



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

DOMANDA NUMERO	102007901563486
Data Deposito	11/10/2007
Data Pubblicazione	11/04/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M		

Titolo

MATERIALE COMPOSITO PER LO STOCCAGGIO DI IDROGENO CON VELOCITA' DI ASSORBIMENTO E DI DESORBIMENTO MOLTO ELEVATE E PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI DETTO MATERIALE.

”MATERIALE COMPOSITO PER LO STOCCAGGIO DI IDROGENO CON VELOCITÀ DI ASSORBIMENTO E DI DESORBIMENTO MOLTO ELEVATE E PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI DETTO MATERIALE”

a nome: 1) VENEZIATECNOLOGIE S.p.A.,

Via delle Industrie 39, 30175 P. Marghera (VE),

2) COMISIÓN NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA,

Av. del Libertador 8250, Ciudad Autonoma de Buenos Aires,

República Argentina

3) UNIVERSITÉ LAVAL,

Pavillon des Sciences de l'éducation, local 1434, 2320 rue des Bibliothèques, Québec (Québec) Canada, G1V 0A6

Descrizione

La presente invenzione riguarda un materiale composito, con il relativo procedimento di produzione, per lo stoccaggio di idrogeno con velocità di assorbimento e di desorbimento molto elevate, in particolare utilizzabile per applicazioni su veicoli con cella combustibile ad idrogeno o stazioni di accumulo di idrogeno come vettore di energia per produrre elettricità durante i picchi di consumo.

Per gli impieghi sopra menzionati gli

idruri della famiglia degli idruri di magnesio (MgH_2), con una capacità massima teorica di stoccaggio del 7,6% in peso d'idrogeno e temperature di desorbimento di ca. 300 °C, necessarie per avere una pressione di ca. 1 atmosfera per le applicazioni pratiche, sono attualmente in competizione con altri materiali come gli alanati, con una capacità di stoccaggio fra 5.5% e 8.8% e temperature di desorbimento, in due tappe, fra 120 y 250 °C, e anche con altre famiglie di idruri con temperatura di desorbimento vicina alla temperatura ambiente, basati ad esempio su elementi come il lantanio e il nichel, con una capacità di stoccaggio fra 1 e 2% in peso.

Ad esempio per l'utilizzo su veicoli (autovetture), al fine di evitare l'immissione di anidride carbonica nell'atmosfera che accade con i combustibili fossili (gasolio, benzina, metano, gpl), sono stati indicati come obiettivi ragionevoli ingegneristici una capacità di stoccaggio del 6% in peso e una autonomia di 500 Km. Per 500 Km sarebbero necessari ca. 5 Kg di idrogeno. Con idruri con temperatura di desorbimento vicina alla

temperatura ambiente questo significa un peso di 250-500 Kg (cioè 5 - 10 volte il peso di un serbatoio di combustibili fossili: considerato eccessivo).

Con un serbatoio contenente idruri con base magnesio e l'utilizzo di batterie elettriche per il preriscaldamento e riscaldamento degli idruri il peso si può dimezzare rispetto a quello degli idruri con temperatura di desorbimento vicina alla temperatura ambiente. Gli idruri basati sul magnesio potrebbero già oggi essere impiegati su veicoli leggeri (motocicli) visto che per questi è richiesta un'autonomia minore di quella delle autovetture.

A parte la capacità di stoccaggio, ai fini pratici, serve avere una velocità di assorbimento dell'idrogeno compatibile con i tempi impiegati dagli utenti dei veicoli per effettuare una carica di combustibili fossili e una velocità di desorbimento compatibile con le richieste del veicolo (partenza, accelerazione).

La famiglia di idruri a base magnesio con diversi additivi o fasi catalitiche è numerosa

perché esistono diverse formulazioni dell'additivo fra cui menzioniamo Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li-Pd, Zr, Pd, etc.

E' stato ora trovato un additivo avente effetto catalitico, da aggiungere all'idruro di magnesio, che permette di avere un materiale che consente lo stoccaggio di idrogeno con velocità di assorbimento e di desorbimento molto elevate, tali di consentire applicazioni compatibili con le prestazioni richieste nella pratica ad un veicolo, legate al tempo di carica del combustibile, tempi per la partenza del veicolo, accelerazione, anche se con una leggera riduzione del valore massimo di stoccaggio, parametro legato nelle applicazioni pratiche all'autonomia del veicolo

Il materiale composito, oggetto della presente invenzione, è costituito da un idruro metallico, in funzione di matrice, e da una lega costituita da zirconio (Zr) e nichel (Ni), in rapporto ponderale zirconio/nichel compreso fra 20/80 e 60/40, preferibilmente fra 40/60 e 55/45, come particelle e/o fasi secondarie, essendo detto idruro metallico in forma di particelle micrometriche e detta lega

in forma di particelle e/o come fasi secondarie con dimensioni nanometriche e/o micrometriche, preferibilmente nanometriche. L'idruro metallico preferito è l'idruro di magnesio (MgH_2).

La lega costituita da zirconio e nichel può essere preferibilmente scelta fra le leghe $Zr_{36}Ni_{64}$ e $Zr_{50}Ni_{50}$, composizione in % atomica, e i composti intermetallici Zr_8Ni_{21} , Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} e $ZrNi$, da soli ogni lega o composto, o in combinazione fra loro.

Nel caso si utilizzi idruro di magnesio il rapporto ponderale idruro di magnesio/lega costituita da zirconio e nichel è compreso preferibilmente fra 98/2 e 80/20, più preferibilmente fra 92/8 e 88/12.

Il materiale composito è preferibilmente nanostrutturato.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è il procedimento per la preparazione di una lega attivata costituita da zirconio e nichel, scelta preferibilmente fra le leghe $Zr_{36}Ni_{64}$ e $Zr_{50}Ni_{50}$, composizione in % atomica, e i composti intermetallici Zr_8Ni_{21} , Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} e $ZrNi$, da soli ogni

lega o composto, o in combinazione fra loro, che comprende essenzialmente i seguenti stadi:

- alimentazione ad un forno dei metalli Zr e Ni , ognuno con purezza uguale o superiore al 99,9 % in peso, in rapporto ponderale zirconio / nichel compreso fra 20/80 e 60/40, e fusioni ripetute, preferibilmente in numero compreso fra 4 e 6, in atmosfera inerte, seguite da raffreddamenti intermedi ed, eventualmente, da un trattamento termico finale a temperature preferibilmente fra 900 e 1100 °C per un tempo da qualche decina di ore fino ad alcuni giorni.

- attivazione della lega, per infragilirla, tramite cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno in un numero compreso fra 2 e 6;

- raffreddamento a temperatura ambiente della lega infragilita;

- frantumazione della lega infragilita e raffreddata fino ad ottenere particelle di dimensioni comprese fra 100 e 300 micro-metri.

L'assorbimento di idrogeno può essere preferibilmente effettuato ad una pressione compresa fra 25 e 45 atm e a temperatura

ambiente in adatto sistema volumetrico e il desorbimento di idrogeno può essere preferibilmente effettuato in detto adatto sistema volumetrico mediante riscaldamento ad una temperatura compresa fra 285 e 315°C e sotto vuoto.

Il forno in cui vengono alimentati i metalli Zr e Ni è un forno scelto preferibilmente fra un forno ad arco elettrico, ad esempio con elettrodo di tungsteno, oppure un forno ad induzione.

L'atmosfera inerte è preferibilmente di argon ad alta purezza, più preferibilmente uguale o superiore a 99,998 % in peso.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è il procedimento per la produzione del materiale composito sopra descritto che comprende essenzialmente l'alimentare in adatto mulino l'idruro metallico e la lega attivata, costituita da zirconio e nichel, preparata come sopra descritto, ed il macinare detto idruro e detta lega in atmosfera inerte per un tempo compreso preferibilmente fra qualche ora ed alcuni giorni, più preferibilmente fra 6 ore e 4 giorni.

L'adatto mulino può essere un mulino scelto preferibilmente fra un mulino attritore con contenitore, asse verticale con palette e sfere, in acciaio duro o altri materiali duri, un mulino con asse orizzontale, un mulino con martelli di frantumazione, un mulino a vibrazioni, o loro combinazioni.

Il mulino scelto viene preferibilmente modificato per poter lavorare con atmosfera inerte evitando così problemi di sicurezza per gli operatori per l'infiammabilità della polvere micrometrica di magnesio e problemi per il materiale per il degrado per ossidazione delle proprietà di stoccaggio.

Nel caso di produzione del materiale composito in scala di laboratorio (in scala grammi) il procedimento si differenzia dal processo in scala industriale per l'utilizzo di mulini di piccole dimensioni di alta energia, con giare di piccole dimensioni, che riducono i tempi necessari per l'ottenimento del composito ottimizzando le proprietà di stoccaggio dell'idrogeno. Inoltre le dimensioni ridotte delle giare consentono di imporre condizioni molto omogenee per la

macinazione del lotto. Il fenomeno di macinazione in tali mulini, che non possono essere replicati con le dimensioni richieste da una produzione industriale, è in genere diverso dal fenomeno che avviene in un mulino industriale di medie o grandi dimensioni. E' per questo motivo, e non solo per il cambio di scala, che bisogna ottimizzare di nuovo in scala industriale le proprietà di stoccaggio dell'idrogeno fino a raggiungere, se possibile, quelle ottenute in scala laboratorio.

In scala laboratorio, utilizzando un mulino di alta energia per preparare il composito, utilizzando diversi additivi del sistema Zr-Ni, è stato possibile raggiungere nel caso dell'additivo $Zr_{36}Ni_{64}$ la più alta velocità di assorbimento (ca. 6% in peso di idrogeno alla pressione di 10 atm e alla temperatura di 250 °C), la velocità più alta di desorbimento (alla pressione di 0,25 atm e alla temperatura di 250 °C) e la più alta pendenza o valore iniziale di desorbimento.

Vengono ora riportati due esempi, di cui

il primo è una realizzazione in accordo alla presente invenzione, il secondo è comparativo.

Esempio 1

Produzione in scala industriale del materiale composito costituito da idruro di magnesio MgH_2 e dalla lega $Zr_{36}Ni_{64}$, come additivo catalitico.

Produzione della lega.

La lega $Zr_{36}Ni_{64}$, 36-64 in composizione atomica, e 47 % di Zr e al 53 % di Ni come composizione in peso, corrisponde all'eutectico del Diagramma di Stato Zr-Ni, con una temperatura di fusione di 1070 °C.

Attrezzatura:

1 forno ad arco con elettrodo di tungsteno e con crogiolo di rame raffreddato ad acqua

1 sistema volumetrico per il ciclaggio di materiali (assorbimento, desorbimento) in atmosfera di idrogeno, a diverse pressioni o sotto vuoto e a temperatura ambiente o alta temperatura, dotato di un sistema di monitoraggio con sensori di pressione, di vuoto e di temperatura per assicurare l'efficacia dei cicli di idrogenazione e de-

idrogenazione

1 mortaio

1 mulino con sfere in acciaio duro

Operazioni:

Carica del crogiolo con le percentuali 47 % di Zr e al 53 % di Ni come composizione in peso, ognuno con purezza > 99,9%.

Fusione della carica nel forno ad arco in atmosfera di argon di alta purezza (> 99,998%).

Fusione ripetuta, 6 volte, per ottenere omogeneità composizionale nella lega.

Attivazione dell'additivo

- infragilimento della lega, che esibisce un alto valore di durezza dopo fusione, tramite 3 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno

- assorbimento di idrogeno ad una pressione $p = 40$ atmosfere a temperatura ambiente nel sistema volumetrico

- desorbimento mediante riscaldamento nel sistema volumetrico ad una temperatura $T = 300^{\circ}\text{C}$ e vuoto di pompa rotativa

- frantumazione della lega fino ad una dimensione delle particelle pari a 100-300

micro-metri mediante il mortaio e il mulino.

Controllo qualità:

Verifica della morfologia e delle dimensioni delle particelle mediante un microscopio elettronico ad scansione, SEM, utilizzando elettroni secondari (SE) dopo attivazione e frantumazione.

Nelle micrografie SEM delle Fig. 1 e Fig. 2 si osservano la morfologia e le dimensioni delle particelle dopo ciclaggio in atmosfera di idrogeno (attivazione) e frantumazione. L'ingrandimento è differente nelle due micrografie per poter osservare il lotto (Fig. 1) e le singole particelle (Fig. 2).

Produzione del composito.

Attrezzatura:

1 forno ad arco

1 mulino attritore standard con contenitore, asse verticale con palette e sfere, in acciaio duro

Capacità del contenitore: 15 litri.

Modifiche:

- tubi e circuito sul coperchio del contenitore, adatti al flussaggio di gas, per poter effettuare la macinazione in atmosfera

inerte (argon).

- globe-bag per effettuare l'estrazione dei campioni di prova in atmosfera inerte (argon)

- raffreddamento forzato del cuscinetto e guarnizione di chiusura dell'asse rotante per evitare la fuoriuscita di polvere.

1 Globe-box per effettuare manovre che riguardano la carica dell'idruro di magnesio (MgH_2), in assenza d'aria e umidità (leggera sovrappressione di azoto)

Operazioni:

Carica del contenitore del mulino attritore con idruro di magnesio (materiale standard reperibile sul mercato, ad esempio con una composizione ponderale di 95 % MgH_2 e 5 % Mg, in polvere micrometrica) e additivo catalitico in proporzione ponderale 90:10.

Rapporto peso sfere in acciaio/peso carica = 50:1

Macinazione in atmosfera inerte di argon.
Velocità di rotazione dell'asse verticale = 250 giri/minuto

Estrazione ogni 24 ore di campioni di prova in atmosfera di argon per il controllo della morfologia della polvere e le

prestazioni per lo stoccaggio

Macinazione completa del lotto in atmosfera inerte di argon (durante 70 ore per un lotto di 0,6 Kg)

Estrazione del lotto in atmosfera di argon.

Confezione del lotto in una bottiglia in plastica con atmosfera di argon.

Controllo qualità:

Verifica della morfologia e delle dimensioni delle particelle mediante un microscopio elettronico ad scansione, SEM, utilizzando elettroni secondari (SE) ed elettroni retrodiffusi (BSE). Nella Fig. 3 si osservano le particelle del idruro di magnesio (1-4 micro-metri) con particelle corrispondenti al additivo catalitico (dimensioni minori di 500 nano-metri). Osservando adesso lo stesso campo tramite elettroni BSE (Fig. 4) si notano più in dettaglio le particelle corrispondenti al additivo, come zone più chiare rivelate dagli elettroni BSE grazie agli elementi Zr e Ni che hanno un numero atomico più alto di quelli degli atomi della matrice (Mg e H), inglobate

all'interno delle particelle del idruro di magnesio.

Verifica delle dimensioni delle particelle mediante un Granulometro Laser:

Dimensioni delle particelle: Diametro ($v_{0.5}$) = 2,5 micrometri

Verifica delle proprietà come materiale in scala industriale (chilogrammi) per lo stoccaggio dell'idrogeno tramite uno Strumento di misura Sievert (vedere Tabella 1).

Tabella 1

Caratteristiche dell'idruro con base magnesio e con additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$, in scala chilogrammo

Stoccaggio di idrogeno massimo	Tempo per l'assorbimento dell'idrogeno, ca. 90% del totale (ad una $p = 20$ atmosfere e una $T = 300$ °C)	Tempo per il desorbimento dell'idrogeno, ca. 90% del totale (ad una pressione di prova $p = 0,25$ atmosfere e una $T = 300$ °C)
5,4 % in peso	100 s	300 s

Esempio 2-Comparativo

Produzione di un idruro di riferimento: idruro

di magnesio contenente come additivo catalitico l'ossido Nb_2O_5 in scala industriale E' stato fabbricato in scala chilogrammo con lo stesso procedimento industriale utilizzato per l'Esempio 1.

Attrezzatura:

1 mulino attritore standard modificato e migliorato come nell'Esempio 1.

1 Globe-box come nell'Esempio 1.

Operazioni:

Carica del contenitore del mulino attritore con idruro di magnesio MgH_2 (materiale standard reperibile sul mercato, 95% MgH_2 e 5% Mg, in polvere micrometrica) e fase catalitica (ossido Nb_2O_5 , materiale standard reperibile sul mercato, in polvere micrometrica) in proporzione ponderale 95:5

Rapporto peso sfere in acciaio/peso carica = 50:1

Macinazione in atmosfera inerte di argon.

Velocità di rotazione dell'asse = 300 giri/minuto

Estrazione ogni 24 ore di campioni di prova in atmosfera di argon per il controllo della morfologia della polvere e le

prestazioni per lo stoccaggio

Macinazione completa del lotto in atmosfera inerte di argon (durante 72 ore per un lotto di 0,5 Kg)

Estrazione del lotto in atmosfera di argon

Confezione del lotto in una bottiglia in plastica con atmosfera di argon

Controllo qualità:

Verifica delle dimensioni delle particelle mediante un Granulometro Laser:

Dimensioni delle particelle: Diametro (v, 0.5) = 4,6 micrometri

Verifica delle proprietà come materiale in scala industriale (chilogrammi) per lo stoccaggio dell'idrogeno tramite uno Strumento di misura Sievert (vedere Tabella 2)

Il confronto dei tempi di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno (ca. 90% del totale) nel caso del idruro con base magnesio e con additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$ oggetto della presente invenzione (Tabella 1) e i corrispondenti tempi per un idruro di riferimento l'idruro con base magnesio e con fase catalitica Nb_2O_5 (Tabella 2) dimostra che la cinetica dell'idruro con additivo catalitico

Zr₃₆Ni₆₄ è più alta.

Un confronto con le caratteristiche più favorevoli ottenute in scala grammi di tutti gli altri idruri della famiglia con base magnesio e con diversi additivi indica che l'idruro con base magnesio e con additivo catalitico Zr₃₆Ni₆₄ oggetto della presente invenzione esibisce in scala grammi e anche in scala chilogrammi le più elevate velocità di assorbimento e desorbimento.

Tabella 2

Caratteristiche del idruro con base magnesio e con fase catalitica Nb₂O₅, in scala chilogrammo

Stoccaggio di idrogeno massimo	Tempo per l'assorbimento dell'idrogeno, ca. 90% del totale (ad una p = 20 atmosfere e una T = 300 °C)	Tempo per il desorbimento dell'idrogeno, ca. 90% del totale (ad una pressione di prova p = 0,25 atmosfere e una T = 300 °C)
6,2 % in peso	130 s	600 s

RIVENDICAZIONI

1. Materiale composito costituito da un idruro metallico, in funzione di matrice, e da una lega costituita da zirconio e nichel in rapporto ponderale zirconio/nichel compreso fra 20/80 e 60/40, come particelle e/o fasi secondarie, essendo detto idruro metallico in forma di particelle micrometriche e detta lega in forma di particelle e/o come fasi secondarie con dimensioni nanometriche e/o micrometriche.
2. Materiale composito come da rivendicazione 1 dove l'idruro metallico è idruro di magnesio (MgH_2).
3. Materiale composito come da rivendicazione 1 dove la lega costituita da zirconio e nichel è scelta fra le leghe $Zr_{36}Ni_{64}$ e $Zr_{50}Ni_{50}$, composizione in % atomica, e i composti intermetallici Zr_8Ni_{21} , Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} e $ZrNi$, da soli ogni lega o composto, o in combinazione fra loro.
4. Materiale composito come da

rivendicazione 2 dove il rapporto ponderale idruro di magnesio/lega costituita da zirconio e nichel è compreso fra 98/2 e 80/20.

5. Materiale composito come da rivendicazione 4 dove il rapporto ponderale idruro di magnesio/lega costituita da zirconio e nichel è compreso fra 92/8 e 88/12.

6. Materiale composito come da rivendicazione 1 dove la lega costituita da zirconio e nichel è in forma di particelle e/o come fasi secondarie con dimensioni nanometriche.

7. Materiale composito come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 6 dove detto materiale composito è nanostrutturato.

8. Procedimento per la preparazione di una lega attivata costituita da zirconio e nichel, scelta fra le leghe $Zr_{36}Ni_{64}$ e $Zr_{50}Ni_{50}$, composizione in % atomica, e i composti intermetallici Zr_8Ni_{21} , Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} e $ZrNi$, da soli ogni lega o composto, o in combinazione fra loro, comprendente essenzialmente i seguenti

stadi:

- alimentazione ad un forno dei metalli Zr e Ni , ognuno con purezza uguale o superiore al 99,9 % in peso, in rapporto ponderale zirconio / nichel compreso fra 20/80 e 60/40, e fusioni ripetute, in atmosfera inerte, seguite da raffreddamenti intermedi ed, eventualmente, da un trattamento termico finale;
- attivazione della lega, per infragilirla, tramite cicli di assorbimento e desorbimento di idrogeno in un numero compreso fra 2 e 6;
- raffreddamento a temperatura ambiente della lega infragilita;
- frantumazione della lega infragilita e raffreddata fino ad ottenere particelle di dimensioni comprese fra 100 e 300 micro-metri.

9. Procedimento come da rivendicazione 8 dove l'assorbimento di idrogeno viene effettuato ad una pressione compresa fra 25 e 45 atm e a temperatura ambiente in adatto sistema volumetrico e il

desorbimento di idrogeno viene effettuato in detto adatto sistema volumetrico mediante riscaldamento ad una temperatura compresa fra 285 e 315°C e sotto vuoto.

10. Procedimento come da rivendicazione 8 dove le fusioni ripetute sono in numero compreso fra 4 e 6.

11. Procedimento come da rivendicazione 8 dove il forno in cui vengono alimentati i metalli Zr e Ni è un forno scelto fra un forno ad arco elettrico oppure un forno ad induzione.

12. Procedimento come da rivendicazione 8 dove l'atmosfera inerte è di argon ad alta purezza uguale o superiore a 99, 998 % in peso.

13. Procedimento per la produzione del materiale composito come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 7 comprendente essenzialmente l'alimentare in adatto mulino l'idruro metallico e la lega attivata, costituita da zirconio e nichel, preparata come da almeno una delle rivendicazioni da 8 a 12, ed il macinare detto idruro e detta lega in

atmosfera inerte per un tempo compreso fra qualche ora ed alcuni giorni.

14. Procedimento come da rivendicazione 13 dove l'adatto mulino è un mulino scelto fra un mulino attritore con contenitore, asse verticale con palette e sfere in acciaio, un mulino con asse orizzontale, un mulino con martelli di frantumazione, un mulino a vibrazioni, o combinazioni di questi metodi di macinazione.

15. Procedimento come da rivendicazione 13 dove il tempo di macinazione è compreso fra 6 ore e 4 giorni.

16. Uso del materiale composito come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 7 per lo stoccaggio di idrogeno con velocità di assorbimento e di desorbimento molto elevate.

SB/BM

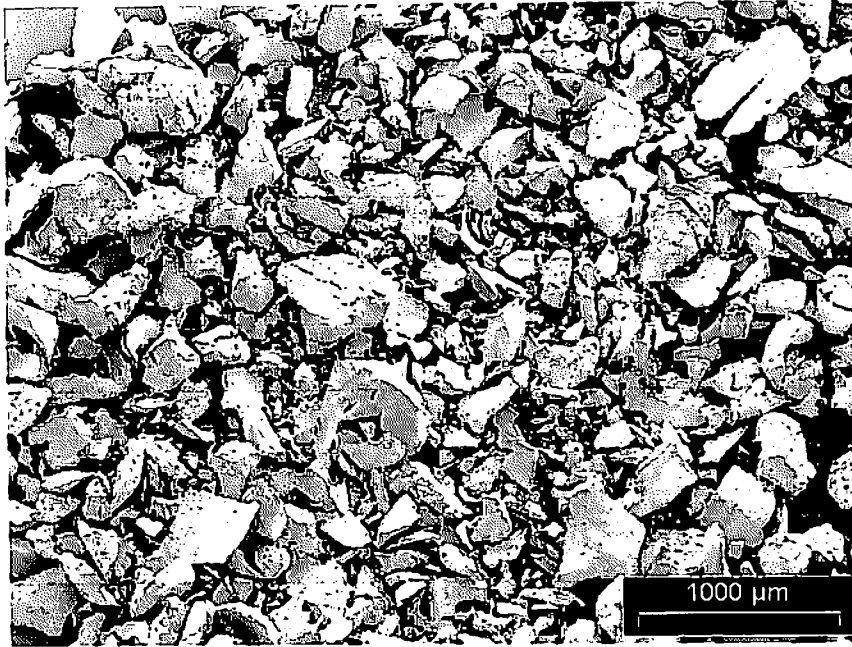
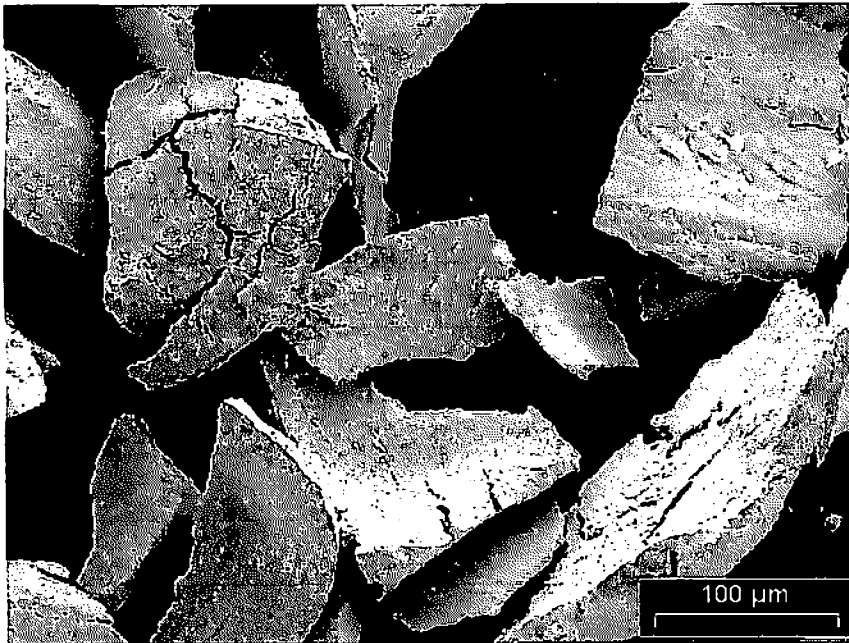


Figura 1. Additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$ dopo ciclaggio in atmosfera di idrogeno (attivazione) e macinazione. Micrografia SEM (SE).



5

Figura 2. Additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$ dopo ciclaggio in atmosfera di idrogeno (attivazione) e macinazione. Micrografia SEM (SE).

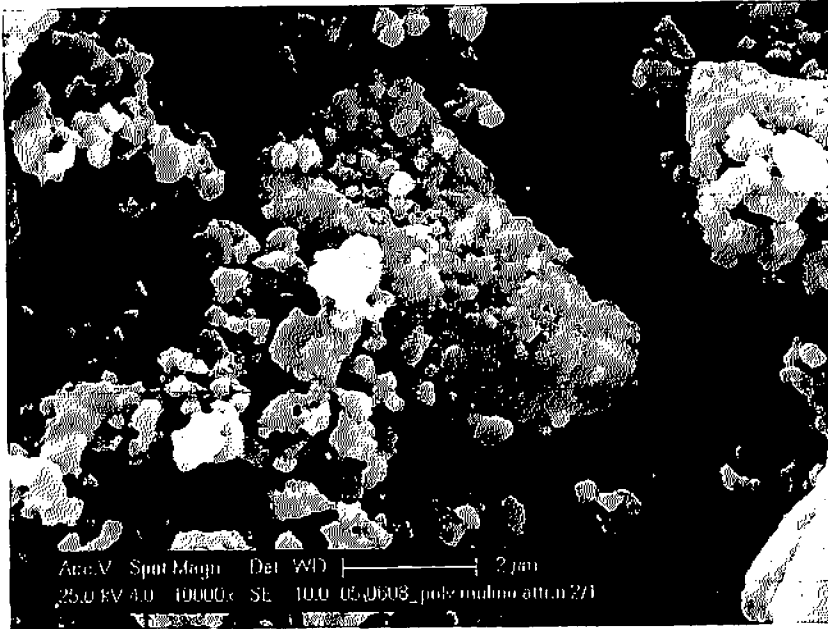
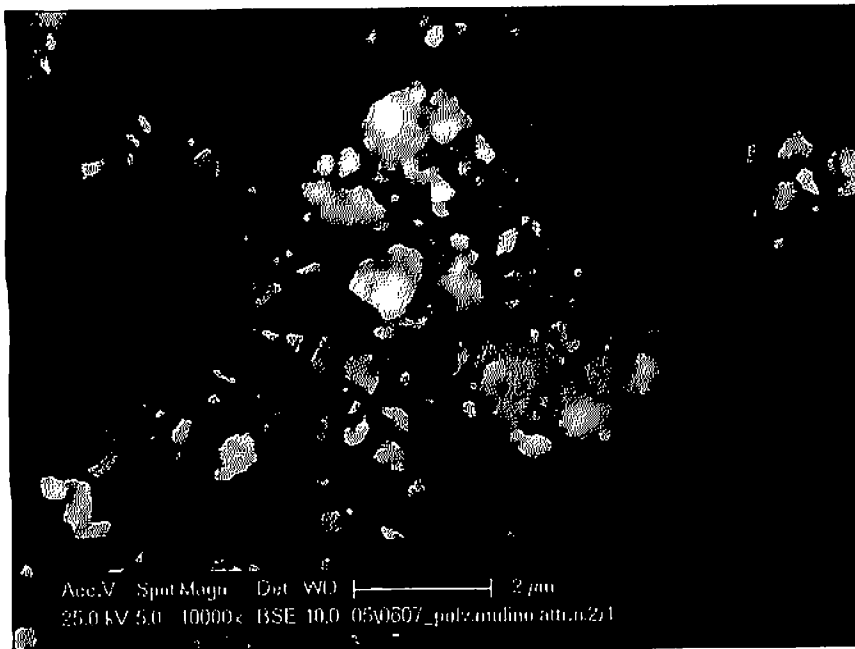


Figura 3. Idruro con base magnesio, MgH_2 , con additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$, scala chilogrammi. Micrografia SEM (SE).



5

Figura 4. Idruro con base magnesio, MgH_2 , con additivo catalitico $Zr_{36}Ni_{64}$, scala chilogrammi. Micrografia SEM (BSE).