

Fig. 1 - Ducato Fiat (ENEA) alimentato con bombole di idrogeno (200 bar).



*Alfonso Pozio,
Massimo De Francesco,
Giulia Monteleone,
Rosanna Oronzio, Stefano Galli
ENEA CR Casaccia
Roma
alfonso.pozio@casaccia.enea.it*

L'ACCUMULO CHIMICO DELL'IDROGENO MEDIANTE $NABH_4$

PARTE 1

Il lavoro analizza i metodi di immagazzinamento dell'idrogeno con particolare riguardo al boroidruro di sodio. Rispetto ai metodi convenzionali l'immagazzinamento chimico dell'idrogeno attraverso questo composto appare di sicuro interesse per una serie di vantaggi. Le problematiche relative all'alto costo di produzione, alle possibilità di riciclo ed alle tecnologie di trasformazione boroidruro/idrogeno vengono affrontate evidenziando lo stato dell'arte ed i possibili margini di intervento.

I principali ostacoli all'utilizzo diffuso dell'idrogeno come vettore di energia sono relativi a problemi irrisolti nelle modalità di accumulo, nel trasporto, nella distribuzione e nella scelta del sistema ottimale di produzione di energia [1-3].

Uno dei sistemi più promettenti di impiego dell'idrogeno è rappresentato dalle celle a combustibile [4, 5] che, attraverso l'alimentazione con questo gas, sono in grado di produrre direttamente energia elettrica.

Una cella a combustibile è un sistema in grado di produrre in modo continuo energia elettrica ed è costituita essenzialmente da due elettrodi separati da un elettrolita. A differenza degli accumulatori e delle pile elettriche tradizionali, nella cella a combustibile i

reagenti H_2 e O_2 (quest'ultimo proveniente generalmente dall'aria) sono forniti continuamente dall'esterno alla cella e gli elettrodi non subiscono modifiche di struttura nel corso delle reazioni, ma svolgono unicamente una funzione di supporto e di catalisi delle reazioni stesse. L'interesse per le celle a combustibile come generatori di energia elettrica deriva dal loro rendimento elevato rispetto ai tradizionali cicli termici, dal bassissimo impatto ambientale e dalla modularità. Tutti questi vantaggi ne favorirebbero l'uso sia nel settore dei trasporti [6, 7] sia nella produzione per singole utenze domestiche o per la rete elettrica. Il condizionale è d'obbligo in quanto una serie di problemi di natura tecnica ancora irrisolti ne limitano lo sviluppo industriale [8].

Tab. 1 - Confronto tra idrogeno e combustibili convenzionali

Combustibile	Frazione ponderale rispetto all'H ₂	Stato in condizioni ambiente	Densità di energia (kWh/kg)	Densità di energia (kWh/l) (liquido)
Idrogeno	1	Gas	33,3	2,3÷2,9
Metano	0,25	Gas	13,9 (11,9) ²	5,8 (4,9) ²
Etano	0,20	Gas	13,2	6,6
Propano	0,18	Gas (liquido) ¹	12,9	6,3
Benzina	0,16	Liquido	12,3	8,6
Etanolo	0,13	Liquido	7,4	5,9
Metanolo	0,12	Liquido	5,5	4,4

¹ Gas a temperatura ambiente, ma normalmente liquido a bassa pressione

² Valori maggiori per metano puro. Tra parentesi sono i valori per il gas naturale tipico

Tuttavia, a parte questa applicazione specifica, l'idrogeno può essere direttamente utilizzato anche in motori a combustione convenzionali [9, 10] attraverso modifiche abbastanza semplici, dello stesso tipo di quelle operate sui veicoli alimentati direttamente a gas metano [11].

In entrambi i casi, l'utilizzo di idrogeno puro, rispetto ai combustibili convenzionali, ridurrebbe le emissioni di anidride carbonica [12] il cui effetto dannoso per l'ambiente (effetto serra) sembra rappresentare uno dei maggiori problemi ecologici del nostro secolo. Anche qui il condizionale è d'obbligo perché, se l'aumento della concentrazione di anidride carbonica nell'ultimo secolo sembra ormai un fatto abbastanza certo*, non lo è altrettanto la sua influenza sul modesto** incremento della temperatura globale del Pianeta [13]. Si sottolinea il fatto che il vantaggio dell'uso dell'idrogeno vale solo nel caso in cui nel suo ciclo di produzione non ci sia formazione di CO₂ come prodotto di scarto.

Tuttavia, a parte queste considerazioni di carattere socio-ecologico, è abbastanza evidente che il petrolio non è una risorsa illimitata [14, 15] e che il suo utilizzo prevalente come combustibile appare irrazionale. Del resto la possibilità di immagazzinare l'energia proveniente da fonti primarie quali l'eolico [16, 17], il fotovoltaico [18, 19], l'idroelettrico [20] e il solare termico [21], è intimamente connessa a due capacità tecniche fondamentali: la prima è quella legata all'efficienza del processo di elettrolisi dell'acqua come mezzo di trasformazione dell'energia elettrica prodotta in energia chimica ed il secondo è quello relativo all'accumulo dell'idrogeno prodotto. Parte da questo secondo punto la necessità di individuare un sistema di accumulo e trasporto dell'idrogeno che ne consenta una distribuzione semplice, economica, sicura ed altamente capillare.

* Secondo il United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) si è verificato un aumento della concentrazione di CO₂ nel periodo dal 1750 al 1999 da 280 a 367 ppm.

** 0,6 °C sopra il valore medio del secolo scorso (IPCC).

L'idrogeno come vettore energetico

L'idrogeno si può immagazzinare ed accumulare in diversi modi ognuno dei quali ha i suoi vantaggi e svantaggi [22-24]:

- 1) gas compresso (Compressed Gas Hydrogen - CGH2),
- 2) gas liquefatto (Liquified Hydrogen - LH2),
- 3) in idruri metallici,
- 4) in nanotubi di carbonio,
- 5) in composti chimici.

Idrogeno gassoso

Il primo metodo, gas idrogeno compresso in bombole (CGH2) (Fig. 1) a temperatura ambiente e pressione compresa tra 150 e 200 bar (tale pressione massima è definita dalla normativa ISO-9001), è il sistema più semplice ed utilizzato per l'immagazzinamento ma, rispetto ai combustibili tradizionali (GPL, benzina, metano ecc.), è caratterizzato da una bassa densità volumetrica. La Tab. 1 mostra che l'idrogeno, rispetto ad altri combustibili, è caratterizzato da



Fig. 2 - Serbatoi per idrogeno gassoso (438 bar) in materiale composito della Micro-Vett (Italia).

Tab. 2 - Principali categorie di composti intermetallici in grado di assorbire idrogeno¹

Composto intermetallico	Prototipo	Idruro	Struttura
AB ₅	LaNi ₅	LaNiH ₆	Fasi Haucke, esagonale
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5,5}	Fase Laves, esagonale o cubica
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄	Esagonale, tipo PuNi ₃
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃	Esagonale, tipo Ce ₂ Ni ₂
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂	Cubica, tipo Th ₆ Mn ₂₃
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH ₂	Cubica, tipo CsCl o CrB
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	Cubica, tipo MoSi ₂ o Ti ₂ Ni

¹ Viene evidenziata la forma originale (prototipo) e l'idruro corrispondente. "A" rappresenta un elemento con alta affinità per l'idrogeno mentre "B" un elemento con una bassa affinità per l'idrogeno [60]

un'elevata densità di energia in massa 33,3 kWh/kg (LHV) o 120 MJ/kg (LHV) (benzina 44,4 MJ/kg, metano 50 MJ/kg). Tuttavia, se confrontiamo i vari combustibili in fase liquida osserviamo che la sua densità di energia è inferiore a quella di tutti gli altri.

Va anche peggio se ci riferiamo all'idrogeno allo stato gassoso. A titolo di esempio si consideri che il serbatoio di un'automobile richiede di immagazzinare una quantità di combustibile pari a un'energia di circa 167 kWh (600 MJ) che sono equivalenti a 5 kg di H₂. In condizioni normali (25 °C, 1 bar) il contenuto di energia di un litro di H₂ gassoso è circa 0,0029 kWh (10,7 kJ), ovvero tre ordini di grandezza inferiore ai combustibili liquidi tradizionali e troppo basso per applicazioni pratiche. In altre parole, questo significa che, a parità di volume, l'idrogeno produce molta meno energia dei combustibili tradizionali. Sulla base dei serbatoi attualmente disponibili in commercio, la densità minima pari a 0,5 kWh/kg è raggiunta dai serbatoi in acciaio a 200 bar, mentre la massima, pari a 2,15 kWh/kg, è raggiunta dai serbatoi in composito a 250 bar. Si può incrementare la densità ener-

getica dell'idrogeno gassoso aumentandone la pressione ma, in questo caso, è necessario utilizzare serbatoi in materiali compositi [25] rinforzati con fibre di carbonio (Fig. 2). Gli sviluppi più recenti hanno permesso di raggiungere pressioni fino a 700 bar con una densità di energia di appena 1,3 kWh/l [26]. Inoltre

Idrogeno liquido

Nel secondo metodo, per incrementare la densità di energia, l'idrogeno si può liquefare e così immagazzinare ad una temperatura di -253 °C [27, 28]. Tuttavia, anche l'idrogeno liquido (LH2) ha una densità di energia tre volte inferiore a quella della benzina (Tab. 1). A questa limitazione si aggiunge quella relativa alla perdita dell'idrogeno liquido per evaporazione (circa 1-2% al giorno), ed al notevole dispendio energetico necessario all'intero processo. Si consideri infatti che per il processo di raffreddamento/liquefazione è necessario utilizzare una quantità di energia equivalente a circa il 30% dell'energia contenuta nell'idrogeno liquefatto. In aggiunta, servono particolari competenze ed attrezzature per la sua movimentazione in sicurezza (Fig. 3).

Idruri metallici

Gli idruri metallici, su cui è basato il terzo metodo, sono leghe di magnesio [29], alluminio, ferro o lantanio [30], che contengono all'interno della struttura cristallina (Fig. 4) composti di nichel, vanadio [31], titanio [32], cromo, terre rare [33], in grado di assorbire idrogeno nello spazio interatomico (Tab. 2).

Il processo di carica-rilascio è reversibile e si ottiene attraverso processi di assorbimento esotermico e riscaldamento endotermico (da temperatura ambiente a 300 °C). Inoltre, usando leghe con differenti composizioni, è possibile ottenere sistemi in grado di rilasciare l'idrogeno a differenti pressioni.

Gli idruri si dividono, a seconda della temperatura di assorbimento/desorbimento, in idruri ad alta o a bassa temperatura. In quelli ad alta temperatura, il desorbimento avviene tra i 150 e i 300 °C, mentre in quelli a bassa temperatura tra 20 e 90 °C. La capacità di accumulo è maggiore per gli idruri ad alta temperatura. Per questi ultimi l'intervallo in cui varia la pressione di assorbimento è 33÷55 bar, mentre quello della pressione di rilascio è 0,7÷10 bar.



Fig. 3 - Sistema Linde per lo stoccaggio dell'idrogeno liquido

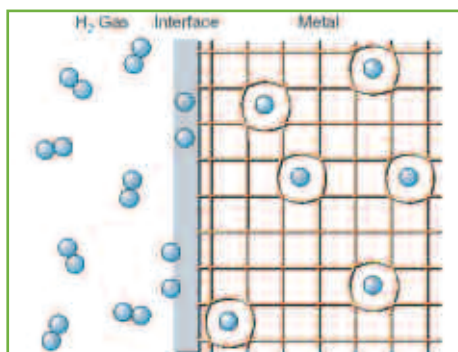


Fig. 4 - Schema dell'immagazzinamento dell'idrogeno nel reticolo di un idruro

Utilizzando queste proprietà è possibile, ponendo l'idruro metallico in polvere all'interno di contenitori, stoccare l'idrogeno allo stato "solido". La necessità di polverizzare l'idruro si impone per

massimizzare la superficie di assorbimento.

I vantaggi dello stoccaggio in idruri metallici sono costituiti dalla bassa pressione di caricamento, circa 2,5÷100 bar a seconda del materiale scelto, dall'elevata densità di energia in volume raggiungibile (2,7÷3,4 kWh/l). La possibilità che si verifichino perdite di idrogeno non riveste particolare importanza ed è questo il motivo per cui tale tecnologia è considerata sicura. La densità volumetrica dell'idrogeno accumulato è interessante rispetto ai due precedenti sistemi di accumulo (Fig. 5) soprattutto per gli idruri del tipo Mg_2FeH_6 [34]; tuttavia bisogna tenere presente: 1) i costi di gestione di tali sistemi che sono generalmente elevati e che non consentono ancora la realizzazione di sistemi di immagazzinamento commerciali; 2) il peso elevato che il dispositivo di accumulo presenta che, a parità di energia, è superiore a quello di un sistema a CGH2; 3) la percentuale in peso di idrogeno immagazzinato che tende a diminuire in funzione del numero di cicli di adsorbimento/desorbimento (Fig. 5).

Nanotubi di carbonio

Il quarto metodo basato sui nanotubi di carbonio [35-38] sembra consentire, a parità di peso, un maggior volume di idrogeno accumulato rispetto agli idruri metallici ed anche costi relativi inferiori.

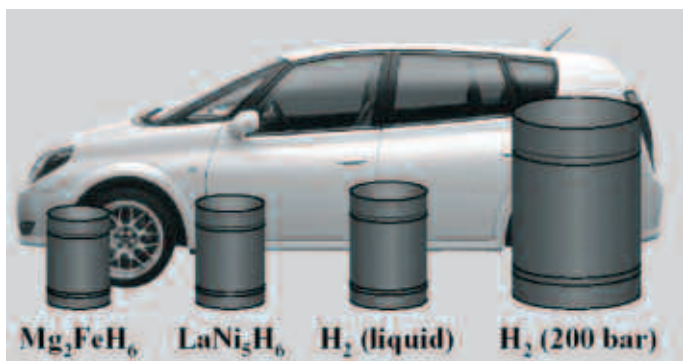


Fig. 5 - Confronto volumetrico per l'immagazzinamento di idrogeno a bordo di un'automobile tra idruri di ferro/magnesio, lantanio/nichel, idrogeno liquido ed idrogeno gassoso

Nei micropori di queste strutture (Fig. 6) (diametro inferiore a 2 nm) l' H_2 può essere assorbito a densità più elevate che in fase liquida. I risultati ottenuti in termini di densità di energia volumetrica, non sono del tutto concordi e sono compresi nell'intervallo 4,2÷6,0 kWh/l. Questo dato però non comprende il serbatoio di immagazzinamento. Ad esempio, alcuni studi dimostrerebbero una incredibile capacità di accumulo di H_2 , fino al 70% in peso con nanofibre di C a 45 bar [39]. Altri studi otterrebbero solo il 14% in peso di H_2 a temperatura e pressione ambiente con *Multi Wall Nanotubes-MWNT* (14-20 g di H_2/l) [40]. La tecnologia appare promettente per le applicazioni mobili, anche se il meccanismo non è chiaro ed è difficile riprodurre le prestazioni [41]. Tuttavia, in questo settore la ricerca è ancora ai primi passi e non è possibile effettuare analisi precise. Attualmente, infatti, non esistono sistemi che possano essere sfruttati commercialmente.

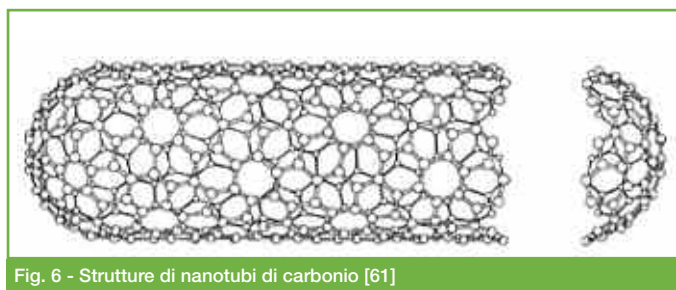


Fig. 6 - Strutture di nanotubi di carbonio [61]

Composti chimici

Le prime quattro modalità di trasporto dell'idrogeno, riassunte nella Tab. 3, si basano tutte sulla filosofia dello stoccaggio di idrogeno precedentemente prodotto per altra via. In alternativa, si può pensare di immagazzinare chimicamente l'idrogeno, ovvero di trasportare un composto chimico che possa agevolmente essere trasformato in idrogeno a richiesta. Ovviamente qualsiasi combustibile convenzionale (metano, benzina, metanolo) è suscettibile di tale trasformazione con processi chimici più o meno complessi (*steam reforming* od ossidazione parziale degli idrocarburi) ma non consideriamo questa ipotesi per due ragioni: la prima risiede nella difficoltà tecnica di realizzare impianti di dimensioni adatte al trasporto ad alta efficienza ed a costi ragionevoli e la seconda nel fatto che questi processi producono tutti come scarto CO_2 .

Nell'ambito di questa analisi ci indirizziamo dunque solo a composti chimici privi di ossigeno quali idruri, idrazina, ammoniaca, ammonio-borano (NH_3-BH_3), ecc.

L'ammoniaca rappresenta il secondo composto chimico più comunemente prodotto nel mondo. Per produrre idrogeno da ammoniaca [42] è necessario esporre i vapori di tale liquido alla presenza di un catalizzatore ad ossido di ferro a temperature superiori ai 700

Tab. 3 - Quadro riassuntivo delle caratteristiche dei sistemi di accumulo [62]

	Densità di energia		Temperatura [°C]	Note
	[kWh/kg]	[kWh/l]		
Benzina	10	8,5	20	
<i>Idrogeno gassoso compresso</i>				
Stazionario (50 bar)	0,24÷0,31	0,135	20	
Mobile (200 bar)	0,50÷0,75		20	
Mobile (250 bar)	1,75÷2,15		20	
<i>Idrogeno liquido</i>				
Stazionario 3.800 m ³	-	1,70÷2,00	-253	-0,03%/g
Mobile 190 L	4,5	2,13	-253	-1,00%/g
<i>Idruri metallici</i>				
A bassa temperatura	0,60÷1,80	2,96÷3,20	50÷80	TiFe
Ad alta temperatura	1,20÷2,50	2,70÷3,37	250÷300	Mg
<i>Carbonio attivato a 55 bar</i>				
Nanotubi di carbonio	3,34÷4,34	1,17	-196	
Nanofibre di carbonio (113 bar)	4,67÷6,68	4,20÷6,00		
	14,0÷22,7	15		

°C. Esistono infrastrutture per la produzione il trasporto e la distribuzione. In forma liquida a media pressione e bassa temperatura NH₃ possiede un'elevata densità di idrogeno. In alternativa l'ammoniaca liquida, miscelata con acqua, permetterebbe lo stoccaggio anche a temperatura e pressione ambiente. Il rilascio dell'idrogeno immagazzinato chimicamente può avvenire attraverso un sistema di *reforming* catalitico senza produzione di scarti tossici e pericoli di infiammabilità. Per contro, il suo processo di produzione è molto costoso ed inoltre, il *reforming* necessita di temperature operative elevate. Infine l'ammoniaca stessa è, a temperatura e pressione ambiente, un gas tossico con un forte odore sgradevole. In alternativa esiste l'idrazina NH₂-NH₂, già sperimentata come combustibile per *fuel cell* [43], che tuttavia presenta, oltre i problemi già evidenziati per l'ammoniaca, anche problemi di tossicità.

L'ammonio borano è uno dei candidati più interessanti per l'immagazzinamento chimico dell'idrogeno [44]. Si tratta di un solido cristallino, stabile a temperatura ambiente, che inizia a rilasciare idrogeno se scaldato a 120-130 °C. La sua percentuale in peso di idrogeno, superiore al 19%, lo rende uno dei materiali con la più alta capacità teorica di immagazzinamento. Purtroppo, oltre il rilascio di idrogeno, il composto può subire altre reazioni di decomposizione dando origine ad ammoniaca, borani e borazine volatili. In aggiunta, si possono formare prodotti ceramici refrattari difficili e costosi da rigenerare e ritrattare. Sono in corso studi per cercare di sviluppare catalizzatori e condizioni di reazione che facilitino il rilascio controllato di idrogeno dal composto prevenendo la formazione di composti volatili e ceramici.

Restano da considerare gli idruri che sono sostanzialmente di tre tipi: idruri alcalini (NaH, LiH, MgH₂, CaH₂) [45], boroidruri alcalini

(LiBH₄ e NaBH₄) e alanati (AlH₃, LiAlH₄, NaAlH₄) [46, 47]. Alcuni idruri possono dare reazioni di combustione violenta se esposti all'aria in presenza di umidità e spesso sono abbastanza tossici a contatto con la pelle e gli occhi e quindi difficili da maneggiare (ad esempio LiAlH₄).

Il confronto tra diversi tipi di idruri in relazione alla percentuale in peso di idrogeno immagazzinato dal composto o da miscele acqua/composto e al calore sviluppato durante l'idrolisi mostra che il boroidru-

ro di sodio sviluppa meno calore rispetto a tutti gli altri (possiede cioè la termodinamica più favorevole) e con una percentuale in peso di idrogeno di tutto rispetto e inferiore solo a LiH e LiBH₄ (Fig. 7). Tuttavia questi due composti sono meno stabili e di conseguenza più difficili da manipolare. L'idruro di sodio (NaH) per quanto evidentemente inferiore ad altri composti ha già un'applicazione commerciale. Si tratta delle *Powerballs* [52], sfere di idruro del diametro di 3 cm rivestite da uno strato di polietilene impermeabile all'acqua (Fig. 8). Un sistema meccanico provvede a sezionare le sfere prima di inserirle in un serbatoio pieno di acqua nel quale avviene la reazione:



Il sistema viene commercializzato dalla *Powerball International Inc.* (USA).

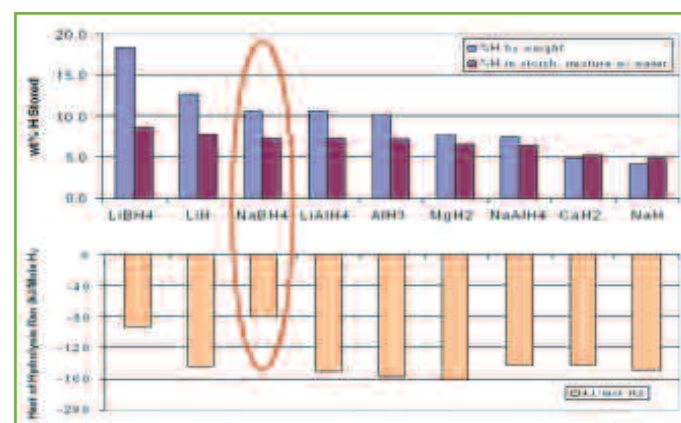


Fig. 7 - Confronto tra diversi tipi di idruri in relazione alla percentuale in peso di idrogeno immagazzinato e al calore sviluppato durante l'idrolisi [63]

Il vantaggio del NaH rispetto al boroidruro è rappresentato dal fatto che il costo del processo di preparazione è minore di quello del boroidruro di sodio.

Al boroidruro di sodio che costituisce l'argomento di questo lavoro dedicheremo il capitolo seguente.

Il boroidruro di sodio

Come abbiamo visto dalla Fig. 7, il boroidruro di sodio è rispetto agli altri idruri abbastanza interessante. L'utilizzo dei boroidruri alcalini non è recente: la NASA li aveva già adottati come additivi del combustibile per alimentare i razzi dello Shuttle [49] e all'epoca i tecnici sostenevano che il boroidruro di sodio avrebbe avuto possibilità di impiego come combustibile sia per usi militari che civili tra la fine del XX e l'inizio del XXI secolo.

Nel caso dei boroidruri alcalini l'idrogeno viene imprigionato nei legami chimici del boro e del metallo alcalino formando un sale. Una fuel cell con un rendimento energetico del 50% ed alimentata con una soluzione di boroidruro al 30%p sviluppa circa la stessa energia (1,1 kWh) di un motore termico (rendimento 20%) alimentato a benzina (1,78 kWh). Oltre l'idrogeno, l'altro prodotto della reazione suddetta è il borato di sodio, un composto chimico naturale utilizzato comunemente nei detersivi e nelle colle, che può essere ritrasformato nuovamente in boroidruro di sodio.

Considerando che già una soluzione di boroidruro di sodio al 30%p contiene circa il 7% in peso di idrogeno (63 g H₂/l), tale metodo di immagazzinamento è di sicuro interesse rispetto all'idrogeno compresso in bombole (23 g H₂/l a 330 bar) o liquido (71 g H₂/l) [50]. A quanto detto si aggiunga che tale soluzione è stabile in ambiente basico, non infiammabile, non esplosiva, non produce emissioni inquinanti o sottoprodotti in grado di contribuire all'effetto serra ed infine è l'unico sistema di stoccaggio dell'idrogeno in forma liquida (acquosa) a temperatura ambiente che potrebbe sfruttare facilmente l'attuale sistema di distribuzione alla pompa per l'auto-trazione.

Per contro i problemi da superare sono:

1) l'alto costo attuale dei boroidruri, incredibilmente superiore all'effettivo costo delle materie di base e dei processi chimici a causa di una situazione di duopolio che vede la finlandese *Finnish*

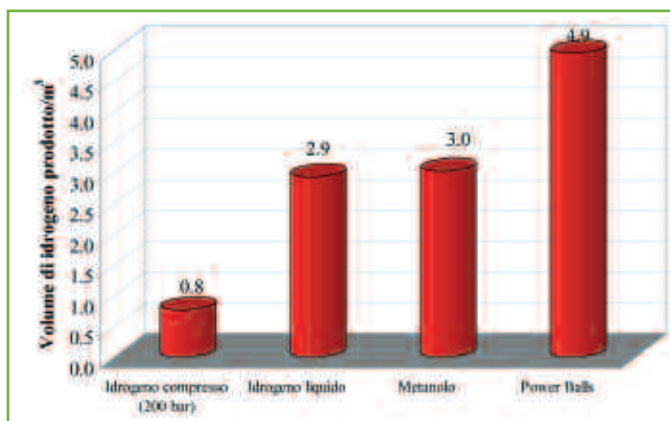


Fig. 8 - Confronto volumetrico per l'immagazzinamento di idrogeno mediante NaH (Powerballs), metanolo, idrogeno liquido e idrogeno compresso a 200 bar

Chemicals [51] e l'americana *Rohm and Haas* [52] uniche produttrici di tale materiale;

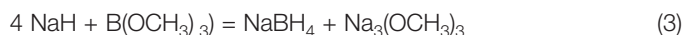
2) la messa a punto di un buon processo di riconversione boroidruro-borato-boroidruro. Questo punto si ricollega al primo: infatti il costo del boroidruro potrebbe sicuramente essere ridotto riciclando il borato prodotto;

3) l'ottimizzazione del processo e del catalizzatore per la conversione boroidruro/idrogeno sia nella cinetica di reazione che nella stabilità chimica.

In rapporto al costo del boroidruro e al riciclo del metaborato vanno precisati alcuni punti. La sintesi del boroidruro si ottiene partendo da sodio metallico (il più economico dei metalli esistenti, 3,5 \$/kg) e idrogeno che reagiscono insieme per formare NaH secondo l'eq. 2:



L'idruro di sodio reagisce a sua volta con il trimetilborato (B(OCH₃)₃) per formare boroidruro e metanoato di sodio. Sia il trimetilborato che il metanoato di sodio sono prodotti chimici a basso costo che possono tranquillamente essere riciclati nel corso del processo:



Hydrogen Chemical Storage by Means of NaBH₄. Part 1

Conventional hydrogen storage methods were evaluated focusing on the chemical sodium borohydride. The hydrogen storage by means of this chemical compound looks interesting for several advantages: its higher energy density, ease liquid storage at room temperature, safety and stability. For these characteristics sodium borohydride solution is competitive as energy carrier with conventional liquid fuel and superior to the conventional hydrogen storage methods. The main issues related to the high production cost, the reaction product recycling methods and the sodium borohydride/hydrogen conversion technology are evaluated with respect to the state of art.

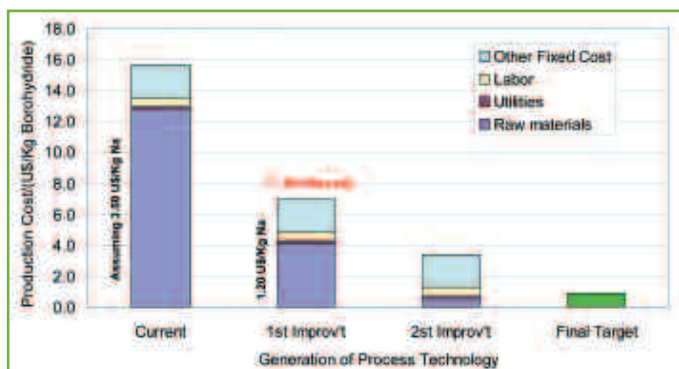


Fig. 9 - Stime di riduzione del costo del boroidruo di sodio (fonte Millennium Cell) attraverso la riduzione del costo del processo di produzione del sodio metallico

Dall'equazione (3) si ricava che per formare una mole di boroidruo di sodio sono necessarie 4 moli di NaH. Il costo commerciale attuale del boroidruo tuttavia non è pari a 4 volte quello dell'idruo di sodio ma da 7 a 11 volte maggiore, a secondo del quantitativo (25-40 \$/kg).

Del resto il costo del processo di produzione dell'NaH è sostanzialmente legato al costo dell'energia elettrica, poiché sia l'idrogeno che il sodio vengono prodotti per elettrolisi. L'accresciuto interesse nei confronti del boroidruo e dei processi di produzione [53] ha già portato a risultati molto interessanti in rapporto alla riduzione del costo del sodio metallico. Recentemente, *Icelandic New Energy Ltd.* [54], *Millennium Cell (USA)* [55] e *Technological Institute of Iceland* [56] hanno collaborato con l'obiettivo di verificare un nuovo metodo per la produzione del sodio metallico [57]. Il metodo è basato sull'elettrolisi dell'idrossido di sodio utilizzando membrane di sodio b-alumina inserite in celle di elettrolisi [58].

La Fig. 9 mostra il costo reale del boroidruo (16 \$/kg), basato sull'effettivo consumo energetico, e la sua riduzione attraverso un processo di produzione del sodio a maggiore rendimento rispetto a quello attuale (*Processo Downs*) [59]. In particolare, l'obiettivo della riduzione del costo del sodio ad 1,2 \$/kg e del boroidruo a

7 \$/kg sarebbe già ottenibile utilizzando proprio l'elettrolisi di NaOH piuttosto che quella del NaCl correntemente impiegata. Le stime effettuate, considerando la possibilità di riciclare il borato e ulteriori progressi nella sintesi del sodio metallico, lasciano prevedere la possibilità di produrre boroidruo di sodio a 1 \$/kg. Infine, l'ottimizzazione del processo e del catalizzatore per la conversione da boroidruo ad idrogeno merita una trattazione specifica che sarà argomento di un articolo successivo.

Conclusioni

La possibilità che si realizzi un'economia basata sull'idrogeno è legata a questioni di carattere economico/politico/tecnico strettamente in relazione tra di loro e di non facile soluzione. Uno dei punti nodali da risolvere è certamente rappresentato dalla capacità di stoccare e trasportare l'idrogeno in modo perlomeno paragonabile a quello offerto dai combustibili tradizionali. L'immagazzinamento chimico dell'idrogeno per mezzo di composti privi di ossigeno offre prospettive molto interessanti. Tra i composti chimici analizzati, il boroidruo di sodio appare una delle opzioni più interessanti per la sua elevata densità di energia, per la possibilità di stoccaggio in fase liquida a pressione e temperatura ambiente e per la sicurezza intrinseca che lo rendono simile ai combustibili liquidi tradizionali. Sull'effettiva possibilità di usare questo tipo di tecnologia di immagazzinamento nel settore dei trasporti pesano fattori quali: l'elevato costo del boroidruo di sodio che, allo stato attuale, non può competere con i combustibili fossili e la necessità di una tecnologia di conversione boroidruo-idrogeno efficiente e competitiva. Un'analisi del processo di produzione del boroidruo evidenzia uno scostamento tra il costo effettivo del processo ed il costo del materiale, dovuto ad una realtà di monopolio produttivo che incide pesantemente sul prezzo finale. Tuttavia, esistono margini di riduzione del costo del processo di produzione legati allo sviluppo di nuovi metodi di sintesi e di riciclo che dovrebbero spingere e motivare la ricerca ad investire pesantemente in questo campo.

Bibliografia

- [1] D.K. Ross, *Vacuum*, 2006, **80**, 1084.
- [2] E. David, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, **162/163**, 169.
- [3] C.C. Elama et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**, 601.
- [4] I. Dincer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 265.
- [5] L. Giorgi, A. Pozio, Solid Polymeric Fuel Cells (SPFC): state of the art and R&D lines, ENEA Technical Report, 1995,
- [6] R. Shinnar, *Technology in Society*, 2003, **25**, 455.
- [7] J. Room, *Energy Policy*, 2006, **34**, 2609.
- [8] K. Sopian, W.R.W. Daud, *Renewable Energy*, 2006, **31**, 719.
- [9] J.W. Heffel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**, 901.
- [10] J.W. Heffel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**, 1285.
- [11] L.M. Das et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**, 783.

- [12] W.G. Colella *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2005, **150**, 150.
- [13] M.L. Khandekar *et al.*, *Pure and Applied Geophysics*, 2005, **162**, 1157.
- [14] R.V. Bentley, *Energy Police*, 2002, **30**, 189.
- [15] R.C. Duncan, W. Youngquist, *Natural Resources Reserve*, 1999, **8/3**, 219.
- [16] S.A. Sherif *et al.*, *Solar Energy*, 2005, **78**, 647.
- [17] M.A.K. Lodhia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**, 1099.
- [18] T. Tani *et al.*, *Solar Energy*, 2000, **68/2**, 143.
- [19] G.E. Ahmad, E.T. El Shenawy, *Renewable Energy*, 2006, **31**, 1043.
- [20] Z. Yumurtacia, E. Bilgenb, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**, 687.
- [21] S.Z. Baykara, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**, 1451.
- [22] A. Zuttel, *Materials Today*, 2003, **6/9**, 24.
- [23] L. Zhou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, **9**, 395.
- [24] M. Falchetta, S. Galli, *Energia, Ambiente e innovazione*, 2001, **1**, 45.
- [25] R. Janot *et al.*, *Materials Science and Engineering B*, 2005, **123**, 187.
- [26] Product Information, TUFFSHELL H2 Fuel Tanks, <http://www.lincolncomposites.com>.
- [27] A. Domashenko *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, **27**, 753.
- [28] M. Tummala *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, 1997, **22/5**, 525.
- [29] K.-F. Aguey-Zinsou *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**, 1118.
- [30] M. Latroche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, **65**, 517.
- [31] T. Czujko *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **414**, 240.
- [32] A. Sarkar, R. Banerjee, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 867.
- [33] V.A. Yartys *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **408-412**, 273.
- [34] A. Zuttel, *Naturwissenschaften*, 2004, **91**, 157.
- [35] D.W. Zhoua *et al.*, *Materials Science and Engineering A*, 2006, **427**, 306.
- [36] Hui-Ming Cheng *et al.*, *Carbon*, 2001, **39**, 1447.
- [37] A. Cao *et al.*, *Chemical Physics Letters*, 2001, **342**, 510.
- [38] P. Prosini *et al.*, *J. of Power Sources*, 2003, **118**(1-2), 265.
- [39] R. Strobel *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2006, **159**, 781.
- [40] A. Chambers *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4253.
- [41] P. Chen *et al.*, *Science*, 1999, **285**, 91.
- [42] G.Q. Ning *et al.*, *Appl. Phys. A*, 2004, **78**, 955.
- [43] M.S. Dresselhaus *et al.*, *Carbon*, 1995, **33**, 883.
- [44] A. Cavallini, D. Del Col, *Appunti del Corso di Energetica*, Università di Padova.
- [45] N. Sifer, K. Gardner, *Journal of Power Sources*, 2004, **132**, 135.
- [46] K. Yamada *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2003, **115**, 236.
- [47] M. Chandra, Q. Xu, *Journal of Power Sources*, 2006, **156**, 190.
- [48] V.C.Y. Kong *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, **28**, 205.
- [49] D.E. Dedrick *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **389**, 299.
- [50] A. Zaluska *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **298**, 125.
- [51] Y. Wu, GCEP - Stanford University, April 14-15, 2003.
- [52] E.G. Skolnik, Analysis of the Sodium Hydride-Based Hydrogen Storage System Being Developed by PowerBall Technologies LLC, Energetics, Incorporated, in Proceedings of the DOE 2000 Hydrogen Program Annual Review.
- [53] P.R. Choudhury, M. Gerstein, *Acta Astronautica*, 1995, **36**(7), 379.
- [54] S.C. Amendola *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**, 969.
- [55] <http://www.finnishchemicals.com>
- [56] <http://www.rohmhaas.com/index.html>
- [57] S. Suda *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **404/406**, 643.
- [58] <http://www.newenergy.is/newenergy/en/>
- [59] <http://www.millenniumcell.com>
- [60] <http://www.iti.is/english/>
- [61] *Fuel Cells Bulletin*, 2003, **9**, 7.
- [62] K.S. Mohandas *et al.*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, **32**, 1383.
- [63] A.T. Kuhn, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, Netherlands, 1971, 99.