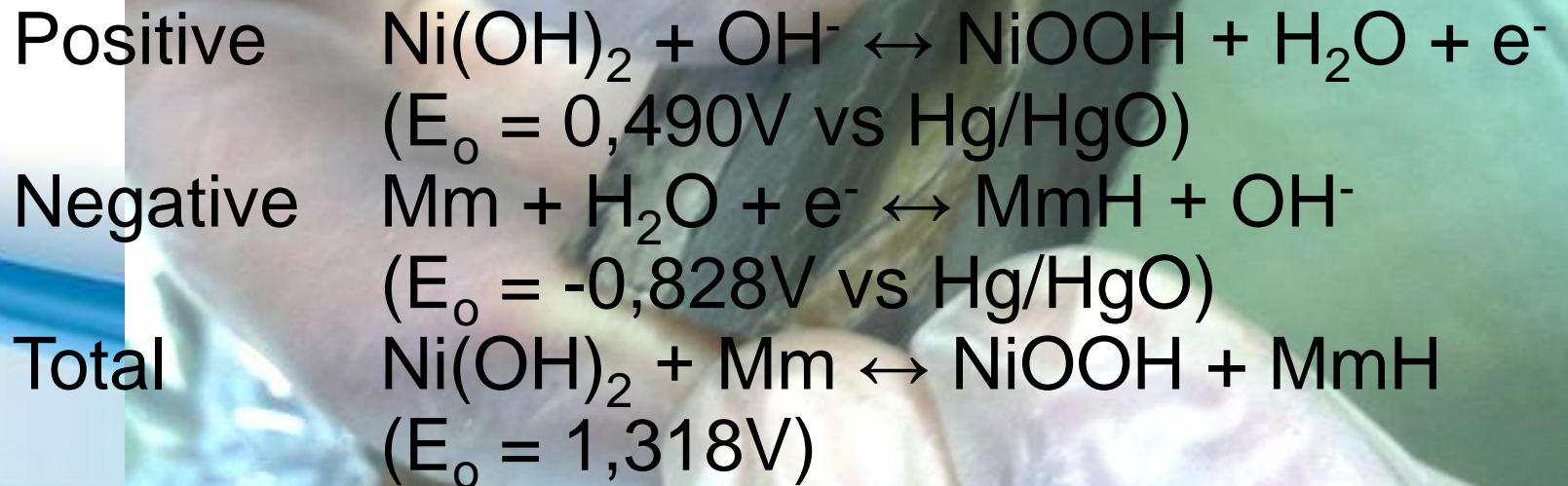
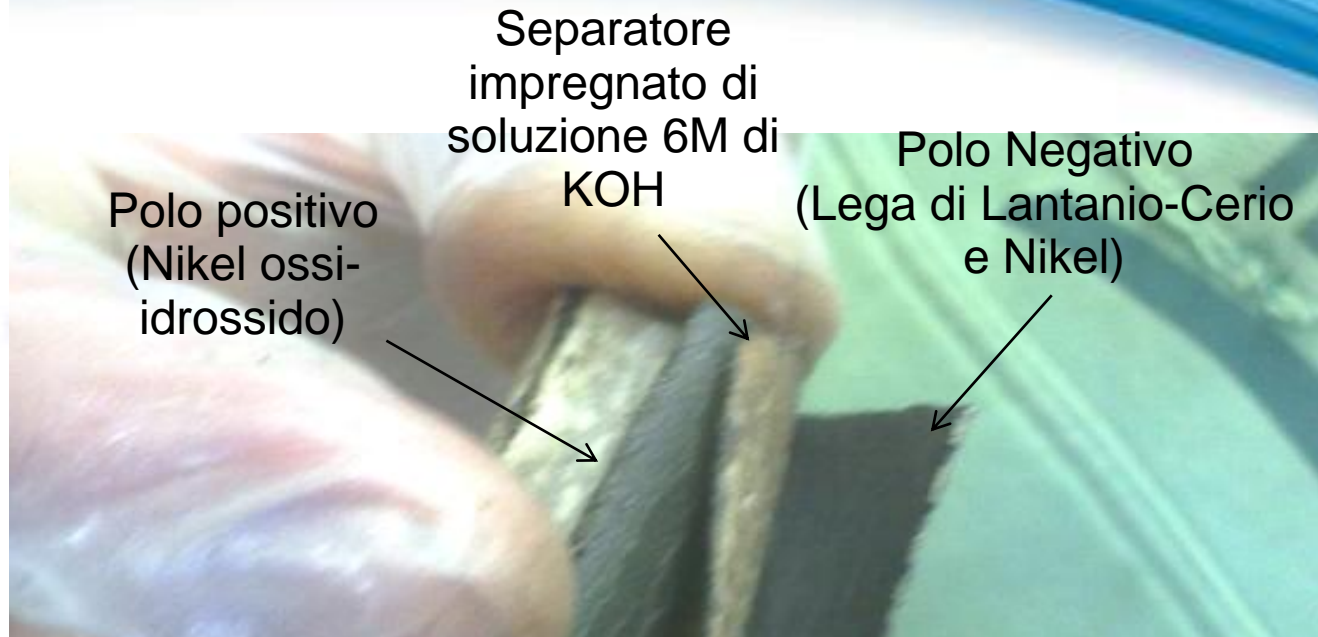
Alcuni problemi devono ancora essere risolti:

- Desorbimento di borani
- Ciclabilità





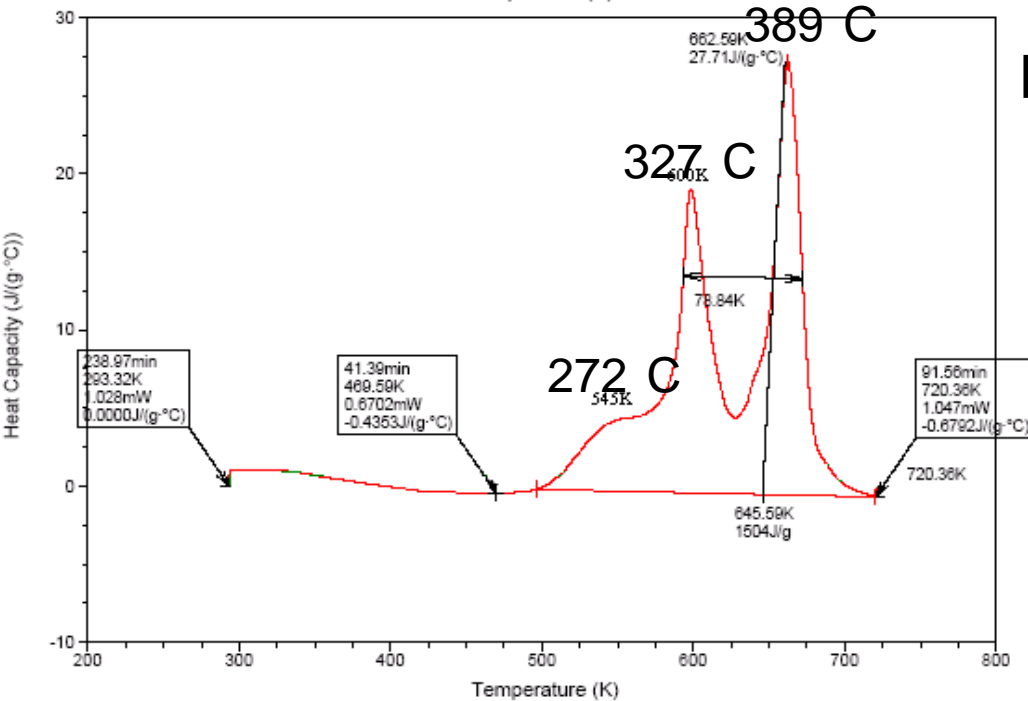
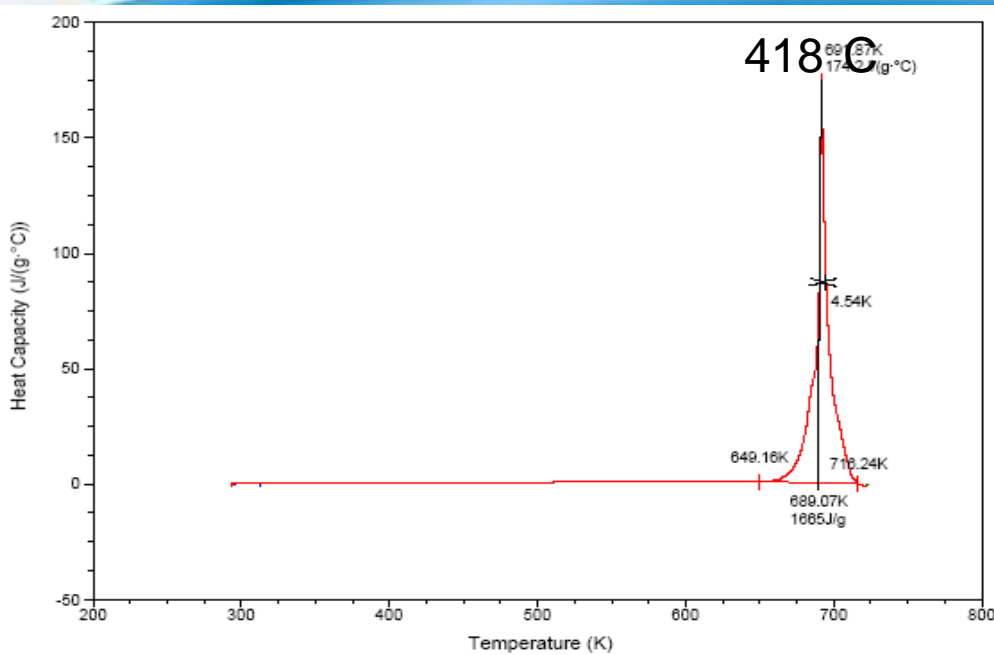
# Batterie Ricaricabili Ni-MH



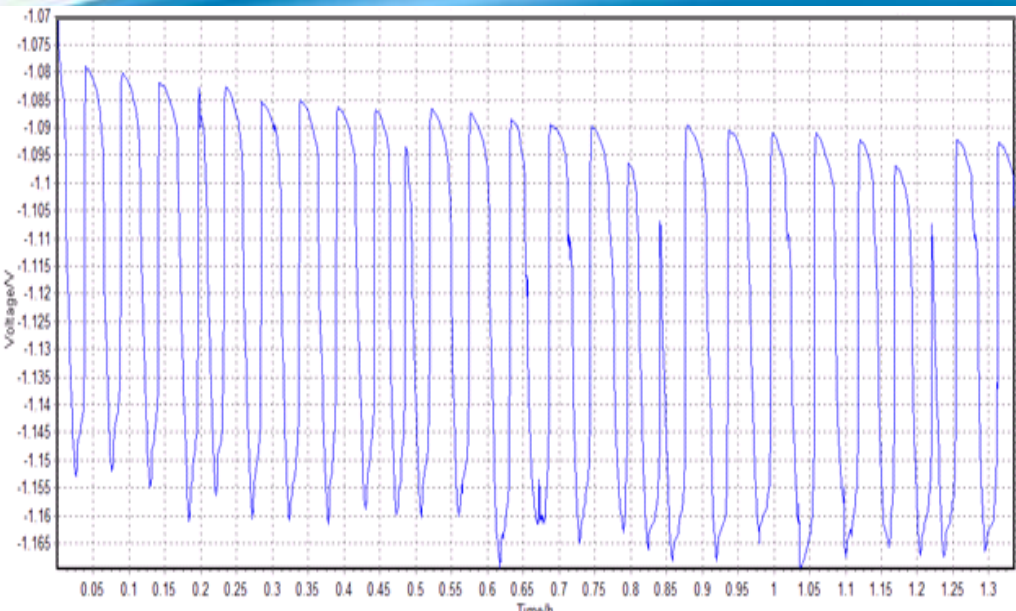
# MgH<sub>2</sub> vs MmNi<sub>5</sub>

Il Magnesio idruro ha un prezzo nettamente inferiore e una capacità molto maggiore (7,6 Hwt% vs ~1,2Hwt%) del MmNi<sub>5</sub>, ma soffre di grande stabilità e di problemi di corrosione

- Tra i tanti catalizzatori possibili si è deciso di applicare un tra i più promettenti per il materiale adottato: TiF<sub>3</sub>
- Tramite una Scansione Termica Differenziale si è osservato un calo della temperatura del picco di primo desorbimento da 418 C a 272 C grazie all'effetto combinato di macinazione e catalizzatore

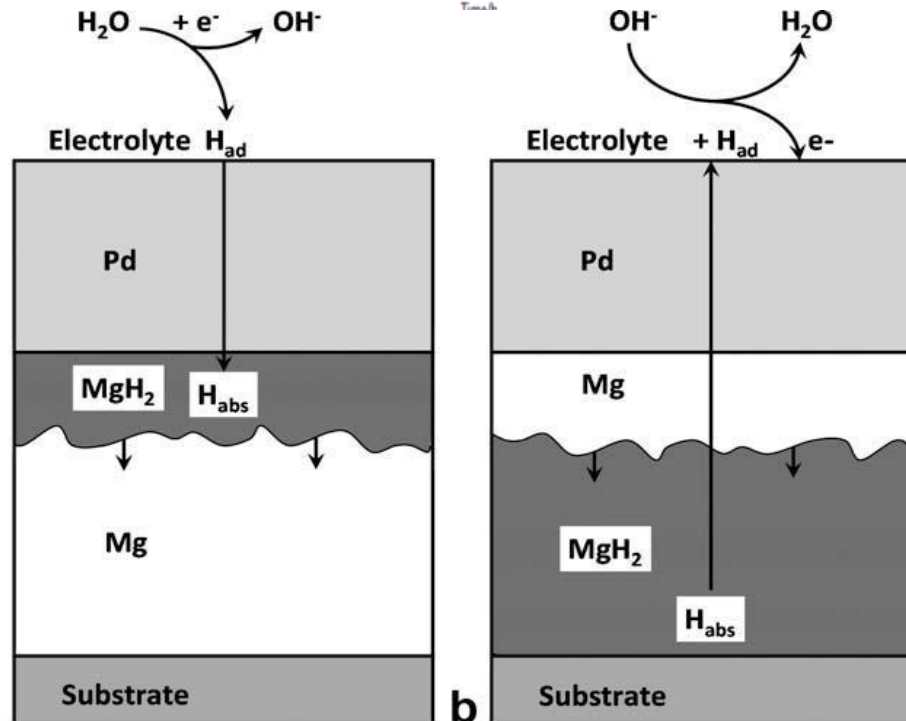


# MgH<sub>2</sub> vs MmNi<sub>5</sub>

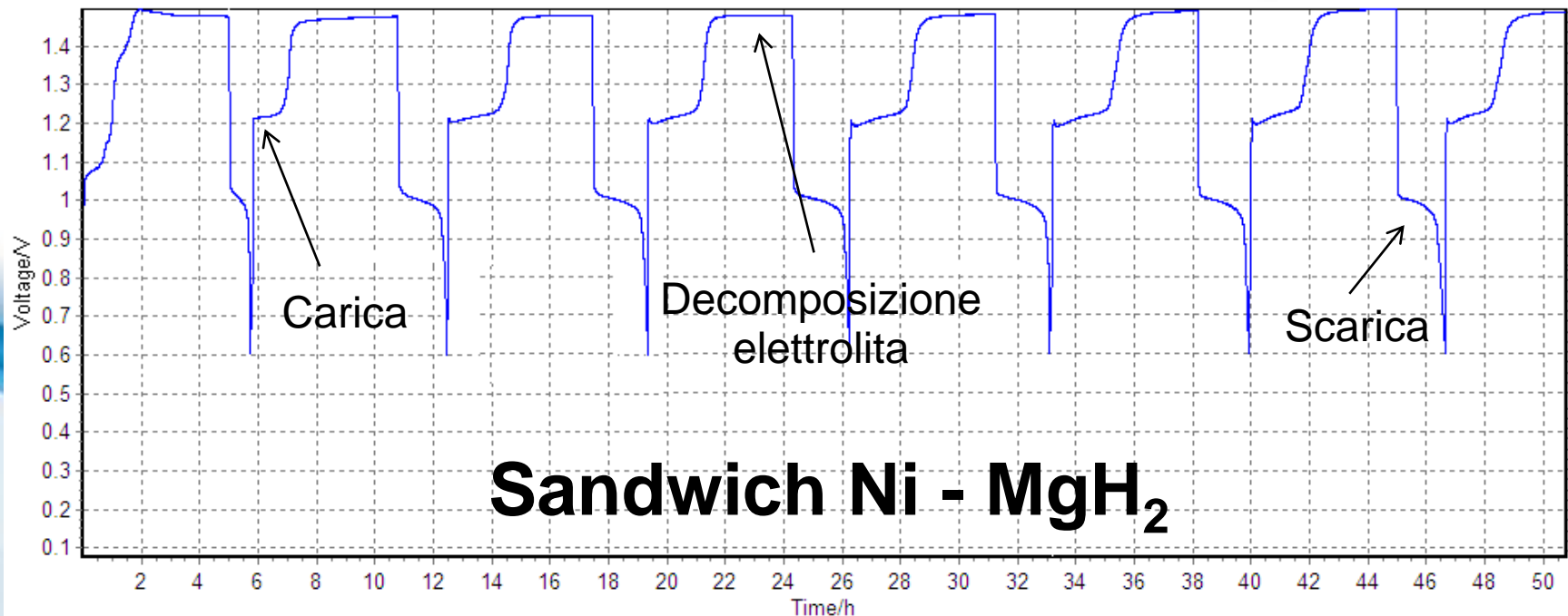
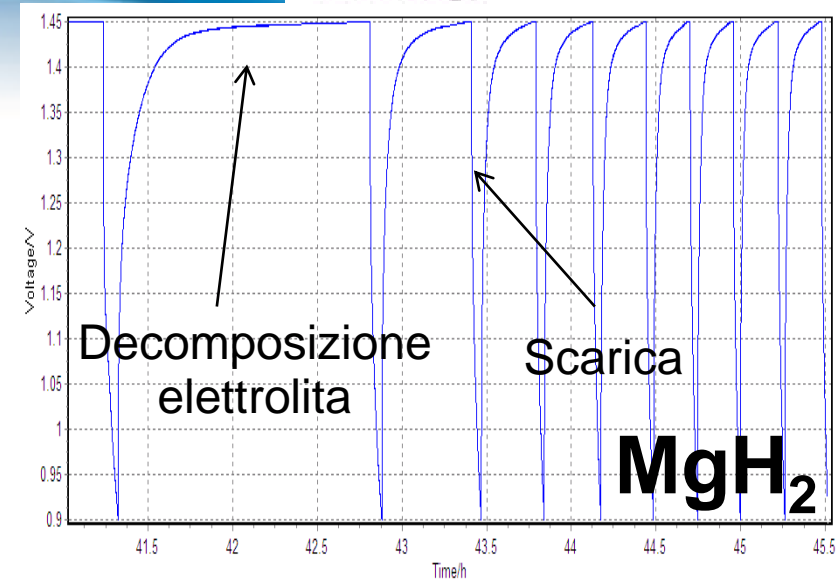
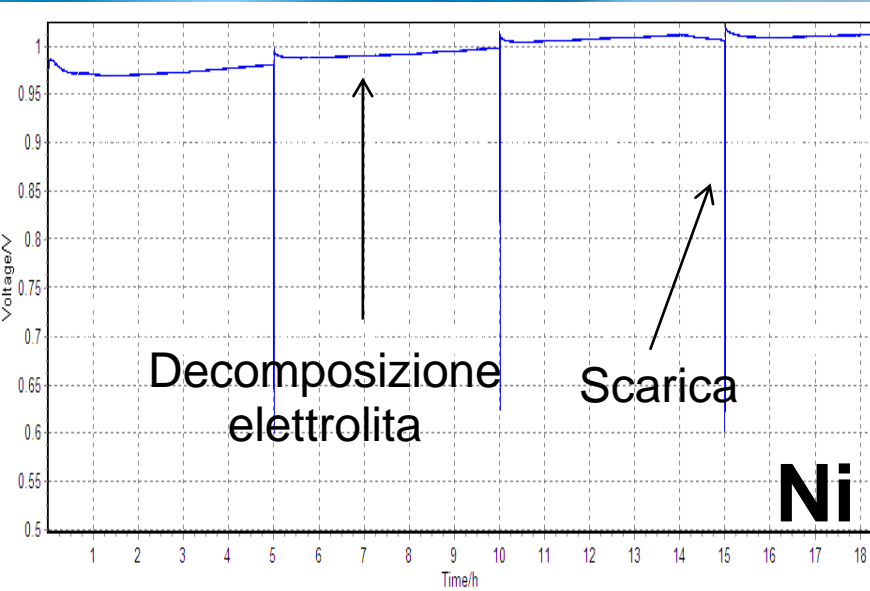


Il Magnesio idruro ha un prezzo nettamente inferiore e una capacità molto maggiore (7,6 Hwt% vs ~1,2Hwt%) del MmNi<sub>5</sub> , ma soffre di grande stabilità e di problemi di corrosione

- A contatto con l'elettrolita fortemente basico un elettrodo di MgH<sub>2</sub> si idrossida formando uno strato che lo rende impossibile da caricare e scaricare
- E' stato quindi deciso di adottare una protezione fatta da uno strato di Ni o di Pd depositato con magnetron sputtering o tramite applicazione di un foglio sottile.
- Elettrodo composito così formato unisce la resistenza di Pd o Ni alla grande capacità del Mg



# Risultati





UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA



EUROPEAN COMMISSION  
DIRECTORATE-GENERAL  
Joint Research Centre



# Conclusioni



- I risultati ottenuti con i boroidruri dimostrano come materiali con grandi densità gravimetriche di idrogeno ma con grandi stabilità possano essere destabilizzate ed avvicinarsi ai limiti imposti dall'uso richiesto e ripresi dal DOE.
- Grazie agli esperimenti su elettrodi sandwich si è dimostrato come sia possibile utilizzare idruri con problemi di corrosione per batterie NiMH, aprendo nuove possibilità con idruri fino ad ora ritenuti inutilizzabili e con costi inferiori e/o capacità più alte

Open symbols denote new materials since 2009 AMR

