

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**102007901578071**
Data Deposito	**28/11/2007**
Data Pubblicazione	**28/05/2009**

Titolo

MATERIALI NANOCOMPOSITI IBRIDI PER LO STOCCAGGIO DI IDROGENO.

DESCRIZIONE

a corredo di una domanda di brevetto per INVENZIONE dal titolo:

“Materiali nanocompositi ibridi per lo stoccaggio di idrogeno”

a nome: Massimiliano Lucci, Maria Letizia Terranova, Silvia Orlanducci, Francesco Toschi, Emanuela Tamburri

Inventori: Massimiliano Lucci, Maria Letizia Terranova, Silvia Orlanducci, Francesco Toschi, Emanuela Tamburri

---

La presente invenzione concerne una nuova tipologia di materiali per lo stoccaggio di idrogeno e un procedimento per la loro preparazione.

In particolare, l’invenzione concerne materiali nanocompositi ibridi per lo stoccaggio di idrogeno, costituiti da nanostrutture di carbonio in una matrice costituita da un polimero conduttore.

La ricerca di materiali innovativi capaci di immagazzinare grandi quantità di idrogeno è un obiettivo di grande importanza.

La capacità di immagazzinare grandi quantità di idrogeno è infatti un punto cruciale per lo sviluppo di tecnologie che consentano l’impiego di idrogeno

come carburante per autotrazione o generazione di energia elettrica, soluzione che potrebbe risolvere buona parte dei problemi di inquinamento nelle aree ad elevata urbanizzazione. Alcuni organi internazionali, come ad esempio il Department of Energy (DOE) degli Stati Uniti, hanno fissato una soglia minima di efficienza per i sistemi di stoccaggio e per i materiali sorbenti candidati all'immagazzinamento dell'idrogeno (6,5% in peso).

Le caratteristiche principali richieste ai materiali proposti per immagazzinare l'idrogeno sono:

- appropriata termodinamica di adsorbimento e desorbimento,

- cinetiche veloci (di legame e di rilascio),

- elevata capacità di immagazzinamento (densità volumetriche e gravimetriche elevate),

- capacità di trasferire efficacemente il calore,

- lunga vita nei cicli di adsorbimento/desorbimento,

- elevata resistenza meccanica del materiale (e del contenitore)

- sicurezza in condizioni normali e rischio accettabile in condizioni non normali.

I principali materiali studiati per lo stoccaggio dell'idrogeno appartengono a cinque classi principali:

- idruri metallici (A. Zuttel, *Materials for hydrogen storage*, Materials Today, 24-33, September 2003),

- metal organic frameworks (MOFs)(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, 2003),

- zeoliti (A. Zuttel, *ibidem*),

- polimeri (Sung June Cho, Koyeon Choo, Dong Pyo Kim, Jong Won Kim, *H_2 sorption in HCl-treated polyaniline and polypyrrole*, Catalysis Today 120 (2007) 336-340), (Colin D. Wood, Bien Tan, Abbie Trewin, Hongjun Niu, Darren Bradshaw,Matthew J. Rosseinsky, Yaroslav Z. Khimyak, Neil L. Campbell, Ralph Kirk,Ev Stöckel, and Andrew I. Cooper, *Hydrogen Storage in Microporous Hypercrosslinked Organic Polymer Networks*, Chem. Mater. 2007, 19, 2034-2048)

- materiali porosi di carbonio (W.-C. Xua, K. Takahashia,Y. Matsuoa,Y. Hattoria, M. Kumagaia, S. Ishiyamab,K. Kanekoc, S. Iijima, *Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials*,

International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 2504 - 2512)

Come è noto, ognuno di questi materiali presenta pregi, ma anche difetti, relativamente al loro utilizzo per l'immagazzinamento di idrogeno. I difetti hanno impedito, fino ad ora, un largo uso o lo sviluppo commerciale di questi materiali nel campo in oggetto.

I problemi che generalmente affliggono questi materiali sono collegati con la necessità di immagazzinare il gas in condizioni particolari. In particolare, devono essere rispettate particolari esigenze di temperatura (in genere sono necessarie temperature molto basse, anche centinaia di gradi centigradi sotto lo zero) e di pressione (i valori di pressione richiesti sono molto elevati, anche pari a centinaia di atmosfere).

Per quanto riguarda, invece, il rilascio del gas, spesso risulta necessario portare il materiale a temperature molto alte (anche 400-800°C) per ottenere un rilascio veloce e totale del gas immagazzinato.

La classe degli idruri metallici racchiude un numero molto elevato di materiali. Gli idruri di composti intermetallici forniscono, attualmente, le migliori prestazioni in termini di quantità volumetrica

di idrogeno adsorbita, mentre la percentuale in peso varia dal 2 al 10 %. Le temperature di desorbimento possono però essere molto alte. Inoltre, questi materiali pesano molto e vengono facilmente inquinati, oltre ad avere elevati costi di produzione.

Nel caso delle zeoliti, è possibile lavorare in condizioni di temperatura e pressione non troppo drastiche (temperature di 20-200°C e pressioni di 2-10MPa), ma l'idrogeno adsorbito non supera l'1.8%.

I MOFs proposti come materiale per l'immagazzinamento di idrogeno arrivano ad adsorbire idrogeno in quantità non superiore al 4%, ma solo a temperature molto basse (77K).

I polimeri organici chiamati PIMs (polymer of intrinsic microporosity) si sono dimostrati efficaci nell'adsorbimento dell'idrogeno. La composizione di questi polimeri può, in linea di principio, essere variata e modulata chimicamente. Si ritiene che le proprietà adsorbenti di questi polimeri dipendano esclusivamente dalla loro microporosità. Attualmente, con questi polimeri si raggiunge una quantità di idrogeno adsorbita pari al 2% in massa a 77K.

Secondo alcuni studi, polimeri conduttivi tipo PANI (polianilina) e PPY (polipirrolo) hanno mostrato capacità di adsorbimento reversibile del 6% ed 8% ri-

spettivamente a temperatura ambiente e pressione pari a 9,3MPa. Sfortunatamente, questi risultati non sono stati successivamente riconfermati. Attualmente, si ritiene che valori più realistici di adsorbimento per la polianilina siano dell'ordine dello 0,1% a 50°C e 60 bar e dello 0,35% a 125°C e 60 bar (Michael Ulrich Jurczyka, Ashok Kumara, Sesha Srinivasanb, Elias Stefanakosb, *Polyaniline-based nanocomposite materials for hydrogen storage*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 1010-1015) mentre nessun adsorbimento è misurabile a temperatura ambiente (Barbara Panella, Lina Kossykh, Ursula Dettlaff-Weglikowskab, Michael Hirscher, Giuseppe Zerbi, Siegmar Roth, *Volumetric measurement of hydrogen storage in HCl-treated polyaniline and polypyrrole*, Synthetic Metals 151 (2005) 208-210).

Negli ultimi anni, hanno suscitato un notevole interesse i materiali porosi di carbonio, grazie anche alla scoperta di materiali nanostrutturati e/o nanometrici di carbonio come i nanotubi (CNT), le nanofibre, i fullereni e le nanoparticelle.

Per le nanofibre di carbonio è stato riportato un adsorbimento di idrogeno fino al 60% (Alan Chambers, Colin Park, R. Terry K. Baker, and Nelly M. Rodriguez, *Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers*, J.

Phys. Chem. B, Vol. 102, 4253, 1998). Questo risultato non è mai stato confermato da ulteriori lavori. Valori più attendibili e riproducibili sono compresi tra 2 e 10% di adsorbimento a temperatura ambiente e pressione pari a 10 Mpa.

I risultati presentati in letteratura, relativamente ai nanotubi di carbonio, sono estremamente discordanti e dipendono fortemente dal tipo di nanotubi, dal trattamento che hanno subito, dalla purezza del materiale e dalla presenza di contaminanti metallici (Hui-Ming Cheng*, Quan-Hong Yang, Chang Liu, *Hydrogen storage in carbon nanotubes*, Carbon, 39 (2001), 1447 -1454). I valori pubblicati vanno dallo 0,1 al 7% peso.

Inoltre, le misure, effettuate da diversi laboratori, sono scarsamente confrontabili a causa delle diverse tecniche di preparazione dei campioni e dei protocolli di misura utilizzati per la determinazione del gas adsorbito.

La recente scoperta di materiali polimerici in grado di adsorbire H_2 ha aperto la strada alla preparazione di materiali nanocompositi innovativi.

Nella formazione di materiali nanocompositi, le due componenti, generalmente note come matrice e riempitivo, instaurano delle interazioni tali da im-

partire al materiale finale proprietà inaspettate. È per questo motivo che lo studio e la preparazione di materiali nanocompositi suscita un notevole interesse scientifico e tecnologico. Ad esempio, nanocompositi a base di polimeri e nanotubi di carbonio sono stati sperimentati ed utilizzati con successo in applicazioni meccaniche, termiche ed elettroniche.

Storicamente, i polimeri si sono sempre dimostrati inibenti per l'adsorbimento di gas a causa dell'inaccessibilità e/o assenza di micropori. I polimeri conduttori ed i PIMs sono gli unici finora ad aver dimostrato la capacità di adsorbire idrogeno. Accoppiare questi polimeri ai materiali nanometrici di carbonio, che notoriamente adsorbono gas, può portare alla formazione di nanocompositi estremamente interessanti. Ad oggi, sono noti e sono stati pubblicati i risultati di un solo progetto di ricerca relativo all'adsorbimento di idrogeno da parte di materiali nanocompositi con matrice polimerica e riempitivo costituito da nanostrutture di carbonio. In particolare, sono stati pubblicati (Michael Ulrich Jurczyka, Ashok Kumara, Sesha Srinivasanb, Elias Stefanakosb, *Polyaniline-based nanocomposite materials for hydrogen storage*, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007), 1010 - 1015) i dati di adsorbimen-

to su materiali compositi a base di polianilina/nanotubi di carbonio a parete multipla, ma i valori ottenuti per l'adsorbimento non sono molto promettenti.

In questo contesto viene ad inserirsi la soluzione secondo la presente invenzione, che si propone di fornire una nuova tipologia di materiali per lo stoccaggio di idrogeno e un procedimento per la loro preparazione.

Detti materiali sono in grado di interagire con il gas, che trattengono al proprio interno lavorando in un intervallo di temperature che comprende anche la temperatura ambiente, con tempi di immagazzinamento estremamente rapidi in un intervallo di valori di pressione che comprende anche la pressione ambiente. Detti materiali sono anche in grado di rilasciare velocemente l'idrogeno immagazzinato. I tempi di rilascio sono dell'ordine di un minuto a temperatura ambiente e tempi anche inferiori si possono ottenere riscaldando il sistema, sempre comunque a temperature inferiori a 100°C.

Questi ed altri risultati sono ottenuti, secondo la presente invenzione, proponendo una nuova tipologia di materiali per lo stoccaggio di idrogeno e un procedimento per la loro preparazione, detti materia-

li essendo dei nanocompositi, in cui la matrice è un polimero conduttore ed il riempitivo è un materiale nanometrico di carbonio. L'accoppiamento dei due materiali (polimero conduttore in qualità di matrice, nanomateriale di carbonio come riempitivo), secondo la presente invenzione, porta alla formazione di un materiale composito con migliorate proprietà di adsorbimento dell'idrogeno rispetto ai singoli costituenti.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di fornire una nuova tipologia di materiali che permettono di superare i limiti dei materiali secondo la tecnologia nota e di ottenere i risultati tecnici precedentemente descritti.

Ulteriore scopo dell'invenzione è che detti materiali possano essere realizzati con costi sostanzialmente contenuti.

Non ultimo scopo dell'invenzione è quello di realizzare materiali che siano sostanzialmente sicuri ed affidabili.

Forma pertanto un primo oggetto specifico della presente invenzione un materiale nanocomposito per lo stoccaggio di idrogeno, costituito da un riempitivo costituito da nanostrutture di carbonio in una matrice polimerica conduttrice scelta tra polietilendios-

sitiofene (PEDOT), polipirrolo (PPY), poliortoanisidina (POA),polidiamminonaftaleni (PDAN), polidiammino benzeni (PDAB).

Preferibilmente, secondo l'invenzione, dette nanostrutture di carbonio sono scelte tra: nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio a parete doppia (DWCNT), nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), nanofili e nanofibre di carbonio di diametro inferiore a 200 nm (NFC), nanoparticelle di carbonio (amorfo o grafitico) di diametro compreso tra 10 e 500 nm (NPC), fullereni (C_{60}).

Inoltre, sempre secondo l'invenzione, dette nanostrutture di carbonio sono presenti in concentrazioni in peso comprese tra 1% e 20% del peso del materiale.

Forma inoltre un secondo oggetto specifico della presente invenzione un procedimento per la preparazione del materiale nanocomposito precedentemente definito, che comprende le seguenti fasi:

- preparazione di una soluzione di polimero in un opportuno solvente,

- mescolamento tra il polimero in soluzione e materiale nanometrico,

- evaporazione del solvente.

Preferibilmente secondo l'invenzione, detto procedimento comprende ulteriormente una fase, successiva alla fase di mescolamento tra il polimero in soluzione e materiale nanometrico, di omogenizzazione della dispersione polimero/nanomateriale in un bagno ad ultrasuoni.

Inoltre, ancora secondo l'invenzione, detto procedimento può comprendere ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),

- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,

- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),

- trattamento con soluzioni di H_2O_2,

- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,

- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,

- trattamento con ultrasuoni.

Forma inoltre un terzo oggetto specifico dell'invenzione un procedimento alternativo per la

preparazione del materiale nanocomposito precedentemente definito, che comprende le seguenti fasi:

- dispersione dei materiali di carbonio in una soluzione di monomero precursore dei polimeri, e

- deposizione elettrochimica della dispersione mediante applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo di lavoro.

Preferibilmente, secondo la presente invenzione, detto procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito prevede l'utilizzo di tecniche elettrochimiche a potenziale controllato, per la crescita di ciascun polimero.

Inoltre, secondo l'invenzione, detto procedimento prevede l'utilizzo di soluzioni di monomeri in concentrazione comprese tra: 1mM e 100mM e di concentrazioni di nanomateriale di carbonio comprese tra: 20 mg/l e 200 mg/l.

Inoltre, ancora secondo l'invenzione, detto procedimento può comprendere ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),

- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,

- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),

- trattamento con soluzioni di H_2O_2,

- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,

- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,

- trattamento con ultrasuoni.

Forma inoltre un quarto oggetto specifico dell'invenzione un ulteriore procedimento alternativo per la preparazione del materiale nanocomposito precedentemente definito, che comprende le seguenti fasi:

- deposizione di uno strato di nanomateriali di carbonio su un elettrodo di lavoro,

- deposizione elettrochimica, da una soluzione di monomero precursore del polimero scelto, mediante applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo di lavoro modificato con il nanomateriale.

Preferibilmente, secondo la presente invenzione, anche detto procedimento alternativo per la preparazione di un materiale nanocomposito prevede l'utilizzo di tecniche elettrochimiche a potenziale controllato, per la crescita di ciascun polimero.

Inoltre, secondo l'invenzione, detto ulteriore

procedimento prevede l'utilizzo di soluzioni di monomeri in concentrazione comprese tra: 1mM e 100mM e di concentrazioni di nanomateriale di carbonio comprese tra: 20 mg/l e 200 mg/l.

Ancora secondo l'invenzione, anche detto procedimento può comprendere ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),
- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,
- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),
- trattamento con soluzioni di H_2O_2,
- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,
- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,
- trattamento con ultrasuoni.

I materiali nanocompositi ibridi oggetto della presente invenzione hanno, nei confronti del processo di immagazzinamento/rilascio dell'idrogeno, notevoli vantaggi rispetto ai singoli componenti che li costituiscono.

Inoltre, tali nanocompositi presentano una serie di vantaggi complementari tipici dei materiali compositi:

- miglioramento delle proprietà meccaniche del composito rispetto a quelle del polimero,

- maggiore inerzia chimica e maggiore resistenza agli agenti chimici ed atmosferici,

- maggiore resistenza alla decomposizione termica,

- maggiore conducibilità elettrica,

- minore accumulo di carica elettrostatica,

- migliore schermatura elettromagnetica nel campo delle onde radio e microonde.

La presente invenzione verrà ora descritta, a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo sue forme preferite di realizzazione, con particolare riferimento ai seguenti esempi e alle figure dei disegni allegati, in cui:

- la figura 1 mostra uno schema dell'apparato utilizzato per le misure di adsorbimento di H_2 delle prove sperimentali condotte su alcuni materiali secondo la presente invenzione,

- le figure 2A e 2B mostrano i quarzi di una microbilancia rispettivamente prima e dopo la deposi-

zione di un materiale adsorbente secondo la presente invenzione,

- la figura 3 mostra un'immagine fotografica ottenuta con un microscopio ottico (con obiettivo 50x) del film di un materiale nanocomposito polietilendiossitiofene:polistirensulfonato (PEDOT:PSS) con nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), ottenuto secondo la presente invenzione,

- la figura 4 mostra una immagine fotografica ottenuta con un microscopio a scansione elettronica (SEM) di un materiale nanocomposito polietilendiossitiofene/nanotubi di carbonio a parete singola (PEDOT/SWCNT), ottenuto secondo la presente invenzione, in cui è possibile notare i nanotubi nella matrice polimerica,

- la figura 5 mostra un'immagine ottenuta con un microscopio ad effetto tunnel (STM) di un film di materiale nanocomposito a base di poliortoanisidina (POA) e nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT),

- la figura 6 mostra esempi di curve di adsorbimento e desorbimento ottenute a temperatura ambiente e pressione atmosferica per film di materiale nanocomposito a base di polietilendiossitiofe-

ne:polistirensulfonato e di nanotubi di carbonio a parete singola trattati in HNO_3,

- la figura 7 mostra su un diagramma l'andamento lineare dell'adsorbimento del sistema composito poliortoanisidina (POA) con nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT).

Preparazione dei materiali nanocompositi ibridi

Il materiale nanocomposito ibrido è formato da un componente organico polimerico della classe dei polimeri conduttori che può essere scelto tra i seguenti: polietilendiossitiofene (PEDOT), polipirrolo (PPY), poliortoanisidina (POA),polidiamminonaftaleni (PDAN), polidiammino benzeni (PDAB).

Il riempitivo inorganico è un materiale nanometrico di carbonio e può essere scelto tra i seguenti: nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio a parete doppia (DWCNT), nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), nanofili e nanofibre di carbonio di diametro inferiore a 200 nm (NFC), nanoparticelle di carbonio (amorfo o grafitico) di diametro compreso tra 10 e 500 nm (NPC), fullereni (C_{60}).

I materiali di carbonio seguenti: SWCNT, DWCNT, MWCNT, NFC, NPC e C_{60} possono essere usati tal quali,

oppure sottoposti a trattamenti chimici o fisici quali ad esempio:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),
- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,
- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),
- trattamento con soluzioni di H_2O_2,
- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,
- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,
- trattamento con ultrasuoni.

Nel seguito sono illustrati alcuni metodi preferiti per la preparazione del materiale nanocomposito.

Secondo un primo metodo, è possibile procedere attraverso mescolamento tra il polimero in soluzione e il materiale nanometrico.

Questo metodo comporta la preparazione di una soluzione di polimero in un opportuno solvente ed il suo mescolamento con una quantità nota di nanomateriale di carbonio.

Inoltre, il metodo prevede l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni, al fine di omogenizzare la dispersione polimero/nanomateriale.

Dopo evaporazione del solvente, il nanocomposito risultante può avere concentrazioni in peso di nanomateriale di carbonio comprese tra 1% e 20%.

In alternativa, la preparazione del materiale nanocomposito può essere effettuata mediante sintesi elettrochimica del polimero con simultaneo inglobamento del materiale nanometrico.

Questo metodo prevede la deposizione elettrochimica del polimero, a partire da una soluzione di monomero in cui sono stati dispersi i materiali di carbonio. Alternativamente, la deposizione elettrochimica del polimero a partire dal monomero può essere effettuata su uno strato di nanomateriali di carbonio precedentemente depositati sull'elettrodo di lavoro.

Il metodo prevede la deposizione elettrochimica mediante applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo di lavoro.

Inoltre, il metodo prevede l'utilizzo di tecniche elettrochimiche a potenziale controllato. Il potenziale viene controllato a valori opportuni per la crescita di ciascun polimero.

Ancora, secondo questo metodo di preparazione, è previsto l'utilizzo di soluzioni di monomeri in concentrazione comprese tra: 1mM e 100mM e di concentrazioni di nanomateriale di carbonio comprese tra: 20 mg/l e 200 mg/l.

I materiali nanocompositi, preparati secondo uno dei due metodi precedentemente illustrati, sono stati sottoposti alla successiva determinazione di adsorbimento di idrogeno senza ulteriori trattamenti o manipolazioni.

Sistema di misura per l'adsorbimento di idrogeno

Per la determinazione della quantità di gas adsorbito è stato messo a punto un sistema di misura accurato e diretto. La misura del peso dei campioni di materiale adsorbente è stata effettuata mediante microbilancia al quarzo (Sauerbrey, G., *Z. Phys.* 155 (1959) 206-222) (K. O'Sullivan, G.G. Guilbault, *Review commercial quartz crystal microbalances—theory and applications*, Biosens. Bioelectron. 14 (1999) 663-670). Questa tecnica, di alta precisione, fornisce una misura molto precisa del peso di un materiale posto a contatto con il quarzo.

Mediante questa tecnica, l'avvenuto immagazzinamento dell'idrogeno viene rivelato e quantificato da un aumento ponderale del materiale, mentre il suc-

cessivo desorbimento viene rivelato da una corrispondente riduzione ponderale.

Per effettuare le misure, la microbilancia è stata posta in una camera, realizzata con materiale inerte, a cui è collegato un tubo di mandata del gas regolato mediante un controllore di flusso. Nelle condizioni sperimentali impostate, la sensibilità della misura risultava essere di 2 ng.

Questo apparato è stato utilizzato per misurare la capacità di adsorbimento/desorbimento di materiali compositi preparati secondo uno dei due metodi descritti in precedenza.

Il metodo di preparazione del materiale nanocomposito attraverso mescolamento tra il polimero in soluzione e il materiale nanometrico prevede che la deposizione avvenga direttamente sul dispositivo usato per la determinazione dell'adsorbimento di idrogeno.

Il metodo di preparazione del materiale nanocomposito mediante sintesi elettrochimica del polimero, con simultaneo inglobamento del materiale nanometrico, prevede che la deposizione avvenga su un elettrodo, che viene poi utilizzato direttamente nel sistema per la determinazione dell'adsorbimento di idrogeno.

La figura 1 mostra uno schema dell'apparato di misura, in cui con il riferimento numerico 10 è indicata la camera di materiale inerte all'interno della quale è posizionata la microbilancia, ed è collegata rispettivamente ad una bombola di H_2 indicata con 11 e ad una bombola di gas inerte 12, rispettivamente attraverso linee di collegamento sulle quali sono presenti dei flussimetri 13. I flussimetri sono regolati da un controllore di flusso 14, a sua volta azionato da un elaboratore elettronico 15, al quale i dati rilevati dalla microbilancia sono convogliati dopo passaggio in un contatore 16.

L'apparato di misura utilizzato e mostrato in figura 1 è stato fatto lavorare a temperatura ambiente. È tuttavia anche possibile riscaldare il sistema, al fine di accelerare la fase di desorbimento.
Le misure qui riportate sono state effettuate tutte a T ambiente e a P atmosferica.

Le misure di adsorbimento/desorbimento riportate nei seguenti esempi sono state effettuate in sequenza, misurando prima il quarzo da solo, successivamente il quarzo sul quale era stato depositato il materiale adsorbente ed infine il quarzo con il materiale adsorbente dopo esposizione all'idrogeno. Per la verifica e quantificazione del desorbimento

dell'idrogeno è stato sperimentato come la massa del campione diminuisse con il passare del tempo quando sottoposto ad un flusso di gas inerte come l'azoto, che non viene adsorbito dal materiale in esame.

Sugli stessi materiali, sono state effettuate inoltre misure con metodi di polmonazione-desorbimento convenzionali . Tali misure hanno evidenziato valori di adsorbimento in massa(%) confrontabili con i valori ottenuti usando la microbilancia.

Nel seguito della descrizione sono mostrati alcuni esempi di preparazione di materiali secondo la presente invenzione.

Esempio 1

È stata preparata una soluzione composta da 100ml di un polimero polietilendiossitiofene:polistirensulfonato (PEDOT:PSS) e da un riempitivo costituito da nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), preliminarmente trattati con una soluzione acida di HNO_3 (150mg). Una quantità pari a 10 µl di questa soluzione è stata depositata sulla superficie di quarzo usato come microbilancia (come mostrato nelle figure 2A e 2B). Il sistema è stato mantenuto a 100°C per circa 30 minuti. La figura 3 mostra un'immagine fotografica ottenuta al microscopio otti-

co (obiettivo 50x) del film di materiale nanocomposito preparato.

Successivamente, il campione è stato inserito in una camera di misura costituita da materiale inerte ed è stato sottoposto per due ore ad un flusso di azoto, in modo da eliminare tracce di altri eventuali contaminanti.

Una volta terminata la fase di pulizia, il quarzo ricoperto dal materiale nanocomposito è stato sottoposto a flussi alternati di idrogeno e azoto, in modo da verificare la reversibilità dell'adsorbimento e del desorbimento mediante un aumento/diminuzione di peso. La figura 6 mostra su un diagramma le curve di adsorbimento e desorbimento ottenute a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Il diagramma della figura 6 mostra come il processo sia ripetibile e completamente reversibile.

La quantità di idrogeno adsorbita è risultata essere pari al 4% in peso, rispetto alla quantità di riempitivo (SWCNT) presente nel materiale nanocomposito.

Esempio 2

È stata preparata una soluzione composta da un polimero PEDOT:PSS (100ml) e 100mg di riempitivo NPC. Le NPC sono state preliminarmente trattate con una

soluzione basica di KOH 10M per 2 ore, la dispersione è stata portata a valori di pH=7 mediante lavaggi con acqua distillata e poi portata a secchezza, in stufa ad una temperatura di 80°C.

Successivamente, 15 µl della soluzione di PEDOT:PSS e NP sono stati depositati sulla superficie di un quarzo usato come microbilancia (del tipo mostrato con riferimento alla Fig. 2). Il sistema è stato mantenuto a 100°C per circa 30 minuti.

Successivamente, il campione è stato inserito nella camera di misura, in cui è stato inizialmente introdotto un flusso di azoto, in modo da eliminare tracce di altri eventuali contaminanti. Successivamente, il campione è stato sottoposto a flussi alternati di idrogeno e azoto, in modo da verificare la reversibilità dell'adsorbimento e del desorbimento mediante un aumento/diminuzione di peso. La quantità di idrogeno adsorbita da questo sistema è risultata essere pari al 3% in peso, riferito alla quantità di riempitivo inserito nel nanocomposito.

Esempio 3

Utilizzando un processo di elettropolimerizzazione, è stato preparato un materiale nanocomposito formato da PEDOT e SWCNT.

Il campione è stato preparato mediante una sintesi *in situ*, la quale consiste in una polimerizzazione a partire dal rispettivo monomero disciolto in una soluzione dove sono stati precedentemente dispersi componenti di riempitivo (SWCNT) da includere nella matrice polimerica. Dal momento che questo procedimento di preparazione non è altro che un'elettropolimerizzazione da mezzo acquoso, si rende necessario un trattamento preliminare dei SWCNT, in modo da introdurre funzionalità idrofile che ne permettano la dispersione nel mezzo di reazione.

Di conseguenza, 200 mg di SWCNT sono stati trattati con una miscela di HNO_3:H_2SO_4 in rapporto 3:1 per 1h, quindi la soluzione è stata portata a pH=6,5 mediante lavaggi con acqua distillata e successivamente portata a secchezza con trattamento in stufa a 80°C. Una quantità pari a 3 mg dei SWCNT così trattati è stata dispersa in soluzione acquosa mediante sonicazione. Tale dispersione aveva una concentrazione pari a 10 mM di monomero etilendiossitiofene (EDOT) e 0,1mM di elettrolita NaPSS. Il materiale composito è stato depositato mediante applicazione di un potenziale pari a 1,25V versus il potenziale di riferimento dell'elettrodo ad Ag/AgCl sulla superficie di un

quarzo usato come microbilancia, precedentemente contattato ad un opportuno potenziostato.

La figura 4 mostra un'immagine fotografica ottenuta al microscopio a scansione elettronica (SEM) del materiale nanocomposito PEDOT/SWCNT. Nella figura si può osservare come i nanotubi uniscano tra loro zone diverse della matrice polimerica.

Il campione elettropolimerizzato è stato inserito nella camera di misura e sottoposto per due ore ad un flusso di azoto, in modo da eliminare tracce di altri eventuali contaminanti. Una volta terminata la fase di pulizia, il quarzo ricoperto dal materiale nanocomposito è stato sottoposto a flussi alternati di idrogeno e azoto, in modo da verificarne la reversibilità dell'adsorbimento e del desorbimento mediante un aumento/diminuzione di peso. La quantità di idrogeno adsorbita da questo sistema è risultata essere compresa tra il 2 ed il 4% in peso riferito alla quantità di riempitivo inserito nel materiale nanocomposito.

Esempio 4

È stata preparata una soluzione composta da 100 ml di POA e 150 mg di riempitivo di MWCNT. I nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) sono stati preliminarmente trattati con una soluzione acida di

H_2SO_4 5M per 2 h, la soluzione è stata portata a pH=7 tramite ripetuti lavaggi con acqua distillata. La soluzione è stata poi mantenuta in stufa a 80 °C per 1 h.

Una quantità pari a 10 µl di questa soluzione è stata depositata sulla superficie di un quarzo usato come microbilancia (nel modo mostrato con riferimento alle figure 2A e 2B). Il sistema è stato tenuto a 100°C per circa 30 minuti.

La figura 5 mostra un'immagine fotografica ottenuta con un microscopio ad effetto tunnel (STM) del film di materiale nanocomposito a base di poliortoanisidina (POA) e nanotubi di carbonio ottenuto.

Dopo essiccamento, il campione è stato inserito nella camera di misura costituita da materiale inerte ed è stato sottoposto per due ore ad un flusso di azoto, in modo da eliminare tracce di altri eventuali contaminanti.

Una volta terminata la fase di pulizia, il quarzo ricoperto dal materiale nanocomposito è stato sottoposto a flussi alternati di idrogeno e azoto, in modo da verificarne la reversibilità dell'adsorbimento e del desorbimento mediante un aumento/diminuzione di peso. La figura 7 mostra l'andamento lineare dell'adsorbimento. La quantità di

idrogeno adsorbita è risultata essere il 2-3% in peso riferita alla quantità di riempitivo (MWCNT) presente nel materiale nanocomposito.

La presente invenzione è stata descritta a titolo illustrativo, ma non limitativo, secondo sue forme preferite di realizzazione, ma è da intendersi che variazioni e/o modifiche potranno essere apportate dagli esperti nel ramo senza per questo uscire dal relativo ambito di protezione, come definito dalle rivendicazioni allegate.

Rivendicazioni

1. Materiale nanocomposito per lo stoccaggio di idrogeno, caratterizzato dal fatto di essere costituito da un riempitivo costituito da nanostrutture di carbonio in una matrice polimerica conduttrice scelta tra polietilendiossitiofene (PEDOT), polipirrolo (PPY), poliortoanisidina (POA),polidiamminonaftaleni (PDAN), polidiammino benzeni (PDAB).

2. Materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che dette nanostrutture di carbonio sono scelte tra: nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio a parete doppia (DWCNT), nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), nanofili e nanofibre di carbonio di diametro inferiore a 200 nm (NFC), nanoparticelle di carbonio (amorfo o grafitico) di diametro compreso tra 10 e 500 nm (NPC), fullereni (C_{60}).

3. Materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 1 o 2, caratterizzato dal fatto che dette nanostrutture di carbonio sono presenti in concentrazioni in peso comprese tra 1% e 20% del peso del materiale.

4. Procedimento per la preparazione del materiale nanocomposito definito nelle rivendicazioni 1-

3, caratterizzato dal fatto che comprende le seguenti fasi:

- preparazione di una soluzione di polimero in un opportuno solvente,

- mescolamento tra il polimero in soluzione e materiale nanometrico,

- evaporazione del solvente.

5. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che comprende ulteriormente una fase, successiva alla fase di mescolamento tra il polimero in soluzione e materiale nanometrico, di omogenizzazione della dispersione polimero/nanomateriale in un bagno ad ultrasuoni.

6. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 4 o 5, caratterizzato dal fatto che comprende ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),

- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,

- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),

- trattamento con soluzioni di H_2O_2,

- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,

- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,

- trattamento con ultrasuoni.

7. Procedimento per la preparazione del materiale nanocomposito definito nelle rivendicazioni 1-3, caratterizzato dal fatto che comprende le seguenti fasi:

- dispersione dei materiali di carbonio in una soluzione di monomero precursore dei polimeri, e

- deposizione elettrochimica della dispersione mediante applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo di lavoro.

8. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che prevede l'utilizzo di tecniche elettrochimiche a potenziale controllato, per la crescita di ciascun polimero.

9. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 7 o 8, caratterizzato dal fatto che prevede l'utilizzo di soluzioni di monomeri in concentrazione comprese tra: 1mM e 100mM e di concentrazioni di nanomateriale di

carbonio comprese tra: 20 mg/l e 200 mg/l.

10. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 7-9, caratterizzato dal fatto che comprende ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),

- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,

- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),

- trattamento con soluzioni di H_2O_2,

- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,

- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,

- trattamento con ultrasuoni.

11. Procedimento per la preparazione del materiale nanocomposito definito nelle rivendicazioni 1-3, caratterizzato dal fatto che comprende le seguenti fasi:

- deposizione di uno strato di nanomateriali di carbonio su un elettrodo di lavoro,

- deposizione elettrochimica da una soluzione

di monomero precursore del polimero scelto mediante applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo di lavoro modificato con il nanomateriale.

12. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che prevede l'utilizzo di tecniche elettrochimiche a potenziale controllato, per la crescita di ciascun polimero.

13. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo la rivendicazione 11 o 12, caratterizzato dal fatto che prevede l'utilizzo di soluzioni di monomeri in concentrazione comprese tra: 1mM e 100mM e di concentrazioni di nanomateriale di carbonio comprese tra: 20 mg/l e 200 mg/l.

14. Procedimento per la preparazione di un materiale nanocomposito secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 11 - 13, caratterizzato dal fatto che comprende ulteriormente una fase preliminare di trattamento dei materiali di carbonio, scelta tra:

- trattamento con soluzioni acide (HNO_3 o H_2SO_4),

- trattamento con soluzioni formate da miscele di acidi HNO_3/H_2SO_4,

- trattamento con soluzioni basiche (KOH o NaOH),

- trattamento con soluzioni di H_2O_2,

- trattamento con soluzioni formate da miscele di H_2O_2/H_2SO_4,

- trattamento termico in atmosfera ossidante a temperature comprese tra 100 e 400 °C,

- trattamento con ultrasuoni.

Roma, 28 Novembre 2007

p.p.: Massimiliano Lucci, Maria Letizia Terranova, Silvia Orlanducci, Francesco Toschi, Emanuela Tamburri

Barzanò & Zanardo Roma S.p.A.

FS/

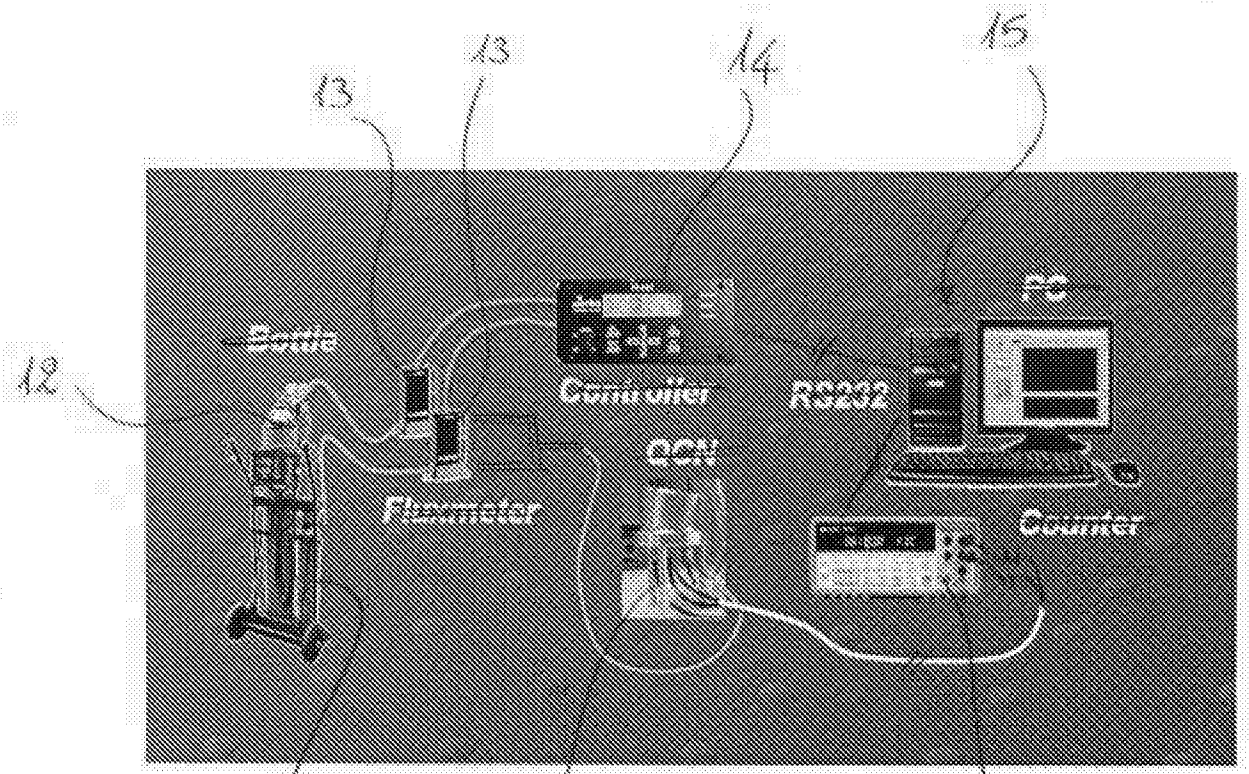

13
13
14
15
12
Scale
Controller
PC
RS232
QCM
Fibrimeter
Counter
11
10
16

Fig. 1

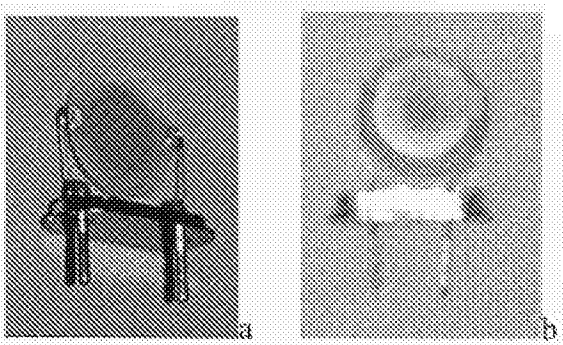

a
b

Fig.2

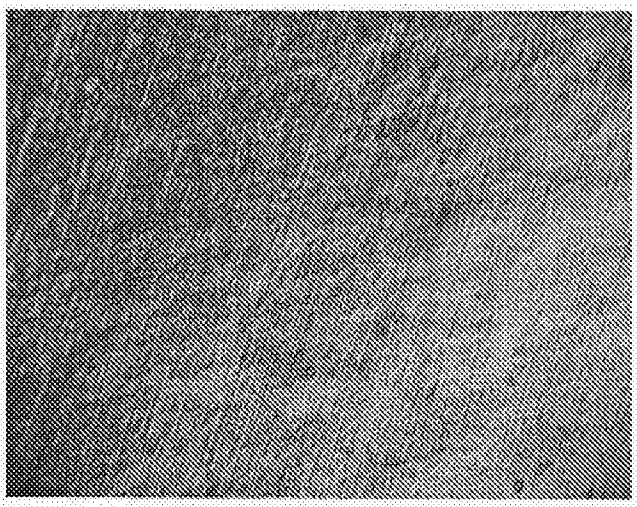


Fig.3

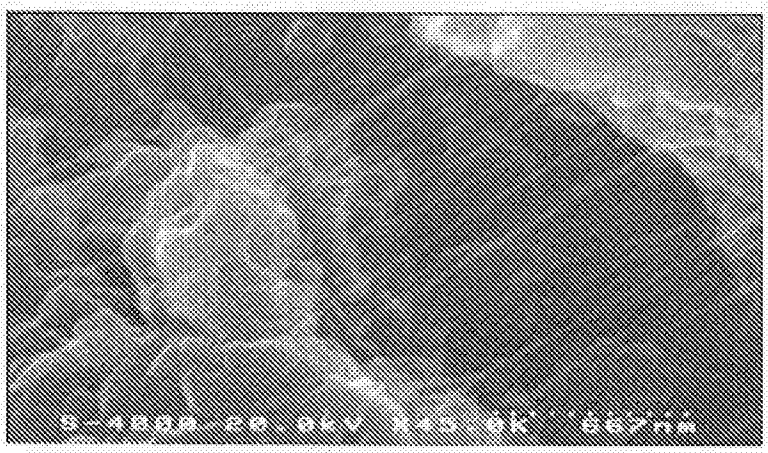


Fig. 4

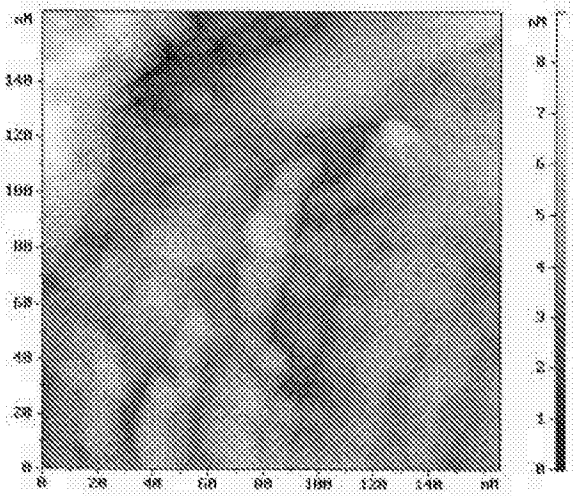


Fig. 5

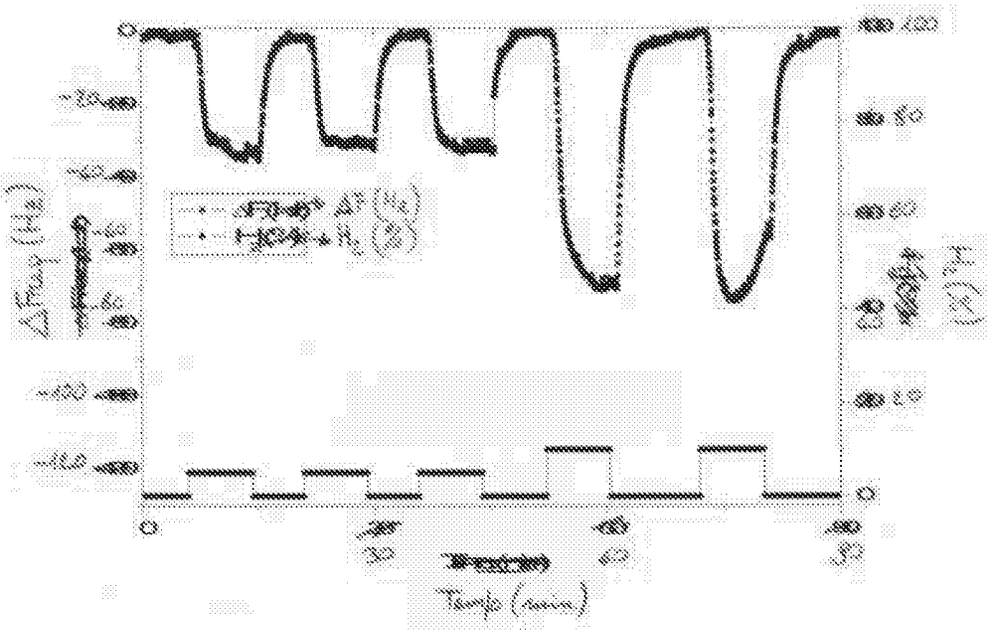


Fig. 6

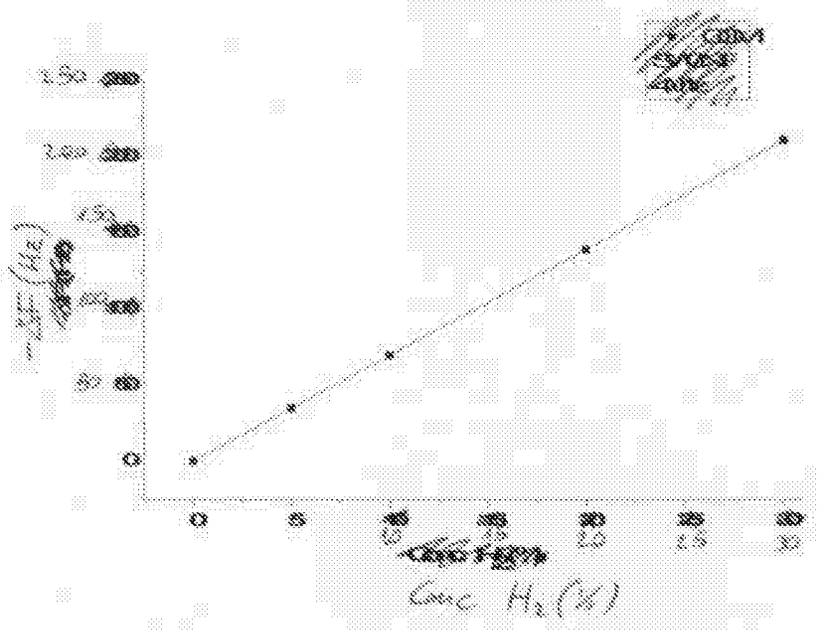


Fig. 7