



IDRURI PER LA GESTIONE DELL'IDROGENO

La gestione dell'idrogeno mediante idruri viene visto come un metodo adatto per applicazioni future. In questo lavoro, sono discusse le metodologie di gestione dell'idrogeno mediante gli idruri, evidenziando le possibili strategie per lo sviluppo di nuovi materiali, per possibili applicazioni in specifici casi studio.

Le energie rinnovabili sono pensate per la produzione distribuita di energia, ma le loro fluttuazioni nel tempo richiedono l'uso di opportuni sistemi di accumulo. Una delle possibili opzioni per l'accumulo di energia è la produzione di idrogeno verde per via elettrolitica dall'acqua. I recenti investimenti europei e italiani prevedono, infatti, di sostenere l'idrogeno come vettore nella transizione energetica. L'idrogeno verde prodotto dall'elettrolisi dell'acqua può essere usato per veicoli elettrici a celle a combustibile o per alimentare celle a combustibile stazionarie per la produzione di elettricità su richiesta, al fine di soddisfare le esigenze degli utenti finali (industrie, *prosumer* o comunità energetiche). Le tecnologie che sfruttano l'uso dell'idrogeno richiedono però un'adeguata gestione di questo gas, ovvero la purificazione, il trasporto, la compressione e lo stoccaggio. L'idrogeno viene immagazzinato convenzionalmente in bombole di gas ad alta pressione o, come fase liquida, in serbatoi aperti. Questi metodi presentano però diversi problemi, sia di tipo economico che di sicurezza. Allo scopo di rendere competitiva la gestione dell'idrogeno si richiedono, pertanto, sistemi e tecnologie a basso costo e ad alta efficienza, in grado di gestire il gas per gli scopi di cui sopra a basse temperature (T) e pressioni (p). Le funzioni di gestione dell'idrogeno sopracitate possono essere realizzate mediante idruri metallici (MH), sfruttando la loro particolare capacità di assorbire il gas in modo selettivo e reversibile in condizioni adeguate e favorevoli [1] (basse p e T). La separazione e la purificazione di idrogeno si basa sull'assorbimento selettivo da parte degli MH [2],

che sono in grado di separare l'idrogeno da contaminanti, acqua, umidità, provenienti da uno stream gassoso. Questo sistema garantisce affidabilità e buoni livelli di efficacia di purificazione. Tuttavia, per poter garantire una buona vita utile del sistema di purificazione, è necessario individuare un'adeguata procedura di riciclo dei MH. I vantaggi di sistemi di purificazione a MH sono la semplicità del dispositivo, il basso consumo energetico, il funzionamento in condizioni di sicurezza (basse pressioni e temperature, oltretutto evitare la possibilità di formazione di miscele infiammabili/esplosive) e l'alto rapporto di recupero di idrogeno. I vantaggi nell'uso di MH per la compressione idrogeno rispetto ai compressori meccanici (alimentati da energia elettrica) includono l'assenza di contaminazioni (e.g. olio), un ingombro ridotto, nessuna parte mobile, costi di manutenzione e rumorosità ridotti e, anche utilizzando il calore da fonti esterne (e.g. solare a concentrazione, calore di scarto, etc.) per la gestione termica dei MH, un consumo di energia molto basso [3]. I vantaggi dell'accumulo di idrogeno in MH rispetto al gas compresso sono la sicurezza intrinseca, una maggiore densità volumetrica (pari a 110 vs 30 kg H₂/m³) e una maggiore efficienza energetica (circa l'85% o più con il recupero di calore e lo sfruttamento di fonti termiche gratuite) [4]. Da ultimo, il calore può essere immagazzinato in modo reversibile in MH, che hanno il potenziale per raggiungere obiettivi legati al costo (inferiore a 15 €/kWh_{th}), all'efficienza energetica (superiore al 95%), alla temperatura di esercizio (inferiore a 200 °C) e alla densità di energia volumetrica (superiore a 80 kWh_{th}/m³) [5].



Tra i molti MH studiati, quelli particolarmente interessanti per la gestione dell'idrogeno sono i composti intermetallici con composizioni A₂B, AB, AB₂ e AB₅, dove A è un elemento che forma MH stabili, ad esempio metalli di transizione del lato sinistro della tavola periodica o terre rare, e B è un elemento che forma MH instabili. I parametri chiave per le applicazioni sono le variazioni di entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) per la formazione/decomposizione di MH, che possono essere modificate mediante variazioni della composizione. Di conseguenza, anche la p e T di equilibrio possono essere variate, poiché dipendono da ΔH e ΔS attraverso la relazione di van 't Hoff:

$$p = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)$$

dove R rappresenta la costante dei gas. Oltre alla termodinamica, la cinetica di assorbimento è cruciale per la gestione dell'idrogeno con MH, perché determina la velocità di reazione nelle applicazioni pratiche. Le velocità di assorbimento e desorbimento di idrogeno sono fortemente influenzate dalla microstruttura degli MH, che può essere modificata tramite opportuni processi di sintesi e mediante trattamenti termo-meccanici. Ad esempio, i materiali a grana fine mostrano una cinetica di assorbimento molto rapida, grazie alla maggiore diffusione dell'idrogeno lungo i bordi di grano, che possono anche fungere da siti di nucleazione eterogenea durante le trasformazioni solido-solido. Un'altra caratteristica microstrutturale rilevante è la presenza di fasi secondarie disperse, che pos-

sono promuovere la dissociazione o la ricombinazione di idrogeno, favorendo così la diffusione di volume e limitando i problemi di attivazione.

Nella gestione dell'idrogeno con MH, sono coinvolte reazioni di assorbimento e desorbimento, come riassunto in Fig. 1, che mostra schematicamente le curve p-T per due diversi sistemi M-MH, evidenziando l'isteresi tra assorbimento (A) e desorbimento (D). La gestione dell'idrogeno mediante idruri si basa su transizioni da una temperatura bassa (T_{MIN}) ad una alta (T_{MAX}), che vengono eseguite a pressioni diverse, ovvero quelle relative alla produzione di idrogeno in un elettrolizzatore (P_{EL}), l'utilizzo nella cella a combustibile (P_{FC}) e lo stoccaggio in un serbatoio di gas compresso (P_{ST}). Le fasi coinvolte in un compressore MH a due stadi sono descritte nella Fig. 1. Dopo l'assorbimento di idrogeno nel primo MH a P_{EL} e T_{MIN} (1), il contenitore viene riscaldato fino a T_{MAX} (2), portando ad un aumento della pressione. Quindi l'idrogeno viene trasferito al secondo MH a T_{MIN} (3), che viene infine riscaldato fino a T_{MAX} (4), raggiungendo P_{ST} ad alta pressione.

Per raggiungere questi obiettivi, la gestione dell'idrogeno deve essere realizzata in condizioni più prossime possibili alla T ambiente. Nell'intervallo di p richiesto dalle applicazioni pratiche, la reazione di assorbimento e desorbimento di idrogeno deve essere guidata da valori adeguati di ΔH (che definisce il calore coinvolto nella reazione) e ΔS e deve poter garantire una cinetica veloce. Inoltre, devono essere evitate possibili reazioni collaterali con contaminanti (per esempio umidità), che possono ridurre la reversibilità dell'assorbimento di idrogeno negli MH. Infine, per poter inoltre stoccare energia tramite sistemi "power-to-hydrogen", una soluzione di accumulo di idrogeno con MH deve poter garantire alta efficienza energetica e basso costo, con una gestione dell'idrogeno sicura e allo stesso tempo efficace dal punto di vista della gestione termica del sistema, che, ad esempio, preveda lo sfruttamento di fonti termiche gratuite, quali rinnovabili termiche o calore di scarto.

Uno schema riassuntivo di sistemi di gestione di idrogeno mediante MH è descritto nella Fig. 2, dove le linee blu e rosse rappresentano, rispettivamente, i flussi di idrogeno e di calore. L'idrogeno verde può essere prodotto da vari processi, nessu-

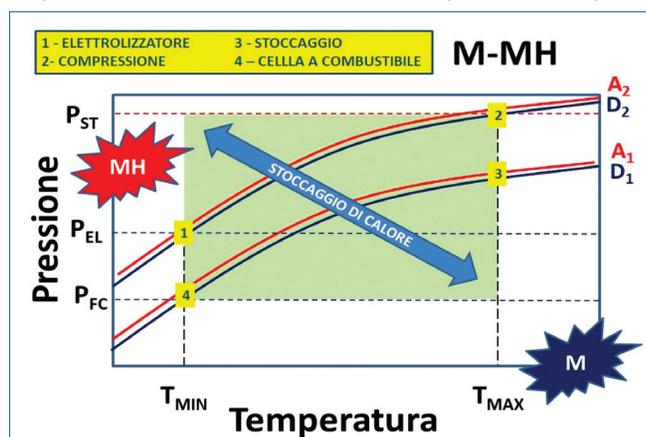


Fig. 1 - Curve p-T per due diversi sistemi M-MH, evidenziando l'isteresi tra assorbimento (A) e desorbimento (D)

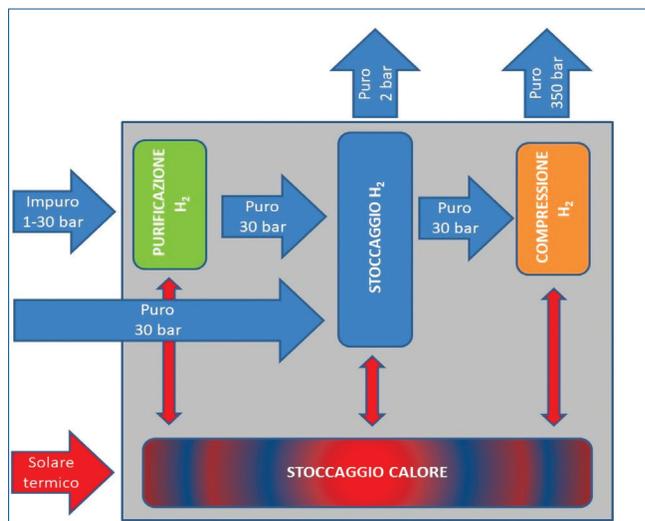


Fig. 2 - Schema riassuntivo di sistemi di gestione di idrogeno mediante MH. Le linee blu e rosse rappresentano, rispettivamente, i flussi di idrogeno e di calore

no dei quali garantisce un'elevata purezza del gas prodotto. Esso, infatti, può provenire da elettrolisi (generalmente fornito tra 10 e 30 bar e già a buoni livelli di purezza) o da altri processi di produzione di idrogeno verde (a basse pressioni e con maggior presenza di contaminanti), ad esempio se proveniente da reforming di syngas ottenuto per gassificazione di biomasse o da processi di co-elettrolisi. Da ultimo, la possibile produzione di idrogeno da sistemi fotoelettrochimici, può coinvolgere la produzione di idrogeno impuro a pressioni relativamente basse. Una volta purificato, l'idrogeno può essere compresso oppure semplicemente immagazzinato. Se necessario, un sistema a base di MH può anche essere utilizzato per l'immagazzinamento del calore.

Osservando la letteratura ed esperienze sperimentali di sistemi integrati per la gestione dell'idrogeno basati su MH, è possibile identificare alcune esperienze in cui i MH sono stati protagonisti in diversi casi studio [4]. Lo svantaggio principale nell'utilizzo di MH che operano vicino a T e p ambiente per la gestione dell'idrogeno è che, essendo costituiti da metalli di transizione, la loro capacità gravimetrica risulta limitata (ad esempio 1,3% in peso di H per LaNi_5). Raggiungere una capacità di H_2 vicino al 2,0% in peso in condizioni prossime a quelle ambientali (circa 1 bar e T ambiente) è importante anche per le applicazioni stazionarie, perché si può ridurre il costo di MH per kg di idrogeno gestito.

Altre problematiche aperte per la gestione dell'idrogeno mediante MH sono:

- i) aumentare la p ottenibile in compressione;
- ii) facilitare il processo di attivazione delle polveri metalliche;
- iii) prolungare la vita del processo, aumentando il numero di cicli di carica/scarica;
- iv) migliorare le proprietà di trasferimento del calore per la gestione della carica/scarica delle polveri;
- v) ridurre i costi;
- vi) ottimizzare il design dei reattori e individuare soluzioni innovative per la gestione del calore;
- vii) definire un'ottimizzazione della integrazione dei diversi componenti [1].

Da ultimo, per la gestione di idrogeno mediante MH, occorre considerare gli aspetti legati all'impatto ambientale di tali tecnologie [6], all'individuazione di opportuni modelli economici di implementazione su scala industriale, alla definizione di opportune normative, e, infine, alla verifica di una completa accettazione sociale.

La strategia per lo sviluppo di sistemi di gestione dell'idrogeno mediante gli idruri si basa sui seguenti passaggi e attività di ricerca: composizione (sviluppo di nuove leghe, sia su scala di laboratorio che su scala industriale), struttura (studio dell'effetto della struttura cristallina sulla stabilità e sulla mobilità dell'idrogeno nelle fasi metalliche ed idruro), microstruttura (sviluppo di microstrutture fini, con elevate densità di bordi di grano per il miglioramento delle proprietà cinetiche), proprietà (determinazione delle proprietà termodinamiche e cinetiche, della resistenza alle contaminazioni, della ciclabilità). Allo studio dei materiali, occorre poi far seguire l'individuazione di casi studio applicativi, con la definizione di dimensionamento, design e modellazione dei sistemi, anche mediante analisi con approccio tecnico-economico di scenari di replicabilità. A questo poi, segue lo sviluppo di prototipi e il loro test, per studiare potenziali applicazioni. Da ultimo, occorre procedere con un'analisi dell'impatto ambientale (LCA dei materiali e sistemi proposti con particolare attenzione alla riciclabilità e al fine vita), una analisi tecnico-economica (potenziale di replicabilità e costi di manifattura) e con un'attenzione agli aspetti normativi (analisi del rischio, aspetti di sicurezza, certificazione dei materiali e sistemi proposti).



Finanziato del programma H2020, il **progetto HyCARE**, coordinato dall'Università di Torino, ha reso possibile lo sviluppo di un serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno su larga scala tramite l'uso di idruri. Con il suo concetto innovativo, il serbatoio collega un accumulo di idrogeno e di calore per applicazioni stazionarie. Pertanto, migliora l'efficienza energetica del processo e riduce l'impatto ambientale dell'intero sistema. 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 installato presso il sito di ENGIE Lab CRIGEN. **Methydor**, una start-up innovativa italiana costituitasi recentemente, nasce dall'esigenza di arricchire la filiera italiana dell'idrogeno, rendendo disponibili sul mercato sistemi per lo stoccaggio di idrogeno basati sugli idruri, caratterizzati da sicurezza (bassa pressione), efficienza (possibilità di avere portate di idrogeno elevate) e facilità di integrazione con elettrolizzatori e celle a combustibile (sistemi integrati, con utilizzo del calore).

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Hirscher *et al.*, *J. All. Compd.*, 2020, **827**, 153548, DOI: [10.1016/j.jallcom.2019.153548](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548).
- [2] X. Chen *et al.*, *Appl. Mech. Mat.*, 2013, **448-453**, 3027, DOI: [10.4028/www.scientific.net/amm.448-453.3027](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.448-453.3027).
- [3] M.V. Lototskyy *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2014, **39**, 5818, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.01.158](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.158).
- [4] J. Bellosta von Colbe *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2019, **44**, 7780, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.01.104](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104).
- [5] M. Paskevicius *et al.*, *Energy*, 2015, **88**, 469, DOI: [10.1016/j.energy.2015.05.068](https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.068).
- [6] M. Costamagna *et al.*, *Int. J. Hyd. Ener.*, 2022, **47**, 10122, DOI: [10.1016/j.ijhydene.2022.01.098](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.098).

Hydrides for Hydrogen Handling

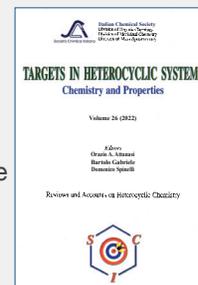
Hydrogen handling in hydrides is seen as a suitable method for future applications. In this work, hydrogen handling methodologies using hydrides are discussed, highlighting possible strategies for the development of new materials for potential applications in specific case studies.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 26

È disponibile il 26° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_26_2022



Sono disponibili anche i volumi 1-25 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it