

School of Industrial and Information Engineering
Course 096125 (095857)
Introduction to Green and Sustainable Chemistry



POLITECNICO DI MILANO



Idrogeno come Vettore Energetico.

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/education/course-topics/>



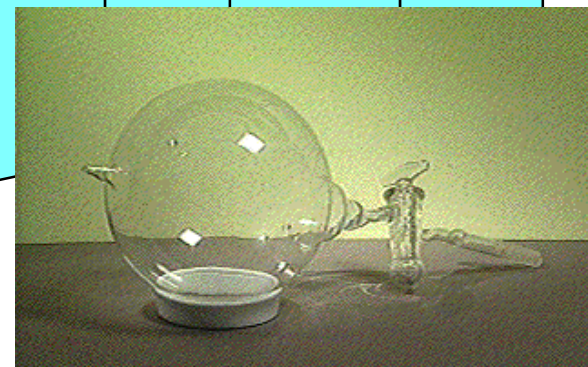
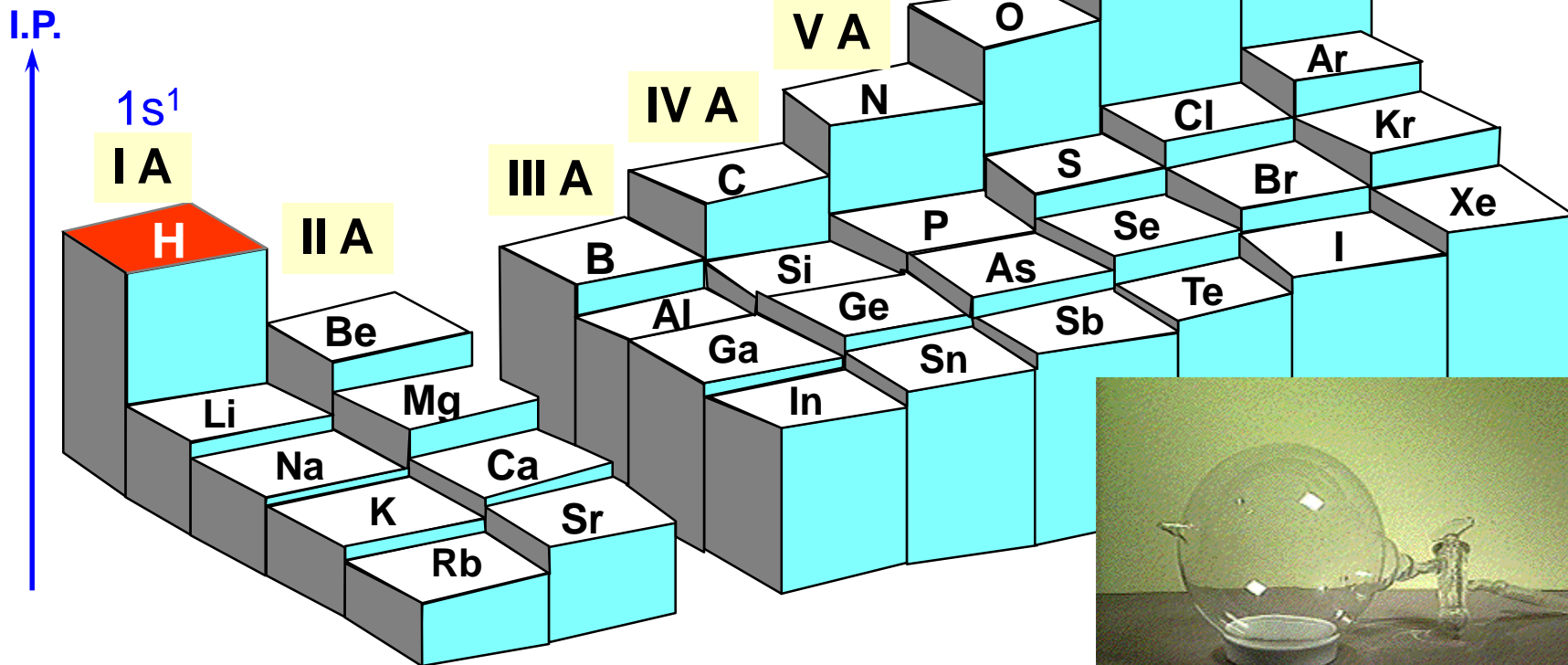
L'Elemento Idrogeno.

Abbondanza nell'universo : 88.6% (atomi)

Abbondanza sulla terra : 15.4% (atomi) 0.9% (w/w)

Identificazione : H. Cavendish (1766)

Nome : A.L. Lavoisier (generatore H₂O)





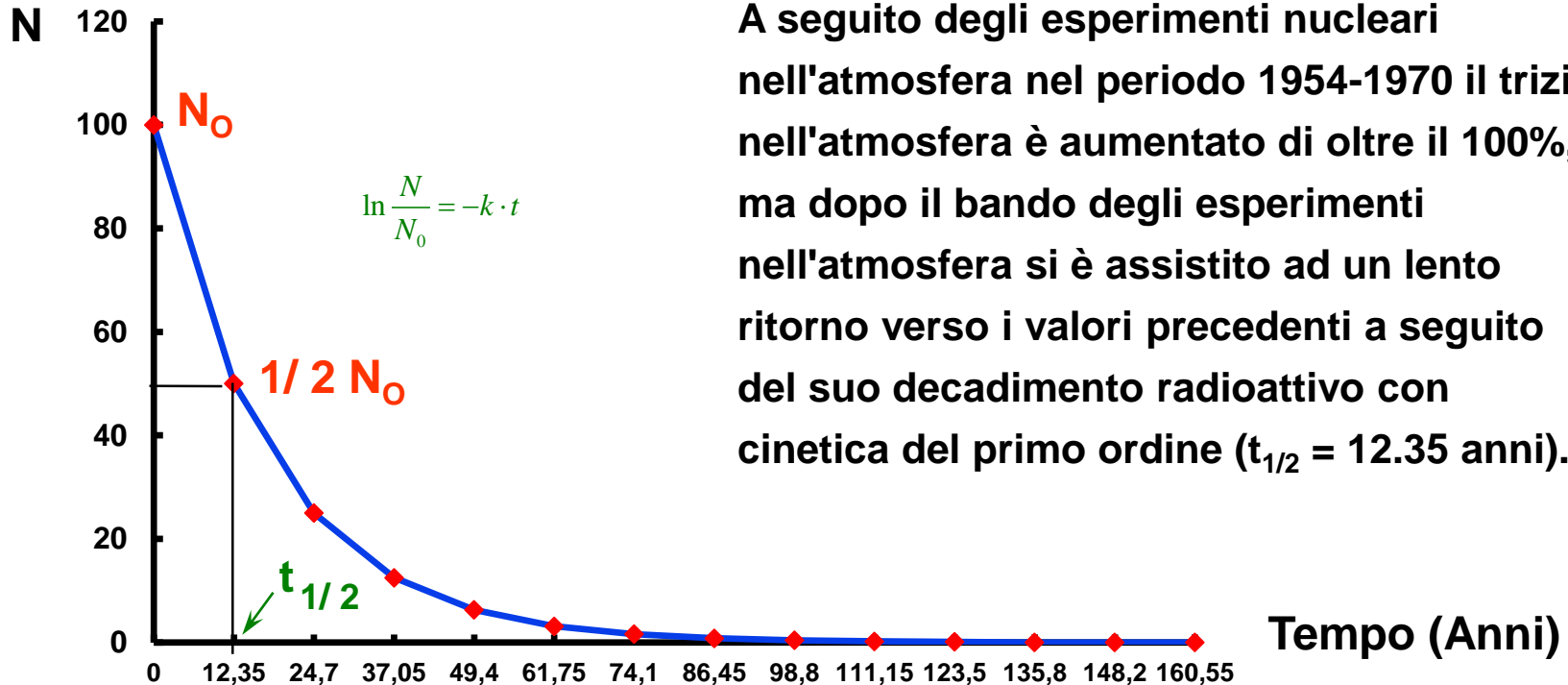
Proprietà Atomiche dell'Idrogeno, del Deuterio e del Trizio.

Proprietà	H	D	T
Abbondanza isotopica (%)	99.98	0.0156	10^{-18}
Massa atomica relativa /u.m.a.	1.007825	2.014102	3.016049
Numero quantico di spin nucleare	1/2	1	1/2
Momento magnetico n./(magnetoni) ^a	2.79270	0.85738	2.9788
Frequenza NMR (a 2.35 tesla)/MHz	100.56	15.360	104.68
Sensibilità rel. NMR (a campo cost.)	1.000	0.00964	1.21
Momento di quadrupolo n./(10^{-28} m ²)	0	2.766×10^{-3}	0
Stabilità radioattiva	Stabile	Stabile	β^- $t_{1/2}$ 12.35 a

^a) Magnetone nucleare $\mu_N = eh/2m_p = 5.0508 \times 10^{-27}$ J T⁻¹. ^b) $E_{massima} = 18.6$ keV; $E_{media} = 5.7$ keV.



Legge Cinetica di Decadimento Esponenziale del Trizio.



$$\ln \frac{N}{N_0} = -k \cdot t \quad t_{1/2} = \text{tempo di semi trasformazione o di dimezzamento.}$$



Proprietà Fisiche delle Molecole di H₂, D₂ e T₂.

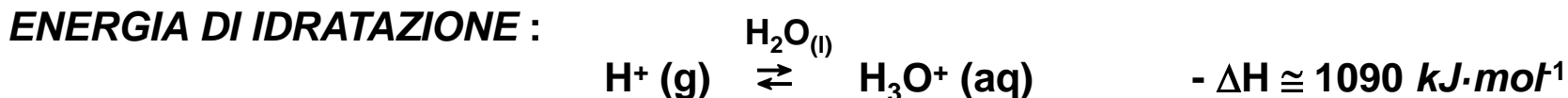
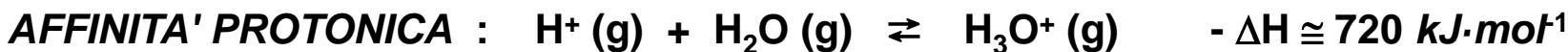
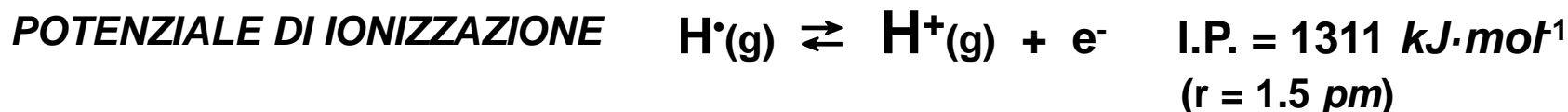
Proprietà ^(a)	Idrogeno	Deuterio	Trizio
P.f. /K	13.957	18.73	20.62
P.e. /K	20.39	23.67	25.04
Calore di fusione /kJ·mol ⁻¹	0.117	0.197	0.250
Calore di vaporizzazione /kJ·mol ⁻¹	0.904	1.226	1.393
Temperatura critica /K	33.19	38.35	40.6 (calc.)
Pressione critica /atm	12.98	16.43	18.1 (calc.)
Calore di dissociazione /kJ·mol ⁻¹ (a 298 K)	435.88	443.35	446.9
Energia di punto zero /kJ mol ⁻¹	25.9	18.5	15.1
Distanza internucleare /pm	74.14	74.14	(74.14)

^(a) Dati riferiti ad H₂ di composizione isotopica naturale. Tutti i dati si riferiscono a miscele di forme *orto* e *para* in equilibrio a R.T..

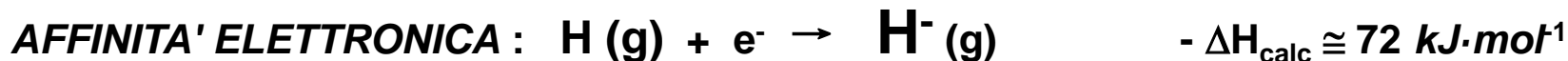


Forme Ionizzate dell'Idrogeno.

IONE IDROGENO (PROTONE) e IONE OSSONIO



IONE IDRURO



Lo ione idruro esiste solo combinato con cationi molto elettropositivi, NaH, CaH₂, LiAlH₄.
Si tratta di composti salini fortemente riducenti: $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$

IONE IDROGENO MOLECOLARE





Forme Combinate di Idrogeno sulla Terra.

- L'idrogeno elementare è molto raro nell'atmosfera terrestre (1 *ppm* in volume) a causa della sua leggerezza che gli consente di sfuggire alla gravità terrestre a differenza degli altri gas. Nonostante ciò, l'idrogeno è il terzo elemento più abbondante sulla superficie e nella crosta terrestre sotto forma di composti chimici:
 - **acqua (H₂O)**
 - **materia organica**: un'ampia varietà di molecole in cui l'elemento si combina con il carbonio (legami C-H) in organismi viventi (grassi, zuccheri, proteine, ecc.) o in organismi morti (petrolio, gas naturale, CH₄).



L'Idrogeno non è una Fonte di Energia - Deve essere prodotto!

- Se ne producono circa 58 Mton all'anno (650 miliardi di Nm³/anno)
- Non è uno dei primi 50 prodotti chimici di punta per tonnellaggio industriale (l'acido solforico è il primo, a 295 milioni di tonnellate prodotte nel mondo nel 2013)
- Se si fa però il confronto in moli, questi dati corrispondono a 175 miliardi di moli di H₂ contro 514 miliardi di moli di H₂SO₄

$$\text{moli} = \frac{\text{Massa in grammi}}{\text{Peso molecolare}}$$

$$\text{PM}_{\text{H}_2} = 2.02 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{PM}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98.08 \text{ u.m.a.}$$

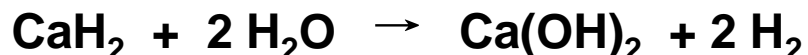
- La densità energetica per unità di *volume* sia per l'idrogeno liquido che per l'idrogeno compresso a pressioni praticabili è significativamente inferiore a quella delle fonti tradizionali di combustibile, benché la densità energetica per unità di massa del combustibile sia superiore.



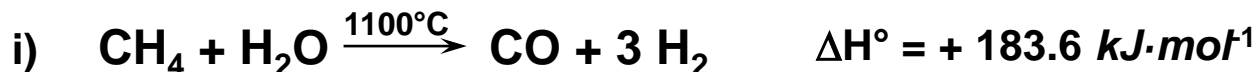
Preparazione, Produzione, Purificazione.

⇒ **Laboratorio** : Metallo (M) + Acido (HX) \rightarrow $M^{n+} + n X^{-} + H_2$ $E^{\circ} < 0-0.4 V$

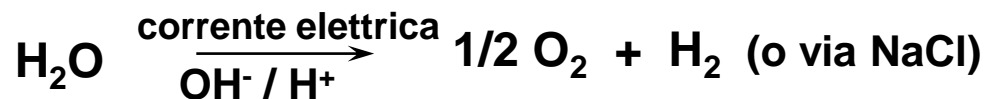
Metallo (M) + Idrossido (XOH) \rightarrow $M(OH)_n^{-} + X^{+} + H_2$ [M = Al]



⇒ **Produzione industriale** (“steam cracking” del petrolio 400°C):



oppure **Elettrolisi dell'acqua** ove occorra purezza elevata (> 99.95%)

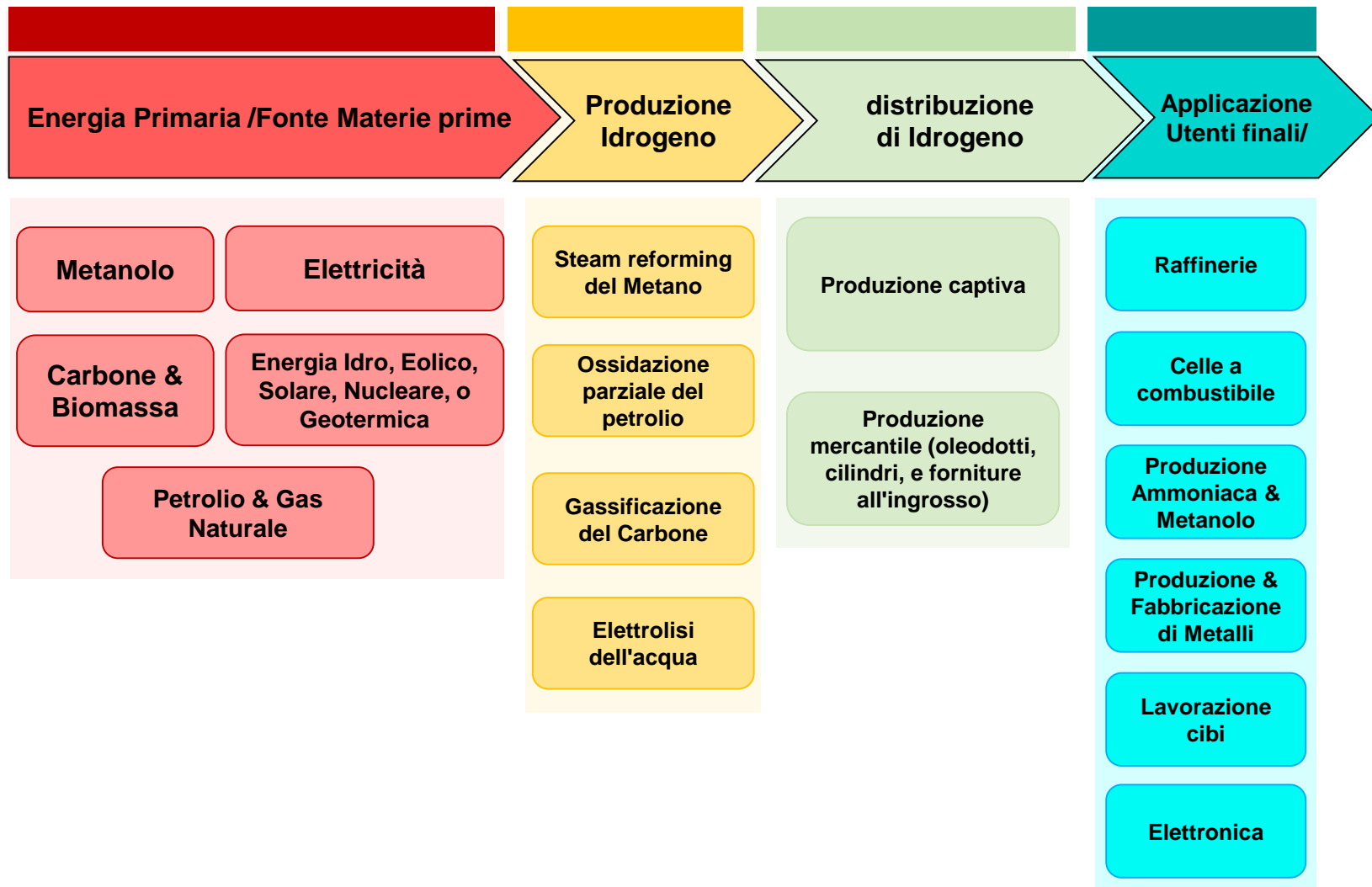


⇒ **Purificazioni** : Assorbimento su setacci molecolari
Diffusione in membrane metalliche (Pd)



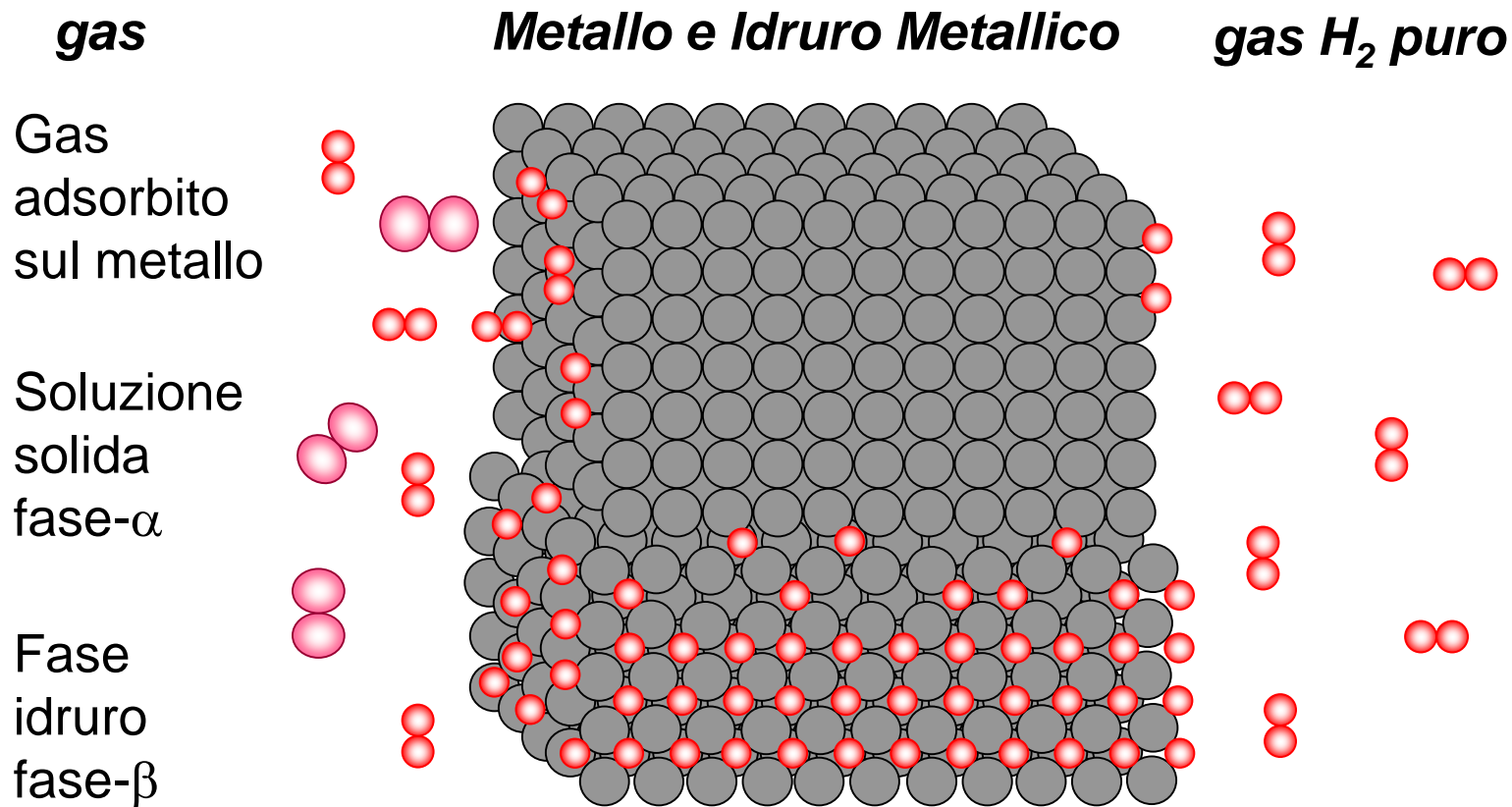


Ecosistema per la Generazione dell'Idrogeno.



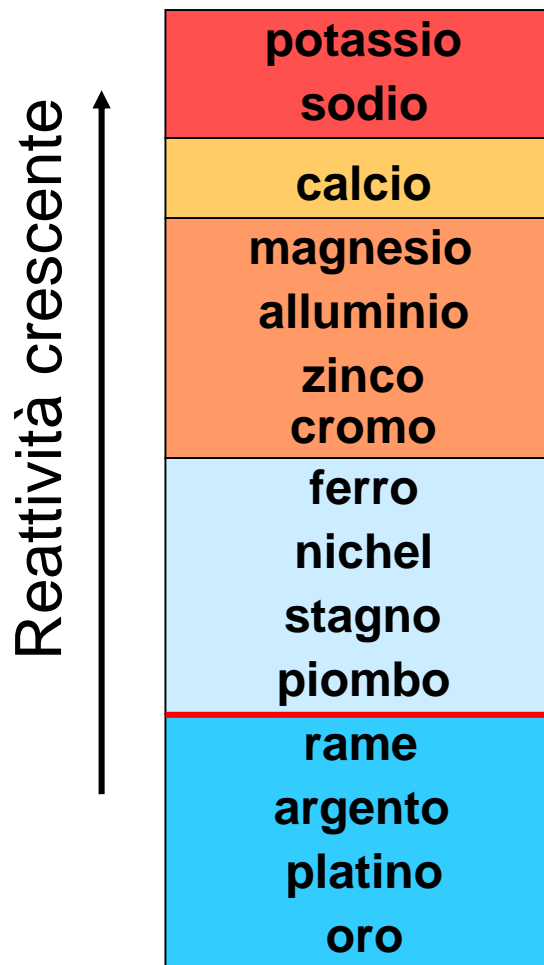


Purificazione dell'Idrogeno con Membrane Metalliche.





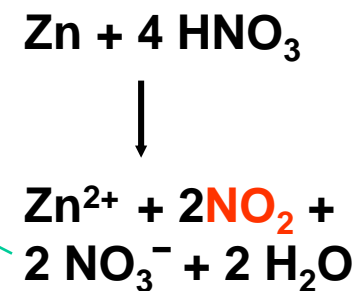
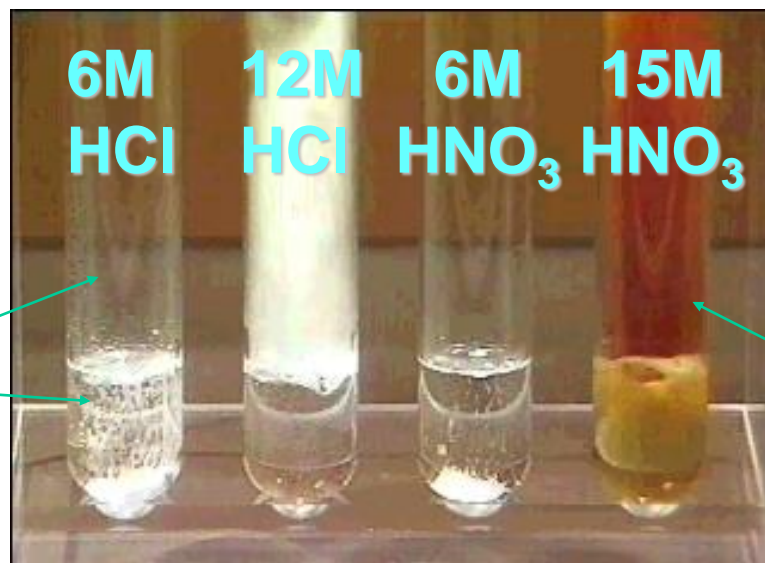
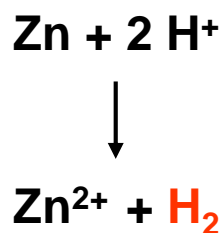
Metalli Attivi verso l'H₂O e/o Acidi.



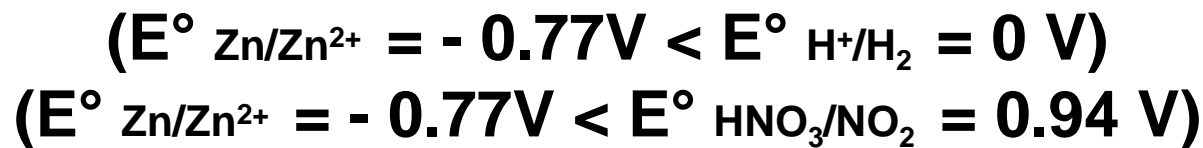
- Reagiscono violentemente con H₂O
- Reagiscono lentamente con H₂O
- Reagiscono molto lentamente con il vapore ma molto reattivo negli acidi
- Reagiscono moderatamente in acidi concentrati
- < l'**IDROGENO** si situa qui
- Non reattivo in acidi



Attacco Acido di un Metallo.



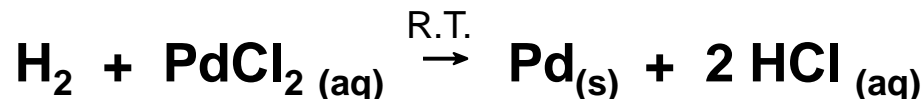
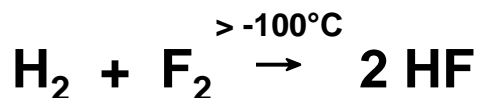
Corrosione acida dello ZINCO



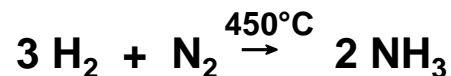


Proprietà e Reattività dell'Idrogeno.

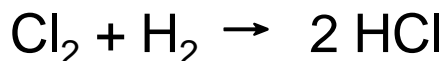
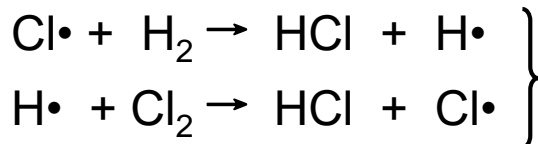
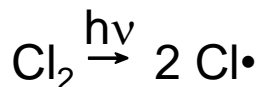
Gas ($d = 0.0799 \text{ g/ml}$) incolore, insapore e inodore con scarsa solubilità nei liquidi. Esplose con l'aria sotto innesco. E' poco reattivo a RT, escluso:



A caldo reagisce con quasi tutti i metalli per dare i corrispondenti idruri, e con i non metalli a dare idruri covalenti, spesso sotto catalisi di metalli del VIII gruppo B (Nichel Raney, Pd/C), Fe, o sotto iniziazione fotochimica o termica:



Reazione fotochimica: sotto irraggiamento (UV, $\lambda = 300 \text{ nm}$) o Δ



Iniziazione

Propagazione

Terminazione

Reazione complessiva

Processi
radicalici
a catena



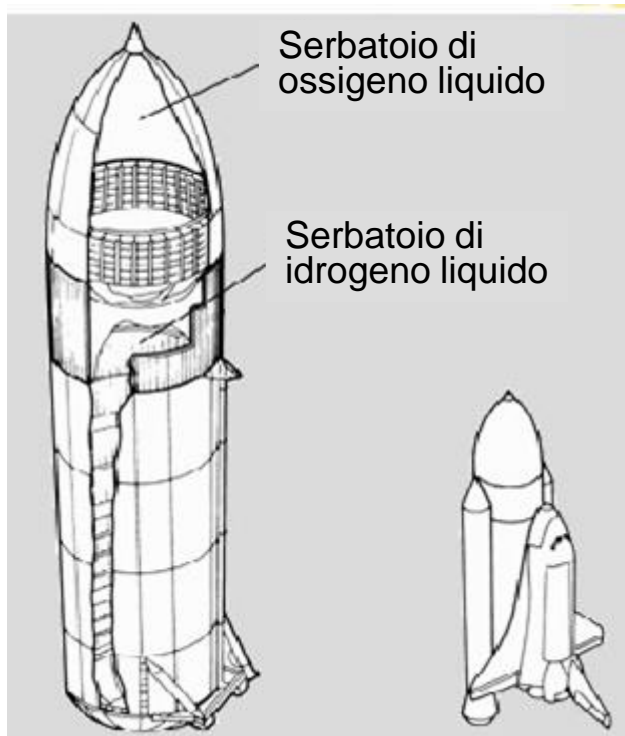
Usi dell'Idrogeno.

- **Produzione dell'ammoniaca* (10⁸ tonnellate all'anno, Costo: 190 \$/t).**
- **Idrogenazione catalitica dei grassi insaturi (margarine).**
- **Idrogenazioni di composti chimici organici**
- **Sintesi del metanolo ($\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$).**
- **Sintesi dell'acido cloridrico (HCl) dagli elementi.**
- **Sintesi di idruri metallici (CaH_2 , LiAlH_4 , NaBH_4 , borani, ecc.)**
- **Produzione di metalli per riduzione dei relativi ossidi (Mo, W)**
- **Realizzazione di saldature (torce ad ossigeno e idrogeno atomico)**
- **Combustibile per razzi**
- **Celle a combustibile per produzione di energia.**

*Circa la metà usato nel processo Haber.



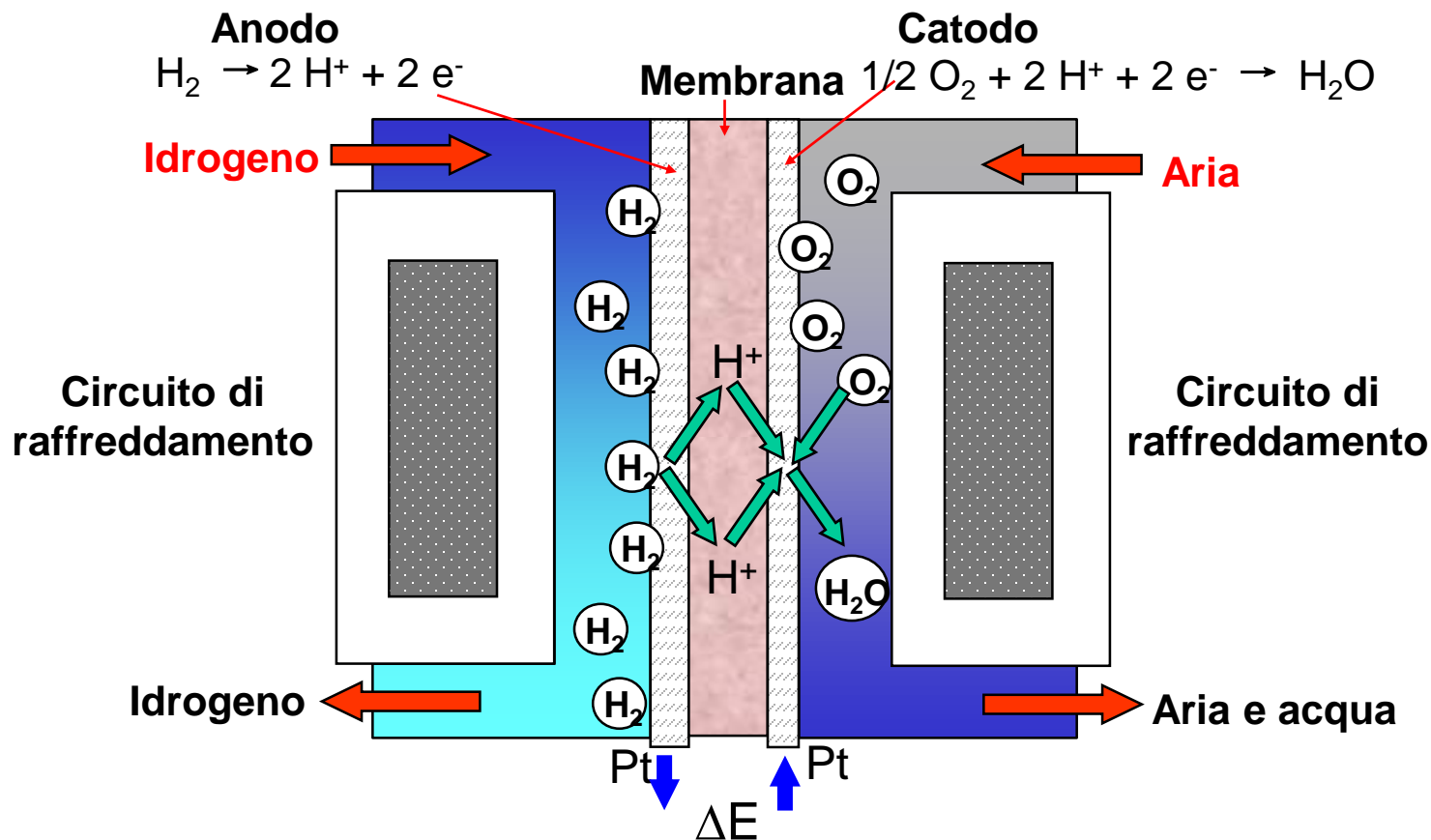
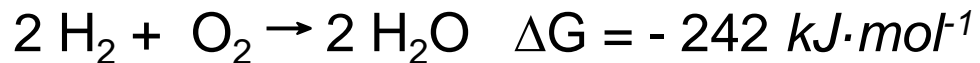
Idrogeno come Combustibile e Economia dell'idrogeno.



- **Reazione a catena con innesco**
- **La più alta entalpia specifica nota (energia per grammo di combustibile) - 121 kJ/g.**
- **Voluminoso a seguito della bassa densità** (si noti la dimensione del serbatoio $\text{H}_2^{\text{liq.}}$ in confronto a quello dell' $\text{O}_2^{\text{liq.}}$ del razzo)
- **L'economia dell'idrogeno è un sistema economico in cui l'energia è ricavata da fonti rinnovabili e rigenerabili. L'idrogeno è un mezzo per stoccare e trasportare l'energia.**



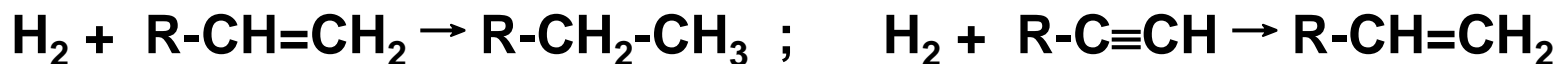
Idrogeno come Vettore per l'Energia Elettrica – Celle a Combustibile Idrogeno.



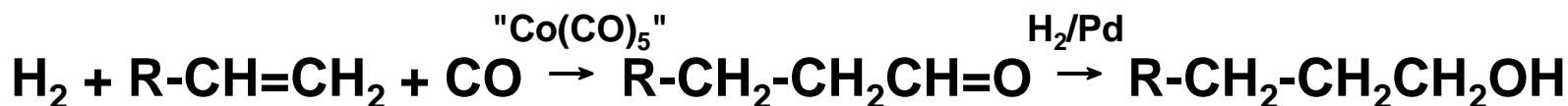


Idrogenazioni - Idrogenolisi – Desolforazioni.

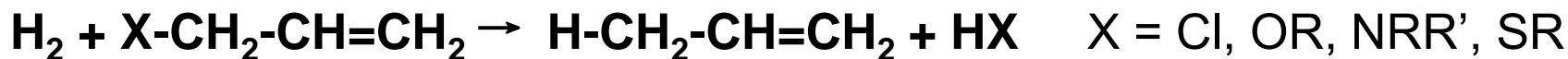
Molti composti organici insaturi (contenenti doppi o tripli legami) reagiscono con H_2 in presenza di catalizzatori di idrogenazione omogenei (R_3RhH) o eterogenei (Pd/C, ecc.) riducendo il numero delle insaturazioni :



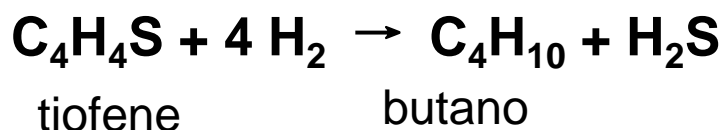
Talvolta entra in reazioni contemporaneamente con altre molecole (per es. CO in reazioni dette di idroformilazione) :



L'idrogeno riduce legami C-X a C-H (idrogenolisi) a caldo o sotto catalisi:



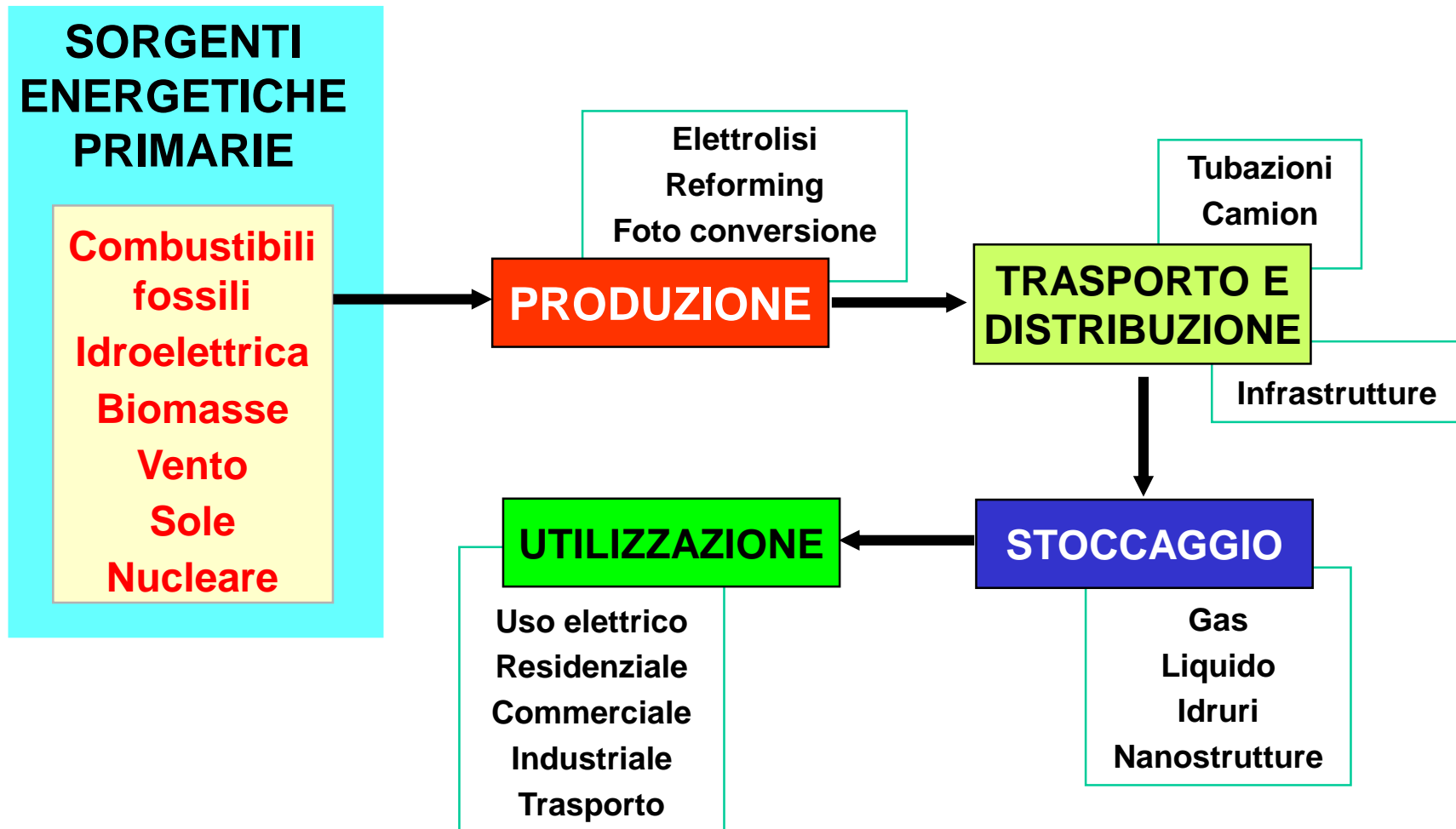
La sostituzione di S con H è importante nel petrolio (desolforazione) :





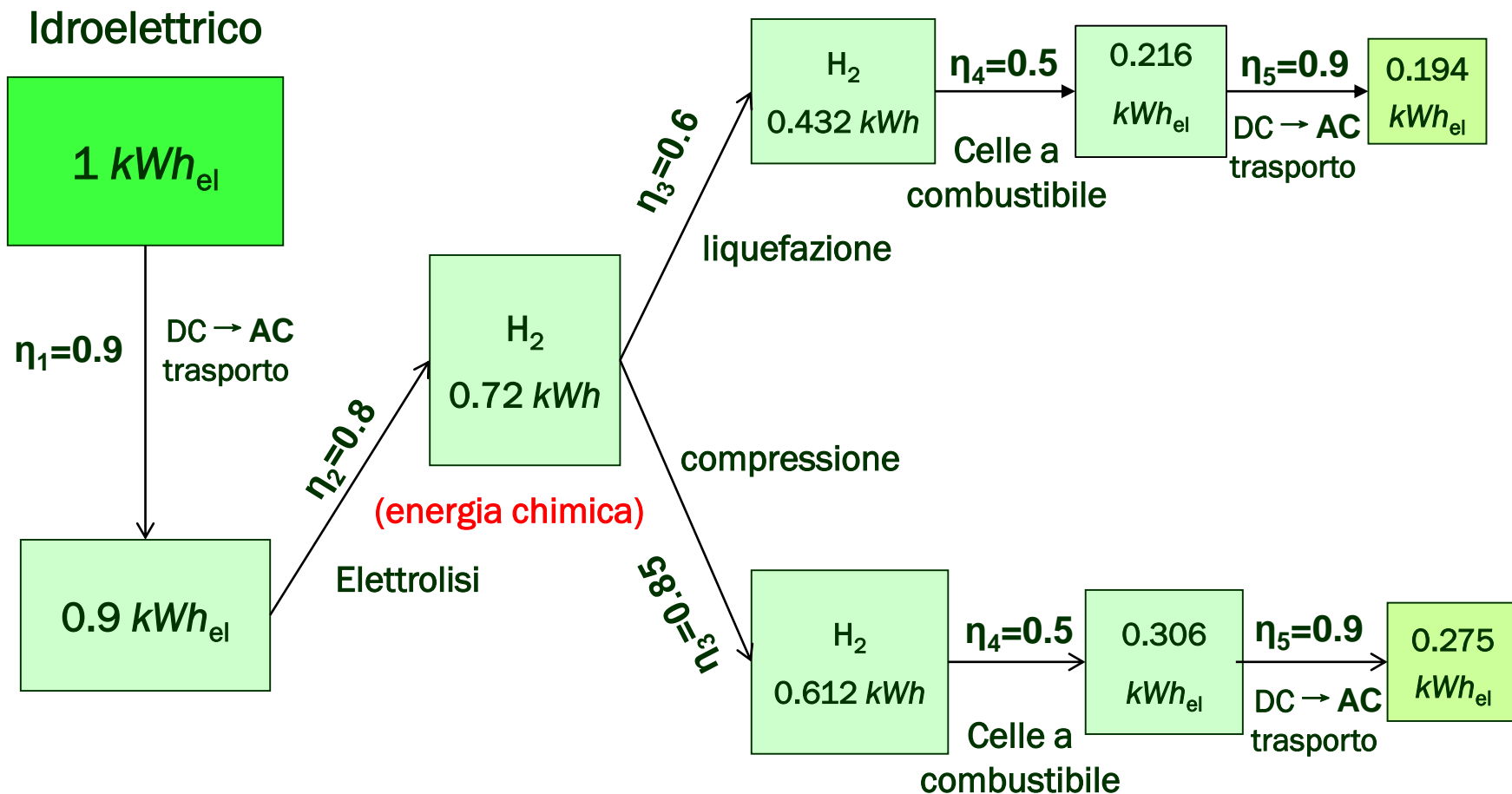
Strade dell'Economia a Idrogeno

(H₂ è un vettore non una fonte energetica!).





Il Percorso “Potenza Idro – IDROGENO – Cella a Combustibile”.



$$\eta_{\text{tot}} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4 \cdot \eta_5 = 0.2 \div 0.27$$



Alternative nella Produzione di H₂.

Idrogeno da fonti non rinnovabili:

- Idrogeno da carbone ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$)
- Idrogeno da reforming ($CH_3OH + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO_2$)
- Idrogeno per elettrolisi (elettricità prodotta da fonti NR)

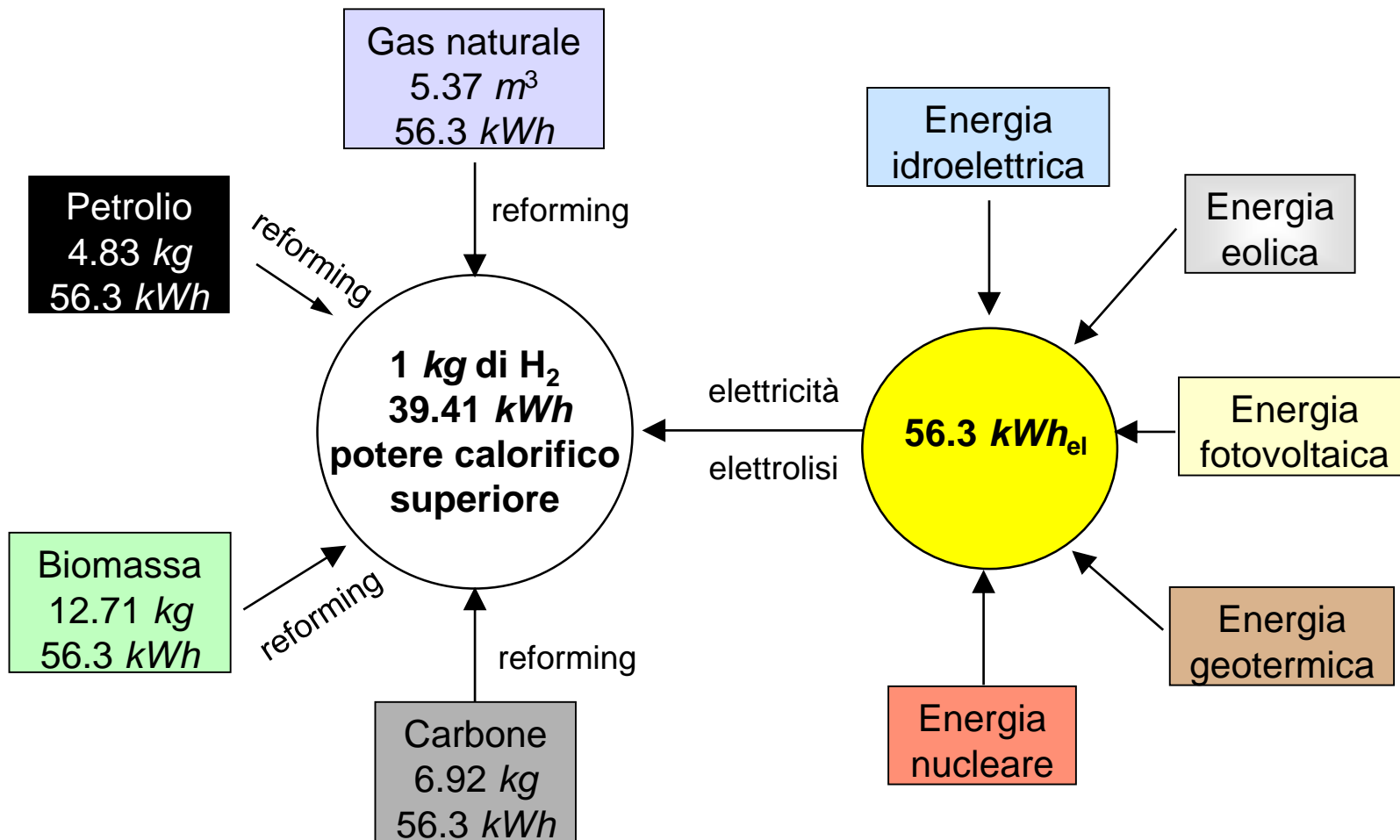
Idrogeno da fonti rinnovabili:

- Idrogeno fotovoltaico (PV)
- Idrogeno direttamente dal Sole
- Altre vie di produzione dell'Idrogeno dal Sole
- Biomasse



Produzione Integrata dell'Idrogeno.

(Ipotesi: rendimento elettrolisi e reforming 70%)





Contenuto Energetico Specifico dell'Idrogeno.

	Contenuto per unità di volume		Contenuto per unità di massa	
	$[kJ \cdot m^{-3}]$	$[kWh \cdot m^{-3}]$	$[kJ \cdot kg^{-1}]$	$[kWh \cdot kg^{-1}]$
Potere calorifico inferiore	10.800	3	120.000	33.3
Potere calorifico superiore	12.770	3.54	141.890	39.41

Condizioni standard: $T = 273.15 K$, $P = 1.013 bar$



Idrogeno Fotovoltaico (PV).

- **Sistemi Energetici Stuart P3-1A a celle in serie**

- Il sistema PV genera 18 *kW* dei totali, 200 richiesti dall'elettrolisi (l'ulteriore potenza viene dall'idroelettrico)
- 1490 SCFH idrogeno prodotto a 4000 *psig*
- efficienza complessiva 67 %.



- **Agder College, Norvegia**

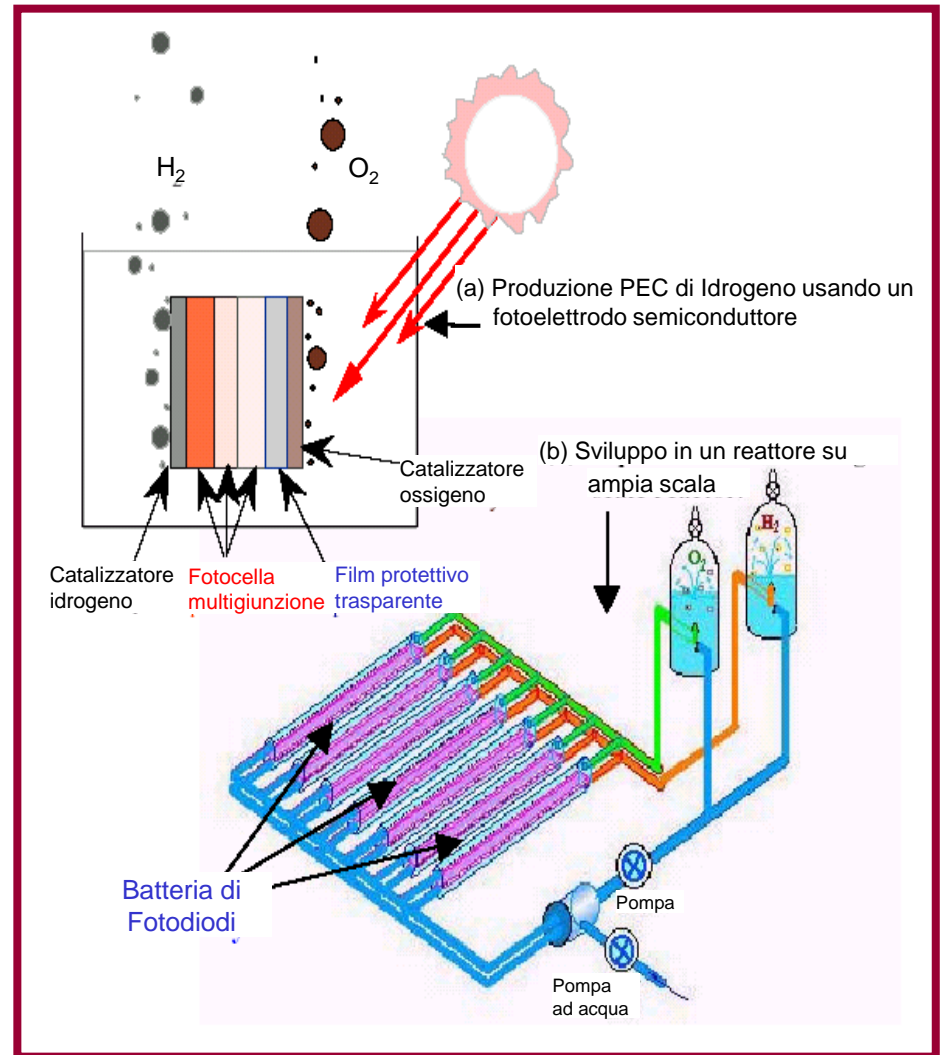
- 80 *kW* batterie di PV
- 50 *kW* elettrolizzatore
- 20 *kW* cella a comb. PEM



Idrogeno Foto-elettrochimico.

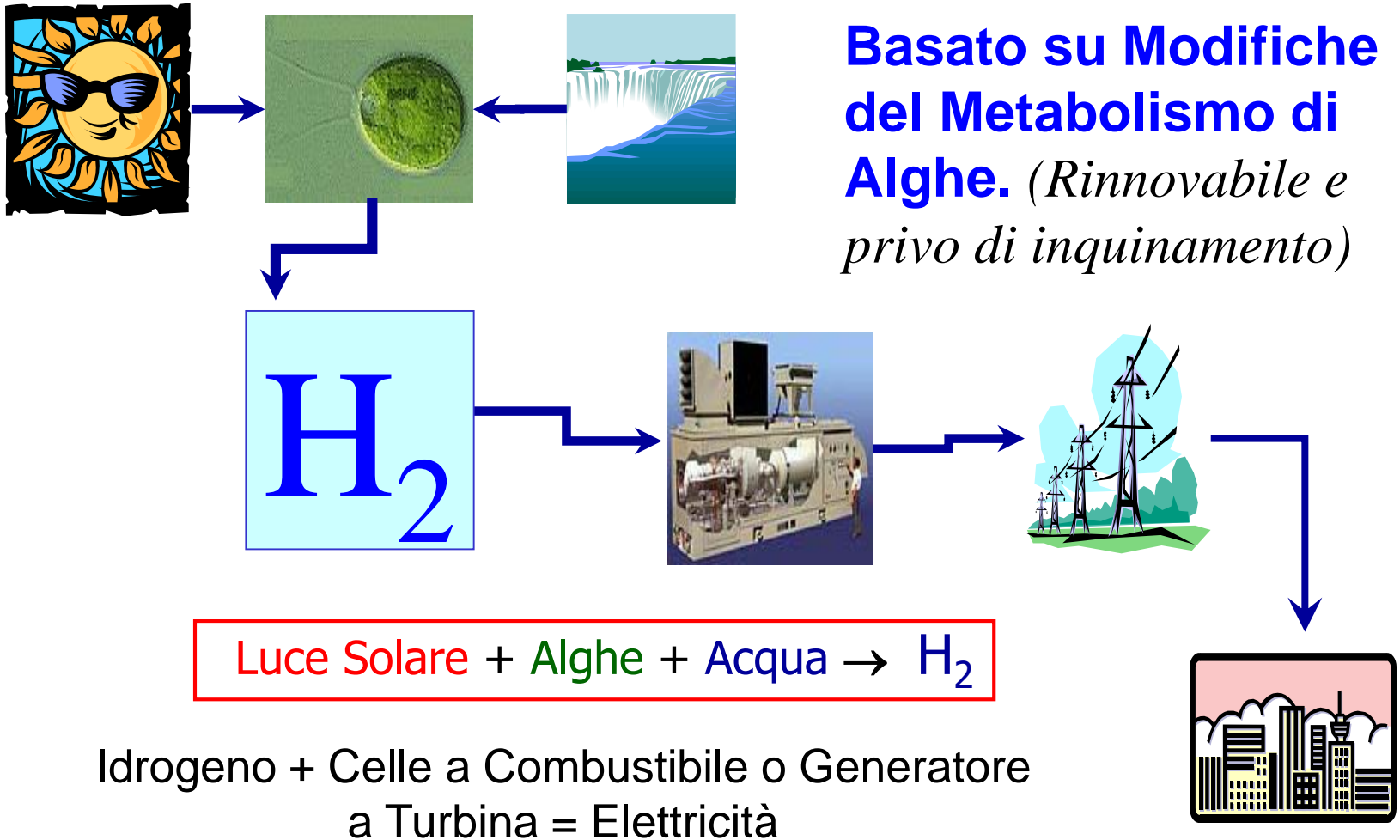
- Produzione diretta elettrochimica di H_2 indotta dalla luce solare.
- Potenzialmente più efficiente della elettrolisi PV.
- Ancora in sviluppo.

(si basa sul fatto che l'energia dell'intero spettro solare è $>$ del ΔG°_f di H_2O)





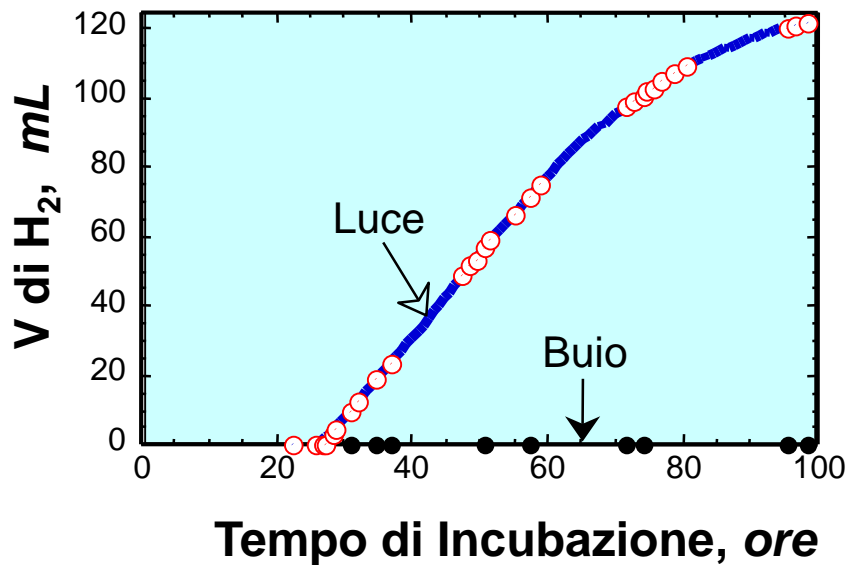
Modello Tecnologico per Bio-Idrogeno.





Condizioni per la Produzione di H₂.

MODIFICA CHIAVE METABOLICA per l'induzione reversibile della produzione di H₂ : perdita di zolfo dell'alga.

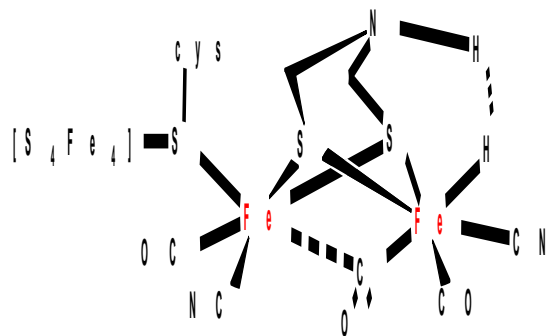


↑ Culture di alghe prive di zolfo e normali verdi. Prof. Melis, UC Berkeley

← Schema di Separazione Temporale per la produzione di idrogeno nella *Chlamydomonas reinhardtii*.



Imitazione della Natura per Produrre Idrogeno.



Analogo sintetico

Motivo dell'enzima f[FeFe] idrogenasi che catalizza la formazione di H_2 da H_2O .

100,000 molecole di H_2 al secondo

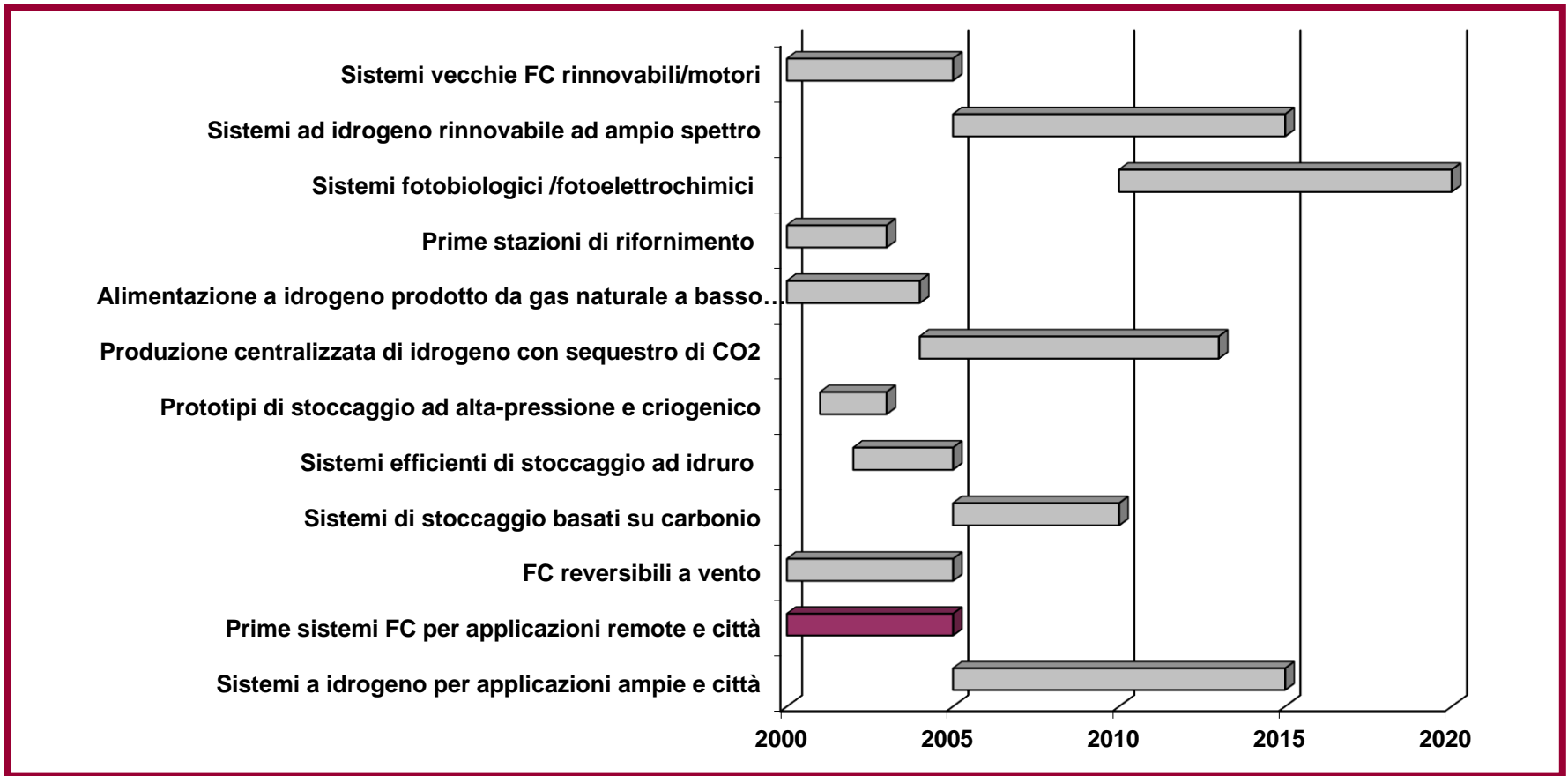


M L Helm et al. Science 2011; 333: 863-866



Economia dell'Idrogeno.

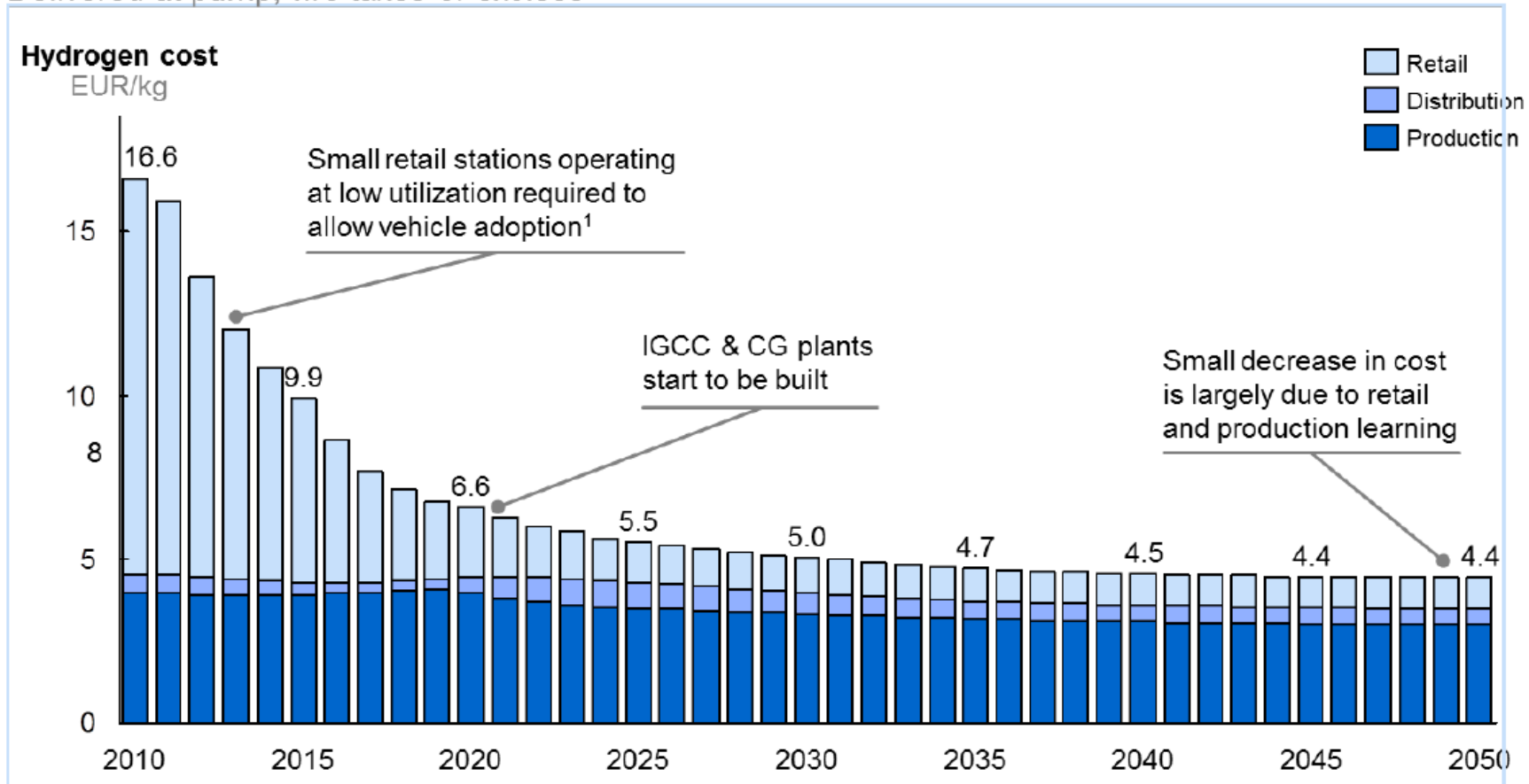
Tempistica DOE per lo sviluppo dei principali sistemi d'energia a base H₂





Costo dell'Idrogeno al Distributore.

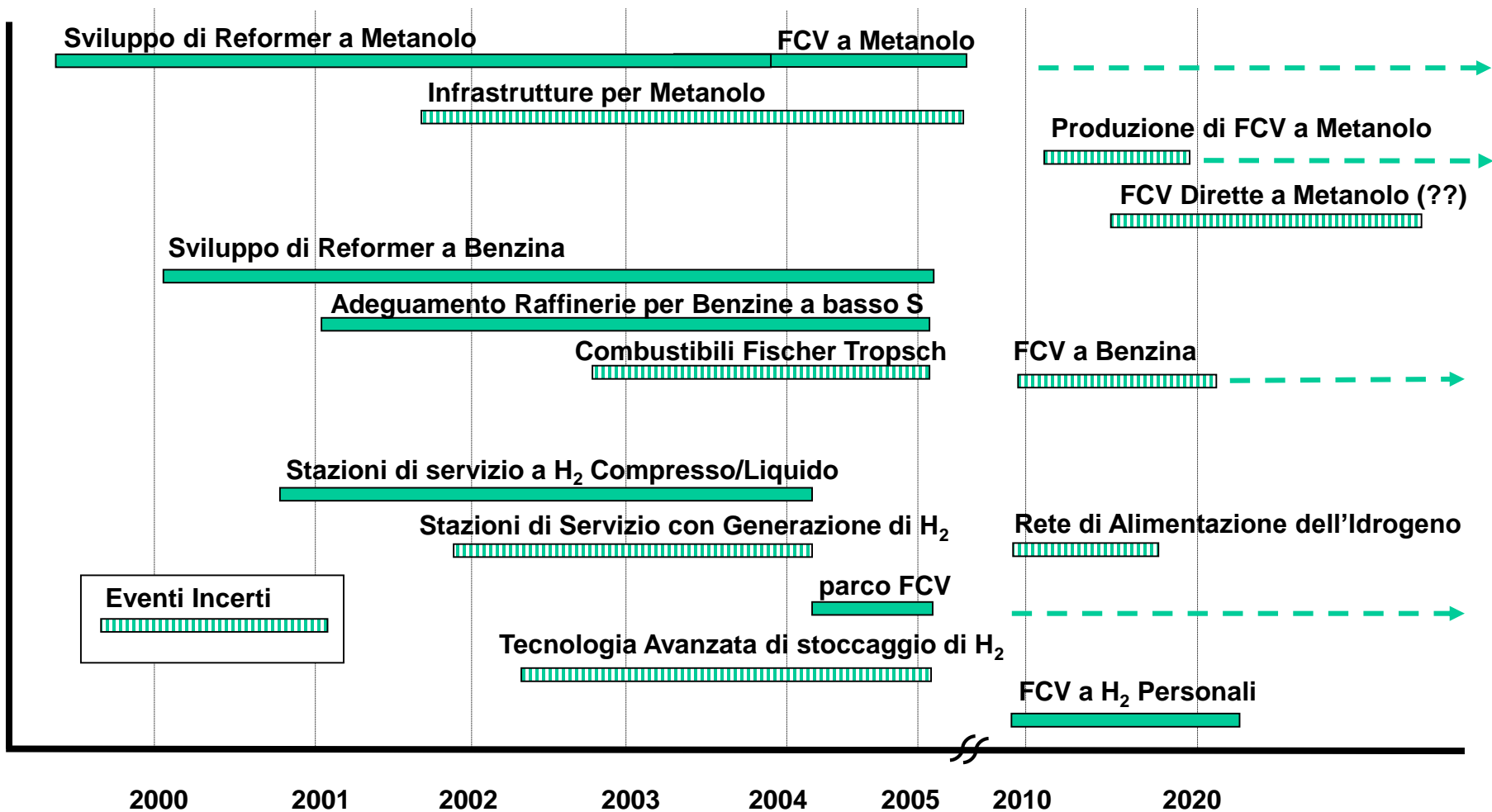
Delivered at pump, w/o taxes or excises



Fonte: A portfolio of power-trains for Europe (McKinsey 2011)

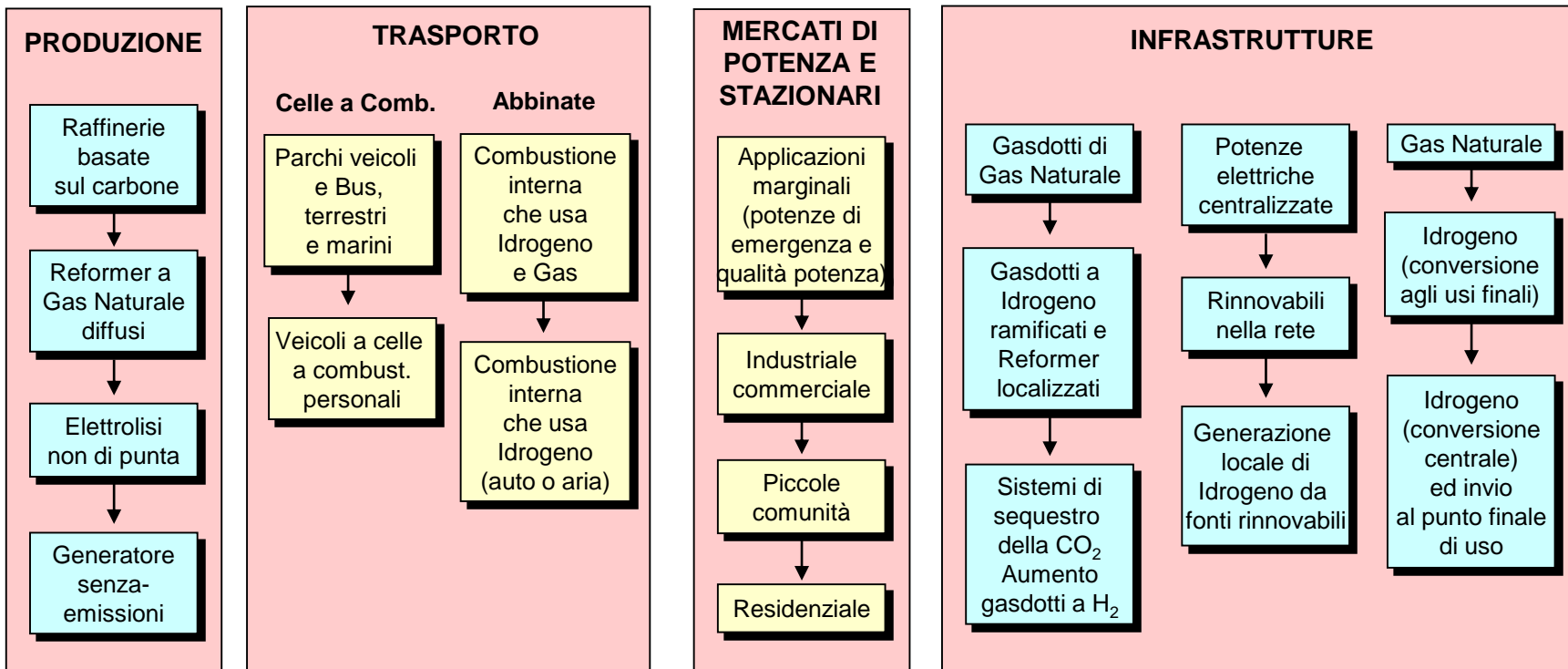


Possibili Vie alla Commercializzazione delle FCV.





Transizione all'Economia dell'Idrogeno.





Celle a Combustibile – Caratteristiche.

Tipo di Cella a Comb.	Temperatura Operativa	Efficienza	Comb.
“Semi celle” metallo-aria	Ambiente	?	Zn, Al
Elettrolita polimerico	80 °C	40 – 45 %	H₂
Metanolo dirette	50 – 100 °C	30 – 40 %	MeOH
Acido fosforico	160 – 220 °C	40 – 45 %	H₂
Alcaline	120 – 250 °C	60 %	H₂
Carbonati fusi	600 – 650 °C	50 %	Singas
Ossido solido	700 – 1000 °C	50 – 55 %	CH₄, singas



Pro e Contro delle Celle a Combustibile.

Pro

- Alte efficienze
- Buona ricarica
- Basse emissioni
- Buone caratteristiche di mantenimento
- Poche parti in movimento
- Bassa rumorosità
- La generazione di potenza distribuita si può usare con cogenerazione.

Contro

- Vite medie sconosciute
- Perdita di efficienza col tempo
- Alti costi di investimento
- Basso stato di sviluppo
- Scarsa disponibilità
- Pochi fornitori di tecnologia
- Assenza di infrastrutture del combustibile per molte applicazioni.



Celle a Combustibile (FC) a Bassa-Temperatura.

- Operative a ~ 80 – 100 °C
- Applicazioni:

FC a Membrana Elettrolita Polimerica

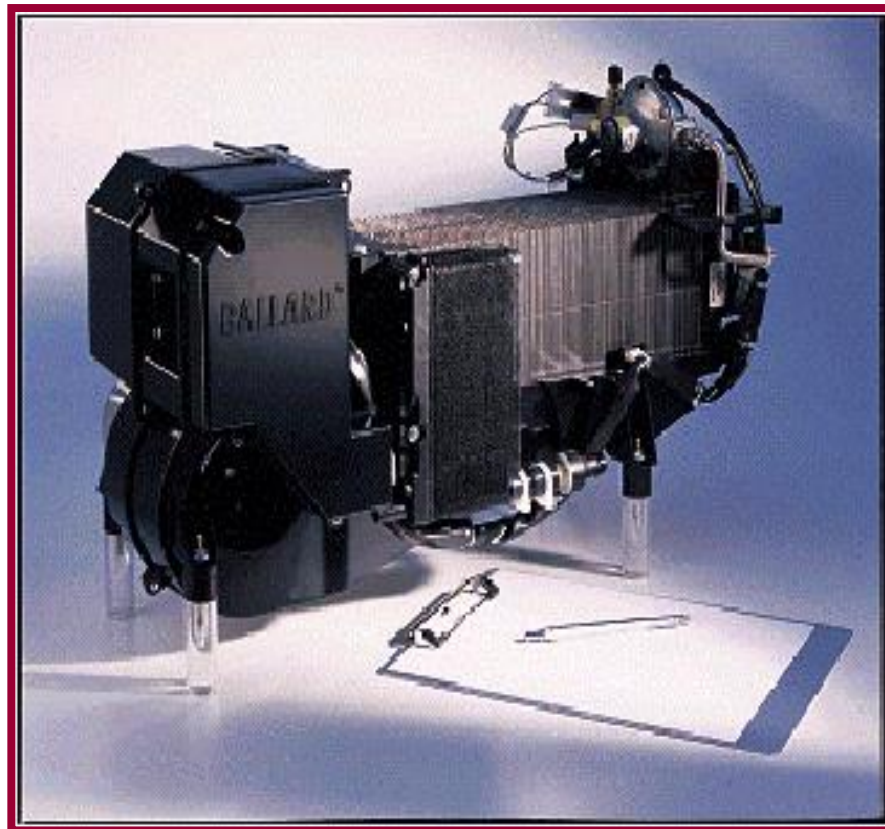
- *Automobili*
- *Bus*
- *Generatori di potenza residenziali e piccoli commerciali diffusi*
- *Potenza aggiuntiva*
- *Telecomunicazioni*

FC Dirette a Metanolo

- *Automobili*
- *Trasporti Personali*
- *Telefoni Cellulari*
- *Computer portatili*
- *PDA*



- Modulo di Potenza Ballard Nexa™
 - 1200 W, uscita a 26 V a pieno carico
 - Potenza di ripristino o intermittente.





Celle a Combustibile Intermedie.

- Operative a ~ 200 °C
- Applicazioni:

FC alcaline

- *Applicazioni spaziali*
- *Uso personale*
- *Piccole barche*
- *Veicoli aggiuntivi*
- *Taxi*

Celle ad Acido Fosforico

- *Potenza di base*
- *Co-generazione*



Cella ad Acido Fosforico.

Cella a Combustibile UTC (PC25TM)

- 200 kW elettrica
- 900,000 Btu/hr termica
- 37 % eff. elettrica
- 87 % eff. compressiva





Celle a Combustibile ad Alta Temperatura.

- Operano a ~ 600 – 1000 °C
- Applicazioni:

Celle FC a Carbonati Fusi

- *Potenza di base*
- *Co-generazione*
- *Potenza Ibrida*

Celle FC ad Ossido Solido

- *Potenza di base*
- *Potenza distribuita a corto raggio*
- *Co-generazione*
- *Potenza Ibrida*
- *Potenziale per Futuri usi su auto*



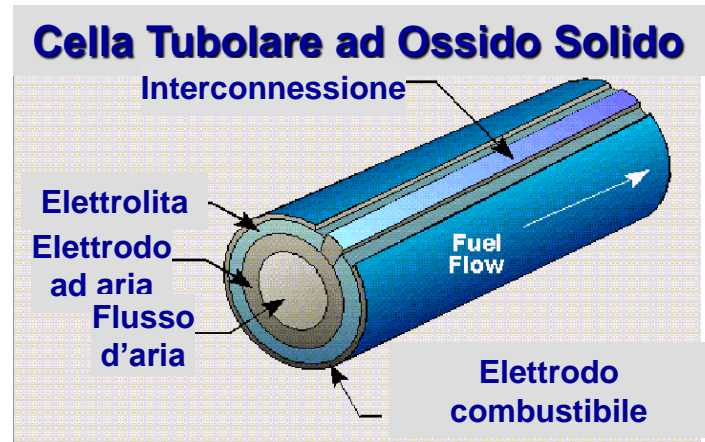
Celle FC ad Ossido Solido.

SOFC Tubolare

- Tipica quella *Siemens-Westinghouse*
- Adatta per installazioni su larga scala

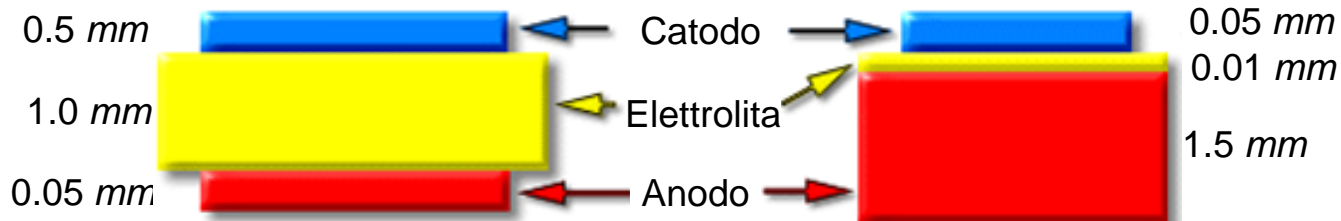
SOFC Planare

- A supporto anodico
- Opera a temperatura inferiore
- Adatta per sistemi più piccoli



Struttura a Singola Cella

Concezione convenzionale a piatto piano con strato di elettrolita auto-supportante





Siemens/Westinghouse

- 220 kW ibrida SOFC/turbina
- 200 kW (FC sezione tubolare)
- 20 kW (turbina)
- 55 % efficienza elettrica
- Operanti per 900 ore
- L'efficienza è migliorabile al 60-70%





Altre Tecnologie di Celle a Combustibile.

- **Applicazioni:**

FC a Zinco-aria

- *Automobili*
- *Apparecchi auricolari*
- *Telefoni Cellulari*
- *Computer portatili*
- *PDA*
- *Potenza trasportabile*
- *Elettronica trasportabile*

FC ad Alluminio-aria

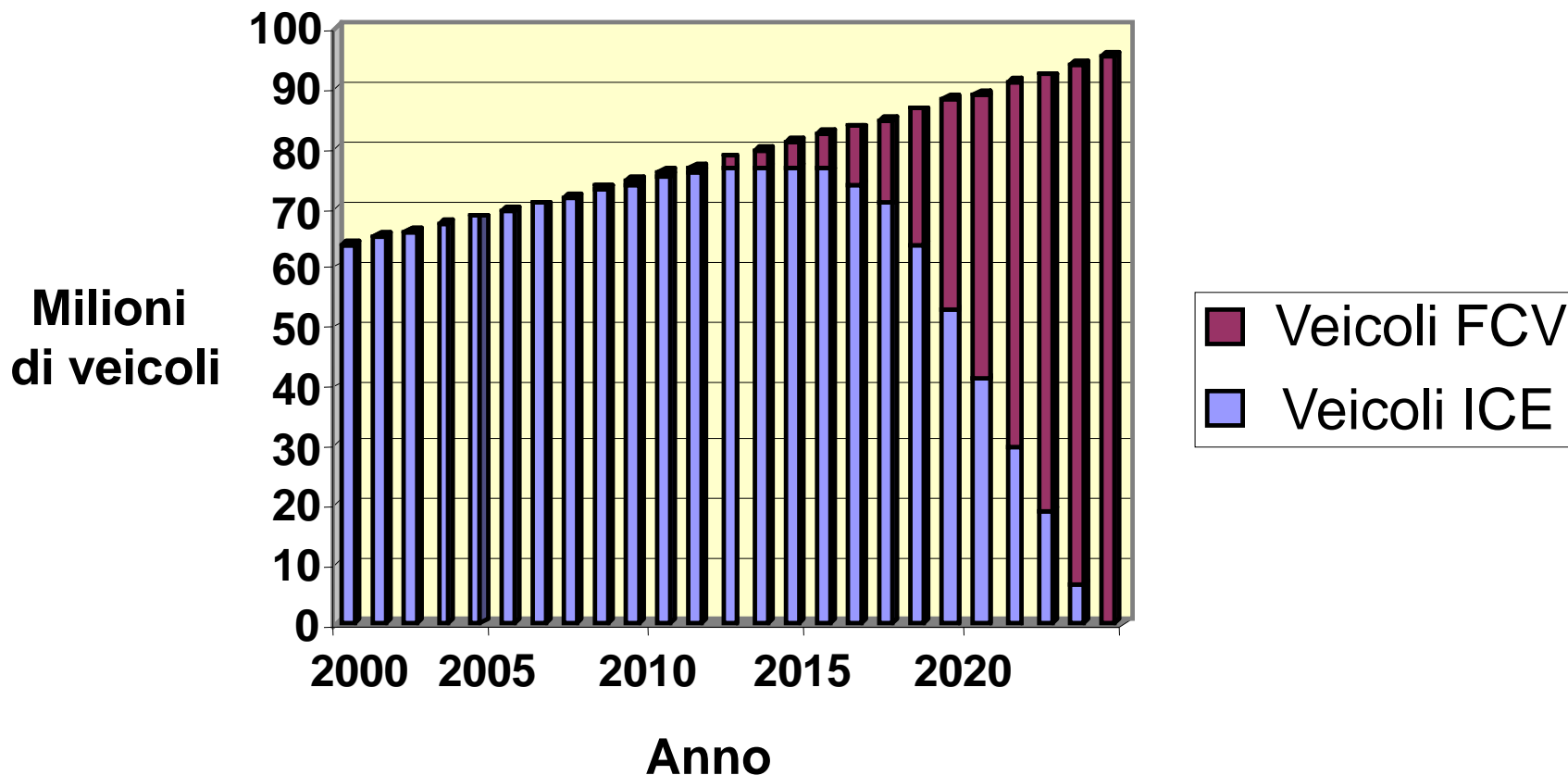
- *Automobili*
- *Trasporti su ampia scala*

Queste tecnologie presentano una sfida al concetto tradizionale di celle a combustibile come parte dell'economia dell'idrogeno

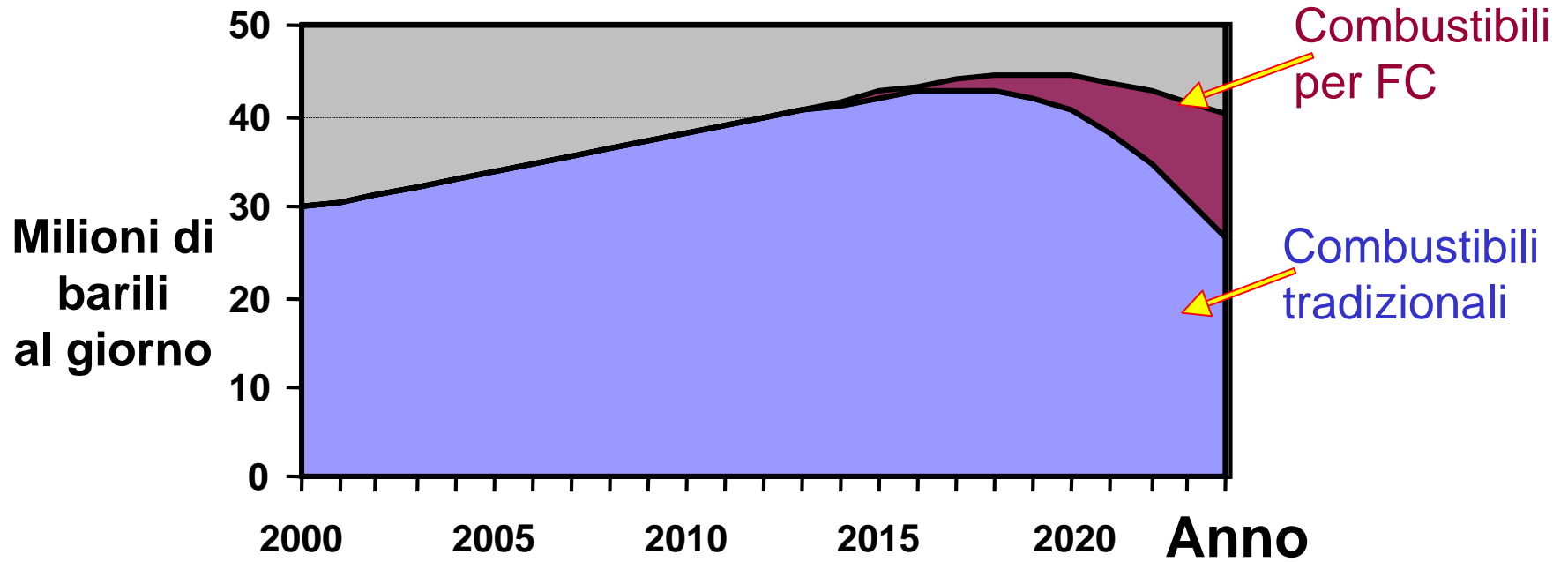


Produzione di Automobili (2000 – 2024).

(Più Ottimistica penetrazione di mercato dei FCV)



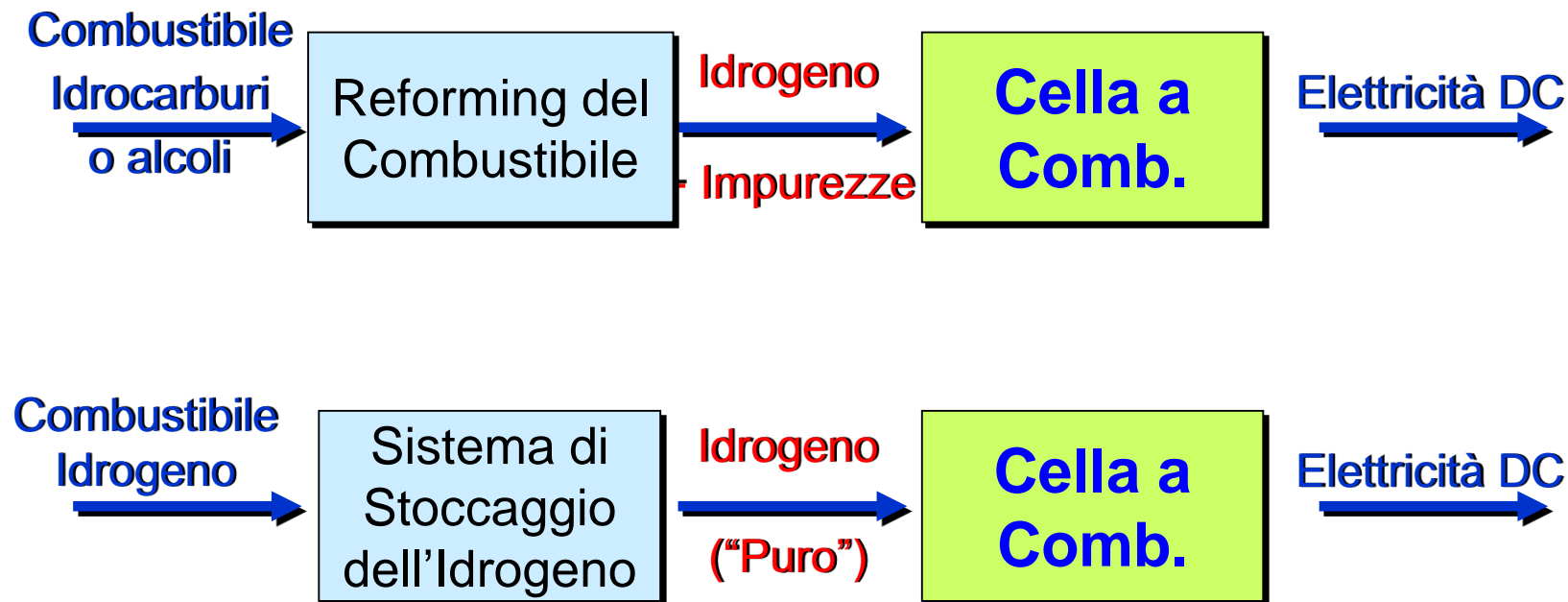
Domanda Mondiale di Combustibili per Trasporti (più ottimistica).



- Assunti:**
- Crescita delle vendite annuali di auto del 2.5%
 - Vita media dei veicoli di 12 anni
 - Tutti i veicoli sono FCV dal 2024



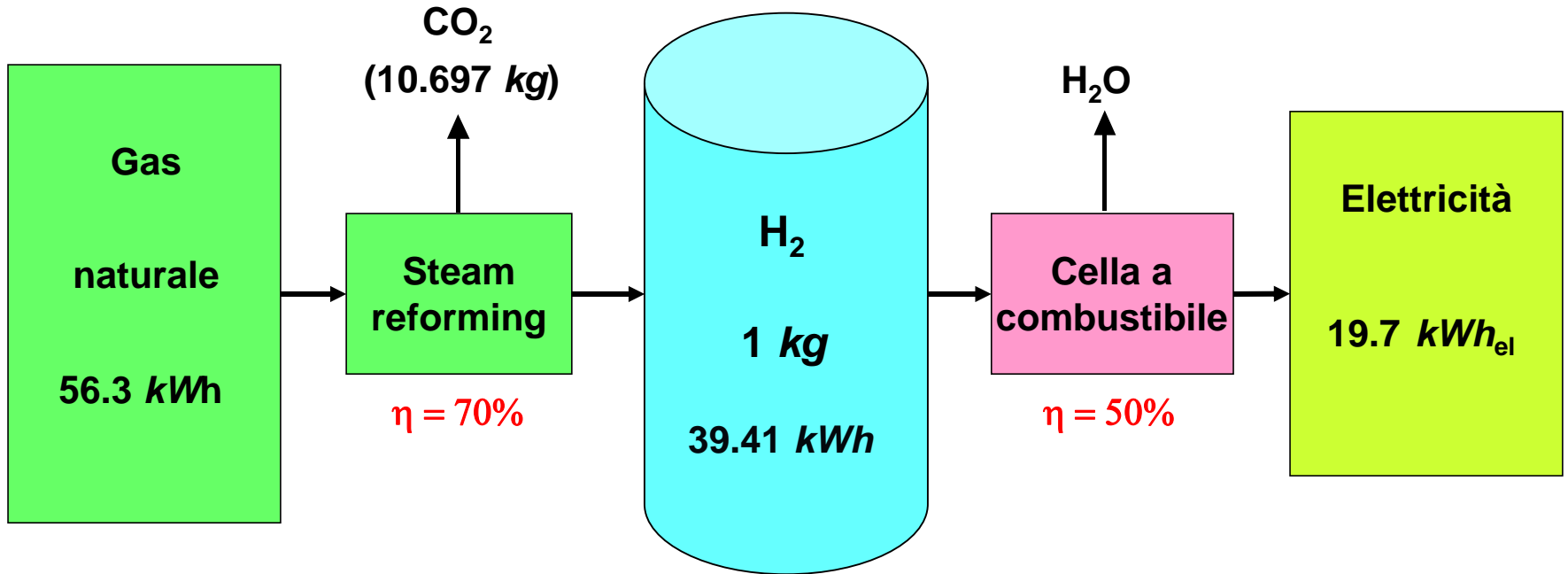
I Due Tipi di Sistemi a Combustibile H₂.



- Gas idrogeno compresso
- Idrogeno liquido criogenico
- Idruri metallici solidi
- Idruri chimici in acqua
- Acqua



Steam Reforming del Gas Naturale.

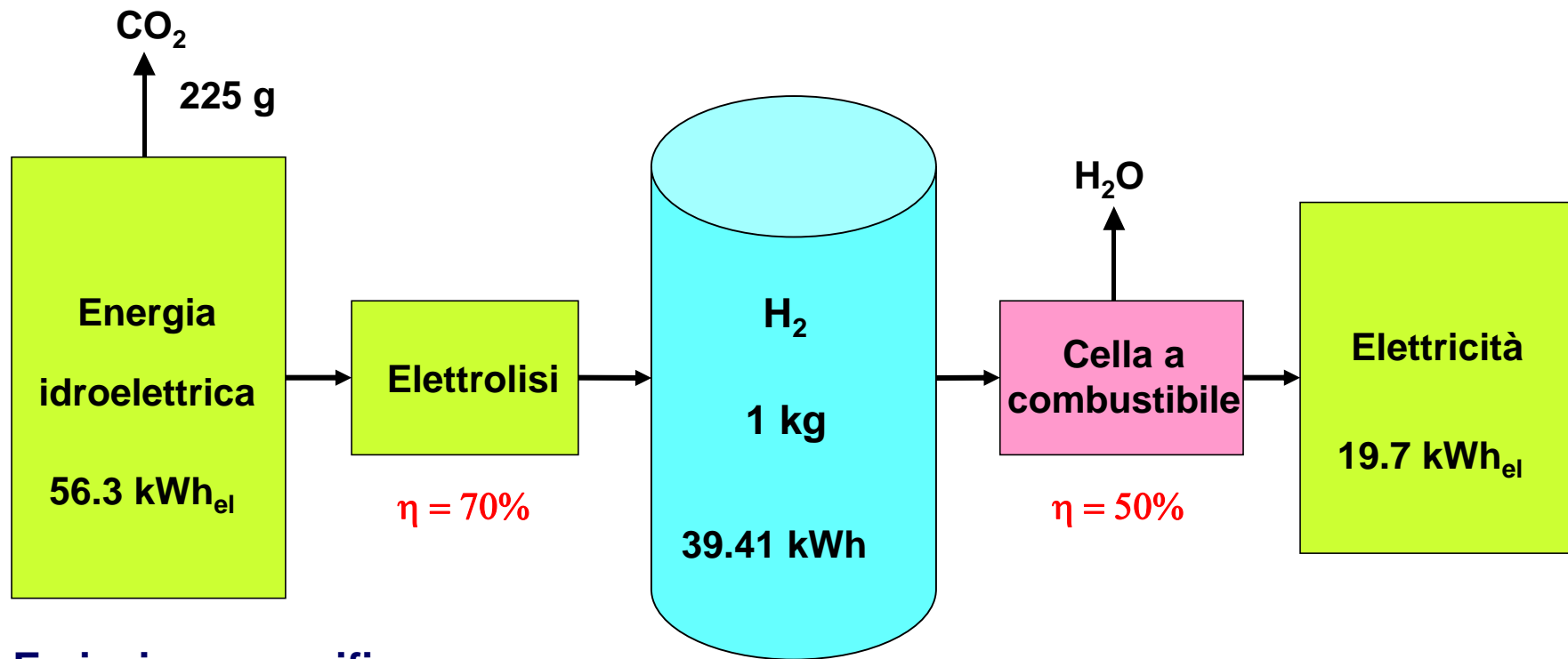


Emissione specifica:

543 g CO_2 / kWh_{el}



Elettrolisi dell'Acqua con Energia Elettrica.



Emissione specifica:

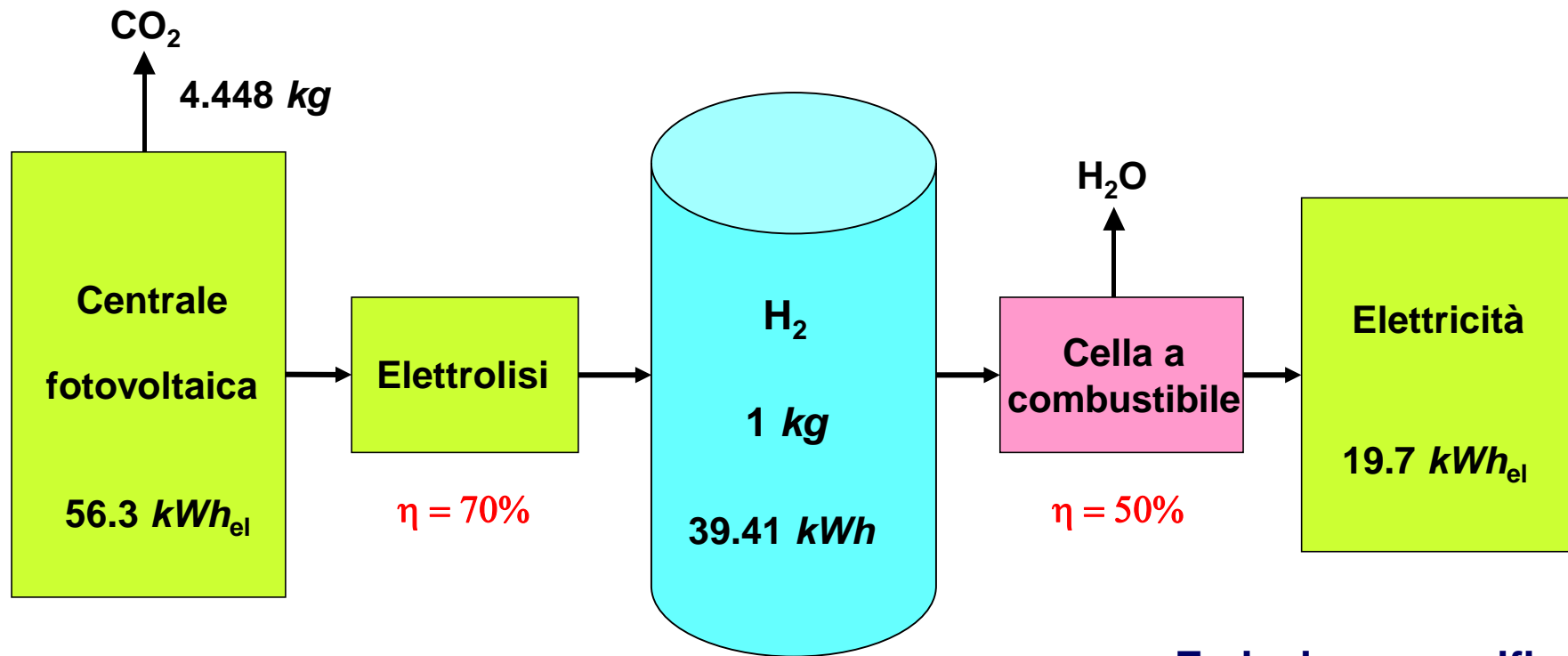
$4 \text{ g CO}_2 / \text{kWh}_{el}$

Emissione specifica:

$11.4 \text{ g CO}_2 / \text{kWh}_{el}$



Elettrolisi dell'Acqua con Elettricità Fotovoltaica.



Emissione specifica:

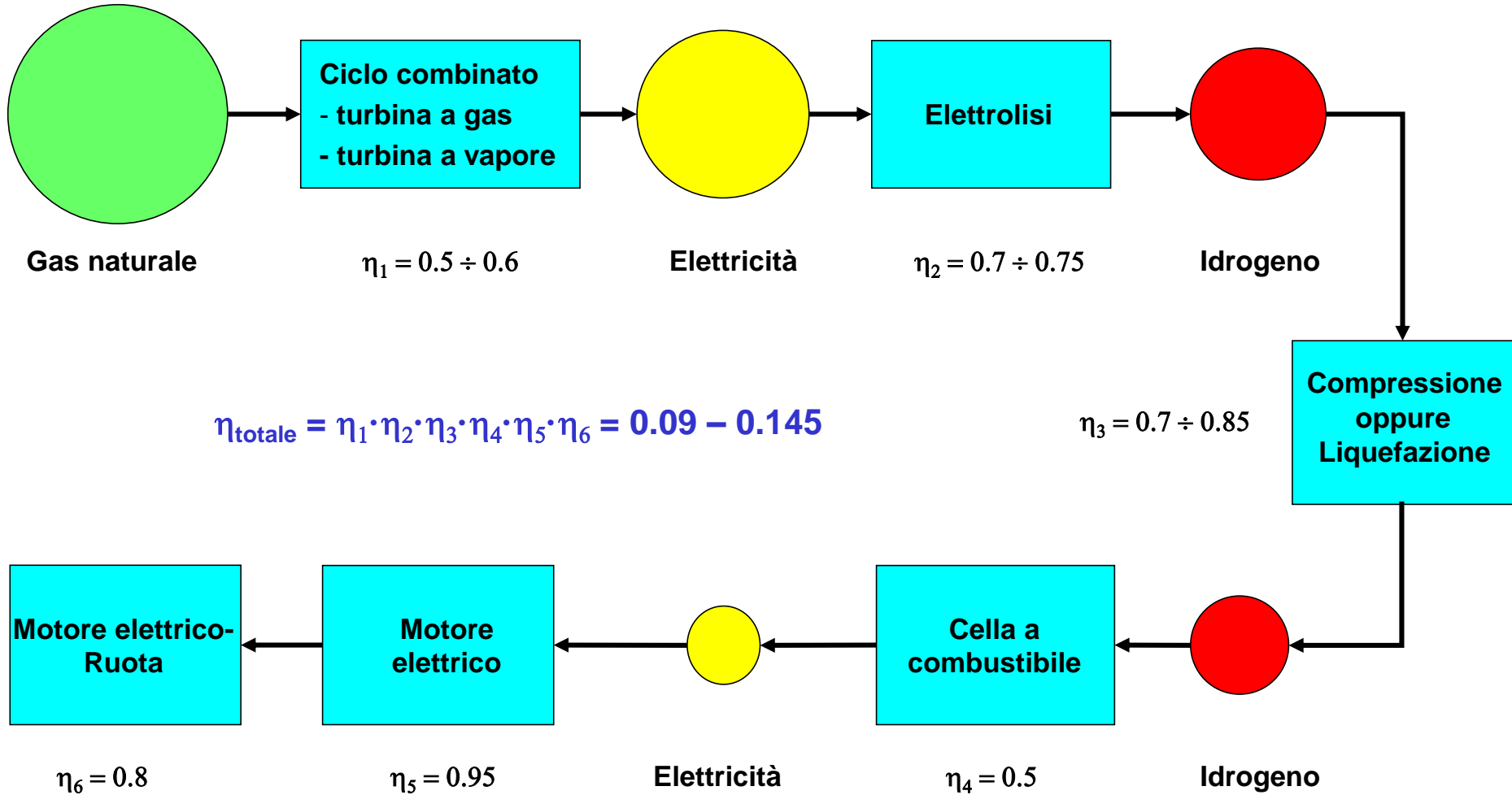
$79 \text{ g CO}_2 / \text{kWh}_{el}$

Emissione specifica:

$225.8 \text{ g CO}_2 / \text{kWh}_{el}$

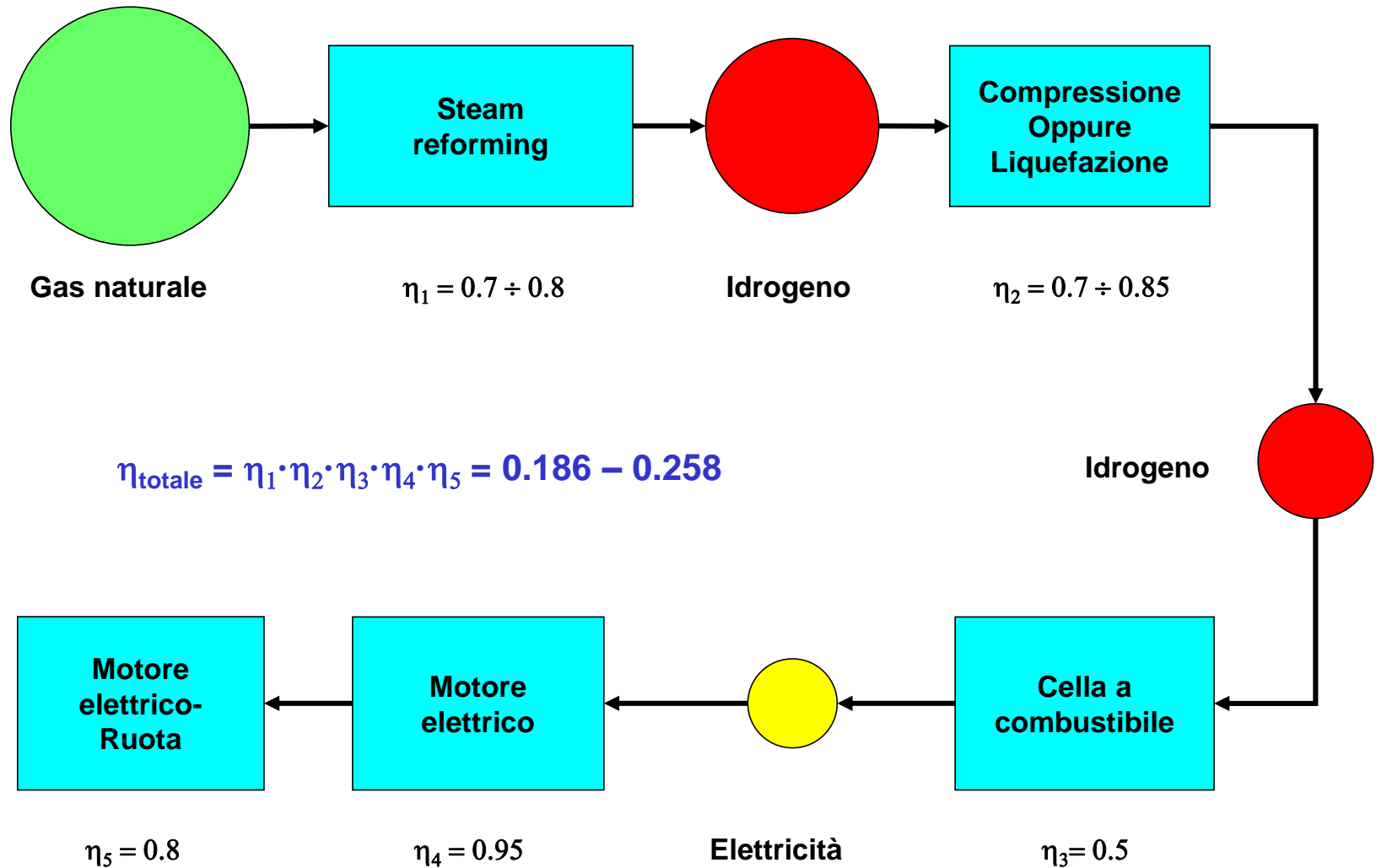


Il Percorso dal Gas Naturale alla *Ruota*: (Variante Elettrolisi).



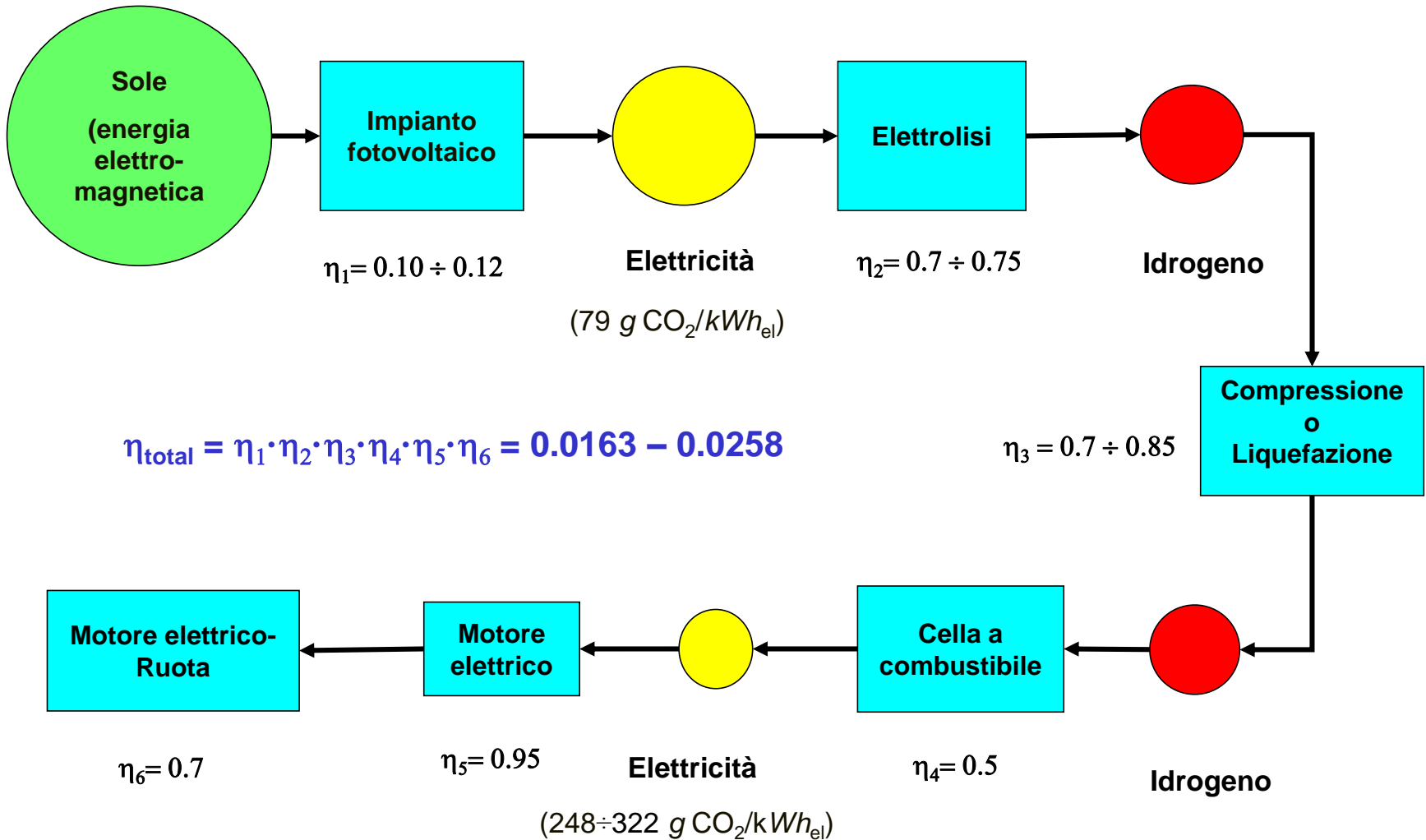


Il Percorso dal Gas Naturale alla Ruota: (Variante Steam Reforming).





Dall'Energia Solare alla Ruota.





Emissioni Specifiche e Sostenibilità: Produzione di Energia Elettrica.

Tecnologia	Emissioni e sostenibilità [gCO ₂ /kWh _{el}]	Sviluppo sostenibile		
		aspetto ecologico	aspetto economico	aspetto sociale
CARBONE - combustione, ciclo Carnot ($\eta = 40\%$) - reforming, H ₂ compresso, cella a combustibile - combustione, elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	826 1100 2200	-- --- ----	+++ + -	- - -
METANO - combustione, ciclo combinato - reforming, H ₂ compresso, cella a combustibile - combustione, elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	317 633 760	- -- --	+++ + -	+ + +
IDROELETTRICA - produzione di elettricità - elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	4 13	++++ +++	+++ +	++ +
ENERGIA NUCLEARE - produzione di elettricità - elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	8 27	++ +	+++ +	+ +
ENERGIA FOTOVOLTAICA (Svizzera) - produzione di elettricità - elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	79 263	++ +-	--- ----	++ +
ENERGIA EOLICA (Svizzera) - produzione di elettricità - elettrolisi, H ₂ compresso, cella a combustibile	36 120	++ +	- --	++ +



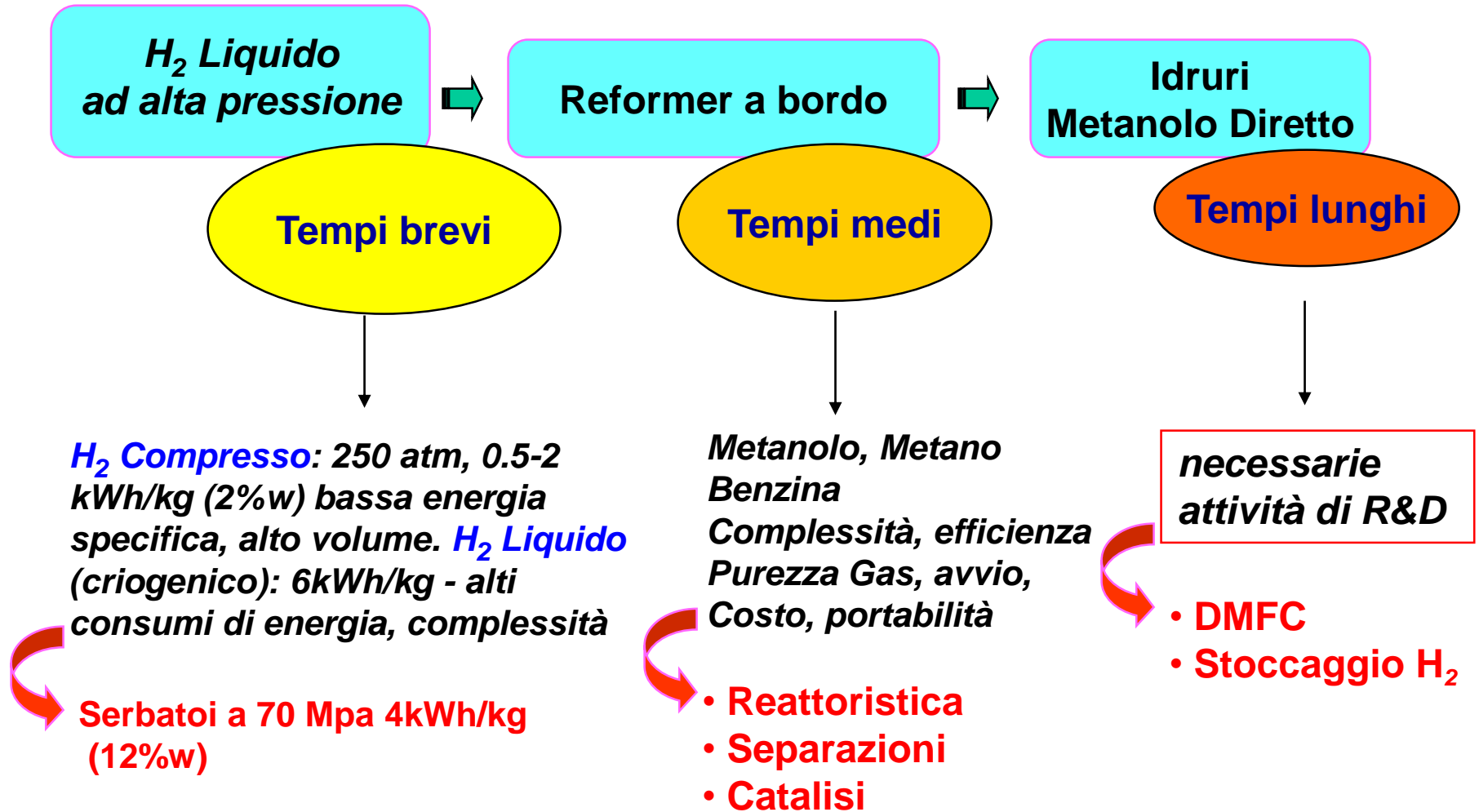
Sfide nello Stoccaggio a-Bordo dell'Idrogeno.

- La bassa densità volumetrica dei combustibili gassosi richiede un metodo di stoccaggio che densifichi il combustibile.
 - Ciò è particolarmente vero per l'idrogeno a seguito della sua densità energetica inferiore a quella dei combustibili idrocarburici
 - 3 MJ/L (5000 psi H₂), 8 MJ/L (LH₂) vs. 32 MJ/L (benzina)
- Stoccare abbastanza idrogeno sui veicoli da consentire una autonomia superiore alle 300 miglia è difficile.
- I sistemi di stoccaggio aggiungono un peso aggiuntivo e volume oltre quello del combustibile.

Come realizzare adeguata energia stoccata in un sistema efficiente, sicuro e a basso costo?



Fattori nello Sviluppo delle FCV.





Punti Critici per DFCV.

FCV Diretto a Metanolo

- *Combustibile Liquido*
 - *Facile da maneggiare*
 - *Tossico*
 - *Costo = 2 x benzina*
- *Energia specifica/vol = 0.5 (benzina = 1)*



INFRASTRUTTURE



*DMFC: cinetica lenta,
Cambio di combustibile*

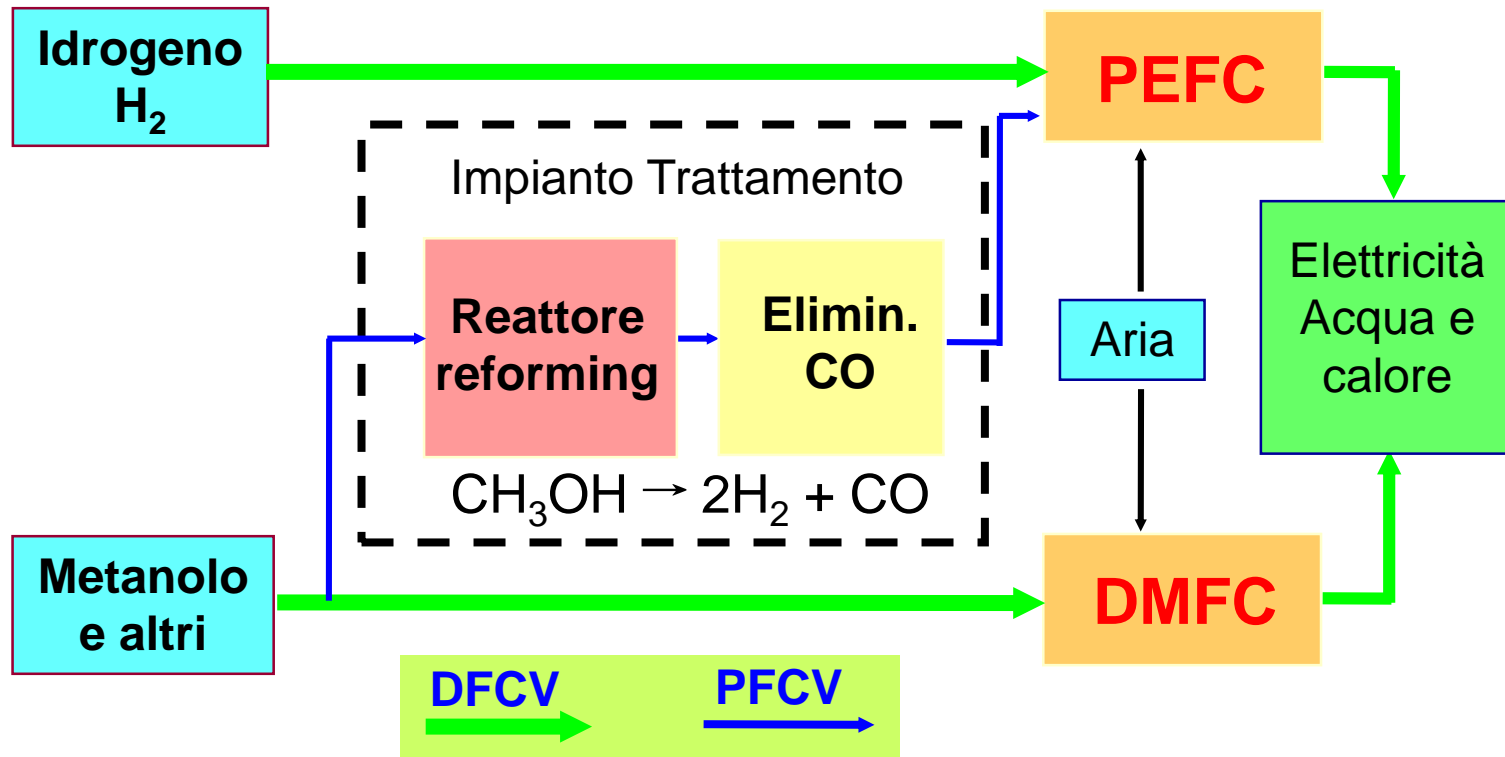
*Sistemi sicuri di stoccaggio (idruri, C nanotubi..)
Produzione di Idrogeno pulita ed efficiente*

FCV Diretto a Idrogeno

- Migliore efficienza FC*
- *Pericoloso da maneggiare*
 - *Emissioni Zero*
 - *Costo = 6 x benzina*



Veicoli a Celle a Combustibile.

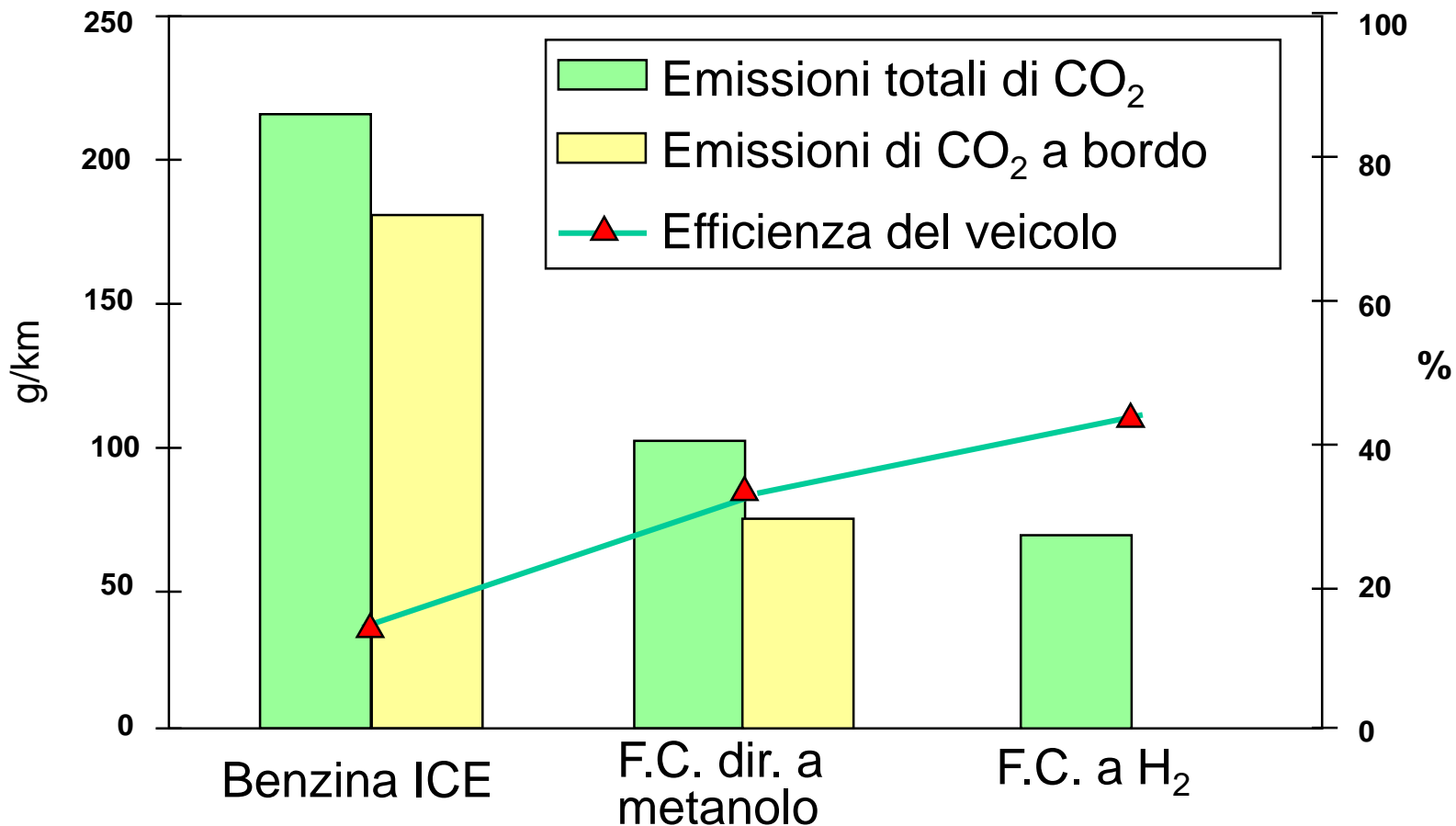


DFCV = veicolo a celle a combustibile diretto

PFCV = veicolo a celle a combustibile processato



Emissioni CO₂ e Efficienza in DFCV.



G. Cacciola et al. J. of Power Sources 100, 67 (2001)

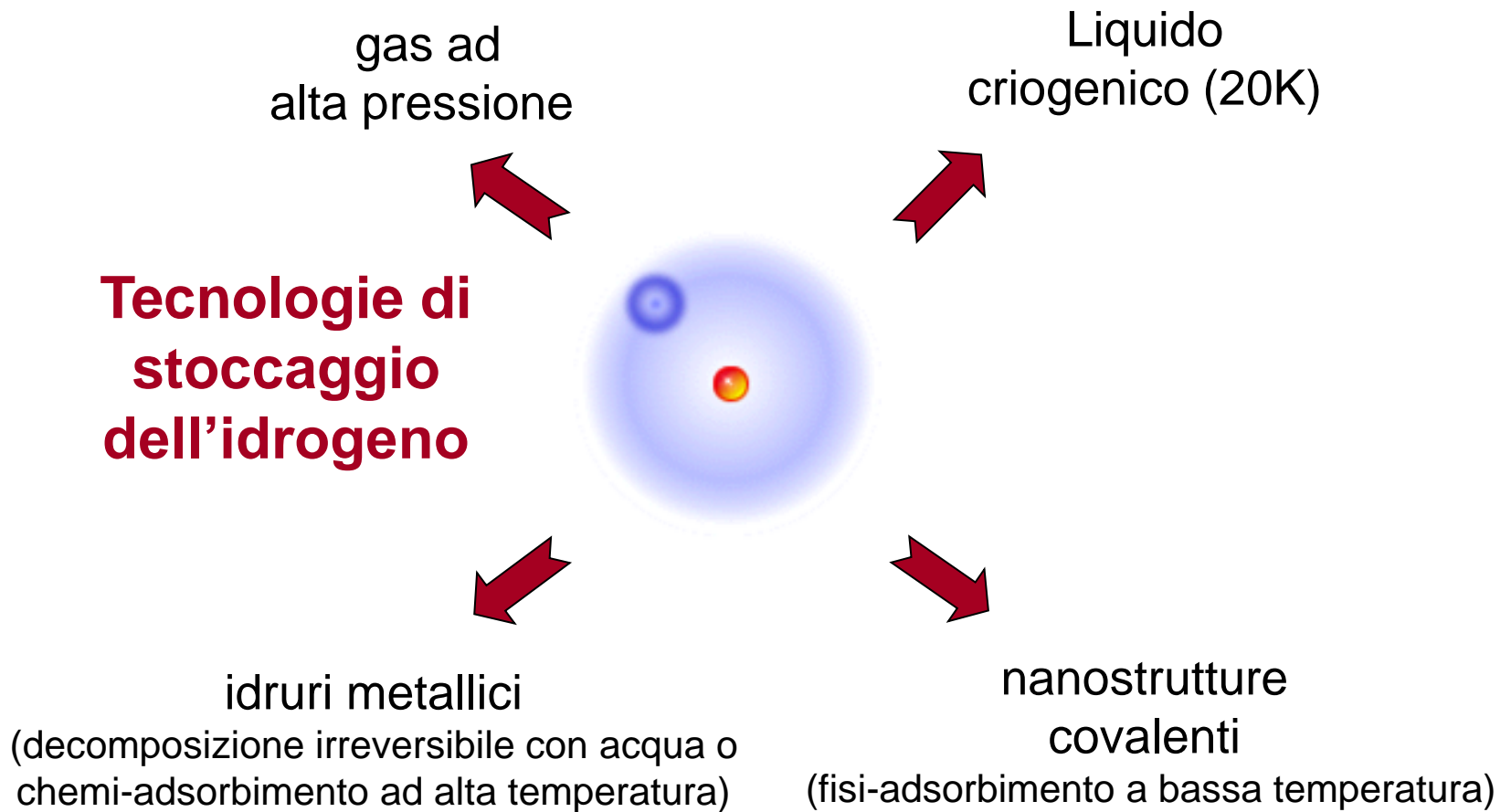


Barriere Tecniche allo Stoccaggio dell'Idrogeno: Generalità.

- **Peso e Volume.** Il peso e il volume dell'idrogeno sui sistemi di stoccaggio a bordo sono ancora adesso troppo alti, risultando in una gamma di veicoli inadeguati se confrontate con i veicoli convenzionali alimentati a petrolio.
- **Efficienza.** L'efficienza energetica è una sfida per tutti gli approcci allo stoccaggio dell'idrogeno.
- **Durabilità.** La durabilità dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno è inadeguata. Occorrono materiali e componenti che consentano ai sistemi di stoccaggio dell'idrogeno di raggiungere una vita media di 1500 cicli
- **Tempo di Ricarica.** I tempi di ricarica sono troppo lunghi.
- **Sicurezza, Codici e Standard.** Sono richiesti un hardware standardizzato e procedure operative, codici e standard applicabili, e assicurare che i sistemi di stoccaggio soddisfino i requisiti di sicurezza e i test crash.
- **Ciclo di vita, Impatto ambientale, e Analisi di Efficienza.** C'è mancanza di analisi dei costi sull'intero ciclo di vita, impatto ambientale, ed efficienza per i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno.
- **Costi.** *Il costo dei sistemi di stoccaggio dell'idrogeno sono troppo alti.*



Opzioni nello Stoccaggio dell'Idrogeno.





Stoccaggio H₂: Requisiti FCV.

Serbatoio da 100 *kg* – autonomia 500 *km*

Capacità Idrogeno: 5 kg

(DOE 6.5% wH₂)

Consumo di picco : ~1-3 g/s

(DOE 1.8% wH₂/h)

Reversibilità: almeno 1000cicli

(DOE almeno 5000 cicli)

Densità:

(DOE 62 *kg H₂/m³*)

Costo ?

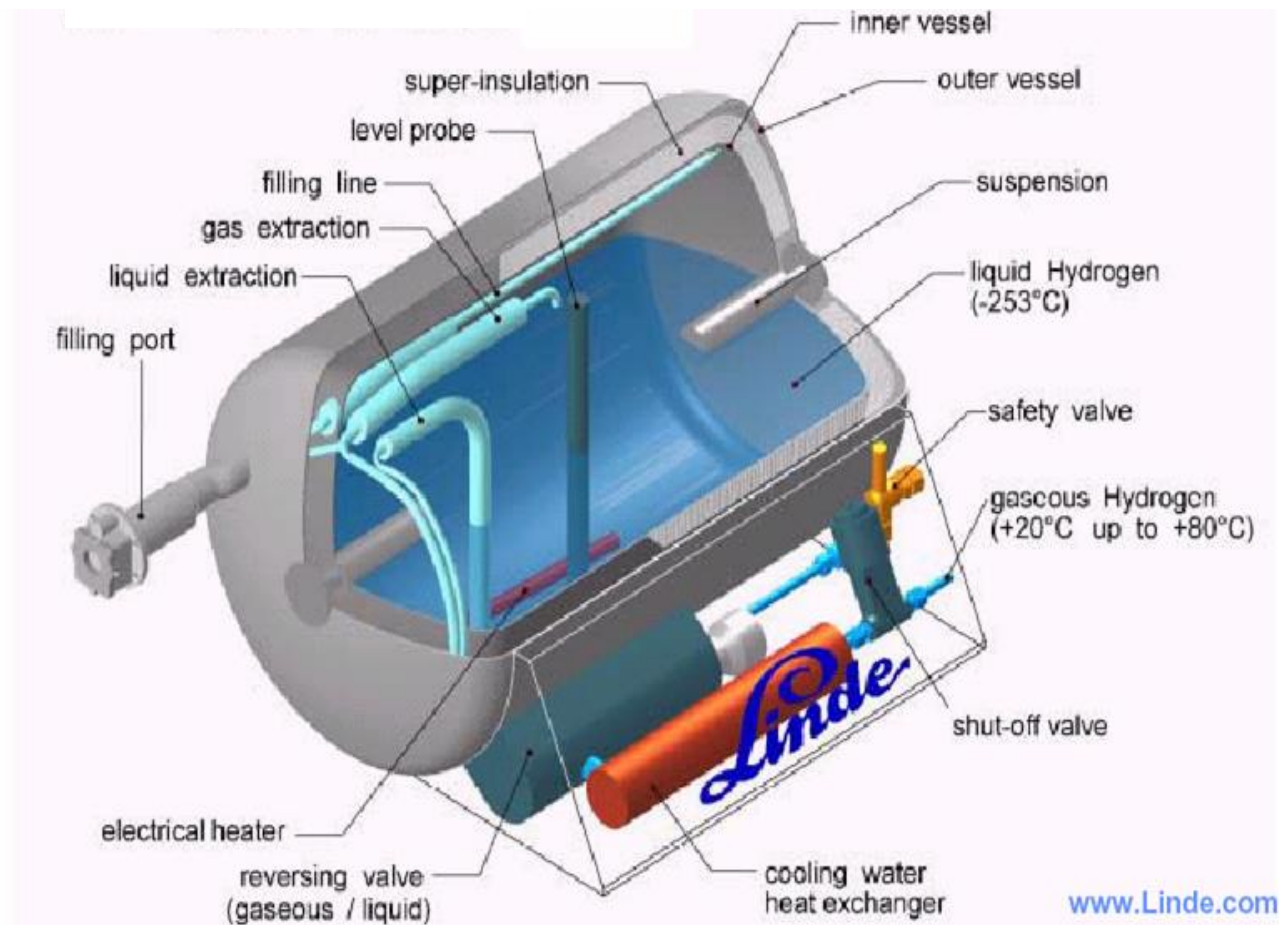


Ampio Spettro di Materiali per lo Stoccaggio di H₂.

- Idruri metallici
- Idruri complessi
- Idruri chimici
- Carboidrati
- Clatrati
- Nanotubi inorganici
- Materiali organici
- MOF
- Materiali carboniosi
- Densità del Liquido: 70.8 kg/m³ a NTP



Sistema Serbatoio a Idrogeno Liquido.



- Liquefare l' H_2 richiede un sostanziale contributo energetico.
- Il rilascio di gas è un problema per serbatoi non-pressurizzati isolati.



Stoccaggio dell'Idrogeno con Idruri (Metodi di Assorbimento Fisico e Chimico).

Idruri reversibili a bordo

- (interstiziale, idruri metallici covalenti, ammidi e boroidruri)

Idruri rigenerabili fuori bordo

- (idrocarburi, amminoborani, alani)
-
- Il più elevato contenuto è 99.5 mg/g a 56 bar e 77 K e 164 mg/g a 77K 70 bar (176 mg /g è il valore più alto finora riportato)
 - Molti strutture metalliche di Zn(II), Cu(II) Mn(III), Cr(III), La(III).



Materiali con alto Peso Formula di Idrogeno.

Formula	% in peso di Idrogeno
CH_4	25
H_3BNH_3	19.5
LiBH_4	18.3
$(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$	18
NH_3	17.7
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	16.8
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	14.8
LiH	12.6
CH_3OH	12.5
H_2O	11.2
LiAlH_4	10.6
NaBH_4	10.6
AlH_3	10.0
MgH_2	7.6
NaAlH_4	7.4

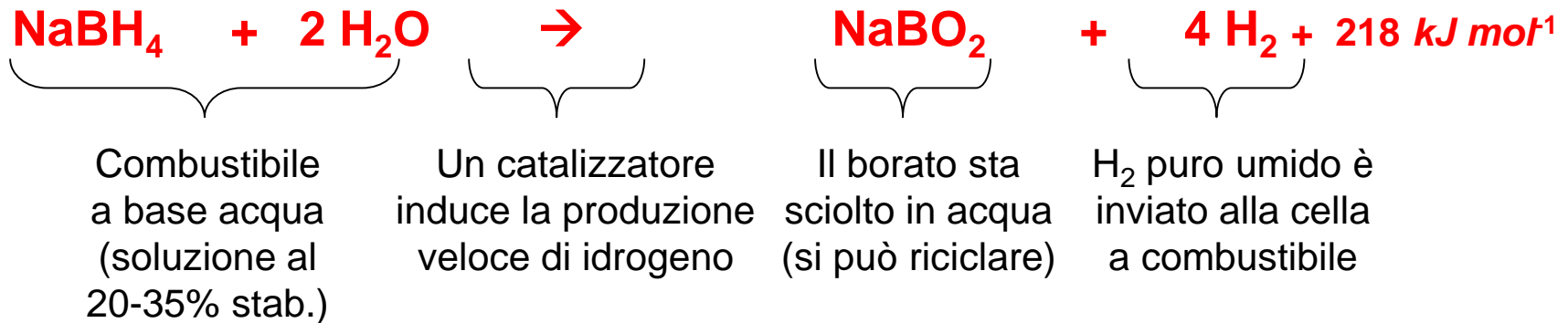


Sistemi di Generazione Irreversibili di Idrogeno

- Idruri ionici – Es.: Boroidruro di Sodio.

Sistema di Rilascio di Idrogeno a bordo:

Reazione
Esotermica

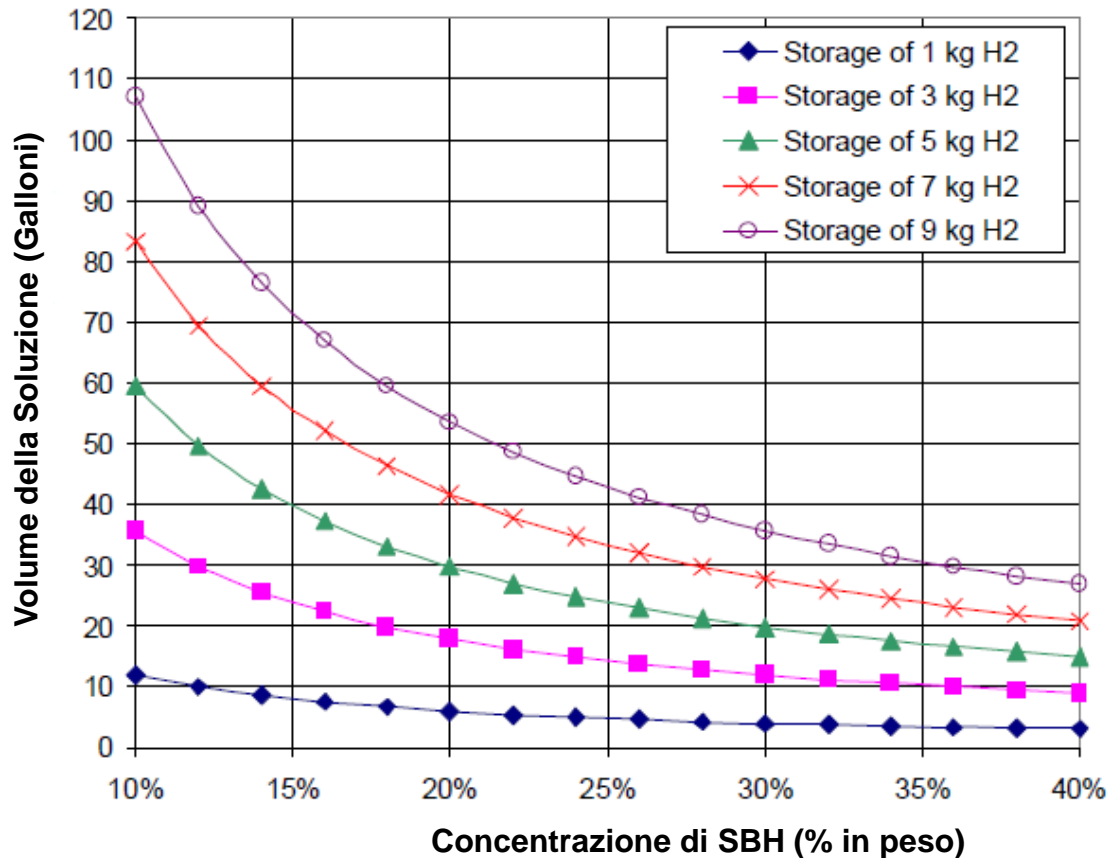


- Reazione esotermica e irreversibile: cinetica veloce di rilascio di H₂;
- Il combustibile è liquido a temperatura e pressione ambiente;
- Alta capacità di H₂ (10%) e alta purezza (100% con una umidità relativa del 100% e assenza di CO e zolfo);
- La soluzione acquosa di borato di sodio è “ecologicamente accettabile” ma i costi di rigenerazione sono un grande problema.



Efficienza Volumetrica di Stoccaggio.

Volume di Soluzione di SBH Richiesta per Stoccare Varie Quantità di Idrogeno



Efficienza volumetrica di stoccaggio di combustibile
30 wt.% = ~63 g H₂/L

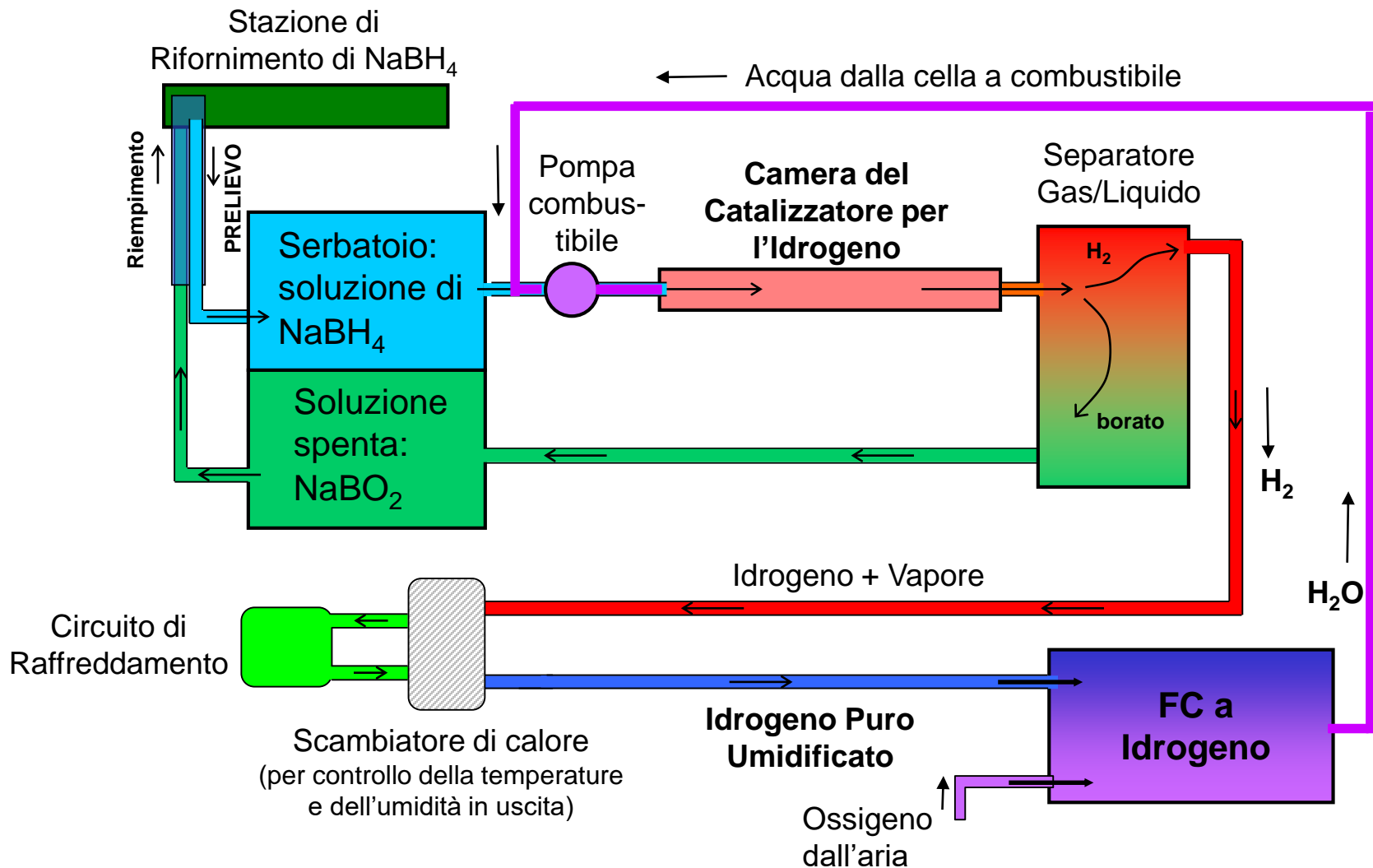
Per confronto:

H₂ Liquido = ~71 g H₂/L
compresso a 5,000 psi =
~23 g H₂/L
compresso a 10,000 psi =
~39 g H₂/L

Per un sistema pratico, è chiave il Bilancio dell'Impianto.

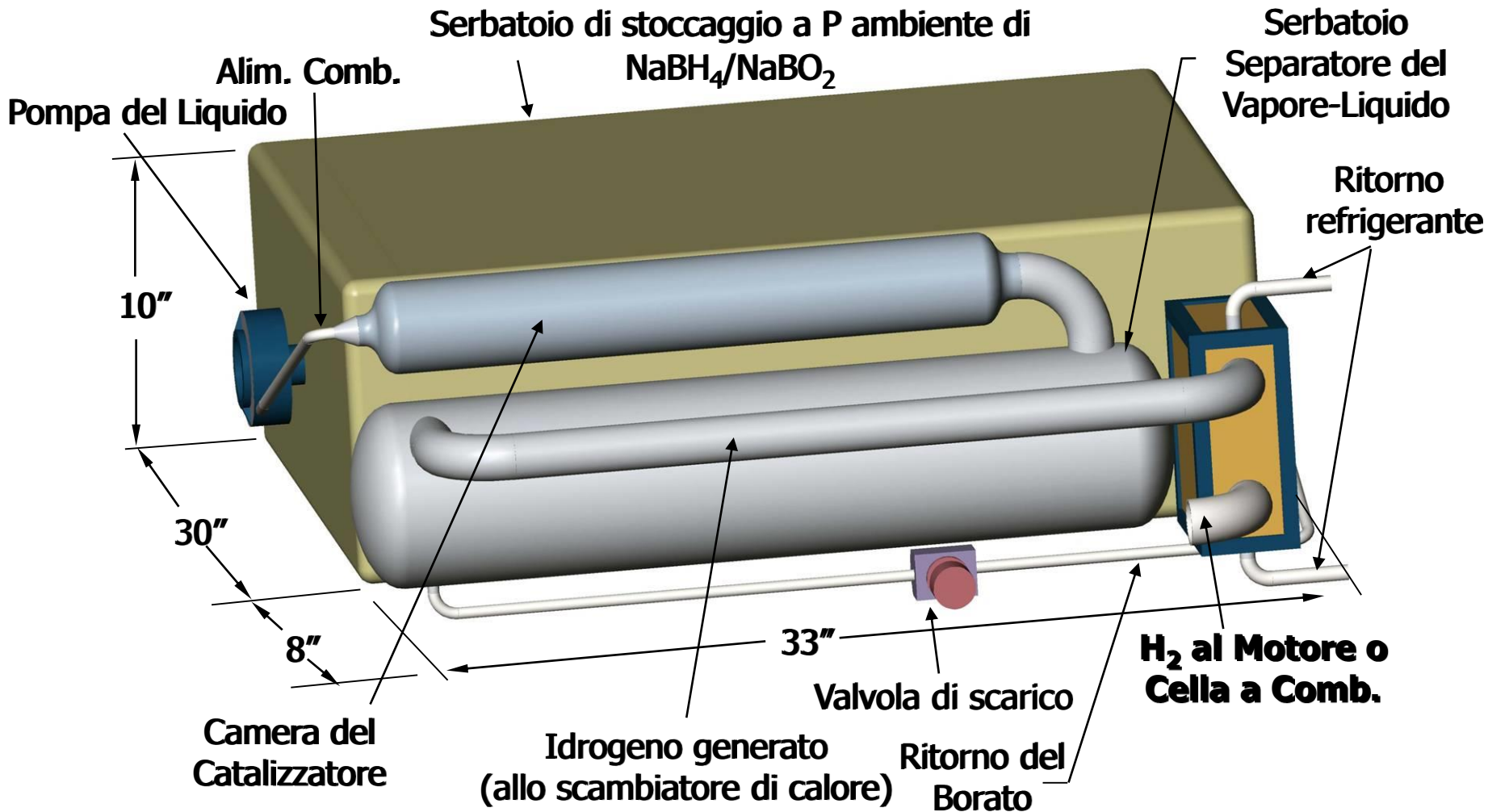


Schema di Sistema a H₂ da NaBH₄.



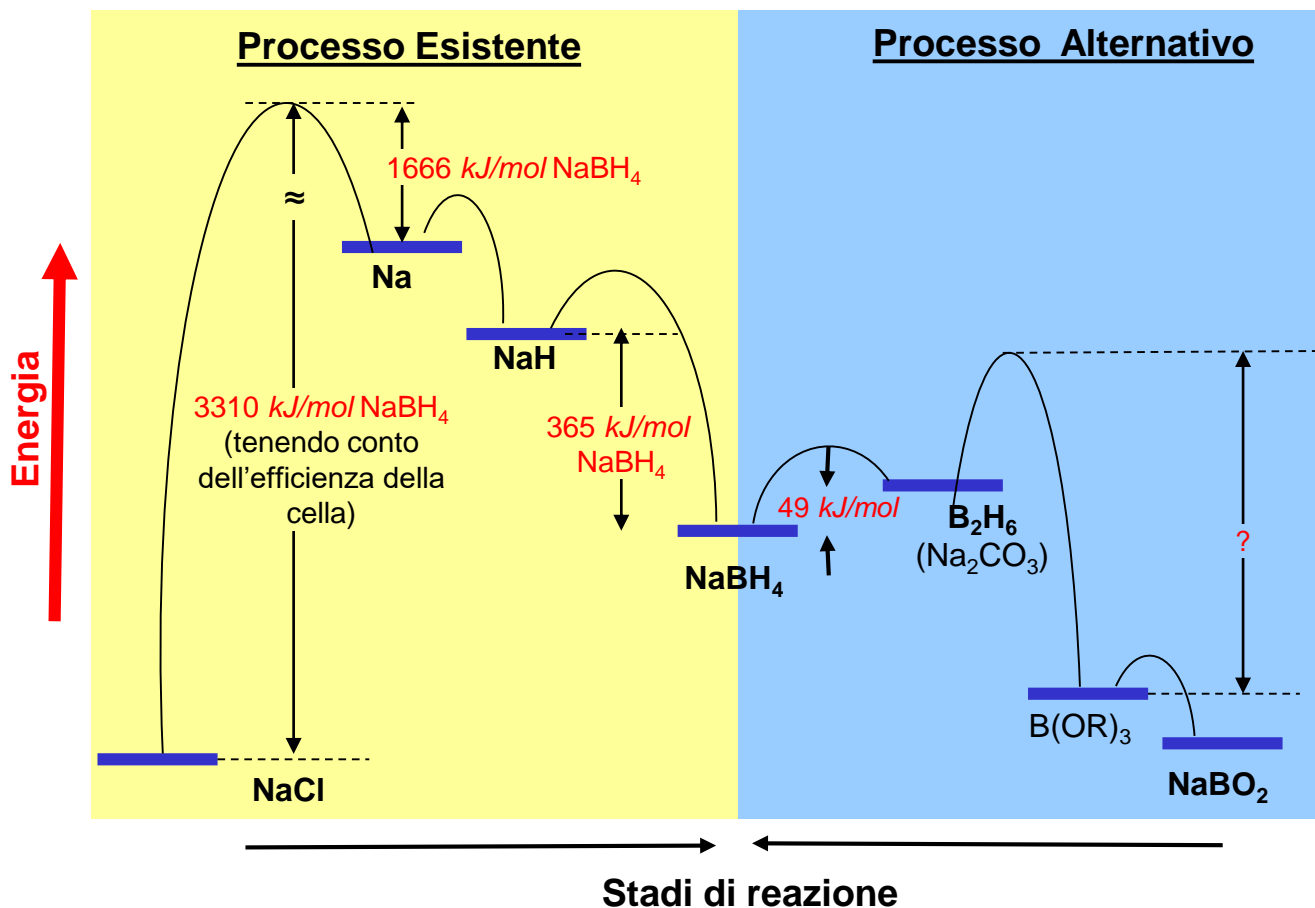


Schema di Sistema a H₂ da NaBH₄.





Il B_2H_6 potrebbe essere meglio di NaH come Intermedio?



- La produzione di Na ha efficienza in energia di < 50%
- Ulteriori perdite di energia per convertire Na a $NaBH_4$
- Utilizzo alternativo di B_2H_6 .
- Necessità di appropriata immissione di energia per produrre efficientemente B_2H_6 .



Riduzione dei Costi del Boroidruro.

- **Oggi, NaBH_4 è disponibile, ma è costoso**
 - Prodotto per la sintesi di composti chimici di specialità
 - Disponibile a circa € 63/kg di H_2
 - Scala sufficiente solo per usi energetici limitati

- **Nuove tecnologia di processo potrebbe in parte diventare competitiva con la benzina se:**
 - Grandi impianti di 2,500 tonnellate di NaBH_4 /giorno
 - Servire 900,000 veicoli a celle a combustibile
 - Produrre combustibile equivalente a € 2.34/kg H_2
 - Costi totali installati sotto i 200 milioni di Euro.



Stoccaggio Sicuro dell'Idrogeno.

Idruri*

- AB_5
- AB_2
- AB
- A_2B
- *Composti Complessi*
- *Leghe Mg*
- *Miscela di Composti Intermetallici*
- *Leghe a Soluzione Solida*



Già sul mercato ma richiede un'ottimizzazione delle proprietà.

Nanostrutture di Carbonio

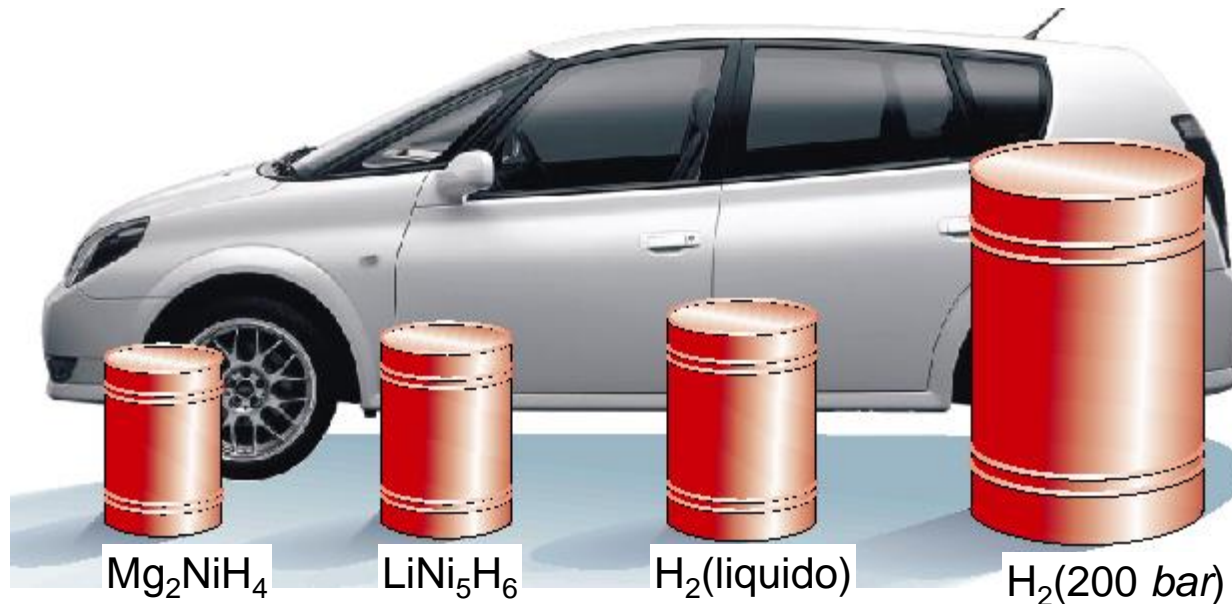
- *nanofibre di grafite*
- *fullereni*
- *nanotubi*
- *carboni attivi*



Sfida per la ricerca scientifica. Ancora a livello di proposta.

* <http://146.246.239.9:591/AB5List.html>

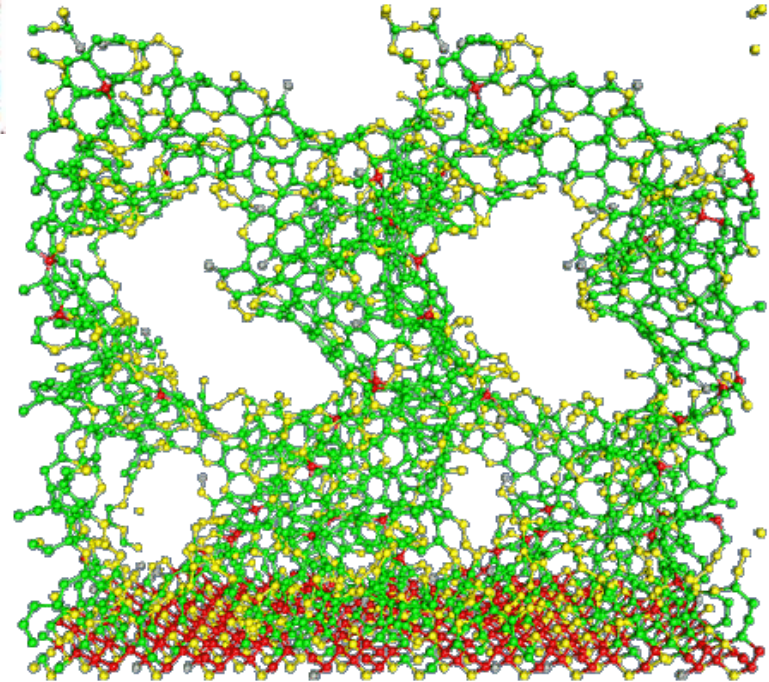
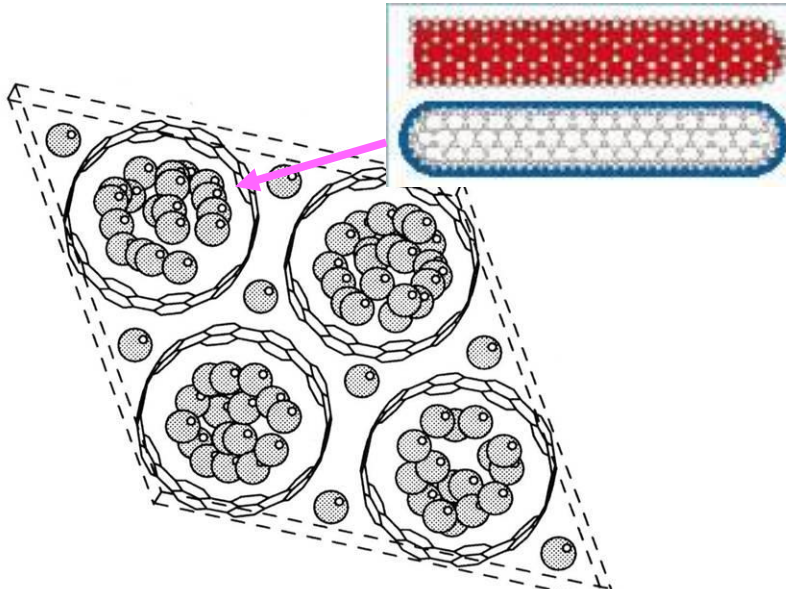
Volume Occupato da 4 Kg di Idrogeno Stoccato in Varie Forme.



Il volume di 4 *kg* di H_2 compattati in diversi modi, con dimensione relativa a quella di un'auto. A PT ambiente, H_2 ha un volume di 45 m^3 , pari a un pallone di 5 *m* di diametro — difficilmente praticabile.



Nanostrutture di Carbonio.

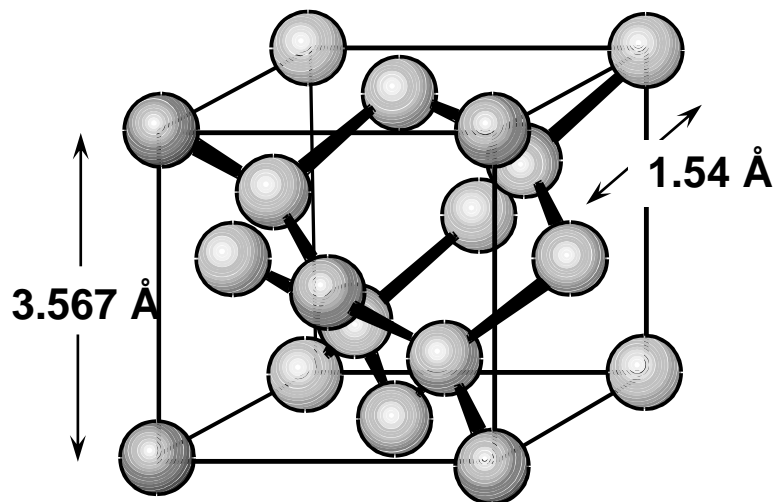


Tipica disposizione di molecole di H_2 adsorbite su nanotubi di C impaccati a rombo

- **H_2 stoccato reversibilmente è fisicamente assorbito su strutture C-grafitiche**
- **Può verificarsi assorbimento chimico sui difetti o su particelle metalliche.**



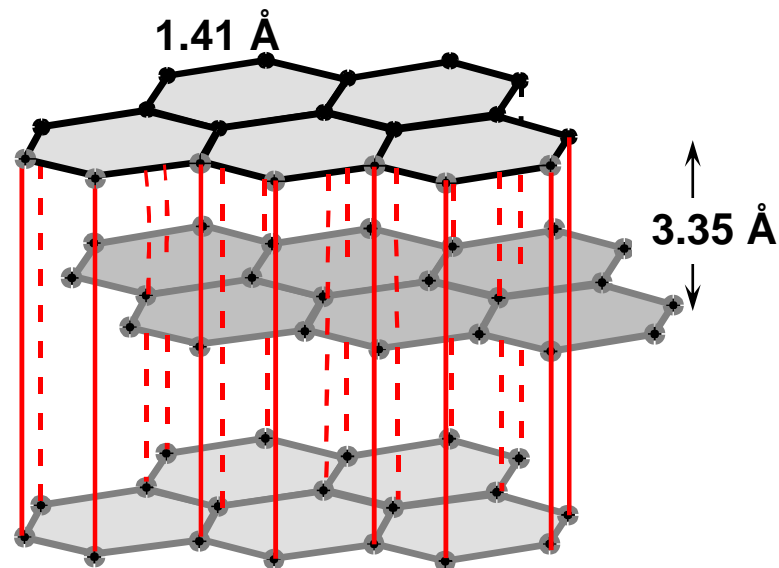
Forme Allotropiche del Carbonio.



Diamante ($\Delta H_f^\circ = 1.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

densità/g·cm ⁻¹	3.5
durezza	10
p. f. /°C	4100

C ibridizzato sp³ (angoli 109°)
duro, isolante, trasparente



Grafite [ABAB]

2.23 – 1.48 (2.27 ideale)
< 1
4100

C ibridizzato sp² (angoli 120°)
duro, conduttore, metallico/nero

[Esiste anche la forma β -romboedrica] ABCABC

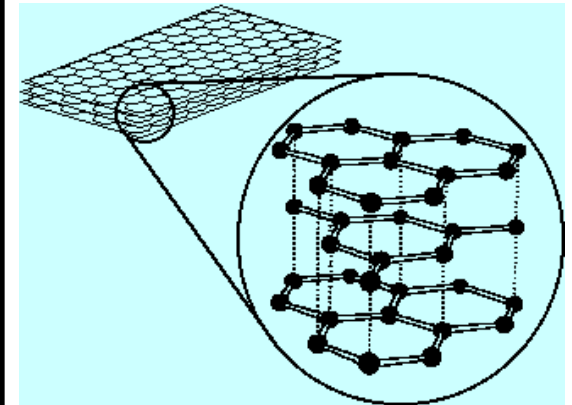
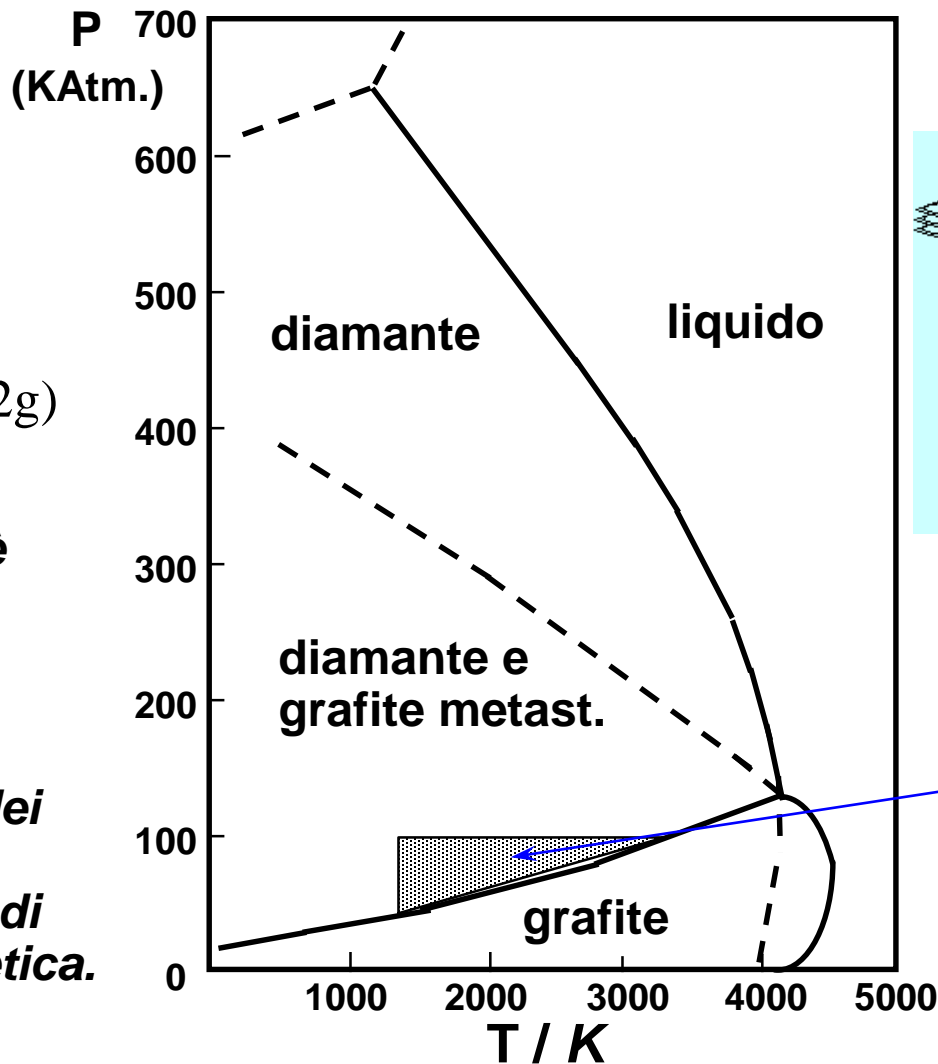


Diagramma di Fase del Carbonio.



(1 Carato = 0.2g)

Il diamante è colorato in presenza di impurezze metalliche. Gran parte dei diamanti industriali è di origine sintetica.

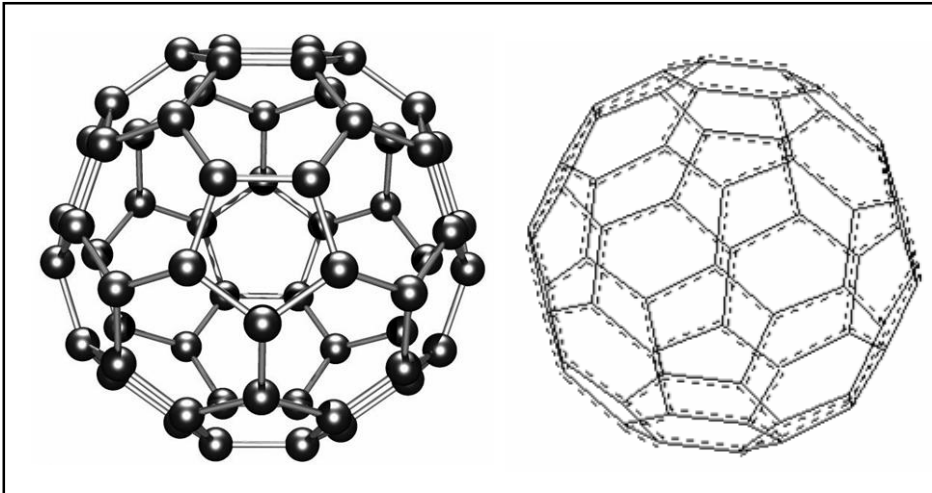


zona in cui è più favorevole la conversione $C_d - C_g$.
La conversione è catalizzata da Cr, Fe, Pt.

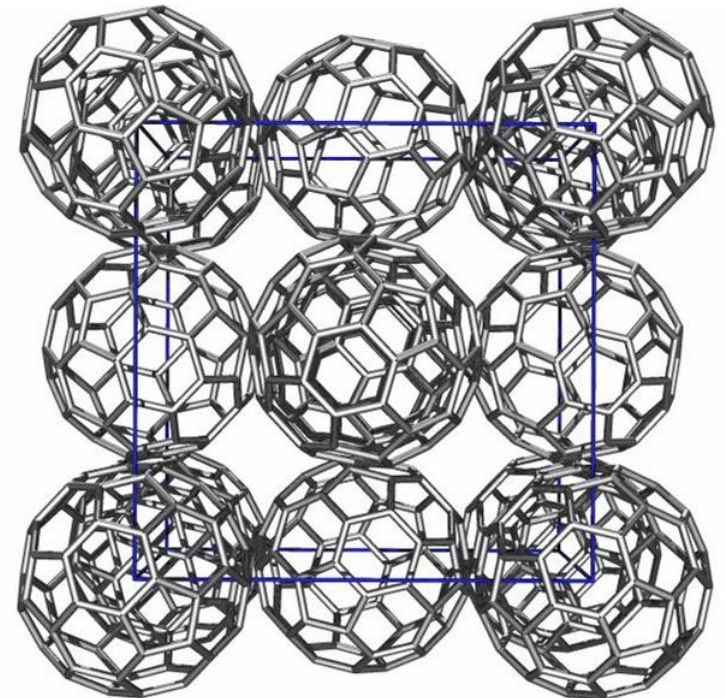


Fullereni e Fullerene C-60.

Un fullerene è qualsiasi molecola ciclica interamente costituita di atomi di carbonio in forma di sfera chiusa, ellissoide o tubo. I fullereni sferici sono anche detti "buckyballs", quelli cilindrici sono detti nanotubi di carbonio o "buckytubes". **Hanno strutture simili alla grafite** con legami multipli (aromatici) delocalizzati. Sono meno stabili della grafite e si trasformano in questa molto lentamente. Come solidi sono utili per dispositivi ottici e in catalisi. Drogati sono superconduttori.



Reticolo cubico →





Fullereni e Derivati.

Preparazione: Depolimerizzazione di C (\Rightarrow C₂, C₃, C₄, ...):

Per arco elettrico da elettrodi di Grafite a 100 *mbar* sotto He, Ar:

Fullerene + altri materiali: estrazione con C₆H₆, CCl₄, e separazione cromatografica

Proprietà: Cristalli giallo-bruni a marrone scuro, stabili all'aria e all'H₂O, Sublimano sotto vuoto a 300°C.

Insolubili in H₂O, solubili in C₆H₆, C₆H₁₂, CCl₄, CS₂ (C₆₀: 5 g/L C₆H₆)

Conducibilità (nessuna caratteristica metallica - diversi dalla Grafite)

Isolati: C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ (2 Isomeri: Simmetria C_{2v} o D₃), C₈₄

come nella Grafite 3 sp² localizzati e 1 legame π delocalizzato:

Si trasformano lentamente in grafite:



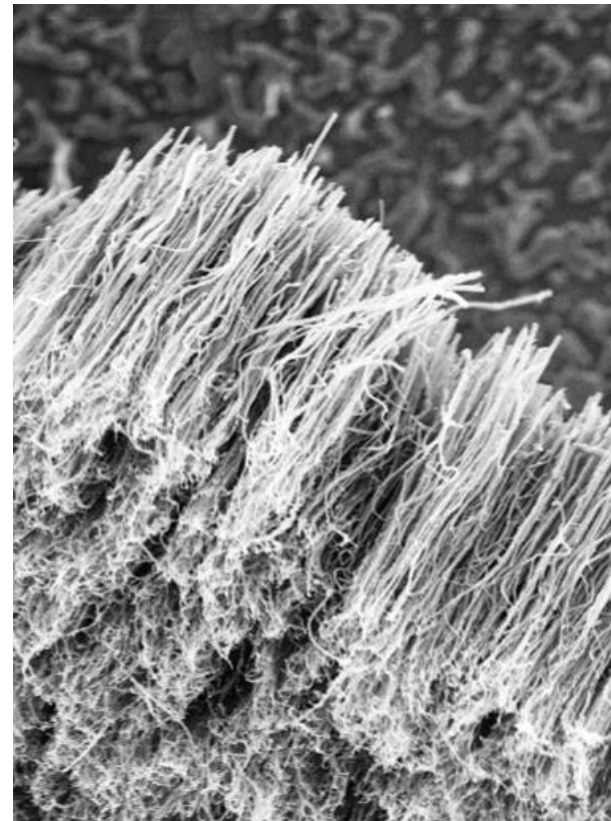
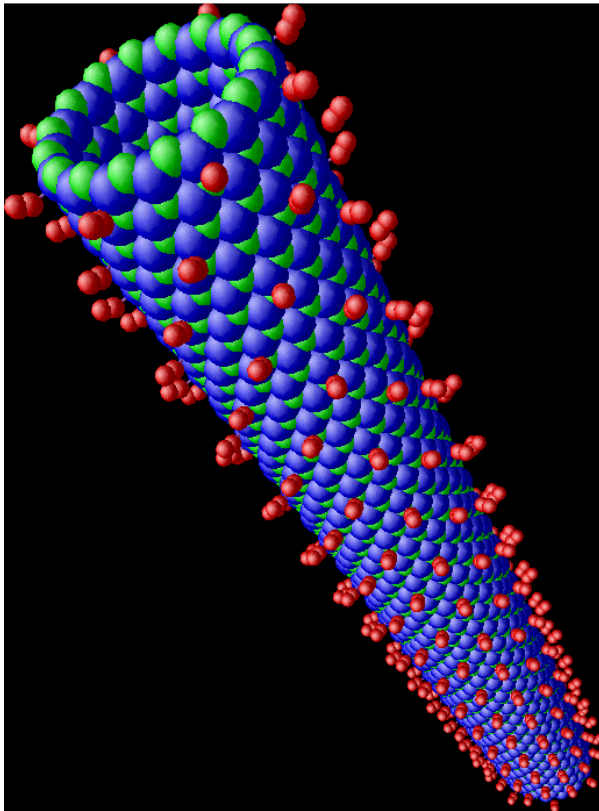
Reazioni:





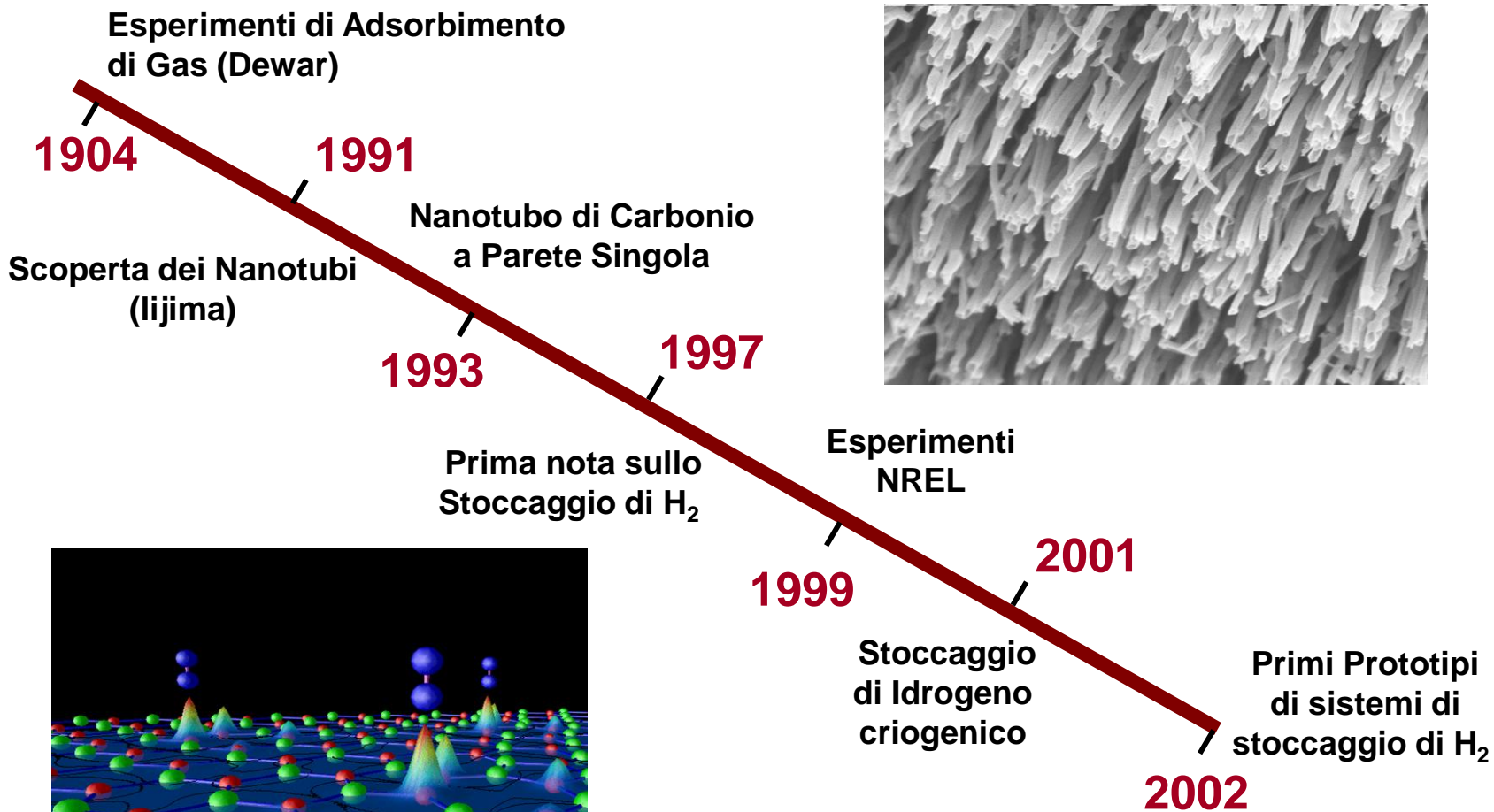
Approccio allo Stoccaggio Covalente di H_2 con Nanotubi di Carbonio.

- Sintesi di materiali con energie di legame e nanostrutture progettate per stoccare e rilasciare buone quantità di idrogeno.
- Predisporre prototipi per sistemi di stoccaggio.





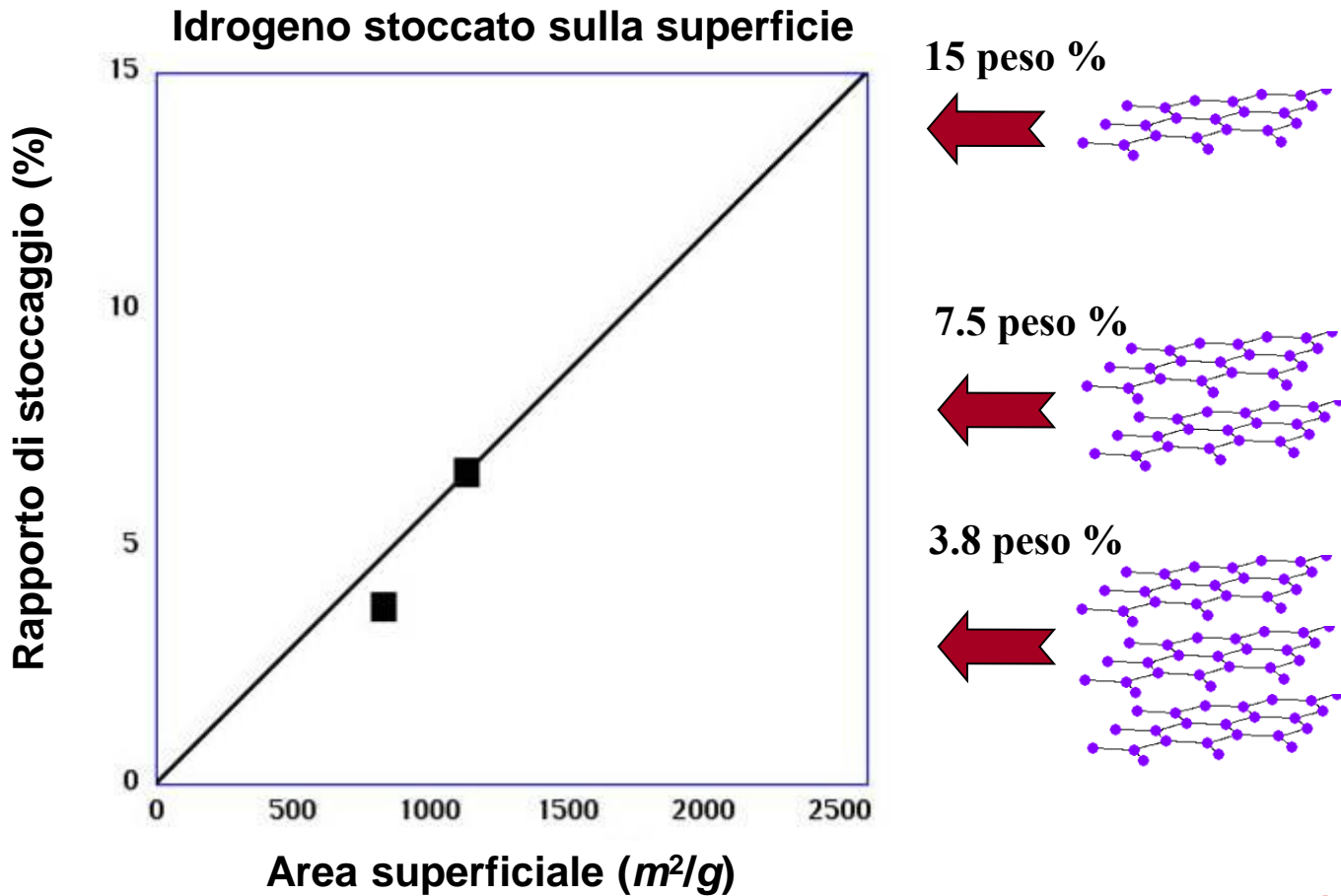
Sviluppo Temporale dei CNT.



L'obiettivo del DOE US per i materiali per l'immagazzinamento di H₂ nel 2015 è il 6 p/p% e i CNT sono tra i migliori.



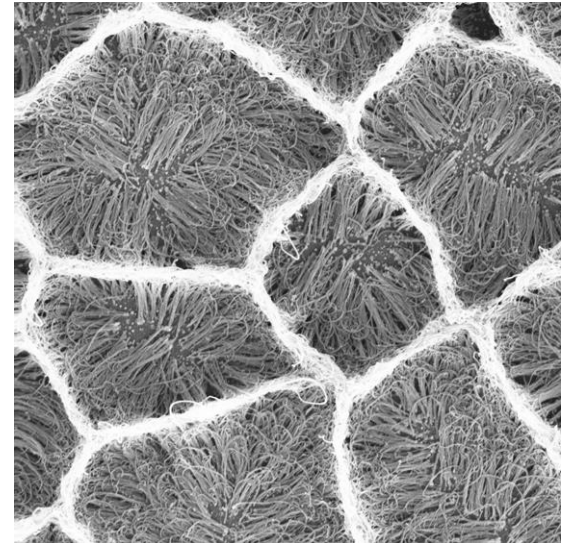
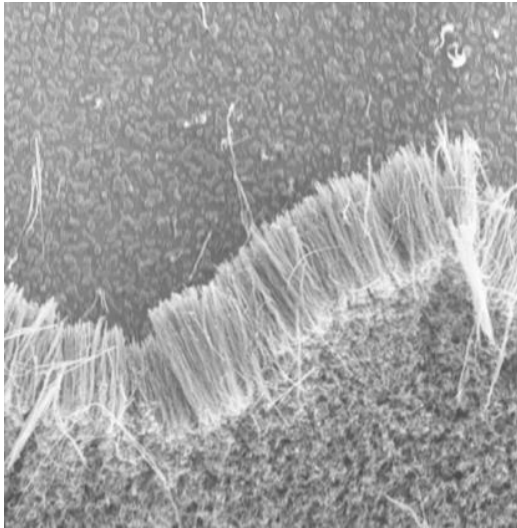
Capacità di Stoccaggio vs. Qualità del Materiale.



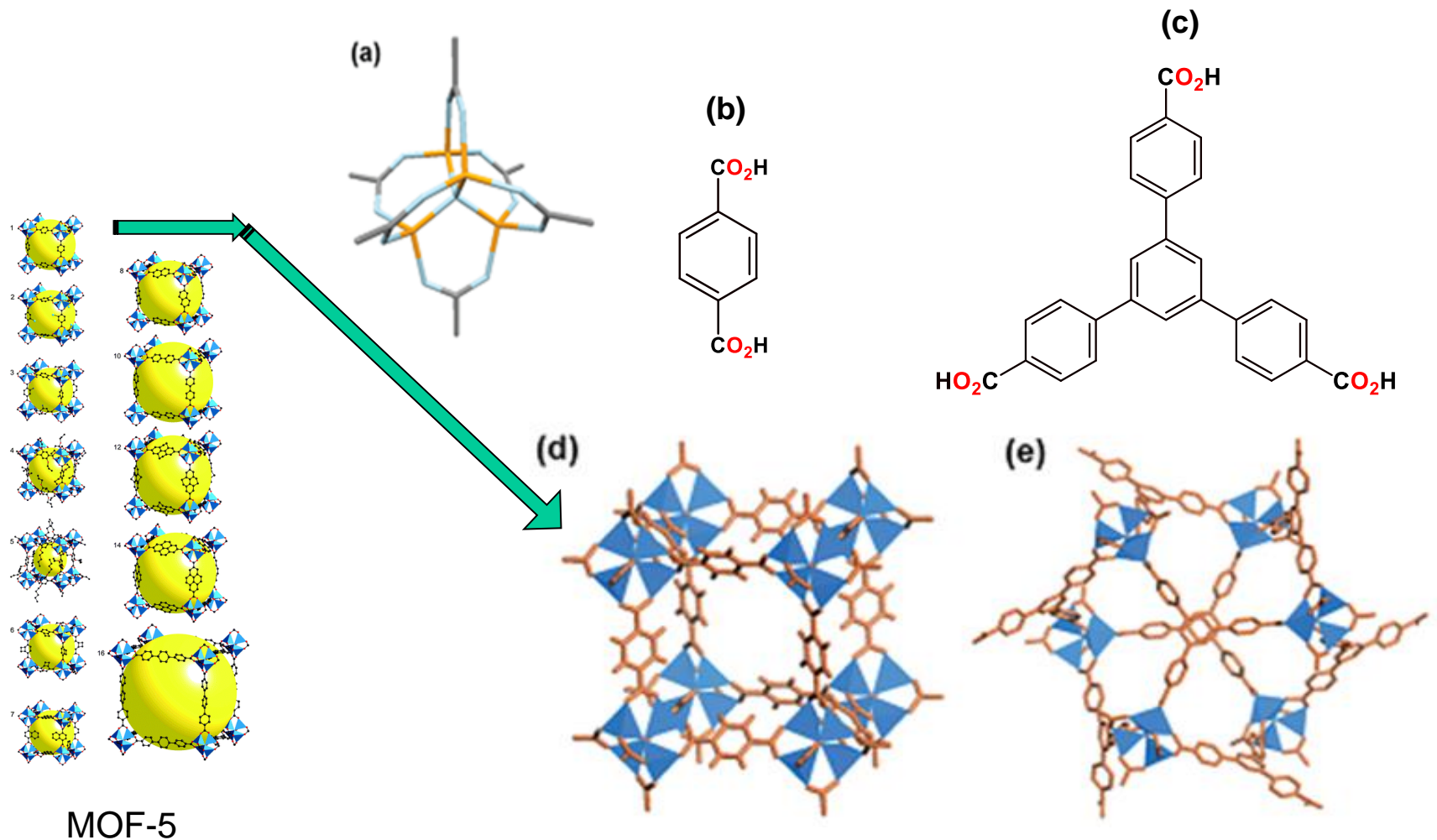
N.B. Attualmente si è al 5.5% con alcuni tipi di SWCNT.



Materiali Covalenti.



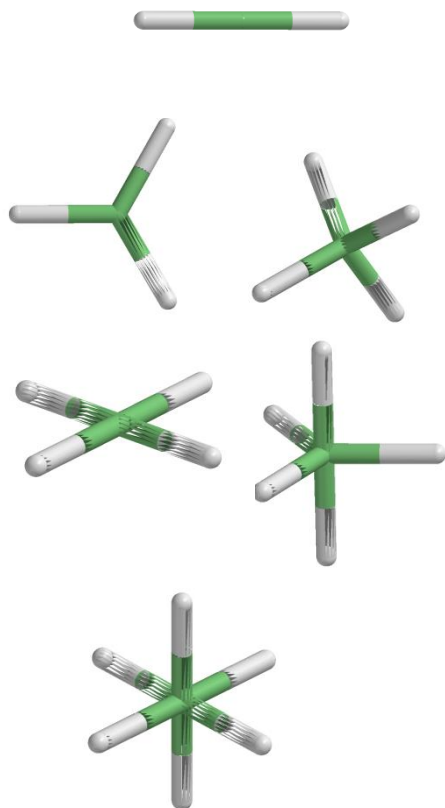
Strutture Metallo Organiche (MOF) per lo Stoccaggio dell'Idrogeno.





Fondamenti dei MOF: MOF= Metal Organic Frameworks; Materiali ibridi Organico-Inorganico.

Centro metallico
o cluster
(parte inorganica)



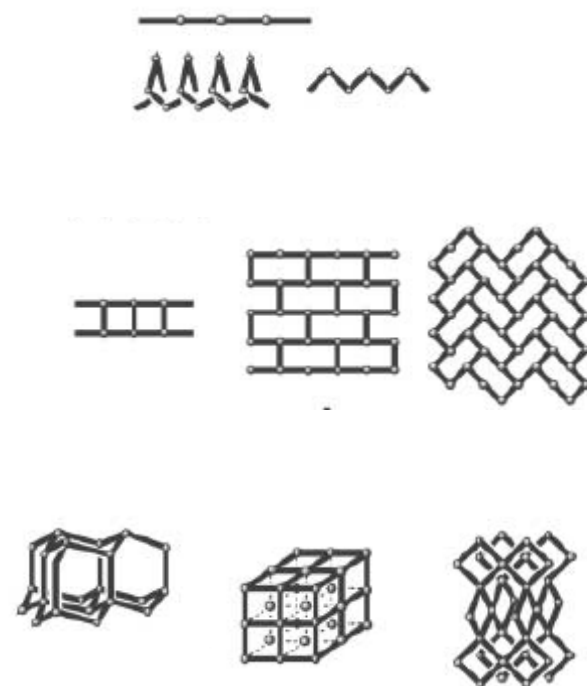
Connettore
(parte organica)



+

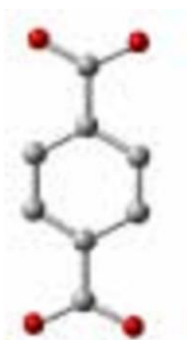
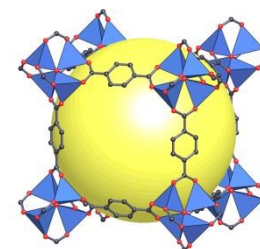
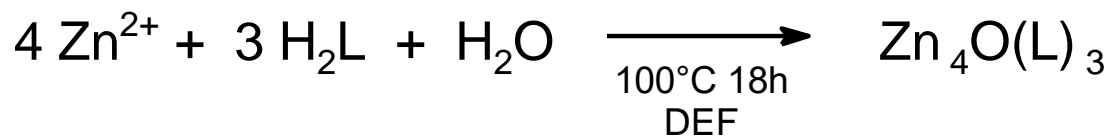


Struttura Metallo Organica
(polimero di coordinazione)



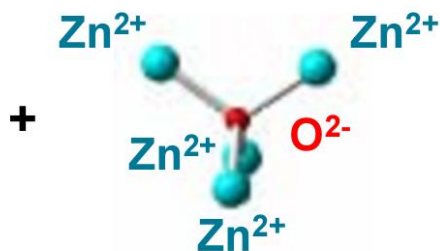


Sintesi dei MOF.



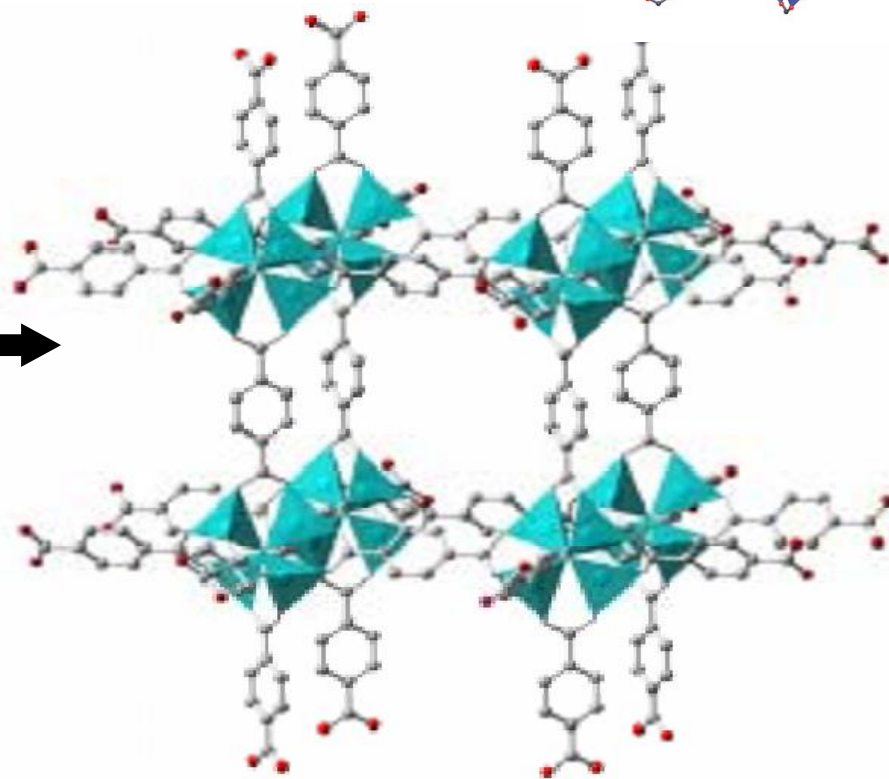
Connettore

Ac. tereftalico



SBU

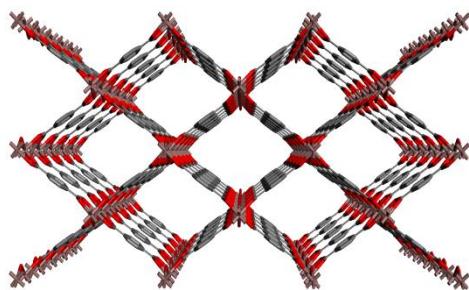
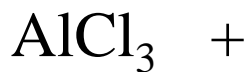
Cluster ZnO_4



Reticolo 3D (MOF-5)

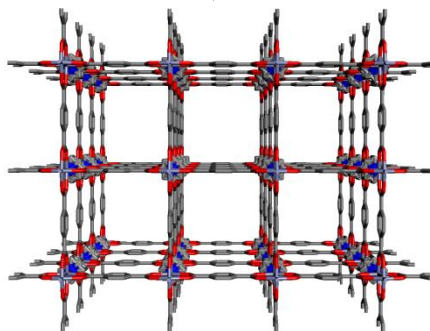
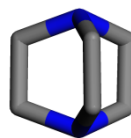
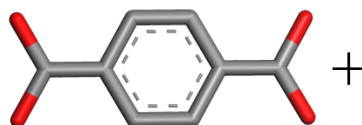


Esempi di MOF.



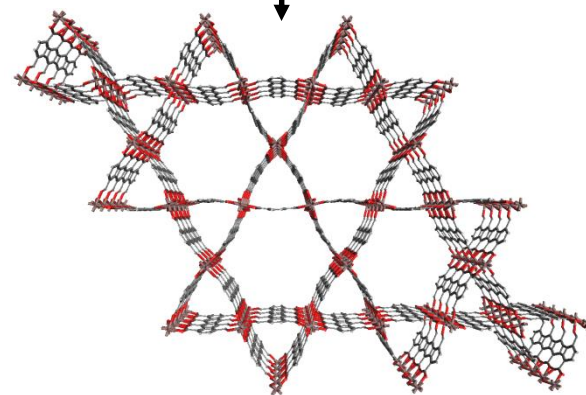
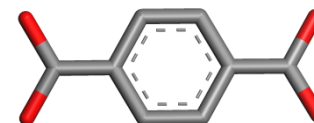
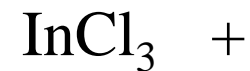
**USO-1-Al
(MIL-53)**

1300 m²/g



USO-2-Ni

1925 m²/g



**USO-3-In
(MIL-68)**

930 m²/g

Capacità di Assorbimento di H₂ dei MOF Contenenti Nanoparticelle di Palladio.

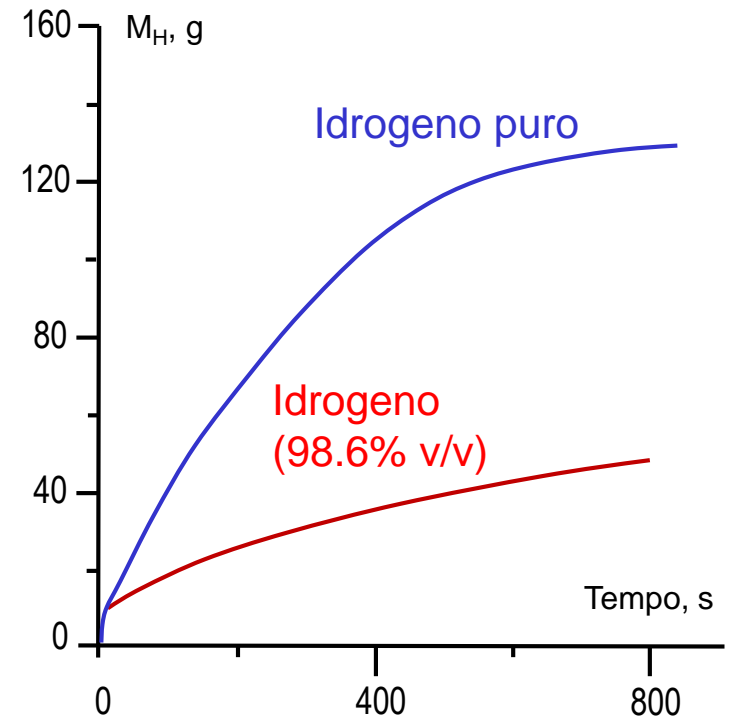
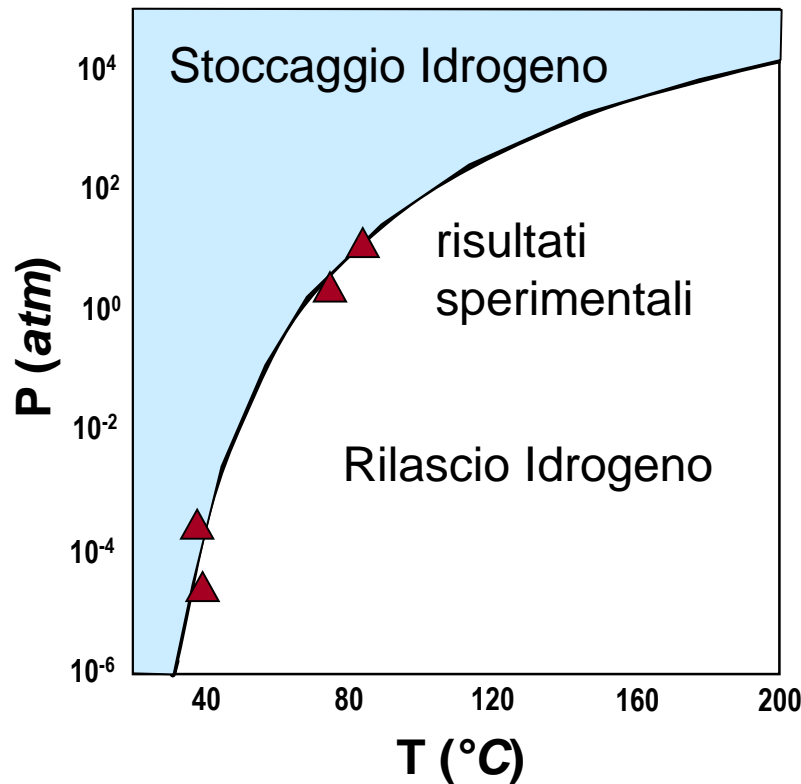
Campione	Quantità di Pd NPs, wt. %	Condizioni	Quantità di H ₂ tratten., wt. %
PdNPs@SNU-3	0	77 K, 1 bar (298 K, 95 bar)	1.03 (0.13)
	1.70/5 min ^a	77 K, 1 bar	0.35
	2.60/10 min ^a	77 K, 1 bar	0.20
	2.94/30 min ^a	77 K, 1 bar (298 K, 95 bar)	1.48 (0.3)
	3.20/60 min ^a	77 K, 1 bar	1.10
MIL-100 (Al)	0	77 K, 4 MPa (298 K, 4 MPa)	3.1 (0.19)
MIL-100 (Al)/Pd	9.7	77 K, 4 MPa (298 K, 4 MPa)	1.3 (0.35)

^a In Soluzione di MeCN 1.0×10^{-3} M in Pd(NO₃)₂·2H₂O con un rapporto molare 1:1 di Pd^{II}/MOF.



Stoccaggio dell'H₂: Termodinamica e Cinetica.

L'adsorbimento di Idrogeno segue l'eq. di van't Hoff, ma le impurità non assorbibili diminuiscono drammaticamente l'efficienza dei sistemi a idrogeno influenzando la cinetica, il trasferimento di massa e di calore, i tempi di ricarica e l'efficienza di conversione energetica nelle celle a combustibile.





Idruri Binari degli Elementi.

Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983

1	2											13	14	15	16	17	18	
H 2.20																		He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne	
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.06	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH VH ₂ 1.45	CrH (CrH ₂) 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH ₂ 1.75	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.66	(GaH ₃) 1.82	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.48	HBr 2.74	Kr	
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ YH ₃ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH ₂ 1.35	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.49	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe	
CsH 0.86	BaH ₂ 0.97	LaH ₂ LaH ₃ 1.08	HfH ₂ 1.23	TaH 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.44	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.87	H ₂ Po 1.76	HAt 1.90	Rn	
Fr	Ra	AcH ₂ 1.00																

- Idruri ionici
- Idruri polimerici covalenti
- Idruri covalenti
- Idruri metallici

CeH ₃ 1.06	PrH ₂ PrH ₃ 1.07	NdH ₂ NdH ₃ 1.07	Pm	SmH ₂ SmH ₃ 1.07	EuH ₂ 1.01	GdH ₂ GdH ₃ 1.11	TbH ₂ TbH ₃ 1.10	DyH ₂ DyH ₃ 1.10	HoH ₂ HoH ₃ 1.10	ErH ₂ ErH ₃ 1.11	TmH ₂ TmH ₃ 1.11	(YbH ₂) YbH ₃ 1.06	LuH ₂ LuH ₃ 1.14
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ NpH ₃ 1.22	PuH ₂ PuH ₃ 1.22	AmH ₂ AmH ₃ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

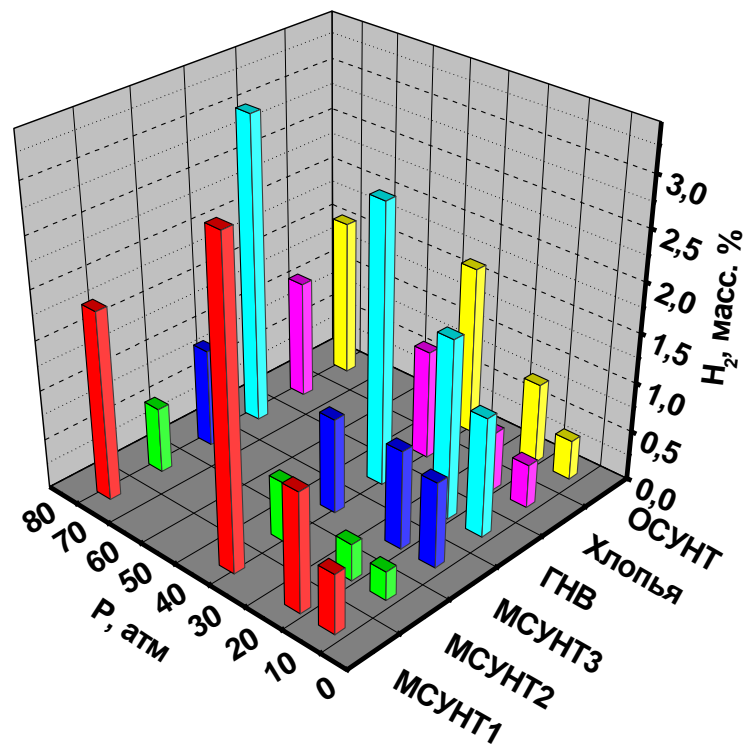


Sistemi Reversibili di Stoccaggio con Materiali in Stato Solido.

Capacità di Stoccaggio dell'Idrogeno e Reversibilità.

La capacità di stoccaggio dell'idrogeno e la reversibilità sono inadeguate a temperature e pressioni operative pratiche e con i vincoli dei tempi di ricarica. Esistono preliminari dimostrazioni di adeguati cicli di vita di questi sistemi, che stanno migliorando negli ultimi anni.

Valori massimi del 3.3 % sono stati riportati per il grafene a RT, e del 6.7% a 50 bar (1% Pd) e 7.1 a 60 bar (5% Pd).



Capacità reversibile di nanostrutture in carbonio (nanotubi, nanofibre, nanoscaglie) a 20°C.



Idruri Binari degli Elementi.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac	Af																

**Idruri
salini**

Idruri di metalli di transizione

**Idruri
intermedi**

**Idruri
covalenti**



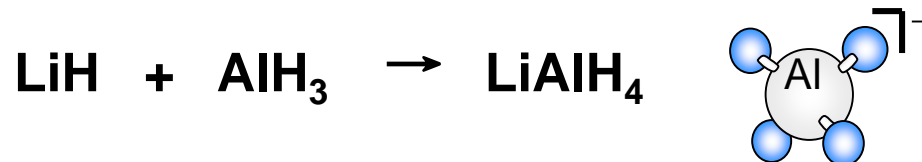
Idruri Salini: Preparazione e Proprietà.

- Sono preparati dagli elementi a 300-700°C; se il metallo è finemente disperso possono reagire a temperature inferiori;
- Sono solidi cristallini di stabilità termica limitata (per raggiungere i 10 mmHg occorrono 550°C per LiH, 210°C per NaH e KH, 170°C per Rb-H, 885°C per CaH₂, 585°C per SrH₂, 230 per BaH₂, e 85°C per MgH₂);
- Si sciolgono in sali alcalini fusi;
- Essendo specie riducenti forti [$E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^-) = - 2,25 \text{ V}$], reagiscono efficacemente con acqua liberando idrogeno e assorbono efficacemente ossigeno in reazioni molto esotermiche;
- Solo il LiH può essere fuso senza decomposizione; esso è inoltre poco sensibile all'ossigeno, al cloro e all'acido cloridrico a R.T.;
- MgH₂ reagisce con acqua abbastanza lentamente da permetterne l'uso quale disidratante di solventi e specie gassose;
- Si utilizzano per preparare idruri complessi (NaBH₄ e LiAlH₄).

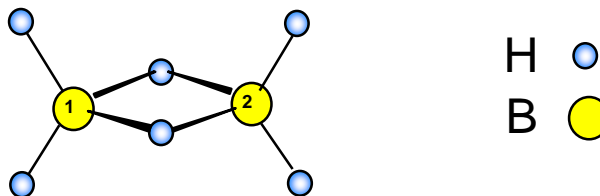


Idruri più Covalenti.

- L'alluminio forma il solido AlH_3 che esiste in almeno sei diverse fasi solide; è un utile e selettivo riducente in chimica organica; si comporta da acido di Lewis e reagisce con LiH per dare anioni complessi (ioni tetraidroalluminato):



- Il boro forma una serie molto complessa di idruri, ad iniziare dal diborano (B_2H_6), dotati di legami a tre centri e due elettroni (legami a banana):



- Gli idruri del IV e V gruppo sono composti molecolari, covalenti e volatili con scarse proprietà riducenti (in particolare gli idrocarburi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), solubili in solventi apolari, dalla chimica molto complessa.



Idruri di Metalli di Transizione.

- Si tratta di composti a struttura non ionica, spesso esistenti in più fasi distinte e con stechiometria variabile tra ampi estremi;
- Presentano la tipica struttura a bande dei solidi non covalenti, che ne determina proprietà e comportamenti;
- Gli idruri del blocco "d" sono relativamente instabili, sono solidi grigi-neri simili in aspetto e reattività ai corrispettivi metalli. Sono generalmente stabili all'aria, ma reagiscono a caldo con aria o acidi. Il Ti, Zr, e Hf reagiscono esotermicamente con l'idrogeno e forniscono idruri non stechiometrici (p. es. $\text{TiH}_{1,7}$). Gli idruri di Pd, Pt, e Ni sono particolarmente stabili e spesso utilizzati in catalisi;
- Gli idruri del blocco "f" (lantanidi e attinidi) si formano facilmente; sono solidi neri non stechiometrici a struttura ionica. L'uranio forma un idruro UH_3 , reattivo e intermedio importante per l'arricchimento dell'isotopo ^{235}U .

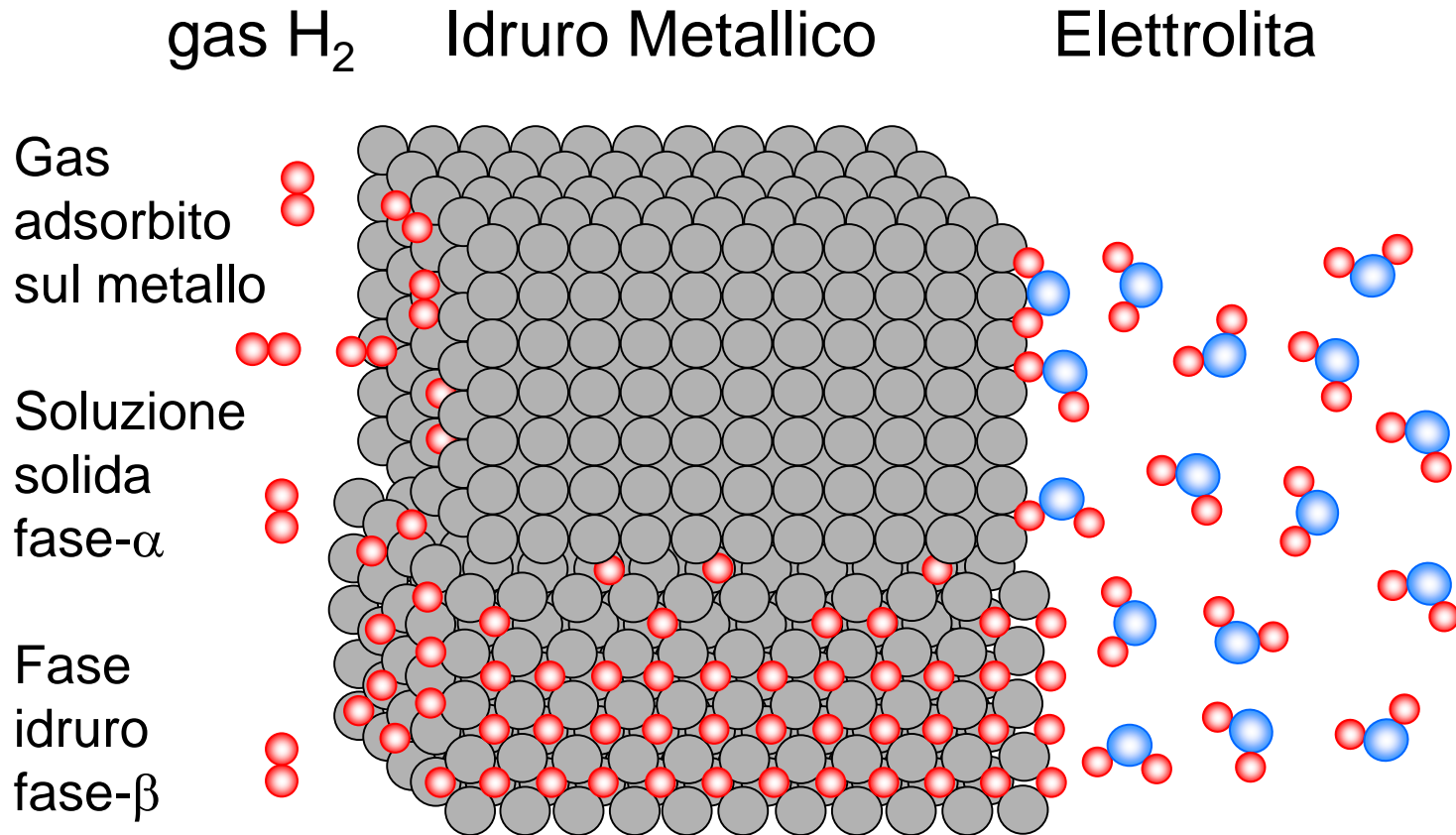


Idruri: Classi Fondamentali per lo Stoccaggio dell'Idrogeno.

AB₅: LaNi₅H_{6.5}, LaNi_{4.7}Al_{0.3}H_{6.5}	bassa capacità (max. 2%w), ciclo buono
AB: FeTiH₂	bassa capacità (max. 1.9%w), perdita nei cicli
AB₂: ZrV₂H_{5.5}	bassa capacità (max. 3%w), attivazione
A₂B: Mg₂NiH₄	3.6%w, cinetica lenta, alta T _{des} , attivazione
MgH₂	7.6%w, cinetica lenta, alta T _{des} , attivazione
Fasi Lamellari	Ca Al X (X = Si), 5%w, non reversibili
Compositi	Leghe Eutettiche, nanostrutturate destabilizzate
Idruri Complessi (NaAlH₄ - LiAlH₄)	alta capacità, poco reversibili



Schema di Metallo con Idrogeno Interstiziale e Fasi Idruriche in Celle a Combustibile.





Idruri: Proprietà di Base (1).

Due punti principali:

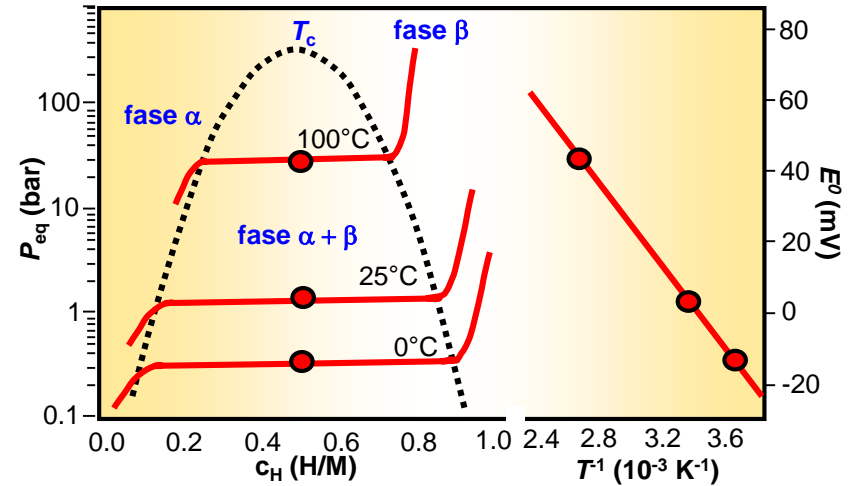
- **Stabilità termodinamica** dello idruro - molto dipendente dalle proprietà del legame M-H

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Equazione di Van't Hoff}$$

$$\Delta S = 130 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- **Cinetica**: Primo ordine tipo Arrhenius $K = A e^{-E/KT}$

A e E dipendenti da un numero di parametri di superficie e struttura.



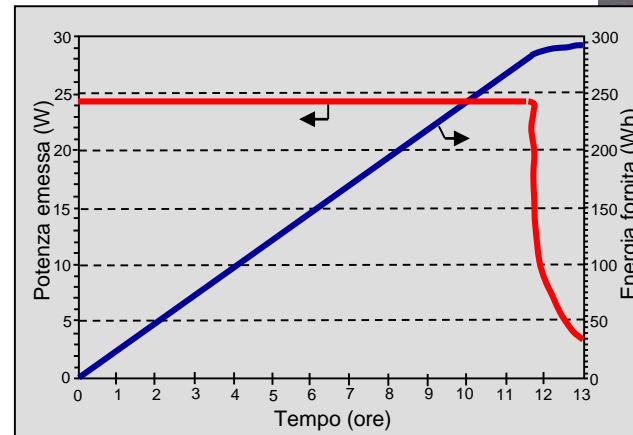


Vantaggi della Tecnologia delle Batterie NiMH.

Elevata Potenza –
 $1000 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ (HEV)

Alta Densità di
Energia – $80 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$
(EV)

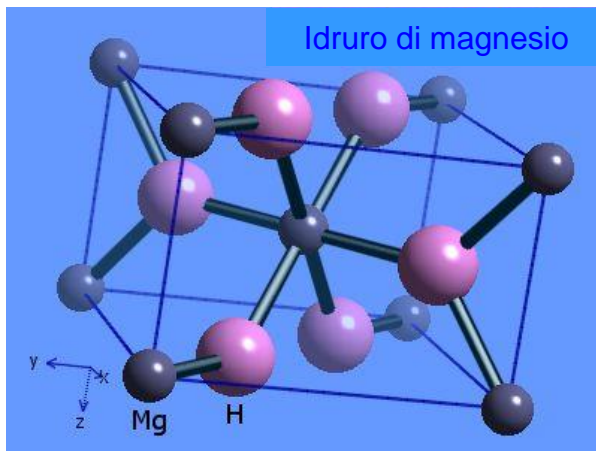
Eccellente Ciclo di
Vita – Vita del veicolo
→ 50,000 PNGV Cicli
 100 Wh



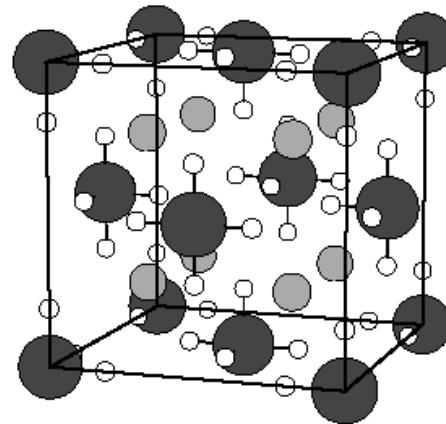


Idruri: Proprietà di Base (2).

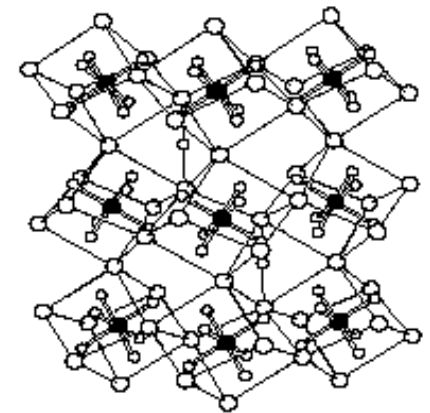
- La cattura interna di H_2 implica delle transizioni di fase.
- Si hanno grandi variazioni di Volume e di Entalpia.



7.7 %wt



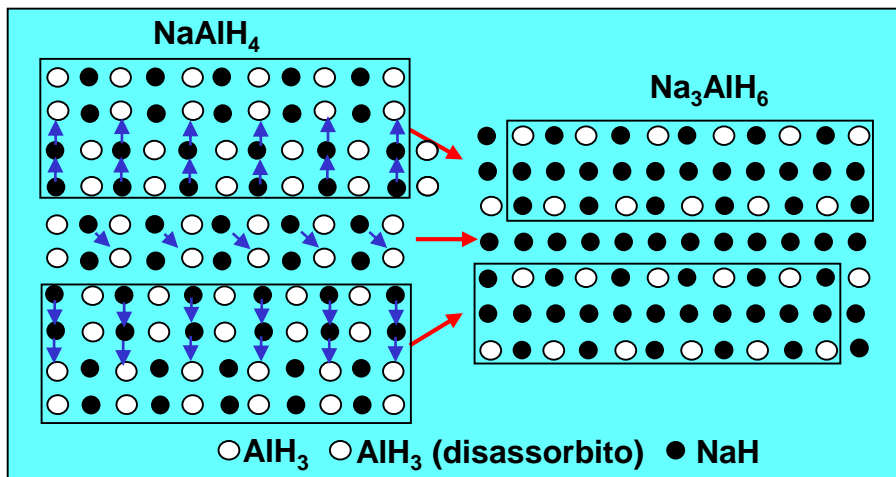
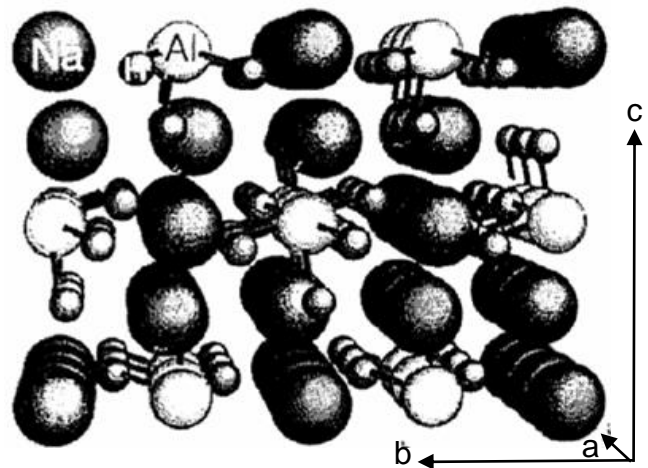
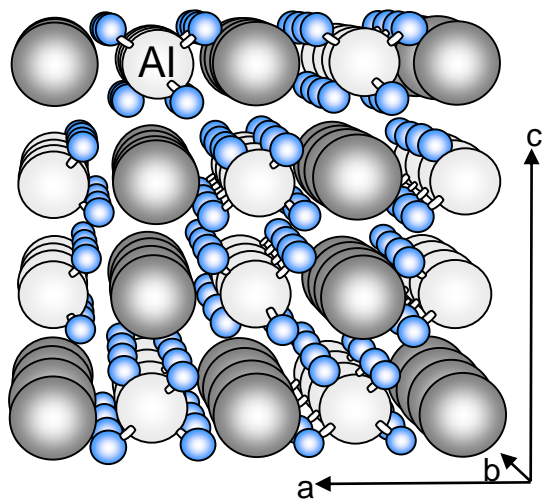
3.6 %wt



5.2 %wt



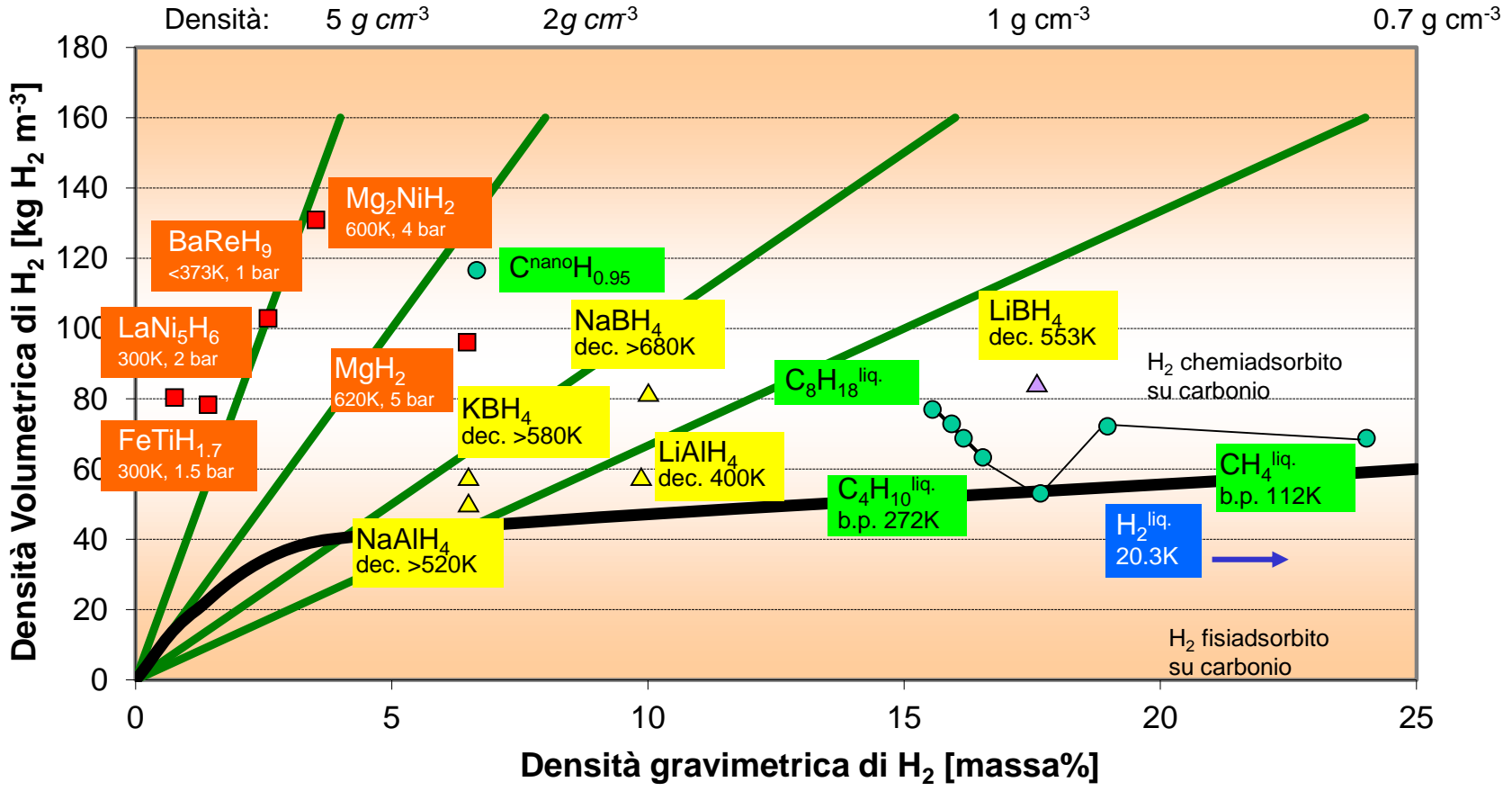
Idruri: Proprietà di Base (3).



Cambio di struttura
e transizione di fase.

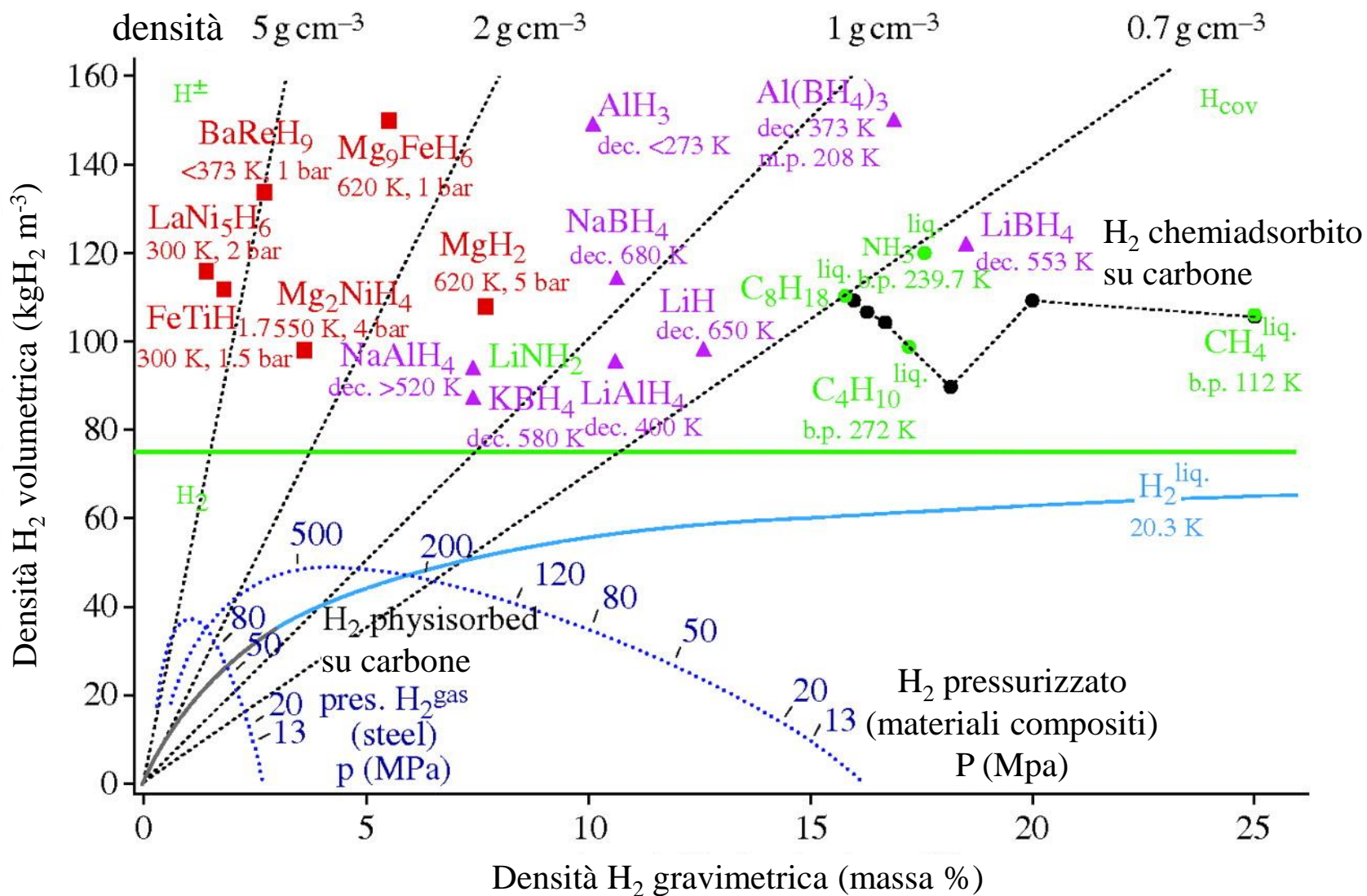


Confronto tra l'H₂ Stoccato da Diverse Specie in Termini di Massa e di Volume.





Andamento della Densità Volumetrica di H₂ vs. quella Gravimetrica.





Idruri: Leghe di Magnesio.

Sistemi basati su Mg:

Mg₂Ni

3.6%, attivazione, lenta cinetica, alta T (300°C)

Mg

7.6%, attivazione, lenta cinetica, alta T (300°C)

Alta entalpia di formazione dell'idruro ($-74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

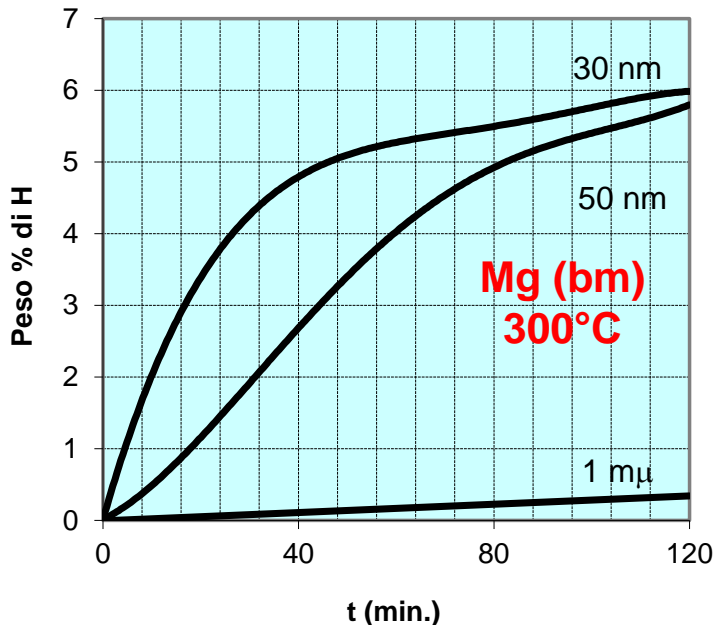
- nuove sintesi
- controllo delle nanostrutture
- catalisi a livello nanoscala
- nanocompositi
- nanocompositi funzionali

Alta T di rilascio H₂

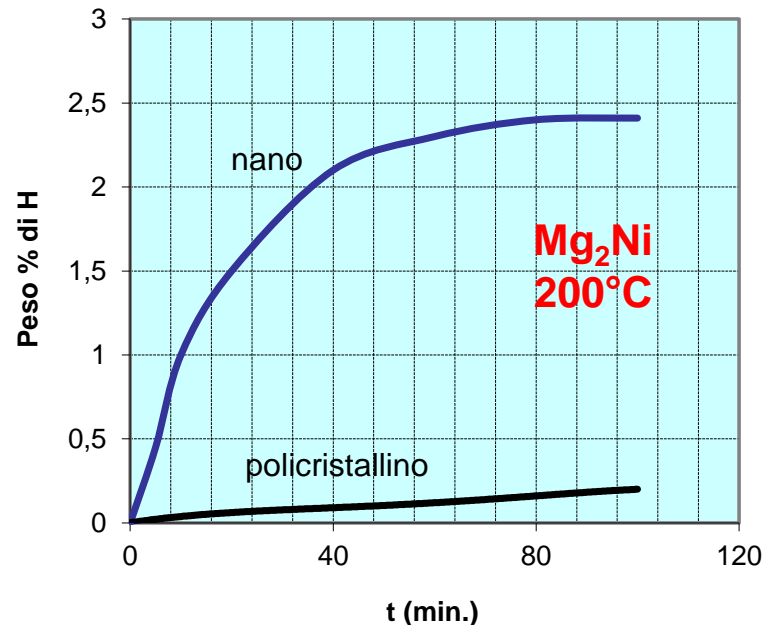


Strutture su Scala Nano (10^{-9})

Effetto delle Dimensione Grani e Aree Specifiche Superficiali.



Dimensioni cristalli ridotte = aumento cinetica di assorbimento e desorbimento



Dimensioni cristalli ridotte = aumento capacità d'assorbimento di idrogeno

Ball-milling

Dimensioni cristalli alte = vie per la diffusione dell'idrogeno
Dimensioni cristalli ridotte, alta superficie/volume = accesso H_2
destabilizzazione meccanica, difetti = centri attivi



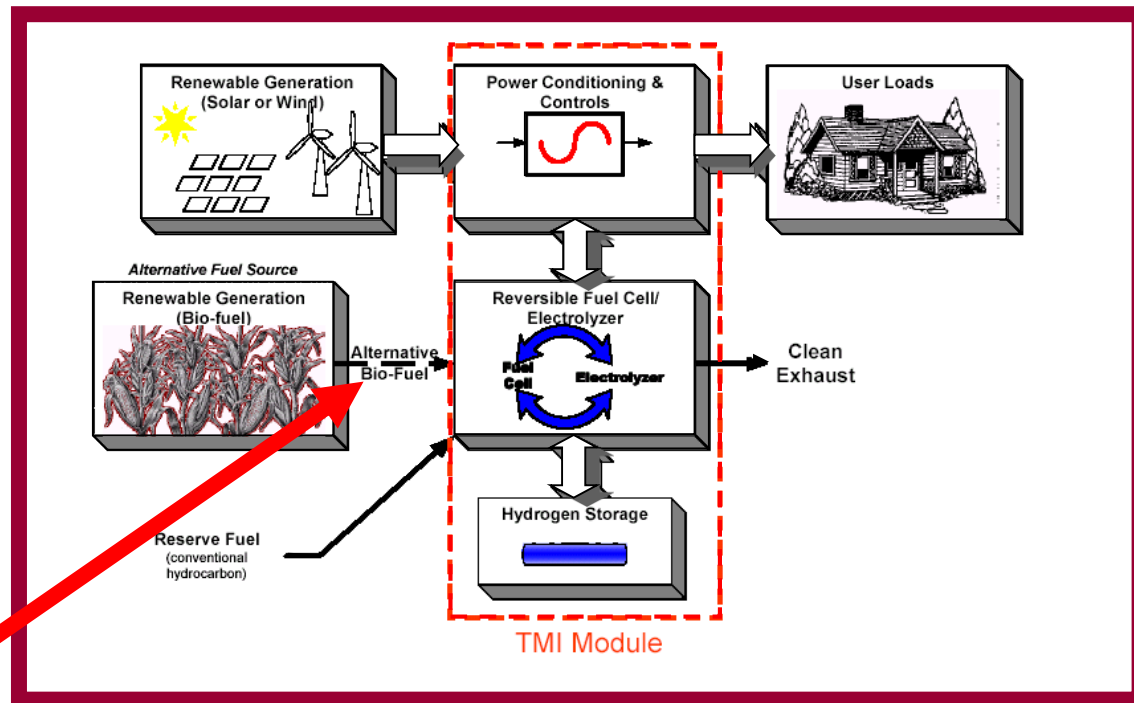
Celle a Combustibile Reversibili.

- L'idrogeno sostituisce le batterie usate nei sistemi convenzionali ad energia rinnovabile

- Superiore densità di stoccaggio energia
- Potenzialmente efficienza superiore
- Elimina le “scariche profonde”

- **Simile alle FC convenzionali**

- La distinzione sta nella sostituzione dell'elettrolizzatore e della FC con una “FC reversibile”



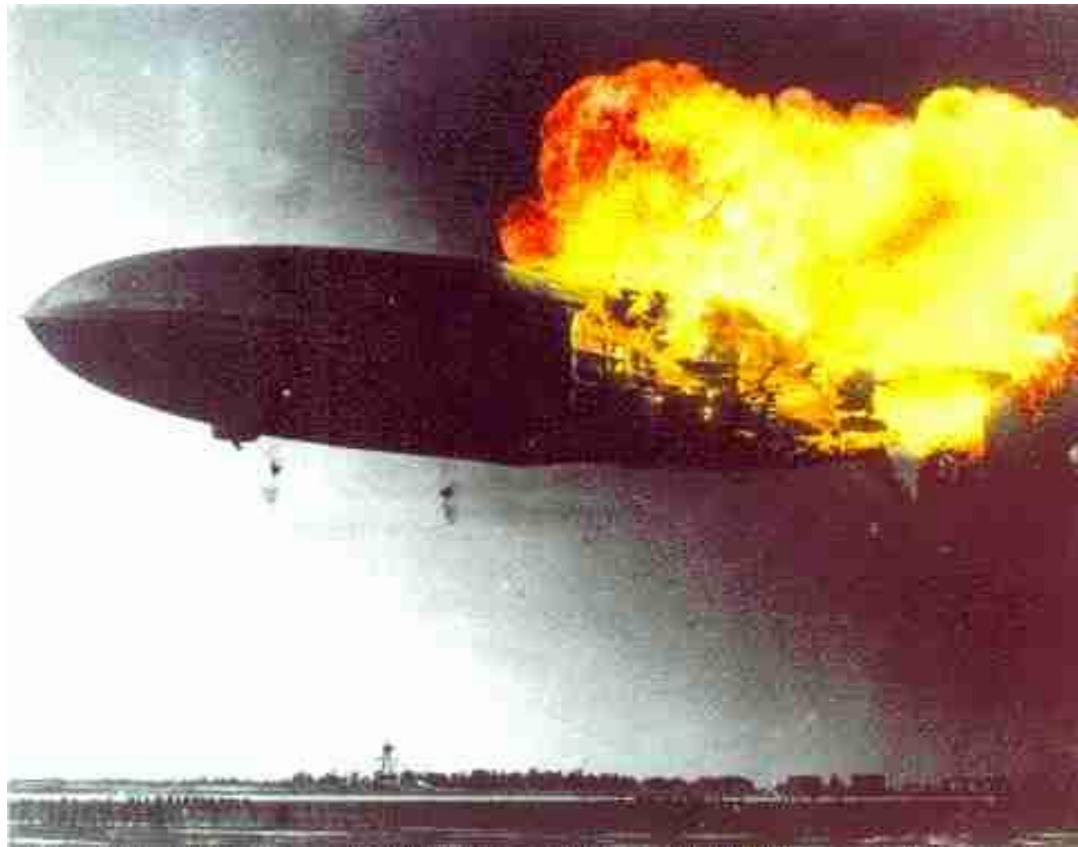
- L'efficienza è probabilmente inferiore, ma i costi si potrebbero ridurre significativamente.



Sicurezza nell'Uso dell'Idrogeno

Incidente dello *Zeppelin The Hindenburg*.

- Conteneva 0.198 milioni m³ di idrogeno
- Bruciò e si schiantò a Lakehurst NJ il 6 Maggio 1937
- 62 sopravvissuti
- 35 morti
 - Uno arse vivo
 - 34 si gettarono o caddero



Causa dell'incendio attribuita al rivestimento in acetato di cellulosa / alluminio sul telo esterno del dirigibile.



Sicurezza nell'Uso dell'Idrogeno.

- **Proprietà dell'idrogeno e di altri combustibili:**

Proprietà	Benzina	Metano	Idrogeno
Limiti infiammabilità in Aria (vol %)	1.0 - 7.6	5.3 - 15.0	4.0 - 75.0
Energia di accensione in Aria (MJ)	0.24	0.29	0.02
Temperatura di Accensione (°C)	228 - 471	540	585
Temperatura di Fiamma in Aria (°C)	2197	1875	2045
Energia di Esplosione (g-TNT/kJ)	0.25	0.19	0.17
Emissività della Fiamma (%)	34 - 43	25 - 33	17 - 25



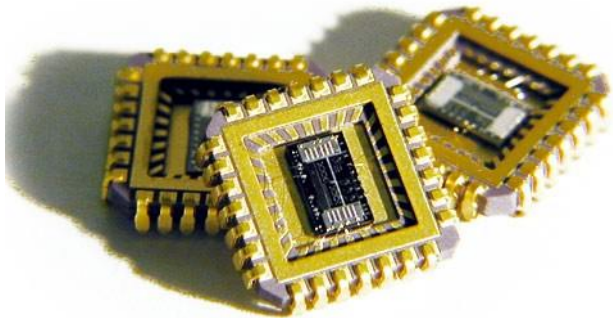
Sicurezza nell'Uso dell'Idrogeno.

- Un'efficiente rivelazione è la chiave per un impiego sicuro dell'idrogeno;
- Un'adeguata tecnologia a sensori è ancora insufficiente
 - La tecnologia esistente non è specifica per l'idrogeno
 - Rivela altri gas combustibili
 - Monossido di Carbonio
 - Gas Naturale
 - Fumi di scarico delle automobili
 - Letture “false positive”
- Si prevedono nuove tecnologie innovative.



Sicurezza nell'Uso dell'Idrogeno.

Nuovi Sensori



- **Tecnologia DCH H₂Scan**
 - Sensore a resistività – filamento Platino
 - Molto selettivo per l'idrogeno

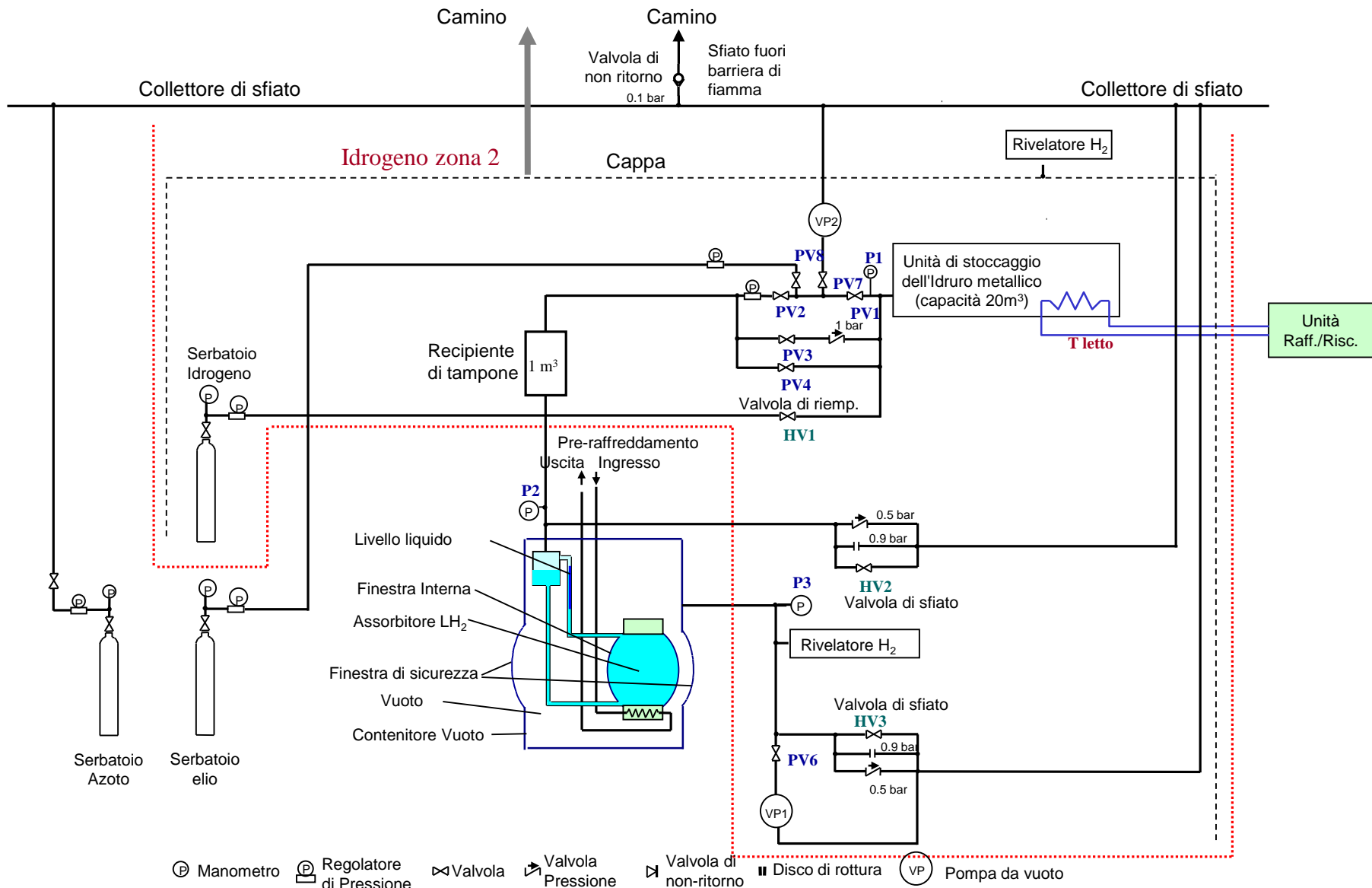
- **Optrodi OptiSense HydroSafe**
 - Complessi di metalli di transizione immersi in matrice vetrosa porosa
 - Specifico per l'Idrogeno
 - Varia il colore dal giallo al blu



Nuove tecnologie di sensori possono essere critiche per l'introduzione di celle a combustibile sia per l'autotrazione che per la potenza distribuita.



Sistema per l'Idrogeno (MICE).





Misure Protettive.

- ✓ Non ci devono essere fiamme libere e non si deve fumare nell'area dove si usa l'idrogeno.
- ✓ Lavorare in un'area con abbondante ventilazione. Se possibile, lavorare sotto cappa o usare una cappa mobile perché i vapori, se non catturati, si raccolgono in alto.
- ✓ Mettere a terra le apparecchiature e la linea dell' H_2 , e assicurarsi di essere correttamente a terra prima di lavorare con l' H_2 . Scarpe di gomma evitano la messa a terra, e bisogna toccare un oggetto a terra per scaricarsi dell'elettricità statica prima di iniziare il lavoro.
- ✓ Predisporre l'attrezzatura di sicurezza per il laboratorio, adatta al lavoro da svolgere: occhiali/ vestiti, guanti, schermi ecc..
- ✓ Se si lavora con idrogeno liquido, si devono usare si devono avere i guanti isolanti appropriati e scarpe protettive oltre all'appropriato equipaggiamento. (H_2 liquido può causare severe bruciature sulla pelle per la sua bassissima temperatura).
- ✓ Rimuovere le apparecchiature elettriche o i dispositivi elettronici dalle vicinanze del gas idrogeno a meno che il dispositivo sia certificato come "intrinsecamente sicuro". Anche piccole scintille invisibili dalle apparecchiature elettroniche possono accendere l' H_2 .
- ✓ Usare dei connettori metallici con l'idrogeno. Non usare tubi non-conduttivi o di plastica. Assicurarsi di dissipare la carica statica quando si fa fluire il gas idrogeno fissando e mettendo a terra la bombola, i connettori metallici e l'apparato che si sta usando.



Stoccaggio e Manipolazione

- ✓ Le bombole di Idrogeno si devono conservare con le valvole installate e protette. Se si toglie la testa, la bombola deve essere tenuta in piedi e assicurata con catene non combustibili.
- ✓ Le bombole di Idrogeno si devono conservare a più di 6 metri dalle bombole di ossigeno o altri ossidanti, quali, Br_2 , Cl_2 , F_2 o si devono separare con una parete non combustibile che si estende non meno di 45 cm sopra e di lato al materiale stoccato.
- ✓ Non aprire mai la bombola prima di essere sicuri che le connessioni sono sicure in quanto le scintille da carica statica dal gas erogati possono incendiare l'idrogeno.
- ✓ NON USERE MAI DEGLI ADATTATORI.
- ✓ Accertarsi di eventuali perdite! Cercarle con un cerchio percerle o acqua saponata. H_2 ha una bassa viscosità che ne favorisce le fuoriuscite da fessure. Una perdita di soli 4 microgrammi al secondo può sostenere la combustione. Inoltre, H_2 diffonde rapidamente nelle stanze e si raccoglie in alto. Buona ventilazione!
- ✓ Non ci deve essere più di 30,000 litri di gas infiammabili per area di controllo dal fiamme a meno che non siano installati adeguati controlli ingegneristici. Una tipica bombola contiene circa 7400 litri di idrogeno. Devono essere installati gli sprinkler se si usa H_2 .
- ✓ Tutti i dispositivi elettronici usati vicino al gas idrogeno si devono mettere a terra.
- ✓ Chiudere la valvola della bombola se non si usa. Non lasciare in pressione il connettore se non si usa.



Reattività di H₂ da Tener Presente.

- H₂ brucia facilmente in presenza di O₂, può esplodere se scaldato.
- Reagisce violentemente o esplosivamente o forma miscele esplosive sensibili al calore e/o all'urto con ossidanti, alogeni, composti alogenati, acetilene, BrF₅, ossidi di cloro, fluoruri di cloro, ossidi di azoto (visionare l'MSDS per una lista delle incompatibilità).
- Miscele con cloro possono esplodere per esposizione alla luce.
- Miscele con ossigeno possono esplodere in presenza di catalizzatori di platino.
- E' incompatibile con CuO, difluorodiazene, iodio eptafluoruro, piombo trifluoruro, azoto liquido, litio perclorato triidrato, metalli, NF₃, nitril fluoruro, palladio(II) ossido, palladio trifluoruro, potassio tetrafluoroidrazina, xeno esafluoruro.
- Forma idruri se si scaldano in presenza di metalli alcalini, alcalino terrosi, ad alcuni altri elementi.

<https://ehs.berkeley.edu/sites/default/files/lines-of-services/workplace-safety/80hydrogen.pdf>



Siti Internet sull'Idrogeno.

www.hydrogen.org

www.efcf.com/reports

www.psi.ch

www.enea.it

www.eren.doe.gov/hydrogen/

www.diebrennstoffzelle.de

www.fuelcells.com

www.wupperinst.org

www.iefe.uni-bocconi.it

www.lbst.de

www.toyota.com

www.bmw.com

www.fiat.com

www.iea.org

www.svizzera-energia.ch