



Corso Chimica Inorganica

“CCS Chimica”

 **POLITECNICO DI MILANO**



Chimica dell'Elemento Idrogeno

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC “Giulio Natta”

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/inorganic-chemistry-introduction/>



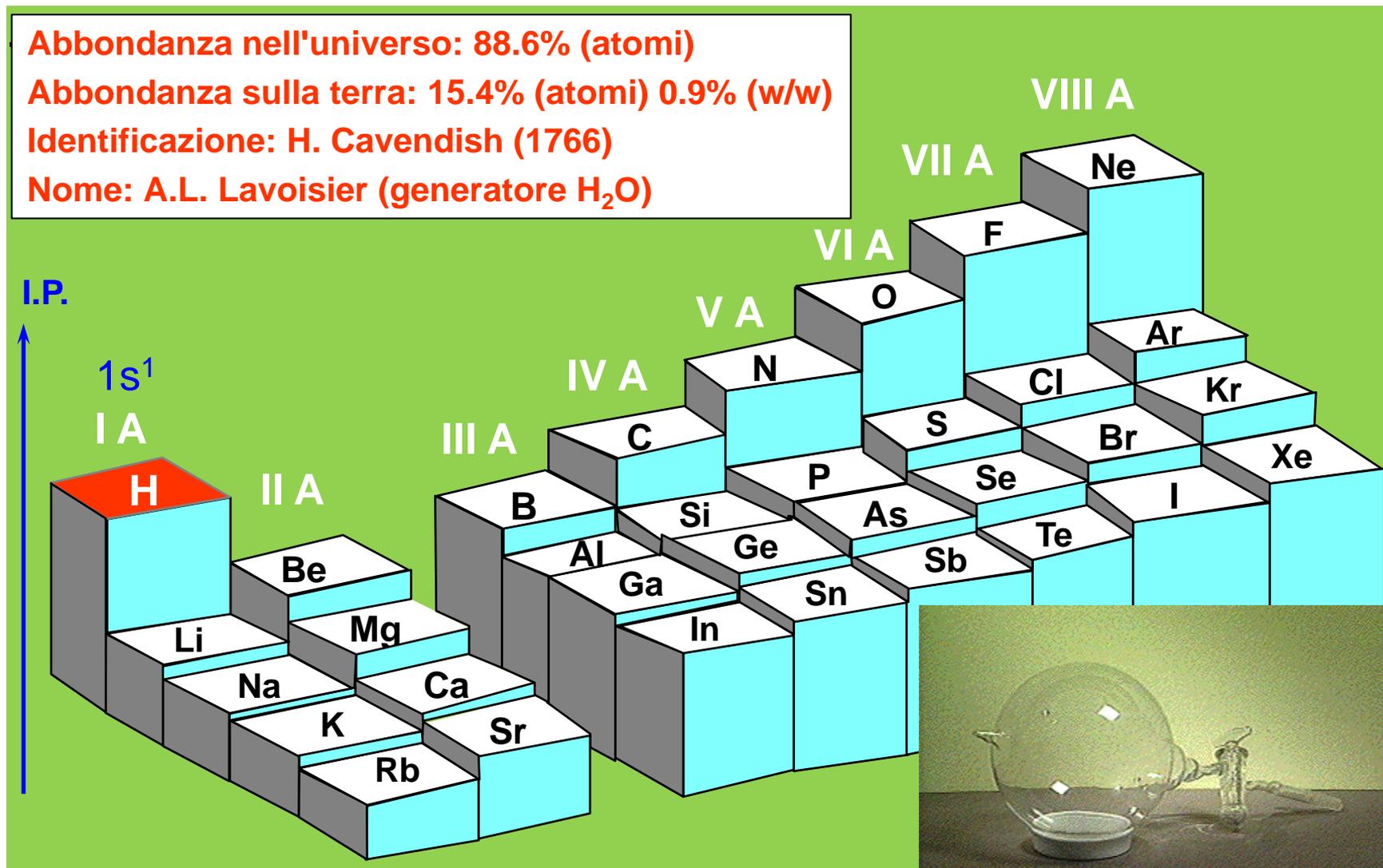
Idrogeno e Tabella Periodica

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)





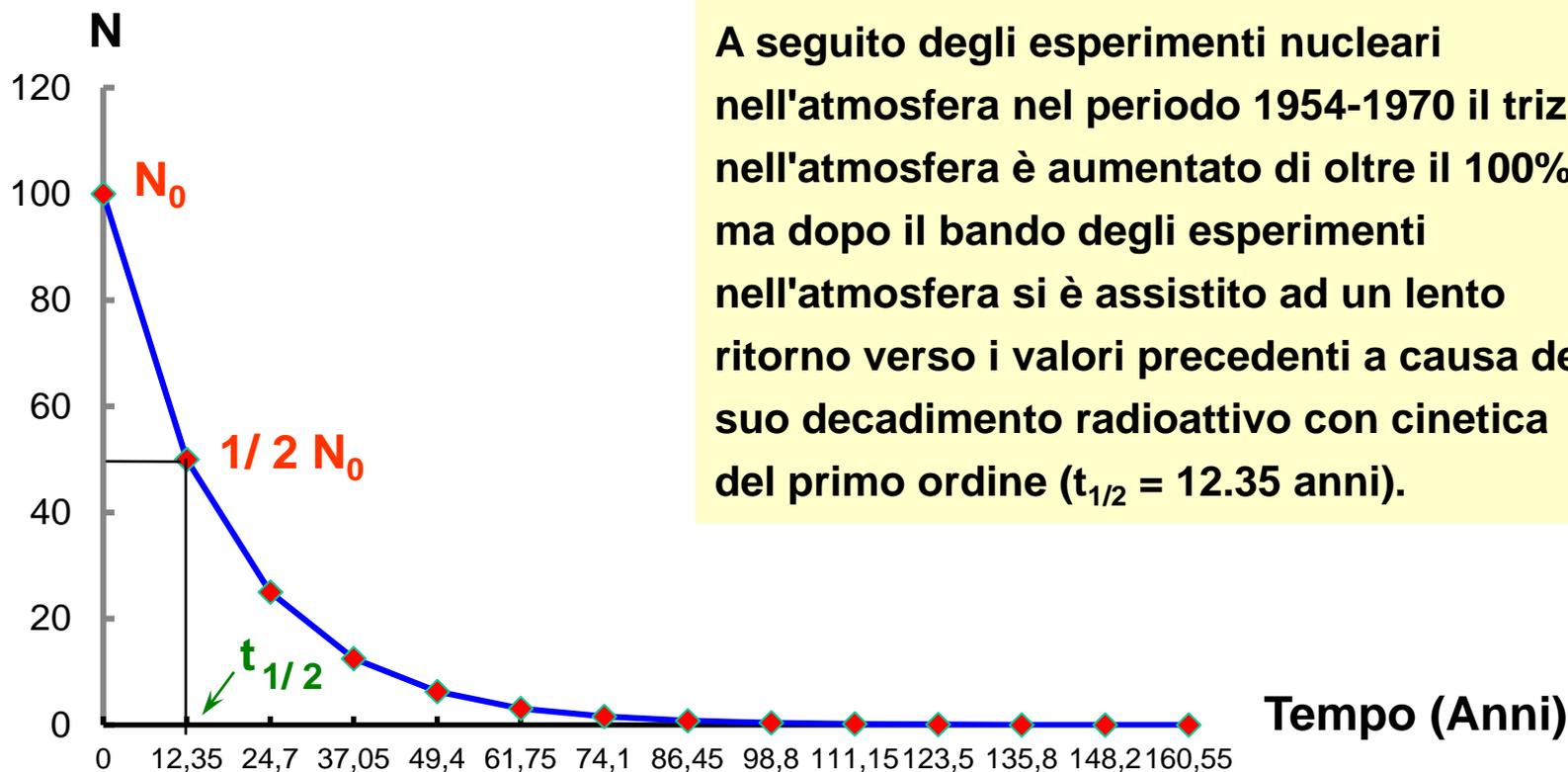
Proprietà Atomiche dell'Idrogeno, del Deuterio e del Trizio

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	2.9788	0.85738
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 $\mu_N = eh/2m_p = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$. b) $E_{\text{massima}} = 18.6 \text{ keV}$; $E_{\text{media}} = 5.7 \text{ keV}$.



Legge Cinetica di Decadimento Esponenziale del Trizio



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



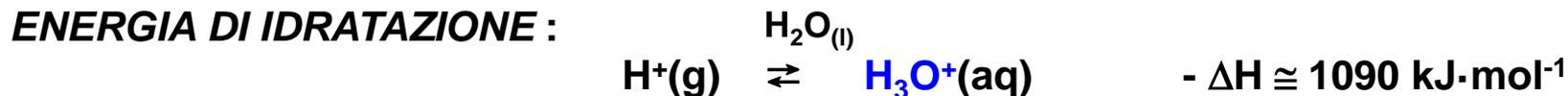
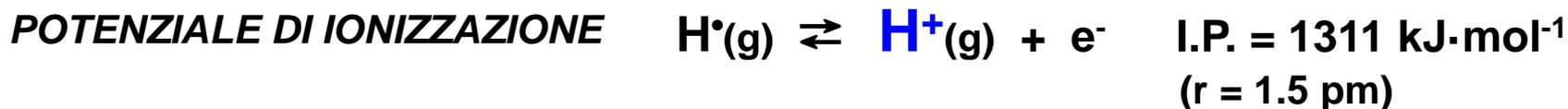
Proprietà Fisiche di H₂, D₂ e T₂

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.)
Energia di Legame /kJ·mol ⁻¹ (a 298 K)	435.88	443.35	446.9
Energy di punto Zero /kJ·mol ⁻¹	25.9	18.5	15.1
Distanza Internucleare /pm	74.14	74.14	(74.14)



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





Fonti dell'Idrogeno sulla Terra

- L'idrogeno elementare è molto raro nell'atmosfera terrestre (1 ppm in volume) a causa del suo basso peso molecolare (e quindi elevata velocità di fuga rispetto all'attrazione terrestre) che lo ha portato a sfuggire all'atmosfera terrestre nello spazio.
- L'Idrogeno è però il terzo elemento più abbondante sulla terra, soprattutto sulla superficie e nella crosta terrestre sotto forma di composti chimici combinato con l'ossigeno nel composto **acqua (H₂O)**
- In minor misura è diffuso combinato con il carbonio (legami C-H) nei **composti organici** degli organismi viventi (grassi, zuccheri, proteine, ecc.) o di organismi morti (petrolio, gas naturale, CH₄) ed in minor misura legato ad altri eteroatomi (N in NH₃, S in H₂S, ecc.)
- E' da considerarsi un potenziale vettore energetico e non una fonte di energia in quanto deve essere preparato a partire dai composti che lo contengono, non esistendo in forma concentrata sulla terra.

L'idrogeno non è una Fonte Energetica: Bisogna Produrlo!

- Circa 60 milioni di tonnellate prodotte annualmente.
- Non è uno dei primi 50 prodotti chimici di punta per tonnellaggio industriale (H_2SO_4 è il primo, a 295 Mton prodotte nel mondo nel 2015)
- Se confrontate in moli, questi dati corrispondono a 150 miliardi di moli di H_2 contro 2.95 miliardi di moli di H_2SO_4 .

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

$$PM_{H_2} = 2.02$$

$$PM_{H_2SO_4} = 98.08$$

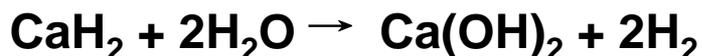
- La **densità d'energia** per unità di volume di entrambi **idrogeno liquido** e **idrogeno gas compresso** a qualsiasi pressione praticabile è inferiore a quella delle fonti tradizionali di combustibili, benché la densità d'energia per unità di massa di combustibile sia superiore.



Preparazioni, Produzioni, Purificazioni

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

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



⇒ **Produzione industriale** (“steam creaking” del petrolio $>400^\circ\text{C}$):



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

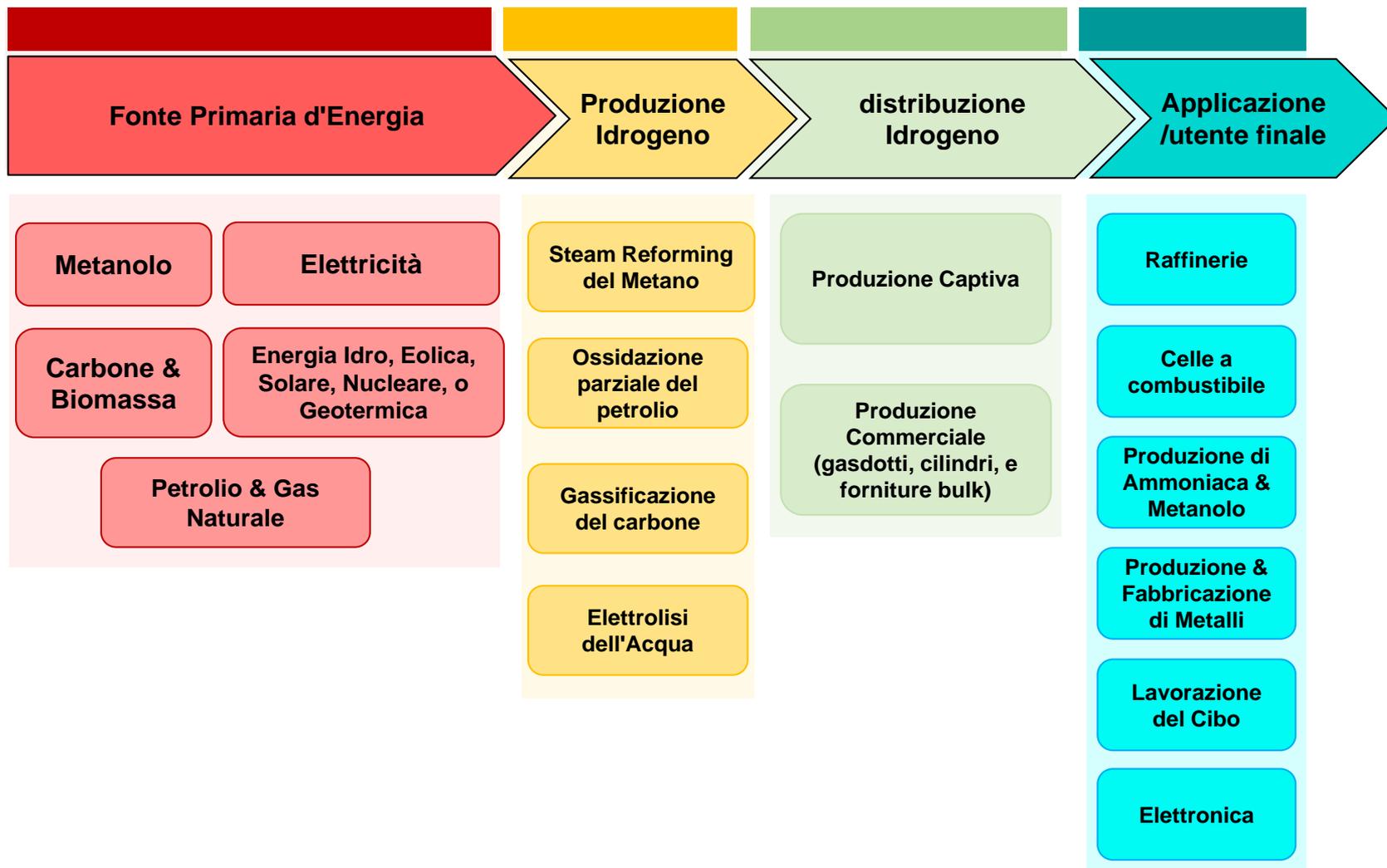


⇒ **Purificazioni** : Assorbimento su setacci molecolari
Diffusione in membrane metalliche (Pd)





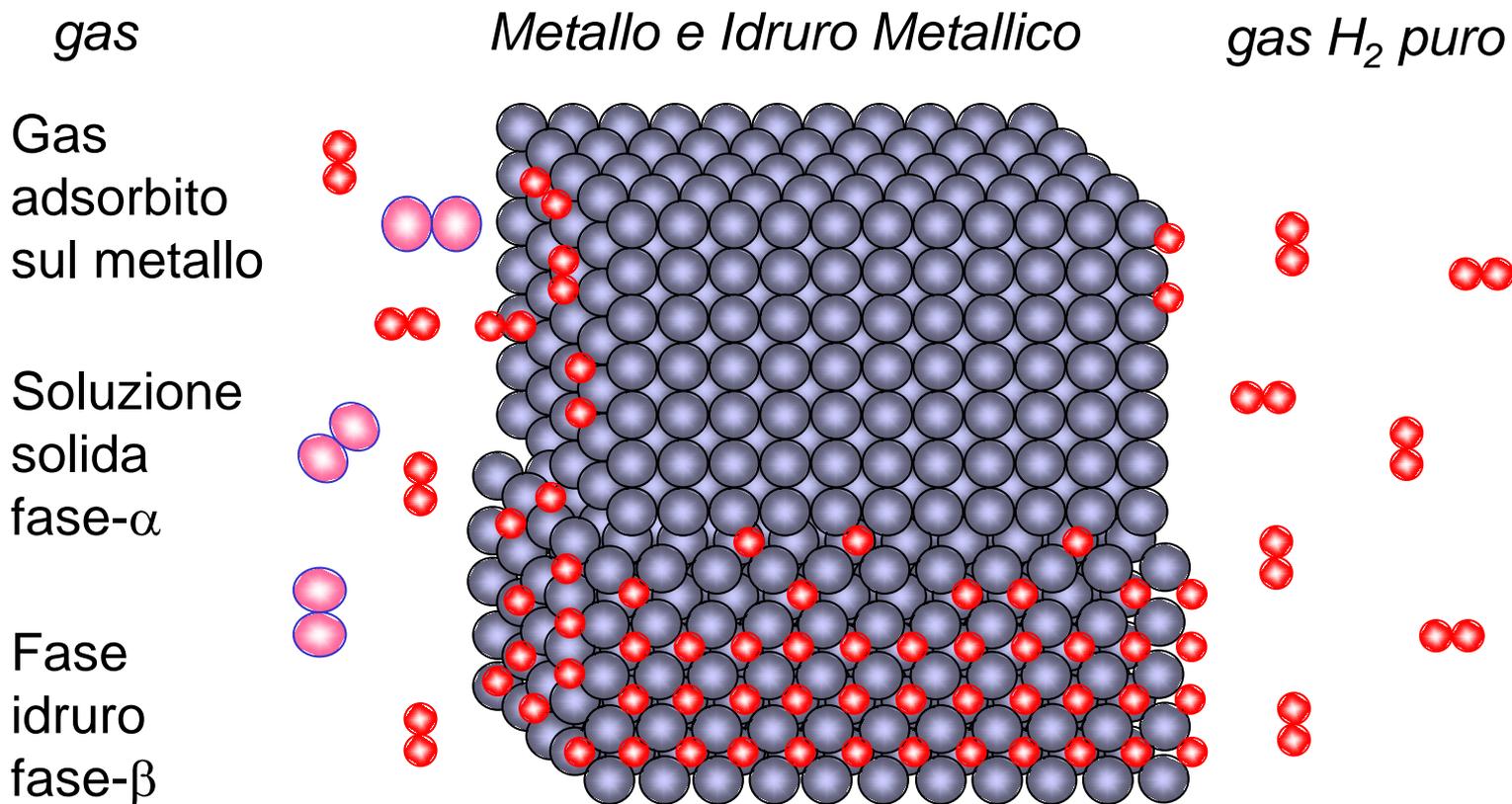
Ecosistema di Generazione dell'Idrogeno





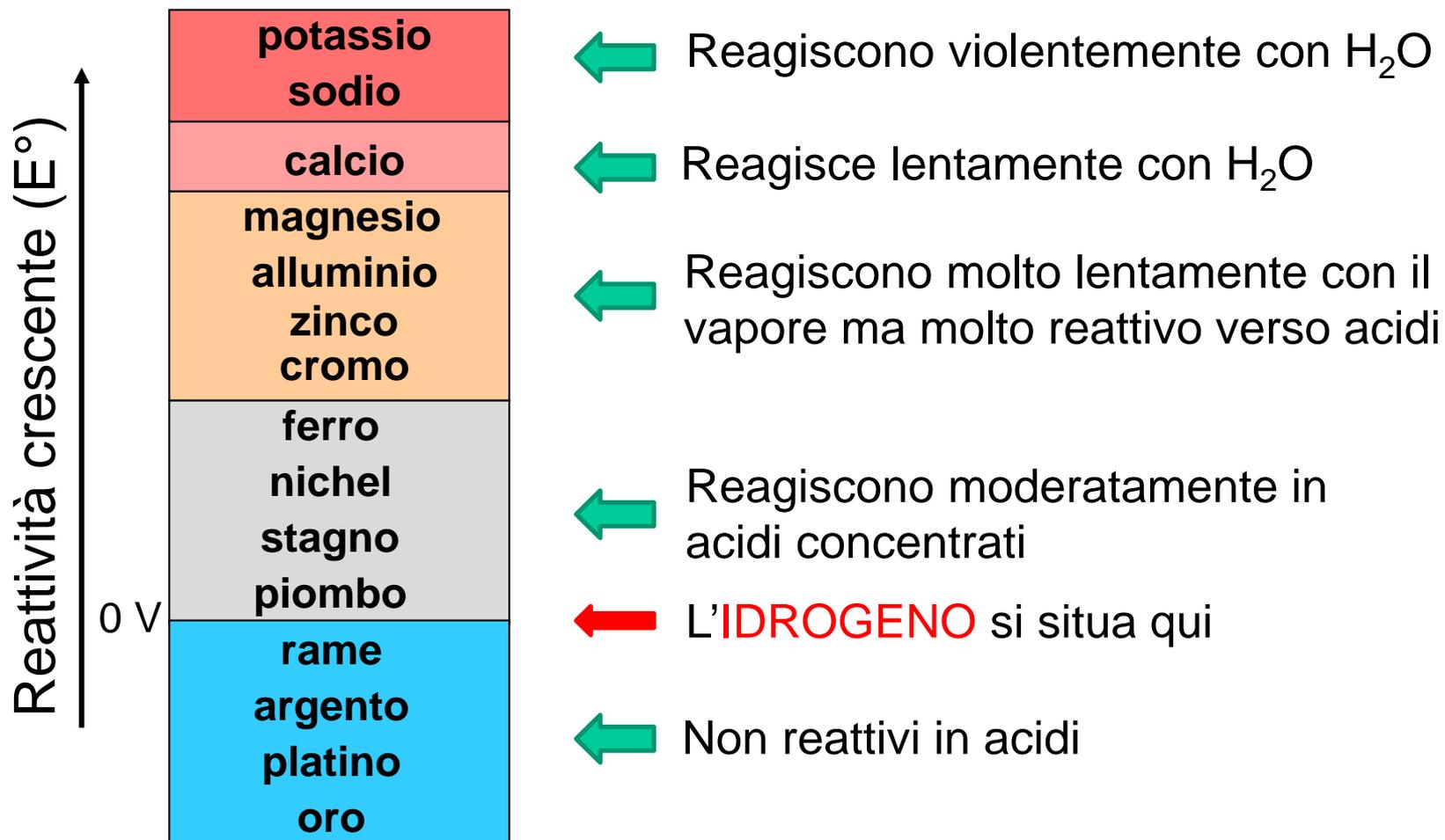
Purificazione dell'Idrogeno con Membrane Metalliche

Alcuni metalli (Pd) si possono produrre in sottili fogli (membrane) aventi la proprietà di purificare l' H_2 per diffusione indotta dalla pressione. H_2 si dissocia a dare un idruro non stechiometrico che consente la migrazione.



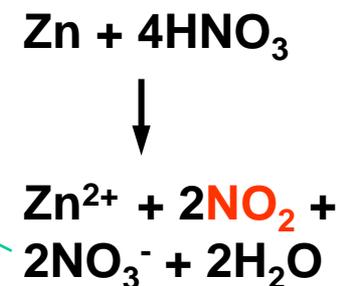
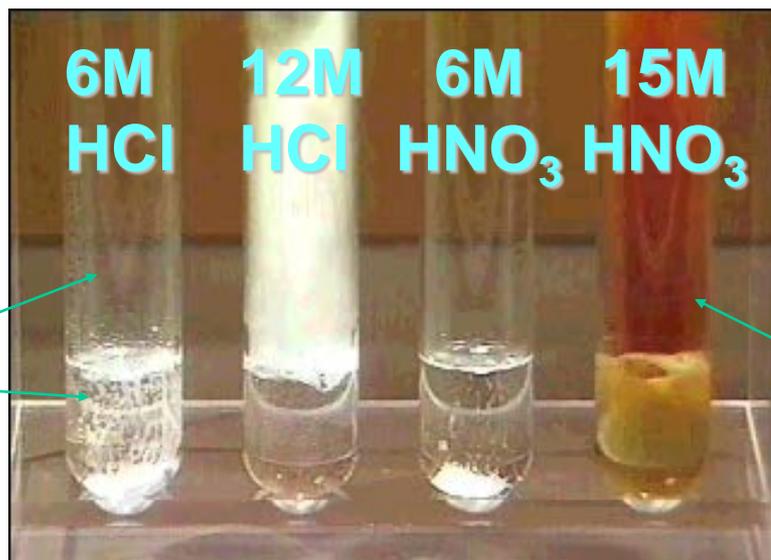
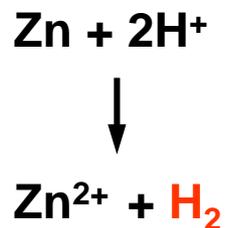


Metalli Attivi verso l'H₂O e/o Acidi





Attacco Acido di un Metallo



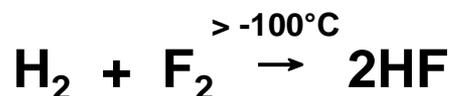
Corrosione acida dello ZINCO



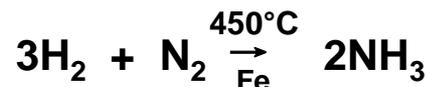


Proprietà e Reattività dell'Idrogeno

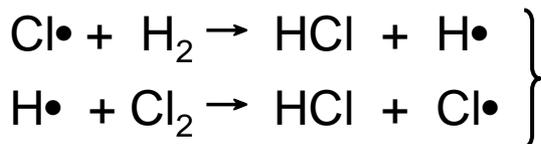
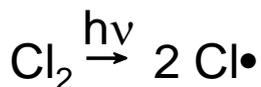
Gas ($d = 0.0799 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) incolore, insapore ed inodore con scarsa solubilità nei liquidi. Esplose con l'aria sotto innesco. E' poco reattivo a RT, escluso:



A caldo reagisce con quasi tutti i metalli per dare i corrispondenti idruri ionici, 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

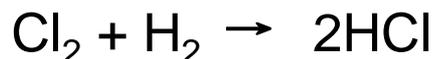


Iniziazione

Propagazione

Terminazione

Processi
radicalici
a catena



Reazione complessiva



Usi dell'Idrogeno

- **Produzione di ammoniaca* (10⁸ ton. all'anno, Costo: ~190 \$/t):**

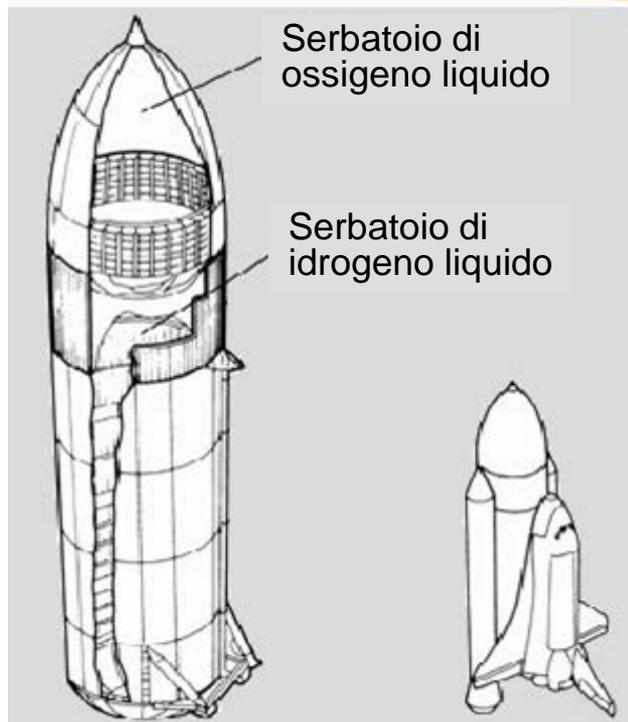


- **Sintesi del metanolo ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$);**
- **Idrogenazione catalitica dei grassi insaturi (margarine);**
- **Sintesi dell'acido cloridrico (HCl) dagli elementi;**
- **Idrogenazioni di composti chimici organici:**
- **Sintesi di idruri metallici (CaH_2 , LiAlH_4 , NaBH_4 , borani, ecc.);**
- **Produzione di metalli per riduzione dei relativi ossidi (Mo, W);**
- **Realizzazione di saldature (torce ad ossigeno / idrogeno);**
- **Combustibile per razzi;**
- **Celle a combustibile per produzione di energia.**

*Circa la metà usato nel processo Haber



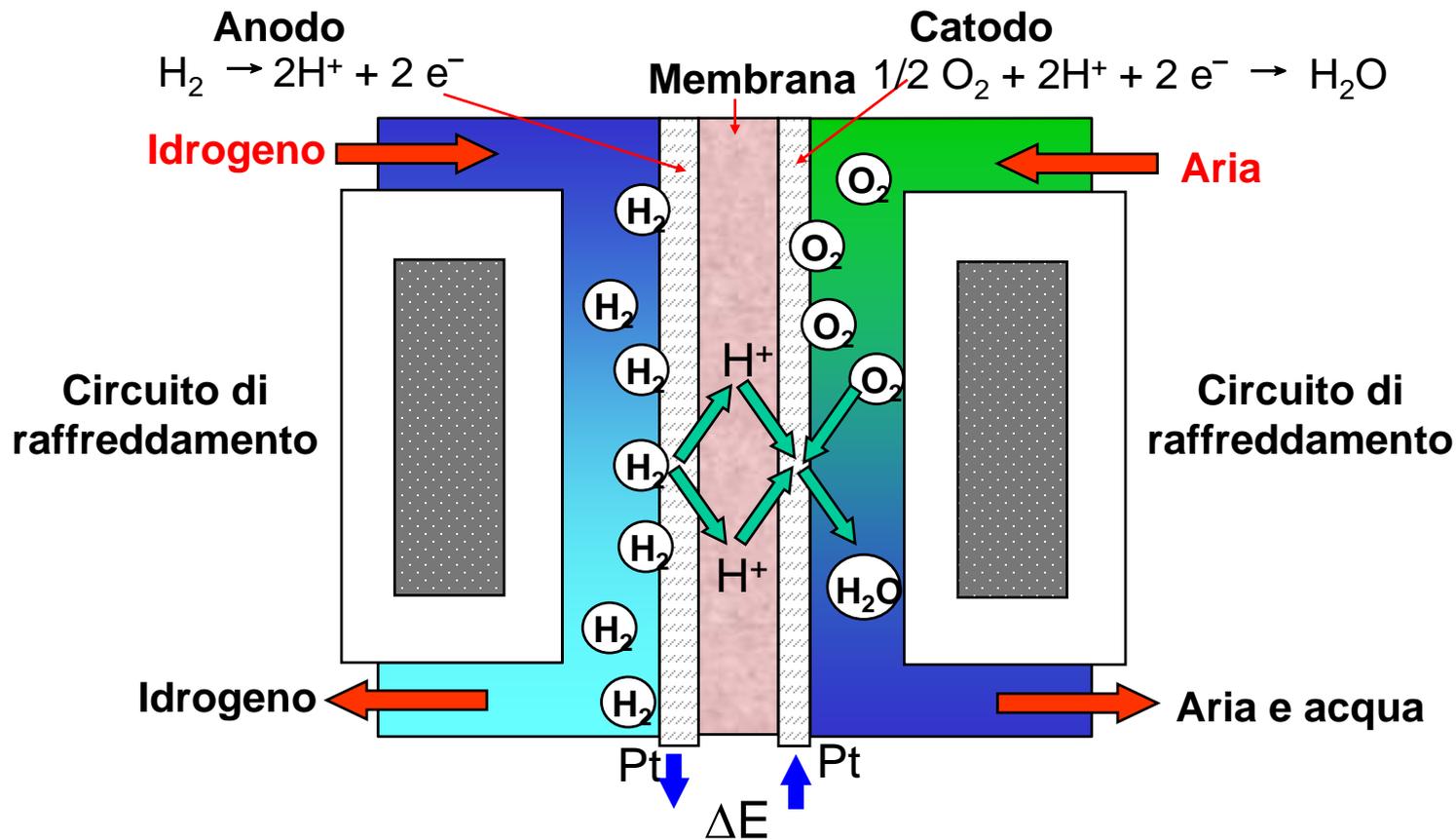
Idrogeno come Combustibile e Economia dell'Idrogeno



- Reazione a catena con innesco
- La più alta entalpia specifica nota (energia per grammo di combustibile) = **- 29 kJ·g⁻¹** - 123 MJ·kg⁻¹ (33.3 kWh·g⁻¹).
- Voluminoso a seguito della **bassa densità** (vedi dimensione del serbatoio H₂^{liq.} rispetto a quello di O₂^{liq.})
- Per **economia dell'idrogeno** si intende un sistema economico in cui l'energia è fornita da fonti rinnovabili e rigenerabili. **L'H₂ è un mezzo per il trasporto e lo stoccaggio di energia.**



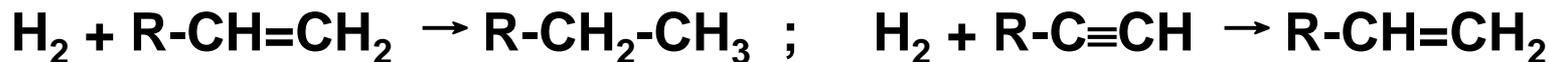
Idrogeno come Vettore di Energia Elettrica - Celle a Combustibile a Idrogeno



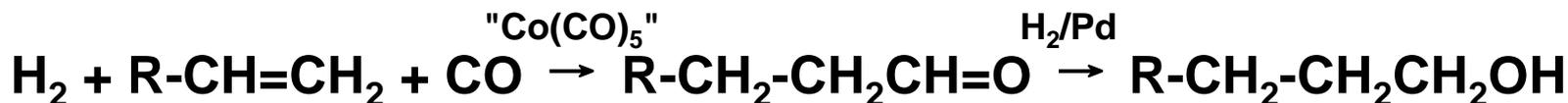


Usi dell'Idrogeno come Reagente Chimico: Idrogenazioni - Idrogenolisi - Desolforazioni

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 :



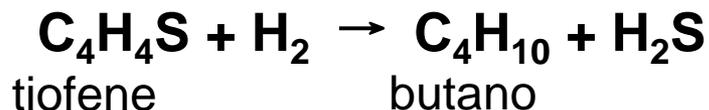
Talvolta entra in reazioni contemporaneamente con altre molecole (per es. CO in reazioni dette di idroformilazione) :



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



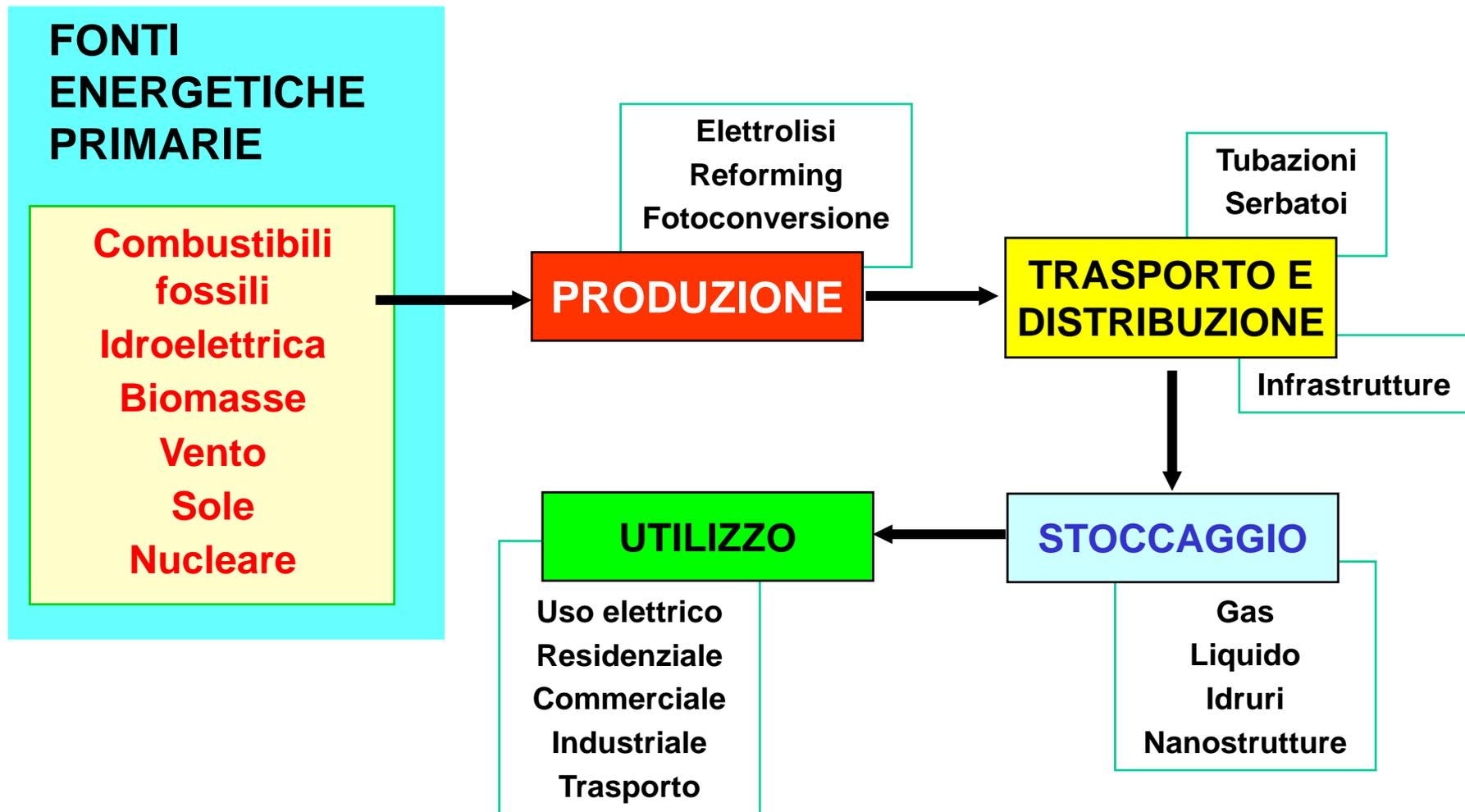
La sostituzione di S con H è importante nel petrolio (desolforazione) :





Strade dell'Economia a Idrogeno

(H₂ è un vettore non una fonte energetica!)





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 Diretto dal Sole
 - Altre vie di Produzione dell'Idrogeno dal Sole
 - Idrogeno da Biomasse
 - Idrogeno da alghe



Idrogeno Fotovoltaico (PV)

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

- Il sistema PV genera 18 kW dei totali 200 necessari all'elettrolizzatore (la potenza residua è idroelettrica)
- 1490 SCFH idrogeno prodotto a 4000 psi
- 67 % efficienza complessiva



- **Agder College, Grimstadt, Norvegia**

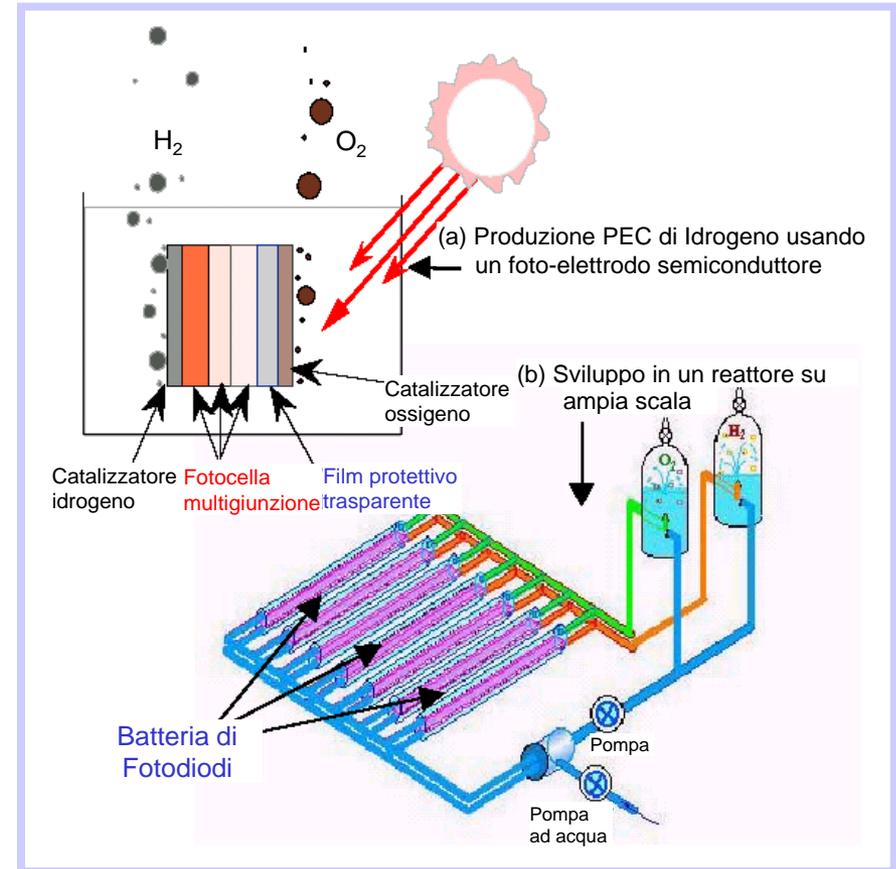
- 80 kW batterie di PV
- 50 kW elettrolizzatore
- 20 kW cella a comb. PEM



Idrogeno Foto-elettrochimico

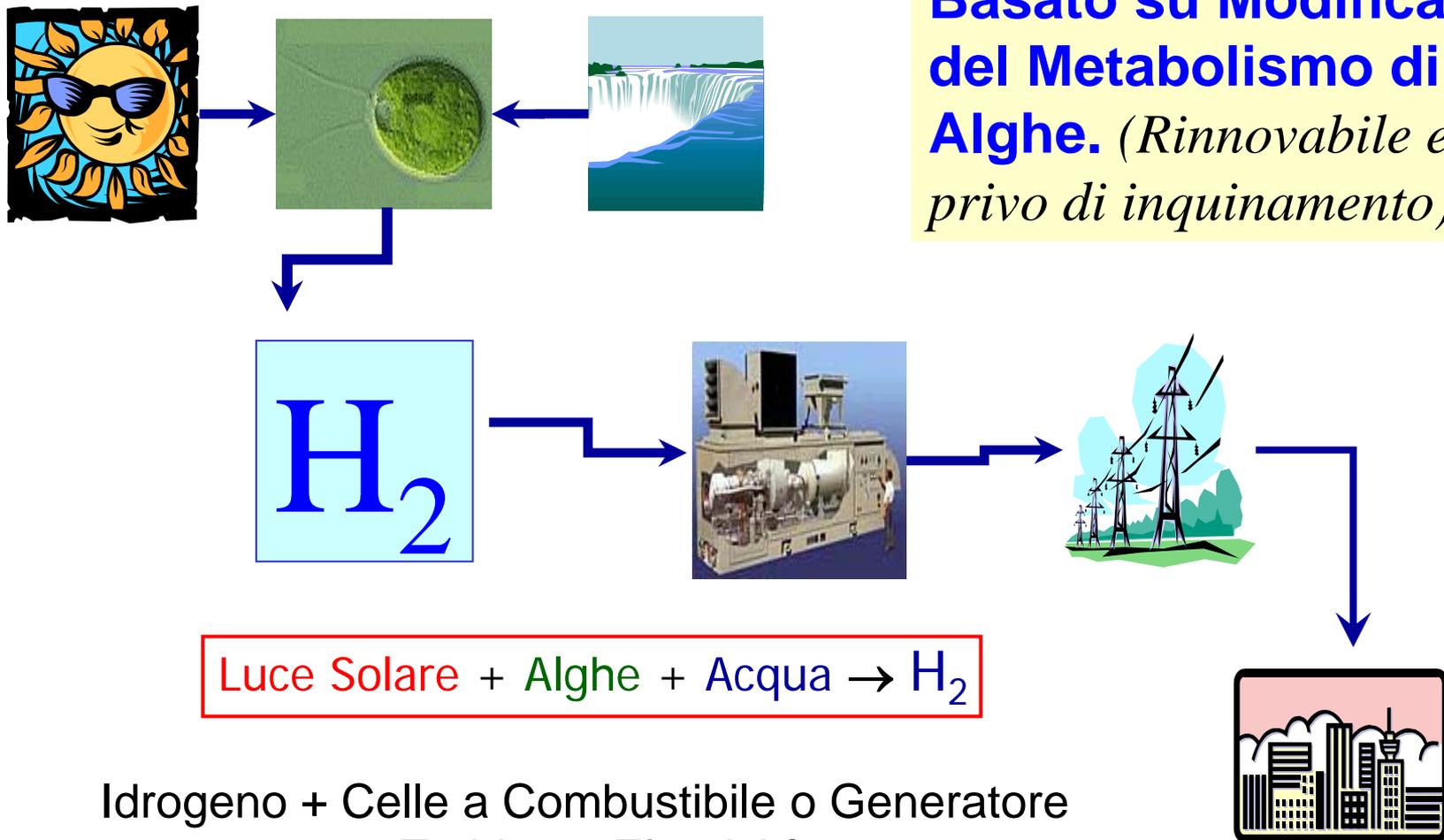
- Produzione diretta elettrochimica di H_2 indotta dalla luce solare
- Potenzialmente più efficiente della elettrolisi PV
- Ancora in sviluppo

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





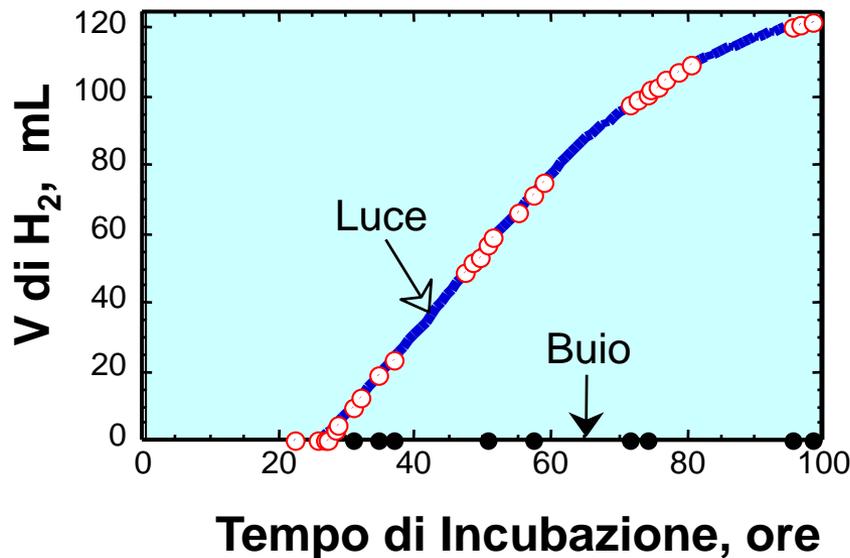
Modello Tecnologico per l'Idrogeno Foto-Biologico





Condizioni per la Produzione di H₂

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

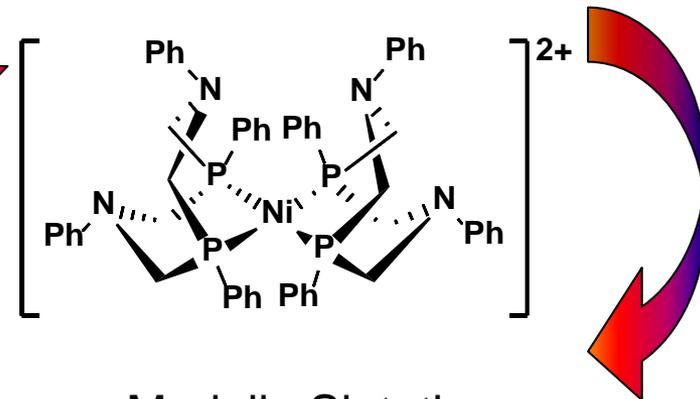
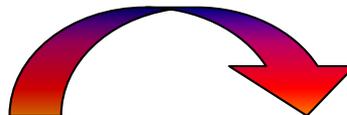
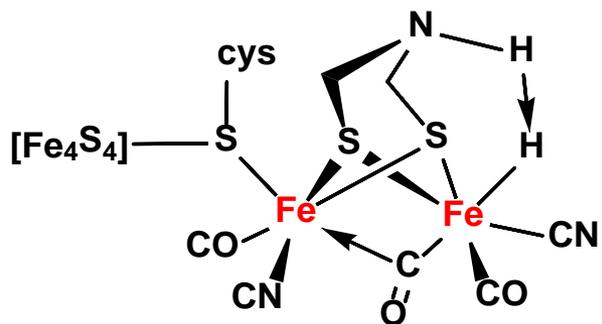


↑
Culture di alghe prive di zolfo e normali verdi. Prof. Melis, UC Berkeley

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



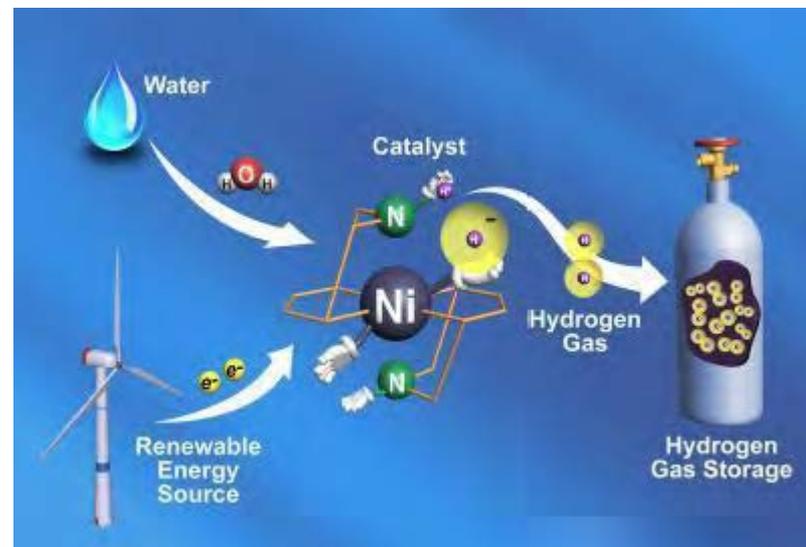
Imitando la Natura per Produrre l'Idrogeno



Modello Sintetico

[FeFe] **Enzima Idrogenasi**: centro catalitico che forma H_2 da H_2O

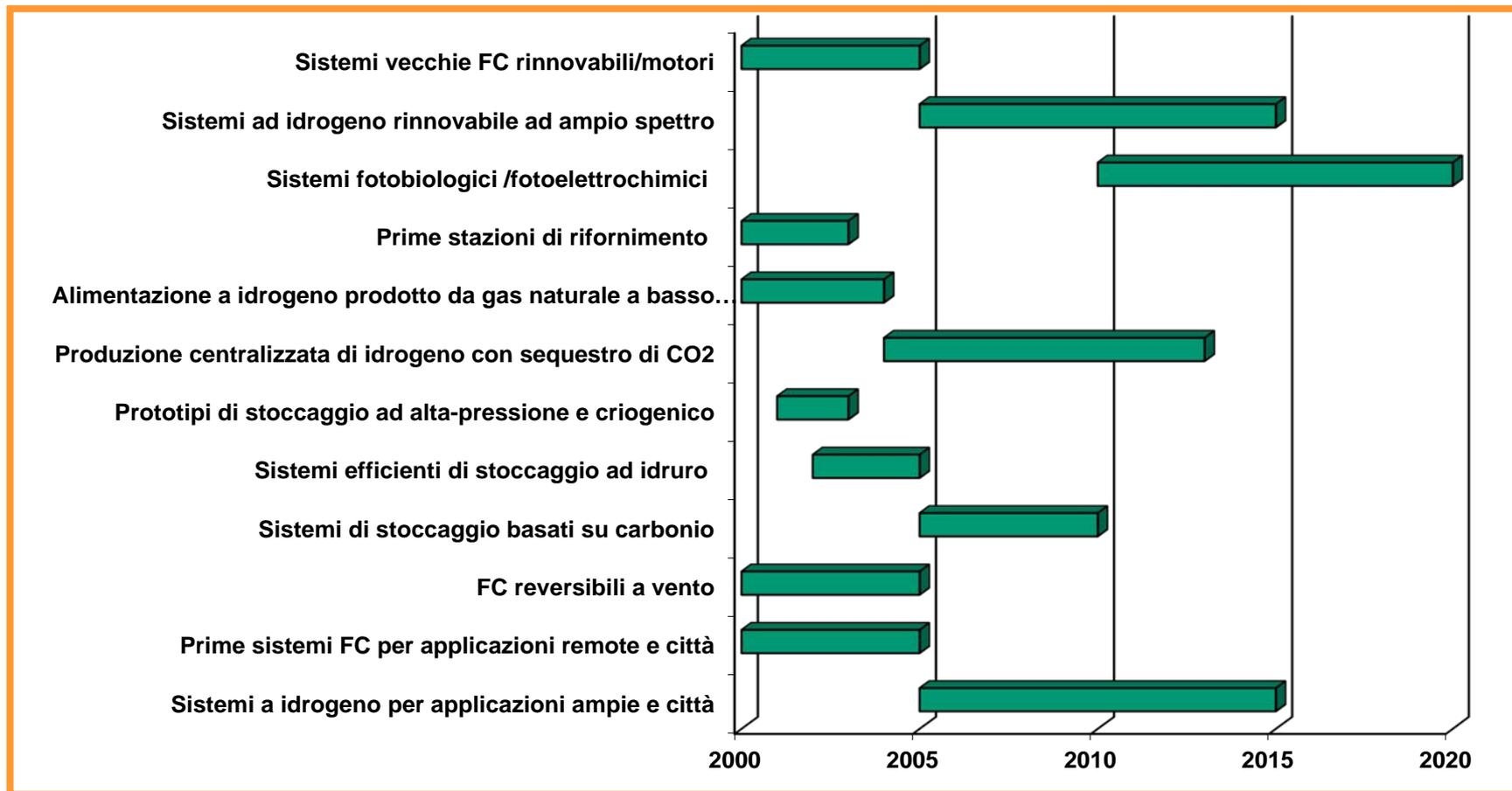
100,000 molecole di H_2 al secondo



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



Tempistica dello sviluppo dei principali sistemi di energia all'idrogeno



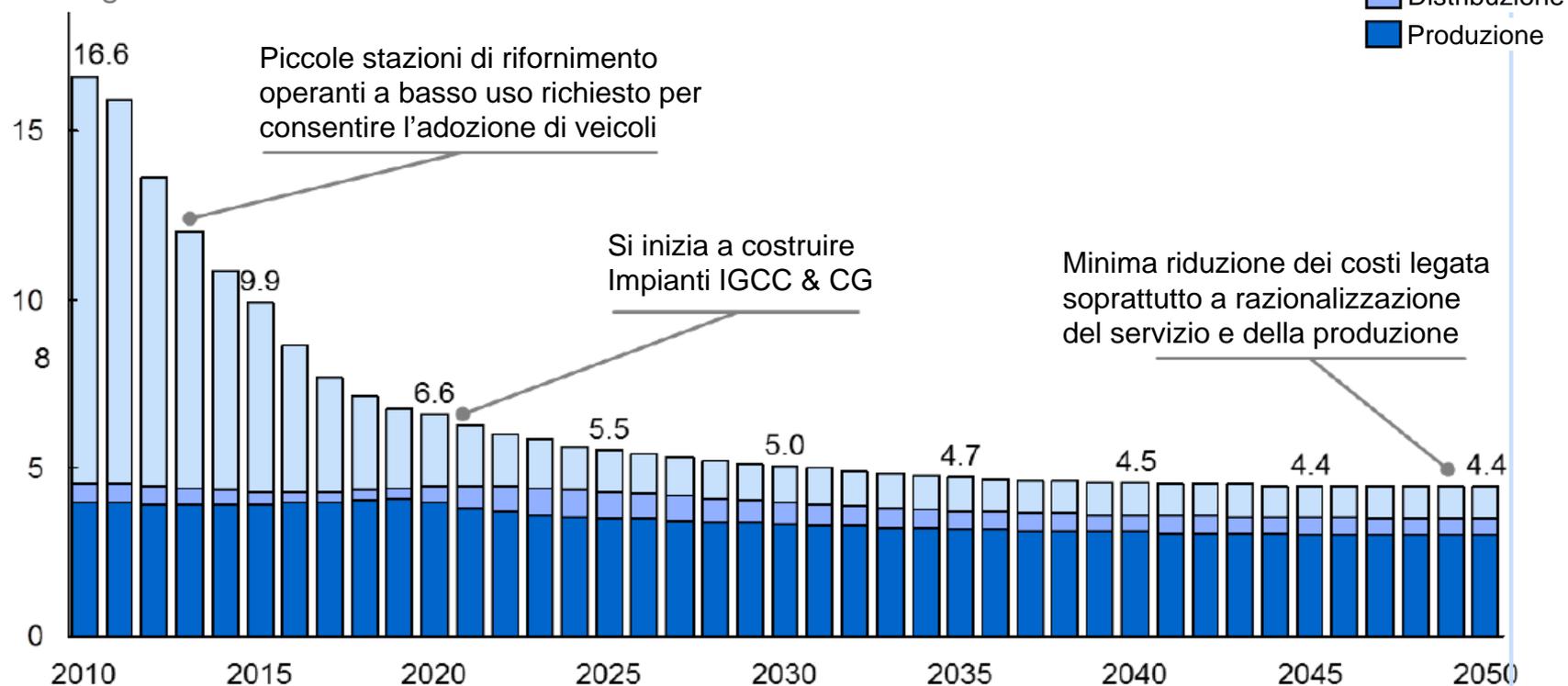


Costo dell'Idrogeno alla Pompa

Fornitura alla pompa, w/o tasse o accise

Costo Idrogeno

Eur/kg



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

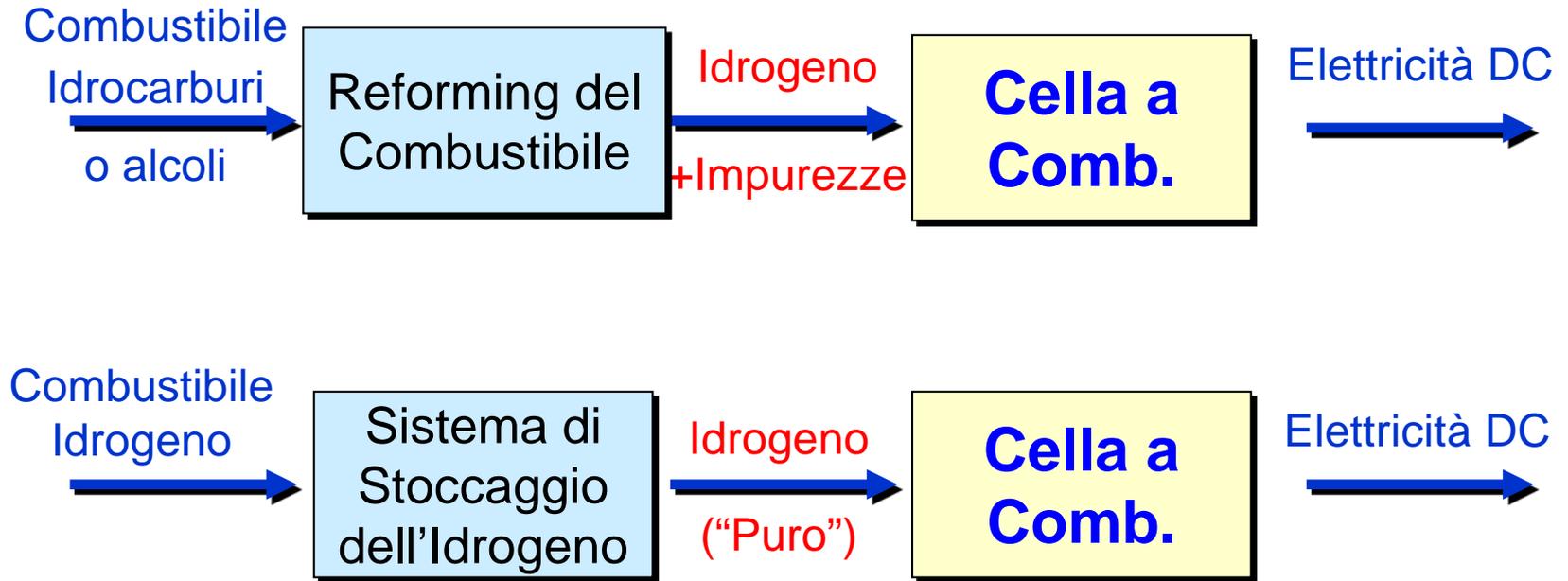


Celle a Combustibile – Caratteristiche

Tipo di Cella a Comb.	Temperatura Operativa	Efficienza	Comb.
“Semi celle” metallo-aria	Ambiente	?	Zn, Al
Elettrolita polimerico	80 °C	40 – 45 %	H ₂
Metanolo dirette	50 – 100 °C	30 – 40 %	MeOH
Acido fosforico	160 – 220 °C	40 – 45 %	H ₂
Alcaline	120 – 250 °C	60 %	H ₂
Carbonati fusi	600 – 650 °C	50 %	Singas
Ossido solido	700 – 1000 °C	50 – 55 %	CH ₄ , singas



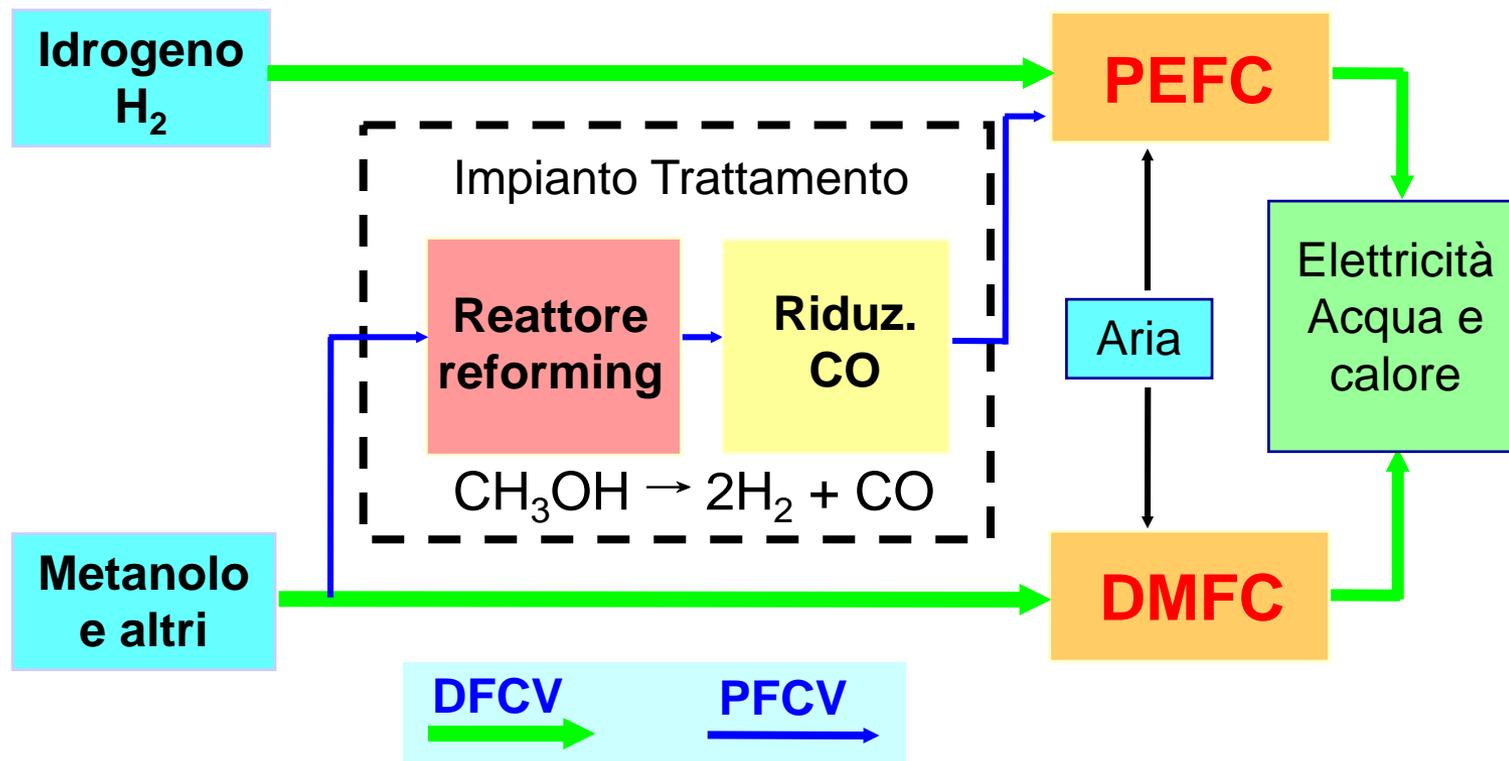
I Due Tipi di Sistemi a Combustibile H₂



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



Veicoli con Celle a Combustibile H₂



DFCV = veicolo a celle a combustibile diretto

PFCV = veicolo a celle a combustibile processato

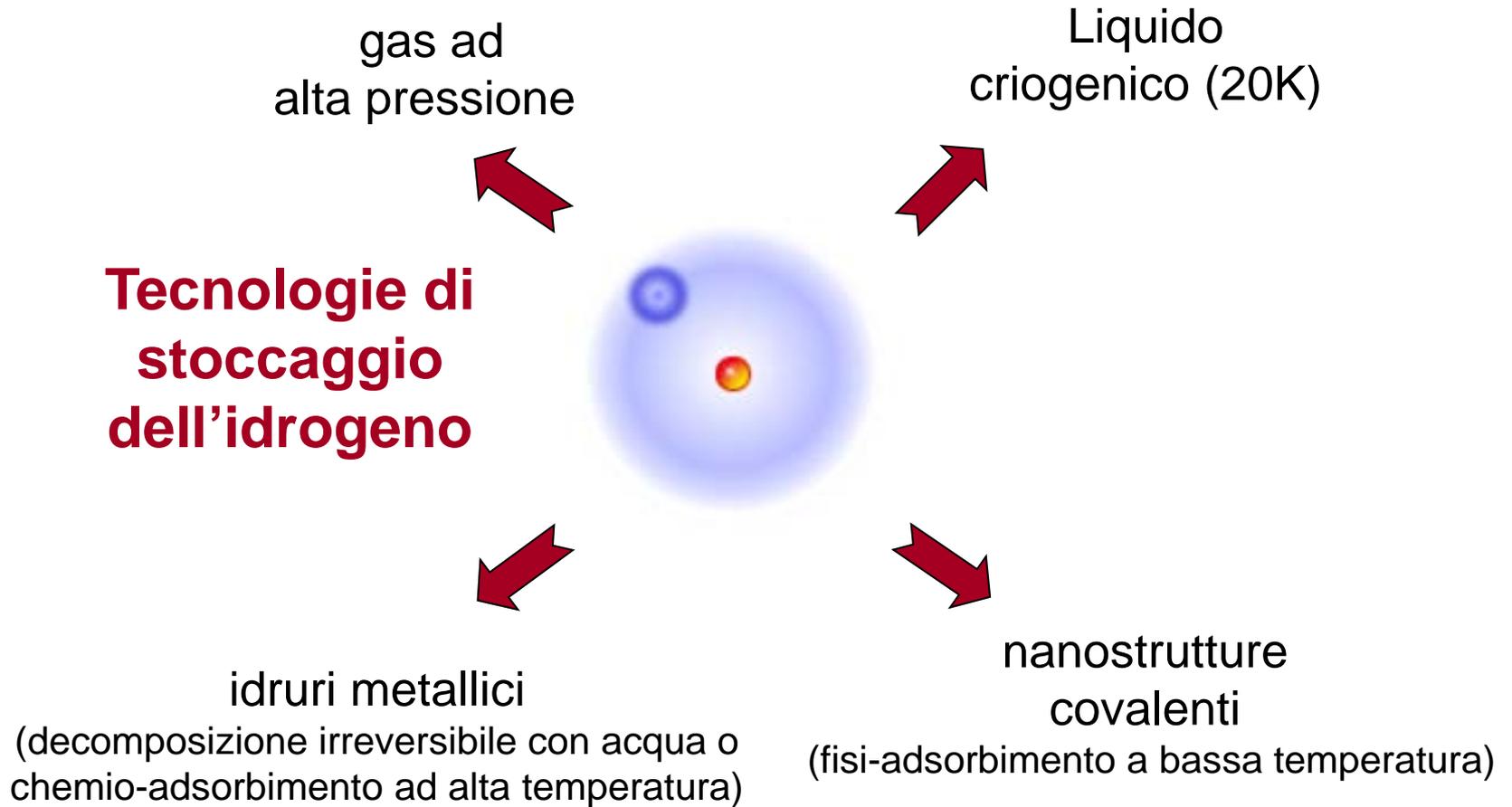


Barriere Tecniche allo Stoccaggio dell'Idrogeno: Generale

- **Peso e Volume.** Il peso e volume dei sistemi a bordo di stoccaggio dell'idrogeno sono tutt'ora troppo alti, di conseguenza il parco veicoli è inadeguato in confronto coi veicoli convenzionali alimentati a derivati del 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. Sono necessari materiali e componenti che consentano ai sistemi di stoccaggio dell'idrogeno di avere una vita media di 1500 cicli.
- **Tempo di ricarica.** I tempi di ricarica sono troppo lunghi.
- **Sicurezza, Norme e Standard.** Sono richiesti hardware standardizzati e procedure operative, norme e standard applicabili, e che assicurino che i sistemi di stoccaggio soddisfino gli standard di sicurezza e le stabilità all'impatto.
- **Ciclo di vita, Impatto Ambientale, e Analisi d'Efficienza.** Mancano per i sistemi di stoccaggio dell'idrogeno analisi sui costi del ciclo di vita completo, dell'impatto ambientale, e dell'efficienza..
- **Costi.** Il costo dei **sistemi di stoccaggio dell'idrogeno è troppo elevato.**



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⁻¹

(DOE 1.8% wH₂·h⁻¹)

Reversibilità: almeno 1000 cicli

(DOE almeno 5000 cicli)

Densità:

(DOE 62 kg H₂·m⁻³)

Costo ?

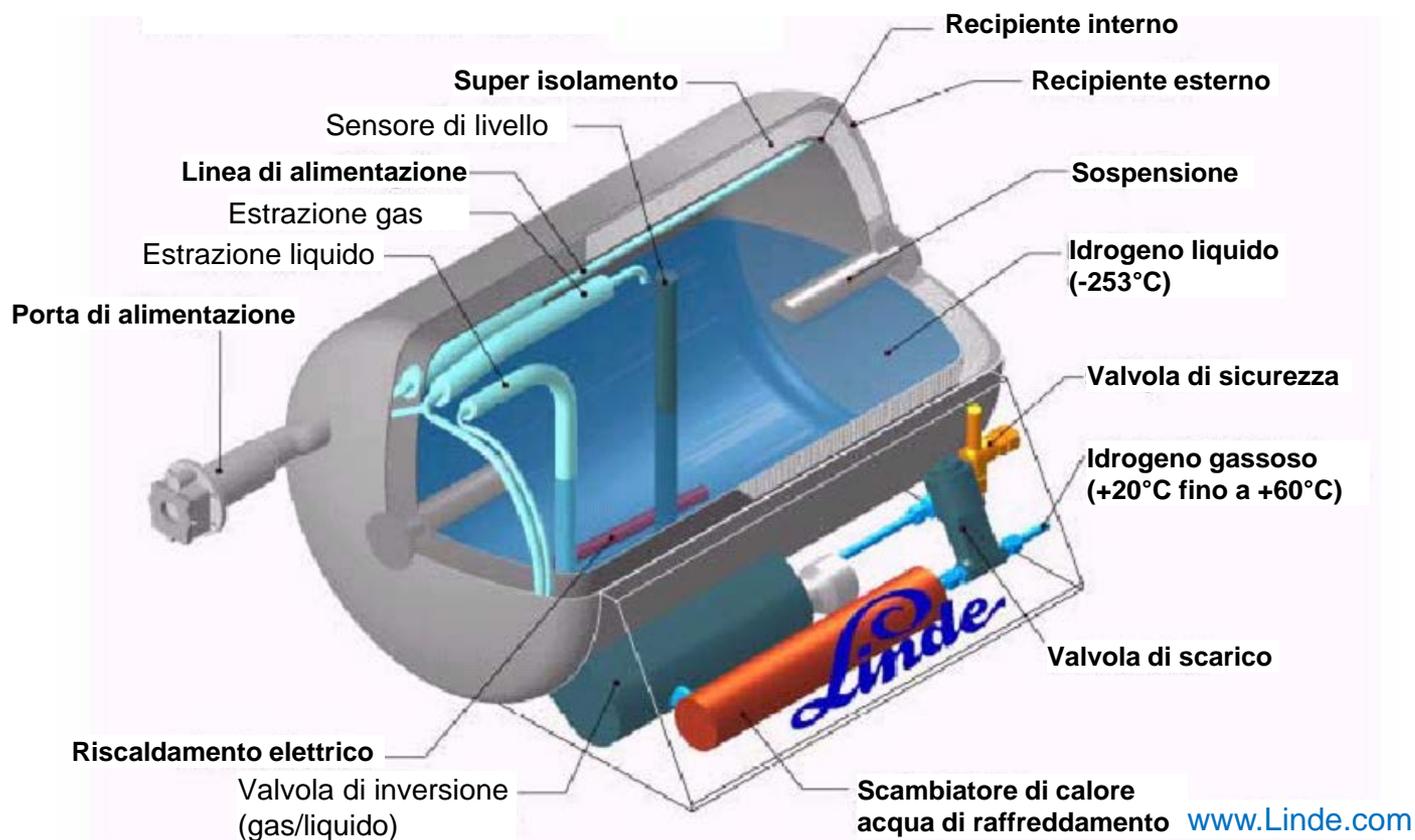


Ampio Spettro di Materiali per lo Stoccaggio dell'H₂

- Idruri metallici
- Idruri complessi
- Idruri chimici
- Carboidrati
- Clatrati
- Nanotubi inorganici
- Materiali organici
- MOF
- Materiali carboniosi
- Densità dell'H₂ Liquido = 70.8 kg·m⁻³ a NTP.

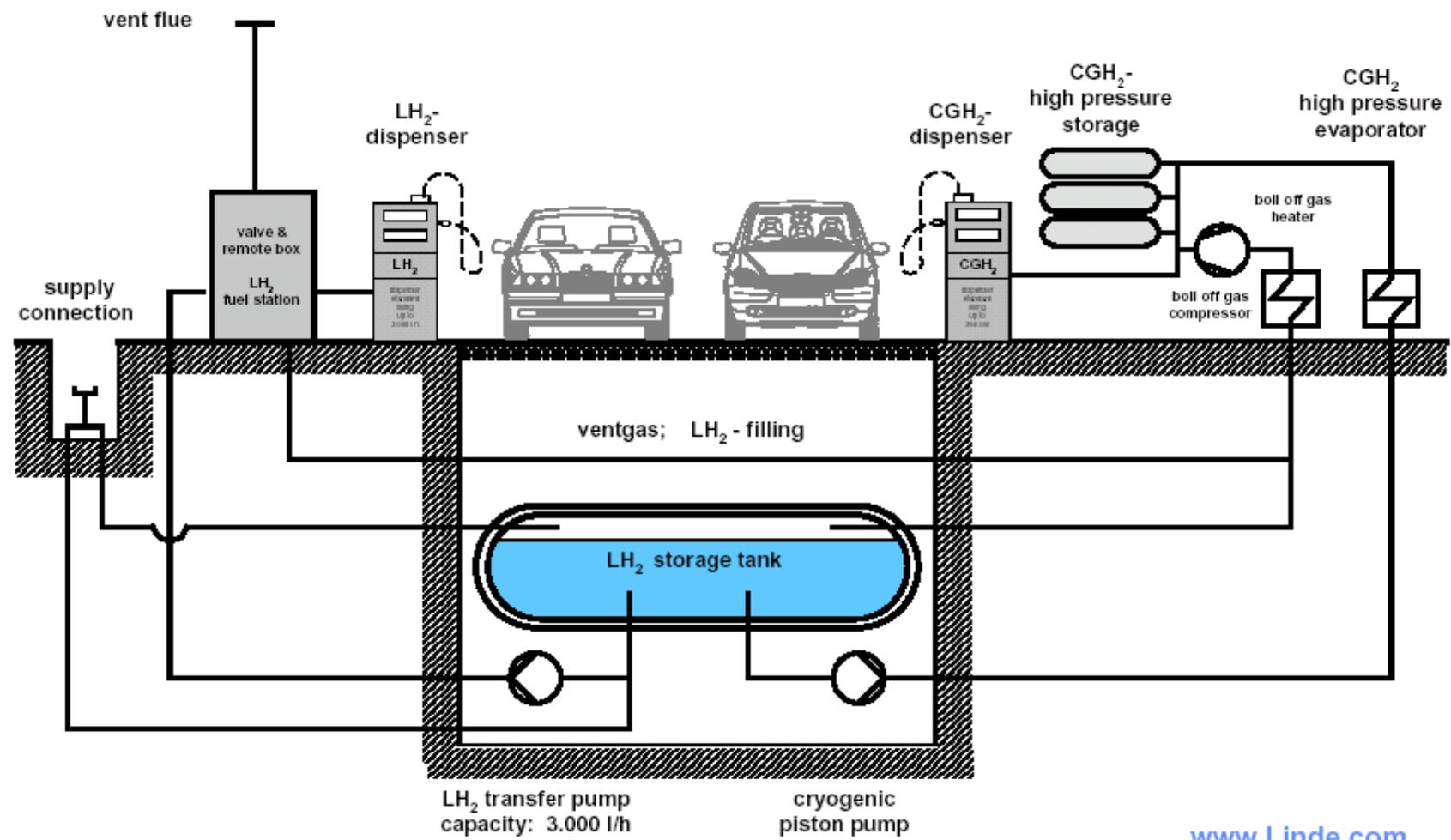


Sistema Serbatoio a Idrogeno Liquido





Sistema di rifornimento ad H₂ Liquido

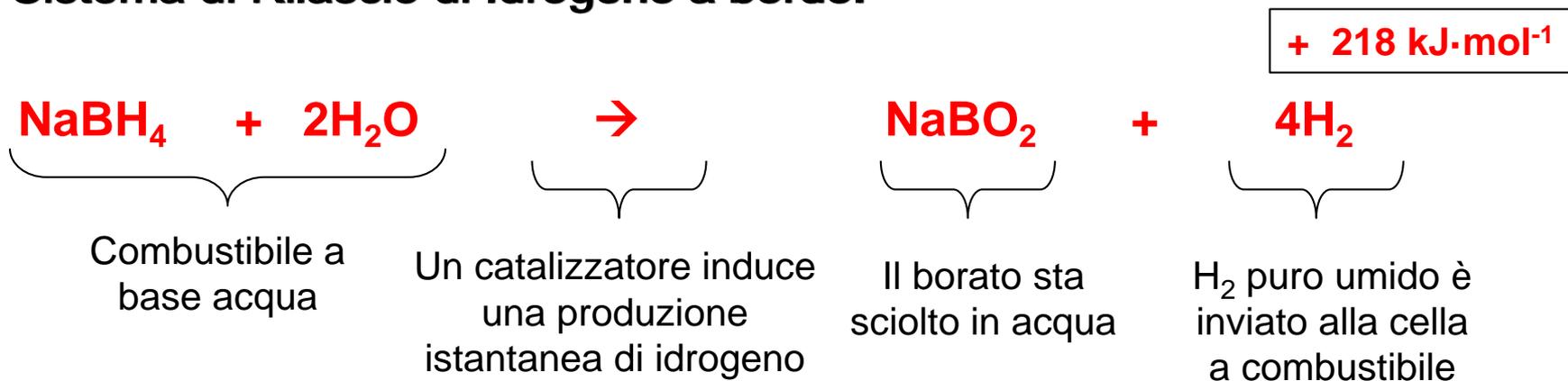


www.Linde.com



Sistemi di Generazione di Idrogeno a Boroidruro di Sodio

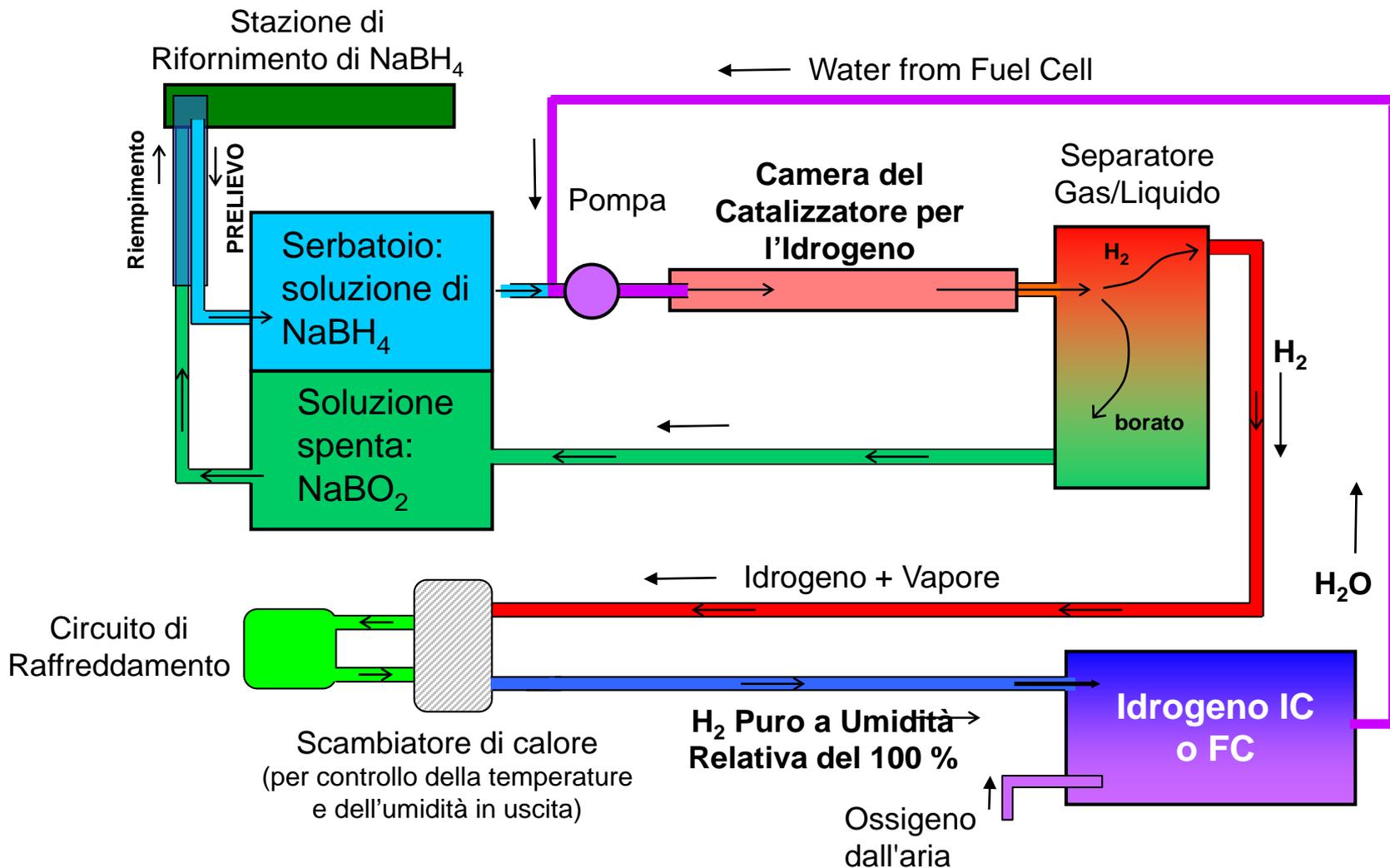
Sistema di Rilascio di Idrogeno a bordo:



- Reazione esotermica e irreversibile, controllabile
- Il combustibile è liquido a temperatura e pressione ambiente
- L'H₂ generato è in quantità elevata, è puro al 100% e ha una umidità relativa del 100%, non contiene CO e derivati solforati)
- La soluzione acquosa di borato di sodio è “ecologicamente accettabile” ma i costi di rigenerazione sono elevati.

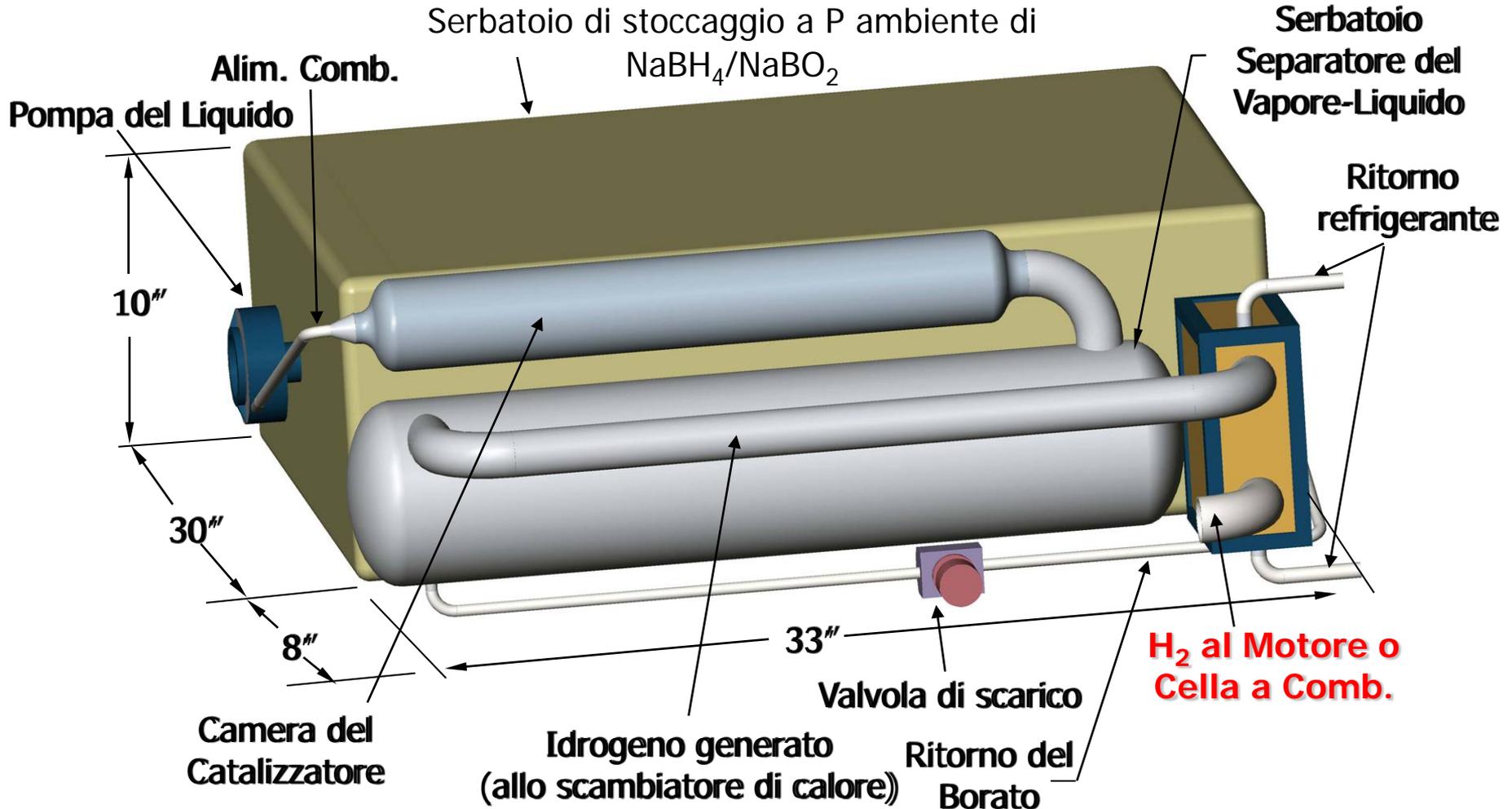


Schema di Sistema a H₂ da NaBH₄

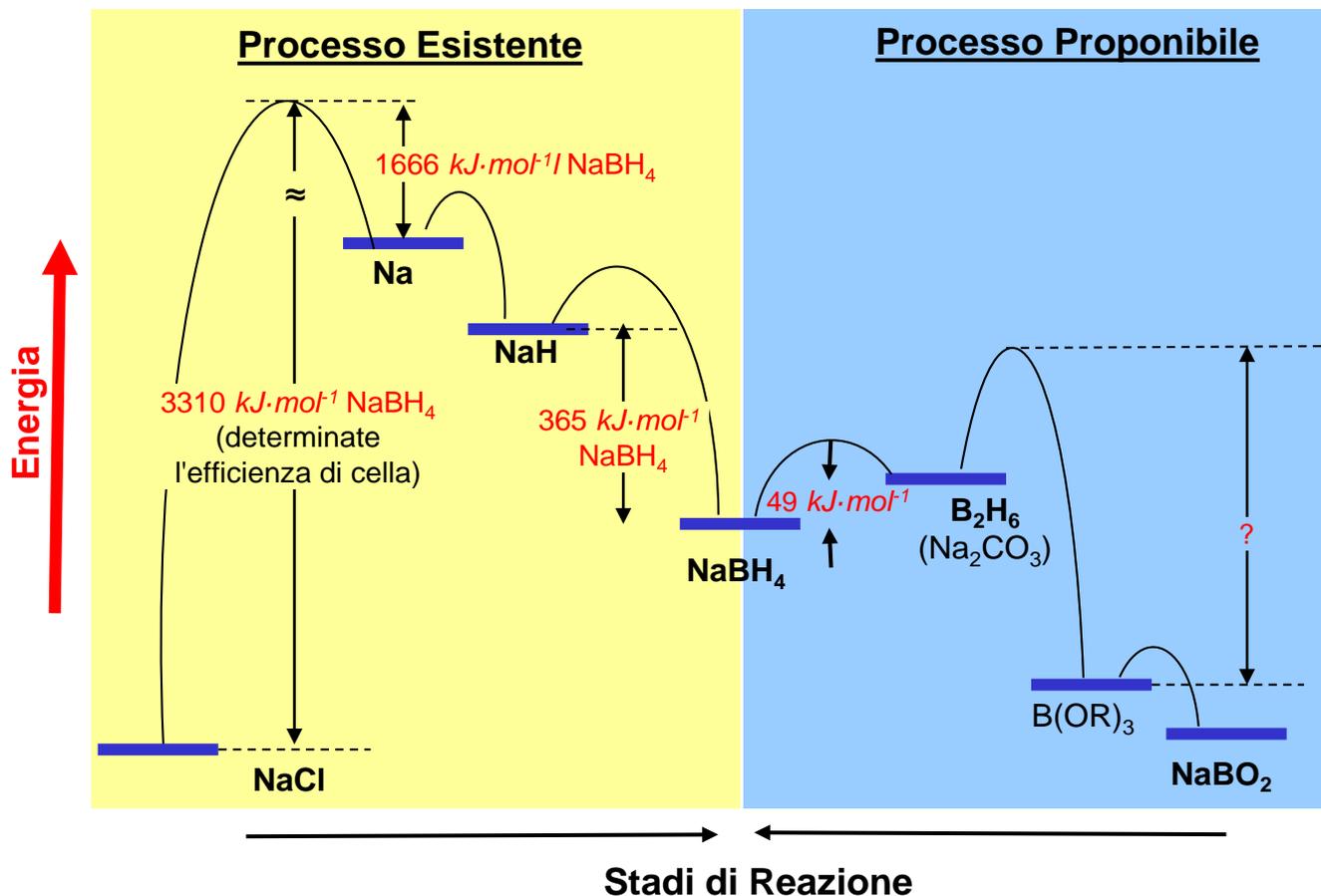




Sistema di Produzione di H_2 da $NaBH_4$



Il B₂H₆ può essere meglio di NaH come Intermedio?



- Produzione Na è < 50% in efficienza energetica
- Altre perdite di energia per convertire Na a NaBH₄
- Utilizza l'intermedio alternativo B₂H₆.
- Necessita di appropriata immissione di energia per produrre bene il B₂H₆.



Riduzione dei Costi del Boroidruro

- Oggi, NaBH_4 è disponibile, ma costoso
 - Composto usato 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 per kg di H_2
 - Costi totali installati sotto i 200 milioni di €



Stoccaggio Sicuro dell'Idrogeno a Bordo e Fuoribordo

Idruri*

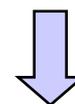
- AB_5
- AB_2
- AB
- A_2B
- *Composti Complessi*
- *Leghe Mg*
- *Miscela di Composti Intermetallici*
- *Leghe a Soluzione Solida*



***Già sul mercato ma è
necessaria una forte
ottimizzazione delle
proprietà***

Nanostrutture di Carbonio

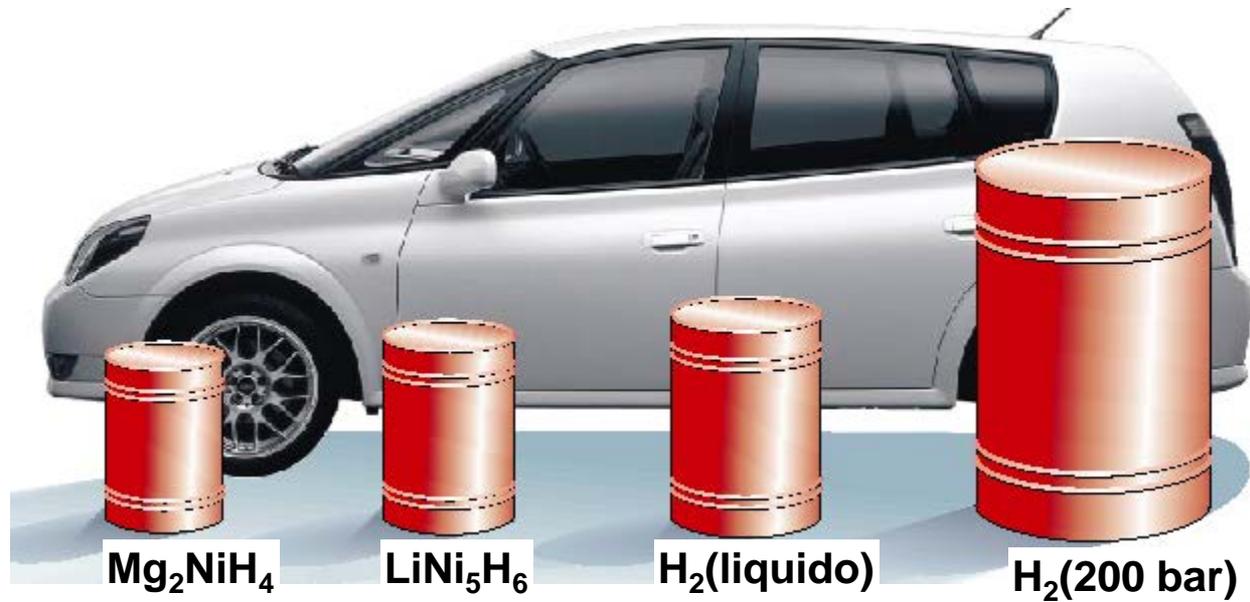
- *nanofibre di grafite*
- *fullereni*
- *nanotubi*
- *carboni attivi*



***Ricerca scientifica avanzata
Ancora a livello di ricerca***

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

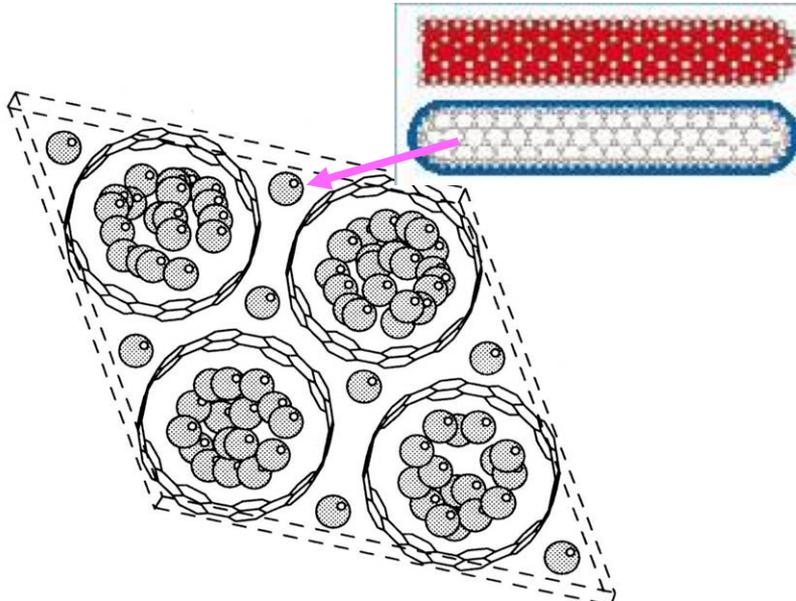
Volume Occupato da 4 Kg di Idrogeno Stoccato in Varie Forme



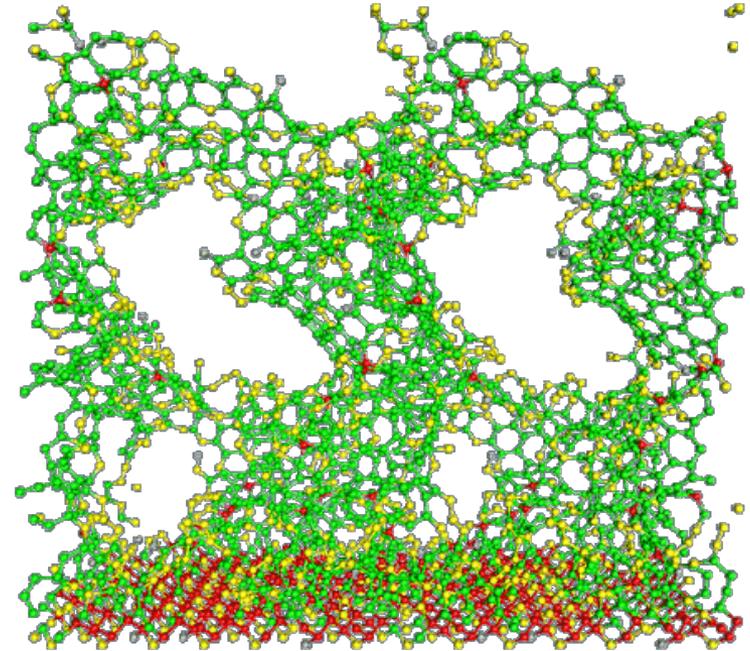
Volumi di 4 kg di H_2 compattati in diversi modi, dimensionati rispetto ad una auto. A PT ambiente, 4 kg di H_2 occupano un volume di 45 m^3 , pari ad pallone di 5 m di diametro — difficilmente praticabile.



Nanostrutture di Carbonio



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

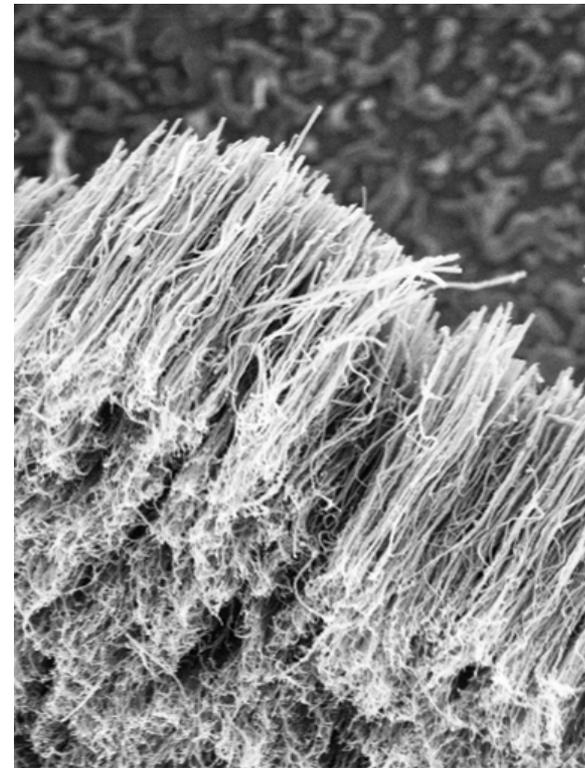
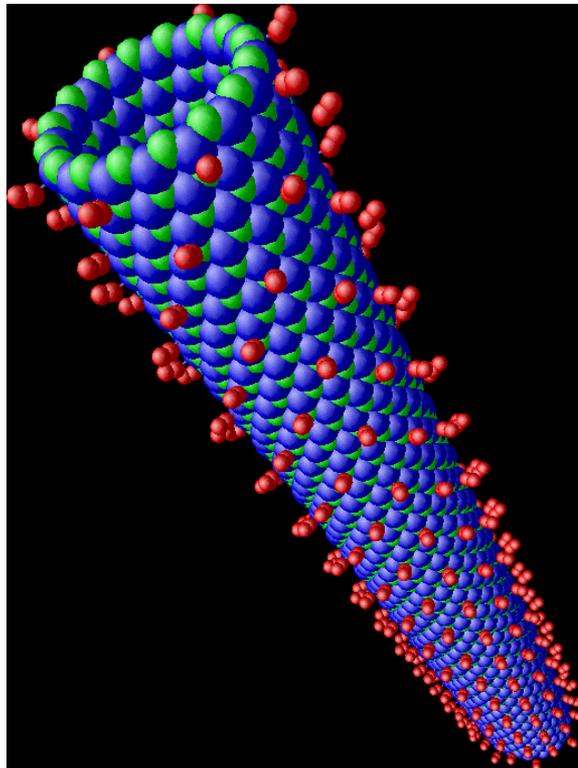


- H_2 stoccato reversibilmente per assorbimento fisico su materiali grafittici
- Può verificarsi assorbimento chimico sui difetti o su particelle metalliche



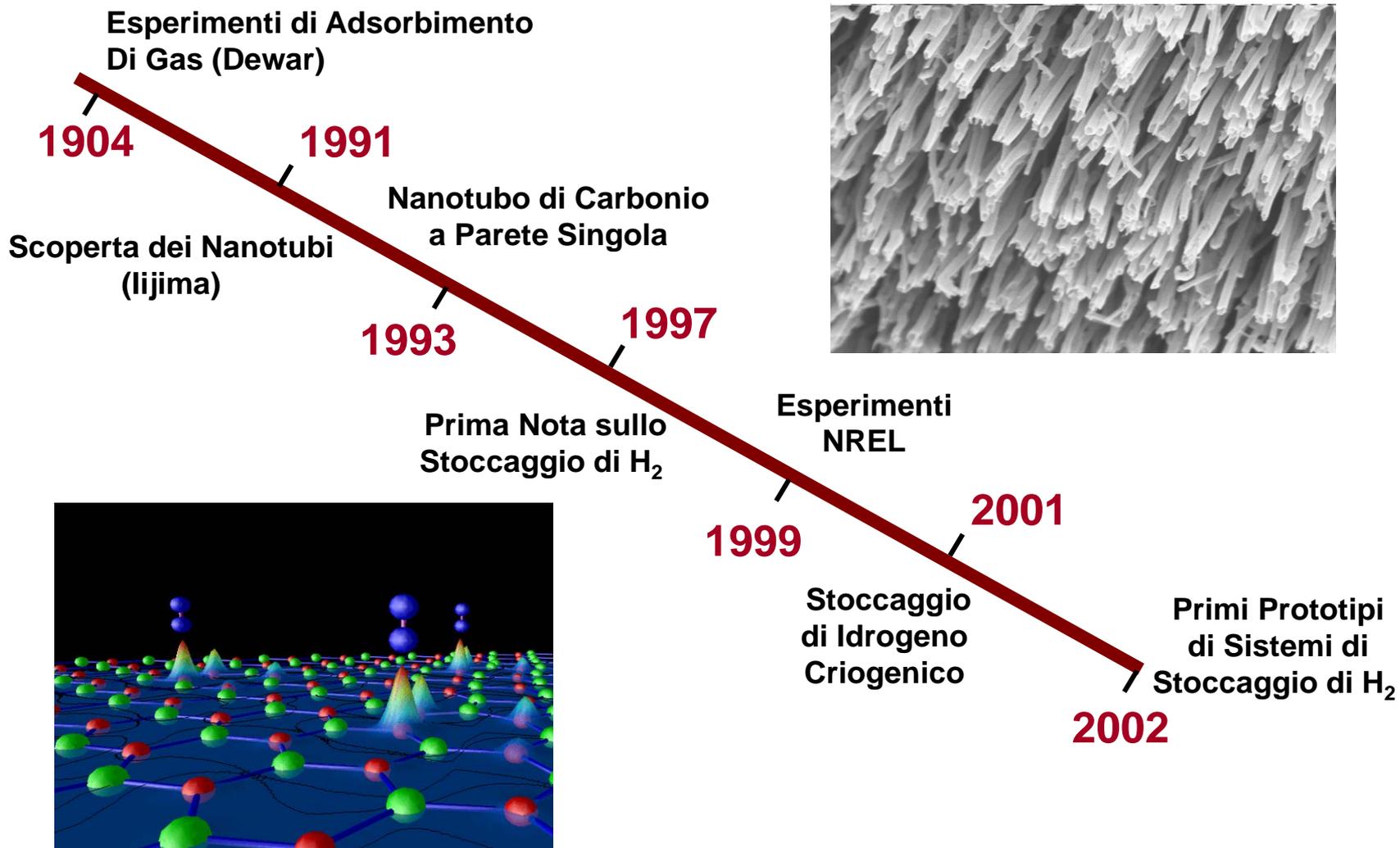
Approccio allo Stoccaggio Covalente di H₂ come Nanotubi

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

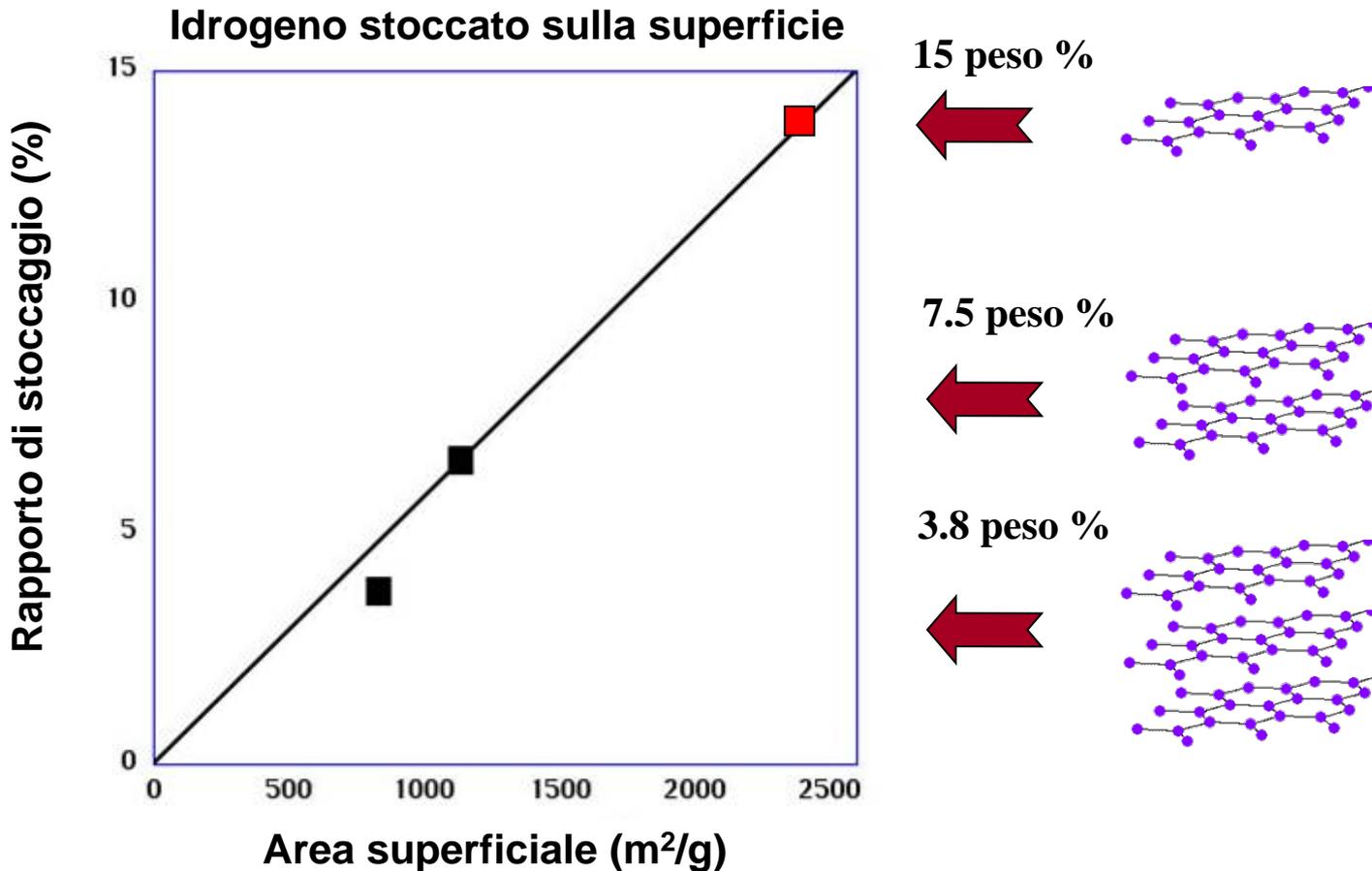




Sviluppo Temporale dei Nanotubi per H₂



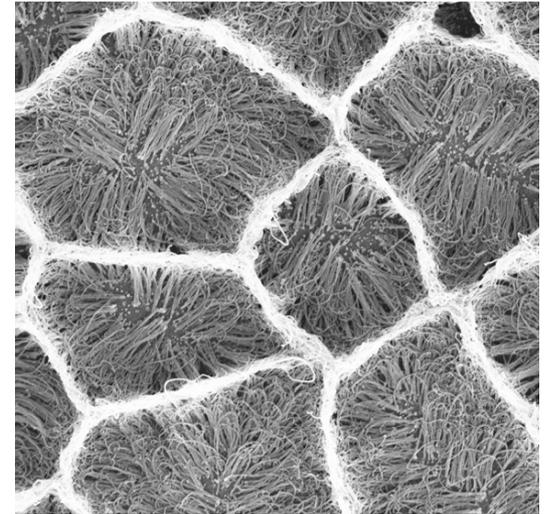
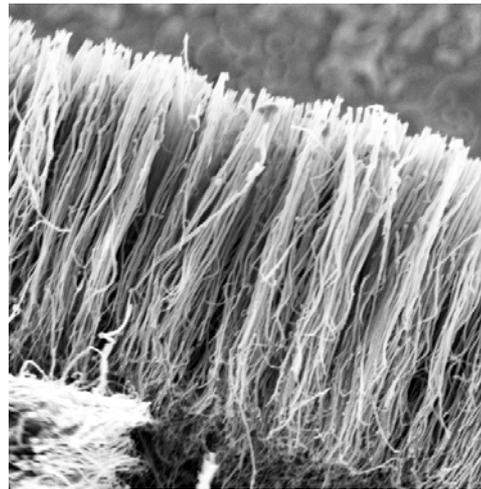
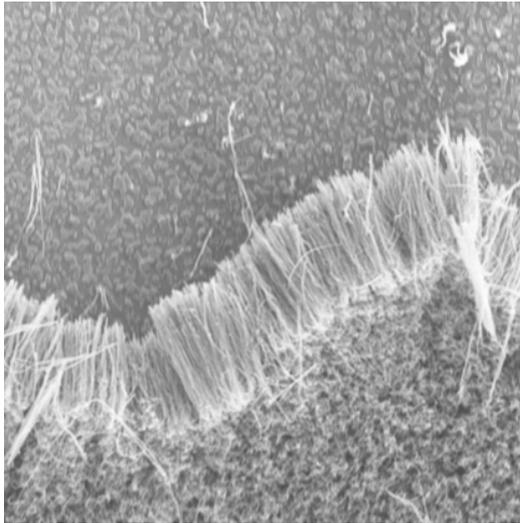
Capacità di Stoccaggio vs. Qualità del Materiale



N.B. Nel 2014 la migliore prestazione di SWCNT per H₂ è stata del 5.5 %.

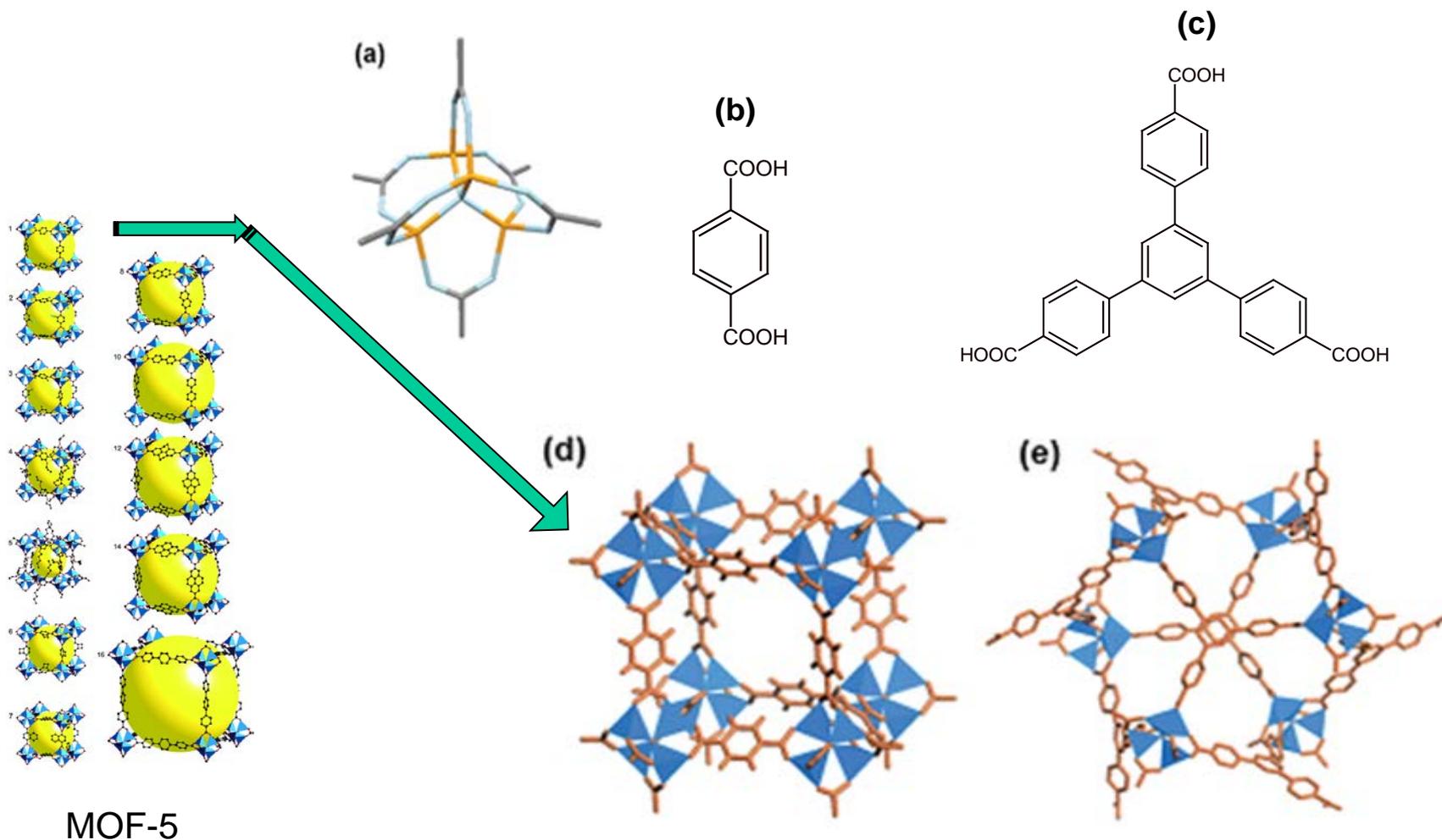


Materiali Covalenti





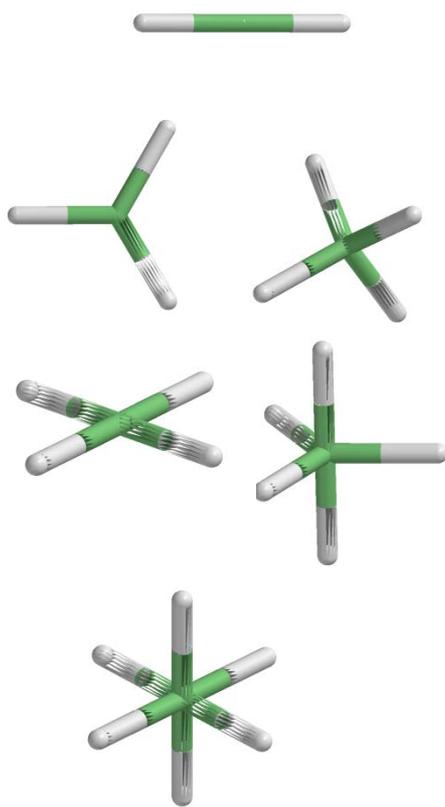
Intrecci Metallo Organici (MOF) per lo Stoccaggio dell'Idrogeno





Le basi dei MOF : MOF = materiali ibridi Inorganici-Organici

Centro Metallico o cluster (parte inorganica)



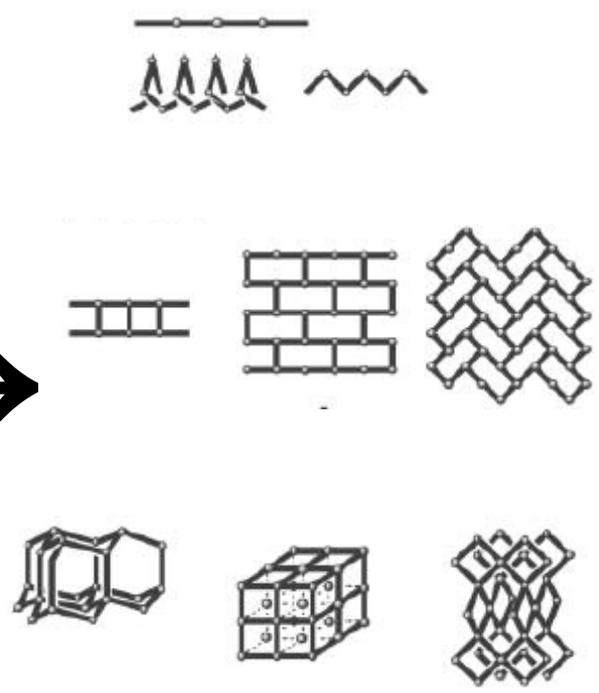
Connettore (parte organica)



+

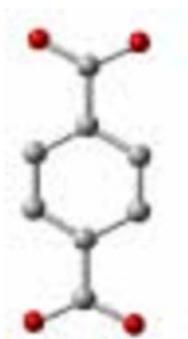
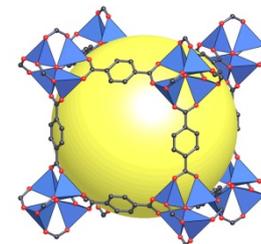
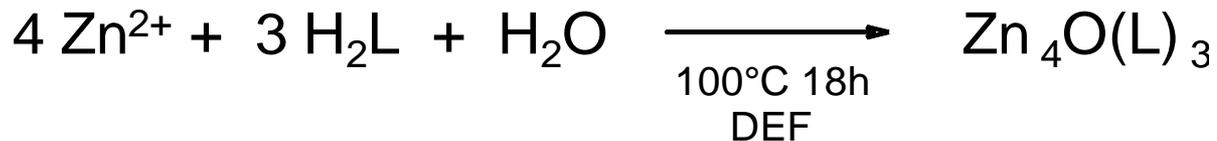


Intrecci Metallo-Organici (polimeri di coordinazione)





Sintesi di un Tipico MOF



Connettore

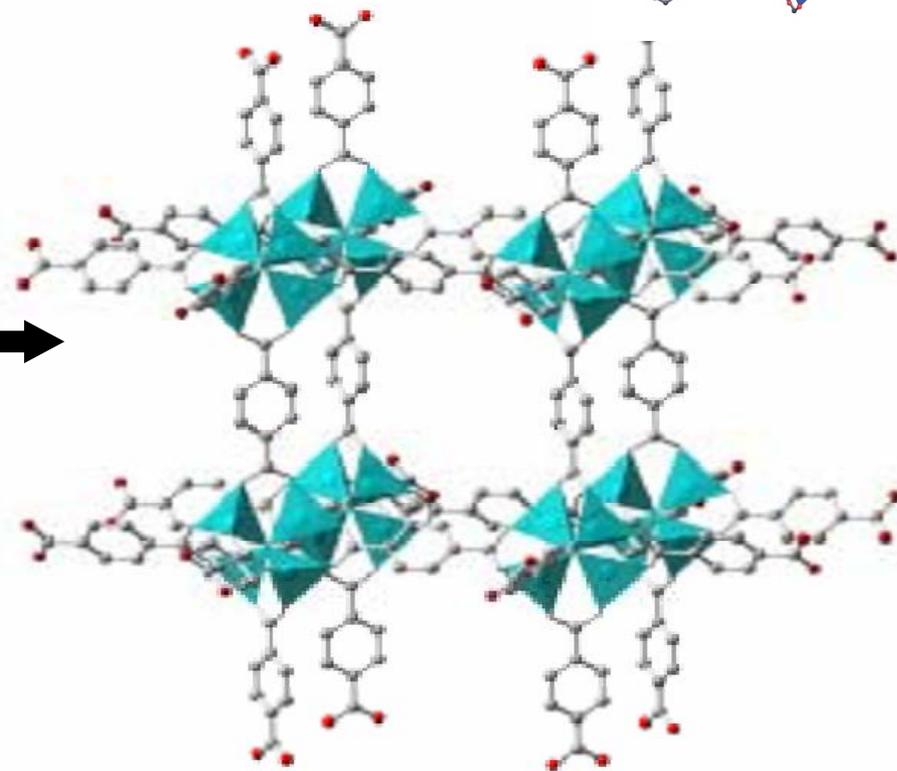
Ac. Tereftalico

(L)



SBU

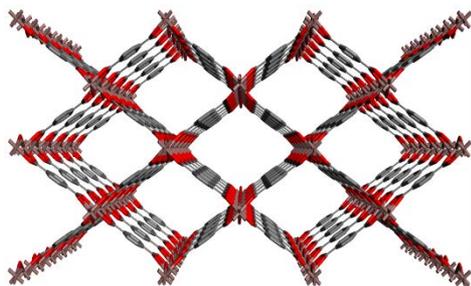
Cluster ZnO_4



Reticolo 3D (MOF-5)

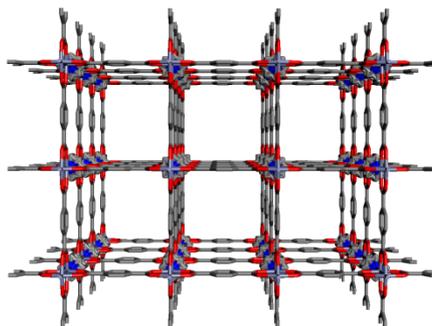
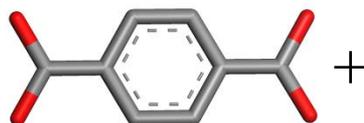


Esempi di MOF a base di Acido Tereftalico



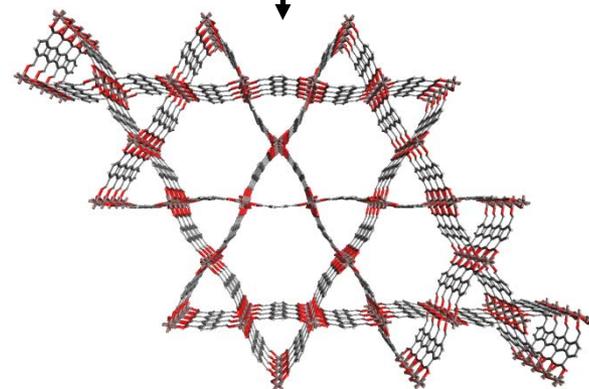
**USO-1-Al
(MIL-53)**

$1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



USO-2-Ni

$1925 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



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

$930 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Capacità di Assorbimento di H₂ dei MOF Contenenti Nano-particelle di Palladio

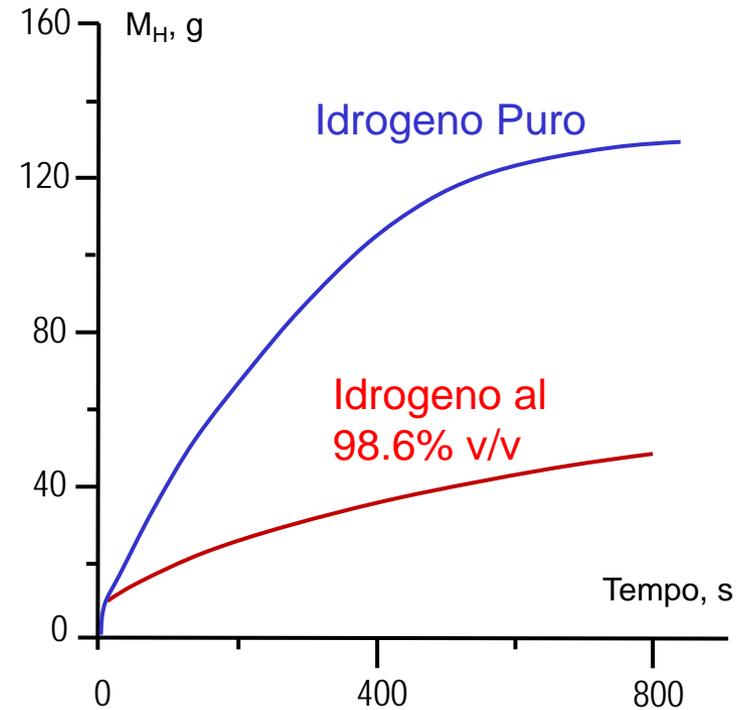
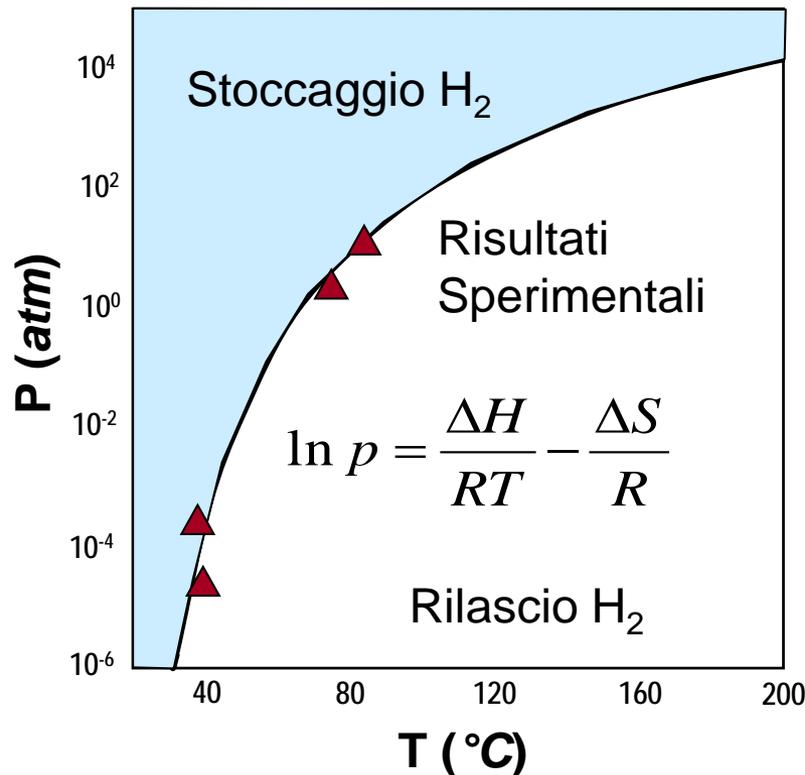
Campione	Quantità di Pd NPs, peso%	Condizioni	Quantità di H ₂ ritenuta, peso.%
PdNPs@SNU-3	0	77 K, 1 bar (298 K, 95 bar)	1.03 (0.13)
	1.70/5 min ^a	77 K, 1 bar	0.35
	2.60/10 min ^a	77 K, 1 bar	0.20
	2.94/30 min ^a	77 K, 1 bar (298 K, 95 bar)	1.48 (0.3)
	3.20/60 min ^a	77 K, 1 bar	1.10
MIL-100 (Al)	0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

^aIn soluzione di MeCN con 1.0×10^{-3} M Pd(NO₃)₂·2H₂O e rapporto molare 1:1 di Pd^{II}/MOF.



Termodinamica dello Stoccaggio dell'H₂

L'assorbimento di Idrogeno segue l'equazione di van't Hoff, ma impurezze non-assorbenti diminuiscono drammaticamente l'efficienza di cattura dell'idrogeno, influenzando la cinetica, il trasferimento di calore e di massa, il tempo di ricarica e l'efficienza della conversione d'energia nelle celle a combustibile.





Idruri Binari degli Elementi

Elettronegatività di Alfred-Rockow – 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 1.67	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



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).

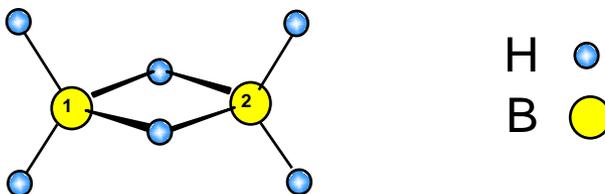


Idruri più Covalenti

- 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 tetraidroalluminati:



- 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. I metalli 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 nell'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 reversibile

Compositi

Leghe Eutettiche, nanostrutturate destabilizzate

Idruri Complessi (NaAlH₄ - LiAlH₄)

alta capacità, poco reversibili



Schema di Metallo con Idrogeno Interstiziale e Fasi Idruriche FC

gas H_2

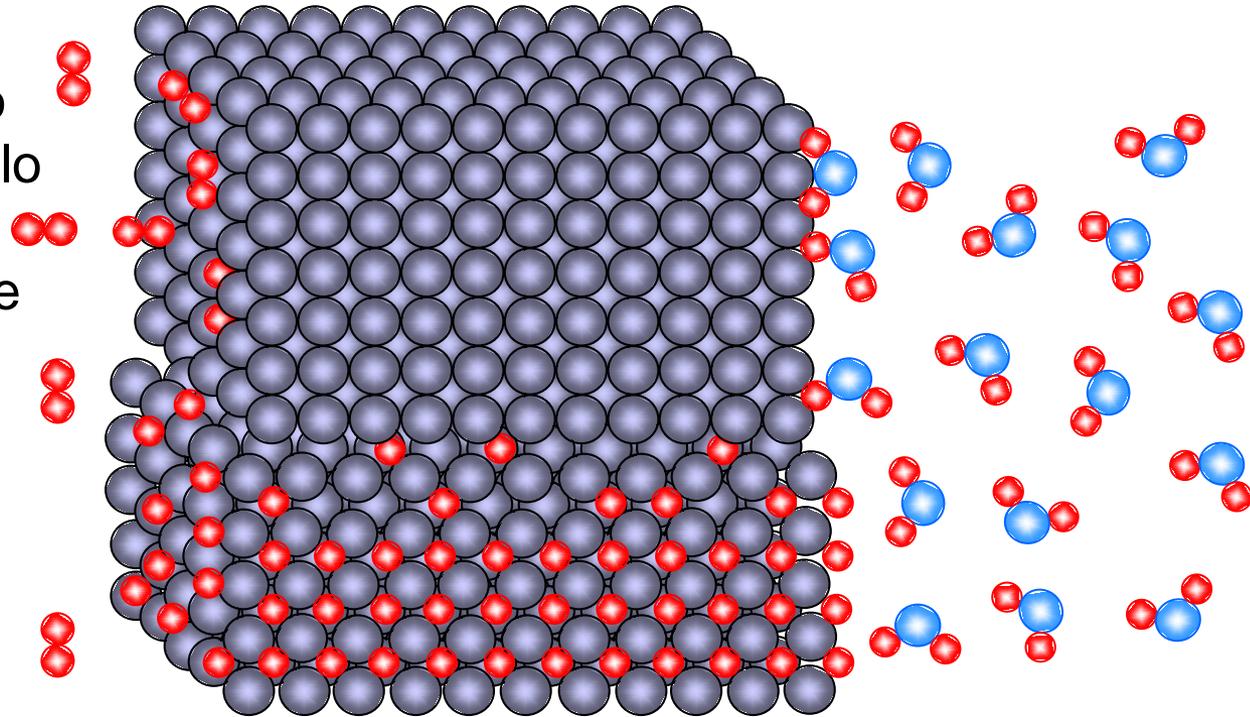
Idruro Metallico

Elettrolita

Gas adsorbito sul metallo

Soluzione solida fase- α

Fase idruro fase- β





Idruri: Proprietà di Base (1)

Due punti principali:

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

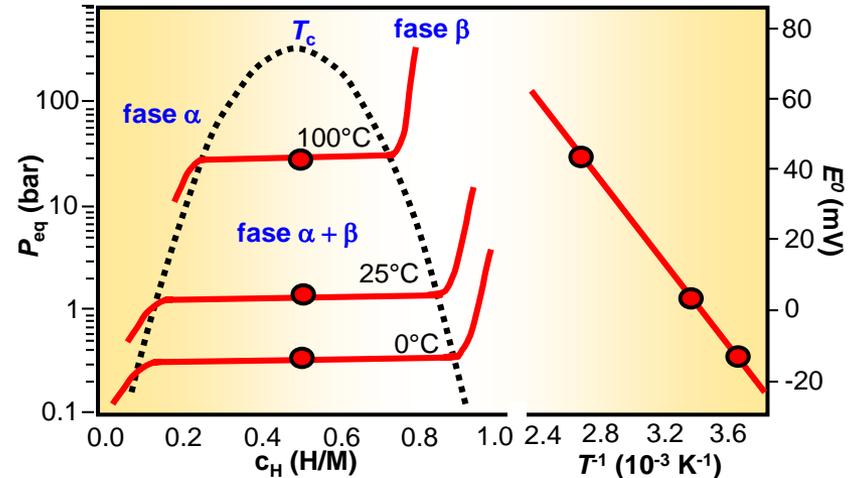
$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Equazione di Van't Hoff}$$

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

- **Cinetica**: Primo ordine tipo Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-E_{att}/RT}$$

A e E_{att} dipendenti da parametri di superficie e di struttura.



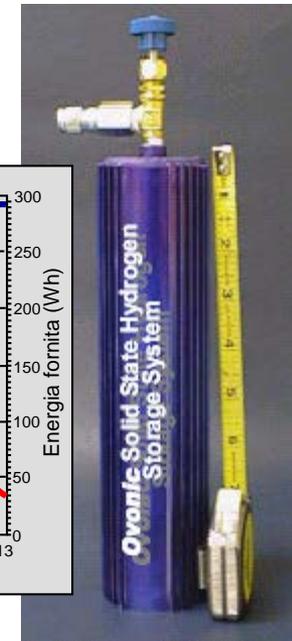
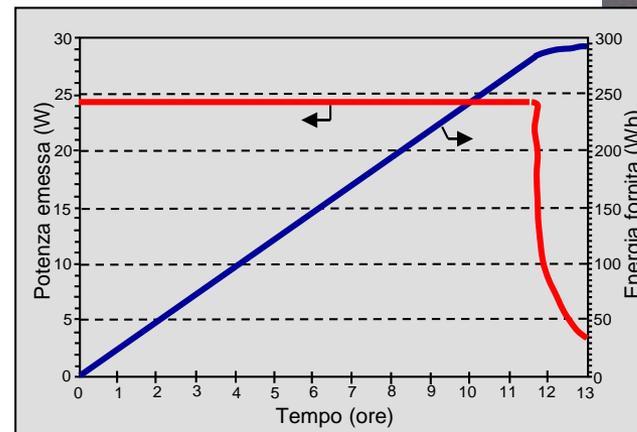


Vantaggi della Tecnologia delle Batterie NiMH

Elevata Potenza – 1000 W/kg (HEV)

Alta Densità di Energia – 80 Wh/kg (EV)

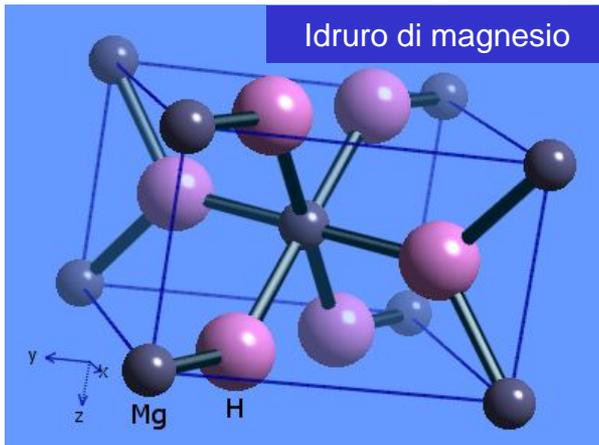
Eccellente Ciclo di Vita – Vita del veicolo → 50,000 PNGV Cicli 100 Wh



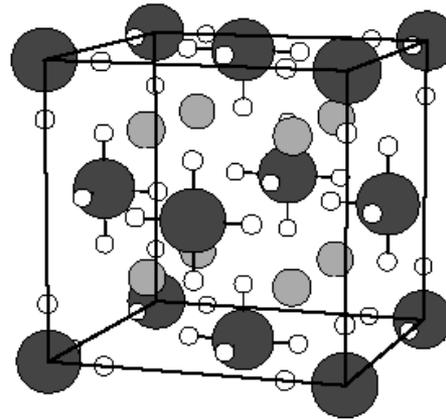


Idruri: Proprietà di Base (2)

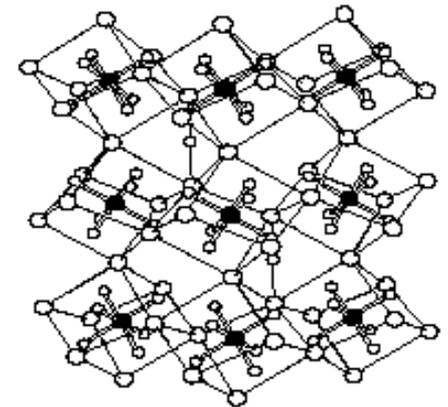
- Cattura interna di H_2 implicante transizioni di fase
- Grandi variazioni di Volume e di Entalpia



7.7 %w



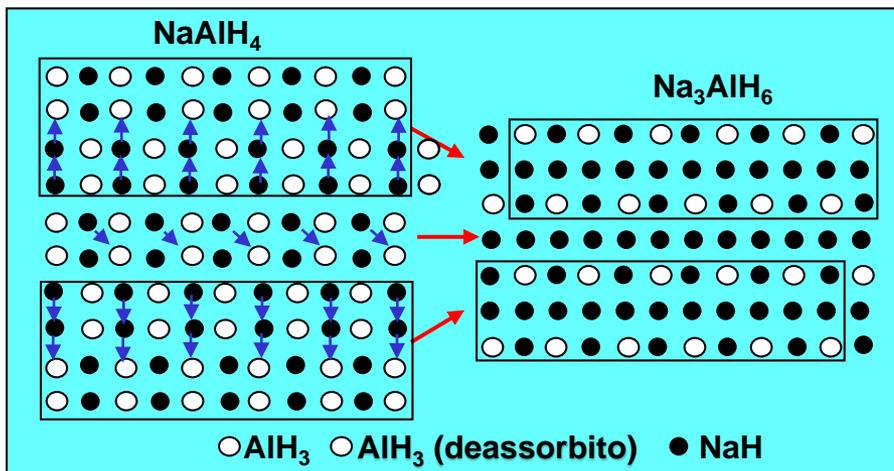
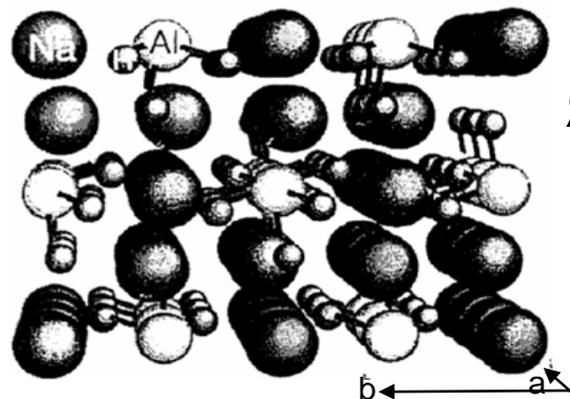
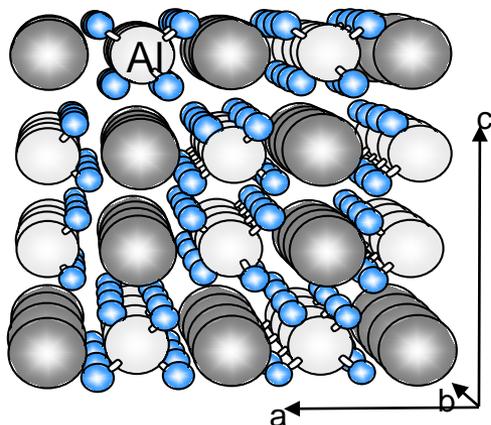
3.6 %w



5.2 %w



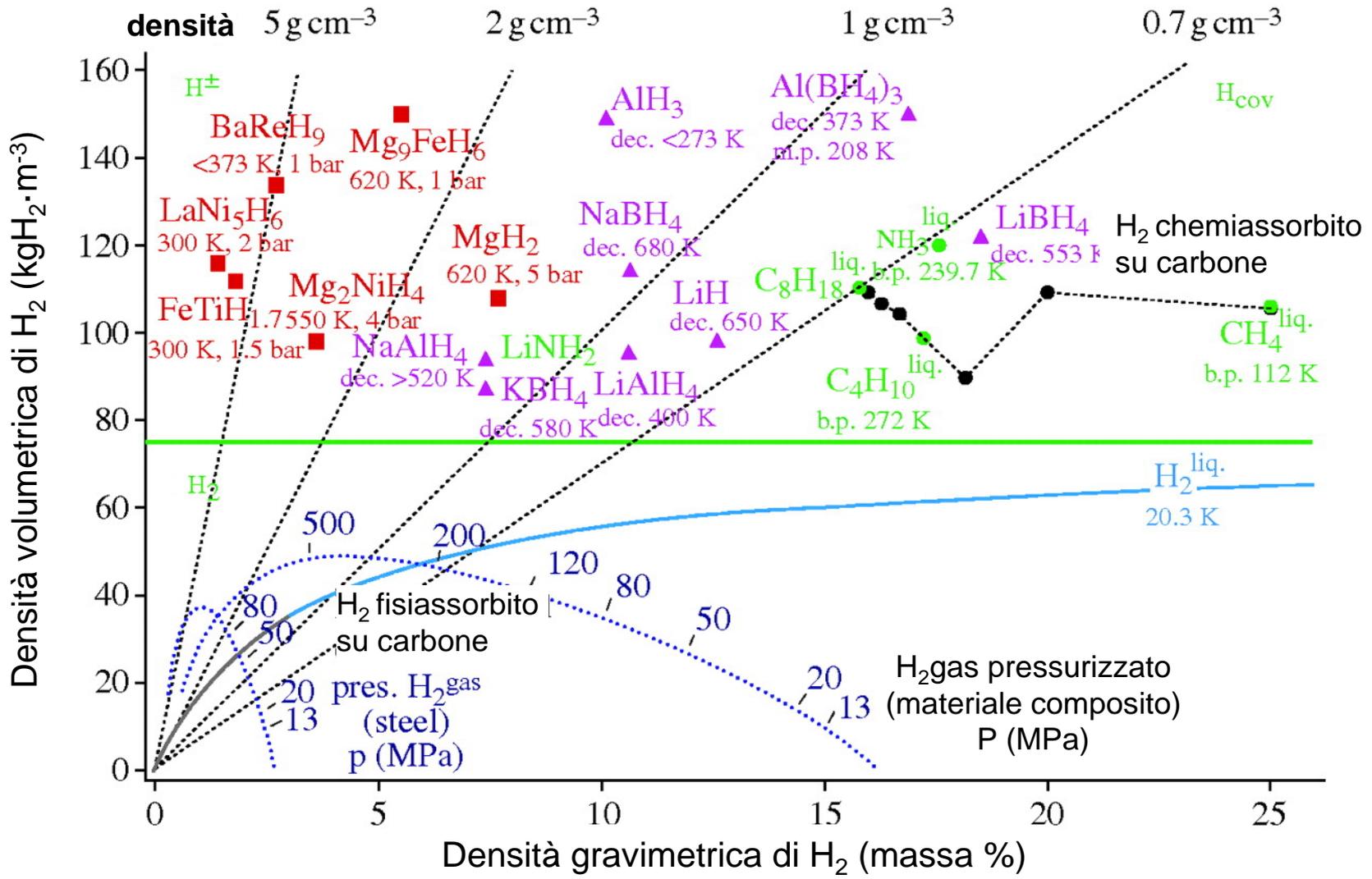
Idruri: Proprietà di Base (3)



Cambio di struttura
e transizione di fase



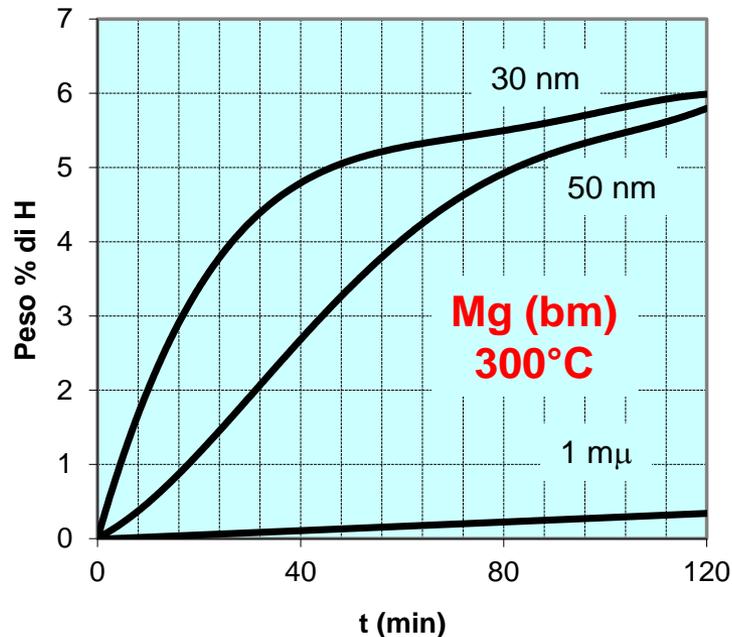
Andamento della Densità Volumetrica rispetto alla Densità Gravimetrica di H₂



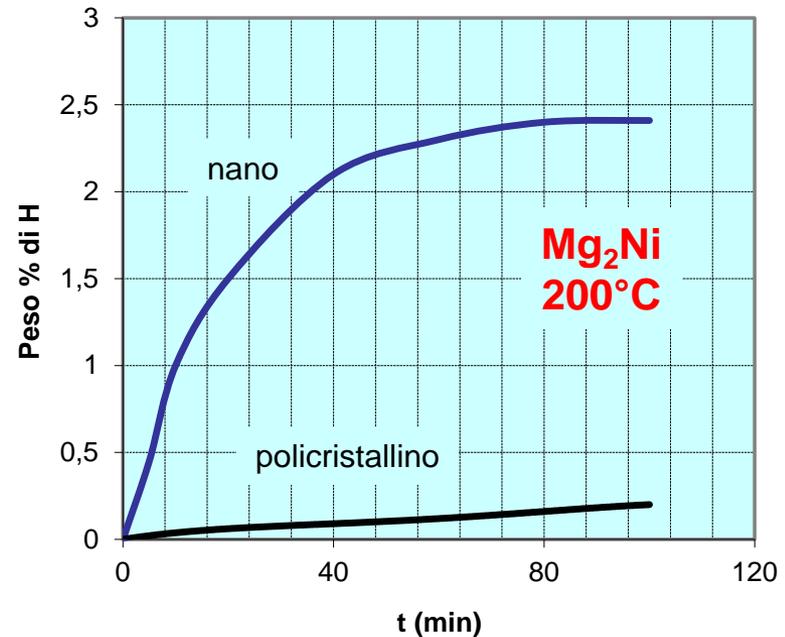


Strutture a Scala Nano (10^{-9})

Effetto della Dimensione grani e aree specifiche superficiali



Dimensioni cristalli ridotte = aumento cinetica di assorbimento e desorbimento



Dimensioni cristalli ridotte = aumento capacità 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



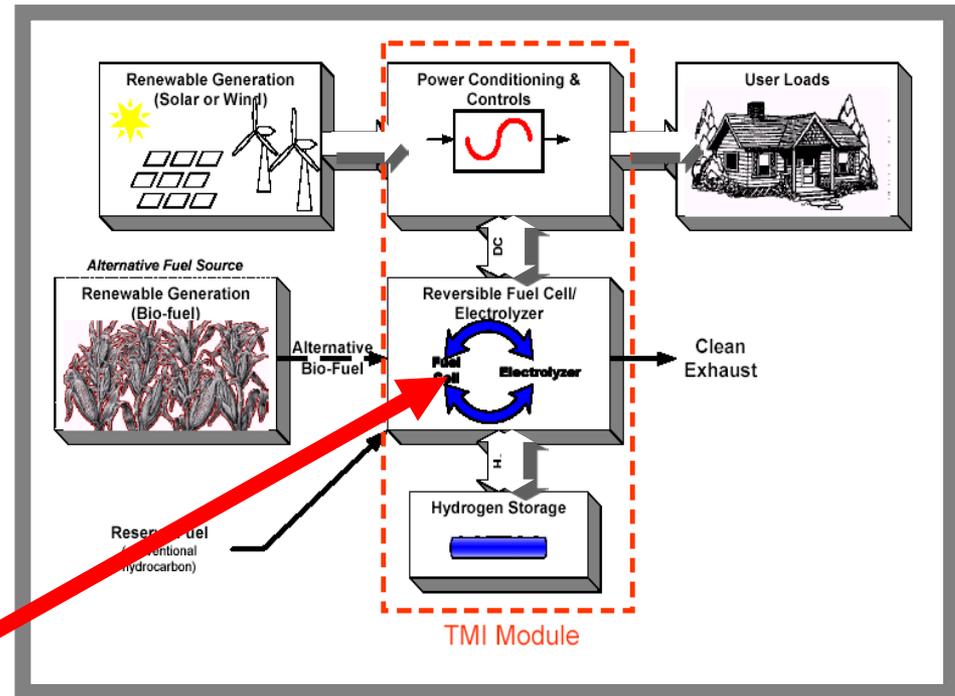
Celle a Combustibile Reversibili

- 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





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	00:29	00:02
Temperatura di Accensione (°C)	228 - 471	540	585
Temperatura di Fiamma in Aria (°C)	2197	1875	2045
Energia di Esplosione (g-TNT/kJ)	00:25	00:19	00:17
Emissività della Fiamma (%)	34 - 43	25 - 33	17 - 25



Aspetti della Sicurezza nell'Uso dell'Idrogeno

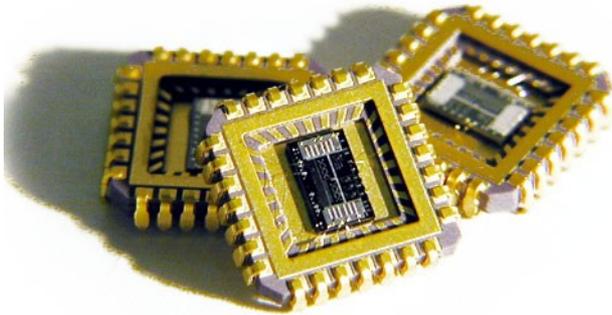
- **Un'efficiente rivelazione è la chiave per un impiego sicuro dell'idrogeno**
- **Una adeguata tecnologia a sensori è tuttora mancante**
 - La tecnologia esistente non è specifica per l'idrogeno
 - Rivela altri gas combustibili
 - Monossido di Carbonio
 - Gas Naturale
 - Fumi di scarico delle automobili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

http://miningquiz.com/pdf/Mine_Gases/hydrogengassafety.pdf



Sensori per l'Idrogeno

- **Nuovi Sensori**



- **Tecnologia DCH H₂Scan**

- Sensore a resistività – filamento Platino
- Molto selettivo per l'idrogeno

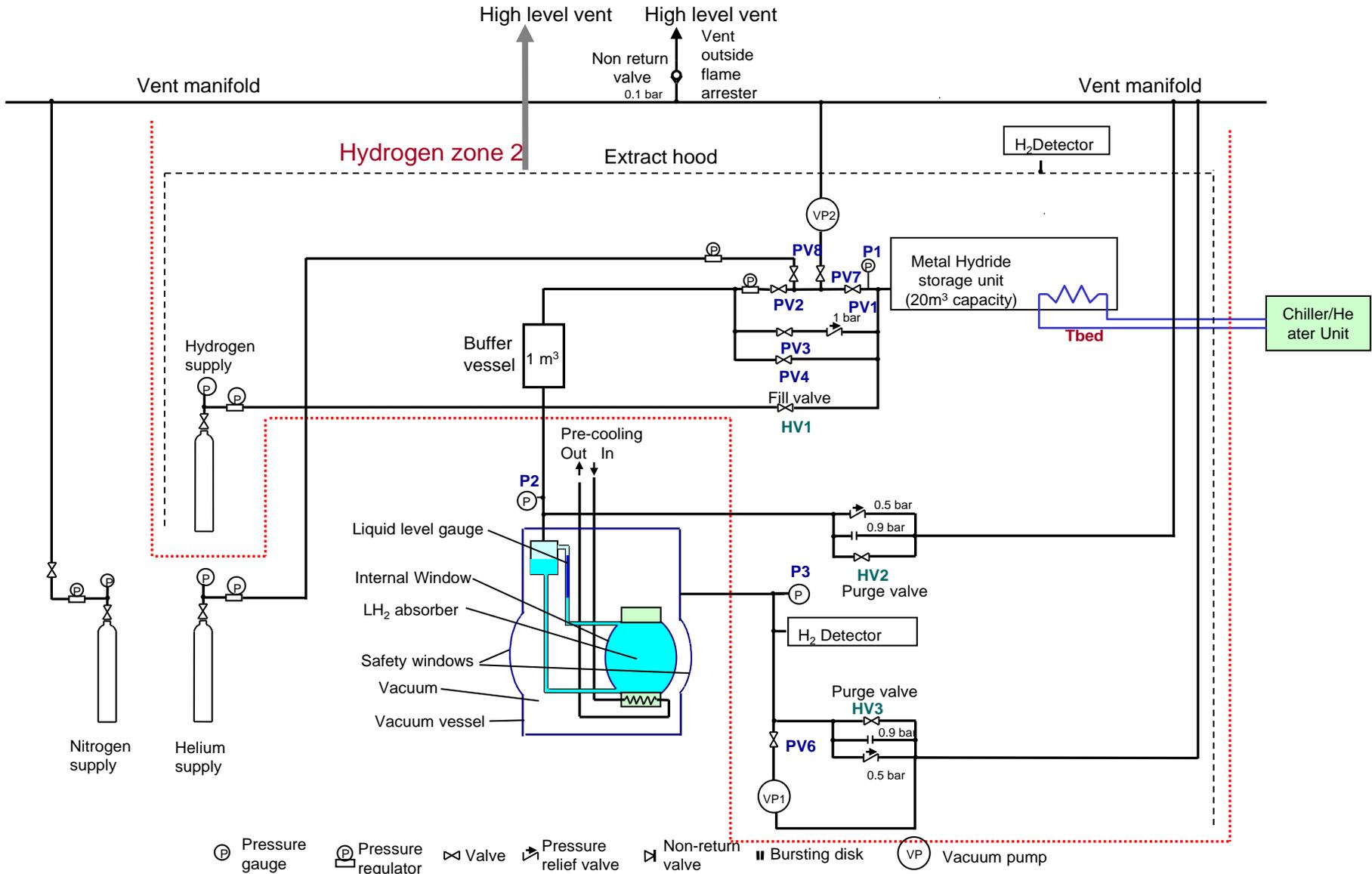
- **Optrodi OptiSense HydroSafe**

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





Systema a Idrogeno MICE





Misure Protettive

- Non devono esserci fiamme libere o fumare in aree dove si usa l'idrogeno.
- Lavorare in un'area con abbondante ventilazione. Se possibile, lavorare sotto cappa o usare un aspiratore perché i vapori fuggitivi, se non catturati, si raccolgono in testa.
- Mettere a terra tutte le apparecchiature e le linee usate con l'idrogeno, e assicurarsi che si sia adeguatamente connessi a terra prima di lavorare con H_2 . Le scarpe di gomma evitano di mettersi a terra, e bisogna toccare un oggetto messo a terra per scaricare l'elettricità statica prima di iniziare a lavorare.
- Indossare appropriate sistemi di protezione da laboratorio. Nel lavorare: occhiali di sicurezza/guanti, abiti da laboratorio, e preferibilmente uno schermo facciale.
- Se si lavora con idrogeno liquido si devono avere appropriate guanti e scarpe protettive oltre alle adeguate attrezzature di sicurezza. (L' H_2 criogenico liquido può causare severe ustioni alla pelle per la bassissima temperatura).
- Rimuovere le apparecchiature elettriche o i dispositivi elettronici dalle vicinanze del gas idrogeno a meno che il dispositivo è certificato "intrinsecamente sicuro". Anche piccole invisibili scintille da dispositivi elettronici possono incendiare l'idrogeno.
- Usare tubazioni metalliche con l'idrogeno. Non usare tubi non-conduttivi o di plastica. Assicurarsi di dissipare la carica statica quando si fa fluire l'idrogeno gas.



Stoccaggio e Manipolazione

- Le bombole di idrogeno devono essere conservate con i cappellotti protettivi installati. Se si rimuove il cappello, la bombola deve essere conservata in piedi e legata a un connettore non-combustibile o con catene.
- Le bombole di idrogeno devono essere conservate a più di 6 metri dalle bombole di O₂ o altri ossidanti, quali, Br₂, Cl₂, F₂ o devono essere separate da pareti non-combustibili alte non meno di 18" sopra e ai lati del materiale stoccato.
- Non aprire mai la valvola della bombola se non si è sicuri che tutte le connessioni sono sicure da cariche statiche.
- NON USARE MAI ADATTATORI.
- Fare attenzione alle perdite! H₂ ha una bassa viscosità che ne facilita la fuoriuscita. Una perdita più piccola di 4 microgrammi/secondo può sostenere la combustione. A causa del basso peso molecolare, H₂ diffonde rapidamente in una stanza e si raccoglie sul soffitto. E' necessaria una buona ventilazione.
- Non ci deve essere più di 28000 litri di gas infiammabile per area di controllo al fuoco a meno che siano installati adeguati controlli ingegneristici. Una bombola standard contiene circa 7400 L di idrogeno. Devono essere installati degli sprinkler dove si usa l'idrogeno.
- Verificare che i sistemi in pressione di idrogeno non perdano gas con un rivelatore di perdite o sensore di pressione.
- Chiudere la valvola della bombola se non è in uso. Svuotare le linee se non si usano.



Reattività di H₂ da Tener Presente!

- Si incendia facilmente con l'ossigeno, può esplodere se scaldato.
- Reagisce violentemente o esplosivamente o forma miscele sensibili al calore e/o all'urto con ossidanti, quali alogeni, composti alogenati, acetilene, bromo pentafluoruro, ossidi di cloro, fluoro perclorato, ossidi di azoto (verificare le schede MSDS per la lista delle incompatibilità).
- Miscele con il cloro possono esplodere per esposizione alla luce.
- Miscele con l'ossigeno possono esplodere in presenza di platino.
- E' incompatibile con ossido di rame(II), difluorodiazene, iodio eptafluoruro, piombo tri-fluoruro, azoto liquido, perclorato di litio triidrato, metalli, tri-fluoruro d'azoto, fluoruro di nitrosile, ossido di palladio(II), trifluoruro di palladio, policarbonio monofluoruro, potassio tetrafluoroidrazina, xeno esa-fluoruro.
- Forma idruri se scaldato con metalli alcalini, alcalino terrosi e alcuni altri elementi.

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