

Attualità

MATERIALI AVANZATI PER L'IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO

Marcello Crucianelli

Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche

Università dell'Aquila

marcello.crucianelli@univaq.it

Lo scorso giugno 2024 è stato organizzato un webinar scientifico, promosso dalla rivista Compounds (MDPI), dal titolo "Advanced Materials for Solid-State Hydrogen Storage", con lo scopo di presentare una panoramica aggiornata sui progressi scientifici raggiunti nello sviluppo di materiali funzionalizzati per l'immagazzinamento dell'idrogeno allo stato solido, fornita da ricercatori largamente attivi in questo campo specifico, sia accademici sia dal mondo dell'impresa.

Last June 2024, a scientific Webinar, sponsored by the journal Compounds (MDPI), entitled "Advanced Materials for Solid-State Hydrogen Storage," was organized with the aim of presenting an updated overview of the scientific progress achieved in the development of functionalized materials for solid-state hydrogen storage, given by both academic and industrial experienced researchers active in this specific field.



Lo scopo del webinar organizzato lo scorso giugno dal Board editoriale della rivista *Compounds* (MDPI), dal titolo: "Advanced Materials for Solid-State Hydrogen Storage" [1], è stato quello di presentare, agli ospiti collegati online, una rassegna aggiornata sui progressi raggiunti nello sviluppo di materiali funzionalizzati per l'immagazzinamento dell'idrogeno allo stato solido, con contributi sia accademici sia dal mondo dell'impresa. Sono intervenuti come relatori tre ricercatori molto noti ed attivi nello specifico settore di ricerca, due dal mondo universitario, la Prof.ssa Chiara Milanese (Università di Pavia) con il contributo "Carbon Based Materials for Hydrogen Storage: A New Perspective" e il prof. Marcello Baricco (Università di Torino) che ha presentato "Hydrides for Hydrogen Handling", ed uno dal settore industriale, l'Ing. Thomas Lamberti (CEO della Methydor Srl) con un intervento dal titolo

“Hydrogen Storage Systems: A Company’s Point of View”, mentre ha svolto le funzioni di Chair e moderatore il prof. Marcello Crucianelli (Università dell’Aquila)

Il Webinar ha visto il collegamento di una nutrita presenza di ospiti che hanno avuto la possibilità di interagire in modo diretto con gli speakers, al termine di ciascun intervento, in una sessione di “Question/Answer”, anche tramite chat opportunamente dedicata. Dopo una breve introduzione da parte degli organizzatori, il Chair ha brevemente presentato la tematica oggetto del webinar e i relatori presenti.

Successivamente, la prima relatrice, la Prof.ssa Chiara Milanese, ha iniziato a descrivere il ruolo centrale svolto dall’idrogeno come vettore energetico alternativo. All’interno della cosiddetta “economia all’idrogeno” i punti chiave riguardano sia la produzione di idrogeno verde da elettrolisi alimentata da energia rinnovabile sia l’introduzione di materiali tanto efficienti quanto sostenibili e poco costosi per l’immagazzinamento e il trasporto di tale vettore energetico.

In tale ambito e nel rispetto dei concetti dell’economia circolare, il gruppo di ricerca coordinato dalla Prof.ssa Chiara Milanese, operante presso il Laboratorio Idrogeno del Dipartimento di Chimica dell’Università di Pavia, in collaborazione con i colleghi del Laboratorio NanoCarbon del Dipartimento di Scienze Matematiche, Fisiche e Informatiche dell’Università di Parma, coordinati dal Prof. Mauro Riccò, stanno lavorando alla preparazione di materiali a base carbonio in grado di stoccare energia a partire da scarti agro-alimentari (Fig. 1). I componenti della biomassa, costituita principalmente da polimeri quali lignina, cellulosa ed emicellulosa si decompongono, insieme agli altri componenti organici delle cellule vegetali, tramite riscaldamento in atmosfera inerte entro i 650 °C, dando luogo alla formazione di un materiale macroporoso a base carbonio chiamato biochar [2], ottenuto in genere durante i processi di pirogassificazione e pirolisi degli scarti vegetali per la produzione di biocombustibili e utilizzato come fertilizzante. La possibilità di variare la quantità e la dimensione dei pori del biochar grazie all’ottimizzazione delle condizioni di pirolisi e alla successiva attivazione chimica (con basi forti) o fisica (in flusso di CO₂) ha recentemente portato i ricercatori a considerare la possibilità di utilizzare il carbone attivato da biomassa per l’assorbimento di gas quali anidride carbonica e idrogeno. Grazie a finanziamenti su progetti dedicati, sono state messe a punto e ottimizzate procedure di pirolisi ed attivazione con KOH (in diversi rapporti in massa a seconda della biomassa) che hanno permesso di ottenere carbonio super attivato con area specifica superficiale fino a 2500 m²/g, a partire da scarti quali bucce di melone e zucca, pula di riso o baccelli dei fagioli borlotti, raggiungendo quantità di idrogeno adsorbite (tramite interazioni fisiche tra i pori del materiale e le molecole di gas) dell’ordine di 4,5% in massa, a temperature di -196 °C per misure condotte fino a 20 bar di pressione di idrogeno. La completa carica di idrogeno avviene in 30 secondi a 6 bar in azoto liquido, la deidrogenazione in meno di 2 minuti (in vuoto) alla stessa temperatura e le prestazioni cinetiche e gravimetriche rimangono immutate nell’ambito dei 3 cicli fino ad ora testati.

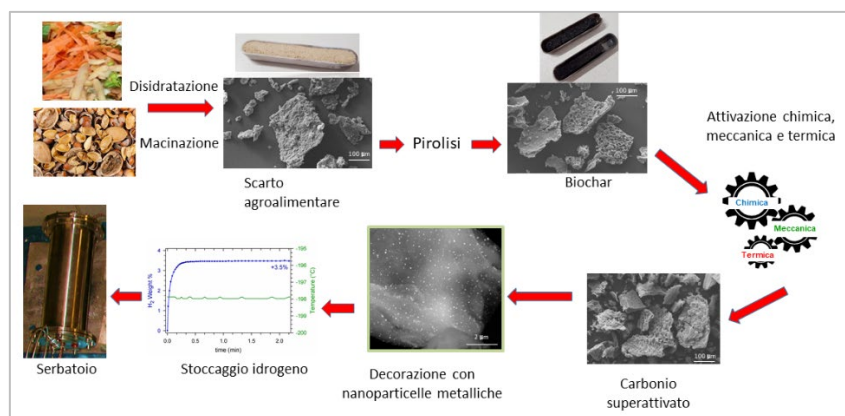


Fig. 1 - Da scarti agroalimentari allo stoccaggio sostenibile di idrogeno

I risultati preliminari ottenuti sono molto promettenti da un punto di vista scientifico ma, per le applicazioni pratiche del serbatoio idrogeno in accoppiamento a celle a combustibile a scambio protonico, sono richieste temperature di lavoro idealmente comprese tra 25 °C e 85 °C.

Nel tentativo di indurre *chemisorbimento* tramite effetto “spillover” sono in corso prove di decorazione della superficie del carbonio attivato tramite impregnazione chimica con sali di metalli di transizione e successiva riduzione a stato di ossidazione metallico, tramite trattamento termico in flusso di Ar-idrogeno. Il trattamento ha portato ad ottimi risultati, con la formazione di nanoparticelle metalliche, a partire da sali di Ni, sulla superficie del materiale attivato, su cui si stanno effettuando test di assorbimento di idrogeno.

Nel corso del secondo intervento, il Prof. Marcello Baricco ha richiamato l’attenzione sul ruolo svolto dagli idruri metallici nel settore dell’*hydrogen storage*. Tipicamente, l’idrogeno viene immagazzinato come gas compresso o come liquido criogenico, tecnologie che richiedono un notevole dispendio energetico per la compressione e il raffreddamento, rendendole economicamente sfidanti. In alternativa, i [vettori solidi](#) permettono di gestire l’idrogeno a bassa pressione e vicino alla temperatura ambiente, offrendo densità volumetriche superiori rispetto all’idrogeno compresso o liquido e migliorando la sicurezza. Ad esempio, gli [idruri metallici](#) sono materiali promettenti che possono assorbire e rilasciare idrogeno in modo reversibile e possiedono un grande potenziale per una vasta gamma di applicazioni.

Considerando gli idruri dei metalli puri, MgH_2 è certamente un eccellente materiale per l’immagazzinamento dell’idrogeno ma, a causa delle sue proprietà termodinamiche, la temperatura di deidrogenazione di equilibrio è piuttosto elevata (circa 300 °C, 1 bar di H_2) e la cinetica di assorbimento è estremamente lenta. Il LiH avrebbe un grande potenziale, grazie alla sua capacità gravimetrica, ma la sua stabilità termodinamica ha finora impedito applicazioni pratiche. Un altro promettente idruro metallico è l’idruro di alluminio (AlH_3) che tuttavia presenta sfide nella sintesi e una reversibilità della reazione molto limitata. Anche altri idruri di metalli puri incontrano barriere significative: alcuni richiedono condizioni estreme per le reazioni di assorbimento dell’idrogeno (es. Ti, Zr), mentre altri hanno costi molto elevati (es. Pd). Nella tavola periodica, gli elementi che formano idruri stabili (AH_y), come i metalli di transizione dei primi gruppi o le terre rare, sono categorizzati come elemento A. Al contrario, gli elementi B comprendono quelli che formano idruri instabili (BH_w), tipicamente collocati tra i metalli di transizione degli ultimi gruppi. Per le applicazioni pratiche, la stabilità dell’idruro è cruciale poiché, se è troppo elevata, il processo di assorbimento dell’idrogeno diventa irreversibile in condizioni prossime a quelle ambientali. I composti intermetallici ottenuti combinando elementi A e B hanno dimostrato proprietà interessanti per l’immagazzinamento dell’idrogeno. Infatti, gli idruri risultanti $A_mB_nH_z$ mostrano proprietà intermedie, combinando le caratteristiche termodinamiche di AH_y e di BH_w . Stechiometrie favorevoli, quali AB , AB_2 e AB_5 , portano alla formazione di idruri metallici che assorbono e rilasciano idrogeno in modo efficiente a temperature e pressioni prossime all’ambiente.

Nella ricerca sui vettori solidi di idrogeno, al fine di incrementare la densità gravimetrica, gli [idruri complessi](#) hanno guadagnato una forte attenzione, grazie alla loro bassa densità e all’elevato rapporto idrogeno-metallo. Questi idruri sono generalmente rappresentati dalla formula chimica $C_xD_yH_z$, dove gli elementi C sono tipicamente elementi leggeri del primo e secondo gruppo della tavola periodica, che formano il catione. L’elemento D, che forma l’anione complesso con l’idrogeno, può essere alluminio, boro, azoto o un metallo di transizione.

Finanziato dal programma Horizon 2020, il progetto HyCARE (Fig. 2) ha reso possibile lo sviluppo di un serbatoio di stoccaggio dell’idrogeno su larga scala, tramite l’uso di vettori di idrogeno a stato solido [3].

Collegato ad un elettrolizzatore a membrana a scambio protonico (PEM) da 55 kW come fornitore di idrogeno e ad una cella a combustibile PEM da 20 kW come utilizzatore di idrogeno, l’innovativo sistema HyCARE è stato presentato presso il sito di ENGIE Lab CRIGEN, un centro di

ricerca e competenze operative dedicato al gas, alle nuove fonti energetiche e alle tecnologie emergenti, a nord di Parigi [4].



Fig. 2 - HyCARE PROJECT: partecipanti all'evento conclusivo dello scorso anno, a Parigi

Infine, nel terzo e ultimo intervento, l'Ing. Thomas Lamberti ha descritto un esempio concreto di come la Methydor, una *start-up* innovativa fondata nel 2021, punti a sfruttare la tecnologia degli idruri metallici per immagazzinare in modo sicuro grandi quantità di idrogeno a bassa pressione e temperatura ambiente [5]. In particolare, la Methydor propone un sistema di accoppiamento diretto tra elettrolizzatore e sistema di stoccaggio in grado di ridurre i costi capitali ed operativi. I sistemi di stoccaggio della Methydor, a base di idruri metallici, hanno una densità volumetrica paragonabile allo stoccaggio di idrogeno a una pressione di 400 bar. Il sistema Rack Hydor S240, recentemente sviluppato, prevede l'immagazzinamento di 7,6 kg di idrogeno, con un modulo standard a 16 tubi in acciaio inossidabile, di lunghezza variabile da 0.5 a 3 m (Fig. 3). Il sistema può essere installato come modulo singolo o come una torre di più moduli e garantisce la massima sicurezza ed affidabilità, grazie alla presenza di opportuni dispositivi di sicurezza, dotati di certificazione PED (*Pressure Equipment Directive*). I moduli possono essere assemblati all'interno di containers, in modo da raggiungere un immagazzinamento complessivo che può raggiungere fino a 260 kg di idrogeno.



Fig. 3 - Il sistema di immagazzinamento di idrogeno mediante idruri della Methydor

Bibliografia

- [1] <https://sciforum.net/event/Compounds-1?edit§ion=#welcome>
- [2] <https://ichar.org/>
- [3] <https://hycare-project.eu/>
- [4] <https://www.engie.com/en/innovation-transition-energetique/centres-de-recherche/crigen>
- [5] <https://methydor.com/>