UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

UNIVERSITA' DELLA CALABRIA

Dipartimento di Fisica

Dottorato di Ricerca in

Scienze e Tecnologie Fisiche, Chimiche e dei Materiali

CICLO

XXXII

SVILUPPO DI MATERIALI INNOVATIVI PER ADSORBIMENTO H2 E REALIZZAZIONE DI UNA UNITA' DIMOSTRATIVA DI BOMBOLA

Settore Scientifico Disciplinare FIS07

Coordinatore: Ch.ma Prof. ssa Gabriella Cipparrone

Firma __ [redacted]

Firma oscurata in base alle linee guida del Garante della privacy

Supervisore/Tutor: Ch.mo Prof. [redacted]

[redacted]: Dott. Rolando Pedicini

Firma oscurata in base alle linee guida del Garante della privacy

A mia moglie Paola, fonte di ogni mia ispirazione

e alle mie stelle Umberto e Giada

luce e battiti del mio cuore

Indice

1 Introduzione 1

2 Proprietà dell'Idrogeno 3
2.1 Proprietà generali 3
2.2 Contenuto Energetico 4

3 Produzione dell'Idrogeno 6
3.1 Produzione da Idrocarburi 6
3.2 Produzione da Carbone 6
3.3 Produzione da elettrolisi 7

4 Sistemi di accumulo dell'Idrogeno 8
4.1 Gas Compresso 8
4.2 H_2 Liquido 9
4.3 Matrici solide 9
4.3.1 Matrici carboniose 9
4.3.2 Metal-Organic Framework (MOF) 10
4.3.3 Idruri chimici 10
4.3.4 Materiali innovativi 13

5 Scopo della Tesi 14

6 Metodologie di caratterizzazione 15
6.1 Analisi elementare (CHNS-O) 15
6.2 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM-EDX) 16
6.3 Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM) 18
6.4 Diffrazione ai Raggi X (XRD) 19
6.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 20
6.6 Analisi volumetrica metodo Sievert 21

7 Risultati e Discussioni 24
7.1 Sintesi dei materiali 24
7.2 Discussione dei risultati 26
7.3 Progettazione del serbatoio H_2 43
7.4 Test Bombola H_2-Cella a Combustibile 48

8 Conclusioni **54**

RINGRAZIAMENTI **57**

BIBLIOGRAFIA **58**

Capitolo 1

Introduzione

I combustibili fossili sono attualmente la principale fonte energetica dell'uomo, tuttavia, le continue oscillazione di prezzo (in particolar modo del petrolio), la non rinnovabilità, ma soprattutto l'aumento delle emissioni di gas serra, rende sempre più evidente la necessità di nuove fonti primarie, a basso o nullo contenuto di carbonio, e di innovativi vettori energetici [1].

Quest'ultimo dovrebbe possedere le seguenti caratteristiche:

- di impatto ambientale, sia globale che locale, quasi nullo;
- producibile da più fonti energetiche primarie, tra loro intercambiabili e disponibili su larga scala, anche in futuro;
- distribuibile preferenzialmente attraverso una rete.

In quest'ottica l'idrogeno si presenta come una delle migliori alternative per il futuro. È l'elemento più abbondante nell'universo, anche se è presente meno dell'1% nel suo stato molecolare gassoso nell'atmosfera terrestre, tuttavia, la maggior parte dell'idrogeno disponibile sulla terra è sotto forma di acqua. Poiché l'idrogeno non è disponibile in forma pura, devono essere ottimizzati i processi utilizzati per ottenere idrogeno molecolare puro.

Durante gli ultimi decenni si sta sviluppando l'idea di trasferire l'energia delle fonti rinnovabili discontinue producendo idrogeno in modo da immagazzinare energia e usarla quando necessario, questo

comporta una produzione molto più costante di energia e nel caso ci fosse idrogeno in eccesso potrebbe essere usato per ottenere prodotti chimici e/o industriali come ammoniaca (oggi si ottiene da idrogeno petrolifero soprattutto per produrre fertilizzanti), metanolo (si ottiene da petrolio) ecc. ottenendo così un risparmio/non utilizzo di combustibili fossili (fonte esauribile ed inquinante).

Come l'elettricità, l'idrogeno è un vettore energetico di alta qualità che può essere utilizzato per ottenere alta efficienza con emissioni pari a zero o comunque molto base [2]. Si è visto che è in grado di sostituire qualsiasi tipo di carburante ed essere usato per ogni applicazione. L'idrogeno può essere ottenuto attraverso fonti rinnovabili e non, però al momento i due metodi più utilizzati sono il processo di reforming del gas naturale e l'elettrolisi dell'acqua. Il rendimento del processo di reforming è molto basso, dal momento che viene perso il 30-50% dell'energia contenuta nel combustibile primario. Senza contare che si tratta in ogni caso di combustibili fossili che rilasciano notevoli quantitativi di CO_2. Attualmente il 48% viene prodotto da gas naturale, il 30% dal petrolio, 18% dal carbone e solo il 4% dall'elettrolisi.

La produzione da acqua tramite elettrolisi ha un migliore bilancio energetico, ma rappresenta soltanto una bassa percentuale della produzione attuale ed è destinata unicamente ad applicazioni che richiedono un elevato livello di purezza.

La produzione di idrogeno, comunque, continua a crescere, infatti nel 2004 sono stati prodotti 50 milioni di tonnellate. L'idrogeno ha un valore commerciale di 3,6 €/Nm^3 (puro al 99,9999 % e quantità minima di acquisto). La produzione ogni anno aumenta quasi del 10% e nel 2005 il valore economico di tutto l'idrogeno prodotto si aggirava attorno ai 135 miliardi di dollari [3].

Per questa ragione, l'idrogeno presenta due grandi sfide che devono essere risolte in modo che possa essere utilizzato come combustibile per il futuro: la produzione pulita e lo stoccaggio.

Capitolo 2

Proprietà dell'Idrogeno

2.1 Proprietà generali

L'idrogeno, con il suo unico elettrone, è il più semplice elemento della tavola periodica. Esso rappresenta anche il più abbondante elemento nell'universo (75 at. %) [4, 5].

Sulla Terra lo si può trovare in piccole quantità nell'aria e, naturalmente, in quantità illimitata, ma legato chimicamente, nell'acqua. La sicurezza dell'idrogeno risiede nella sua alta volatilità e nella non-tossicità [6]. L'idrogeno inoltre ha il vantaggio di essere atossico, diversamente dal metano e dalle benzine ad elevate concentrazioni.

Come gas esiste in forma bimolecolare H_2, che liquefa a 21 K e solidifica a 14 K. L'idrogeno solido è un isolante molecolare. Ad alta pressione dovrebbe trasformarsi in solido atomico, il più semplice dei metalli, e potenzialmente un superconduttore a temperatura ambiente.

In generale, l'idrogeno ha molte caratteristiche chimico-fisiche che qui di seguito sono riassunte:

- diffonde attraverso l'aria molto più rapidamente di altri combustibili gassosi. La sua alta diffusione ne rappresenta la sua più alta qualità in fatto di sicurezza;

- si eleva molto più rapidamente del metano (densità a condizione standard 1,32kg/m^3), propano (4,23 kg/m^3) o vapore di gasolio (5,82 kg/m^3);
- è trasparente, inodore, senza sapore e non tossico;
- l'infiammabilità è maggiore rispetto al metano e altri combustibili. L'idrogeno quando brucia ha una fiamma meno visibile. Il limite di infiammabilità dell'idrogeno in aria con condizioni ambientali è del 4 - 75%, metano con aria 4,3 - 15% e gasolio con aria 1,4 - 7,6%;
- quando la concentrazione è nell'intervallo di infiammabilità, l'idrogeno può essere acceso usando una piccola quantità di energia a causa della bassa energia di accensione (0,02 mJ) mentre il gasolio presenta 0,24 mJ e il metano 0,28 mJ;
- possiede una grande velocità di fiamma (1,85 m/s), mentre altri combustibili presentano valori nettamente inferiori: vapore di gasolio (0,42 m/s) e metano (0,38 m/s);
- la temperatura di fiamma dell'idrogeno (2207 °C) è superiore a quella del metano (1917 °C) ed è inferiore a quella del gasolio (2307°C).

2.2 Contenuto energetico

L'energia chimica per unità di massa dell'idrogeno (142 MJ/kg) è almeno 3 volte più alta di quella dei carburanti tradizionali (il valore equivalente per idrocarburi liquidi è 47 MJ/kg). La combustione dell'idrogeno produce, come unico scarto, acqua o vapore acqueo. Infatti due molecole di idrogeno (H2) si combinano con una di ossigeno (O2), come rappresentato dalla reazione (1):

$$2H2 + O2 = 2H2O \quad (1)$$

L'idrogeno, grazie ad una combustione priva di prodotti di scarto quali anidride carbonica, polveri e incombusti, rappresenta senza dubbio il carburante più ecologico oggi esistente.

L'idrogeno, liquido o gassoso, ha però lo svantaggio di possedere una densità molto bassa, al punto che l'energia per unità di volume è inferiore a quella degli altri combustibili tradizionali, infatti, l'idrogeno gassoso è circa 1/5 di quella del metano mentre l'idrogeno liquido è circa 1/3 o 1/4 rispetto agli altri combustibili liquidi. La bassa densità gassosa è una caratteristica che ne rende complesso l'immagazzinamento e il trasporto, nonché l'utilizzo su veicoli terrestri. Il basso contenuto volumetrico è uno dei maggiori svantaggi se si vuole

utilizzare l'idrogeno per le autovetture. Infatti bisognerebbe installare un serbatoio maggiore per percorre la stessa distanza. Da notare invece come l'energia per unità di massa sia da 2.4 a 6 volte superiore a quella degli altri combustibili e questo costituisce sicuramente un indubbio vantaggio [7].

Un aspetto interessante e importante è dato dalle proprietà elettrochimiche che possono essere sfruttate nelle celle a combustibile. Per ora le celle H_2/O_2 presentano un'efficienza di funzionamento dell'ordine del 50 - 60% contro i motori benzina (28%) e diesel (33%) [8].

Capitolo 3

Produzione dell'Idrogeno

3.1 Produzione da Idrocarburi

Gli idrocarburi presentano: un basso costo, abbondanza, facilità di stoccaggio, di distribuzione e un alto rapporto H/C. In particolare, per quest'ultima caratteristica avranno un ruolo importante nel prossimo futuro per la produzione di idrogeno [9]. I metodi per ottenere idrogeno si possono distinguere conversione ossidativa e non-ossidativa. Le trasformazioni ossidative necessitano di alte temperature, tipicamente sopra ai 700 °C, in cui O_2, aria, vapore, CO_2 oppure un miscuglio delle precedenti possono fungere da ossidante. La maggior parte dei processi di produzione dell'idrogeno appartengono a questa categoria. Conversione non-ossidativa degli idrocarburi in idrogeno generalmente si verifica quando avviene la separazione dei legami C-H in risposta ad un input energetico (calore, plasma, radiazione, ecc.) e non necessita della presenza di agenti ossidanti. Fanno parte di queste conversioni processi termici, catalitici e la decomposizione degli idrocarburi tramite plasma.

3.2 Produzione da Carbone

I gassificatori sono impianti che realizzano processi di combustione in regime di scarsità di O_2. Diversamente dalla normale combustione, con la gassificazione si innesca un particolare processo detto di pirolisi, cioè di decomposizione termochimica della materia utilizzata (carbone,

rifiuti, biomasse), che porta alla scissione dei legami chimici originari e alla formazione di gas di sintesi (syngas) ricco, tra l'altro, di H_2 [10]. È compito poi di opportuni reattori chimici, posti a valle del gassificatore, trasformare il syngas in idrogeno della purezza desiderata. L'idrogeno prodotto con questo metodo è stato usato negli ultimi decenni nelle industrie dell'NH_3, CH_3OH e CH_4.

3.3 Produzione da elettrolisi

Si tratta di un processo ancora poco diffuso, ma con ottime prospettive di medio-lungo termine. Attraverso l'uso di elettricità, l'elettrolisi porta alla scissione delle molecole d'acqua in atomi di idrogeno e di ossigeno. Si utilizza quindi l'energia elettrica per realizzare una reazione chimica, in modo esattamente opposto a quanto avviene con le pile. Questo procedimento si è già dimostrato efficiente sotto il profilo dei costi, almeno per la produzione di idrogeno estremamente puro in quantità limitate [11]. L'impiego dell'elettrolisi a partire da fonti rinnovabili di energia (eolico, fotovoltaico) dà luogo a un ciclo di produzione estremamente pulito e rappresenta anche una enorme fonte potenziale di idrogeno. I costi dei sistemi a elettrolisi sono ancora elevati, ma il notevole miglioramento tecnologico si accompagna anche ad una costante diminuzione dei costi. Le zone in cui davvero l'elettrolisi può essere utilizzata su grande scala a partire da fonti di energia rinnovabile sono quelle in cui c'è già una capacità idroelettrica a basso costo. Anche in questi casi comunque il costo dell'energia elettrica rappresenta all'incirca il 70% del costo dell'idrogeno prodotto. Da non dimenticare le opportunità offerte dall'energia geotermica, ove disponibile in grandi quantità, come dimostra il caso virtuoso dell'Islanda [12].

Capitolo 4

Sistemi di accumulo dell'Idrogeno

4.1 Gas compresso

L'idrogeno può essere immagazzinato come gas compresso: all'aperto, sotto terra e a bordo di veicoli. Questa tecnologia di accumulo è la più semplice in quanto le uniche attrezzature necessarie sono un compressore ed un contenitore pressurizzato. Però il problema principale è il grande volume che richiede questo metodo, circa tre volte quello del metano che è già di per sé molto voluminoso. Rispetto alla benzina l'idrogeno compresso occupa 10 volte più spazio. Un chilogrammo di idrogeno occupa 11 m^3 di volume a pressione e temperatura ambiente e quindi lo stoccaggio richiede grandi pressioni. Una tipica bombola industriale in acciaio ha una capacità di 50 litri e può contenere gas ad una pressione di circa 200 bar. Questo corrisponderebbe (in approssimazione di gas ideale) a circa 10 m^3 di gas in condizioni normali di temperatura e pressione (T=0°C, P=1 atm) e comporterebbe, nel caso dell'idrogeno, un quantitativo stimabile in 0,9 Kg. Poiché il peso a vuoto della bombola si aggira sui 55 Kg, se ne dedurrebbe un rapporto in peso pari all'1,6% [13]. Aumentare la pressione non serve molto a migliorare questo rapporto. Infatti, se si volesse tenere l'idrogeno in una bombola di acciaio da 700 bar, tenuto conto del maggiore spessore delle pareti di acciaio (necessario per sostenere la pressione più elevata), e della minore densità specifica

dell'idrogeno compresso (raddoppiando la pressione non si raddoppia la densità) si otterrebbe un rapporto in peso dell'1,4%.

4.2 Idrogeno liquido

L'idrogeno può essere immagazzinato in forma liquida a temperature criogeniche (-253 °C). Come principale vantaggio l'idrogeno liquido offre la sua densità di energia per unità di volume (molto superiore all'idrogeno in forma gas) anche a pressioni relativamente basse [14].
Tuttavia, anche ha svantaggi significativi sebbene il suo utilizzo nel settore automobilistico sia già stato testato da alcuni importanti produttori (BMW, Toyota). Approssimativamente, nel processo di liquefazione dell'idrogeno viene perso dal 30 al 40% di energia ed inoltre, ci sono perdite del combustibile dovute all'effetto *boil-off*, ovvero l'evaporazione del liquido, causato da variazioni di T al di sopra della liquefazione. Per questo problema è essenziale utilizzare contenitori criogenici altamente isolati e particolarmente costosi. C'è comunque da sottolineare che recentemente, LINDE e BMW hanno realizzato un serbatoio per idrogeno liquido, installabile su autovetture, in grado di conservare l'idrogeno liquido fino 12 giorni.

4.3 Matrici solide

Lo stoccaggio dell'idrogeno nei materiali a stato solido mostra chiari vantaggi dal punto di vista della sicurezza, poiché non si raggiungono valori di pressione elevati.
Sono stati compiuti notevoli sforzi su nuovi sistemi di stoccaggio dell'idrogeno, tra cui strutture metallo-organiche (MOF), zeoliti, idruri metallici (MH), nitruri metallici (Mx N2), imidi metallici (MNR), polimeri drogati, microsfere di vetro cavo e materiali a base di carbonio.
Nello stoccaggio allo stato solido, l'idrogeno può legarsi sia fisicamente sulla superficie o nello strato prossimo, ad esempio nei MOF e materiali carboniosi, oppure attraverso legami chimici, ad esempio negli idruri, imidi e nitruri.

4.3.1 Matrici carboniose

Il fisisorbimento coinvolge forze deboli di van der Waals e questa debole interazione richiede temperature criogeniche (tipicamente 77 K) e alta pressione per raggiungere ragionevoli valori di stoccaggio

dell'idrogeno. Studi teorici e sperimentali hanno dimostrato che le energie di interazione tra H_2 e i materiali di carbonio puro sono nell'intervallo da 4 kJ mol^{-1}, per carbone attivi, 15 kJ mol^{-1} per la grafite e per siti interni e interstiziali di nanotubi a parete singola (SWNT) [15-16]. Tali valori sono estremamente bassi per lo poter stoccare grandi quantità di H_2 a temperatura ambiente e pressioni relativamente basse (dovrebbe all'incirca 100 kJ mol^{-1}). Per migliorare le proprietà di assorbimento ed aumentare la microporosità si sono studiate alcune metodologie di attivazione sia chimica, in cui i carboni attivi (AC) sono ottenuti usando idrossido di potassio [KOH] come agente attivante, e fisica utilizzando una combustione in presenza di gas inerti o CO_2 [17]. Tra tutti i materiali carboniosi, il graphene è considerato il più promettente dovuto alla sua alta area superficiale (2630 m^2 g^{-1}), tuttavia in condizioni normali di T e P il suo assorbimento è meno dell'1wt%. Ultimamente si sta studiando la possibilità di inserire metalli nella struttura del grafene per aumentarne la sua capacità di stoccaggio in condizioni non drastiche di T e P (298 K a 100 bar era 3,19 wt%) [18].

4.3.2 Metal-Organic Frameworks (MOF)

Metal-organic frameworks (MOFs) potrebbero essere considerati i principali candidati per lo stoccaggio H_2 poiché mostrano elevata cristallinità, microporosità ed alta area superficiale. Le tipiche strutture MOF sono costituite da un linker organico e un cluster metallico con elevata area superficiale interconnessi tra loro (77 K e 1bar circa 4,5wt%) [19]. Anche su questa classe di materiali è stato eseguito uno studio per incrementare l'area superficiale aggiungendo un metallo. Inoltre, la sua presenza in alcuni casi ha contribuito non solo ad aumentare la percentuale di adsorbimento ma anche di diminuire la P (Cr-MOF ha mostrato un adsorbimento di 2.1 wt% di H_2 a 77 K e 1 bar) [20].

4.3.3 Idruri chimici

Gli idruri chimici sono materiali che contengono idrogeno legato chimicamente. Essi sono potenzialmente in grado di immagazzinare una grande quantità di H_2 ma avendo una elevata energia di legame (190-290 kJ mol^{-1}) hanno una scarsa praticità. Gli idruri chimici possono

essere classificati in idruri metallici complessi, idruri non metallici e i classici idruri metallici.

Gli ***idruri metallici complessi*** hanno la particolarità di avere atomi di idrogeno covalentemente legati con metalli alcalini o alcalino terrosi come Li, Mg, Na, Ca. Le amidi/imidi a base di Li sono quelle più promettenti da essere potenzialmente usate per sistemi on-board, essi hanno una capacità di stoccaggio di 6,5wt% di mostrano diverse problematiche quali basse cinetiche di reazione, alta T di desorbimento e bassa reversibilità nei cicli ads/des [21]. Per migliorare le proprietà di stoccaggio di questi materiali, alcuni autori hanno studiato l'inserzione di alcuni additivi come KF ad una miscela a base di $LiNH_2$-LiH migliorandone la reversibilità del prodotto finale. Altri ancora hanno verificato come all'aggiunta del $FeCl_3$ nel $LiNH_2$ abbassasse la temperatura di desorbimento. Uno dei grossi problemi che questi materiali mostrano è la formazione dell'NH_3 durante la decomposizione e questo, se collegato direttamente ad una Fuel Cell, ne provocherebbe l'avvelenamento [22]. Altra classe di idruri chimici riguarda gli idruri di Al (alanati). Essi mostrano teoricamente una elevata capacità di stoccaggio (circa il 10 wt%) in condizioni di T e P medie. Il maggiore ostacolo alla loro commercializzazione risiede nelle basse cinetiche di desorbimento [23].

Anche i boroidruri sono potenzialmente ottimi materiali di stoccaggio (18 wt%) ma, sfortunatamente, l'alta T di desorbimento ne limita l'utilizzo. Per superare questo problema, una possibilità è quella di destabilizzare la struttura nanoporosa confinando additivi all'interno, tra troviamo borato di Li, mentre floruro di Nb o Sc erano usati per migliorare le cinetiche di reazione o favorire la reversibilità dei processi [24].

Gli ***idruri non-metallici*** sono meno comuni rispetto agli idruri metallici. Usualmente contengono B, C, N, O e sono molto reattivi con l'H_2. Tra questi i più promettenti sonno NH_3 e N_2H_4. In particolare, l'NH_3 mostra un alto valore di stoccaggio H_2 (circa 17 wt%) ma, di contro, ha il grosso problema relativo alla T di rilascio, per questa ragione molti studi stanno focalizzando l'attenzione sull'utilizzo di catalizzatori metallici (Ru, Ni, Cu). Anche la decomposizione dell'N_2H_4 è sfavorita e necessita dell'uso di catalizzatori (Ni, Pd, Pt) [25]. Appartengono a questa classe

gli amminoborani che seppur mostrano una elevata capacità di stoccaggio H_2 (circa il 19 wt%) il processo di rilascio ha una cinetica molto lenta ed è sfavorito termodinamicamente. Anche in questo caso vi è uno studio sui possibili catalizzatori da utilizzare per limitare la lenta cinetica di reazione [26].

Negli ***idruri metallici*** il meccanismo di absorbimento di H_2 si verifica in determinate condizioni di temperatura e pressione a causa di forti interazioni tra la superficie del metallo e la dissociazione molecolare dell'H_2. La cinetica di questo processo è molto più lenta rispetto all'adsorbimento dell'idrogeno molecolare nei materiali porosi, ma l'idrogeno atomico negli idruri metallici si lega attraverso legami chimici con un'entalpia di formazione circa dieci volte più forte. Questo fatto implica che sono necessarie temperature più elevate per rompere i legami e rimuovere l'idrogeno assorbito dalla struttura. La reazione chimica tra l'idrogeno e la lega metallica è data da:

$$Me + xH_2 + \Delta H = MeH_x \ (\Delta H<0)$$

dove Me indica il tipo di metallo o la lega metallica, MeH è l'idruro metallico formatosi. Tale reazione è un processo reversibile e, in accordo con il principio di Le Chatelier-Braun, un aumento di P sposta l'equilibrio verso destra (absorbimento), mentre un aumento di T lo sposta a sinistra [27]. Il processo di desorbimento H_2 dall'idruro metallico può avvenire riducendo la P o aumentando la T. Poiché l'absorbimento è generalmente esotermico, il desorbimento endotermico tende a raffreddare l'idruro. Proprio la fase di desorbimento è un importante capitolo riguardo la sua possibile applicazione. I metalli con bassa elettronegatività (così chiamati metalli di tipo A, quali: Li, Na, K, Cs Mg, Ca, La, Ti, Zr) formano idruri stabili con alta T di dissociazione e/o bassa P di equilibrio [28]. La capacità di stoccaggio del materiale può essere determinata principalmente attraverso due tecniche sperimentali: gravimetrica, attraverso una bilancia altamente precisa e sensibile e volumetrica, il cui metodo indiretto si basa sulla conoscenza di volumi, concentrazione di gas e P che c'è nel sistema (misure PCI - Pressure-Concentration Isotherm). Attualmente ci sono moltissime leghe metalliche di tipo A2B (Zr_2Cu,

Ti_2Pd, Mg_2Ni), AB (LaNi, MgNi, TiFe, ZrCo), AB2 ($TiMn_2$, $CaNi_2$, $GdCo_2$, $ZrMn_2$, $ZrCr_2$, $TiCr_2$), and AB5 ($LaNi_5$, YCo_5, $EuNi_5$, $CaNi_5$, $LaCo_5$). I più importanti risultati sono stati ottenuti dalle leghe Mg_2Ni con circa il 10 wt% a 150–300 °C a 25 bar e da $LaNi_5$ con 1.4 wt% a 25°C e 2 bar [29-30].

4.3.4 Materiali innovativi

La reversibilità dei cicli di carica/scarica in condizioni drastiche è un aspetto critico e fondamentale. I materiali utilizzati per lo stoccaggio sono sottoposti a forti sollecitazioni meccaniche che causano il collasso delle strutture e la conseguente perdita di reversibilità.

Per questo motivo, alcuni studi hanno indirizzato la loro attenzione verso i materiali compositi polimerici anche se sono stati pubblicati solo pochi articoli sull'uso dei polimeri sintetici in questa specifica applicazione. Le proprietà meccaniche dei polimeri attenuano lo stress strutturale durante i cicli di abs/des che il materiale può subire, sebbene ci sia ancora qualche perplessità sulle reali capacità che il polimero ospitante abbia un ruolo nella capacità di stoccaggio. Una possibile spiegazione potrebbe essere l'interazione tra idrogeno e catene polimeriche e/o idruri metallici supportati su questi polimeri. Queste interazioni sono generalmente una combinazione di legami covalenti, ionici, metallici, legami-H e van der Waals [31].

Tali materiali di natura polimerica, rispetto agli idruri metallici commerciali, potrebbero essere utilizzati, per la loro leggerezza, economicità e non reattività in aria, soprattutto per applicazioni portatili e automotive.

Altri aspetti importanti che rendono questi materiali alquanto interessanti sono: la bassa densità, i costi dei materiali abbastanza bassi (le sintesi sono di facile realizzazione).

Alcuni ossidi di metalli di transizione, come TiO_2 e ossido di manganese (IV) MnO_2, sono stati testati come droganti per migliorare le proprietà di assorbimento dell'H_2 di metalli leggeri [32] e idruri complessi [33] e potrebbero svolgere un ruolo positivo per l'interazione dell'idrogeno anche con la matrice polimerica.

Capitolo 5

Scopo della tesi

Lo scopo della tesi di dottorato è stato lo sviluppo di materiali compositi, per accumulo H_2 in fase solida, a base di ossido di Mn ancorato su matrice polimerica clorosolfonata di Polietereterchetone. Tra i materiali sviluppati, dopo caratterizzazioni chimico-fisiche, è stato selezionato il più promettente da essere inserito all'interno di un piccolo dimostrativo di bombola di circa 20L che alimentava direttamente una cella a combustibile da 10W.

Gli obiettivi principali che si volevano raggiungere erano i seguenti:

- sintesi di un materiale composito abile a stoccare idrogeno (circa 1wt%) in condizioni di T (≤100°C) e P (max 60bar) non drastiche;
- progettazione e realizzazione di un serbatoio di accumulo idrogeno contenente il materiale selezionato della capacità di 5-8 Nl di idrogeno;
- accoppiamento serbatoio-cella della potenza di 10 W, già sviluppata per altre applicazioni.

Capitolo 6

Metodi di Caratterizzazione

I principali strumenti utilizzati nella fase sperimentale e di caratterizzazione, oltre, alla normale vetreria, sono stati: Analisi elementare CHNS-O, SEM-EDX, TEM, XRD, BET, Analisi volumetrica di tipo Sievert e misure elettrochimiche con Fuel Cell.
Di seguito si procede ad una breve descrizione dei principi di funzionamento di tale strumentazione, e se ne riferiscono le specifiche tecniche.

6.1 Analisi elementare (CHNS-O)

Le determinazioni percentuali in peso di Carbonio, Idrogeno, Azoto, Ossigeno e Zolfo presenti in una vastissima gamma di composti organici e inorganici, vengono effettuate attraverso misure con Gas Cromatografo contenente un analizzatore particolare che rileva le percentuali atomiche del campione in esame [34]. La tecnica usata per la determinazione degli elementi CHNS è basata sul metodo quantitativo "dynamic flash combustion" (combustione dinamica istantanea) che avviene nella camera di combustione dello strumento ad una temperatura di oltre 1000 °C; tali condizioni permettono di bruciare totalmente tutta la porzione organica, convertendo quindi le molecole nei rispettivi prodotti di combustione al loro massimo stato di

ossidazione. Successivamente tali molecole vengono trasportate attraverso un gas di flusso (He), a dei catalizzatori in modo da completare l'ossidazione, eliminare l'ossigeno in eccesso e ridurre gli N_xO_y in N_2. A questo punto, la miscela di gas risultante viene sospinta dall'elio, in una colonna cromatografica dove i singoli componenti vengono eluiti individualmente come N_2, CO_2, H_2O e SO_2, fino ad un rilevatore a conducibilità termica (TCD); la concentrazione degli elementi viene determinata in riferimento ad una retta di calibrazione costruita con sostanze a composizione % nota. Per verificare la percentuale di gruppi clorosolfonici inseriti nella catena del PEEK (vedasi nella parte sperimentale), circa 3mg di campione sono stati analizzati attraverso un analizzatore elementare di tipo CHNS-O Analyzer Thermo Flash mod. EA 1112 (figura 1).

Figura 1: Analisi elementare (CHNS-O)

6.2 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM-EDX)

Il Microscopio a Scansione Elettronica (SEM) (figura 2) permette di ottenere immagini di campioni di diversa natura ad elevati ingrandimenti (circa 400000 x). Il SEM si basa sull'interazione tra il campione analizzato e un fascio di elettroni accelerato, col quale si effettua una scansione sulla superficie del campione stesso [35].

A seguito dell'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione, vengono emessi tre diversi tipi di segnali: elettroni retrodiffusi, elettroni secondari e raggi X. Quelli che vengono generalmente rilevati sono gli elettroni retrodiffusi e gli elettroni secondari.

Figura 2: Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)

Il SEM è costituito dai seguenti comparti strumentali:

Sorgente: la sorgente è di tipo termoionica, costituita da un filamento di tungsteno che viene portato a 1000°C tramite riscaldamento elettrico. Il fascio di elettroni generato dalla sorgente, con un piccolo angolo di diffusione e intensità modulabile, viene accelerato applicandovi una differenza di potenziale nell'intervallo 0,3 - 30 kV.

Camera di analisi: nella camera di analisi viene inserito il campione da analizzare. È necessario che il campione sia conduttivo elettricamente per cui, nella maggioranza dei casi, viene ricoperto di oro o grafite. Nel nostro caso, quando è stato necessario, i campioni sono stati ricoperti di oro.

Sistema di lenti: il sistema di lenti, di tipo elettromagnetico, ha lo scopo di focalizzare il fascio di elettroni sul campione.

Unità di scansione: l'unita di scansione serve a modulare la potenza del fascio permettendo di ottenere informazioni diverse sulla morfologia superficiale del campione.

Sistema di rilevazione: il sistema di rilevazione è in grado di raccogliere i tre tipi di segnali che vengono emessi dalla superficie del campione. Esso li converte in segnali elettrici, i quali vengono inviati al PC di controllo che è in grado di ricostruire un'immagine tramite un opportuno software di controllo.

È necessario che tutto l'apparato strumentale sia mantenuto sottovuoto, in modo da evitare l'interazione tra il fascio di elettroni e le molecole di aria. Il SEM viene solitamente accoppiato con un sistema EDX (Energy

Dispersive X-Ray). L'EDX sfrutta l'emissione di raggi X prodotta dall'interazione del fascio di elettroni accelerato con la superficie del campione. Essa è una tecnica spettroscopica e le lunghezze d'onda delle radiazioni prodotte sono specifiche per ogni atomo o molecola. Il rilevatore è disposto ad un angolo ottimale in modo da ricevere la maggior quantità di radiazioni possibili. Lo strumento è mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192°C (con azoto liquido). Combinando SEM con EDX si è in grado di analizzare anche campioni che abbiano una massa dell'ordine dei μg. Il microscopio a scansione elettronica utilizzato per le caratterizzazioni è un Philips mod. XL30 SFEG.

6.3 Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)

La Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) è una tecnica di microscopia in cui un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione per formare un'immagine [36]. Il campione è spesso una sezione ultrasottile di spessore inferiore a 100 nm o una sospensione su una griglia. Un'immagine viene formata dall'interazione degli elettroni con il campione mentre il raggio viene trasmesso attraverso il campione. L'immagine viene quindi ingrandita e focalizzata su un dispositivo di imaging, come uno schermo fluorescente, uno strato di pellicola fotografica. I TEM sono in grado di acquisire immagini ad una risoluzione significativamente più elevata rispetto ai SEM, grazie alla lunghezza d'onda più piccola degli elettroni de Broglie. Ciò consente allo strumento di catturare dettagli precisi, anche piccoli come una singola colonna di atomi, migliaia di volte più piccola di un oggetto risolvibile utilizzando un SEM. Gli strumenti TEM vantano una vasta gamma di modalità operative tra cui imaging convenzionale, imaging TEM a scansione (STEM), diffrazione, spettroscopia e combinazioni di questi. Anche all'interno dell'imaging convenzionale, ci sono molti modi sostanzialmente diversi in cui viene prodotto il contrasto, chiamati "meccanismi di contrasto dell'immagine". Il contrasto può derivare da diversi fattori tra cui differenze di posizione, spessore o densità, numero atomico, struttura o orientamento dei cristalli ecc. Il TEM è in grado di restituire una straordinaria varietà di informazioni a risoluzione nanometrica e atomica, in casi ideali rivelando non solo

dove si trovano tutti gli atomi, ma che tipo di atomi sono e in che modo sono legati tra loro. Per questo motivo il TEM è considerato uno strumento essenziale per la nanoscienza sia in campo biologico che in quello dei materiali.
Il TEM utilizzato presso il CNR per lo studio sui materiali compositi sviluppati è stato il Philips CM12 (figura 3), costituito da un filamento interno di LaB_6 con potenziale di accelerazione di 120 kV. I campioni sono stati preparati disperdendo la polvere (pochi μg) in alcool etilico e posizionando qualche goccia della sospensione su una griglia di Cu.

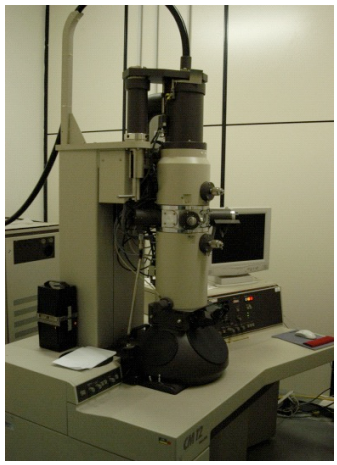


Figura 3: Microscopio a Trasmissione Elettronica (TEM)

6.4 Dispersione ai Raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una delle principali tecniche impiegate per la caratterizzazione chimico-fisica delle polveri cristalline [37].
La radiazione generata dalla sorgente (tubo sorgente) è indirizzata sul campione, da cui viene riflesso verso il rivelatore solo se l'interferenza della radiazione, creata dai piani cristallini, è di tipo costruttivo.
I picchi tracciati nel pattern di diffrazione corrispondono ai segnali registrati dal rivelatore: la posizione dei picchi è correlata all'angolo formato fra il raggio incidente ed i piani cristallini del campione (2θ).
Questa tecnica è estremamente diffusa in diversi ambiti della chimica, oltre alle applicazioni qualitative, la diffrazione su polveri permette anche di quantificare le varie componenti in una miscela, grazie all'utilizzo di rette di regressione costruite tramite miscele solide preparate appositamente. Dalla posizione e dall'intensità dei picchi dei pattern diffrattometrici è anche possibile ricavare i parametri dimensionali delle celle cristalline (volume e spigoli).

Per verificare se il passaggio dal polimero funzionalizzato completamente amorfo a quello composito provochi una variazione strutturale, è stato usato un diffrattometro a raggi X (modello Philips PW3710) con fonti di radiazione Cu Kα. Gli angoli di Bragg 2θ erano compresi tra 5° e 100° (figura 4).

Figura 4: Dispersione ai Raggi X (XRD)

6.5 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Attraverso la porosimetria si può stabilire se un materiale è più o meno poroso e calcolare, tramite equazione BET, l'area superficiale e la dimensione dei pori [38]. Il campione, che è sistemato in una speciale buretta, prima dell'inizio del procedimento deve essere pesato, successivamente viene effettuato il degassaggio ad un determinata temperatura per un certo tempo; infine, il campione viene nuovamente pesato, considerando per i calcoli finali quest'ultima pesata. Durante l'analisi la buretta, con all'interno il campione, è mantenuta in condizioni criogeniche grazie all'immersione in azoto liquido (77 K), in modo da favorire l'adsorbimento di N_2. L'analisi si effettua attraverso una serie di cicli di adsorbimento/desorbimento di N_2 gassoso, in cui praticando degassaggi blandi il terminale riesce a fornire l'area superficiale del campione (attraverso la differenza tra il gas somministrato, e quello che si elimina con il degrassaggio blando). Inoltre, attraverso l'applicazione dell'equazione BET, qui di seguito riportata, si possono calcolare le dimensioni dei pori:

$$\frac{1}{v\left[(P_0/P)-1\right]} = \frac{c-1}{v_m c}\left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c}$$

In questa equazione P0 è la pressione all'equilibrio dinamico, P è la pressione di saturazione, v è la quantità di gas adsorbita (in unità di volume), vm è la quantità adsorbita in monostrato e c è la costante BET. L'area superficiale (SABET), il volume dei pori (PV) e la loro distribuzione (PSD) è determinata sperimentalmente attraverso cicli di isoterme di adsorbimento/desorbimento a 77 K utilizzando un'apparecchiatura della Micromeritics ASAP 2020 (figura 5). Prima dell'analisi su tutti i campioni veniva effettuato un trattamento termico di degasaggio per 4h a 100°C. Per il calcolo dell'area superficiale, le isoterme finali venivano elaborate in accordo con l'equazione BET, i metodi Horwarth–Kavazoe e BJH per valutare le dimensioni dei micro e meso pori. Tale apparecchiatura permette anche misure di adsorbimento/desorbimento di altri gas, es. H_2, in condizioni criogeniche.

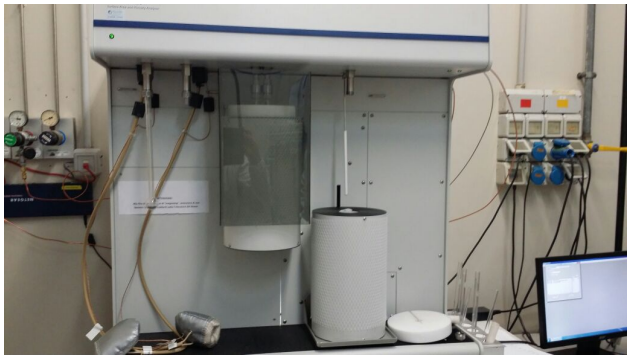


Figura 5: Brunauer-Emmett-Teller (BET)

6.6 Analisi volumetrica metodo Sievert

L'analisi volumetrica di tipo Sievert misura la quantità di gas, nel nostro caso idrogeno, assorbita da un campione [39]. Questo metodo si basa sulla caduta di pressione che si ha in seguito all'assorbimento di idrogeno da parte del campione. Durante il processo di desorbimento, invece, viene misurata la quantità di idrogeno liberata in funzione dell'aumento della pressione di idrogeno nel contenitore che racchiude il campione.

In figura 6a si può analizzare lo schema che riassume i comparti strumentali, mentre in figura 6b è riportata una foto dello strumento impiegato.

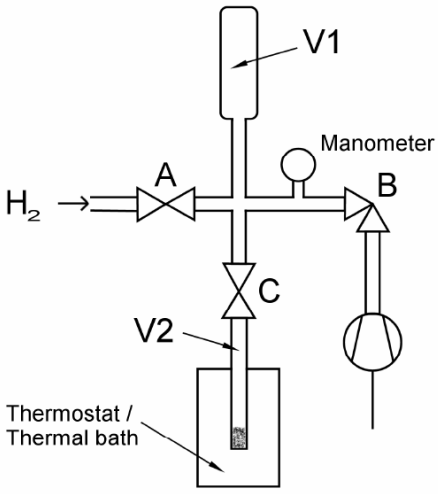


Figura 6a

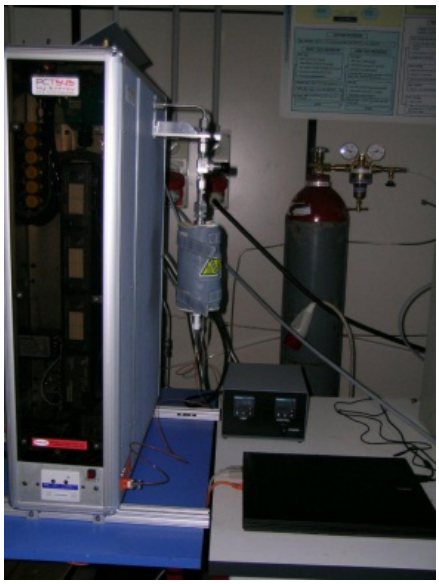


Figura 6b

I recipienti V1 e V2 sono quelli in cui si misura la variazione di pressione. Le valvole A e B controllano il flusso di gas idrogeno in entrata e in uscita, consentendo di calibrare la pressione nel recipiente V1, la quale viene misurata tramite un manometro. La valvola C consente l'introduzione o l'estrazione di gas dal recipiente V2. Il campione viene depositato in V2, sul quale c'è anche un sensore di temperatura, che si può trovare vicino o all'interno del campione. Tutto il recipiente V2 deve essere a contatto con un sistema termostatato, da T criogeniche (immerso in un bagno di N_2 liquido) fino a 400°C. Il campione deve essere ermeticamente chiuso e il sistema deve essere controllato per verificare che non vi siano perdite durante tutto il processo di misurazione. Durante la misura in assorbimento le valvole B e C sono le prime ad essere aperte per far evacuare il gas dai recipienti V1 e V2. Dopo che il sistema viene portato sottovuoto, le valvole B e C si chiudono, mentre la valvola A si apre, facendo riempire il recipiente V1 con H2 fino ad una pressione Pi prestabilita dall'operatore. La valvola C viene allora aperta per permettere al gas di fluire verso il recipiente V2. La caduta di pressione in più che si ottiene, rispetto a quella prevista dall'aumento di volume da V1 a (V1 + V2), è assunta come il risultato dell'assorbimento di H_2 da parte del campione. Quindi, supponendo che l'esperimento sia condotto a temperatura costante T e che la misura finale della pressione sia Pf, il numero di moli assorbite dal campione è dato dalla seguente equazione:

$$\Delta n = \frac{P_i V_1}{RT} - \frac{P_f (V_1 + V_2)}{RT}$$

Dove:

R = Costante universale dei gas perfetti;

T = Temperatura alla quale avviene la misura;

Pi = Pressione prima che avvenga l'assorbimento;

Pf = Pressione del sistema in seguito all'assorbimento

Le misure di assorbimento sono state eseguite utilizzando un'apparecchiatura volumetrica di tipo Sievert (PCT – Pro2000 Setaram Instrument), attraverso la quale è possibile determinare isoterme al variare della composizione e della pressione.

Capitolo 7

Risultati e Discussioni

7.1 Sintesi dei materiali

La scarsa considerazione che i materiali polimerici hanno rispetto agli idruri metallici nello storage di idrogeno ha indirizzato la nostra ricerca verso sintesi chimiche la cui matrice di base è il PEEK, un polimero aromatico, termoresistente del quale si conoscono molte proprietà (figura 7).

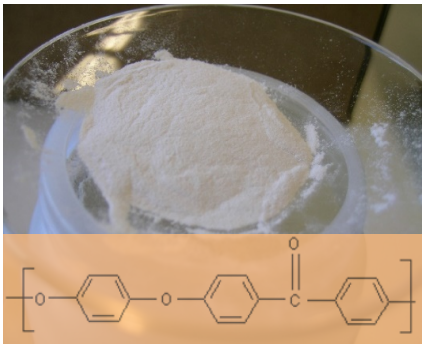


Figura 7 – Unità monomerica e polvere del PEEK Victrex

Il PEEK tal quale è un materiale che non mostra caratteristiche chimico-fisiche tali da poter essere utilizzato per legare e rilasciare molecole di H_2, inoltre, non essendo un materiale poroso non si può pensare neanche ad un legame di natura fisica. Per poterlo attivare si è resa necessaria una reazione di funzionalizzazione in cui si è introdotta una

certa percentuale di gruppi clorosolfonici sull'anello aromatico del polimero. Tale reazione avviene aggiungendo lentamente il PEEK, disidratato in stufa a 80°C sotto vuoto per circa 3h, all'acido HSO_3Cl a T=amb. sotto agitazione. Sul fondo della beuta si ha, alla prima aggiunta, colorazione giallo/trasparente senza formazione di grumi; continuando ad aggiungere il polimero la soluzione diventa di colore rosso torbido, senza formazione di agglomerati polimerici in soluzione. A fine aggiunta si imposta la T=30°C e si lascia per 24h. Dopo questa fase si aggiunge la soluzione polimerica alla miscela di H_2O/ghiaccio; questa reazione è esotermica e produce vapori e agglomerati bianchi. Si lascia sotto agitazione a T=amb. per circa 15h dopo di che si lava diverse volte con H_2O. Il polimero finito si essicca in stufa prima a 70°C per circa 20h e poi a 120°C per 2h. Dopo questa fase il polimero assume una colorazione giallo intenso di consistenza spugnosa molto compatto (figura 8).

Figura 8 – PEEK clorosolfonato

Sul polimero cloro solfonato si effettua una reazione di scambio anionico tra il Cl^- e MnO_4^- derivato da una soluzione di $KMnO_4$ 0,1N. In condizioni di soluzioni acide si ha riduzione del MnO_4^- a MnO_2:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Ad un volume noto di $KMnO_4$ 0,1N si aggiunge lentamente SPEEKCl; il polimero si comporta inizialmente come se fosse una spugna ma non si solubilizza. Si lascia sotto agitazione a T=amb. per circa 2h40' e successivamente a 50°C. È stata valutata sia l'importanza dell'incremento della T (80 e 95°C) ma anche il tempo di reazione, infatti si sono effettuate delle prove in cui il tempo di sintesi varia da 1 a 3 ore. L'ossido su polimero formatosi viene sottoposto a diversi lavaggi; sul filtrato del primo lavaggio viene prima misurato il pH (soluzione neutra) e poi viene effettuato il saggio dei cloruri (aggiunta di $AgNO_3$ 1M) per verificare se tutti gli ioni Cl^- del polimero si sono scambiati con

gli MnO_4^-. L'intorbidimento della soluzione è indice dell'avvenuto scambio anionico. La filtrazione evidenzia la trasformazione di una polvere giallina (SPEEKCl) in una marrone, sempre di consistenza spugnosa, che viene lasciata in H_2O sotto agitazione a T=50°C per circa 15h. Dopo questa fase la polvere viene essiccata in stufa a 80°C per circa 2h. In figura 7.3 sono riportate le foto di due delle polveri ottenute contenenti diverso carico di ossido di Mn (7 e 78%wt).

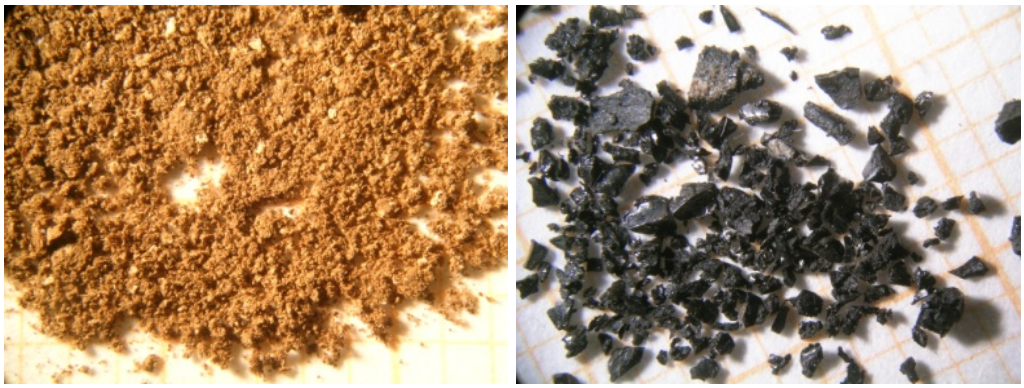


Figura 9 – Immagini di polveri con 7%wt e 78%wt di MnO_2

7.2 Discussione

Da studi pregressi su questi materiali, in cui il contenuto di MnO_2 era tra 15 e 38% in peso, era stata condotta una prima verifica circa l'assorbimento di idrogeno sul materiale sintetizzato attraverso misure gravimetriche, eseguite su un campione con carico del 15wt% di ossido, con una bilancia a sospensione magnetica che ha fornito incoraggianti risultati (0,3wt% a 50°C e 80bar) (figura 10).

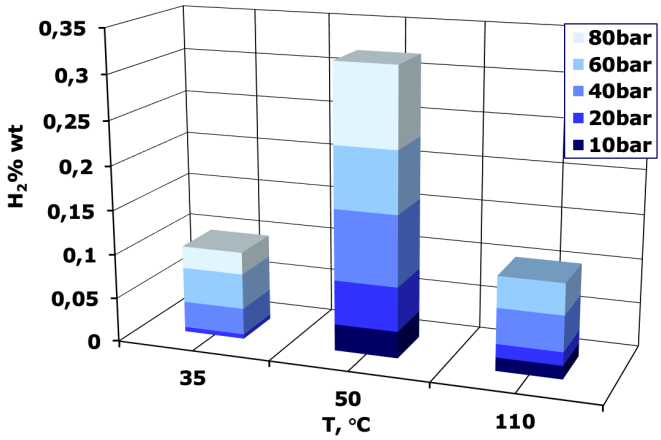


Figura 10 – Misure di assorbimento con metodo gravimetrico sul composito con 15wt%

Da studi morfologici si è constatato che il materiale composito mostra più o meno la stessa porosità e area superficiale della matrice polimerica clorosolfonata da sola (circa 20 m^2/g). Da studi XRD e TEM si è verificato che l'ossido di Mn (+4) è di tipo Birnessite, la cui caratteristica principale è quella di avere una struttura lamellare ad aghi, ben visibile e caratteristica (figura 11). I tre picchi caratteristici della Birnessite si trovano ad angoli 2θ di 12°, 37° e 66° (figura 12). I piani reticolari relativi a questa struttura, ricavati da JCPDS n. 05-673, sono: 2θ = 12° (100), 2θ = 37° (003) e 2θ = 66° (005).

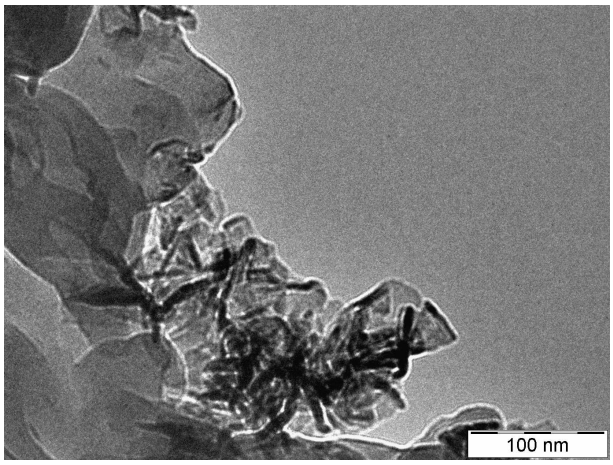


Figura 11 – Analisi TEM sul composito con 15wt%

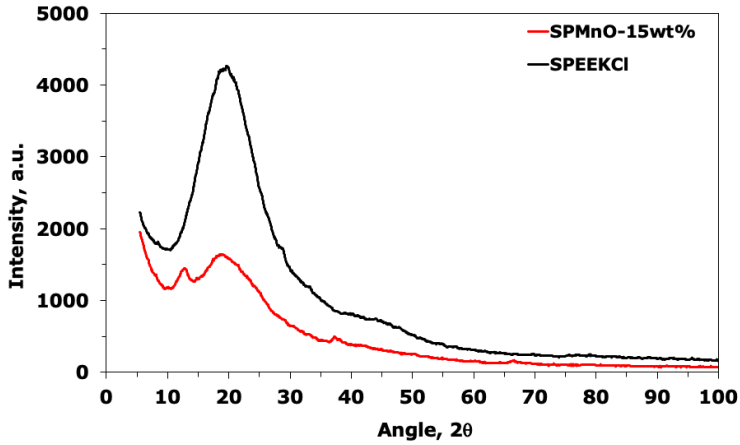


Figura 12 – Confronto XRD tra polimero funzionalizzato e composito

Dai risultati acquisiti nel corso degli anni precedenti, si è voluto proseguire l'attività investigando la possibile correlazione tra contenuto di MnO_2 e capacità di stoccaggio del materiale. Per fare ciò si è agito su due parametri: tempo di reazione (da 1 a 3h) e concentrazione

del precursore metallico $KMnO_4$ mantenendo costante la temperatura (50°C). In tabella 1 sono riportate le percentuali di ossido di ogni campione e la concentrazione di precursore usata.

Tabella 1 – Campioni compositi sintetizzati

Campione	**[$KMnO_4$], M**	**Tempo, h**	**Ossido residuo, %wt**
SPMnO1	0,01	1	7
SPMnO2	0,016	1	13
SPMnO3	0,02	1	15
SPMnO4	0,02	3	20
SPMnO5	0,1	1	38
SPMnO6	0,1	3	78

In queste condizioni si sono ottenuti materiali compositi aventi carichi di ossido variabili in funzione della concentrazione e del tempo di reazione. Si può notare come il contenuto dell'ossido aumenta linearmente all'aumentare del tempo di reazione e della concentrazione del precursore. Quando le concentrazioni di $KMnO_4$ (da 0,01 a 0,02 M) sono basse, il tempo di reazione influenza leggermente il contenuto di ossido finale; al contrario, quando la concentrazione è alta la differenza del residuo in funzione del tempo di reazione è considerevole.

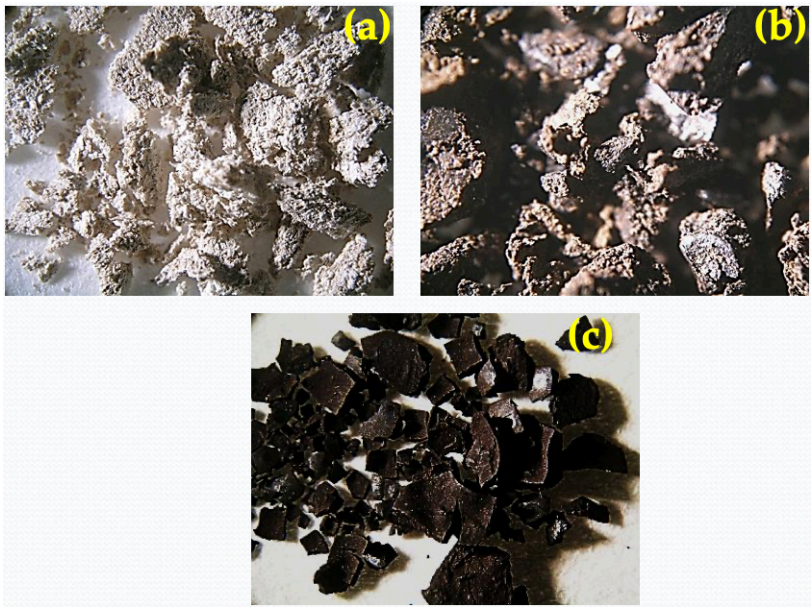


Figura 13 – Foto dei campioni (a) SPMnO1, (b) SPMnO2, (c) SPMnO6

Dalla figura 13 si nota come una variazione di colore sia evidente nelle polveri SPMnO1, SPMnO2 e SPMnO6. La differenza cromatica tra SPMnO1 e gli altri due campioni è dovuta al differente contenuto di ossido, infatti il campione SPMnO1, con la più bassa percentuale di ossido (7wt%) mostra un colore molto simile al precursore polimerico, mentre per gli altri due campioni (13 wt% e 78 wt %) il materiale tende a diventare più scuro e meno spugnoso. Il differente contenuto di ossido è evidenziato dalla differente morfologia, come mostrato dalle foto SEM di figura 14.

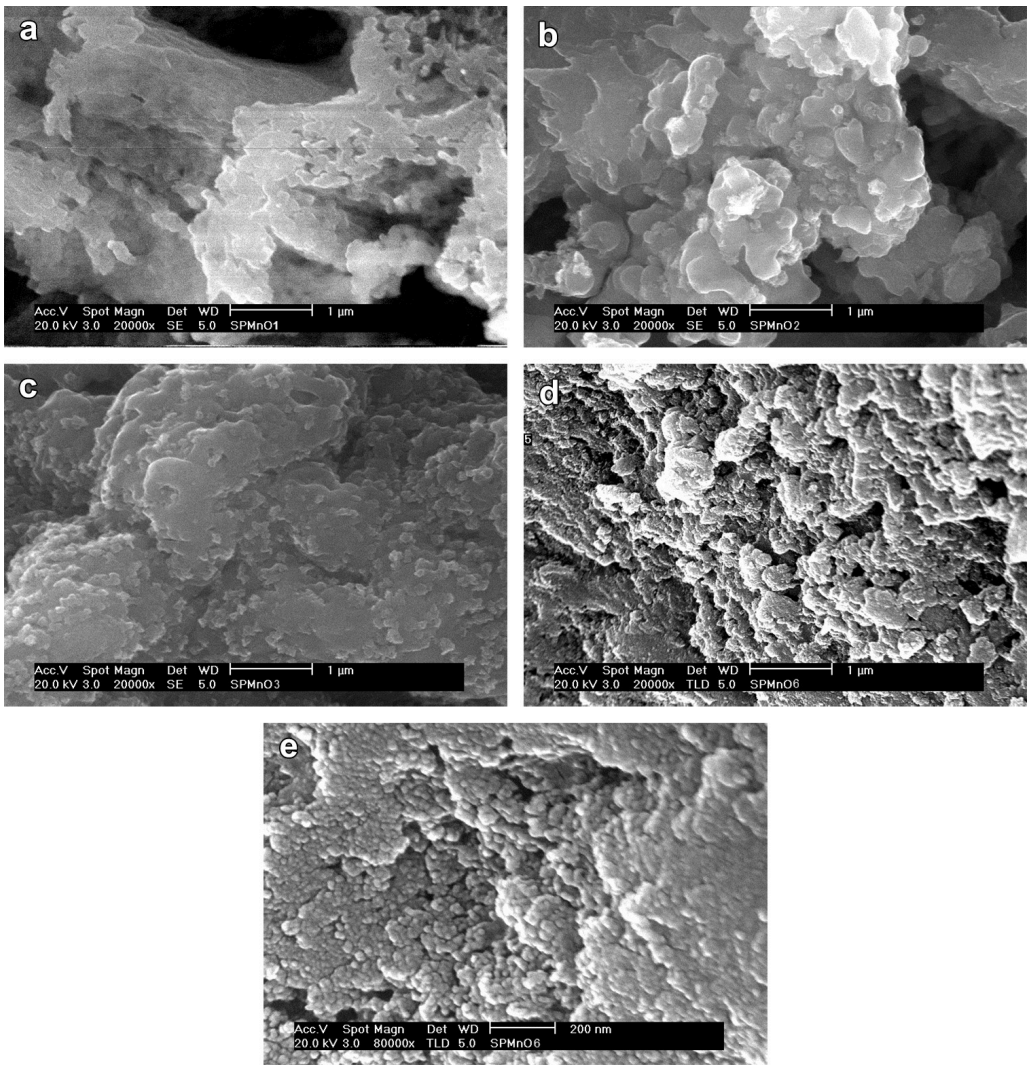


Figura 14 – Immagini SEM dei campioni (a) SPMnO1, (b) SPMnO2, (c) SPMnO3, (d) SPMnO6 a 20.000x e (e) SPMnO6 a 80.000x.

Il campione SPMnO1 (fig. 14) mostra una prevalente area densa, relativa alla parte polimerica, con pochi agglomerati di ossido; una morfologia simile e più compatta è stata trovata per SPMnO2 (fig. 14b), sebbene l'ossido sembra essere più omogeneamente disperso. Tale condizione è mantenuta anche per SPMnO3 (figura 14c). Il campione SPMnO6 (figura 14d) mostra una morfologia completamente diversa, infatti la struttura polimerica densa è meno visibile ed è coperta dagli agglomerati di ossido. Analizzando tutti i campioni a più alti ingrandimenti sembra che solo SPMnO6 (figura 14e) mostri una distribuzione omogenea di nano particelle di ossido [40]. L'influenza del contenuto di ossido sulle proprietà strutturali dei campioni è stata evidenziata da analisi XRD e i profili per tutti i campioni sono confrontati in figura 15.

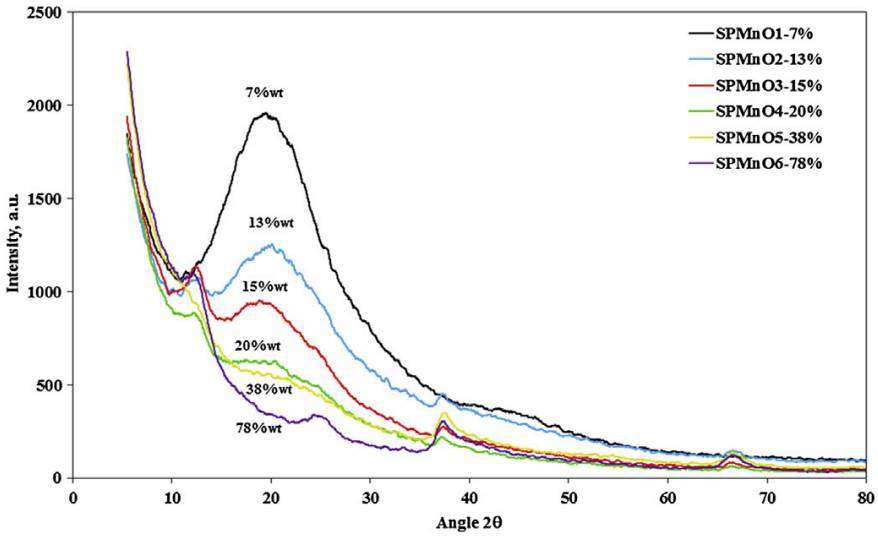


Figura 15 – Confronti XRD dei campioni preparati

La reazione di funzionalizzazione modifica il profilo semi-cristallino del PEEK in amorfo con un picco slargato centrato a 2θ=20°. La struttura amorfa è mantenuta per tutti i campioni investigati anche se è inversamente proporzionale alla percentuale di ossido presente, infatti nel profilo del campione SPMnO6 è quasi impercettibile la zona amorfa del polimero. Ad ogni modo, in tutti i campioni sono presenti i tre picchi caratteristici attribuibili alla struttura lamellare della Birnessite, ovvero 2θ=12°, 37° and 66°. Un picco secondario centrato a 2θ=25° è chiaramente visibile per il campione SPMnO6 che conferma ulteriormente la struttura dell'ossido [41]. Inoltre, il profilo dell'ossido

non è ben definito come in genere è l'ossido puro, questo è dovuto alla presenza del polimero [42].

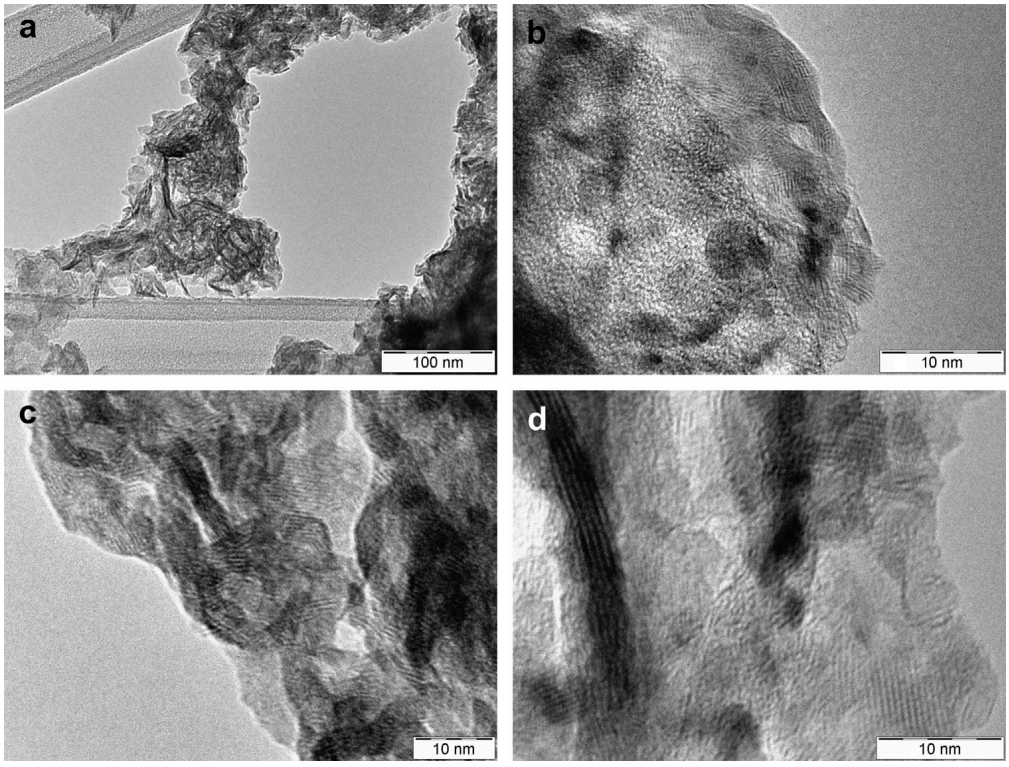


Figura 16 – Foto TEM dei campioni (a) SPMnO4, (b) SPMnO5, (c) SPMnO6 a 57 kX e (d) SPMnO6, a 690 kX.

Poiché nei campioni con basso contenuto di ossido vi è una lieve evidenza della struttura [43, 44, 45], si è riportato solo lo studio sui campioni SPMnO4, SPMnO5 e SPMnO6 (figura 16).

La figura 16a, relativa al campione SPMnO6, mostra una struttura lamellare densa, mentre nelle figure 16b, c e d, ottenute a più alta risoluzione (690kX), sono visibili differenti piani reticolari, il che potrebbe far presupporre ad una sovrapposizione degli strati dell'ossido lamellare.

Per quantificare le capacità di accumulo H_2 di questi materiali, un analizzatore gas di tipo Sievert è stato usato. I test sono stati eseguiti tutti nelle stesse condizioni operative ovvero: T=110°C, P=10-60bar. Il campione con il 7wt% non ha mostrato nessuna capacità di adsorbimento mentre in quello con il 15wt%, figura 17, il massimo uptake di H_2 è 0,10wt% a 40 bar, più basso rispetto al campione con il 20wt% (figura 18).

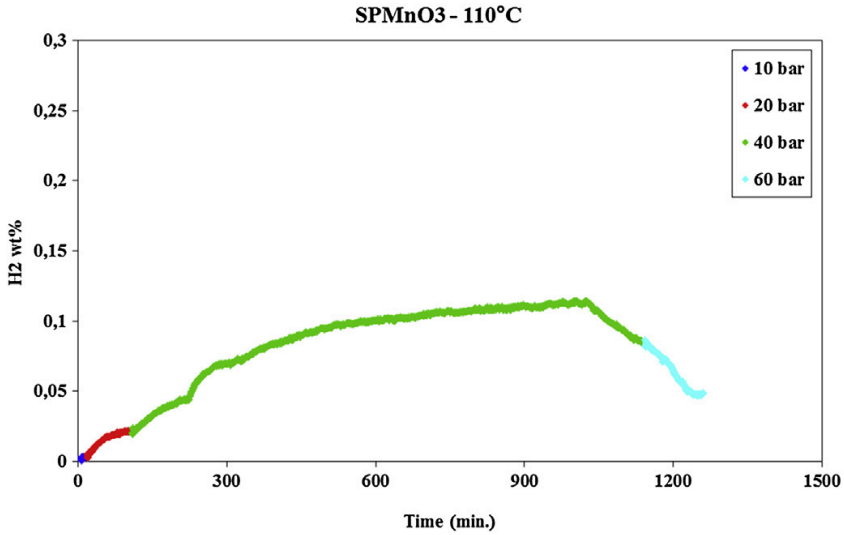


Figura 17 – Andamento di adsorbimento del campione SPMnO3 contenente il 15wt% di ossido

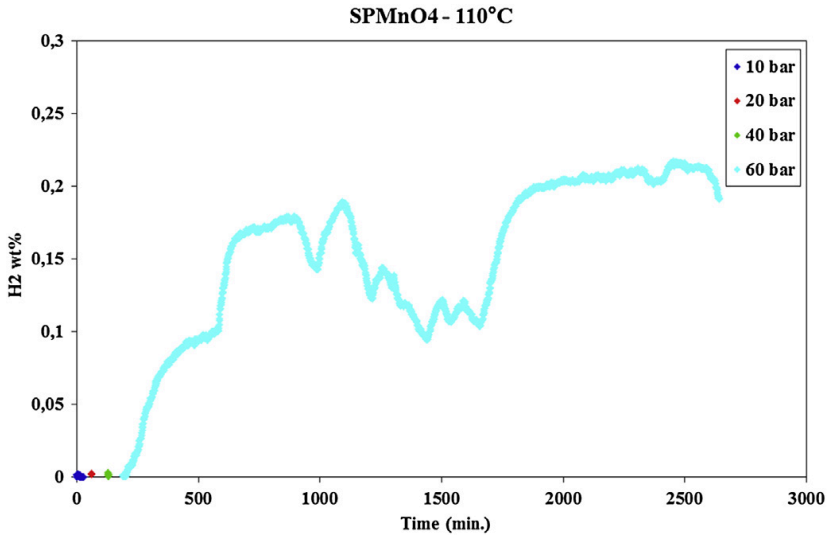


Figura 18 – Andamento di adsorbimento del campione SPMnO4 contenente il 20wt% di ossido

Da notare però che in quest'ultimo, pur raggiungendo il valore massimo di adsorbimento di 0,2wt% l'andamento è abbastanza instabile ed ottenuto ad una P maggiore (60bar).

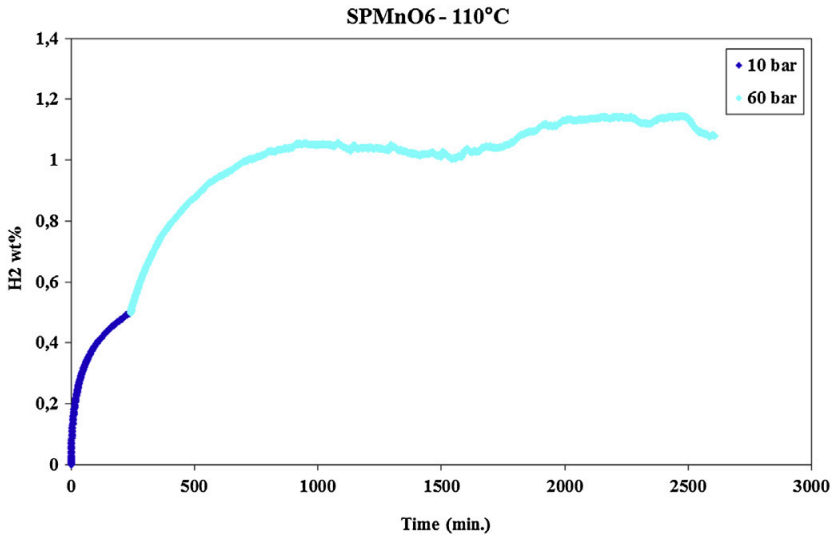


Figura 19 – Andamento di adsorbimento del campione SPMnO6 contenente il 78wt% di ossido

Un importante risultato è stato invece raggiunto dal campione contenente la massima percentuale di ossido di Mn. Infatti, come riportato in figura 19, il materiale mostra la più alta capacità di adsorbimento rispetto gli altri campioni già a 10 bar, con una cinetica di reazione interessante. Una volta raggiunta la saturazione a questa pressione il massimo contenuto di H_2 è stato registrato a 60bar raggiungendo oltre 1wt% dopo circa 1200min di reazione.
Alla luce dei risultati ottenuti si è voluto verificare la possibilità di aumentare la percentuale di ossido di Mn nel materiale, agendo sulla temperatura di reazione (da 50°C a 80°C e 95°C).
Quattro campioni sono stati sintetizzati (SPMnOC, SPMnOD, SPMnOE e SPMnOF) considerando come parametro costante la concentrazione del precursore pari a 0,1M. Come riferimento si sono considerati due materiali compositi, SPMnOA e SPMnOB, ottenuti utilizzando i parametri standard di sintesi. In tabella 2 sono riportati i campioni in analisi.

Tabella 2 – Campioni compositi sintetizzati

Campione	T (°C)	t (h)	Ossido wt%
SPMnOA	50	1	38
SPMnO2B	50	3	78
SPMnOC	80	1	83
SPMnOD	80	3	81
SPMnOE	95	1	78
SPMnOF	95	3	85

Come si può vedere, la T è un parametro importante per la quantità di ancoraggio dell'ossido infatti, a 50°C, la differenza tra 1 e 3h di reazione è molto evidente. Il parametro "tempo" risulta quasi irrilevante se si opera a T tra 80 e 95°C.

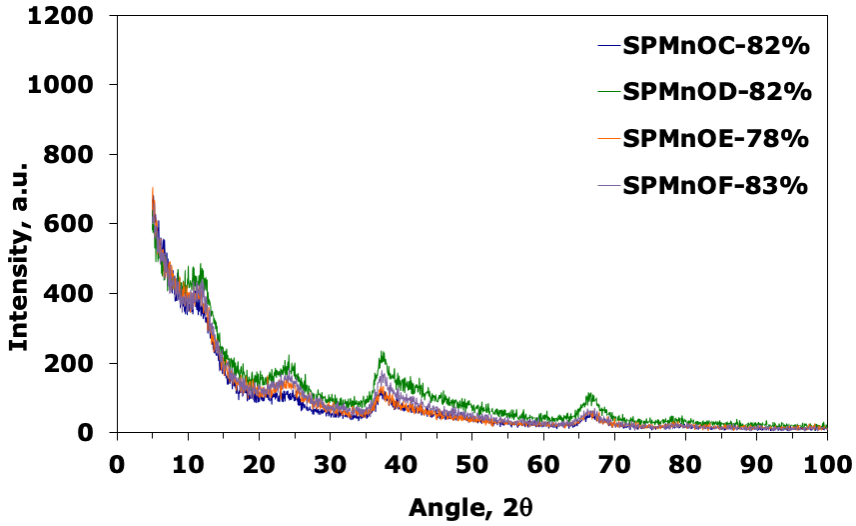


Figura 20 – Confronto XRD dei quattro campioni sintetizzati

Tale situazione è confermata anche da analisi XRD in cui i quattro profili sono quasi sovrapposti (figura 20). Per verificare la possibile variazione morfologica del materiale composito, mapping SEM (figura 21a-d) hanno evidenziato due aspetti importanti: l'aumento della T di reazione e del tempo producono una riduzione degli agglomerati di ossido infatti, a 80°C la dimensione media degli agglomerati, dopo 1 e 3h, 107nm e 80nm mentre a 95°C le dimensioni erano di 48nm e 28nm. L'omogeneità e la dispersione degli aggregati di ossido diminuiscono

all'aumentare dei parametri di reazione, questa situazione è molto evidente in figura 21d.

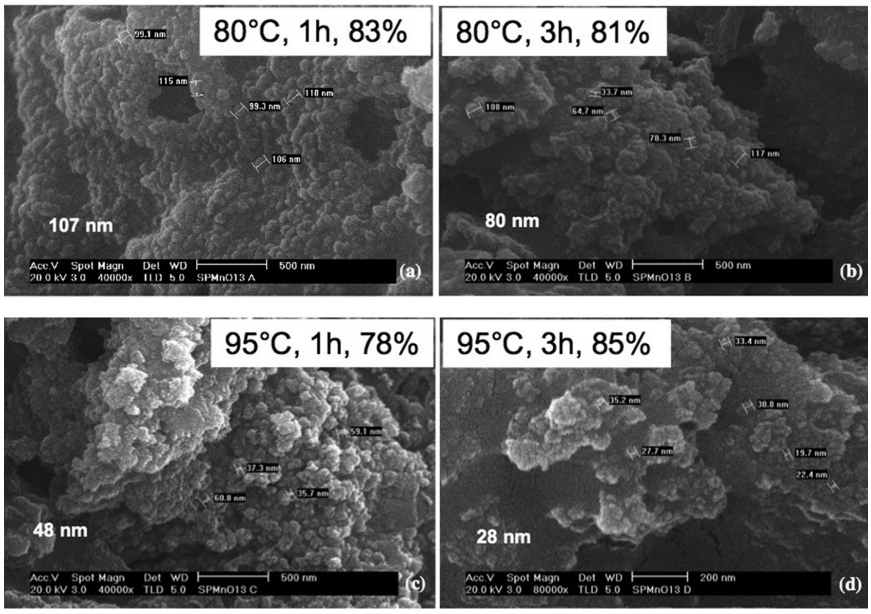


Figura 21 – Confronto immagini SEM (a) SPMnOC, (b) SPMnOD, (c) SPMnOE, (d) SPMnOF

Le dimensioni delle particelle e la morfologia della struttura della Birnessite possono dipendere da diversi fattori quali: condizioni meccaniche (tempo di agitazione, velocità) [46], temperatura e tempo di reazione anche se le reali spiegazioni non sono ancora ben note. Come riportato in letteratura [47], ad alta T e/o tempo di reazione la Birnessite contiene un mix di strutture: Mn^{+4} (MnO_2) e Mn^{+3} (Mn_2O_3). Da misure di area superficiale eseguite su campioni contenenti il 16%wt di ossido metallico il valore sperimentale ricavato era di 22 m^2/g mentre su uno dei quattro campioni (D) l'area ottenuto era di 171 m^2/g in accordo con la diminuzione della dimensione delle particelle ottenute da analisi SEM [47, 48, 49].

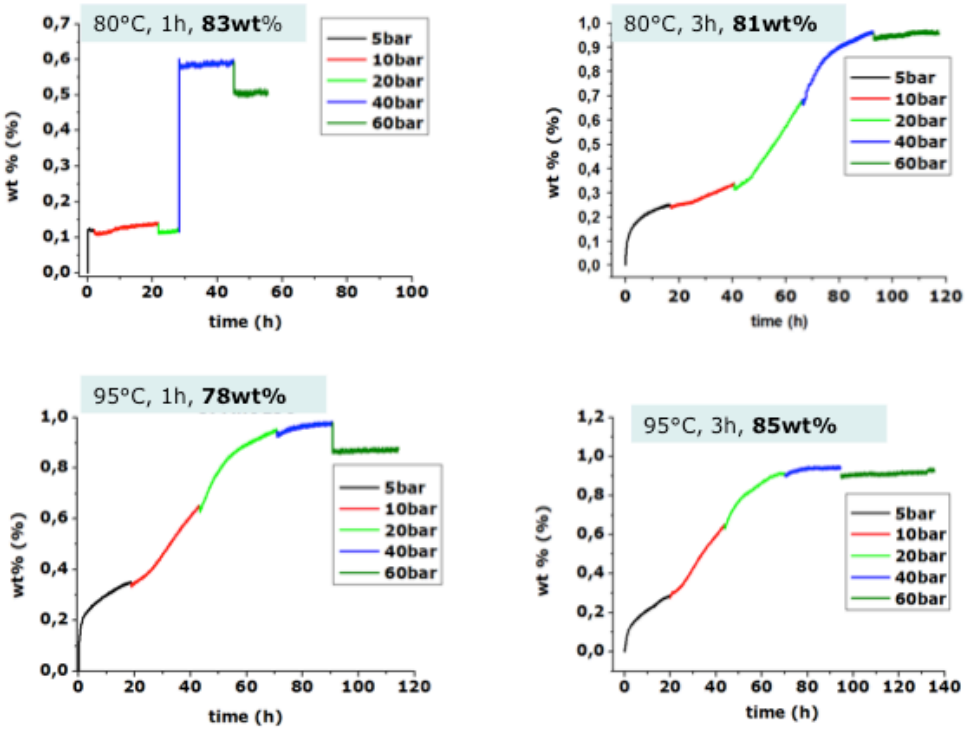


Figura 22 – Misure di adsorbimento H_2 dei quattro campioni

La valutazione della capacità di accumulo H_2 è stata fatta utilizzando anche in questo caso un sistema volumetrico di tipo Sievert. Per tutti i campioni è stata eseguito lo stesso procedimento di misura utilizzando gli stessi parametri di P (5, 10, 20, 40 e 60bar) e T (110°C). In figura 22 sono riportate le curve di adsorbimento H_2 di ogni campione. Il valore medio ricavato è stato dell'ordine dell'1 wt%, inoltre, lo step a 60bar risulta per tutti un decremento nell'adsorbimento totale. Escluso il campione C, il cui trend si discosta dagli altri per motivi ancora da investigare, gli altri mostrano un trend molto simile. Nella prima fase, a 5bar, si è scelto di operare per un tempo di 20h per capire il comportamento relativo alle diverse dimensioni degli agglomerati. Dai punti acquisiti, si è verificato come la cinetica più veloce sia a 5bar per cui, si è ripetuta la misura su un campione fresh ma operando soltanto a 5 e 10bar e, come si vede dalla figura 23, il risultato finale di adsorbimento è sempre dell'ordine dell'1 wt% ottenuto nello stesso tempo (circa 100h).

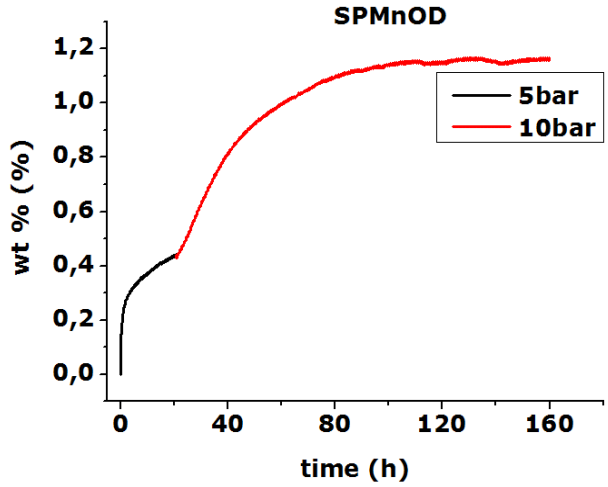


Figura 23 – Misure di adsorbimento H_2 a 5 e 10bar

Da analisi immediate sul campione post-mortem si nota un cambiamento nell'aspetto e nella consistenza; tale variazione è stata confermata da analisi XRD in cui si nota un cambiamento completo tra prima e dopo l'analisi (figura 24).

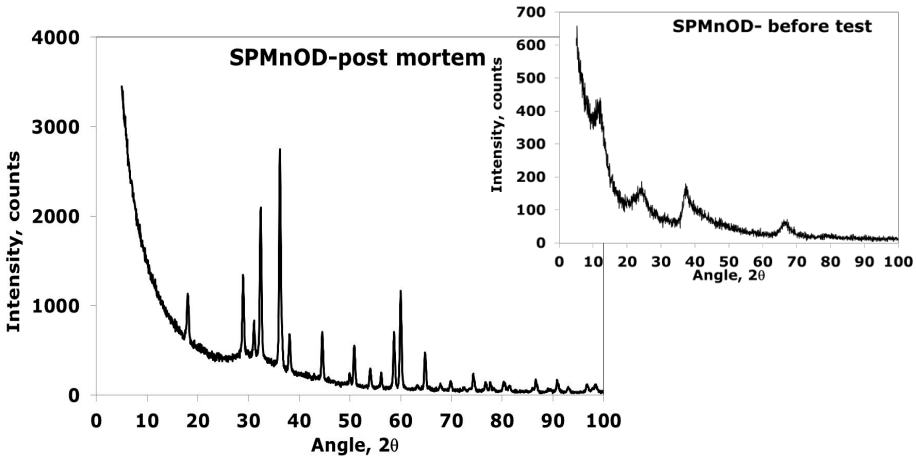


Figura 24 – XRD prima e dopo analisi di adsorbimento H_2

Da ricerche dettagliate si è constatato come l'ossido di Mn, in presenza di H_2, si sia ridotto da +4 a +3 senza nessuna capacità di immagazzinamento gas [49]. Considerando che i drastici parametri di sintesi utilizzati potessero favorire tale trasformazione due tipi di materiali compositi sono stati sintetizzati utilizzando le condizioni standard di sintesi (tabella 3).

Tabella 3 – Parametri di sintesi campioni E (G) ed F (H)

Campione	[$KMnO_4$] (M)	t (h)	Ossido (wt%)
SPMnOG	0.02	1	16
SPMnOH	0.1	3	80

Il campione G, contenente il più basso carico di ossido, oltre ad avere una bassa area superficiale (circa 20m^2/g) mostra una non omogenea dispersione degli aggregati di ossido nella matrice polimerica (figura 25a).

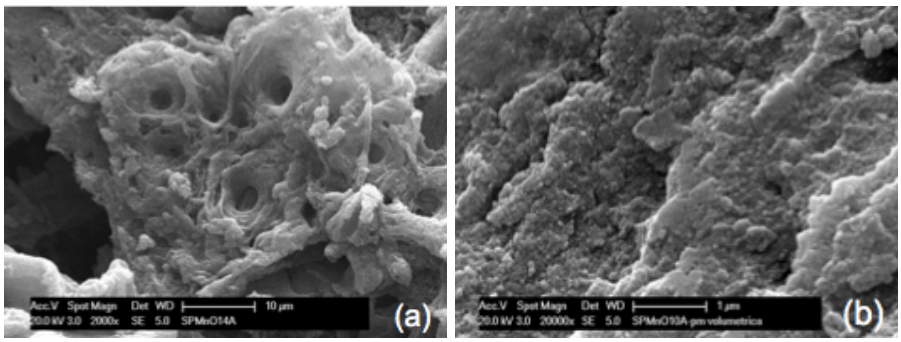


Figura 25 – Foto SEM (a) SPMnOG e (b) SPMnOH

Questo non ottimale aspetto è stato confermato dall'analisi volumetrica in cui non si è riscontrato nessun adsorbimento. Di contro, nel campione H (figura 25b), la distribuzione dell'ossido appare più omogenea e la dimensione degli agglomerati è più piccola. Analizzando questo campione a 50°C/40bar con sistema Sievert, una interessante capacità di stoccaggio di circa 3wt% è stato registrato (figura 26). Inoltre, per verificare la stabilità dell'ossido, sono stati eseguiti pochi cicli di ads/des nelle stesse condizioni di T e 20bar (figura 27).

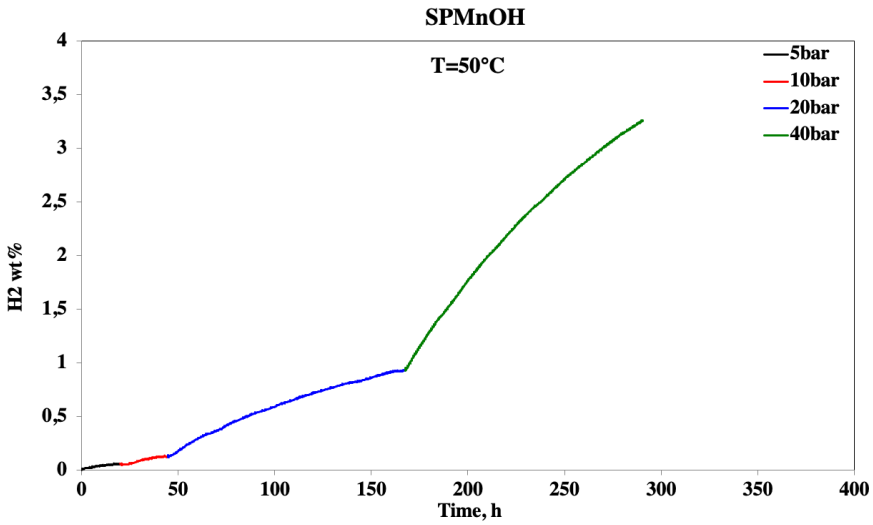


Figura 26 – Misura di assorbimento a 50°C/40bar di SPMnOH

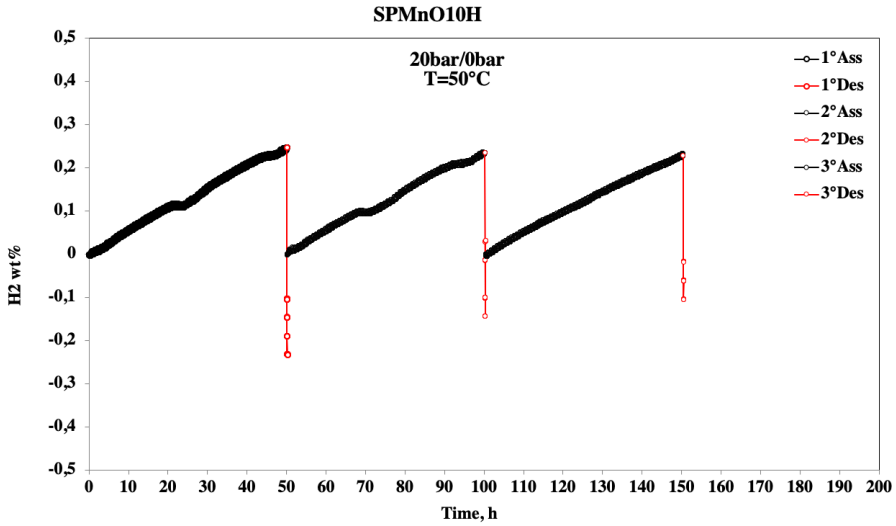


Figura 27 – Cicli ads/des 50°C/20bar di SPMnOH

Un ulteriore conferma della stabilità della polvere è stata ottenuta da analisi XRD sul campione post-mortem, infatti, lo spettro corrispondente è sovrapponibile con quelli prima della misura (figura 28).

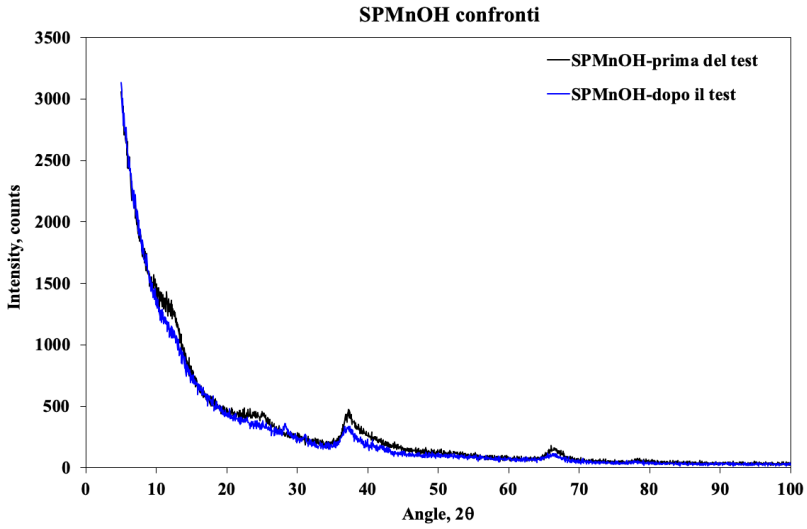


Figura 28 – XRD prima e dopo il test in volumetrica di SPMnOH

Tale valore, ad oggi, sembra il più alto adsorbimento raggiunto da materiali a base polimerica in un range di temperatura da ambiente ad oltre 100°C. Inoltre è comparabile, nelle stesse condizioni di T, alle più comuni leghe metalliche, come riportato in tabella 4

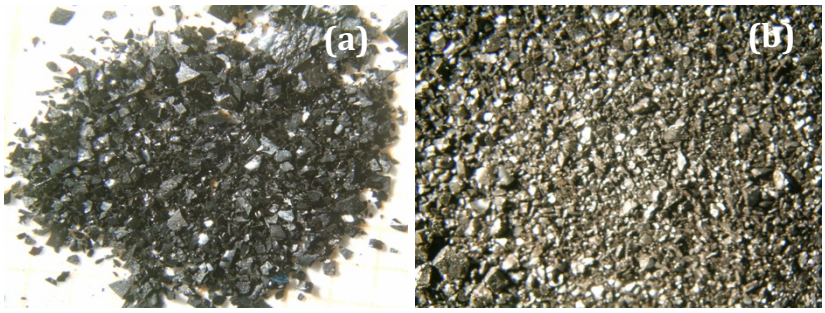
Tabella 4 – Confronti materiale sintetizzato e idruri commerciali

Nome	Capacità accumulo H_2 (wt%)	P e T di accumulo (bar/°C)
SPEEKMnO_2	3	40/50°C
$LaNi_5$	~1,4	~2/25°C
$NaAlH_4$	5	76-91/80-300°C
MgH_2	7	3-10/300-350°C

Dal punto di vista economico, una stima di massima del processo di produzione del materiale composito su scala di laboratorio porta ad un costo stimato di circa 5700 €/kg. Tale costo, basato sul prezzo standard fornito dai rivenditori al dettaglio, tiene conto di piccole quantità di laboratorio, per cui, il costo effettivo per una quantità maggiore sarà sicuramente molto più basso. Questo prezzo più o meno dello stesso ordine di grandezza degli idruri metallici ($LaNi_5$) in quantità di laboratorio.

Alla luce dei dati di adsorbimento e stabilità ottenuti, i risultati più promettenti sono sicuramenti quelli ottenuti dal campione H, per cui, è stata scelta questa tipologia di materiale quale assorbente per un piccolo prototipo di bombola che alimenterà una piccola cella a combustile della potenza media di 10W.

L'aspetto sul quale ci si è soffermati è stata la possibilità di aumentare la sintesi del materiale da 2 a 10 g per batch lasciando inalterate le caratteristiche chimico-fisiche del materiale. Tale fase di scale-up ha prodotto delle polveri la cui consistenza e aspetto, come riportato dal confronto delle figure 29, sembra confermare la perfetta riproducibilità della sintesi.



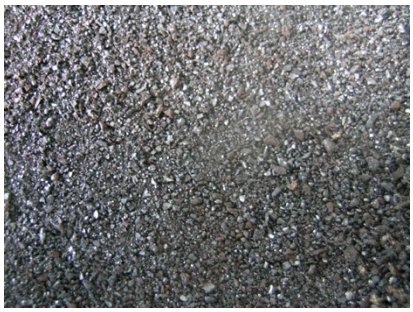


Figura 29 – a) batch da 2g; b) batch da 5g e c) batch da 10g

Un aspetto abbastanza importante che si è voluto investigare è stato il possibile cambiamento cristallografico dei materiali sintetizzati. Dal confronto di figura 30 i profili dei tre batch sono perfettamente coincidenti, infatti, sia i picchi caratteristici dell'ossido sia l'assenza della parte amorfa del polimero fanno pensare alla riproducibilità delle sintesi.

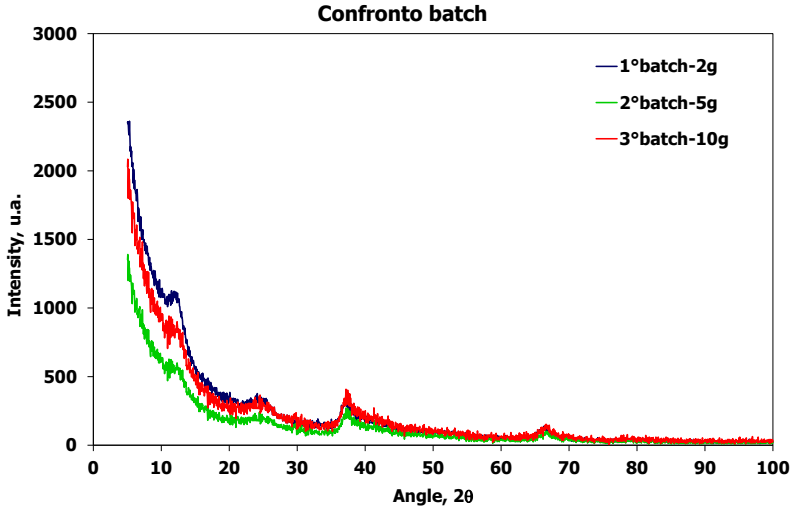


Figura 30 – Confronto profili XRD

Per verificare la morfologia dei tre materiali sono state eseguite analisi al SEM, come riportato in figura 31.

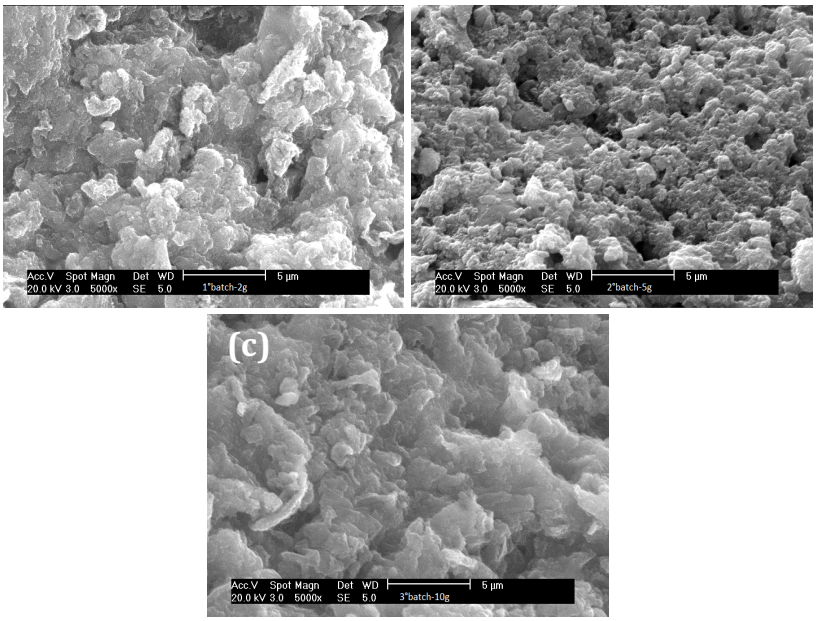


Figura 31 – Confronto sulla morfologia dei 3 batch (a) 2g, (b) 5g e (c) 10g

Il confronto delle tre polveri, effettuato nelle stesse condizioni operative, non rivela sostanziali differenze morfologiche anche a ingrandimenti maggiori di 5000X. Per verificare qualitativamente i tre batch sono state condotte delle analisi EDX.

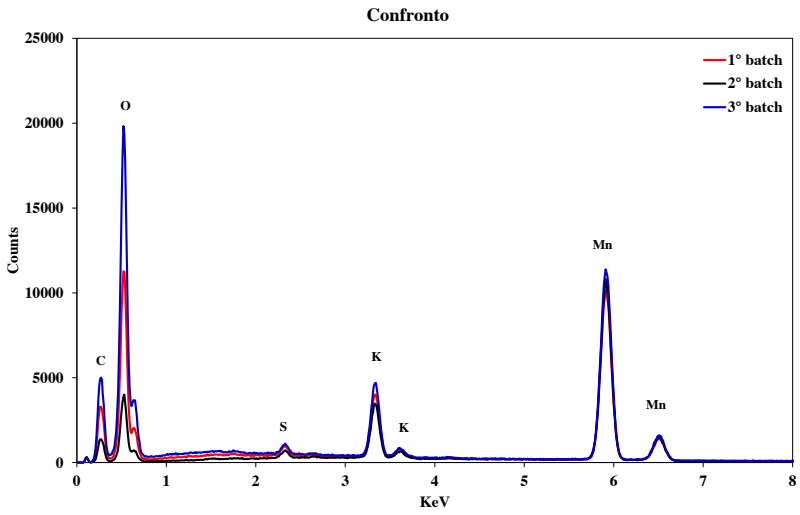


Figura 32 – Microanalisi qualitativa dei 3 batch

La sovrapposizione degli spettri risulta evidente così come l'aspetto quantitativo dei picchi caratteristici del Mn, K e S. Poiché tutte le caratterizzazioni morfologiche e strutturali effettuate sui due batch sono state riprodotte, la misura di adsorbimento idrogeno attraverso bilancia di Sievert è stata verificata solo sul lotto da 10 g.
nel tempo (~4h).

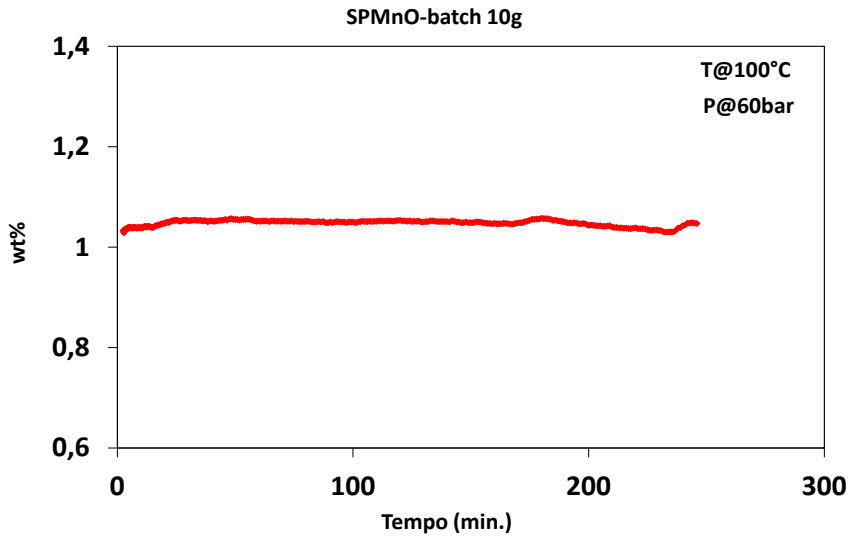


Figura 33 – Analisi volumetrica su batch da 10gr

Il campione, prima della misura, è stato trattato in stufa a 70°C per circa 15h. Questa prova è stata condotta nelle stesse condizioni operative con cui è stata eseguita la prima misura, ovvero T=110°C e P=60bar. Per abbreviare i tempi, dopo un breve trattamento sotto vuoto all'interno della macchina stessa, si è aumentato la P da 1 a 60bar, trascurando gli step intermedi di 10 e 50bar. Dalla figura 33 si nota come l'adsorbimento totale di H_2 sia dell'ordine dell'1% e, così come avveniva per il primo batch, si nota un profilo abbastanza stabile.

7.3 Progettazione serbatoio H_2

Per dimensionare il serbatoio, che conterrà circa 20g di materiale composito, si sono considerati i seguenti parametri di tabella 5:

Tabella 5 – Parametri elettrochimici teorici

Stechiometria reazione	1,00	
Materiale assorbente	20,00	g
Rapporto di assorbimento	1,00%	in massa
Massa H2 assorbita	0,20	g
PM H2	2,00	g/mol
Moli di H2 assorbite	0,10	mol
Costante volume molare	22,41	Nl/mol
Volume molare H2 assorb.	**2,24**	**Nl**
Volume molare	0,04	litri a
Superficie attiva di cella	25,00	cm2
Potenza specifica	400,00	mW/cm2
Potenza monocella	10,00	W
Tensione di lavoro	0,60	V
Corrente di lavoro	16,67	A
Consumo di H2	8,636E-05	mol/s
Durata a corrente di lavoro	1.158,00	s
	19,30	min
	0,32	ore

L'autonomia del sistema di prova è stata calcolanta a partire dal consumo molare di reagenti (Legge di Faraday) della cella alla corrente prefissata, mentre il valore della sua tensione, e quindi quello della potenza, sono stati assunti come dati tipici della cella impiegata nei test in altre prove nelle medesime condizioni e caratteristiche. Da questo foglio di calcolo si nota come la bombola ha un volume molare di H_2 pari a 2,24 Nl, necessari per alimentare una cella da 25 cm^2 di superficie attiva, la cui potenza specifica a 0,6 V è di 400 mW/cm^2 corrispondente ad una potenza totale di 10 W. Tale sistema dovrebbe avere una autonomia di circa 20 min.

Il serbatoio è stato progettato considerando tre parametri sperimentali di base, rilevati in laboratorio, quali: la massa iniziale del materiale (20 g), la sua densità apparente (1,08 g/ml) e il diametro della bombola (1,65 cm).

Tabella 6 – Dimensionamento bombola

Diametro tubo (int.)	mm	16,5
Area superficiale	mm^2	213,71625
	cm^2	2,1371625
Massa polimero	mg	20000
Densità polimero (apparente)	g/ml	1,08
	mg/cm^3	1080
Altezza	cm	8,66500255

Il volume occupato dal materiale si è calcolato dal rapporto tra la massa e la sua densità apparente (18,5 cm^3), inoltre, conoscendo il raggio del tubo (0,825 cm) e di conseguenza l'area di base (2,13 cm^2) si è calcolati l'altezza della bombola: h=V/A=18,5/2,13=8,6 cm. Tali valori sono riassunti in tabella 6.
In figura 34 sono riportate le foto relative alla bombola e alla termocoppia, che regola la T della bombola, che si collegherà come esplicitato in figura.

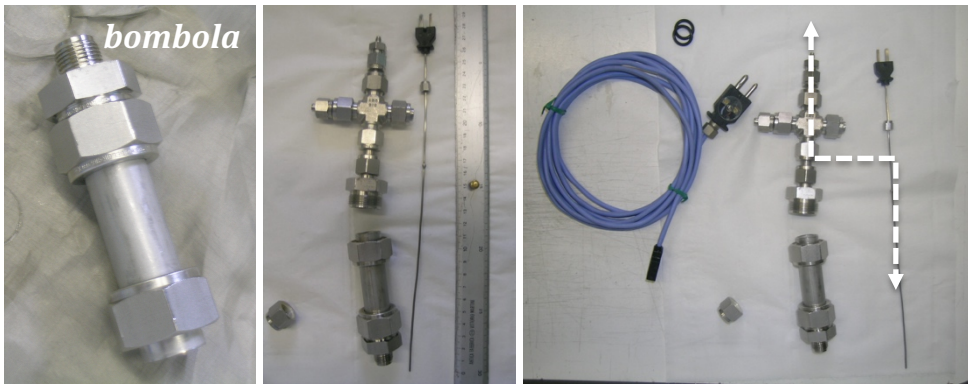


Figura 34 – Foto bombola e accessori

La progettazione della bombola è stata eseguita utilizzando il programma Solid Edge (figura 35).

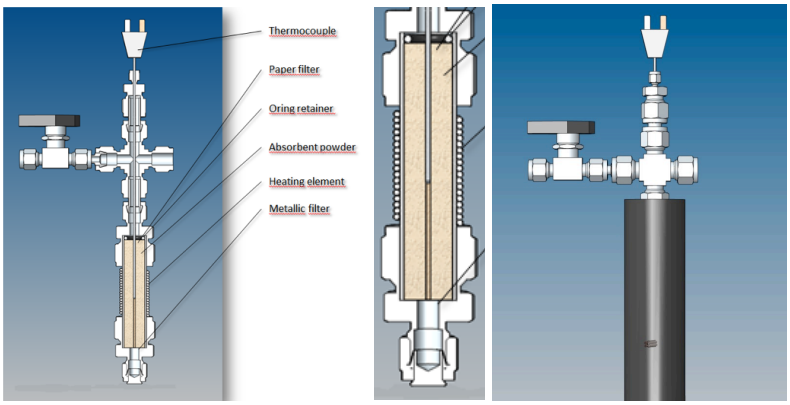


Figura 35 – Progettazione bombola

Come mostrato in figura, la bombola presenta due ingressi ai suoi estremi: quello inferiore impiegato per il riempimento della bombola, quindi normalmente chiuso e non utilizzato per le operazioni di prova; quello superiore viene impiegato per il trasporto del gas nelle operazioni di assorbimento/desorbimento. All'uscita superiore è

connesso un raccordo a T, in cui sono presenti 3 ingressi: quello superiore è impiegato per l'inserimento della termocoppia per la rilevazione della temperatura all'interno della bombola. Un secondo ingresso, laterale, è impiegato per la connessione del sensore di pressione. L'uscita opposta è invece impiegata per le operazioni di assorbimento/desorbimento ed è dotata di valvola di intercettazione. Dovendo operare a diverse temperature, si è avvolta alla bombola una termoresistenza, posta a contatto diretto con la bombola. L'insieme bombola-termoresistenza è invece isolato termicamente verso l'esterno mediante due strati di isolante, di cui quello interno in guaina ceramica per alte temperature e quello più esterno in polimero coibente per temperature ordinarie (fino a 100°C). Il riscaldamento della bombola è regolato da un termoregolatore a logica PID, che impiega la su citata termocoppia come riferimento per la regolazione della potenza termica. La pressione di uscita del gas, dal lato della cella, è regolata da un regolatore di pressione bi-stadio, dato che la pressione di rilascio (60 bar) è notevolmente superiore a quella operativa della cella (1-3 bar). Non è invece necessario ridurre la temperatura del gas in uscita poiché lo scambio termico nel tratto bombola-cella è sufficiente ad abbattere la temperatura del gas fino alla temperatura ambiente.
Qui di seguito sono riassunte le varie fasi di realizzazione della bombola supportate da foto:
1) Determinazione del peso esatto della polvere sintetizzata dopo essiccazione in stufa a 70°C per circa 15 h. La polvere è di colore nero abbastanza polverosa (figura 36).

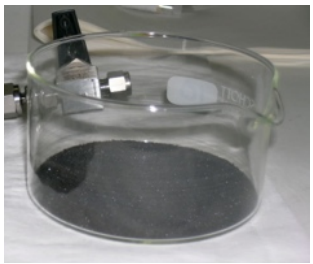


Figura 36 – Materiale composito sintetizzato

2) (a) Dimensionamento bombola di altezza 8,6 cm, diametro 1,65 cm; (b) retina di acciaio a maglie da 200μm usata per contenere la polvere

nella parte bassa della bombola; (c) guarnizioni di gomme e filtri costituiti da carta da filtro posti al di sopra della polvere (figura 37).

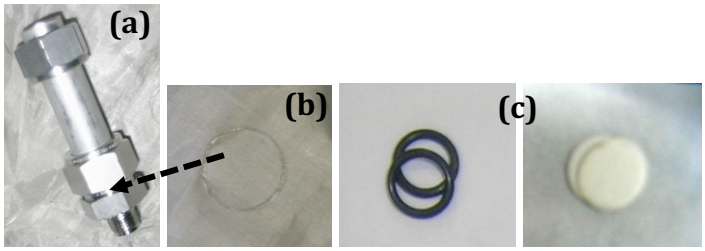


Figura 37 – Bombola, retina e guarnizioni

3) Riempimento bombola con una quantità di materiale pari a 18,427 g (a-b) e posizionamento dei filtri di carta. Leggera compressione della polvere attraverso un peso tarato (1,42 Kg) (c) e posizionamento degli o-ring di gomma visti in precedenza. Inserzione della termo coppia fino a quasi metà bombola (d). Tutte queste fasi sono riportate in figura 38

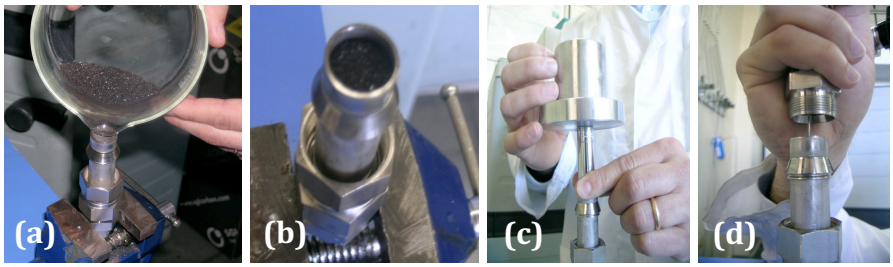


Figura 38 – Riempimento bombola

4) Passaggio del filo scaldante attorno al serbatoio (a); isolamento del filo scaldante tramite guaina adesiva a fibre di vetro (b); isolamento del serbatoio sempre con il nastro isolante a fibre di vetro (c) (figura 39).

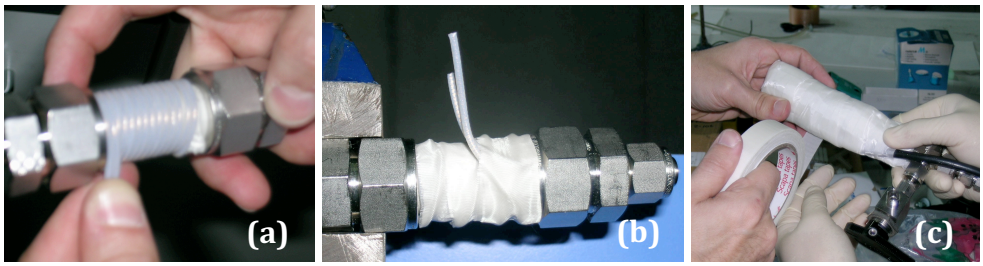


Figura 39 – Passaggio filo scaldante e isolamento termico della bombola

7.4 Test Bombola H_2-Cella a Combustibile

Il sistema di misura è stato realizzato interfacciando una stazione di misura per celle a combustibile ed un sistema Compact RIO della

National Instruments, collegato ad un PC. In figura 40 vengono riportate alcune foto relative al sistema costituito da regolatore di pressione, termoregolatore, bombola prototipale e sensore di H_2 (figura 40a), cella a combustibile da 25cm^2 (figura 40b) e sistema cella/bombola durante il funzionamento (figura 40c).

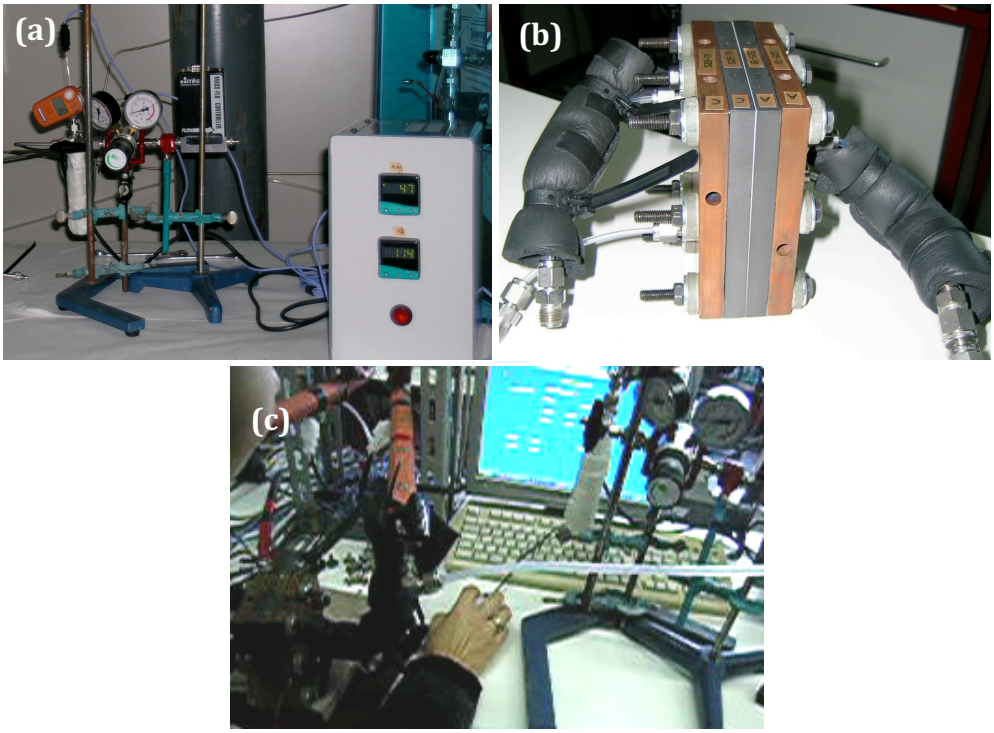


Figura 40 – Sistema di controllo e misura

I segnali acquisiti sono stati:

1. la pressione del gas in uscita alla bombola;
2. la portata del gas in uscita dalla bombola e in ingresso alla cella, controllata tramite la stazione di prova per celle a combustibile e misurata dopo il riduttore di pressione tramite un secondo mass-flow meter e il Compact RIO.

Per verificare le modalità di accumulo e rilascio H_2, sono stati condotti due tipologie di test di verifica nelle quali in uno si collega la monocella da 25 cm^2 alla bombola mentre nell'altro metodo si controlla solo la variazione della portata di gas e di pressione escludendo la cella. Lo schema del test di misura è riportato in figura 41.

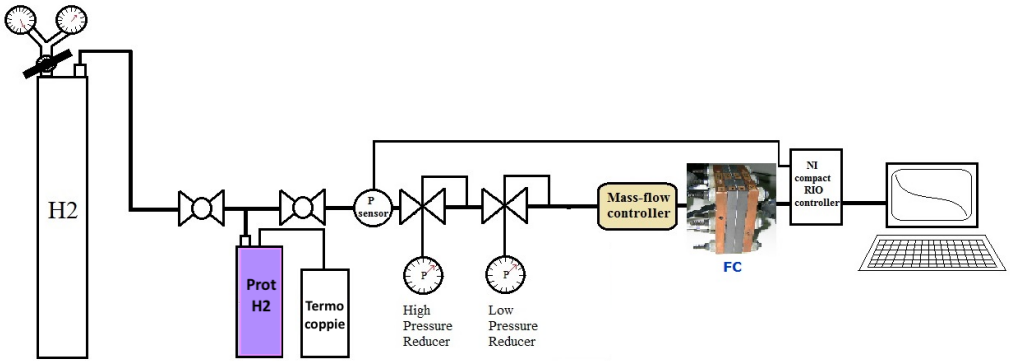


Figura 41 – Schema della stazione di misura del prototipo

a) Test elettrochimici collegando la monocella alla bombola per verificare la capacità di rilascio H_2

La fase pre-test ha riguardato l'essiccazione della polvere a 110°C per circa 17h, collegando la bombola direttamente al termoregolatore, analogamente come avviene nella misura volumetrica con metodo Sievert. Quando la temperatura si stabilizza si inizia la fase di carica a 60bar.

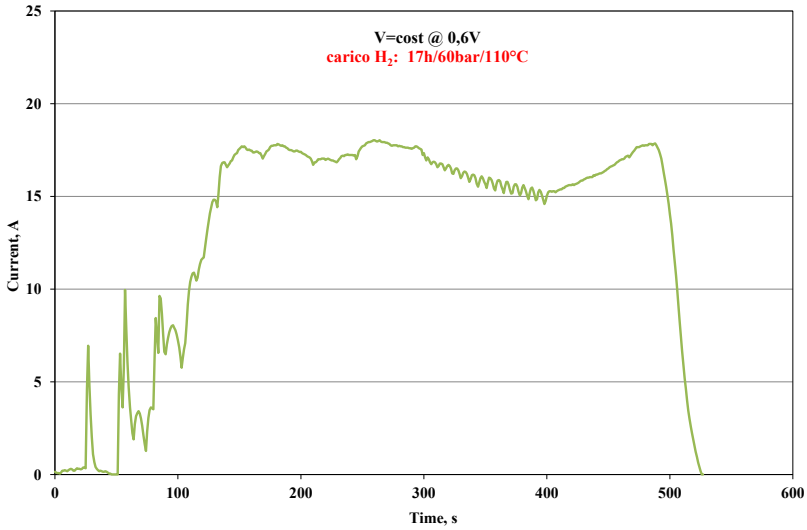


Figura 42 – 1° test elettrochimico a V=0,6V

Per verificare le condizioni del MEA (Assemblato Elettrodo Membrana) nella monocella, è stata effettuata una misura preliminare in condizioni standard alimentando la cella con H_2 di linea e aria a 80°C/1,5 bar. Dopo la fase di carica si collega la bombola alla cella impostando un potenziale costante di 0,6V. La procedura che si intende seguire è "dead end", ovvero bloccando lo scarico dell'idrogeno e facendo in modo che il MEA della cella possa lavorare al giusto coefficiente stechiometrico di H_2. In figura 42 è riportata la fase di scarica la cui durata totale è di circa 9 min. Nella fase iniziale, circa 150 s, il sistema è poco stabile e tende a salire in corrente. Da 150 a 500 s la scarica diventa visivamente più stabile raggiungendo un valore medio di 17,6 A, ovvero una potenza totale di 10,5 W. Se si fa riferimento alla tabella 4, in cui la durata calcolata in queste condizioni doveva essere di 20 min, esiste una evidente perdita di H_2 che ne abbatte la durata.
Il secondo test viene effettuato dopo aver caricato la bombola a 60 bar/110°C per 17h. Tale misura, eseguita sempre a 80°C di cella/1,5bar, ha fornito da un lato un miglioramento nella fase iniziale ma dall'altro una diminuzione in prestazioni e durata (figura 43).

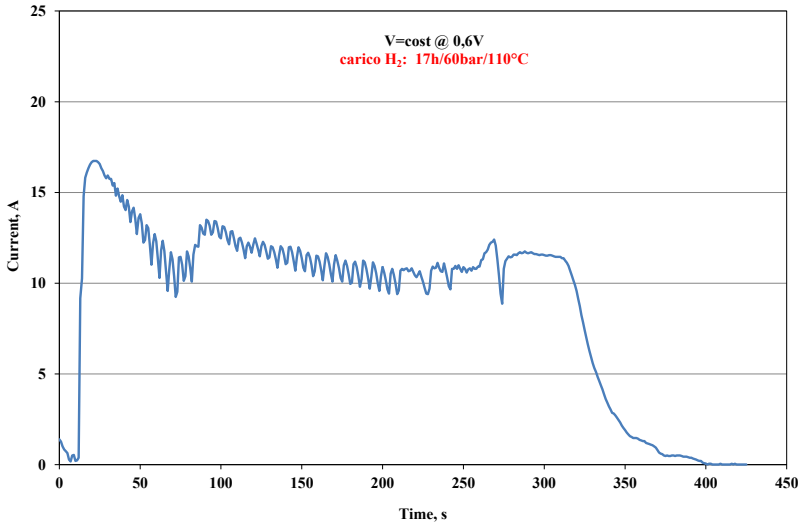


Figura 43 – 2° test elettrochimico a V=0,6V

Anche questa misura è sicuramente stata inficiata da una evidente perdita di H_2 segnalata dal sensore posto in prossimità della bombola. La durata totale della prova è stata di 400 s con una potenza media di 7 W. Il terzo test viene effettuato impostando la corrente costante di 10 A. In questo caso la fase di carica è durata 5 min sempre a 60 bar/110°C.

Dalla figura 44 si nota come l'andamento della scarica sia molto più stabile e la durata è più o meno la stessa della prima prova.

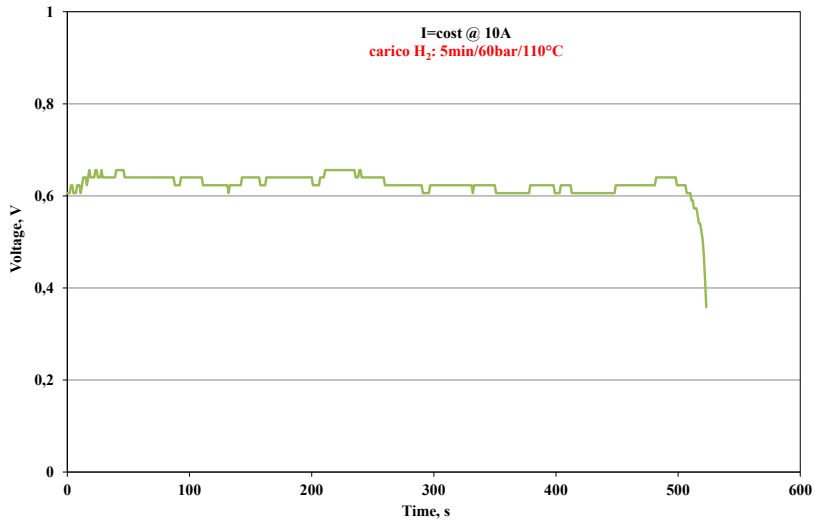


Figura 44 – 3° test elettrochimico a I=10A

La potenza totale raggiunta è la più stabile delle tre prove ma anche la più bassa, 6 W. Anche in questo caso, durante la fase di scarica, si è notata una perdita di H_2 nella valvola della bombola.

b) Test di durata monitorando portata e pressione H_2

Considerando che nell'intero sistema ci sono volumi in cui l'idrogeno potrebbe accumularsi (tubi) si calcola il tempo di scarica a vuoto per determinare un bianco di riferimento e sottrarre questo ad ogni misura. La prova si considera terminata quando contemporaneamente pressione e portata arrivano a zero. La portata di gas utilizzata è stata di 200ml/min. Il tempo di scarica del bianco è di 2 min. Sono stati eseguiti 6 test e i loro risultati sono riassunti in tabella

Tabella 7 – Riepilogo tempi di carica/scarica

Test	Carica (min)	Scarica (min)	Flusso (ml/min)	Tempo di scarica netto (min)
1	30	13	100	11
2	120	23	100	21
3	420	25	100	23
4	60	11	200	9
5	120	15	200	13
6	220	12	200	10

I risultati dei test mostrano andamenti piuttosto costanti in termini di gas in uscita. La durata di scarica media, considerando un flusso gas di 200ml/min è stata circa di 15 min (figura 45) mentre aumenta a 23 min se si abbassa il flusso a 100ml/min (figura 46). La non proporzionalità nel tempo di scarica a 100 e 200ml/min è dovuto alle perdite di gas, che ovviamente risultano più evidenti a più alte pressioni e bassi flussi mentre è meno evidente a più basse pressioni e alti flussi.

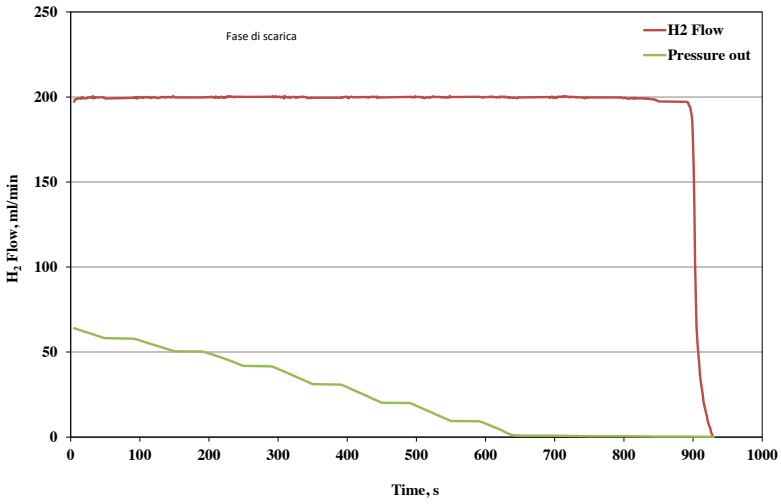


Figura 45 – 4° test con flusso H_2 a 200ml/min

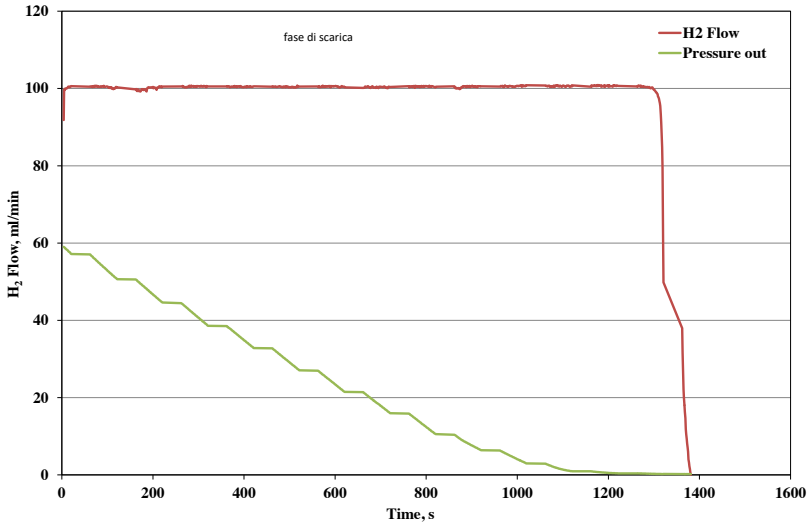


Figura 46 – 5° test con flusso H_2 a 100ml/min

Dalla figura 47 si nota come i punti ottenuti, considerando la portata gas di 100ml/min, hanno un andamento più regolare ed esiste evidente correlazione tra tempi di carica e durata della scarica della bombola. Raddoppiando la portata l'andamento è più irregolare e, nell'ultimo

caso, l'incremento nel tempo di carica corrisponde ad una diminuzione nella scarica.

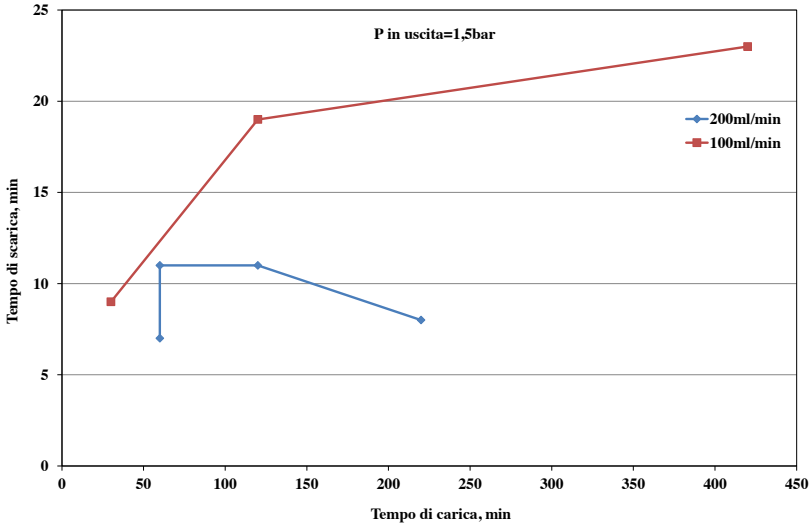


Figura 47 - Variazione tempi carica/scarica

Capitolo 8

Conclusioni

La scarsa considerazione che i materiali polimerici hanno rispetto agli idruri metallici nello storage di idrogeno ha indirizzato la nostra ricerca verso sintesi chimiche la cui matrice di base è il PEEK, un polimero aromatico, termoresistente del quale si conoscono molte proprietà. Il PEEK tal quale è un materiale che non mostra caratteristiche chimico-fisiche tali da poter essere utilizzato per legare e rilasciare molecole di H_2, inoltre, non essendo un materiale poroso non si può pensare neanche ad un legame di natura fisica. Per poterlo attivare si è resa necessaria una reazione di funzionalizzazione in cui si è introdotta una certa percentuale di gruppi clorosolfonici sull'anello aromatico del polimero. Tale reazione ha determinato sia un aumento dell'area superficiale (da 9 a 19 m^2/g) sia una variazione morfologica del materiale. Per dare la possibilità all'idrogeno di legarsi, presumibilmente in modo chimico al polimero, si è scambiato il cloruro con lo ione permanganato, proveniente da una soluzione di $KMnO_4$, che in ambiente acido si riduce a MnO_2. È stata verificata l'importanza del tempo e della temperatura di sintesi e della concentrazione del precursore. Dallo studio di tali parametri si sono sintetizzati differenti materiali aventi carico di ossido metallico variabile dal 7 al 80%wt. Dallo studio ai raggi X si è verificato come l'ossido di Mn formatosi durante la sintesi è di tipo Birnessite, la cui caratteristica è di possedere struttura lamellare, aghiforme ed i cui picchi caratteristici (2θ=12°, 37° e

66°) sono più evidenti quando la percentuale di parte polimerica è bassa e la zona amorfa risulta essere quasi irrilevante. L'aumento della percentuale di ossido nel materiale composito è quasi direttamente proporzionale alla capacità di assorbimento, infatti, da caratterizzazioni di assorbimento con metodo Sievert a 110°C/60bar, si sono ottenuti dei risultati particolarmente interessanti raggiungendo 1%wt di assorbimento con materiali aventi carico dell'80%wt di ossido di Mn. Si è voluto valutare l'influenza che l'aumento di T possa avere sulla percentuale finale di ossido. Nonostante si siano sintetizzati materiali operando a 80°C e 95°C, nessuna differenza è stata riscontrata nelle varie caratterizzazioni chimico-fisiche eseguite: percentuale di carico di ossido (80-85%wt), patterns cristallografici XRD sovrapposti e capacità di storage non oltre 1%wt. Le differenze si sono riscontrate analizzando i campioni dopo analisi volumetrica, infatti MnO_2 (IV) iniziale si era ridotto in Mn_2O_3 (III). Alla luce del risultato ottenuto si è riportata la T di sintesi a 50°C, riducendo la T di analisi da 110°C a 50°C operando a 40bar, in queste condizioni si è ottenuto oltre il 3%wt di assorbimento H_2 reversibile dopo tre cicli di ass/des. Questi risultati sembrano suggerire una interazione chimica tra l'idrogeno e il materiale, possibilmente estesa al bulk, piuttosto che interazioni fisiche regolate da deboli forze di legame (van der Waals).

Questa tipologia di materiale è stata quindi selezionata quale materiale assorbente da introdurre in un prototipo di bombola (dal volume di 20L) da laboratorio di piccole dimensioni che alimentava una cella a combustibile da 10W. Dopo aver scalato la sintesi del materiale da 2 a 10g, lasciando inalterate tutte le proprietà chimico-fisiche e di assorbimento H_2, si è progettata la bombola considerando alcune delle caratteristiche di base del composito quale valore di assorbimento e densità apparente. Per caratterizzare il serbatoio sono stati progettati due test: uno elettrochimico in cui si collegava direttamente il prototipo al serbatoio e si seguiva in tempo reale la potenza della cella e la durata. Attraverso questa prova il sistema ha raggiunto una potenza di circa 10W per un tempo medio di circa 6 min, inferiore al tempo previsto di 20min, a causa delle perdite H_2 nel sistema bombola/cella. Tale inconveniente è stato registrato anche utilizzando l'altro metodo di

misura utilizzando dei mass flow e sensori di P all'ingresso e all'uscita del serbatoio.
Considerando che il sistema è un piccolo dimostrativo sviluppato su scala di laboratorio e i componenti utilizzati erano probabilmente poco adatti per questo scopo, apportando le dovute modifiche e accorgimenti le perdite di H2 per migliorare potranno essere annullate e, conseguentemente, la durata della bombola potrà raggiungere il valore ideale calcolato.
Infine, questi test hanno dimostrato che le prestazioni della cella a combustibile erano paragonabili a quelli del test standard, utilizzando l'idrogeno di linea, dimostrando quindi che il materiale innovativo utilizzato per lo stoccaggio dell'idrogeno può essere utilizzato per applicazioni pratiche, in particolare sistemi portatili e automotive.

Ringraziamenti

Ovviamente i miei ringraziamenti vanno al professor Raffaele Giuseppe Agostino per i confronti costruttivi, gli approfondimenti, gli stimoli, gli spunti forniti alla mia tesi, oltre che per la sua disponibilità mai venuta meno per l'intero periodo di questa tesi, e senza la quale la stessa avrebbe avuto certo esiti inferiori.
Un ringraziamento a mia moglie Paola che mi ha sempre supportato e sopportato con immenso amore. Ovviamente grazie ai miei due splendidi figli Umberto e Giada per la loro presenza e la forza che mi hanno dato con i loro abbracci.
Un grazie a mio Padre, eroe, che mi segue da lassù con forza e amore, a mia Madre che sa sempre farmi sentire il suo enorme affetto.

Bibliografia

[1] S.R. Bull, Renewable energy today and tomorrow, Proceedings of the IEEE, Vol. 89, 8, 2001.
[2] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications, WILEY – VCH Editor, 2001.
[3] P. Jena, Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future, J. Phys. Chem. Lett. 23, 206-211, 2011.
[4] L. Schlapbach, A. Zu ̈ttel, Nature, 414, 353-358, 2001.
[5] L. Schlapbach, Hydrogen as a Fuel and Its Storage for Mobility and Transport, MRS Bulletin, 27, 9, 675-676, 2002.
[6] I.P. Jain, Hydrogen the fuel for 21st century, Int J Hydrogen Energy, 34, 7368, 2009.
[7] J. Andersson, S. Grönkvist, Large-scale storage of hydrogen, Int J Hydrogen Energy, 44, 11901-11919, 2019.
[8] J. Wang, H. Wang, Y. Fan, Techno-Economic Challenges of Fuel Cell Commercialization. Engineering, 4, 352, 2018.
[9] A.A. Ibrahim, Advances in Hydrogen Generation Technologies, Chapter: Hydrogen Production from Light Hydrocarbons, IntechOpen Editor, 2018.
[10] R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass, Chem. Rev, 107, 10, 3952-3991, 2007
[11] S.S. Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, 2, 442-454, 2019.
[12] http://newenergy.is/?lang=en
[13] A. Züttel, Material for Hydrogen Storage; Mater Today, 24-33, 2003.
[14] G. Valenti, Hydrogen Storage, Transportation and Infrastructure, Chapter: Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage, Compendium of Hydrogen Energy, 2, 27-51, 2016.
[15] S. Iijima, Nature 354, 56, 1991.
[16] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, Nature 386, 377–379, 1997.

[17] H. Wang, Q. Gao, J. Hu, High hydrogen storage capacity of porous carbons prepared by using activated carbon, J. Am. Chem. Soc. 131, 7016–7022, 2009.

[18] H. Jung, K.T. Park, M.N. Gueye, S.H. So, C.R. Park, Bio-inspired graphene foam decorated with Pt nanoparticles for hydrogen storage at room temperature, Int. J. Hydrogen Energy 41, 5019–5027, 2016.

[19] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks, Science 300, 1127–1129, 2003.

[20] N.M. Musyoka, J. Ren, P. Annamalai, H.W. Langmi, B.C. North, M. Mathe, D. Bessarabov, Synthesis of a hybrid MIL-101(Cr)/ZTC composite for hydrogen storage applications. Res. Chem. Intermed. 42, 5299–5307, 2016.

[21] P.L. Bramwell, S. Lentink, P. Ngene, P.E. De Jongh, Effect of pore confinement of LiNH2 on ammonia decomposition catalysis and the storage of hydrogen and ammonia, J. Phys. Chem. C 120(48), 27212–27220, 2016.

[22] Y.Z. Ge, W.Y. Ye, Z.H. Shah, X.J. Lin, R.W. Lu, S.F. Zhang, PtNi/NiO clusters coated by hollow silica: novel design for highly efficient hydrogen production from ammonia-borane, ACS Appl. Mater. Interfaces 9(4), 3749–3756, 2017.

[23] X. Zhang, R.Y. Wu, Z.Y. Wang, M.X. Gao, H.G. Pan, Y.F. Liu, Preparation and catalytic activity of a novel nanocrystalline ZrO2@C composite for hydrogen storage in NaAlH4, Chem-Asian J 11(24), 3541–3549, 2016.

[24] Y.F. Ma, Y. Li, T. Liu, X. Zhao, L. Zhang, S.M. Han, Y.J. Wang, Enhanced hydrogen storage properties of LiBH4 generated using a porous Li3BO3 catalyst, J. Alloys Compd. 689, 187–191, 2016.

[25] D. Lu, G.F. Yu, Y. Li, M.H. Chen, Y.X. Pan, L.Q. Zhou, K.Z. Yang, X. Xiong, P. Wu, Q.H. Xia, RuCo NPs supported on MIL-96(Al) as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane, J. Alloys Compd. 694, 662–671, 2017.

[26] L.M. Zhou, J. Meng, P. Li, Z.L. Tao, L.Q. Mai, J. Chen, Ultrasmall cobalt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanowires for hydrogen evolution from ammonia borane. Mater. Horiz. 4(2), 268–273, 2017.

[27] P. Chen, E. Akiba, S. Orimo, A. Zuettel, L. Schlapbach, Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology, Chapter 31: Hydrogen storage by reversible metal hydride formation, Wiley-VCH Editor, 2016.

[28] G. Friedlmeier, M. Groll, Experimental analysis and modeling of the hydriding kinetics of Ni-doped and pure Mg, J. Alloy Compd, Elsevier-Amsterdam, 253–254, 550–555, 1997.

[29] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D.J. Siegel, High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, Chem. Soc. Rev. 39, 656–675, 2010.

[30] S. Kumar, H. Miyaoka, T. Ichikawa, G.K. Dey, Y. Kojima, Micro-alloyed Mg2Ni for better performance as negative electrode of Ni-MH battery and hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy 42, 5220–5226, 2017.

[31] W.R. Schmidt, Activity report of the United Technologies Research Center for the Polymer Dispersed Metal Hydride program, DOE contract DEFC36-00G010535.

[32] Z. Liu, Z. Lei, Cyclic hydrogen storage properties of Mg milled with nickel nano-powders and MnO2, J. Alloys Compd. 443, 121–124, 2007.

[33] Y. Suttisawat, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja, Effect of co-dopants on hydrogen desorption/absorption of HfCl4- and TiO2- doped NaAlH4, Int. J. Hydrog. Energy 33, 6195–6200, 2008.

[34] B. Sellergren, A.J. Hall, Fundamental aspects on the synthesis and characterization of imprinted network polymers, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 23, 21-57, 2001.

[35] A.K. Singh, Engineered Nanoparticles – Structure, Properties and Mechanism of Toxicity, Chapter 4: Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles, Elsevier Editor, 125, 2016.

[36] C.Y. Tang, Z. Yang, Membrane Characterization, Chapter 8: Transmission Electron Microscopy (TEM), Elsevier Editor, 145, 2017.

[37] W. Clegg, Comprehensive Coordination Chemistry II, Chapter 2.4: X-ray Diffraction, Elsevier Editor, 57, 2003.

[38] M. Naderi, Progress in Filtration and Separation, Chapter 14: Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), Elsevier Editor, 585, 2015.

[39] R. Checchetto, G. Trettel and A. Miotello, Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids, Meas. Sci. Technol. 15, 127–130, 2004.

[40] Q. Su, B. Pan, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, L. Lv, X. Wang, J. Wu, Q. Zhang, Fabrication of polymer-supported nanosized hydrous manganese dioxide (HMO) for enhanced lead removal from waters. Sci Total Environ 407, 5471-5477, 2009.

[41] G. Zhu, H. Li, L. Deng, Z.H. Liu, Low-temperature synthesis of δ-MnO2 with large surface area and its capacitance, Mater Lett 64, 1763-1765, 2010.

[42] X. Wang, Y. Li, Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods, Chem Eur J 9, 300-306, 2003

[43] X. Yang, G. Wang, R. Wang, X. Li, A novel layered manganese oxide/poly(anilineco-o-anisidine) nanocomposite and its application for electrochemical supercapacitor, Electrochim Acta 55, 5414-5419, 2010

[44] M. Sugantha, P.A. Ramakrishnan, A.M. Hermann, C.P. Warmsingh, D.S. Ginley, Nanostructured MnO2 for Li batteries, Int J Hydrogen Energy 28, 597-600, 2003.

[45] M.A. Cheney, P.K. Bhowmik, S. Qian, S.W. Joo, W. Hou, J.M. Okoh, A new method of synthesizing black birnessite nanoparticles: from brown to black Birnessite with nanostructures, J Nanomater 1-8, 2008.

[46] M.A. Cheney, P.K. Bhowmik, S. Moriuchi, M. Villalobos, S. Qian, S.W. Joo, The Effect of Stirring on the Morphology of Birnessite Nanoparticles, J Nanomater 168716, 1-9, 2008.

[47] Y. Wang, X. Feng, M. Villalobos, W. Tan, F. Liu, Sorption behavior of heavy metals on birnessite: Relationship with its Mn average oxidation state and implications for types of sorption sites, Chem. Geol 292-293, 25-34, 2012.

[48] K.A.M. Ahmed, Exploitation of KMnO4 material as precursors for the fabrication of manganese oxide nanomaterials, J Taibah Univ Sci 10, 412-429, 2016.

[49] S.H. Kim, B.J. Choi, G.H. Lee, S.J. Oh, B. Kim, H.C. Choi, J. Park, Y. Chang, Ferrimagnetism in γ-Manganese Sesquioxide (γ-Mn2O3) Nanoparticles, J Korean Phys Soc 46, 941-944, 2005.