



STOCCAGGIO E TRASPORTO DI IDROGENO. SVILUPPO ECOSOSTENIBILE DI POLIMERI E CARBONI ULTRA POROSI

ECOSTORE-H2 svilupperà nuovi materiali ultra porosi per l'adsorbimento di H₂ gassoso per applicazioni automobilistiche e trasporto su larga scala; sfruttando come materia prima secondaria polimeri di riciclo con notevoli vantaggi economici e ambientali. Verranno sintetizzati polimeri iper-reticolati e carboni attivati, con alte aree superficiali e volumi porosi, e con una distribuzione dei pori attentamente calibrata per ottimizzare l'adsorbimento di H₂.

All'interno delle tematiche che riguardano l'uso dell'idrogeno come vettore energetico riveste un ruolo di primaria importanza la tecnologia per poterlo maneggiare. L'idrogeno ha la più elevata densità energetica gravimetrica di tutti i combustibili chimici, tre volte superiore alla benzina, ma la sua bassa densità volumetrica ne limita fortemente l'uso nelle applicazioni di trasporto: per percorrere un numero significativo di chilometri deve essere compresso ad alte pressioni (da 350 a 1000 bar). Lo stoccaggio di H₂ in grandi quantità e la capacità di rilasciarlo lentamente sono due grandi sfide di questa epoca in cui siamo chiamati a trovare nuove soluzioni per arrivare al NetZero nel 2050.

Il progetto ECOSTORE-H2, acronimo di "Sviluppo ecosostenibile di polimeri e carboni ultra porosi per lo stoccaggio e il trasporto di idrogeno", finanziato dal Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (ex MiTE) all'interno del Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), missione 2 "rivoluzione verde e transizione ecologica", ha una durata di 36 mesi e un finanziamento complessivo di 3.800.000 €. Il progetto mira all'ambizioso e impegnativo obiettivo di produrre nuovi materiali ultra porosi sostenibili, ecocompatibili, stabili ed economici per lo stoccaggio di H₂ gassoso, da utilizzare

in applicazioni automotive e per la distribuzione su larga scala.

Il potenziale impatto del progetto è rivolto alle più importanti sfide sociali dei giorni nostri quali lo sviluppo energetico (stoccaggio e rilascio di vettori energetici), la salute (abbattimento degli inquinanti) e il clima (cattura dei gas). Specificamente, ECOSTORE-H2 porterà alla progettazione di materiali porosi che coinvolgono l'adsorbimento e la diffusione molecolare dell'idrogeno, nell'ambito delle tecnologie verdi.

Questo progetto è il risultato di uno sforzo pubblico-privato coordinato dall'Università del Piemonte Orientale (UPO, Prof. L. Marchese) in partnership con l'Università del Sannio (Benevento, Prof.ssa Pappalardo), l'Istituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB) del CNR (Portici, NA, Dott.ssa A. Borriello), il Centro Ricerche Fiat (ora nel gruppo Stellantis, Dott. N. Li Pira) e un'azienda di produzione e distribuzione di gas tecnici (SOL Group, Ing. A. Tancini).

Il progetto si muoverà all'interno della *green economy*, usando materie prime secondarie, ad esempio rifiuti plastici provenienti da scarti edilizi e imballaggi (principalmente polistirolo e derivati dell'acido polilattico), per ottenere materiali con proprietà di



Fig. 1 - Sviluppo di ECOSTORE-H2 dalle materie prime alle applicazioni.

adsorbimento compatibili con i requisiti fissati dal Dipartimento di Energia degli Stati Uniti d'America (DOE) di 40 g di idrogeno stoccato ogni litro di volume utilizzato ad una pressione di 100 bar.

Lo stoccaggio dell'idrogeno è una delle sfide scientifiche e tecnologiche più complesse, a causa della bassissima densità che l'idrogeno presenta a pressione atmosferica (0,080 g/L), e anche alle pressioni che si utilizzano attualmente di 700 bar nelle bombole commerciali (38,9 g/L), che rende i target fissati dal DOE decisamente ambiziosi.

ECOSTORE-H2 prende l'avvio da concetti e protocolli sviluppati e brevettati dal gruppo di ricerca del Prof. Leonardo Marchese presso il Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica dell'Università del Piemonte Orientale sulla sintesi di carboni ultra-porosi (brevetto UE EP3421126, 2019) con aree superficiali superiori a 2600 m²/g e un volume poroso di 1,4 cc/g a partire da rifiuti di polistirene [1].

Da qui, ECOSTORE-H2 muoverà verso lo sviluppo in laboratorio di nuovi materiali in grado di raggiungere i risultati attesi, inclusi i processi di post-sintesi per conferire ai prodotti una forma fisica adatta ad applicazioni reali, quindi allo scale-up della produzione alle quantità in kg necessarie per riempire bombole da 1-2 L per lo stoccaggio di H₂ ad alta pressione. In termini di "Technology Readiness Level" (TRL), un indicatore che permette di valutare il grado di ma-

turità di una tecnologia, il progetto partirà da TRL 3 (progettazione e produzione su scala di laboratorio), passerà da TRL 4 (scale-up della produzione alla scala kg), terminando a TRL 5, con la validazione industriale per applicazioni automotive eseguite da due importanti realtà industriali, il Centro Ricerche Fiat del gruppo Stellantis e il Gruppo SOL (un produttore e distributore di gas tecnici), con il dimostratore sviluppato durante il progetto (Fig. 1).

Per arrivare alle prestazioni previste in ECOSTORE-H2 sono necessari ulteriori sviluppi dell'attività di sintesi mirata alla preparazione di materiali ecosostenibili (a bassa o zero tossicità ambientale). Questo programma prevede, inoltre, lo sviluppo di nuovi protocolli computazionali, per accoppiare la simulazione della cinetica macroscopica del trasporto e dei processi di carico/scarico con la descrizione atomistica/molecolare delle interazioni tra l'H₂ e il materiale adsorbente, che possono indirizzare la sintesi verso i sistemi con le migliori prestazioni nello stoccaggio del gas. Infine, l'accurata caratterizzazione sperimentale prevede l'utilizzo di tecniche spettroscopiche combinate (i.e. FTIR/ss-NMR) per l'analisi dei materiali "in operando", che sono state messe a punto nei laboratori del Dipartimento di Scienze e Innovazione Tecnologica impiegando strumentazione e metodologie all'avanguardia rispetto le attuali conoscenze [2].

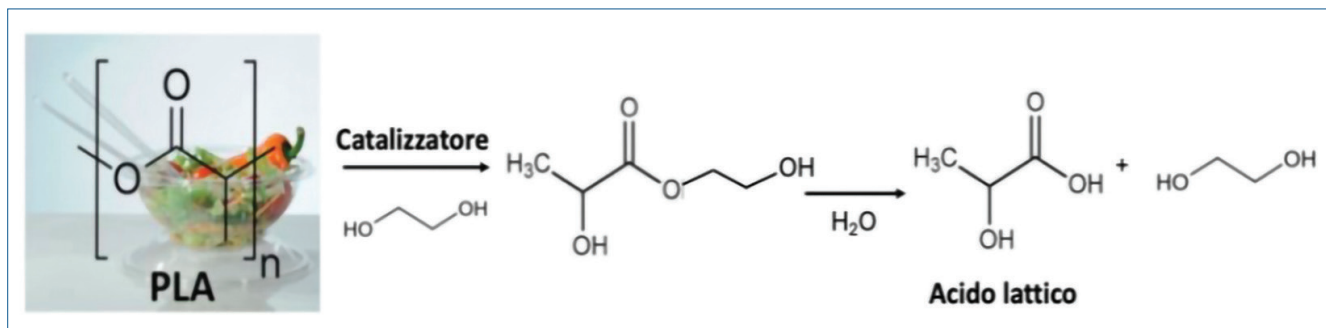


Fig. 2 - Reazione di depolimerizzazione del PLA

Altra unità di ricerca coinvolta è l'Università del Sannio, i cui ricercatori hanno maturato una grande esperienza nella catalisi di polimerizzazione, in particolare nella sintesi di PLA, mediante reazioni di copolimerizzazione di acido lattico e altri idrossiacidi [3]. L'approccio proposto prevede la valorizzazione di PLA da riciclo utilizzando reazioni di depolimerizzazioni catalitiche per ottenere oligomeri o acido lattico dal PLA (Fig. 2), il tutto in un'ottica di economia circolare.

Gli oligomeri ottenuti saranno sottoposti a reazioni di policondensazione in presenza di idrossiacidi insaturi per ottenere catene polimeriche insature e successivamente, per reticolazione, materiali porosi da cui, mediante reazioni di carbonizzazione, saranno ottenuti i carboni porosi finali. A differenza dei rifiuti a base di poliolefine (le "plastiche" comuni), per i quali i processi pirolitici di depolimerizzazione sono stati ampiamente studiati e sono pronti per essere sfruttati industrialmente (<https://www.lyondellbasell.com/circulen>), ben poco è stato fatto per il riciclo dei rifiuti a base di acido polilattico (PLA). Il progetto prevede quindi la sintesi dei materiali microporosi a partire da PLA di scarto e altri reagenti di origine naturale in presenza di catalizzatori *environmentally friendly*; l'ottimizzazione delle condizioni di reazione per garantire il basso impatto ambientale del processo e l'ottenimento di carboni dai polimeri reticolati.

Il CNR-IPCB produrrà adsorbenti densificati (pellet, monoliti o stampi 3D) per essere usati nelle bombole di stoccaggio di H₂ ad alta pressione. Per ottenere materiali conformati con volumi porosi simili a quelli dei materiali in polvere (perdita <10%), saranno valutati molteplici processi e messe a punto le migliori condizioni operative per ottenere adsorbenti a base di carbone poroso con una eccellente resistenza e stabilità termica, idrotermica e meccanica. Questi processi tra cui l'elettrofilatura e il 3D printing sono metodi adatti a produrre fibre fini, con diametri che variano da qualche centinaio di nanometri a pochi

micrometri con proprietà strutturali peculiari come un'elevata area superficiale e dimensioni dei pori controllate, con morfologie adatte per applicazioni di stoccaggio dell'H₂.

Il Centro di Ricerche Fiat (CRF) vanta una notevole esperienza nella progettazione CAD supportata da simulazioni termo-strutturali e fluidodinamiche, che sarà usata per un design ottimale del serbatoio contenente il materiale adsorbente. In particolare, il serbatoio sarà dotato di sensori di temperatura necessari al monitoraggio degli effetti termici legati ai processi di carico e scarico dell'idrogeno.

Infine, il secondo partner industriale (SOL Group) valuterà i cicli di carico e scarico dei differenti sistemi di stoccaggio andando ad approfondire la termodinamica del processo delle varie fasi del ciclo; studierà inoltre fenomeni di particolare rilevanza tecnologica quali la fragilità e la corrosione dei materiali delle bombole contenenti gas idrogeno ad alta pressione. Con lo sviluppo dei polimeri nanoporosi iper-reticolati (HCP) e dei carboni attivi (AC) derivati da polimeri di riciclo, ECOSTORE-H2 supererà gli attuali benchmark di mercato per lo stoccaggio e la separazione dei gas andando oltre i limiti mostrati dai materiali attualmente proposti in letteratura in termini di capacità di stoccaggio e stabilità in condizioni di lavoro reali. Nuovi approcci nella conformazione dei materiali, e nella geometria finale delle bombole per lo stoccaggio di idrogeno, permetteranno di minimizzare le perdite di prestazioni in termini di quantità di gas stoccabili passando dalla scala di laboratorio alla scala reale di utilizzo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Gatti, M. Errahli *et al.*, *Nanomaterials*, 2019, **9**, 726.
- [2] G. Paul, C. Bisio *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 5684.
- [3] I. D'Auria, F. Santulli *et al.*, *ChemCatChem*, 2021, **13**, 3303.