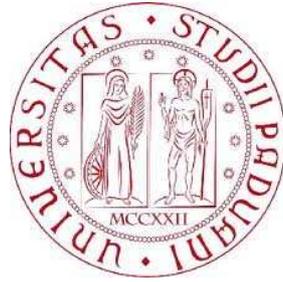


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRICA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA ELETTRICITÀ

SISTEMI DI ACCUMULO PER L'IDROGENO

HYDROGEN STORAGE SYSTEMS

Relatore: Prof. Zollino Giuseppe

Laureando: *Jelicic Boris*

A.A. 2009/2010

In questa tesi sono raccolte informazioni e dati relativi alle attuali tecnologie adibite all'accumulo dell'idrogeno al fine di una maggiore conoscenza dei materiali e delle migliori tecniche che permetteranno la diffusione di una fonte energetica come l'idrogeno.

Sebbene vi siano stati sviluppi negli ultimi anni, sono ancora molte le problematiche da risolvere. Però se queste sfide verranno superate, sarà possibile osservare in funzione dei costi una sostituzione delle attuali tecnologie basate sugli idrocarburi.

Jelicic Boris

Dipartimento di Ingegneria Elettrica

Università di Padova

Padova, Novembre 2010

INDICE

1. 1. Introduzione	pag. 7
2. 2. Proprietà dell'idrogeno	pag. 10
2.1. Proprietà generali	pag. 10
2.2. Contenuto energetico	pag. 11
2.3. Funzionamento da combustibile	pag. 12
3. Produzione di idrogeno	pag. 13
3.1. Produzione di idrogeno da idrocarburi	pag. 13
3.2. Produzione di idrogeno da carbone	pag. 16
3.3. Produzione di idrogeno da energia nucleare	pag. 17
3.4. Produzione di idrogeno dall'energia eolica	pag. 17
3.5. Produzione di idrogeno tramite biomasse	pag. 18
3.6. Produzione di idrogeno da fotovoltaico	pag. 19
4. Sistemi di accumulo su veicoli	pag. 20
4.1. Capacità del serbatoio: peso e volume	pag. 20
4.2. Requisiti: pressione e temperatura	pag. 21
4.3. Carica e scarica	pag. 22
5. Sistemi con idrogeno compresso	pag. 23
5.1. Compressione dell'idrogeno	pag. 23
6. Sistemi con idrogeno liquefatto	pag. 26
6.1. Serbatoio con idrogeno liquefatto	pag. 26
6.2. Liquefazione magnetica dell'idrogeno	pag. 30
6.3. Condizioni di accumulo criogenico	pag. 33
7. Sistemi di accumulo con zeoliti	pag. 34
7.1. Incapsulamento dell'idrogeno con le alte temperature	pag. 34
7.2. Fisisorbimento a basse temperature	pag. 36
7.3. Fisisorbimento a temperatura ambiente	pag. 36
7.4. Altro modo di usare le zeoliti	pag. 37
8. Idruri metallici	pag. 38
8.1. Nanostrutture	pag. 41
8.2. Termodinamica	pag. 42
8.3. Cinetica e trasmissione di calore	pag. 44
8.4. Alanati	pag. 44
8.5. Idruri di boro	pag. 48
8.6. Immidi e ammidi	pag. 51
8.7. Idruri di magnesio	pag. 53
8.8. Idruri multicomponenti	pag. 55
8.9. Applicazioni: stazionarie	pag. 57
8.10. Applicazioni: mobili	pag. 58
8.11. Sfide	pag. 60
8.12. Analisi finale	pag. 64

9. Accumulo tramite sistemi a base di carbonio	pag. 65
9.1. Carboni attivi	pag. 65
9.2. Grafite	pag. 66
9.3. Nanotubi al carbonio e grafite	pag. 66
9.4. Nanotubi di carbonio a multibarriera (MWNT)	pag. 68
9.5. Nanotubi di carbonio a singola barriera	pag. 69
9.6. Metalli ibridi	pag. 72
9.7. Depositi elettrochimici di idrogeno	pag. 74
9.8. Sfide tecniche	pag. 75
9.9. In conclusione	pag. 77
10. Idruri organici	pag. 78
10.1. Idruri organici: chimica e reazioni dei sistemi di accumulo e rifornimento	pag. 78
10.2. Effetto dei catalizzatori	pag. 82
11. Ammoniaca e ammine metalliche	pag. 83
11.1. Sistemi compatti di stoccaggio con ammine metalliche	pag. 84
11.2. Progettazione delle ammine metalliche da livello atomico a dimensioni macro	pag. 85
11.3. Applicazioni reali	pag. 87
12. Considerazioni finali	pag. 89
13. Riferimenti Bibliografici	pag. 91

1. INTRODUZIONE

Fin dall'antichità la società umana si è sviluppata in base alle risorse energetiche che erano disponibili. Per millenni il fabbisogno energetico annuale di un individuo non raggiungeva una tonnellata equivalente di petrolio (tep). Solamente con l'avvento della prima rivoluzione industriale e quindi con la creazione delle prime macchine a vapore c'è stato un superamento di quella soglia. Dal 1900 ad oggi c'è stato un aumento di quasi 10 volte del fabbisogno di energia primaria e solo negli ultimi quarant'anni il fabbisogno è quasi raddoppiato, arrivando a 12 Gtep all'anno.

Questo continuo fabbisogno di energia è una causa del continuo aumento della popolazione e il miglioramento delle condizioni di vita e quindi una maggiore richiesta di energia.

Il 70% del totale fabbisogno mondiale di energia primaria è utilizzato solo dai paesi industrializzati che sono solamente il 25% della popolazione mondiale. Infatti vediamo che il consumo in un anno di energia in tonnellate equivalenti di petrolio di una persona nei vari paesi industrializzati varia da 3 tep a poco più di 8 tep, quando abbiamo una media mondiale di 1,8 tep. Il grafico ci mostra la richiesta totale di energia primaria nel 2007 con anche le percentuali delle varie fonti.

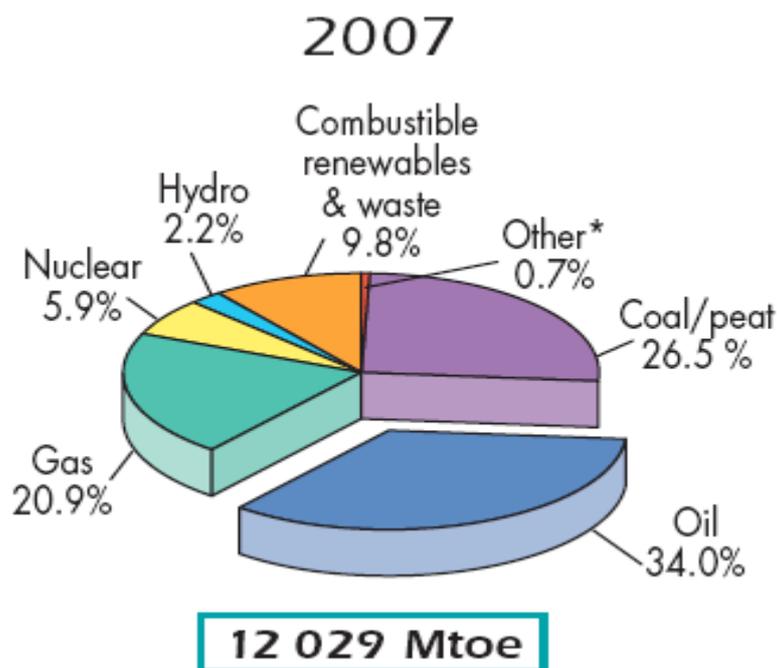


Figura 1.1 – Totale energia primaria nel 2007

Al momento la maggior parte dei trasporti e riscaldamento (che corrisponde ai due terzi dell'energia primaria) richiedono petrolio o gas naturale come combustibile.

Questi due carburanti sono favoriti dal fatto di essere piuttosto semplici da estrarre. La produzione di gas nocivi durante la combustione dei prodotti petroliferi ha comportato la ricerca di fonti alternative più pulite.

Negli ultimi 40 anni gli ambientalisti e diverse organizzazioni industriali hanno promosso l'idrogeno come soluzione ai problemi dell'inquinamento e riscaldamento globale avvalendosi del fatto che l'idrogeno è una fonte pura, inesauribile e abbondante.

Possedendo queste caratteristiche, l'idrogeno si è rivelato come il miglior candidato per la sostituzione di: gasolio, petrolio da riscaldamento, gas naturale e di molti altri combustibili utilizzati per il trasporto e non.

Bisogna ricordare che l'idrogeno non è propriamente una "forma" di energia, ma è un vettore energetico perché può essere ceduto agli utilizzatori finali senza dover subire processi intermedi. E' possibile inserirlo assieme ai vettori energetici già esistenti come: i prodotti petroliferi, l'energia termica e l'elettricità.

Si sta sviluppando l'idea di trasferire l'energia delle fonti rinnovabili discontinue producendo idrogeno in modo da immagazzinare energia e usarla quando necessario, questo comporta una produzione molto più costante di energia e nel caso ci fosse idrogeno in eccesso potrebbe essere usato per ottenere prodotti chimici e/o industriali come ammoniaca (oggi si ottiene da idrogeno petrolifero soprattutto per produrre fertilizzanti), metanolo (si ottiene da petrolio) ecc. ottenendo così un risparmio/non utilizzo di combustibili fossili (fonte esauribile ed inquinante).

Come l'elettricità, l'idrogeno è un vettore energetico di alta qualità che può essere utilizzato per ottenere alta efficienza con emissioni pari a zero o comunque molto basse. Si è visto che è in grado di sostituire qualsiasi tipo di carburante ed essere usato per ogni applicazione.

L'idrogeno può essere ottenuto attraverso fonti rinnovabili e non, però al momento i due metodi più utilizzati sono il processo di reforming del gas naturale e l'elettrolisi dell'acqua. Attualmente il 48% viene prodotto da gas naturale, il 30% dal petrolio, 18% dal carbone e solo il 4% dall'elettrolisi.

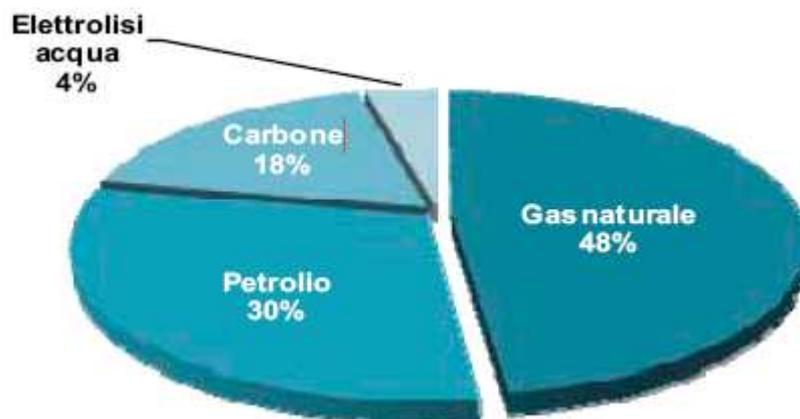


Figura 1.2 – Produzione di idrogeno da diverse fonti

La produzione di idrogeno, comunque, continua a crescere: nel 2004 sono stati prodotti 50 milioni di tonnellate (170Mtep). L' idrogeno ha un valore commerciale minimo di 0,8 €/Nm³ (basso grado di purezza ed elevate quantità di acquisto) e un costo massimo di 3,6 €/Nm³ (puro al 99,9999 % e quantità minima di acquisto).

La produzione ogni anno aumenta quasi del 10% e nel 2005 il valore economico di tutto l'idrogeno prodotto si aggirava attorno ai 135 miliardi di dollari. [4, 13]

2. PROPRIETÀ DELL'IDROGENO

2.1 Proprietà generali

E' l'elemento più abbondante nell'universo ed è anche il più leggero di tutti (peso atomico di 1,00797) il suo isotopo più comune è composto da un protone e un elettrone, perciò si considera come carica positiva. Il suo potenziale di ionizzazione è pari a 13,54 V. Se raffreddato, l'idrogeno condensa in forma liquida a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ e si solidifica a $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$. Solitamente l'idrogeno presenta una densità di $0,09\text{ kg/m}^3$. L'idrogeno allo stato solido presenta maggiore conduzione elettrica rispetto ad altri elementi solidi, mentre allo stato gassoso possiede una delle più alte capacità termiche ($14,4\text{ kJ/kg K}$).

Gli atomi di idrogeno sono altamente reattivi, per questo motivo risulta difficile trovare molecole di idrogeno in natura a temperature e pressioni ambiente. In natura la maggior parte dell'idrogeno lo troviamo legato ad atomi di ossigeno o carbonio quindi per ottenerlo deve essere spesa dell'energia per rompere i legami con gli altri atomi. Solo alle alte temperature vediamo che le molecole di idrogeno vengono dissociate in atomi di idrogeno, di fatto se portato a 5000 K solo il 5% dell'idrogeno non viene dissociato.

Di seguito sono riportate alcune caratteristiche dell'idrogeno di cui bisogna tener conto per avere maggiore sicurezza durante le varie applicazioni:

- *Diffusione.* L'idrogeno diffonde attraverso l'aria molto più rapidamente di altri combustibili gassosi. Con un coefficiente di diffusione in aria paria a $0,61\text{ cm}^2/\text{s}$, la sua alta diffusione ne rappresenta la sua più alta qualità in fatto di sicurezza.
- *Spinta aerostatica.* L'idrogeno si eleva molto più rapidamente del metano (densità a condizione standard $1,32\text{ kg/m}^3$), propano ($4,23\text{ kg/m}^3$) o vapore di gasolio ($5,82\text{ kg/m}^3$).
- *Colore, odore, sapore e tossicità.* L'idrogeno è trasparente, inodore, senza sapore e non tossico.
- *Infiammabilità.* L'infiammabilità dell'idrogeno è maggiore rispetto al metano e altri combustibili. L'idrogeno quando brucia ha una fiamma meno visibile. I limiti di infiammabilità delle miscele di idrogeno con aria, ossigeno o altri ossidanti dipende dall'energia di accensione, temperatura, pressione, presenza di diluenti e dimensioni dell'attrezzatura, struttura o apparecchiatura. Tale miscuglio può essere diminuito al di sotto del limite inferiore di infiammabilità o al di sopra del limite superiore di infiammabilità. Il limite di infiammabilità dell'idrogeno in aria con condizioni ambientali è del 4 - 75%, metano con aria 4,3 - 15% e gasolio con aria 1,4 - 7,6%.

- *Energia di accensione.* Quando la concentrazione è situata nell'intervallo di infiammabilità, l'idrogeno può essere acceso usando una piccola quantità di energia a causa della bassa energia di accensione (0,02 mJ) mentre il gasolio presenta 0,24 mJ e il metano 0,28 mJ.
- *Livello di detonazione.* L'idrogeno possiede un grande livello di detonazione se confinato.
- *Velocità di fiamma.* Possiede una grande velocità di fiamma (1,85 m/s), mentre altri combustibili presentano valori nettamente inferiori: vapore di gasolio (0,42 m/s) e metano (0,38 m/s).
- *Temperatura di fiamma.* La temperatura di fiamma dell'idrogeno (2207 °C) presenta una temperatura superiore a quella del metano (1917 °C) e inferiore a quella del gasolio (2307 °C).

2.2 Contenuto energetico

L'idrogeno presenta il più alto contenuto energetico per unità di massa. Ad esempio, con lo stesso peso, l'idrogeno presenta tre volte il contenuto energetico del gasolio (140,4 MJ/kg contro i 48,6 MJ/kg). Però rispetto al contenuto volumetrico la situazione si ribalta in quanto l'idrogeno liquido presenta 8,491 MJ/m³ contro i 31,15 MJ/m³ del gasolio. Il basso contenuto volumetrico è uno dei maggiori svantaggi se si vuole utilizzare l'idrogeno per le autovetture. Infatti bisognerebbe installare un serbatoio maggiore per percorrere la stessa distanza. Anche la densità è affetta dallo stato fisico dell'idrogeno (liquido o gas).

Un aspetto interessante e importante è dato dalle proprietà elettrochimiche che possono essere usate nelle pile a combustibile. Per ora le pile H₂/O₂ presentano un'efficienza di funzionamento attorno al 50 - 60% con una durata di 3000 ore. L'output della superficie dell'elettrodo si aggira tra i 440 e i 1720 A/m², che può dare una potenza dai 50 ai 2500 W.

Comparison of Hydrogen with Other Fuels

Fuel	Stoichiometric		Air/Fuel Ratio (kg)	Combustible Range (%)	Flame Temperature (°C)	Min. Ignition Energy (MJ)	AutoIgnition Temperature (°C)
	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)					
Methane	50.0	55.5	17.2	5-15	1914	0.30	540-630
Propane	45.6	50.3	15.6	2.1-9.5	1925	0.30	450
Octane	47.9	51.1	0.31	0.95-6.0	1980	0.26	415
Methanol	18.0	22.7	6.5	6.7-36.0	1870	0.14	460
Hydrogen	119.9	141.6	34.3	4.0-75.0	2207	0.017	585
Gasoline	44.5	47.3	14.6	1.3-7.1	2307	0.29	260-460
Diesel	42.5	44.8	14.5	0.6-5.5	2327		180-320

Tabella 2.1 – Comparazione delle caratteristiche dell'idrogeno con altri combustibili

2.3 Funzionamento da combustibile

L'idrogeno presenta un'efficienza di combustione formidabile e ben vista per un carburante da usare nel prossimo futuro, ovviamente questo porta a nuove sfide tecnologiche come la sicurezza nella produzione, stoccaggio e trasporto. Reagendo con l'ossigeno, l'idrogeno rilascia energia in modo esplosivo nelle camere di combustione dei motori o più tranquillamente nelle pile a combustione producendo alla fine acqua.

A differenza dei combustibili fossili, l'idrogeno non si trova in natura e per questo motivo bisogna ricavarlo da altre sostanze come l'acqua o gli idrocarburi. Nel prossimo capitolo verranno spiegati alcune tecniche.

3. PRODUZIONE DI IDROGENO

La tecnologia per produrre idrogeno da determinate fonti esiste da più di una quarantina di anni e più del 90% deriva da fonti fossili. La sfida sta nel sviluppare quelle tecniche che utilizzano fonti rinnovabili in modo tale da avere idrogeno senza dover emettere gas inquinanti. In più permetterebbe di avere un rifornimento più costante di energia dalle rinnovabili (nei paragrafi successivi verrà spiegato).

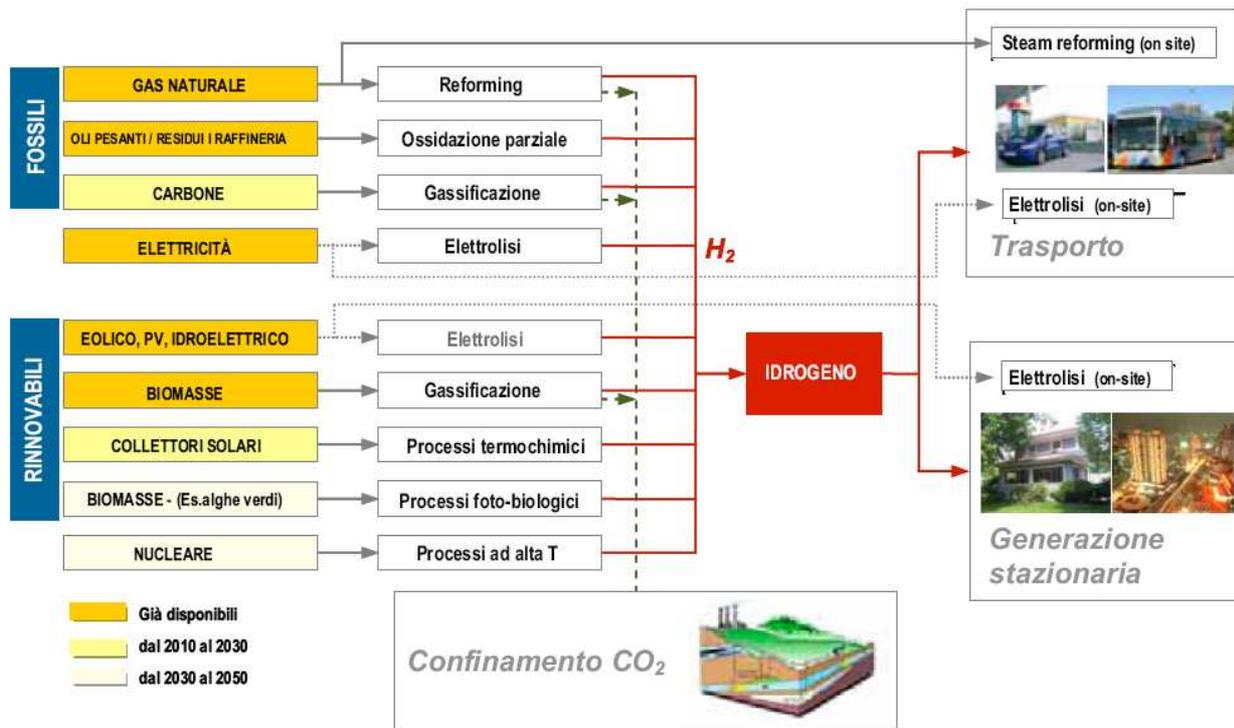


Figura 3.1 –Provenienza e metodi adottati per produrre idrogeno

3.1 Produzione di idrogeno da idrocarburi

Al momento nel mondo le grandi industrie che consumano idrogeno industriale sono: fabbriche per la sintesi di ammoniaca (62,4%), raffinerie di petrolio (24,3%) e le fabbriche per la produzione del metanolo (8,7%).

A causa delle nuove politiche sull'ambiente e alla futura possibilità dell'idrogeno di divenire un importante vettore energetico si presume un incremento della richiesta di idrogeno nei prossimi anni. Gli idrocarburi presentano: un basso costo, abbondanza, facilità di stoccaggio, di distribuzione e un alto rapporto H/C. In particolare a causa di questa ultima caratteristica avranno un ruolo importante nel prossimo futuro per la produzione di idrogeno.

Il 68% circa dell'idrogeno prodotto attualmente nel mondo deriva dagli idrocarburi (gas naturale 48% e petrolio 20%), anche se la maggior parte dell'idrogeno prodotto viene consumato internamente alle raffinerie di petrolio. La figura 3.2 ci mostra una comparazione della teorica energia spesa per produrre idrogeno dalle diverse fonti. Vediamo che la produzione da idrocarburi leggeri utilizza un basso quantitativo energetico, mentre il processo di elettrolisi ne richiede un quantitativo maggiore e risulta il procedimento più dispendioso. La figura 3.3 ci mostra un rendimento teorico dell'idrogeno prodotto tramite gassificazione dei diversi idrocarburi e carbone.

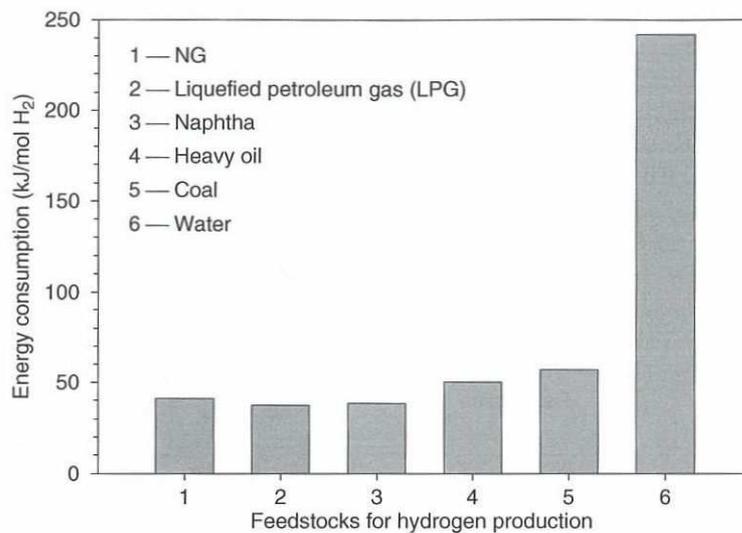


Figura 3.2 – Consumi energetici per la produzione di idrogeno da diverse fonti

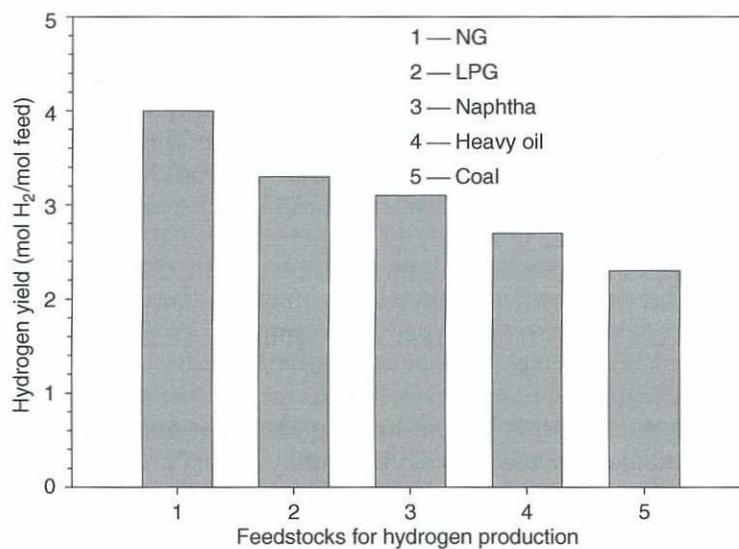


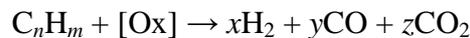
Figura 3.3 – Quantità di idrogeno prodotta per ogni mole della fonte utilizzata

Possiamo notare che con il crescere del rapporto H/C il rendimento di produzione dell'idrogeno aumenta, mentre calerà la produzione di CO₂. Questi aspetti portano ad un maggiore utilizzo di idrocarburi leggeri per la produzione di idrogeno.

I metodi per ottenere idrogeno sono vari e si possono distinguere dal punto di vista termodinamico (processi endotermici contro quelli esotermici) o dal ruolo degli ossidanti (processi ossidativi o non ossidativi). L'ultimo genere di classificazione ci permette di mostrare meglio le differenze nei processi chimici, il tipo di energia in entrata, il ruolo dei catalizzatori e l'impatto ambientale di tale tecnologia.

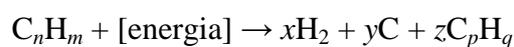
Trasformazioni *ossidative* degli idrocarburi in idrogeno necessitano di alte temperature, tipicamente sopra ai 700 °C in cui ossigeno, aria, vapore, anidride carbonica oppure un miscuglio delle precedenti possono fungere da ossidante. I processi di conversione ossidativa degli idrocarburi in idrogeno sono ormai appurati e la maggior parte dei processi di produzione dell'idrogeno appartengono a questa categoria.

La conversione ossidativa degli idrocarburi può essere rappresentata come nella seguente equazione chimica:



dove il termine C_nH_m è un idrocarburo ($n \geq 1, m \geq n$) e $[Ox]$ è un ossidante come ad esempio O₂, H₂O o la CO₂. A seconda dell'ossidante utilizzato, il processo può essere esotermico (usando ossigeno) o endotermico (usando acqua, anidride carbonica o una miscela di H₂O-CO₂) oppure anche termoneutrale se combinano ossigeno con acqua o CO₂. Nel caso non venga usato un catalizzatore sono necessarie alte temperature, per esempio quando si combina il metano con un ossidante, mentre con l'inserimento del catalizzatore portiamo a temperature più accessibili (750 - 950 °C).

Conversione *non-ossidativa* degli idrocarburi in idrogeno generalmente si verifica quando avviene la separazione dei legami C-H in risposta ad un input energetico (calore, plasma, radiazione,..) e non necessita della presenza di agenti ossidanti. Fanno parte di queste conversioni processi termici, catalitici e la decomposizione degli idrocarburi tramite plasma. Queste reazioni si possono esprimere con la seguente formula chimica:



Dove il termine C_nH_m è l'idrocarburo di partenza ($n \geq 1, m \geq n$), mentre C_pH_q rappresenta il prodotto di reazione stabile. In ingresso abbiamo l'energia che può essere data da energia termica, elettrica (plasma) o da radiazioni.

Nella maggior parte dei casi la conversione non ossidativa è endotermica e richiede certe forme di energia per compiere la reazione di decomposizione. Generalmente sono richieste temperature superiori ai 500°C , in particolare con idrocarburi più leggeri.

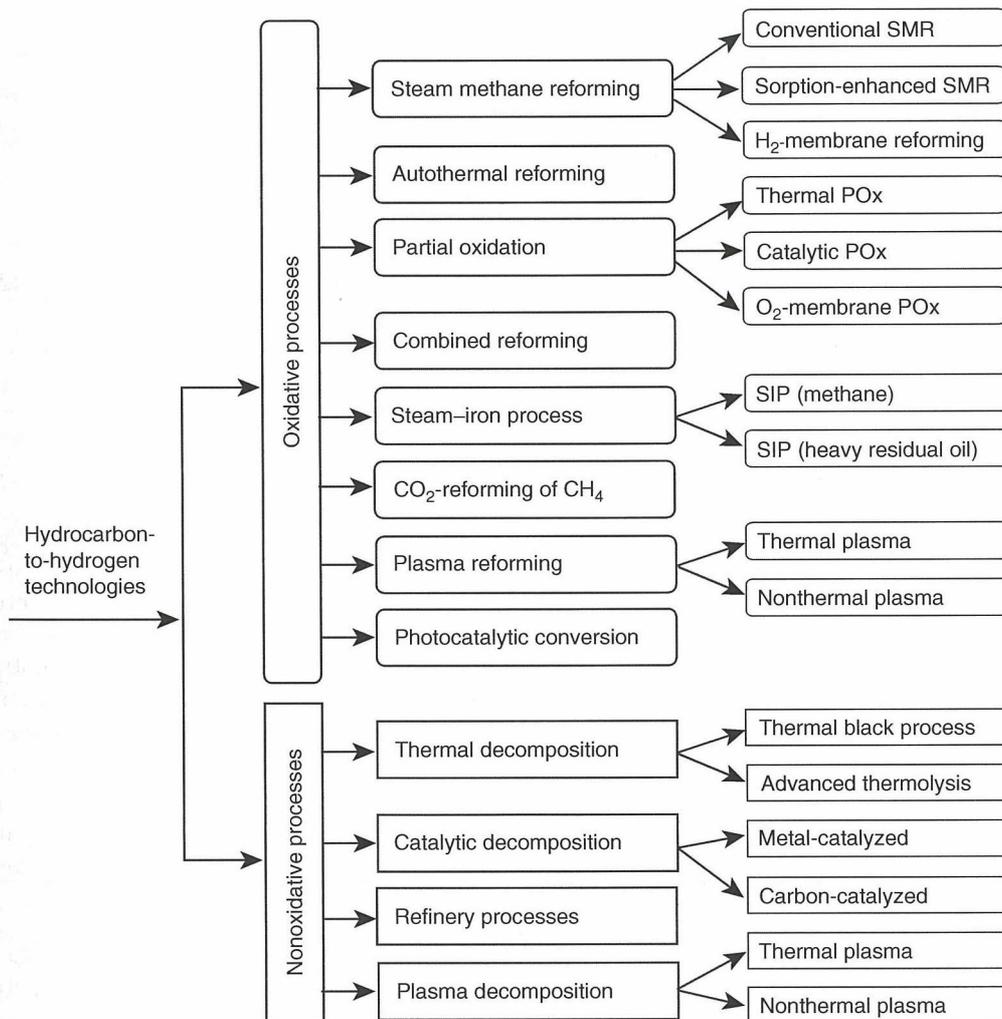


Figura 3.4 – Classificazione di tutti i metodi di produzione da idrocarburi

3.2 Produzione di idrogeno da carbone

Principalmente quando viene fornita sufficiente energia è possibile scindere l'idrogeno da una molecola d'acqua. Un metodo per ottenere idrogeno dall'acqua è aggiungere un riduttore M in una reazione di ossido-riduzione.



dove M può essere un metallo o carbonio (C). Fortunatamente il carbonio lo possiamo trovare in abbondanza sotto forma di carbone (CH_mO_n).



La produzione di idrogeno dal carbone è una tecnologia ben conosciuta e sviluppata, in cui O_2 o vapore viene inserito assieme al carbone per produrre una miscela di H_2 , CO e CO_2 dal quale poi l'idrogeno verrà separato.

L'idrogeno prodotto con questo metodo è stato usato negli ultimi decenni nelle industrie dell'ammoniaca, metanolo e metano.

La gassificazione del carbone è un processo che risulta molto più conveniente dal punto di vista economico la dove non esiste il gas naturale per il processo di steam-reforming. Una produzione di idrogeno puro dal carbone richiede una gassificazione del carbone e la separazione della CO_2 seguito da una conversione di CO in H_2 attraverso il water-gas shift. La parte più costosa dell'intero processo riguarda la gassificazione del carbone.

3.3 Produzione di idrogeno da energia nucleare

L'obiettivo di generare idrogeno dal nucleare può essere conseguito utilizzando il calore o l'elettricità prodotti dalla centrale: il calore nucleare per lo steam reforming del gas naturale, elettrolisi dell'acqua, elettrolisi ad alta temperatura usando meno calore e più elettricità dal reattore o separazione termochimica dell'acqua utilizzando di più il calore del reattore che l'elettricità.

La produzione di idrogeno dalla decomposizione dell'acqua richiede calore portato a qualche migliaio di gradi Kelvin. Usando l'elettrolisi dell'acqua o combinando reazioni endotermiche ad alte temperature e reazioni esotermiche a bassa temperatura si avrà la decomposizione dell'acqua.

La produzione di idrogeno da energia nucleare è uno dei metodi con la più bassa emissione di agenti inquinanti e con la più alta produzione di H_2 . Recentemente c'è stato un incremento dell'interesse nella produzione di idrogeno usando il calore di un reattore ad alta temperatura con raffreddamento a gas (HTGR) oppure a temperatura ancora maggiore (VHTR). Oltre ad essere intrinsecamente sicuro e facile da realizzare nel breve periodo, nel prossimo futuro probabilmente si utilizzeranno reattori HTGR a causa dell'alta energia nucleare che viene prodotta, ma esiste anche la capacità di produrre calore ad alta temperatura necessario per ottenere idrogeno. Mentre i reattori

VHTR possiedono la più alta efficienza potenziale (~50%) e quindi sono i migliori per la produzione di idrogeno con metodi che utilizzano energia elettrica.

3.4 Produzione di idrogeno dall'energia eolica

L'idea di usare l'energia del vento per ottenere idrogeno si basa semplicemente nel produrre l'energia elettrica necessaria per l'elettrolisi dell'acqua. Viene incrementata l'efficienza di conversione del vento in energia che può essere accumulata e diventare un vettore energetico molto versatile. In questo modo si è in grado di ottenere idrogeno senza produrre sostanze inquinanti.

Negli ultimi anni c'è stato un significativo aumento della produzione di energia eolica anche se non sono stati sviluppati sistemi per immagazzinare l'energia elettrica prodotta in modo da ovviare ai problemi di variabilità della produzione. Per questo si pensa di utilizzare una parte dell'energia generata dagli aerogeneratori per creare idrogeno in modo da equilibrare la produzione di elettricità con la richiesta della rete.

L'efficienza dell'elettrolisi dell'acqua si calcola in base al rapporto tra l'energia spesa per produrre una certa quantità di idrogeno con l'energia contenuta dall'idrogeno prodotto. Si considera quindi per l'idrogeno il potere calorifico superiore, così da determinare il quantitativo energetico. A seconda della grandezza, dal tipo e dalle condizioni dell'impianto, l'energia necessaria per produrre 1 Nm³ di H₂ è tra l'intervallo di 4 e 6 kWh. Con un potere calorifico superiore di 3,5 kWh/ Nm³, l'efficienza dell'elettrolisi dell'acqua è compresa tra 58 e 87%. Ovviamente si deve anche considerare le perdite di conversione del 5 - 10% per i convertitori AC/DC.

3.5 Produzione di idrogeno tramite biomasse

La produzione di idrogeno da biomasse può essere eseguita tramite due metodi: biologici e termochimici. Mentre i processi biologici agiscono a temperature poco più superiori a quella ambiente, quelli termochimici hanno bisogno di temperature di qualche centinaio di gradi.

Delle tecniche biologiche i sistemi più utilizzati sono: la digestione anaerobica, la fermentazione e vari processi metabolici.

Delle tecniche termochimiche ricordiamo la gassificazione, acqua ad alta pressione e pirolisi. La maggior parte di questi metodi utilizza in seguito processi di reforming.

I prodotti di scarto che solitamente accompagnano l'idrogeno alla fine dei vari processi sono generalmente la CO₂, il carbonio e l'ossigeno.

Vediamo che anche se le tecnologie sono appurate esistono comunque dei problemi come ad esempio con la gassificazione in cui sono necessarie grandi quantità di biomassa e un miglioramento dell'azione catalitica del gas. Per i processi di pirolisi si hanno solamente impianti con una piccola produzione.

3.5 Produzione di idrogeno da fotovoltaico

Il fotovoltaico è in grado di produrre idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua. L'importanza di poter usare il fotovoltaico è dato dal fatto che l'energia arriva dal sole, di conseguenza risulta abbondante e rinnovabile.

Per la produzione vengono utilizzati dei pannelli fotovoltaici, un elettrolizzatore e un sistema per l'accumulo di idrogeno. Quando l'elettrolizzatore è acceso esso converte energia elettrica in solare attraverso l'elettrolisi producendo idrogeno che verrà poi accumulato in serbatoi con carbonati attivi.

Sperimentalmente si è osservato che a 77K e con pressioni di 6MPa si raggiungevano densità di 32g/L di idrogeno e che i valori cinetici sono relativamente alti, quindi l'assorbimento e desorbimento avvengo in tempi molto brevi. La quantità di idrogeno accumulato ovviamente cala con l'aumentare della temperatura e con il diminuire della pressione. Quello che si cerca di ottenere con i pannelli fotovoltaici è un miglioramento dell'efficienza di conversione dell'energia solare in elettrica in quanto al momento l'efficienza di un sistema che converte energia solare per la produzione di idrogeno è molto bassa. La produzione di energia dal solare era nel 2005 di 1,7 GW e si stima che per il 2030 si arriverà a 380 GW. [14]

4. SISTEMI DI ACCUMULO SU VEICOLI

4.1 Capacità del serbatoio: peso e volume

L'obiettivo principale richiesto dal Department of Energy (DOE) è l'aumento della capienza del sistema di accumulo per l'idrogeno che viene espresso dalla percentuale in peso (wt%).

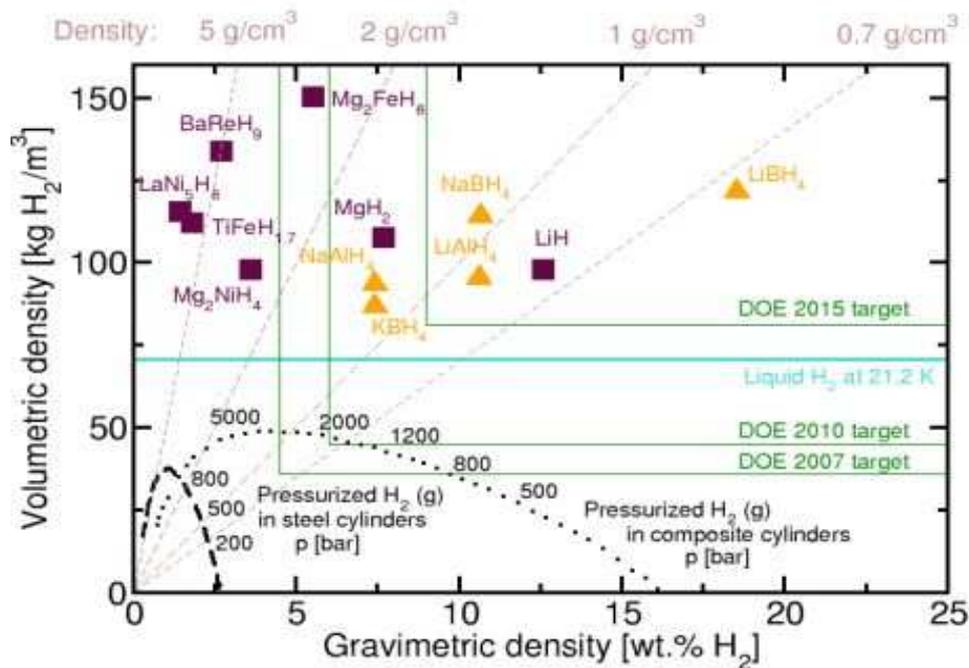


Figura 4.1 – Obiettivi DOE 2015

Sono numerose le componenti richieste per accumulare idrogeno: non si intende solo il materiale di deposito delle molecole di idrogeno, ma anche la struttura del contenitore e tutta l'apparecchiatura idraulica ed elettronica che sta attorno.

Quando si dice “energia netta utilizzabile” si intende sia la quantità di carburante non usata (idrogeno che rimane nel serbatoio perché al di sotto dei valori minimi per il suo utilizzo) che la quantità di idrogeno necessario per avviare o sostenere il processo di estrazione dal serbatoio.

La “massa complessiva del sistema” è intesa come la somma della massa totale del serbatoio pieno e di tutte le apparecchiature necessarie per far funzionare il sistema.

Se prendiamo un veicolo americano che pesa attorno ai 1740 kg e il serbatoio possiede 19,8 galloni con una massa, a capienza massima, di 74 kg di cui 55,4 kg di gasolio. L'energia fornita dal gasolio equivale a 659 kWh (33,3 kWh/gal × 19,8 gal) e l'energia specifica risultante è di 8,9 kWh/kg. Per i

veicoli con pile a combustibile vediamo che l'energia specifica si riduce di un valore di 2,5 - 3 arrivando quindi a 3,5 - 3 kWh/kg.

Il "fattore di forma" del serbatoio influenza il volume del sistema necessario per sistemarlo e bisogna considerare anche il carburante non utilizzato completamente. L'obiettivo è quello di aumentare l'efficienza del veicolo e di utilizzare il volume di componenti che per un veicolo a idrogeno non dovrebbero essere necessarie. Se prendiamo le dimensioni definite precedentemente per il serbatoio vediamo che otteniamo circa 107 L e otterremo un'energia risultante pari a $(659/107)$ 6,15 kWh/L.

Per i serbatoi a gasolio conformi, la densità energetica in termini di volume può essere ridotta fino a un 20% perché lo spazio non utilizzato per il carburante può essere utilizzato senza penalità. I più recenti serbatoi a idrogeno non sono completamente conformi, perciò si aggiunge un 20% ai target in modo da ottenere 2,5 - 3 kWh/L e così da ottenere risparmi nel carburante rispettivamente di 3 e 2,5 volte.

4.2 Requisiti: pressione e temperatura

I materiali utilizzati per lo stoccaggio devono essere in grado di accumulare e rilasciare idrogeno a qualsiasi condizione di funzionamento del veicolo. Questo vuol dire dalle condizioni di congelamento (-40 °C) alle condizioni di riscaldamento dovuto al sole diretto (60 °C).

Oltre alle condizioni esterne di funzionamento bisogna tenere conto anche delle condizioni interne di pressione e temperatura. Le pile a combustione con membrana di scambio dei protoni (PEM) al momento operano a 80 °C e per mantenere il funzionamento, l'idrogeno in entrata non deve essere né troppo caldo né troppo freddo. Il valore minimo di temperatura non deve essere inferiore a -40 °C, quindi comparabile alle condizioni più estreme di funzionamento del veicolo. Perciò vediamo che l'idrogeno che viene criogenizzato deve essere riscaldato prima di entrare all'interno della pila a combustibile. Mentre all'uscita del serbatoio di accumulo la temperatura dell'idrogeno non deve essere superiore a 85 °C in quanto avverrebbe un degrado delle prestazioni a causa dell'insufficienza di acqua necessaria al trasporto di protoni all'interno della pila a combustibile.

La pressione rappresenta un punto critico in quanto determina le scelte dei materiali utilizzati per l'accumulo di idrogeno. Le due pressioni scelte per i veicoli sono quella minima e quella massima necessaria per la diffusione dal serbatoio al generatore. La pressione minima serve per spostare l'idrogeno dall'accumulatore al sistema di generazione.

Per le pile a combustibile però questo fatto cambia un po' in quanto se avessimo solo una bassa pressione sarebbe necessario aggiungere una pompa, provocando un aumento del volume occupato

e del peso dell'intero sistema. Al momento i sistemi con pile a combustibile richiedono una pressione di ingresso di 8bar in modo da ottenere le adeguate prestazioni. Questo valore è comunque alto e si presume che presto il valore si aggirerà attorno ai 3 – 4 bar per le pile a combustibile mentre i valori dei motori a combustione interna (CI) hanno pressioni più alte.

Bisogna anche analizzare i sistemi di rifornimento dell'idrogeno che dovranno possedere pressioni elevate (700 bar) di idrogeno gassoso o liquefatto. Si stima che con le varie innovazioni in futuro la pressione verrà abbassata a valori che si trovano tra i 50 e i 150 bar per sistemi di accumulo con materiali solidi, considerazioni fatte basandosi sulle conoscenze degli alanati di sodio.

Durante la consegna del gas dal serbatoio al sistema di generazione dobbiamo avere pressioni non superiori a 100 bar. Questa soglia non deve essere superata in quanto provocherebbe dei danni al sistema di alimentazione dell'idrogeno e perciò viene posto un regolatore che controlla la pressione massima di immissione. Ovviamente questo regolatore andrà ad aumentare i valori del peso e del volume dell'intero sistema di locomozione a idrogeno.

4.3 Carica e scarica

I requisiti essenziali per i sistemi di accumulo a bordo sono:

1. Fornire idrogeno alla pila a combustibile sufficientemente veloce alle esigenze del guidatore.
2. Assorbire velocemente l'idrogeno in modo da accorciare i tempi di rifornimento.

Questi obiettivi cercano di avvicinarsi il più possibile ai valori che si hanno se si utilizza gasolio come combustibile. Si stima perciò di arrivare a tempi di rifornimento di 2 – 5 min e per mezzi più grossi ci sarà un incremento proporzionale in base alle dimensioni del veicolo. Un riempimento veloce pone dei problemi di rigetto del calore per sistemi che presentano materiali con energie di legame dell'idrogeno. Ad esempio un sistema con 5 kg di idruro con un entalpia di formazione pari a 40 kJ/mole di H₂ dovrà respingere 100 MJ di energia per riempire del tutto il serbatoio. Se il tempo di riempimento fosse di 3 minuti allora avremmo una generazione di calore pari a 550 kW. Un obiettivo che non cambia in base al rapporto di velocità è il “rapporto minimo di fuoriuscita totale” di idrogeno. Questo rapporto è collegato alla cinetica di rilascio dell'idrogeno dai sistemi di accumulo mentre il rapporto massimo del passaggio di idrogeno può essere calcolato dall'efficienza della pila a combustibile.

5. SERBATOI CON IDROGENO COMPRESSO

5.1 Compressione dell'idrogeno

L'idrogeno può essere immagazzinato come gas compresso: all'aperto, sotto terra e a bordo di veicoli. Questa tecnologia di accumulo è la più semplice in quanto le uniche attrezzature necessarie sono un compressore ed un contenitore pressurizzato. Però il problema principale è il grande volume che richiede questo metodo, circa tre volte quello del metano che è già di per se molto voluminoso. Rispetto alla benzina l'idrogeno compresso occupa 10 volte più spazio. Un chilogrammo di idrogeno occupa 11m^3 di volume a pressione e temperatura ambiente e quindi lo stoccaggio richiede grandi pressioni.

L'idrogeno può essere sistemato nei serbatoi tramite compressori a pistoncini assiali, radiali o alternati. Le caratteristiche di ogni processo dipendono dal tipo di pressione che si desidera avere alla fine.

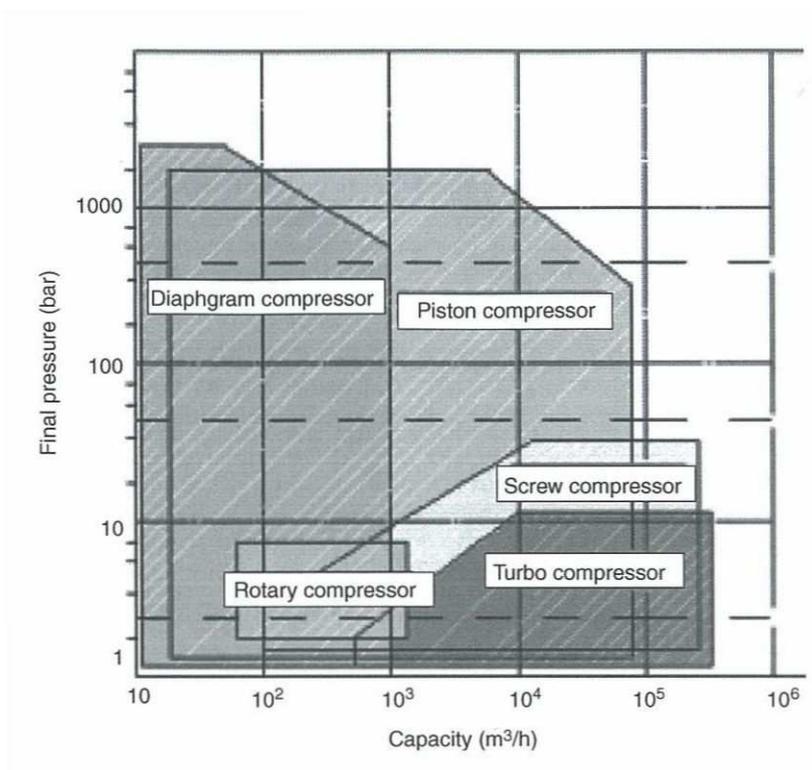


Figura 5.1 – Campi di applicazione dei vari compressori

I compressori alternati possono avere potenza fino a 11,2 MW e trattare flussi di idrogeno di 890 kg/h a più di 25 MPa. I compressori assiali e radiali invece sono usati per flussi anche dieci volte maggiori. Uno dei vantaggi dei compressori assiali è che ne possono essere montati molti sullo stesso albero, ma il fatto di dover installare meccanismi per la protezione dalle oscillazioni ne riduce l'efficienza al 50%. La compressione avviene in più fasi, a diverse pressioni e può essere

effettuata anche tramite l'impiego di idruri di metallo sfruttando la diversa pressione operativa delle fasi di idrogenazione e deidrogenazione. Facendoli agire in serie il calore rilasciato da uno viene utilizzato dal successivo, con un'azione a catena. Molti sistemi di compressione utilizzano meccanismi di espansione per recuperare parte dell'energia della fase di compressione mentre negli attuali processi di liquefazione essi hanno lo scopo di aumentare l'efficienza di raffreddamento dell'idrogeno. Per grossi flussi d'idrogeno vengono impiegati i cosiddetti "turboespansori" che se completamente operativi hanno efficienza dell'85% ma risultano molto meno efficienti con carichi inferiori. I meccanismi di espansione sono anche utilizzati per modificare la pressione dell'idrogeno in base alla tecnologia di accumulo e all'applicazione finale. L'idrogeno viene compresso a circa 20,7 MPa ed immagazzinato in cilindri per il gas, a pressione standard, o in contenitori sferici per quantità superiori a 15.000 Nm³. In generale l'accumulo sotto forma di gas compresso nei tubi ad alta pressione è generalmente limitato a sistemi inferiori ai 14.000 Nm³, a causa del loro costo elevato. Nel caso di accumulo all'aperto, i costi giornalieri sono molto elevati utilizzando tubi pressurizzati rispetto all'utilizzo di contenitori; essi inoltre dipendono fortemente dal tasso di rotazione delle scorte. L'accumulo dell'idrogeno in impianti sotterranei, invece, è conveniente per il trattamento di grossi quantitativi o per lunghi periodi. Attualmente esistono numerosi impianti d'accumulo sotterraneo. La città di Kiel, in Germania, utilizza questo tipo di strutture sin dal 1971, per l'accumulo del gas di città, costituito per il 60% - 65% da idrogeno. La società nazionale per il gas, francese, Gaz de France, ha immagazzinato prodotti gassosi di raffineria, ricchi di idrogeno, in strutture acquifere vicino Baynes, in Francia. La Imperial Chemical Industries immagazzina l'idrogeno in miniere saline vicino Teeside, Regno Unito. Questa metodologia è più o meno conveniente, in termini di costi, a secondo che si sfruttino strutture preesistenti (miniere saline, pozzi di gas svuotati ecc.) o ne sia necessaria la loro creazione (pozzi artificiali ecc.). La maggior parte dei costi è rappresentata dal costo dell'energia impiegata per la compressione e dipendono, quindi, dalle quantità trattate e dal periodo di accumulo. Questa tecnologia di accumulo, ad una pressione di 20,7 - 55,2 MPa, è la meno costosa per il rifornimento di autoveicoli ma, purtroppo, ha una densità d'energia in rapporto al volume, molto bassa (3,4 - 13 MJ/l) se comparata a quella della benzina (32,4 MJ/l). Anche se quest'ultimo svantaggio può essere eliminato con l'aumento della pressione, non bisogna trascurare la questione della sicurezza. Sono stati sviluppati serbatoi con fibra rinforzata, composta per esempio da alluminio-carbone, ma il costo attuale elevato, va a gravare ulteriormente sul costo complessivo di accumulo, rendendo ancor meno conveniente se rapportato alla densità d'energia che comunque resta esigua.

I sistemi più comuni attualmente adibiti all'accumulo di idrogeno sono sistemi che usano contenitori pressurizzati per il deposito di idrogeno. Acciai ad alta resistenza o altri metalli sono un'opzione dal punto di vista della resistenza; però l'utilizzo dell'acciaio su veicoli provoca dei problemi dal punto di vista del peso. Vengono utilizzate delle bombole composite perché sono più leggere di quelle con solo metallo, solitamente lavorano a pressioni tra i 350 bar e i 700 bar. La costruzione della bombola consiste da un rivestimento (fatto di alluminio, ferro o polimero) attorno al quale le fibre di carbonio sono avvolte e saldate con della resina polimerica. La capacità per un contenitore a 700 bar risulta del 4,5 wt% che si avvicina all'obiettivo fissato dal DOE per il 2010. D'altronde la capacità volumetrica è solamente di 0,0025 kgH₂/L che equivale a 0,85 kWh/L. Aumentare il valore di pressione permetterà di aumentare la capacità volumetrica, però l'energia utilizzata per arrivare a 700 bar è circa il 15% del potere calorifico inferiore dell'idrogeno contenuto nel sistema di accumulo. E' possibile arrivare a livelli di pressione ancora più elevati, però a causa dei problemi e pericolosità che si hanno con il rifornimento di un sistema a 700 bar è stato deciso di evitare di utilizzare pressioni troppo elevate.



Gli acciai austenici sono un'altra scelta metallica, però anche qui devono essere scartati a causa del peso. Serbatoi di Tipo-3 e Tipo-4 vengono usati quanto le considerazioni di peso diventano critiche per l'accumulo di gas naturale compresso. Serbatoi di Tipo-3 sono rivestiti di metallo con una portante composita per l'involucro esterno. Quelli di Tipo-4 sono serbatoi leggeri con una fodera interna per evitare la diffusione del gas e con una portante composita per l'involucro esterno. L'avvolgimento esterno in entrambi i tipi di serbatoio è fatto con fibre di carbonio, fibre di vetro o un ibrido tra i due con delle resine epossidiche usate per unire i materiali. Sono stati creati dei recipienti di idrogeno compresso da 5000 a 10000 psi che hanno uno strato di polimero ad alta densità per prevenire la diffusione. Il secondo strato è formato da fibre di carbonio di resina epossidica che rappresenta la parte portante e alla fine un guscio esterno per resistere a impatti e abrasioni.

Negli ultimi prototipi General Motors, Honda, Toyota, DaimlerChrysler, sono stati installati serbatoi con tali caratteristiche e i test hanno dimostrato affidabilità e alcuni modelli sono stati omologati anche in Germania dove lo standard di sicurezza è tra i più elevati in assoluto. Anche quando tali serbatoi dovessero essere forati e quindi alimentare un incendio sono potenzialmente meno pericolosi dei serbatoi di benzina nella stessa situazione. [7]

6. SISTEMI CON IDROGENO LIQUEFATTO

6.1 Serbatoio con idrogeno liquefatto

Anche questa tecnologia è ben nota e applicata, in questo caso il volume è minore rispetto al metano, solo che l' H_2 diventa liquido a 22K, è intuibile l'energia persa per portarlo e mantenerlo a tali temperature, nonché varie difficoltà tecniche e conseguenti alti costi.

La temperatura critica per l'idrogeno è di 33 K, al di sopra di essa è un gas non condensabile. La figura 6.1 mostra il comportamento delle molecole in funzione delle pressioni e temperature.

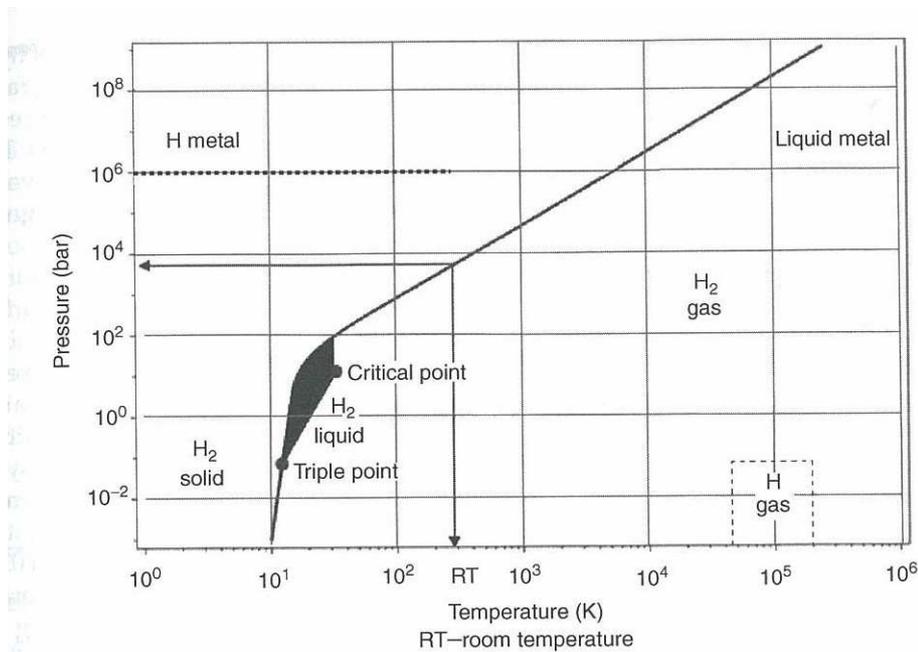


Figura 6.1 – Fasi dell'idrogeno

Vediamo che esiste una piccola zona che inizia nel punto triplo e finisce nel punto critico dove l'idrogeno esiste sottoforma liquida con una densità di $70,8 \text{ kg/m}^3$ a 20 K. I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole a farfalla per ottenere il raffreddamento desiderato.

Il processo di liquefazione più semplice è il ciclo Linde o ciclo di espansione Joule–Thompson.

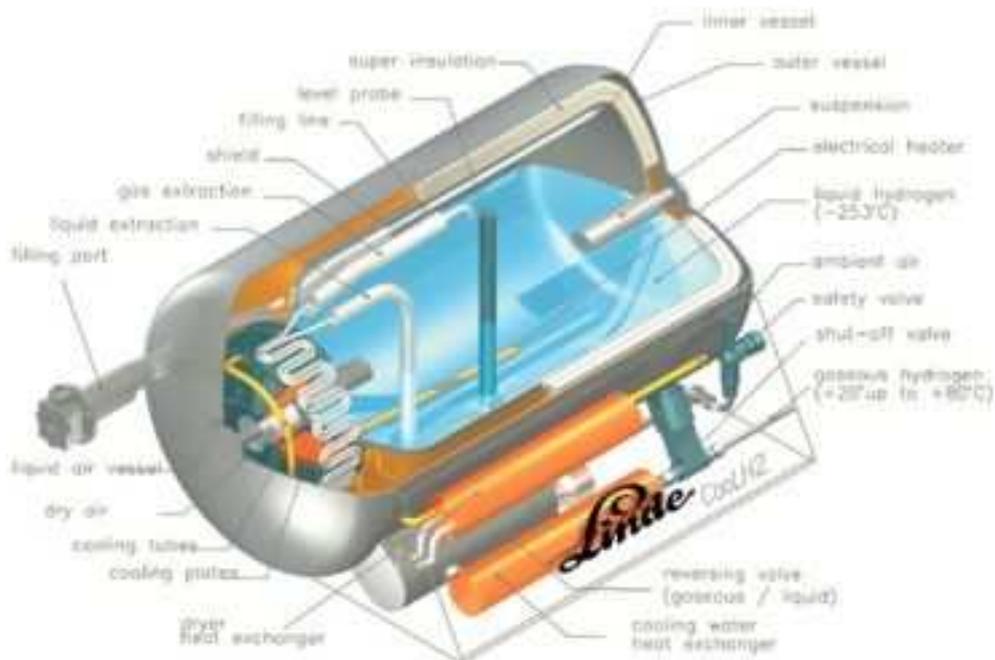


Figura 6.2– Schema di un contenitore Linde per uso automobilistico

Tramite questo processo, il gas è compresso a pressione ambiente e quindi raffreddato in uno scambiatore di calore prima di passare attraverso una valvola in cui è sottoposto al processo di espansione Joule–Thompson. Una volta rimosso il liquido il gas ritorna al compressore tramite lo scambiatore di calore. Il processo Linde opera con gas, come l’azoto, che si raffreddano per espansione a temperatura ambiente. L’idrogeno al contrario, in questa fase si riscalda e per evitare ciò la sua temperatura deve essere inferiore alla sua temperatura d’inversione di 202 K. Per raggiungere tale temperatura alcuni processi raffreddano l’idrogeno con dell’azoto liquido pre-raffreddato che prima del passaggio nella valvola d’espansione, consente la riduzione della temperatura dell’idrogeno a 78 K. L’azoto viene quindi recuperato e riciclato nel ciclo continuo di refrigerazione. Alcuni dati preliminari hanno mostrato che a temperature più elevate un miscuglio di idrogeno con azoto possiede una maggiore densità. Ad esempio una miscela con 70% mole di H_2 possiede una densità di $45 \text{ kg di } H_2/m^3$ a 77 K con una pressione di circa 408 atm. La miscela ha una maggiore capacità di compressione paragonata all’idrogeno puro.

L’idrogeno può essere liquefatto per la produzione stazionaria di energia sia per il rifornimento di veicoli. Successivamente, nella maggior parte dei casi, viene immagazzinato ad una temperatura di 20 K. L’unico inconveniente di questo sistema è l’eventuale fuoriuscita di parte dell’idrogeno liquido ed il notevole dispendio energetico dell’intero processo.

L’energia utilizzata per raffreddare l’LH2 richiede il 30% del potere calorifico inferiore dell’idrogeno che è superiore di quello del metano.

Dopo un certo tempo l'idrogeno si scalda e diviene gas e perciò sarà necessario sfiatare il serbatoio. Questo è definito periodo di inattività e si stima che ogni giorno il 4% dell'idrogeno diviene gas; perciò per un serbatoio da 4,6 kg l'idrogeno dovrebbe durare circa 25 giorni. Maggiore è la dimensione del serbatoio e maggiore sarà la capacità di percorrenza del veicolo, però inizia ad aumentare il problema del periodo di inattività e l'energia richiesta per la liquefazione.

Una delle preoccupazioni maggiori legate a questo processo quindi è la riduzione delle fuoriuscite del liquido. Dato che l'idrogeno è immagazzinato ad una temperatura che corrisponde al suo punto di ebollizione, qualsiasi passaggio di calore attraverso il liquido causa l'evaporazione di una parte dell'idrogeno e qualsiasi evaporazione si riflette in una perdita dell'efficienza del sistema. La fonte di tale calore potrebbe essere la conversione della configurazione elettronica delle molecole d'idrogeno da orto a para, l'energia del pompaggio, oppure la conduzione, convezione o irraggiamento diretto del calore. Per quanto riguarda il primo caso, la conversione delle molecole da orto a para, alla temperatura di ebollizione dell'idrogeno (20,3 K) la concentrazione di equilibrio è quasi tutta para-idrogeno, ma a temperatura ambiente o superiore, la concentrazione è del 25% para-idrogeno e 75% orto-idrogeno. La conversione non catalizzata delle molecole da orto a para procede molto lentamente senza una fase di conversione catalitica, l'idrogeno liquefatto contiene significative quantità di orto-idrogeno. La loro conversione richiederebbe quindi una reazione esotermica il cui rilascio di enormi quantità di calore causerebbe l'evaporazione del 50% dell'idrogeno liquido nel giro di pochi giorni. Alcune delle soluzioni, prevedono la conversione da orto a para durante la liquefazione, per evitare che ciò accada durante l'immagazzinaggio, tramite l'impiego di particolari catalizzatori. L'impiego di contenitori criogenici isolati invece, può far fronte al problema del calore generato per conduzione, convezione ed irraggiamento. Tali contenitori sono progettati in modo da evitare qualsiasi trasmissione di calore dalla parete esterna al liquido, per cui sono tutti costituiti da un doppio rivestimento il cui interno è vuoto per impedire il passaggio di calore per conduzione o convezione. Per prevenire l'irraggiamento diretto di calore invece, tra la parete interna ed esterna del contenitore sono installati dei pannelli protettivi a bassa emissione di calore a base di plastica ed alluminio. La maggior parte dei contenitori di idrogeno liquido hanno forma sferica perché quest'ultima ha la più bassa superficie per il trasferimento di calore per unità di volume. Inoltre, al crescere del diametro dei contenitori il volume aumenta più velocemente della superficie esterna per cui contenitori più grandi, in proporzione, provocano minori perdite per trasferimento di calore. I contenitori cilindrici, invece, sono preferibili per la loro facilità ed economicità di costruzione. Anche se sottoposto con cautela all'irraggiamento solare, una parte dell'idrogeno può evaporare ed essere destinata ad aumentare la pressione nel contenitore o riciclata nel processo di liquefazione oppure, in alcuni casi, semplicemente liberata. Il più grande

sistema d'immagazzinamento per l'idrogeno liquido, con una capacità di 3.800 m³, è posseduto, attualmente, dalla NASA.

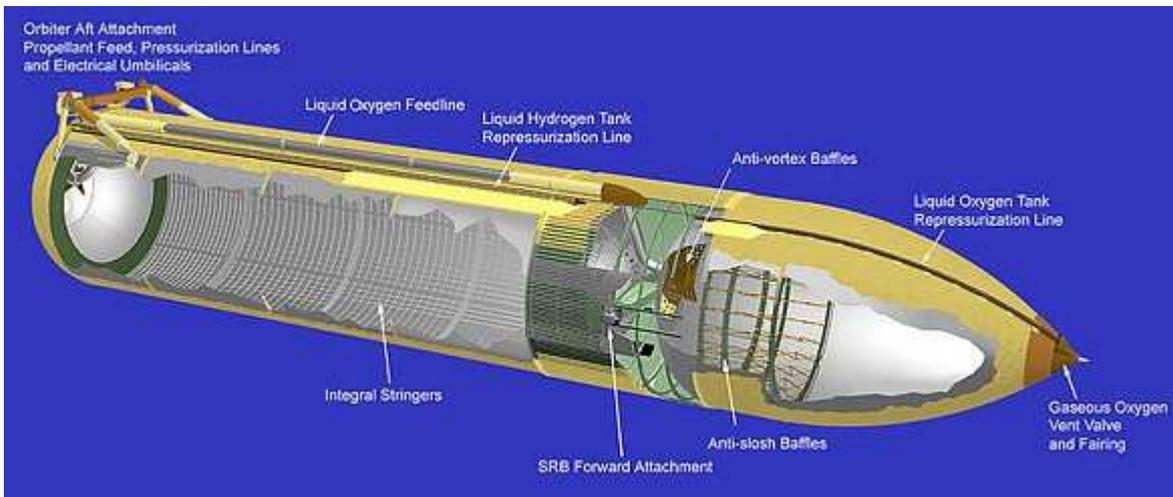


Figura 6.3 – Schema di un serbatoio di idrogeno usato dalla NASA

Per quanto riguarda il rifornimento di veicoli, quello dell'idrogeno liquefatto potrebbe sembrare uno dei metodi più adatti. Bisogna considerare i notevoli rischi legati, ad esempio, alle perdite di carburante o ai problemi di sicurezza dovuti allo spazio ristretto a disposizione dei parcheggi o garage.

Si stanno progettando dei serbatoi ad alta pressione leggeri ed impermeabili all'idrogeno. Lo scopo è quello di utilizzare tali serbatoi in spazi ristretti ed in particolare a bordo di veicoli. Basato sul principio fisico che i cilindri siano efficienti nel contenere la pressione interna, questi serbatoi sono costituiti da più cilindri congiunti, con un reticolato rinforzato interno. Il risultato è quindi quello di un contenitore "multi-cella" il cui numero è ottimizzato in base al volume del liquido da immagazzinare. Con questo metodo è possibile immagazzinare il 50% di idrogeno in più rispetto all'uso di serbatoi tradizionali multipli. Attualmente sono stati già sperimentati i primi serbatoi formati da sole due celle.

La Toyota Prius in normali condizioni di guida ha percorso una distanza poco superiore ai 800 km e le capacità del sistema erano di 6,1 wt% e 0,033 kgH₂/L. Il costo di liquefazione è molto alto, circa il 30% del P.C.I. dell'idrogeno immagazzinato. Oltretutto ci sono inefficienze durante il periodo di rifornimento in quanto anche i tubi devono essere raffreddati. La BMW ha presentato un veicolo a combustione interna in grado di iniettare l'idrogeno freddo direttamente nel motore.

L'idrogeno liquido può essere usato per le stazioni di rifornimento inviando idrogeno ad alta pressione. Un beneficio è che non vi è la necessità di usare dei meccanismi di compressione

aggiuntivi in quanto il gas compresso si può ottenere termicamente tramite l'evaporazione dell'idrogeno. [7]

6.2 Liquefazione magnetica dell'idrogeno

Il refrigeratore magnetico si basa sull'effetto magnetocalorico dei solidi che comporterebbe una maggiore efficienza termica durante il processo di liquefazione in cui l'idrogeno viene portato a una temperatura di 20K.

Il refrigeratore magnetico esegue due cicli durante il raffreddamento: il refrigeratore magnetico di Carnot e rigenerazione magnetica attiva.

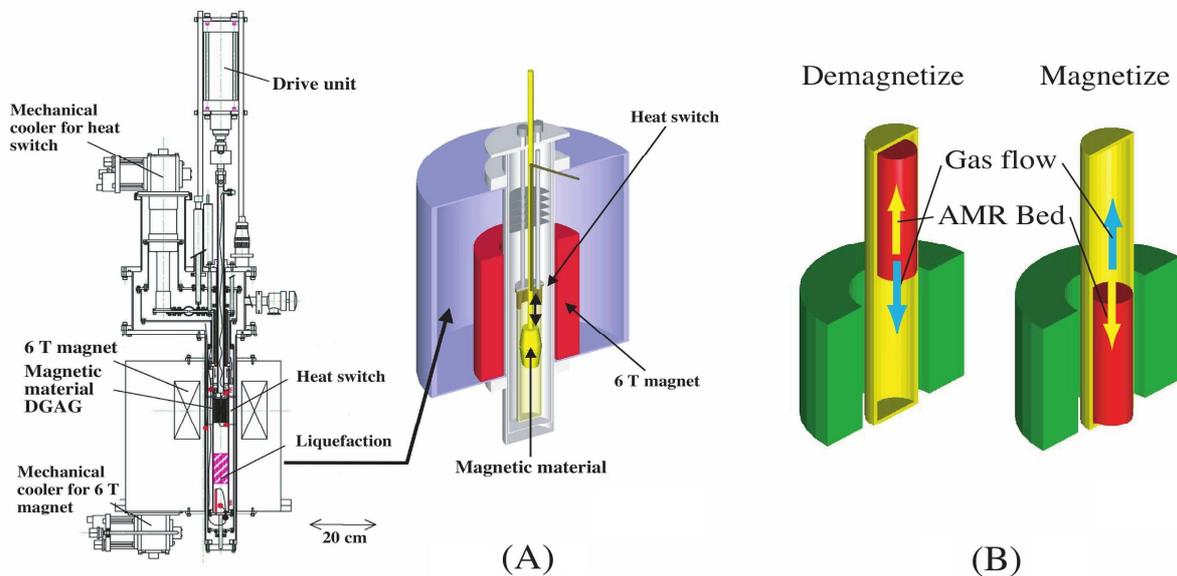


Figura 6.4 –(a) refrigerazione magnetica di Carnot (b) rigenerazione magnetica attiva

La refrigerazione magnetica di Carnot si basa sul principio di liquefazione del termosifone in cui l'idrogeno gassoso, dopo essere stato raffreddato fino a temperature di poco superiori a quella di ebollizione, entra in contatto con il magnete e di conseguenza si condensa. Vengono usate delle lamiere granate di $Dy_{2,4}Gd_{0,6}Al_5O_{12}$ che offrono un'efficienza del 90% durante il processo di condensazione. L'efficienza termica di questa fase è di 50-60%.

Ad alte temperature il ciclo di Carnot non è conveniente a causa degli alti calori specifici dei materiali magnetici limita la variazione di temperatura adiabatica. E' necessario quindi un ciclo rigenerativo per ottenere una ampia temperatura per un campo di lavoro di 6T.

La rigenerazione magnetica attiva è intesa come una combinazione di più processi a cascata di raffreddamento magnetico e di scambio termico.

Un sistema a rigenerazione magnetica attiva viene riempito con materiale magnetico e la matrice di rigenerazione svolge il ciclo di refrigerazione cambiando periodicamente il campo magnetico e il flusso del fluido. E' essenziale che il flusso del fluido venga sincronizzato con la magnetizzazione e demagnetizzazione della matrice di rigenerazione. Ad esempio la rigenerazione magnetica attiva del ciclo di Bryton consiste di due processi isoentropici (magnetizzazione/demagnetizzazione adiabatica) e due processi isofield (flusso caldo/freddo). Quando la navetta della rigenerazione magnetica attiva viene spostata in su avviene la demagnetizzazione del materiale e la temperatura diminuisce. Nello stesso tempo il gas trasferito, che scivola verso il basso a causa della navetta, viene raffreddato dai materiali metallici e la parte bassa del rigeneratore magnetico attivo diventa fredda. Durante la magnetizzazione del materiale magnetico avviene un trasferimento del calore nella parte alta del sistema, quindi diverrà più calda.

Il refrigerante magnetico composto da particelle di $Dy_{2,4}Gd_{0,6}Al_5O_{12}$ con diametro di 0,4 mm vengono inserite in un contenitore cilindrico da 40 mm di diametro e 100 mm di lunghezza.

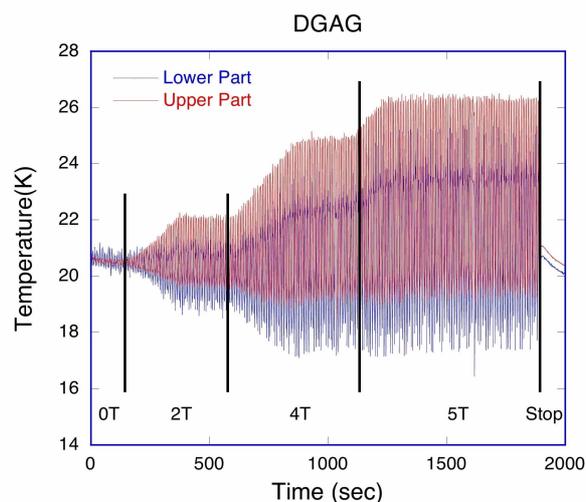


Figura 6.5 – Risultati dopo una rigenerazione magnetica attiva

In figura 6.5 vediamo come varia la temperatura della navetta durante il ciclo all'interno del rigeneratore magnetico attivo. Il ciclo totale impiega circa 8 secondi: i processi di magnetizzazione e demagnetizzazione avvengono in due secondi e tra ogni cambio di campo trascorrono altri due secondi. Come gas per il trasferimento del calore può essere usato l'elio ad una pressione di 0,1 MPa.

Prima dell'inizio dell'intero processo non c'è alcuna portata di temperatura. Solamente dopo 300 secondi ci sarà una stabilizzazione della portata termica. Se avviene un aumento del campo magnetico avremo un aumento della portata termica a causa dell'effetto magnetocalorico. E'

possibile aumentare la portata termica anche aumentando la pressione del gas di trasferimento grazie alla buona trasmissione di calore.

Dopo la chiusura del processo la portata termica è diminuita rapidamente, dimostrando l'esistenza di grandi perdite di calore nel sistema. I rigeneratori magnetici attivi hanno però dimostrato di possedere portate termiche grandi almeno il doppio rispetto ai cambiamenti termici adiabatici che si hanno nei $Dy_{2,4}Gd_{0,6}Al_5O_{12}$ a temperature di 20 K a causa delle perdite termiche parassite. [5]

6.3 Condizioni di accumulo criogenico

Alle stazioni di servizio e nei veicoli, l'idrogeno deve essere compresso a pressioni elevate (400 bar) a causa del basso contenuto energetico per unità di volume. In alcune applicazioni l'idrogeno deve essere accumulato sotto forma liquida, quindi a basse temperature, per via delle restrizioni volumetriche. Queste temperature solitamente sono inferiori a -73 °C così che le condizioni criogeniche di stoccaggio differiscano da quelle di refrigerazione. Tali condizioni sono preferite se si utilizza l'idrogeno nei sistemi di propulsione o in grandi depositi perché economicamente conveniente. Un aspetto cruciale per l'implemento della liquefazione è dato dalla temperatura sopra la quale il gas non può essere liquefatto solamente tramite una compressione. In pratica l'idrogeno viene mantenuto liquefatto a temperature molto basse (inferiori a $-240,2\text{ °C}$) con una pressione moderata (20 - 30 bar).

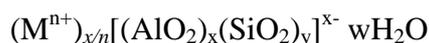
I maggiori pericoli relativi all'accumulo criogenico dipendono da:

- *Fragilità del materiale di servizio.* La bassa temperatura all'interno dei serbatoi e nei metanodotti potrebbe causare significativi problemi dei materiali strutturali durante vibrazioni e scosse. Acciaio dolce e molte leghe di ferro perdono le loro proprietà duttili alle temperature dell'idrogeno liquido, incrementando così il rischio di cedimenti meccanici.
- *Spargimenti di LH_2 .* Perdite di idrogeno liquefatto cede drammaticamente grandi volumi di nuvole di combustibile (1 L liquido produce 851 L di gas in evaporazione). Il pericolo di incendio o esplosioni sono molto più alti rispetto a idrogeno compresso.
- *Temperature estremamente basse.* Può provocare congelamento sul tessuto umano se viene a contatto. La carne può attaccarsi velocemente sulle superfici non isolate e strapparsi nel tentativo di staccarla dalla superficie fredda.
- *Dispersione delle nuvole di idrogeno.* Le fuoriuscite di idrogeno liquefatto può provocare incendi o esplosioni accidentali.

7. SISTEMI DI ACCUMULO CON ZEOLITI

Una caratteristica che ben definisce le zeoliti è il fatto di possedere una rete intercrystallina regolare di pori e canali di dimensioni subnanometriche con superfici interne di quasi 1000 m²/g.

La formula generale di questo tipo di strutture è:



In cui i cationi M di valenza n bilanciano la carica anionica dell'intelaiatura, risultante dalla presenza dell'alluminio trivalente. Il rapporto tra gli atomi di silicio e quelli di alluminio diventano importanti per determinarne le proprietà chimiche, di solito si sceglie un rapporto maggiore o uguale a uno. I cationi con lo scopo di bilanciare la carica, dei zeoliti naturali, sono solitamente metalli alcalini o ioni metallici alcalino-terrosi come: Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Ba²⁺. Nel caso di zeoliti sintetici si cerca di utilizzare sia cationi inorganici che quelli organici.

7.1 Incapsulamento dell'idrogeno con le alte temperature

Nelle zeoliti invece di eseguire un fisisorbimento a basse temperature si cerca di elevare i valori di pressione e temperatura in modo tale da imprigionare gli atomi di idrogeno nelle gabbie di zeolite. Se avviene un ritorno a temperatura ambiente, l'idrogeno rimane comunque all'interno della gabbia, per essere rilasciato solamente ad un nuovo riscaldamento.

Sperimentalmente le temperature rilevate erano attorno ai 200 e 400 °C e un intervallo di pressione compreso tra 20 e 290 bar. Se in queste fasi il raggio dei cationi aumenta avremo: una diminuzione delle dimensioni dei pori e di conseguenza un aumento della stabilità di incapsulamento, una diminuzione all'interno delle zeoliti del volume dei pori.

Sebbene RbA e CsA (A indica zeolita A) possiedono minori capacità però promettono migliori prestazioni dal punto di vista dell'incapsulamento di idrogeno, ad esempio nei CsA provoca perdite solo del 7% nell'arco di 5 giorni con temperature di 25 °C, mentre usando KA si hanno perdite del 46% di idrogeno nell'arco di 45 ore. Facendo avvenire una ricarica di idrogeno con CsA a temperature di 300 °C e pressioni di 917 bar otteniamo 65 cm³/g di idrogeno incapsulato, cioè circa 0,6 wt%. Valori che comunque sono piuttosto promettenti rispetto ai sistemi attuali di accumulo.

Un utilizzo di cationi Na⁺ e Cs⁺ permette una migliore efficienza di intrappolamento dell'idrogeno.

Vengono proposti di seguito due cammini per diffondere l'idrogeno da una α -gabbia ad un'altra oppure da una α -gabbia a una β -gabbia o viceversa.

L'energia di attivazione per la diffusione dipende dalla grandezza dei cationi e in aggiunta vi è un marcato incremento quando il numero di ioni Cs^+ viene aumentato in un NaCsA .

Gli NaA a 8-lati che controllano la diffusione tra le vicine α -gabbie, possono essere considerate come "aperte" quando i cationi di sodio non ostacolano la diffusione dell'idrogeno. All'interno di questi zeoliti è possibile intrappolare l'idrogeno solamente nelle β -gabbie più piccole in cui la capienza è minore.

Nello scambio ionico sono gli ioni di sodio, quelli che occupano i siti degli 8-lati, ad essere sostituiti dal cesio aumentando così la capienza del sistema. A causa della disomogeneità nella distribuzione dei cationi con la α -gabbia, le finestre composte da 8-lati si definiscono "condizionalmente aperte". Si definiscono tali, le finestre che si formano da una distorsione elettrostatica che comporta uno scambio di cationi. Quando gli NaA si scambiano con ioni Cs^+ , la sostituzione dei cationi avviene inizialmente sui siti ad anello fino a quando diventano completamente occupati da tre ioni Cs^+ .

Alla fine di questo processo di scambio tra ioni Na^+ e Cs^+ avremo un aumento per unità del quantitativo di ioni Cs^+ da 2,4 a 4; questo comporta un aumento nella stabilità termica di incapsulamento però ci sarà una diminuzione della capacità di immagazzinamento.

Studi sulla dipendenza di pressione e temperatura con la capienza di idrogeno hanno riscontrato una dipendenza lineare in sistemi a NaA e $\text{Cs}_{2,5}\text{Na}_{9,5}\text{A}$.

Si ha una capienza di 0,04 wt% di H_2 a valori di pressione di 152 bar e temperature di 350 °C, ma si è riusciti ad arrivare a 0,17 wt% con valori di temperatura costanti e pressione di 129bar.

Analisi fatte con un altro tipo di zeoliti (ρ) dimostrano l'importanza dei cationi nell'incapsulamento dell'idrogeno. A pressioni basse (1bar) si è arrivati fino a 0,124wt% H_2 e con temperature di 200 °C in un sistema $\text{CdCs-}\rho$, però non è stato riscontrato alcun tipo di assorbimento dei cationi liberi H- ρ . Durante la fase di rilascio sono state riscontrate tre fasi con temperature di rispettivamente 107, 298 e 340°C alle quali vengono attribuite siti di incapsulamento differenti.

7.2 Fisisorbimento a basse temperature

I primi studi sono iniziati negli anni '60 e in tutto questo tempo sono stati analizzati numerose varietà di zeoliti.

Ad esempio sono state eseguite misurazione riguardanti l'adsorbimento di idrogeno con materiali carbonacei e basi di silicio-alluminio (incluse zeoliti di tipo ZSM5) a temperature basse (77K) e pressioni fino ad un bar. I dati ottenuti hanno chiarito che l'adsorbimento di idrogeno in tali condizioni dipende dalla presenza di grandi volumi di micropori con diametri sufficientemente grandi. La capienza riscontrata dagli ZSM5 è stata di 0,72wt%.

Adottando zeoliti porose come SAPO e AIPO5 si raggiungono capienze di 1,4wt% a temperature di 77K e con pressioni non superiori a 1bar.

Comunque la capacità gravimetrica più alta che è stata riportata per le zeoliti risulta 2,55wt% ad una temperatura di 77K e pressioni di 40bar.

7.3 Fisisorbimento a temperatura ambiente

L'incapsulamento a temperatura ambiente dell'idrogeno con valori di pressione di 1bar risultavano molto bassi, circa 0,0002wt%. Utilizzando determinati materiali a pressioni attorno ai 10bar si ottengono capienze di 0,1wt%, però se portiamo la pressione a 60bar otteniamo valori di adsorbimento quattro volte maggiori. Per questo motivo l'adsorbimento di idrogeno viene fatto a pressioni elevate, anche 700bar, in modo da avere una maggiore capacità del sistema.

Altri metodi richiedono la preparazione di determinati materiali, come ad esempio la calcinazione a 500°C in aria del Pd(NH₃)₄Cl con produzione di una piccola nube di palladio. Tale nube è in grado di intrappolare più di un atomo di idrogeno per ogni atomo di palladio. A temperatura ambiente e con pressioni di 1bar sono stati ottenuti 0,1wt% con un rapporto H/Pd uguale o superiore a due.

Lo spillover dell'idrogeno, cioè diffusione dell'idrogeno da una superficie capace di dissociare H₂ ad una superficie di un solido adiacente. Questo processo ha dimostrato che a temperature di 57°C si possono ottenere capacità di 0,04wt%, però se viene incorporato un 4wt% di Pd è possibile ottenere a 300K e pressioni di 110bar capacità di accumulo che vanno da 0,68 a 1,62wt%.

7.4 Altro modo di usare le zeoliti

Ovunque sia richiesta la produzione di idrogeno vi è anche la necessità di purificarlo e separarlo ed è in questo settore che le zeoliti si stanno sviluppando maggiormente, di fatto 14 tipi di zeoliti vengono impiegate per tale scopo. Queste membrane vengono utilizzate per separare l'idrogeno da miscele di gas di N_2 , CH_4 e in particolare CO_2 . Oltre a essere usati in membrane per estrarre idrogeno dai gas di scarico di determinati processi, si pensa di utilizzare le zeoliti per ottenere un alto grado di purezza dell'idrogeno (valori maggiori del 90%).

E' anche possibile adottare le zeoliti nei processi di produzione dell'idrogeno, tramite metano o energia solare, per ottenere rese ancora più elevate di idrogeno.

Il basso consumo energetico, facilità di svolgere la funzione di separatore e migliori performance permettono alle zeoliti di essere utilizzate maggiormente come membrane. A questi fattori si aggiunge anche il basso costo economico per ottenerle, che le rende ancora più competitive.

8. ACCUMULO DI IDROGENO TRAMITE IDRURI METALLICI

Il classico sistema di accumulo chimico dell'idrogeno è rappresentato dagli idruri. Facendo reagire reversibilmente metalli o determinate leghe con l'idrogeno è possibile ottenere vari tipi di idruri. Attraverso la pressurizzazione dell'idrogeno si libera calore, mentre cedono calore quando l'idrogeno viene rilasciato.



Per un accumulo ottimale, il metallo dovrebbe avere le seguenti proprietà:

- alto contenuto di idrogeno per unità di massa e volume;
- bassa temperatura di dissociazione;
- moderata pressione di dissociazione;
- basso calore di formazione per minimizzare l'energia di rilascio dell'idrogeno e una bassa dissipazione durante un processo esotermico di idruro;
- basse perdite energetiche durante processi reversibili come la carica e la scarica dell'idrogeno;
- alta velocità di trasferimento;
- mantenimento della stabilità anche dopo un lungo periodo di esposizione a O₂ e umidità;
- ciclicità del sistema;
- basso costo di riciclaggio e ricarica delle strutture;
- alta sicurezza; [1]

Al momento gli idruri metallici, usati per applicazioni automobilistiche, sono in grado di accumulare tra lo 0,5 - 2% del peso specifico dell'idrogeno (wt%). Poco più di 50 elementi della tavola periodica sono in grado di assorbire idrogeno in buone quantità, però solo una piccola parte è in grado di accumularla a temperature e pressioni moderate. Durante il processo di carica la temperatura non deve superare i 100 °C mentre durante la scarica non si deve andare al di sotto dei 10 °C. Esiste un valore minimo di pressione che deve essere fornito (2,7 MPa) durante la carica mentre si avrà una pressione poco superiori a 0,2 MPa durante la scarica. Per comprendere questo comportamento bisogna considerare la curva PCI (Pressure-Composition-Isotherm) dell'idruro.

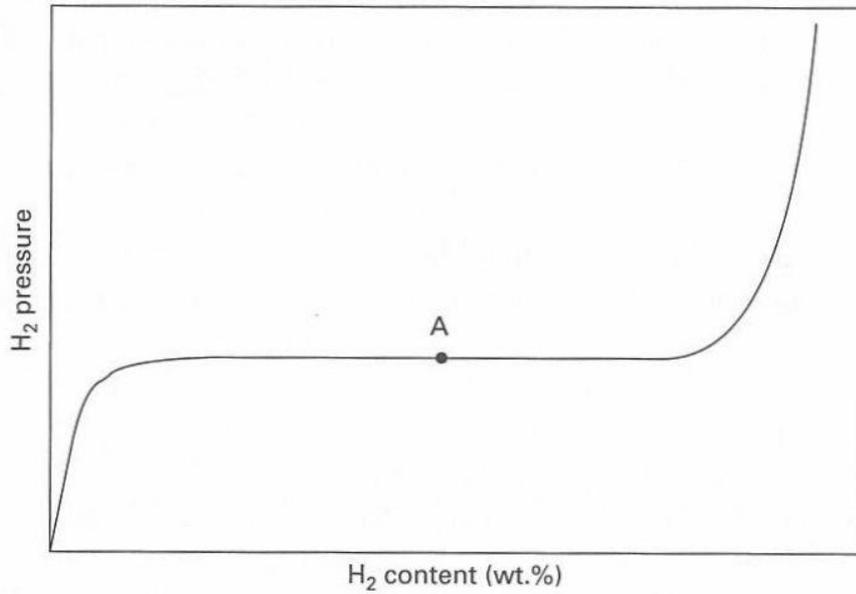


Figura 8.1 – PCI (Pressure-Composition-Isotherm)

La figura 8.1 mostra come con l'aumento della pressione abbiamo un aumento della quantità di idrogeno. L'argomento verrà trattato meglio nel paragrafo 8.2.

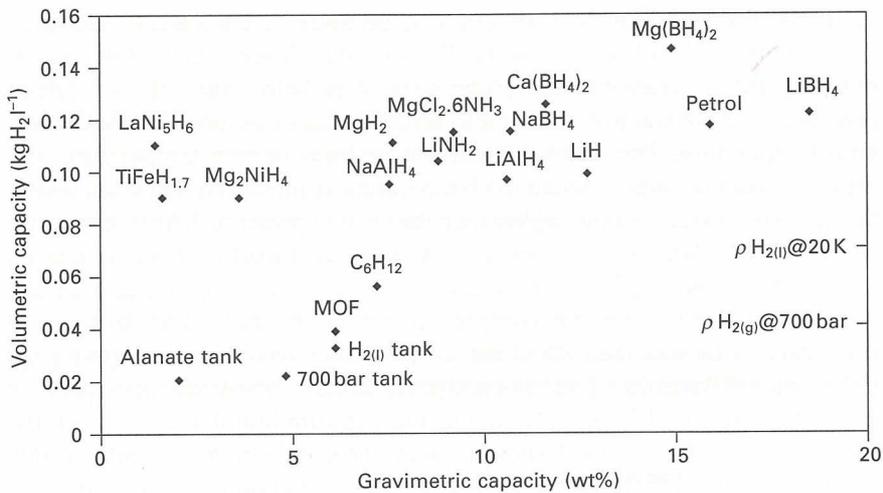


Figura 8.1 – Il grafico mostra le caratteristiche dei diversi idruri

Gli obiettivi fissati dal DOE mostrano che solamente pochi di questi materiali sono in grado di raggiungerli, mentre quelli in grado di arrivarci mostrano una grande entalpia di deidrogenazione e quindi un alta $T(1\text{bar})$. Questo perché la termodinamica ci insegna che $T(1\text{bar}) = \Delta H / \Delta S$, dove il ΔH e il ΔS indicano la variazione di entalpia e di entropia per la deidrogenazione. Se vengono utilizzati agenti destabilizzanti è possibile diminuire l'entalpia di deidrogenazione.

Altri aspetti chiave per la scelta dell'idruro è data dalla capienza dell'idrogeno, dalla densità energetica e dall'entalpia di rilascio. Il calore di idrogenazione (carica) e di deidrogenazione (scarica) varia tra 30 e 70 kJ/mole H₂.

Tipo	Materiale	Iidruro	Capienza H ₂ wt%	Densità energetica (kJ/kg Iidruro)	Entalpia dell'idrogenazione (kJ/mole H ₂)
AB ₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1,3	1850	30,1
AB	FeTi	FeTiH _{1,95}	1,7	2560	28,1
AB ₂	ZrMn ₂	ZrMn ₂ H ₄	1,7	2419	53,2
A ₂ B	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	7,0	10000	64,5
Metallo	Mg	MgH ₂	7,0	11000	74,2

Tabella 8.1 – Diversi tipi di idruri con i rispettivi valori capacitivi e energetici

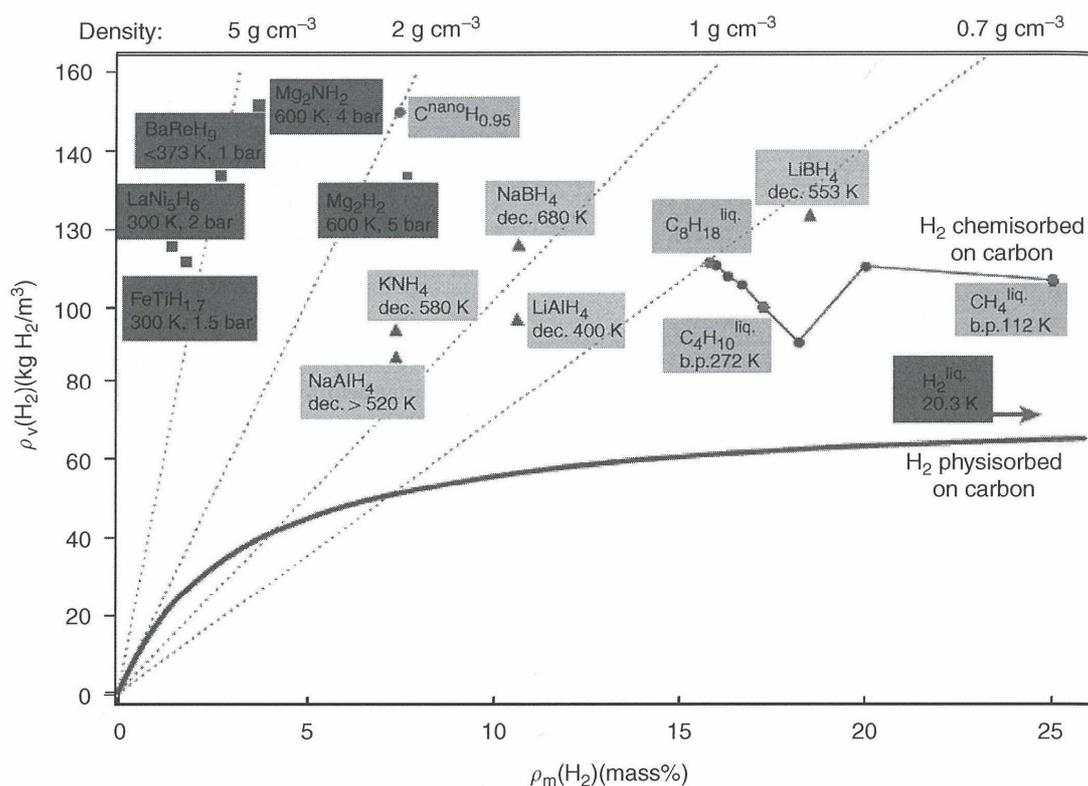
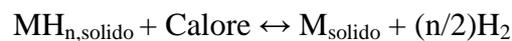


Figura 8.2 – Comparazione tra diversi idruri metallici

Il numero di atomi di idrogeno presenti nell'idruro sono variabili perché devono aggiustarsi con la pressione di equilibrio che permette la stabilità del materiale. I contenitori intermetallici della precedente tabella sono in grado di accumulare l'idrogeno a una pressione che varia tra meno di 0,1 e 1,5 bar.

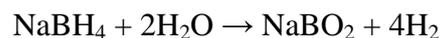
Piccola parentesi riguardante le scelte per i veicoli. Se la capacità di accumulo è alta, si può accettare la bassa velocità di idrogenazione, siccome in questo caso non è richiesta una completa ricarica. Per i sistemi di locomozione i parametri più importanti sono la massa e il volume perché il serbatoio deve avere al massimo 100 Kg e 100 l. I tempi per l'idrogenazione (carica) non devono essere superiori a 5 minuti. La possibilità dell'idrogeno di legarsi al metallo può avvenire tramite tre differenti legami: ionico, covalente o metallico. In base alla forza del legame possiamo suddividere gli idruri metallici in categoria reversibile e quella irreversibile.

Un idruo metallico reversibile si comporta come segue:



Se la reazione va da destra a sinistra avremo un processo di carica mentre se avviene nel senso opposto avremo una liberazione di idrogeno. Idruri reversibili come FeTiH e LaNi₅H₆ sono da molto tempo usati per le batterie e presentano tipicamente bassi valori di temperatura con dissociazione superiore a 0,1 bar.

Materiali come MgH₂ sono ottimi con sistemi di accumulo di calore come con il solare termico perché è più stabile e presenta una pressione di equilibrio pari a 0,1bar con temperature leggermente inferiori a 300 °C. Gli idruri di metalli alcalini leggeri come il LiH e NaH sono molto stabili con temperature di decomposizione superiori a 500 °C. Alcune reazioni risultano difficili da rendere reversibili a bordo di veicoli. I reagenti più semplici sono l'acqua e l'alcool, come ad esempio il boroidruo di sodio:



8.1 Nanostrutture

Riducendo le dimensioni della particella, le proprietà termodinamiche del materiale possono arrivare a un punto in cui l'energia libera superficiale governa la reazione. Ad esempio le proprietà di assorbimento possono essere migliorate tramite la fresatura a sfera. Le nanostrutture di idruri metallici indirizzano a uno dei problemi chiave della velocità di assorbimento: la diffusione dell'idrogeno nel metallo principale fino alla formazione dell'idruo. C'è da notare che la diffusione dell'idrogeno nelle nanostrutture deve essere studiato e analizzato per ogni tipo di legame metallo-idrogeno, infatti è possibile incrementare le velocità di assorbimento e rilascio semplicemente riducendo la granularità del metallo. I nanocompositi, dove sia le nanostrutture che i nanocatalizzatori possono essere incorporati in un sistema più complesso, sono il passo successivo

per la creazione di idruri altamente performanti. La chiave di questi nanocompositi è che gli idruri metallici sono mescolati in maniera tale da mantenere le loro caratteristiche termodinamiche di base, però allo stesso tempo interagiscono.

8.2 Termodinamica

Un'importante caratteristica per l'accumulo di idrogeno attraverso gli idruri metallici è il "piano di pressione" che in pratica è una pressione alla quale il materiale assorbe ed elimina grandi quantità di idrogeno. Per molte applicazioni il piano di pressione deve essere il più vicino possibile a valori atmosferici. Le curve PCI (Pressure-Composition-Isotherm) sono generalmente usate per valutare le abilità degli idruri metallici negli accumulatori reversibili di idrogeno. I diagrammi PCI indicano la massima capienza di stoccaggio raggiungibile e le condizioni termodinamiche per la reversibilità della reazione.

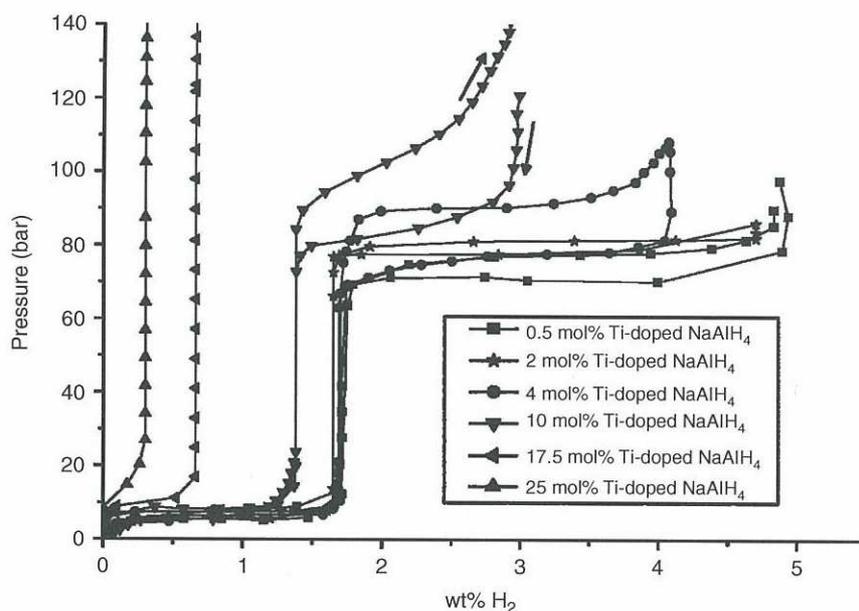


Figura 8.3 – Effetto che ha un dopante al titanio sulla PCI

Il piano di pressione può essere fatto su misura per applicazioni specifiche attraverso delle alterazioni. Le iterazioni locali tra atomi diventano importanti mano a mano che la pressione dell'idrogeno assieme alla concentrazione dell'idrogeno nel metallo iniziano a crescere, ma anche all'aumentare dei processi di nucleazione e all'aumentare della fase di avviamento dell'idruro.

La temperatura richiesta per un piano di pressione da 1 bar $T(1\text{bar})$ è un parametro interessante in quanto determina la temperatura minima di lavoro di un idruro. Sfortunatamente metalli o leghe con valori $T(1\text{bar})$ inferiori a 80°C sono composti da metalli pesanti di transizione, come ad esempio

LiNi₅ e FeTi, che presentano basse densità. L'equilibrio di pressione è strettamente legato alla temperatura e di conseguenza dipende dalle variazioni entalpiche ed entropiche. La variazione di entropia, legata allo stato dell'idrogeno, è circa 130 J·mole/K per la maggior parte dei sistemi metallo-idrogeno considerati. Valori inferiori della variazione di entropia possono accadere per idruri metallici più complessi, come ad esempio nelle prossime due reazioni:



La presenza di due piani di pressione (figura 8.3) corrisponde ai due stadi di decomposizione dell'idruro nella seguente equazione:



L'idrogenazione è particolarmente sensibile alle modifiche superficiali. Le polveri trattate con la fresatura a sfera richiedono una minore attivazione rispetto alle polveri convenzionali. Il limite esterno dei nanocristalli di idruro non influenzano le PCI. Però la pressione di desorbimento dell'idrogeno del MgH₂ non sottoposto a fresatura, risulta minore di quella trattata con fresatura.

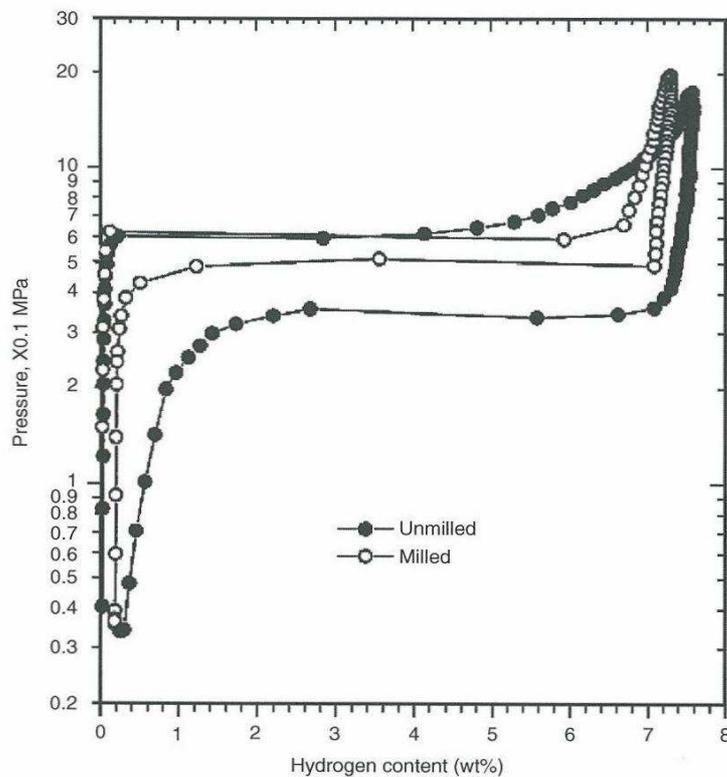


Figura 8.4 – PCI trattate e non con fresatura a sfera

La temperatura di funzionamento di un sistema a idruri metallici è fissata dal piano di pressione in equilibrio termodinamico e dalla cinetica della reazione. Oltre a una temperatura critica (T_c) non avremo più un piano di pressione. L'idrogeno, sotto forma di atomi, è situato negli spazi interstiziali del reticolo del metallo ospitante. Il reticolo si espande durante l'assorbimento dell'idrogeno, perdendo un po' della sua simmetria. In seguito all'esistenza della non-espandibile fase α e della anisotropa espansione β , il reticolo tende a difettarsi e si creano campi di tensione, che determinano in una instabilità del metallo. L'assorbimento o il rilascio dell'idrogeno da parte dell'idruro è associato a del calore (~ 30 W/g per mole di idrogeno), che deve essere rispettivamente rimosso o fornito. Quando l'idrogeno inizia a diffondersi negli interstizi del metallo, la pressione di equilibrio inizia ad aumentare rapidamente, in analogia all'adsorbimento fisico. Quando la parte fisica è satura, inizia a formarsi una seconda fase dell'idruro metallico.

Quando la seconda reazione è completata, se si aggiunge dell'altro idrogeno si nota una brusca salita della pressione. Durante la deidrogenazione si osserva una minore pressione rispetto alla concentrazione che può essere rappresentato da un effetto d'isteresi. A una data temperatura, il piano di pressione rappresenta in un punto nel diagramma di van't Hoff in cui abbiamo l'asse delle pressioni e quello dell'inverso della temperatura.

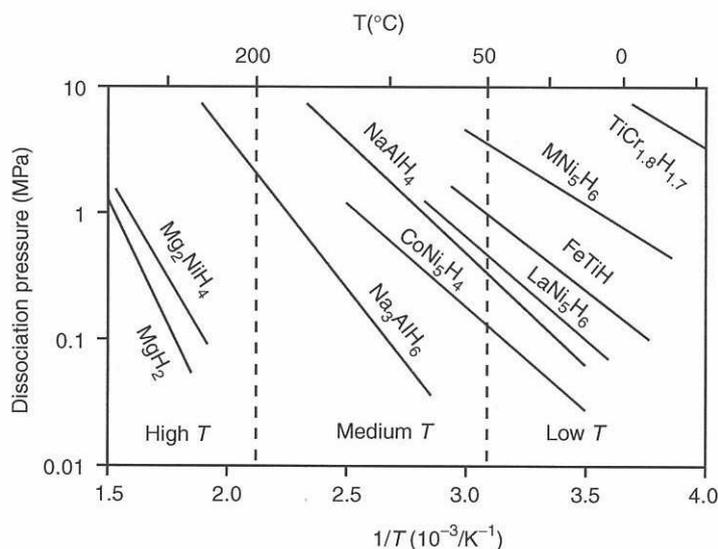


Figura 8.5 – Diagramma di van't Hoff per i diversi idruri

La pendenza è relativa al calore di reazione, cioè quello di idrogenazione. Dalla figura è chiaro che esistono solo alcuni idruri con una pressione di equilibrio di 0,1 MPa leggermente al di sopra della temperatura ambiente, parametro allettante per applicazioni mobili.

Molti elementi come il $PdH_{0,6}$, terre rare (TRH_2 e TRH_3) o MgH_2 diventano interessanti per applicazioni su veicoli. Mentre leghe derivate da $LaNi_5$ presentano ottime caratteristiche come un

veloce e reversibile assorbimento con presenza di piccole isteresi, piani di pressione di qualche bar a temperatura ambiente e un buon ciclo di vita. La densità volumetrica dell'idrogeno di un elemento come $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ a 2 bar è uguale a quella di una molecola di idrogeno gassoso a 1800 bar, ma il vantaggio più grande è che a 2 bar avviene il rilascio dell'idrogeno dalla superficie di assorbimento. Però a causa del grande peso, l'accumulo di idrogeno rimane al di sotto del 2 wt%.

8.3 Cinetica e trasmissione di calore

Il termine cinetica indica la velocità di assorbimento e rilascio dell'idrogeno, perciò alti valori cinetici con temperatura e pressione a livelli ambientali corrispondono a minori tempi di ricarica nei luoghi di rifornimento. La velocità di reazione degli idruri a metalli leggeri dipende dalla superficie del materiale esposto all'idrogeno, dalle dimensioni e dall'omogeneità delle microstrutture e dal tipo di aditivi e catalizzatori.

Per mantenere ridotto il volume e il peso degli idruri, è necessario avere brevi tempi di carica e scarica dell'idrogeno. Solitamente la limitazione avviene a causa del trasferimento di calore (calore di idrogenazione ceduto o assorbito) a causa della bassa conduzione delle sottili particelle di metallo e della bassa conduzione tra le particelle e la superficie di contenimento. Quindi è necessario incrementare la quantità di calore e il flusso di idrogeno per raggiungere alti tassi di idrogenazione o deidrogenazione. Piccole quantità di aditivi possono migliorare il trasferimento. Ad esempio aggiungendo un catalizzatore metallico di transizione a un idruro di magnesio si ottengono maggiori velocità, superfici più ampie e alta capienza di accumulo (7 wt%), però abbiamo il problema che diventa piroforico (si accende spontaneamente a contatto con l'aria). Per diffondere la diffusione dell'idrogeno nell'idruro metallico si adotta la fresatura a sfera che riduce la grandezza del granulo, aumenta il difetto di concentrazione e diminuisce il percorso di diffusione.

8.4 Alanati

Gli alanati $[\text{AlH}_4]^-$ recentemente hanno acquistato considerazione nell'ambito dell'accumulo dell'idrogeno. Questi materiali vengono chiamati "idruri complessi" sebbene contengano dei complessi anioni metallici. Gli alanati presentano un'alta densità gravimetrica e sono in molti casi commercialmente reperibili.

Se non vengono drogati, gli alanati sono sottoposti a deidrogenazione a temperature tra i 200 e i 300 °C dando come prodotti di reazione alluminio e idruri alcalini.



Si è visto che la deidrogenazione del LiAlH_4 tra 100 - 150 °C comporta solamente un'eliminazione del 50% del contenuto di idrogeno, però se esposto a 200 °C si ha un'eliminazione del 75%. Si può affermare che convenga di più far avvenire la deidrogenazione in due fasi.

Durante la deidrogenazione del NaAlH_4 si fa un riscaldamento controllato per 3 ore a temperature tra i 210 e i 220°C per ottenere un rilascio di idrogeno del 3,7 wt%. Questo rappresenta il primo passo che verrà seguito da una ulteriore eliminazione dell'idrogeno a 250 °C per produrre alluminio e NaH.



Materiale	Temperatura (°C)	Pressione (bar)	Velocità (min)	Accumulo H ₂ (wt%)
Na_3AlH_6	T _{des} : 200	P _{des} : 1	t _{des} : 150	2,5
$\text{Na}_3\text{LiAlH}_6$	T _{abs} : 211	P _{abs} : 45	t _{abs} : 100	2,5
Na_3AlH_4 + 2 mol% $\text{Ti}(\text{Bu}^n)_4$ - 2 mol% $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	T _{abs} e T _{des} : 12-165	P _{abs} e P _{des} : 101-202	t _{abs} : 60	3,0
NaAlH_6 + 4 mol% Ti	T _{abs} : 120 150	P _{abs} : 120 P _{des} : 1	t _{abs} : 60 t _{des} : 60	3,3
NaAlH_6 + 2 mol% Ti	T _{abs} : 25-193 T _{des} : 25-160	P _{abs} : 20-120 P _{des} : 1	t _{abs} : 300-720 t _{des} : 40	3,8
NaAlH_6 + 2 mol% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	T _{abs} : 120 T _{des} : 180-260	P _{abs} e P _{des} : 60-150	t _{abs} : 1020 t _{des} : 120-300	4,0
NaAlH_6 + 2 mol% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	T _{abs} : 135-120 T _{des} : 180-160	P _{abs} e P _{des} : 150-130	t _{abs} : 330 t _{des} : 90	4,0
NaAlH_6 + 2 mol% TiCl_3	T _{des} : 125-100	P _{des} : 83-91	T _{des} : 20	4,0
NaAlH_6 + 2 mol% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$	T _{abs} : 104	P _{abs} : 88	t _{abs} : 1020	4,0
NaAlH_4	T _{abs} e T _{des} : 80-150	P _{abs} e P _{des} : 76-91	t _{abs} : 120-300	5,0

T_{abs}: temperatura di assorbimento

T_{des}: temperatura di desorbimento

Tabella 8.2 – Pressioni e temperature di desorbimento e assorbimento

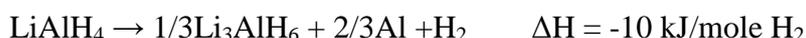
Materiale	Densità (g/mole)	Densità (g/cm ³)	Idrogeno (wt%)	Idrogeno (kg/cm ³)	T _m (°C)	ΔH _f ⁰ (kJ/mole)
LiAlH_4	37,95	0,917	10,54	-	190 ^d	-119

NaAlH ₄	54,00	1,28	7,41	-	178	-113
KAlH ₄	70,11	-	5,71	53,2	-	-
Mg(AlH ₄) ₂	86,33	-	9,27	72,3	-	-
Ca(AlH ₄) ₂	102,10	-	7,84	70,4	230 ^d	-

^d Temperatura di decomposizione

Tabella 8.3 – Alanati con le loro caratteristiche

Gli alanati al litio sono una buona scelta per accumulare idrogeno, vediamo infatti che per il LiAlH₄ possiede in totale 10,54 wt% mentre per il Li₃AlH₆ abbiamo 11,2 wt%. Sfortunatamente il LiAlH₄ ha bisogno di alte pressioni di equilibrio anche a temperatura ambiente. Il LiAlH₄ deve essere sottoposto a una fase di transizione di 160 - 170 °C prima di procedere con la prima deidrogenazione (187 – 218 °C) ed ottenere di conseguenza Li₃AlH₆. Questa deidrogenazione è esotermica:



Una seconda deidrogenazione, questa volta endotermica, viene fatta avvenire tra 228 e 282 °C:



Il totale di idrogeno liberato nelle due reazioni (LiAlH₄ e del LiAlH₆) è rispettivamente di 5,3 e 2,65 wt%. La commercializzazione di componenti a base di litio è minacciato dalla bassa velocità e alta temperatura richiesta.

Degli alanati metallici esistenti, solamente il Mg(AlH₄)₂ possiede una capienza dell'idrogeno pari al 7 wt%, anche se le proprietà termodinamiche del materiale sono sfavorevoli alla reversibilità a causa della bassa entalpia (quasi zero).

E' possibile incrementare le prestazioni degli alanati aggiungendo dei catalizzatori, come ad esempio il titanio. L'aggiunta di catalizzatori permette di ottenere caratteristiche cinetiche più adatte all'immagazzinamento.

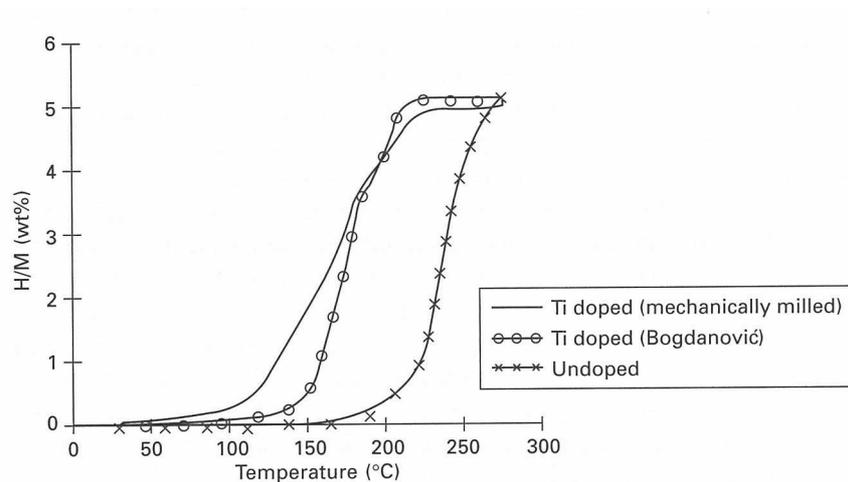


Figura 8.6 – Comportamento con i diversi trattamenti

Con il drogaggio avviene un notevole abbassamento della temperatura di deidrogenazione. Tale valore può essere diminuito ancora un po' se viene fatto un processo di fresatura a sfera.

Se un idruro è sottoposto a fresatura a sfera con 2% mole di ScCl_3 , CeCl_3 o PrCl_3 si ottiene un materiale con cinetiche di reidrogenazione e capacità di accumulo ben superiori a quelle che si ottengono con drogaggi a base di titanio. Questi dopanti tendono a ridurre i tempi di reidrogenazione di un fattore due a pressioni di 10 MPa e di un fattore 10 per pressioni di 5 MPa, quest'ultimo valore è valido solo se si usa del cerio come dopante. L'irreversibilità della deidrogenazione per gli alanati come LiAlH_4 o $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ha portato a pensare di non riuscire a creare dei serbatoi che si possono ricaricare a bordo del veicolo. Solamente gli alanati a base di sodio sono in grado di ricaricarsi tramite idrogeno compresso e quindi gli unici a essere presi in considerazione come candidati per un rifornimento a bordo del veicolo, bisogna però tenere a mente la loro bassa capacità di accumulo (3 - 4 wt%).

8.5 Idruri di boro

Gli idruri di boro sono gli idruri complessi con la densità di idrogeno più alta riscontrata fino ad ora, la maggior parte ha valori superiori a 10 wt%.

Tutti gli elementi del gruppo del boro formano idruri polimerici $(\text{MH}_3)_x$ perché i monomeri MH_3 sono potenti acidi di Lewis e sono instabili. Il BH_3 (borano) raggiunge la saturazione elettrica attraverso la dimerizzazione (processo chimico per cui due molecole dello stesso composto si riuniscono per darne una doppia) per formare il B_2H_6 (diborano). Conviene però contenere questi idruri in un ambiente con gas inerte perché ad esempio il LiBH_4 , essendo altamente idroscopico, viene rapidamente decomposto nell'aria umida.

	Densità (g/mole)	Densità (g/cm ³)	Densità idrogeno (wt%)	Densità idrogeno (kg/cm ³)
LiBH₄	21,78	0,66	18,5	122,1
NaBH₄	37,83	1,07	10,7	114,5
KBH₄	53,94	1,17	7,5	87,8
RbBH₄	100,31	1,92	4,0	76,8
CsBH₄	147,75	2,42	2,7	65,3
Be(BH₄)₂	38,7	0,702	20,8	146
Mg(BH₄)₂	53,99	0,989	14,9	147,4
Ca(BH₄)₂	69,76	1,07	11,6	124,1
Al(BH₄)₃	71,51	0,79	16,9	133,5
Zr(BH₄)₄	150,6	1,179	10,7	126,2
Hf(BH₄)₄	237,6	1,65	6,8	112,2

Tabella 8.4 – Idruri di boro

La deidrogenazione degli idruri alcalini di boro può essere descritta come segue:



La deidrogenazione del LiBH₄ libera tre dei quattro atomi di idrogeno (13,8 wt%) con temperature superiori dei 541 K e si decompone in B e LiH, però a causa dell'alta stabilità del LiH bisogna proseguire fino a 900 - 950 K per avere una deidrogenazione completa.

La temperatura di deidrogenazione degli idruri cresce con l'aumentare degli atomi della componente M.

Analizziamo ora il processo di idrogenazione e deidrogenazione del LiBH₄ dato che possiede la più alta densità di idrogeno(18,5 wt%) e la più bassa temperatura di deidrogenazione. Lo spettro termico della deidrogenazione del LiBH₄ mostra quattro picchi. Tali picchi indicano: una trasformazione polimorfica attorno ai 383 K, fusione attorno a 540 - 553 K, deidrogenazione (50% dell'idrogeno viene rilasciato attorno a 763 K) e la deidrogenazione di tre dei quattro atomi di idrogeno a 953 K. Solamente uno dei picchi dipende dalla pressione, quello che include la reazione di deidrogenazione.

Attraverso un riscaldamento lento (0,5 K/min) del LiBH₄ vediamo visualizzati tre picchi, questo ci porta a dire che esistono dei passi intermedi in cui esistono degli elementi di transizione come Li₂B₁₂H₁₂ o LiBH.

Analisi spettroscopiche hanno mostrato l'esistenza di $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ come elemento di transizione a temperature di 700 K sotto forma di ioni di Li^+ e $(\text{B}_{12}\text{H}_{12})^{2-}$. Dopo la deidrogenazione i prodotti di reazione (boro e idruri di litio) vengono sottoposti a reidrogenazione a 873 K e 35 MPa per 12 ore oppure a 1000 K con pressioni inferiori a 15 MPa per 10 ore.

Nella precedente tabella sono state esposte le caratteristiche degli alcalino-terrosi di idruro di boro $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ e di seguito vediamo come avviene la reazione di deidrogenazione:



Negli alcali-terrosi troviamo tre picchi e sono: trasformazione polimorfica a 453 K, fusione e simultaneamente reazione di deidrogenazione a 586 K e infine deidrogenazione di $\text{MgH}_2 + 2\text{B}$ in $\text{Mg} + 2\text{B} + \text{H}_2$ (3,3 wt%) a 683 K. Anche qui durante i processi di deidrogenazione sono state notate delle fasi intermedie con la creazione di composti amorfi.

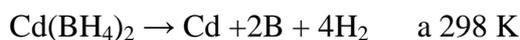
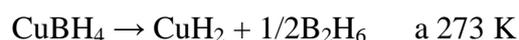
La deidrogenazione teorica del $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ è la seguente:



La stima teorica della densità gravimetrica è attorno ai 9,6 wt%. Le analisi termo-gravimetriche hanno mostrato che si arriva a una rimozione di 9,2 wt% per temperature di 800K. Dato che sono ancora sotto studi, non si conoscono gli stadi intermedi delle reazioni di idrogenazione.

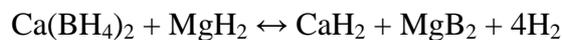
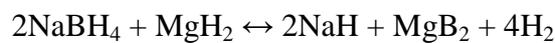
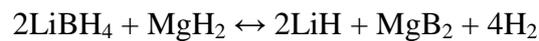
Per questo tipo di idruri di boro ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ e $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$) sono state riportate reazioni parziali di reidrogenazione sopra ai 543 K e con 40 MPa per 48 ore per il primo caso e 623 K sotto i 10 MPa per una durata di due settimane nel secondo caso. La reidrogenazione del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ non è completamente reversibile e quindi elementi intermedi come $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ possono svolgere un importante ruolo nella reazione.

Osserviamo le reazioni di alcuni idruri di boro trivalenti e tetravalenti.



L'idruro $Zn(BH_4)_2$ e $Cd(BH_4)_2$ sono in grado di rilasciare rispettivamente 8,5 e 5,7 wt% di idrogeno. Nel caso dello $Zn(BH_4)_2$ la reazione di decomposizione procede lentamente a temperatura ambiente. Entrambi però rilasciano del diborano, per ovviare a questo problema è possibile aggiungere dei cloruri, idruri e metalli di transizione.

Uno studio dei processi di deidrogenazione e reidrogenazione ha portato a sistemi multicomponenti (o misti). Un esempio sono i $M(BH_4)_n-M'H_m$, esposti nelle seguenti reazioni reversibili:



Nei quali viene rispettivamente accumulato 11,4 wt%, 7,8 wt% e 8,3 wt% di idrogeno.

Per aumentare la cinetica dei vari processi è possibile, come per gli alanati, sottoporre il materiale a dei processi di fresatura a sfera oppure aggiungere dei dopanti. Ad esempio l'aggiunta di SiO_2 al $LiBH_4$ permetterà di diminuire la temperatura di deidrogenazione di 100 K. Le barriere cinetiche richieste per formare $LiBH_4$, $NaBH_4$ e $Ca(BH_4)_2$ sono drasticamente ridotte quando si sostituisce il B con del MgB_2 come materiale di partenza, le entalpie di reazione sono ridotte di 10 kJ/mole H_2 . [15]

8.6 Immidi e ammidi

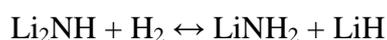
La possibilità di includere o sostituire l'idrogeno all'interno del nitrato di litio sta diventando un metodo sempre più interessante in quanto si possono ottenere delle ottime capacità di stoccaggio e una reversibilità del sistema. La sinergia tra i componenti di un sistema di accumulo Li-N-H si sono rivelati importanti per lo sviluppo di sistemi ancora più complessi.

La reazione si svolge in due fasi:



La capacità teorica del sistema è di 11,5 wt% per 4 moli di idrogeno a partire da una mole iniziale di Li_3N . In pratica l'ammontare dell'idrogeno accumulato da nitruri attraverso ammidi è stato

stimato attraverso misurazioni di massa e volume, mostrando valori compresi tra 9,3 wt% e 10 wt%. Il valore entalpico della reazione precedente è stato calcolato attorno a -161 kJ/mole. In pratica solamente la seconda fase, che si ripete tra gli immidi e le ammidi, è prontamente reversibile e l'idrogeno che corrisponde al desorbimento delle immidi in nitruri può essere rimosso solamente a 320 °C e 10⁻⁵ mbar. Da ciò il secondo passo del ciclo di reazione Li-N-H può essere usato reversibilmente per accumulare idrogeno al di sotto dei 300 °C e facendo reagire immidi al litio con idrogeno:



risulta possibile arrivare a una capacità di accumulo di 7 wt% di idrogeno, con una $\Delta H = 45$ kJ/mole. Nella pratica si è arrivati ad accumulare reversibilmente negli immidi di litio a circa 6,5 wt% con temperature anche superiori ai 255° C.

Un pre-trattamento che si può fare per ridurre i tempi di adsorbimento o desorbimento è dato dall'esposizione all'aria del Li₃N prima dell'assorbimento che a prima vista potrebbero essere visto come controindicativo. Però in seguito a un esposizione di 30 min all'aria e riscaldamento sottovuoto a 230 °C, il Li₃N viene idrogenizzato a 7 atm di H₂ per poco più di 48 ore, sempre riscaldato a 230 °C e poi deidrogenizzato sottovuoto a 280 °C per 24 ore. La cinetica di assorbimento della miscela Li-N-O-(H) sono rapide, arrivando a 5 wt% di idrogeno in 3 min a 180 – 198 °C e appare superiore al Li₃N.

Gli immidi e le ammidi del gruppo 1 e 2 offrono grandi vantaggi per essere degli “idruri chimici” in particolare per la reversibilità e l'alta densità volumetrica e peso. Oltretutto sono materiali facili da produrre e a un costo piuttosto ridotto.

Esistono ancora delle sfide che devono essere superate in diversi campi di applicazione. Gli immidi e le ammidi tendono ad essere idroscopiche e in alcuni casi pirofobici, come accade per la maggior parte degli idruri.

Un'altra sfida consiste nel diminuire sufficientemente la temperatura di desorbimento delle ammidi rendendole più semplici da utilizzare su veicoli. Mentre un problema che richiede ancora studi e analisi, nei sistemi multicomponenti ammidi-idruri, è dato dall'effetto cooperativo ($\text{H}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$) che comporta diminuzioni troppo elevate della temperatura di desorbimento rispetto ai valori delle ammidi o idruri. L'utilizzo di nuovi catalizzatori e particolari processi di lavorazione, come la fresatura a sfera, permetterà un miglioramento delle prestazioni.

8.7 Idruri di magnesio

Il magnesio viene principalmente utilizzato per fabbricare leghe leggere che funzionano da struttura, ma la sua reattività e bassa densità lo rendono un idruro metallico adatto per sistemi di stoccaggio di idrogeno. Questo perché il magnesio presenta un'alta reversibilità energetica (9 MJ/kg) e una capacità di 7,7 wt%.

Gli svantaggi che ci possono essere nell'usare idruri di magnesio dipendono dalle alte temperature durante l'accumulo, problemi di cinetica e facilità di contaminazione.

Le altre temperature, assieme ad alte pressioni, sono richieste per poter far avvenire il processo di idrogenazione perché a temperatura ambiente si hanno basse pressioni, circa 0,1 Pa, a causa dell'alta entalpia di dissociazione (74,5 kJ/mole MgH_2). Tant'è che il processo di deidrogenazione deve essere effettuato ad una temperatura di 300°C per raggiungere una pressione dell'idrogeno superiore a 0,1 MPa.

Durante alcuni esperimenti di CESI RICERCA, sono stati effettuati dei cicli di assorbimento e desorbimento con, rispettivamente, range di temperature tra i 260 °C e 335 °C, il sistema di accumulo ha mostrato un notevole degrado sia per quanto riguarda la parte cinetica che per la capacità di accumulo a partire dal nono ciclo.

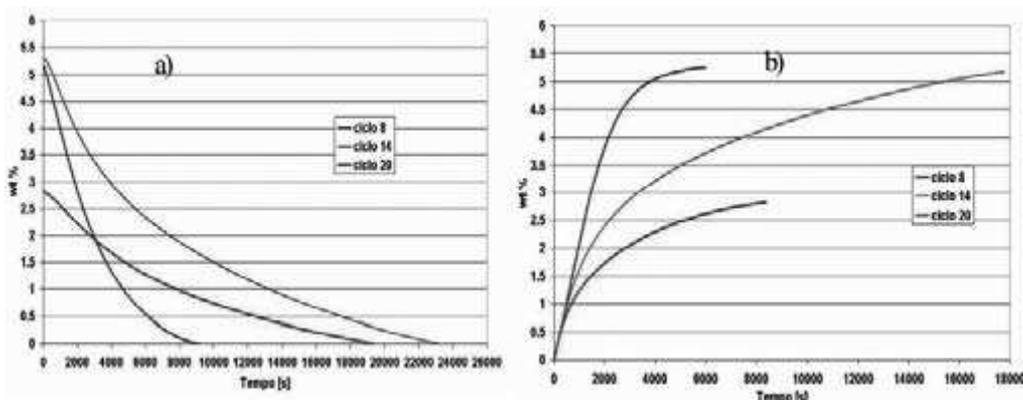


Figura 8.7 – Come cambiano le capacità di desorbimento (a) e di assorbimento (b) con l'aumentare dei cicli

In entrambe le fasi, la capacità totale si è mantenuta costante (5,2 ÷ 5,3%) fino al quattordicesimo ciclo, mentre le cinetiche di desorbimento hanno subito un forte rallentamento, con un tempo di desorbimento totale della durata pari a tre volte di quello registrato per l'ottavo ciclo (da 150 a 410 minuti in desorbimento e da 100 a 330 minuti in assorbimento) denotando una riduzione della reattività dell'idruro. Dal quattordicesimo ciclo, anche la capacità di accumulo ha iniziato a diminuire indicando un degrado globale e continuo delle prestazioni dell'idruro. Nelle prove di desorbimento e assorbimento al ventesimo ciclo è stata registrata una capacità di accumulo di 2,83% (circa il 54% della massima capacità misurata) e una cinetica media 3 volte più lenta rispetto all'ottavo ciclo.

Questo degrado della cinetica all'aumentare dei cicli di assorbimento e desorbimento diventano critici per sistemi in cui è richiesto il rifornimento di veicoli.

Per ovviare al degrado cinetico sono stati adottati dei catalizzatori metallici o catalizzatori a base di ossido di metallo e realizzate lavorazioni con la fresatura a sfera.

La fresatura a sfera, che permette di ridurre le dimensioni delle particelle e dei vari agglomerati, mentre ne viene incrementata la ruvidezza. In oltre questo comporta un aumento della superficie da 1 a 10 m²/g, l'introduzione di difetti, l'aumento dei siti di nucleazione e una riduzione della lunghezza delle vie di diffusione per l'idrogeno che esce dall'idruro. Questo tipo di approccio è in grado di ridurre il tempo di desorbimento significativamente, ad esempio portarlo a 10 min con temperature di 623 K.

Se poi, sulla superficie dell'agglomerato di Mg, combiniamo alla fresatura a sfera piccole quantità di metalli attivi con funzione di catalizzatori oppure formando delle leghe di magnesio con piccole percentuali di catalizzatori attivi come ad esempio Ni, Fe, V o Pd, riusciamo ad aumentare il trasferimento di elettroni e la dissociazione dell'idrogeno. Questo poi favorirà la diffusione nel magnesio degli atomi di idrogeno e aumenterà la resistenza da elementi contaminanti come l'ossigeno. In oltre se si combina un catalizzatore con la fresatura a sfera si avrà una riduzione della quantità del catalizzatore richiesta perchè verrà disperso a grandezze dell'ordine del nanometro in tutta la struttura. Ad esempio se si aggiungono nanoparticelle di palladio all'idruro di magnesio avremo una riduzione dei tempi di assorbimento da 120 min a 40 min.

Usare catalizzatori a base di ossidi di metallo è come combinare la fresatura a sfera e i catalizzatori menzionati poco fa perchè creano difetti nella struttura dell'idruro di magnesio in quanto materiali ceramici e hanno la possibilità di essere prodotti con dimensioni inferiori a 10nm. I migliori ossidi sono quelli che presentano metalli multivalenti perché tendono ad aumentare la cinetica e quelli che presentano solo uno stato di ossidazione.

Possiamo alla fine dire che questi processi permettono di ridurre i tempi per i vari processi di assorbimento e desorbimento, però si è visto che l'uso di catalizzatori e della fresatura a sfera riduce la quantità di idrogeno accumulato dal sistema.

CESI RICERCA sta compiendo degli studi per valutare le potenzialità di sistemi di accumulo di idrogeno basati su idruri di magnesio in applicazioni stazionarie. L'attività è effettuata con la collaborazione del Gruppo Idrogeno dell'Università di Padova e con Venezia Tecnologie. A partire da materiali sviluppati da UNIPD e VETEC, CESI RICERCA ha progettato, realizzato e sperimentato serbatoi di accumulo di capacità diversa al fine di valutare le prestazioni del sistema in termini di capacità totale di accumulo, cinetica di assorbimento e desorbimento di idrogeno ed analizzare l'eventuale degrado a valle di cicli di carica e scarica di idrogeno. In particolare, per

valutare gli effetti di scala (scale-up), che sono della massima importanza in applicazioni industriali, CESI RICERCA ha progettato e sperimentato in differenti condizioni operative un sistema di accumulo contenente 0,5 kg di idruro di magnesio.

La sperimentazione sull'accumulatore ha riguardato l'attivazione delle polveri e l'esecuzione di una serie di cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno; i dati sperimentali sono stati confrontati con risultati di laboratorio.

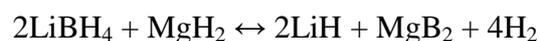
Il sistema ha presentato una capacità massima di accumulo di idrogeno del 5,35 wt%; gli effetti di scala sono stati evidenziati da una cinetica più lenta, da sensibili effetti termici locali e da un degrado delle prestazioni dopo alcuni cicli di carica e scarica di idrogeno. Al fine di identificare le cause del degrado delle prestazioni, sono state effettuate ulteriori attività sperimentali su accumulatori di taglia ridotta (circa 30 grammi di polvere) sviluppando e testando nuove configurazioni degli accumulatori tali da minimizzare gli effetti negativi legati allo scale-up del sistema. [6]

8.8 Idruri multicomponenti

L'utilizzo di sistemi di accumulo solido su veicoli richiede grandi densità e con temperature di lavoro inferiori a 200 °C. Per ottenere tali proprietà, in particolare alte capienze, è necessario ridurre l'entalpia di deidrogenazione utilizzando degli agenti destabilizzatori.

Il processo di destabilizzazione introdotti da Reilly e Wiswall inizialmente consistevano nell'usare leghe che rendevano gli idruri meno stabili dal punto di vista termodinamico. In pratica l'idruro dopo un trattamento con agente destabilizzante si ritroverà ad avere un'entalpia inferiore a quella iniziale, riducendo in questo modo la $T(1\text{bar})$. In altre parole, ad una data temperatura l'idruro si ritroverà con un piano di pressione superiore del normale.

Se consideriamo la seguente reazione:

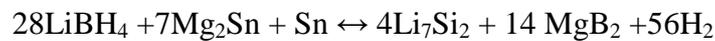


In questa reazione c'è una riduzione dell'entalpia di deidrogenazione rispetto ai valori che si avrebbero se non si utilizzasse l'agente destabilizzante (MgH_2), portando ad avere una $T(1\text{bar})$ più bassa. Quindi risulta che un idruro multicomponente possiede un piano di pressione superiore a un idruro normale. Sono stati riscontrati degli agenti destabilizzanti per gli idruri di boro costituiti da metalli o leghe. La seguente reazione mostra i risultati teorici che si ottengono con dell'alluminio come agente destabilizzante:



La T(1bar) per la reazione con il litio si trova a 188 °C, mentre quella del sodio si trova a 459 °C. Tuttavia per il LiBH₄-Al abbiamo una T(1bar) al di sotto dei 200 °C e una teorica capacità di accumulo del 8,6 wt%, ovviamente deve ancora essere verificato.

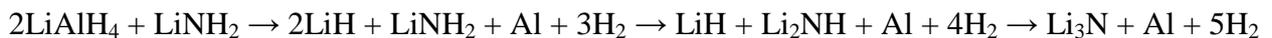
Leghe a base di magnesio e stagno sono in grado di destabilizzare il LiBH₄. La lega di Li₇Si₂ trattata con MgB₂ attraverso la fresatura a sfera, può essere idrogenata a 400 °C al di sotto dei 200 bar. Tuttavia la cinetica della reazione risulta lenta e con solamente 2,5 wt% di idrogeno dopo 48 ore di trattamento:



Esistono reazioni che utilizzano come agente destabilizzatore il TiO₂ però sono stati ottenute basse capacità (3,7 wt%).

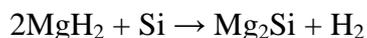
Se si utilizza il carbonio come agente destabilizzante per la reazione bisogna avere temperature attorno ai 400 °C e pressioni al di sotto dei 350 bar. In base anche agli stati di reazione gli atomi di carbonio possono reagire in modo differente e creare prodotti di reazione diversi.

Alcune reazioni possono essere fatte facendo interagire due idruri complessi ottenendo così un solo idruro complesso. Ad esempio il sistema LiAlH₄-LiNH₂ è descritto dalla reazione di deidrogenazione:



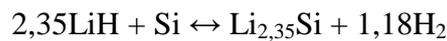
Attraverso una lavorazione a mano la miscela ha iniziato a deidrogenarsi a 80 °C arrivando a 8,1 wt% di idrogeno giungendo a 310 °C. E' stato anche visto che compiendo una fresatura a sfera si è arrivati ad una parziale decomposizione del materiale, portando la capacità di idrogeno a 4 wt % in soli 60 min di trattamento.

Un terzo sistema dei multicomponenti è composto da idruri binari e da un elemento destabilizzante. Un esempio di questa categoria è utilizzando del silicio nella seguente reazione:



L'utilizzo del silicio si è dimostrato più efficace di un agente destabilizzante come l'alluminio, infatti presenta una capienza di 5 wt% e una entalpia di deidrogenazione di 36,4 kJ/mole. Tale valore di entalpia permette di avere una T(1bar) attorno ai 20 °C. Rimane però il fatto che la cinetica della reazione rimane bassa in quanto rilascia solamente 7,5 bar di idrogeno a 300 °C dopo 3,5 ore, quando in realtà la pressione di equilibrio dovrebbe essere superiore ai 1000 bar.

Il silicio si è dimostrato oltretutto un destabilizzante per l'idruro di litio. Un sistema con Li₄Si ha una capienza del 9 wt% però fino ad ora si è riusciti ad ottenere del Li_{2,35}Si con una capienza del 5 wt%.



L'entalpia di deidrogenazione è stata ridotta di 70 – 120 kJ/mole, tali riduzioni corrispondono a T(1bar) di 490 °C.

Lo sviluppo di sistemi di accumulo con multicomponenti può offrire grandi capienze che operano a temperature relativamente basse. Molti materiali presentano alte entalpie di deidrogenazione, però come si è visto siamo in grado di ridurle aggiungendo degli agenti destabilizzanti. Si registrano ancora bassi valori cinetici e tali materiali iniziano ad essere piuttosto pesanti per applicazioni di tipo mobile.

8.9 Applicazioni: stazionarie

Gli idruri metallici sono ottimi sistemi per l'accumulo quando gli spazi sono ridotti. Paragonati a sistemi ad alta pressione quelli a idruri metallici occupano solamente un terzo del volume. Oltretutto la loro pressione di cattura/rilascio è solamente tra 1 - 25 bar rispetto alle bombole con gas compresso a 200 bar.

Usando coppie di leghe con idruri metallici con variazioni di piani di pressione è possibile ottenere applicazioni termiche come refrigerazione e condizionamento dell'aria, pompe di calore, scambiatori di calore e sistemi di raccolta del calore solare. L'idrogeno ottenuto tramite idruri è per il 99,9% puro e quindi utilizzabile per più applicazioni.

I grandi sistemi di accumulo possono svolgere due funzioni in base alla richiesta del carico. Quando la richiesta è bassa si preferisce accumulare l'idrogeno perché i costi sono anche inferiori, mentre quando il carico è alto si preferisce usare l'idrogeno per produrre energia elettrica.

L'applicazione più semplice degli idruri metallici è la batteria. L'elettrodo negativo è formato da una lega di nichel e idruro di metallo (Ni-MH), che può essere attivato o caricato tramite l'idrogeno.

La figura 8.8 mostra una cisterna composita con fibre di carbonio, rivestimento di metallo e fibra di vetro per resistere a eventuali penetrazioni di corpi esterni. I 0,2 mm di acciaio inossidabile sono impermeabili all'idrogeno. L'idruro metallico è presente all'interno sotto forma di polvere. Le lastre tubulari, con spessori di 0,9 mm e una forma a U conficcati nella schiuma, hanno il compito di distribuire e raccogliere il fluido termovettore. L'idrogeno entra ed esce dal contenitore alanatico attraverso un foro situato dalla parte opposta rispetto all'entrata del fluido termovettore. L'idrogeno viene raccolto o distribuito attraverso quattro tubi all'interno del serbatoio. Questi tubi incorporano anche il filtro in metallo sinterizzato. Per adesso con un idruro metallico si è in grado di accumulare al massimo 3,5 wt% di idrogeno e tale quantità non è sufficiente per la locomozione perché anche aggravata dall'alto peso del serbatoio. Fino a quando non si raggiungerà un valore attorno a 6 wt% di idrogeno sarà difficile utilizzare gli idruri metallici per veicoli commerciali. Sono stati testati anche componenti come gli alanati al magnesio, ma si è visto che per liberare idrogeno necessitano alte temperature (~300 °C), che a sua volta necessita di sistemi per il riscaldamento e quindi un dispendio di energia.

A seconda dell'efficienza di combustione, è possibile ottenere una quantità di calore che si aggira attorno ai 120 – 142 kJ/g. Per avere un rilascio di 6 g di idrogeno da 100 g di idruro di magnesio, sono necessari 39,6 kJ per un riscaldamento da 25 °C a 300 °C (usando una capacità termica di 1,44 J/K dell'idruro) e 228 kJ sono richiesti dal calore endotermico per la decomposizione (usando 38 kJ/g di idrogeno). Quindi servono in totale 267,6 kJ che si ottengono bruciando 2,2 g di idrogeno. I rimanenti 3,8 g di idrogeno possono essere efficacemente usati dalle pile a combustibile per la guida, che dovrebbe cedere 452 kJ o 126Wh di energia.

Un motore elettrico da 1 kW, con rendimento del 50%, richiede 1,6 kg di polvere di idruro di metallo per poter funzionare per un ora. Questa quantità di polvere di idruro di magnesio può essere distribuita in 10 recipienti da 160 g ciascuno e presenterebbero un riscaldamento fino a una temperatura di 300 °C ogni 360 secondi.

I recipienti a idruro di metallo per accumulare idrogeno sono molto più simili a degli scambiatori di calore. Devono possedere dei rivestimenti termici o condotti di trasferimento del calore per raffreddare o scaldare il materiale. Durante la scarica, il calore generato per raffreddare la pila a combustibile o il motore è usato per fornire ulteriore calore. Questo calore servirà per liberare idrogeno e generando così una pressione che alimenterà la pila a combustibile. Per aumentare la velocità di rifornimento sono necessari alte pressioni e un raffreddamento immediato.

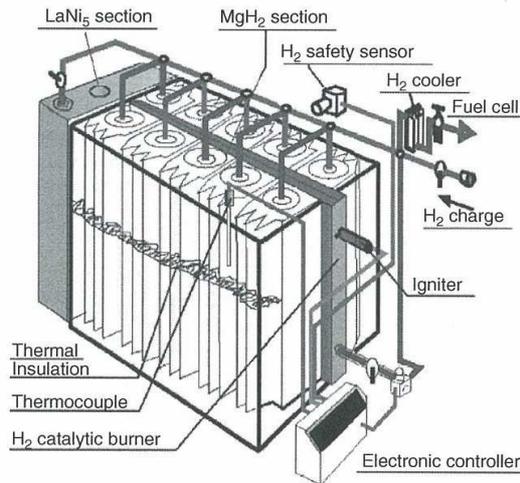


Figura 8.9 – Lo schema prototipo di un serbatoio a idruri metallici è il seguente

8.11 Sfide

La maggiore sfida nello sviluppo dell'idrogeno per la locomozione è data dallo sviluppo di tecnologie pratiche per il suo accumulo. Sfortunatamente nessuno dei sistemi attuali riesce a sopperire alle richieste del dipartimento dell'energia (DOE).

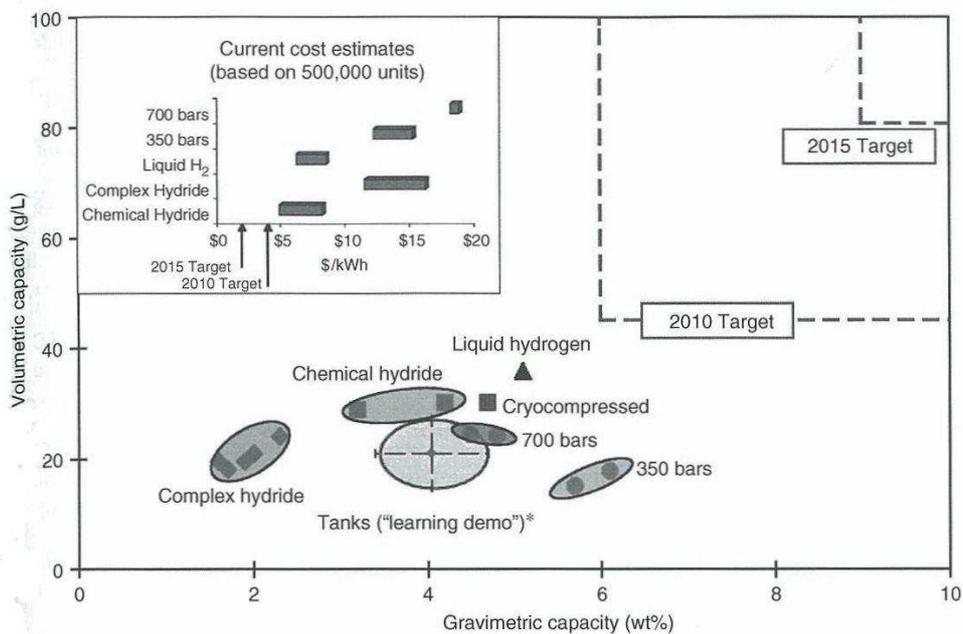


Figura 8.10 – Situazione degli idruri rispetto agli obiettivi DOE 2015

Di seguito sono elencate alcune barriere tecniche che si spera di superare grazie all'innovazione tecnologica in questo settore:

1. *Costi* Si cerca di arrivare a una riduzione dei prezzi dei materiali utilizzati durante lo stoccaggio e avere un abbassamento dei costi durante la produzione di grandi volumi. Il DOE ha stabilito che nel 2010 il costo dei sistemi di accumulo sarà di circa \$4/kWh (~\$133/kg H₂), che dovrebbe ridursi a \$2/kWh (~\$67/kg H₂) entro il 2015.
2. *Volume e peso* Materiali e componenti che permettano leggerezza e compattezza del serbatoio in modo da riuscire ad avere una percorrenza di 500 km con ad esempio automobili.
3. *Efficienza* L'energia richiesta per far entrare e uscire l'idrogeno dall'idruro metallico è un problema. Devono essere perciò fatti degli accorgimenti termici durante la carica e il rilascio dell'idrogeno in modo da incrementare l'efficienza.
4. *Durabilità* Materiali e componenti che permettano di avere almeno 1500 cicli di carica e scarica, possedere buone tolleranze nel caso ci siano delle impurità nel carburante.
5. *Tempo di rifornimento* Una necessità di creare sistemi in grado di essere ricaricati in meno di 3 min per 5 kg di idrogeno.

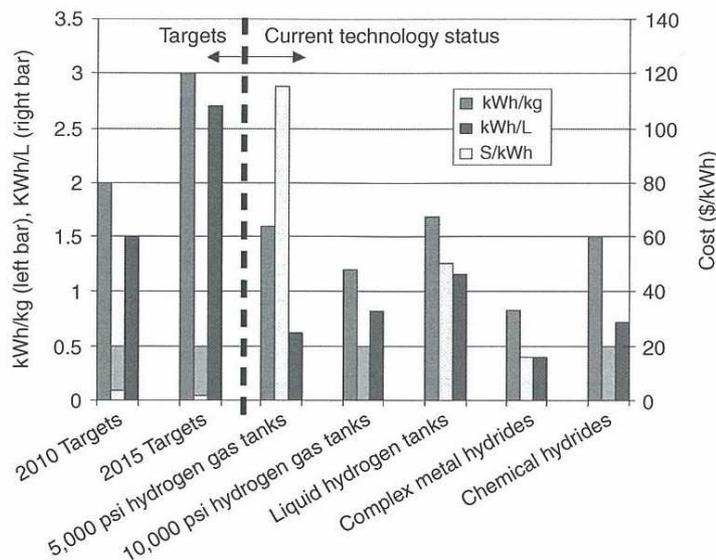


Figura 8.11 – Obiettivi DOE per sistemi su veicoli

Gli idruri metallici sono in grado di contenere più idrogeno rispetto ad altri sistemi solidi arrivando a valori di 12 wt%. Però hanno lo svantaggio di essere pesanti e richiedono grandi quantitativi di energia per rompere i legami ionici tra gli atomi di idrogeno. Per il momento si è arrivati a capienze di 1,8 wt% di idrogeno. Vediamo che gli idruri metallici presentano 60 kg/m³ di idrogeno mentre quello liquefatto 70 kg/m³ e attorno a 100 kg/m³ gli idrocarburi liquidi. Si vede anche la bassa densità volumetrica degli idruri di magnesio e alluminio, sebbene abbiano un alto rapporto idrogeno-peso. L'assorbimento di idrogeno è una reazione esotermica e la lenta rimozione del

calore durante il rifornimento diventa un fattore di controllo. Se il consumo di idrogeno è stimato attorno a 1,2 kg per una percorrenza di 100 km per un'autovettura, avremo nella seguente tabella i pesi e i volumi del serbatoio per percorrere 500 km.

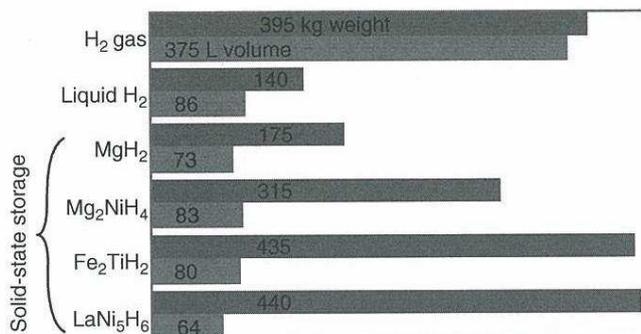


Figura 8.12 – Volumi e pesi per una percorrenza di 500 Km

Gli idruri metallici durante il processo tendono ad espandersi creando sforzi sulle leghe e sull'involucro del contenitore. A causa degli sforzi che si creano durante le reazioni degli idruri metallici, le leghe tendono a frammentarsi in parti più piccole causando spostamenti del materiale e creando grandi sforzi/tensioni interne. Questo comportamento può portare alla rottura del contenitore se non viene attentamente monitorato. Mentre se le particelle diventano troppo piccole ci sarà un trascinarsi dell'idruro nel flusso dell'idrogeno gassoso.

In alcuni contenitori le leghe sono posizionate tra le lamelle radiali di alluminio ottenendo così buone prestazioni. Possiedono camere a molla che sono in grado di ospitare fino a 0,6 m³/h di idrogeno. Per un sistema da 80 kg è possibile riempire e svuotare attorno a 20000 m³ di idrogeno in un'ora.

Per ottenere maggiori densità dell'idrogeno conviene unire metalli leggeri e reattivi come NaH, LiH e MgH₂. Però richiedono grandi quantità di energia in ingresso e alte temperature per rilasciare l'idrogeno. Il magnesio presenta un buon indice di accumulo, circa 7,6 wt%, però presenta una bassa velocità di assorbimento e rilascio dell'idrogeno. L'utilizzo di metalli amorfi permette di evitare di avere le limitazioni che si hanno se si adotta una classe di idruri.

L'assorbimento dell'idrogeno nei materiali grezzi (dimensioni >1 μm) è lento e il rifornimento richiede ore. Al contrario l'uso di nanocristalli (dimensioni ~10 nm) preparati tramite fresatura, sono in grado di assorbire l'idrogeno molto più velocemente fino al massimo della capienza. Aggiungere catalizzatori permette di far avvenire l'assorbimento a temperatura ambiente mentre al rilascio sarà necessario arrivare a 200 °C, il tutto a pressione atmosferica.

I miglioramenti termodinamici, cinetici e nella capacità di stoccaggio non sono sufficienti per l'uso pratico. Esistono altri problemi che devono essere risolti. Il primo tratta di raggiungere un piano di pressione per permettere l'assorbimento o rilascio dell'idrogeno in grandi quantità e deve avere un valore il più vicino possibile alla pressione atmosferica in modo da usare contenitori più leggeri. Le migliori caratteristiche di lavoro della pressione e della temperatura si aggirano attorno ai 0,1 – 1 MPa e 25 – 120 °C.

Vediamo che per uso automobilistico su larga scala saranno richiesti un serbatoio da 50 kg per poter avere a disposizione 5 kg di idrogeno (avendo scelto 10wt%). Su 500 milioni di automobili presenti al mondo, saranno usati 25 milioni di tonnellate di materiale per l'accumulo. Questo scenario necessita un'analisi dei costi e dell'efficienza da adottare per una produzione su larga scala.

8.12 Considerazioni finali

Lo sviluppo di sistemi di accumulo per l'idrogeno su automobili è una delle maggiori preoccupazioni per la creazione di un'economia basata sull'idrogeno. Gli aspetti più richiesti da sistemi di accumulo per l'idrogeno sono: alta capacità di stoccaggio, bassa entalpia di idrogenazione/deidrogenazione, reversibilità e bassa temperatura di rilascio. Però questi requisiti sono molto difficili da ottenere simultaneamente a causa dei vincoli termodinamici e cinemati.

Rispetto ad altri idruri metallici, quelli a base di magnesio e gli alanati di sodio sono i più interessanti a causa della loro alta capacità di stoccaggio, rispettivamente 7,6 wt% e 5,5 wt%.

Gli idruri metallici presentano una maggiore densità di idrogeno accumulato ($6,5 \text{ H}_{\text{atomi}}/\text{cm}^3$ per MgH_2) rispetto a quello gassoso ($0,99 \text{ H}_{\text{atomi}}/\text{cm}^3$) oppure quello liquido ($4,2 \text{ H}_{\text{atomi}}/\text{cm}^3$).

Se i sistemi a idruri metallici vengono paragonati con metodi ad alta pressione, vediamo che il volume occupato dagli idruri risulta nettamente minore, però viene riscontrato un maggiore peso. Bisogna aspettare di scoprire materiali più leggeri per poter vedere gli idruri utilizzati nel settore automobilistico. Il problema del peso non è dato solamente dal materiale utilizzato, ma anche dalla presenza di sistemi di controllo termico che devono continuamente monitorare le reazioni di assorbimento e svuotamento dell'idrogeno. Proprietà come pressione, temperatura e velocità di reazione sono state migliorate adottando catalizzatori e utilizzando nanostrutture.

9. ACCUMULO TRAMITE SISTEMI A BASE DI CARBONIO

La grande varietà di strutture a base di carbonio dipendono essenzialmente dall'ibridazione dell'orbitale sp^2 parzialmente riempito. L'atomo di carbonio è in grado di creare legami covalenti con altri tre, cinque o sette atomi di carbonio in modo da creare facce pentagonali o eptagonali. Queste facce permettono l'esistenza di carboni attivi, grafite, diamanti, nanotubi di carbonio a singolo strato (single-walled carbon nanotubes o SWNT) e quelli a multi strato (multiwalled carbon nanotubes o MWNT).

9.1 Carboni attivi

I carboni attivi sono materiali di basso costo e disponibili a livello industriale con un diametro dei pori <1 nm e può avere una superficie di 3000 m^2/g . Questi materiali sono composti da carbonio amorfo contenente piccoli cristalli di grafite con qualche nano-porosità e a volte anche meso- o macro-porosità. I carboni attivi sono materiali con un alto contenuto di carbonio che verrà sottoposto ad una distillazione a secco seguita da un trattamento termico o chimico per ampliare l'ampiezza dei pori. Nel processo termico si arriva a temperature di $700 - 1000$ $^{\circ}C$ (in presenza di gas ossidanti) mentre nei processi chimici si arriva a $500 - 800$ $^{\circ}C$.

L'area all'interno dei carboni attivi si relaziona bene con la quantità di idrogeno assorbita e risulta bassa a temperatura ambiente e pressioni moderate. Infatti l'adsorbimento è inferiore a 1 wt% a 100 bar e 298 K, malgrado i 2800 m^2/g di superficie. Oltre all'azione dei carbonati attivi, l'adsorbimento dell'idrogeno avviene anche tramite interazioni fisiche sulla superficie e altre iterazioni. Però tali processi tendono ad operare nella maggior parte dei casi attraverso un chemio-adsorbimento e non sono utili a migliorare la reversibilità dell'accumulo di idrogeno.

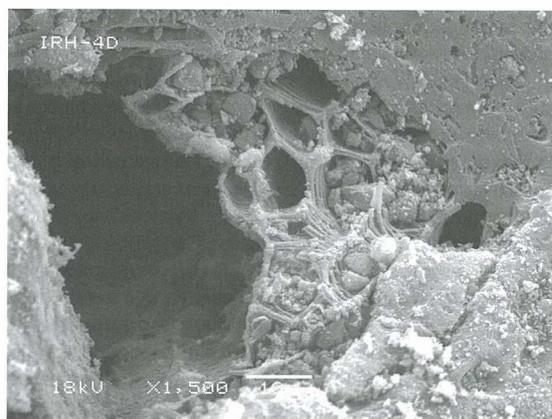


Figura 9.1 – Immagine di una superficie a carbonati attivi con un area specifica superficiale di 2000 m^2/g

9.2 Grafite

La grafite si trova in natura, però può essere prodotta dalla lavorazione del carbone a temperature di 2200 °C.

A parte l'alto valore di polarizzazione, la grafite presenta un basso potenziale di immagazzinamento di idrogeno perché possiede una bassa distanza intercalare e una bassa area specifica superficiale. E' comunque possibile incrementare l'area specifica superficiale tramite la fresatura a sfera per una durata di 80 ore con valori di pressione dell'idrogeno attorno ai 10bar, la nanostruttura di grafite conterrà 0,95 atomi di idrogeno per ogni atomo di carbonio, oppure 7,4 wt% di cui l'80% sarebbe desorbito a temperature superiori ai 300 °C. In oltre le intercalazioni di idrogeno nella grafite a temperatura ambiente e pressioni moderate può essere ottenuto aumentando leggermente gli spazi intercalari.

9.3 Nanotubi al carbonio e grafite

Sono numerosi i sistemi studiati a base di nanotubi di carbonio per ottenere una densità di accumulo maggiore. Le nanofibre al carbonio (CNF) presentano dei valori di idrogeno accumulato che oscillano tra un po' meno dell' 1 wt% fino a qualche decina di percentuale in peso a temperature e pressioni ambiente. I CNF si ottengono facendo reagire dei catalizzatori a base di nichel o ferro ad alte temperature assieme ad un miscuglio di gas che contengono carbonio e idrogeno, oppure da idrocarburi.

In base al tipo di catalizzatore utilizzato, al differente rapporto idrocarburo/idrogeno della miscela e alle differenti condizioni di reazione è possibile ottenere CNF che presentano: morfologia, composizione cristallina e forma differenti. Le fibre possono raggiungere lunghezze di 5 - 100 µm e diametri che oscillano tra 5-100 nm. L'area specifica superficiale di questi cristalli ordinati si aggirano normalmente attorno a 100 e 300 m²/g, però a volte si può arrivare a 700 m²/g.

Le nanofibre di grafite (GNF) sono composte da pile di lastre o coni di grafene le cui dimensioni si aggirano attorno 10 - 100 µm di lunghezza, con sezioni di 10 - 500 nm e spazi intercalari pari a 0,337 nm. Le GNF prodotte dal processo di pirolisi del C₂H₂ su Fe:Ni:Cu = 85:10:5 assorbono il 6,5 wt% di idrogeno, se si utilizza il C₆H₆ o CH₄ come materiale di base si producono 4 - 5,7 wt% H₂. Se le GNF presentano una struttura laminare parallela allora avremo valori di assorbimento tra il 10 e il 13 wt% di idrogeno. In recenti studi è stato possibile ottenere le GFN dalla decomposizione del C₂H₄:H₂ = 1:4 di gas a 873 K usando NiCu come catalizzatore. La struttura delle nanofibre presenta

numerosi bordi e quindi una maggiore superficie di assorbimento, oltretutto anche la distanza interscalare ha un importante ruolo nel processo di accumulo.

Nei CNF la capienza di stoccaggio dell'idrogeno dipende molto: dalla struttura, dai difetti di struttura, dai trattamenti precedenti, dalla purezza, dalla geometria (lunghezza, diametro e dalla superficie), dal modo di unire assieme più tubi a forma di corda, pressione di accumulo, temperatura,...

Se prendiamo una configurazione con 4,26 Å di spaziatura tra le strutture vicine avremo una bassa densità di stoccaggio. Se si riduce fino a 3,51 Å si ottiene un incremento dei valori di densità, un incremento dovuto alle alte pressioni e se vengono posizionati cinque mono-strati tra due lastre di grafite. Di conseguenza per avere una densità di stoccaggio pari al 60 wt% di idrogeno, dovremmo avere una vicinanza tra uno dei cinque mono-strati pari a 0,98 Å.

Temperature (K)	Interlayer Distance (Å)	Hydrogen Storage (wt%)
77	6	3
	9	7.5
	12	9
	20	12.5
298	6	0.8
	9	1.4
	12	1.6
	20	2.4
77	7	4
	10	7
200	7	2.4
	10	2.6
300	7	1.2
	10	1.2

Figura 9.2 – Stoccaggio con nanofibre di grafite

Il valore assoluto del livello di rilascio dell'idrogeno, con nanofibre di grafite, è tipicamente inferiore a 0,08 wt%.

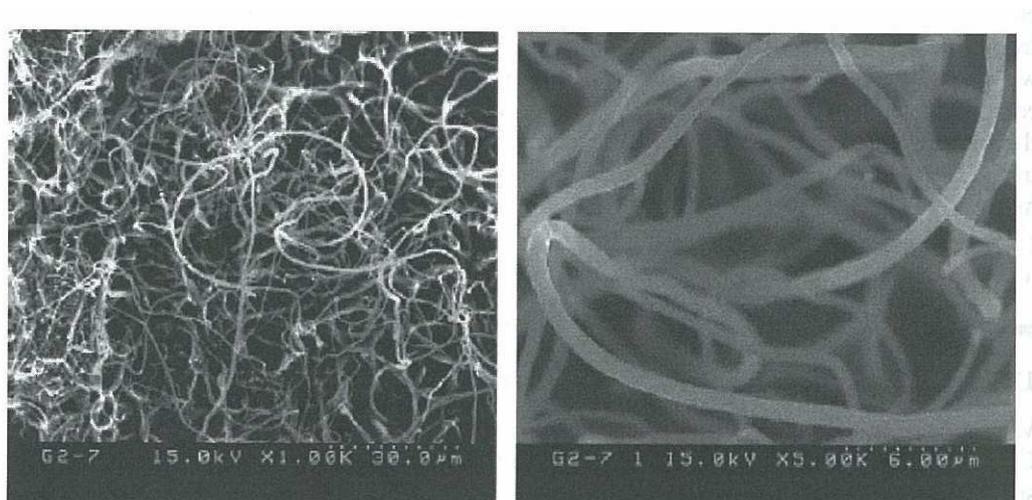


Figura 9.3 – Nanofibre di grafite

9.4 Nanotubi di carbonio a multibarriera (MWNT)

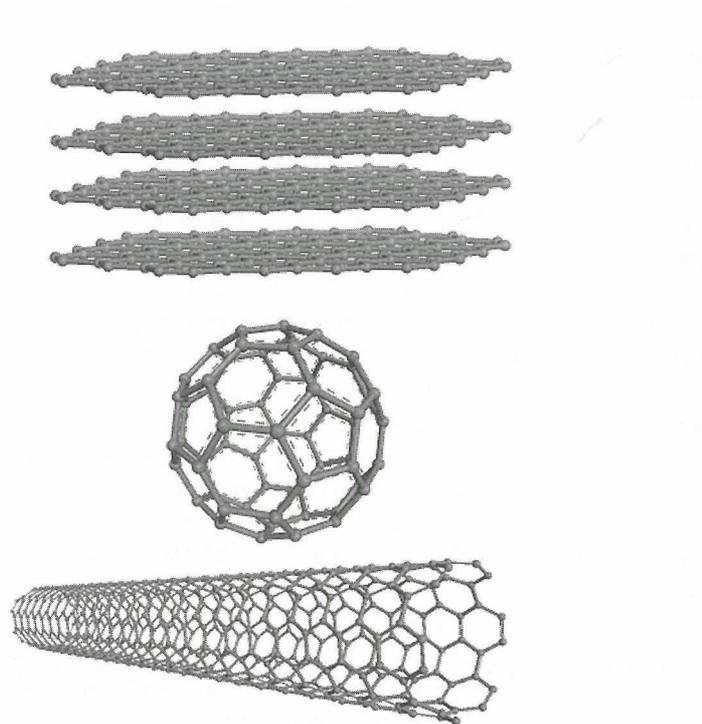


Figura 9.4 – Dall'alto al basso vediamo strati di grafene, strutture a C_{60} e SWNT

I nanotubi di carbonio (CNT) sono formati da strati di grafite attorcigliati, con un diametro interno di partenza di 0,7 nm fino ad arrivare a qualche nanometro e con una lunghezza di 10 - 100 μm . Solitamente i CNT sono solitamente chiusi alle estremità da due semisfere semiriempite. I tubi formati da un singolo strato sono chiamati SWNT, mentre quelli a strati concentrici sono chiamati MWNT

Il diametro di un SWNT varia tra i 0,7 e i 3 nm, mentre i MWNT hanno tipicamente diametri di 30-50 nm.

Gli MWNT consistono in strati raggruppati di cilindri concentrici di grafite con un foro al centro. Lo spazio tra i due cilindri è simile agli spazi interplanari della grafite, con involucri che variano da 2 a 50. Gli MWNT hanno diametri interni ed esterni che sono tipicamente 2 - 10 nm e 15 - 30nm, possiedono generalmente una lunghezza tra i 5 e i 100 micron. Gruppi più grandi di MWNT possiedono diametri fino a 200 μm e lunghi tubi da 2 mm ciascuno.

Gli MWNT possono essere prodotti dalla vaporizzazione del carbonio tramite arco elettrico, attraverso la pirolisi del benzene o per mezzo della decomposizione dell'acetilene con catalizzatori metallici. Sono state riscontrate grandi capacità di accumulo dell'idrogeno da parte di MWNT dopati con metalli alcalini creati dalla decomposizione catalitica del CH_4 . Le barriere dei nanotubi ottenute tramite questo processo hanno forma conica e per questo motivo questi nanotubi sono stati classificati per un certo periodo come nanofibre di grafite. L'assorbimento chimico degli atomi di idrogeno è favorito tra le barriere dei tubi dove la capacità di accumulo è indipendente dal diametro

e viene stimato che si aggira attorno a 7,7 wt%. L'intercalazione dei metalli alcalini incrementa lo spaziamento tra gli strati di grafite, facilitandone la diffusione nel materiale. Ad esempio gli MWNT sono stati incorporati con Li e K attraverso reazioni tra stati solidi con carbonati di metallo o nitrati. Con questa tecnica, utilizzando il litio come dopante, sono stati raggiunti valori alti di accumulo (~20 wt%) con temperatura di 653 K. Mentre utilizzando il potassio come dopante a temperatura ambiente si sono raggiunti livelli poco più bassi (~14 wt%). Sfortunatamente i nanotubi dopati con K vanno in autocombustione se a contatto con aria.

Quando i MWNT con dopante al Li vengono esposti all'idrogeno umido (wet hydrogen) si ottiene un incremento di 12 wt% mentre con quello secco solo del 2,5 wt%. Mentre se dei nanotubi con dopante al potassio sono esposti a idrogeno secco si avrà solo un incremento del 1,8 wt%.

9.5 Nanotubi di carbonio a singola barriera

I nanotubi di carbonio a singola barriera (SWNT) possiedono una geometria degli atomi di carbonio alquanto particolare che conferisce proprietà uniche, come ad esempio il diametro e la chiralità hanno un'influenza sull'assorbimento dell'idrogeno. La distribuzione dei pori nei SWNT li pone come ottimi candidati per l'assorbimento dell'idrogeno, in oltre la loro geometria cilindrica li rende ancora più interessanti.

Basandoci sulla minimizzazione dell'energia di una molecola di idrogeno localizzata al centro di un SWNT con diametro interno di 6,4 Å. Se però abbiamo un raggio troppo piccolo del SWNT avremo un comportamento repulsivo all'interno del nanotubo.

I SWNT possono essere ottenuti facendo l'evaporazione dei catalizzatori al cobalto assieme a della grafite in una fornace ad arco elettrico. Le fibre solitamente consistono di 7 - 14 fibre di SWNT con un diametro tra i 10 e i 15 Å. In aggiunta va detto che i SWNT sono prodotti con un rendimento maggiore se si usa la tecnica di vaporizzazione a laser.

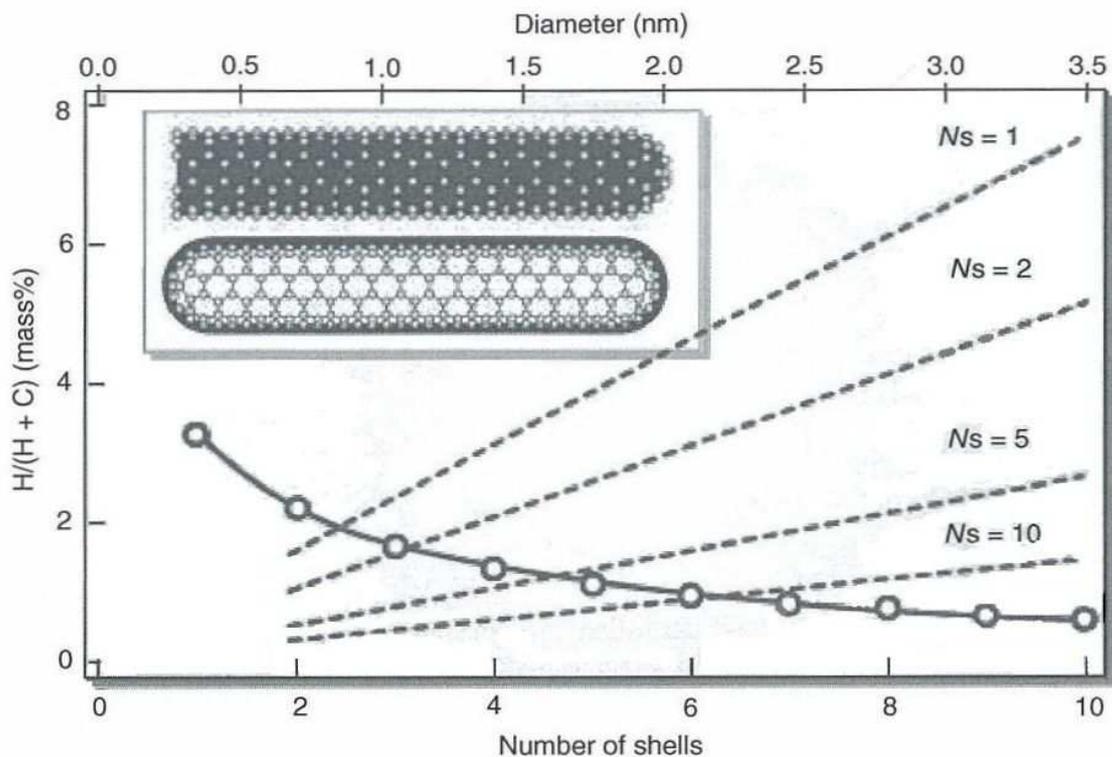


Figura 9.5 – Quantità di idrogeno catturato sulla superficie e all'interno delle cavità

La massa assorbita nelle cavità è proporzionale al diametro dei tubi ed è superiore nei SWNT rispetto nanotubi di carbonio. Oltretutto la percentuale in peso dell'idrogeno assorbito nella cavità del tubo incrementa con il suo diametro a causa del processo di condensazione dell'idrogeno.

La capacità di raccolta varia linearmente con il diametro del tubo sebbene il suo volume aumenti al crescere del quadrato del raggio.

Con temperatura e pressione ambiente le analisi dimostrano che gli SWNT adsorbono una quantità inferiore all'1 wt% e le loro isoterme di adsorbimento in eccesso sono lineari. Mentre in condizioni criogeniche (77 K e 1atm) sono stati rilevati valori di adsorbimento attorno a 2,5 wt%. Un aumento dei valori di pressione consiste in un aumento della quantità adsorbita, infatti a 77 K e con una pressione di 2 bar avremo 6 wt%, mentre per avere un 8 wt% dobbiamo arrivare a pressioni attorno ai 40 bar con temperatura di 80 K.

I valori di entalpia di adsorbimento sono attorno al 4,3 - 4,5 kJ/mole, tipici dei materiali a base di carbonio. Trattamenti termici sottovuoto e alte temperature premettono di incrementare le proprietà di adsorbimento dei SWNT aprendone i siti e aumentando la superficie specifica di assorbimento delle molecole di idrogeno. Anche trattamenti di tipo chimico assieme a quello termico sono in grado di modificare le proprietà degli SWNT, in particolare cambiano la superficie e i parametri

della struttura. A 77 K e 1bar, il massimo eccesso di densità adsorbita è di 4,6 wt% dopo un trattamento con acido fluoridrico a temperature di 600 °C.

Una stima dell'energia massima di legame delle molecole adsorbite nei pori cilindrici può essere fatta tramite il potenziale. Solitamente questo potenziale intermolecolare si calcola tramite la legge di Lennard-Jones. Con ϵ si indica la buca di potenziale, mentre con σ viene indicata la distanza dal centro del tubo. Perciò il valore del potenziale nella parte centrale del tubo si trova ponendo la distanza normalizzata r^* pari a zero nella seguente equazione:

$$V(x=0,R) = 3\pi^2\theta\epsilon\sigma^2 [21/32(\sigma/R)^{10} - (\sigma/R)^4] \quad \theta = \text{densità di superficie}$$

riducendo questa espressione otteniamo una buona profondità della buca del potenziale al centro del nanotubo quando il raggio è pari a:

$$R_0 = (210/128)^{1/6}\sigma = 1,086\sigma$$

oppure $R_0 = 3,43\text{Å}$ per l'idrogeno. La corrispondente buca di potenziale è:

$$V_0 = V(x=0,R) = -12,77\theta\epsilon$$

che ci mostra la quantità di energia dell'adsorbimento del sito primario di adsorbimento del SWNT. Per l'idrogeno in questa espressione si ottiene un valore di 12,5 kJ/mole.

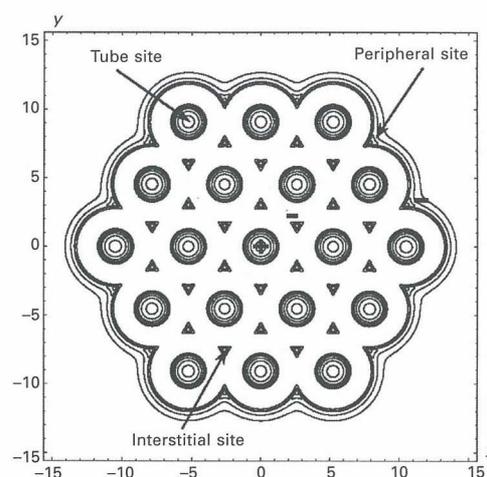


Figura 9.6 – Siti di adsorbimento

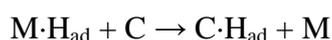
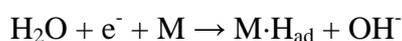
Attraverso l'ablazione laser di CO₂ e attraverso la lavorazione della grafite a temperatura ambiente senza l'utilizzo di alcun tipo di metallo è possibile creare un nuovo tipo di particella al carbonio.

Ogni singola particella è stata prodotta dall'aggregazione di tante guaine a forma di corno al carbonio a singola barriera, denominandola SWNH. Questo nuovo materiale è simile al SWNT ad alta purezza (>95%) senza alcun tipo di catalizzatore. Si pensava che l'SWNH fosse un candidato ideale per gli studi relativi all'accumulo di idrogeno, perché così com'è preparato non ha spazio tra i corni di dimensione nanometrica, l'idrogeno può essere assorbito solo all'esterno dei nanopori, portando a un basso valore di cattura dell'elemento leggero. Però i pori tra le particelle si aprono tramite l'ossidazione prima del trattamento e quindi l'idrogeno può essere assorbito nei nanopori interni. Un'ossidazione a 623 K raddoppia la superficie specifica di azione che comporta un incremento del processo di adsorbimento.

9.6 Metalli ibridi

I nanotubi di carbonio possono essere adottati in combinazione con altri sistemi per l'accumulo di idrogeno utilizzando gli effetti sinergici che stanno alla base dei cambiamenti del cristallino e della struttura elettronica. Ad esempio i MOF sono nanostrutture di metalli di transizioni che sono collegate attraverso legami al carbonio, recentemente sono stati inseriti come una delle possibili tecniche per l'accumulo di idrogeno. Il maggiore interesse in questi materiali sta nella grande superficie di azione che possono avere (1000 – 6000 m²/g) e al fatto di poter essere utilizzati per diverse applicazioni se si variano i legamenti, metalli di transizione e se vengono dopati con metalli diversi.

Le leghe di titanio in combinazione con degli SWNT possono portare i livelli di idrogeno attorno a 2 – 8 wt% al posto dei normali 2,5 wt%. È possibile affermare che i metalli funzionano da catalizzatori e incentivano la formazione di idruri (H_{ad}) tramite uno spillover dalla superficie del metallo a quella del carbonio come descritto in seguito:



La maggior parte dell'idrogeno estratto dalle nanostrutture al carbonio e dai MOF è dovuto ad un assorbimento fisico. L'incremento della temperatura per l'assorbimento fisico comporterà una scelta di nanostrutture con caratteristiche superiori ai MOF e quelle al carbonio. Usando certi materiali dopanti su nanostrutture di carbonio potrebbero portare a legami non-dissociativi delle molecole di idrogeno e permettere di essere utilizzate come sistemi di accumulo reversibili con

capacità di assorbimento incrementate. A basse pressioni la densità di assorbimento di idrogeno è aumentata con la densità delle nanostrutture di carbonio, perché presentano pori più stretti e superfici di iterazione maggiori a causa di eventuali sovrapposizioni.

I risultati dimostrano che il comportamento ad alte pressioni è invertito quando si considera la densità volumetrica di assorbimento. La correlazione lineare tra la densità di assorbimento e la superficie specifica è stata osservata per questo tipo di strutture a 35 bar e 77 K.

Per l'assorbimento fisico dell'idrogeno questi risultati confermano che massimizzare la superficie specifica di assorbimento sembra una buona strategia per materiali adibiti all'accumulo di idrogeno quando le considerazioni volumetriche non sono critiche. Per i MOF e in simulazioni di assorbimento dell'idrogeno su nanostrutture al carbonio, è stato osservato che la regione a bassa pressione delle isoterme di adsorbimento dipendono dalle iterazione tra adsorbitore-adsorbente, che porta ad un inversione di tendenza rispetto alle regioni ad alta pressione. E' stato dimostrato che a temperatura ambiente è stato ottenuto dell'idrogeno reversibile attorno a valori <1 wt%. Mentre a 77 K si hanno valori tra il 2 e il 7,3 wt% con pressioni tra i 50 e gli 80 bar. Tipicamente le strutture consistono di molecole organiche spaziatrici e sono legate in una struttura tridimensionale assieme a un metallo che fissa la direzione spaziale. Le molecole spaziatrici contengono degli anelli aromatici che permettono la formazione di una struttura rigida. I MOF presentano una superficie interna molto larga, pertanto tramite modifiche chimiche può essere modificata la forza interna di adsorbimento, questo aspetto potrebbe portare a un ottimo sistema di accumulo. Fino ad ora la densità di accumulo dell'idrogeno si è limitata a 6 - 7,5 wt% a temperature di 77 K e pressioni attorno ai 30 - 40 bar per sistemi MOF e nanostrutture al carbonio. Studi su carbonati attivi riguardo al riempimento di micropori hanno mostrato che a temperature di 77 K la densità dell'idrogeno si avvicina a quella allo stato liquido. Ulteriori miglioramenti del sistema dovrebbero portare valori di densità superiori a quello dello stato liquido dell'idrogeno.

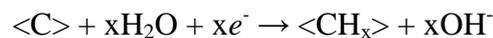
Incrementare la temperatura di lavoro per l'assorbimento fisico richiederà uno sviluppo maggiore dei MOF e delle nanostrutture di carbonio adottando eventualmente dei metalli dopanti che possono comportare una non dissociazione dei legami delle molecole di idrogeno e la capacità di essere utilizzati per sistemi di accumulo reversibile. L'entalpia di adsorbimento è maggiore nei SWNT e minore nei MOF e comportando maggiori iterazioni adsorbitore-adsorbente. Con una maggiore copertura entrambi i valori convergono a valori inferiori a 5 kJ/mole che consiste nell'assorbimento fisico.

Trattamenti di spillover sono stati proposti come meccanismi di miglioramento della densità di accumulo delle nanostrutture a base di carbonio e quelle MOF. L'utilizzo di dopanti su nanomateriali al carbonio permette un incremento della quantità di idrogeno accumulato. Questo

approccio si basa sull'uso di un catalizzatore metallico per dissociare le molecole di idrogeno, affidandosi alla diffusione della superficie su un ponte nel quale vengono accumulati in un recettore gli atomi di idrogeno. Un incremento di un fattore 2,9 per i carbonati attivi e di un 1,6 per i SWNT a una temperatura di 298 K con pressione di 1 bar usando un catalizzatore al carbonio-palladio. Il Pd è in grado di catturare l'idrogeno in grosse quantità o reagire chimicamente per formare idruri con bassa stabilità che possono migliorare la capacità intrinseca di assorbimento del supporto al carbonio tramite spillover. Per carbonio grezzo è stato notato un assorbimento di idrogeno utilizzando del palladio arricchito a temperatura e pressione ambiente attorno al 0,5 wt%, che sarebbe dieci volte più alto se non fosse stato usato il palladio arricchito.

9.7 Depositi elettrochimici di idrogeno

In analogia agli idruri di metallo è stata proposta una tecnologia in cui il carbonio viene usato per assorbire idrogeno che viene prodotto in sito dall'elettrolisi dell'acqua. Il carbonio viene usato come un elettrodo polarizzato negativamente. Il processo è particolarmente interessante dal punto di vista dell'efficienza in quanto l'idrogeno viene subito accumulato nel carbonio dopo l'elettrolisi dell'acqua grazie all'attrazione che esercita il polo negativo. La carica/scarica del fenomeno può essere rappresentata come segue:



Dove il $\langle CH_x \rangle$ sta a indicare l'idrogeno inserito durante il processo di carica e di ossidazione durante la scarica. Considerando l'alta isteresi che si crea tra l'assorbimento e il rilascio (processo di riduzione ed ossidazione), si presume che l'idrogeno in seguito dell'assorbimento si diffonde in grandi quantità nel carbonio occupando siti ad alto contenuto energetico. La capacità di accumulo dipende dall'elettrolita, dal tipo di carbonio e dalle condizioni di carica e scarica. Siccome la reazione di carica procede normalmente tramite l'adsorbimento di atomi, l'idrogeno può anche essere legato atomicamente assieme al carbonio senza dover superare la barriera di dissociazione. Se sugli elettrodi di carbonio vengono usati materiali conduttori come oro, nichel, rame o palladio è possibile incrementare le proprietà elettriche dei nanotubi al carbonio. Il processo elettrochimico generalmente permette un accumulo tra il 0,3 e il 3 wt%; sono stati riscontrati anche valori fino a 7,7 wt%.

9.8 Sfide tecniche

Le capacità di accumulo dei vari metodi che utilizzano il carbonio sono al momento relativamente bassi.

Uno sviluppo efficiente per i sistemi di accumulo dell'idrogeno che usano materiali con carbonio richiedono: (a) una comprensione dei meccanismi di adsorbimento dell'idrogeno in modo da incrementare l'energia di adsorbimento tra 20 e 40 kJ/mole; (b) trovare un metodo appropriato per la fabbricazione di materiali che presentano un alta densità; (c) creare spazi in modo da ottenere un alta densità volumetrica.

Esiste una necessità di trovare sistemi che permettano perdite il più piccole possibili quando il serbatoio viene rifornito dall'utente e cercare di ridurre le perdite da parte dell'involucro del serbatoio. Bisogna anche tener conto del fatto che il sistema ha bisogno di alcuni istanti in cui deve essere lasciato "respirare" durante il processo di riempimento e svuotamento.

I processi di accumulo non sono ancora chiariti del tutto per i materiali al carbonio. Un adsorbimento fisico dell'idrogeno in materiali come SWNT, MWNT, carbonati attivi e altri componenti che utilizzano gli atomi di carbonio riscontra un aumento delle loro capacità di stoccaggio quando si va ad aumentare la superficie specifica attiva e il volume dei micropori. Un alto diametro dei micropori, in teoria attorno ai 0,7 nm, permette l'adsorbimento di due strati di idrogeno. E' stata vista una relazione lineare tra l'aumento di idrogeno e la superficie specifica di azione per ogni campione esaminato inclusi i carbonati attivi e i nanotubi al carbonio che presenta $1,91 \times 10^{-3}$ wt%/m²g a 77 K, rispetto al valore teorico di $2,28 \times 10^{-3}$ wt%/m²g, che è un limite superiore per l'idrogeno che viene adsorbito in uno strato con una densità pari allo stato liquido. La capienza di accumulo dei materiali con carbonio è proporzionale al volume dei micropori sia a 77 che a 303 K. Viene constatato che con valori maggiori dei volumi dei micro pori e anche maggiori superfici specifiche di azione, i materiali al carbonio possono diventare dei buoni sistemi per l'accumulo dell'idrogeno.

Alcune soluzioni per l'accumulo propongono due siti nei materiali al carbonio. Innanzitutto l'idrogeno viene adsorbito dalla superficie del materiale, poi in secondo luogo le molecole di idrogeno si spostano tra gli strati di carbonio. A questo punto la somma dei due tipi ci dà il valore dell'adsorbimento totale. Il primo tipo di deposito è stato calcolato in base all'area di azione e il secondo tipo in base ai campioni di grafite. La superficie specifica di azione ha il ruolo principale e forma la maggior parte del sito di accumulo. Il primo tipo di adsorbimento presenta gli stessi parametri anche se con diversa morfologia, se hanno le stesse iterazioni tra idrogeno e carbonio sono le stesse. Il secondo tipo di accumulo non è affetto dalla morfologia. Perciò l'accumulo dell'idrogeno è determinato dallo stato della superficie del materiale. Analisi fatte

sull'adsorbimento degli atomi di idrogeno su di strati di grafite hanno rilevato che sono richiesti notevoli sottostrati di ricostruzione per un chemio-assorbimento di idrogeno, con il raggrinzimento teorico del carbonio fuori dal precedente foglio piatto di grafite. L'inserzione di gruppi di ossigeno funzionali causa una diminuzione nell'adsorbimento dell'idrogeno e l'effetto è più evidente in pori stretti. L'idrogeno assorbito ammonta a 4,4 wt% per materiali con carbonio puro, mentre per materiali ossigenati adibiti all'adsorbimento si arriva ad un valore di 3,3 wt%. Studi più accurati hanno mostrato che all'ingresso dei pori, le molecole di idrogeno sono organizzate in strati paralleli ai pannelli solidi e seguono la distribuzione del piano. In pori più piccoli (5,5 Å) le molecole di idrogeno si orientano parallelamente alla parete della fessura, mentre in superfici più larghe si distribuiscono in maniera parallela rispetto alla superficie. Dopo di che l'adsorbimento prosegue a creare più strati di molecole adsorbite delle dimensioni dei pori. Durante il processo di formazione degli strati la distanza tra atomi di idrogeno gradualmente cresce con le dimensioni dei pori, a causa dell'incremento dello spazio all'interno dei pori. Le molecole di idrogeno si trovano in uno stato di compressione all'interno di pori di un solido e la densità di idrogeno è più alta di 0,071 g/cm³ rispetto a quella dello stato liquido.

Lo studio dell'iterazione dell'idrogeno con superfici di adsorbimento al carbonio permetterà una migliore scelta dei materiali per lo stoccaggio. Un incremento della superficie specifica di azione e l'espansione degli strati interni di grafite sono possibili tramite i seguenti interventi:

- I. Allargamento della distanza tra gli strati di grafite e quelli intercalari di materiali come metalli alcalinici e alogenuri metallici;
- II. La produzione di nanofibre di grafite che sono uno sviluppo dei piani di grafite messi in parallelo, perpendicolari o con una certa angolazione rispetto all'asse delle fibre. I maggiori bordi dei piani permettono di avere maggiori superfici di iterazione per l'adsorbimento;
- III. Produrre nanotubi di grafite, che possono essere rappresentati come strati arrotolati di grafite, con un miglioramento dei siti di adsorbimento tra gli strati di semi grafite e tra gli spazi interstiziali, entrambi all'interno e all'esterno del tubo;
- IV. Grafite fresata a sfera porta ad un notevole incremento della superficie specifica di azione riducendo le dimensioni delle particelle fondamentali;
- V. Producendo schiume di carbonio tramite un inusuale struttura basata su segmenti interconnessi di grafite. Oltretutto le nanoparticelle di metallo possono essere con relativa facilità costretti a catalizzare per creare strutture di grafite.

Grandi velocità di adsorbimento/desorbimento e relativamente basse entalpie (<10 kJ/mole) si riscontrano durante i processi di assorbimento dell'idrogeno da parte di molti materiali porosi,

questo ci dice che l'assorbimento fisico su materiali porosi è migliore se si desiderano tempistiche di rifornimento più brevi.

I pori più stretti sono quelli che danno il maggior contributo alla capacità di assorbire idrogeno nel sistema, mentre i pori più grandi aumentano solo il volume totale però danno un piccolo contributo alla capacità

Risulta difficile dire quale sarà l'incremento di pressione per aumentare la capacità di assorbimento ad una temperatura ambiente rispetto ai livelli che si ottengono solitamente a una temperatura di 77 K. La capacità di assorbimento può essere aumentata se si curva la superficie del carbonio. Nei materiali microporosi che hanno capillarità con larghezze non superiori a qualche diametro molecolare, il potenziale dei campi delle pareti opposte si sovrappone così che la forza di attrazione agente sulle molecole di idrogeno è maggiore che su una superficie aperta. Mentre a temperature inferiori, nei tubi, può essere adsorbito più idrogeno rispetto a una superficie piana, però il rateo diminuisce fortemente con l'aumento della temperatura, da 55 a 50 K e da 11 a 77 K.

Nei CNT si è visto che possono essere aumentate le capacità di accumulo grazie alla capillarità, in quanto gli strati di idrogeno possono depositarsi nei tubi all'interno delle piastre di cristallo. L'idrogeno sottoforma di gas si restringerà per effetto delle forze capillari da un valore di 2,6 Å a un valore di 1,28 Å. L'idea quindi è quella di utilizzare le forze capillari a temperatura ambiente in modo da ottenere una capacità di accumulo equivalente a quella che si ottiene quando si riempiono dei CNT con idrogeno liquido. Avremo per questo motivo dell'idrogeno ad uno stato semiliquido senza bisogno di refrigerazione.

9.9 In conclusione

Il problema maggiore per un uso di stoccaggio è riuscire a montarli sui veicoli. A parte le grandi superfici, specialmente per le nanostrutture di carbonio, la capienza si aggira attorno a valori minori di 3 wt%. I materiali carboniosi hanno alte velocità di assorbimento/rilascio che sono richieste per applicazioni pratiche. Molti materiali sono economici e leggeri, però i nanotubi sono estremamente costosi. Gli idruri metallici/carboniosi stanno emergendo come materiali performanti; bisogna però studiarli più approfonditamente per raggiungere livelli più elevati.

10. IDRURI ORGANICI

10.1 Idruri organici: chimica e reazioni dei sistemi di accumulo e rifornimento

Come tutti i sistemi di accumulo anche quelli con componenti organici richiedono di avere determinate proprietà: grandi capacità rispetto a volumi e peso, semplice reversibilità, alta sicurezza e costi competitivi. Una serie di idrocarburi aromatici come il benzene, toluene e naftalene oppure eteroaromatici come il chinone e il carbazolo, sono in grado di immagazzinare maggiori quantità di idrogeno tramite l'idrogenazione di ciascun legame C=C (o C=O, C=N) si ottengono come prodotti: ciclo alcani come i cicloesani, metil-cicloesani e decaidronaftalene (decalin). *p*-chinone e acetone sono usati nelle reazioni di idrogenazione per ottenere 1,4-diidrossicicloesano e 2-propanolo con, rispettivamente, capacità del 6 e 3 wt%. Recentemente si è visto che il per-idrossi-N-etil carbazolo funziona da trasportatore liquido con capacità di 3 wt% nelle sequenze di deidrogenazione e reidrogenazione. Per un funzionamento pratico degli idruri organici sono disponibili, come prodotti di distillazione delle raffinerie, le miscele di benzene e naftalene che daranno prodotti di reazione con capacità tra il 4,8 e il 6,7 wt%. I materiali liquidi sono stabili e rimangono in tale stato anche a temperature tra i -60 e i -40 °C.

Idruri organici	Composti aromatici	Capienza (wt% H)	Reattività (H ₂ l/min/g Pt) ^a	Stato di liquidità (pe/pf °C) ^b	Accessibilità economica (10 ⁶ t/anno)
Cicloesano	Benzene	7,19	15,8	(81/-6,5)	5,4
Metilcicloesano	Toluene	6,16	14,3	(101/-127)	1,7
Biciclo esil	Bifenil	7,23	25,0	(200/-38)	0,1
Decalin	Naftalene	7,29	4,2	(190/-36)	0,2
1-Metil decalin	1-Metil naftalene	6,62	3,5	(210/-60)	0,1
2-Etil decalin	2-Etilnaftalene	6,06	2,8	(215/-58)	<0,05

^a Velocità di evoluzione dell'idrogeno in un idruro organico con supporto catalitico Pt a 325°C

^b (punto di ebollizione/punto di fusione °C)

Tabella 10.1 – Caratteristiche degli idruri organici

La deidrogenazione dei cicloalcani come il cicloesano, metilcicloesano e docalin sono usati nel trasporto di idrogeno a temperature e pressioni ambiente.

Sotto vengono riportati in tre punti i vantaggi di usare la deidrogenazione dei cicloalcani:

1. I cicloalcani possiedono un alto contenuto di idrogeno e una alta capacità volumetrica;
2. La reazione è selettiva e a differenza di altri processi produce idrogeno e composti aromatici. A fine reazione non si ottengono sottoprodotti come gli alcani decomposti o polimeri o carbone;
3. Le reazioni di deidrogenazione e reidrogenazione sono reversibili e i reagenti, come i prodotti, sono riciclabili. Risulta quindi più efficace usare questo sistema per strutture di consegna rispetto ad altri tipi di materiali.

L'idrogeno è stoccato efficacemente dalla reazione esotermica dei composti aromatici come il benzene, toluene e naftalene nei corrispettivi cicloalcani a temperature inferiori di 100-250 °C e una pressione leggermente maggiore di 1-10 bar, mentre l'idrogeno viene preferibilmente fornito tramite deidrogenazioni endotermiche ($\Delta H = -66 \text{ kJ/mole H}_2$) di cicloalcani che vengono scaldati al di sopra dei 250 °C. Le reazioni vengono aidate grazie ai catalizzatori al sodio o platino.

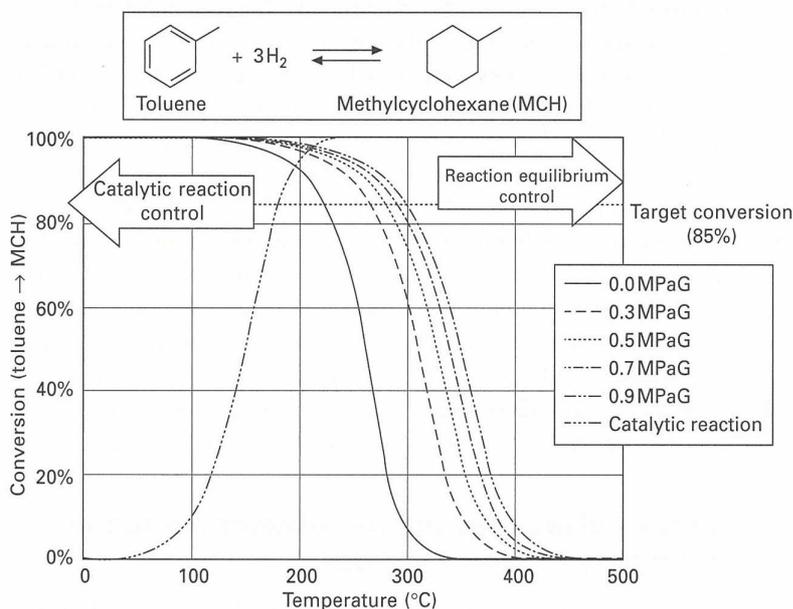


Figura 10.1 – L'equilibrio di conversione della deidrogenazione del metilcicloesano e la reidrogenazione del toluene in rapporto alla pressione e temperatura dell'idrogeno

Ovviamente quando si parla di sistemi da installare su veicoli, ci interessano i valori in peso e volume in modo da poter rientrare negli obiettivi decretati dal DOE.

Infatti se paragoniamo gli idruri organici ai sistemi convenzionali usati nelle automobili vediamo che:

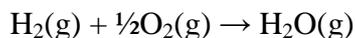
- Non ci sono prodotti di reazione inquinanti come la CO₂ o il monossido di carbonio che sono dannosi prodotti della combustione del petrolio o derivati;
- La deidrogenazione e la idrogenazione sono reazioni reversibili e i materiali sono riciclati nei sistemi di accumulo e rifornimento;
- Gli idrocarburi ciclici hanno maggiori volumi e pesi di idrocarburi e presentano una migliore sicurezza per quanto riguarda il punto di ebollizione e quello di fusione;
- Le attuali strutture per l'immagazzinamento e trasporto del petrolio possono essere utilizzati senza grandi modifiche per gli idruri organici in quanto presentano caratteristiche chimiche simili.

Paragoniamo una vettura a idrogeno con un sistema di idruri organici, tipo metilcicloesano e decalin, con sistemi a tecnologia più convenzionale: alte pressioni, idrogeno liquido o leghe metalliche. Per esempio, 3,5 kg di idrogeno, che equivalgono a 39 m³ H₂, sono richiesti attualmente per un veicolo con pila a combustibile per una tratta di 350 km (veicolo sviluppato nel 2003 da Toyota e Honda). Con gli idruri organici come i decalin, sono necessari 50 kg per accumulare e rifornire di idrogeno la pila a combustibile ad una pressione di 1 bar a temperatura ambiente. Il volume utilizzato dal decalin per stoccare idrogeno è minore di quello occupato da un serbatoio convenzionale per una macchina a combustione interna. Altri metodi convenzionali potrebbero avere delle barriere tecniche nell'accumulo e nel trasporto delle stesse quantità: alta pressione (350 bar, 150 l), idrogeno liquido in criocentineri (-252 °C, 200 l), leghe metalliche (150-350 kg, 50-100 l). Tutto dipende dal peso e volume di accumulo di idrogeno.

Dal punto di vista del consumo di exergia, una grande quantità di energia meccanica viene persa senza avere la possibilità di recuperare l'exergia di bassa temperatura o quella di alta pressione.

In termodinamica l'exergia di un sistema è il massimo lavoro meccanico che può essere estratto da tale sistema quando lo si porta in equilibrio con l'ambiente di riferimento (che si ipotizza mantenga temperatura, pressione, composizione chimica costante durante il processo). L'exergia è oltretutto un'unità che indica la qualità dell'energia. E' possibile ottenere lavoro con questa energia quando non ci troviamo in uno stato di equilibrio con l'ambiente naturale. Questo equilibrio può essere il risultato non solo della differenza di temperatura o pressione con l'ambiente naturale (exergia fisica), ma anche il risultato della differenza nel potenziale chimico (exergia chimica) rispetto all'ambiente naturale. Definendo la temperatura, la pressione e la composizione chimica dell'ambiente è possibile definire l'exergia universale per ogni substrato e successivamente per ogni

processo. La definizione standard dell'exergia chimica dell'idrogeno è stimata a 238,38 kJ/mole sulla base della differenza della exergia chimica standard tra quella prodotta e quella reagente. Ad esempio:



A condizione che l'idrogeno è prodotto in condizioni standard nel sito di rifornimento e recuperato dal sito di richiesta, la exergia chimica dell'idrogeno può essere conservata. Le perdite di exergia generate da processi irreversibili sono inevitabili durante lo stoccaggio di idrogeno e il trasporto. Siccome l'idrogeno usato per le pile a combustibile dei veicoli è considerato nel suo stato standard, una grande quantità di exergia viene ceduto all'ambiente per ottenere idrogeno compresso o liquefatto e non viene recuperata.

Possiamo quindi fare un paragone tra le perdite di exergia in diversi sistemi che accumulano idrogeno: idruri organici, idrogeno liquefatto e idrogeno compresso. Quest'ultimo ad esempio se portato a 35 e 70 MPa richiederà un'energia chimica tra 17,5 e 22,1 MJ/kg-H₂. L'idrogeno liquefatto richiede almeno 42 MJ/kg-H₂ quando viene impiegata su larga scala. Al contrario, stoccare e rigenerare idrogeno dagli idruri organici richiede una minore portata di exergia rispetto agli altri processi, se viene scelto per la comparazione l'idrogeno gassoso. La catalizzazione esotermica fornisce il calore necessario per mantenere le temperature dell'idrogenazione nei composti aromatici, mentre la catalizzazione endotermica degli idruri organici procede normalmente con una bassa produzione di calore di scarico. Si ottiene così del calore dal recupero dell'idrogeno da parte degli idruri organici, però una parte di tale energia termica viene persa durante il riscaldamento per arrivare alle temperature di reazione ed evaporazione.

	Pressione (MPa)	Temperatura (K)	Exergia persa (MJ/kg-H ₂)
Idrogeno compresso	70	298,15	22,1
Idrogeno liquefatto	0,1	20,4	42
Idruro organico	0,1	298,15	4,33

Tabella 10.2 – Perdite energetiche durante l'accumulo e il trasporto

10.2 Effetto dei catalizzatori

L'utilizzo di catalizzatori al nichel o Ni-Pt causano deidrogenazioni selettive del cicloesano durante la produzione di idrogeno. Una piccola parte di metano viene rilasciato sotto forma di gas di scarico, riflettendo così la reazione di idrogenolisi con selettività del 0,8-1,2%.

Un incremento significativo (quasi di 60 volte) è stato riscontrato nel tasso di produzione dell'idrogeno usando 0,5 wt% di Pt con 20 wt% di Ni come catalizzatore al posto di 0,5 wt% Pt/catalizzatore al carbonio. E' stata migliorata la stabilità del catalizzatore usando 0,5% Pt/20%Ni/catalizzatore al carbonio. Oltretutto la deidrogenazione del cicloesano risulta 100% selettiva su catalizzatori Mo₂C con l'aggiunta di 0,5 wt% di Pt. L'attività dell'idrogeno durante la reazione è stata così incrementata di 10-30 volte per unità di peso del Pt per ogni 0,5 wt% di Pt su catalizzatore Mo₂C. La dissociazione tra gli atomi di carbonio e idrogeno con la sottrazione di quest'ultimo può essere migliorata se vengono aggiunti Ni e Mo₂C durante la deidrogenazione del cicloesano. I risultati dimostrano che l'aggiunta di materiali come Ni e Mo₂C permettono di ridurre i quantitativi di Pt impiegati, riducendo così i costi economici durante la progettazione del sistema di accumulo a base di idruri organici.

Catalizzatore (wt%)	Rapporto di produzione H ₂ a 560K (ml/min)	(ml/min/g _{pt})	Conversione (%)	Selettività (C ₆ H ₆ ,%)
0,5% Pt/Ni _{dev}	0,4	200	52	4,2
0,5% Pt/Ni _{SiAl}	1,6	420	68	3,1
0,5% Pt/Mo ₂ C	11	5800	24	100

Tabella 10.2 – Reazione con vapore di H₂

11. AMMONIACA E AMMINE METALLICHE

Lo stoccaggio indiretto dell'idrogeno tramite ammoniaca sembra un concetto interessante e si sta sviluppando in direzione del settore dei trasporti. Con una densità del 17,8 wt%, mentre quella volumetrica risulta 0,122 kgH/l a 33°C o 0,105 kgH/l a 25°C, l'uso dell'ammoniaca liquida come trasportatore indiretto di idrogeno rientra molto bene negli obiettivi proposti dal DOE 2015.

Il maggiore utilizzo (circa 80%) di ammoniaca è per scopi agricoli, infatti viene usato per la fertilizzazione delle piante. La sintesi di ammoniaca è una reazione esotermica:



Sebbene la reazione sia esotermica, possiede una cinetica piuttosto limitata e per questo non può avvenire senza usare un catalizzatore. Solitamente si utilizza un catalizzatore a base di ferro, in alternativa si può adottare il rutenio che però ha un costo elevato. Ovviamente per far avvenire la reazione bisogna portare il sistema a temperature di 300 °C e pressioni di 200 bar, se si usano catalizzatori al ferro. Perciò bisogna considerare anche i costi energetici che sono 28 GJ/t, che equivale ad un'efficienza del 75%.

La decisione di utilizzare ammoniaca come vettore energetico risale agli anni '60, quando c'erano i progetti di creare pile a combustibile alimentate con una soluzione acquosa di ammoniaca. Tale scelta era stata fatta in base alla semplicità di trasportare e accumulare ammoniaca.

Il vero problema risulta nella limitatezza nell'uso dell'ammoniaca per i sistemi di accumulo stazionari perché se in concentrazioni troppo elevate (>5000 ppm) risulta tossica.

L'uso indiretto di ammoniaca per lo stoccaggio di idrogeno richiede un efficace processo di decomposizione che abbia un alto coefficiente di conversione ad un basso costo energetico. Il catalizzatore industriale per la decomposizione dell'ammoniaca è il nichel con supporto di alluminio e la reazione avviene a 400 - 500 °C, temperature che serve per avere un alto equilibrio di conversione e per ridurre le perdite da parte di molecole di ammoniaca non convertite. Liberato l'idrogeno è quindi necessario eliminare l'ammoniaca tramite un assorbente specifico perché altrimenti si andrebbe a rovinare la pila a combustibile.

11.1 Sistemi compatti di stoccaggio con ammine metalliche

Studi fatti di recente hanno dimostrato che risulta fattibile la creazione di sistemi di accumulo solidi con l'ammoniaca adottando ammine metalliche.

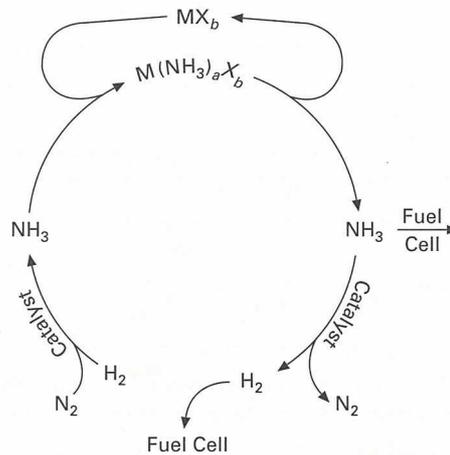
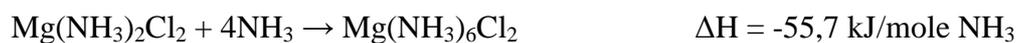


Figura 11.1 – Ciclo di vita delle ammine metalliche

Il gas dell'ammoniaca, prodotto da idrogeno e azoto, reagisce con dei sali per ottenere ammine metalliche, tale formazione è esotermica e il calore rilasciato dipende dal materiale e dal grado di saturazione. Poi volendo l'ammoniaca può essere rilasciata riscaldando le ammine metalliche.

Con il MgCl_2 l'assorbimento di ammoniaca procede in tre passi, ognuno con diversa entalpia di formazione:

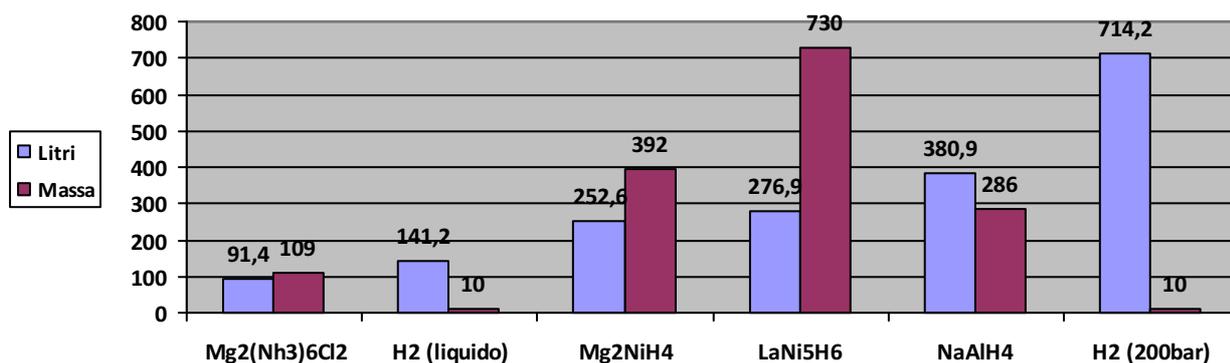


La preparazione di $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ in scala ridotta si ottiene con un reattore in acciaio inox in cui viene inserita della ammoniaca gassosa secca a pressioni tra 1 e 5 bar, l'elevarsi della pressione aumenta il rateo di assorbimento. In questo modo gradualmente avviene una espansione della struttura cristallina che comporta una riduzione della densità da un valore di $2,32 \text{ g/cm}^3$ del MgCl_2 a $1,25 \text{ g/cm}^3$ del $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Da un altro punto di vista si vede che abbiamo un aumento in termini

volumetrici di una mole di $MgCl_2$ da 41 a 158 cm^3 . Di questo incremento bisogna tenere conto durante la costruzione dei reattori perché potrebbe portare a rotture indesiderate.

La capienza dell'ammoniaca con saturazione del $Mg(NH_3)_6Cl_2$ è del 51,8 wt% che corrisponde a una densità dell'idrogeno di 9,19 wt% e una densità volumetrica di 115 g/L che è molto simile a quella dell'ammoniaca liquida a $-33\text{ }^\circ\text{C}$.

Nella seguente figura i diversi sistemi contengono 10 kg di idrogeno ed ognuno di essi occuperà un determinato volume e peso, vediamo quindi quali sono i migliori per uso automobilistico.



Fig

ura 11.1 – Volumi e pesi di sistemi che devono contenere 10 Kg di idrogeno

Accumulare ammoniaca in un sistema con $Mg(NH_3)_6Cl_2$ risulta vantaggioso perché abbiamo pressioni di vapore relativamente basse, solamente 2 mbar a temperatura ambiente e circa 8 bar per l'ammoniaca liquida, quindi più sicuro in applicazioni automobilistiche. Altro vantaggio è dato dalla incapacità di prendere fuoco o esplodere a contatto con l'aria, problema riscontrato per altri serbatoi di idrogeno.

11.2 Progettazione delle ammine metalliche da livello atomico a dimensioni macro

Bisogna studiare le ammine metalliche a livello atomico per comprendere le proprietà di trasportatore di idrogeno.

L'analisi della struttura atomica ci permette di capire: perché i processi di ab/desorbimento sono veloci, perché sono facilmente reversibili e come aumentare la porosità.

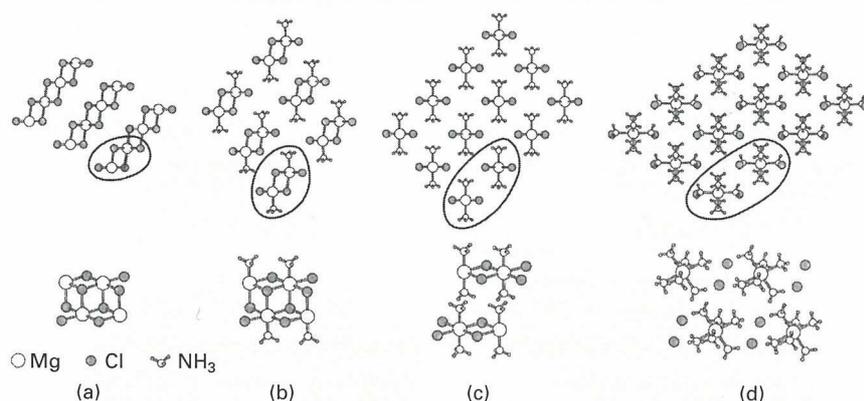


Figura 11.2 – Ciclo completo di assorbimento del $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$

L'assorbimento di ammoniaca nel MgCl_2 accade continuamente se gli strati di MgCl_2 (a) vengono spaccati in catene quando la prima molecola di ammoniaca è introdotta a formare $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (b). Queste doppie catene ottaedriche sono nuovamente spaccate per formare catene ottaedriche di sali di $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (c). Quando le ultime quattro molecole di ammoniaca vengono introdotte, la catena viene tesa e riassetata per produrre K_2PtCl_6 che funge da struttura per il $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (d).

Il materiale è conosciuto per il fatto di conservare la sua forma macroscopica durante ab/desorbimento dell'ammoniaca, ciò implica un meccanismo di ab/desorbimento in cui l'ammoniaca diffonde e segue a gradini le varie fasi e viceversa: (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d).

Può essere adottato un metodo alternativo in cui le catene dei sali di ammine sono rilasciate dalla superficie mentre viene desorbite l'ammoniaca. Vediamo tale meccanismo nella seguente figura

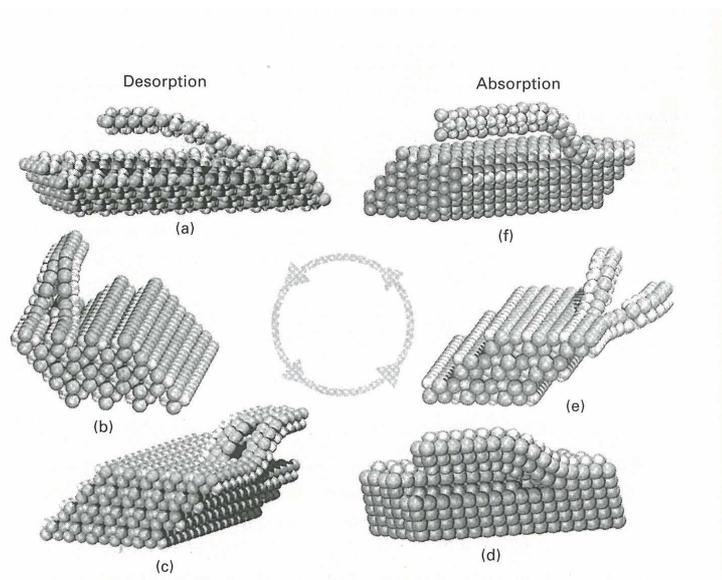


Figura 11.3 – Altri tipi di desorbimento o assorbimento dell'ammoniaca tramite $\text{Mg}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$

in cui il desorbimento o assorbimento dell'ammoniaca avviene in $\text{Mg}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$, $\text{Mn}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_2$. La compressione/combinazione delle catene durante la fase di desorbimento (a,b,c) o l'allungamento/distacco delle catene/strati durante l'assorbimento (d,e,f) accade rapidamente quando le catene sono rilasciate a partire dalla superficie. Durante la rimozione dell'ammoniaca avviene una contrazione del reticolo. Siccome a livello macroscopico la forma viene mantenuta vediamo quindi che la contrazione sia possibile solamente se c'è porosità. La figura mostra la porosità del sistema che accresce con la contrazione del reticolo policristallino del sale $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$.

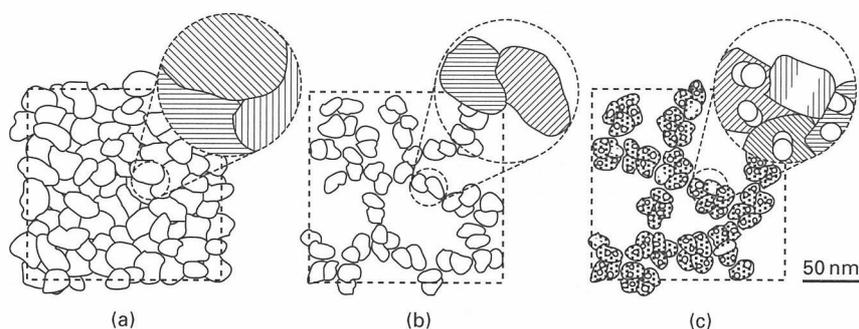


Figura 11.2 – a) $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ b) $\text{Mg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ c) MgCl_2

11.3 Applicazioni reali

Come già detto, i sistemi solidi a base di ammine metalliche possono essere preparati con un'alta densità senza doversi preoccupare della porosità perché si genera durante la fase di rilascio dell'ammoniaca. Per sistemi di generazione sul posto bisogna però dare una considerevole quantità di calore, dato che il desorbimento dell'ammoniaca da ammine metalliche è un processo endotermico.

Il rilascio di ammoniaca può essere facilitato fornendo il calore per il desorbimento in diversi modi:

- Calore di scarto di un altro processo;
- Sacrificando una parte del contenuto del serbatoio in modo da fungere come fonte di calore chimico attraverso la combustione dell'ammoniaca;
- Attraverso un sistema elettrico che riscalda in modo da compensare la fuoriuscita endotermica dell'ammoniaca.

12. CONSIDERAZIONI FINALI

I dati che sono stati raccolti in questo documento hanno dimostrato l'esistenza di numerosi metodi e materiali che si possono utilizzare per accumulare idrogeno. Uno dei settori più interessati per applicare queste conoscenze è forse quello automobilistico a causa dell'alto contenuto energetico dell'idrogeno e delle alte efficienze delle pile a combustibile. Sfortunatamente gli obiettivi raggiunti sono ancora troppo bassi o esistono problemi, come la corrosione nei sistemi a base di ammoniaca o le alte temperature di lavoro degli idruri, a cui si sta cercando di dare una soluzione adeguata in modo da rientrare nei bilanci energetici ed economici.

Oltretutto alcuni materiali presentano particolari condizioni di funzionamento (alte pressioni e temperature) o una bassa ciclicità, quindi devono essere esclusi. Per questo motivo si sta valutando di combinare più materiali con caratteristiche diverse, in modo da ridurre la termodinamica, ottenere nuovi meccanismi di accumulo (spillover) o creare nanostrutture più favorevoli.

Le ricerche fatte su tutti questi materiali sono la base per lo sviluppo di un futuro in cui l'idrogeno potrà sostituire completamente o una buona fetta degli attuali combustibili fossili, permettendo una riduzione col tempo dell'emissione dei gas serra e della dipendenza dei vari paesi dal petrolio.

13. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] Energy storage for power system di A. Ter Gazarian.
- [2] Hydrogen fuel Production, Transport and Storage di Ram B. Gupta.
- [3] Solid State hydrogen storage di Gavin Walker.
- [4] Implementazione appunti lezioni di Tecnica ed Economia dell'Energia, prof. Giuseppe Zollino, anno accademico 2009/2010 presso Università degli studi di Padova
- [5] Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction di K. Matsumoto, T. Kondo, S. Yoshioka, K. Kamiya e T. Numazawa.
- [6] Sistemi di accumulo di idrogeno ad idruri di magnesio: verifica sperimentale degli effetti di scala di M. Verga, C. Guardamagna, C. Valli, G. Principi, B. Molinas.
- [7] Sistemi di accumulo dell'idrogeno da
<http://hstaperidrogeno.blogspot.com/2010/02/sistemi-di-accumulo-dellidrogeno.html>
- [8] Electrochemical hydrogen storage properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes di Yi Wang, Weiqiao Deng, Xuewei Liu, Xin Wang
- [9] Metal hydride materials for solid hydrogen storage:A review di Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher
- [10] Recent progress in hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride secondary batteries di Xiangyu Zhao, Liqun Ma
- [11] Viable storage of hydrogen in materials with off-board recharging using high-temperature electrolysis di O.M. Løvvik
- [12] Material Matters: Hydrogen Storage Materials.
- [13] L'idrogeno è un memorizzatore di energia da
<http://hstaperidrogeno.blogspot.com/2010/02/lidrogeno-e-un-memorizzatore-di-energia.html>
- [14] A solar hydrogen hybrid system with activated carbon storage di Gabriele Zini, Riccardo Marazzi, Simone Pedrazzi, Paolo Tartarini.
- [15] Recent Advances in Hydrogen Storage in Meta-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials di Abdul M. Seayad e David M. Antonelli.

RINGRAZIAMENTI

Ovviamente i miei ringraziamenti vanno al professor Giuseppe Zollino che ha accettato di farmi da relatore e di avermi offerto una tematica interessante come quella trattata in questa tesi.

Un ringraziamento a mio Padre che mi ha sempre dato volentieri una mano in questi anni e in particolari nelle ultime settimane di stesura della tesi. Ovviamente grazie a mia Madre per la pazienza che ha avuto in tutto questo periodo e che attendeva da molto questo giorno.

Un ringraziamento a Goran per il tempo concesso, in particolare negli ultimi mesi.

Un ringraziamento va a Moz che in questo ultimo anno mi ha dato una mano sia con l'università che per la tesi.

Ringrazio pure la Marta con i suoi ottimi consigli e delle belle risate mattutine che ci siamo fatti in questi mesi.

Grazie Alde per il tuo aiuto indiretto che sei sempre riuscito a darmi.

I dovuti ringraziamenti vanno anche a Giò, Fili, Cristian, Beppe, Paolo, Mazzo e Fanti.

Ultimi, ma non per questo meno importanti, sono i ringraziamenti che vanno ai miei colleghi di università. In particolare a quei mattacchioni dei veronesi.

Grazie Bungie.

Per quelli che non sono stati nominati potete sempre reclamare quanto volete, però lo spazio non c'è e rischierei comunque di dimenticare qualcuno, grassie a tutti.