

Approfondimento 1.

Stoccaggio come gas compresso.

Il modo più semplice di immagazzinare l'idrogeno è utilizzarlo in forma compressa ad alta pressione in bombole cilindriche in acciaio. Infatti per percorrere circa 500 km, un'auto consuma circa 3Kg di H₂ che a pressione ambiente occuperebbero un volume di 36 mila litri.



Figura VIII.10.1: Bombole a idrogeno compresso

Comprimendoli in un serbatoio metallico a 200 atm si avrebbe ancora un volume di 180 litri. In questi ultimi anni, sono state sviluppate bombole leggere sperimentali a struttura composita (fibre di carbonio, fibre di vetro, Kevlar) che possono contenere l'idrogeno in modo sicuro a pressioni variabili da 350 a 700 atm con le quali si potranno raggiungere densità dell'idrogeno di 36 kg/m³. Occorrono quindi serbatoi più piccoli, ma meno leggeri, dato che bisogna aumentare lo spessore delle pareti della bombola per evitare pericolose fuoriuscite ed esplosioni.

Infatti i serbatoi dovrebbero avere una resistenza all'esplosione in caso di impatto almeno pari al doppio della pressione del combustibile. Per questo motivo si prevede che in futuro vengano utilizzate bombole costituite da tre strati: uno interno polimerico, uno intermedio in fibra di carbonio capace di sopportare elevate trazioni, uno più esterno in grado di proteggere il sistema da danni meccanici e corrosivi. Tra le nuove tecnologie vi sono serbatoi costituiti da materiali costituiti di fibra di carbonio che lavorano a 450 atm, avendo superato il collaudo a 600 atm. Si punta verso pressioni sempre più alte (700atm), ma i cicli ripetuti di carica e scarica possono indurre il distacco delle fibre dalla matrice polimerica riducendone così la resistenza meccanica.

Con 450 atm si arriva a circa 100 litri di H₂. A 700 atm, la più alta densità di energia che si può raggiungere con gli attuali serbatoi è circa il 15% del contenuto di energia della benzina a parità di volume. Il dispendio di energia legato alla compressione: intorno ai 400 bar richiede circa l'8,5% dell'energia totale dello stesso idrogeno compresso. Quindi i serbatoi ad alta pressione sarebbero accettabili per alcuni mezzi di trasporto, come gli autobus e gli altri veicoli di grandi dimensioni che possono immagazzinare grandi quantità di idrogeno, ma nascono complicazioni per le auto. Il costo attuale di questi serbatoi è circa dieci volte maggiore di quello che sarebbe competitivo per le automobili.

Approfondimento 2.

Una nuova promettente tecnologia per l'accumulo dell'idrogeno prevede l'utilizzo di *microsfere di cristallo* del diametro di 25-500 micron e con pareti di spessore da 0.5 a 2 micron.

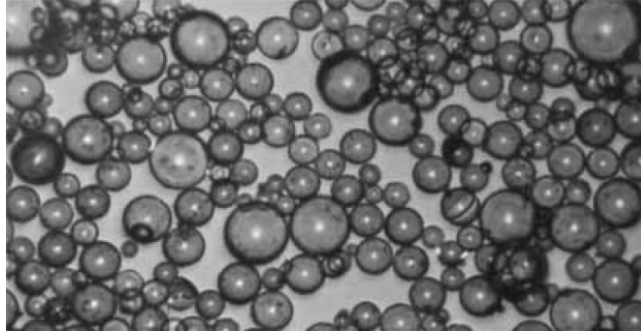


Figura VIII.10.2. Microsfere di cristallo

Questa tecnologia sfrutta la permeabilità all'idrogeno del vetro ad alte temperature. L'intrappolamento dell'idrogeno avviene riscaldando un letto di microsfere vuote in atmosfera di idrogeno. Il gas diffonde attraverso il sottile guscio di vetro a temperature che vanno da 100 a 400 °C, finché la pressione all'interno delle sfere eguaglia quella esterna. A quel punto si opera un rapido raffreddamento e l'idrogeno rimane intrappolato all'interno delle sfere, poiché la velocità di diffusione delle molecole di gas attraverso le pareti di vetro è trascurabile a temperatura ambiente. Le microsfere piene possono essere stoccate, maneggiate e trasportate come una polvere fine in condizioni ambientali. Per estrarre l'idrogeno bisogna riscaldare le sfere in un recipiente a bassa pressione e le sfere svuotate possono essere riutilizzate. È stato stabilito, mediante valutazioni teoriche e misure sperimentali, che le sfere possono contenere idrogeno fino a una pressione di oltre 800 atm. Con microsfere riempite con idrogeno a circa 400 atm si ottiene una densità di idrogeno del 6% in peso rispetto al letto di sfere. La velocità di rilascio dell'idrogeno dipende dalle condizioni (temperatura e pressione) e dalle caratteristiche delle microsfere (tipo di vetro, dimensioni, volume del letto). Le simulazioni effettuate indicano che la velocità di recupero dell'idrogeno è adatta per impieghi veicolari a temperature intorno ai 200°C. In tal caso l'energia necessaria per riscaldare le microsfere sarebbe meno del 5% dell'idrogeno utilizzato come carburante in un sistema a combustione. L'impiego di questa tecnologia deve essere accoppiata alle celle a combustibile. Essa è preferibile rispetto ai sistemi basati su idruri metallici, in quanto le microsfere di vetro hanno un peso e un costo inferiore. Per quanto riguarda la sicurezza, i test effettuati dimostrano come le microsfere siano sicure tanto quanto gli idruri metallici. La fabbricazione delle microsfere, la cui regolarità è fondamentale per un buon impaccamento e quindi per un'elevata densità energetica è pertanto da considerarsi fondamentale e ancora in fase sperimentale.

Approfondimento 3.

Stoccaggio come liquido.

Sono stati sperimentati con successo anche sistemi a idrogeno liquido, che immagazzinano il combustibile a temperature inferiori a -253°C . Passare all'idrogeno liquido diminuirebbe ancora di più il volume occupato dai 3 Kg di idrogeno e scenderebbe a 100 litri ma con un peso di 45 Kg e costi nettamente superiori: il serbatoio deve essere isolato, come un thermos e l'evaporazione è inevitabile.

I processi di liquefazione usano una combinazione di compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole per ottenere il raffreddamento desiderato. 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 ad un processo di espansione tipo Joule-Thompson producendo del liquido. Una volta separato il liquido, il gas ritorna al compressore tramite lo scambiatore di calore.

L'idrogeno può essere liquefatto immagazzinato ad una temperatura di -253°C . per distribuirlo poi tramite cisterne refrigerate o idrogenodotti. L'unico inconveniente di questo sistema è il notevole dispendio energetico dell'intero processo. Infatti l'energia necessaria per produrre idrogeno liquido è circa tre volte quella necessaria a produrre idrogeno compresso a 700 bar e questo comporta un notevole aggravio di costi. Il costo energetico della liquefazione corrisponde a circa il 30% del contenuto energetico dell'idrogeno liquido, contro un valore compreso tra il 4% e il 7% per l'idrogeno compresso.

Un'altra delle preoccupazioni maggiori legate a questo processo quindi, è quella della riduzione delle fuoriuscite di liquido. Il fenomeno è particolarmente evidente nei serbatoi di piccole dimensioni (100 litri) per autoveicoli, in cui il tasso di evaporazione è pari a circa il 2/3 % al giorno, mentre nei serbatoi sferici di migliaia di m^3 , le perdite si riducono a frazioni percentuali al giorno.

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.

L'impiego di **contenitori criogenici** isolati può far fronte al problema del calore generato per conduzione, convezione ed irraggiamento diretto del calore. Tali contenitori sono progettati in modo da evitare qualsiasi trasmissione di calore dalla parte esterna del 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.

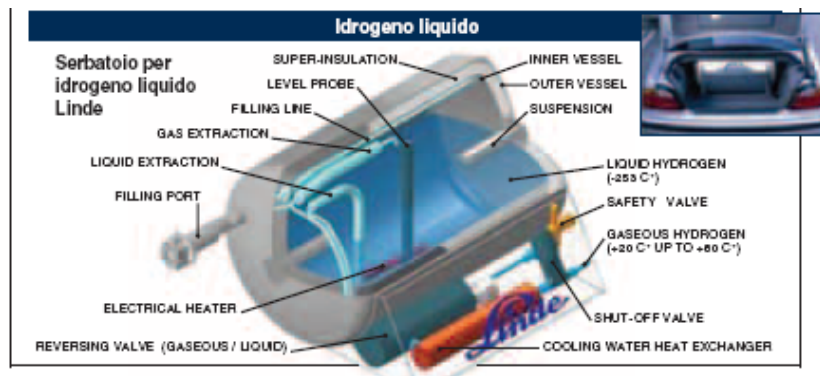


Figura VIII.10.3: Serbatoio di idrogeno liquido

La maggior parte di 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 più grandi, in proporzione, provocano minori perdite per trasferimento di calore. I contenitori cilindrici, invece, sono preferibili per la loro facilità ed economicità di produzione. Anche se sottoposto con cautela all'irraggiamento solare, una parte dell'idrogeno può evaporare ed essere destinata ad aumentare la pressione nel contenitore, riciclata nel processo di liquefazione oppure, in alcuni casi, semplicemente liberata.

A favore di questa tecnologia è il rapporto tra la densità dell'idrogeno in fase liquida e quello in fase gassosa. L'idrogeno liquido, a temperatura e pressione standard, ha una densità di 70,8 g/L (kg/m^3), quindi occupa molto meno volume dell'idrogeno compresso: ad es. uno stoccaggio di 6 kg richiede un volume di 85 L. In uno stesso volume caricato ad idrogeno liquido è quindi possibile caricare una massa 800 volte maggiore rispetto al caso in cui venisse caricato idrogeno gassoso.

Tra i sostenitori di questa tecnologia vi è la BMW che, nell'aprile 2003, ha stretto un accordo con la General Motors e ha sviluppato un sistema automatico per il rifornimento e realizzato una piccola flotta di vetture con motore a combustione interna alimentato da H_2 .



Figura VIII.10.4: Auto con motore a combustione interna alimentato a idrogeno

Approfondimento 4.

Stoccaggio su materiali solidi-

Nella ricerca di metodi promettenti per aumentare la densità di energia accumulata sotto forma di idrogeno, si fa strada l'assorbimento dell'idrogeno su composti solidi: **idruri metallici**, che si formano attraverso la reazione chimica dell'idrogeno con un metallo e **nanostrutture in carbonio**, che sfruttano l'assorbimento di idrogeno a temperature criogeniche e pressioni moderate materiali adsorbenti.

Idruri metallici. Una delle tecnologie che meglio si presta all'immagazzinamento dell'idrogeno, soprattutto per applicazioni mobili, è l'immagazzinamento allo stato solido, mediante il quale si formano idruri. Si utilizzano a questo scopo metalli, composti intermetallici, leghe. Questa tecnologia sfrutta la chimica dell'idrogeno. Infatti la molecola di idrogeno è formata da due atomi legati l'uno all'altro, sia nella fase liquida che in quella gassosa. Quando questi atomi sono legati ad altri elementi chimici si possono impacchettare ancora più strettamente rispetto all'idrogeno liquido. Nel 1969 nei laboratori della Philips a Eindhoven, in Olanda, fu scoperta una classe di composti gli *idruri metallici reversibili*. Una lega di samario e cobalto assorbe idrogeno gassoso pressurizzato in modo simile ad una spugna e quando la pressione viene meno, la lega libera l'idrogeno assorbito. Questa scoperta ha aperto la strada a numerose ricerche volte a sviluppare leghe di idruro con proprietà di assorbimento dell'idrogeno accuratamente calibrate. L'idrogeno in realtà può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche formando gli **idruri**, composti in grado di intrappolare idrogeno a pressioni relativamente basse (il gas penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo) e di rilasciarlo ad alte temperature. Tale tecnologia permette di raggiungere densità energetiche potenzialmente maggiori dell'idrogeno compresso e paragonabili con quelle dell'idrogeno liquido. In base alla costituzione del reticolo assorbente e alla caratteristica della lega di accumulo si possono far variare le pressioni di rilascio e la temperatura di accumulo, rendendo reversibile il sistema. Maggiore è la superficie di assorbimento maggiore sarà la quantità di idrogeno accumulata infatti, si tende a polverizzare l'idruro.

Gli idruri si formano attraverso due fasi: la dissociazione dell'idrogeno molecolare in idrogeno atomico alla superficie e successivamente il suo assorbimento nei siti interstiziali della struttura del composto ospite tramite processi diffusivi. L'assorbimento dell'idrogeno nello spazio interatomico è un processo esotermico ed avviene a pressioni dell'ordine dei 30/60 bar, mentre il rilascio dell'idrogeno è un processo endotermico che avviene a temperature che dipendono dal tipo di lega utilizzata ed avviene inizialmente ad alta pressione, pressione che diminuisce man mano che l'idruro si impoverisce di idrogeno.

Quando la pressione dell'idrogeno viene inizialmente aumentata, l'idrogeno si dissolve in quantità ridotta nel metallo finché le interazioni idrogeno-metallo arrivano al punto da formare l'idruro. In questa fase la pressione d'equilibrio rimane costante, fino al raggiungimento di circa il 90% della capacità d'immagazzinamento. Al di sopra di questo limite è necessario operare con pressioni elevate per raggiungere il 100% della capacità. Il calore generato durante la formazione dell'idruro deve essere continuamente rimosso per evitare che l'idruro s'infiammi. Con la deidrogenazione invece, si spezza il legame formatosi tra il metallo e l'idrogeno e la pressione operativa cresce all'aumentare della temperatura. Inizialmente la pressione è elevata e viene rilasciato idrogeno puro, poi in seguito alla rottura del legame con il metallo la pressione si stabilizza fino a ridursi drasticamente quando nell'idruro residua circa il 10% dell'idrogeno. Quest'ultima parte di gas è molto difficile da rimuovere essendo quella più saldamente legata al metallo e quindi spesso non può essere recuperata nel ciclo di assorbimento e desorbimento. La temperatura e la pressione di queste reazioni dipendono dalla composizione specifica dell'idruro. Il calore di reazione può variare da 9.300 fino a 23.250 kJ/kg di idrogeno e la pressione può anche superare le 100 atm. La temperatura di deidrogenazione a sua volta può superare i 500 °C. Considerato questo vasto campo di temperatura e pressione, la costruzione di unità d'immagazzinamento d'idrogeno presenta notevoli difficoltà.

Per rendere interessanti gli idruri metallici come serbatoi di idrogeno, la pressione di lavoro e la temperatura devono cadere rispettivamente nell'intervallo 1-10 bar e 20-200 °C. Diverse famiglie di composti intermetallici elencate in tabella 2 sono di un certo interesse per lo stoccaggio dell'idrogeno. Tutte consistono di un elemento con elevata affinità per l'idrogeno, l'elemento **A**, e di uno con bassa affinità, l'elemento **B**. Quest'ultimo è spesso, almeno in parte, Ni perché è un eccellente catalizzatore per la dissociazione dell'idrogeno.

Composto Intermetallico	Prototipo	Struttura
AB ₅	LaNi ₅	Esagonale
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	Esagonale o cubica
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	Esagonale
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Esagonale
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Cubica
AB	TiFe, ZrNi	Cubica
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Cubica

Tabella VIII.10.1. Famiglie di composti intermetallici capaci di formare idruri. Gli elementi A e B hanno,rispettivamente, elevata e bassa affinità per l'idrogeno.

Le leghe del tipo LaNi₅ assorbono idrogeno velocemente e reversibilmente alla pressione di pochi bar a temperatura ambiente. Esse inoltre sopportano ripetuti cicli di assorbimento/desorbimento senza degradare. Il punto debole sta nella bassa massa di percentuale di idrogeno rispetto al metallo ospite, che rende il serbatoio troppo pesante.

La lega FeTi, studiata fino dagli anni '70, è più economica del composto LaNi₅ e forma due idruri: FeTiH e FeTiH₂. Essa consente operazioni di assorbimento e desorbimento in condizioni termodinamicamente favorevoli, ma la massa percentuale di idrogeno immagazzinato è anche in questo caso inferiore a quanto si ritiene necessario ai fini applicativi.

Un'elevata massa percentuale di idrogeno si può ottenere utilizzando elementi leggeri come il magnesio, che forma l'idruro MgH₂ con una massa percentuale limite di idrogeno pari a 7,6, ma per liberare l'idrogeno gassoso lo si deve riscaldare a oltre 300°C

Gli idruri si possono anche classificare in base alla temperatura di assorbimento/desorbimento e si dividono in idruri a bassa temperatura, con temperatura di rilascio compresa tra 20 e 90 °C, e idruri ad alta temperatura, con temperatura di rilascio compresa tra 150 e 300 °C. La capacità di accumulo è maggiore per gli idruri ad alta temperatura e l'intervallo in cui varia la pressione di assorbimento è 30-55 bar, mentre quello della pressione di rilascio è 0,7-10 bar.

I vantaggi dello stoccaggio in idruri sono:

- bassa pressione di caricamento (0,25-10 MPa);
- elevata densità energetica per unità di volume (1-1,5 kWh/l):

- elevato livello di sicurezza.

Una bombola alla pressione di pochi bar, riempita con queste polveri, contiene quindi molto più idrogeno della stessa bombola riempita con idrogeno a 200 bar. Il volume di stoccaggio si riduce di 2/3 volte, rendendo possibile l'impiego di questi sistemi nelle autovetture.

Inoltre, la proprietà degli idruri di trattenere l'idrogeno in assenza di riscaldamento costituisce un evidente punto a favore della sicurezza dei serbatoi che, in caso di incidente, non possono rilasciare idrogeno.

A fronte di tali caratteristiche positive, esistono ancora numerosi problemi da superare per la realizzazione di sistemi di accumulo veramente competitivi.

Questi sistemi risultano infatti meno ingombranti, ma più pesanti, cosa che ne limita l'autonomia: a parità di peso il veicolo presenta un'autonomia tre volte inferiore a quella ottenibile con idrogeno liquido o compresso con serbatoi di tipo avanzato.



Figura VIII.10.5. Serbatoio ad idruri metallici

Il serbatoio all'idruro deve essere pressurizzato e contenere un'area sufficientemente grande per lo scambio di calore al fine di garantire la rapidità delle fasi di carico e scarico. Infine, c'è il problema dell'avvelenamento da impurità degli idruri, che spinse la Mercedes ad abbandonare questa tecnologia alla fine degli anni '80.

Aprofondimento 5.

Adsorbimento su nanostrutture di carbonio.

Una tecnologia recentissima per l'accumulo dell'idrogeno riguarda l'utilizzo di nanostrutture di carbonio (nanotubi e nanofibre di carbonio), strutture microscopiche di fibre di carbonio che permettono di immagazzinare al loro interno una certa quantità di idrogeno sfruttando l'affinità tra gli atomi di carbonio ed idrogeno. Il processo di immagazzinamento in questi materiali è simile a quello per gli idruri metallici. Le molecole gassose dell'idrogeno vengono assorbite nei pori microscopici presenti sulla superficie dei grani di carbonio, quindi rimane intrappolato nelle cavità del materiale e viene rilasciato solo quando viene incrementata la temperatura.

L'adsorbimento fisico delle molecole di un gas sulla superficie di un solido è determinato dalle interazioni dispersive o di Van der Waals (originate da fluttuazioni nella distribuzione di carica). In questo processo, una molecola di gas interagisce con parecchi atomi sulla superficie del solido. L'interazione è composta di due termini: un termine attrattivo, che diminuisce con la distanza tra molecola e superficie secondo la potenza -6 , e un termine repulsivo, che diminuisce con la distanza secondo la potenza -12 . La conseguenza è che l'energia potenziale della molecola mostra un minimo a una distanza di circa un raggio molecolare dell'adsorbato. Poiché la quantità di idrogeno adsorbita è proporzionale all'area specifica superficiale dell'adsorbente, materiali con area specifica superficiale grande costituiscono substrati possibili per l'adsorbimento fisico.

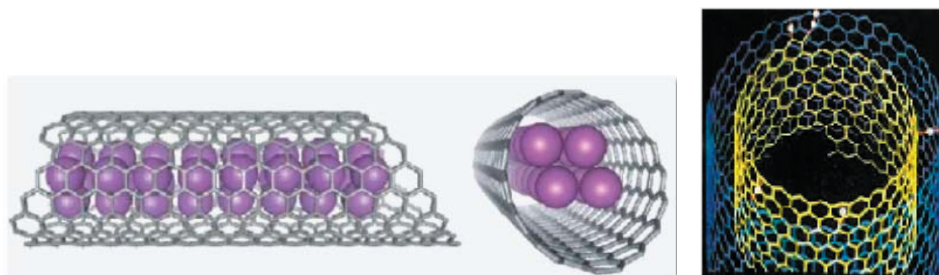


Figura VIII.10.6 Nanotubi di carbonio

Oggi la maggiore attenzione è rivolta allo sviluppo dei **nanotubi di carbonio**, atomi di carboni aggregati in strutture molecolari, aventi circonferenza dell'ordine di pochi atomi e lunghezza di decine di migliaia di atomi; alcuni di essi presentano diametri dell'ordine di 1-1,2 nm.

I nanotubi sono sottilissimi fogli di grafite arrotolati con diametri dell'ordine del nm e lunghezze dell'ordine di 10-100 μm . Queste strutture hanno la capacità di adsorbire grandi quantità di idrogeno. A parità di volume occupato la quantità di idrogeno adsorbito dai nanotubi è maggiore rispetto a quella che può essere introdotta per mezzo di una compressione. Gli atomi di idrogeno si raccolgono sulle superfici dei nanotubi raggiungendo una densità superiore al gas compresso.

Oltre ad eccezionali caratteristiche di resistenza meccanica in rapporto al peso, i nanotubi hanno dimostrato eccellenti capacità di assorbimento dell'idrogeno a temperature ambiente o di poco inferiori, con pressioni moderate. I risultati raggiunti parlano di 54 kg/m^3 e 2-5% di peso specifico.

Le **nanofibre di carbonio** sono fogli di grafite impilati che raggiungono dimensioni dai 5 ai 100 μm in lunghezza e dai 5 ai 100 nm in diametro. Le placche possono essere impilate in forme diverse. L'idrogeno viene assorbito negli interstizi tra le placche di grafite che misurano circa $3,4 \text{ \AA}$. La particolarità di queste strutture è la capacità di accumulare idrogeno fino ad un valore pari al 70% in peso che corrisponde a 10 volte il valore massimo del miglior mezzo di accumulo conosciuto.

In definitiva i metodi di stoccaggio sono vari (Tabella 3) e ancora tutti in fase di sperimentazione.

Metodo di stoccaggio	$d_{G, 2}$ [% massa]	d_{V, H_2}^m $\text{kg}_{H_2} \cdot \text{m}^{-3}$	T [°C]	P [bar]	Fenomeni e note
Cilindri con gas ad alta pressione	< 10	< 40	T_a	800	Gas compresso (molecole H_2) in cilindri composti leggeri.
H_2 liquido (serb. criogenici.)	Varia con dimensione	70.8	-253	1	Idrogeno liquido (molecole H_2). Perdita continua di pochi % al giorno a T_a .
H_2 adsorbito	≈ 2	20	-80	100	Adsorbimento fisico su materiali, per esempio C, con elevati valori di area spec. superficiale. Completamente reversibile.
H_2 adsorbito in siti interstiziali di un metallo ospite	≈ 2	150	T_a	1	Intercalazione di idrogeno (atomi H) in metalli-ospite. Gli idruri metallici che lavorano a T_a sono completamente reversibili.

Tabella VIII.10.2: I sei metodi di stoccaggio dell'idrogeno e i fenomeni sui quali sono basati. Sono riportate la densità gravimetrica, la densità volumetrica, la temperatura di lavoro T e la pressione di lavoro P.

Approfondimento 6

Metodi di preparazione e rilascio di idrogeno da idroborani. Tutta una famiglia di idroborani possono essere sintetizzati e rilasciare quindi idrogeno. I più facili da trovare commercialmente sono NaBH_4 , LiBH_4 nonché idroborani di tutti i metalli alcalino terrosi, di ammonio e di qualche metallo come Zn, Al, Sc, Ti, Mn e Zr. La sintesi può avvenire con metodi chimici classici e mediante metodi mecanochimici. Si rimanda alla letteratura speci