

NUOVI MATERIALI NANOSTRUTTURATI PER STOCCAGGIO DI IDROGENO ALLO STATO SOLIDO

S. Lo Russo ^(a), G. Principi ^(b), A. Maddalena ^(b), P. Palade ^(b), S. Sartori ^(b), T. Spataru ^(b)

^(a) Dipartimento di Fisica e INFN, Università di Padova, via Marzolo 8, 35131 Padova

^(b) Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Settore Materiali e INFN, Università di Padova, via Marzolo 9, 35131 Padova

SOMMARIO

Dopo una breve descrizione delle problematiche legate all'idrogeno come vettore energetico viene presentata l'attività di ricerca del "Gruppo Idrogeno" dell'Università di Padova su nuovi materiali adatti allo stoccaggio di idrogeno allo stato solido. Il Gruppo è composto da ricercatori afferenti ai Dipartimenti di Fisica e di Ingegneria Meccanica e all'Unità INFN di Padova e si propone di contribuire alle ricerche internazionali di base ed applicative su materiali innovativi per lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato solido e anche di porsi come riferimento scientifico e culturale sulle applicazioni dell'idrogeno in iniziative locali e regionali. A tale scopo è stato installato e si sta sviluppando un laboratorio con le principali strumentazioni per la preparazione e la caratterizzazione strutturale e termodinamica dei materiali di interesse.

Vengono studiati alcuni dei materiali più promettenti oggi presi in considerazione dalla ricerca internazionale per lo stoccaggio dell'idrogeno, quali ad esempio, composti AB₅, leghe a base di magnesio, leghe ternarie e quaternarie di metalli di transizione, alani, materiali carboniosi, reticoli metallorganici. Particolare attenzione è riposta all'influenza della nanostrutturazione dei materiali preparati mediante macinazione ad alta energia e all'effetto dell'aggiunta di catalizzatori sulle cinetiche e sulla reversibilità del processo di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno. Gli aspetti termodinamici della formazione di idruro sono descritti dalle curve PCI (pressione-composizione-isotherm) ottenute con una apparecchiatura di Sievert recentemente acquisita ed operante a Padova, che consente di effettuare prove cicliche automatiche sui campioni di interesse.

IL PROBLEMA DELL'IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO COME VETTORE DI ENERGIA

Negli anni recenti si è rinnovato l'interesse internazionale allo sviluppo di tecnologie legate all'idrogeno ed in particolare al settore dei veicoli elettrici dotati di celle a combustibile. A ciò hanno contribuito da un lato i sempre più allarmati rapporti sui cambiamenti climatici imputati all'uso dei combustibili fossili e dall'altro il progresso nella tecnologia delle celle a combustibile, in particolare di quelle denominate PEMFC (polymeric electrolyte membrane fuel cells) [1]. L'idrogeno può essere impiegato anche come combustibile in un normale motore a scoppio, dove brucia rapidamente a contatto con l'ossigeno dell'aria. Tuttavia, l'efficienza di questa trasformazione termica d'energia da chimica a meccanica è limitata dall'efficienza propria di un motore termico e non supera il 25%. In una cella a combustibile, invece, l'idrogeno reagisce elettrochimicamente con l'ossigeno producendo elettricità (e calore) e alimenta quindi un motore elettrico. In questo caso l'efficienza del processo può raggiungere il 50-60%, più del doppio rispetto al ciclo termico. L'auspicato uso delle celle a combustibile per l'autotrazione è quindi pienamente giustificato da queste semplici considerazioni, unite al fatto che lo scarico prodotto in questo modo non è altro che acqua pura.

Vi sono tuttavia numerosi problemi da risolvere prima di poter assistere ad una commercializzazione su larga scala di queste tecnologie. Oltre alla mancanza di infrastrutture per l'idrogeno (produzione, distribuzione, rifornimento, ecc.) è di grande importanza il problema dello stoccaggio

dell'idrogeno a bordo di un veicolo. L'idrogeno può essere immagazzinato come gas compresso in bombole ad alta pressione, come idrogeno liquido in adatti contenitori criogenici, oppure allo stato solido in idruri metallici o in materiali in grado di assorbirlo in quantità apprezzabile come carbonio macinato o alani.

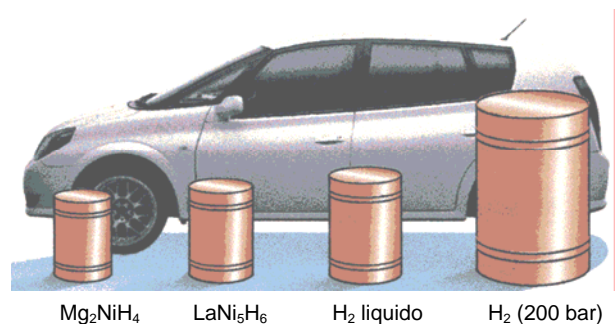


Figura 1. Volume occupato da 4 Kg di idrogeno (che consentono un'autonomia di circa 500 km in un veicolo azionato con celle a combustibile) immagazzinato in modi diversi, con dimensione del serbatoio in scala con quella di un'automobile tipo [1].

Anche se considerato semplice ed economico, l'uso di bombole ad alta pressione presenta seri problemi di sicurezza, di ingombro e di peso. Un serbatoio di idrogeno liquido offre una maggiore capacità di idrogeno per peso e volume, ma comporta problemi di costi per la refrigerazione, di sicurezza, di manipolazione e di perdita per evaporazione. Come illustrato nella Figura 1, l'uso di assorbitori solidi come gli idruri metallici consente densità volumetriche paragonabili o superiori all'idrogeno liquido e non presenta particolari pericoli d'uso. Tuttavia il peso del mezzo assorbitore è molto alto rispetto al peso dell'idrogeno immagazzinato. Inoltre è necessario disporre di materiali facilmente caricabili con l'idrogeno e che lo rilascino in modo controllato e in condizioni di temperatura e pressione accettabili. Sono questi pertanto i problemi ai quali si è recentemente rivolto molto interesse, con la conseguente nascita di collaborazioni fra i maggiori produttori di veicoli ed enti di ricerca e l'avvio di molteplici progetti di ricerca nazionali ed internazionali.

GLI IDRURI METALLICI

E' noto che alcuni metalli e leghe sono in grado di assorbire reversibilmente grandi quantità di idrogeno. La carica può essere eseguita usando gas idrogeno molecolare o idrogeno atomico da un elettrolita. L'idrogeno molecolare viene dissociato alla superficie prima dell'assorbimento; due atomi di idrogeno si ricombinano poi in idrogeno molecolare nel processo di desorbimento. Gli aspetti termodinamici della formazione di idruro da idrogeno gassoso sono descritti dalle curve PCI (pressure-composition isotherm) del tipo di Figura 2a). Ad una data temperatura e partendo da bassa pressione di idrogeno il metallo ospite inizialmente dissolve un po' di idrogeno in soluzione solida (fase α). All'aumentare della pressione la concentrazione di idrogeno nel metallo subisce piccoli incrementi; grazie a questi diventano sempre più importanti le interazioni locali fra gli stessi atomi di idrogeno, fino a che inizia un processo di nucleazione e crescita della fase idruro α' . Quando le due fasi coesistono le isoterme presentano un plateau, la cui lunghezza determina la quantità di idrogeno che può essere immagazzinata reversibilmente con piccole variazioni di pressione. Quando la transizione $\alpha \rightarrow \alpha'$ è giunta a completamente la pressione di idrogeno ritorna a salire bruscamente con la concentrazione. La regione bifasica termina in un punto critico T_c , al di sopra del quale la transizione fra fase α e α' è continua.

La pressione di equilibrio (posizione del plateau) dipende fortemente dalla temperatura ed è collegata alle variazioni di entalpia ΔH e di entropia ΔS dalla relazione di van't Hoff

$$\ln P_{eq} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R},$$

il cui andamento è riportato in Figura 2b). Dalla pendenza del grafico di van't Hoff si possono ricavare sperimentalmente i valori di variazione di entalpia per la formazione dell'idruro. Mentre il termine entalpico dipende dalla stabilità del legame metallo-idrogeno, quello entropico corrisponde essenzialmente al cambiamento da idrogeno molecolare a idrogeno atomico, necessario per il passaggio da fase gassosa a fase solida, ed è simile per tutti gli idruri conosciuti. La temperatura di operazione di un sistema metallo-idruro è fissata dalla pressione di equilibrio termodinamica e dalla cinetica globale di reazione. Allo scopo di rendere interessanti gli idruri metallici come serbatoi di idrogeno, la pressione di lavoro e la temperatura devono cadere rispettivamente nell'intervallo 1-10 bar e 20-100 °C, corrispondenti ad una variazione di entalpia compresa fra 15 e 24 kJ/mol_H. Un ulteriore problema, cui si è già accennato, consiste nel peso del mezzo assorbitore, per cui sono preferibili idruri di metalli leggeri e che contengano una elevata quantità in peso di idrogeno rispetto al peso del metallo ospite. La tabella I presenta alcune caratteristiche dei principali idruri studiati finora [2]. Ne discutiamo ora le proprietà più interessanti.

Tabella I. Alcune caratteristiche degli idruri più studiati per immagazzinare idrogeno: percentuale in peso idrogeno/idruro e temperatura alla quale l'idruro presenta una pressione di equilibrio gas/solido di 1 bar.

Metallo	Idruro	massa (%)	T/1 bar (°C)
LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆	1.37	12
FeTi	FeTiH ₂	1.89	-8
Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3.59	255
Mg	MgH ₂	7.6	279

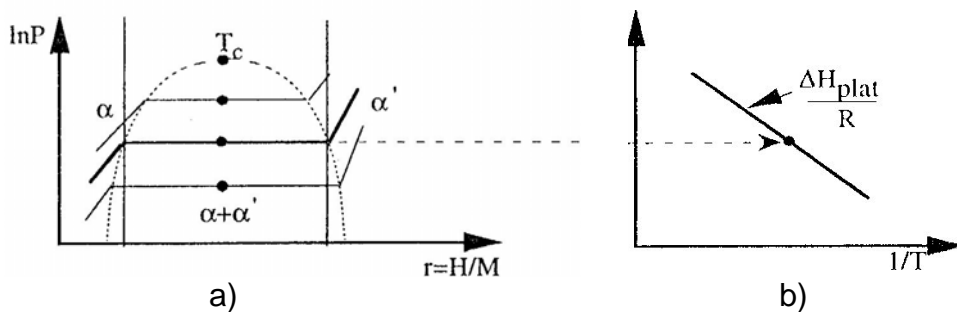


Figura 2. Isotherme pressione-concentrazione (a) e curva di van't Hoff (b) per un idruro generico. La concentrazione di idrogeno è espressa dal rapporto $r=H/M$, dove H ed M sono le quantità di idrogeno e di metallo, rispettivamente.

Le leghe del tipo LaNi_5 assorbono idrogeno velocemente e reversibilmente alla pressione di pochi bar a temperatura ambiente. Esse inoltre sopportano ripetuti cicli di assorbimento/desorbimento senza degradare [3]. Il punto debole sta nella bassa massa percentuale di idrogeno rispetto al metallo ospite, che rende il serbatoio troppo pesante. Si deve dire, a questo riguardo, che alcuni degli obiettivi dello statunitense DOE (Department of Energy) per gli studi da questo sponsorizzati sono una massa percentuale di 6.5 e un rapporto massa di idrogeno/volume dell'idruro di 62 kg/m^3 . Questo materiale, quindi, non è l'ideale per un serbatoio di idrogeno e può essere meglio impiegato come elettrodo nella cella a combustibile [4].

La lega FeTi , studiata fino dagli anni '70 e più economica del composto LaNi_5 , forma i due idruri FeTiH e FeTiH_2 [5]. Essa consente operazioni di assorbimento e desorbimento in condizioni termodinamicamente favorevoli, ma la massa percentuale di idrogeno immagazzinato è anche in questo caso inferiore a quanto si ritiene necessario a fini applicativi.

L'IDRURO DI MAGNESIO, EFFETTO DELLA NANOSTRUTTURA

Un'elevata massa percentuale di idrogeno si può ottenere utilizzando elementi leggeri come il magnesio, che forma l'idruro MgH_2 con una massa percentuale limite di idrogeno pari a 7.6 [1]. L'ostacolo principale all'uso del magnesio è duplice. Innanzitutto, a causa dell'elevata stabilità del legame Mg-H , la pressione di plateau del sistema risulta eccessivamente bassa nell'intervallo di temperature di interesse applicativo (a 100°C risulta pari a 0.36 mbar). Per avere pressioni di esercizio vicino a quella atmosferica occorre portarsi a circa 300°C . Anche a 300°C , tuttavia, le reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione sono estremamente lente in quanto la superficie del metallo, ricoperta nella maggior parte dei casi di ossido nativo, presenta una barriera alla dissociazione della molecola H_2 , passo necessario alla successiva penetrazione dell'idrogeno atomico in fase solida. Allo scopo di eliminare lo strato di ossido nativo, occorre trattare il metallo ad alta temperatura (300°C) in presenza di idrogeno eseguendo numerosi cicli di idrogenazione/deidrogenazione. Questo processo di attivazione può durare alcune ore come pure una settimana. Quando è la cinetica di formazione, piuttosto che le condizioni di equilibrio termodinamico, a limitare la formazione e la decomposizione dell'idruro, si può ricorrere a diversi tipi di pretrattamento del materiale. Fra questi è stata ampiamente utilizzata per vari materiali la macinazione in mulini ad alta energia (ball milling). Il ball milling ha l'effetto di ridurre a qualche nanometro la dimensione dei grani cristallini, aumentando considerevolmente la superficie metallica che viene esposta al gas, come pure l'estensione dei bordi grano e la concentrazione dei difetti reticolari, favorendo la diffusione dell'idrogeno. Sono state ottenute, macinando magnesio metallico o il suo idruro con o senza l'aggiunta di catalizzatori come il Pd, buone cinetiche di assorbimento/desorbimento a temperature sui 150°C senza influire significativamente sulla termodinamica [6,7]. La Figura 3 [6] illustra questi risultati.

L'idrogenazione del Mg è stata studiata anche quando è in lega con altri metalli e in particolare con il Ni, con cui

forma abbastanza facilmente l'idruro Mg_2NiH_4 (massa percentuale di idrogeno 3.6) probabilmente per l'azione catalitica del Ni nella dissociazione dell'idrogeno molecolare. Il processo richiede comunque una temperatura di 255°C perché il plateau si stabilisca a 1 bar [8].

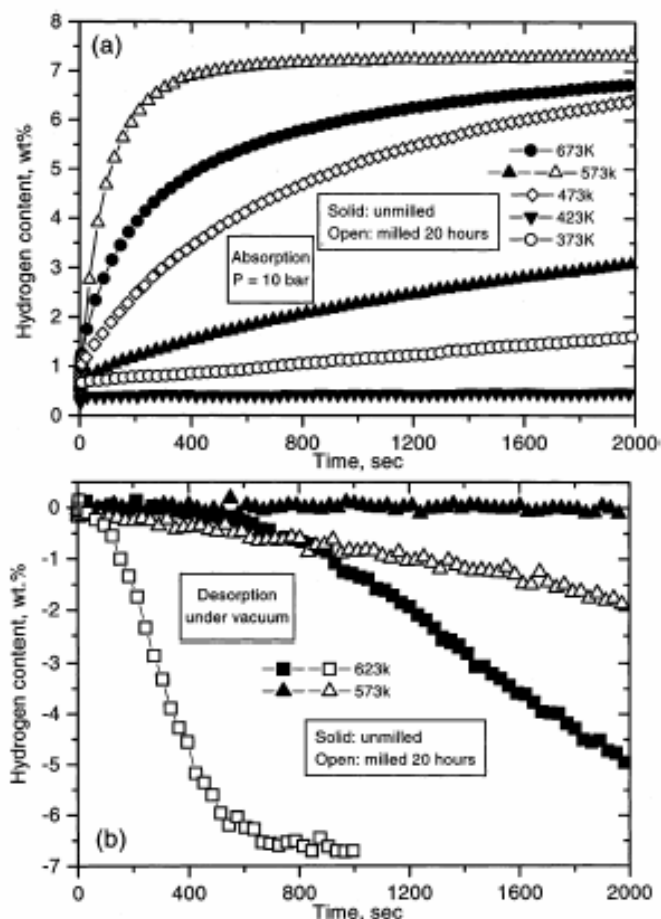


Figura 3. Cinetica di assorbimento (a) e desorbimento (b) per MgH_2 non macinato (simboli pieni) e macinato per 20 h (simboli vuoti) a varie temperature [6].

Generalmente la macinazione ad alta energia viene effettuata in atmosfera inerte e l'idrogenazione si ottiene in un passo successivo. E' stata sperimentata su vari sistemi anche la macinazione reattiva, cioè effettuata in atmosfera di idrogeno con una pressione di alcuni bar [9-12]. Recentemente è stato riferito su un drastico miglioramento del processo se eseguito a 290°C e con l'aggiunta di grafite per facilitare la prima idrogenazione [13]. Si ottiene così una sensibile riduzione nel tempo di macinazione reattiva, rendendo il processo industrialmente interessante.

Termodinamicamente, la reazione di desorbimento $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ può essere caratterizzata dall'entalpia e dall'entropia di reazione ($\Delta H = -74.7 \text{ kJ/mol}_H$, $\Delta S = 133.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}_H$, rispettivamente). Abbiamo già accennato all'elevata stabilità dell'idruro di magnesio. Inoltre, anche portando la temperatura a 300°C , la velocità con cui esso rilascia idrogeno risulta essere eccessivamente bassa e non interessante per le applicazioni pratiche. Abbiamo anche già accennato al vantaggio della macinazione, eventualmente

con l'aggiunta di catalizzatori. E' stato dimostrato in particolare [14] che l'uso di idruro di magnesio nanostrutturato prodotto tramite macinazione ad alta energia risulta conveniente rispetto al materiale massivo: la presenza di grani di dimensione sub-micrometrica riduce il cammino diffusivo dell'idrogeno in fase solida e l'elevata densità di difetti e di bordi grano fornisce cammini preferenziali per la fuoriuscita del gas, nonché siti di nucleazione di Mg metallico. Inoltre, la macinazione della miscela idruro-metallo permette di ottenere un materiale nanostrutturato in cui le particelle di catalizzatore risultano disperse sulla superficie del MgH₂, condizione necessaria affinché il processo di ricombinazione superficiale di due atomi di idrogeno che escono dalla fase solida possa avvenire.

NOSTRI STUDI RECENTI, EFFETTO DI ADDITIVI CATALIZZATORI

Riportiamo ora alcuni risultati ottenuti nel nostro laboratorio sui cambiamenti microstrutturali dell'idruro di magnesio a seguito del trattamento di macinazione e sull'effetto dell'aggiunta di niobio e di grafite sui meccanismi e sulle temperature di desorbimento dell'idrogeno.

Molto recentemente Barkhordarian et al. [15] hanno mostrato che Nb₂O₅ è il più efficace catalizzatore fra quelli studiati finora per migliorare le cinetiche di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno da parte dell'idruro MgH₂. Allora, MgH₂ con l'aggiunta di Nb₂O₅ diventa un interessante materiale per lo stoccaggio di idrogeno a temperature dell'ordine di 230-250 °C. Partendo da questo punto noi abbiamo studiato la modifica delle proprietà dello stoccaggio di idrogeno di una miscela di MgH₂ macinato con Nb₂O₅, con o senza l'aggiunta di piccole quantità di grafite, che è un altro additivo riscontrato utile a questo scopo [13,16]. I campioni sono stati preparati utilizzando un mulino ad alta energia SPEX8000 in atmosfera di argon. La loro microstruttura è stata analizzata con diffrazione di raggi X e le proprietà di assorbimento e desorbimento di idrogeno sono state studiate con una apparecchiatura volumetrica di Sievert (AMC Gas Reaction Controller) a 280°C. Isotherme PCI sono state ottenute nell'intervallo di temperatura 205-337 °C.

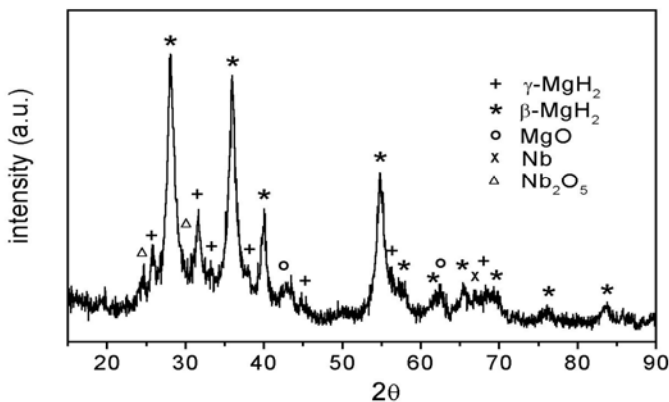


Figura 4. Figura di diffrazione di raggi X di un campione di MgH₂ macinato con Nb₂O₅ e grafite, dopo cicli di desorbimento/assorbimento di idrogeno.

La Fig. 4 mostra il diffrattogramma di un tipico campione di MgH₂ macinato con l'aggiunta di 0.5 mol % di Nb₂O₅ e dell'1 % in peso di grafite e dopo cicli di desorbimento/assorbimento di idrogeno. Si può osservare che la fase predominante è β-MgH₂. Le altre fasi rilevate sono γ-MgH₂ e Nb₂O₅. Nei campioni sono presenti anche piccole quantità di MgO e di Nb metallico. La formazione di MgO, anche se indesiderata perché riduce la capacità di immagazzinamento dell'idrogeno, avviene durante la macinazione ed è inevitabile per l'elevata affinità del Mg con l'ossigeno.

La Fig. 5 presenta le misure di assorbimento (a) e di desorbimento (b) di idrogeno a 280 °C per campioni con e senza grafite. Si nota che l'aggiunta di grafite è efficace nel migliorare sia la cinetica che la quantità di idrogeno assorbito, data la sua attitudine a contrastare la formazione dell'ossido di Mg.

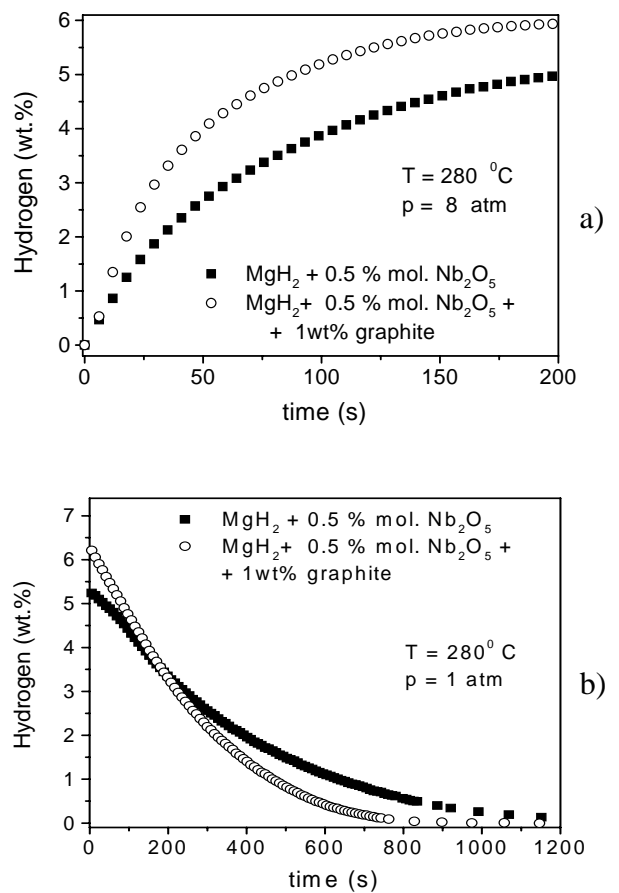


Figura 5. Cinetiche di assorbimento (a) e desorbimento(b) di idrogeno da parte dei campioni studiati.

Le misure PCI in modalità assorbimento indicano che la pressione di plateau nel range di temperatura 205-337 °C varia tra 0.15 e 6.15 atm. Abbiamo anche eseguito misure PCI in modalità desorbimento nel range 236-337 °C con una corrispondente pressione di plateau tra 0.24 e 4.82 atm. Come esempio, è riportato in Fig. 6 un ciclo di assorbimento/desorbimento eseguito a 278 °C. La pressione di plateau

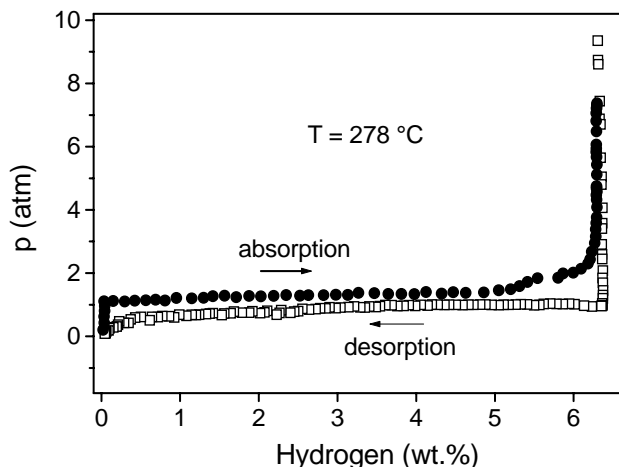


Figura 6. Isotherme pressione-composizione (misure PCI) eseguite a 278 °C su un campione di MgH_2 macinato con Nb_2O_5 e grafite.

per l'assorbimento è 1.31 atm, più alta di quella ottenuta nella mosalità desorbimento, 0.94 atm.

CONCLUSIONI

Uno dei problemi principali da risolvere per lo sviluppo di un'economia basata sull'idrogeno è quello dello stoccaggio, che non può effettuarsi in forma adeguata se non allo stato solido, cioè imbevuto in adatti materiali che lo rilascino in modo controllato ed efficiente.

Nessuno dei materiali finora studiati possiede tutte le caratteristiche necessarie alla funzione desiderata e d'accordo con i target proposti dal DOE. Di conseguenza molta ricerca di base e applicata è ancora necessaria e impegna attualmente molti laboratori nel mondo.

Abbiamo brevemente illustrato in questa comunicazione le problematiche connesse allo stoccaggio dell'idrogeno e alcuni risultati ottenuti recentemente nel laboratorio di Padova relativamente a materiali a base Mg. E' stato messo in evidenza che la macinazione ad alta energia di miscele di MgH_2 con Nb_2O_5 e grafite migliora la cinetica di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno rispetto al materiale base. Si è visto, inoltre, che l'aggiunta di grafite aumenta la massima concentrazione di idrogeno inibendo la formazione dello strato di ossido di Mg superficiale. Questo materiale è quindi un buon candidato ad essere utilizzato per la realizzazione di prototipi di serbatoi di idrogeno allo stato solido.

BIBLIOGRAFIA

1. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **414** (2001) 353.
2. G. Sandrock, G. Thomas, IEA/DOC/SNL on-line hydride databases, *Appl. Phys.* **A72** (2001) 153.
3. R.C. Bowman, C.H. Luo, C.C. Ahn, C.K. Witham, B. Fultz, *J. Alloys Comp.* **217** (1995) 185.
4. T. Sakai, M. Natsuoka, C. Iwakura, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* **21** (1995) 135.
5. J.J. Reilly, R.H. Wiswall, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 218.
6. R. Schulz, J. Huot, G. Liang, S. Boily, G. Lalande, M.C. Denis, J.P. Dodelet, *Mater. Sci. Eng.* **A267** (1999) 240.
7. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Stroem-Olsen, *Appl. Phys.* **A72** (2001) 157.
8. R.C. Bowman, B. Fultz, *MRS Bull.* **27** (2002) 688.
9. F.C. Gennari, F.J. Castro, G. Urretavizcaya, *J. Alloys Comp.* **321** (2001) 46.
10. P. Tessier, E. Akiba, *J. Alloys Comp.* **302** (2000) 215.
11. J.-L. Bobet, E. Akiba, B. Darriet, *Int. J. Hydr. Energy* **26** (2001).
12. J.-L. Bobet, B. Chevalier, B. Darriet, *J. Alloys Comp.* **330-332** (2002) 738.
13. J. Huot, M.-L. Tremblay, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* **356-357** (2003) 603.
14. G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* **292** (1999) 247.
15. G. Barkhordarian, T. Klassen and R. Bormann, *J. Alloys Comp.* **364** (2004) 242.
16. S. Dal Toé, S. Lo Russo, A. Maddalena, G. Principi, A. Saber, S. Sartori, T. Spataru, 2004, *Mater. Sci. Eng. B* **108** (2004) 24.