

Sistemi d'immagazzinamento dell'idrogeno: problematiche e materiali innovativi

I. INTRODUZIONE

Da circa un secolo, grazie alla scoperta e alla diffusione delle applicazioni industriali del petrolio, si è andata diffondendo l'erronea convinzione che sia possibile disporre di sorgenti energetiche efficienti, illimitate, e a basso costo. In effetti, la scoperta che i distillati leggeri del petrolio potevano essere utilizzati come combustibili risale al 1850 (Edwin Drake) mentre, nel 1853, Eugenio Barsanti e Felice Matteucci brevettano, e costruiscono, il primo motore a scoppio endotermico per applicazioni industriali [memoria depositata presso l'Accademia dei Georgofili il 5 Giugno 1853]. Pochi anni dopo, il primo pozzo di petrolio fu trivellato a Titusville in Pennsylvania. Era il 1859, e anche se probabilmente nessuno se n'era reso conto, era iniziata l'era del petrolio.

Da allora è stato un crescendo di scoperte e applicazioni industriali. Nel 1876, N.A. Otto e E. Langen costruiscono un motore a gas, a quattro tempi, simile a quello di Barsanti e Matteucci, e ne producono 50.000 esemplari. Nel 1883, G. Daimler utilizza per la prima volta la benzina nei motori a ciclo Otto, mentre nel 1885 G. Daimler e K. Benz utilizzano indipendentemente il motore a scoppio per l'autotrazione: è nata l'automobile. Pochi anni dopo, nel 1892, Rudolf Diesel brevetta il motore a scoppio con autoaccensione. Nel frattempo, dilaga la ricerca e lo sfruttamento delle risorse petrolifere. I motori a combustione interna divengono sempre più potenti ed efficienti. Nel 1900 il transatlantico Deutschland effettua la traversata dell'atlantico in 5 giorni. Tre anni dopo, nel 1903, Orville e Wilbur Wright effettuano il primo volo

* *Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto dei Sistemi Complessi, Polo Scientifico e Tecnologico, Sesto Fiorentino*

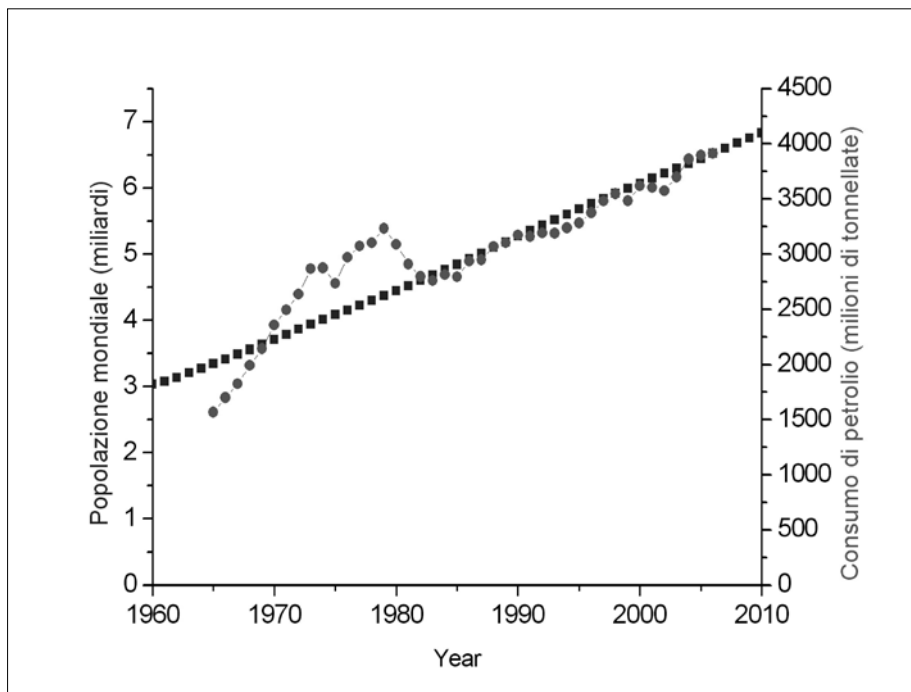


Fig. 1 *Relazione intercorrente tra la crescita della popolazione mondiale (quadrati neri) e la crescita del consumo mondiale di petrolio (cerchi grigi). La similarità del tasso di crescita osservato negli ultimi 25 anni è impressionante*

con un mezzo più pesante dell'aria. Nel 1927 Charles Lindberg effettua la traversata dell'Atlantico pilotando lo "Spirit of Saint Louis" da New York a Parigi. Nel 1935 inizia un regolare trasporto aereo di passeggeri e nel 1939 il 90% dei passeggeri americani vola su aerei DC2 o DC3. Nel 1957 nasce il Boeing 707, che vola da New York a Londra in 6 ore. Arriviamo, finalmente, al 1979, con il Concorde che copre la stessa distanza in 2 ore e 58 minuti.

Ma il petrolio non serve soltanto alla produzione di carburanti per auto-trazione. Con il petrolio si producono fertilizzanti, materiali e solventi per l'industria chimica, mobili e oggetti di uso quotidiano, come tessuti e materiali plastici che vengono utilizzati da milioni di persone nella vita di tutti i giorni. Infine, sempre con il petrolio (o comunque con idrocarburi di origine fossile, il cosiddetto gas naturale) si alimentano le centrali per la produzione di elettricità: la linfa vitale su cui si basa il nostro stile di vita "occidentale".

C'è solo un problema. I giacimenti di petrolio che noi stiamo sfruttando così alacremente si sono formati sulla Terra oltre 500 milioni di anni fa. Da

allora, il processo di formazione del petrolio si è rallentato, se addirittura non si è fermato. Stiamo quindi dando fondo a una riserva petrolifera che, seppure grande, prima o poi finirà. E tutto quello a cui siamo abituati, e che inconsciamente pensiamo sia sempre esistito, finirà tragicamente in un nulla che, se non faremo niente, ci riporterà all'era preindustriale degli inizi del 1800. Ovvero trazione animale, lavoro manuale e un prevedibile crollo della popolazione mondiale dai livelli attuali (vicino ai 7 miliardi di persone) ai livelli di due secoli fa (circa 1 miliardo di persone). Una transizione drammatica rispetto alla quale le catastrofi bibliche divengono poco più che barzellette.

Quanto tempo abbiamo? Purtroppo questa è una domanda cui non siamo in grado di rispondere. Da un lato c'è un problema di carattere tecnologico: su quanto velocemente saremo in grado di sostituire i combustibili fossili con adeguate sorgenti d'energia alternative. Dall'altro c'è un problema di carattere sociale-planetario dovuto al fatto che la stragrande maggioranza della popolazione mondiale, che si trova in condizioni di privazione e sottosviluppo, ambisce giustamente a migliorare le proprie condizioni di vita e a guadagnare un certo grado di benessere che nessun essere umano, moralmente responsabile, può negare. Resta comunque il fatto che le riserve energetiche d'idrocarburi sono limitate, mentre il consumo medio pro capite cresce, a livello mondiale, così come cresce la popolazione del pianeta Terra (vedi fig. 1).

Ma torniamo alle riserve petrolifere. La figura 2 mostra l'evoluzione della produzione di petrolio negli Stati Uniti a partire dal 1920 fino al 2010 (linea scura). Appare chiaro che lo sfruttamento delle riserve petrolifere USA ha superato il picco di produzione negli anni '70 e che adesso sta inesorabilmente diminuendo. Questo, ovviamente, non significa che nel 2040 i pozzi petroliferi degli USA saranno totalmente esauriti. La diminuzione della produzione interna è certamente imputabile anche ad altri fattori come, per esempio, la crescita dei costi d'estrazione. Resta il fatto, però, che quest'andamento è sintomatico di una tendenza e che un tale comportamento può essere ragionevolmente applicato a qualunque giacimento di petrolio su scala mondiale, inclusi i bacini mediorientali e quelli del centro e Sud America. Infatti, vale il principio innegabile che se una sorgente non viene ricostituita questa, prima o poi, si esaurisce.

Non credo valga la pena mettersi a disquisire sull'entità effettiva delle riserve mondiali di petrolio, oppure sul numero d'anni che ci restano prima che il petrolio si esaurisca. Ogni persona ragionevole spera che questo duri il più a lungo possibile, ma è bene convincersi, quanto prima, che esiste un tempo non molto lontano in cui questo accadrà e che i nostri figli, o i nostri nipoti, si troveranno sulle spalle un bel problema che noi gli abbiamo lasciato in eredità.

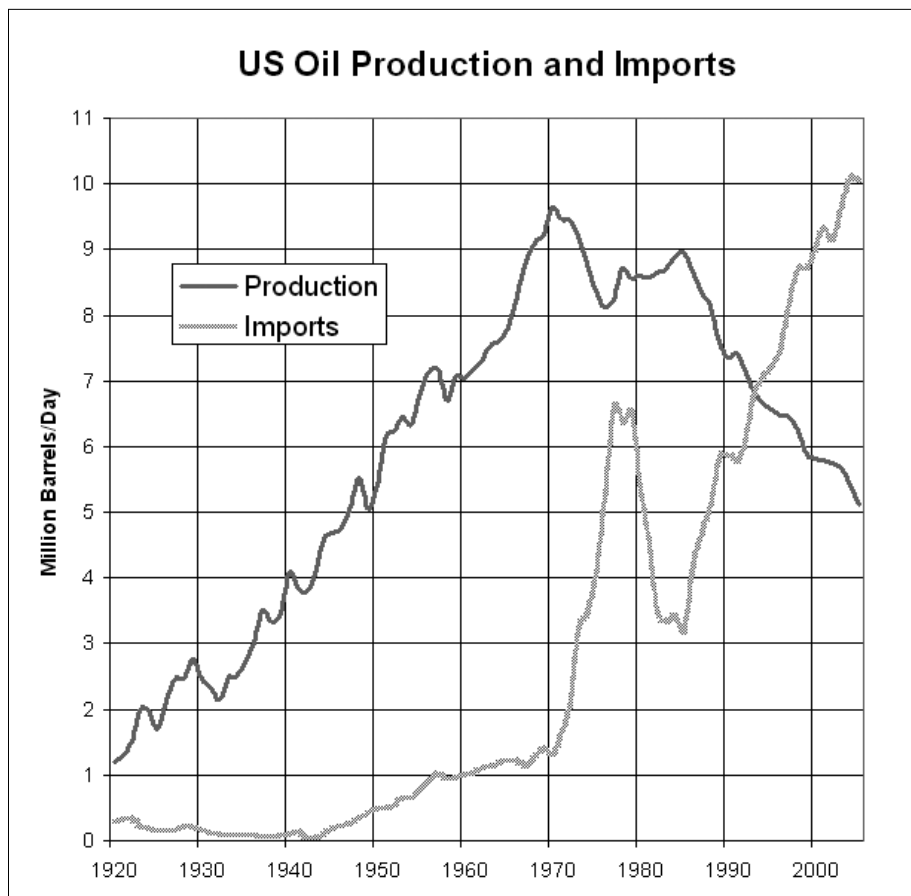


Fig. 2 Andamento della produzione interna (linea scura) e dell'importazione (linea chiara) di petrolio negli Stati Uniti d'America dal 1920 a oggi. Il picco di produzione interna è stato superato nel 1970

2. SORGENTI ENERGETICHE ALTERNATIVE

Negli ultimi anni, specialmente in Italia, sta riemergendo l'ipotesi nucleare. Questa opzione è stata pesantemente sfruttata da alcune nazioni che, sull'onda della guerra fredda, se ne sono servite per costituire rilevanti arsenali nucleari, oltre che per mitigare i costi di importazione del petrolio. Tralasciando fattori etici o pacifisti, e non considerando per niente il problema dello smaltimento delle scorie nucleari, resta il fatto che l'uranio, come il petrolio, esiste sulla terra in quantitativi limitati. Pertanto, la sostituzione del petrolio con l'uranio serve solo a spostare il problema nel tempo, ma non a risolverlo.

Un'ultima considerazione, non meno importante, riguarda l'ipotesi della fusione nucleare. Molti progressi sono stati effettuati in questo campo ma ancora, purtroppo, non è stata dimostrata la sua applicabilità in maniera efficace. Visto che gli anni passano, e le riserve di energetiche diminuiscono, forse varrebbe la pena analizzare di nuovo i nostri modelli di sviluppo, provando a cambiare drasticamente il nostro punto di vista e facendo uno sforzo di fantasia che vada oltre le sorgenti energetiche tradizionali.

La prima domanda che una persona sensata e non prevenuta si deve porre è se esistono davvero possibili sorgenti energetiche alternative a quelle tradizionali: fossili e/o nucleari. Se ci guardiamo intorno, ci rendiamo conto di abitare un pianeta dove l'uomo, di tanto in tanto, viene letteralmente sbattacchiato dalle forze della natura. Queste possono essere classificate in due categorie generali. Da un lato ci sono le forze endogene del pianeta: i vulcani, i terremoti, le maree. Dall'altro ci sono le forze, non meno potenti, legate ai venti e alle piogge, ai cicli naturali e stagionali che generano la crescita della flora e della fauna planetaria, ovvero degli elementi che, a loro volta, rappresentano i mezzi primari di sostentamento per la razza umana. Visto che non appare sensato andare a perturbare le forze della prima categoria (con l'eccezione, forse, delle maree), per il semplice motivo che esse non sono ben controllabili e che noi, esseri viventi, ci siamo seduti sopra, consideriamo allora quelle della seconda categoria, per le quali il motore principale, cioè chi fornisce l'energia primaria, è il sole.

La produzione globale di energia, per l'anno 2009, è stata valutata in 130.000 miliardi di kWh (BP, 2010). Per confronto, l'energia solare che giunge sulla terra è stimabile in 416 milioni di miliardi di kWh all'anno, con un rapporto risultante di 1:3200. Se ne deducono quindi due conseguenze: la prima è che il carico energetico cui è sottoposto il pianeta, a causa dell'attività umana, non è trascurabile rispetto a quello naturale e che, di conseguenza, un suo aumento sensibile potrebbe avere conseguenze difficilmente valutabili e, possibilmente, anche catastrofiche; la seconda è che utilizzando una frazione molto piccola dell'energia naturale, che ci arriva gratis dal sole, potremmo risolvere i nostri problemi di approvvigionamento energetico, una volta per tutte. Il fatto è che seppure l'energia primaria di origine solare è gratis, il suo sfruttamento, in termini di sviluppo di nuove tecnologie, ha un costo elevato e questo viene sentito come una limitazione al suo utilizzo. D'altra parte, occorre considerare che, per lo sviluppo di nuove metodologie è necessario un grosso investimento in termini d'attività di ricerca scientifica e tecnologica, anch'esso quantificabile sotto forma di energia. Apparirebbe pertanto logico effettuare quest'investimento fintanto che l'energia disponibile non raggiun-

ga costi esorbitanti. L'alternativa sarebbe quella di essere costretti, in un futuro non troppo lontano, a dedicare porzioni sostanziali di energia, che a quel momento avranno costi molto maggiori di quelli attuali, per la risoluzione di un problema non più prorogabile. Inoltre, si deve prendere in considerazione che con l'aumento indiscriminato dei costi energetici, potrebbero aumentare i rischi di tensioni internazionali le cui conseguenze potrebbero favorire una possibile deriva dell'umanità verso un nuovo Medio Evo, con una conseguente perdita della diffusa conoscenza tecnico-scientifica che caratterizza l'era attuale. In altre parole, se la razza umana non deciderà di convertirsi in tempi ragionevoli alle energie rinnovabili, esiste un rischio non trascurabile che questa sia destinata a tornare, prima o poi, ai cavalli e alle candele.

Esempi di sorgenti energetiche rinnovabili sono quelli delle centrali idroelettriche (ben note da molti decenni), le sorgenti eoliche (anch'esse ben note dai tempi dei mulini a vento) e quelle fotovoltaiche, che già da qualche tempo si stanno faticosamente sviluppando grazie anche agli incentivi governativi che ne compensano la scarsa efficienza energetica. Fin'ora, l'energia prodotta da tali fonti alternative è stata principalmente riversata nella rete elettrica nazionale. In altre parole, i produttori italiani d'energia elettrica, con generatori eolici e/o fotovoltaici, hanno venduto la loro produzione in eccesso alle compagnie elettriche nazionali, che però sembrano essere arrivate a un punto di saturazione, probabilmente per problemi di carattere tecnologico, tant'è che, recentemente, si è addirittura ventilata l'ipotesi di diminuire drasticamente gli incentivi governativi per questo tipo di produzione alternativa d'energia elettrica.

Appare quindi chiaro che il collo di bottiglia, che frena lo sviluppo della produzione alternativa d'energia, non ostante la più o meno ampia manifestazione di buona volontà da parte dei nostri governanti, risiede nella mancata possibilità di immagazzinare energia elettrica, in maniera efficiente, sul luogo di produzione. In effetti, a oggi, se si esclude il pompaggio d'acqua nei bacini idroelettrici, l'immagazzinamento diretto di energia elettrica in accumulatori risulta poco efficiente, in quanto l'unico mezzo ancor oggi praticamente utilizzabile consiste nelle batterie al piombo le quali, purtroppo, costano molto e durano poco. Per il futuro, sembra abbastanza chiaro che la strada maestra sarà rivolta nella direzione di batterie elettriche ad alta efficienza ed elevata capacità, per esempio, sul tipo dei mini-accumulatori che sono comunemente utilizzati sui telefoni cellulari e sui computer portatili. D'altra parte, questi apparati hanno ancora un costo elevato ma, soprattutto, non permettono di immagazzinare gli elevati quantitativi d'energia che sono necessari, per esempio, ai bisogni di un'abitazione dal tramonto all'alba del giorno dopo,

oppure a un'automobile per percorrere una distanza ragionevole stimata in 350-400 chilometri. Inoltre, occorre ricordare che una batteria elettrica, per quanto efficiente possa risultare, tende a scaricarsi nel tempo. Pertanto questa soluzione non appare praticabile per risolvere problemi di immagazzinamento energetico su tempi lunghi. Infine, il trasporto dell'energia sotto forma di batterie elettriche appare estremamente inefficiente, specie se si considera il peso dell'accumulatore rapportato all'energia immagazzinata ed espresso in kg/kWh.

3. IL RUOLO DELL'IDROGENO

Mettiamo subito in chiaro, una volta per tutte, che l'idrogeno non è una fonte d'energia. Per produrlo, dalla scissione dell'acqua, occorre spendere energia e, se siamo veramente bravi ed evitiamo gli sprechi, al massimo possiamo ottenere indietro una grossa frazione (stimabile attorno al 50%) dell'energia che abbiamo speso. Quindi, l'utilizzo dell'idrogeno per immagazzinare energia comporta sempre e comunque un costo energetico elevato. D'altra parte, se l'energia solare è gratis, questo non appare un problema insormontabile. In realtà, l'idrogeno permette anche vantaggi d'altro tipo. Infatti è possibile conservarlo per tempi indefiniti senza perdite apprezzabili e, considerata l'eccezionale situazione in cui si trova l'Italia, grazie all'esistente rete di distribuzione del metano, il suo trasporto capillare appare possibile, seppur a costo di investimenti non trascurabili.

Nella figura 3 viene mostrato lo schema di principio del ciclo del vettore idrogeno. La fonte primaria d'energia è rappresentata dal sole, che irradia la Terra con un ampio spettro di onde elettromagnetiche, genericamente rappresentabile con la radiazione di un corpo nero alla temperatura di circa 5800 K. Una frazione di questa radiazione è utilizzata per alimentare dei reattori in grado di scindere la molecola d'acqua nei suoi componenti: idrogeno e ossigeno. A questo scopo, sono disponibili diverse tecniche sia fisiche (alta temperatura) che chimiche (scissione catalitica), che biologiche (bioreattori). L'ossigeno viene rilasciato in atmosfera, dove la sua concentrazione naturale si aggira attorno al 21% (il componente maggioritario è l'azoto con una concentrazione del 78%). L'idrogeno, invece, viene immagazzinato a parte e può essere trasportato alla destinazione di utilizzo. Attraverso la ricombinazione controllata d'idrogeno e ossigeno è possibile ottenere energia sotto varie forme. Tramite le celle a combustibile si può ottenere, da questa ricombinazione, direttamente energia elettrica. Alternativamente, per lo stesso scopo, possono

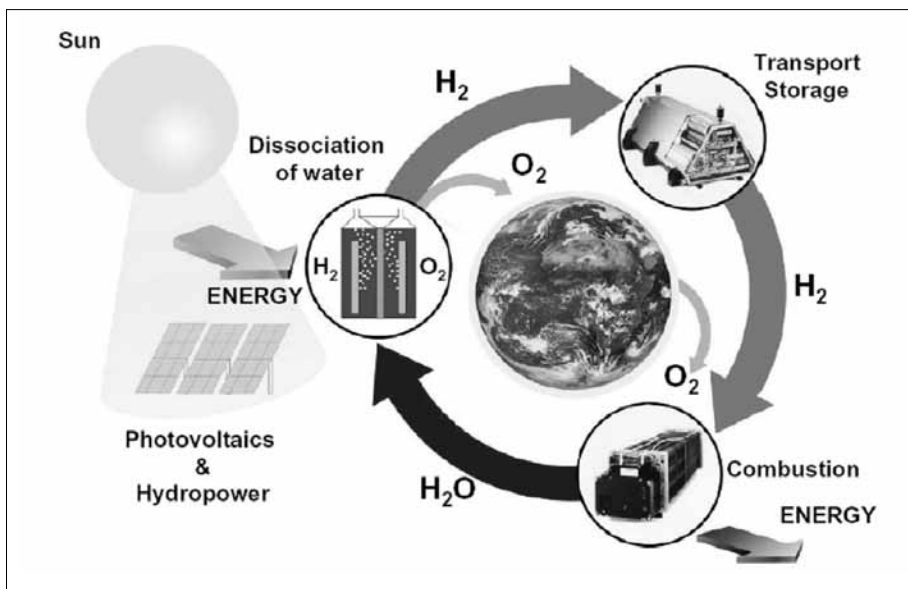


Fig. 3 Schema concettuale che mostra il ciclo energetico del vettore idrogeno. Il sole è la sorgente primaria di energia, la quale viene utilizzata per la scissione dell'acqua (termica, fotochimica, o elettrochimica), in idrogeno e ossigeno. L'ossigeno viene reimpresso direttamente in atmosfera mentre l'idrogeno viene immagazzinato o trasportato alla destinazione di utilizzo. Qui, attraverso la ricombinazione controllata di idrogeno e ossigeno, con pile a combustibile, turbine a gas, oppure combustione diretta, viene riformata la molecola acqua ottenendo elettricità, nei primi due casi, o calore, nel terzo. Vale la pena sottolineare che l'acqua di combustione così prodotta è purissima e quindi può essere utilizzata per applicazioni speciali, sia industriali che biologiche

essere utilizzate delle turbine a gas. Infine, se è necessaria energia sotto forma di calore (per esempio, per la cottura dei cibi) è possibile ricorrere alla combustione diretta dell'idrogeno.

Un importante sottoprodotto della riconversione energetica dell'idrogeno è rappresentato proprio dal prodotto di reazione, ovvero dall'acqua. Questa, infatti, è prodotta con un elevato grado di purezza che la rende adatta a scopi particolari, come per esempio acqua distillata per applicazioni biologiche o chimiche, oppure semplicemente per produrre acqua potabile con la semplice aggiunta d'acqua di mare in proporzioni opportune. Se si considera che, in generale, nei luoghi a elevata insolazione esiste anche una corrispondente carenza d'acqua potabile, si può cominciare a immaginare la possibilità di una centrale solare, localizzata in un deserto, dove la fornitura di acqua risulterebbe garantita come sottoprodotto della produzione di energia elettrica.

Mentre il processo di produzione solare dell'idrogeno può essere localizzato su un impianto fisso, il suo utilizzo deve essere necessariamente programmato su postazioni che possono essere sia fisse (installazioni industriali oppure singole abitazioni) che mobili (autotrazione). In ogni caso, appare sufficientemente plausibile ipotizzare che, in generale, il luogo d'utilizzo dell'idrogeno possa essere diverso da quello di produzione e che, pertanto, sia necessario provvedere al trasporto dell'idrogeno prodotto. Ovviamente, nel caso che la produzione venga effettuata a livello privato, per esempio con un impianto fotovoltaico di tipo familiare che alimenta una cella elettrolitica per la produzione di idrogeno, l'immagazzinamento dell'idrogeno può essere effettuato su scala locale e si rende necessario per utilizzare, di notte o d'inverno, l'energia che è stata prodotta di giorno o d'estate, riducendo, conseguentemente, i consumi elettrici tradizionali.

Risulta evidente, quindi, che il problema dell'immagazzinamento dell'idrogeno assume un'importanza di carattere fondamentale, sia per quanto riguarda il piccolo produttore (e/o utilizzatore) su scala familiare, che il grande utilizzatore istituzionale. E qui nascono i problemi. Infatti, fino a qualche anno fa, l'unica maniera efficace di immagazzinare idrogeno era quella di comprimere il gas in bombole d'acciaio alla pressione di 200 bar. Basta fare due conti per scoprire che questa tecnica d'immagazzinamento risulta estremamente inefficiente rispetto ai combustibili liquidi ai quali siamo abituati, in particolare, per esempio, alla benzina. Infatti, il contenuto di un serbatoio da 50 litri di benzina pesa 36.7 kg e contiene un quantitativo di energia equivalente di 270 kWh. Per ottenere lo stesso contenuto in energia sono necessari *soltanto* 6.82 kg di idrogeno che però, in forma gassosa, occupa uno spazio molto più grande. Infatti, se questo stesso quantitativo di idrogeno venisse mantenuto alla pressione ambiente (1.0 bar) sarebbe necessario un volume di quasi 76 metri cubi, mentre se si utilizzano bombole di acciaio a 200 bar di pressione, il volume necessario si ridurrebbe a 467 litri (circa 10 bombole). Appare quindi chiaro che, a causa del peso dei contenitori, esiste il problema di un immagazzinamento efficiente dell'idrogeno. La ricerca sulle metodologie e sui materiali in grado di provvedere un efficace immagazzinamento dell'idrogeno costituisce una possibile soluzione a questo problema.

4. TECNICHE E MATERIALI AVANZATI PER L'IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO

Abbiamo già visto che le tecniche classiche d'immagazzinamento dell'idrogeno (a pressione ambiente, oppure in bombole d'acciaio a 200 bar) non sono molto

efficienti. Negli anni recenti, sono stati sviluppati dei contenitori compositi (alluminio e fibra di carbonio) che possono contenere idrogeno compresso a 700 bar. In questo caso, i soliti 270 kWh equivalenti di idrogeno occuperebbero un volume di 172 litri che, ammettendo un volume/bombola di 5 litri, implica il rispettabile numero di 34 bombole. Ovviamente esistono possibili soluzioni a questo problema. La prima consiste nell'immagazzinare l'idrogeno allo stato liquido in contenitori mantenuti a bassa temperatura. La tecnologia è nota e risale agli inizi dell'era spaziale, quando i grandi vettori delle missioni lunari erano alimentati a idrogeno liquido. In questo caso, il solito quantitativo di idrogeno, equivalente a 270 kWh di contenuto energetico, potrebbe essere immagazzinato in un contenitore di capacità leggermente inferiore a 100 litri, ovvero soltanto doppia di quella della benzina. Purtroppo, esiste un rovescio della medaglia, anzi due. Infatti, la liquefazione dell'idrogeno ha un costo energetico valutabile nel 30%, circa, della quantità immagazzinata d'energia. Inoltre, dato che la temperatura dell'idrogeno liquido è prossima a 20 K, e che le perdite termiche per irraggiamento vanno con la quarta potenza della differenza tra la temperatura ambiente e quella dell'idrogeno liquido (≈ 275 gradi), le perdite risultanti risultano molto grandi e quindi l'utilizzo dell'idrogeno liquido viene riservato a quei casi dove grandi quantità di combustibile devono essere utilizzate in tempi relativamente brevi. Esempi tipici di applicazioni sono l'aeronautica e la missilistica.

Esistono però altre tecniche d'immagazzinamento dell'idrogeno che appaiono molto promettenti. Infatti, alcuni materiali solidi hanno la proprietà di assorbire elevati quantitativi d'idrogeno in condizioni di temperatura e pressione non dissimili da quelle dell'ambiente. In termini semplificativi, possiamo distinguere questi materiali in tre grandi gruppi. Nel primo gruppo si pongono quei materiali in grado di *adsorbire* idrogeno, in virtù dell'elevata superficie specifica (migliaia metri quadri per grammo) del materiale. Appartengono a questa categoria tutti quei materiali, poco densi e nanostrutturati, che sono caratterizzati da un'elevata porosità a livello microscopico/molecolare. Un esempio tipico è dato dai nanotubi di carbonio e da tutte le possibili variazioni che ne sono state derivate negli anni recenti, come le nanofibre e i cosiddetti nanofusi di carbonio. A questa categoria appartengono anche le zeoliti, che sono ben note ai chimici per le loro proprietà catalitiche, alcuni tipi di vetri nanostrutturati, le reti dei materiali metallorganici o MOF (Metal Organic Framework) e i clatrati idrati di idrogeno.

In questo primo gruppo, le molecole d'idrogeno diffondono nelle cavità che si trovano all'interno del materiale e si attaccano alle pareti di queste cavità grazie alle deboli forze di Van der Waals. Queste forze, che nascono

dall'interazione attrattiva dei dipoli indotti molecolari, sono molto deboli e, quindi, l'idrogeno non viene legato chimicamente ma può mantenere una certa libertà di movimento. Il vantaggio di tutto questo è che le forze attrattive di Van der Waals compensano parzialmente quelle repulsive molecolari (che generano la pressione) e pertanto è possibile, a parità di pressione applicata, aumentare il numero di molecole d'idrogeno per unità di volume. Naturalmente, dal momento che la pressione cresce con la temperatura (infatti, con la temperatura cresce l'agitazione molecolare) questi materiali risultano tanto più efficaci quanto più bassa è la temperatura del substrato. Sostanze di questo tipo, alla temperatura dell'azoto liquido, hanno mostrato delle performance eccezionali, non troppo dissimili da quelle che si possono ottenere con i materiali più complessi che descriveremo di seguito.

Il secondo gruppo di materiali è formato dagli idruri metallici. In questo caso, la molecola d'idrogeno si rompe e gli atomi si legano chimicamente con il materiale ospitante formando nuove specie molecolari. Questa classe di materiali è molto ampia e variegata. Infatti, si passa dagli idruri metallici, cosiddetti interstiziali, dove l'idrogeno diffonde in forma atomica nel reticolo cristallino del metallo che lo ospita (p. es. idruri di palladio, oppure di vanadio), agli idruri stechiometrici che sono costituiti da specie molecolari ben definite che formano legami covalenti, o ionici, con l'idrogeno. In questo caso, si parla d'idruri binari, per le combinazioni dell'idrogeno con i metalli alcalini (LiH , NaH , KH , ...), con i metalli alcalino-terrosi (BeH_2 , MgH_2 , CaH_2 , ...), e addirittura con l'alluminio (AlH_3) e con il titanio (TiH_2). Passando agli idruri ternari, si distinguono due classi principali di composti: i boroidruri e gli alluminoidruri (o alanati). Nel primo caso, i composti sono del tipo $\text{M}_\text{I}\text{BH}_4$, dove M_I rappresenta un metallo alcalino (primo gruppo), oppure del tipo $\text{M}_\text{II}(\text{BH}_4)_2$, dove M_II rappresenta un metallo alcalino-terroso (secondo gruppo), oppure altri composti di caratteristiche similari. Nel secondo caso vengono annoverati composti del tipo $\text{M}_\text{I}\text{AlH}_4$ (alanati del primo gruppo) oppure $\text{M}_\text{II}(\text{AlH}_4)_2$ (alanati del secondo gruppo), oppure altri composti similari. Gli idruri metallici interstiziali mostrano interessanti caratteristiche di reversibilità. D'altra parte, a causa dell'elevato peso atomico del metallo, appaiono poco adatti al trasporto. Per questo scopo gli idruri stechiometrici presentano caratteristiche più interessanti e pur esibendo qualche problema di reversibilità, per risolvere il quale la comunità scientifica ha impegnato e sta impegnando pesantemente sofisticate campagne di ricerca, si presentano come buoni candidati per la reidrogenazione in loco del materiale. In altre parole, il fine ultimo è quello di sintetizzare un materiale dal quale si possa estrarre idrogeno, al momento dell'utilizzo, e nel quale si possa immagazzi-

nare idrogeno, quando disponibile, in maniera analoga alle operazioni che si effettuano con una bombola di gas.

Del terzo gruppo fanno parte i cosiddetti idruri chimici. In questo caso, la reidrogenazione in loco appare proibitiva e l'eventuale serbatoio, una volta svuotato dell'idrogeno, deve essere restituito a un impianto, dove il materiale viene riprocessato, e scambiato con uno carico. Di questa classe, fanno parte i composti della famiglia dell'ammoniaca (NH_3) e dell'ammonio-borano ($\text{NH}_3\text{-BH}_3$). A parte la sostanziale differenza insita in questi composti, il cui utilizzo appare più complesso, nel senso che il materiale *scarico* deve essere conferito a un impianto che provvede alla sua rigenerazione, i processi industriali relativi a quest'operazione appaiono abbastanza costosi, da un punto di vista energetico, dal momento che, durante il prelievo di idrogeno, devono essere rotti dei legami chimici covalenti e che questi legami devono essere ricostituiti durante la rigenerazione. D'altra parte, appare scontato che lo spettro di utilizzo dell'idrogeno è talmente vasto che ogni materiale può trovare un'applicazione efficiente, in dipendenza del processo utilizzato. Pertanto, risulta chiaro che la ricerca scientifica e tecnologica deve coprire tutto lo spettro dei possibili materiali utilizzabili per immagazzinare e trasportare l'idrogeno (Celli et al., 2009).

a. Il ruolo delle tecniche diagnostiche spettroscopiche: la spettroscopia vibrazionale

La spettroscopia vibrazionale si basa su un processo fisico molto semplice. Una particella sonda, d'energia ben definita, incide sul campione e può essere assorbita o diffusa. Le transizioni vibrazionali sono caratterizzate da uno spettro energetico che si estende, tipicamente, tra 100 e 4000 cm^{-1} (12-500 meV). Pertanto, nel caso della radiazione elettromagnetica, queste possono essere rivelate con l'assorbimento di un fotone nello spettro infrarosso (spettroscopia IR), oppure con la corrispondente perdita d'energia di un fotone ottico (spettroscopia Raman). Si ricorda che, in generale, le transizioni attive per assorbimento infrarosso (IR-active transitions) non lo sono per scattering Raman (Raman-active transitions) e viceversa. Così che la combinazione delle due tecniche può dare una descrizione completa dello spettro vibrazionale di una sostanza (Decius e Exter, 1977).

Diverso è il caso dei neutroni. In questo caso, non valgono le regole di selezione per le transizioni di dipolo elettrico, come nel caso dei fotoni, e attraverso la tecnica IINS (Incoherent Inelastic Neutron Scattering) è possibile misurare tutte le transizioni vibrazionali della sostanza con l'ulteriore vantaggio che, grazie all'elevato potere di penetrazione dei neutroni, si pos-

sono misurare agevolmente sostanze opache alla radiazione elettromagnetica. Naturalmente, i fatti sono nella realtà un po' più complessi e anche i neutroni presentano qualche problema di carattere sperimentale (Mitchell et al., 2005). In ogni caso, sia che si utilizzi la spettroscopia IR, quella ottica Raman, oppure quella neutronica, la determinazione sperimentale dello spettro vibrazionale completo (ovvero di una sua parte consistente) di una sostanza rappresenta, come nel caso dello spettro di diffrazione di Bragg, l'equivalente spettroscopico delle impronte digitali.

b. Materiali nanoporosi: nanotubi di carbonio e MOF's

Tra i materiali del primo gruppo, i nanotubi di carbonio sono quelli che sono stati studiati per primi. In realtà, l'idea di immagazzinare idrogeno su un substrato di carbonio attivo è abbastanza datata (Carpentis e Peschka, 1976; Chahine e Bose, 1994). Addirittura, nei primi tempi successivi alla sintesi dei nanotubi di carbonio, era stato riportato, per questi materiali, un valore di capacità d'immagazzinamento di oltre il 10% (Dillon, 1997). Con il progresso delle tecniche di produzione e la disponibilità sempre maggiore di campioni meglio caratterizzati, la misura della capacità d'immagazzinamento, effettuata da diversi laboratori in ambito internazionale, ha confermato risultati molto più bassi che, sebbene molto meno eccitanti appaiono più realistici. Per ulteriori dettagli su questi materiali e sull'evoluzione della misura delle loro caratteristiche, si rimanda alla rassegna di Giannasi e Zoppi (Giannasi e Zoppi, 2007). In quest'ambito, il nostro gruppo ha fornito diversi contributi originali effettuando misure sperimentali di diffrazione e spettroscopia. A questo proposito, si ricorda la misura di spettroscopia neutronica, effettuata con lo spettrometro TOSCA a ISIS, su campioni di nanotubi prodotti dall'Università di Salford (UK) mirante a ottenere informazioni sulle modalità di occupazione del sito di adsorbimento da parte della molecola d'idrogeno (Georgiev et al., 2004). A questa misura, hanno fatto seguito altri esperimenti, volti alla caratterizzazione di campioni di nanotubi di carbonio *single walled*. Si ricordano, a questo proposito, l'esperimento di caratterizzazione, tramite la diffrazione neutronica, di nanotubi forniti dall'Università di Montpellier (F) (Giannasi et al., 2007) e le misure Raman effettuate su campioni di nanotubi prodotti dall'Università di Salford (UK) (Seifi et al., 2007). Più recentemente, in collaborazione con i colleghi fiorentini di ICCOM-CNR, abbiamo collaborato alla caratterizzazione spettroscopica di nanotubi di carbonio *multi-walled* funzionalizzati con nitroni ciclici (Giambastiani et al., 2011).

Quasi contemporaneamente ai nanotubi, sono emersi alla ribalta, grazie anche al lavoro pionieristico di Omar Yaghi, materiali nanoporosi più complessi ma che promettevano un più ampio ventaglio di applicazioni, in dipendenza delle diverse composizioni. Questi materiali complessi, i cosiddetti MOF's (Metal Organic Frameworks), sono stati infatti proposti come possibili substrati per l'immagazzinamento di innumerevoli sostanze gassose, tra cui anche l'idrogeno. Negli anni, la produzione di MOF's è cresciuta a dismisura e questi sono stati studiati in maniera sempre più approfondita da innumerevoli laboratori. Anche in quest'ambito, il gruppo di ricerca fiorentino dell'ISC-CNR ha contribuito alla caratterizzazione spettroscopica di questi materiali. Si citano, a titolo d'esempio, un lavoro di caratterizzazione in collaborazione con l'Università di Nottingham (Lin et al., 2009) e un lavoro, tuttora in corso, con i colleghi dell'ICCOM (Rossin et al., 2011).

c. Materiali nanostrutturati: i clatrati idrati di idrogeno

I clatrati idrati d'idrogeno rappresentano un caso particolare all'interno del primo gruppo dei materiali nanoporosi. Infatti, per questi materiali particolari, è più corretto parlare di intrappolamento di idrogeno piuttosto che di adsorbimento su pareti di dimensione nanoscopica. I clatrati idrati sono sostanze nelle quali le molecole ospiti sono intrappolate in un reticolo cristallino formato dalle molecole d'acqua. Queste gabbie, che sono formate da un reticolo di strutture poliedriche regolari, si costituiscono grazie all'azione del legame idrogeno, e possono ospitare al loro interno un'ampia varietà di molecole (Sloan e Koh, 2008). Recentemente, queste strutture sono assunte all'attenzione dei ricercatori per la loro capacità di creare problemi di carattere tecnologico. Infatti, grosse formazioni di clatrati idrati di metano, in grado di cioè di limitare la sezione efficace dei gasdotti, sono stati trovati nei metanodotti siberiani. In ogni caso, vale la pena ricordare che i clatrati idrati sono sostanze comuni in natura. Infatti, viene comunemente stimato che i clatrati idrati di metano, presenti nelle profondità oceaniche o nel permafrost delle regioni siberiane e mongoliche, possano costituire una riserva energetica considerevole. I clatrati idrati sono stati recentemente proposti come materiali per un efficace immagazzinamento dell'idrogeno (Mao et al., 2002; Lee et al. 2005). Infatti, i clatrati semplici di idrogeno si formano spontaneamente a temperatura leggermente superiore a 0°C e con una pressione del gas di circa 2 kbar. D'altra parte, una volta formato il cla-

trato, questo può essere stabilizzato, a pressione ambiente, alla temperatura dell'azoto liquido ($T=77\text{ K}$). Clatrati idrati binari, ovvero composti da idrogeno e da una seconda specie molecolare (oltre, naturalmente, all'acqua), possono essere sintetizzati a pressione inferiore. In effetti, clatrati idrati binari d'idrogeno e tetraidrofurano (THF) si formano a pressioni attorno a 50 bar (Florusse, 2004).

I clatrati idrati di idrogeno permetterebbero una capacità di assorbimento, in peso, stimata al 3.8%. Infatti, questi materiali formano un reticolo cubico composto da una combinazione di dodecaedri (solidi regolari formati da 12 pentagoni) che costituiscono le cosiddette gabbie piccole del clatrato, e di esakaidecaedri (solidi regolari formati da 12 pentagoni e quattro esagoni) che costituiscono le gabbie grandi. Le prime contengono una molecola d'idrogeno, mentre nelle seconde possono trovare posto fino a quattro molecole d'idrogeno. Nei clatrati binari, la molecola di THF trova posto nelle gabbie grandi, stabilizzando la struttura del clatrato, così che le gabbie piccole restano disponibili per l'idrogeno. Pertanto, la diminuzione di pressione di formazione del clatrato (da 2000 a 50 bar) viene pagata con la perdita di capacità di immagazzinamento di idrogeno (dal 3.8 all'1% in peso). Ovviamente cambiando le combinazioni delle molecole, cambia la struttura del clatrato e la sua capacità d'immagazzinamento. Comprendere bene quali sono i parametri importanti che determinano queste variazioni e sperimentare nuove combinazioni molecolari rappresenta un'importante attività di ricerca che viene svolta dal gruppo fiorentino dell'ISC-CNR (Celli et al., 2007; Ulivi et al., 2008a; Ulivi et al., 2008b; Giannasi et al. 2008; Celli et al., 2010).

A lato di quest'attività, di carattere applicativo, ci siamo chiesti quali siano le modalità di formazione di un clatrato. In altre parole, ci siamo chiesti come avviene la transizione da una soluzione di acqua liquida, nella quale è dissolto idrogeno molecolare, alla fase solida che costituisce il clatrato. Per questo scopo, abbiamo studiato, tramite la spettroscopia Raman l'evoluzione, in funzione della pressione, di una soluzione satura di idrogeno in acqua a temperatura ambiente e in un intervallo di pressione tra 1 e 1100 bar (Ziparo et al., 2011a). Questi risultati sono solo preliminari, poiché la pressione di formazione del clatrato necessita di una pressione di 2000 bar. Ciò nonostante, i risultati sperimentali ottenuti ci hanno convinto della bontà dell'idea e stiamo progettando un'attrezzatura sperimentale che ci permetterà di raggiungere pressioni più elevate con una cella per spettroscopia ottica.

d. Idruri metallici stechiometrici

Il vantaggio di utilizzare idrogeno immagazzinato in matrice solida è consistente. Se torniamo a considerare come riferimento l'esempio prima riportato, di un serbatoio da 50 litri di benzina, ricordiamo che la quantità corrispondente (equienergetica) di idrogeno risulta di 6.82 kg. Questa quantità, a sua volta, equivale a circa 91 kg di alanato di sodio (NaAlH_4), i quali occupano un volume di circa 70 litri, e ben si confrontano con la situazione descritta precedentemente dell'immagazzinamento in fase gassosa e consistente in 10 bombole di acciaio da 50 litri ciascuna (a 200 bar), oppure rispetto ai 170 litri (suddivisi in 34 bombole da 5 litri) del gas compresso a 700 bar. Una situazione simile si ottiene considerando l'idruro di magnesio (MgH_2) che presenta caratteristiche simili sia in termini di capacità gravimetrica che volumetrica. Incidentalmente, osserviamo che, se fosse possibili utilizzare il boroidruro di litio (LiBH_4), per immagazzinare un quantitativo di idrogeno equivalente a 50 litri di benzina, sarebbero sufficienti meno di 37 kg di materiale, per un volume di circa 23 litri.

La domanda è quindi: perché non farlo? Perché non possiamo usare direttamente gli idruri stechiometrici per immagazzinare l'idrogeno? La risposta viene dalla chimica e dalla termodinamica. Per estrarre idrogeno dagli idruri metallici, occorre fornire l'energia necessaria a rompere il legame chimico che lega l'idrogeno al metallo. Questo legame non è molto forte nel caso degli idruri interstiziali, ma lo è abbastanza nel caso degli iduri binari e ternari dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. Inoltre, per ricostituire gli idruri originali e *ricaricare* il contenuto in idrogeno occorre spendere altra energia. Se questo doppio costo energetico risulta una frazione consistente dell'energia immagazzinabile sotto forma d'idrogeno, il processo diviene chiaramente inefficiente e limitativo per l'utilizzo del materiale a questi scopi. Infine, non bisogna mai dimenticare il limite imposto dal secondo principio della termodinamica che stabilisce che l'energia ottenibile da un processo termodinamico è *sempre minore* dell'energia che deve essere spesa per attuare quel processo.

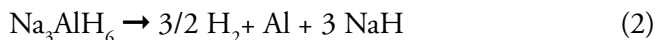
Il fatto è che gli idruri metallici stechiometrici sono generalmente dei composti troppo stabili. Consideriamo, per esempio, l'idruro di magnesio (MgH_2). La sua entalpia di dissociazione è molto alta ($\Delta H = -74.5$ kJ/mole, il segno meno indica che si deve fornire energia) e quindi, a temperatura ambiente, la pressione di idrogeno in equilibrio con il composto è molto bassa (circa 0.1 Pa) (Stampfer et al., 1960). In effetti, per ottenere una pressione di idrogeno attorno a 1 bar occorre scaldare il composto a 300°C (573 K) e questo comporta un certo dispendio di energia. Al momento della rigenerazione

dell'idruro, il processo di formazione del composto è esotermico, e quindi rilascia energia, ma occorre comunque fornire energia al sistema per permettergli di superare le barriere di potenziale e fare avvenire la reazione chimica. Quindi occorre altra energia e, per il secondo principio della termodinamica, una parte di quest'energia non è recuperabile. Uno dei temi che hanno impegnato maggiormente le attività di ricerca in questo campo è stato, e lo è tutt'ora, quello di trovare delle condizioni sperimentali, se esistono, nelle quali l'idruro possa essere messo in una condizione meno stabile, in maniera da diminuire il dispendio di energia. Per l'idruro di magnesio è stato osservato che varie procedure sono possibili, tra queste ricordiamo il ball milling, la nanomiscelazione con altri materiali (p. es. nanotubi o nanofibre di carbonio) e le miscele solide con altri idruri (Maddalena et al., 2006).

Un secondo esempio di possibile destabilizzazione degli idruri stechiometrici è rappresentato dall'alanato di sodio (NaAlH_4). In questo caso, la reazione di de-idrogenazione della sostanza pura avviene in tre fasi distinte (Zaluska et al., 2000). Nella prima reazione, che avviene a 185°C , l'idruro ternario si decompone in idrogeno (resa: 3.7% in peso), alluminio, e un secondo idruro intermedio, secondo la reazione:



Una seconda reazione avviene a 260°C , e l'idruro intermedio si decompone ancora in idrogeno (resa: 1.85% in peso), alluminio, e idruro binario di sodio, secondo la reazione:



La terza reazione, di decomposizione dell'idruro di sodio nei suoi componenti, avviene alla temperatura di 425°C . Ma poiché questa reazione è praticamente irreversibile (la sua inversa, ovvero la formazione dell'idruro binario a partire dai componenti, sodio e idrogeno, comporta un dispendio eccessivo di energia) questa non viene presa in considerazione in un processo di immagazzinamento dell'idrogeno. Pertanto un processo di rilascio termico che utilizzi l'alanato di sodio comporta il riscaldamento del materiale fino a 260°C , che non viene considerato eccessivo, con una capacità in peso del 5.5% (= 3.7% + 1.8%). D'altra parte, il processo di reidrogenazione non è semplice. Infatti, il grado di reversibilità viene considerato accettabile se può essere effettuato con idrogeno gassoso a temperatura e pressione non troppo elevate. Il problema è che le reazioni inverse, di re-idrogenazione, producono soltanto tracce

di alanato di sodio, se la temperatura viene limitata a 240°C (a temperatura superiore inizia la dissociazione del NaH) e alla pressione massima di 400 bar. Fortunatamente, è stato scoperto che drogando il materiale con titanio la reazione mostra un grado di reversibilità più favorevole, con una piccola isteresi e una pressione di re-idrogenazione più bassa (Bogdanović e Schwckardi, 1997). Infatti, il processo d'idrogenazione è stato osservato a 180°C con $p_{\max} = 140$ bar e a 211°C con $p_{\max} = 170$ bar (Bogdanović e Schwckardi, 1997).

Sebbene il drogaggio con titanio abbia aperto la strada all'utilizzo dell'alanato di sodio come materiale per l'immagazzinamento reversibile dell'idrogeno, esiste ancora un problema che ne limita l'utilizzo. Se consideriamo le reazioni (1) e (2), osserviamo che queste producono alluminio atomico. D'altra parte, l'elevata temperatura delle reazioni favorisce la mobilità atomica e la conseguente clusterizzazione dell'alluminio (ricordiamo che a 185°C, in corrispondenza della prima reazione di rilascio, avviene anche la fusione dell'alanato di sodio). Questo fatto, a sua volta, influisce negativamente sul processo di re-idrogenazione con un decremento della capacità d'immagazzinamento in seguito a diversi cicli di carica e scarica. Il problema consiste, pertanto, nell'impedire che avvenga questo processo di clusterizzazione dell'alluminio.

Dal momento che l'elevata temperatura, e la corrispondente fusione del materiale originario, sono alla base del problema, la soluzione deve essere ricercata in un abbassamento della temperatura di rilascio dell'idrogeno. Questo problema appare insolubile poiché la sua soluzione sembrerebbe implicare una contraddizione della termodinamica. In realtà, occorre considerare che, per effettuare il limite termodinamico, il numero di atomi, N , deve essere fatto tendere all'infinito. Pertanto se la fenomenologia viene ridotta a un numero piccolo di atomi, ovvero se ci poniamo in condizioni tali che i fenomeni che interessano possano essere ridotti alla scala nano-metrica, le leggi generali della termodinamica divengono meno stringenti e le fenomenologie osservate possono deviare, in maniera sensibile, dal comportamento termodinamico di bulk. Il trucco, se così si può chiamare, consiste pertanto nella preparazione di un composto in cui il materiale attivo (p. es. alanato di sodio) venga disperso finemente in una matrice inerte. Questo si ottiene infiltrando, con alanato di sodio fuso (sotto pressione di idrogeno, in maniera da impedire la de-idrogenazione), una matrice di carbonio attivato tale che il materiale originale venga finemente disperso in piccoli clusters su scala nanometrica. Il materiale risultante, presenta una curva caratteristica di assorbimento molto diversa da quella osservata nel materiale originale (cfr. fig. 4) (Lohstroh et al., 2010).

Si osserva quindi che l'alanato nano-infiltrato evidenzia caratteristiche molto interessanti per quanto riguarda la reversibilità. Infatti, fissata la tem-

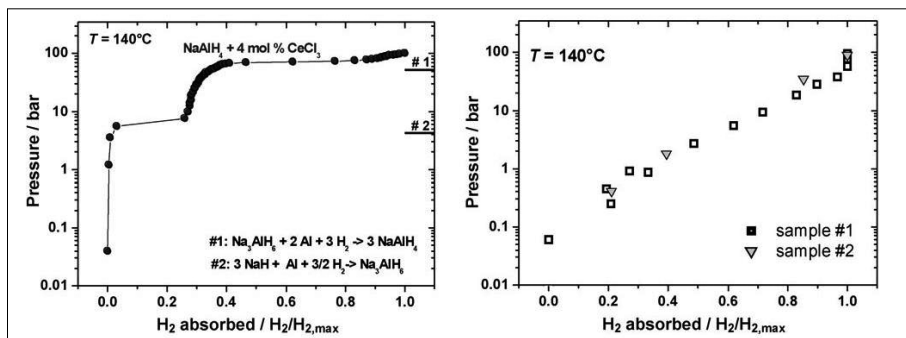


Fig. 4 Reidrogenazione dell'alanato di sodio. A sinistra viene mostrata l'isoterma ($T=140^{\circ}\text{C}$) di ricarica di un campione di alanato di sodio catalizzato con il 4% molare di CeCl_3 . Si notano: il plateau a circa 6 bar caratteristico della formazione del composto intermedio a partire da NaH e Al (vedi reazione N. 2 in direzione di ricarica di idrogeno) e un secondo plateau attorno a 80 bar caratteristico della formazione dell'alanato di sodio a partire dal composto intermedio. A destra viene mostrata la ricarica del composto infiltrato, alla stessa temperatura di 140°C . Si noti, in questo secondo caso, la minore pressione necessaria per ottenere la ricarica completa e l'assenza di plateau (Lohstroh et al., 2010)

peratura a 140°C , ovvero ben al di sotto della temperatura di fusione dell'alanato di sodio, la reazione di de-idrogenazione e quella di re-idrogenazione dipendono esclusivamente dalla pressione dell'idrogeno gassoso. Inoltre, la nano-dispersione del materiale attivo, nella matrice di fibre attivate di carbonio, limita la diffusione, e la conseguente aggregazione, dei prodotti di reazione, garantendo una maggiore stabilità del materiale su un elevato numero di cicli successivi di carica e scarica. Su questi composti il nostro gruppo ha effettuato esperimenti di caratterizzazione tramite spettroscopia ottica e neutronica (Colognesi et al., 2011).

Le caratteristiche che abbiamo appena descritto non sono peculiari dell'alanato di sodio ma rivestono una valenza più generale. Esperimenti corrispondenti sono stati effettuati sul boroidruro di magnesio $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2]$ fornendo risultati equivalenti che si possono così riassumere: 1) diminuzione della temperatura di rilascio dell'idrogeno e 2) incremento del grado di reversibilità del sistema. In altre parole: destabilizzazione dell'idruro (Fichtner et al., 2009).

Il processo di nanodispersione, d'altra parte, implica qualche problema di carattere diagnostico. Infatti, una delle tecniche diagnostiche più largamente utilizzate in questi casi fa uso della diffrazione dei raggi-X su polveri del campione, analizzate *in-situ* durante l'evoluzione dei processi. Questa tecnica individua i picchi di Bragg caratteristici delle varie fasi che evolvono nel campione e permette, in generale, di seguire in dettaglio l'evoluzione del

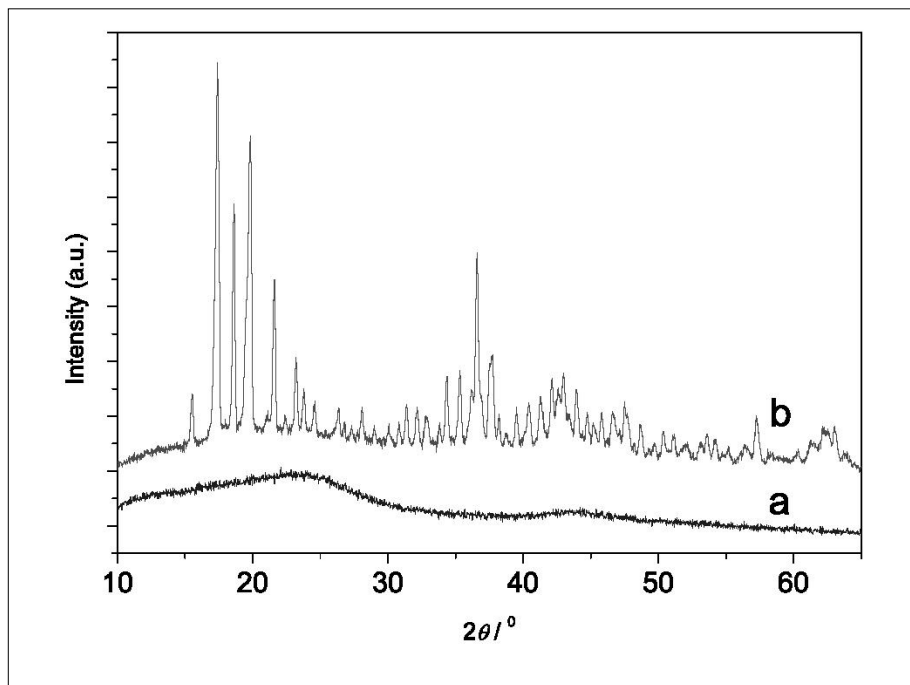


Fig. 5 Confronto delle figure di diffrazione misurate su un campione in polvere (bulk) di boroidruro di magnesio (diffattogramma b, linea superiore) e su un campione in cui la stessa sostanza è stata infiltrata in un supporto di nanofibre di carbonio (diffattogramma a, linea inferiore) (Sartori et al., 2009). La sparizione completa dei picchi di Bragg appare evidente e conferma la nanostrutturazione del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

processo su scala microscopica. Purtroppo, essendo lo scattering di Bragg un fenomeno di diffusione coerente, quando le dimensioni dei microcristalli diminuiscono al di sotto un certo valore, che generalmente si colloca su una scala nanoscopica, questi picchi tendono ad allargarsi e a scomparire sotto il rumore strumentale.

Il fenomeno appare ben visibile nella figura 5, dove vengono mostrate le figure di diffrazione, misurate con i raggi-X, di un campione di boroidruro di magnesio in polvere (bulk) e la corrispondente figura di diffrazione, della stessa sostanza infiltrata in nanofibre di carbonio (Sartori et al., 2009). Questo problema può essere circoscritto utilizzando tecniche sperimentali diverse. Da un lato, è possibile utilizzare le tecniche di scattering neutronico a basso angolo, che sono in grado di fornire informazioni sulle dimensioni nanometriche dei clusters. Dall'altro, si possono utilizzare le tecniche spettroscopiche (ottiche e/o neutroniche) che consentono di individuare le fasi del campione

senza risentire dei problemi di coerenza tipici dello scattering di Bragg. In questo frangente, divengono molto importanti le tecniche di spettroscopia Raman, che possono essere utilizzate direttamente nel nostro laboratorio.

Il problema si riduce, pertanto, all'identificazione, tramite le tecniche spettroscopiche delle diverse fasi degli idruri coinvolti, e della loro evoluzione in temperatura, allo scopo di determinare la dinamica del sistema, con tecniche *in-situ*, durante i processi termici di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno. Naturalmente, in quei casi in cui gli spettri vibrazionali, Raman e neutronici, delle sostanze in gioco non siano stati preventivamente misurati, si rende necessario effettuare esperimenti sul materiale puro allo scopo di determinare l'evoluzione in temperatura delle varie fasi e assegnare a quest'ultime le relative righe vibrazionali. Questa procedura è stata eseguita con successo nel caso del boroidruro di magnesio (Giannasi et al., 2010) e dell'idruro di alluminio (Giannasi et al., 2011).

e. Idruri chimici

Prima di concludere questo capitolo, dedicato ai materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno, vale la pena spendere qualche parola sulla descrizione degli idruri cosiddetti *chimici* e in particolare sull'ammonio borano. L'ammonio borano $[\text{NH}_3\text{-BH}_3]$ è un solido molecolare che appare come una polvere bianca ed è stabile a temperatura e pressione ambiente. Questo materiale, sintetizzato nel 1995 all'Università del Michigan, era stato proposto come combustibile solido per i razzi. Recentemente, questa sostanza è stata presa in considerazione per l'immagazzinamento dell'idrogeno. Infatti, come appare dalla formula chimica, ciascuna molecola contiene sei protoni e, inoltre, i due atomi di coordinazione, azoto e boro, sono caratterizzati da un numero di massa relativamente basso, fornendo quindi una capacità teorica per l'immagazzinamento dell'idrogeno del 19.6% in peso.

Negli ultimi anni, sono apparsi innumerevoli lavori scientifici miranti alla caratterizzazione dell'ammonio borano e alla comprensione delle sue caratteristiche al variare della temperatura. La sua struttura molecolare è isoelettronica a quella dell'etano ma le proprietà di singola molecola sono praticamente sconosciute poiché il composto, se riscaldato, si dissocia. Alle condizioni ambientali normali, il materiale è solido e relativamente stabile (tensione di vapore $< 1 \mu\text{m di Hg}$ a temperatura ambiente). Il punto di fusione è stato determinato a 107°C , ma la decomposizione del materiale, e il conseguente rilascio d'idrogeno, avviene a temperatura molto più bassa ($T \approx 70^\circ\text{C}$), mentre

la velocità di decomposizione aumenta al crescere della temperatura e diviene molto rapida a 120°C, quando inizia un processo di polimerizzazione con la formazione di $(\text{NH}_3\text{-BH}_3)_n$.

Su questo materiale abbiamo recentemente iniziato un'attività di ricerca, mirante alla sua caratterizzazione spettroscopica, tramite spettroscopia Raman, e il lavoro è ancora in corso (Ziparo et al., 2011b).

CONSIDERAZIONI FINALI

Nei capitoli precedenti, abbiamo dedicato molto spazio alla discussione delle migliori tecniche d'immagazzinamento dell'idrogeno, prendendo come termine di riferimento il serbatoio di benzina. D'altra parte, occorre anche considerare che tale problema non riguarda solamente il campo dell'autotrazione, ma che esiste un ampio bacino d'utenza legato ai consumi elettrici delle famiglie che utilizzano generatori d'energie alternative (eolico e/o fotovoltaico). In questo caso, ricordiamo che il consumo elettrico medio annuo di una famiglia Italiana è di 2700 kWh, da cui si deduce che l'utilizzo medio giornaliero risulta di 7.4 kWh, corrispondenti a poco più di 2 metri cubi N.P.T. (Pressione e Temperatura Normali: $p = 1 \text{ atm}$, $T = 20^\circ \text{C}$) di idrogeno. Se si considera che una bombola industriale di acciaio, del volume di 50 litri, caricata alla pressione di esercizio di 200 bar, contiene circa 8 metri cubi N.P.T. di idrogeno, si capisce immediatamente che il fabbisogno netto giornaliero familiare rappresenta un quarto di questo contenuto, ovvero una carica della bombola d'idrogeno a una pressione massima di circa 50 bar. Quindi, anche ammettendo una resa elettrica del 50%, la carica di una bombola industriale a 100 bar appare sufficiente a coprire i bisogni giornalieri di una famiglia media.

Ovviamente l'utilizzo statico dell'idrogeno in un ambiente pseudo-familiare rappresenta soltanto una frazione delle possibili applicazioni e le aspettative, in questo campo, sono per lo più rivolte a un utilizzo rivolto alla mobilità (*autotrasporti*) e al trasporto dell'idrogeno. Questo spiega la pressione nella ricerca di materiali innovativi che permettano un immagazzinamento efficiente dell'idrogeno con costi energetici, d'investimento, e di trasporto quanto più possibile ridotti. Lo stesso trasporto di idrogeno in gasdotti non è scevro di difficoltà. Sebbene la tecnica sia nota da circa un secolo (ricordiamo il gas di città, che era composto, essenzialmente, da una miscela d'idrogeno e monossido di carbonio), il trasporto d'idrogeno in tubazioni metalliche può comportare qualche problema, specie sui tempi lunghi, a causa della lenta

diffusione dell'idrogeno nel metallo delle tubature, che lo rendono più fragile e quindi più predisposto a rotture accidentali.

In conclusione, la strada che abbiamo davanti è lunga e irta d'ostacoli. Ma non per questo dobbiamo rinunciare al tentativo di percorrerla a favore di soluzioni che, apparentemente più vantaggiose nell'immediato, potrebbero rivelarsi catastrofiche per il futuro (Fukushima, 2011).

RINGRAZIAMENTI

L'autore desidera esprimere la propria gratitudine all'Ente Cassa di Risparmio di Firenze, per il finanziamento del Progetto Firenze Hydrolab, nell'ambito del quale è stata parzialmente finanziata l'attività di ricerca sui materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno svolta presso l'Istituto dei Sistemi Complessi del CNR.

RIASSUNTO

In questa comunicazione, l'autore illustra la recente attività di ricerca sui materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno, effettuata presso il CNR-ISC, inquadrandola nel più ampio scenario di una possibile futura transizione dall'attuale Economia del Petrolio a un'Economia dell'Idrogeno.

ABSTRACT

In this communication the recent research activity on hydrogen storage materials, carried out at CNR-ISC, is outlined in the more general scenario of a possible transition to a hydrogen-driven economy, as compared to the present oil-driven economy.

BIBLIOGRAFIA

- BOGDANOVIĆ B., SCHWCKARDI M. (1997): *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*, «Journal of Alloys and Compounds», 253-254, pp. 1-9.
- BP (2010): Statistical Review of World Energy.
- CARPENTIS C. AND PESCHKA W. (1976): *On the storage of hydrogen by use of cryoadsorbents*, in Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference.

- CELLI M., COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M. (2007): *Roto-vibrational dynamics of molecular hydrogen in clathrate hydrates*, «Physical Review B», 76, R-161401.
- CELLI M., COLOGNESI D., ZOPPI M. (2009): *Hydrogen and hydrogen-storage materials*, in *Neutron application in Earth, Energy and Environmental Sciences*, a cura di L Liang, R. Rinaldi, e H. Schober, Springer, Berlino.
- CELLI M., COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M., GARCIA SAKAI V., RAMIREZ CUESTA A.J. (2010): *Simple and binary hydrogen clathrate hydrates: synthesis and microscopic characterization through neutron and Raman scattering*, «Advances in Science and Technology», 72, pp. 196-204.
- CHAHINE R. AND BOSE T.K. (1994): *Low pressure adsorption storage of hydrogen*, «International Journal of Hydrogen Energy», 19, pp. 161-164.
- COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M., RAMIREZ-CUESTA A.J., ROTH A., AND FICHTNER M. (2011): *Raman and inelastic neutron scattering study on a melt-infiltrated composite of sodium aluminum tetrahydride and nano-porous carbon*, «Journal of Physical Chemistry A», Submitted.
- DECIUS J.C., HEXTER R.M. (1977): *Molecular vibrations in crystals*, McGraw Hill, New York.
- DILLON A.C., JONES K.M., BEKKEDAHL T.A., KIANG C.H., BETHUNE D.S., HEBEN M.J. (1997): *Storage of hydrogen in single walled carbon nanotubes*, «Nature», 386, pp. 377-379.
- FICHTNER M., ZHAO-KARGER Z., HU J., ROTH A., AND WEIDLER P. (2009): *The kinetic properties of $Mg(BH_4)_2$ infiltrated in activated carbon*, «Nanotechnology», 20, 204029.
- FLORUSSE L.J., PETERS C.J., SCHOONMAN J., HESTER K.C., KOH C.A., DEC S.F., MARSH K.N., SLOAN E.D. (2004): «Science», 306, pp. 469-471.
- FUKUSHIMA (2011): <http://blog.cleanenergy.org/2011/04/14/april-14-japan-disaster-update/>
- GEORGIEV P.A., ROSS D.K., DEMONTE A., MONTARETTO-MARULLO U., EDWARDS R.A.H., RAMIREZ-CUESTA A.J. AND COLOGNESI D. (2004): *Hydrogen site occupancies in single-walled carbon nanotubes studied by inelastic neutron scattering*, «Journal of Physics: Condensed Matter», 16, L73-78.
- GIAMBASTIANI G., CICCHI S., GIANNASI A., LUCONI L., ROSSIN A., MERCURI F., BIANCHINI C., BRANDI A., MELUCCI M., GHINI G., STAGNARO P., CONZATTI L., PASSAGLIA E., ZOPPI M., MONTINI T., AND FORNASIERO P. (2011): *Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Cyclic Nitrones for Materials and Composites: Addressing the Role of CNT Sidewall Defects*, «Chemistry of Materials», 23, pp. 1923-1938.
- GIANNASI A. E ZOPPI M. (2007): *Single wall carbon nanotubes and hydrogen storage*, in *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, a cura di S. Botti, ISBN: 978-81-7895-282-6.
- GIANNASI A., BOWRON D.T., CELLI M., SAUVAJOL J.L., AND ZOPPI M., (2007): *Structure and purity of single walled carbon nanotube samples*, «Carbon», 45, pp. 943-951.
- GIANNASI A., CELLI M., ULIVI L., ZOPPI M. (2008): *Low temperature Raman spectra of hydrogen in simple and binary clathrate hydrates*, «Journal of Chemical Physics», 129, 084705.
- GIANNASI A., COLOGNESI D., ULIVI L., ZOPPI M., RAMIREZ-CUESTA A.J., BARDAJI E.G., ROEHM E., FICHTNER M. (2010): *High resolution Raman and neutron investigation of $Mg(BH_4)_2$ in an extensive temperature range*, «Journal of Physical Chemistry A», 114, pp. 2788-2793.
- GIANNASI A., COLOGNESI D., FICHTNER M., ROEHM E., ULIVI L., ZIPARO C., ZOPPI M. (2011): *Temperature behavior of the AlH_3 polymorph by in-situ investigation using high resolution Raman scattering*, «Journal of Physical Chemistry A», 115, pp. 691-699.

- LEE H., LEE J.W., KIM D.Y., PARK J., SEO Y.T., ZENG H., MOUDRAKOVSKI I.L., RATCLIFFE C.I., AND RIPMEESTER J.A. (2005): «Nature», 434, pp. 743-746.
- LIN X., TELEPENI I., BLAKE A.J., DAILLY A., BROWN C.M., SIMMONS J.M., ZOPPI M., WALKER G.S., THOMAS K.M., MAYS T.J., HUBBERSTEY P., CHAMPNESS N.R., AND SCHRÖDER M. (2009): *High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization and Exposed Metal Sites*, «Journal of the American Chemical Society», 131, pp. 2159-2171.
- LOHSTROH W., ROTH A., HAHN H., AND FICHTNER M. (2010): *Thermodynamic Effects in Nanoscale NaAlH₄*, «ChemPhysChem», 11, pp. 789-792.
- MADDALENA A., PETRIS M., PALADE P., SARTORI S., PRINCIPI G., SETTIMO E., MOLINAS B., LO RUSSO S. (2006): *Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications*, «International Journal of Hydrogen Energy», 31, pp. 2097-2103.
- MAO W.L., MAO H.K., GONCHAROV A.F., STRUZHUKIN V.V., GUO Q., HU J., SHU J., HEMLEY R.J., SOMAYAZULU M., ZHAO Y. (2002): «Science», 297, pp. 2247-2249.
- MITCHELL P.C.H., PARKER S.F., RAMIREZ-CUESTA A.J., TOMKINSON J. (2005): *Vibrational Spectroscopy with Neutrons*, World Scientific, Singapore.
- ROSSIN A., FAIREN-JIMENEZ D., DÜREN T., GIAMBASTIANI G., GIANNASI A., PERUZZINI M., ZIPARO C., ZOPPI M. (2011): In preparazione.
- SARTORI S., KNUDSEN K.D., ZHAO-KARGER Z., GIL BARDAIJ E., FICHTNER M., AND HAUBACK B.C. (2009): *Small-angle scattering investigations of Mg-borohydride infiltrated in activated carbon*, «Nanotechnology», 20, 505702.
- SEIFI M., ROSS D.K., GIANNASI A. (2007): *Raman characterisation of single-walled carbon nanotubes produced by the catalytic pyrolysis of methane*, «Carbon», 45, pp. 1871-1879.
- SLOAN E.D. AND KOH C.A. (2008): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, III Edizione, Taylor & Francis, New York.
- STAMPFER J.F., HOLLEY C.E., SUTTLE J.F. (1960): *The magnesium-hydrogen system*, «Journal of the American Chemical Society», 82, pp. 3504-3508.
- ULIVI L., CELLI M., GIANNASI A., RAMIREZ-CUESTA A.J., AND ZOPPI M. (2008a): *Inelastic neutron scattering from hydrogen clathrate hydrates*, «Journal of Physics: Condensed Matter», 20, 104242.
- ULIVI L., CELLI M., GIANNASI A., RAMIREZ-CUESTA A.J. AND ZOPPI M. (2008b): *Inelastic neutron scattering and Raman light scattering from hydrogen-filled clathrate hydrates*, «Journal of Physics: Conference Series», 121, 042018.
- ZALUSKA A., ZALUSKI L., STRÖM-OLSEN J.O. (2000): *Sodium alanates for reversible hydrogen storage*, «Journal of Alloys and Compounds», 298, pp. 125-134.
- ZIPARO C., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M. (2011a): *Raman spectroscopy study of molecular hydrogen solubility in water at high pressure*, «International Journal of Hydrogen Energy» doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.178.
- ZIPARO C., COLOGNESI D., GIANNASI A., ZOPPI M. (2011b): In preparazione.

