# Verso una piattaforma italiana per l'idrogeno e le celle a combustibile

## 2° WORKSHOP TOSCANO SULL'IDROGENO e TECNOLOGIE COLLEGATE OPPORTUNITA' e FINANZIAMENTI

Firenze, 25 Luglio 2014

REGIONE TOSCANA

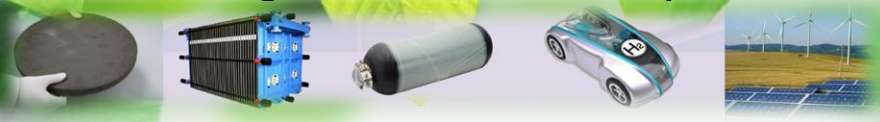
Comune di Pontedera

PONTECH
Pontedera & Tecnologia

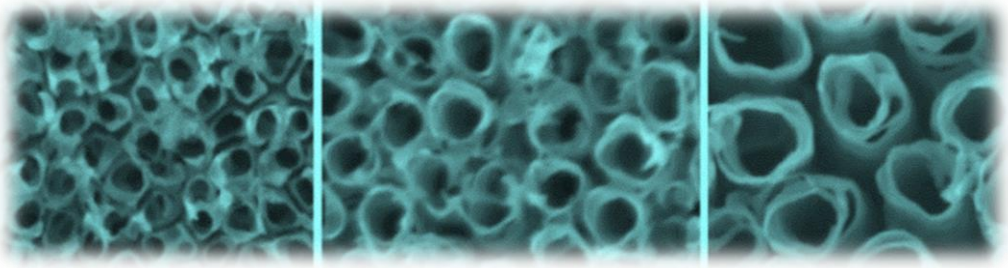
HYER

Verso una piattaforma italiana per l'idrogeno e le celle a combustibile'

Firenze, 25 Luglio 2014, Auditorium Sant'Apollonia - Firenze



# INSTM: materiali e tecnologie per la produzione ed utilizzo di $H_2$




**Gabriele Centi**

Consorzio **INSTM**

centi@unime.it

# INSTM: *scienza e tecnologia dei materiali*

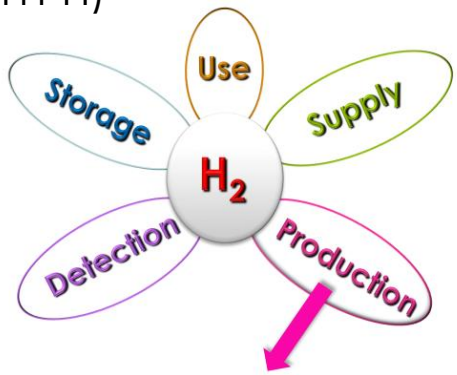
- uno dei maggiori Consorzi Universitari
  - 46 Univ., > 2000 ricercatori, turnover circa 20 M€, sede a Firenze
  - missione:
    - promuove l'attività di ricerca
    - coordinare per creare una "massa critica"
    - incentivare progetti di ricerca innovativi verso l'industria.
  - nella lista dei soggetti che possono costituire *partenariati pubblico-privati* coordinati dalla Regione Toscana finalizzati alla partecipazione a progetti della Comunità Europa

  - INSTM ha partecipato a
    - 225 progetti a livello nazionale
    - 83 progetti Europei (incluse coordin. vari progetti e 3 networks di eccellenza)
    - oltre 800 contratti con industrie (circa 40 all'anno)
  - INSTM: competenze interdisciplinari che vanno dalla teoria ad aspetti applicativi e di ingegneria dei dispositivi

# INSTM ed idrogeno

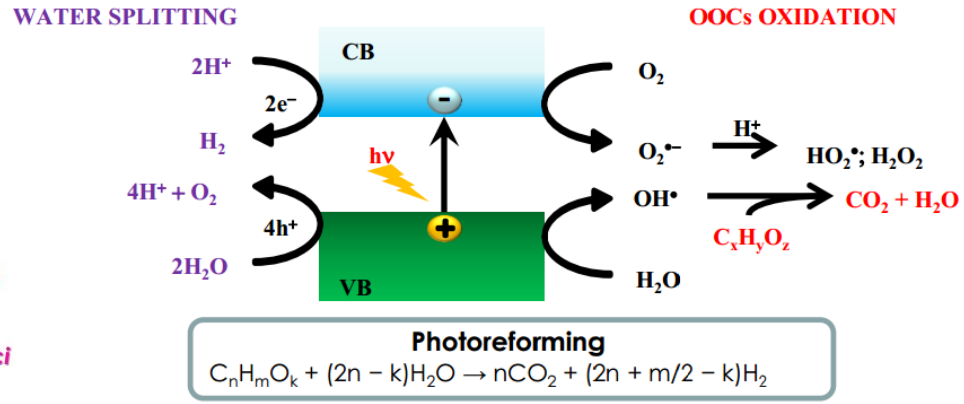
- *INSTM:* singolo punto di contatto per competenze estese nel settore dello sviluppo dei materiali e dispositivi per produzione ed utilizzo idrogeno
  - alcuni dei progetti europei in cui è coinvolta (7FP)
    - sviluppo di nanocatalizzatori attivi nel visibile per la produzione di $H_2$ (SOLAROGENIX)
    - ibridi carbone-inorganici per la produzione fotocatalitica di $H_2$ (CARINHYPH)

Attivazione solare di nanocompositi a base di metalli ed ossidi per la produzione sostenibile di idrogeno e la purificazione di acque reflue (ATLANTE) *(L. Malavasi)*

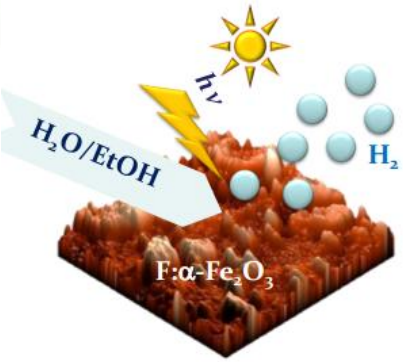



*Scissione dell'acqua (water splitting) fotocatalitica*

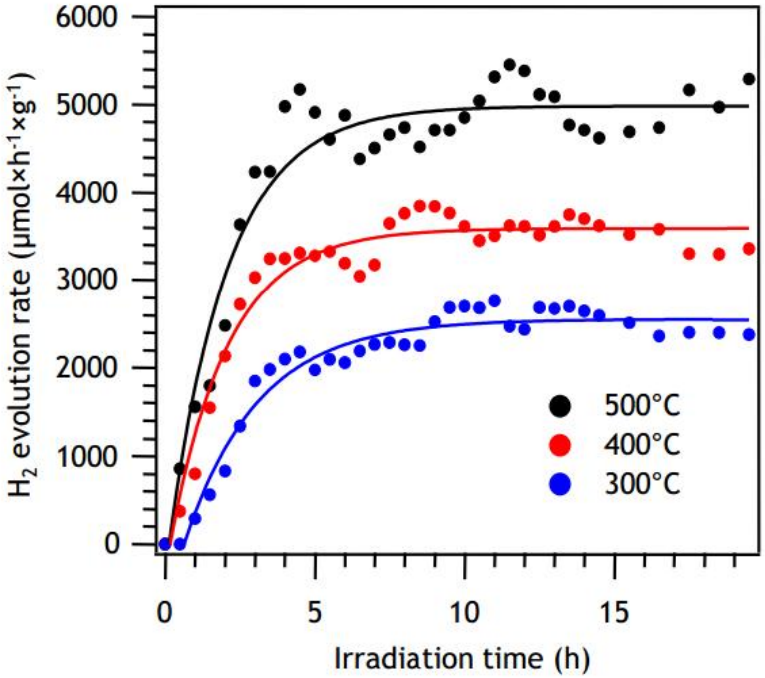
*«Photoreforming» di composti organici ossigenati*



# Produzione di $H_2$ per fotoreforming




Photoreforming di soluzioni
$H_2O/CH_3CH_2OH$ (1:1)



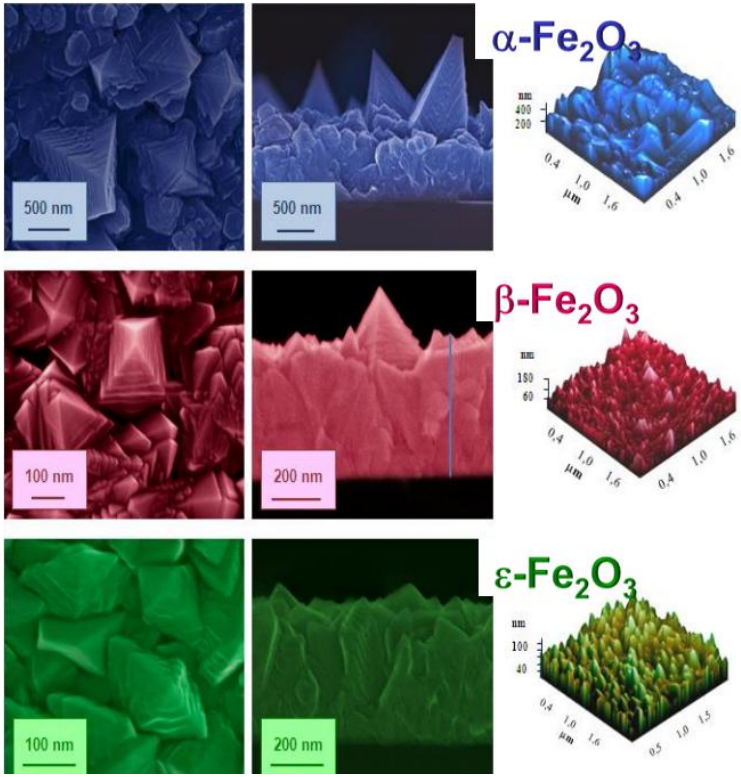

Ruolo chiave del drogaggio con F

Assorbimento luce

+

Aumento tempo di vita $e^-/h^+$

Crescita di nanostrutture per CVD (prog. ATLANTE)



es.: UdR Univ. Torino

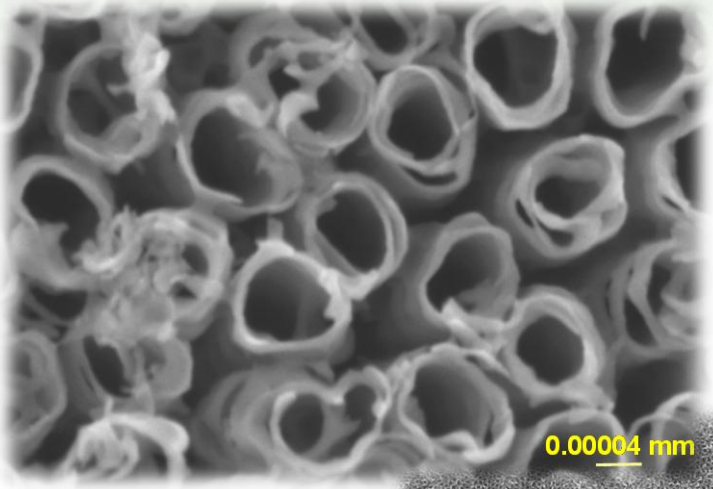
# INSTM: varie attività sull'$H_2$ presso le UdR

- Vari progetti EU
  - FLYHY “Fluorine Substituted High Capacity Hydrides for Hydrogen Storage at low Working Temperatures” (EU FP7. http://www.flyhy.eu/
  - SSH2S “Fuel Cell Coupled Solid State Hydrogen Storage Tank” (EU FP7-FCH-JU) http://www.ssh2s.eu/
  - BOR4STORE “Development of solid state hydrogen storage from fundamentals to application” (EU FP7-FCH-JU) http://www.hzg.de/mw/bor4store/index.html.en
  - ECOSTORE "Novel Complex Metal Hydrides for Efficient and Compact Storage of Renewable Energy as Hydrogen and Electricity" (EU ITN Marie Curie) http://www.ecostore-itn.eu/
- Vari progetti regionali/nazionali e con industrie
- Vari tematiche attive:
  - adsorbimento $H_2$ su reticoli metallorganici, separazione $CO/H_2$ con MOF, membrane per fuell cell, catalizzatori per la sintesi e stoccaggio di idrometano (miscele $CH_4$-$H_2$), ossidi nanostrutturati per water splitting

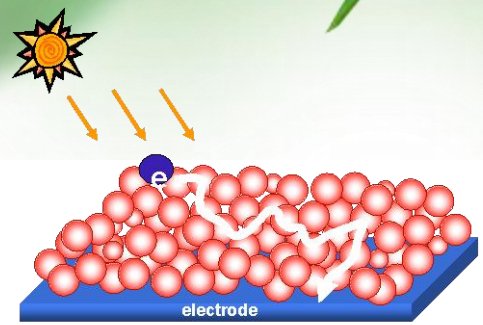
# Centro di riferimento INSTM: CASPE

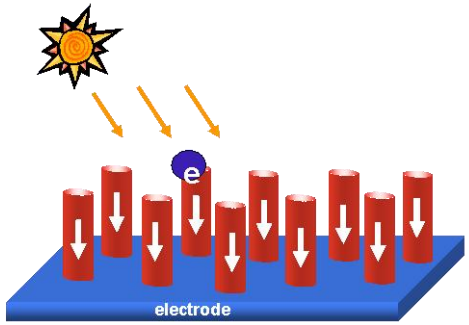
***Lab. di Catalisi per una Produzione ed Energia Sostenibile***

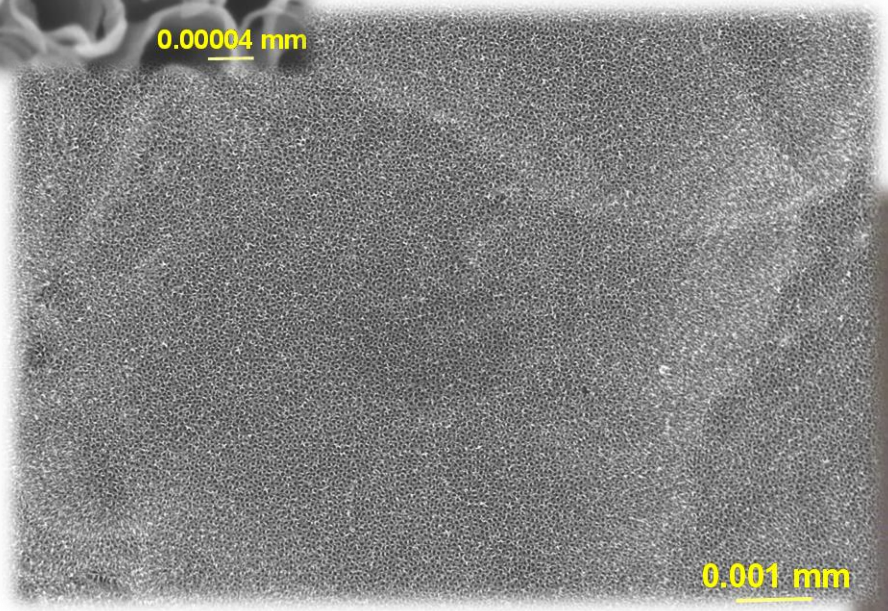
## Array di nanotubi di $TiO_2$

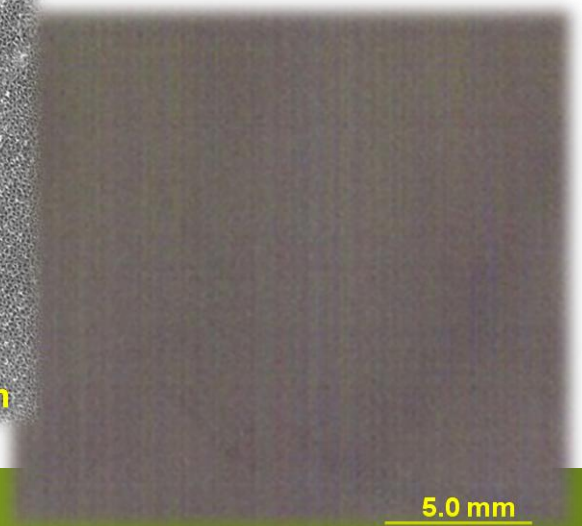



*sintesi di fotoanodi nanostrutturati per ossidazione anodica*



# Fotoreforming con film sottili di $TiO_2$

*Veloc. di produzione di $H_2$ su film sottili di Tio2 nel fotoreforming di soluz. di etanolo in acqua*

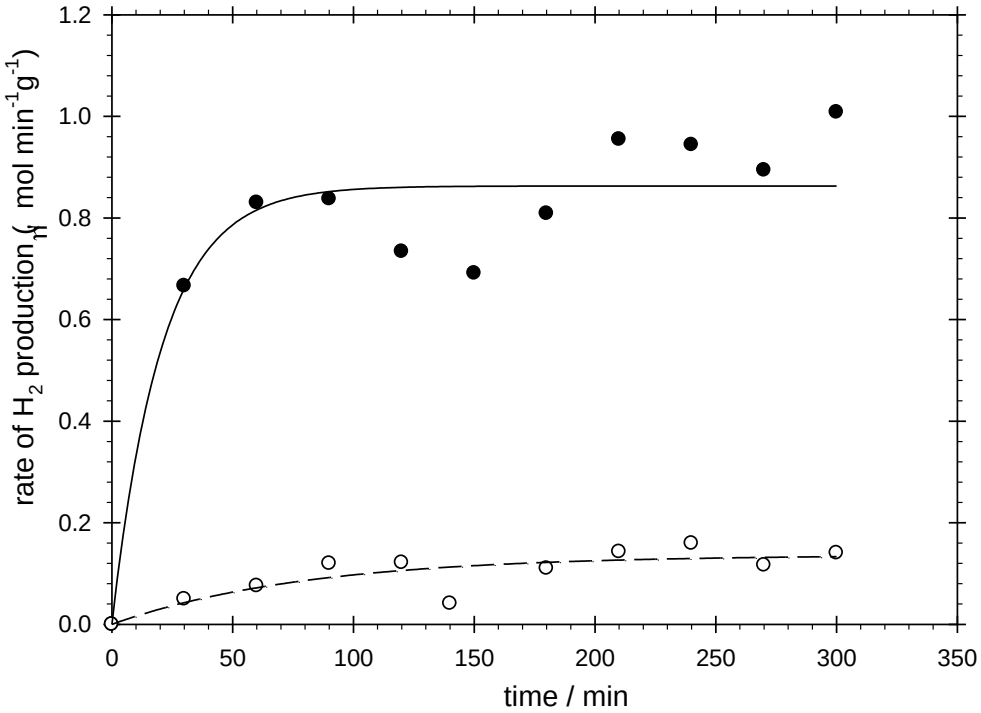
| | $TiO_2$ sample | hydrogen ($mmol\ h^{-1}\ g^{-1}$) |
|---|---|---|
| *slurry* | powder[a] | 3.5 |
| *film* | pressed powder[a] layer on Ti foil | 7.0 |
| | $TiO_2$ nanotube array on Ti[b] | 47.8 |
| | sol-gel (dip-coating) | 5.3 |

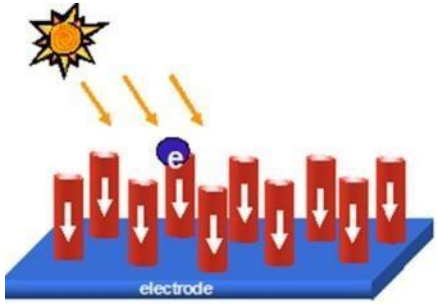
[a] Degussa P-25 $TiO_2$ powder;
[b] ordered array of $TiO_2$ nanotubes prepared by anodization on Ti foil;
[c] $TiO_2$ dense film prepared by sol-gel dip-coating.
In all samples 0.5%wt Pt was added by wet impregnation.

# NS $TiO_2$ (prep. per ossidaz. anodica)

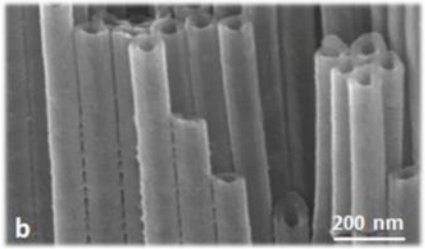
*drogato con 0.5% wt. Pt*

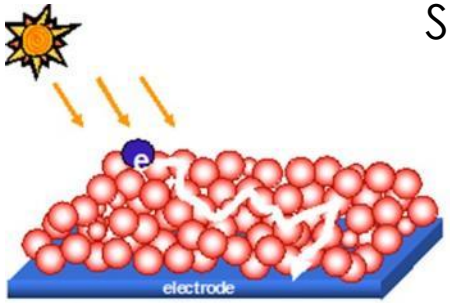
Fotoelettrolisi di acqua (pH neutro)



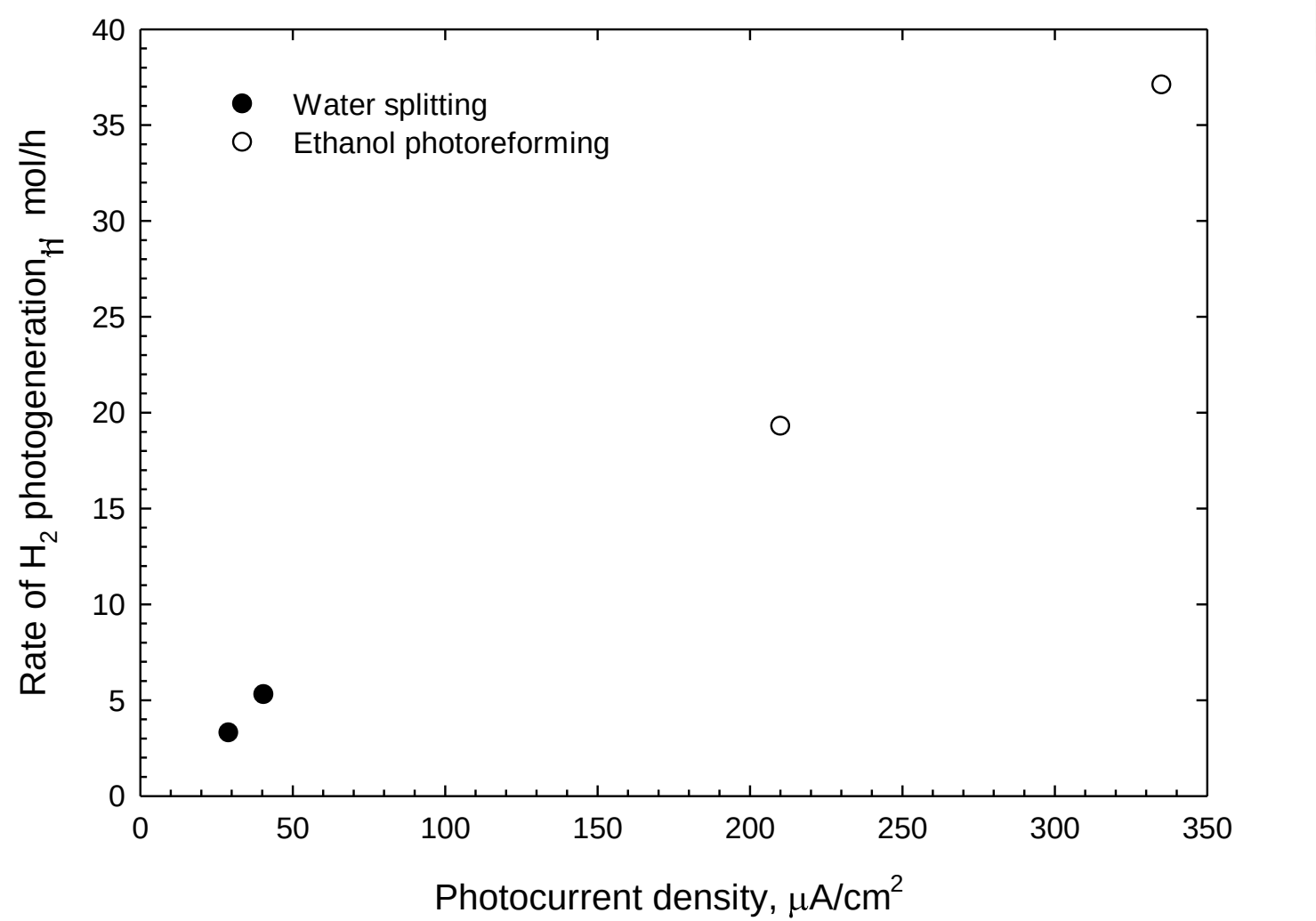

Anodic oxidation




Sol-gel (dip-coating)

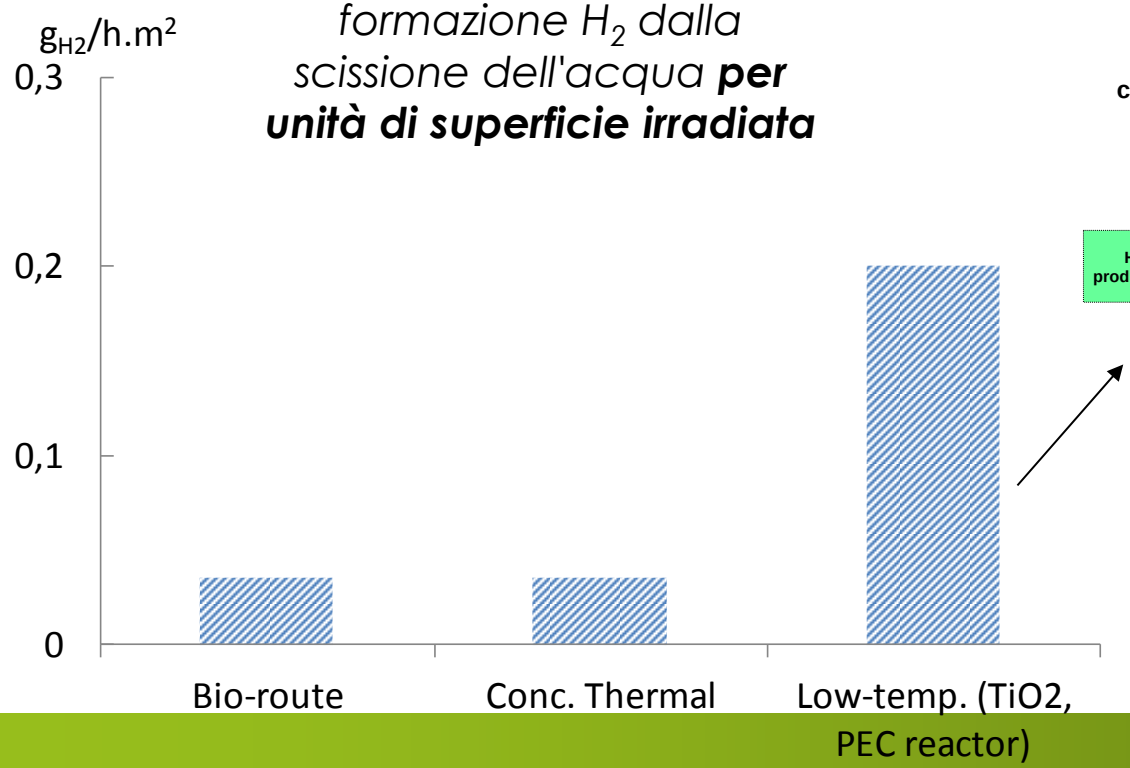
# Fotoproduzione $H_2$ su film sottili NS $TiO_2$

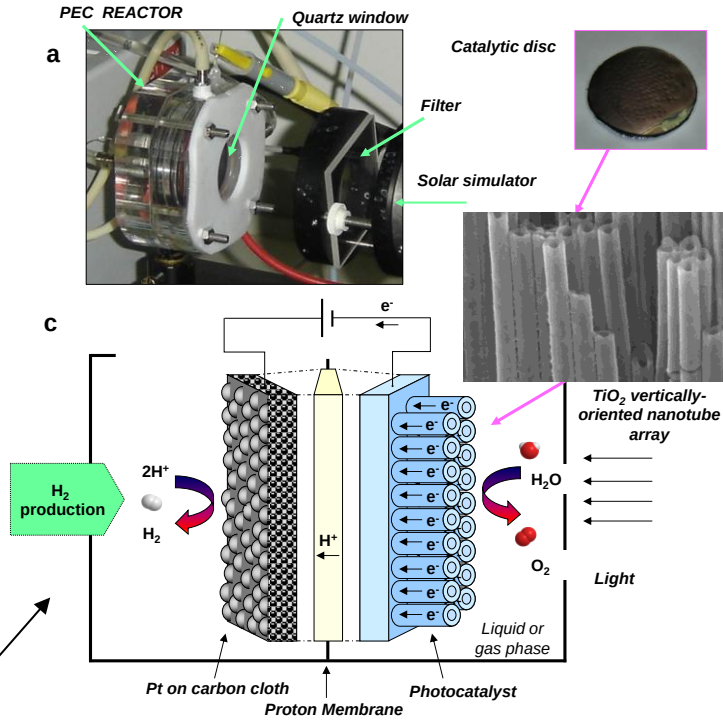


# Vie per produrre $H_2$ rinnovabile

- utilizzo di cianobatteri od alghe verdi
- processi termochimici ad alta temp. usando energia solare concentrate
- splitting (o fotoelettrolisi) dell'acqua con semiconduttori

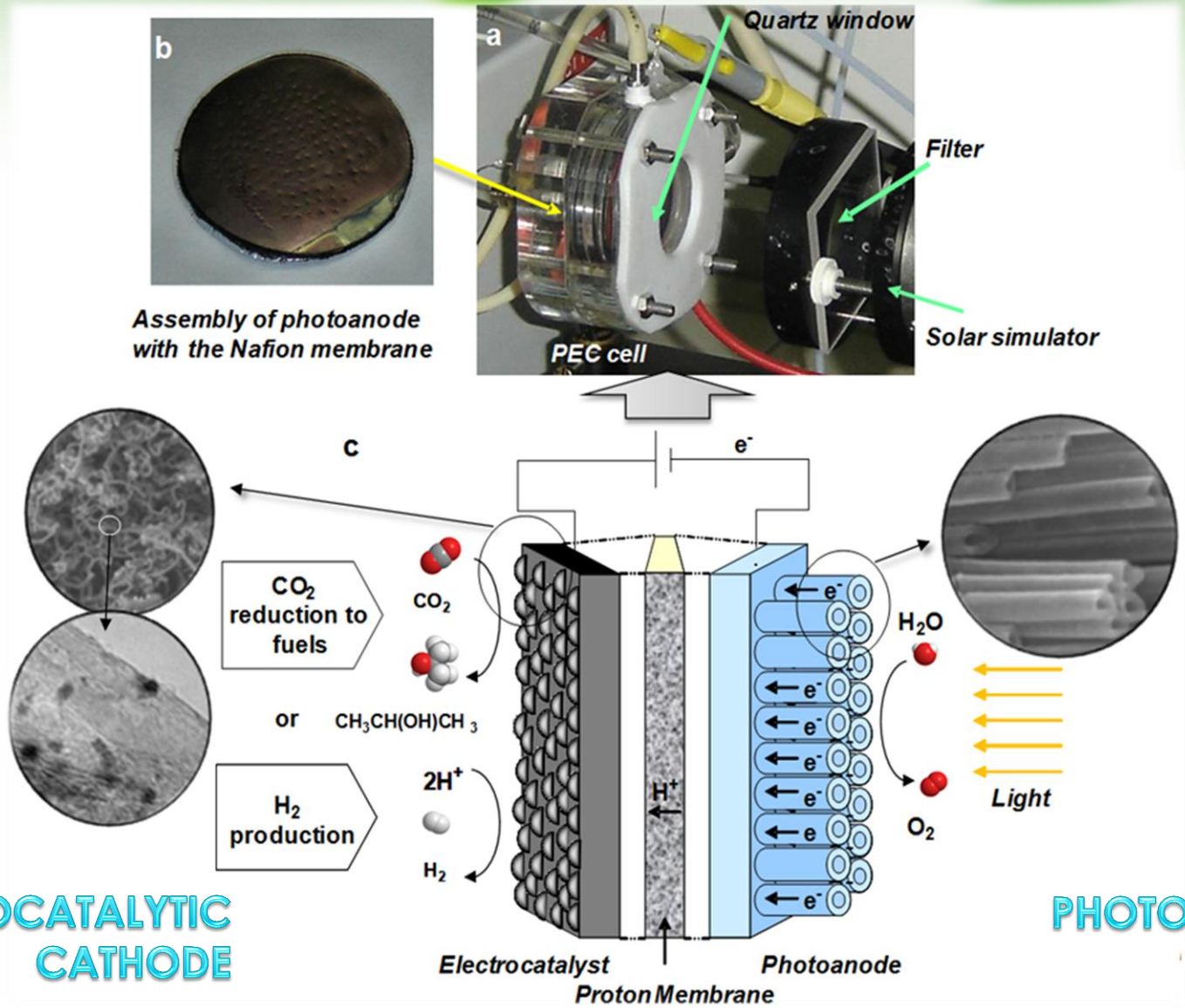
*produttività nella formazione $H_2$ dalla scissione dell'acqua* ***per unità di superficie irradiata***




Centi,, Perathoner, *ChemSusChem*, 3 (2010) 195.

# Celle solari PEC

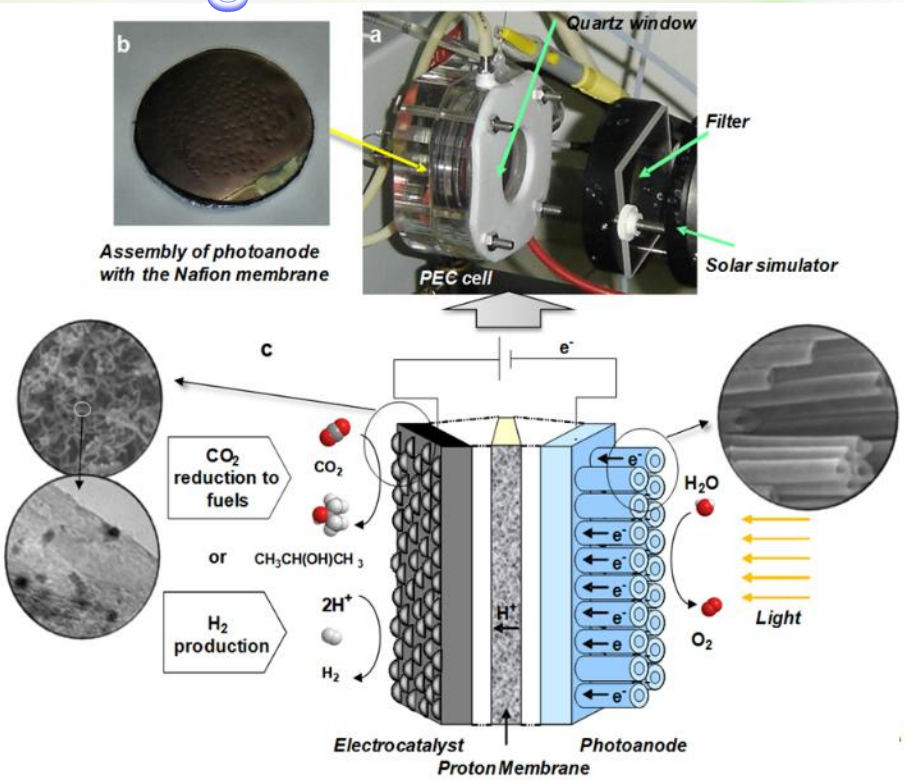



ELECTROCATALYTIC CATHODE

PHOTOANODE

# Verso foglie artificiali

- 1st generation cell

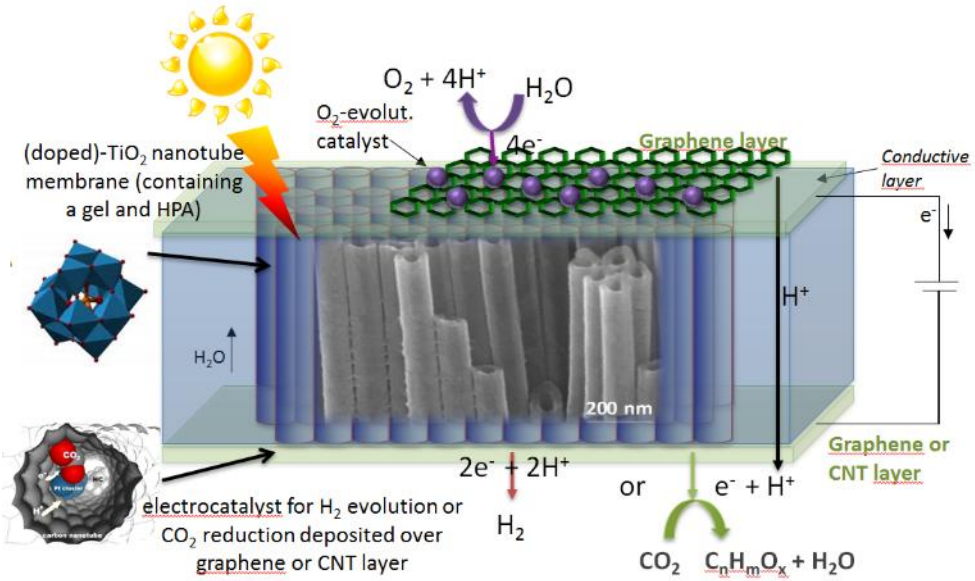



Centi, Perathoner et al., *Green Chem.*, 9 (2007) 671

Centi, Perathoner et al. *Energy Environ. Sci.*,3 (2010),292

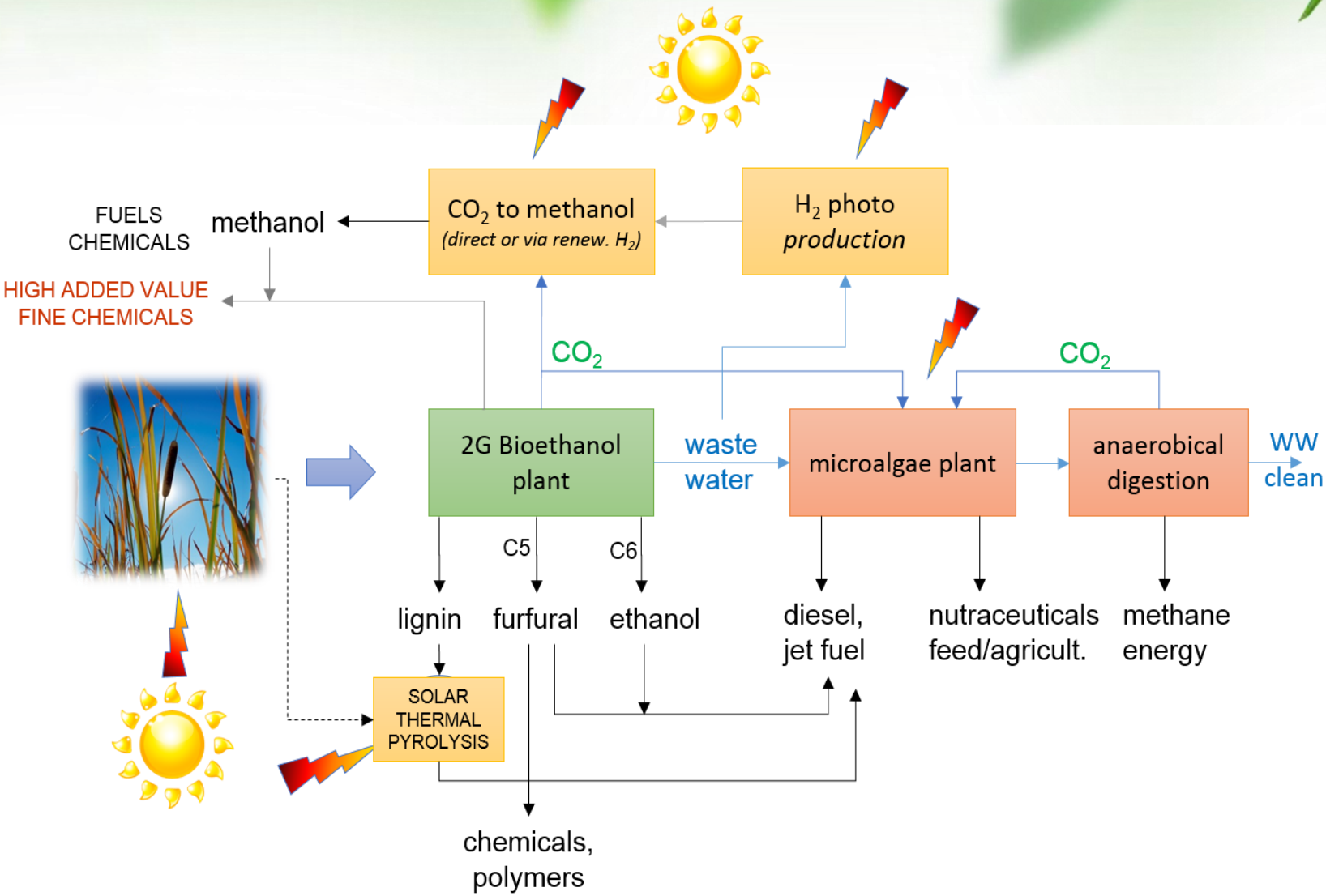
G. Centi, S. Perathoner et al., *ChemSusChem*, 2012

- 2nd generation cell



# Bioraffinerie solari integrate

un possibile modello



# INSTM ed idrogeno

- Solo alcuni esempi di un settore molto più ampio di competenze
  - produzione $H_2$ "rinnovabile":
    - solare: dai materiali (preparazione elettrodi nanostrutturati a base di ossidi, nanocarboni; membrane) alle relative celle solari ed elettrochimiche (PEC, celle PV-elettrolizzatori, ...)
    - biomasse: catalisi e relative processi per produzione da biomasse (APR) e da soluz. di scarto da biomasse (fotoreforming ad es.)
  - stoccaggio e trasporto $H_2$
    - materiali per stoccaggio $H_2$ (MOF, nanocarboni, ecc.)
    - per conversion a combust. liq. (per reazione $CO_2$)
  - conversione $H_2$
    - celle a combustibili (elettrodi, membrane, dispositivi, ...)
- INSTM: Da ricerca di base (modellaz., sintesi e caratterizz. materiali) ad applicative ed ingegneria dei materiali e sistemi