

# Trasporto e stoccaggio di idrogeno

## 4.4.1 Introduzione

Il trasporto e lo stoccaggio dell'idrogeno rappresentano gli aspetti infrastrutturali più problematici dell'idea dell'«Economia dell'idrogeno», che crebbe negli anni Sessanta in relazione alle attese legate alla ricerca sulla fissione e sulla fusione nucleari. L'enorme quantità di energia resasi così disponibile sarebbe stata impiegata anche per produrre idrogeno usato come vettore energetico al posto dei combustibili fossili.

Il protocollo di Kyoto, che impone ai paesi firmatari la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> per controllare l'effetto serra, ha reso più urgente la spinta verso l'uso di combustibili poveri di carbonio. Inoltre, nelle città, la concentrazione in aria di emissioni tossiche gassose provenienti dal traffico e dall'uso domestico di combustibili ha indotto i paesi industrializzati a studiare specifiche sempre più severe e norme di controllo riguardo ai combustibili e ai motori.

L'idrogeno ha come prodotto di combustione l'acqua e si presenta quindi come la soluzione ideale dei problemi citati; purtroppo però per i prossimi decenni esso sarà ricavato da fonti fossili e perciò potrebbe diminuire solo uno dei problemi, quello del traffico. Per quanto riguarda l'effetto serra si devono invece attendere la riduzione dei costi delle fonti rinnovabili di energia (idroelettrico, eolico, fotovoltaico, ecc.) oppure una grande disponibilità di energia nucleare (fissione e fusione).

Nell'impiego dell'idrogeno si candidano primariamente le celle a combustibile (FC, Fuel Cell), sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica, ottenendo così un rendimento più elevato rispetto a quello delle macchine termiche. Le applicazioni previste vanno verso la generazione stazionaria di energia elettrica e calore, per esempio, per un condominio o per singole unità abitative. Si pensa a sistemi a FC con le dimensioni di una normale caldaia a gas alimentati direttamente da

H<sub>2</sub> (idrogenodotti) o da Gas Naturale (GN), disponendo di una piccola unità di *steam reforming* per produrre H<sub>2</sub>.

L'applicazione che imprime lo stimolo più determinante alla ricerca è però quella relativa al settore del trasporto, che rappresenta la sfida più impegnativa in quanto sono necessari sistemi di stoccaggio a bordo dotati di prestazioni straordinarie. Tuttavia, nella valutazione complessiva della resa energetica e delle emissioni di CO<sub>2</sub> *from well to wheel*, cioè «dal pozzo petrolifero alle ruote dell'auto» (Wald, 2004), le prospettive delle FC sono contrastate da quelle delle auto ibride, cioè dotate di due motori: uno elettrico a batteria e uno a combustione interna per il traffico extraurbano e per la ricarica delle batterie.

L'economia dell'idrogeno richiede un'organizzazione complessa tra siti di produzione, stoccaggio, trasporto e distribuzione, con un ruolo centrale per stoccaggio e trasporto.

## 4.4.2 Trasporto e stoccaggio tradizionali

L'idrogeno, insieme all'elio, è l'elemento più abbondante dell'Universo; sulla Terra, invece, si trova come gas solo in tracce (50 ppm in volume), a causa del valore relativamente basso della sua velocità di fuga dal nostro pianeta. In concentrazioni molto maggiori è legato all'ossigeno nell'acqua e alla materia organica (per esempio vegetali, idrocarburi).

L'idrogeno possiede già un ruolo basilare nell'industria della raffinazione (v. Vol. II, capp. 1.3, 3.1 e 6.2) ed esistono ormai procedure consolidate per la produzione, lo stoccaggio, il trasporto e l'uso di grandi quantità di H<sub>2</sub>. La sua produzione totale si aggira intorno a 500 miliardi di Nm<sup>3</sup>/a ed è ottenuta per il 96% da fonti fossili (**tab. 1**). L'idrogeno può essere conservato e trasportato come gas ad alta pressione, come liquido a bassa temperatura e a pressione atmosferica o sotto forma di

**tab. 1.** Produzione totale di idrogeno (Bechis, 2003)

PROVENIENZA	10 <sup>9</sup> Nm <sup>3</sup> /a	%
Gas naturale	240	48
Petrolio	150	30
Carbone	90	18
Elettrolisi dell'acqua	20	4
TOTALE	500	100

sostanze chimiche dove l'idrogeno è legato in modo stabile ma reversibile. Nel caso di H<sub>2</sub> sotto forma liquida, il trasporto è associato allo stoccaggio perché deve avvenire in serbatoi speciali isolati termicamente.

È necessario tenere presente che il trasporto e lo stoccaggio di H<sub>2</sub>, specie come gas o liquido, costituiscono un fattore di rischio che può diventare estremo, dato che il suo intervallo di infiammabilità è più ampio rispetto ad altri tipi di combustibili (**tab. 2**).

### Gas a pressione

Il metodo di trasporto più comune è quello del gas a pressione (10-20 MPa) in tubi o in bombole di acciaio. Germania, Belgio, Olanda e Francia hanno già realizzato quasi 2.000 km di idrogenodotti per l'industria chimica (Bechis, 2003), come del resto Gran Bretagna e Stati Uniti, anche se il trasporto in condotte sotto pressione è ancora in uno stadio sperimentale. Oleodotti o metanodotti possono essere convertiti al trasporto di H<sub>2</sub> apportando notevoli modifiche, a cominciare dai compressori, dalle valvole e dai raccordi, fino alle guarnizioni di tenuta.

L'aspetto più delicato riguarda l'infragilimento dell'acciaio; questo fenomeno è noto ed è particolarmente

evidente negli acciai ad alta resistenza. Esso dipende dal fatto che la molecola si dissocia e l'idrogeno atomico diffonde nell'acciaio; ciò può avvenire nelle diverse fasi di vita dell'acciaio stesso (fabbricazione, saldatura) o durante il suo impiego (corrosione). L'infragilimento corrisponde a un calo della capacità di deformarsi plasticamente e porta alla frattura improvvisa. Sono allo studio metodi per contenere quest'effetto, temuto anche nei reattori a fusione nucleare; peraltro, negli studi più recenti è emerso che alcuni metodi di analisi possono aver alterato i risultati ottenuti negli studi finora compiuti (Bechis, 2003).

Vi sono inoltre esempi in Germania, Francia e Gran Bretagna di stoccaggio di H<sub>2</sub> in miniere di salgemma o in giacimenti di GN esausti, come avviene anche per il gas di città. Questa scelta potrebbe essere conveniente, soprattutto nel caso in cui la produzione avvenga in prossimità del possibile sito di stoccaggio.

### Gas liquefatto

L'idrogeno liquefa a pressione ambiente a una temperatura di -253 °C (circa 20 K), quindi le tubazioni e i contenitori per il trasporto e lo stoccaggio di idrogeno liquefatto devono avere requisiti di isolamento termico molto severi. Per questa ragione, non si può pensare a idrogenodotti a bassa temperatura. Rimane il trasporto in costosi recipienti criogenici superisolati, tecnologia sviluppata per il settore aerospaziale nel quale si usa H<sub>2</sub> liquido come propellente per il lancio di missili (*Space Shuttle* o *Ariane*).

Nei serbatoi circa l'1-2% in peso al giorno viene perso per evaporazione. Ovviamente, prima dell'immissione in aria, l'idrogeno evaporato viene fatto passare attraverso un catalizzatore che lo converte in vapor d'acqua.

Un'altra perdita del sistema può dipendere dalla transizione da *para*-H<sub>2</sub> a *orto*-H<sub>2</sub>, quando quest'ultima non è controllata. Le forme *orto*- e *para*- differiscono

**tab. 2.** Proprietà chimico-fisiche di alcuni combustibili (Schlapbach e Zuttel, 2001)

PROPRIETÀ	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	BENZINA (—CH <sub>2</sub> —)
Potere calorifico inferiore (MJ/kg)	120	50	45
Temperatura di autoaccensione (°C)	585	540	228-501
Temperatura di fiamma (°C)	2.045	1.875	2.200
Limiti di infiammabilità (% volume)	4-75	5,3-15	1,0-7,6
Energia di accensione minima (mJ)	0,02	0,29	0,24
Propagazione della fiamma in aria (m/s)	2,65	0,4	0,4
Coefficiente di diffusione in aria (cm <sup>2</sup> /s)	0,61	0,16	0,05
Tossicità (ppm)	0	0	500

per l'orientazione relativa degli spin nucleari nella molecola: l' $o$ -H<sub>2</sub> ha spin paralleli e il  $p$ -H<sub>2</sub> antiparalleli. A 300 K la composizione del gas è: 75% di  $o$ -H<sub>2</sub> e 25% di  $p$ -H<sub>2</sub>. Il liquido è costituito invece quasi tutto da  $p$ -H<sub>2</sub> (99,8%). La transizione da *para*- a *orto*- è esotermica e può causare l'evaporazione del 50% del liquido in alcuni giorni. Durante la liquefazione si usano, perciò, dei catalizzatori (per esempio Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) che indeboliscono il legame H—H e favoriscono quindi la forma  $o$ -H<sub>2</sub>.

Per il resto, i contenitori di H<sub>2</sub> liquido hanno raggiunto un alto grado di sviluppo e sono progettati in genere con una forma sferica, perché ha superficie minore a parità di volume.

A causa dell'impiego nel settore aerospaziale i sistemi di stoccaggio di H<sub>2</sub> più grandi sono stati realizzati negli Stati Uniti e sono gestiti dalla National Aeronautics and Space Administration (NASA).

I costi maggiori per la liquefazione sono dovuti al lavoro necessario per la compressione e al fatto che l'idrogeno non si comporta come altri gas. Infatti, il processo di liquefazione più semplice prevede l'espansione del gas compresso (espansione di Joule-Thompson) durante la quale molti gas si raffreddano. L'idrogeno, al contrario, si riscalda e perciò deve essere portato sotto la temperatura di inversione (202 K), per esempio con azoto liquido (77 K); l'azoto viene poi recuperato, ma i costi energetici sono tali che serve il 40% dell'idrogeno liquefatto per compensarli. A tutto ciò si devono aggiungere l'ammortamento del serbatoio e la perdita giornaliera di H<sub>2</sub> per evaporazione.

### Idruri chimici

Per superare le difficoltà di trasporto e conservazione di grosse quantità di H<sub>2</sub> si potrebbero sfruttare composti chimici ricchi di idrogeno, come gli idruri alcalini, il metanolo, l'ammoniaca, il metilcicloesano, il sodio boroidruro, ecc., i quali verrebbero consegnati alle stazioni di distribuzione per la produzione *in situ* di H<sub>2</sub>. Tali composti sono chiamati idruri chimici (*chemical hydrides*) per distinguerli dagli idruri comunemente detti che possono cedere e riacquistare H<sub>2</sub> reversibilmente. Gli idruri chimici, una volta deidrogenati, devono essere mandati a un impianto per essere nuovamente idrogenati. In altri termini, si deve attivare un circuito commerciale più complesso che preveda il ritorno allo stallo del prodotto 'esaurito' per il riciclaggio.

Tuttavia gli idruri chimici possono essere usati per lo stoccaggio locale massiccio e per periodi stagionali per nazioni, come il Canada, che hanno un surplus di energia idroelettrica durante l'estate e una carenza durante l'inverno. Il Giappone, per esempio, ha studiato la possibilità di importare tali sostanze prodotte in Canada per la generazione di elettricità, ma lo svantaggio è quello delle costose attrezzature necessarie per

il trasporto transoceanico. Ciò nonostante l'uso dei sistemi chimici mantiene aspetti interessanti perché tali sistemi sono facilmente maneggiabili, le loro infrastrutture di trasporto e stoccaggio sono già esistenti e la loro tecnologia è sfruttabile commercialmente.

### Idruri alcalini

Un esempio di idruro alcalino è l'idruro di litio, che viene trasportato sotto forma di sospensione in un olio minerale leggero (*hydride slurry*) per proteggerlo dall'umidità. Dopo la reazione con l'acqua si forma l'idrossido di litio che deve essere poi riciclato.



Anche se ha un rapporto tra i più favorevoli (circa 12% in peso di H<sub>2</sub>), il circuito di recupero dell'idrossido comporta quindi costi addizionali. Ciò è vero altresì per l'idruro di magnesio, anche questo sotto forma di sospensione (McClaine, 2004).

### Metanolo

Il metanolo (CH<sub>3</sub>OH) è uno dei principali candidati per il trasporto e lo stoccaggio di H<sub>2</sub>. Per decomposizione catalitica del metanolo si possono ottenere, infatti, una molecola di CO e due di H<sub>2</sub>. Inoltre il CO, per reazione successiva con l'acqua (*water gas shift reaction*), dà un'altra molecola di H<sub>2</sub>. In definitiva dal metanolo si può ricavare il 18,75% in peso di idrogeno.

Il metanolo è ottenuto industrialmente per reazione del gas di sintesi (CO e H<sub>2</sub>) che a sua volta può essere prodotto per reforming di gas naturale, per ossidazione parziale di idrocarburi, per gassificazione del carbon fossile, della torba e della lignite, per gassificazione dei residui pesanti o del coke derivante dalla raffinazione del petrolio e per gassificazione delle biomasse. Attualmente il gas naturale è la fonte più impiegata per produrre il gas di sintesi da cui si ottiene il metanolo.

Il metanolo ha densità volumica di energia circa doppia di quella dell'idrogeno liquido e si trasporta in recipienti comuni. L'insieme di queste caratteristiche ha fatto emergere un interesse per un' 'Economia del metanolo' al posto di quella dell'idrogeno (Olah, 2003), anche perché esistono FC in grado di usare direttamente il metanolo, come le Direct Methanol FC (DMFC), le Molten Carbonate FC (MCFC) e le Solid Oxide FC (SOFC). Visti i pesanti costi energetici associati al trasporto e allo stoccaggio dell'idrogeno, in forma sia gassosa sia liquida (Bossel *et al.*, 2005), è stata formulata un'ipotesi di un' 'Economia SLH' (Synthetic Liquid Hydrocarbon), che prevede la sintesi di idrocarburi da CO<sub>2</sub> e l'uso di H<sub>2</sub>, ottenuto per via elettrolitica da fonti rinnovabili. Di recente il metanolo è stato proposto come vettore di idrogeno; esso è economicamente interessante soprattutto se collegato alla produzione in impianti di grosse capacità (5.000 t/d) da gas remoto.

### Ammoniaca

L'ammoniaca è attualmente molto impiegata nella chimica; è liquida sotto pressione (0,8 MPa) o a bassa temperatura (-33 °C); è trasportata anche in tubazioni, in genere negli impianti chimici; ha un contenuto di H<sub>2</sub> doppio rispetto all'idrogeno liquido e il suo impiego appare conveniente anche se la decomposizione è endotermica. La sua tossicità (dose letale pari a 5.000 ppm) ne limita però l'uso.

Si trovano in commercio piccoli reattori, da circa 1 kg, che forniscono H<sub>2</sub> per una FC da 10 W per 40 ore. L'ammoniaca non genera sottoprodotti da smaltire o recuperare e si propone come applicazione militare in località remote.

### Metilcicloesano

L'uso di metilcicloesano (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) per produrre H<sub>2</sub> con la formazione di toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) appare promettente perché si tratta di una sostanza facilmente trasportabile e più sicura dell'idrogeno compresso. La produzione di metilcicloesano si ottiene dall'idrogenazione del toluene. L'idrogeno viene liberato nel processo inverso (a circa 500 °C), con un consumo del 20% dell'energia contenuta nell'idrogeno ottenuto.

### Sodio boroidruro

L'utilizzo di sodio boroidruro (NaBH<sub>4</sub>) deriva dall'esperienza della NASA, che lo usò con scarso successo per lo Shuttle (a causa della sua decomposizione nei serbatoi durante il funzionamento dei motori). Rispetto agli idruri chimici descritti in precedenza, NaBH<sub>4</sub> non è adatto a uno stoccaggio di grandi masse, mentre viene proposto per applicazioni relativamente piccole.

Una soluzione acquosa al 50% in peso di NaBH<sub>4</sub> fornisce, con un catalizzatore al rutenio, H<sub>2</sub> con un rapporto energetico simile, in volume, alla benzina (fig. 1). Il borace (NaBO<sub>2</sub>) prodotto per essere riciclato deve essere trasformato nuovamente in NaBH<sub>4</sub>. I costi del sodio metallico e dell'idrogeno da GN rendono questa scelta economicamente poco interessante.

## 4.4.3 Trasporto e stoccaggio innovativi

I metodi innovativi hanno preso slancio da pochi anni, sulla scia dei finanziamenti alla ricerca per l'automobile a H<sub>2</sub>. I paesi industrializzati sono quindi impegnati nello stoccaggio a bordo, in altre parole nella ricerca di un serbatoio ideale che sia leggero, poco ingombrante, a basso costo, sicuro e, infine, ricaricabile in poco tempo presso una stazione di servizio, come avviene per la benzina.

Il Department of Energy (DOE) degli Stati Uniti segue da molti anni questo progetto e ha circoscritto degli obiettivi per quanto riguarda l'energia per unità di massa, la

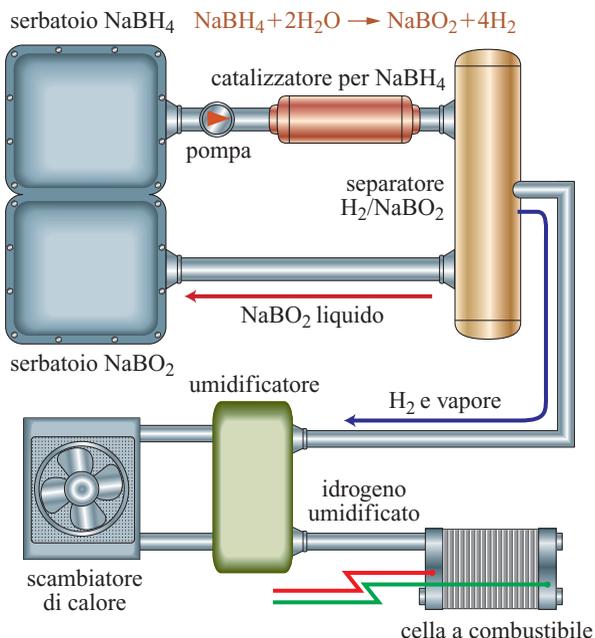


fig. 1. Schema di principio di un serbatoio per auto per la produzione di H<sub>2</sub> da sodio boroidruro.

frazione in peso del serbatoio e la densità di energia che permettano a una vettura di media cilindrata (circa 50 kW) un'autonomia di circa 400 km (tab. 3).

Per avere un'idea delle cifre che sono dietro al problema, si consideri che il consumo di un'auto di media cilindrata è di circa 30 kg di benzina per 400 km; nelle stesse condizioni servono 8 kg di H<sub>2</sub> mentre per un'auto a FC ne servono 4. A pressione e temperatura ambiente 4 kg di H<sub>2</sub> occupano un volume di 45 m<sup>3</sup>, cioè un pallone di circa 5 m di diametro.

Nel caso del gas a pressione, per conservare 4 kg di H<sub>2</sub> a 20 MPa servono 225 l, pari a cinque comuni bombole d'acciaio da 45 l (circa 260 kg, 1,5% in peso). Questo metodo, a una pressione di 20 MPa, è oggi il più economico, ma ha una densità volumica di energia bassa (circa 13 MJ/l) rispetto a quella della benzina (circa 30 MJ/l).

tab. 3. Obiettivi del DOE per i serbatoi d'idrogeno per autoveicoli

ANNO	ENERGIA PER UNITÀ DI MASSA (kWh/kg)	FRAZIONE DEL SERBATOIO (% peso)	DENSITÀ DI ENERGIA (kWh/l)
2005	1,5	4,5	1,2
2010	2,0	6,0	1,5
2015	3,0	9,0	2,7

Le bombole d'acciaio sono state usate anche su autobus a FC per il trasporto pubblico. Per coprire una distanza ragionevole (100-200 km) è necessario un volume di 2.000 l a 20 MPa, vale a dire un serbatoio da 2 t.

Come risposta a questo problema è allo studio una serie di proposte che vanno dall'uso di uno *steam reformer* a bordo dell'auto, con un serbatoio di idrocarburi, a quello degli idruri chimici (v. sopra), anche questi con il reattore per produrre H<sub>2</sub> a bordo e il serbatoio supplementare per accumulare il sottoprodotto della reazione.

Queste proposte sono viste però come una fase di passaggio per sperimentare l'impiego dell'auto a H<sub>2</sub> prima di avere serbatoi e reti di distribuzione affidabili. Le soluzioni più vicine all'idea di un serbatoio tradizionale, che permetta di fare il pieno in un distributore, prevedono l'uso di bombole superleggere, di recipienti per l'idrogeno liquido, di idruri metallici (reversibili) e di sostanze adsorbenti a base di materiali nati dalle nanotecnologie (Rossmeißl, 2002).

### Bombole innovative

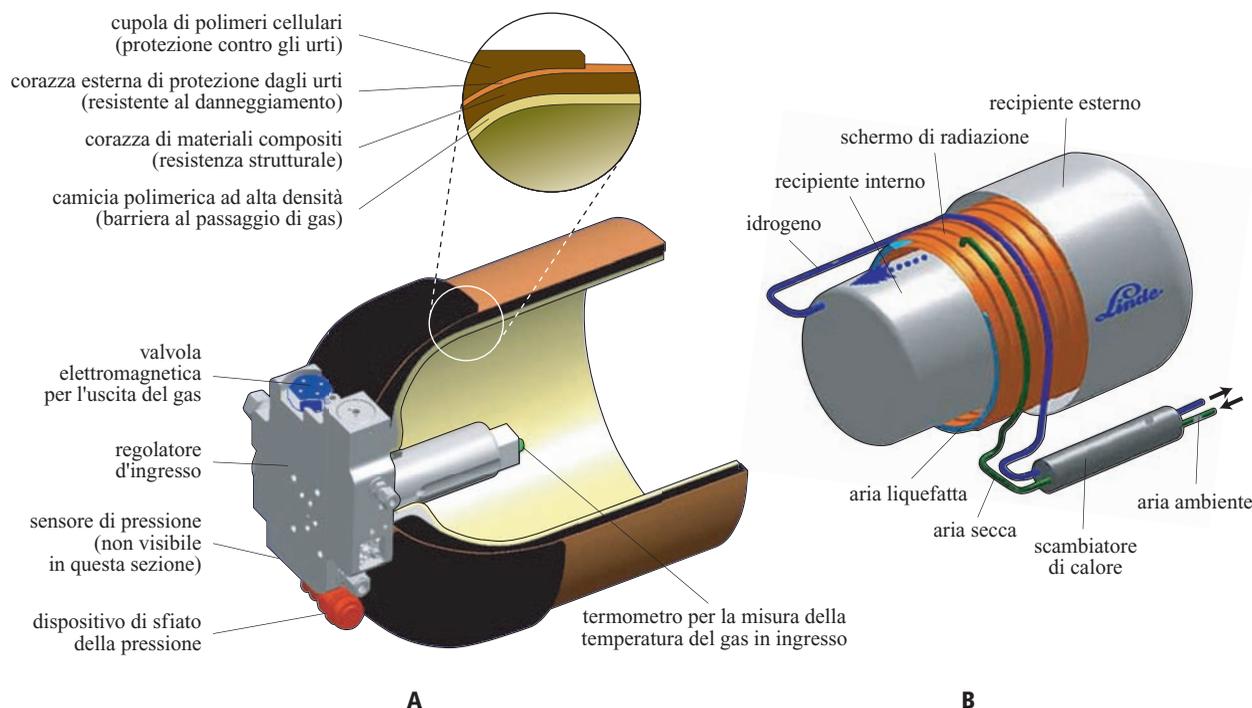
Le bombole innovative (**fig. 2 A**) sono in alluminio o polietilene ad alta densità, rinforzati all'esterno da materiali compositi con fibre di carbonio o Kevlar, sia per risolvere il problema dell'infrangimento dell'acciaio, sia per la leggerezza. La pressione di esercizio è di 30-45 MPa, avendo superato il collaudo a 60 MPa. Così, per avere 4 kg di H<sub>2</sub> con 45 MPa bastano circa 100 l e

si arriva al 4% in peso. Sono stati sviluppati anche serbatoi di forma rettangolare, più adatta allo spazio disponibile nelle vetture e quindi con fattori di riempimento migliori. Si punta verso pressioni più alte (70 MPa), ma i cicli ripetuti di carica e scarica potrebbero indurre il distacco delle fibre dalla matrice polimerica riducendone così la resistenza nel tempo.

Altri punti deboli sono il bisogno di riduttori speciali per abbattere la pressione fino a quella di esercizio delle FC, i costi di compressione e i rischi in caso di incidenti stradali. In Giappone l'uso di tali serbatoi nelle strade ordinarie è proibito. Per il motore termico, il volume e i pesi raddoppiano a pari autonomia rispetto ai sistemi a FC.

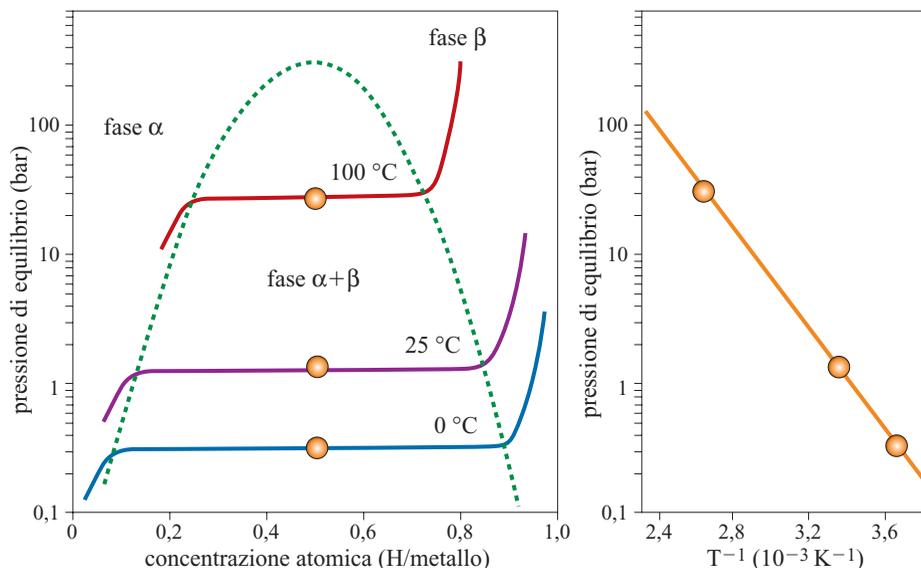
### Idrogeno liquido

L'idrogeno liquido ha una densità molto bassa (0,07 g/cm<sup>3</sup>), ma come densità di energia è simile alla benzina. Nonostante i punti critici esposti sopra, la casa automobilistica tedesca BMW ha sviluppato per dimostrazione una piccola flotta di un modello della gamma alta della sua produzione con un motore a combustione interna progettato per l'uso di H<sub>2</sub>. La vettura è dotata di un serbatoio per H<sub>2</sub> liquido (**fig. 2 B**). La BMW ha anche costruito una stazione automatica per il rifornimento. Tuttavia, anche con sistemi automatici, la gestione dell'idrogeno liquido rimane per ora problematica sia da un punto di vista pratico, sia soprattutto economico.



**fig. 2.** A, particolari costruttivi di un serbatoio di idrogeno gassoso ad alta pressione (Quantum); B, serbatoio per idrogeno liquido, costruito da Linde, impiegato nella vettura dimostrativa BMW.

**fig. 3.** Esempio di diagramma di fase (a sinistra) e di curva di van't Hoff (a destra) per l'idruro a base di  $\text{LaNi}_5$ .



**Idruri metallici**

Gli idruri metallici trattengono idrogeno grazie a una reazione reversibile con il metallo. Essi si formano e agiscono attraverso due fasi, l'assorbimento e il rilascio di  $\text{H}_2$ . La termodinamica della formazione dell'idruro è descritta nella **fig. 3**. La molecola d'idrogeno si dissocia sulla superficie del metallo e l'idrogeno atomico si diffonde nel metallo formando una soluzione solida (fase  $\alpha$ ). All'aumentare della concentrazione dell'idrogeno nel metallo ( $C_H$ ) l'interazione tra gli atomi di idrogeno diventa importante su scala microscopica e cominciano la nucleazione e la crescita della fase idruro ( $\beta$ ). Mentre le due fasi coesistono, le isoterme mostrano una zona piatta, di lunghezza proporzionale alla quantità di idrogeno che è possibile immagazzinare reversibilmente. Quando il metallo è tutto nella fase  $\beta$  (idruro), l'ulteriore aggiunta di idrogeno va ad aumentare la pressione, che sale rapidamente.

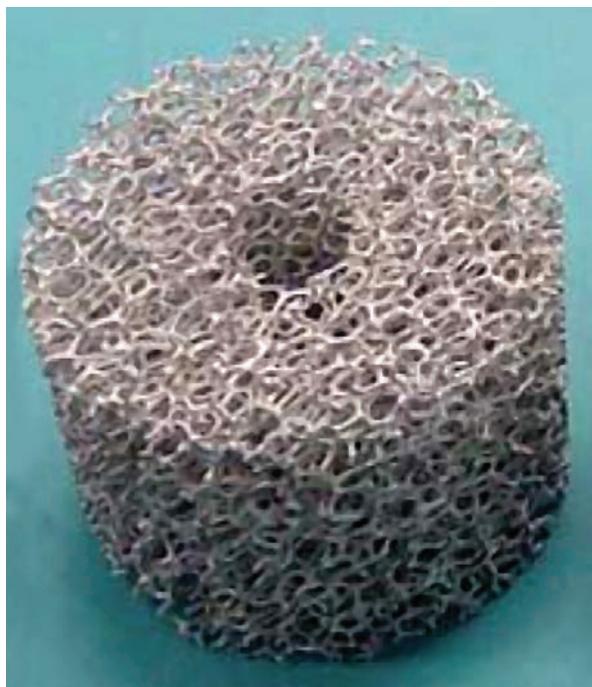
L'idrogenazione è un processo esotermico mentre il rilascio è endotermico. Quando la pressione aumenta, ha luogo l'assorbimento dell'idrogeno che si lega con il metallo, mentre la pressione rimane costante fino al raggiungimento del 90% della capacità di stoccaggio. Per raggiungere il 100% della capacità è necessario aumentare la pressione. Il calore che si sviluppa durante la formazione dell'idruro deve essere rimosso di continuo. Nella fase di rilascio, invece, si rompe il legame tra metallo e idrogeno, la pressione diminuisce e ciò rende più sicuro il trasporto dell'idrogeno.

Questo comportamento è del tutto generale ed è descritto termodinamicamente dall'equazione di van't Hoff (v. ancora fig. 3).

La temperatura e la pressione di queste reazioni dipendono dalla particolare lega. Infatti, i parametri caratteristici dei circa 2.300 idruri metallici, elencati nel

**tab. 4.** Alcune famiglie di idruri. Gli alanati sono classificati come composti complessi

FORMULA O CLASSE	N°	LEGHE BINARIE		LEGHE MULTINARIE	
		parte metallica	$\text{H}_2$ (% in peso)	parte metallica	$\text{H}_2$ (% in peso)
$\text{AB}_5$	477	$\text{CaNi}_5$	1,2	$\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$	1,1
$\text{AB}_2$	625	$\text{CaAl}_2$	2,1	$\text{CeCo}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}$	1,9
$\text{A}_2\text{B}$	179	$\text{Eu}_2\text{Ir}$	1,0	$\text{Mg}_{1,92}\text{Al}_{0,08}\text{Ni}$	3,5
Composti complessi	122	$\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$	11,3	$\text{Ba}_3\text{Ir}_2$	1,5
Leghe Mg	234	$\text{Mg}_5\text{Al}_4$	5,4	$\text{Mg}_6\text{Al}_7\text{Cu}$	0,8
Altri composti intermetallici	431	$\text{CeCo}_3$	1,6	$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0,4
Leghe soluzioni solide	263	$\text{Nb}_{1-x}\text{Si}_x$ ( $x=0,01-0,026$ )	2,0	$\text{Pd}_{1-x-y}\text{Pt}_x\text{Rh}_y$ ( $x$ e $y=0,015-0,075$ )	0,5



**fig. 4.** Struttura porosa di un idruro metallico (per cortesia dell'Autore).

database del Sandia National Laboratory (**tab. 4**), variano in un campo molto ampio: il calore di reazione va da 9 a 25 MJ/kg e la pressione di funzionamento può superare i 10 MPa. La temperatura di rilascio, a sua volta, può superare 500 °C. La cinetica è controllata anche dalla diffusione dell'idrogeno nel reticolo cristallino. Dato che i processi di diffusione sono lenti, anche nel caso atomico, gli idruri devono essere usati in forma di polveri o avere una struttura porosa per accorciare i percorsi all'interno del reticolo cristallino (**fig. 4**). In entrambi i casi, il volume del serbatoio cresce. Infine, si deve consentire lo scambio di calore e ciò ne aumenta la massa. Per esempio, un prototipo commerciale di serbatoio basato sulla lega  $\text{LaNi}_5$  occupa un volume di 120 l, per 6 kg di  $\text{H}_2$ , con una massa totale di 380 kg, nonostante l'uso di un contenitore di nuova generazione, basato sui materiali compositi descritti per le bombole innovative.

Vengono illustrati di seguito due esempi di idruri tra i più promettenti.

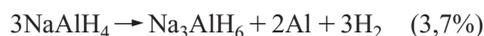
#### Leghe binarie al magnesio

L'idruro di magnesio sembra essere prossimo alle aspettative, anche se sono ancora necessari numerosi accorgimenti per rendere i tempi di carica e rilascio compatibili con l'applicazione. Per tale motivo è stato sviluppato un idruro a base di  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  che sfrutta le nanotecnologie e un catalizzatore per la ricarica in tempi brevi. Infatti, in linea di principio, la microstruttura con grani

di dimensioni di pochi nanometri permette la diffusione dell'idrogeno lungo i bordi del grano (dove la diffusione è più veloce) e la dimensione contenuta dei grani rende facilmente accessibile tutto il volume disponibile del materiale. Per ottenere i grani nanocristallini si usa il *mechanical alloying*, un processo di macinazione del materiale in polvere per tempi lunghi (500-1.000 h) e in atmosfera controllata. L'obiettivo che si pone GKSS (Forschungszentrum Geesthacht GmbH), ideatrice del metodo, è un serbatoio prototipo da 80 l e 175 kg, che possa funzionare a una temperatura di desorbimento di 200 °C con un'autonomia di 500 km e un tempo di rifornimento inferiore a 10 minuti.

#### Leghe multinarie

L'altra famiglia di idruri comprende gli alanati, che sono composti del tipo  $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ , ottenuti da miscele di  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  e  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ . Questi composti promettono alte percentuali teoriche di  $\text{H}_2$  in peso (**tab. 5**), ma non risolvono il problema della cinetica e delle temperature di esercizio. È stato dimostrato (Bogdanovič e Schwickardi, 1997) che la temperatura di decomposizione di  $\text{NaAlH}_4$  è ridotta da tracce di  $\text{TiO}_2$  e che la reazione è reversibile per diversi cicli assorbimento-desorbimento. Tale reazione avviene in due fasi per un totale del 5,6% in peso di  $\text{H}_2$ :



È verosimile che anche per questi composti si possano usare il *mechanical alloying* (per arrivare a materiali nanocristallini) e le bombole di materiali compositi (per lavorare a pressioni più alte e alleggerire l'intero serbatoio).

La ricerca in merito all'introduzione di  $\text{TiO}_2$  è ancora in corso e il processo attualmente allo studio usa  $\text{TiCl}_3$  con formazione non voluta di  $\text{NaCl}$ . Si cerca di introdurre direttamente  $\text{TiO}_2$  sotto forma di nanoparticelle

**tab. 5.** Valori teorici di stoccaggio dell'idrogeno di alcuni alanati

COMPOSTO	% PESO	COMPOSTO	% PESO
$\text{LiAlH}_4$	10,5	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	11,4
$\text{LiBH}_4$	18,2	$\text{NaAlH}_4$	7,5
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	20,0	$\text{NaBH}_4$	10,5
$\text{LiAlH}_2(\text{BH}_4)_2$	15,2	$\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$	12,9
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	9,3	$\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$	9,3
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14,8	$\text{Zr}(\text{BH}_4)_3$	8,8
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	7,7	$\text{Fe}(\text{BH}_4)_3$	11,9

(10-50 nm), ma resta ancora da capire il suo ruolo sulla cinetica e sulla stabilità del composto, il modo in cui agisce nella sua formulazione e quali altri sistemi siano eventualmente disponibili.

Gli idruri, oltre alle difficoltà nel rispettare le specifiche di peso e di ingombro, sono costosi; infatti i loro costi operativi includono il raffreddamento per la carica e il riscaldamento per la scarica. La quantità di calore richiesta dipende dal tipo di lega e dal sistema utilizzato. Se, per esempio, il sistema è integrato con una FC, la quantità di calore per la scarica può essere fornita dal raffreddamento della cella, avendo in questo modo un costo nullo. Inoltre, il costo totale dello stoccaggio con idruri è influenzato fortemente da quello delle leghe e dall'assenza di economie di scala; infatti queste leghe hanno oggi un impiego limitato e per questo motivo sono prodotte in quantità modeste. Una crescita della domanda avrebbe come conseguenza un aumento dei prezzi a causa della bassa abbondanza relativa degli elementi in natura e dell'impossibilità, quindi, di realizzare economie di scala.

**Materiali adsorbenti**

Una delle strade seguite è lo stoccaggio sui materiali adsorbenti tradizionali, come carboni attivi (AC, Activated Carbon), zeoliti, allumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e silice (SiO<sub>2</sub>). Questa scelta avrebbe dei vantaggi rispetto agli idruri per quanto riguarda sia la densità molto contenuta di questi materiali, specie di quelli a base di carbonio, sia il sistema di stoccaggio di H<sub>2</sub> che è costituito da un

serbatoio, con bombole in materiali compositi, contenente il materiale adsorbente.

Questi materiali hanno area superficiale e porosità elevate; quest'ultima è caratterizzata da una grande dispersione di dimensioni, in quanto è formata da macro-, meso- e micropori. Uno degli aspetti emersi è che nell'allumina e nella silice, entrambe con pori maggiori di 2 nm, si hanno valori bassi di adsorbimento di H<sub>2</sub> (tab. 6; Nijkamp *et al.*, 2001); le zeoliti, invece, che sono caratterizzate da pori inferiori a 2 nm, mostrano valori più elevati di adsorbimento, pur presentando un'area BET (Brunauer, Emmett e Teller, autori del metodo standard per la misura della superficie specifica delle polveri; Brunauer *et al.*, 1938) confrontabile.

I materiali carboniosi, dopo l'attivazione con vapor d'acqua a 1.000 °C, mostrano una superficie specifica più alta specialmente per i pori sotto i 2 nm e presentano valori maggiori di adsorbimento di H<sub>2</sub>.

Questi risultati, misurati alla temperatura di 77 K, sono però inferiori a quelli previsti teoricamente per materiali nanostrutturati a pari temperatura (v. oltre).

La ricerca ha però individuato nei micropori la tipologia di porosità che cattura con più efficienza l'idrogeno, privilegiando così i nanotubi e le nanofibre che presentano essenzialmente micropori.

**Nuovi materiali nanostrutturati**

La tendenza a modificare i materiali a livello quasi molecolare (nanotecnologia) si è estesa anche allo

**tab. 6.** Fisisorbimento di idrogeno a 77 K e 0,1 MPa (Nijkamp *et al.*, 2001)

MATERIALE	S <sub>BET</sub> <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>T</sub> <sup>2</sup> (m <sup>2</sup> /g)	H <sub>2</sub> TOT (% peso)	H <sub>2</sub> MESO (% peso)	H <sub>2</sub> MICRO (% peso)
Grafite	7	7	0,0	0,0	0,0
AC Norit Darco KB	1.462	610	1,3	0,5	0,8
AC Norit 990293	2.029	78	2,1	0,1	2,1
AC Norit SX 1 G	1.176	229	1,7	0,2	1,5
AC Norit ROZ 3	287	84	0,3	0,1	0,3
Zeolite L	344	26	0,5	0,0	0,5
Zeolite ZSM5	431	43	0,7	0,0	0,7
SiO <sub>2</sub> Caboxil M5	185	183	0,1	0,1	0,0
SiO <sub>2</sub> Beker AD 050	330	330	0,2	0,2	0,0
MCM-41	1.017	1.017	0,6	0,6	0,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preshaped	322	273	0,3	0,1	0,1

<sup>1</sup> S<sub>BET</sub> = superficie specifica BET.

<sup>2</sup> S<sub>T</sub> = superficie specifica totale dei mesopori (privi di micropori).

**tab. 7.** Capacità di stoccaggio dell'idrogeno con fullereni drogati con sodio, potassio e litio a 200 °C (Loutfy e Wexler, 2001)

MATERIALE DI PARTENZA	PARAMETRI DI PROCESSO		PRODOTTO FINALE	% DI H <sub>2</sub> IN PESO
	PRESSIONE (MPa)	TEMPO (h)		
Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	4	6	Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>19</sub>	2,30
Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	10	6	Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>23</sub>	2,74
Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	14	6	Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>26</sub>	3,19
Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	14	24	Na <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>33</sub>	3,91
Na <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	10	24	Na <sub>6</sub> C <sub>60</sub> H <sub>36</sub>	3,99
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	4	2	K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>5</sub>	0,58
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	10	2	K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>10</sub>	1,10
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	10	24	K <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>29</sub>	<3,0
Li <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	10	6	Li <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>10</sub>	1,30
Li <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	10	24	Li <sub>3</sub> C <sub>60</sub> H <sub>24</sub>	<3,0
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	4	2	Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub> H <sub>7,5</sub>	0,95
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	10	6	Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub> H <sub>17</sub>	2,17
Li <sub>20</sub> C <sub>60</sub>	10	24	Li <sub>20</sub> C <sub>60</sub> H <sub>27</sub>	<3,0

stoccaggio di H<sub>2</sub>, dove è stata esaminata la possibilità di modellare i pori a dimensione nanometrica. Tra i materiali più studiati vi sono i fullereni, seguiti dai nanotubi al carbonio a parete singola e a pareti multiple e dalle nanofibre di grafite. Altri nanomateriali sono i Metal-Organic Frameworks (MOF), una sorta di gabbie con cluster metallici ai vertici e molecole organiche come lati. Tutti questi materiali hanno proprietà molto particolari e, date le loro dimensioni, possono sfruttare effetti quantistici: tra le loro proprietà, sembra esservi anche la capacità di accumulare quantità apprezzabili di H<sub>2</sub>. Per quanto riguarda i materiali carboniosi che sfruttano principi ancora oscuri (si usa il termine uptake per indicare l'accumulo di H<sub>2</sub>), già molto lavoro è stato fatto sulle capacità di stoccaggio, mentre sui MOF, molto più recenti, esistono pochi dati.

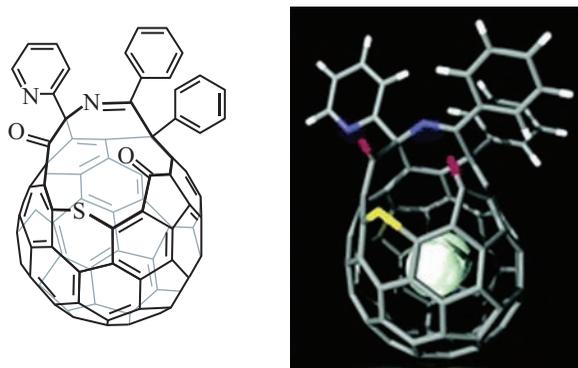
### Fullereni

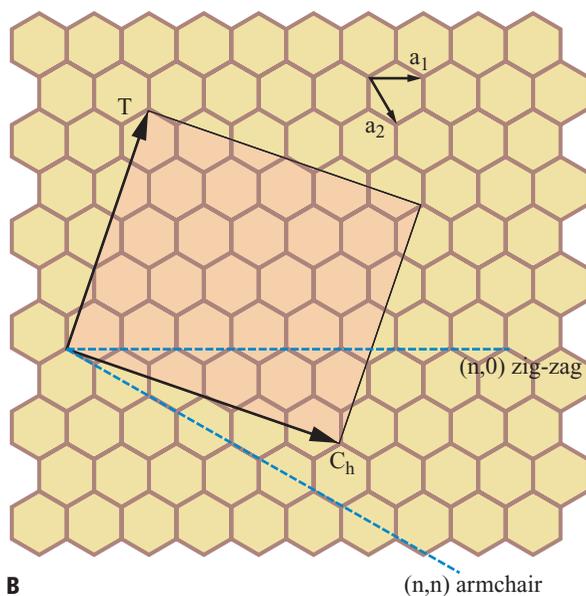
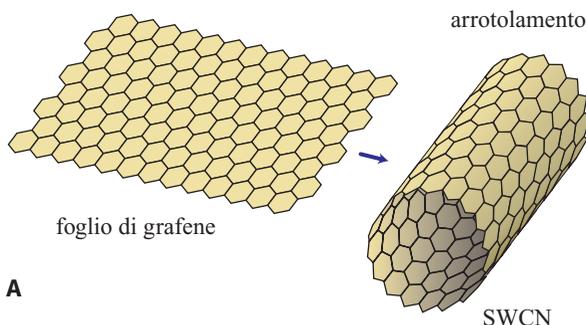
Apparentemente, passando da un C<sub>60</sub> a un C<sub>60</sub>H<sub>60</sub> si potrebbe ottenere un 8% in peso di H<sub>2</sub> senza difficoltà. In realtà i risultati conseguiti sono stati deludenti (**tab. 7**; Loutfy e Wexler, 2001) e, anche drogando questi materiali con ioni alcalini, i valori massimi ottenuti sono intorno al 4% in peso dopo 24 ore di trattamento a 200 °C e a 10 MPa. È stato sviluppato un nuovo tipo di fullerene funzionalizzato (**fig. 5**; Murata *et al.*, 2003) che permette di tenere aperta una 'finestra', attraverso la quale possa entrare l'idrogeno. L'uptake è stimato intorno al 5% in peso.

### Nanotubi al carbonio a parete singola

Tutti i materiali nanostrutturati a base di carbonio partono dalla morfologia della grafite, che presenta una struttura cristallina esagonale ed è formata da tanti strati piani sovrapposti l'uno all'altro. In ogni strato (chiamato grafene) gli atomi di carbonio sono disposti ai vertici di esagoni regolari.

I nanotubi al carbonio a parete singola (SWCN, Single Wall Carbon Nanotube) sono costituiti da un foglio di grafene (**fig. 6 A**) avvolto per formare un tubo di diametro 1,0-1,5 nm. I nanotubi sono chiusi, in genere, da


**fig. 5.** Molecola di fullerene aperta, con un'opportuna funzionalizzazione, per permettere l'ingresso di molecole di idrogeno.



**fig. 6.** A, foglio di grafene dei SWCN, avvolto a formare un cilindro; B, il taglio del foglio di grafene lungo diverse direzioni genera differenti strutture dei SWCN, di tipo armchair o a zig-zag.

una struttura che ricorda la molecola di fullerene tagliata a metà. Quando il foglio di grafene viene tagliato lungo la direzione  $n,0$  (**fig. 6 B**) si ottiene una struttura a zig-zag; quando invece la direzione è  $n,n$  si ha una struttura di tipo armchair, con proprietà elettroniche diverse (metalliche la prima, semiconduttrici la seconda). I SWCN rappresentano fino a oggi la struttura più semplice e più studiata perché su di essi è possibile applicare modelli matematici per simulare i possibili meccanismi, ricavandone dei criteri per valutare i dati sperimentali.

I SWCN si ottengono attraverso tre metodi: scarica ad arco, ablazione laser e deposizione chimica da fase vapore (CVD, Chemical Vapour Deposition); quest'ultima presenta la produttività maggiore (Dai, 2001), anche se il volume prodotto rimane modesto e conseguentemente i costi sono molto alti (500 euro/g).

Nei primi due metodi si opera in un plasma di carbonio creato dall'impulso di un laser di potenza (o dall'arco elettrico) che colpisce una barra di grafite drogata

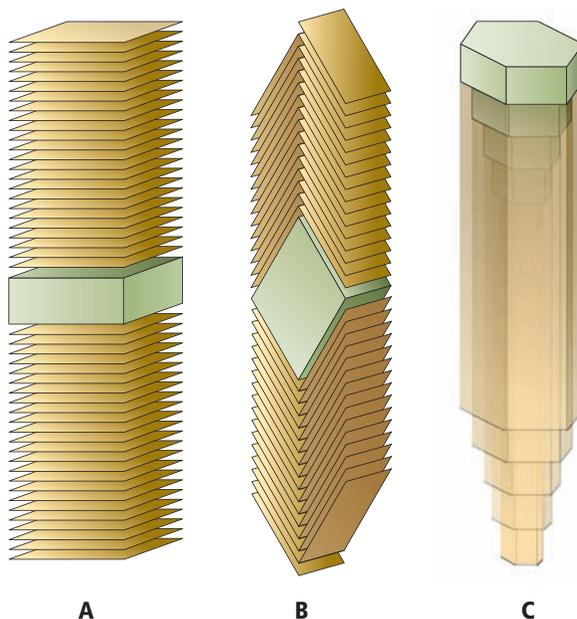
con Ni e Co (da soli o in lega), per una concentrazione atomica compresa tra 1 e 2% rispetto al carbonio. La barra è mantenuta a circa 1.200 °C sotto un flusso di argon. Il CVD si basa sulla decomposizione di idrocarburi ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  o  $-\text{CH}_2-$ ) o sul disproporzionamento ad alta pressione del CO, entrambi su catalizzatori a base di metalli di transizione.

### Nanotubi al carbonio a pareti multiple

I nanotubi al carbonio a pareti multiple (MWCN, Multiple Wall Carbon Nanotube) sono costituiti da più SWCN concentrici. Le tecniche di preparazione sono simili a quelle dei SWCN, con la possibilità di usare la scarica ad arco che produce MWCN formati da 4-8 strati, senza che sia necessario l'uso di catalizzatori e senza le precauzioni essenziali per i SWCN. La tecnica con maggiore volume produttivo è la CVD (applicata con gli stessi gas citati per i SWCN) che, con l'opportuna scelta del catalizzatore e delle condizioni di funzionamento, porta a rese intorno al 80% di MWCN.

### Nanofibre di grafite

Le nanofibre di grafite (GNF, Graphite Nano Fibre) hanno una struttura molto complessa (Bessel *et al.*, 2001): quelle a piastrine (*platelet*) sono formate da molti fogli sovrapposti di grafene, con lati da 50-200 nm (**fig. 7 A**); quelle a lisca di pesce (*herringbone*) sono formate da fogli sovrapposti di grafene piegati ad angolo (**fig. 7 B**); quelle a nastro (*tubular*) hanno i piani di grafene paralleli alla lunghezza della fibra (**fig. 7 C**). La morfologia della particella di catalizzatore (al centro delle GNF) seleziona e guida la crescita delle diverse forme. Le GNF



**fig. 7.** Nanofibre di grafite: A, a piastrina; B, a lisca di pesce; C, tubolari.

sono preparate per CVD, sempre dagli stessi gas, con catalizzatori a base di Cu-Ni. Le loro dimensioni hanno un'ampia dispersione e vanno da 5 a 200 nm di diametro e da 5 a 100  $\mu\text{m}$  di lunghezza.

La morfologia e la struttura cristallina del catalizzatore (per esempio Cu-Fe) hanno un ruolo chiave nella sintesi delle GNF. La sezione delle fibre replica infatti quella della particella di catalizzatore e la morfologia della fibra dipende dalla geometria e dall'orientazione della faccia cristallina sulla quale si deposita il carbonio e cresce la nanofibra.

Proprio su questi materiali sono stati misurati i valori più alti di uptake, fino a un massimo del 67% in peso (Chambers *et al.*, 1998), peraltro tali valori non sono stati mai replicati: lo stesso gruppo ha ottenuto, sei anni dopo, solo il 3,8% peso (Lueking *et al.*, 2004). Anche le GNF devono comunque essere sottoposte a un processo di attivazione (per esempio sotto vuoto a 1.000 °C per 24 h) che incide sulla riproducibilità complessiva del processo.

I processi di formazione delle tre strutture di GNF danno luogo alla produzione di materiali che contengono anche fasi estranee (in totale circa 20% in peso), come nanosfere di carbonio, fullerene, carburi, idrocarburi e particelle di catalizzatore. Per rimuoverle sono state messe a punto procedure piuttosto lunghe e complesse (Chiang *et al.*, 2001). L'eliminazione incompleta della frazione inattiva può spiegare in parte la discordanza di dati che riguardano l'adsorbimento di  $\text{H}_2$ .

La pubblicazione di valori così elevati di uptake di idrogeno ha promosso un esame approfondito sulle GNF. Gli autori hanno attribuito il risultato in parte all'adsorbimento fisico (FisiSorbimento, FS) e in parte all'adsorbimento chimico (ChemiSorbimento, CS), indicato da spettri infrarossi che mostrano la presenza di legami C—H; i due fenomeni sono esaminati di seguito.

### Fisisorbimento

Studi teorici hanno affrontato prima il FS con programmi Montecarlo di simulazione (come il GCMS, Grand Canonical Montecarlo Simulation), con potenziali classici (per esempio Lennard-Jones) o con altri più complessi, per tener conto in parte degli effetti quantistici. Il solo FS, con e senza le correzioni quantistiche, in condizioni ideali (pori a forma di fenditure, strutture regolari equidistanti, senza impurezze, ecc.) attribuisce alle GNF valori che variano tra 1 e 12%, rispettivamente a 300 e a 77 K. Per raggiungere tali valori è necessaria una spaziatura tra le platelet di 2 nm; sperimentalmente si osservano invece valori di  $0,33 \pm 0,01$  nm sia nelle GNF sia nella grafite. Gli effetti quantistici sono importanti a 77 K e negli interstizi contribuendo a raggiungere i valori più alti. Un altro risultato è che l'idrogeno molecolare (diametro cinetico 0,41 nm) non passa tra i piani della grafite; pertanto si deve pensare o alla diffusione atomica (e non molecolare) o a platelet con spaziature maggiori. Questo risultato riguarda anche i SWCN.

Infatti, i nanotubi di carbonio (CN) sono disposti a esagono entro dei fasci (rope) tenuti insieme da forze di van der Waals, cioè con spaziature simili a quelle dei piani di grafite; per l'idrogeno sarebbero disponibili sia lo spazio all'interno dei nanotubi, sia lo spazio tra di loro, mentre gran parte del volume del fascio è inaccessibile a causa di effetti sterici. Con il GCMS si è anche calcolato che la spaziatura migliore tra i SWCN all'interno del fascio è di 0,6 nm a 77 K e di 0,9 nm a 300 K.

La quantità di  $\text{H}_2$  adsorbita crescerebbe se i SWCN fossero disposti ai vertici di un quadrato all'interno del fascio, per un valore massimo pari all'1% in peso a 298 K.

In definitiva, tutti i calcoli portano a un contributo da FS nei SWCN a 77 K del 7-8% in peso, che scende verso l'1% in peso a 300 K. Questi valori sono in accordo con quanto osservato su zeoliti, MOF e carboni attivi.

### Chemisorbimento

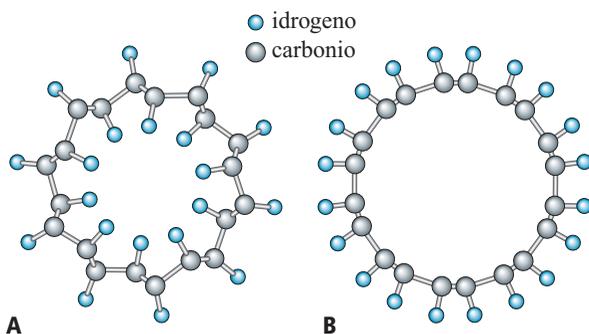
I metodi impiegati sono basati su calcoli *ab initio*, del tipo *Density-Functional Tight-Binding* (DF-TB), applicati ai SWCN e MWCN e a strutture semplici di pochi anelli grafiteici, tutti a 0 K per ovvie ragioni di semplificazione. I risultati sono compresi tra 1 e 14% in peso.

Il CS di  $\text{H}_2$  su grafite è stato studiato da tempo ed è nota l'esistenza di siti privilegiati di legame, confermati anche sulla struttura del foglio di grafene arrotolato con il quale sono fatti i SWCN.

Per le GNF a platelet è stata usata una simulazione DF con due platelet da 8 atomi ciascuna; il risultato è che per superare gli obiettivi del DOE è necessaria una separazione all'incirca doppia di quella osservata (in accordo con 0,6 nm a 77 K per il FS). Le due approssimazioni usate (Local Density e Generalized Gradient) portano però a risultati diversi (in un caso esiste un minimo di energia con la separazione dei fogli, nell'altro no).

Nei SWCN sono stati trovati due livelli energetici favorevoli al chemisorbimento. Quello a energia più bassa è nella configurazione a zig-zag (**fig. 8 A**), mentre l'altro, superiore di 0,6 eV, si trova nella configurazione armchair (**fig. 8 B**). In quest'ultima gli atomi di idrogeno hanno la possibilità di ribaltarsi, finendo all'interno del nanotubo. Ciò spiegherebbe anche il modo in cui l'idrogeno entra nei SWCN; tale fenomeno è infatti poco probabile a causa di un *aspect ratio* (rapporto diametro/lunghezza) molto piccolo. In questa ipotesi gli atomi di idrogeno si legano sulla superficie del SWCN e quindi si ribaltano. All'aumentare degli atomi, all'interno, le coppie di atomi vicini diventano più numerose ed è favorita la forma molecolare. Una spiegazione simile guiderebbe il rilascio di  $\text{H}_2$  il cui valore massimo è del 14% in peso.

Lo stesso metodo di calcolo, applicato ai MWCN, porta a risultati diversi: l'idrogeno si localizza tra le pareti e l'accumulo è indipendente dal diametro. Il valore limite sarebbe dell'8% in peso.



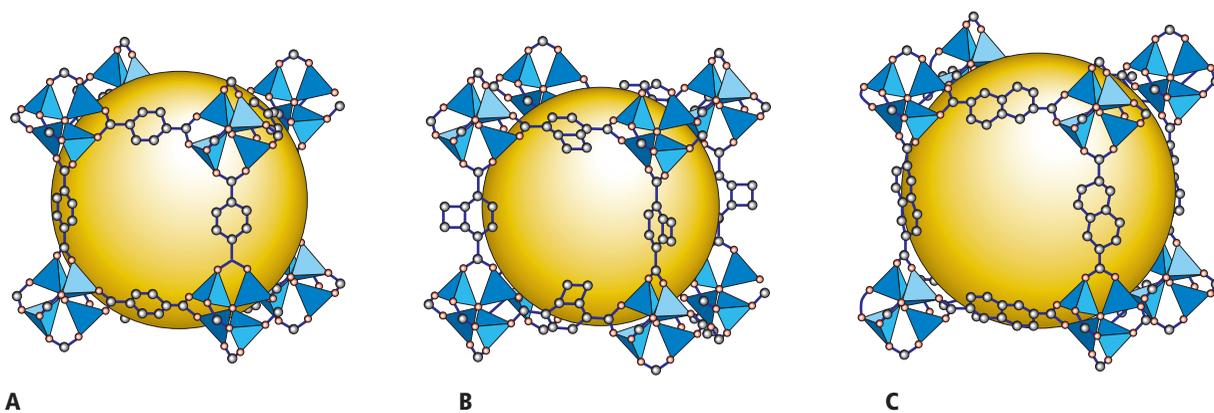
**fig. 8.** Disposizione degli atomi di idrogeno in una sezione di SWCN di struttura a zig-zag (A) o armchair (B).

Nel caso di MWCN drogati con ioni alcalini, è stato usato invece il metodo Car-Parrinello (Meregalli e Parrinello, 2001). I risultati mostrano che la molecola di  $H_2$  si dissocia e forma legami covalenti  $H-C$ ; il valore ottenuto è il 7% in peso.

Simulando anche la presenza di un'impurezza (un atomo di ossigeno) nel MWCN, il risultato mostra che il processo si ferma al 4% in peso. Ciò porta a concludere che la purezza dei materiali è importante: infatti anche con l'ossigeno (che è sicuramente presente, anche a seguito dei trattamenti di purificazione e di attivazione) si riscontra una pesante riduzione del CS, che potrebbe spiegare la discordanza notevole dei vari dati sperimentali.

### Metal Organic Framework

I MOF (Metal Organic Framework) sono una classe emergente di materiali messi a punto presso l'Università del Michigan (Rosi *et al.*, 2003). Sono materiali cellulari a livello molecolare, costituiti da unità organiche relativamente semplici, come l'acido tereftalico, legate a ossido di zinco. La loro struttura a gabbia (**fig. 9**) permette una densità molto bassa ( $0,59 \text{ g/cm}^3$ ) e un'area superficiale molto elevata ( $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ ); appaiono perciò ideali allo stoccaggio di gas, in particolare  $H_2$  e  $CH_4$ .



**fig. 9.** Struttura tridimensionale delle celle di MOF-5 (A), IRMOF-6 (B), IRMOF-8 (C).

Infatti, alla fine degli anni Novanta, in uno di questi MOF (IRMOF-6), è stata osservata una notevole capacità di assorbimento di metano ( $240 \text{ cm}^3/\text{g}$  a  $298 \text{ K}$  e  $3,6 \text{ MPa}$ ). Il MOF-5, un altro elemento della stessa classe, ha mostrato una capacità di stoccaggio di  $H_2$  pari all'1% in peso a  $2 \text{ MPa}$ , risultato simile a quello dei materiali adsorbenti tradizionali.

Tuttavia la principale prerogativa dei MOF consiste nella possibilità di progettare la gabbia, modulando così la nanoporosità, e quindi la capacità di adsorbimento di gas, e scegliendo i centri metallici a diversa coordinazione e i leganti organici. MOF più complessi come IRMOF-6 e IRMOF-8, adsorbono  $H_2$  in quantità uguale o superiore a quella di MOF-5; infatti a  $300 \text{ K}$  e a  $1 \text{ MPa}$ , essi adsorbono rispettivamente l'1% e il 2% in peso, a conferma dell'importanza del legante organico. Questi risultati fanno prevedere che nuovi MOF con leganti organici di dimensioni maggiori potranno avere prestazioni superiori.

Le conoscenze finora acquisite sulla possibilità di usare i nanomateriali carboniosi e inorganici per stoccare  $H_2$  sono ancora a uno stadio preliminare. I risultati differiscono in modo rilevante, a causa della grande diversità delle condizioni e dei materiali utilizzati dai vari laboratori e della carenza di metodi standardizzati per riprodurre e verificare i dati.

In nessun caso è stato pubblicato un valore vicino al 67% in peso (teorico o sperimentale) e valori intorno al  $10 \pm 2\%$  in peso sono al momento attribuiti come possibili per questi materiali. I valori attuali si collocano tra 3,0-3,8% in peso a  $300 \text{ K}$ , rispettivamente per SWCN e GNF (Dillon *et al.* 2004; Lueking *et al.*, 2004). Sembra quindi prematuro considerare oggi i nanomateriali come vettori dell'idrogeno nei veicoli a FC. Ciò nonostante lo sviluppo di questi materiali appare promettente sia per applicazioni nel settore delle auto, sia per la diagnostica medica, l'elettronica (conduttori all'interno dei microchip), i sensori e per applicazioni strutturali (al posto delle fibre di carbonio).

**Bibliografia citata**

- BECHIS S. (2003) *Reti per la distribuzione di idrogeno e lo stoccaggio dell'idrogeno gassoso*, in: *L'idrogeno è sicuro. Atti del convegno Idrogeno, il nostro futuro*, Milano (Italia), 26-27 Novembre.
- BESSEL C.A. *et al.* (2001) *Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications*, «Journal of Physical Chemistry. B», 6, 1115-1118.
- BOGDANOVIĆ B., SCHWICKARDI M. (1997) *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*, «Journal of Alloys Compounds», 253, 1-9.
- BOSSSEL U. *et al.* (2005) *The future of the hydrogen economy: bright or bleak?*, European Fuel Cell Forum Report, 15 April 2003, revised 26 February 2005.
- BRUNAUER S. *et al.* (1938) *Adsorption of gases in multimolecular layers*, «Journal of the American Chemical Society», 60, 309-319.
- CHAMBERS A. *et al.* (1998) *Hydrogen storage in graphite nanofibers*, «Journal of Physical Chemistry. B», 102, 4253-4256.
- CHIANG W. *et al.* (2001) *Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process)*, «Journal of Physical Chemistry. B», 105, 8297-8301.
- DAI H. (2001) *Nanotubes growth and characterization*, in: Dresselhaus M.S. *et al.* (editors) *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications*, Berlin-London, Springer, 29-53.
- DILLON A.C. *et al.* (2004) *Hydrogen storage in carbon-based materials*, in: *US Department of Energy Hydrogen program, FY 2004 Progress Report*, 245-252.
- LOUTFY R.O., WEXLER E.M. (2001) *Feasibility of fullerene hydride as a high capacity hydrogen storage material*, in: *Proceedings of the Hydrogen program review meeting*, Baltimore (MD), 17-19 April.
- LUEKING A.D. *et al.* (2004) *Hydrogen storage in graphite nanofibers: effect of synthesis catalyst and pretreatment conditions*, «Langmuir», 20, 714-721.
- MCCLAINE A.W. (2004) *Chemical hydride slurry for hydrogen production and storage*, in: *Proceedings of the 2004 US Department of Energy Hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies program review*, Philadelphia (PA), 24-27 May.
- MEREGALLI V., PARRINELLO M. (2001) *Review of theoretical calculations of hydrogen storage in carbon-based materials*, «Applied Physics. A», 72, 143-146.
- MURATA Y. *et al.* (2003) *100% encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation of H<sub>2</sub>@C<sub>60</sub>*, «Journal of American Chemical Society», 125, 7152-7153.
- NIJKAMP M.G. *et al.* (2001) *Hydrogen storage using physisorption. Materials demands*, «Applied Physics. A», 72, 619-623.
- OLAH G.A. (2003) *The methanol economy*, «Chemical Engineering News», 22, 5.
- ROSI N.L. *et al.* (2003) *Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks*, «Science», 300, 1127-1129.
- ROSSMEISSL N. (2002) *Hydrogen briefing*, in: *Proceedings of the Fuel cells for buildings roadmap workshop*, College Park (MD), 10-11 April.
- SCHLAPBACH L., ZÜTTEL A. (2001) *Hydrogen storage materials for mobile applications*, «Nature», 414, 353-358.
- WALD M.L. (2004) *Economia all'idrogeno*, «Le Scienze», 430, 58-65.

ERNESTO SCAFÈ

EniTecnologie  
Monterotondo, Roma, Italia

