

Accumulo di idrogeno in idruri metallici

L'inserimento dell'idrogeno negli spazi esistenti tra gli atomi dei metalli potrebbe consentire il suo sfruttamento come combustibile per veicoli a motore, una volta immagazzinato a temperatura ambiente

di J. J. Reilly e Gary D. Sandrock

Quale combustibile azionerà i veicoli a motore di tutto il mondo quando il petrolio non sarà più una fonte energetica economicamente accettabile? L'idrogeno è ai primi posti nella lista dei candidati, ma il problema d'immagazzinamento in maniera sicura e compatta pareva costituisse un grave ostacolo. Ora è a portata di mano una soluzione a questo problema ricorrendo agli idruri metallici, composti chimici dell'idrogeno con i metalli. L'idrogeno così immagazzinato è già stato utilizzato come carburante per autobus fatti funzionare sperimentalmente negli Stati Uniti e in Germania Occidentale nonché per un prototipo di autoveicolo. Gli idruri dei metalli sono stati utilizzati, sempre in via sperimentale, per l'accumulo d'energia per l'appiattimento del carico sulle reti elettriche. Hanno inoltre dimostrato d'essere molto promettenti per applicazioni nei campi della refrigerazione, delle pompe di calore, nonché dei motori termici.

L'idrogeno è l'elemento di gran lunga più abbondante nell'universo. È la materia prima da cui, all'interno delle stelle, si sono formati tutti gli altri elementi. Inoltre è chimicamente unico in quanto può comportarsi sia come un metallo alcalino sia come un alogeno; cioè nella formazione di un legame chimico può tanto donare un elettrone (come fanno i metalli alcalini), quanto accettarne uno (come gli alogeni). Questa proprietà è vantaggiosa in processi in cui si ottengono composti chimici combinando l'idrogeno con uno o più altri elementi.

Poiché sulla terra l'idrogeno è quasi sempre combinato con un altro, o con altri elementi, in composti quali per esempio l'acqua, per servire agli scopi dell'uomo è necessario che venga separato. La produzione mondiale annua d'idrogeno puro ammonta a circa 3 miliardi di metri cubi. L'industria chimica,

che utilizza l'idrogeno come materia prima per la fabbricazione di un gran numero di prodotti, che vanno dalle materie plastiche ai fertilizzanti, ne è la principale consumatrice.

L'attrattiva dell'idrogeno come combustibile è legata al fatto che, tra i carburanti chimici, ha la più alta densità d'energia per unità di peso; inoltre non dà praticamente origine a inquinamento (il principale sottoprodotto della combustione è l'acqua) e può essere adoperato in una grande varietà di dispositivi per la conversione d'energia, dai motori a combustione interna fino alle pile a combustibile. In un futuro prossimo sarà possibile estrarre idrogeno dal carbone a prezzi relativamente ridotti. Più in là nel tempo, quando i combustibili fossili non saranno più economici, si potrà ottenerlo separandolo dall'acqua per mezzo di un processo elettrolitico azionato da energia solare o nucleare o di altra origine.

Gli attuali metodi d'immagazzinamento dell'idrogeno sono adeguati e sufficientemente sicuri per gli attuali usi industriali, ma non andrebbero assolutamente bene per autoveicoli o per altre applicazioni particolari che richiedono compattezza. L'idrogeno sotto forma di gas compresso richiede, per esempio, contenitori pesanti e di grandi dimensioni. Infatti, alla pressione di 136 atmosfere l'idrogeno gassoso, in una bombola d'acciaio, pesa circa trenta volte di più dell'equivalente quantitativo di benzina, e il 99 per cento del peso è costituito dal contenitore. Quest'ultimo occupa uno spazio circa 24 volte maggiore di un contenitore capace di un equivalente quantitativo di benzina. In forma liquida, l'idrogeno è utile in alcune circostanze; tuttavia l'energia consumata nel processo di liquefazione è una frazione considerevole di quella che potrebbe essere generata dalla combustione dell'idrogeno. Inoltre, l'idrogeno liquido presenterebbe gravi e forse insolubili pro-

blemi di sicurezza se lo si volesse utilizzare comunemente come carburante per veicoli a motore. L'idrogeno liquido è estremamente freddo (bolle a 20 kelvin, cioè a -253 gradi centigradi), e, se rovesciato, è altamente volatile. Gli idruri metallici consentono invece d'immagazzinare idrogeno a temperatura ambiente, in sistemi che presentano ottime caratteristiche di sicurezza e compattezza.

La maggior parte dei metalli elementari dà luogo a idruri metallici. La reazione è in molti casi facile e diretta e consiste semplicemente nel portare idrogeno gassoso (H_2) a contatto con il metallo (M), reazione che viene indicata con l'equazione $M + H_2 = MH_2$. Le due frecce orientate in senso opposto significano che la reazione è reversibile. La direzione in cui procede è determinata dalla pressione dell'idrogeno gassoso. Se questa supera una certa soglia (detta pressione di equilibrio), la reazione procede verso destra e si ha formazione dell'idruro metallico; se si mantiene al di sotto di quel valore, l'idruro metallico si decompone a dare il metallo e idrogeno gassoso. Il metallo è finemente suddiviso in modo da poter disporre di una vasta area superficiale per la reazione con il gas.

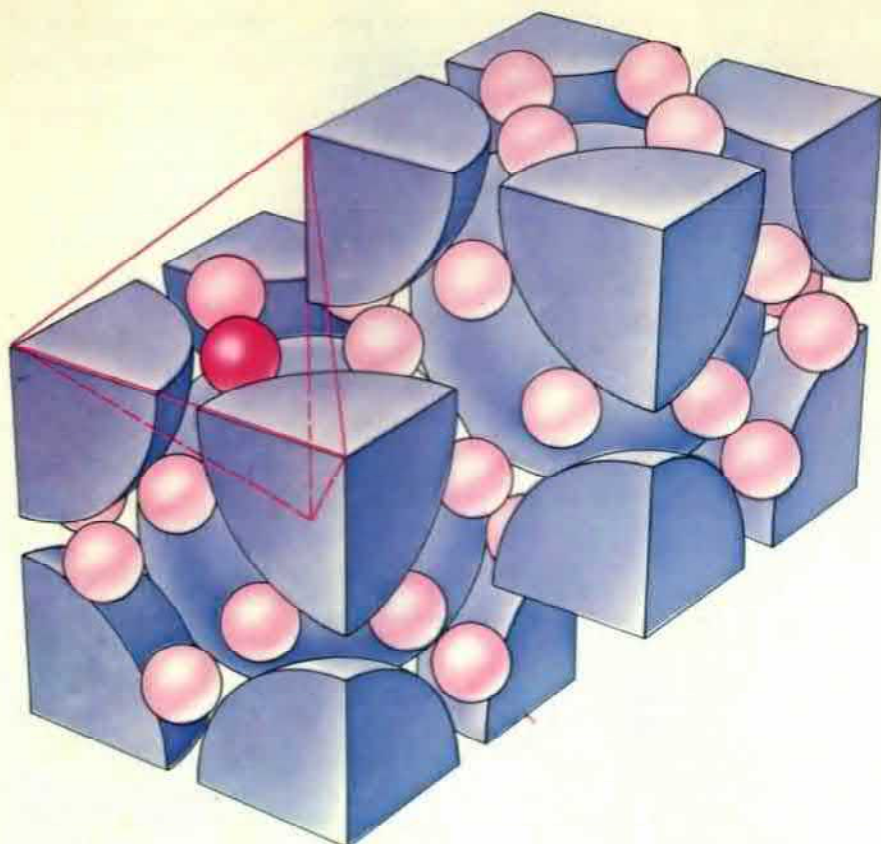
La ragione principale per cui gli idruri metallici sono stati proposti per l'accumulo di idrogeno, usato come vettore energetico, è che forniscono densità estremamente elevate di idrogeno. È infatti possibile inglobare più idrogeno in un idruro metallico, di quanto ne sia contenuto nel medesimo volume d'idrogeno liquido. Se consideriamo il meccanismo di formazione di un idruro metallico, si chiarisce perché sia possibile una così alta densità d'impaccamento.

Quando si porta idrogeno gassoso a contatto con un metallo capace di formare un idruro, le molecole d'idrogeno (H_2) vengono assorbite sulla superficie del



In questa sezione metallografica preparata da uno degli autori (Sandrock) presso l'Inco Research and Development Center sono visibili frammenti parzialmente idrurati di una lega di ferro-titanio a un ingrandimento di circa 400 diametri. Le aree molto ricche di fenditure nei pressi della superficie delle particelle sono già in larga misura idrurate. Poiché la densità dell'idruro è minore di quella della lega metallica, le

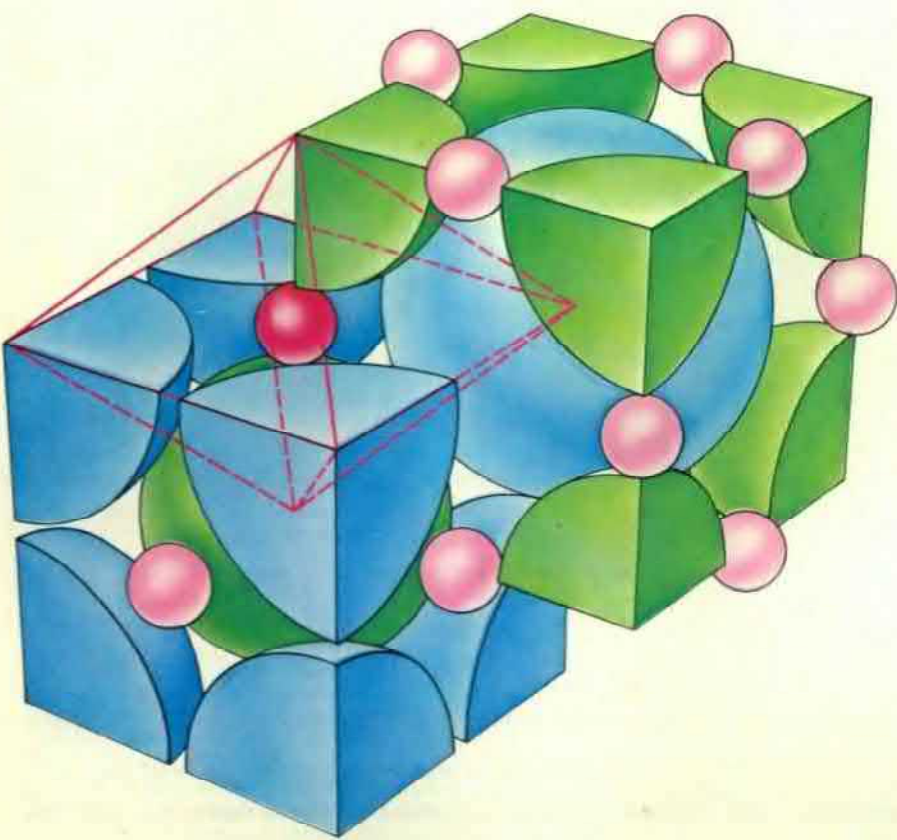
tensioni indotte nella struttura cristallina del metallo dall'aumento di volume, al procedere della reazione, determinano la rottura delle particelle e l'esposizione di sempre nuove superfici. Non appena l'idrurazione ha avuto inizio, le particelle acquisiscono un rapporto tra superficie e volume molto più elevato di quello iniziale e di conseguenza possono reagire più velocemente con una carica d'idrogeno.



metallo. Alcune molecole si dissociano a dare idrogeno atomico (H), che penetra quindi all'interno del reticolo cristallino del metallo e va a occupare siti specifici tra gli atomi del metallo. Queste posizioni sono dette siti interstiziali. Per poter accogliere con facilità un atomo d'idrogeno questi siti interstiziali devono avere un certo volume minimo.

Se si aumenta la pressione del gas, un numero limitato di atomi d'idrogeno viene forzato all'interno del cristallo. Solitamente a una certa concentrazione e a una certa pressione critiche il metallo si satura d'idrogeno e dà luogo a una nuova fase: la fase dell'idruro del metallo. Se la pressione dell'idrogeno viene aumentata ancora di un poco, vengono assorbiti quantitativi di idrogeno ancora molto più rilevanti. Alla fine l'intera fase di partenza costituita dal metallo saturo di idrogeno sarà convertita nella fase idruro metallico. Poiché nei cristalli dei metalli vi sono un gran numero di siti interstiziali, ne risulta che essi sono in grado di accogliere grandi quantitativi d'idrogeno in maniera altamente compatta. In molti idruri, il numero degli atomi di idrogeno nel cri-

I siti interstiziali dove gli atomi d'idrogeno possono inserirsi all'interno della struttura cristallina di un metallo o di una lega sono caratterizzati dalla forma tetraedrica (in alto) o da quella ottaedrica (in basso). In questi modelli atomici a riempimento spaziale i siti interstiziali potenzialmente occupabili sono identificati dalle piccole sfere rosa. In entrambi i casi sono riportate, per le strutture ospiti, due celle elementari compenetranti. Nel niobio, mostrato in alto, entrambe le celle del metallo presentano un atomo di niobio al centro (sfera viola). Nella lega ferro-titanio, riportata in basso, una cella elementare ha al suo centro un atomo di ferro (sfera verde), l'altra un atomo di titanio (sfera azzurra). In entrambi i disegni gli atomi di metallo circostanti sono stati troncati in corrispondenza delle facce laterali delle celle elementari. In teoria ogni metallo o lega di semplice struttura cubica a corpo centrato possiede 12 siti tetraedrici e sei siti ottaedrici per cella elementare. Nel caso del niobio, tuttavia, possono essere occupati solo i siti tetraedrici i quali sono formati da coppie tra loro perpendicolari di atomi di niobio l'uno opposto all'altro; una di queste posizioni è occupata in figura da un atomo d'idrogeno (sfera rossa nel disegno in alto). Recenti studi strutturali condotti al Brookhaven National Laboratory hanno dimostrato che nel composto intermetallico ferro-titanio possono essere inizialmente occupati solo quei siti ottaedrici circondati da due atomi di ferro e quattro di titanio; uno di questi siti è occupato da un atomo d'idrogeno (sfera rossa nel disegno in basso). Benché esistano corrispondenti siti ottaedrici circondati da due atomi di titanio e quattro di ferro, queste posizioni non sono però occupate nel composto in esame, poiché c'è a disposizione meno spazio per l'atomo d'idrogeno. Anche nella lega ferro-titanio esistono siti tetraedrici, che però non sono occupati, probabilmente per condizioni energeticamente sfavorevoli. Se la lega ferro-titanio è caricata completamente contiene quasi un atomo d'idrogeno per ogni atomo di metallo, provocando una distorsione del reticolo cristallino che dà luogo a una struttura espansa più complessa, in cui praticamente tutti i siti ottaedrici sono occupati da atomi di idrogeno.



stallo raggiunge due o tre volte quello degli atomi di metallo.

Benché in un idruro si abbia un'alta densità volumetrica di idrogeno, la densità per unità di peso (confrontata con quella dell'idrogeno puro) è molto meno soddisfacente, per il contributo del peso del metallo associato. È solamente grazie all'alta densità d'energia per unità di peso dell'idrogeno come combustibile (pari circa a tre volte quella della benzina), che gli idruri metallici risultano interessanti per l'immagazzinamento d'energia.

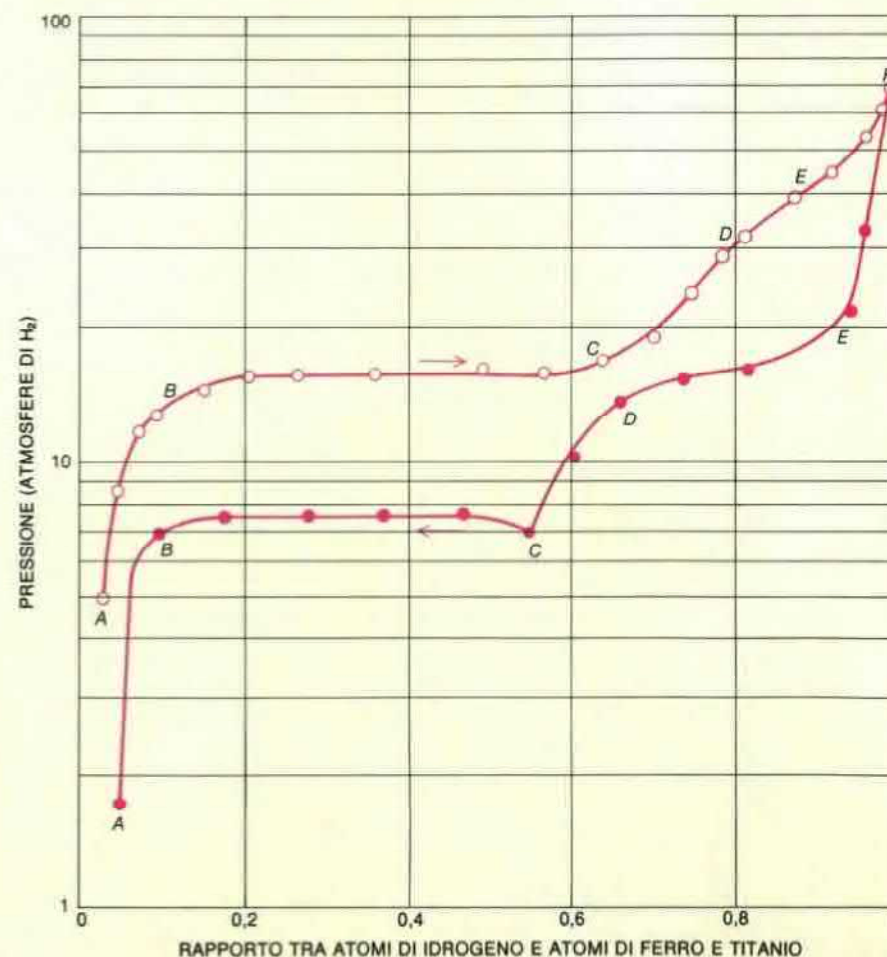
Un'altra proprietà fondamentale degli idruri metallici è il loro calore di formazione, cioè il calore che si svolge nella reazione dell'idrogeno con il metallo a dare l'idruro. Per decomporre l'idruro nei suoi costituenti originali, e cioè metallo e idrogeno gassoso, bisogna fornire al sistema la stessa quantità di calore, che viene detto calore di decomposizione. Questo effetto termico può essere rilevante; esso è approssimativamente proporzionale alla stabilità dell'idruro, cioè alla facilità o alla difficoltà di estrarre l'idrogeno dal sistema. La temperatura e il calore di decomposizione saranno tanto più alti quanto maggiore è la stabilità dell'idruro. Il fatto che si liberi calore, quando l'idrogeno viene immagazzinato in un idruro metallico e che si richieda calore per liberare l'idrogeno è di grande rilevanza pratica. È una delle considerazioni principali che ci guidano nella progettazione di sistemi per l'accumulo di idrogeno negli idruri metallici.

Affinché un materiale possa servire da supporto per fissare idrogeno come vettore energetico, il che al momento attuale costituisce la più importante applicazione potenziale degli idruri metallici, deve soddisfare un certo numero di requisiti. Il più rilevante è che si formi e si decomponga agevolmente. Di fatto il sistema metallo-idrogeno deve comportarsi come l'analogo chimico di una batteria, dove l'idrogeno prende il posto dell'elettricità. Possiamo quindi evitare di considerare quegli idruri che non si decompongono sviluppando idrogeno a temperature piuttosto basse (diciamo inferiori a 300 gradi centigradi). D'altra parte, è necessario che l'idruro in esame non sia troppo instabile, nel senso che per la sua formazione non sia necessaria una pressione difficilmente accessibile. Un altro criterio importante è che il metallo usato per formare l'idruro sia abbondante e poco costoso. Dovrebbe inoltre resistere a molti cicli di caricamento e di scaricamento. Infine il materiale, tanto allo stato d'idruro che in forma deidrata, dovrebbe garantire nelle condizioni normali d'esercizio una sicurezza pari almeno a quella che presentano i comuni carburanti, quali la benzina.

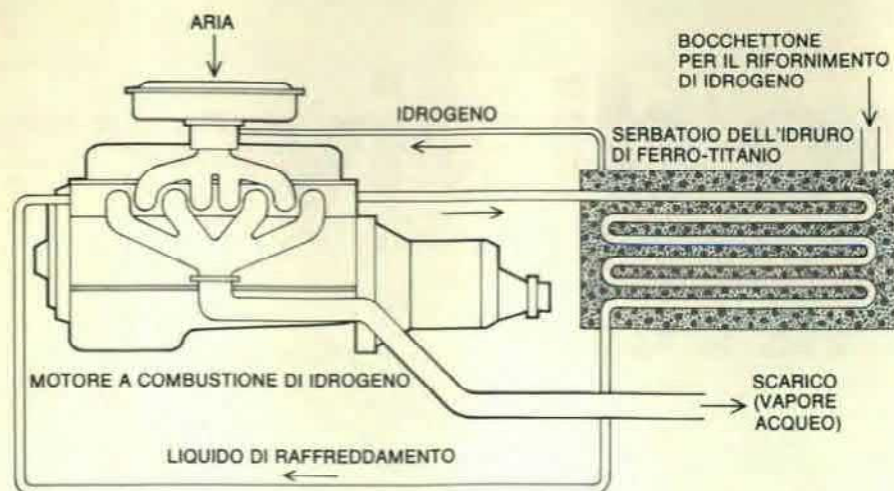
Questi requisiti escludono tutti gli idruri binari noti, cioè quelli costituiti da idrogeno e da un solo metallo, con la possibile eccezione dell'idruro di magnesio (MgH_2), che rappresenta una possibilità limite in quanto libera idrogeno (alla pressione di una atmosfera)

MEZZO DI ACCUMULO	CAPACITÀ DI ACCUMULO DI H ₂		DENSITÀ DI ENERGIA	
	IN PESO (PER CENTO)	IN VOLUME (GRAMMI/MILLIMETRO)	IN PESO (CALORIE/GRAMMO)	IN VOLUME (CALORIE/MILLIMETRO)
IDRURO DI MAGNESIO (MgH_2)	7	0,101	2373	3423
IDRURO DI MAGNESIO-NICHEL (Mg_2NiH_4)	3,16	0,081	1071	2745
IDRURO DI VANADIO (VH_2)	2,07	0,095	701	3227
IDRURO DI FERRO-TITANIO ($FeTiH_{1,98}$)	1,75	0,096	593	3254
IDRURO DI LANTANIO-PENTANICHEL ($LaNi_5H_7$)	1,37	0,089	464	3017
IDROGENO LIQUIDO (H ₂)	100	0,07	33 900	2373
IDROGENO GASSOSO (H ₂)	100	0,008	33 900	271

Con l'ausilio di questa tabella è possibile confrontare le proprietà di alcuni mezzi particolarmente adatti per l'immagazzinamento dell'idrogeno. L'idruro di magnesio, il più promettente tra i due idruri binari riportati, è considerato attualmente solo una possibilità limite tra i mezzi per l'immagazzinamento d'idrogeno. Tra i tre idruri ternari elencati, va data la preferenza all'idruro di ferro-titanio il cui costo è assai vantaggioso rispetto all'idruro di lantanio-pentanicel. Va notato che tutti gli idruri riportati nella tabella hanno una capacità d'immagazzinamento d'idrogeno di gran lunga superiore a quella di un uguale volume d'idrogeno liquido o gassoso. (In questo esempio l'idrogeno gassoso è stato considerato alla pressione di 100 atmosfere.) I dati riportati per la densità energetica degli idruri si riferiscono solamente al loro componente idrogeno.



Si osserva questo effetto d'isteresi tracciando le isoterme, o curve a temperatura costante, in un grafico in cui vengono tra loro correlate la pressione d'equilibrio dell'idrogeno gassoso in un sistema idruro-metallo con il contenuto d'idrogeno del sistema. La curva superiore rappresenta la pressione d'equilibrio misurata quando l'idrogeno viene aggiunto a una lega di ferro e titanio; la curva inferiore riporta la pressione d'equilibrio nel corso della rimozione dell'idrogeno dal medesimo sistema. L'idrogeno può esistere in varie forme in un sistema di questo tipo: come soluzione solida di atomi d'idrogeno, in presenza anche della fase monoidrica del composto (B-C), come fase monoidrica da sola (C-D), sotto forma di fase monoidrica (D-E), e come fase diidrica da sola (E-F). Le cause del ciclo d'isteresi non sono note e le sue dimensioni variano da un sistema all'altro. Le isoterme riportate sono state ottenute alla temperatura costante di 40 gradi centigradi; con l'aumentare della temperatura si ha anche un aumento della pressione.



In questo diagramma schematico è rappresentato un sistema d'immagazzinamento d'idrogeno basato sull'uso di un idruro metallico accoppiato a un normale motore a combustione interna, adattato per la combustione d'idrogeno gassoso. Il calore di decomposizione necessario perché l'idrogeno venga liberato dall'idruro metallico è fornito in questo caso facendo circolare un liquido di raffreddamento (acqua) che trasporta il calore di scarico del motore attraverso uno scambiatore di calore all'interno del serbatoio contenente l'idruro metallico. Il calore deve essere fornito a una velocità compatibile al fabbisogno di carburante del motore. Se, per esempio, il mezzo d'immagazzinamento è l'idruro di ferro-titanio, è necessario che il calore disperso dal motore si mantenga a una temperatura di almeno 10 gradi centigradi affinché al motore stesso venga garantito un flusso elevato e continuo d'idrogeno a una pressione superiore a una atmosfera. Se il rifornimento di calore è insufficiente, il letto per l'accumulo d'idrogeno si raffredda progressivamente e il flusso di idrogeno diminuisce fino a che non venga raggiunto un equilibrio tra la velocità con cui l'idrogeno viene liberato e il calore disponibile. Quando il letto dell'idruro si esaurisce, è possibile ricaricarlo con la procedura opposta: il letto viene messo a contatto con idrogeno a una pressione nettamente superiore a quella d'equilibrio e si fa circolare acqua fredda nello scambiatore di calore, al fine di rimuovere il calore di formazione dell'idruro metallico.

alla temperatura di 289 gradi centigradi. Non è però necessario limitarsi agli idruri binari. L'idrogeno reagisce altrettanto agevolmente sia con leghe metalliche sia con metalli singoli, e l'idruro risultante può avere proprietà per molti versi differenti da quelle degli idruri binari ottenibili con ognuno dei metalli che costituiscono la lega.

La formazione di idruri ternari da composti intermetallici si è rivelata un'area di

ricerca particolarmente importante. Un idruro ternario è un composto dell'idrogeno con due differenti metalli. Un composto intermetallico è una lega avente un campo di composizioni definito e una struttura cristallina ordinata, differente da quella di entrambi i metalli componenti. Quasi tutti gli idruri che presentano un interesse per l'immagazzinamento di idrogeno al fine di utilizzarlo come combustibile sono di questo tipo.

SISTEMA DI PROPULSIONE	DENSITÀ DI ENERGIA (WATTORA PER CHILOGRAMMO)	EFFICIENZA DI CONVERSIONE (PER CENTO)	DENSITÀ NETTA DI ENERGIA (WATTORA PER CHILOGRAMMO)
BATTERIA AL PIOMBO	30-50	70	21-35
BATTERIA AL SOLFURO DI LITIO	150	70	105
IDRURO DI FERRO-TITANIO (FeTiH _{1,7})	510	30	153
IDRURO DI MAGNESIO-NICHEL (Mg ₂ NiH ₄)	1110	30	333
IDRURO DI MAGNESIO (MgH ₂)	2332	30	700
BENZINA	12 880	23	2962

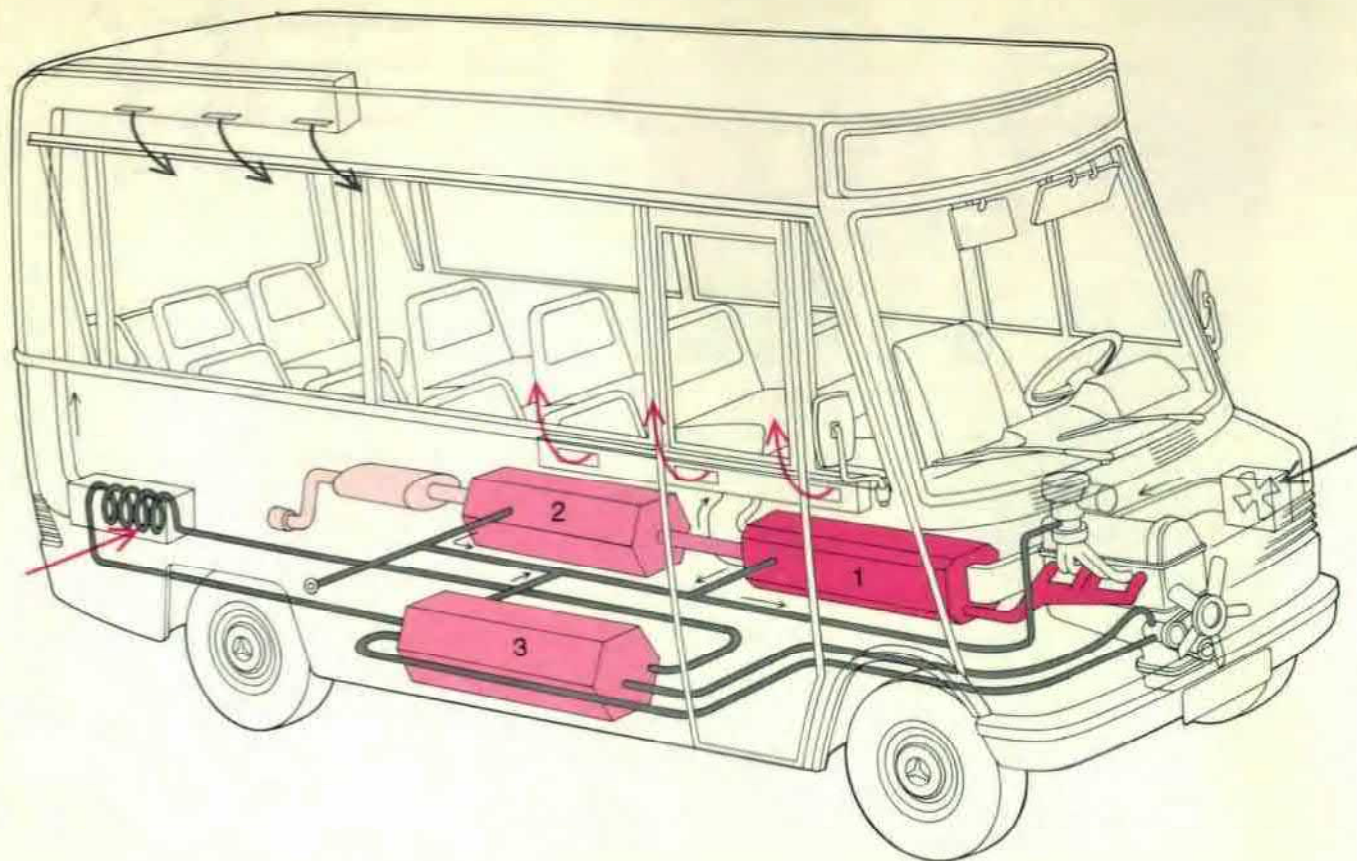
In questa tabella sono riportate le densità di energia caratteristiche di vari sistemi di propulsione per veicoli sia già in uso sia proposti. Come risulta dai dati della colonna a destra, gli idruri metallici sono, in termini di densità d'energia, nettamente inferiori alla benzina, mentre sono per questo aspetto competitivi con gli accumulatori elettrici. (In questi calcoli non si è tenuto conto del peso dei contenitori, tanto degli idruri metallici quanto della benzina.) I dati relativi agli idruri metallici sono basati, per ognuno degli esempi qui considerati, solo sull'idrogeno disponibile. Il particolare idruro di magnesio sottoposto a questa prova era additivato di un 10 per cento in peso di nichel.

I composti più promettenti per accumulare energia sono basati sull'idruro di ferro-titanio (FeTiH_x, dove x rappresenta un numero variabile di atomi di idrogeno, che può raggiungere in questo caso il valore massimo di 2). Da un punto di vista generale, le sue proprietà sono le più prossime a soddisfare i criteri che abbiamo elencato. Il vantaggio che presenta rispetto ad altri idruri metallici quali, per esempio, l'idruro di lantanio-pentanichel (LaNi₅H_x, dove x può raggiungere al massimo il valore di circa 6) è essenzialmente di costo. E ancora, benché l'idruro binario di magnesio abbia un più alto contenuto d'idrogeno per unità di peso, e sia anche più a buon mercato, la sua elevata temperatura di formazione e di decomposizione lo rende molto meno attraente dell'idruro di ferro-titanio che può essere facilmente caricato e scaricato a temperatura ambiente. Sono questi i motivi che, per ora, hanno reso l'idruro di ferro-titanio il materiale preferito nella maggior parte delle applicazioni di immagazzinamento d'energia.

Per trasformare una lega naturale in un idruro per l'accumulo di idrogeno come carburante, è necessario che sia prima «attivata». Il processo consiste essenzialmente nell'idrurare per la prima volta la lega. È possibile attivare molto facilmente, anche a temperatura ambiente, alcune leghe quali il lantanio-pentanichel (LaNi₅) e il calcio-pentanichel (CaNi₅); in assenza di aria reagiscono con l'idrogeno in modo quasi immediato. Lo stesso vale per leghe di ferro-titanio, contenenti un 5 per cento circa di manganese. Il ferro-titanio puro è di difficile attivazione, apparentemente a causa di una barriera superficiale che è necessario eliminare preliminarmente. È possibile abbatterla riscaldando la lega a circa 400 gradi centigradi in presenza di idrogeno a bassa pressione (e in assenza di ogni altro gas) e raffreddandola quindi a temperatura ambiente; dopo di che la lega reagirà prontamente con l'idrogeno. In questa fase è necessario che la pressione dell'idrogeno abbia valori notevolmente più alti della pressione d'equilibrio all'assorbimento, in modo da fornire una energica spinta che consenta alla reazione di procedere rapidamente.

La reazione d'idrurazione procede a partire dalla superficie esterna della lega verso l'interno. Alla fine la lega viene completamente trasformata nell'idruro e in questo processo si producono numerose incrinature e fenditure. Questo effetto aumenta molto il rapporto tra la superficie e il volume, provocando così un aumento della velocità di reazione nei successivi cicli di idrurazione e di deidrurazione.

Un problema da cui guardarsi, una volta che il materiale sia stato attivato, è dato dalla possibilità che venga avvelenato, cioè disattivato, dalla presenza di contaminanti quali aria, monossido di carbonio e anidride solforosa presenti nell'idrogeno gassoso. Composti differenti hanno diversi gradi di tolleranza a questi contaminanti. Il ferro-titanio, per esempio, è



L'autobus azionato a idrogeno costruito dalla Daimler-Benz, A.-G., nella Germania Occidentale, si affida per l'immagazzinamento d'idrogeno a tre letti distinti, uno dei quali contiene idruro di magnesio-nichel e gli altri due idruro di ferro-titanio. Il letto ad alta temperatura, e cioè quello a idruro di magnesio e nichel (1), è direttamente riscaldato dai gas di scarico (principalmente vapore acqueo) del motore; può anche essere utilizzato come sistema di riscaldamento ausiliario per l'interno dell'autobus. Il letto a bassa temperatura, costituito dall'idruro di ferro-

-titanio, posto in immediata successione (2), è pure riscaldato dal vapore dello scarico del motore, allorché condensa, dopo essere stato parzialmente raffreddato nel primo letto (magnesio-nichel). L'altro letto di idruro di ferro-titanio (3), a bassa temperatura, racchiude uno scambiatore di calore che provvede al condizionamento d'aria dell'autobus. Le leghe per i letti d'immagazzinamento dell'idrogeno sono prodotte dalla Ergenics Division MPD Technology Corporation della International Nickel Co. Le frecce in colore indicano aria calda, le grige fredda.

piuttosto sensibile, mentre il lantanio-pentanicel e anche la lega ferro-titanio modificata dalla presenza di manganese lo sono in misura considerevolmente minore. In genere l'avvelenamento non è permanente e può essere eliminato ripetendo la procedura di attivazione eseguita per il materiale vergine.

Considerando le possibili applicazioni degli idruri metallici è bene che si abbia sempre presente che ogni dispositivo per la conversione di energia da luogo a calore di scarto che viene disperso nell'ambiente circostante. Affinché un idruro metallico possa funzionare dal punto di vista pratico per immagazzinare idrogeno come combustibile, è necessario che il calore di decomposizione venga fornito da un flusso di calore di scarto. Fortunatamente, per quanto riguarda l'idruro di ferro-titanio e altri simili idruri instabili, è possibile accoppiare facilmente il serbatoio di immagazzinamento dell'idruro a un sistema per la conversione d'energia.

Al momento attuale l'utilizzazione principale degli idruri ricaricabili è quella di vettori del carburante per veicoli azionati a idrogeno. Un moderno motore a

combustione interna può essere agevolmente modificato in modo da bruciare idrogeno come combustibile. Un motore di questo tipo sarebbe praticamente non inquinante in quanto i gas di scarico sono costituiti da acqua e tracce di ossidi d'azoto. Esistono anche buone indicazioni che un motore di questo tipo avrebbe un rendimento termico significativamente migliore rispetto a un corrispondente motore a benzina.

Gli idruri metallici presentano, rispetto alla benzina, un grave svantaggio per quanto riguarda il peso. Non vanno tuttavia scartati per applicazioni automobilistiche poiché sono molto competitivi rispetto a un altro vettore d'energia per automezzi: la batteria elettrica. Le virtù degli idruri metallici, da questo punto di vista, non sono passate inosservate. Molti veicoli azionati a idrogeno sono stati costruiti e provati; nella maggior parte dei casi il combustibile è un idruro metallico basato sulla lega ferro-titanio, in quanto questi idruri possono essere usati in ambiti di pressione e temperatura facilmente accessibili e hanno costi relativamente bassi.

Nelle applicazioni relative a veicoli a motore il peso è un fattore critico. Forse il

progresso più recente in questo campo è la realizzazione di un sistema di accumulo a due letti, in cui uno dei letti contiene un idruro di ferro-titanio mentre l'altro un idruro più leggero basato su una lega di nichel-magnesio. Un autobus Daimler-Benz, dotato di un sistema d'accumulo a due letti, è stato recentemente presentato nella Germania Occidentale.

La completa sostituzione della benzina da parte dell'idrogeno può essere solo considerata un'opzione a lungo termine per via dei massicci investimenti richiesti per la produzione e la distribuzione dell'idrogeno (centrali elettriche, impianti di gassificazione del carbone, elettrolizzatori, sistemi di condutture). Vi sono però alcune applicazioni a breve termine dove questi problemi non sarebbero vincolanti. Una possibilità particolarmente attraente è quella di gestire una serie di veicoli a motore azionati a idrogeno, la cui assistenza è garantita da un'unica stazione di servizio. Un gruppo di questo tipo, comprendente 20 veicoli, sarà realizzato nella Germania Occidentale, in veste di progetto dimostrativo. I bassi livelli d'inquinamento, tipici del carburante idrogeno, rendono veicoli di questo genere particolarmente indicati per le

aree urbane congestionate e per le zone altamente industrializzate.

Nel settore dei veicoli industriali e da miniera, in situazioni ove i livelli d'inquinamento devono essere mantenuti minimi, esistono pure delle possibilità applicative. Qui lo svantaggio legato al peso dell'idruro, rispetto ai carburanti liquidi, non è significativo in quanto la maggior parte di questi veicoli necessitano di una pesante zavorra. Inoltre, molti di essi sono già azionati da batterie elettriche per minimizzare l'inquinamento. Questo campo applicativo viene esaminato dal Denver Research Institute e dalla MPD Technology Corporation della International Nickel Company.

Va anche riconosciuto che per raggiungere significativi risparmi di combustibile nonché benefici ambientali, non necessariamente deve essere bruciato idrogeno da solo. È stato sperimentato un veicolo capace di funzionare alternativamente a idrogeno o a benzina. In un altro modello sarebbe prevista la possibilità di bruciare idrogeno e benzina simultaneamente. L'aggiunta d'idrogeno al flusso di benzina aumenterebbe sostanzialmente il rendimento termico della miscela combustibile rispetto a quello ottenibile dalla sola benzina.

È pensabile un gran numero di applicazioni statiche, poiché il peso dell'idruro in questo caso non sarebbe un fattore critico. Una di queste è l'appiattimento del carico da parte di aziende elettriche, che comporta la generazione e l'accumulo di energia quando il consumo elettrico è basso e il suo prelievo dalle riserve quando è alto. Un impianto pilota che realizzava questo concetto era stato messo in funzione dalla Public Service Electric and Gas Co. del New Jersey tra il 1974 e il 1976. L'idrogeno veniva separato per elettrolisi dall'acqua, quindi compresso e immagazzinato come idruro di ferro-titanio. Il calore generato dalla reazione era rimosso facendo circolare acqua fredda (17 gradi centigradi) attraverso uno scambiatore di calore situato all'interno del serbatoio. Nella seconda parte del ciclo l'idruro veniva decomposto per mezzo di acqua calda (45 gradi centigradi). L'idrogeno reso così disponibile azionava una pila a combustibile da 12,5 chilowatt. Nei due anni di funzionamento il sistema di accumulo fu soggetto a circa 60 cicli di carica e di scarica. Non si incontrò alcun tipo di difficoltà di funzionamento, ma il livello di perfezionamento raggiunto dai sistemi azionati a idrogeno, impiegati per questo scopo particolare, non era sufficientemente avanzato da consentire di risolvere i problemi di costo e di efficienza, e per questo motivo l'esperimento non venne portato avanti.

Le reazioni che intervengono nella formazione e nella decomposizione di molti idruri instabili sono sufficientemente rapide da fare sì che l'uso di questi materiali venga preso in considerazione per compressori e pompe. La forza motrice per questi dispositivi viene ottenuta

LA SFIDA elettronica

Chess Challenger 7: il micro-elaboratore capace di battere il 90% dei giocatori di scacchi

Chess Challenger 7 è la macchina più avanzata della terza generazione dei micro-elaboratori capaci di giocare a scacchi: il suo programma è talmente sofisticato e sensibile da consentirle di impegnare molto seriamente sia un principiante che un giocatore esperto. Ecco di cosa è capace questo straordinario "cervello" scacchistico:

□ **Gioca** a 7 livelli di difficoltà crescente, modificabili anche nel corso della partita.

□ **Conosce** le aperture classiche: Siciliana, Francese, Spagnola, Gambetto di Donna rifiutato, ecc.

□ **Analizza** i problemi: la macchina, che può giocare a scelta con i pezzi bianchi o neri, consente di impostare problemi, di annullare mosse già fatte, di aggiungere, togliere o sostituire pezzi.

□ **Visualizza** le sue mosse: segnala, sia acusticamente che otticamente, l'arrocco, la cattura al passaggio, la promozione dei pezzi, lo scacco, il "matto in due mosse", lo scacco matto e lo stallo.

□ **Sceglie** le sue risposte - quando ritiene che le alternative siano egualmente valide - in modo da costruire partite sempre diverse.

□ **Rifiuta** le mosse irregolari e consente in ogni momento di controllare l'esatta posizione di tutti i pezzi in gioco.

□ **Gioca contro se stesso**: con Chess Challenger 7 è possibile rovesciare le parti! Il calcolatore, cioè, può giocare contro se stesso intere partite o anche soltanto qualche mossa: in qualunque momento è quindi possibile chiedere alla macchina di mettersi al vostro posto e di rispondere alla sua stessa mossa.

Chess Challenger 7 è in vendita in Italia nei migliori negozi di giochi e di elettronica: prezzo al pubblico lire 200.000. Se non trovate Chess Challenger nella vostra città chiedete a Selegiochi il nome del rivenditore più vicino.

Distributore esclusivo

selegiochi

Via Fumagalli, 6 - Milano Tel. 839.0618 - 837.7517



decomponendo e rigenerando alternativamente un idruro metallico, per riscaldamento e raffreddamento, con il risultato di determinare variazioni cicliche di pressione. Per esempio, il calcio-pentanichel assorbe idrogeno a 25 gradi centigradi a meno di una atmosfera, e può scaricare il gas a 4 atmosfere e 80 gradi centigradi. La Philips Company ha recentemente collaudato nei Paesi Bassi un compressore a lantanio-pentanichel che funziona a pressioni leggermente superiori ma nel medesimo intervallo di temperature. È possibile concepire un'unità a più stadi basata su due o più idruri differenti, in grado di comprimere idrogeno da una fino a oltre cento atmosfere facendo uso di calore a bassa temperatura come fonte d'energia.

Presso i Sandia Laboratories è stato progettato e provato un motore termico sotto forma di pompa idraulica azionata da energia solare. Questo dispositivo accoppia un semplice compressore a idrogeno-idruro metallico a una camera d'aria inserita in un pozzo. L'azione di pompaggio risulta dal riscaldamento e dal raffreddamento alternato del letto dell'idruro con acqua calda e fredda. L'acqua calda è ottenuta grazie al calore solare, quella fredda dal pozzo. Questa pompa costi-

tuisce una buona illustrazione dei concetti che guidano tipicamente la progettazione delle macchine termiche che utilizzano idruri metallici per convertire calore a bassa temperatura in energia meccanica.

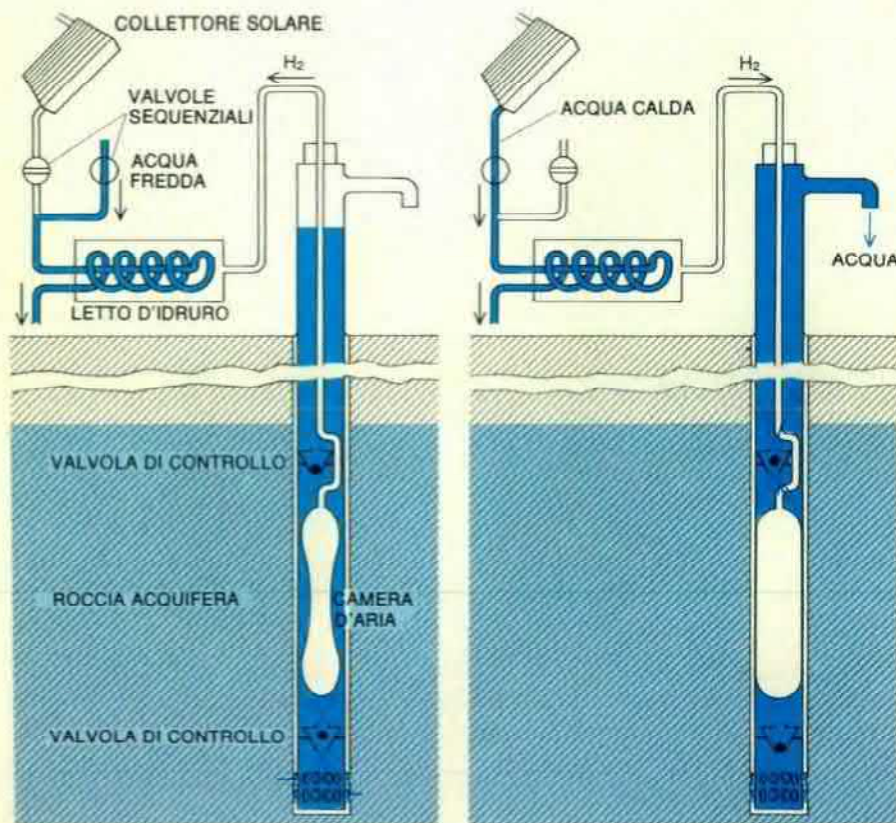
Gli effetti termici della reazione tra l'idrogeno e quei metalli che danno luogo a idruri offrono la possibilità di azionare pompe di calore e cicli di refrigerazione con idruri metallici. Come la pompa idraulica, queste applicazioni sono sistemi chiusi che utilizzano ripetutamente la medesima fonte d'idrogeno in un'operazione ciclica. L'effetto pompa di calore viene conseguito per mezzo della decomposizione, a una certa temperatura, del letto dell'idruro metallico, del trasferimento dell'idrogeno sviluppato a un secondo letto, dove viene fatto reagire a una temperatura maggiore con un metallo che forma un idruro più stabile (cioè a temperatura più alta). La decomposizione richiede calore, che può essere a bassa temperatura; esso può essere prelevato dall'ambiente circostante da un collettore solare, o da una fonte di scarico. La reazione dell'idrogeno con il metallo nel secondo letto libera calore a temperatura più elevata. A seconda degli idruri che vengono prescelti, la differenza tra il calore ad alta e a bassa

temperatura può variare da 100 a 50 gradi centigradi.

Un ciclo di refrigerazione consiste essenzialmente nel processo inverso. Questo ciclo che potrebbe funzionare per il condizionamento d'aria in un appartamento è stato sperimentato, facendo uso di un sistema a due letti, presso l'Argonne National Laboratory. Il primo letto conteneva calcio-pentanichel e il secondo lantanio-pentanichel, che forma un idruro meno stabile. Nella prima parte del ciclo (compressione) il calore solare veniva impiegato per decomporre l'idruro di calcio-pentanichel. L'idrogeno sviluppato veniva fatto reagire con il metallo del secondo letto, preventivamente deidratato, e il calore risultante prodotto veniva ceduto all'ambiente esterno. Nella seconda parte del ciclo (refrigerazione) il primo letto veniva raffreddato a temperatura ambiente e il flusso d'idrogeno veniva invertito, deidratando il secondo letto e determinandone così il raffreddamento a temperature più basse di quella ambiente. Perché il ciclo funzioni, i due idruri debbono essere caratterizzati da differenti proprietà di pressione e temperatura. Se le caratteristiche sono armonizzate opportunamente, l'effetto di raffreddamento può essere di circa 25 gradi centigradi (per esempio, diciamo, da una temperatura ambiente di 25 gradi centigradi a una temperatura di zero gradi).

Il pericolo principale associato a materiali d'accumulo del tipo degli idruri metallici è la possibilità d'incendio, che riguarda l'idrogeno, il metallo o entrambi, in caso di rottura del serbatoio. Presso la Billing Energy Corporation e il Denver Research Institute sono stati promossi studi concernenti la sicurezza degli idruri di ferro-titanio e di lantanio-pentanichel. Le conclusioni raggiunte da queste prove sono che l'idrogeno immagazzinato in questi composti è intrinsecamente meno pericoloso della stessa quantità di idrogeno immagazzinata in forma sia liquida sia gassosa. Ulteriori prove in cui l'idruro di ferro-titanio è stato confrontato con la benzina indicano che l'idruro è più sicuro della benzina, sulla base di un'energia equivalente.

Sembra certo che nel giro di alcuni decenni, negli Stati Uniti, si avranno significativi mutamenti del quadro energetico, con il crescere della penuria e dei costi del petrolio. Crediamo che l'idrogeno avrà un ruolo chiave in questo mutamento, sia come vettore d'energia sia come materia prima per vari combustibili sintetici. Crediamo pure che gli idruri metallici, del tipo da noi descritto, accelereranno e faciliteranno l'assunzione di questo ruolo da parte dell'idrogeno. Questi nuovi materiali sono progrediti, nel giro di pochi anni, da semplici curiosità di laboratorio fino a diventare oggetto di prove pratiche condotte su scala di progetto. È altamente probabile che le innovazioni più drastiche debbano ancora venire. Pensiamo che il campo delle possibili applicazioni degli idruri metallici ricaricabili sia limitato solamente dall'immaginazione dell'inventore.



Questa pompa d'acqua a energia solare, progettata e collaudata dai tecnici dei Sandia Laboratories, è un'applicazione statica dei metodi d'immagazzinamento d'idrogeno basati su idruri metallici. Per mezzo di due valvole, azionate sequenzialmente, acqua calda, prodotta dal calore solare, e acqua fredda proveniente dal pozzo viene immessa, in modo alternato, in uno scambiatore di calore all'interno del letto contenente l'idruro metallico. L'idrogeno gassoso liberato dal letto nella fase di riscaldamento gonfia la camera d'aria in gomma all'interno del pozzo, spingendo l'acqua attraverso la valvola di controllo superiore. L'acqua della falda fluisce a questo punto dalla valvola inferiore, comprimendo la camera d'aria, e, nella fase di raffreddamento, fa ritornare l'idrogeno nel letto d'idruro, riportando il sistema alle condizioni iniziali.