

## **Titolo del Progetto 1**

**(tematica: Sviluppo di nuovi materiali per l'energia)**

### **ECONOMIA DI IDROGENO: TECNOLOGIE DI PRODUZIONE e PURIFICAZIONE DELL' IDROGENO**

Con il termine Economia dell'Idrogeno si intende oggi un sistema energetico sostenibile in cui l'idrogeno può essere utilizzato come combustibile, come vettore per trasportare l'energia e per la produzione dell'energia elettrica. L'idrogeno non è, d'altra parte, prontamente disponibile in natura e deve quindi essere generato da altre fonti energetiche rinnovabili e non inquinanti. Le più importanti tra queste sono quelle che prevedono l'utilizzo di fonti disponibili nel territorio, quali il sole e il carbone.

#### **Obiettivi del Progetto**

Il presente progetto ha come obiettivi

- 1) lo sviluppo di nanoeterostrutture ibride semiconduttore/metallo per la produzione di idrogeno tramite scissione fotocatalitica dell'acqua
- 2) lo sviluppo di materiali nanostrutturati per la purificazione da H<sub>2</sub>S e CO del syngas derivante dalla gassificazione del carbone

1) Il processo di scissione fotocatalitica dell'acqua per la produzione di idrogeno ha attirato di recente un notevole interesse per la sua intrinseca semplicità: materiali nanocompositi con componenti semiconduttrici e metalliche inducono, sotto illuminazione e con elevata efficienza, la scissione dell'acqua. L'assorbimento di un quanto di luce solare nel semiconduttore genera infatti una coppia di cariche di segno opposto. Il processo di ossido - riduzione dell'acqua avviene, successivamente, nella parte semiconduttrice (anodo) e metallica (catodo) delle nanostrutture, le quali si comportano come un insieme di celle elettrochimiche nanometriche che inducono la fotoelettrolisi dell'acqua.

Sebbene il processo di scissione fotocatalitica dell'acqua abbia delle grandi potenzialità, esistono ancora vari ostacoli legati ai materiali che ne impediscono un uso su larga scala. In particolare è difficile trovare sistemi semiconduttori stabili che abbiano un gap ottico opportuno per sfruttare tutto lo spettro solare e contemporaneamente abbiano la giusta affinità elettronica per innescare la chimica di ossido-riduzione dell'acqua. Ulteriori problemi che limitano l'efficienza di produzione dell'idrogeno derivano dalla cinetica di ricombinazione delle cariche elettriche generate a seguito dall'assorbimento della luce solare e dalla ricombinazione dei prodotti elettrochimici intermedi e finali del processo di fotoelettrolisi.

Negli ultimi anni le tecniche di sintesi di nanocristalli semiconduttori e metallici colloidali hanno registrato degli enormi progressi che hanno dato luogo a notevoli applicazioni in

campo optoelettronico, ed in particolare, nel fotovoltaico e nella fotoproduzione dell'idrogeno. Si è rivelata particolarmente promettente una nuova classe di nanostrutture ibride semiconduttore/metallo, cresciute con tecniche di sintesi chimica e costituite da una sbarretta nanometrica di solfuro di cadmio. La nanostruttura si autoassembla da un seme di seleniuro di cadmio; ad un estremo della sbarretta è inoltre depositato il fotocatodo sotto forma di una nanosfera di platino. La particolare architettura di queste nanoparticelle innesca un processo di scissione fotocatalitica molto efficiente, grazie alla possibilità di controllare la cinetica di ricombinazione dei prodotti intermedi. Allo stesso tempo la stabilità della nanostruttura, ed in particolare la parte metallica, risulta notevolmente migliorata.

L'obiettivo generale del progetto è di studiare e ottimizzare il processo di scissione fotocatalitica dell'acqua per la produzione di idrogeno ed ossigeno, tramite nanomateriali ibridi semiconduttore/metallo, opportunamente ingegnerizzati sulla scala nanometrica.

Gli obiettivi operativi sono:

- Sintesi di nanostrutture CdSe/CdS del tipo "dot/rod", con al loro estremo una nanosfera di platino.
- Studio dei processi fotofisici e fotochimici che avvengono nelle nanostrutture. Per raggiungere questo obiettivo sarà sviluppato un apparato sperimentale per fotoluminescenza di eccitazione, un sistema per misurare spettri di azione, ed un apparato sperimentale per la determinazione dell'efficienza quantica di produzione dell'idrogeno alle diverse lunghezze d'onda dello spettro solare.

2) L'attuale panorama energetico mondiale è caratterizzato da un crescente interesse verso l'utilizzo del carbone come fonte energetica primaria di interesse strategico. Ciò ha portato allo sviluppo delle cosiddette *clean coal technologies* che consentono un impiego efficiente del carbone con un ridotto impatto ambientale e di tecnologie avanzate per la produzione di combustibili dal gas di sintesi derivante dai processi di gassificazione del carbone. Il gas prodotto dal trattamento del carbone è il gas di sintesi, cosiddetto syngas. E' possibile utilizzare il syngas per la produzione di vettori energetici ad alta valenza ambientale, tra cui rivestono particolare interesse l'idrogeno, il metanolo, il dimetiletere e le benzine sintetiche. Per tali ragioni, insieme a vantaggi di tipo economico e con il recente mutamento del mercato dell'energia, si prevede, per il prossimo futuro, un notevole sviluppo delle tecnologie di gassificazione e di produzione di idrogeno e altri vettori energetici a partire dal carbone. Il syngas è costituito principalmente da idrogeno, monossido di carbonio, biossido di carbonio e tracce di altri composti, per lo più indesiderati.

Gli obiettivi di questo progetto prevedono la purificazione dell'idrogeno mediante l'abbattimento del tenore di l'acido solfidrico ( $H_2S$ ) e di monossido di carbonio ( $CO$ ).

- Le tecnologie di desolforazione del syngas maggiormente diffuse sono la desolforazione a freddo, mediante assorbimento dell' $H_2S$  da parte di soluzioni acquose di ammine, e la desolforazione a caldo, tramite reazioni gas-solido su sistemi a base di ossidi metallici. Rispetto ai processi di desolforazione a freddo, i processi a secco ad alta temperatura presentano una maggiore semplicità impiantistica e, soprattutto, un'efficienza energetica molto maggiore. D'altra parte, tali sistemi richiedono ancora uno sviluppo dal punto di vista dell'affidabilità

e della durata dei materiali, e per tale motivo si è ritenuto opportuno approfondire lo studio di questo tipo di sistemi valutando in particolare le prestazioni di alcuni ossidi metallici nanostrutturati puri (quali ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) o dispersi su matrici mesostrutturate (silice).

- La reazione di water Gas Shift WGS ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) permette di ridurre il tenore di CO a circa 0.5-1 %; per raggiungere livelli di ca. 10 ppm, la miscela gassosa in uscita dal convertitore WGS può essere sottoposta all'ossidazione preferenziale (PROX) del CO ( $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ). Il rinnovato interesse per il processo WGS, da tempo impiegato nell'industria chimica, è dovuto alla necessità di sviluppare nuovi sistemi catalitici che non presentino gli inconvenienti tipici dei catalizzatori tradizionali (bassa attività, necessità di preriduzione controllata, instabilità all'aria). Recentemente sono stati sviluppati dei catalizzatori molto promettenti a base di metalli nobili supportati. Anche per il processo PROX, i sistemi catalitici, attivi a bassa temperatura, sinora sviluppati sono per lo più costituiti da metalli nobili supportati. Tra questi risultano particolarmente interessanti quelli a base di nanoparticelle di oro disperso su silice.

Gli obiettivi operativi sono:

- la sintesi di materiali nanostrutturati per la desolforazione e catalizzatori per l'abbattimento del tenore di CO del syngas derivante dal processo di gassificazione del carbone, alternativi a quelli impiegati comunemente nei processi industriali.
- La caratterizzazione dal punto di vista morfologico strutturale (attraverso tecniche di Diffrazione di raggi-X (XRD), Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM); fisisorbimento di azoto; spettroscopia infrarossa e di risonanza magnetica)
- Test di adsorbimento di H<sub>2</sub>S e di rigenerazione mediante l'utilizzo delle tecniche TPD/TPR/TPO e test catalitici per la reazione di WGS e per la PROX. Individuazione dei materiali più efficienti.

Il progetto sarà articolato su più fasi principali, con possibilità di sviluppo delle singole fasi e di ottimizzazione delle modalità della loro integrazione, sfruttando le competenze esistenti presso i Gruppi di ricerca proponenti del Dipartimento di Scienze Chimiche e del Dipartimento di fisica in tema di nanotecnologie, di studio delle proprietà ottiche e catalitiche.

Esistono dunque condizioni estremamente favorevoli perché il progetto consenta di svolgere una ricerca di alto livello nel campo energetico-ambientale e della Scienza dei Materiali, con ampie possibilità di ricadute.

Delle attività previste verranno svolte integralmente presso la sede di Monteponei quelle relative a

a) la sintesi dei materiali per la produzione e purificazione dell'idrogeno: esse comportano infatti la disponibilità di attrezzature chimiche semplici (vetreria, forni) esistenti presso il Laboratorio Chimico (Igea) utilizzato per le attività del Corso di Laurea in Scienza dei Materiali.

(b) lo sviluppo di un apparato sperimentale per fotoluminescenza di eccitazione, un sistema per misurare spettri di azione ed un apparato sperimentale per la determinazione dell'efficienza quantica di produzione dell'idrogeno alle diverse lunghezze d'onda dello spettro solare.

c) Altre attività di caratterizzazione dei materiali prodotti, utilizzando la strumentazione esistente presso i Laboratori di Chimica Fisica e di Analitica del Corso di Laurea (diffratometro a raggi X, spettrometro IR, strumenti per analisi termica).

Alcune caratterizzazioni saranno eseguite presso la sede di Monserrato dei Laboratori del Dipartimento di Scienze Chimiche e di Fisica, dove saranno utilizzate tecniche di microscopia elettronica e di fisisorbimento d'azoto e di spettroscopia ultraveloce, attualmente inserite nei programmi di insegnamento della Laurea in Scienza dei Materiali. Ciò vale anche per le tecniche cromatografiche, in quanto il gascromatografo è utilizzato nel corso di Chimica Industriale. A riguardo si fa presente, tuttavia, che il gascromatografo utilizzato nel suddetto corso non è adatto alle misure da eseguire nell'ambito della ricerca proposta, essendo necessari degli adattamenti che si spera di realizzare con fondi per i quali il gruppo proponente ha recentemente presentato altre richieste di finanziamento. Pertanto, almeno nel periodo iniziale, alcune misure saranno svolte presso la sede centrale dell'Università (Monserrato). In ogni modo, le attività previste di preparazione e caratterizzazione, nonché l'addestramento del contrattista - collaboratore, saranno tali da garantire che oltre il 60% del lavoro di ricerca sarà svolto presso la sede di Monteponi.

### **Tempi di realizzazione**

Si propone l'attuazione del presente progetto nel corso dell'intera annualità 2011. Tuttavia, per il completamento delle attività proposte sarebbe necessario poter usufruire di una seconda annualità (2012)

### **Gruppo di ricerca proponente**

Il Gruppo di ricerca proponente è composto da:

Musinu Anna – Professore Associato - Coordinatore  
Cannas Carla – Ricercatore  
Ferino Italo - Professore Associato  
Rombi Elisabetta – Ricercatore  
Giorgia Cutrufello - Ricercatore  
Mariano Casu – Professore Associato  
Giovanni Bongiovanni – Professore Associato  
Andrea Mura – Professore associato  
Michele Saba - Ricercatore

### **Piano Finanziario**

Contratto di ricerca annuale (importo lordo) (N° 2)	48.000 €
Materiale di consumo (vetreria, prodotti chimici)	25.000 €

Materiale inventariabile	
Ottica ed elettronica per misure di fotoluminescenza di eccitazione e spettri d'azione	30.000 €
Centrifuga	5.000 €
Rivelatore per H <sub>2</sub> S	12.000 €
Manutenzione apparecchiature	10.000 €
Trasferite supervisor	5.000 €
<b>TOTALE</b>	<b><u>135.000 €</u></b>