

RICERCHE DEL LABORATORIO IDÉA DI TRENTO

## Per lo sviluppo della tecnologia dell'idrogeno e dell'energia solare

DI ANTONIO MIOTELLO

La necessità di utilizzare nuove fonti di energia pulita e combustibili compatibili con l'ambiente è stata motivata in innumerevoli convegni e dibattiti internazionali e in numerosi documenti diventati ormai dei classici di settore. Concetti quali risparmio energetico ed efficienza energetica, fonti rinnovabili di energia (solare, eolica, da biomasse, geotermica, idroelettrica) e vettori puliti di energia (ad esempio idrogeno) sono ormai entrati nel linguaggio comune anche grazie al lavoro qualificato di vari mezzi di comunicazione. La questione più difficile rimane ora quella di concretizzare questi concetti non solo su scala di laboratorio ma su dimensioni industriali e a costi competitivi.

Il laboratorio IdEA (Idrogeno, Energia e Ambiente) del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento, in collaborazione con realtà industriali locali e nazionali, è focalizzato su problematiche connesse all'immagazzinamento dell'idrogeno in idruri metallici, alla produzione di idrogeno da idruri chimici, allo sviluppo di filtri selettivi per la purificazione di miscele di gas ad alto contenuto di idrogeno e alla progettazione e realizzazione di concentratori solari parabolici per impiego sia nel settore fotovoltaico sia per alimentare motori termodinamici.

L'interesse nei confronti dell'idrogeno come combustibile è legato principalmente a due considerazioni: innanzi tutto l'energia, per unità di massa, associata al processo di "combustione" dell'idrogeno,  $\sim 140$  MJ/kg, è almeno tre volte superiore a quella dei combustibili tradizionali,  $\sim 40$  MJ/kg; in secondo luogo l'idrogeno è un combustibile pulito, dato che nella reazione con l'ossigeno produce solamente vapore d'acqua. Le due grandi sfide da vincere per rendere possibile un uso progressivamente crescente di tale gas come combustibile sono la sua produzione su grande scala (anche utilizzando sorgenti di energia pulite e rinnovabili quali l'energia eolica e quella solare, utilizzando ad esempio il processo di elettrolisi dell'acqua) e la messa a punto di sistemi efficienti e sicuri per il suo immagazzinamento. Sebbene l'idrogeno sia l'elemento chimico più abbondante dell'universo, sul nostro pianeta si trova principalmente legato sotto forma di acqua ( $H_2O$ ) o di idrocarburo ( $CH_4$ ,  $C_6H_6$  ...) e

quindi il principale ostacolo da superare resta la sua estrazione al fine di ottenerlo sotto forma di molecola  $H_2$ . L'elettrolisi dell'acqua è un processo elettrochimico che permette di ricavare dall'acqua idrogeno gassoso,  $H_2$ . La tecnica non è inquinante, dato che l'unico prodotto di scarto del processo è l'ossigeno. Anche la produzione di energia elettrica utilizzando l'energia solare è una sfida da vincere se si vogliono superare i limiti attuali: bassa efficienza di conversione e costi proibitivi per una diffusione su larga scala.

Le tecnologie di immagazzinamento dell'idrogeno costituiscono il punto critico per lo sviluppo dei sistemi di trasporto basati su  $H_2$ . Un veicolo a idrogeno provvisto di sistema di propulsione basato su celle a combustibile necessita di circa 4 kg di gas per 400 km di tragitto: tale quantità di idrogeno richiederebbe, se immagazzinata a temperatura e pressione ambiente, un serbatoio sferico avente diametro di 5 m. I sistemi commerciali per l'immagazzinamento efficiente dal punto di vista volumetrico sono basati sulla compressione (gas compresso:  $CGH_2$ ) o liquefazione (idrogeno liquido:  $LH_2$ ) del gas. Tali sistemi comportano problemi di vario tipo, fra cui la sicurezza, dato il carattere esplosivo delle miscele idrogeno-aria, e i costi, dato che il costo per comprimere o liquefare il gas, in termini energetici, è pari al 18% e al 30% del contenuto energetico specifico di gas e liquido rispettivamente.

Alla fine degli anni Sessanta si scoprì che alcuni metalli e composti intermetallici in grado di formare fase idruro potevano assorbire reversibilmente grandi quantità di idrogeno anche a temperature minori di 350 °C: in seguito a numerosi studi si sono sintetizzati vari materiali che, in fase idruro, presentano efficienza di immagazzinamento volumetrica superiore a quella dell'idrogeno liquido (v. Tabella 1). Un grosso vantaggio legato agli idruri metallici è la maniera relativamente semplice con cui avviene il processo di assorbimento e desorbimento del gas  $H_2$ . L'assorbimento avviene esponendo il materiale al gas  $H_2$  in opportune condizioni di pressione e temperatura; il rilascio viene indotto fornendo al materiale il calore necessario a dissociare la fase idruro. Lo svantaggio legato all'immagazzinamento in idruri metallici è la bassa efficienza gravimetrica, tipicamente inferiore al 2% in peso, pur con importanti eccezioni quali, ad esempio, il magnesio e alcune sue leghe che presentano rapporti gravimetrici compresi fra il 3,3 e il 7,6% in peso.

Affinché un composto intermetallico possa essere utilizzato come serbatoio per l'idrogeno deve soddisfare alcuni requisiti:

- l'assorbimento dell'idrogeno e la formazione di fase idruro deve mostrare carattere reversibile a temperature comprese fra 30 e 100 °C e pressioni del gas  $H_2$  fra 1 e 10 atm;
- il materiale deve mostrare cinetiche veloci di reazione sia in fase di assorbimento che di desorbimento del gas  $H_2$ ;
- il materiale deve mantenere inalterate le proprie caratteristiche anche dopo un alto numero di cicli di assorbimento e desorbimento;
- deve avere un costo limitato.

L'efficienza di immagazzinamento richiesta dipende dalla particolare applicazione: l'utilizzo in campo automobilistico, dove i requisiti applicativi sono i più severi, prevede l'uso di idruri con efficienza gravimetrica maggiore del 6,5% in peso e volumetrica maggiore di 62 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (v. Tabella 1).

## Le ricerche del laboratorio IdEA: idruro di magnesio e idruri chimici

Il laboratorio IdEA sviluppa attività di ricerca sull'idruro di magnesio. Il problema che ancora limita l'utilizzo di questo elemento è legato alla temperatura di emissione di H<sub>2</sub> che si attesta attualmente intorno a 170-180 °C. Tre anni fa tale temperatura era di circa 300 °C e il lavoro di laboratorio, nell'ambito delle nanotecnologie e dei catalizzatori (niobio, ferro, zirconio *ecc.*) ha permesso di arrivare ai valori attuali. In particolare, la presenza di nanoparticelle costituite da materiali catalizzanti la dissociazione della molecola H<sub>2</sub> stimola i processi di dissociazione e ricombinazione di superficie, mentre la struttura nanocristallina del materiale accelera i processi di migrazione dell'idrogeno attraverso i canali diffusivi veloci rappresentati dai bordi grano. La presenza di un alto numero di difetti cristallini e di nanoparticelle di catalizzatori aumenta la densità dei siti in cui avviene la nucleazione e la crescita della fase idruro nonché il successivo processo di decomposizione della stessa fase durante il processo di rilascio del gas. La tecnologia richiede alla ricerca un ulteriore passo in avanti per la riduzione della temperatura di rilascio a circa 70-100 °C.

Gli idruri chimici (ad esempio NaBH<sub>4</sub>) mostrano alta efficienza di immagazzinamento di idrogeno che viene rilasciato anche a temperatura ambiente a contatto con l'acqua. Quest'ultima, nel processo di rilascio del gas viene dissociata nei suoi costituenti (idrogeno e ossigeno), contribuendo così ad aumentare l'efficienza del

**Tab. 1**  
Confronto fra l'efficienza di immagazzinamento gravimetrica e volumetrica dell'idrogeno in fase gassosa (CGH<sub>2</sub>), liquida (LH<sub>2</sub>), solida (SH<sub>2</sub>) e come idruro metallico (MgH<sub>2</sub>) allo studio

Materiale	Efficienza volumetrica (atomi H per cm <sup>3</sup> )	Efficienza gravimetrica (peso % di H <sub>2</sub> )
CGH <sub>2</sub> (200 bar)	0,99 x 10 <sup>22</sup>	100
LH <sub>2</sub> (20 K)	4,2 x 10 <sup>22</sup>	100
SH <sub>2</sub> (4,2 K)	6,5 x 10 <sup>22</sup>	100
MgH <sub>2</sub>	5,3 x 10 <sup>22</sup>	7,6

processo di emissione di idrogeno.  $\text{NaBH}_4$  trova impiego in celle a combustibile di piccola scala come mezzo per immagazzinare l'idrogeno. L'idrogeno può essere sia prodotto per decomposizione della soluzione acquosa e inviato a una cella a idrogeno, oppure  $\text{NaBH}_4$  può essere decomposto direttamente nella cella stessa:  $\text{NaBH}_4 + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{NaBO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$ .

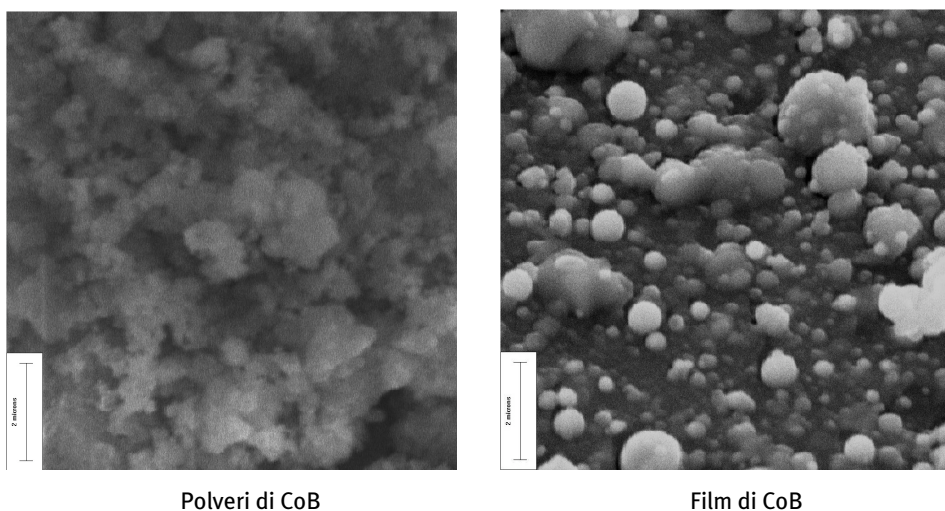
$\text{NaBO}_2$  può venire successivamente recuperato per rigenerare  $\text{NaBH}_4$ , rendendo il processo potenzialmente utile per celle a combustibile ricaricabili. Il processo di rilascio di idrogeno avviene con alti valori di flusso (di interesse applicativo) solo in presenza di catalizzatori.

Sulla sintesi di tali catalizzatori è attivo il laboratorio IdEA che utilizza tecniche di produzione di film sottili tramite impulsi laser (v. Figura 1) e che hanno permesso recentemente di produrre, a basso costo, catalizzatori con efficienza anche cinque volte superiore (v. Fig. 2) a quella dei materiali tradizionali (a parte il platino che tuttavia presenta costi molto elevati e non proponibili sul mercato). Il limite all'utilizzo di  $\text{NaBH}_4$  è la sua reversibilità che ancora comporta alti costi in termini di bilancio energetico.

## Membrane selettive

Le miscele ad alto contenuto di idrogeno, ad esempio quelle prodotte dal cosiddetto processo di *reforming* del metano, vanno purificate prima di essere impiegate nelle

**Figura 1**  
**Morfologia delle polveri e dei film di CoB**  
Nanocluster sono osservati sulla superficie dei film



celle a combustibile (*fuel cells*: producono energia elettrica e termica a rendimenti molto elevati e senza inquinare). Il *reformer* è un dispositivo in grado di convertire, tramite processi chimici concatenati, idrocarburi naturali, quali ad esempio il metano, in miscele gassose ricche d'idrogeno; c'è però produzione di anidride carbonica che può, almeno in linea di principio, essere confinata.

L'energia termica che stimola la reazione di *reforming* viene fornita principalmente dalla stessa reazione catalitica e quindi il processo di produzione di idrogeno, in linea di principio, non presenta particolari costi energetici. L'eventuale presenza di monossido di carbonio, anche a concentrazioni molto basse nel gas idrogeno, danneggia pesantemente gli elettrodi delle celle a combustibile (ad esempio quelle a membrana polimerica). Si possono ottenere alti livelli di purezza utilizzando membrane porose sintetizzate con tecniche di sol-gel e deposizione di film sottili (settore dove il laboratorio IdEA ha sviluppato competenze originali da vari anni).

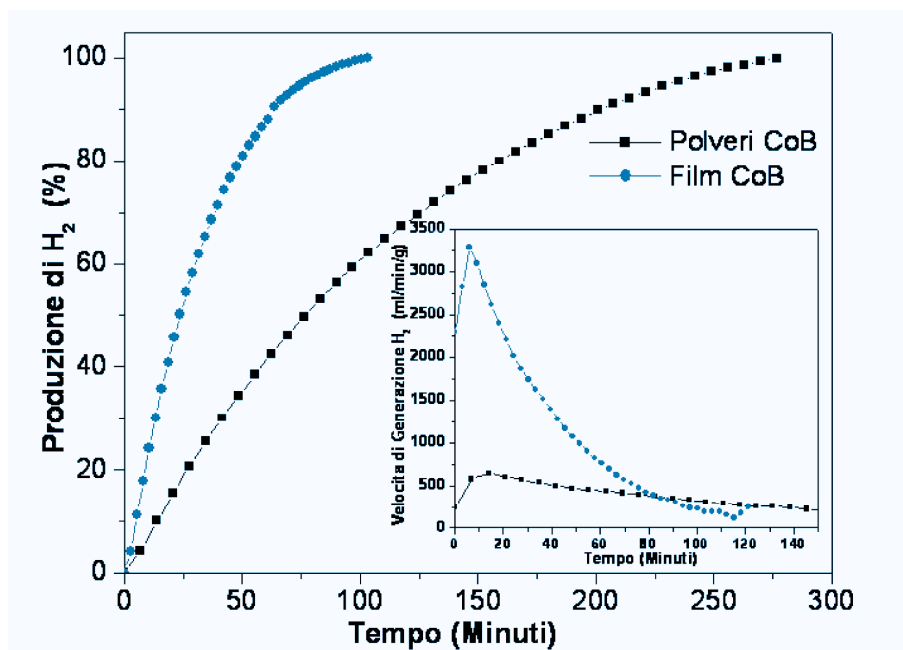
**Figura 2**

**Efficienza delle polveri e dei film di CoB**

I film prodotti con laser generano H<sub>2</sub> a una velocità 5 volte superiore rispetto alle polveri tradizionali.

Film di CoB: 3.300 ml/min/g

Polveri di CoB: 650 ml/min/g



## Concentratori solari

Il laboratorio IdEA è anche attivo nel settore dei concentratori solari (c'è un recente brevetto) per impieghi in campo fotovoltaico, con celle solari ad alto rendimento, e per alimentare motori termodinamici. Sostanziali passi in avanti sono stati fatti, a livello internazionale, nel campo delle celle solari dove dispositivi fotovoltaici a giunzione multipla basati su semiconduttori III-V hanno mostrato efficienze di conversione anche maggiori del 40%. Ulteriori passi in avanti sono attesi a seguito dello sviluppo di nuove classi di materiali quali film sottili contenenti nanostrutture, *quantum dot* e polimeri conduttori. Questi materiali contengono infatti nanoparticelle di varia dimensione: il conseguente spettro di valori del *gap* elettronico, che determina quale lunghezza d'onda della radiazione solare viene assorbita, permette alla cella la cattura di una frazione maggiore dello spettro solare aumentandone l'efficienza di conversione fra energia solare ed elettrica.

Nei sistemi fotovoltaici a concentrazione la radiazione solare, concentrata su aree limitate (concentrazione maggiore di 500 soli), incide su celle solari ad alto rendimento producendo corrente elettrica a costi che si prevede siano decisamente inferiori a quelli dei pannelli fotovoltaici tradizionali. I costi di questi ultimi sono infatti la ragione principale che sta limitando lo sviluppo dell'energia solare per produzione di corrente elettrica.

Con alti valori di concentrazione si possono poi alimentare motori termodinamici per produzione di energia elettrica. I motori che utilizzano come fluido termodinamico l'idrogeno mostrano rendimenti di circa il 30%.

La prospettiva dei sistemi a concentrazione, di piccola dimensione, è quella di permettere un'ampia diffusione dei sistemi fotovoltaici: un concentratore delle dimensioni di una tipica parabola satellitare potrà fornire una potenza di circa 1 kW a costi confrontabili con le fonti più tradizionali di energia. ♦