

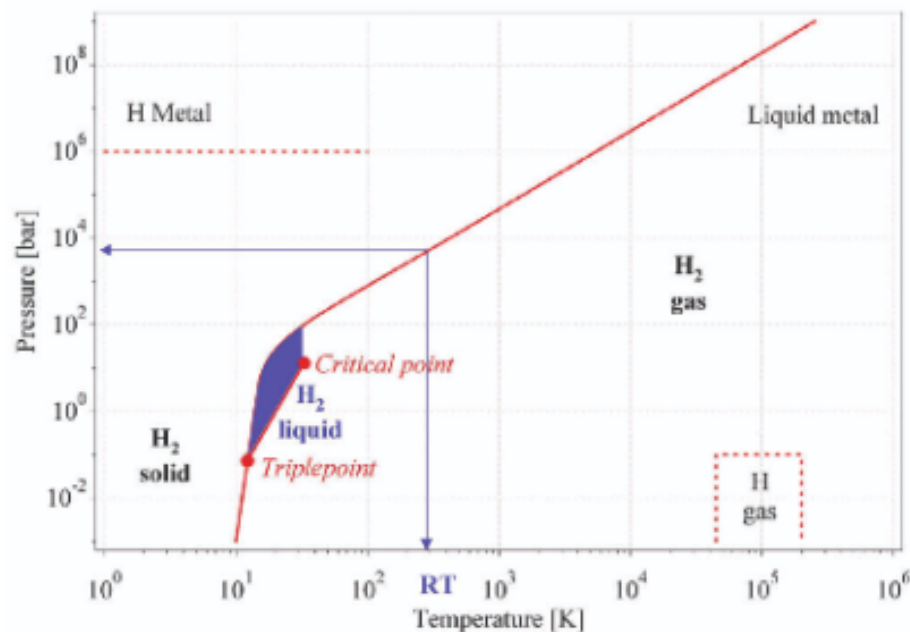


# Stoccaggio dell'idrogeno per applicazioni energetiche

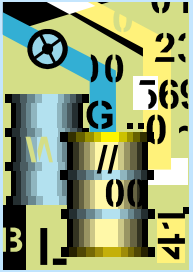
**Jules Verne, nel suo romanzo “L'isola misteriosa” del 1874, scriveva: *“L'acqua sarà un giorno un combustibile. L'idrogeno e l'ossigeno di cui è costituita, utilizzati isolatamente, offriranno una sorgente di calore e di luce inesauribile”.***

# Dove si trova l'idrogeno?

L'idrogeno è l'elemento più leggero della tavola periodica, costituisce il 90 % dell'universo, sul nostro pianeta si trova in quantità nei legami chimici (acqua, idrocarburi).



# QUESTIONE ENERGETICA



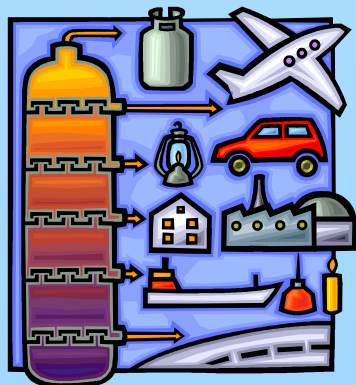
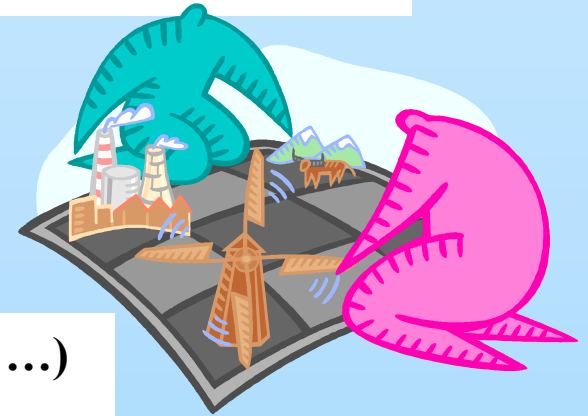
**Combustibili fossili = FONTI PRIMARIE E VETTORI DI ENERGIA**

- si esauriranno in tempi relativamente brevi  
(giacimenti in esaurimento, consumi in costante aumento)

- il loro impatto sull'ambiente è dannoso

Ricerca di **fonti energetiche alternative e/o rinnovabili**  
e sviluppo di nuove tecnologie ad esse collegate

Le nuove fonti (eolico, geotermico, idrico, nucleare, solare, ...)  
**non sono vettori di energia =**  
**non possono essere usate come combustibile!**



**Combustibile “ideale” per alimentare i mezzi di trasporto:**

- Elevata efficienza d'uso
- Sicuro
- **Pulito**
- “Leggero” e “facilmente trasportabile”
- **Poco costoso**



# ECONOMIA ALL'IDROGENO

$H_2$  = vettore di energia

L'idrogeno è l'elemento - più leggero

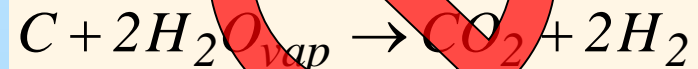
- più abbondante dell'universo... ma non in forma libera  
( $H_2$  è presente in tracce nell'atmosfera = 0.5 parti per milione in volume)

Più importanti fonti di idrogeno:  $H_2O$  e idrocarburi

## Produzione

- per steam reforming  
(48% produzione mondiale  $H_2$ )

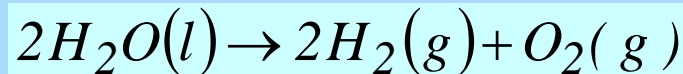
- per gassificazione C e idrocarburi



⊗ Materiali di partenza = combustibili fossili.

⊗ Produzione di  $CO_2$  (e di CO negli stadi intermedi)!

- per elettrolisi  $H_2O$



**NON INQUINANTE!**

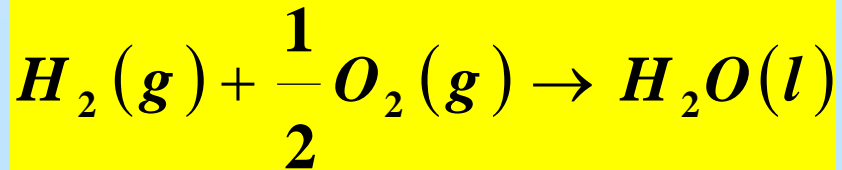
Solo il 5% della produzione mondiale  $H_2$

Energia elettrica = costi energetici elevati  
( $60 kWh \cdot kg^{-1} H_2$  vs contenuto energetico  
di  $H_2 = 39.4 kWh \cdot kg^{-1}$ ).

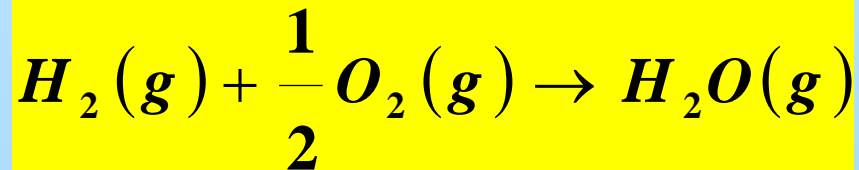
**PROSPETTIVE:**

**Produzione energia da fonti rinnovabili!**

# Perché l'idrogeno può aiutare a risolvere i problemi ambientali



$$\Delta H_{298}^0 = -285.8 \text{kJmol}^{-1} \equiv -141.8 \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \equiv -39.4 \text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^0 = -241.8 \text{kJmol}^{-1} \equiv -119.9 \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \equiv -33.3 \text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

**L'energia per unità di massa liberata dalla combustione dell'idrogeno è circa tripla di quella liberata dalla benzina.**

# Perché l'idrogeno non può risolvere il problema energetico

$$60kWh \times kg^{-1}$$

$$\frac{39.4}{60} = 0.66$$

**0.35**

$$0.35 \times 0.66 = 0.23$$

Costo energetico di produzione  $H_2$   
mediante elettrolisi

Efficienza energetica di  
produzione  $H_2$  mediante elettrolisi

Efficienza energetica produzione  
energia elettrica da combustibili  
fossili

Efficienza globale di conversione  
combustibili fossili  $\rightarrow$  idrogeno  
elettrolitico

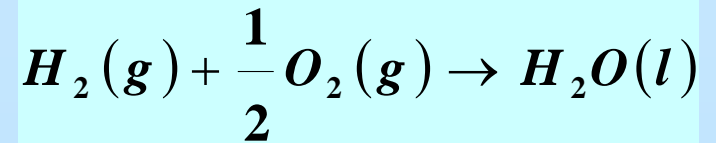
# ECONOMIA ALL'IDROGENO

**Idrogeno = generatore di acqua**

La sua combustione produce solo H<sub>2</sub>O

**No CO<sub>2</sub>!**

**No gas inquinanti!**



$$\Delta_f H^\ominus = -285.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Combustibile molto “energetico”:**

☺ L'energia per unità di massa liberata dalla combustione di H<sub>2</sub> è circa tripla di quella liberata dalla benzina!

**H<sub>2</sub> = combustibile pulito per:**

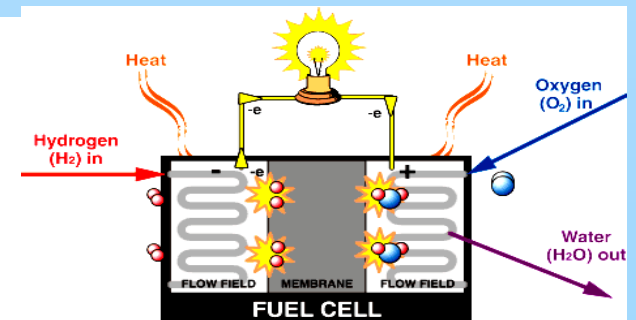
**1) Motori a combustione interna**

(efficienza: +20% vs alimentazione benzina);

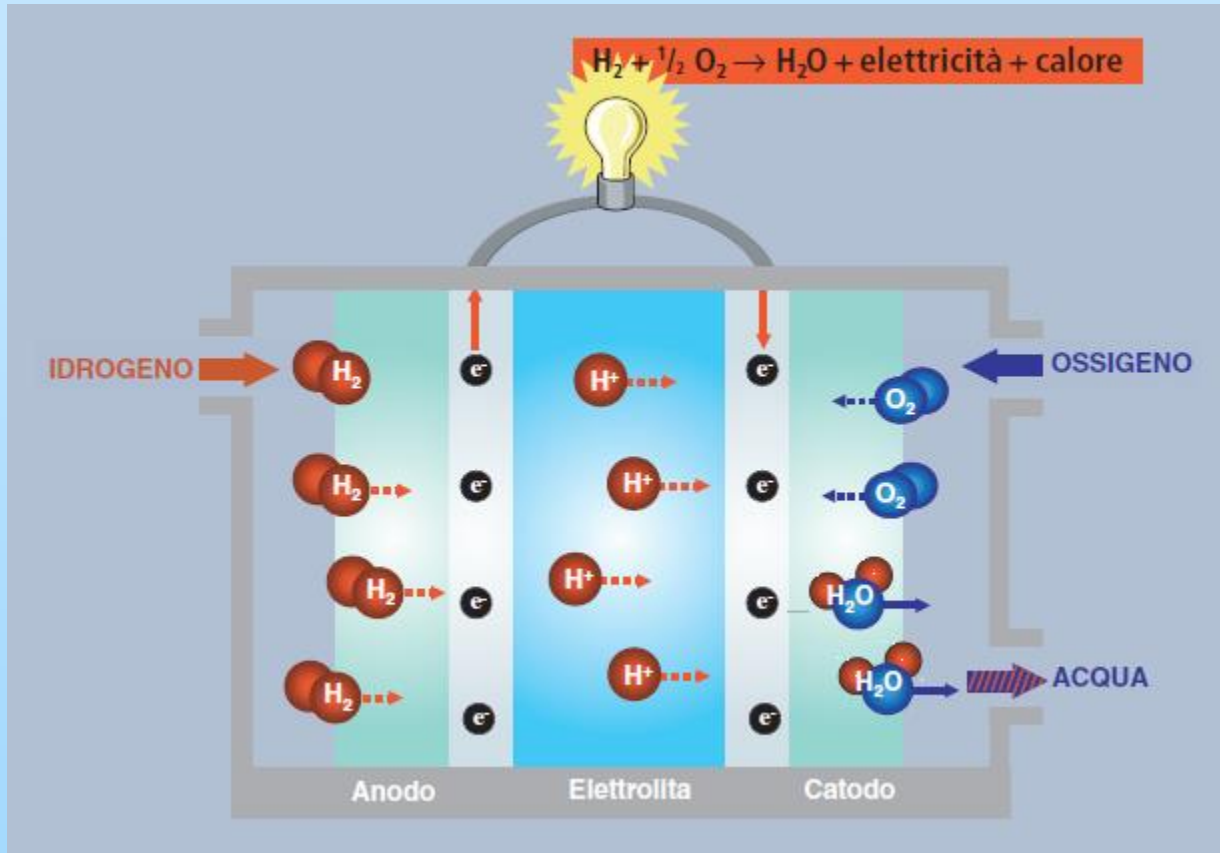
**2) Celle a combustibile (fuel cell)**

**Ossidazione elettrochimica dell'idrogeno =  
conversione diretta dell'energia chimica  
del combustibile H<sub>2</sub> in energia elettrica.**

**Efficienza ≈ 60% (vs 35% “conversione convenzionale”)**



# Come usare H<sub>2</sub>: la cella a combustibile



È praticamente una pila!



# Come usare H<sub>2</sub>: la cella a combustibile

Tipi di celle:

Tipi di celle	Temperatura	Elettrolita	Stato della tecnologia	Applicazioni
<b>Celle alcaline</b>	60-120 °C	Idrossido di potassio	Sistemi 5-80 kW	<ul style="list-style-type: none"><li>• Applicazioni spaziali</li><li>• Generatori portatili</li><li>• Trasporto</li></ul>
<b>Celle ad elettrolita polimerico</b>	70-100 °C	Membrana polimerica	Sistemi 1-250 kW	<ul style="list-style-type: none"><li>• Generazione portatile</li><li>• Usi residenziali</li><li>• Trasporto</li></ul>
<b>Celle ad acido fosforico</b>	160-220 °C	Acido fosforico	Impianti dimostrativi fino a 11 MW	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cogenerazione</li><li>• Potenza distribuita</li></ul>
<b>Celle a carbonati fusi</b>	600-650 °C	Carbonato di litio e potassio	Impianti dimostrativi fino a 2 MW	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cogenerazione industriale</li><li>• Potenza distribuita</li></ul>
<b>Celle ad ossidi solidi</b>	800-1000 °C	Ossido di zirconio drogato	Stack 25 kW Impianto 220 kW	<ul style="list-style-type: none"><li>• Cogenerazione industriale</li><li>• Potenza distribuita</li></ul>

## PROBLEMA DELLO STOCCAGGIO

E' necessario che l'autonomia dei dispositivi a idrogeno sia almeno paragonabile all'autonomia dei mezzi a benzina e a gasolio

500 km autonomia

Utilitaria con motore a combustione "tradizionale": 30 Kg benzina

Auto elettrica con cella a combustibile a H<sub>2</sub>: 5 kg H<sub>2</sub>

...ma H<sub>2</sub> ha **bassa densità sia in fase gas**

(0.09 g/l, ≈ 14 volte < d aria secca)

**sia in fase liquida** (70.8 g/l, ≈ 14 volte < H<sub>2</sub>O)

5 kg di H<sub>2</sub> occupano a 25 °C e 1 atm

V = 56 m<sup>3</sup> = pallone da 6.2 m di diametro!



Come "impaccare" H<sub>2</sub> in volumi e masse contenute per massimizzare:

- **Densità volumetrica**  $d_{V,H_2}$  = massa H<sub>2</sub> stoccata / volume serbatoio

- **Densità gravimetrica**  $d_{G,H_2}$  = massa H<sub>2</sub> stoccata / massa serbatoio

New TARGETS Department of Energy USA (2015):

$$d_{V,H_2} = 40 \text{ g } H_2 / l$$

$$d_{G,H_2} = 55 \text{ g } H_2 / 1000 \text{ g serbatoio} = 5.5\%$$

# Concetti preliminari

- Densità gravimetrica : si definisce con densità gravimetrica il quantitativo di energia che il sistema è in grado di immagazzinare in maniera reversibile per unità di massa
- Densità volumetrica : si definisce come densità volumetrica il quantitativo di energia che il sistema è in grado di accumulare per unità di volume
- obiettivo in percentuale indica la percentuale in massa di idrogeno reversibilmente stoccabile nel sistema.

A seconda dell'applicazione richiesta possono essere richiesti diversi requisiti minimi delle due voci sopra citate

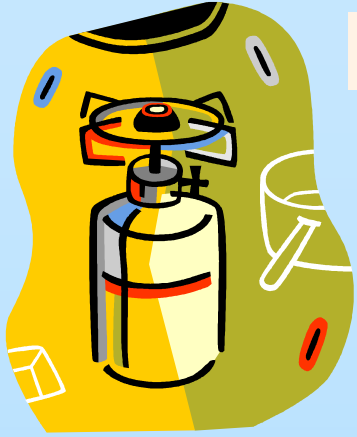
# Metodi di stoccaggio

L'idrogeno ha bisogno di appositi dispositivi di stoccaggio per l'utilizzo on-board, presentiamo le principali alternative

- Serbatoio a pressione: Consente un miglioramento della densità volumetrica a scapito della densità gravimetrica (devo considerare l'energia per la compressione: 7% di quella totale)
- Serbatoio ad idrogeno liquido: Consente di conservare l'idrogeno a bassa Temperatura  $-253\text{ C}^\circ$  (in tal caso devo anche considerare l'energia per raffreddare l'idrogeno 30% di quella immagazzinata)

Inoltre l'idrogeno puro è altamente reattivo (accelera la comparsa delle crepe nell'acciaio)

# METODI DI STOCCAGGIO “CONVENZIONALI”



## 1) Gas compresso ad alta P

a) Cilindri tradizionali in acciaio  
testati fino a 300 bar e riempiti a 200 bar

Per stoccare 5 kg H<sub>2</sub>:  
V interno di circa 350 l  
o 6 taniche da 50 l

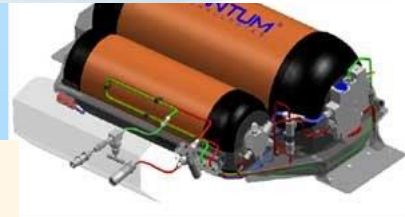
**IMPROPONIBILE!**



## b) Cilindri “compositi”

in fibra di C o fibre di vetro, B e C “intrappolate” in matrici resinose

Nei prototipi: cilindri testati fino a 600 bar e riempiti fino a 450 bar



Possono contenere fino al 4% in massa di H<sub>2</sub>  
Per stoccare 4 kg di H<sub>2</sub> a 450 bar → massa serbatoio= 100 kg: IDONEA

In fase di sviluppo cilindri riempiti a 700 bar = stoccano 5 kg di H<sub>2</sub>



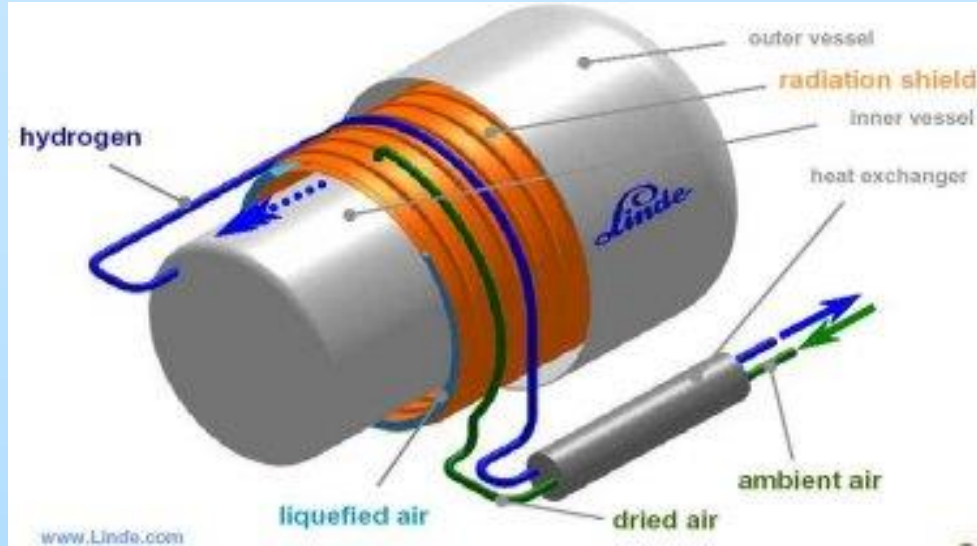
**PROBLEMI DI SICUREZZA PER LE ALTE PRESSIONI !!**



# METODI DI STOCCAGGIO “CONVENZIONALI”

## 2) Idrogeno liquido

Conservato in serbatoi criogenici a  $-252\text{ °C}$  e 1 bar



☺ **Vantaggi:**

- densità volumetrica liquido > d gas
- no alte pressioni!



**Doppio rivestimento:**

- Materiale termicamente isolante (no conduzione);
- Pannelli protettivi di plastica o Al (no trasmissione)

**taggi:**

per liquefare  $H_2$   
contenuto energetico  $H_2$ );



**- PERICOLO SOVRAPRESSIONI**

( $T_{eb} H_2 = -253\text{ °C}$  molto vicina a  $T_c H_2 = -241\text{ °C}$ )

Sistemi aperti con valvole di sfogo

- Perdite continue ( $\approx 0.5 - 1\%$  / giorno) per evaporazione



**Usato per le applicazioni spaziali**

**( $H_2$  consumato in tempi brevi; no problemi di costi)**

# RICERCA DI NUOVI METODI DI STOCCAGGIO

## 3) Stoccaggio su materiali solidi

Materiali “serbatoio” in grado di “legare”  $H_2$  e di rilasciarlo in condizioni controllate di T e P

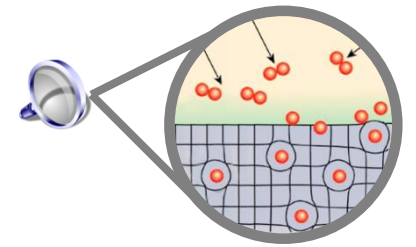
Requisiti del “SERBATOIO”: *targets* DOE per il 2015:

- Densità gravimetrica di stoccaggio del 5.5 %
- Reazioni reversibili al 100%
- Carica e scarica in condizioni di T e P prossime a quelle ambiente  
( $-40\text{ °C} \leq T \leq 85\text{ °C}$  e  $1\text{ bar} \leq P_{H_2} \leq 10\text{ bar}$  = condizioni di lavoro PEMFC)
- Cinetica di carica/scarica adeguate all'uso *on-board*  
(carica:  $1.67\text{ kg } H_2/\text{min} = 5\text{ kg in } 3\text{ min}$ ; scarica:  $1.2\text{ (g/min)/kWh}$ )
- Costanza delle prestazioni per 1500 cicli di carica/scarica
- Costo contenuto del materiale e della relativa tecnologia di produzione/utilizzo

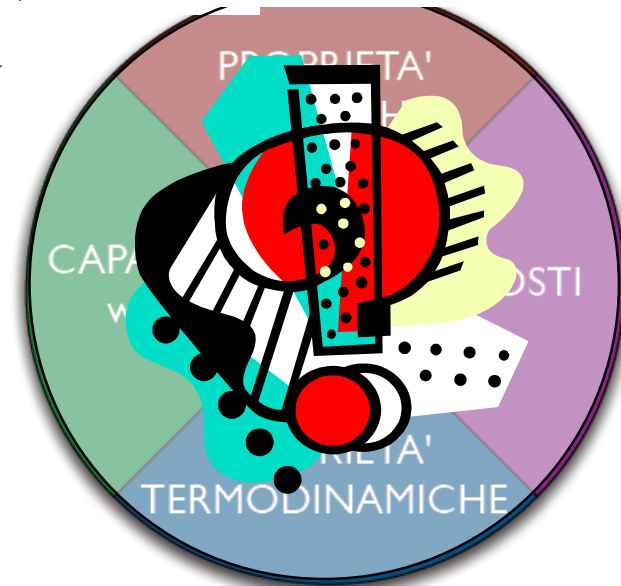
☺ Elevata sicurezza ma...

☹ Nessuno dei materiali finora testati soddisfa tutti i requisiti richiesti!

Ricerca aperta e attuale!



( $\Delta H_{\text{diss}}$  “ideale” =  $39\text{ kJ/mol } H_2$ )



# Hydrogen in 1 L of Storage Media

**Hydrogen Storage Materials have much higher hydrogen volume density than compressed and liquefied hydrogen**

0.084 g

Hydrogen gas at 1 bar and RT

24 g

Hydrogen gas at 35 MPa and RT  
(If ideal gas, 29 g)

41 g

Hydrogen gas at 70 MPa and RT  
(If ideal gas, 60g)

117 g  
(172 g)

Hydrogen Storage Materials (VH<sub>2</sub>)

71 g

Liquefied Hydrogen at boiling point



# Tecnologie per lo stoccaggio idrogeno

## 1. Serbatoi ad alta pressione per H<sub>2</sub> gassoso

Serbatoi in fibra di C e materiali compositi riempiti a 350 bar (2 cilindri per serbatoio; massa H<sub>2</sub> = 1.9 Kg). Capacità gravimetriche e volumetriche < targets DoE



**Autonomia massima di poco più di 350 km:  
Inferiore alle attuali macchine a benzina!**

Mercedes-Benz FC-vehicle

Prototipi di autovetture per Ford, Chrysler, Nissan, Mercedes (2 serbatoi ≈ 4 kg H<sub>2</sub>)  
Serbatoi montati in serie (fino a 40 kg H<sub>2</sub>) anche su bus urbani.



**Aperto il 21 settembre 2013 il 1° distributore H<sub>2</sub> in UK, con pressione massima 700 bar.**



# Toyota Mirai, la via dell'idrogeno

La berlina con 500 km di autonomia sarà in vendita dall'anno prossimo in Europa

di Alessandro Marchetti Tricamo

NEWPORT - Toyota ha presentato in California la Mirai («futuro» in giapponese), la nuova berlina a idrogeno sarà lanciata in Giappone il prossimo 15 dicembre e in Europa da settembre 2015.

## Produzione limitata

[INTERVISTA A UCHIYAMADA IL PAPA' DELLA PRIUS: «L'IDROGENO FRA 100 ANNI SARA' DIFFUSO COME LA BENZINA E IL GASOLIO»](#)  
[di Alessandro Marchetti Tricamo](#)

Per i manager, il lancio è «la dimostrazione di come l'auto a idrogeno non sia più una vettura da laboratorio ma un prodotto maturo per il mercato di serie, senza alcun compromesso in termini di prestazioni e abitabilità». La conferma arriva dai numeri: circa 500 km di autonomia, accelerazione da 0 a 100 in 9,6 secondi, velocità massima di 178 km/h e un bagagliaio che offre (quasi) la stessa capacità di quello di una berlina tradizionale («c'è spazio per una sacca di golf», spiegano i giapponesi). I volumi globali della Mirai all'inizio saranno ridotti: circa 700 unità prodotte nel 2015 per arrivare a circa 10 mila unità nel 2020.



MOTORI

## In Europa costa 66 mila euro

La partenza è destinata a essere lenta soprattutto in Europa dove, per stessa ammissione dei manager giapponesi, «molti Paesi non sono ancora pronti per una mobilità a idrogeno»: solo 50 – 100 unità l'anno saranno vendute in Europa nel 2015 e 2016. La Mirai sarà lanciata all'inizio solo in Inghilterra, Germania, Danimarca, dove per il 2015 è prevista (e promessa) la realizzazione di una rete di stazioni di rifornimento d'idrogeno sufficiente al lancio: 15 distributori in Uk, 50 in Germania e 15 in Danimarca. L'auto sarà destinata in particolare al mercato delle flotte con una garanzia, come per le Toyota ibride, di 3 anni e 100 mila km e di 5 anni su tutti i componenti del powertrain del sistema a idrogeno. In occasione della presentazione in California, Toyota ha definito anche il prezzo europeo della Mirai, almeno per la Germania: 66 mila euro, iva esclusa. Un importo accessibile per quella che potrebbe essere l'auto del futuro. Tanto più se l'Europa nei prossimi mesi deciderà di seguire l'esempio degli Stati Uniti, dove si può contare su un incentivo per l'acquisto di un'auto a idrogeno di 13 mila dollari, circa 10 mila euro.

# Hydrogen vs Li-ion



**Toyota Mirai (2015)**

**Alimentazione: motore elettrico + FC**

**Combustibile: 5 Kg H<sub>2</sub> in 2 serbatoi a 700bar**

**Durata rifornimento: 3-5 min**

**Potenza: 153 CV**

**Autonomia: 480 Km**



**Tesla Model S (2012)**

**Alimentazione: motore elettrico**

**Combustibile: 85 kWh in 7104 batterie Li-ion**

**Durata rifornimento: 1h 15 min (fast)**

**Potenza: 367 CV**

**Autonomia: 502 Km**

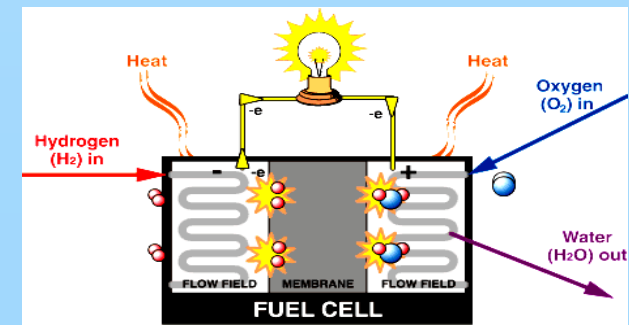
# IL CICLO DELL'IDROGENO



**Celle a combustibile (fuel cell)**

**Ossidazione elettrochimica dell'idrogeno =  
conversione diretta dell'energia chimica  
del combustibile  $H_2$  in energia elettrica.**

**Efficienza  $\approx 60\%$  (vs  $35\%$  "conversione convenzionale")**



# Materiali solidi

L'unica strada percorribile è quella di immagazzinare l'idrogeno all'interno di composti: il materiale ideale deve

- avere una buona resa nel ciclo carica/scarica
- avere una buona cinetica nel ciclo di carica/scarica
- consentire una buona purezza dell'idrogeno estratto
- essere operativo vicino alle condizioni ambientali ( $T=273\text{K}$   
 $p=1\text{ atm}$ )
- dare la possibilità di innumerevoli cicli carica/scarica
- costo accessibile

# SCOPERTA DELL'ABSORBIMENTO DI H<sub>2</sub> SUI METALLI



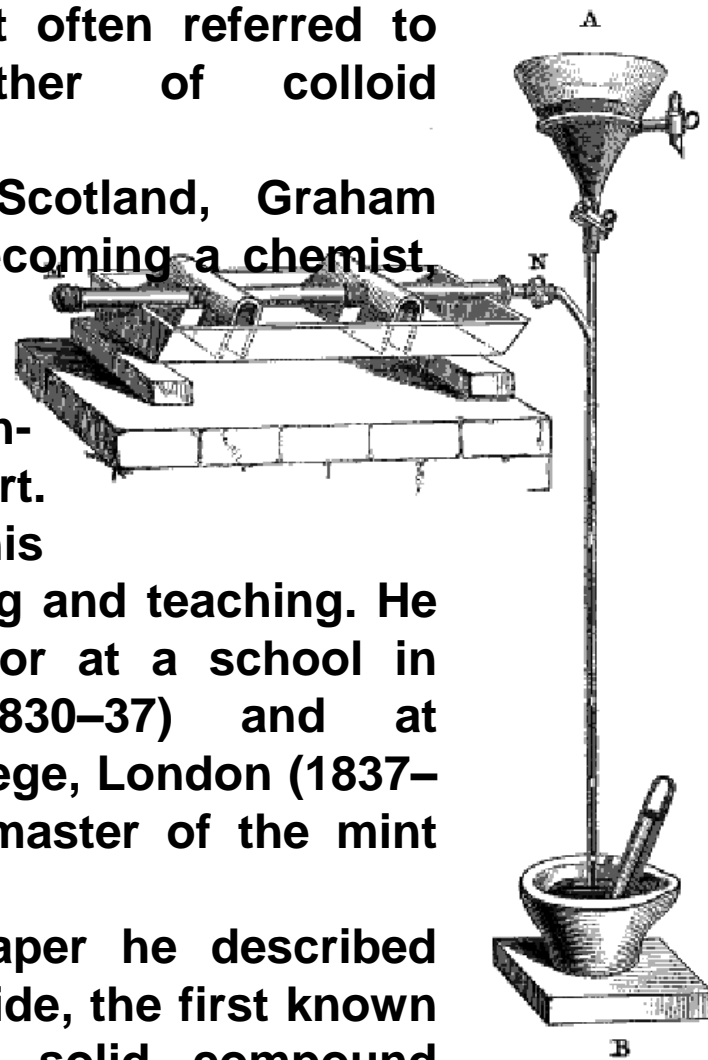
Thomas GRAHAM, born Dec. 20, 1805, Glasgow, Scot., died Sept. 11, 1869, London, Eng.

British chemist often referred to as “the father of colloid chemistry.”

Educated in Scotland, Graham persisted in becoming a chemist, though his father disapproved and withdrew his support.

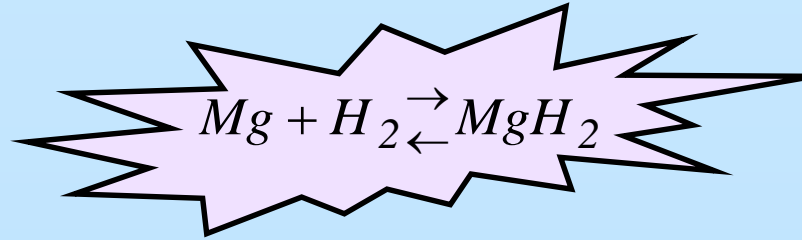
He then made his living by writing and teaching. He was a professor at a school in Edinburgh (1830–37) and at University College, London (1837–55), and was master of the mint (1855–69).

In his final paper he described palladium hydride, the first known instance of a solid compound formed from a metal and a gas.





## Sistema Mg/MgH<sub>2</sub>

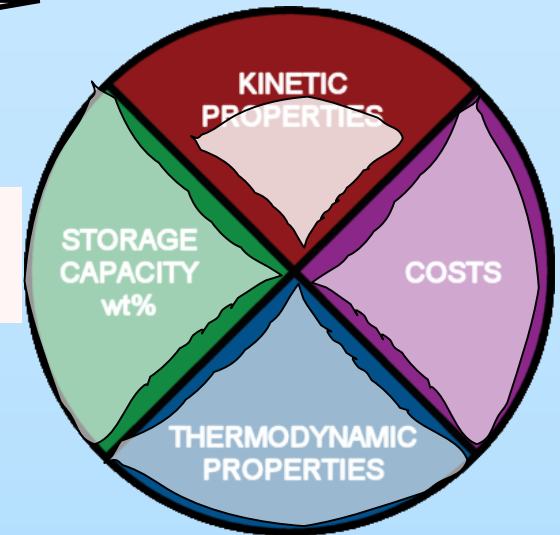


- Capacità di stoccaggio: **8.3 wt % Mg (7.6% for MgH<sub>2</sub>)**
- leggero

- poco costoso

- buona reversibilità
- buona ciclabilità

**Sfortunatamente MgH<sub>2</sub> è troppo stabile**  
( $\Delta H_{\text{deidro}} = 74.5 \text{ kJ/mol}$ )!



A P H<sub>2</sub> = 1 bar  
si dissocia a **T > 300 °C!**

**La velocità di carica/scarica è troppo bassa**  
per applicazioni *on – board* !

**SOLUZIONE:** aggiunta di opportuni catalizzatori/destabilizzanti  
(metalli di transizione quali Ni e Cu, ossidi metallici)



## Idruri di composti intermetallici $AB_xH_n$

**A = terra rara o metallo alcalino-terroso**  
**FORTE TENDENZA ALL'IDRURAZIONE**

**B = metallo di transizione**  
**DEBOLI PROPRIETA' DI IDRURAZIONE**

Tipo	Composto più rappresentativo	Idruro	T (° C)	$P_{eq}$ (bar)	% massa
$AB_5$	$LaNi_5$	$LaNi_5H_6$	25	2	1.4
$AB_2$	$ZrV_2$	$ZrV_2H_{5.5}$	50	$10^{-8}$	3.0
AB	FeTi	$FeTiH_2$	30	5	1.9
$A_2B$	$Mg_2Ni$	$Mg_2NiH_4$	280	1	3.6
Leghe b.c.c.	$TiV_2$	$TiV_2H_4$	40	10	2.6

**Composti  $AB_5$ , AB e b.c.c.:**

☺ **T e  $P_{eq}$  entro i targets DOE**

☺ **Buona cinetica di carica/scarica;**

☺ **Ottima reversibilità;**

☺ **Ottima ciclabilità**

☺ **Densità volumetrica elevata (>  $H_2$  liquido)**

☹ **Basse densità gravimetriche di stoccaggio**

☹ **Costi elevati**

**No applicazioni veicolari**

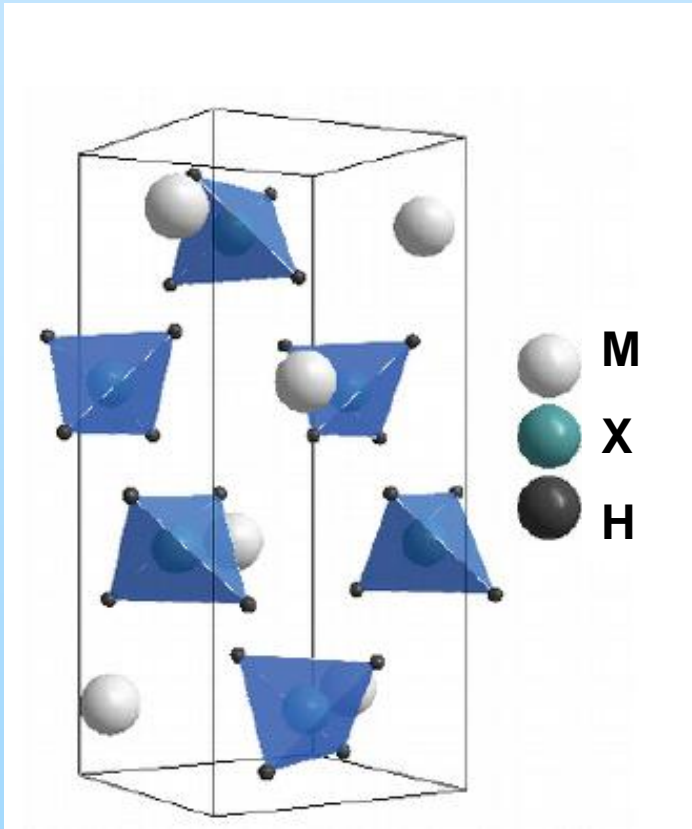
$AB_5$  ( $LaNi_5$ )

**Stoccaggio per uso stazionario –  
Batterie ricaricabili**

PROPRIETA'  
TERMODINAMICHE

## Idruri complessi (idruri “leggeri”)

Un catione di un “metallo leggero” M ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) coordina (legame ionico) un anione contenente atomi di H ( $\text{XH}_n^-$ , legame covalente)



Idruri a base di Al = alanati  $\text{MAlH}_4$   
( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{KAlH}_4$ )

Idruri a base di B = boroidruri  $\text{MBH}_4$   
( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ )

Idruri a base di N: litio ammido  $\text{LiNH}_2$

⊗ Rilascio di  $\text{NH}_3$   
Problemi ambientali!

### c) Idruri complessi (idruri “leggeri”)

Composto	Densità gravimetrica di stoccaggio
$\text{NaAlH}_4$	7.5
$\text{LiAlH}_4$	10.6
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	9.3
$\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$	8.1
$\text{NaBH}_4$	10.7
$\text{LiBH}_4$	18.5
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.9



☺ Capacità di stoccaggio molto elevata (>> target DOE)!

☺ Costi contenuti

☺ Stadi di deidrogenazione caratterizzati da T crescenti (a partire da 230 °C)

☹...ma deidrogenazione completa solo a  $T > 500$  °C!

☹ Cinetica di desorbimento non adeguata ...ma migliorabile tramite catalizzatori

☹ Reversibilità solo in condizioni estreme di T e P (600 °C e 200 bar)!

**RICERCA DI OPPORTUNE STRATEGIE PER ADEGUARE PROPRIETA' TERMODINAMICHE E CINETICHE**

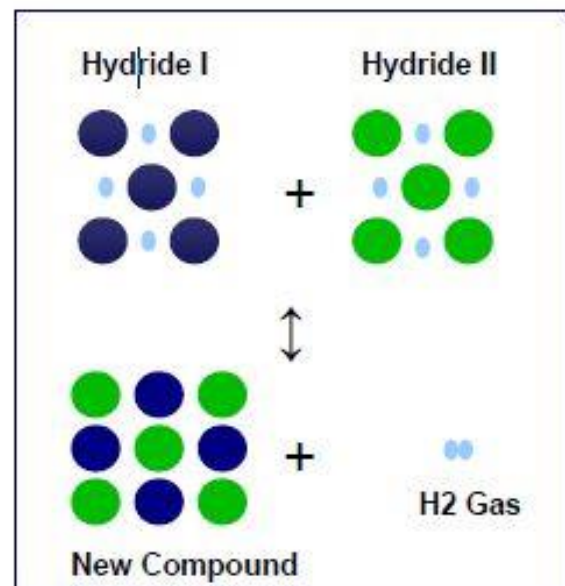
**Reactive Hydrides composites (RHC) = compositi a base di idruri che interagiscono tra loro in fase di deidrogenazione**

**Combinazione di due idruri metallici**

**Durante il desorbimento, gli idruri reagiscono formando un composto intermetallico stabile**

**> 100 kJ/mol**

**Il calore generato dalla formazione del composto intermetallico (reazione eso) contribuisce ad abbassare l'entalpia di deidrogenazione (endo).**



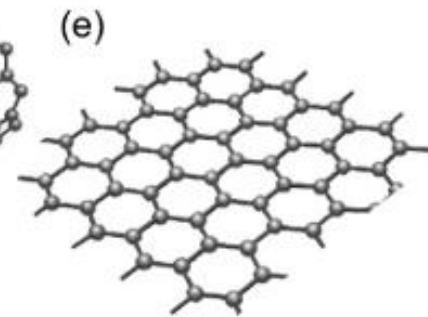
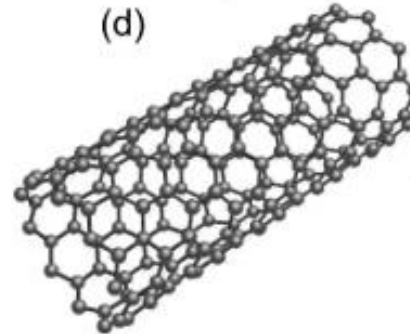
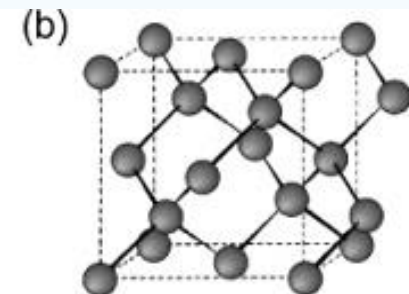
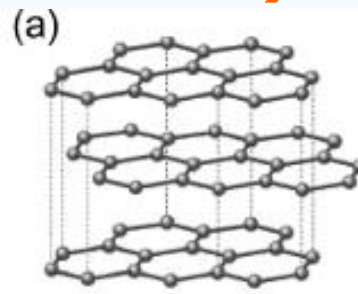
**75 kJ/mol**

**Miglioramento della cinetica e della reversibilita!**

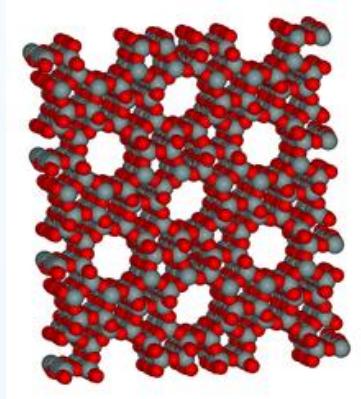
## Fisisorbimento (da 77 K a 300 K)

### Materiali a base C

- nanotubi
- Grafene

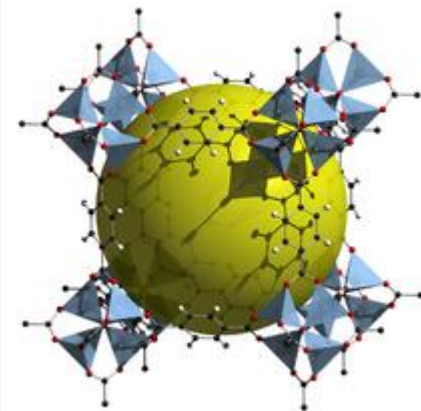


### Zeoliti



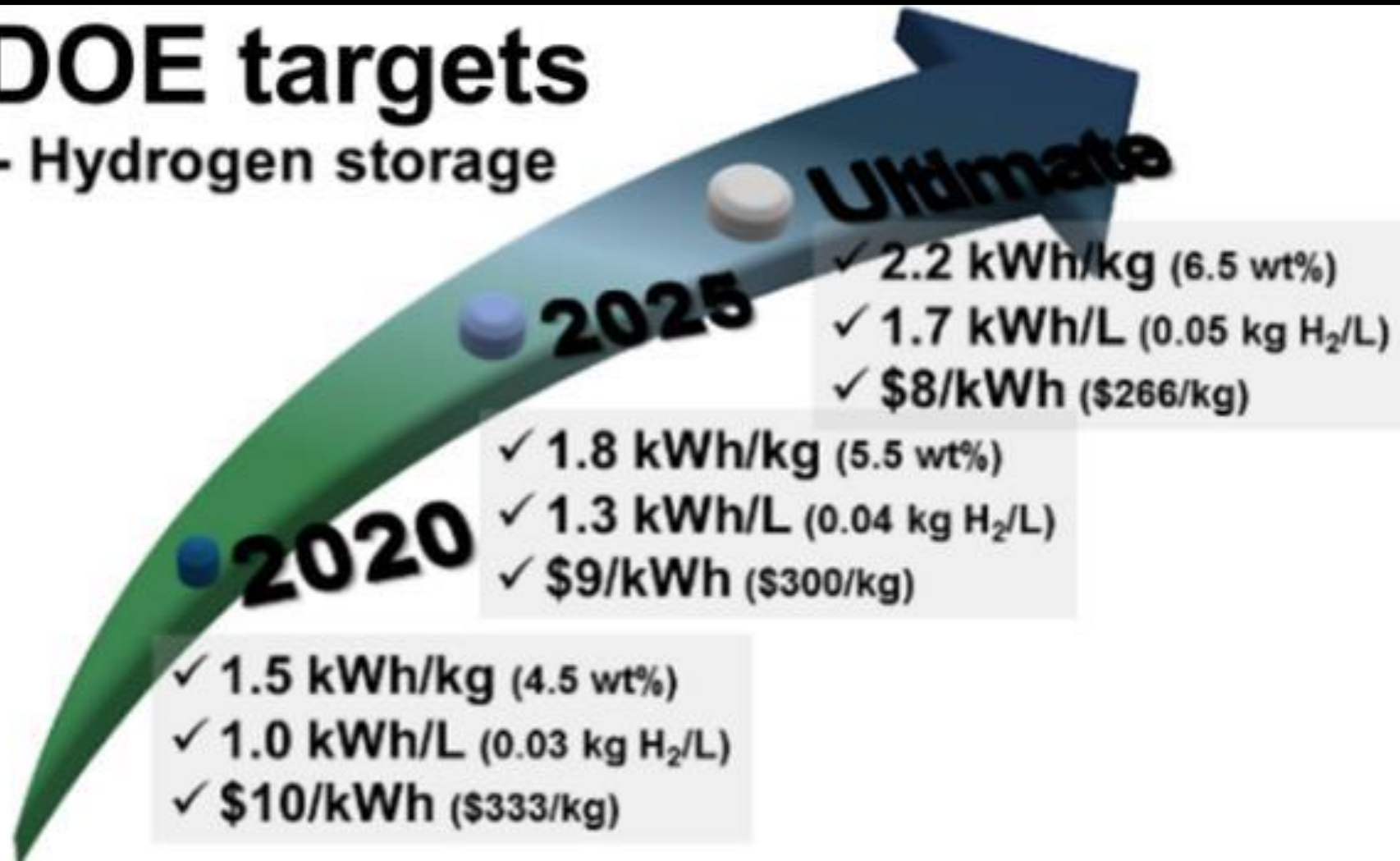
### Metal Organic Frameworks

### Zeolitic Imidazolate Frameworks



# DOE targets

- Hydrogen storage



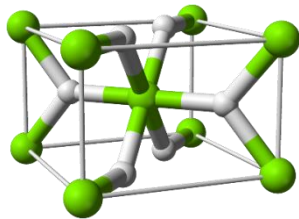
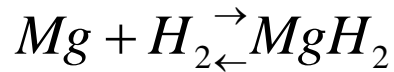
## PROBLEMA DELLO STOCCAGGIO



# Solid state hydrogen storage materials: state of the art

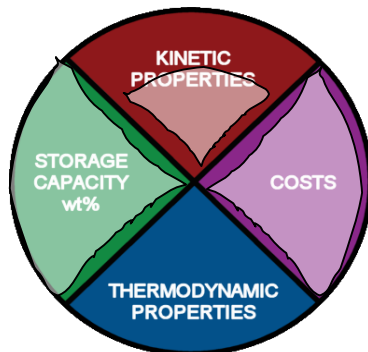
## Chemisorption

### Simplex Hydrides



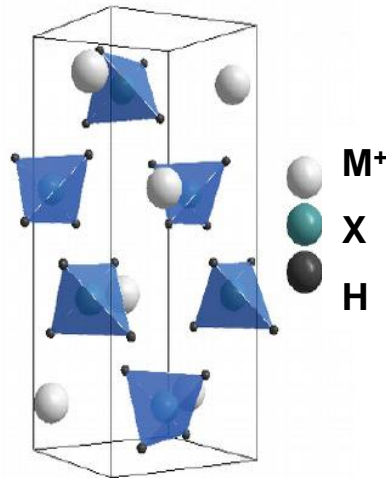
$(\Delta H_{\text{deidro}} = 74.5 \text{ kJ/mol})$

$T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$



### Complex Hydrides

A cation of a "light metal"  
M ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )  
coordinates an anion  
containing H atoms ( $\text{XH}_n^-$ )



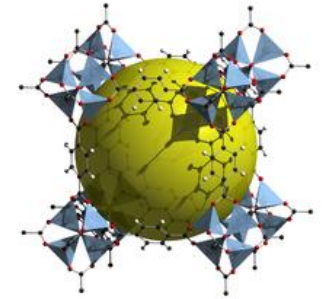
Complete dehydrogenation

$T > 500 \text{ }^\circ\text{C}$

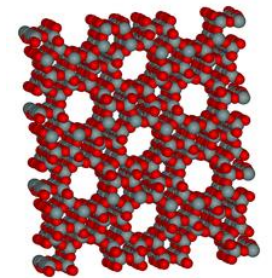
Reversibility at  
 $600 \text{ }^\circ\text{C}$  and 200 bar

## Physisorption

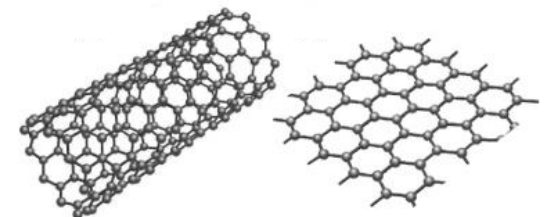
• MOFs



• Zeolites

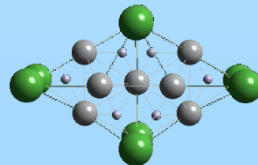
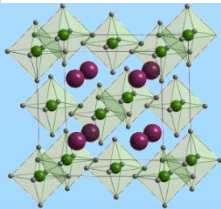
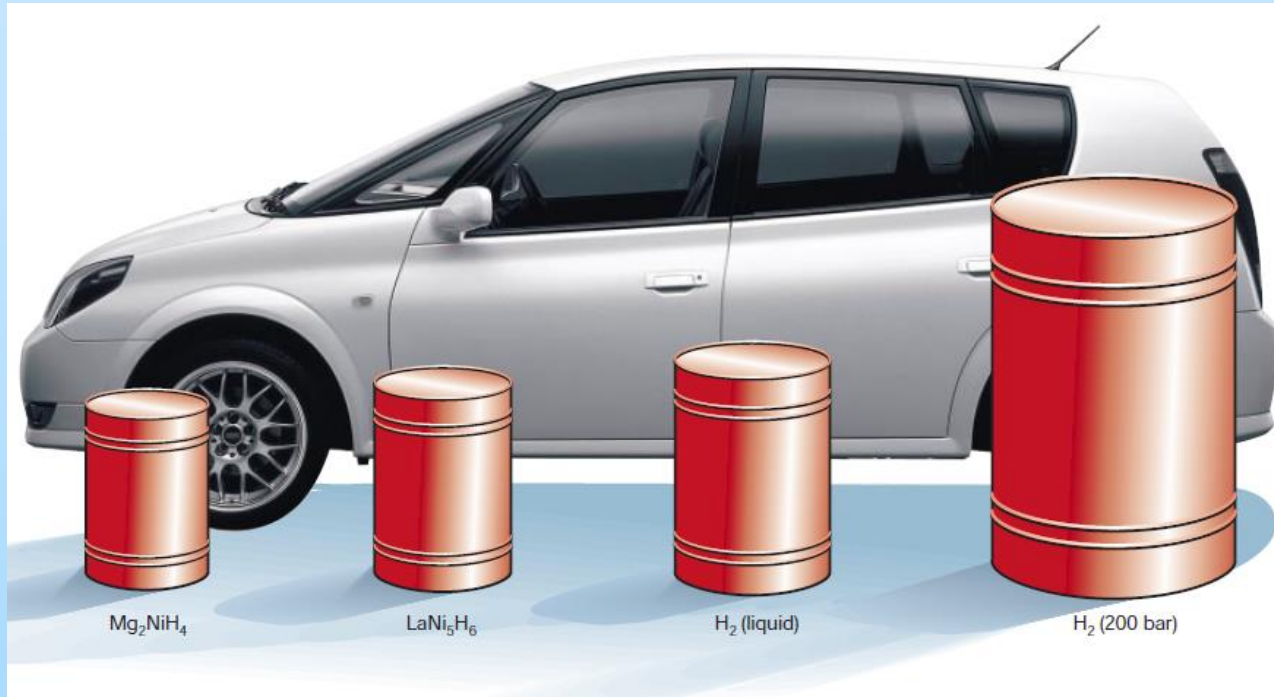


• Carbon nanostructures





# Il problema dello stoccaggio dell'idrogeno

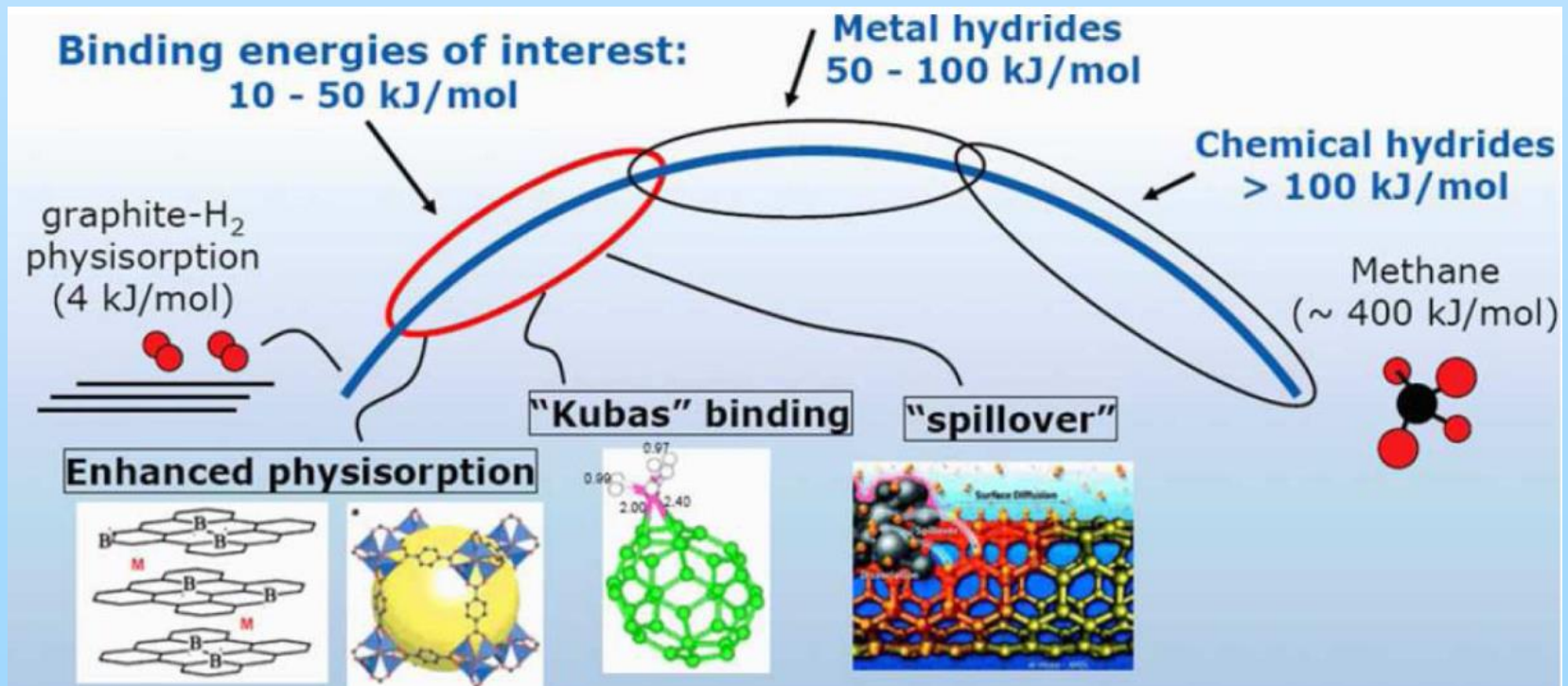


**Stoccaggio a stato solido!**

# Stoccaggio di idrogeno nelle CNS

Le CNS sono interessanti perché:

- Il carbonio è molto diffuso in natura (sono «potenzialmente economiche»)
- Sono intrinsecamente biocompatibili (sono «amiche dell'ambiente»)
- Hanno elevate prestazioni meccaniche e termiche



# Il fisisorbimento

L'adsorbimento coinvolge forze intermolecolari anzichè chimiche



Le CNS presentano elevatissime superfici specifiche!

Ad es.  $SS(\text{grafene})_{\text{teo}} = 2630 \text{ m}^2/\text{g}$

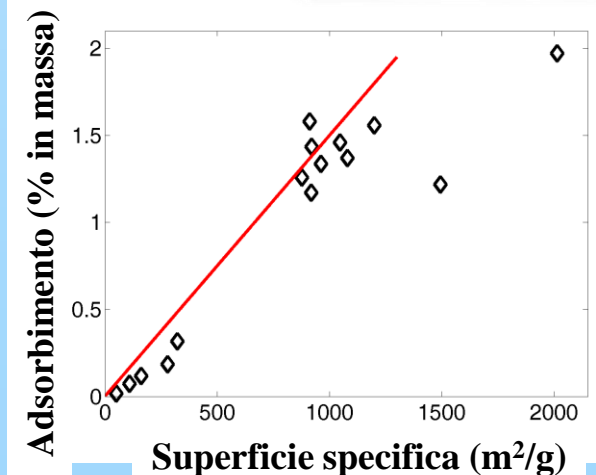
3 g di grafene =



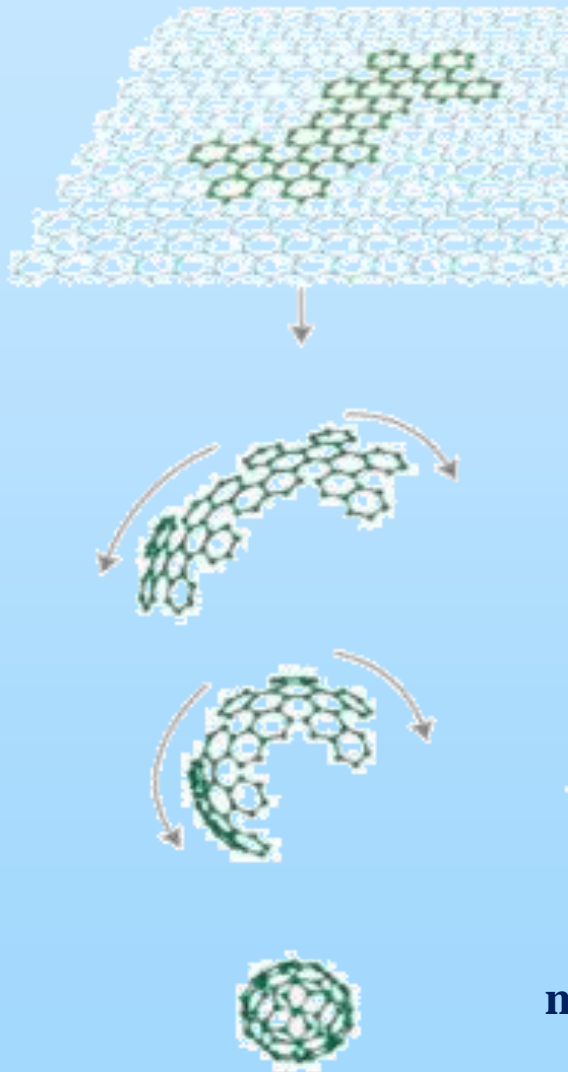
Le interazioni sono deboli ed efficaci solo a temperature molto basse ( $T = -200^\circ\text{C}$ !)



La capacità di adsorbire gas dipende dalla porosità del materiale



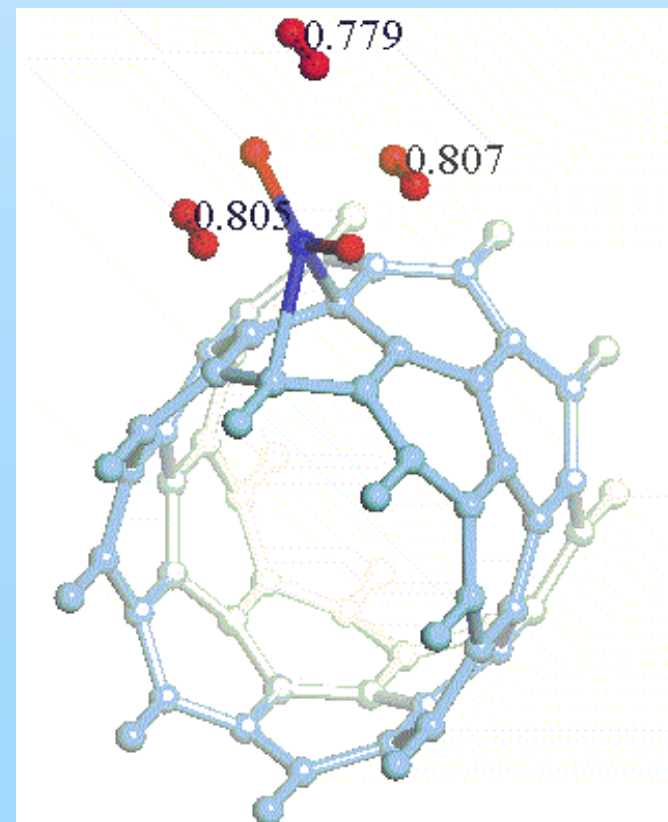
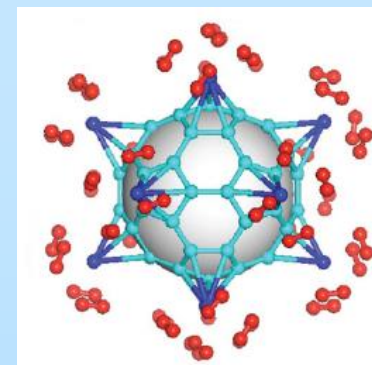
# Per migliorare il fisisorbimento...



L'adsorbimento può essere ottimizzato aumentando le forze intermolecolari

- curvando la superficie del carbonio
- caricando la superficie (interazione elettrostatica)

La decorazione della superficie di carbonio con atomi di metalli permetterebbe di legare in modo ottimale la molecola di idrogeno attraverso l'interazione di Kubas

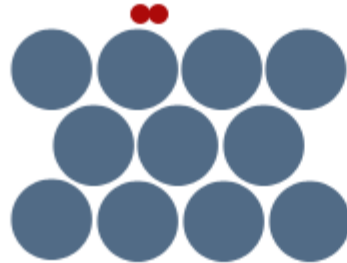


# Il chemisorbimento

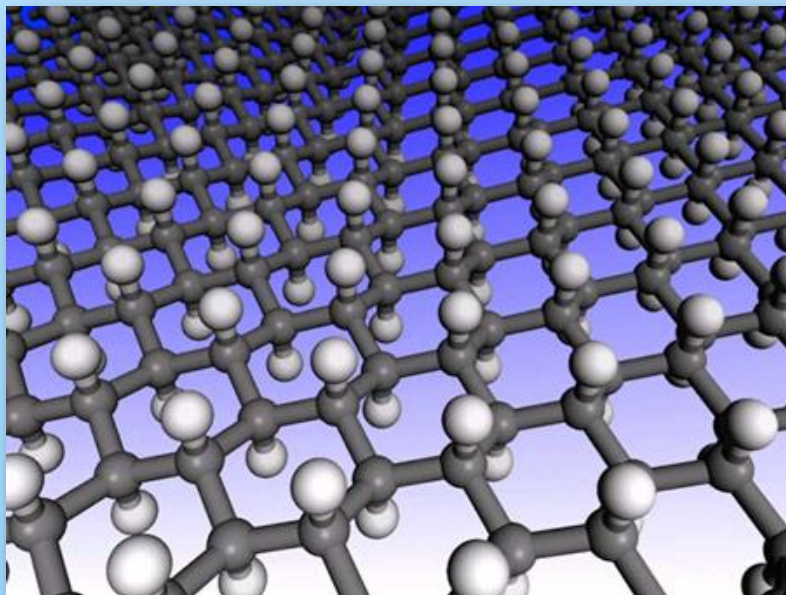
Molecola di  
 $H_2$



Superficie assorbente



L'assorbimento coinvolge  
forze di tipo chimico



Il carbonio nelle CNS è in grado di legare covalentemente l'idrogeno  
Ad es. **il grafano contiene il 7.7 % in massa di idrogeno**

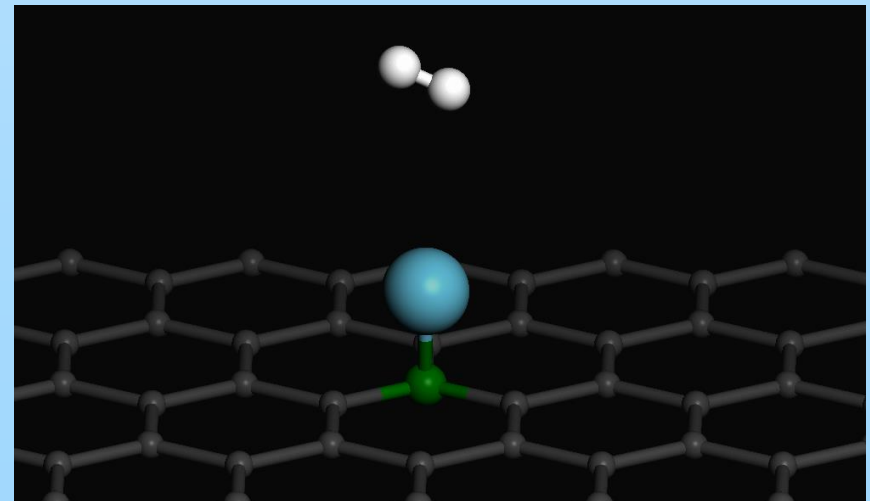
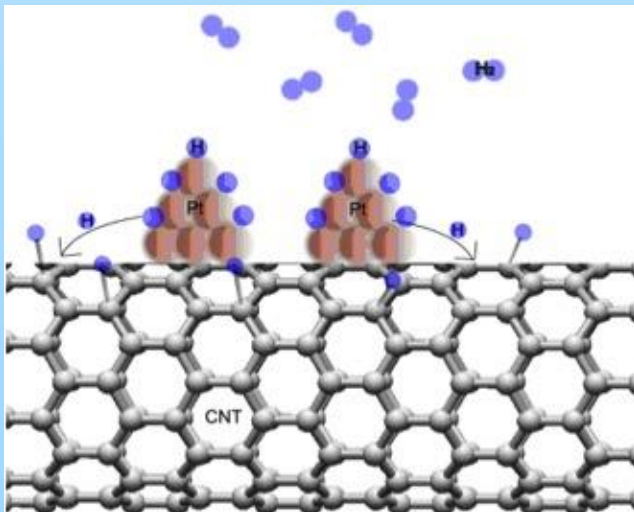
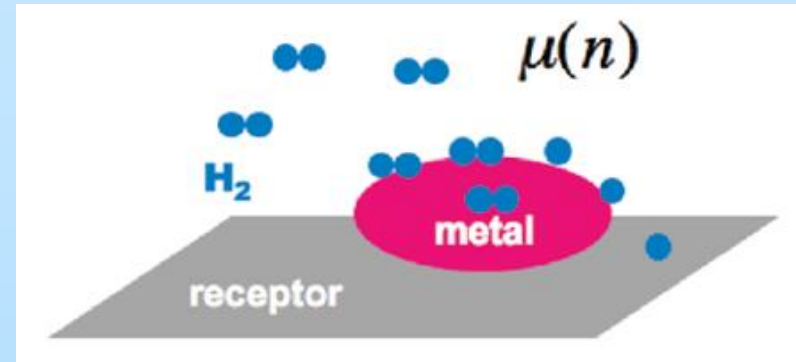


Le forze di legame sono troppo grandi per le applicazioni pratiche!

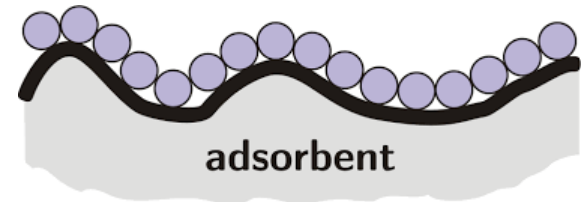
# Per migliorare il chemisorbimento...

La presenza di cluster metallici sulla superficie delle CNS può favorire l'assorbimento dissociativo dell'idrogeno attraverso l'effetto spillover

- La molecola di  $H_2$  viene dissociata sul cluster
- Gli atomi di H migrano sulla superficie di carbonio
- Il processo è reversibile



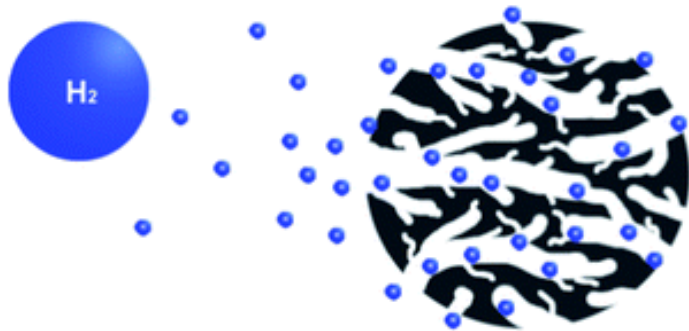
# Assorbimento



Distinto in:

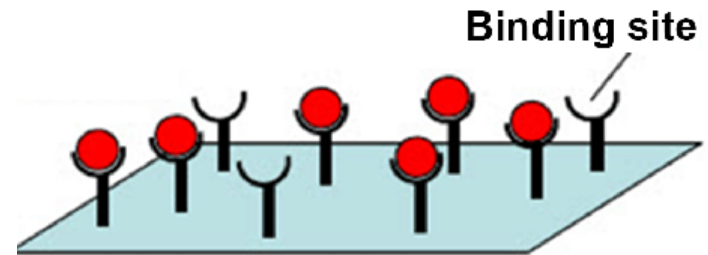
- **FISISORBIMENTO**: interazione di tipo fisico.

- Forze di Van der Waals
- Aspecifico
- Bassa T
- Reversibile



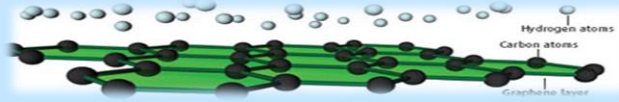
- **CHEMISORBIMENTO**: interazione di tipo chimico.

- Legami forti
- Altamente specifico per l'adsorbato
- Alte T
- Irreversibile

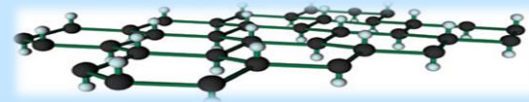


# Carbon as an hydrogen sorbent

Graphene (phys)



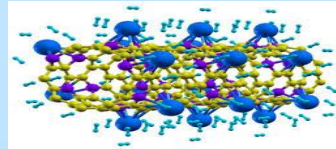
Graphane (chem)



SWCNs



5



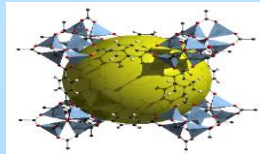
Kubas

Chemical Hydrides

Metal Hydrides

100

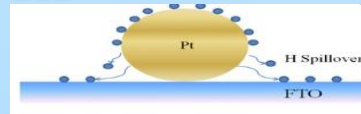
MOFs



20

RT

50

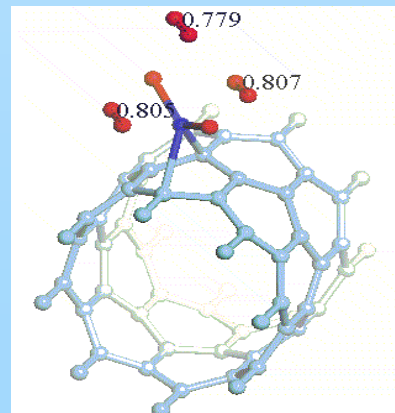
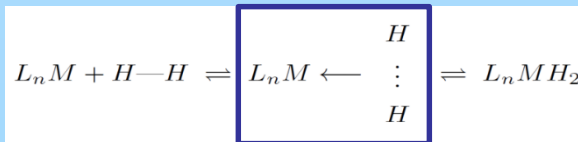


H<sub>2</sub>-spillover

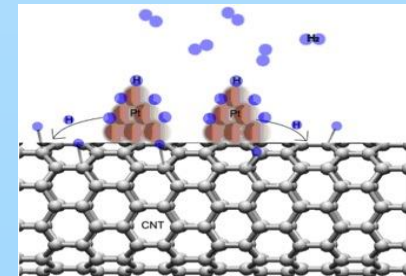
Binding Energy (kJ/mol H<sub>2</sub>)

## ○ Kubas-binding

- Di-hydrogen complex



## ○ Spillover effect

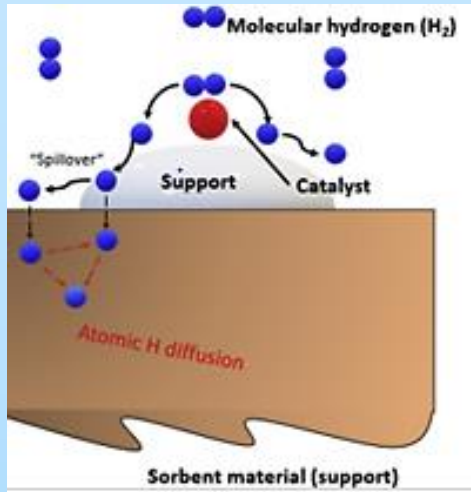


G. J. Kubas, *et al.*, JACS, 106(2), 451, 1984

A.K. Singh, *et al.*, Acs Nano, 3(7), 1657, 2009



# Nanostrutture di Carbonio: decorazioni



## Spillover

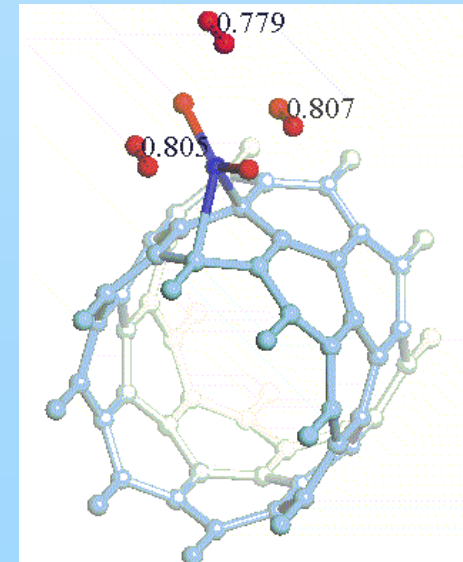
1. Legame dell'H<sub>2</sub> con il metallo e dissociazione
2. Migrazione dell'atomo di H dal catalizzatore alla superficie C
3. Diffusione dell'H atomico nella superficie

Si verifica l'allungamento del legame H-H senza  
esserci la rottura

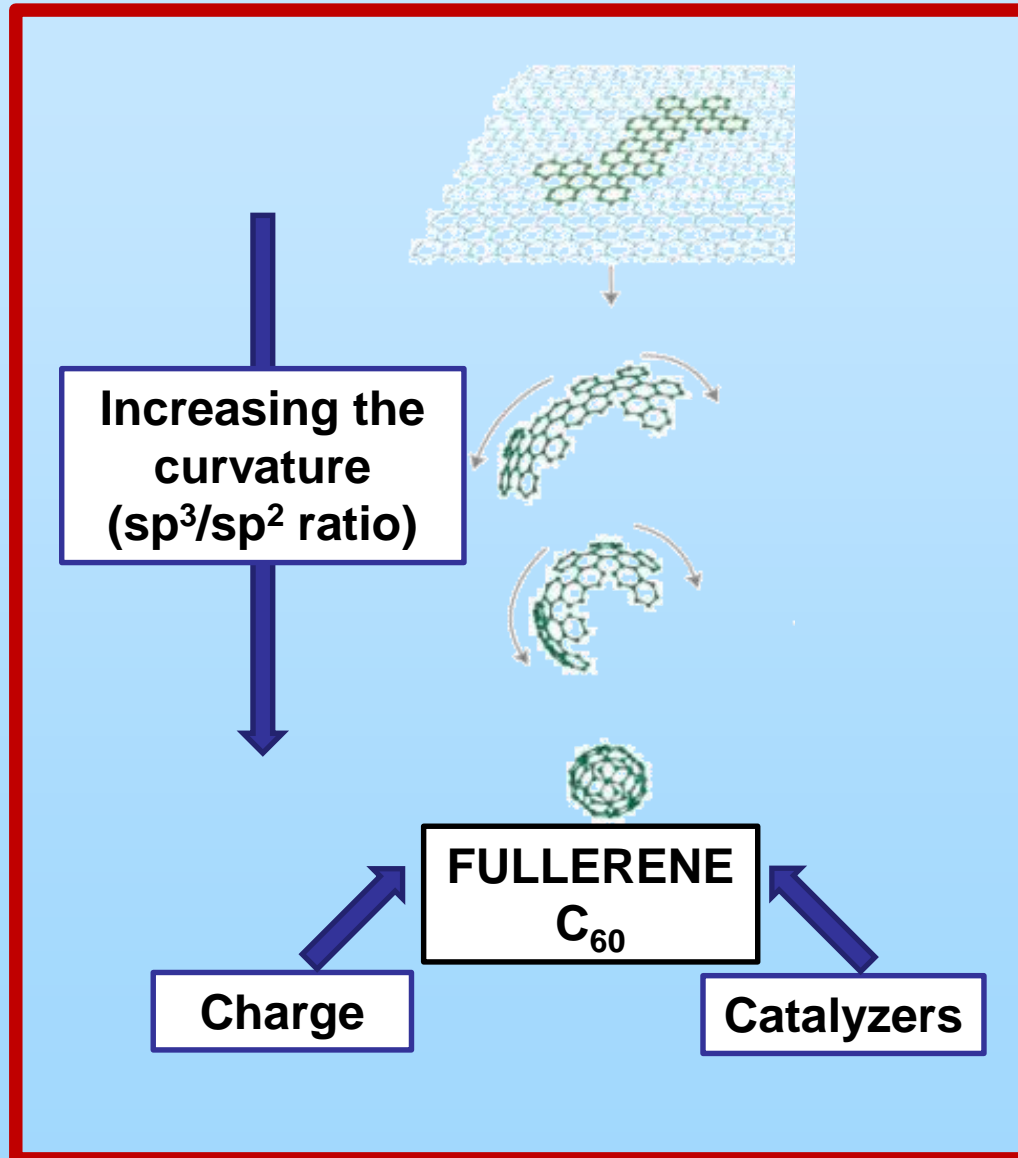
$\sigma$ -donation da H-H  $\rightarrow$  M

$\pi$ -back-donation da M  $\rightarrow$   $\sigma^*$  di H<sub>2</sub>

Effetto Kubas

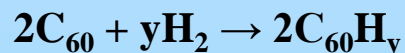
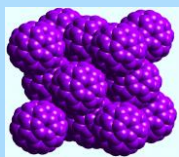
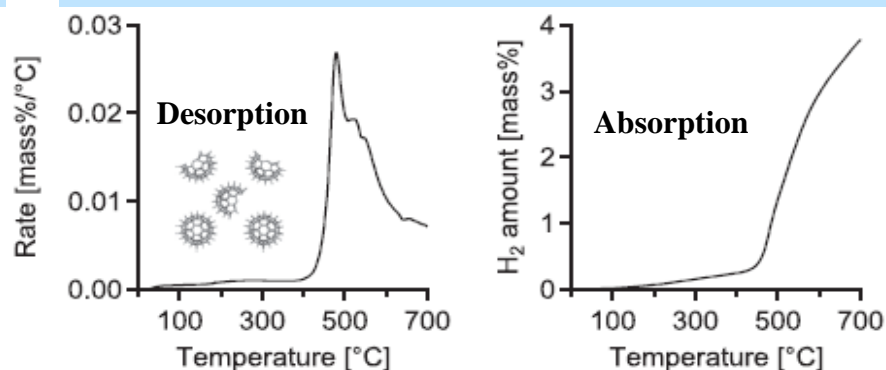


# Carbon as an hydrogen sorbent



# H<sub>2</sub> chemisorption in C<sub>60</sub> and alkali metal

## Hydrogenation of pure C<sub>60</sub>



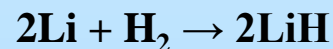
**(irreversible!)**

**T > 400 °C**

**(up to 4.8 wt% H<sub>2</sub> @ 20 kbar)**

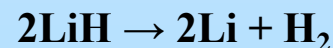
**(ΔH = 74 kJ/mol H<sub>2</sub>)**

## Hydrogenation of Li



**T > 600 °C**

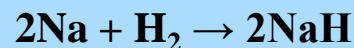
**(12.68 wt% H<sub>2</sub> ; ΔH = 90.65 kJ/mol)**



**T > 700 °C**

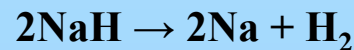


## Hydrogenation of Na

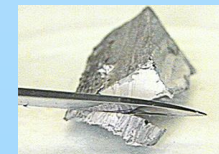


**T = 462 °C**

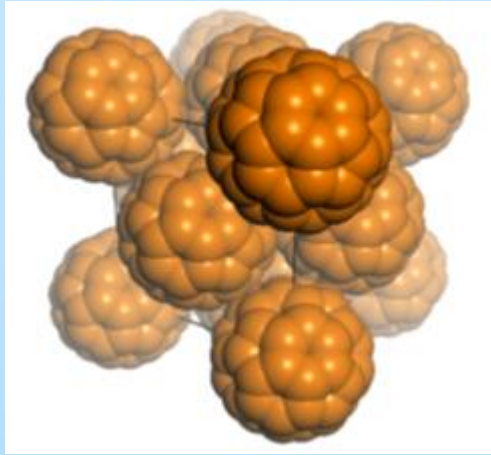
**(4.2 wt% H<sub>2</sub> ; ΔH = 56.4 kJ/mol)**



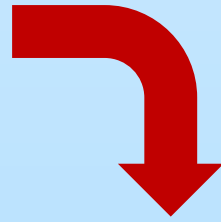
**T > 300°C**



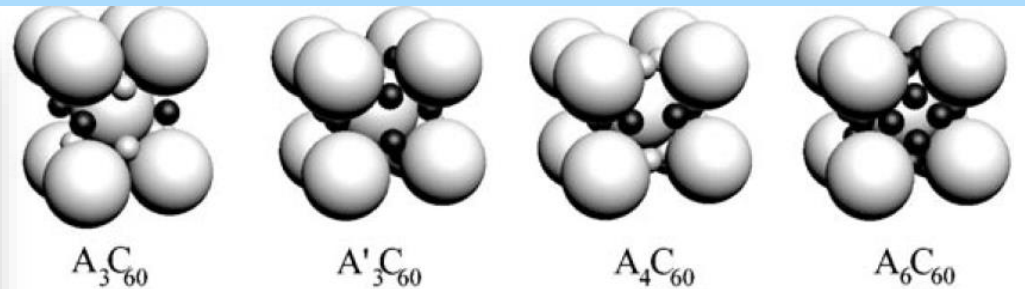
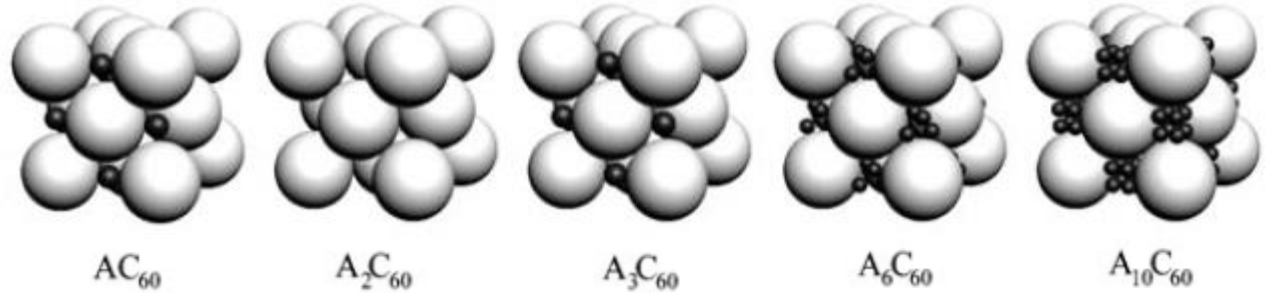
# Stoccaggio di idrogeno nelle fulleriti intercalate con metalli alcalini



Solido di  $C_{60}$ :  
la fullerite



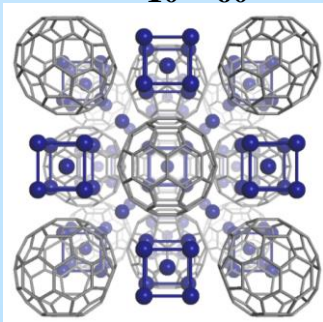
$A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$



Fulleriti intercalate con metalli alcalini



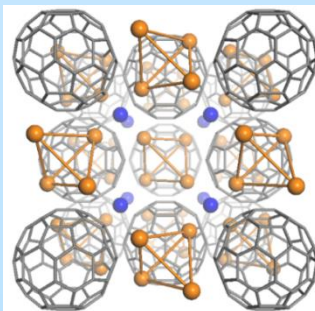
# Alkali-clusters intercalated fullerides



Fm-3

$a = 14.59 \text{ \AA}$

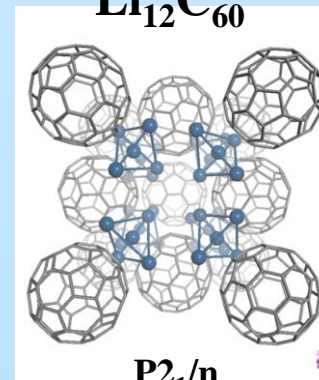
P. Mauron, M. Gaboardi, *et al.*;  
Int J Hydrogen Energy 37 (2012) 14307



Fm-3m

$a = 13.86 \text{ \AA}$  ( $14.38 \text{ \AA}$ )

M. Riccò, M. Belli, *et al.*; Phys Rev B 75  
(2007) 081401



$\text{P2}_1/\text{n}$

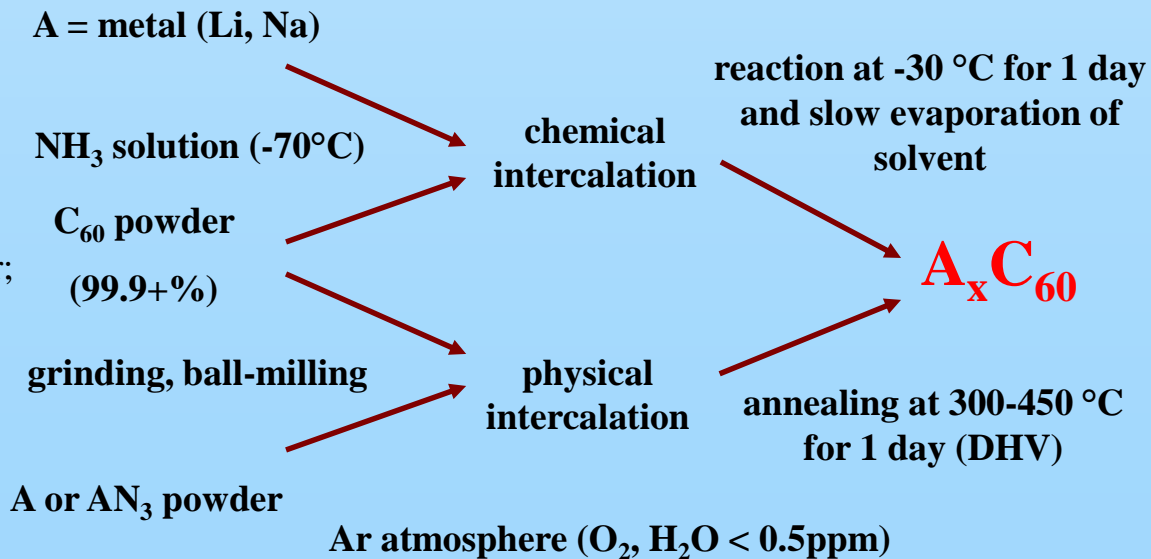
$a' = 13.95 \text{ \AA}$

F. Giglio, M. Gaboardi, *et al.*; Chem Phys Lett  
609 (2014) 155

- Synthesis mediated by solvents ( $\text{NH}_3$ , THF)



- Solid-state reaction with a metal-precursor;  
*i.e.*:  $2x \cdot \text{AN}_3 + 2 \cdot \text{C}_{60} = 2 \cdot \text{A}_x\text{C}_{60} + 3x \cdot \text{N}_2$



# Hydrogen absorption in alkali-clusters intercalated fullerides

	abs (wt% H <sub>2</sub> )	des (wt% H <sub>2</sub> )	$\Delta H_{\text{des}}$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )
C <sub>60</sub>	4.8 (500 °C – 500 bar)	irreversible	74
Na <sub>10</sub> C <sub>60</sub>	3.2 (270 °C – 100 bar)	3.2 (185 °C)	52
Na <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	1.5 (270 °C – 100 bar)	1.5 (350 °C)	56
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	5 (350 °C – 100 bar)	5 (306 °C)	63
Li <sub>12</sub> C <sub>60</sub>	5.1 (350 °C – 100 bar)	5.1 (260 °C)	66
Li <sub>28</sub> C <sub>60</sub>	4.5 (350 °C – 100 bar)	4.5 (250 °C)	69

REVERSIBLE !

P. Maeron, M. Gaboardi, M. Riccò, *et al.*; *J Phys Chem C* 119 (2015) 1714

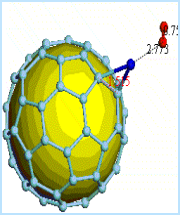
L. Maidich, G. Magnani, *et al.*; *Carbon* 96 (2016) 276

M. Gaboardi, G. Magnani, *et al.*; *Carbon* 90 (2015) 130

M. Aramini, M. Gaboardi, M. Riccò, *et al.*; *Carbon* 67 (2014) 92

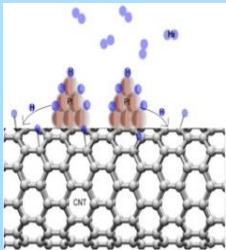
# The absorption mechanism

Hydrogenation ?  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub> dissociation  $\longrightarrow$  H binding



Kubas ?

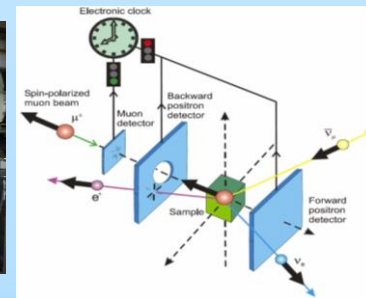
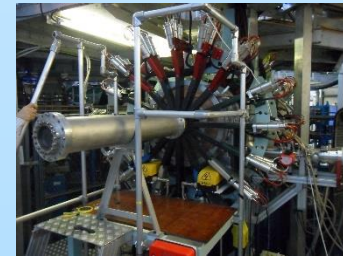
What is the mechanism involved in the hydrogenation?



Spillover ?



$\mu$ SR



$$A(t) = a_0 P(t) = \frac{N_F(t) - \alpha N_B(t)}{N_F(t) + \alpha N_B(t)}$$

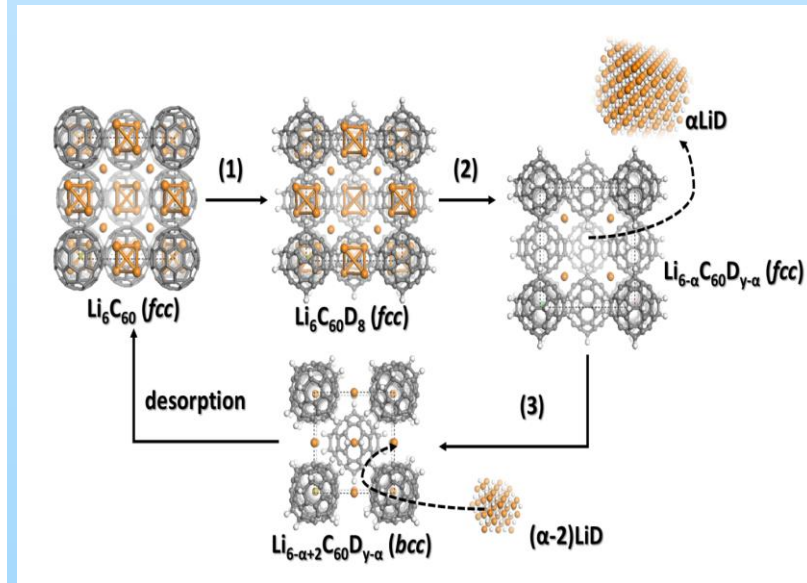
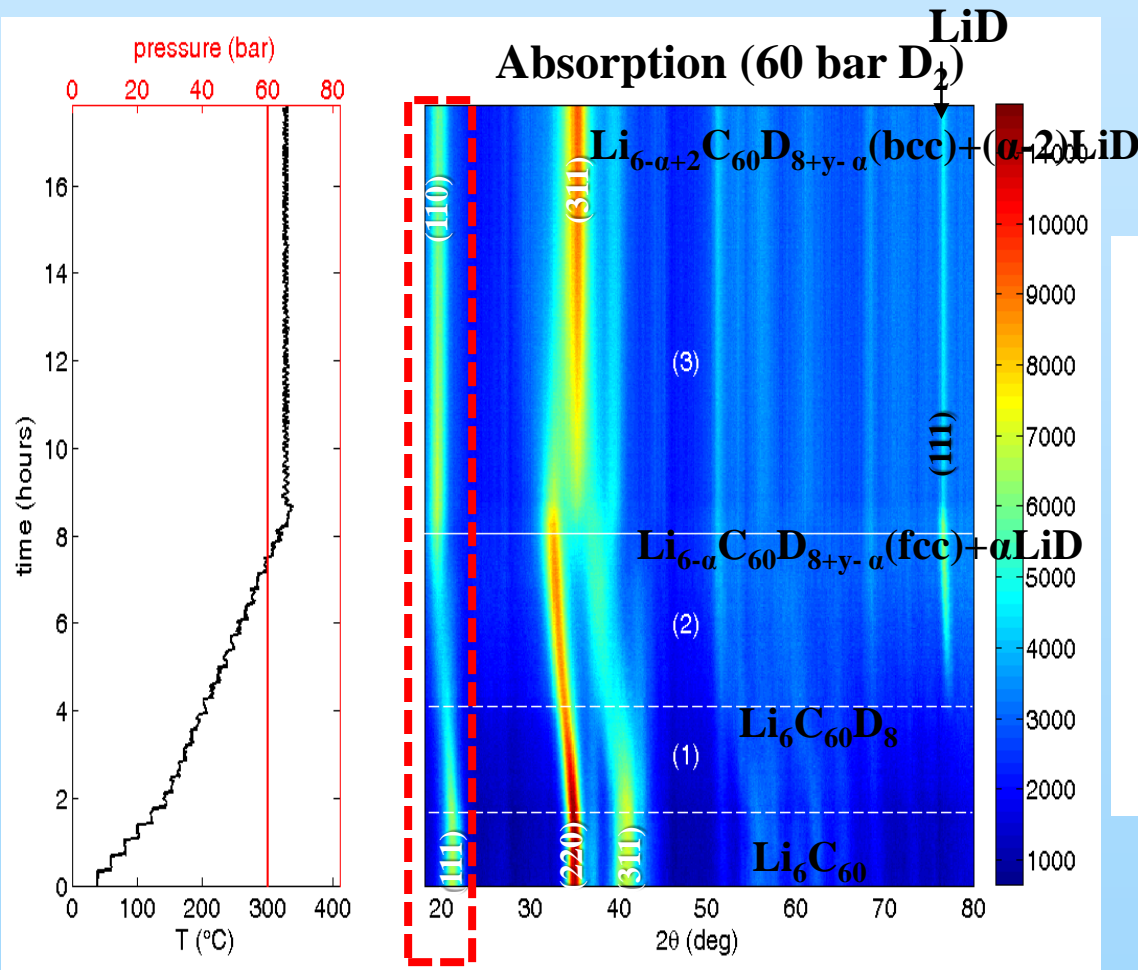
Neutron diffraction



Science & Technology Facilities Council

ISIS

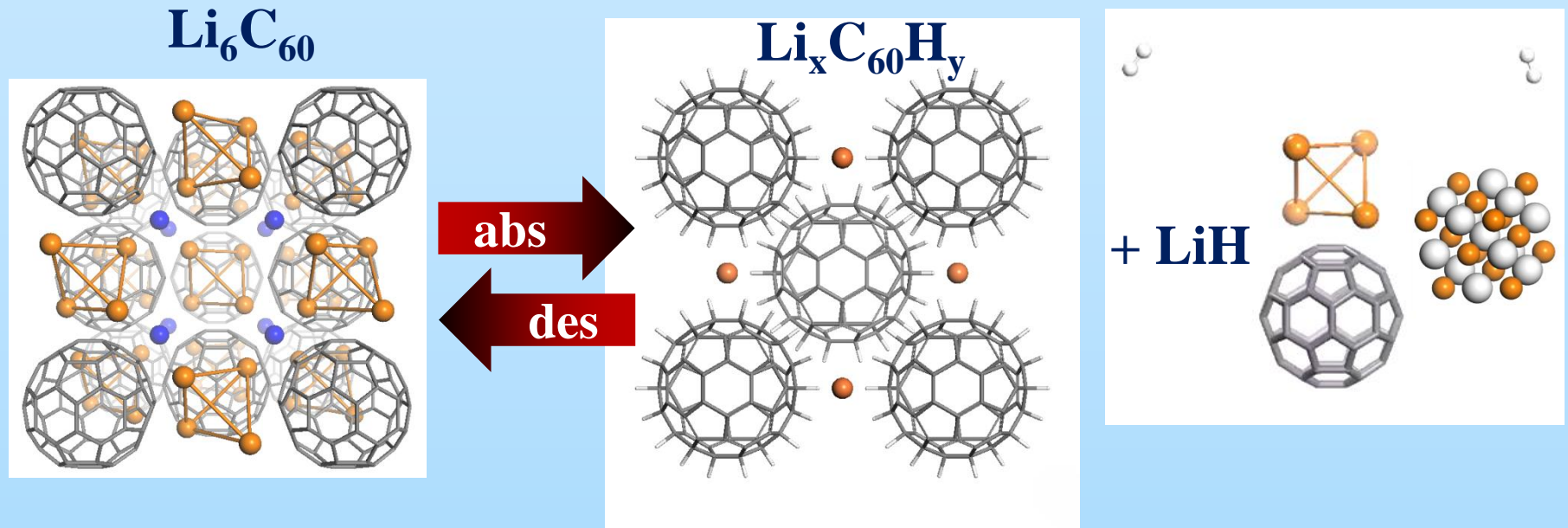
# The absorption process ( $\text{Li}_6\text{C}_{60}$ )



WOMBAT instrument (ANSTO, Sydney, Australia)



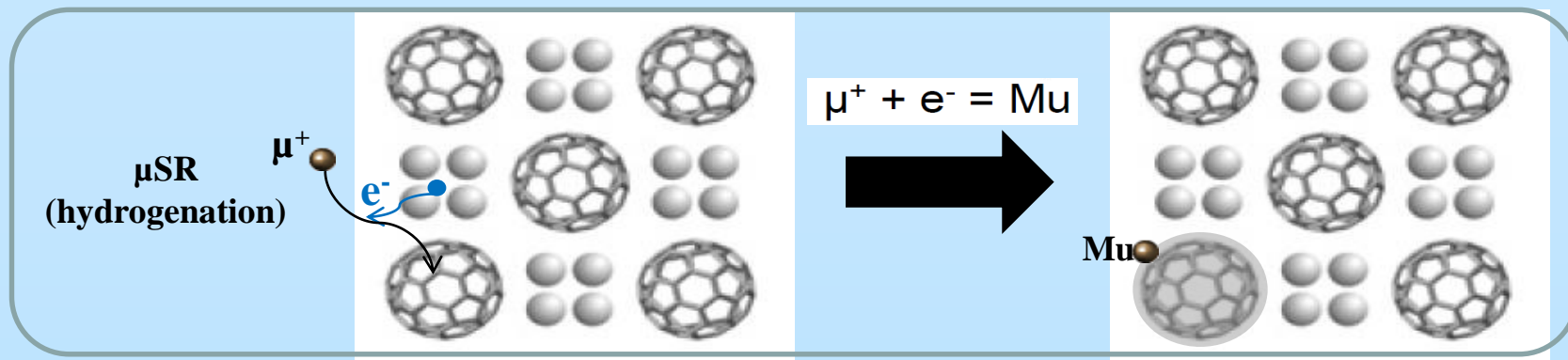
# Stoccaggio di idrogeno nelle fulleriti intercalate con metalli alcalini



- La molecola di H<sub>2</sub> viene dissociata sul cluster di metallo alcalino
- Gli atomi di H vengono assorbiti sulla superficie del C<sub>60</sub>, mentre una parte minoritaria forma l'idruro

	Assorbimento H <sub>2</sub> (wt% )
C <sub>60</sub>	2.5 (350 °C) - Irr
Na <sub>10</sub> C <sub>60</sub>	3.2 (200 °C) - Rev
Li <sub>12</sub> C <sub>60</sub>	4.5 (225 °C) - Rev
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub>	5 (350 °C) - Rev
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub> + Pt	5.9 (350 °C) - Rev

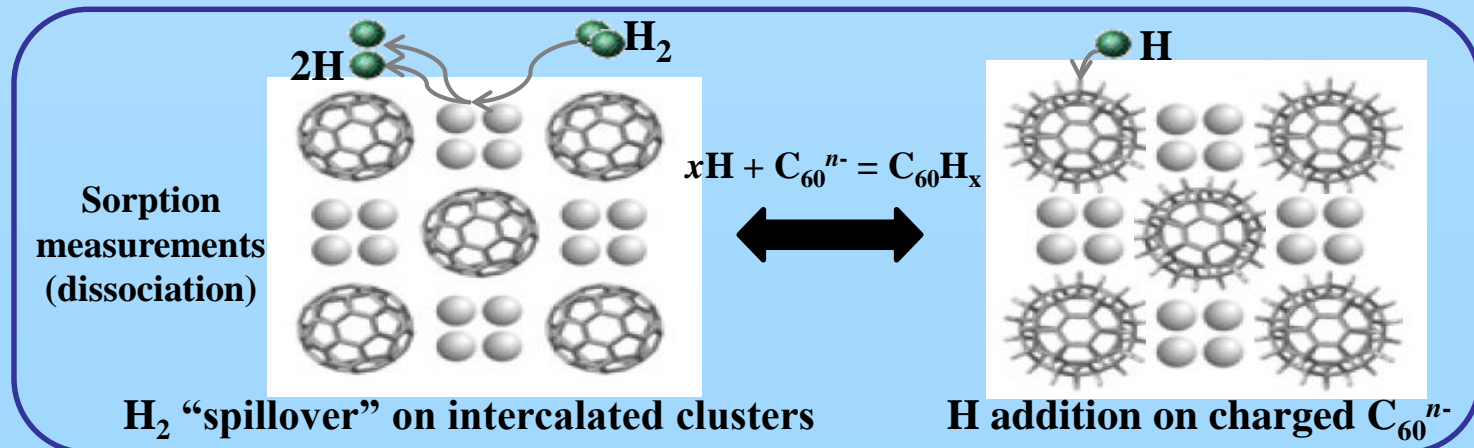
# $\mu$ SR in cluster intercalated fullerides



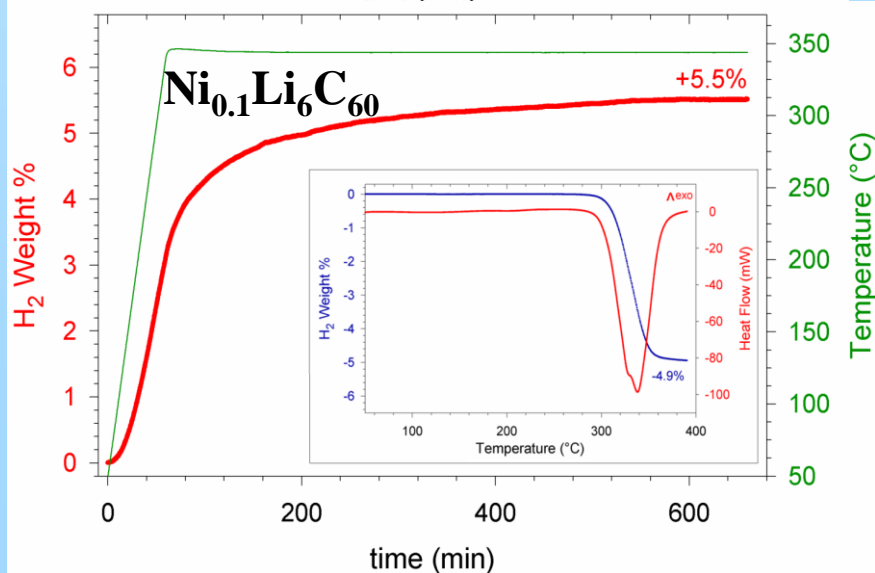
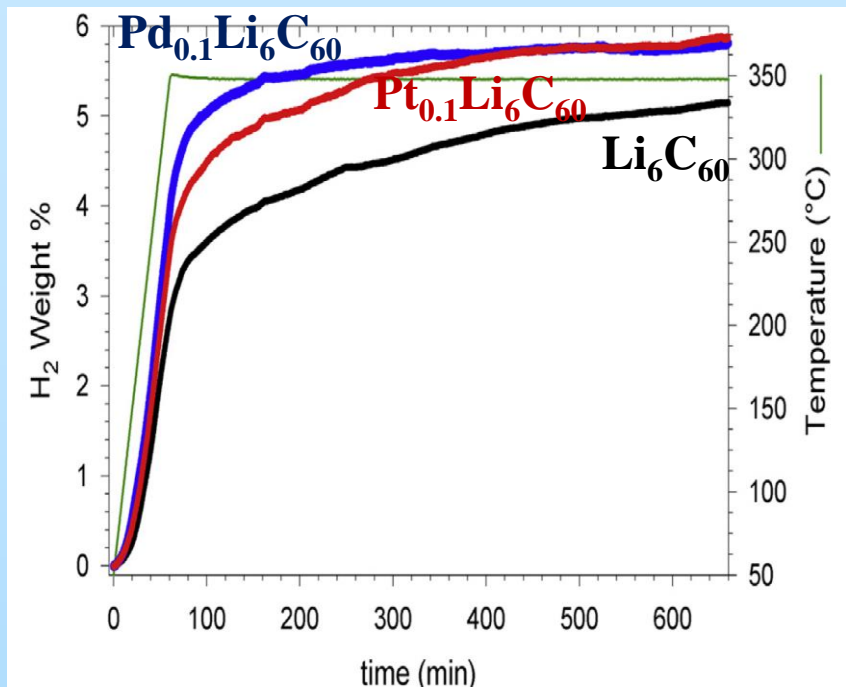
- Hypothesis on the formation of muonium
  - In  $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$  and  $\text{Li}_6\text{C}_{60}$ , 6 electrons fully occupy the LUMOs of  $\text{C}_{60} \Rightarrow \text{C}_{60}^{6-}$
  - The partial charge on the cluster may interact with incoming  $\mu^+$  forming Mu
  - Mu binds to  $\text{C}_{60}^{6-}$  and delocalizes its charge

## Hydrogen storage mechanism

- $\mu\text{SR}$  experiment suggests:
  - Hydrogenation occurs at low temperature if H is atomic.
  - $\text{H}_2$  dissociation assisted by the cluster.  $\Rightarrow$  Limiting factor: high temperature needed.



# Addition of transition metals nanoparticles in $\text{Li}_6\text{C}_{60}$



Sample	Abs (wt.% H <sub>2</sub> )	$\Delta H_{\text{des}}$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )	T <sub>on.</sub> (°C)
MgH <sub>2</sub>	7.66	76	~300
NaH	4.2	112.6	462
LiH	12.7	90.65	943
C <sub>60</sub> H <sub>36</sub>	4.8	74	>350
Na <sub>10</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	3.5	52	185
Na <sub>6</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	2	66	200
<b>Li<sub>6</sub>C<sub>60</sub>-H<sub>y</sub></b>	<b>5</b>	<b>63</b>	<b>306</b>
Li <sub>12</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	5	66	260
Li <sub>28</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	4.5	69	250
<b>Pd<sub>0.1</sub>Li<sub>6</sub>C<sub>60</sub>-H<sub>y</sub></b>	<b>5.9</b>	<b>66</b>	<b>292</b>
<b>Ni<sub>0.1</sub>Li<sub>6</sub>C<sub>60</sub></b>	<b>5.5</b>	<b>57.3</b>	<b>307</b>

**D.o.E. TARGET: 5.5 wt% H<sub>2</sub>**

# Alkali-mixed intercalated fullerides

## $\text{Na}_x\text{Li}_{6-x}\text{C}_{60}$

### Effect of Na:

- Kinetic improvement
- Lower absorption temperature
- lower desorption temperature/enthalpy
- Lower amount of the chemisorbed hydrogen

### Effect of Li:

- hydrogen chemisorption improvement

### Synthesis



450 °C (HV)



+  $\text{LiN}_3$  powder

grinding

annealing at

450 °C

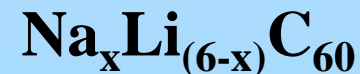
for 1 day (HV)



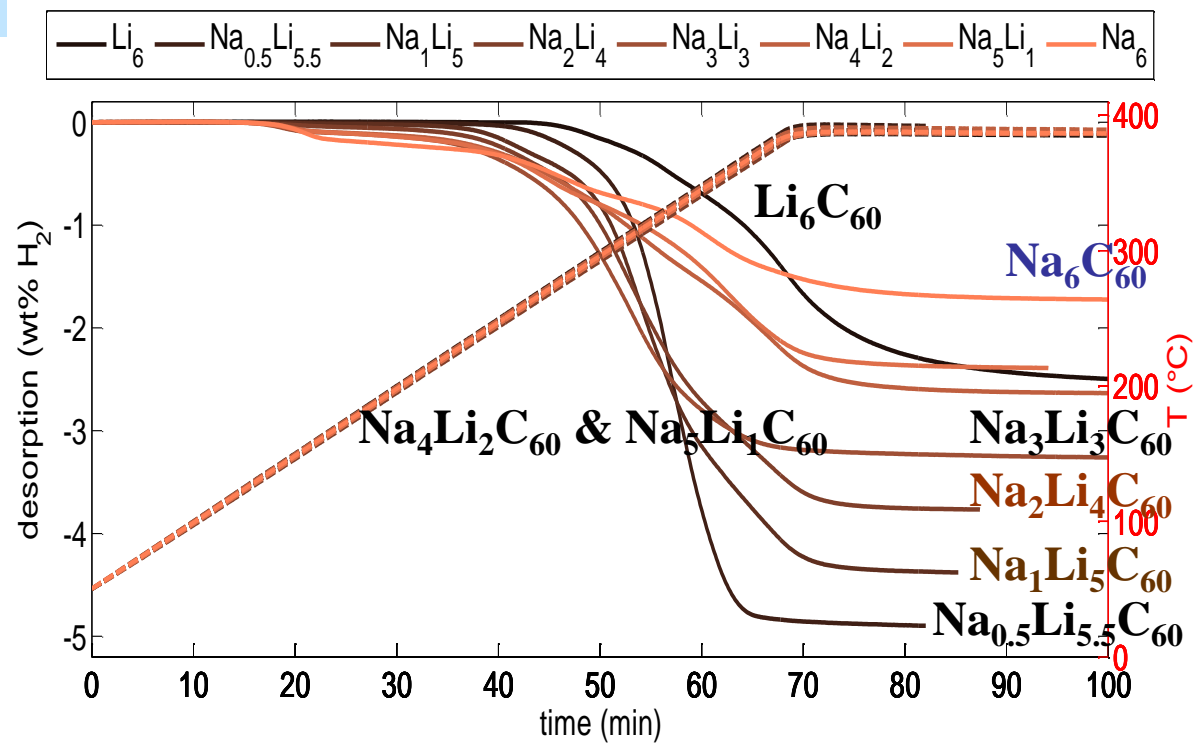
+ (6-x)Li

Ball-milling

270 °C (HV)



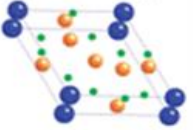
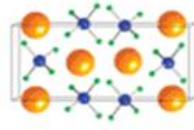

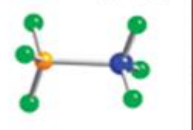
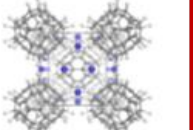
# $\text{Na}_x\text{Li}_{6-x}\text{C}_{60}$



Sample	Abs (wt.% H <sub>2</sub> )	$\Delta H_{\text{des}}$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )	T <sub>on.</sub> (°C)
MgH <sub>2</sub>	7.66	76	>300
NaH	4.2	112.6	462
LiH	12.7	90.65	943
C <sub>60</sub> H <sub>36</sub>	4.8	74	>350
Na <sub>10</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	3.5	52	185
Na <sub>6</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	2	66	200
Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	5	63	306
Li <sub>12</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	5	66	260
Li <sub>28</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	4.5	69	250
Pd <sub>0.1</sub> Li <sub>6</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	5.9	66	292
Na <sub>0.5</sub> Li <sub>5.5</sub> C <sub>60</sub> -H <sub>y</sub>	5	60	290
<b>Na<sub>1</sub>Li<sub>5</sub>C<sub>60</sub>-H<sub>y</sub></b>	<b>4.6</b>	<b>47</b>	<b>279</b>

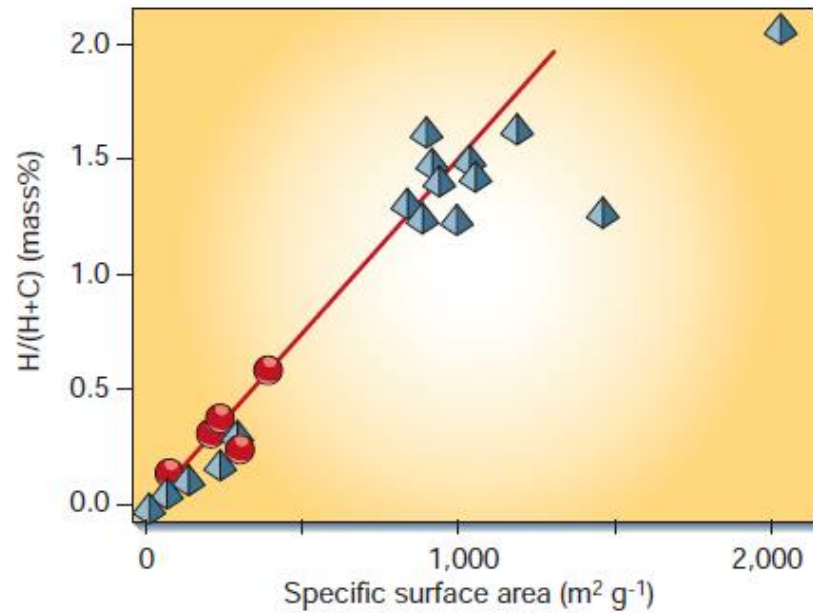
# Conclusions

- Alkali metal cluster intercalated fullerides are efficient and fully reversible hydrogen absorbers
- Alkali metal clusters are responsible for H<sub>2</sub> dissociation (spillover like effect).
- Hydrogenation process slows down when hydride is formed (reduction of alkali clusters size) .
- Transition metals and Na co-intercalation improves the hydrogen storage condition (kinetics, enthalpy, wt%).

	Conventional Hydrides	Complex Hydrides	Sorbent Systems	Chemical Hydrides	Hydrogenated fullerides
	<p>Ex. LaNiH<sub>6</sub></p>  <p>● = H ● = La ● = Ni</p> <p>Hydrogen forms a metallic bond with the host metal atoms</p>	<p>Ex. NaAlH<sub>4</sub></p>  <p>● = H ● = Al ● = Na</p> <p>Hydrogen covalently bonded as stable "complex" anions</p>	<p>Ex. MOF-5</p>  <p>● = H<sub>2</sub> accessible surface</p> <p>Physisorption of molecular hydrogen to high surface area sorbent</p>	<p>Ex. NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub></p>  <p>● = H ● = N ● = B</p> <p>Hydrogen covalently bonded in material &amp; utilized as single use 'fuel'</p>	<p>Ex. Li<sub>6</sub>C<sub>60</sub>H<sub>40</sub></p>  <p>○ = H ● = Li ● = C</p> <p>Hydrogen covalently bound to C<sub>60</sub><sup>n-</sup> forming C<sub>60</sub>-H anions</p>
<b>General Trends</b>					
<i>Vol. Capacity</i>	G	G	Y	G	G
<i>Grav. Capacity</i>	R	G	G	G	G
<i>Reversibility</i>	G	G	G	R	G
<i>Thermodynamics</i>	G	G	R	Y	Y
<i>Kinetics</i>	G	R	G	Y	G
<i>Efficiency</i>	G	G	G	R	Y
<i>Cost</i>	G	G	Y	Y	R

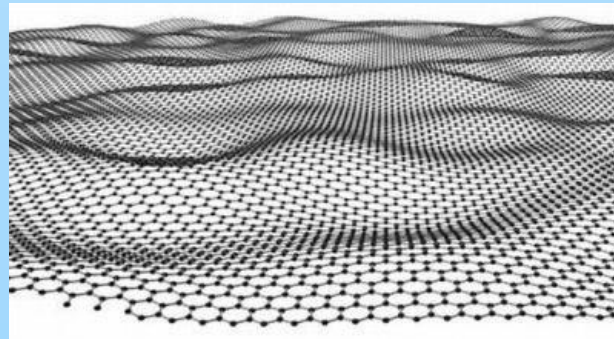
**NEW CLASS OF HYDROGEN STORAGE MATERIALS**

# Carbon as an hydrogen sorbent



1.5 mass%/1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> at 77 K

Louis Schlapbach & Andreas Züttel, NATURE 414 (2001) 353

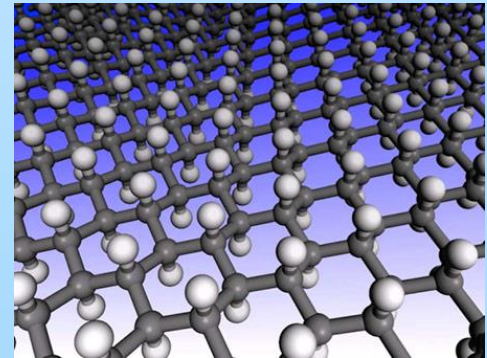


Specific surface area up to 2630 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>

# Graphene for hydrogen storage

In pure graphene:

- The physisorption of  $H_2$  takes place with binding energies of 8-9 KJ / mol and is favored at low T (77 K). The amount of physisorbed hydrogen is proportional to the surface area
- The chemisorption of  $H_2$  is energetically unfavorable, while the interaction with the atomic hydrogen is possible and it leads to the formation of graphane (system in which all the carbons are  $sp^3$  and are linked to 1 H) containing 7.7 mass % of H



In our graphene (Thermal exfoliated graphite oxide):

BET specific surface area:  $505 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$   $\longrightarrow$   $H_2$  adsorbed on our material: 0.75 mass%

**The adsorption capacity and the binding energy can be optimized, for example, decorating graphene with alkali metals, alkaline-earth or transition**

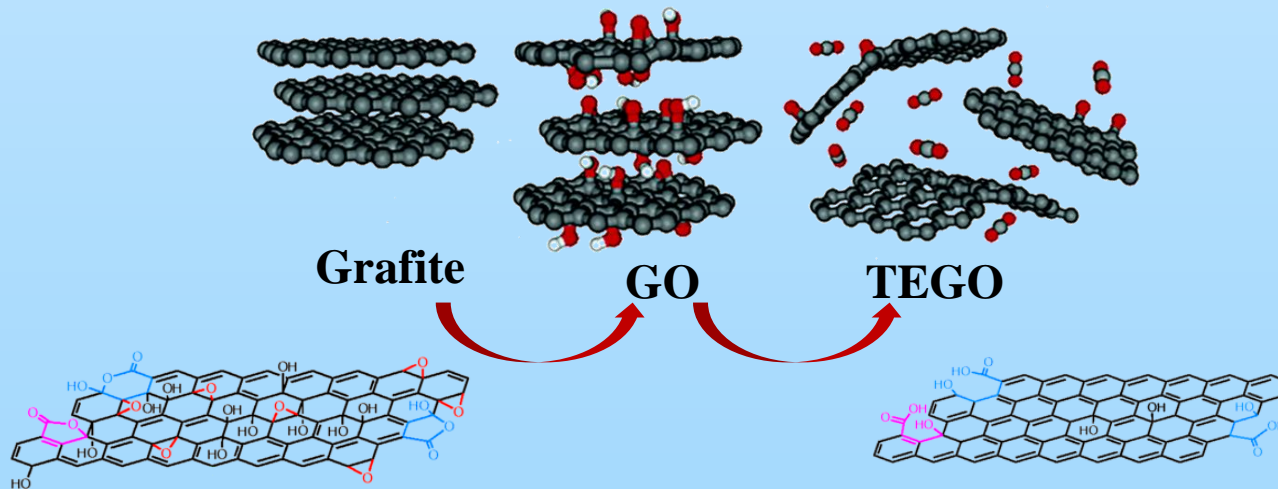


# Metal decorated Graphene

The synthetic approach to obtain a metal decoration on a graphene plane consist in a two-steps process:

## 1) Synthesis of graphene from the termal exfoliation of graphite oxide (GO):

- **Oxidation of graphite with Brodie method** (oxidazing reagents  $\text{NaClO}_3$  and  $\text{HNO}_3$ )
- **Production of TEGO (Thermally Expanded Graphite Oxide)**  
Termical exfoliation of GO at  $1150^\circ\text{C}$  for 30 min under dynamic vacuum



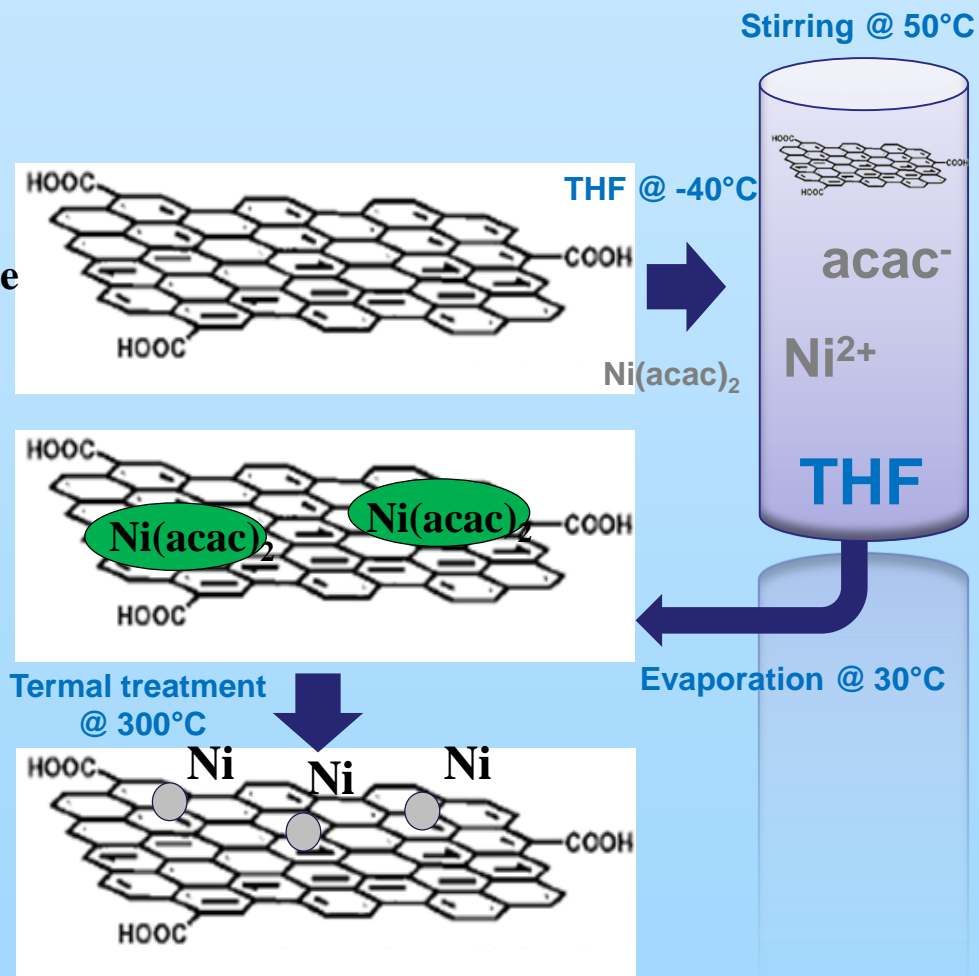
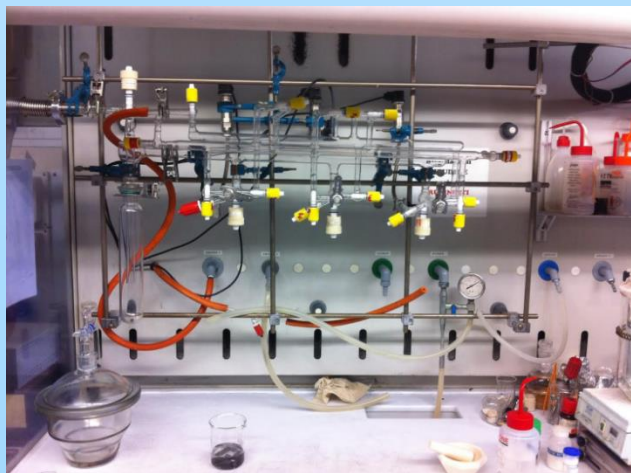
## 2) Decoration with nanoparticles

### ❖ Graphene decorated with Ni

Decoration of TEGO via chemical impregnation and decomposition of Ni organometallic precursor

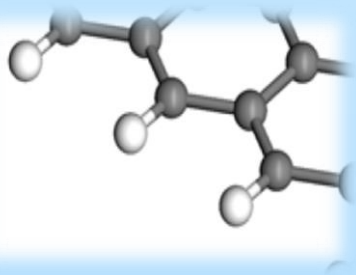
- Impregnation in THF (tetrahydrofuran) of  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  or  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]$

- Thermal decomposition at  $300^\circ\text{C}$  to promote the formation of metal nanoparticles on the graphene surface and to remove the organic precursors

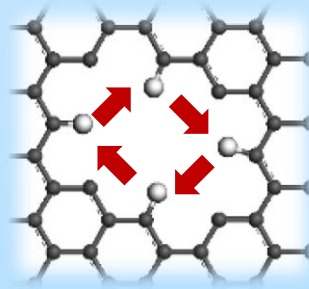


We manipulate our samples in a glove-box under atmosphere of Ar ( $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O} < 0,5\text{ppm}$ ).

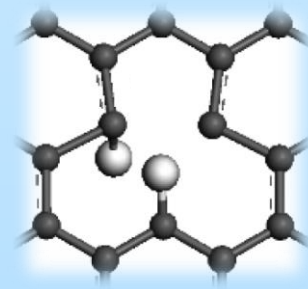
# Studio dell'interazione dell'idrogeno con il grafene



**Bordi**

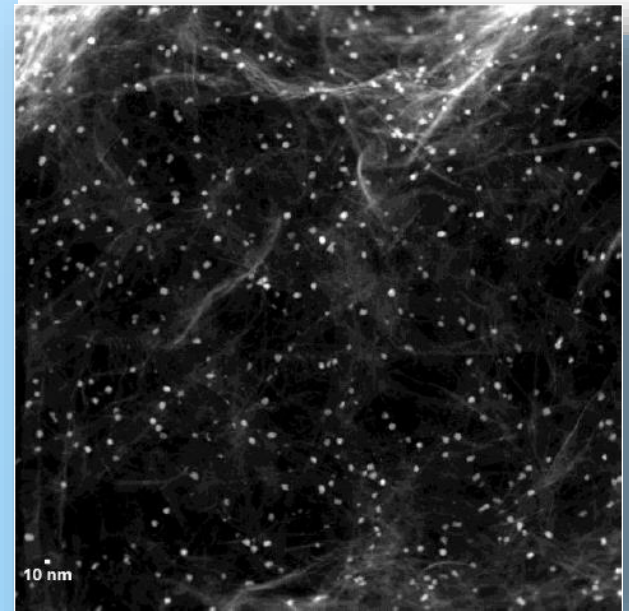
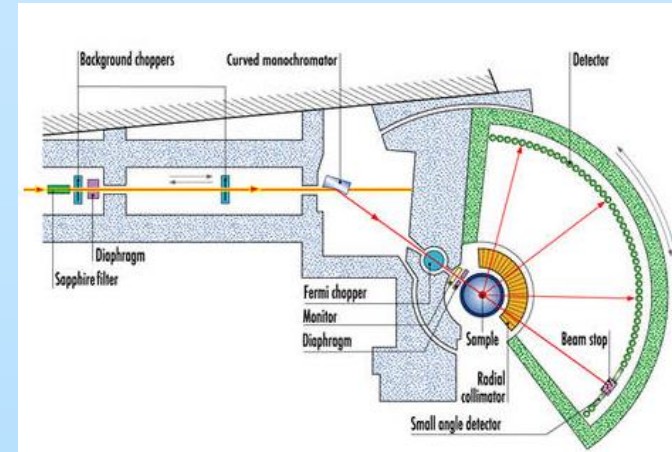


**Vacanze estese**



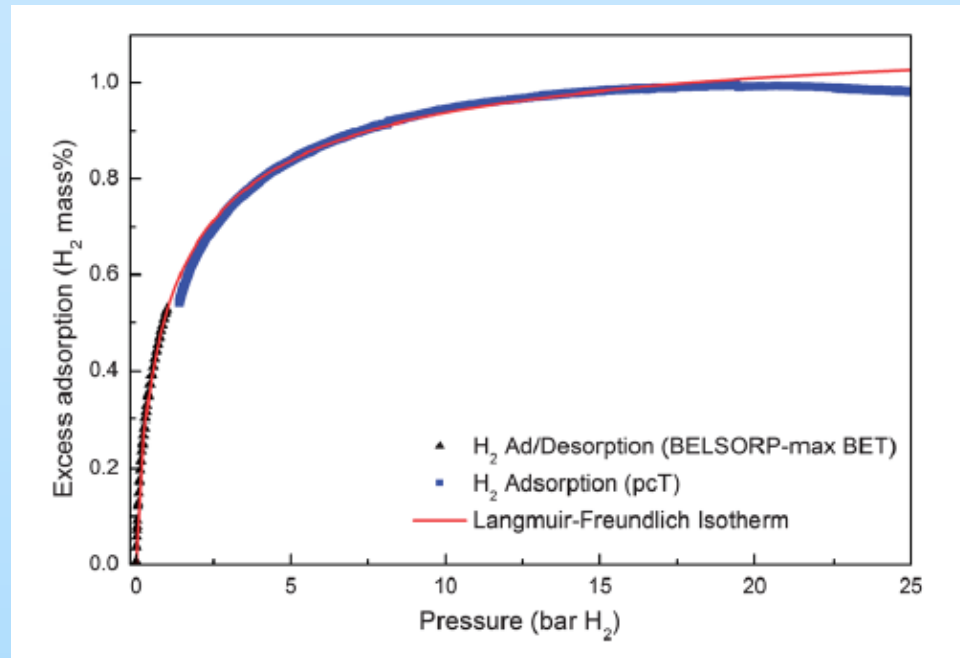
**Vacanze a singolo  
atomo**

- La struttura locale e la dinamica dell'idrogeno assorbito sul grafene è stata studiata con la spettroscopia di neutroni e l'NMR
- Gli atomi di H possono muoversi sulla superficie del grafene già a temperatura ambiente
- Lo studio è ora focalizzato sul grafene decorato con metalli per evidenziare l'effetto spillover



**Nickel NP su grafene**

# Hydrogen storage adsorption on Ni-graphene system



- H<sub>2</sub> adsorbed : 1.15 mass% at 77 K
- The amount of hydrogen adsorbed is increased by 51% compared to bare graphene.

↓  
**Too low for practical applications**

↓  
**Studying the optimization of the systems from the point of view of the metal and nanoparticles size**

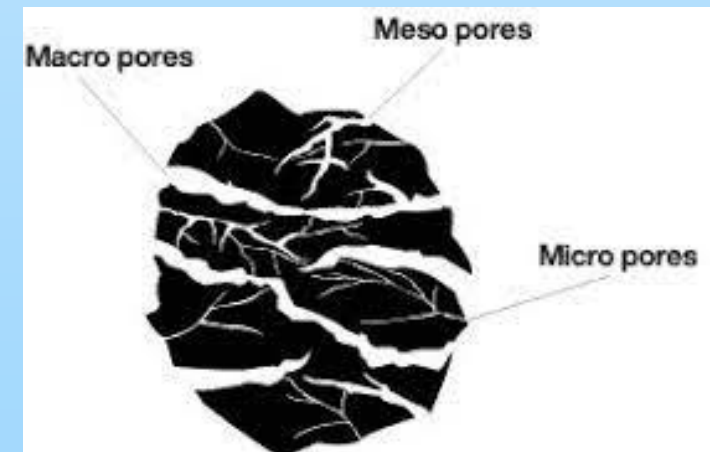
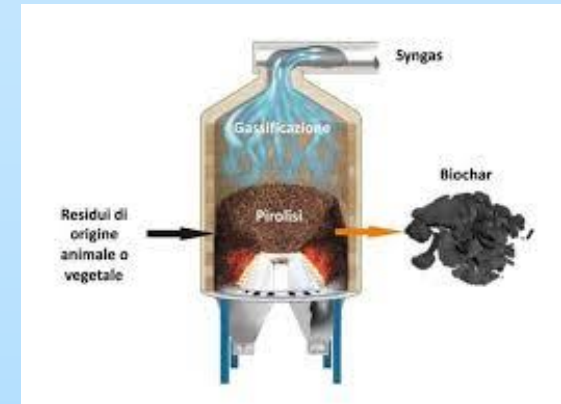
# Carbone attivo - Biochar

## Vantaggi:

- Deriva da scarti alimentari, agricoli → Economia circolare
- Basso costo
- Ampia area superficiale (SSA)
- Porosità gerarchica

## Metodi di attivazione:

- Attivazione chimica con agenti basici, acidi, Sali inorganici
- Attivazione meccanica

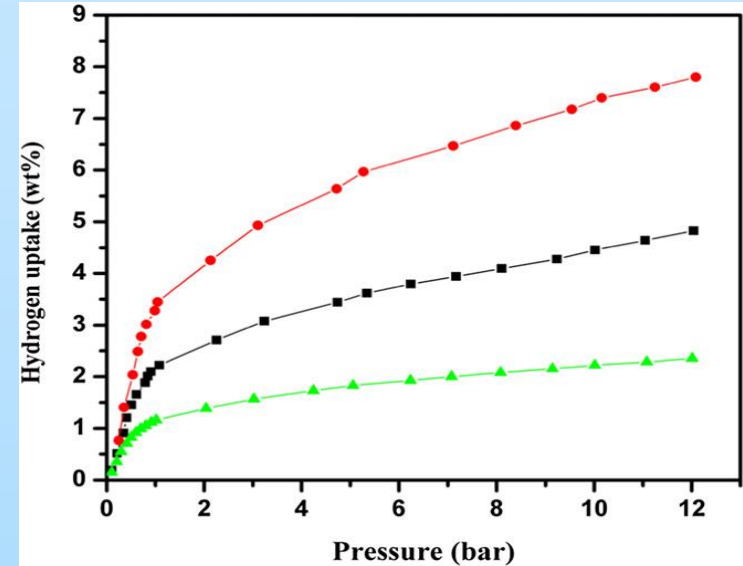
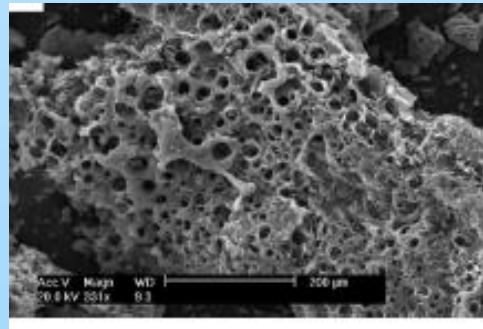
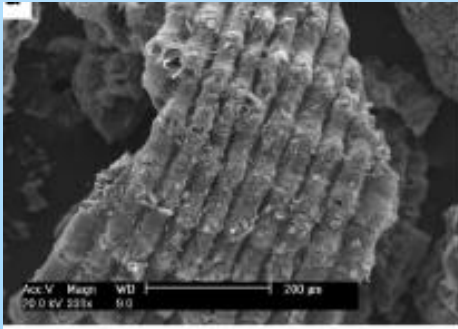


# Carbone attivo - Biochar

## ➤ Sintesi Biochar attivato



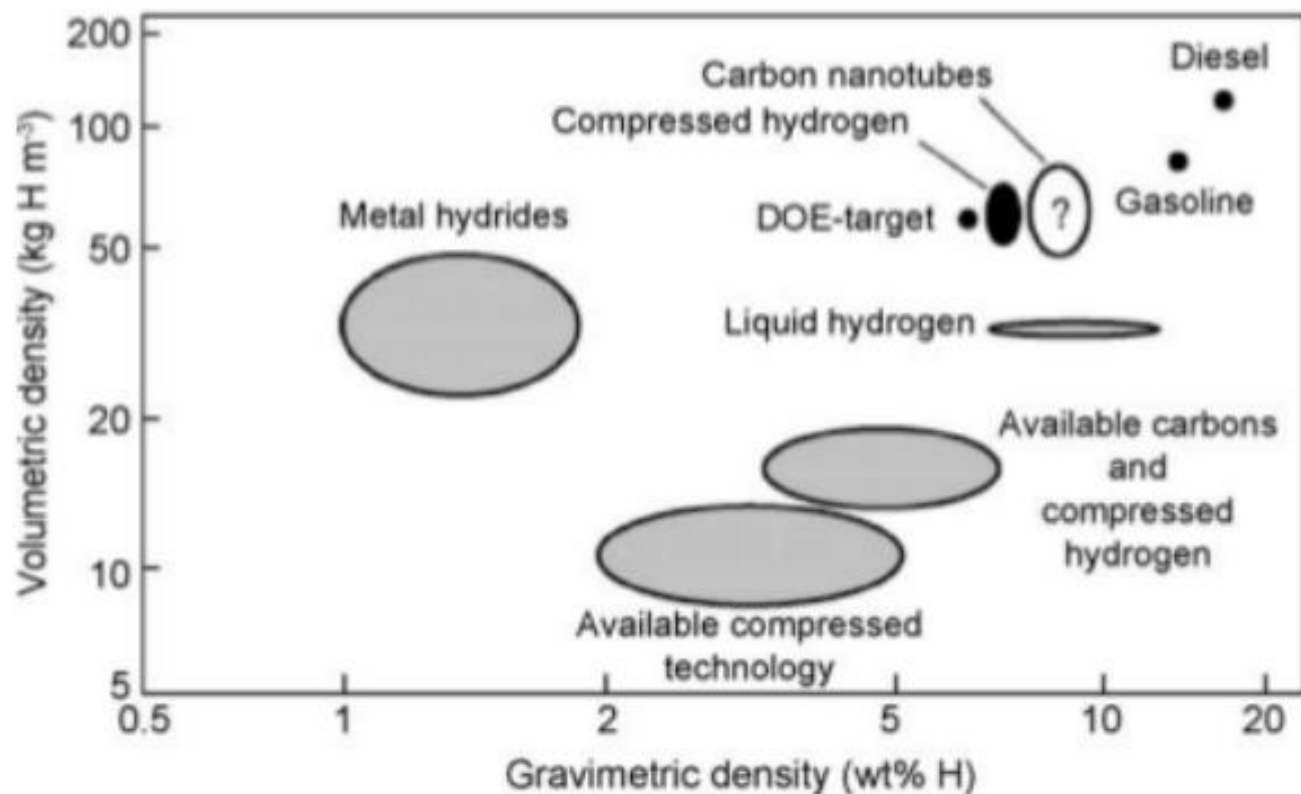
*SEM: morfologia a due diversi rapporti di KOH*



**7,7 H<sub>2</sub>wt% a 77 K e 1,2 MPa**  
**BET<sub>SSA</sub> = 3969 m<sup>2</sup>/g**

**Sfruttare effetto Kubas e spillover per aumentare l'adsorbimento di H<sub>2</sub> decorando il BC con metalli alcalini**

# Confronto con le soluzioni attuali



# Sicurezza dell'idrogeno

**Problema principale: se  $H_2$  viene in contatto con l'aria, e quindi con l'ossigeno, in certe concentrazioni può detonare.**

**Per il resto sono più pericolosi i combustibili fossili attuali!**

**Infatti, l'idrogeno ha una temperatura di autoaccensione maggiore di tutti i tipi di benzina, non detona da solo facilmente e se si incendia le fiamme non si propagano facilmente.**



# sicurezza stoccaggio on board

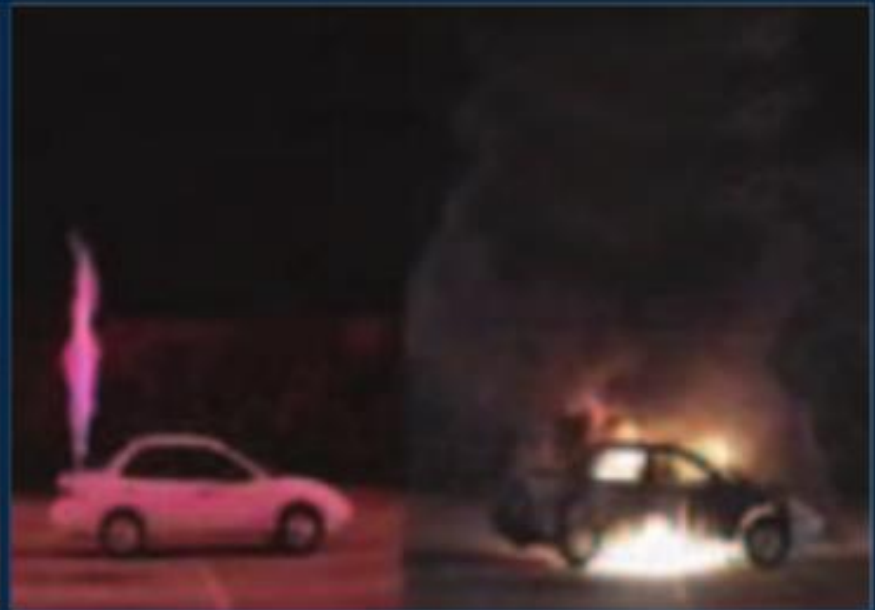
Tempo: 0 minuti 3 secondi



Auto a idrogeno

Auto a benzina

Tempo: 1 minuto 0 secondi



Auto a idrogeno

Auto a benzina