

Sistemi innovativi per l'immagazzinamento di idrogeno

Dott. F. Leardini e Prof. R. Cantelli

DIPARTIMENTO DI FISICA

CENTRO DI RICERCA HYDRO-ECO



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

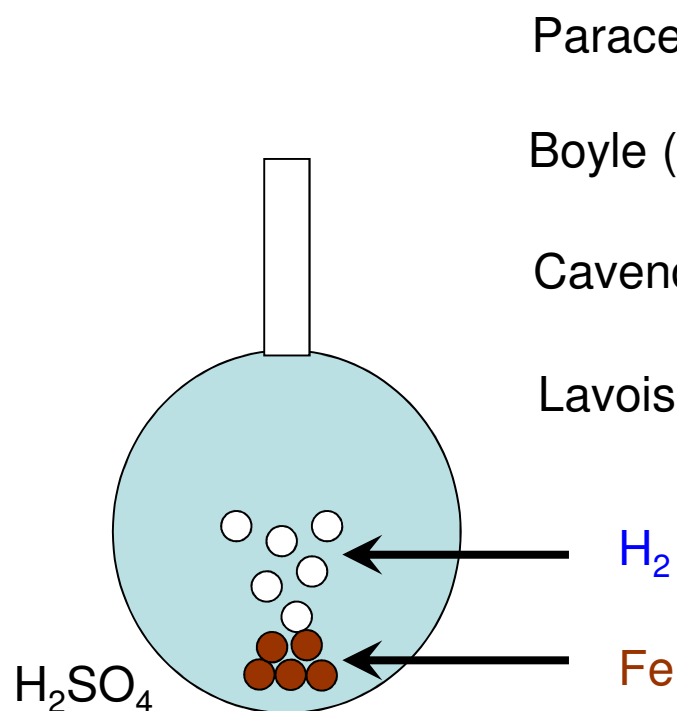
CONVEGNO AIDIC

Tecnologie di accumulo energetico,
un viatico per le rinnovabili

Roma, 24 Aprile 2013

L'idrogeno e le origini della chimica moderna

La scoperta dell'idrogeno: l'acqua non è più un elemento fondamentale



Produzione d'idrogeno
mediante idrolisi dell'acqua

Paracelsus (1493-1541)

Boyle (1627-1691)

Cavendish (1731-1810)

Lavoisier (1743-1794)



Antoine Lavoisier e Marie-Anne Pierrette Paulze

**l'idrogeno
è un combustibile!!**

Storia dell'uso dell'idrogeno come combustibile

Il Club di Roma: *Rapporto sui limiti dello sviluppo* (1972)

La crisi energetica di 1973 fece sviluppare l'idea dell'uso di energie di origine rinnovabile per produrre idrogeno ed usarlo come combustibile



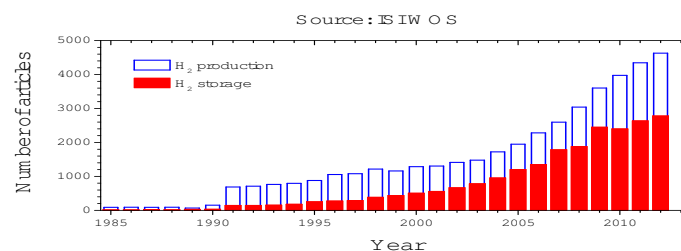
1976



1979

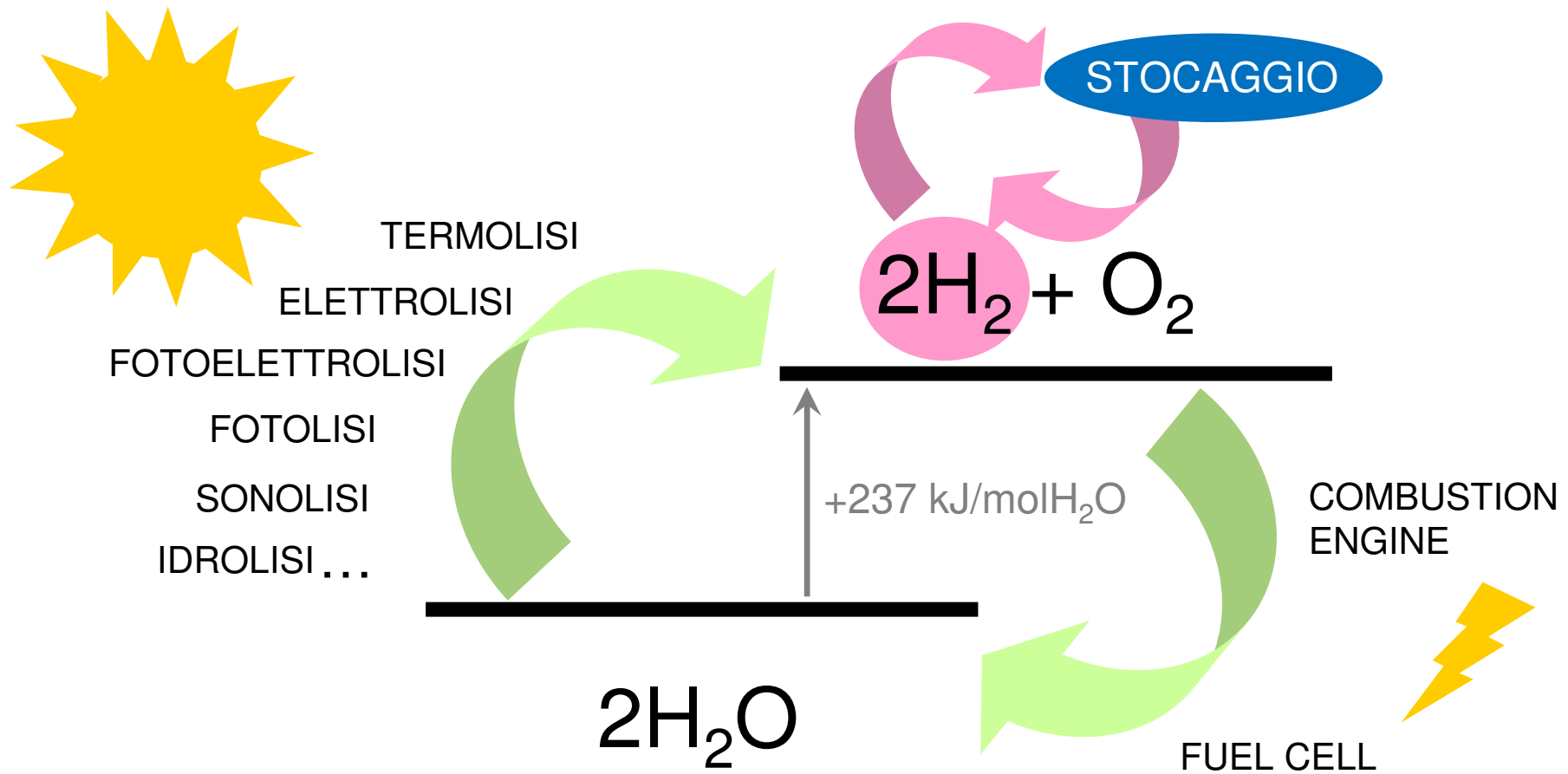


2011

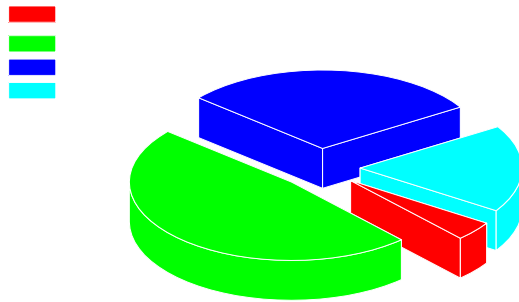


Il ciclo energetico idrogeno-rinnovabili

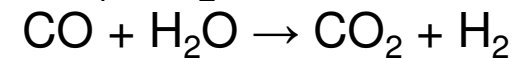
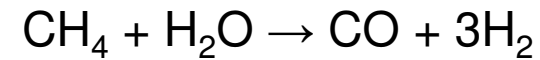
L'idrogeno non è una fonte d'energia,
è un vettore energetico



Produzione di idrogeno



Gas reforming

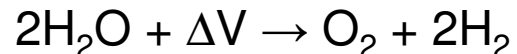


Catalizzatori basati su Ni

Membrane per la separazione dell'idrogeno

Elettrolisi H₂O

Produzione d' idrogeno con fonti rinnovabili

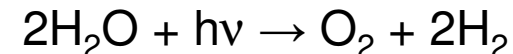


Catalizzatori basati su Pt

Sviluppo di nuovi catalizzatori ([elettrocatalisi](#))

Fotolisi H₂O

Produzione d' idrogeno con luce solare (UV)



Catalizzatori basati su TiO₂

Sviluppo di nuovi catalizzatori ([fotocatalisi](#))

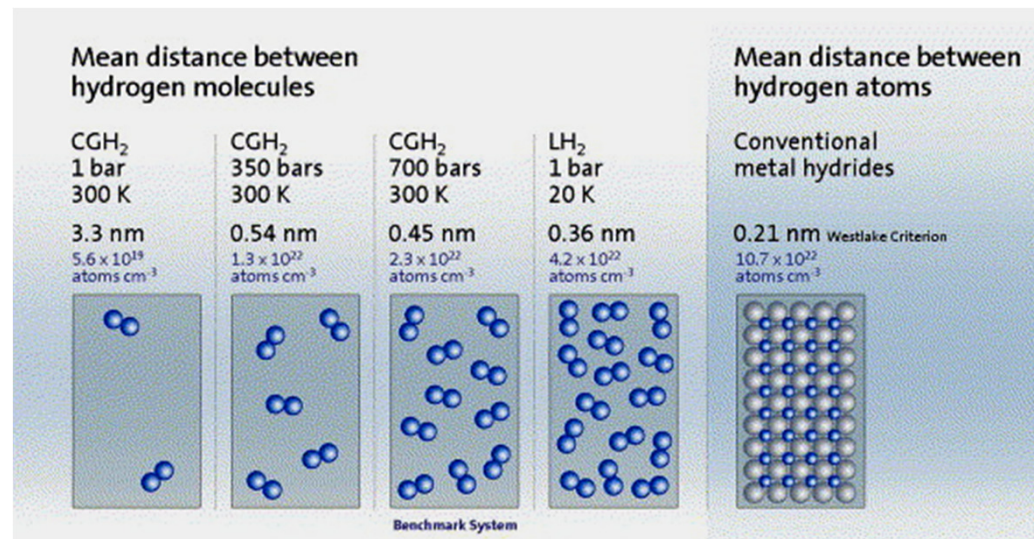
Il problema dell'immagazzinamento dell'idrogeno

Ci sono tre metodi per immagazzinare l'idrogeno

Stato gassoso ad alta pressione

Idrogeno liquido

Nello stato solido (idruri)



Stoccaggio di idrogeno in fase gassosa

Tecnologia classica

Contenitori cilindrici d'acciaio

Pressione 200 bar

Capacità di 14 g/l (200 bar, 20 ° C)

Elevato peso del contenitore

Tecnologia moderna

Contenitori cilindrici di fibre di carbonio o di vetro

Pressione 350 bar
(in fase di ricerca 700 bar)

Più elevata capacità
(materiali più leggeri, pressione più alta)

Minore rischio di rottura



Stoccaggio di idrogeno in fase gassosa

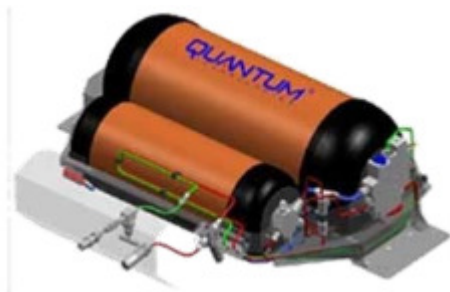
Aspetti positivi

Tecnologia ben controllata

Carica/discarga veloce

Sufficiente capacità gravimetrica

Attualmente nel mercato
(Mannesman, Thiokol, Quantum,
Dynetek)



Aspetti negativi

Perdita 10% d'energia per la
compressione

Bassa capacità volumetrica

Resistenza meccanica/sicurezza

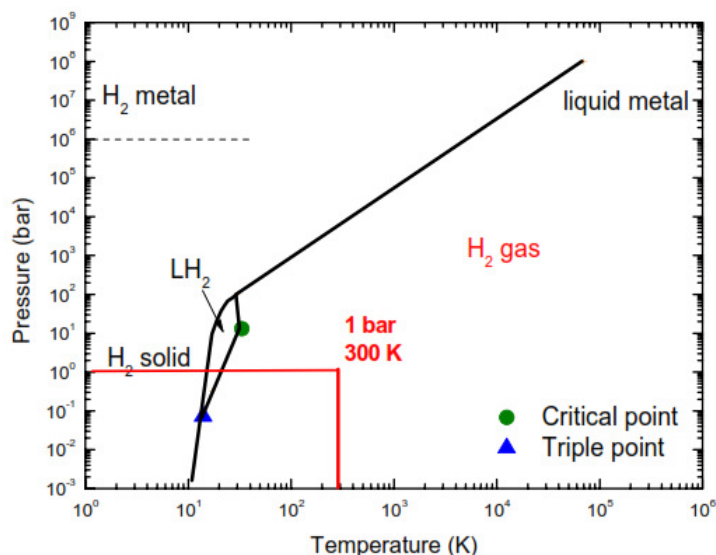
Problemi di ergonomia

Uso di elementi ausiliari (riduttori di
pressione, valvole, etc.)

Stoccaggio di idrogeno in fase liquida

Diagramma di fasi dell'idrogeno

A. Züttel, Materials Today (2003)



Elevata capacità volumetrica
70 g/l

Temperatura di liquefazione
20 K (1 bar)

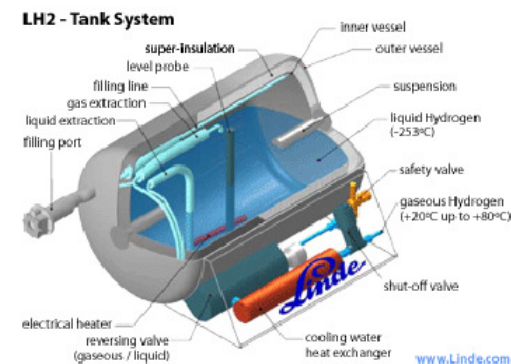
Perdita 50% d'energia per la
liquefazione

Perdite per evaporazione (1% al giorno)

Carica controllata (condizioni speciali)

Distributori: Air Liquide, Messer Griesheim,
Linde Gas

Uso in applicazioni speciali (aerospaziali)



Stoccaggio a stato solido di idrogeno

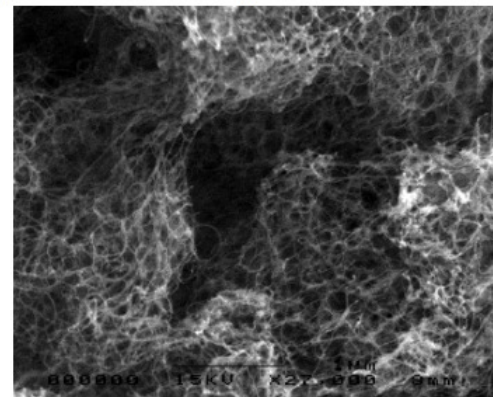
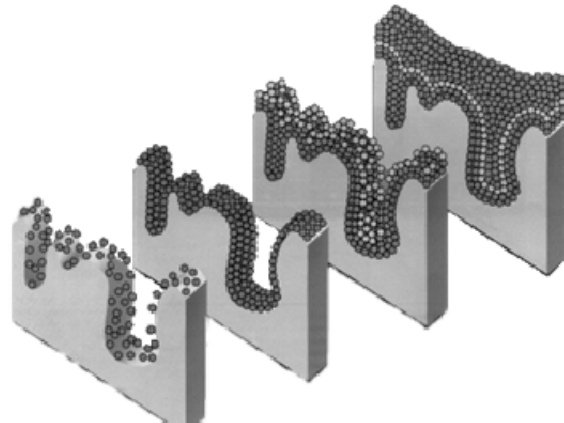
Fisisorbimento di H₂

Adsorbimento superficiale di H₂ (interazioni Van der Waals)

Energie di legame deboli (0.1 eV/molecola $\approx$ 4 kJ/molH₂)

Adsorbimento a bassa temperatura (77 K)

Elevate capacità (6 wt%) in materiali con gran superficie effettiva (MOF's, carbonio attivo, zeolite, etc.)



Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri metallici

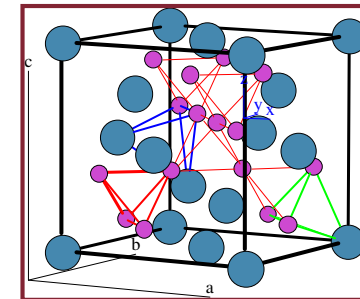
METALI d

GROUP	1	2	METALI d										13	14	15	16	17	18
PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uub	Uut	Uuq					

METALI f

LANTHANIDE													
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
LANTHANUM	CERMIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERIUM

ACTINIDE									
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM



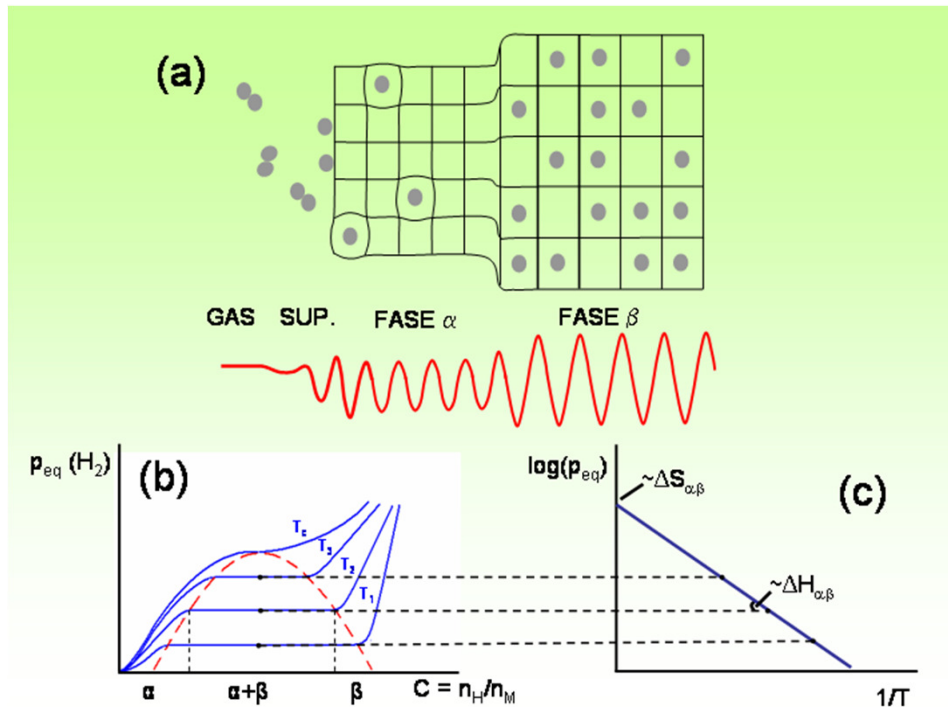
Il paradigma è l'idruro di Pd (PdH_x)

T. Graham, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) 156 (1866) 399

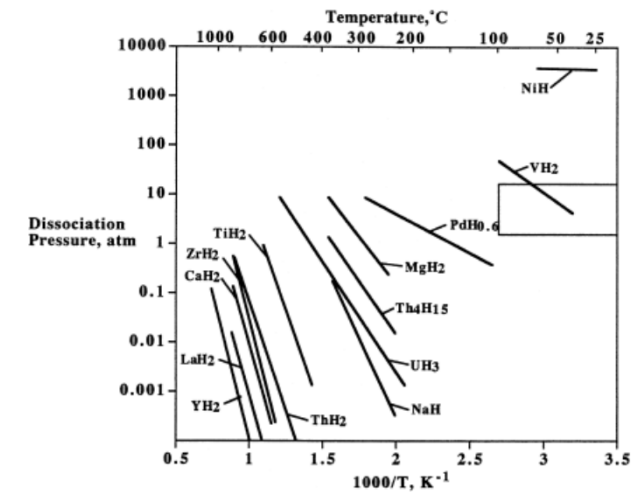
IDRURI INTERSTIZIALI
NON STECHIOMETRICI

Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri metallici



IDRURI DI METALI PURI

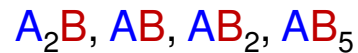


$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Stoccaggio a stato solido di idrogeno

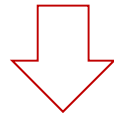
Idruri di composti intermetallici

Composti intermetallici di tipo

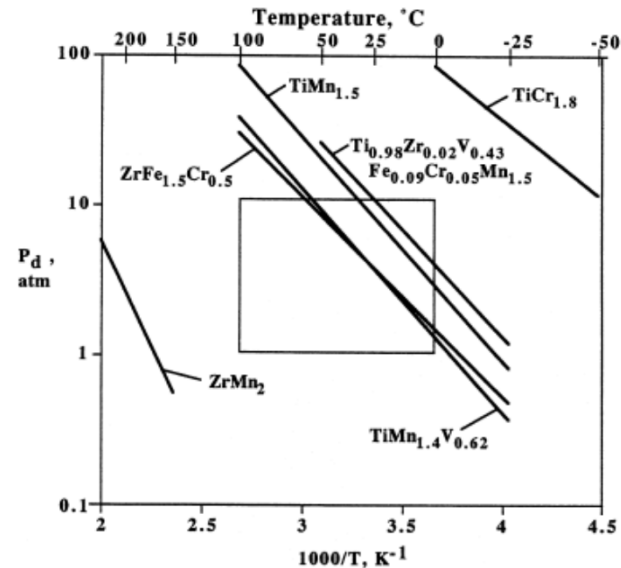


dove

A forma un idruro stabile
B forma un idruro instabile



STABILITA' VARIABLE



Tipo	Idruro	Capacità d'immagazzinamento		Proprietà Termodinamiche		Act. inicial	Cinet. abs/des
		% peso	vol. (g/l)	P_d (bar)	ΔH_f (kJ/molH ₂)		
A ₂ B	Mg ₂ NiH ₄	3.62	93	1 (250°C)	-64.5	Bad	Bad
AB	TiFeH _{1.95}	1.84	100	5-10	-28.1	Bad	Bad
AB ₂	Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} Cr _{0.4} V _{0.2} H _{3.2}	1.96	117	8-10	-29.3	Good	Good
AB ₅	LaNi ₅ H _{6.7}	1.53	126	2.5	-30.1	Good	Good

Stoccaggio d'idrogeno nello stato solido

Idruri di composti intermetallici

Distributori (per lo stoccaggio di H_2):

Ovonics

GfE Metalle und Materialien GmbH

McPhy Energy

Pragma Industries...

Altre applicazioni:

Compressori di H_2

Pompe di calore

Batterie di tipo Ni/MH

Membrane per purificazione d'idrogeno



Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri Stechiometrici

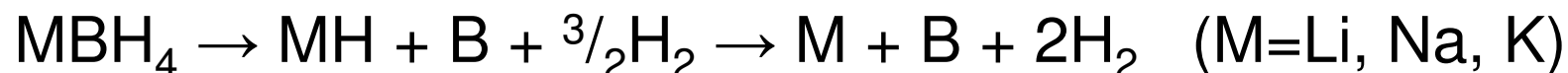
1							18
H_2							He
2	13	14	15	16	17		
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe
CsH	BaH ₂						

	Lewis acid (e ⁻ acceptor)
	Lewis base (e ⁻ donor)
	Lewis acid/base complex

Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri Complessi

Boroidruri



Elevate capacità (>9 wt%)

Temperature di desorbimento troppo alte (200-600° C)

Problemi di reversibilità (reidrogenazione)

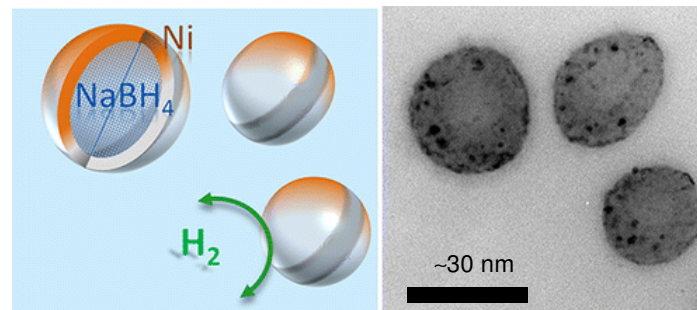
Strategie

Destabilizzazione termodinamica ($\text{MgH}_2 + \text{MBH}_4$)

Aggiunta di catalizzatori (TiCl_3 , B, etc.)

Sintesi su nano-scala

VOL. 6 ■ NO. 9 ■ 7739-7751 ■ 2012 **ACS NANO**
www.acsnano.org



Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri Complessi

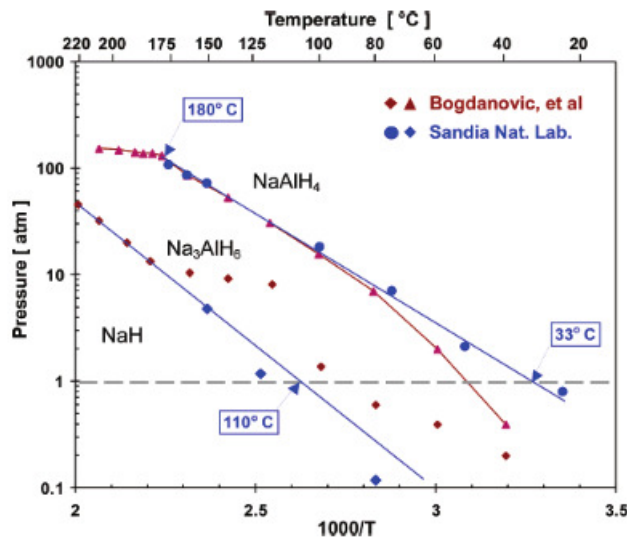
Alanati



Elevate capacità (4-8 wt%)

Temperature di desorbimento moderate: 200-300° C / <100° C (cat.)

Problemi di reversibilità (reidrogenazione) → aggiunta di catalizzatori



NaAlH₄

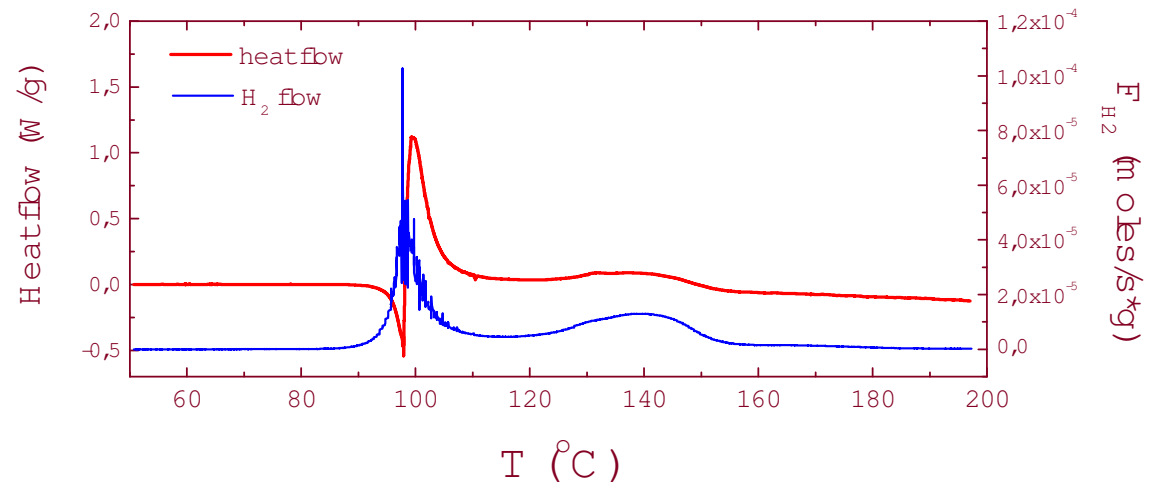
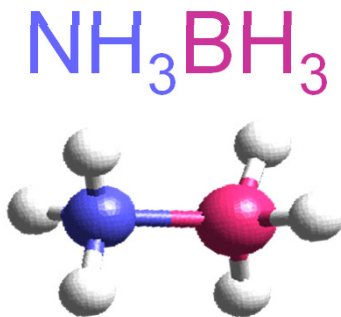
Problemi di sicurezza
(la reazione coll'acqua è esplosiva)

Jensen, C. M.; Gross, K. J. Appl. Phys. A 2001, 72, 21

Stoccaggio a stato solido di idrogeno

Idruri Complessi

Borano di ammoniaca



Isoelettronico all'etano

Legame d'idrogeno → solido

Stabile in aria

Formato d'elementi abbondanti

Rilascia ~13 wt% di H_2 in un doppio processo in condizioni moderate

Rilascia anche NH_3 , B_2H_6 and $(\text{NHBH})_3$

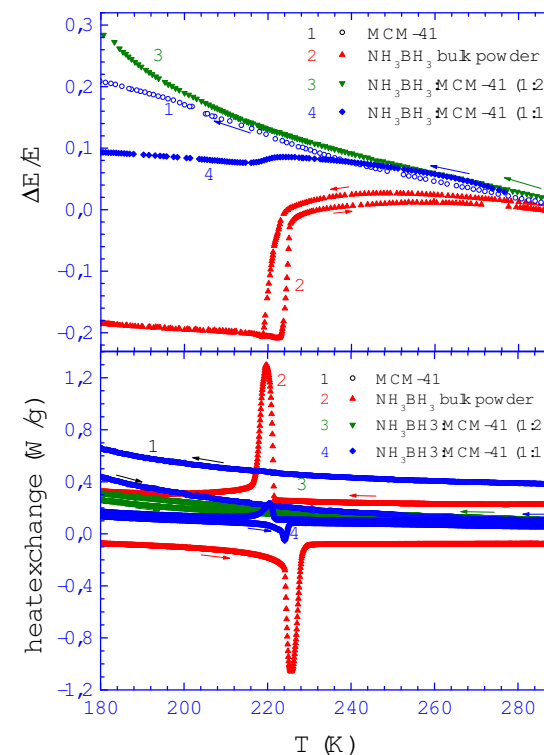
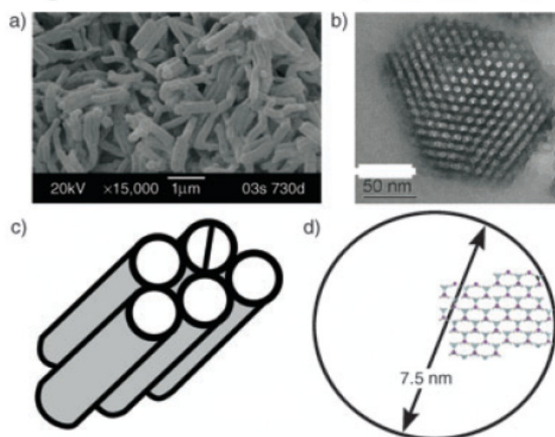
Dessorbimento di H_2 esotermico → Processo irreversibile

Stoccaggio a stato solido di idrogeno Idruri Complessi

Borano di ammoniaca

Nano - infiltrazione
in matrici mesopore

Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 3578–3582



La nano-infiltrazione modifica fortemente
le proprietà strutturali e termodinamiche
del borano di ammoniaca

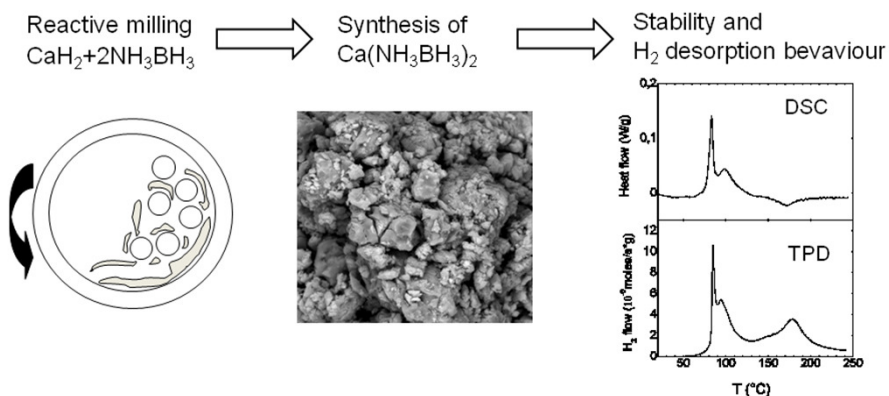
A. Paolone et al. *J. Phys. Chem C* **113** (2009) 10319

H. Kim et al., *JACS* **131** (2009) 13749

Stoccaggio a stato solido di idrogeno Borano di ammoniaca

Sostituzione chimica

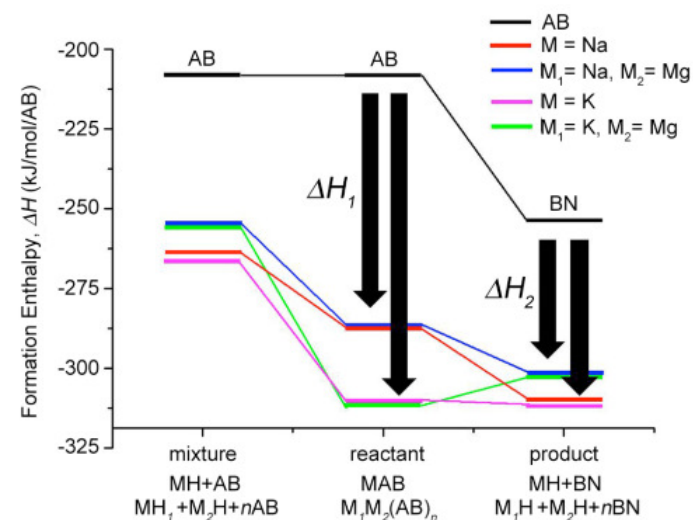
Amidoborani alcalini, alcalino-terrosi



F. Leardini et al., *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 24430

Z. Xiong et al., *Nature Materials* **7** (2008) 138

Amidoborani misti



Y.S. Chua et al., *Chem. Mater.* **24** (2012) 3574

Riassunto dei metodi di stoccaggio di idrogeno

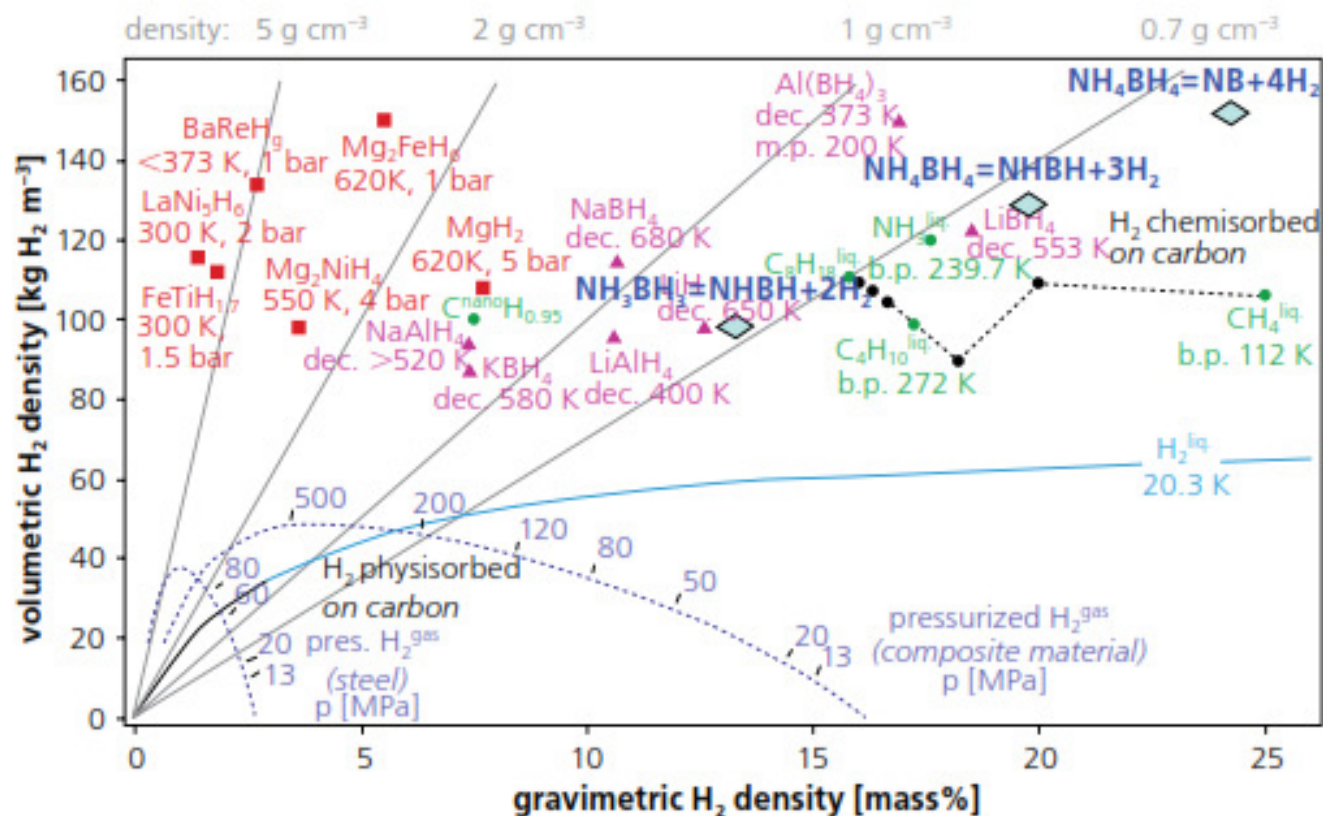


Figure 1. Comparison of gravimetric and volumetric densities of various hydrogen storage materials.

Conclusioni

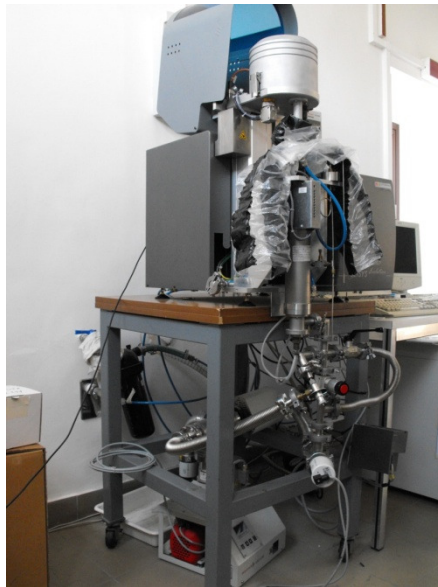
- Lo stoccaggio d'idrogeno è uno dei problemi fondamentali da risolvere per implementare l'uso dell'idrogeno come combustibile
- Gli idruri metallici sono attualmente in uso per applicazioni stazionarie
- Gli idruri complessi sono molto promettenti dal punto di vista delle applicazioni mobili (elevate capacità gravimetriche), anche se ci sono problemi fondamentali da risolvere (stabilità, cinetica, etc.), attualmente in fase di ricerca.
- È in corso una forte attività di ricerca nell'ambito dell'uso di nanostrutture per modificare le proprietà di questi idruri

La ricerca nel Dipartimento di Fisica

Ricerca in sistemi metallo - idrogeno dal 1968 (R. Cantelli)

Attrezzature sperimentali

DTA-TG-MS, reattore Sieverts (assorb./desorb. H_2), mulino a palle
Apparecchiatura di spettroscopia anelastica, DMA, FTIR



Contatto: rosario.cantelli@roma1.infn.it
fabrice.leardini@roma1.infn.it