

Tecnologie innovative per la transizione energetica sostenibile

Le tecnologie energetiche innovative e la manutenzione

Problematiche di invecchiamento precoce dei dispositivi

Ordine degli Ingegneri della Provincia di Roma
20 Giugno 2025

D. Borello, G. Agati, C. Cava, C. Cosentini, E. Nicolucci, O. Palone, P. Venturini

Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Omnia ab uno et in unum omnia

Inquadramento Generale

La transizione energetica sostenibile ha introdotto delle innovazioni sostanziali

- ✓ Tecnologie innovative sono state introdotte per sostituire quelle tradizionali
- ✓ La discontinuità delle sorgenti rinnovabili ha modificato in generale il paradigma della conversione
- ✓ L'energia elettrica (o termica) non viene più prodotta quando serve ma ...
- ✓ ... quando la sorgente è disponibile (sole, vento, ...)
- ✓ Questo fa nascere il problema del disaccoppiamento della conversione delle fonti energetiche e il momento del loro utilizzo
- ✓ Problema dello stoccaggio dell'energia
- ✓ Nell'ambito delle fonti energetiche rinnovabili
 - ✓ Le sorgenti discontinue richiedono dei processi di stoccaggio dedicati
 - ✓ Tecnologie dell'idrogeno
 - ✓ Tecnologie elettrochimiche
 - ✓ Le biomasse invece costituiscono una sorgente di facile stoccaggio

Ciò comporta notevoli incognite legate alla maturità tecnologica dei processi!!!!

Indice della presentazione

I dispositivi innovativi di stoccaggio e conversione dell'energia

- ✓ Celle a combustibile
- ✓ Elettrolizzatori
- ✓ Batterie



Ciclo dell'idrogeno

Le tecniche diagnostiche per la valutazione dell'invecchiamento

- ✓ Problematiche generali di invecchiamento
- ✓ Le indagini elettrochimiche (curve VI, EIS, ...)

Esame di configurazioni energetiche innovative e stima dei processi di degradazione

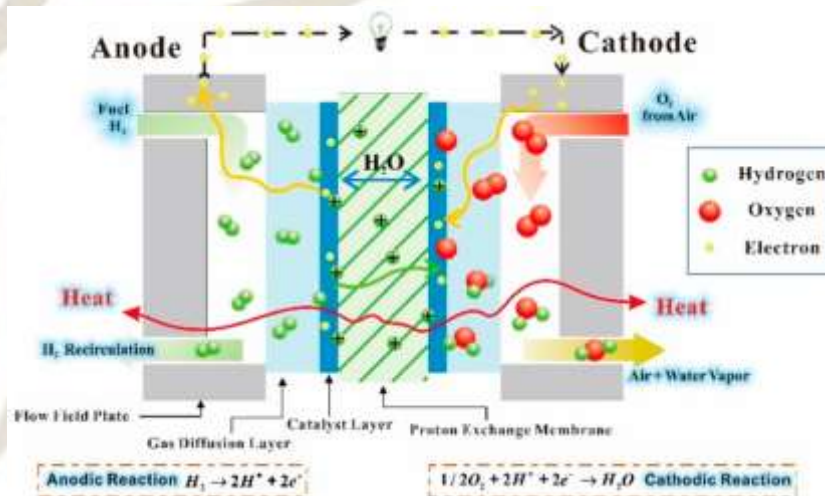
- ✓ Mobilità Sostenibile (Treni, auto)
- ✓ Impianti a biomasse

Considerazioni conclusive

Celle a Combustibile

PEM Fuel Cell (PEMFC)

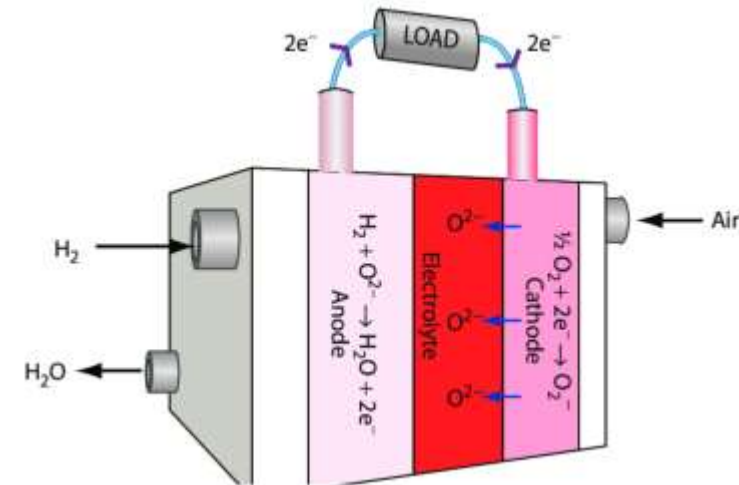
- ✓ Operano a **60–80 °C**, richiedendo una gestione termica moderata.
- ✓ Necessitano di **gas umidificati** per mantenere la conducibilità della membrana (Nafion™)
- ✓ Il processo coinvolge due semireazioni:
 - **Anodo:** $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 - **Catodo:** $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



<https://doi.org/10.3390/chemengineering3010023>

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

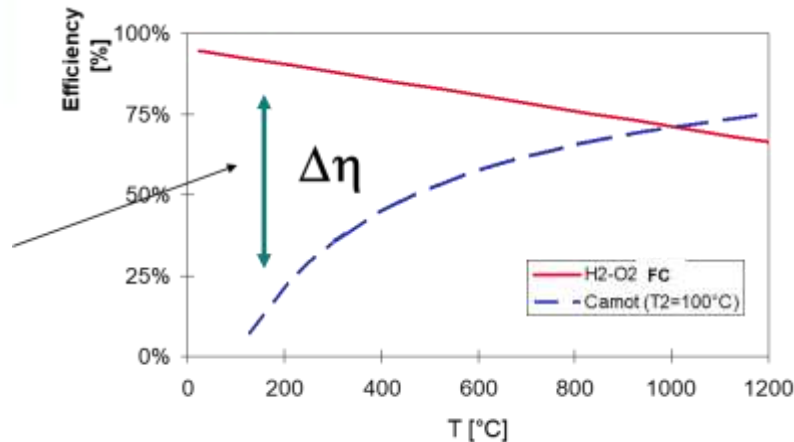
- ✓ Temperatura operativa: **600–1000 °C**
- ✓ Possibilità di utilizzare direttamente gas naturale, biogas o syngas
- ✓ Reazioni elettrochimiche altamente efficienti e assenza di catalizzatori nobili:
 - **Anodo:** $\text{O}_2^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
 - **Catodo:** $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$



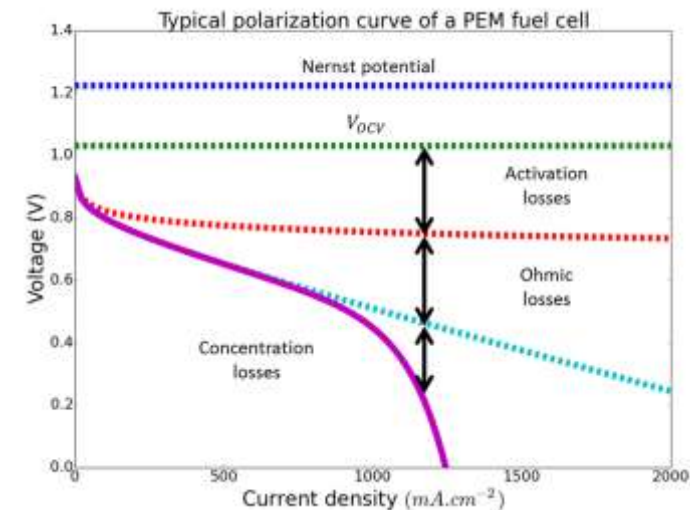
<https://www.stanfordmaterials.com/blog/what-are-solid-oxide-fuel-cells.html>

Principio di funzionamento di Celle a Combustibile

- Dispositivo elettrochimico che trasforma energia chimica di un combustibile (tipicamente H_2) in energia elettrica
- Reazione redox separata spazialmente:
 - Ossidazione del combustibile all'anodo
 - Riduzione dell'ossidante al catodo
- Nessun ciclo termodinamico: maggiore efficienza teorica rispetto ai motori termici
- Produzione di elettricità continua finché viene fornito combustibile.



- La performance di una cella a combustibile è influenzata da una serie di fenomeni che causano l'abbassamento del potenziale rispetto al valore ideale:
 - Polarizzazione per attivazione (basse cinetiche di reazione, soprattutto a bassa temperatura)
 - Perdite ohmiche (resistenza elettrica dei componenti)
 - Perdite per concentrazione (non uniforme distribuzione dei reagenti)



Fuel Cell - Confronto tra tecnologie

Parametri	PEMFC (2020 / 2024 / 2030)	SOFC (2020 / 2024 / 2030)
CAPEX [€/kW]	<5 kWe: 6000 / 5000 / 4000 5-50 kWe: 2500 / 1800 / 1200 51-500 kWe: 1900 / 1200 / 900	<5 kWe: 10000 / 6000 / 3500 5-50 kWe: 10000 / 5000 / 2000 51-500 kWe: 10000 / 5000 / 2000
O&M cost [€/kWh]	<5 kWe: 10 / 8 / 4 5-50 kWe: 10 / 7 / 3 51-500 kWe: 5 / 3 / 2	<5 kWe: 10 / 8 / 2.5 5-50 kWe: 12 / 7 / 2 51-500 kWe: 10 / 5 / 1.5
Electrical Efficiency [% LHV]	<5 kWe: 50 / 50 / 56 5-50 kWe: 45 / 50 / 56 51-500 kWe: 50 / 52 / 58	CH ₄ : <5 kWe: 35-55(90) / 55(90) / 55(90) H ₂ : <5 kWe: 47(85) / 52(90) / 57(95)
Availability [%]	<5 kWe: 97 / 98 / 99 5-50 kWe: 97 / 98 / 99 51-500 kWe: 98 / 98 / 99	<5 kWe: 99 / 99 / 99 5-50 kWe: 98 / 99 / 99 51-500 kWe: 98 / 99 / 99
Warm start time [s or min]	<5 kWe: 60 / 15 / 10	<5 kWe: 15 / 10 / 2 min
Degradation [%/1,000h]	0.4 / 0.2 / 0.2	0.6 / 0.4 / 0.2
Stack Production Cost [€/kWe]	400 / 240 / 150	4000 / 2200 / ~800
Use of CRM [mg/Wel]	0.1 / 0.07 / 0.01	-
System roundtrip efficiency [%]	-	32 / 38 / 50

Meccanismi di degradazione delle Celle a Combustibile I/II

Celle a Combustibile PEM

- **Degradazione chimica:**
 - **Causa:** attacco da parte di radicali perossidici e ossidrilici ($\bullet\text{OOH}$, $\bullet\text{OH}$)
 - **Effetti:** assottigliamento della membrana, perdita di conduttività protonica, rilascio di fluoruro
 - **Fattori aggravanti:** temperatura $>90\text{ }^{\circ}\text{C}$, bassa umidità, presenza di ioni metallici
- **Degradazione meccanica**
 - **Causa:** cicli di umidificazione/essiccamento, stress da compressione, rigonfiamenti
 - **Effetti:** formazione di cricche, pinhole, delaminazione
 - **Conseguenze:** incremento del crossover di gas e caduta di tensione
- **Degradazione dello strato catalitico**
 - **Causa:** dissoluzione/agglomerazione delle nanoparticelle di Pt, corrosione del supporto carbonioso
 - **Effetti:** riduzione dell'area elettrochimicamente attiva (ECSA), perdita di attività catalitica
 - **Eventi critici:** accensione/spegnimento, transitori di carico
- **Degradazione termica**
 - **Causa:** esposizione a temperature elevate o cicli di congelamento/scongelamento
 - **Effetti:** decomposizione dei gruppi solfonici, formazione di ghiaccio, danneggiamento di membrana e catalizzatore
- **Degradazione da contaminanti**
 - **Contaminanti nei gas:** CO , H_2S , NH_3 , $\text{CO}_2 \rightarrow$ avvelenamento del catalizzatore
 - **Contaminanti da materiali:** Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ ostruzione pori, corrosione, degradazione ionomero

Meccanismi di degradazione delle Celle a Combustibile I/II

Celle a Combustibile ad Ossidi Solidi

- **Degradazione del catodo:**
 - **Causa:** segregazione superficiale di Sr, formazione di secondi strati isolanti (es. SrO), reazioni con il supporto o l'elettrolita
 - **Effetti:** riduzione dell'attività elettrocatalitica per la riduzione dell'ossigeno (ORR)
 - **Fattori aggravanti:** alte temperature ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$), presenza di impurità nel gas, mismatch termico
- **Degradazione dell'anodo**
 - **Coking** (formazione di carbonio da CH_4): ostruzione porosità e perdita di contatto elettrico
 - **Sinterizzazione del Ni:** perdita di superficie attiva e percolazione
 - **Ossidazione del Ni:** in caso di interruzione del carburante o air leak
 - **Contaminazione da zolfo o fosforo:** avvelenamento catalitico
- **Degradazione dell'elettrolita (tipicamente YSZ, CGO)**
 - **Causa:** reazioni chimiche con gli elettrodi o migrazione di elementi dopanti
 - **Effetti:** perdita di conducibilità ionica, formazione di fasi secondarie
 - **Problemi aggiuntivi:** cricche per stress termici e mismatch di dilatazione termica
- **Degradazione termica**
 - **Causa:** cicli termici (start/stop, variazioni rapide di temperatura)
 - **Effetti:** fratture meccaniche, delaminazione interfacce elettrodo/elettrolita che causano aumento della resistenza ohmica e degrado strutturale
- **Degradazione da contaminanti**
 - **Contaminanti:** S, P, Si, Cl presenti nel combustibile (biogas, gas naturali)
 - **Effetti:** inibizione dei siti attivi, formazione di composti volatili o vetrosi (es. SiO_2), corrosione interfacce

Elettrolizzatori I/II

Elettrolizzatori PEM (PEMWE)

- **Elettrolita:** membrana polimerica a conduzione protonica
- **Separatore:** membrana polimerica a conduzione protonica
- **Vantaggi:** Impiego di acqua ultrapura; Elevate densità di corrente; Design compatto; Flessibilità operativa.
- **Svantaggi:** Utilizzo di catalizzatori rari e costosi in grado di operare in ambienti fortemente acidi, come platino (Pt) e iridio (Ir).

✓ Il processo coinvolge due semireazioni:

- Anodo: $H_2O_{(liq)} \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^-$
- Catodo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

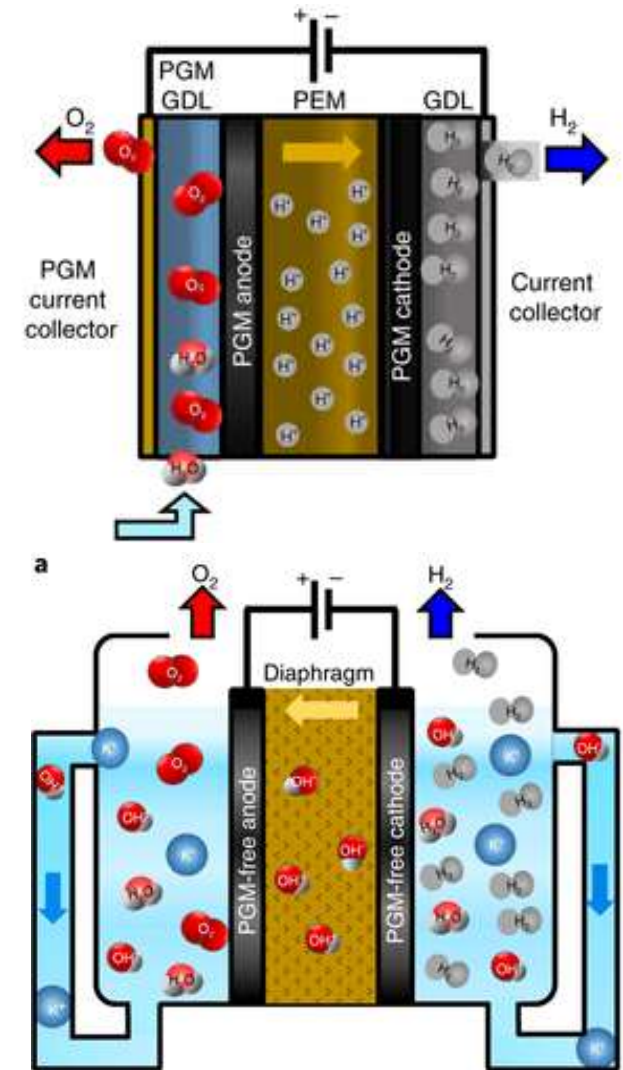
Elettrolizzatori alcalini (AWE)

- **Elettrolita:** soluzione alcalina concentrata (generalmente 5–7 M NaOH o KOH)
- **Separatore:** diaframma poroso
- **Vantaggi:** Tecnologia più matura e ampiamente diffusa; Impiego di catalizzatori non nobili
- **Svantaggi:** Gestione di elettroliti corrosivi; densità di corrente limitate e fenomeni di permeazione incrociata dei gas; Ingombro elevato

✓ Il processo coinvolge due semireazioni:

- Anodo: $2OH^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + H_2O + 2e^-$
- Catodo: $H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$

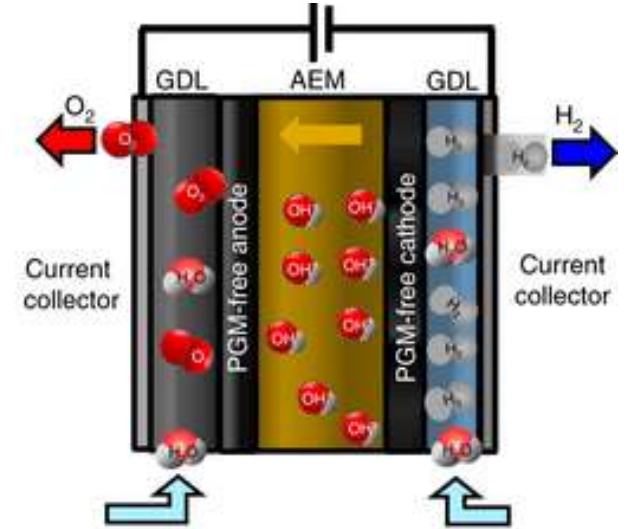
Dongguo et al., 2020, [10.1038/s41560-020-0577-x](https://doi.org/10.1038/s41560-020-0577-x)



Elettrolizzatori II/II

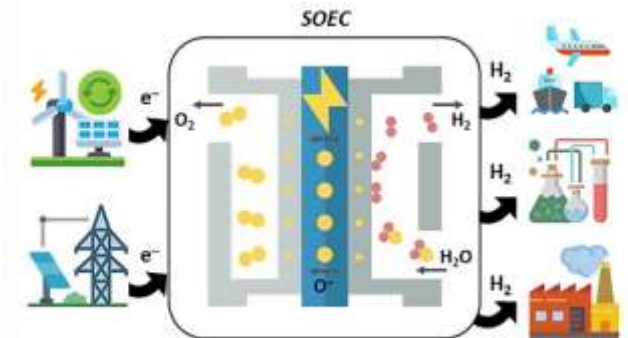
Elettrolizzatori AEM (AEMWE)

- **Elettrolita:** membrana polimerica a conduzione anionica, soluzione alcalina diluita (fino a 1 M KOH)
 - **Separatore:** membrana polimerica a conduzione anionica
 - **Vantaggi:** Riduzione delle criticità associate alla gestione degli elettroliti corrosivi; Potenziali migliori prestazioni elettrochimiche (minori perdite ohmiche); Utilizzo di catalizzatori privi di metalli del gruppo del platino (non-PGM)
 - **Svantaggi:** Basso livello di maturità tecnologica (TRL); Minore stabilità e durabilità.
- ✓ Il processo coinvolge due semireazioni:
- **Anodo:** $2\text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$
 - **Catodo:** $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$



Elettrolizzatori ad Ossidi Solidi (SOEC)

- **Elettrolita:** soluzione alcalina concentrata (generalmente 5–7 M NaOH o KOH)
 - **Separatore:** diaframma poroso
 - **Vantaggi:** Tecnologia più matura e ampiamente diffusa; Impiego di catalizzatori non nobili
 - **Svantaggi:** Gestione di elettroliti corrosivi; densità di corrente limitate e fenomeni di permeazione incrociata dei gas; Ingombro elevato
- ✓ Il processo coinvolge due semireazioni:



Dongguo et al., 2020, [10.1038/s41560-020-0577-x](https://doi.org/10.1038/s41560-020-0577-x)

Elettrolizzatori - Confronto tra tecnologie

Parameter	PEMWE (2020 / 2024 / 2030)	AEMWE (2020 / 2024 / 2030)	ALKWE (2020 / 2024 / 2030)	SOEC (2020 / 2024 / 2030)
Electricity consumption [kWh/kg]	55 / 53 / 48	55 / 52 / 48	50 / 49 / 48	40 / 39 / 37
Capital cost [€/kg/d]	2,250 / 1,200 / 600	2,100 / 1,550 / 1,000	1,250 / 1,000 / 800	3,550 / 2,000 / 800
Capital cost [€/kW]	1,000 / 550 / 300	900 / 700 / 500	600 / 480 / 400	2,130 / 1,250 / 520
O&M cost [€/kg/d/y]	34 / 27 / 21	41 / 30 / 21	50 / 43 / 35	410 / 130 / 45
Hot idle ramp time [s]	30 / 15 / 5	2/1/2001	60 / 30 / 10	600 / 300 / 180
Cold start ramp time [s or h]	1,800 / 450 / 150	30 / 10 / 10	3,600 / 900 / 300	12h / 8h / 4h
Degradation [%/1,000h]	>1.0 / 0.9 / 0.5	0.19 / 0.15 / 0.12	0.12 / 0.11 / 0.1	1.9 / 1.0 / 0.5
Current density [A/cm²]	0.5 / 0.6 / 1.5	2.2 / 2.4 / 3	0.6 / 0.7 / 1.0	0.6 / 0.85 / 1.5
Use of critical raw materials [mg/W]	1.7 / 0.4 / 0	2.5 / 1.25 / 0.25	0.6 / 0.3 / 0	-
Heat demand [kWh/kg]	-	-	-	9.9 / 9 / 8
Roundtrip electrical efficiency [%]	-	-	-	46 / 50 / 57
Reversible capacity [%]	-	-	-	25 / 30 / 40

Meccanismi di degradazione degli elettrolizzatori I/IV

Elettrolizzatori PEM (PEMWE)

Degradazione della membrana polimerica

- **Causa:** attacco da radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$) e perossidici ($\bullet\text{OOH}$) generati localmente
- **Effetti:** perdita di peso, assottigliamento, rilascio di fluoruro (indicatore di degrado), diminuzione della conduttività protonica
- **Fattori aggravanti:** alte temperature, basse umidità, presenza di impurità metalliche

Degradazione meccanica della membrana

- **Causa:** cicli di pressione e di umidità, rigonfiamento/ritiro ciclico
- **Effetti:** formazione di microcricche, pinhole, delaminazioni, perdita di isolamento tra i compartimenti
- **Conseguenze:** aumento del crossover di gas (soprattutto idrogeno),

Degradazione dello strato catalitico

- **Anodo (tipicamente Ir o IrRu):** Dissoluzione del metallo nobile, Ossidazione irreversibile a specie inattive;
- **Catodo (tipicamente Pt):** Agglomerazione particelle; Re-deposizione del metallo in sedi inattive

Corrosione del supporto del catalizzatore

- **Materiali comuni:** carbonio (al catodo), ossidi conduttivi (anodo)
- **Effetti:** disgregazione della struttura porosa, distacco del catalizzatore, aumento della resistenza ohmica
- **Frequente nelle fasi di start/stop o a potenziali anodici elevati**

Degradazione indotta da condizioni operative

- **Cause:** Tensione elevata, impedenza crescente, aumento localizzato della temperatura
- **Effetti:** stress elettrochimico, instabilità dei materiali, variazione del profilo di corrente

Degradazione da contaminanti

- **Contaminanti da acqua di alimentazione:** ioni metallici (Fe^{3+} , Cu^{2+}), anioni (Cl^- , SO_4^{2-})
- **Effetti:** avvelenamento catalitico, scambio ionico anomalo nella membrana, precipitazione solida nei canali

Meccanismi di degradazione degli elettrolizzatori II/IV

Elettrolizzatori alcalini (AWE)

Degradazione degli elettrodi

- **Anodo** (tipicamente Ni o leghe di Ni): **Ossidazione** a specie meno attive o isolanti (Ni(OH)_2 , NiOOH); **Dissoluzione e redistribuzione** del metallo attivo; **Avvelenamento superficiale** da impurità
- **Catodo**: **Rimozione meccanica** dello strato catalitico (es. Ni-Mo); **Sinterizzazione** o coalescenza delle particelle attive

Degradazione del diaframma (separatore)

- **Materiali tipici**: Asbesto, Zirfon, materiali porosi ceramici o polimerici
- **Meccanismi**:
 - **Intasamento dei pori** da carbonati o precipitati metallici
 - **Cambiamenti strutturali** (gonfiamento, rottura, perdita di integrità meccanica)
 - **Degradazione chimica** per interazione con l'elettrolita (KOH)

Degradazione dell'elettrolita (KOH concentrato)

- **Causa**: accumulo di impurezze (Fe , Ca , CO_3^{2-} , Cl^-)
- **Effetti**: formazione di sali insolubili → deposito su elettrodi e separatore; perdita di conduttività; possibile generazione di gas indesiderati o corrosione

Problemi meccanici e di bagnabilità:

- **Formazione di bolle** e accumulo sulle superfici → ostruzione del trasporto di massa
- **Problemi di adesione** tra elettrodo e substrato
- **Deformazioni termiche o meccaniche** durante lunghi periodi di esercizio

Stress termico e cicli operativi

- **Effetti**: espansioni/contrazioni ripetute, rotture meccaniche, rilascio di materiale attivo
- **Particolarmente critico** in cicli start/stop o a temperatura non controllata

Meccanismi di degradazione degli elettrolizzatori III/IV

Elettrolizzatori AEM (AEMWE)

Degradazione chimica della membrana

- **Causa:** instabilità chimica del backbone polimerico o dei gruppi funzionali (es. quaternari di ammonio)
- **Meccanismi:** Eliminazione di Hofmann, disidratazione, nucleofilia OH^- , Attacco da radicali $\text{OH}\bullet$ e $\text{O}_2\bullet^-$
- **Effetti:** perdita della funzionalizzazione anionica, calo di conduttività, rottura strutturale della membrana

Degradazione meccanica della membrana

- **Causa:** cicli di rigonfiamento e ritiro per variazioni di idratazione e temperatura
- **Effetti:** comparsa di cricche, delaminazioni, pinhole → aumento del crossover gas

Degradazione dello strato catalitico

- **Anodo (OER):** Dissoluzione di catalizzatori non nobili (es. Ni, Co) in ambiente fortemente ossidante; Formazione di fasi inattive o film passivanti
- **Catodo (HER):** Rimozione meccanica o chimica del catalizzatore; Avvelenamento da impurità o variazioni locali di pH

Corrosione del supporto del catalizzatore

- **Materiali sensibili:** carbonio, ossidi conduttivi
- **Effetti:** perdita di integrità meccanica e di contatto elettrico → aumento della resistenza di carica

Interfacce elettrodo-membrana

- **Problemi:** scarsa adesione, delaminazione durante il funzionamento ciclico
- **Effetti:** aumento della resistenza di contatto e perdita di efficienza

Contaminazione dell'elettrolita

- **Cause:** ioni metallici, CO_2 atmosferica (formazione di carbonati)
- **Effetti:** diminuzione della conducibilità ionica, precipitazione nei pori, inibizione catalitica

Meccanismi di degradazione degli elettrolizzatori IV/IV

Elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOWE)

Degradazione dell'elettrodo di idrogeno (catodo in modalità SOEC)

- **Materiali comuni:** Ni-YSZ
- **Meccanismi:** **Ossidazione del Ni** a NiO in presenza di vapore d'acqua e $O_2 \rightarrow$ perdita di percolazione elettronica; **Sinterizzazione** del Ni $\rightarrow$ diminuzione della superficie attiva; **Delaminazione e cracking** dovuti a stress meccanici
- **Effetti:** aumento della resistenza e riduzione della conversione di H_2O/CO_2

Degradazione dell'elettrodo d'ossigeno (anodo in SOEC)

- **Materiali comuni:** LSCF, LSM
- **Meccanismi:** **Segregazione superficiale di Sr** e formazione di fasi secondarie (SrO, carbonati); **Cambiamenti di valenza del metallo attivo** $\rightarrow$ instabilità a potenziali anodici elevati
- **Effetti:** perdita dell'attività catalitica per l'evoluzione dell'ossigeno (OER)

Degradazione dell'elettrolita (YSZ, CGO)

- **Cause:** **Migrazione di ioni** (es. cationi di metalli elettrodici) all'interno dell'elettrolita; **Formazione di bolle di ossigeno** interne o interstiziali (O_2 pressurizzato); **Reazioni secondarie** con elettrodi o gas di processo
- **Effetti:** creazione di porosità, cricche, perdita di integrità meccanica

Stress termici e meccanici

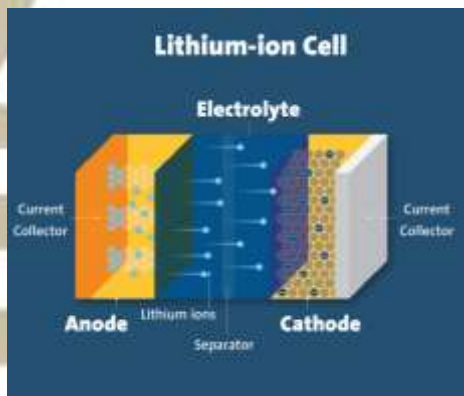
- **Origine:** gradienti di temperatura, cicli termici, differenze di coefficiente di dilatazione termica (CTE)
- **Effetti:** fratture interne, delaminazioni tra strati, fatica termomeccanica

Contaminazione dei gas e delle interfacce

- **Contaminanti:** zolfo, silicio, cloro, carbonati nei gas alimentati
- **Effetti:** formazione di fasi vetrose o resistive, inibizione dei siti catalitici, danneggiamento strutturale di elettrodi e interfacce

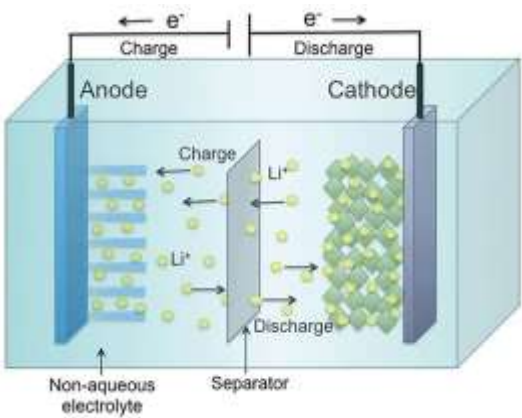
Sistemi di accumulo elettrochimico

Struttura



Struttura Batteria agli Ioni di Litio	
Anodo	Metalli di Litio
Catodo	Grafite
Elettrolita	Sali di litio
Separatore	Propilene
Collettore	Alluminio

Carica e Scarica

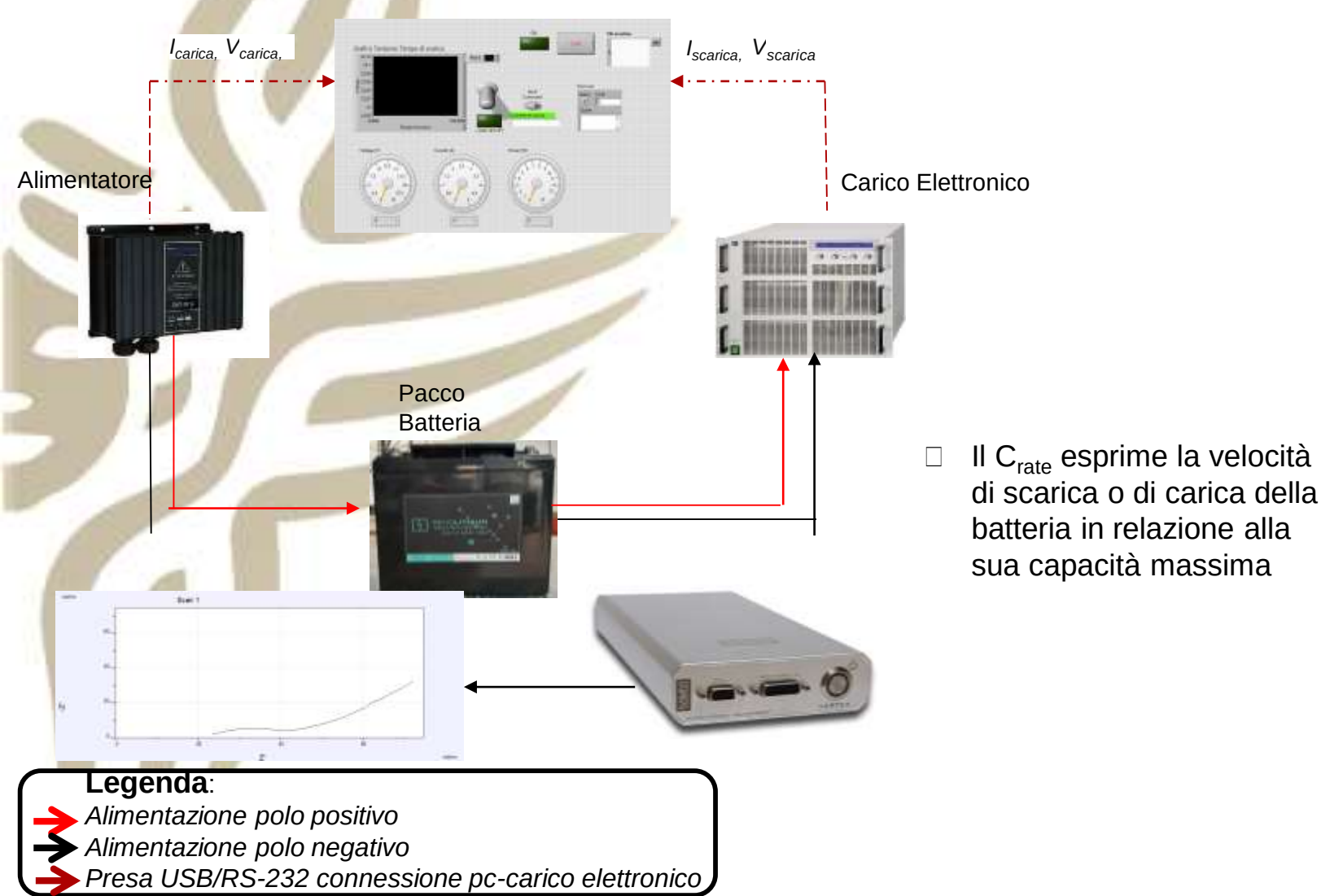


Flusso degli Ioni di Litio		
Carica	Catodo	Anodo
Scarica	Anodo	Catodo



Reazione LiFePO_4	
Anodo	$\text{Li}_n\text{C}_6 \leftrightarrow \text{Li}_0\text{C}_6 + n\text{Li}^+ + n\text{e}^-$
Catodo	$\text{Li}_{m-n}\text{FePO}_4 + n\text{Li}^+ + n\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_m\text{FePO}_4$
Reazione Totale	$\text{Li}_n\text{C}_6 + \text{Li}_{m-n}\text{FePO}_4 \leftrightarrow \text{Li}_0\text{C}_6 + \text{Li}_m\text{FePO}_4$

Sistema di prova



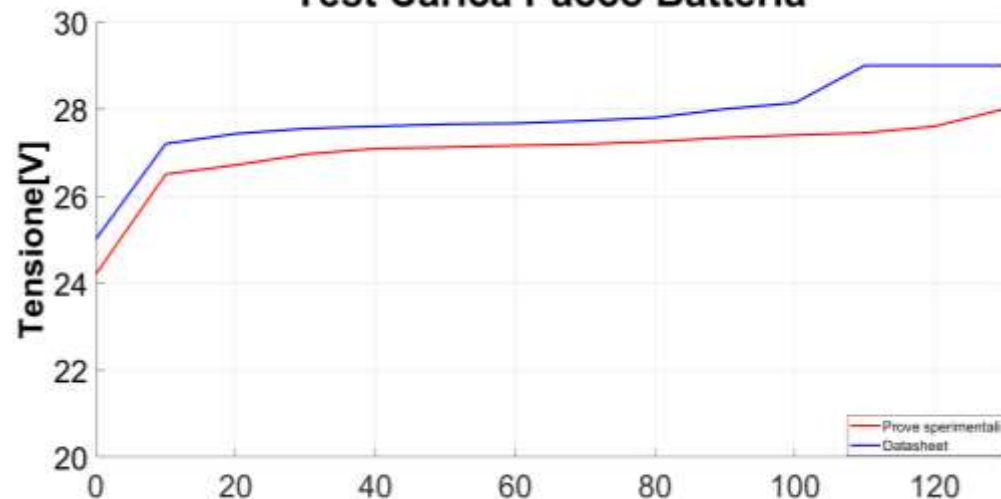
Scheda Tecnica	
Capacità	12 Ah
Energia	307.2 kWh
Tensione	25.6 V
Tipologia	LiFePO ₄

N° fase	Descrizione della fase
1	Ispezione iniziale della batteria
2	Ciclo di avviamento batteria
3	Scarica al C_{rate} richiesto (CC)
4	Riposo
5	Carica a (CC)

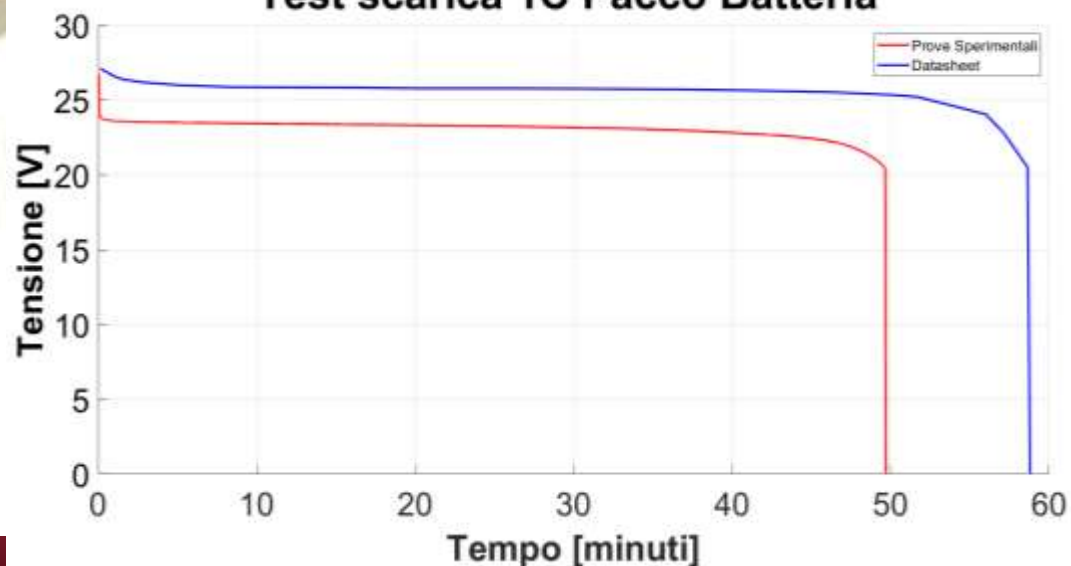
Tasso di scarica (4 cicli)	Numero di prove totali
0.5C	8
1C	8
1.5C	8
0.25C	8
2C	8

Variazione delle prestazioni batterie

Test Carica Pacco Batteria



Test scarica 1C Pacco Batteria



Condizioni Datasheet

I _{carica} [A]	Tempo [minuti]	T[°C]	V _{fine carica} [V]
6	130	25	29

Condizioni Prove Sperimentali

I _{carica} [A]	Tempo [minuti]	T[°C]	V _{fine carica} [V]
5	130	Non controllata	28

Energia di carica

$$E_{carica} = \int_{t_{iniz.}}^{t_{fin.}} V(t) * I(t)_{carica} * dt$$

Risultati Datasheet

Tempo [minuti]	Energia carica [Wh]
130	388

Risultati Prove Sperimentali

Tempo [minuti]	Energia carica [Wh]
130	315

Risultati Datasheet

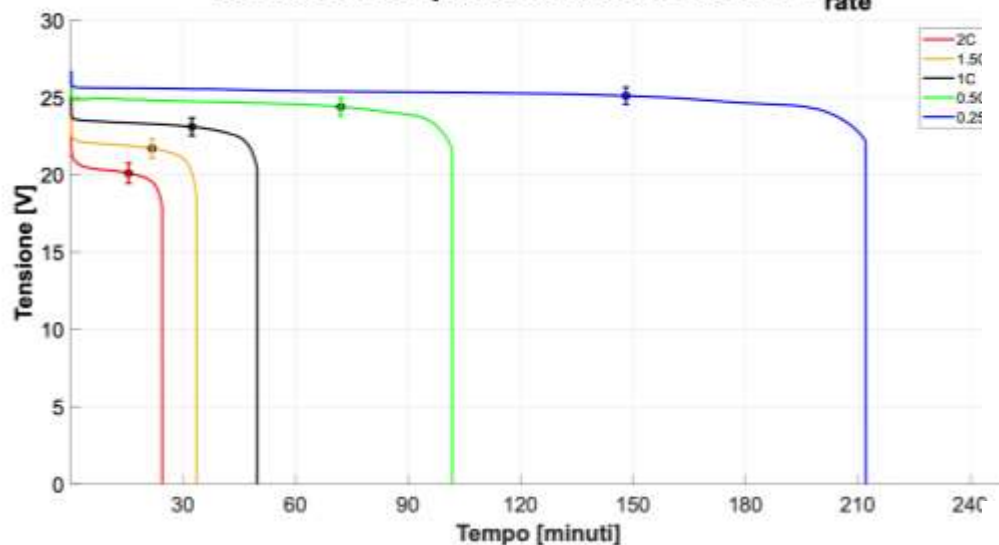
Tempo [minuti]	Energia scarica [Wh]	Energia carica [Wh]	Rendimento
58	297	388	0.76-0.77

Risultati Prove

Tempo [minuti]	Energia scarica [Wh]	Energia carica [Wh]	Rendimento
49	234	315	0.74

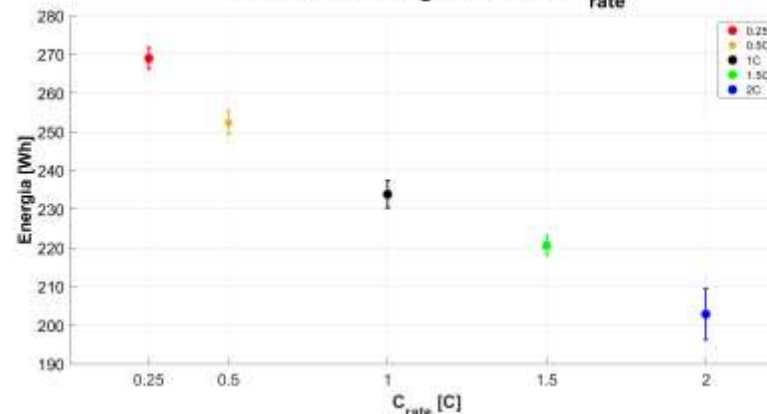
Variazione delle prestazioni batterie

Test di scarica pacco batteria ai diversi C_{rate}



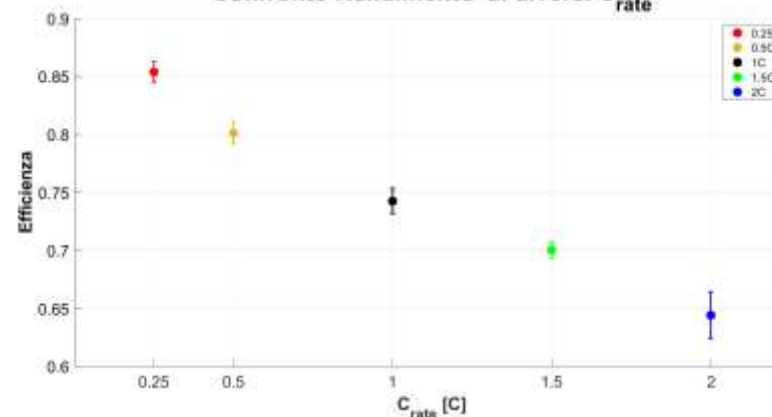
C_{rate}	Tempo [min]	V_{media} [V]	Dev.Standard
0.25C	214/240	25.1	0.55
0.5C	103/120	24.4	0.57
1C	51/60	23.1	0.58
1.5C	33/40	21.7	0.63
2C	25/30	20.1	0.65

Confronto Energie ai diversi C_{rate}



C_{rate}	Energia [Wh]	Dev.standard
2C	203	6.6
1.5C	221	2.8
1C	234	3.5
0.5C	252	3.1
0.25C	269	2.8

Confronto Rendimento ai diversi C_{rate}

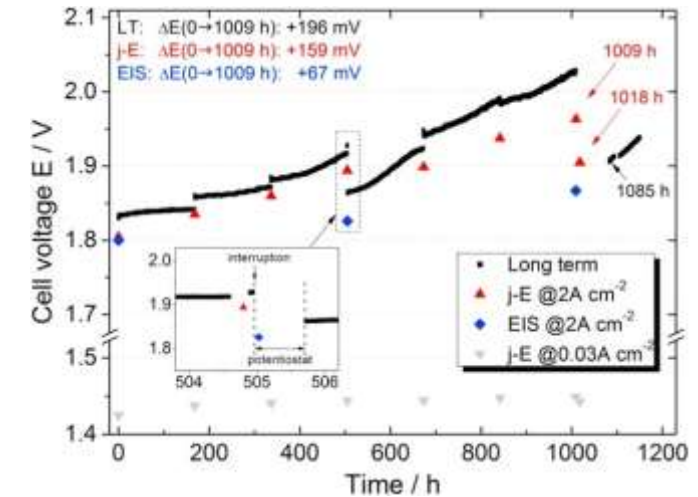
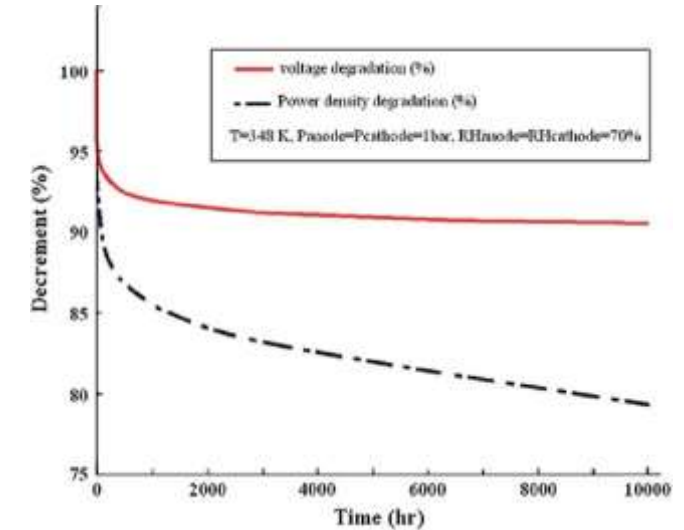


C_{rate}	Rendimento	Dev.standard
2C	0.64	0.01
1.5C	0.70	0.01
1C	0.74	0.01
0.5C	0.80	0.01
0.25C	0.85	0.02

Indicatori della degradazione delle performance

KPIs principali:

- **Variazione della tensione** nel tempo:
 - Tasso di incremento della tensione (V/h o $\mu\text{V/h}$) per elettrolizzatori e batterie;
 - Tasso di decremento della tensione (V/h o $\mu\text{V/h}$) per celle a combustibile e batterie.
- **Resistenza** di cella e variazione nel tempo (Ohm cm^2).
- Tasso di **produzione dell'idrogeno** (Elettrolizzatori) e fattore di **utilizzo dell'idrogeno** (Celle a Combustibile).
- Tasso di **degradazione** ($\%/1000\text{h}$).



DOI:10.1007/s12667-012-0075-8

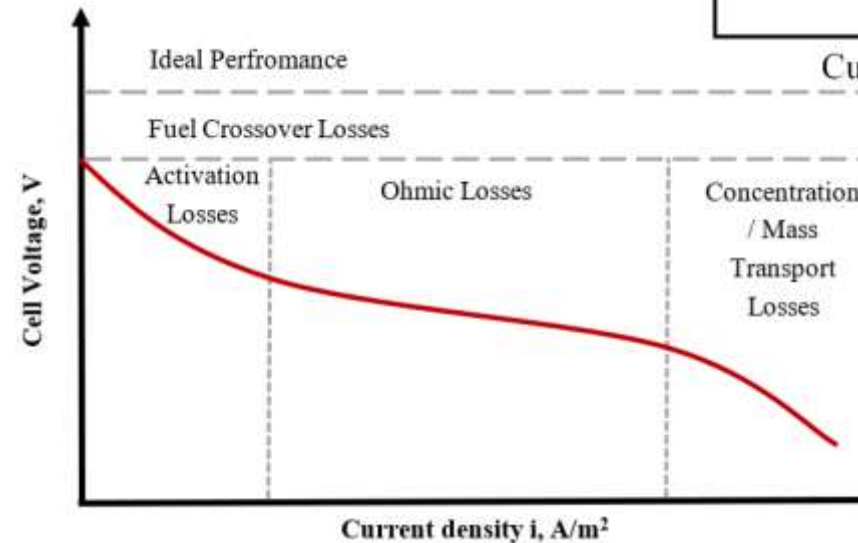
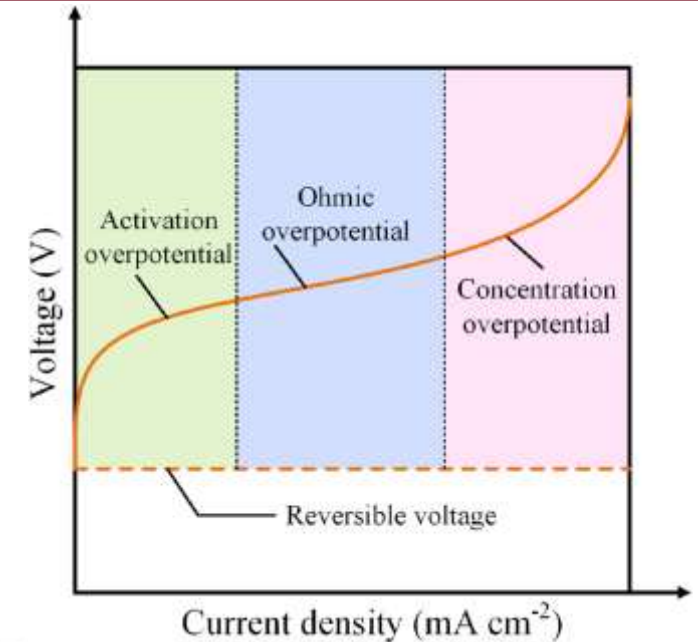
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.082>

Metodi diagnostici: Curva VI

Curva di Polarizzazione: curva caratteristica V-I dei dispositivi elettrochimici.

Permette di distinguere tre regioni diverse, rappresentanti le perdite di polarizzazione dovute a fenomeni differenti. Si distinguono:

1. Perdite di attivazione;
2. Perdite ohmiche;
3. Perdite di concentrazione/diffusione.



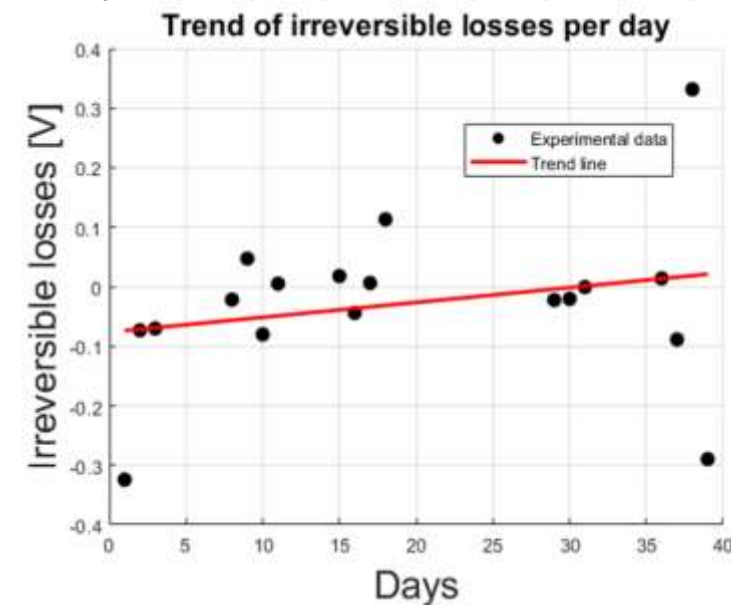
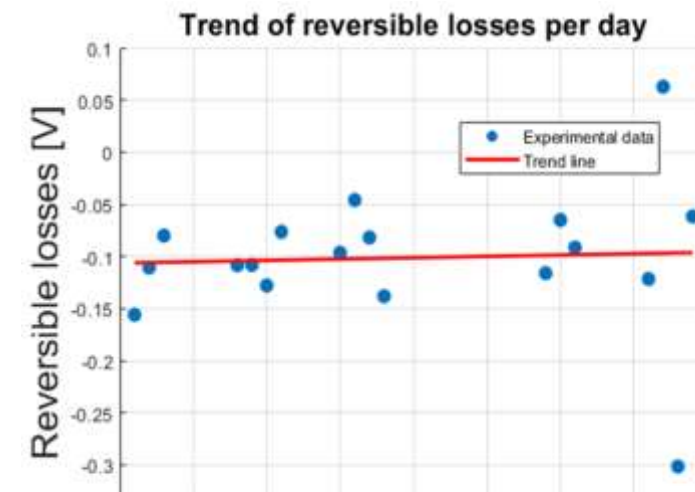
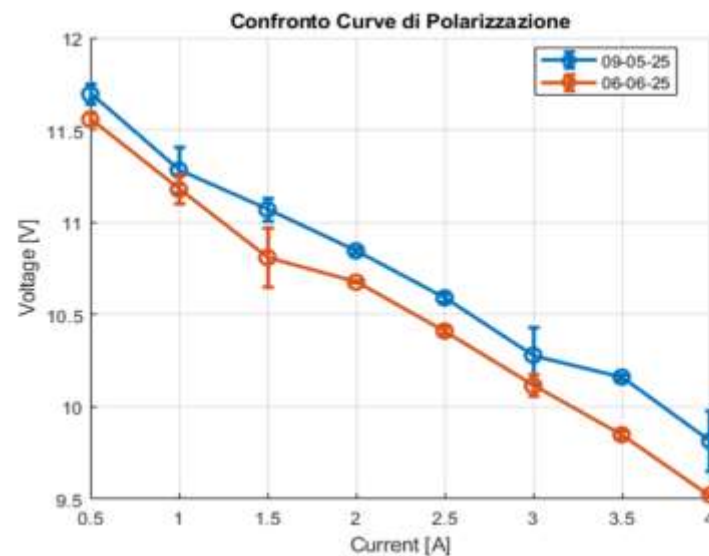
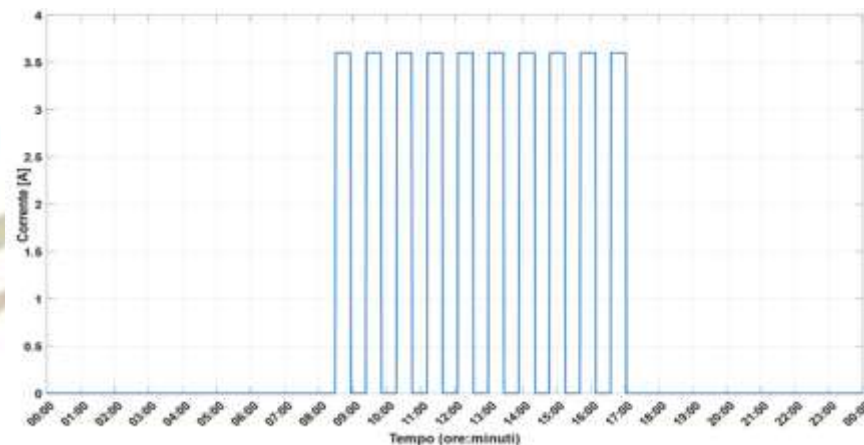
<https://doi.org/10.3390/en15144949>

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113394>

Metodi diagnostici: Curva VI per FC



Numero di celle	14
Potenza nominale	30 W (3.6 A @ 8.4 V)
Flusso H2 nominale	0.42 L/min
Efficienza	40 %



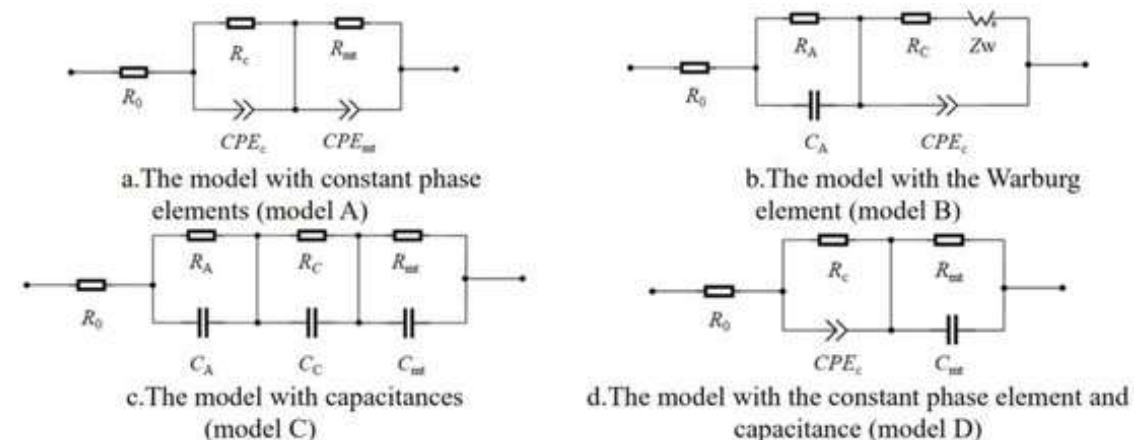
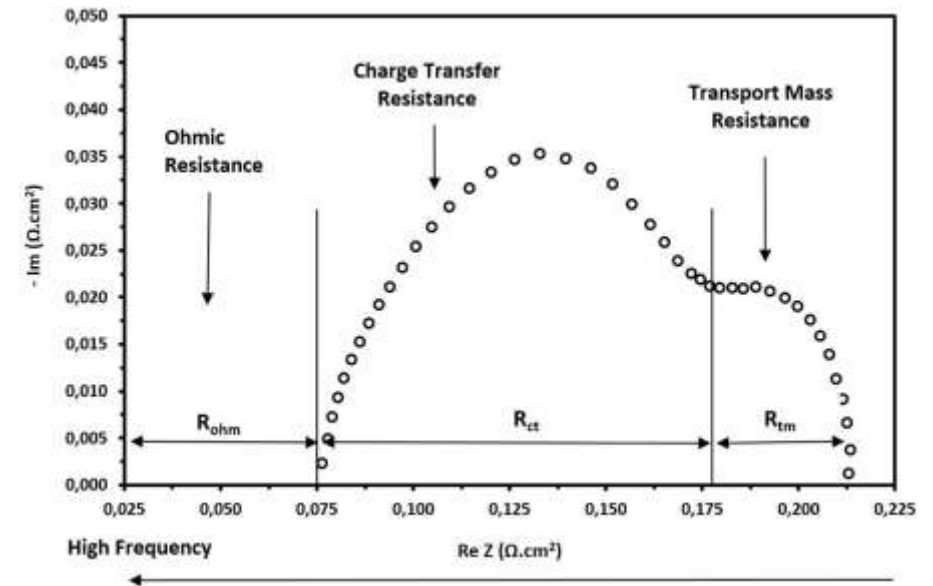
Metodi diagnostici: Analisi EIS

Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy): Misura l'impedenza del sistema su un intervallo di frequenza. A seconda della frequenza del segnale si verificano diversi fenomeni fisici:

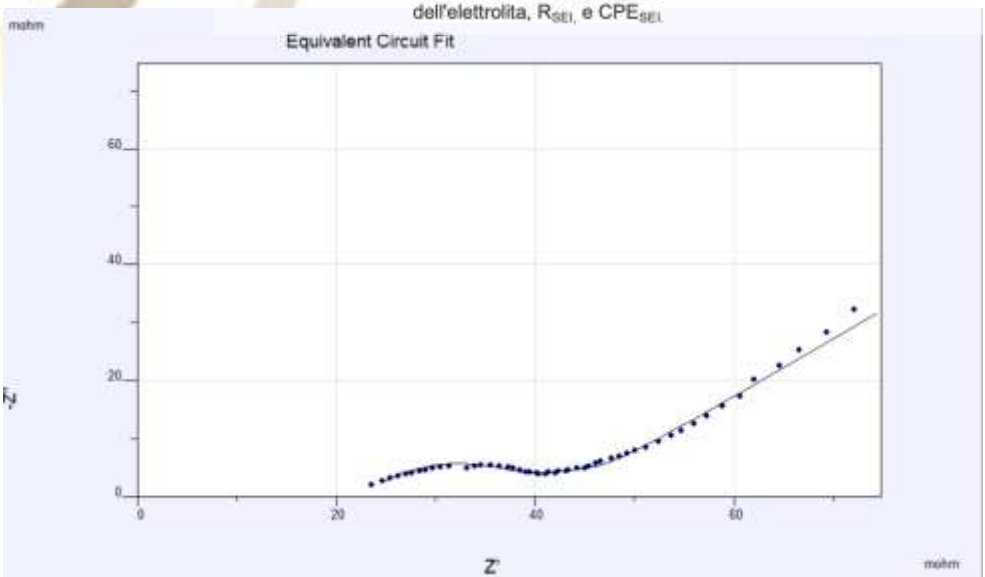
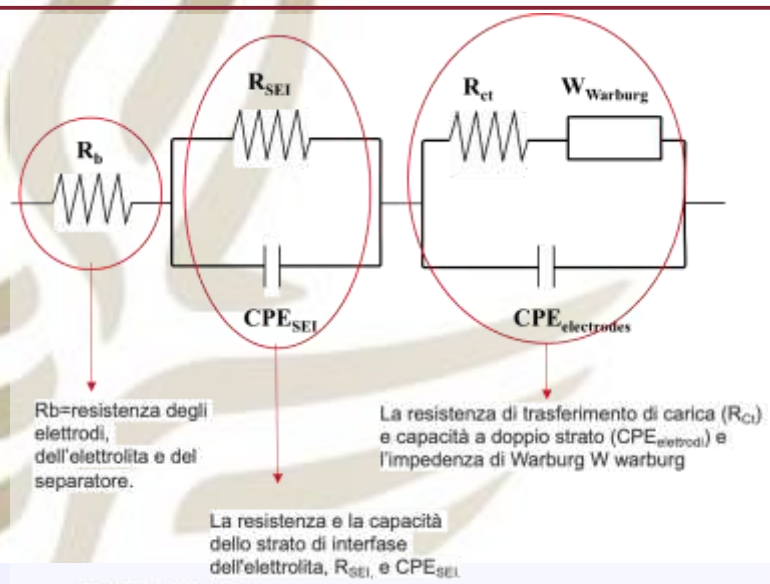
1. Alte frequenze: resistenza ohmica;
2. Medie frequenze: trasferimento di carica;
3. Basse frequenze: trasporto di massa.

L'interpretazione dei dati può avvenire mediante modellazione del circuito elettrico equivalente.

<https://doi.org/10.3390/en15010386>

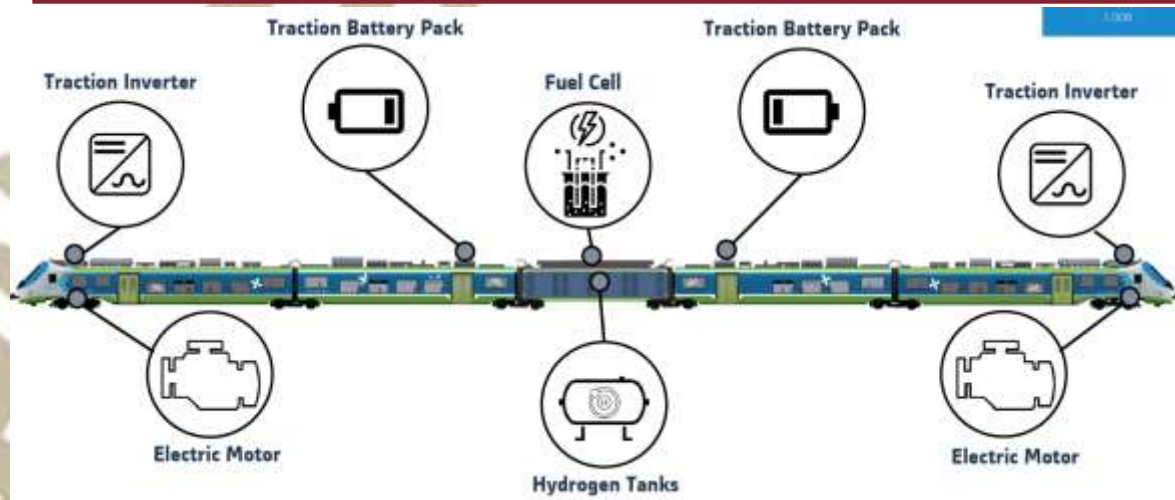


Analisi EIS per batteria



Valori EIS	Ciclo	Ciclo 50
R_b [mOhm]	49.5	73.86
R_{SEI} [mOhm]	2.14	2.68
R_{CT} [mOhm]	3.765	5.85
$Q1[s^{N1}/mOhm]$	0.87	0.905
$Q2[s^{N2}/Ohm]$	5.87	66.59
$W_{warburg} [s^{1/2}/Ohm]$	239.7	335.6
N1	0.93	0.99
N2	0.74	0.7

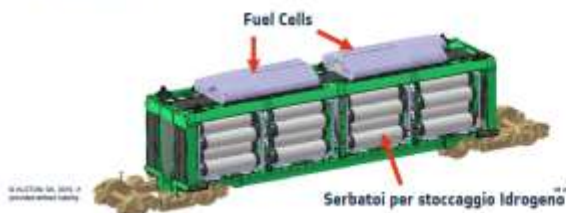
Mobilità Sostenibile: Treno a idrogeno



La Power Car include due sistemi di stoccaggio idrogeno (CHSS)

Ciascun CHSS è composto da:

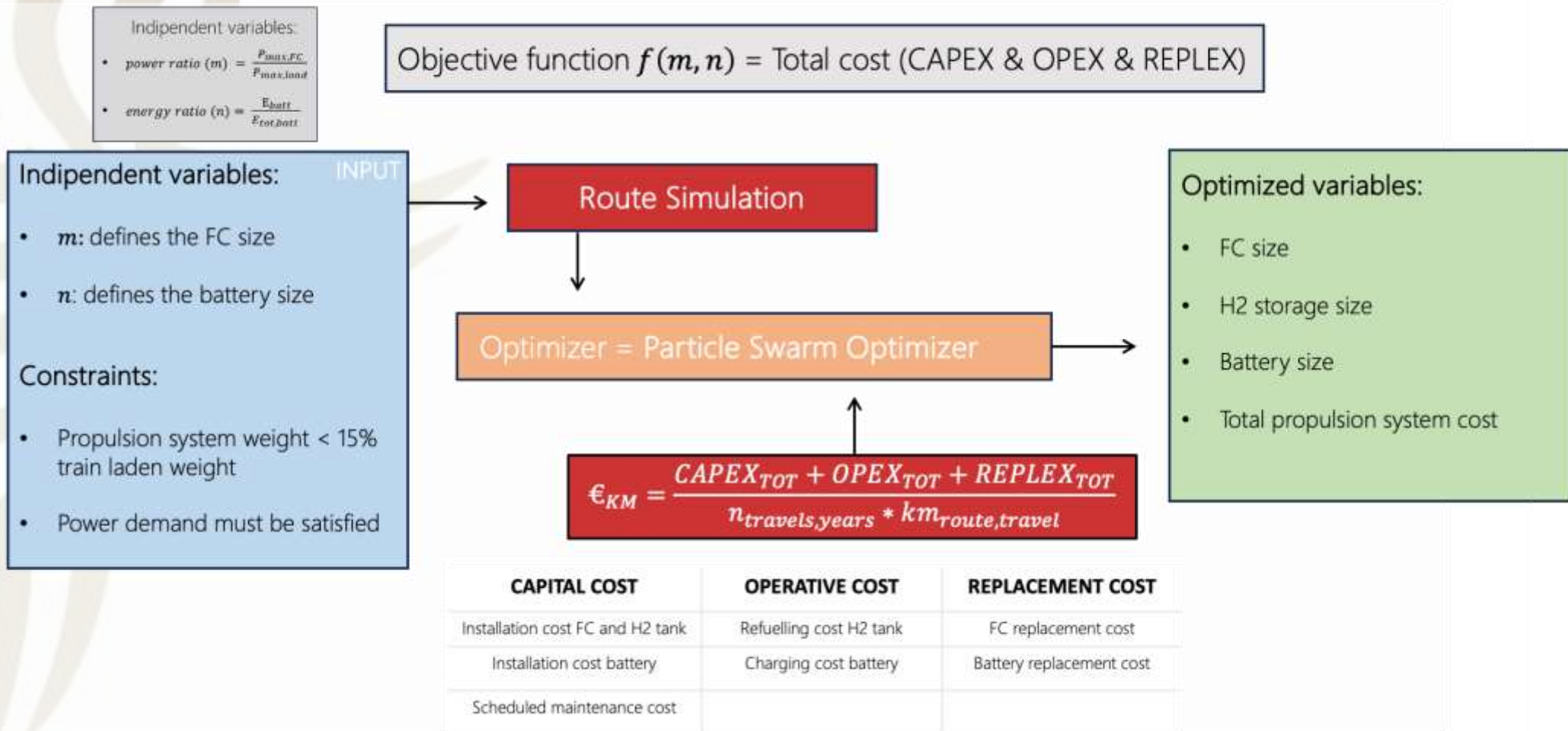
- 4 assiemi costituiti da 6 o 7 serbatoi (Tipo IV) @350 bar
- 1 Unità di riduzione di pressione
- 1 Unità di Controllo
- 2 Interfaccia per il rifornimento su entrambi i lati della Power Car



*MoL Middle of Life

Composizione	4 casse + 1 power car
Lunghezza	96,7 mt.
Peso per asse (280 kg/m ²)	≤ 18 T/asse
Segnalamento	SCMT + SSC
Illuminazione	LED
Bicycle/ski rack	4-8
Toilet	1 PRM 1 standard
Max trazione in modalità H ₂	1170 kW alle ruote
Nr. Porte per lato	4
Velocità massima	140 km/h
Tipo di alimentazione	Propulsione a idrogeno con celle a combustibile e batterie di trazione
Dimensioni porte	1300 x 1900 mm
Carrelli motore	2
Carrelli portanti	4
Autonomia	600 km
Passeggeri seduti	240-260
Posti in piedi (4 pers/m ²)	256
Passeggeri totali	496-516

Treno a idrogeno: ottimizzazione



Treno a idrogeno: derating FC

- Il modello identifica 4 fasi operative che influenzano la degradazione

$$\text{Driving Cycle} = f\{n_1, t_1, n_2, t_2\}$$

- Il calcolo della vita della fuel cell è fatto in base a una relazione matematica:

$$\text{Life}_{FC} = \frac{\Delta V_{max} * 10^6}{\Delta V * 1,72} \quad [n^\circ \text{ trips}]$$

$$\Delta V_{max} = 0.8 * V_{nom,FC}$$

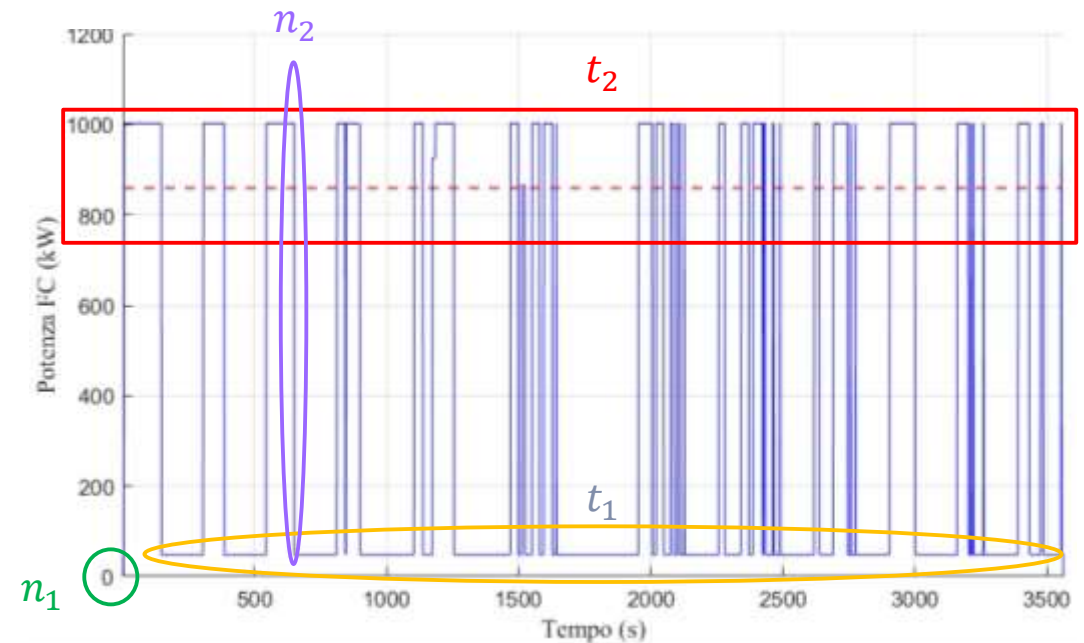
L'equazione usata per la degradazione:

$$\Delta V = n_1 * V_1 + t_1 * U_1 + n_2 * V_2 + t_2 * U_2 \left[\frac{\mu V}{\text{trip}} \right]$$

- n_1 = start and stop cycles [cycles/trip]
- t_1 = idle time ($P_{FC} = P_{idling}$) [h/trip]
- n_2 = load variation cycles [h/trip]
- t_2 = high-power operation time ($P_{FC} > 80\%P_{nom,FC}$) [h/viaggio]

Voltage degradation weights due to different phenomena:

Start and stop cycles V_1 [$\mu V/\text{ciclo}$]	13.79
Idling time U_1 [$\mu V/h$]	8.662
Load variation cycles V_2 [$\mu V/\text{ciclo}$]	0.4185
High-power operations U_2 [$\mu V/h$]	10.00



Treno a idrogeno: derating batteria

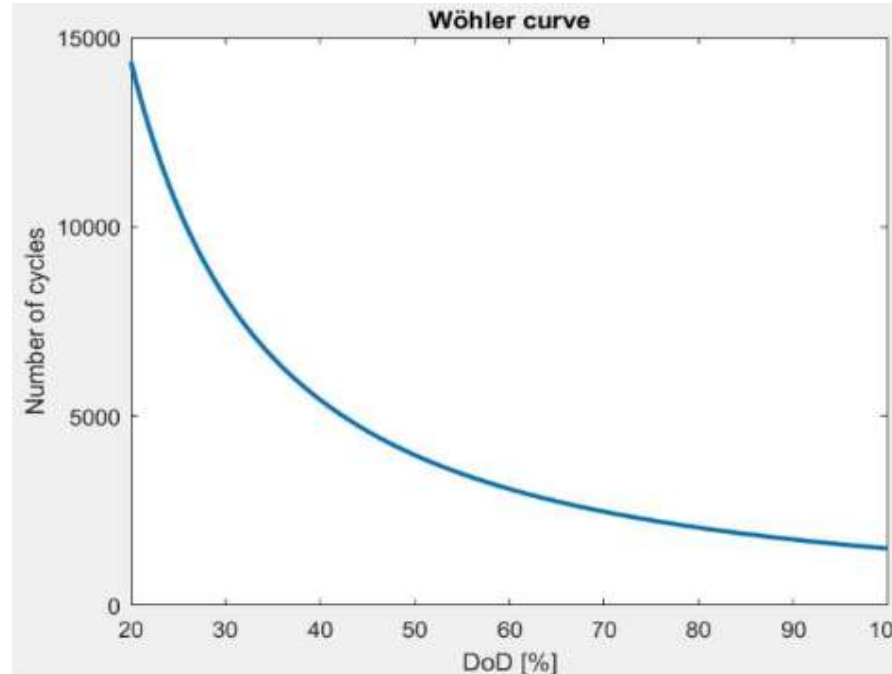
- Calcolo vita attesa:

$$SOH \text{ (State of Health)} = \frac{C_{eff}}{C_{in}}$$

If SOH=0.8 replacement

Equazioe della degradazione:

- $life_{batt} = \frac{\Delta SOH_{max}}{\Delta SOH} [n^{\circ}viaggi]$
- $SOH(t) = SOH_0 - 0.2 * AGE(t)$
- $AGE(t) = AGE_{cyc}(t) + AGE_{cal}(t)$
- $AGE_{cyc}(t) = 0.5 * \frac{|P_{batt}|}{N_{cyc} * E_{cyc}}$
- $AGE_{cal}(t) = 1.3230 \cdot 10^{-5} * |SoC(t) - SoC_0| + 4.6404 \cdot 10^{-6}$
- AGE_{cyc}(t)** due to usage
- AGE_{cal}(t)** due to calendar ageing



Wöhler cruve: allows the estimation of cyclic lifetime as a function of the Depth of Discharge **DOD**

- $N_{cyc} = a * DOD^b$
- $E_{cyc} = a * E_{batteria} * DOD^b$

Where **a** and **b** are empirical parameters (1,5 e -1,4037)

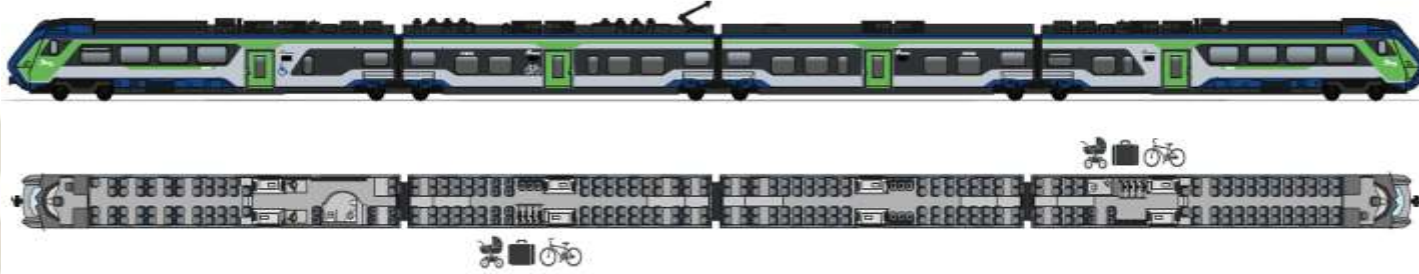
- $P_{batt} > 0$

$$DOD = (SOC_{max} - SOC(t))$$

- $P_{batt} < 0$

$$DOD = (SOC(t) - SOC_{min})$$

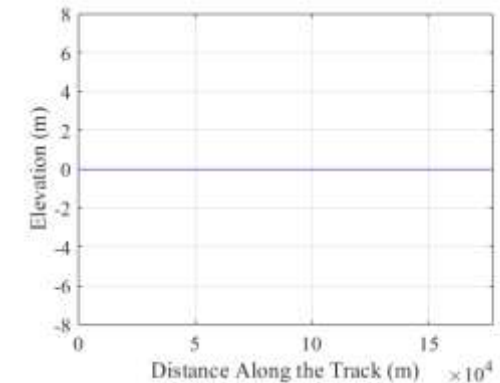
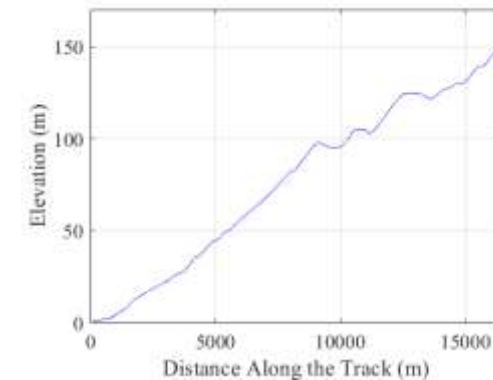
Treno a idrogeno: analisi delle tratte



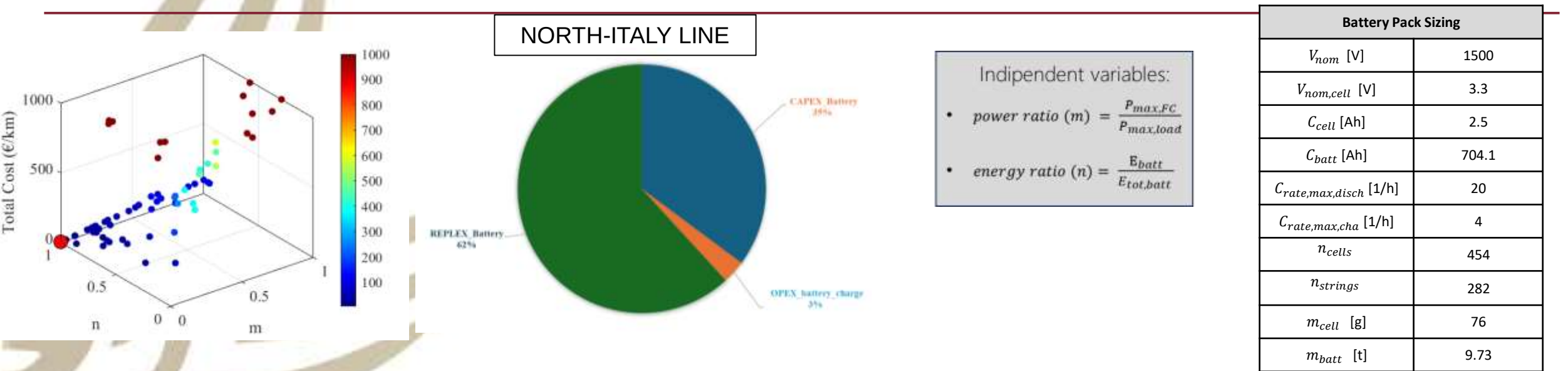
- Il treno considerato è l'Hitachi Blues, model HTR.412, HMU (ibrid diesel-batteria).
- Il peso a vuoto è 165 tonnes, a pieno carico è 195 tonnes.
- La vita operativa è di 25 years, con una percorrenza annua di 130,000 km e una operatività giornaliera di circa 16 ore.

Caratteristiche del treno	
v_{max} (km/h)	160
acc_{max} (m/s ²)	0.75
dec_{max} (m/s ²)	0.78
$P_{max,mecc}$ (kW)	1435
η_{trasm}	0.93
$\eta_{mot,el}$	0.8
P_{aux} (KW)	200

	NORTH ITALY LINE	CATANZARO LIDO-REGGIO CALABRIA
Route length [km]	16,5	177,5
Number of stations	7	37
Speed limits [km/h]	[90]-[60]	[130]
Segments with imposed speed limits [km]	[0-7,8] [7,8- 16,5]	[0-177,5]
Dwell time [s]	120	120
Stopover time [s]	300	300
Average gradient	9‰	0‰
Maximum gradient	23,8‰	0‰



Treno a idrogeno: ottimizzazione I

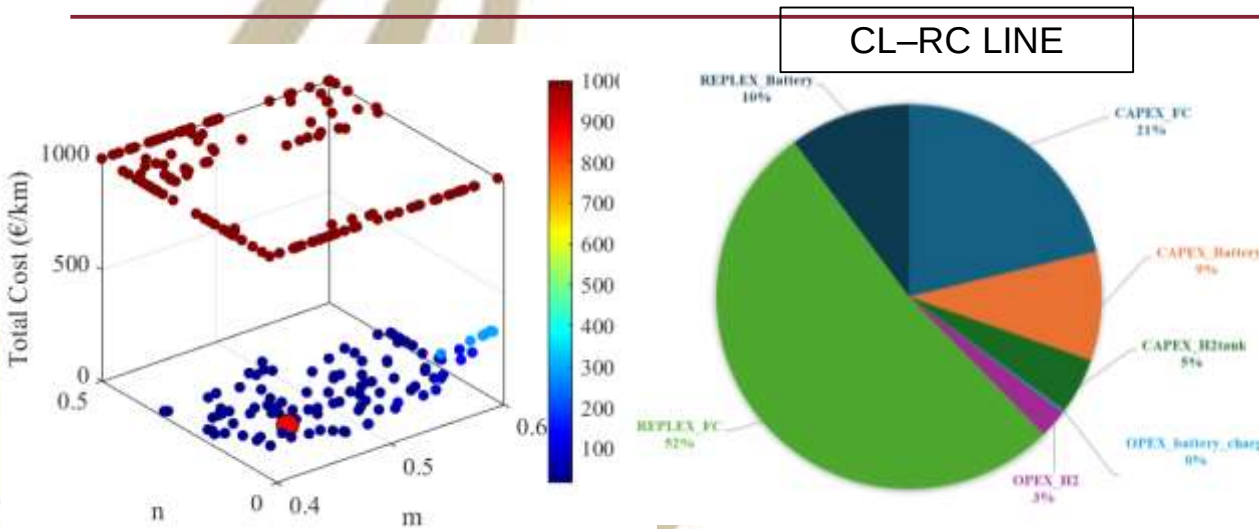


- Per la North-Italy line (16.5 km) l'ottimizzazione suggerisce una **fully battery-based solution**
- Il Pacco batterie è sufficiente a completare il viaggio → parameter $n = 1$.
- Il costo operative totale omnicomprensivo: 5.48 €/km

Cost Breakdown in una vita di 20-anni:

- Battery replacements (REPLEX): 62% (3 sostituzioni)
- Costi di installazione (CAPEX): 35%
- Costi operativi (OPEX – electricity): 3%

Treno a idrogeno: ottimizzazione II



Battery pack sizing		Fuel cell sizing		Hydrogen storage sizing	
V_{nom} [V]	1500.00	$V_{nom,cell}$ [V]	0.63	$V_{storage}$ [m ³]	9.13
$V_{nom,cell}$ [V]	3.30	J_{cell} [A/cm ²]	1	$T_{storage}$ [° K]	333.15
C_{cell} [Ah]	2.50	$P_{nom,cell}$ [kW]	0.315	P_{max} [bar]	350.00
C_{batt} [Ah]	1178.61	$P_{nom,FC}$ [kW]	820.33	$H_{2,tot}$ [kg]	352.11
$C_{rate,max,disch}$ [1/h]	20			$H_{2,cons}$ [kg]	293.42
$C_{rate,max,cha}$ [1/h]	4			Grav density	0.055
n_{cells}	454	n_{cells}	2605		
$n_{strings}$	472	$n_{strings}$	1		
m_{cell} [g]	76	m_{cell} [g]	0.385		
m_{batt} [t]	16.29	m_{FC} [t]	2.13	$m_{storage}$ [t]	6.64

- In questo caso, distanza lunga è necessaria una **hybrid solution** (fuel cell + battery).
- La configurazione ottimale è nel range:
 - Fuel cell sizing parameter: $0.4 < m < 0.6$
 - Battery sizing parameter: $n < 0.3$

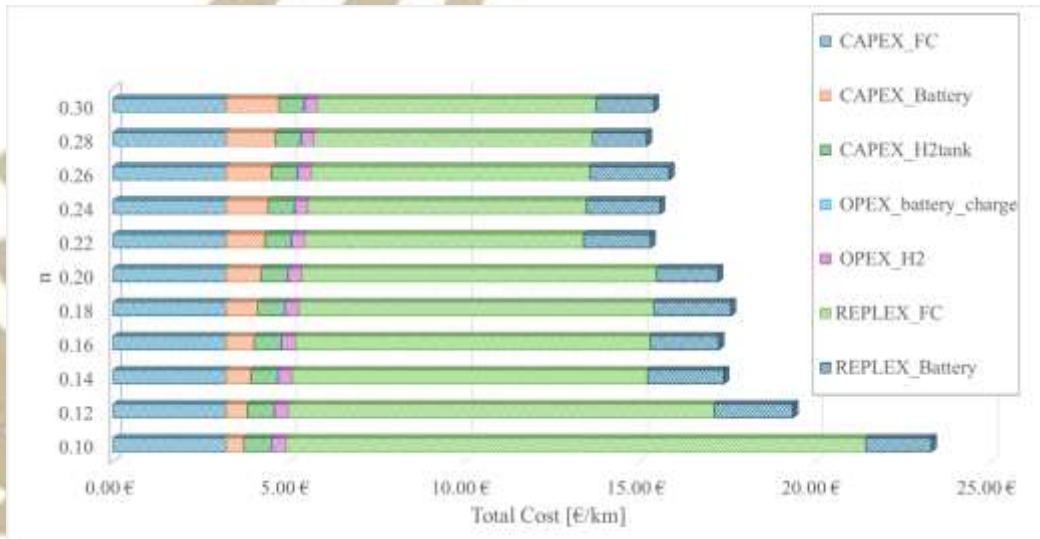
Independent variables:

- $power\ ratio\ (m) = \frac{P_{max,FC}}{P_{max,load}}$
- $energy\ ratio\ (n) = \frac{E_{batt}}{E_{tot,batt}}$

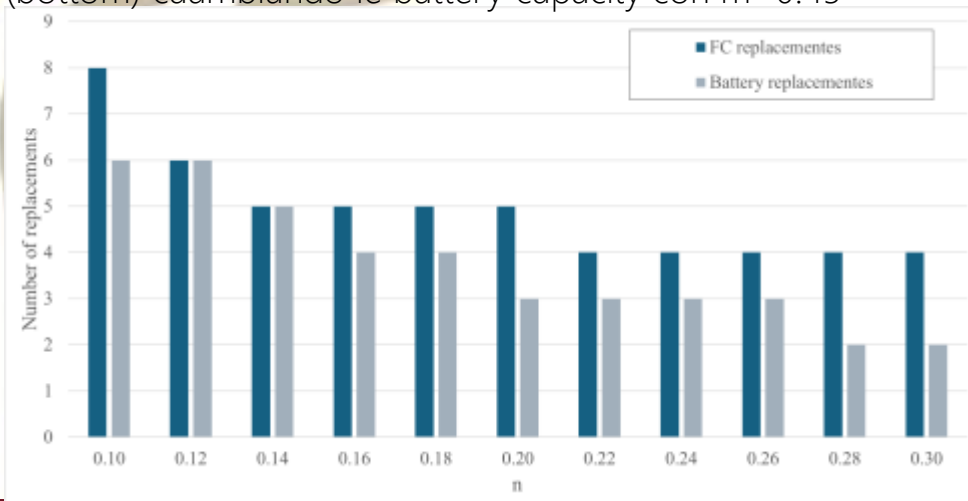
Compromessi:

- Low m → Batteria più grande → peso eccessivo
- High m → costo fuel cell cost, sostituzioni frequenti, costi OPEX idrogeno alti
- Low n → bassa capacità batteria → SOC bassi
- High n → Sistema pesante → non applicabile

Treno a idrogeno: ottimizzazione II



breakdown dei costi per km (top) and numero di sostituzioni (bottom) cambiando le battery capacity con $m=0.45$



- Analisi economica al variare della dimensione delle batterie (n da 0.10 to 0.30), con fuel cell power costante ($m=0.45$)
- Il CAPEX della FC è costante, mentre il CAPEX batterie aumenta con la capacità.
- Il CAPEX del serbatoio H_2 e l'OPEX si riducono all'aumentare della dimensione della batteria
- L'OPEX della ricarica batteria è basso.
- Il **Fuel cell replacement cost** (REPLEX_FC) è il costo maggiore e si riduce con l'aumento di n values: 8 replacements per $n = 0.10 \rightarrow 4$ replacements per $n \geq 0.22$.
- Il REPLEX_Batt ha un costo unitario maggiore all'aumentare di n, ma il numero di sostituzioni si riduce

Conversione Termochimica di Biomassa e Rifiuti

- **Principio:** Processi che utilizzano il calore per trasformare materie prime organiche (biomassa, rifiuti) in vettori energetici più nobili.
- **Tecnologie Principali:**
 - Combustione: Ossidazione completa per la generazione diretta di calore (elettricità tramite cicli a vapore/ORC).
 - Pirolisi: Decomposizione termica in assenza di ossigeno per produrre bio-olio, syngas e char.
 - Gassificazione: Ossidazione parziale con un agente gassificante (aria, vapore, ossigeno) per produrre un gas combustibile (syngas: H_2 , CO , CH_4 , CO_2 ...).
- **Obiettivo:** Trasformare una fonte di energia solida, spesso eterogenea, in un prodotto gassoso o liquido più flessibile, pulito e facilmente utilizzabile (motori a combustione interna, turbine, sintesi chimica).

Invecchiamento e Derating

Gli impianti termochimici operano in condizioni severe che portano a un progressivo degrado delle prestazioni (derating) e richiedono una manutenzione mirata.

- ❑ **Corrosione ad alta temperatura:** Attacco chimico delle superfici metalliche (scambiatori, reattori) da parte di cloro e alcali nei gas.
- ❑ **Erosione:** Usura meccanica delle superfici da parte di particelle solide in movimento (letto fluido, ceneri).
- ❑ **Fouling da Ceneri e Slagging:** Deposito di ceneri (fouling) o la loro fusione e agglomerazione (slagging) sulle superfici.
- ❑ **Condensazione dei tar :** Nel downstream dei reattori i tar possono condensare provocando intasamento.

Il derating non è un evento, ma un processo.
Comprenderne le cause è il primo passo per contrastarlo.

Il problema dei TAR

□ Cosa sono i Tar?

Miscelati di idrocarburi pesanti (IPA) formati durante la gassificazione. Alle alte temperature ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), sono in fase gassosa.

Sotto i $350\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, i tar condensano, passando da gas a un liquido/solido nero, molto viscoso.



□ Problematiche principali

Soffocamento degli Scambiatori
Blocco delle Linee
Guasti alle Utenze

□ Possibile causa di eccesso di tar: Deattivazione del Catalizzatore/Materiale di Letto: (Fondamentale per il controllo dei tar.)

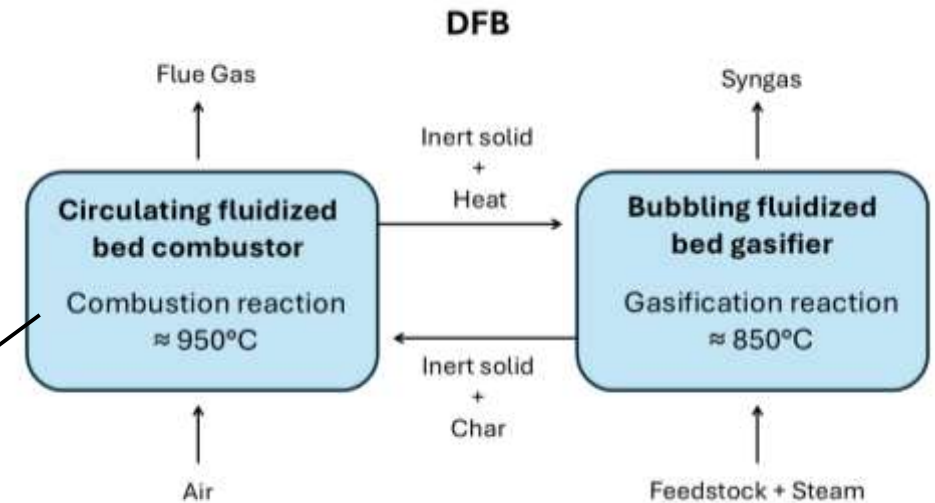
La sua attività diminuisce a causa di:

- Avvelenamento (zolfo, cloro).
- Sinterizzazione ad alta temperatura.
- Conseguenza Diretta: Ridotta capacità di reforming dei tar alla fonte, amplificando i problemi di fouling e intasamento a valle.



Gestione del Letto Catalitico nell'Impianto di HGA Senden

- **L'Impianto:** Gassificatore Dual Fluidized Bed (DFB) su scala industriale (32 MWth) per la produzione di elettricità e calore da cippato di legno.
- **Il Materiale di Letto:** Olivina, un minerale naturale che funge sia da trasportatore di calore sia da catalizzatore per la riduzione dei tar.



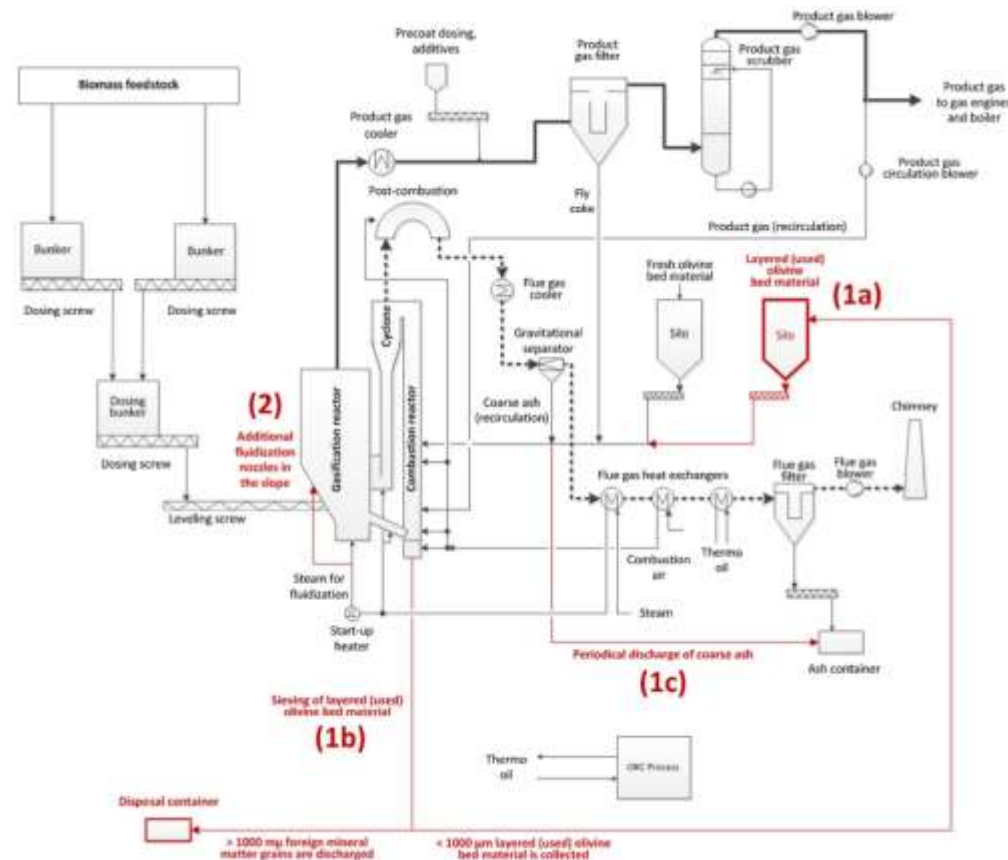
**Scarico periodico di
materiale inorganico
(Ceneri + olivina usata)**

- **Il Problema Iniziale:**
- **Contaminazione:** La biomassa introduceva materia minerale estranea (ceneri) che favoriva agglomerazioni nel letto e riduceva l'efficienza.
- **Perdita di Attività:** L'olivina fresca necessaria per la reintegrazione del materiale inorganico, ha un'attività catalitica limitata. L'attività aumenta nel tempo grazie alla formazione di uno strato ricco di Calcio (Ca) proveniente dalle ceneri della biomassa.
- **Gestione Inefficace:** Il ricircolo delle ceneri grossolane re-immetteva in ciclo il quarzo contaminante.



Sostituzione Selettiva e Intelligente

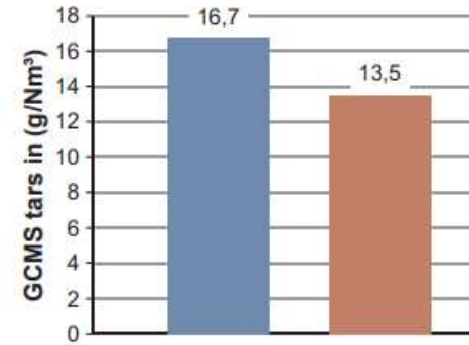
- **L'intuizione:** Il controllo della gestione dei materiali inorganici possono significativamente migliorare la qualità del gas prodotto nei processi di gasificazione a letto fluido.
- **Upgrade impianto:**
 - È stato installato un nuovo silo (1a) per lo stoccaggio dell'olivina invecchiata (con maggiore attività catalitica)
 - Questa olivina stratificata viene riciclata dalla frazione di ceneri pesanti (1b)
 - La frazione di ceneri grossolane viene periodicamente scaricata (1c) dal sistema e depositata, riducendo i componenti problematici come le sostanze minerali estranee.



Prestazioni Migliorate e Derating Contrastato

□ Risultati:

- Tar gravimetrici ridotti del 33% (da 1,00 a 0,67 g/Nm³).
- GCMS tars ridotti del 19% (da 16,7 a 13,5 g/Nm³).
- Riduzione significativa dei componenti più problematici come Naftalene e Acenaftilene
- Aumento della frazione di H₂ e riduzione di CH₄ e di C₂H₄, indicando una migliore attività di reforming catalitico.
- Meno problemi di fouling e intasamento a valle.



■ Before optimization
■ Reutilization of layered (used) olivine

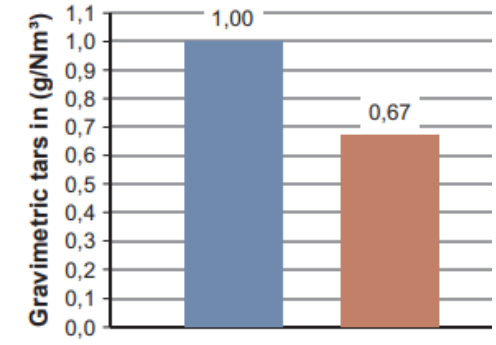


Table 1
Product gas composition (main components).

	Before optimization	Reutilization of layered (used) olivine
Volume fraction in (%)		
CO	23.9	23.8
CO ₂	22.0	20.8
CH ₄	11.1	10.7
H ₂	36.2	37.2
C ₂ H ₄	3.9	3.4

□ Conclusioni:

- Un componente "invecchiato" (l'olivina con lo strato di Ca) può avere prestazioni superiori a uno nuovo.
- Una strategia di manutenzione e sostituzione selettiva basata sulla conoscenza dei fenomeni di degrado è più efficace ed economica di un approccio "a perdere".
- Il controllo e la gestione attiva dei materiali di consumo è essenziale per la performance e l'affidabilità a lungo termine degli impianti innovativi.

Considerazioni conclusive

- Le sfide poste dalla transizione energetica sostenibile comportano molte incognite
- Necessità di valutare le soluzioni più promettenti per la sostituzione delle soluzioni tradizionali mantenendo il principio della neutralità tecnologica
- Necessità di sostenere le soluzioni che si trovano al momento in uno stato di maturità inferiore rispetto ad altre
- Necessità di identificare le problematiche di affidabilità e quindi le necessità di manutenzione associate, anche valutando modalità di early detecting dei guasti
- Problemi legati al fatto che spesso le informazioni disponibili sono limitate dalla 'giovinezza' delle tecnologie e quindi alla mancanza di dati relativi a periodi lunghi
- Esistono delle relazioni che interpretano i fenomeni di derating che possono essere utilizzati, ma che devono essere continuamente aggiornati
- Anche algoritmi di Intelligenza Artificiale possono essere considerati focalizzandosi su quelli che utilizzano dataset sparsi e limitati (p.e. Bayesian Hybrid Modelling)