

*ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITA' DI BOLOGNA*

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA - SEDE DI FORLI'*

*TITOLO DELLA TESI*

*SISTEMI E TECNOLOGIE PER LA PRODUZIONE,  
LO STOCCAGGIO E L'IMPIEGO DELL'IDROGENO*

*Relatore: Enrico Corti*

*Candidato: Enrico Casalboni*

*Numero di matricola: 0000788945*

*Anno accademico: 2021/2022*



*Dedicata ai miei genitori*



## *Sommario*

<i>Introduzione</i>	7
<i>Idrogeno come soluzione alternativa per ridurre l'impatto ambientale</i>	9
<i>Proprietà dell'idrogeno</i>	11
<i>Produzione</i>	13
• Metodi termochimici	14
• Metodi elettrochimici	17
• Metodi biologici	21
<i>Stoccaggio</i>	25
<i>LOHCs</i>	30
<i>Impiego dell'idrogeno negli edifici</i>	33
<i>Attualizzazione di un sistema di stoccaggio di energia tramite elettrolisi</i>	38
<i>Idrogeno nel mondo automotive</i>	45
• Funzionamento fuel cell	46
• Toyota Mirai: pioniera dell'idrogeno nell'automobile	49
• Confronto tra BEVs e FCEVs	51
<i>Bibliografia e sitografia</i>	55
<i>Ringraziamenti</i>	57



## *Introduzione*

Il seguente elaborato offre una visione panoramica sul ciclo di vita dell'idrogeno puro (H<sub>2</sub>) concentrandosi in particolare sulla produzione, sullo stoccaggio e sull'impiego di tale elemento. Di ogni voce vengono analizzate sia le tecnologie attualmente esistenti, sia quelle allo stato prototipale; queste ultime, sebbene risolvano le criticità dei sistemi già esistenti, sono ancora in uno stadio di ricerca e sviluppo e attualmente non sono abbastanza efficaci ed economicamente vantaggiose per un commercio in scala globale. I rami d'impiego dell'idrogeno sono molteplici ma in questa trattazione verranno presi in esame solamente l'utilizzo dell'elemento in ambito edilizio e automobilistico, con particolare attenzione verso la tecnologia delle celle a combustibile. Più nello specifico, nell'analisi delle soluzioni impiantistiche per la distribuzione dell'energia elettrica presenti negli edifici, viene esaminato uno studio in cui si confrontano un sistema di stivaggio dell'energia elettrica attraverso elettrolisi dell'acqua ed un più classico sistema ad accumulatore. Per quanto riguarda l'ambito automotive invece, si cita il celebre esempio della Toyota Mirai come prima auto ad idrogeno ad essere prodotta in serie e pioniera delle FCEV (fuel cell electric vehicle).





## *Idrogeno come soluzione alternativa per ridurre l'impatto ambientale*

È ormai universalmente riconosciuto che la lotta ai cambiamenti climatici sia la sfida chiave della società contemporanea. Senza un intervento drastico per ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub>, nel giro di poco più di 15 anni il mondo mancherà l'obiettivo di contenere il riscaldamento globale al di sotto della soglia dei 2 gradi, considerata il punto di non ritorno. In questo senso, l'idrogeno rappresenta un anello chiave per la sostenibilità e la funzionalità dei futuri sistemi energetici decarbonizzati e, insieme all'elettricità rinnovabile, potrà essere il migliore candidato per garantire sviluppo e prosperità in un mondo a emissioni zero. Se fino a pochi anni fa i suoi costi erano considerati insostenibili, oggi l'idrogeno ha finalmente allargato l'orizzonte tecnologico delle opzioni a disposizione: nel 2000 il prezzo dell'idrogeno da rinnovabili era quaranta volte superiore a quello del petrolio. Oggi si stima che diventerà competitivo con alcuni combustibili attuali nel giro di cinque anni. La sua versatilità e l'integrabilità con le altre tecnologie pulite per la produzione e il consumo di energia stanno infatti catalizzando sempre più l'attenzione e l'interesse dei governi. L'idrogeno, infatti, può contribuire a risolvere il triplice paradosso dell'energia: ridurre velocemente e in modo significativo le emissioni fino ad azzerarle (soprattutto nel trasporto su strada, navale e aereo, in certe industrie difficilmente elettrificabili e nel riscaldamento in zone fredde), garantire la sicurezza energetica e dare energia a buon mercato a chi ne ha bisogno e non può permettersela. Usato in maniera complementare con le altre tecnologie, l'idrogeno ha il potenziale per contribuire in modo significativo a processi industriali più sostenibili e puliti, alla realizzazione di una mobilità 'green' e alla riduzione delle emissioni generate dal riscaldamento domestico, un'opportunità ambientale che potrebbe portare l'Italia a ridurre la propria produzione di CO<sub>2</sub> di oltre 97 milioni di tonnellate, una quantità pari al 28% delle emissioni totali di oggi. Inoltre, grazie alla capacità inedita di fungere da elemento di congiunzione tra il settore del gas e dell'elettrico, l'idrogeno può garantire flessibilità al sistema energetico, favorendo una crescente diffusione delle rinnovabili. Per raggiungere un'economia decarbonizzata entro il 2050, la Commissione Europea si è concentrata, tra gli altri vettori energetici, anche sull'idrogeno, prevedendo una penetrazione nella domanda finale di energia

europea di quasi il 20% entro il 2050. Le tre caratteristiche chiave che rendono l'idrogeno un vettore energetico promettente per il futuro sono le seguenti:

- Permette la decarbonizzazione: l'idrogeno, da un lato, genera zero emissioni negli usi finali e, dall'altro, può essere prodotto attraverso processi totalmente decarbonizzati (il cosiddetto idrogeno verde) o con emissioni molto limitate (il cosiddetto idrogeno blu).
- Può garantire flessibilità e resilienza al sistema energetico, appiattendolo i picchi di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili e sostenendo così la crescente diffusione delle energie non programmabili (come l'energia solare o quella eolica).
- Può essere facilmente trasportato attraverso la rete del gas esistente permettendo di collegare i poli della produzione e della domanda, riducendo così i costi di fornitura e garantendo la sicurezza e la continuità dell'approvvigionamento.

## *Proprietà dell'idrogeno*

L'idrogeno è un gas incolore, inodore e insapore a molecola biatomica ( $H_2$ ).

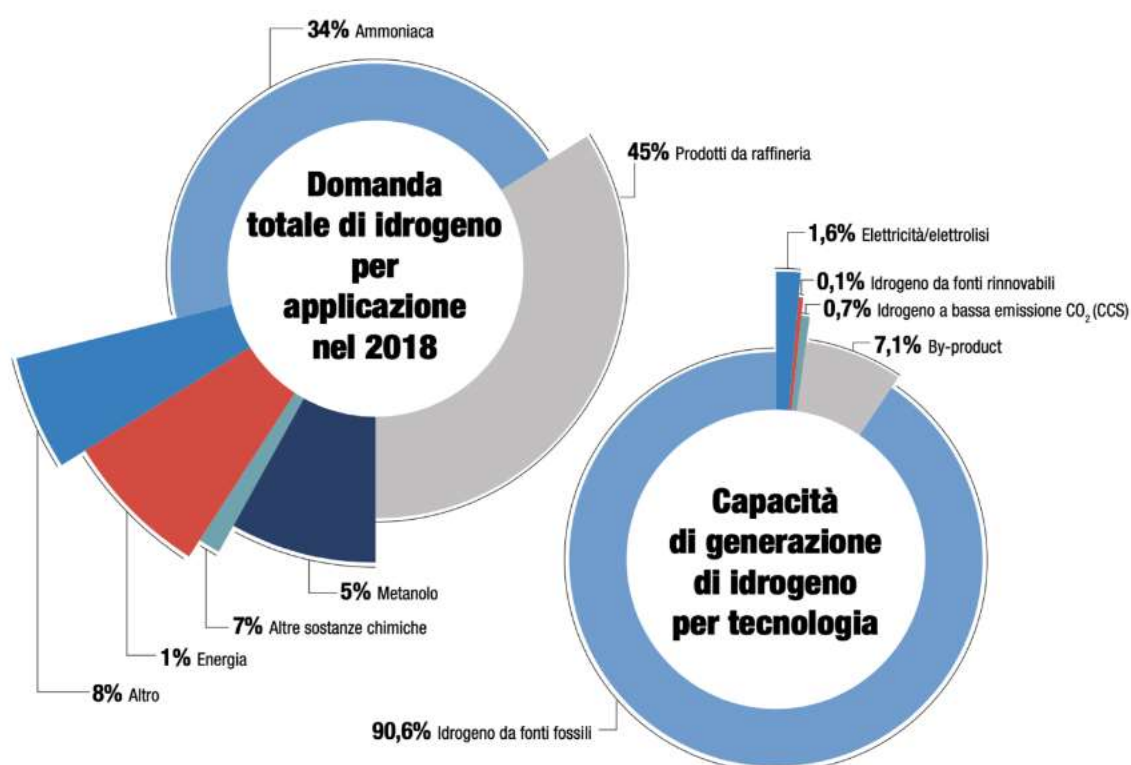
E' completamente atossico ed il suo peso specifico è di 0,0899 g/l (è 14,4 volte più leggero dell'aria). L'idrogeno liquido ha un peso specifico di 70,99 g/l e il punto di ebollizione è pari a 20,39 K (-252,77° C). Tra tutti i combustibili e carburanti, l'idrogeno possiede la maggiore densità energetica: 1 kg di idrogeno contiene la stessa energia di 2,1 kg di gas naturale o di 2,8 kg di benzina e in rapporto al volume, la densità energetica di idrogeno liquido è circa un quarto di quella della benzina e circa un terzo di quella del gas naturale. A temperatura ambiente l'idrogeno è chimicamente poco reattivo a causa dell'elevata stabilità delle molecole  $H_2$ . La reattività è molto maggiore quando si trova allo stato monoatomico; alcuni metalli (come, per esempio, il platino e il palladio) hanno la proprietà di assorbire idrogeno molecolare favorendone la dissociazione in idrogeno atomico e per questo vengono utilizzati come catalizzatori nelle reazioni in cui interviene l'idrogeno. Dalla reazione di idrogeno con ossigeno risulta teoricamente solo acqua demineralizzata e quindi la sua combustione in motori e in turbine a gas produce emissioni inquinanti in quantità minime e trascurabili; con la temperatura di combustione, però, aumentano le emissioni di NOx in modo esponenziale, il che comporta una limitazione alle condizioni di esercizio. Usando celle a combustibile che funzionano a bassa temperatura (per esempio PEM - pila a combustibile con membrana a scambio protonico), l'emissione di sostanze inquinanti è praticamente zero così come quelle da celle a combustibile ad elevata temperatura che sono fino a cento volte minori rispetto a quelle prodotte da impianti convenzionali. Nella valutazione dell'impatto ambientale si dovrà però sempre considerare l'intera catena di produzione dell'idrogeno, cominciando dalla sorgente di energia primaria fino all'uso finale.

L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo e il decimo più abbondante sulla superficie terrestre; ciononostante, a causa della sua elevata reattività, in natura si trova quasi sempre combinato con altri elementi in molecole più grandi e complesse, eccezion fatta per l'atmosfera dov'è possibile trovarlo pure in forma biatomica in piccolissima concentrazione perché, data la sua leggerezza, tende a sfuggire al campo gravitazionale e a disperdersi nello spazio. Esempi di molecole complesse "contenenti" idrogeno sono il gas metano ( $CH_4$ ), composto da un atomo di carbonio (C) e quattro atomi di idrogeno e i vegetali, formati da combinazioni organiche più complesse. L'idrogeno si ricava da

queste sorgenti mediante processi chimici che richiedono un apporto energetico; per questo motivo può essere definito come fonte energetica secondaria e, in questo senso, un possibile mezzo per lo stoccaggio di energia. L'energia per la sua preparazione non deve per forza derivare da fonti fossili, bensì anche da energia nucleare, eolica, solare e idrica.

## Produzione

A livello mondiale, più di cinquecento miliardi di metri cubi di idrogeno vengono attualmente prodotti, immagazzinati, trasportati e utilizzati, prevalentemente nell'industria petrolchimica. La stragrande maggioranza deriva da fonti fossili (gas naturale, petrolio) o per via elettrolitica come sottoprodotto dagli impianti cloro-soda; circa centonovanta miliardi di metri cubi sono un prodotto secondario dei processi industriali di raffinazione del petrolio.

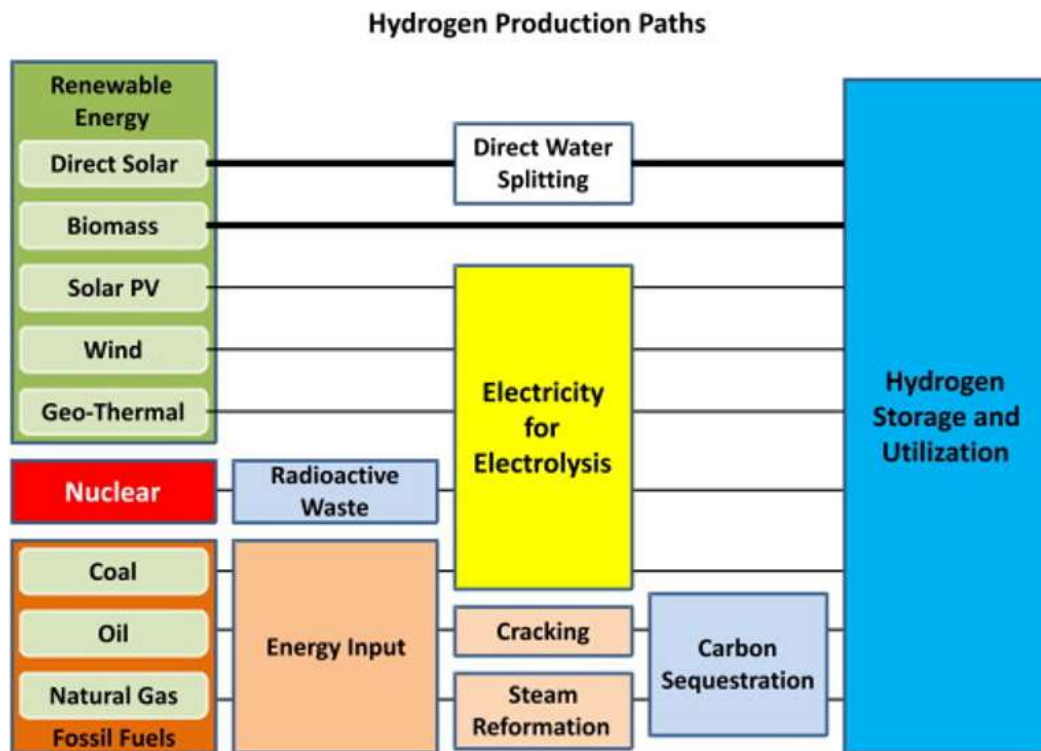


Fonte: Clear Hydrogen Monitor

Figura 1: Rappresentazione della domanda, per applicazione, e dell'offerta, per tecnologia, di idrogeno nel 2018

Uno dei grandi vantaggi dell'idrogeno è la sua flessibilità: può essere prodotto utilizzando varie tipologie di materie prime, risorse energetiche e processi produttivi. Nelle possibili materie prime sono inclusi i combustibili fossili, come gas naturale, petrolio e carbone, così come le risorse rinnovabili, come le biomasse e l'acqua. L'energia necessaria alla produzione può essere termica, proveniente dalla combustione di combustibili fossili, elettrica, derivante dalla rete o da fonti rinnovabili, o fotosintetica derivante direttamente

dalla radiazione solare. Infine, i processi di produzione effettivi sono quelli termochimici, come la gassificazione o la riformazione, quelli elettrochimici, come l'elettrolisi, e quelli biochimici come la biofotolisi e la fermentazione. La domanda di idrogeno cresce globalmente anno dopo anno e per soddisfare tale domanda la flessibilità nelle materie prime, nelle varie tipologie di energia in ingresso e nei differenti processi produttivi è fondamentale.



Fonte: University of California

Figura 2: Rappresentazione grafica delle risorse energetiche, dei processi produttivi e dell'utilizzo dell'idrogeno

### *Metodi termochimici*

I metodi termochimici consistono in reazioni chimiche guidate da energia termica che separano l'idrogeno dalla molecola di partenza. L'ingresso termico può essere generato internamente o esternamente dipendentemente dal processo produttivo e dalla sorgente energetica. Noti processi termochimici sono: la riformazione, la gassificazione, la pirolisi e l'idrolisi. La riformazione è il processo attraverso cui gli idrocarburi e un ossidante (che può essere vapore acqueo o ossigeno) sono combinati, in presenza di un catalizzatore e di calore, per produrre gas di sintesi composti da idrogeno e monossido di carbonio. Esistono molti tipi di riformazione come la riformazione di anidride carbonica secca, la riformazione di plasma e la riformazione di una fase acquosa. Addentrandosi più nello

specifico, esistono tre tipologie di riformazione principali: riformazione di vapore, riformazione ad ossidazione parziale e riformazione autotermica. La riformazione dei combustibili fossili produce gran parte dell'idrogeno mondiale (includendo i gas di sintesi) e, quella più comunemente utilizzata, è la riformazione del vapore di metano (methane steam reforming, vedi formula 1) che produce approssimativamente il 90% di idrogeno puro a livello globale. I vantaggi della riformazione sono molteplici: elevata efficienza, costi operativi bassi, flessibilità di scelta del combustibile e infrastrutture già esistenti e funzionanti. Tali sistemi di produzione di H<sub>2</sub> purtroppo però, non soddisfano le necessità di riduzione delle emissioni di gas inquinanti e clima alteranti, date le elevate emissioni di ossidi di carbonio. Alla lista delle controindicazioni si aggiungono pure elevati costi capitali e condizioni di operatività ristrette.



*Formula 1: reazione chimica di riformazione del gas metano*

La gassificazione è il processo attraverso cui materiali solidi carboniosi e un ossidante (vapore acqueo e/o ossigeno) sono combinati in presenza di calore per produrre gas di sintesi e scorie. La gassificazione è una complessa serie di reazioni chimiche omogenee ed eterogenee comprendenti i seguenti passaggi: evaporazione dell'umidità (essiccazione), pirolisi (decomposizione termochimica in assenza di un agente ossidante), combustione di gas volatili (riduzione), combustione di gassificazione e formazione di scorie.

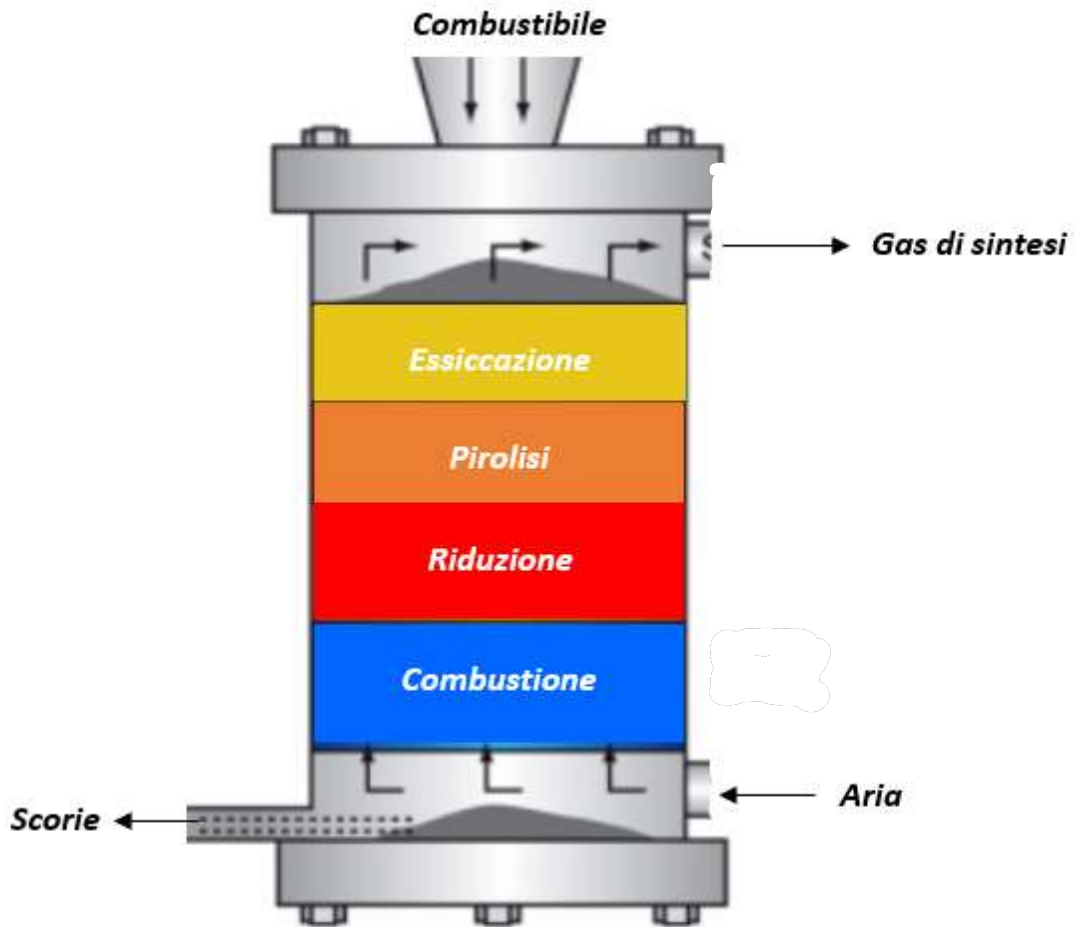


Figura 3: processo di gassificazione

La gassificazione oggi ha largo impiego come stadio intermedio nella maggior parte degli stabilimenti che producono energia dal carbone. Questo processo, attualmente, non viene più utilizzato come metodo di produzione di idrogeno puro, a causa della scarsa purezza del prodotto.

La decomposizione termica, o termolisi, dell'acqua in idrogeno e ossigeno si compie attorno ai 3000°C; a tale temperatura solo il 10% dell'acqua viene scomposta mentre il restante 90% viene riciclata. Per abbassare la temperatura di reazione richiesta ed aumentare la produzione di idrogeno puro vengono impiegati dei cicli termochimici; vengono utilizzate varie sostanze, sottoposte a reazioni di ossidoriduzione cicliche, per catalizzare la reazione con l'esclusivo consumo di acqua e la produzione teorica di idrogeno e ossigeno. Sono stati documentati oltre 3000 cicli termochimici ma solo una piccola parte di questi possono essere impiegati per la produzione di idrogeno. Le differenze principali tra i cicli sono le diverse sostanze utilizzate come catalizzatori della



reazione, le caratteristiche della reazione e gli intervalli di operatività, mentre è comune a tutti i processi che i composti intermedi che si formano e che si consumano durante le reazioni sono tossici. I cicli più noti in via di sviluppo sono i cicli Vapore-Ferro, Iodio-Zolfo (in figura 4) e Cloro-Rame.

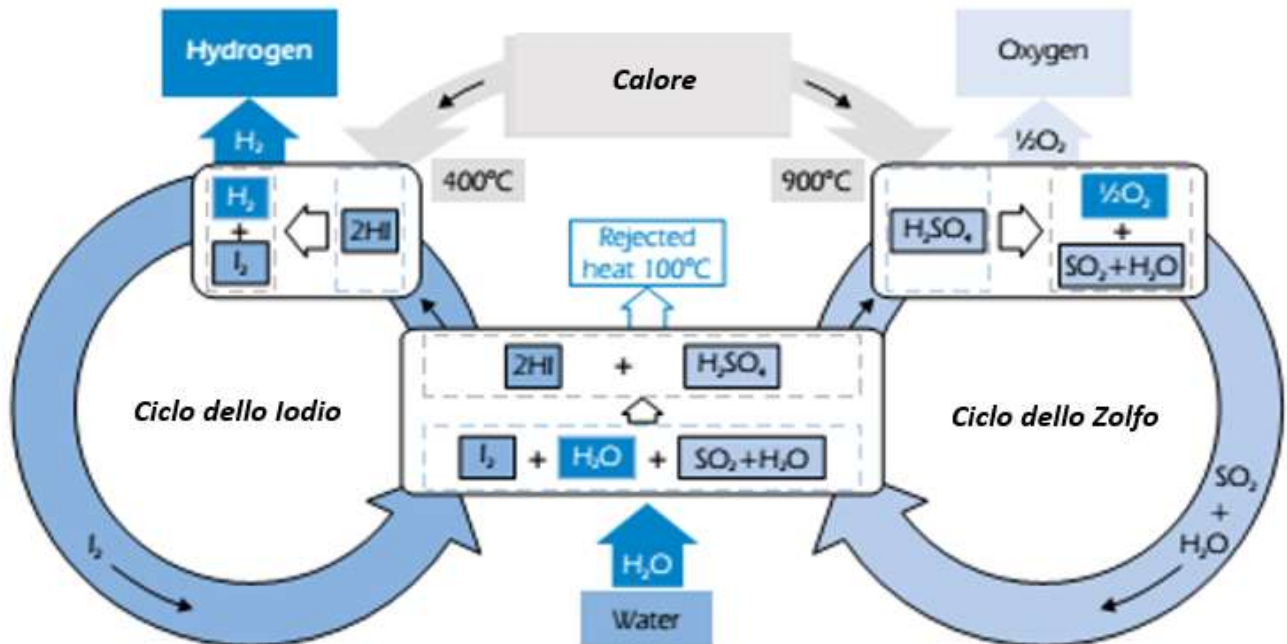


Figura 4: Diagramma del ciclo termochimico Iodio-Zolfo

Le fonti rinnovabili possono essere integrate nei processi termochimici incorporando materie prime rinnovabili come le biomasse, i gas di rifiuto e l'acqua utilizzando energie rinnovabili.

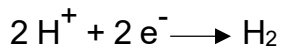
### *Metodi elettrochimici*

I metodi elettrochimici consistono in reazioni chimiche guidate da energia elettrica in ingresso per separare l'idrogeno dalla sua fonte. I metodi elettrochimici tipicamente consumano acqua come sostanza di partenza e utilizzano varie tipologie di elettrolisi. L'elettrolisi è il processo attraverso il quale l'acqua viene scomposta in H<sub>2</sub> e O, in una cella elettrolitica grazie all'impiego di una carica elettrica. Una cella elettrolitica richiede due elettrodi: l'anodo, caricato positivamente, e il catodo, caricato negativamente. Ogni elettrodo è rivestito da un catalizzatore per favorire l'accoppiamento tra gli ioni di ossigeno e l'anodo e tra quelli di idrogeno e il catodo. Esistono tre tipi principali di elettrolisi che

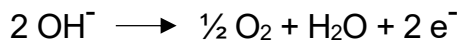
variano in funzione della tipologia di elettrolita utilizzato: elettrolisi alcalina, elettrolisi a membrana elettrolitica polimerica ed elettrolisi ad ossido solido. L'elettrolisi alcalina (figura 5) utilizza un elettrolita liquido in soluzione con acqua pura secondo le reazioni:



*Formula 2: reazione elettrolitica*



*Formula 3: reazione al catodo*



*Formula 4: reazione all'anodo*

Lo scopo dell'elettrolita è quello di incrementare la conducibilità elettrica della soluzione in modo tale da consentire l'abbassamento del voltaggio necessario alla scomposizione dell'acqua. Tipici elettroliti sono soluzioni acquose di idrossido di potassio (KOH), di idrossido di sodio (NaOH), e di cloruro di sodio (NaCl) in concentrazioni del 25-30% e vengono scelti in base al voltaggio a cui si vuole operare e ad altre condizioni di lavoro. L'anodo è tipicamente in nickel e rame ed è rivestito da ossidi metallici come quelli di manganese, tungsteno e rutenio mentre il catodo è tipicamente in nickel rivestito in platino. E' necessaria inoltre, una membrana che consenta il passaggio esclusivamente agli elettroni negandolo invece agli atomi di ossigeno e idrogeno, così che, una volta separati, questi rimangano tali. Gli elettroliti alcalini possono operare in condizioni ambiente e fino ad una pressione di 25 bar per una migliore efficienza. L'elettrolisi alcalina è una tecnologia matura, altamente efficiente, che utilizza materiali poco costosi e duraturi. Per contro, però, produce gas corrosivi (derivanti dagli idrossidi) e ha basse densità di corrente (100-300 mA/cm<sup>2</sup>) il che comporta la necessità di elevate dimensioni, più adatte ad applicazioni stazionarie.

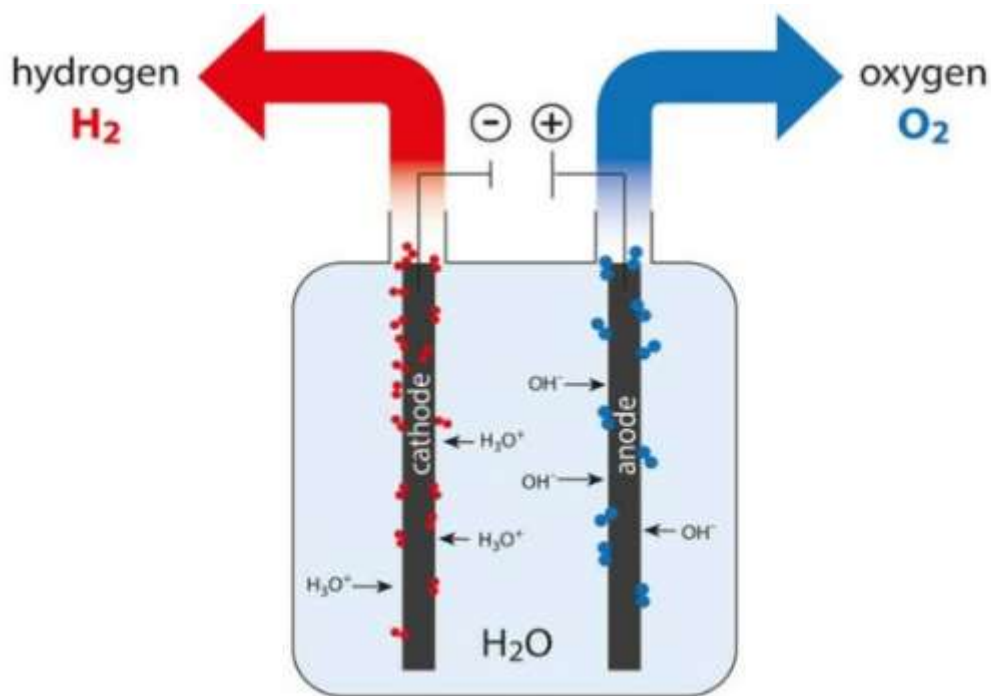
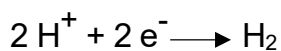
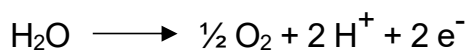


Figura 5: elettrolisi alcalina

L'elettrolisi a membrana elettrolitica polimerica non richiede un elettrolita liquido riducendo notevolmente la complessità del sistema e avviene secondo le reazioni:



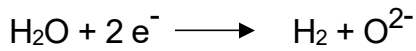
*Formula 5: reazione al catodo*



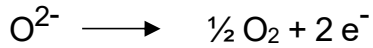
*Formula 6: reazione all'anodo*

L'elettrolita è una membrana polimerica solida acida, tipicamente costituita di Nafion (fluoropolimero-copolimero costituito da tetrafluoroetilene solfonato). L'anodo è tipicamente in Nichel rivestito di platino, iridio, iridio scuro e/o rutenio. Il catodo, invece, è generalmente in nichel rivestito di platino, platino scuro e/o iridio scuro. Gli elettroliti della membrana polimerica sono relativamente semplici, capaci di operare ad elevate pressioni di funzionamento, fino a 200 bar, ed hanno un'elevata densità di corrente (maggiore di  $1600 \text{ mA/cm}^2$ ); ciò significa che questi sistemi sono adatti ad applicazioni di piccole dimensioni e soprattutto mobili. In comparazione con l'elettrolisi alcalina, l'elettrolisi a membrana elettrolitica polimerica ha un'efficienza simile, materiali più costosi e una durata di vita utile inferiore.

L'elettrolisi ad ossido solido (figura 6) opera a temperature tra i 700 e i 1000°C e ciò comporta la necessità sia di energia elettrica che di energia termica.



Formula 7: reazione al catodo



Formula 8: reazione all'anodo

L'elettrolita è un materiale ceramico conduttore di ioni costituito di zirconi di ittrio-stabilizzato (YSZ – yttria-stabilized zirconia), ovvero un materiale ceramico nella cui struttura cristallina cubica di ossido di zirconio è stato aggiunto un atomo di ossido di ittrio a temperatura ambiente per stabilizzare la molecola. L'anodo è tipicamente in ipomanganito di lantanio ( $\text{LaMnO}_3$ ) drogato con stronzio (Sr) mentre il catodo è tipicamente in Nichel-Zirconio. L'energia elettrica necessaria a dividere l'acqua ad elevate temperature è decisamente inferiore rispetto all'equivalente a temperatura ambiente. Per questo motivo, l'elettrolisi ad ossido solido ha un'elevata efficienza ma anche un'elevata complessità. Come gli elettroliti alcalini, gli elettroliti ad ossido solido hanno una bassa densità di corrente (200-400 mA/cm<sup>2</sup>), il che comporta una maggiore predisposizione ad applicazioni stazionarie. Paragonata agli altri tipi di elettrolisi, l'elettrolisi ad ossido solido ha una complessità maggiore ma anche un'efficienza maggiore rispetto ad una produzione su media e larga scala.

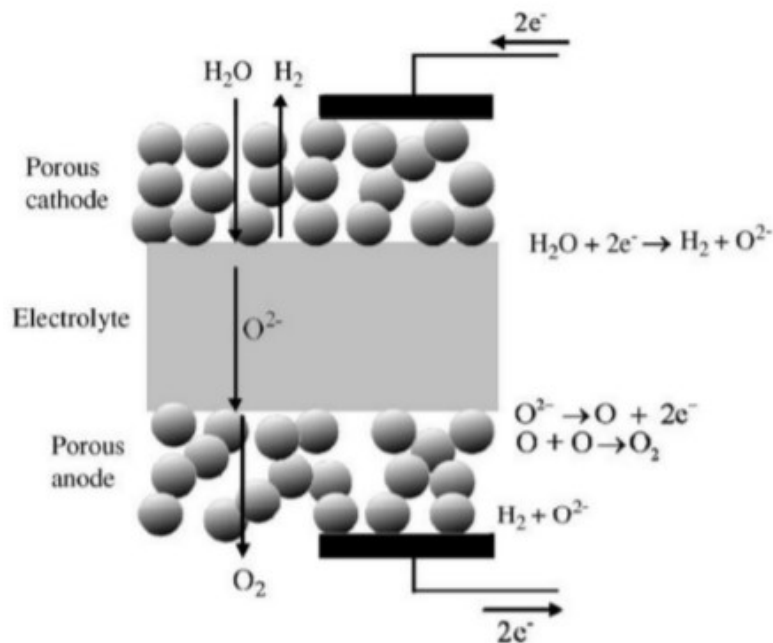
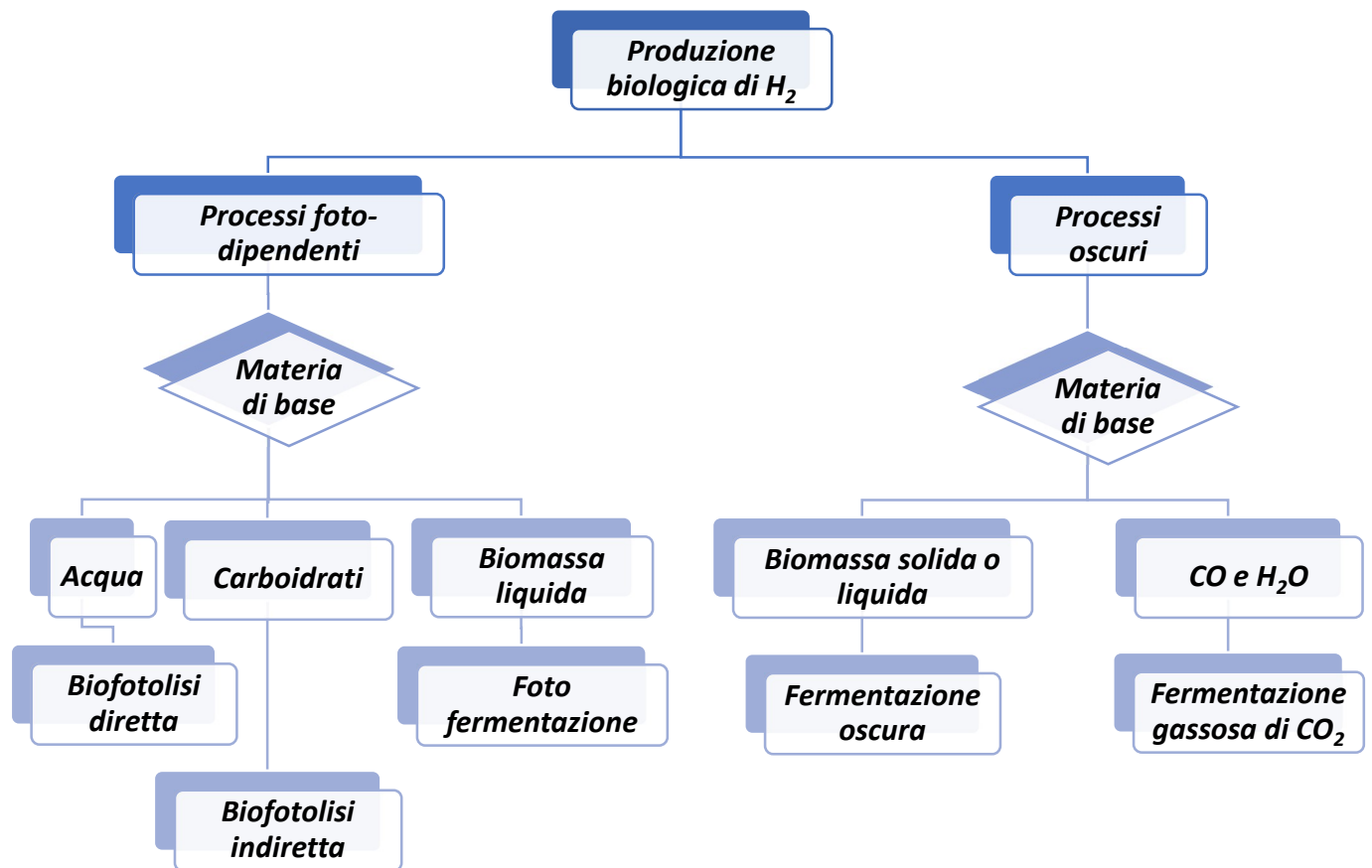


Figura 6: elettrolisi ad ossido solido

Attualmente l'elettrolisi come metodo di produzione dell'idrogeno è usata principalmente in Europa dove le risorse fossili sono più costose; la Norvegia, per esempio, utilizza l'abbondante quantità di energia idroelettrica per ricavare idrogeno da fertilizzanti contenenti ammoniaca. L'elettrolisi in generale è un promettente percorso per la produzione di idrogeno grazie alla sua elevata compatibilità con le risorse rinnovabili. Le fonti rinnovabili possono essere integrate nei metodi elettrochimici utilizzando prodotti rinnovabili come l'acqua di scarto e utilizzando energie rinnovabili come quella geotermica, quella eolica e soprattutto quella solare e fotovoltaica per sopperire alla richiesta di corrente elettrica. L'elettrolisi però, consuma una quantità notevole e variabile di energia elettrica producendo energia chimica che è più facile da accumulare ma è tipicamente più difficile da impiegare e comporta delle perdite nella conversione in energia direttamente utilizzabile.

### *Metodi biologici*

I metodi biologici consistono in reazioni biochimiche, attivate da radiazione luminosa o da energia termica per separare l'idrogeno dalla sua fonte. Esistono vari metodi che utilizzano diverse sostanze di partenza, fonti di energia e processi; questi metodi sono catalogabili come foto-dipendenti e oscuri. I processi foto-dipendenti richiedono in ingresso energia luminosa e generalmente le sostanze di partenza sono: acqua e alghe (fotolisi diretta), carboidrati (fotolisi indiretta) e biomasse liquide (foto-fermentazione). I metodi oscuri richiedono energia termica in ingresso e, come sostanze prime, biomasse solide o liquide (fermentazione oscura) e monossido di carbonio e acqua (fermentazione di monossido di carbonio gassoso). I vari processi, con le relative reazioni chimiche e condizioni al contorno, sono elencati nello schema e nella tabella seguenti.



<b>Processo</b>	<b>Reazione biochimica</b>	<b>Condizioni al contorno</b>
<i>Fotolisi diretta</i>	$2H_2O + luce \longrightarrow 2H_2 + O_2$	Condizioni di lavoro sterili e utilizzo di alghe verdi in culture pure
<i>Fotolisi indiretta</i>	$12H_2O + 6CO_2 + luce \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \longrightarrow 4H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2$ $4H_2O + 2C_2H_4O_2 + luce \longrightarrow 8H_2 + 4CO_2$	Batteri foto-autotrofici, condizioni sterili di lavoro e necessità di enzimi idrogenasi
<i>Fermentazione oscura</i>	$Biomassa + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 + \text{acidi grassi}$	Esclusione di metano batterico e presenza di culture miste di differenti origini
<i>Foto-fermentazione</i>	$2H_2O + C_2H_4O_2 + luce \longrightarrow 4H_2 + 2CO_2$	Batteri foto-autotrofici, necessità di enzimi idrogenasi e perdita di azoto

Tabella 1: Metodi biologici di produzione di idrogeno

Attualmente i metodi biologici esistono solamente nel campo dello sviluppo e della ricerca; la motivazione che sta alla base del lavoro di ricerca risiede: nella possibilità di questi processi di essere completamente rinnovabili sia nelle fonti energetiche che nelle materie prime, nel fatto che producano basse quantità di gas serra e che possano utilizzare risorse di scarto.

E' importante identificare quale tipologia di produzione dell'idrogeno sia più percorribile al momento e quali siano più promettenti nel futuro. Alcuni fattori chiave includono: le materie prime utilizzate, l'efficienza di processo, la maturità tecnologica, il costo, le dimensioni e l'impatto ambientale. Probabilmente il fattore più importante di paragone tra le varie tipologie di produzione dell'idrogeno è il costo. Attualmente la riformazione del vapore di metano è il processo più utilizzato grazie al suo basso costo e, proprio per questo, viene visto come la strada più facilmente percorribile nel breve termine. Nonostante ciò, questo processo comporta le maggiori emissioni di ossidi di carbonio (nocive e clima alteranti). Attraverso la cattura e la stiva del carbonio emesso (CCS = Carbon Capture Storage) queste emissioni possono essere notevolmente ridotte causando però un aumento del costo dell'idrogeno prodotto. Assieme al costo, deve essere preso in considerazione pure l'utilizzo dell'idrogeno; per esempio, l'idrogeno è considerato una potenziale soluzione verso la decarbonizzazione dei trasporti, se utilizzato come fonte energetica nei veicoli a celle a combustibile. In generale, i veicoli a celle a combustibile alimentate ad idrogeno producono molti meno gas serra rispetto ai convenzionali veicoli a gasolio a patto che l'idrogeno sia verde (ovvero che derivi dall'utilizzo di fonti rinnovabili). Nel complesso vari studi comparanti i metodi di produzione dell'idrogeno identificano nella riformazione del vapore il metodo, economicamente parlando, maggiormente percorribile nell'attuale e breve termine.

<b>Tecnologia</b>	<b>Materia prima</b>	<b>Efficienza</b>	<b>Maturità</b>
<i>Riformazione del vapore</i>	Idrocarburi	70-85% (a)	Commercialmente utilizzabile
<i>Ossidazione parziale</i>	Idrocarburi	60-75% (a)	Commercialmente utilizzabile
<i>Riformazione auto termica</i>	Idrocarburi	60-75% (a)	Breve termine
<i>Riformazione di plasma</i>	Idrocarburi	9-85% (b)	Lungo termine
<i>Riformazione in fase acquosa</i>	Carboidrati	35-55% (a)	Medio termine
<i>Riformazione di ammoniaca</i>	Ammoniaca	n.q.	Breve termine
<i>Gassificazione di biomasse</i>	Biomassa	35-50% (a)	Commercialmente utilizzabile
<i>Fotolisi</i>	Acqua e radiazione solare	0,5% (c)	Lungo termine
<i>Fermentazione oscura</i>	Biomassa	60-80% (d)	Lungo termine
<i>Foto fermentazione</i>	Biomassa e radiazione solare	0,1% (e)	Lungo termine
<i>Elettrolisi alcalina</i>	Acqua ed elettricità	50-60% (f)	Commercialmente utilizzabile
<i>Elettrolisi con membrana elettrolitica polimerica</i>	Acqua e elettricità	55-70% (f)	Breve termine
<i>Elettrolisi ad ossido solido</i>	Acqua, elettricità e calore	40-60% (h)	Medio termine
(a) efficienza termica (b) potenza elettrica richiesta inclusa, purificazione dell'idrogeno esclusa (c) scissione dell'acqua tramite energia solare, purificazione dell'idrogeno esclusa (d) percentuale riferita a 4 moli di H <sub>2</sub> per mole di glucosio (e) conversione energia solare-idrogeno attraverso materie organiche (f) basso valore termico dell'idrogeno prodotto (g) l'efficienza dell'elettrolisi ad alta temperatura dipende dalla temperatura d'esercizio dell'elettrolita			

Tabella 2: Riassunto delle metodologie di produzione dell'idrogeno



## *Stoccaggio*

Nonostante le estese ricerche condotte nella produzione di idrogeno puro ( $H_2$ ), lo sviluppo di modalità di trasporto e stoccaggio dell'idrogeno che possano essere sicure ed effettivamente realizzabili a livello economico è uno dei temi principali da affrontare. La densità energetica gioca un importante ruolo durante lo stoccaggio. Si tratta, a seconda del contesto, della quantità di energia immagazzinata in un dato sistema per unità di volume o per unità di massa (anche se nel secondo caso si parla più correttamente di energia specifica). A maggiori valori di densità corrispondono maggiori quantità di energia che può essere stoccata o trasportata a parità di massa.

<i>Tipologia di stoccaggio</i>	<i>Densità di energia per unità di massa (MJ/kg)</i>	<i>Densità di energia per unità di massa (MJ/L)</i>
Idrogeno gassoso a temperatura ambiente	143	0,01079
Idrogeno gassoso compresso a 700 bar	143	5,6
Idrogeno liquefatto	143	10,1

Tabella 3: Tipologie di stivaggio e relative densità

Al giorno d'oggi molte tecniche chimiche e fisiche di stoccaggio dell'idrogeno sono state largamente investigate. I metodi fisici di stoccaggio che vengono utilizzati correntemente sono l'elevata compressione dell'idrogeno (fino a 7 bar), allo stato gassoso, in serbatoi cilindrici e la liquefazione. Entrambe richiedono l'impiego di materiali compositi costosi come alluminio, acciaio o fibre di carbonio termoplasticamente allineate, con la differenza che la liquefazione criogenica dell'idrogeno (vengono raggiunte temperature di  $-253^{\circ}C$ ) necessita anche di protocolli di raffreddamento multistadio molto costosi. A seconda dello stato di aggregazione dell'idrogeno, si individuano diverse strade per ottenere un immagazzinamento efficace.

La forma di stoccaggio di idrogeno più comune utilizza serbatoi composti pressurizzati ognuno costituito da tre strati:

- uno interno polimerico,
- uno intermedio in fibra di carbonio capace di sopportare elevate trazioni,
- uno più esterno in acciaio in grado di proteggere il sistema da danni meccanici e corrosivi.

La densità dell'idrogeno è solo 0,025 kg/l e lo stoccaggio a pressioni più elevate incrementa questo valore; possono sorgere, però, problemi di sicurezza durante il rifornimento a 700 bar, motivo per cui la maggior parte degli automezzi utilizza ancora serbatoi da 350 bar. Le bombole sono perlopiù cilindriche, tuttavia la forma non è la più adattabile allo spazio limitato di un veicolo; negli autobus questo problema viene risolto ponendo i cilindri pressurizzati sul tetto.

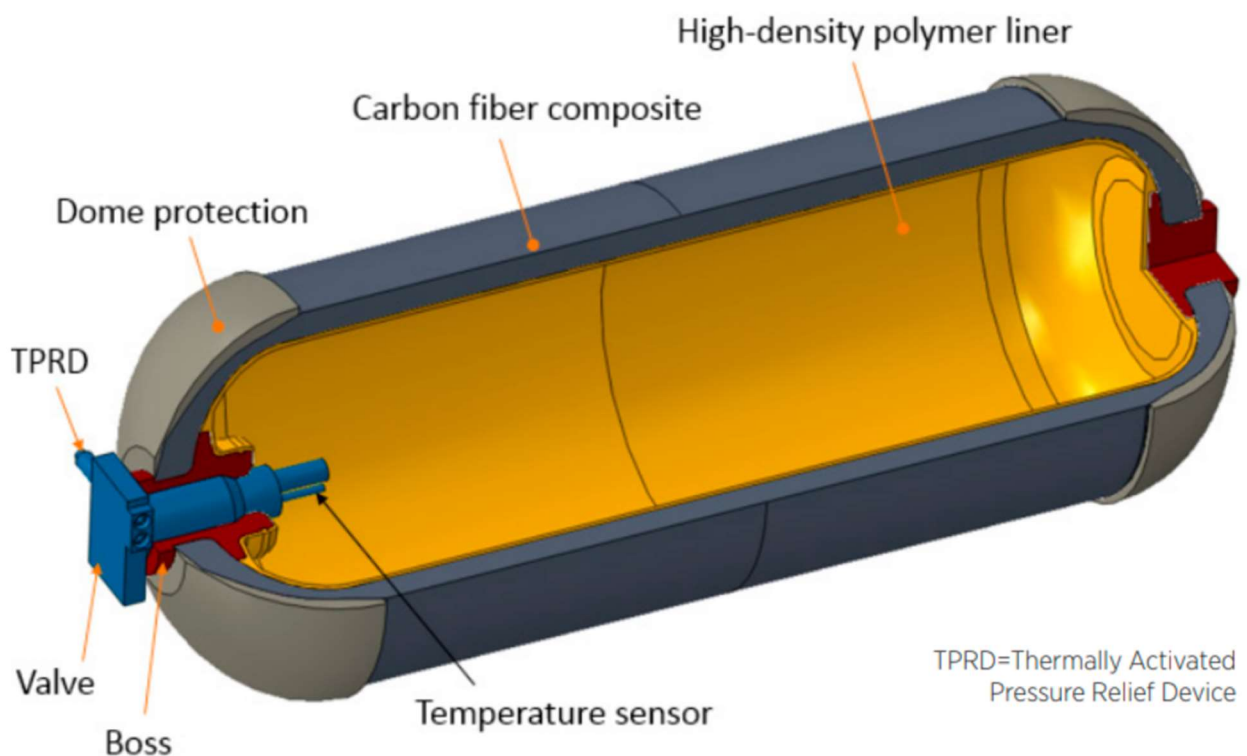


Figura 7: serbatoio di idrogeno allo stato gassoso

Lo stoccaggio criogenico è una tecnologia che necessita di temperature sotto i 20 K (punto di ebollizione) per liquefare l'idrogeno, ma per cui sorgono problemi derivanti dalle radiazioni termiche provenienti dall'ambiente interno. L'idrogeno liquido deve essere stoccato in serbatoi costituiti da un doppio rivestimento, il cui intercapedine dev'essere vuoto per impedire il passaggio di calore per conduzione. Inoltre, nello strato più interno e in quello più esterno, sono installati dei pannelli protettivi a bassa emissione di calore a base di plastica ed alluminio. Un dispositivo di sicurezza (sfiato) consente lo scarico del gas in caso di innalzamento della pressione; è possibile, infatti, che all'interno del serbatoio si formino vapori alimentati dal calore penetrato dall'esterno. Uno scarico inadeguato può causare un eccessivo aumento di pressione con possibile danno al recipiente o addirittura conseguente scoppio. La progettazione mira a ridurre al minimo la superficie di contatto del liquido con le pareti del serbatoio per diminuire la velocità di ebollizione; i serbatoi, quindi, hanno generalmente geometria sferica o cilindrica, con inefficienze simili ai serbatoi pressurizzati. Le basse temperature e i problemi di ebollizione indicano che suddetta tecnologia non è adatta agli automezzi.

Esiste un'altra tecnologia molto interessante e recente che sfrutta la permeabilità all'idrogeno del vetro ad alte temperature. L'intrappolamento del gas avviene riscaldando un letto di microsferiche vuote in atmosfera ricca di idrogeno. Il gas diffonde attraverso il sottile guscio di vetro, a temperature che vanno da 100 a 400 °C, finché la pressione interna alle sfere non eguaglia quella esterna. A questo punto si opera un rapido raffreddamento e l'idrogeno rimane intrappolato. Le sfere, essendo di piccolissime dimensioni, si presentano come una polvere fine che deve essere maneggiata e trasportata in condizioni ambientali di temperatura e pressione (figura 8). Per l'estrazione dell'idrogeno bisogna riscaldare a bassa pressione le sfere che, una volta svuotate, possono essere riutilizzate. Le simulazioni indicano che la velocità di recupero dell'idrogeno è adatta per impieghi veicolari a temperature intorno ai 200°C da cui la possibilità di abbinare questa tecnologia con le fuel cell.

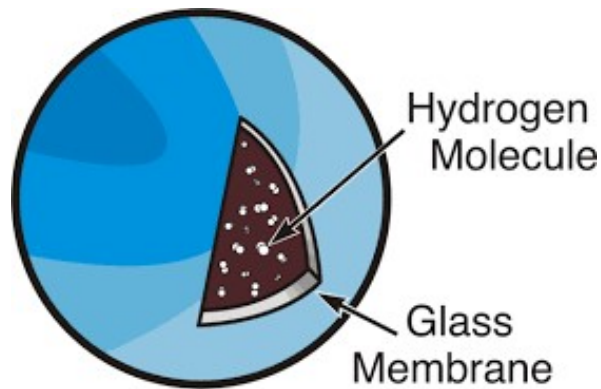


Figura 8: microsfera in vetro contenente molecole di H<sub>2</sub>

Per aumentare la densità energetica accumulata sotto forma di idrogeno, si fa strada, anche per applicazioni mobili, l'assorbimento su composti solidi; l'idrogeno, infatti, può legarsi chimicamente a leghe metalliche formando idruri metallici. Tutto ciò avviene a pressioni tra 30 e 60 bar, mentre il rilascio si compie ad alte temperature e a pressioni decrescenti man mano che l'idruro si impoverisce di idrogeno.

Nano tubi e nano fibre in carbonio permettono di immagazzinare idrogeno sfruttando l'affinità tra gli atomi di quest'ultimo e quelli di carbonio e il processo di immagazzinamento è simile a quello per gli idruri. Le molecole gassose vengono assorbite nei pori presenti sulla superficie dei grani di carbonio rimanendo intrappolate nelle cavità del materiale e vengono rilasciate solo all'incremento di temperatura. A parità di volume occupato la quantità di idrogeno assorbito dalle nano strutture è maggiore rispetto a quella per mezzo di una compressione (fino al 70% in più in peso, che corrisponde a 10 volte il valore massimo del miglior mezzo di accumulo conosciuto).

Sebbene l'idrogeno abbia molti vantaggi rispetto ai combustibili più convenzionali, è difficile ottenere un'elevata efficienza di stoccaggio a causa della sua bassa densità allo stato gassoso. Lo stoccaggio in forma liquida ha un vantaggio sostanziale rispetto a quello gassoso o a quello chimico proprio grazie al minor volume specifico dall'idrogeno. Ciò nonostante, i serbatoi criogenici convenzionali hanno il difetto di presentare perdite di H<sub>2</sub> a causa delle "infiltrazioni" di calore che penetrano dall'ambiente esterno. Tale calore tende a far evaporare l'idrogeno liquido, aumentando la pressione all'interno del serbatoio. Per mantenere la pressione interna al di sotto dei limiti strutturali del serbatoio, questo dev'essere sfiato periodicamente. Come metodo innovativo di controllo della pressione nei serbatoi di stoccaggio, è stato sviluppato il concetto ZBO (zero-boil-off) che, attraverso un'applicazione sinergica di isolamento passivo, rimozione attiva del calore e

mescolamento forzato all'interno del serbatoio, consente di stivare l'idrogeno per un periodo molto lungo senza perdite. Negli ultimi anni sono stati fatti molti sforzi nello sviluppo dei sistemi di stoccaggio criogenico che utilizzano il concetto ZBO e di seguito ne viene mostrato uno dei tanti.

Si consideri un serbatoio cilindrico avente entrambe le estremità sferoidali come quello rappresentato in figura

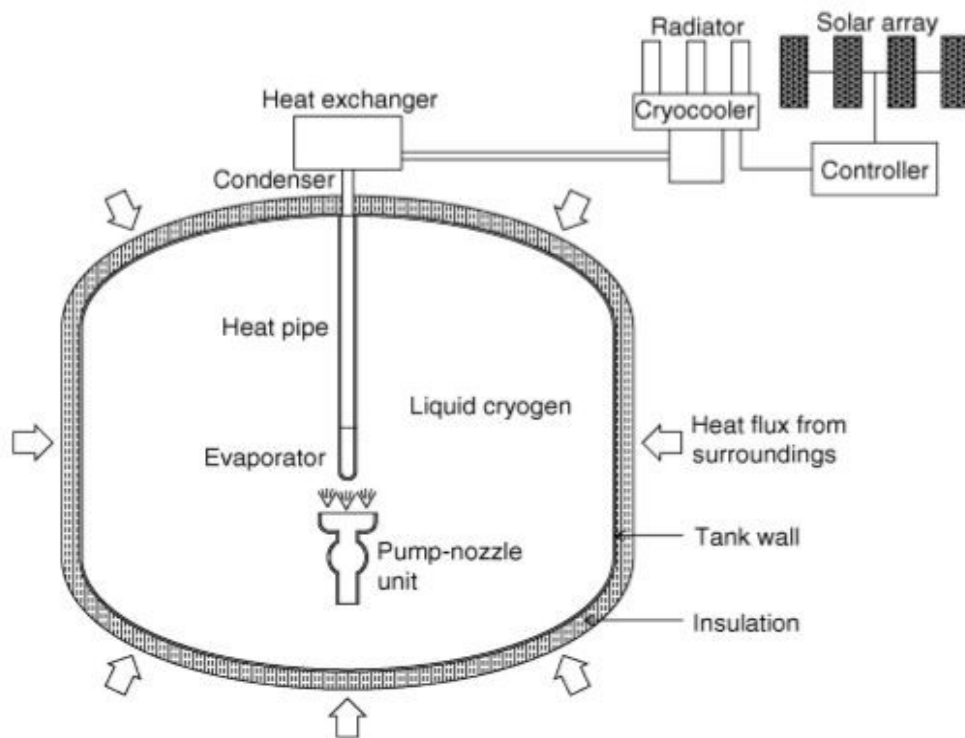


Figura 9: serbatoio che prevede l'utilizzo del concetto ZBO

Le pareti del serbatoio sono costituite in alluminio, rivestito da un multistrato di isolante criogenico; il serbatoio stesso è collegato ad un condensatore criogenico attraverso un condotto che "trasporta" il calore da dissipare penetrato nel serbatoio attraverso le perdite presenti nell'isolante. La sezione di condensazione dissipa calore nel condensatore criogenico mentre la sezione di evaporazione assorbe calore dal fluido contenuto nel serbatoio. Il fluido caldo viene diretto verso la sezione di evaporazione del condotto utilizzando un sistema di circolazione forzata interno al serbatoio stesso. Il sistema consiste in una pompa, uno spruzzatore per la fuoriuscita del fluido e un tubo collettore che alimenta la pompa stessa. Fintanto che la temperatura interna al serbatoio non raggiunge il punto di ebollizione dell'idrogeno alla pressione di esercizio, la pompa non

lavora. Quando il fluido raggiunge tale temperatura di soglia, la pompa si avvia inviando il fluido caldo sulla superficie fredda della sezione di evaporazione consentendo il raffreddamento. A seguito di un determinato intervallo di tempo, la pompa si spegne per poi riattivarsi nuovamente quando la temperatura dell'idrogeno liquido raggiunge di nuovo la temperatura di soglia.

Nei metodi chimici invece, utilizzando gli idruri metallici e le loro leghe come catalizzatori, l'idrogeno viene stivato in materiali porosi (come carbonio attivato, grafene, nanotubi al carbonio e strutture metallo-organiche) attraverso il chemisorbimento e il fisiosorbimento, tipologie di assorbimento che consentono all'idrogeno di penetrare nel reticolo cristallino delle sostanze, rispettivamente attraverso processi chimici o fisici. Sebbene lo stoccaggio dell'idrogeno attraverso queste metodologie sia più sfruttabile, gli idruri metallici e i vari composti associati, sono soggetti a varie problematiche come bassa capacità gravimetrica di idrogeno, limitata reversibilità a ottimali condizioni di temperatura e pressione e instabilità. Ciò non bastasse, il fisiosorbimento di materiali solidi richiede temperature estremamente basse (-196°C). Detto ciò, gli sforzi della ricerca si sono concentrati sullo sviluppo di diversi composti per lo stoccaggio dell'idrogeno conosciuti come LOHCs (liquid organic hydrogen carriers) ovvero trasportatori organici liquidi di idrogeno.

### *LOHCs*

In questi sistemi l'idrogeno viene stoccato sotto forma di molecole  $H_2^-$  attraverso reazioni di idrogenazione catalitica (reazioni esotermiche) e successivamente rilasciato attraverso reazioni di deidrogenazione (reazioni endotermiche) sotto forma di molecole  $H_2^+$  a temperatura e pressione ottimali. Lo stoccaggio dell'idrogeno in piccole molecole organiche ha dimostrato di essere molto promettente grazie ai suoi numerosi vantaggi, come la compatibilità con gli attuali sistemi di trasporto e con i sistemi di rifornimento e dalla possibilità di effettuare l'operazione di rifornimento in condizioni di pressione ambiente. Al giorno d'oggi sono stati sviluppati tantissimi composti LOHC ognuno dei quali, per essere definito tale, deve disporre delle seguenti caratteristiche.

- Non deve essere tossico e dev'essere sicuro, con un accettabile profilo ecotossicologico durante il trasporto e l'utilizzo.

- Per evitare l'impiego di infrastrutture adatte a carburanti solidi e l'aggiunta esterna di solventi, i sistemi LOHC devono avere basso punto di fusione (preferibilmente con valori inferiori ai 30°C)
- Il punto di ebollizione deve essere alto, per semplificare la purificazione dell'idrogeno e la viscosità dinamica deve essere bassa per facilitare il pompaggio
- Sono richieste capacità volumetriche di stoccaggio ragionevolmente elevate (>56 kg/m<sup>3</sup>)
- Il sistema deve essere in grado di liberare una quantità sufficiente di H<sub>2</sub> cercando di produrre meno prodotti idrogenati e deidrogenati possibili sull'intero ciclo di vita ed evitando pure ulteriori processi di decomposizione
- Gli LOHC devono essere compatibili con l'infrastruttura di carburanti esistente e avere bassi costi di produzione

Tutte le proprietà caratteristiche dei sistemi LOHC sopra citate indicano la strada da perseguire per ottenere efficienti nuovi composti. Al momento nessuno degli LOHC conosciuti, come il naftalene, il NEC (N-ethyl carbazole), ecc, riescono a soddisfare tutte le proprietà sopra citate.

Affinché gli LOHC risultino efficacemente sfruttabili, le reazioni reversibili di idrogenazione e deidrogenazione devono avvenire a condizioni di temperatura e pressione ambientali. Termodinamicamente parlando, la fattibilità di queste reazioni è fortemente influenzata dalle entalpie delle reazioni termodinamiche; in particolare, le reazioni di idrogenazione aromatica sono altamente esotermiche e termodinamicamente favorevoli, mentre la deidrogenazione, essendo una reazione endotermica, richiede un'elevata quantità di calore in ingresso (tra 64 e 69 kJ per mole di idrogeno) risultando una reazione termodinamicamente sfavorevole. I trasportatori liquidi di idrogeno richiedono una bassa gestione del calore, sebbene necessitino della presenza di un catalizzatore nel processo di deidrogenazione. Considerando queste difficoltà termodinamiche si è osservato come l'utilizzo dei composti n-eterociclici diminuisca l'apporto di calore necessario alla reazione endotermica ed aumenti il rilascio di idrogeno. Un altro aspetto cruciale nello sviluppo degli LOHC è la selezione dei sistemi catalizzatori più appropriati per le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione. Sistemi a catalizzatori attivi, con elevato contenuto di metalli preziosi, possono raggiungere accettabili temperature di deidrogenazione (inferiori a 150°C). Sebbene numerosi catalizzatori omogenei siano stati sviluppati per conseguire

questo obiettivo, la possibilità di riciclaggio e la stabilità di catalizzatori eterogenei comporta tutt'ora uno sforzo notevole.



## *Impiego di idrogeno negli edifici*

Secondo un nuovo rapporto dell'Onu, le emissioni derivanti dal funzionamento degli edifici hanno raggiunto il livello più alto mai raggiunto finora, allontanando ulteriormente il settore dal realizzare il suo enorme potenziale di rallentare il cambiamento climatico e contribuire in modo significativo agli obiettivi dell'accordo di Parigi del 2015. Tuttavia, i piani di recupero derivati dalla pandemia da Covid, offrono l'opportunità di promuovere una profonda ristrutturazione degli edifici e migliorare gli standard di prestazioni per le nuove costruzioni e ridurre rapidamente le emissioni. Il rapporto sullo stato globale 2020 per edifici e costruzioni della Global Alliance for Buildings and Construction (GlobalABC) ha rilevato che, mentre il consumo globale di energia degli edifici è rimasto costante anno dopo anno, le emissioni di CO<sub>2</sub> legate all'energia sono aumentate a 9,95 Gt nel 2019. L'aumento è dovuto alla centralizzazione di produzione dell'energia elettrica, la cui generazione avviene attraverso la combustione di combustibili fossili in centrali termoelettriche, che dunque producono elevatissime emissioni di clima alteranti e di gas serra. Il settore delle costruzioni oggi rappresenta il 38% delle emissioni globali di CO<sub>2</sub> legate all'energia.

Per ottenere un patrimonio edilizio a zero emissioni di carbonio entro il 2050, l'Agenzia internazionale dell'energia (IEA) stima che le emissioni dirette di CO<sub>2</sub> degli edifici dovranno, entro il 2030, diminuire del 50% e le emissioni indirette del settore edile del 60%; ciò equivale ad una diminuzione delle emissioni del settore edile di circa il 6% l'anno fino al 2030.

In modo preoccupante, il nuovo Buildings Climate Tracker di GlobalABC - che considera misure come l'investimento incrementale di efficienza energetica negli edifici e la quota di energia rinnovabile negli edifici globali – ha scoperto che il tasso di miglioramento annuale sta diminuendo. Si è infatti dimezzato tra il 2016 e il 2019. Per portare il settore degli edifici sulla buona strada, per raggiungere zero emissioni di carbonio entro il 2050, tutti gli attori della catena del valore degli edifici devono aumentare le azioni di decarbonizzazione e il loro impatto di un fattore cinque volte superiore.

Anche se i progressi in materia di efficienza non hanno tenuto il passo con un aumento della crescita settoriale, ci sono segnali positivi e opportunità per recuperare il ritardo sull'azione per il clima, afferma il rapporto.

Una caratteristica comune alle diverse tipologie di produzione di energia da fonti rinnovabili, come quella solare o eolica, è la loro elevata intermittenza, dipendente dai fattori atmosferici; questa variabilità di produzione è difficilmente controllabile o influenzabile. Il così detto fattore di capacità, dell'energia derivata da fonti rinnovabili, è molto inferiore rispetto a quello dei sistemi che impiegano combustibili fossili o energia nucleare. Inoltre, l'installazione sempre crescente di impianti "green" potrebbe causare una sovrapproduzione di energia, nei periodi maggiormente favorevoli, e delle carenze nei periodi a sfavorevoli condizioni climatiche. Ne consegue quindi che, sempre più energia necessita di essere stoccata a compenso delle fluttuazioni dell'offerta. Gli sforzi globali atti ad aumentare l'utilizzo di energie rinnovabili necessitano dell'installazione di enormi capacità di stoccaggio, il cui scopo è quello di compensare le variazioni di produzione di energia. La richiesta di stoccaggio appena menzionata non può essere soddisfatta tramite le tecnologie convenzionali attualmente esistenti e solamente i vettori di energia chimica possono fornire una densità di stoccaggio sufficientemente elevata. Gli LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carriers) sono vettori di energia in forma liquida che possono essere gestiti utilizzando l'esistente infrastruttura dei carburanti fossili e che garantiscono uno stivaggio sicuro ed efficiente. Un contributo significativo alla domanda di stivaggio dell'energia può derivare dalla decentralizzazione delle unità produttive come edifici abitativi e commerciali. La fattibilità economica e termodinamica di queste unità decentralizzate di stivaggio dell'energia è notevolmente favorita dalla possibilità di impiego del calore di scarto, generato nella trasformazione esotermica di idrogenazione, per il riscaldamento degli ambienti.

Al contrario dei più comuni vettori di energia (carbone, gas naturale...) i vettori energetici reversibili possono essere facilmente riciclati, dato che il processo di accumulo e rilascio di energia consiste in reazioni reversibili. L'energia può essere stivata all'interno di queste molecole attraverso una transizione da uno stato scarsamente energetico ad uno stato altamente energetico. Per gli LOHC, questa transizione tra i due stadi avviene attraverso le reazioni di idrogenazione e deidrogenazione, durante le quali il vettore non si consuma e può quindi essere riciclato.

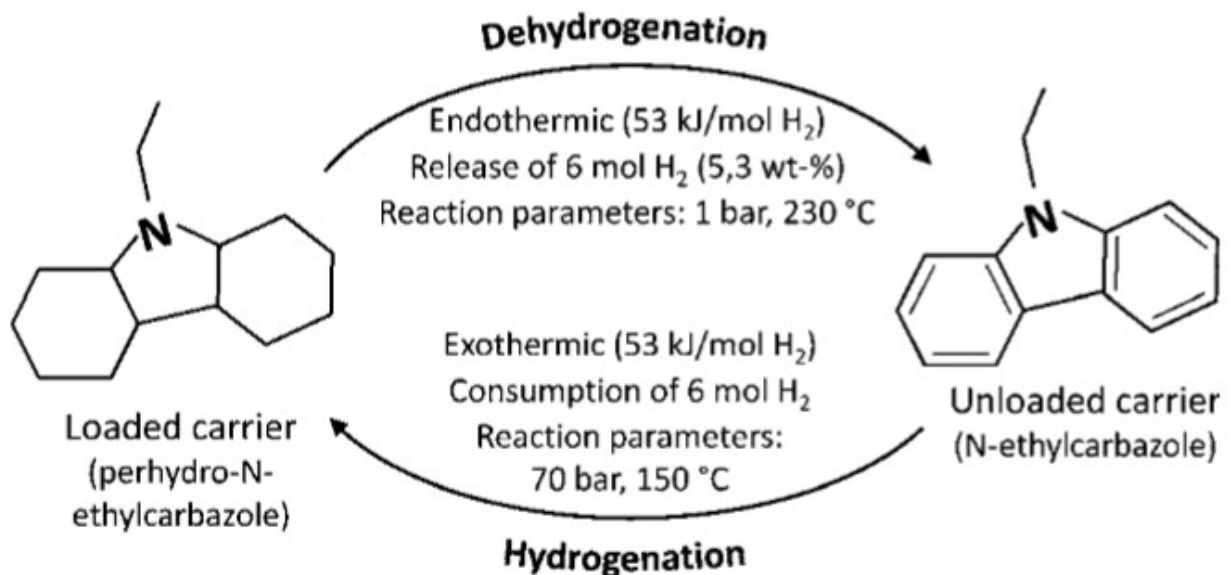


Figura 10: reazioni di idrogenazione e deidrogenazione degli LOHC

Data la difficoltà nel trasporto, nella gestione e nella distribuzione dell'idrogeno allo stato gassoso, gli LOHC presentano il vantaggio di avere un comportamento paragonabile a quello di un carburante diesel; è facile dunque aspettarsi che le attuali infrastrutture adibite al trasporto di carburanti fossili, possano in un futuro trasportare LOHC. Purtroppo, non esistono attualmente degli studi sulla durata e la riusabilità dei catalizzatori. Le sostanze LOHC potrebbero giocare un ruolo fondamentale nei sistemi energetici: dalle abitazioni, come prima menzionato, al trasporto privato e pubblico fino a quello commerciale. La transizione, dai sistemi basati sull'impiego di combustibili fossili a sistemi a risorse rinnovabili, cambia il ruolo degli edifici stessi che passano da semplici consumatori a veri e propri produttori di energia. Gli elementi fondamentali costituenti lo stoccaggio dell'energia decentralizzata sono riportati in figura

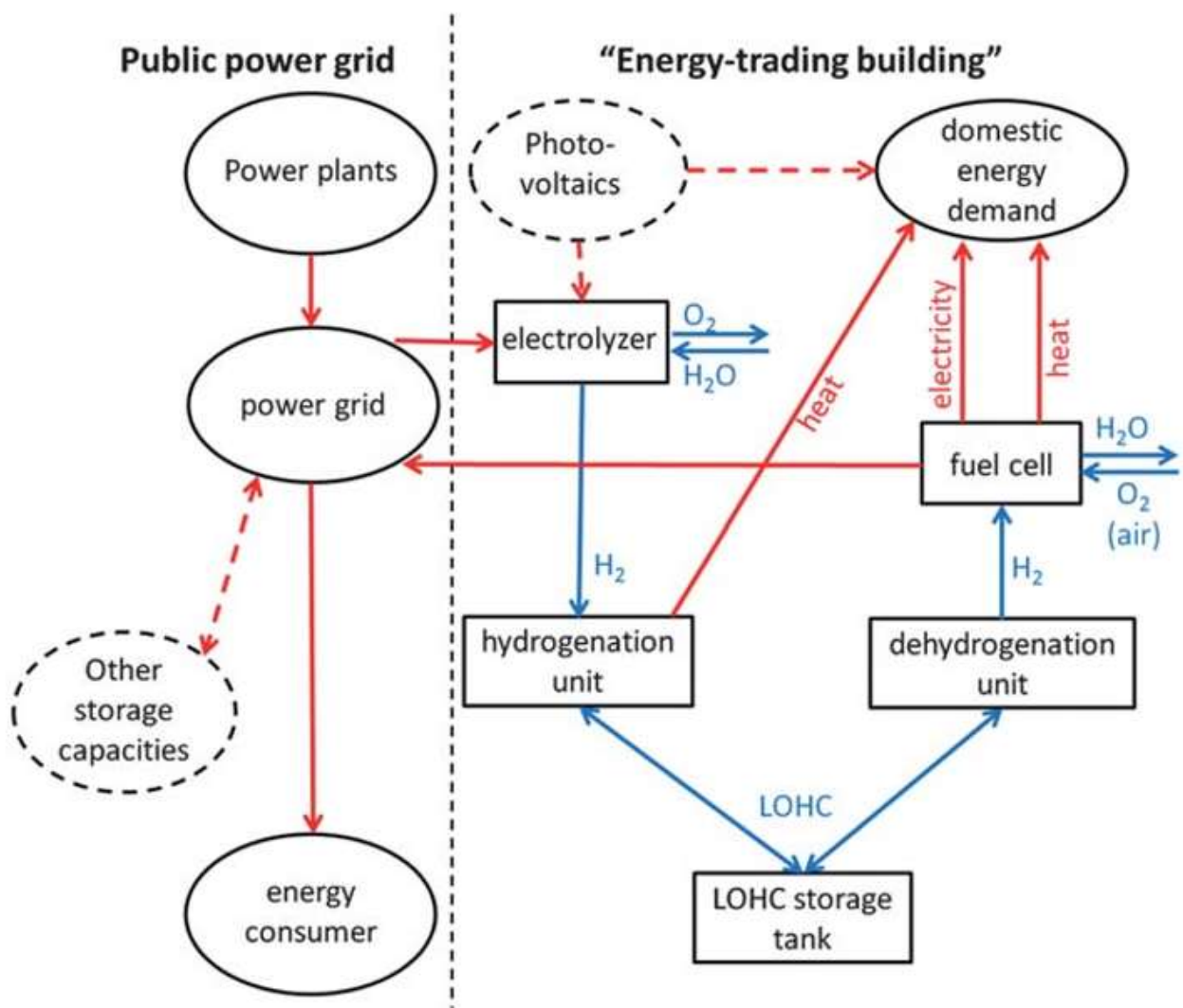


Figura 11: schema di funzionamento di un impianto di stoccaggio di idrogeno

I flussi di energia sono raffigurati dalle frecce rosse mentre quelle blu rappresentano il flusso di massa. Durante i periodi di sovrapproduzione, il sistema di stoccaggio decentralizzato acquista energia elettrica dalla rete pubblica producendo idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua. L'idrogeno prodotto viene quindi utilizzato per l'idrogenazione di una determinata quantità di LOHC che passano allo stato energeticamente carico; l'energia stivata può, in seguito, essere sfruttata per colmare le lacune derivanti dalla sovrabbondante richiesta non soddisfatta dalla rete pubblica o dai sistemi fotovoltaici/eolici installati sull'edificio stesso. Per garantire l'energia elettrica necessaria, gli LOHC carichi di idrogeno vengono deidrogenati e l'idrogeno disponibile, attraversando una cella a combustibile, si trasforma in acqua ed energia elettrica; l'energia elettrica così prodotta può essere quindi impiegata in loco o reimpressa nella rete pubblica.

Il sistema complessivo prevede l'utilizzo di un elettrolita, di una cella a combustibile, di unità di idrogenazione e deidrogenazione, di un serbatoio per gli LOHC e di un sistema di stoccaggio del calore prodotto durante la reazione esotermica di deidrogenazione e disperso dalla cella a combustibile. Le sostanze LOHC esistono in differenti stati energetici: idrogenati o carichi, deidrogenati o scarichi e in stati intermedi e nonostante le loro differenze i tre stati possono 'convivere' in un unico serbatoio all'equilibrio. Data la similitudine di comportamento tra gli LOHC e i combustibili fossili, è possibile utilizzare come serbatoio lo stesso utilizzato negli edifici per contenere il combustibile necessario alla caldaia, abbattendo così notevolmente i costi di investimento. L'acqua prodotta durante la trasformazione nella cella a combustibile può essere riutilizzata nuovamente nell'elettrolita come fonte di idrogeno. Infine, l'ossigeno, utilizzato come reagente nella cella a combustibile e prodotto della trasformazione elettrolitica, può essere prelevato dall'atmosfera e quindi rilasciato in essa. Un altro vantaggio di questo schema di funzionamento è la possibilità di utilizzare il calore prodotto dalla trasformazione esotermica di idrogenazione, dall'elettrolita e dalla fuel-cell (in questi due ultimi casi il calore deriva da dissipazioni) come fonte di riscaldamento dell'edificio, incrementando significativamente l'efficienza globale del sistema. Nella conversione elettricità-LOHC-elettricità la maggior parte dell'energia viene dispersa sotto forma di calore con rendimenti di conversione che si aggirano tra il 30 e il 40%; l'impegno di questi sistemi in edifici che necessitano di essere riscaldati, è favorevole proprio perché il calore dissipato può essere impiegato utilmente. Nel caso in cui invece gli ambienti debbano essere raffreddati, il sistema sopra descritto può essere abbinato ad un impianto frigorifero ad assorbimento che 'trasforma' il calore disperso in potenza frigorifera.

## *Attualizzazione di un sistema di stoccaggio di energia tramite elettrolisi*

Negli ultimi anni sono stati condotti molti studi atti al miglioramento energetico degli edifici e soprattutto alla realizzazione di nZEB (nearly Zero Energy Building), ovvero edifici quasi autosufficienti e a bassissimo impatto ambientale. In particolare, in Romania a Cluj-Napoca, l'università di ingegneria locale ha condotto uno studio in cui si paragonano due sistemi di stoccaggio dell'energia elettrica a servizio di un edificio abitativo. L'energia elettrica, proveniente esclusivamente da pannelli fotovoltaici, deve sostenere un edificio residenziale di 120 m<sup>2</sup>; l'energia, derivante da una fonte rinnovabile, dev'essere accumulata durante i periodi climaticamente più favorevoli e rilasciata quando la produzione giornaliera dei pannelli non dovesse essere sufficiente. Lo studio mette a confronto due sistemi di accumulazione dell'energia elettrica: il primo modello prevede l'utilizzo di una batteria Tesla come accumulatore (figura 12), mentre il secondo consiste nella trasformazione elettrolitica dell'energia elettrica in energia chimica, contenuta in molecole di idrogeno. (figura 13)

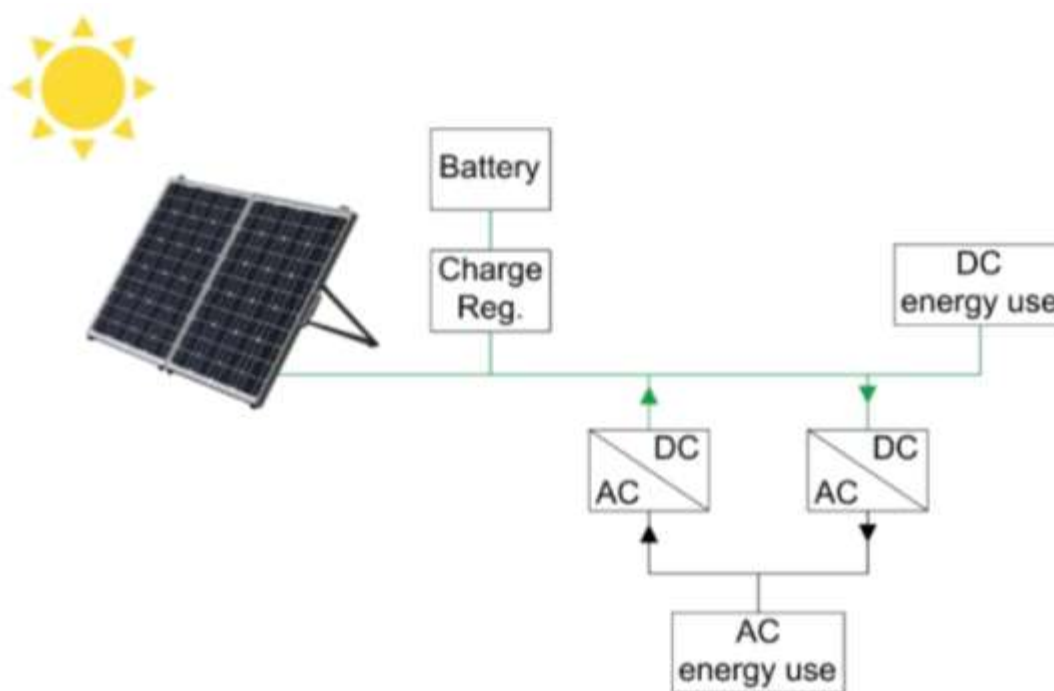


Figura 12: schema di impianto del sistema con batteria

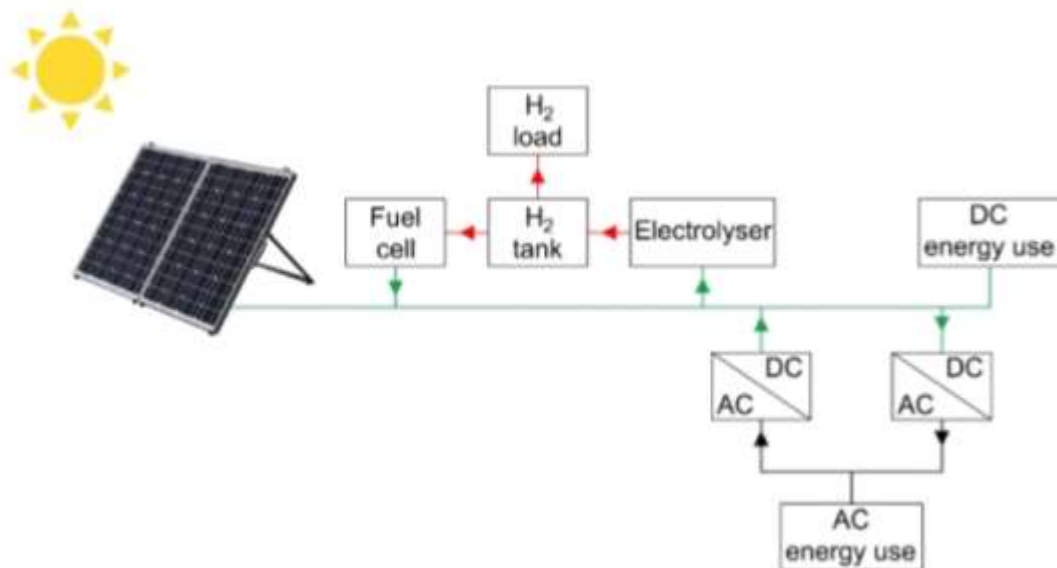


Figura 13: schema di impianto del sistema con accumulo ad idrogeno

L'obiettivo principale è quello di valutare la fattibilità di abbinamento di un edificio residenziale già esistente, avente un convenzionale consumo di energia elettrica, ai sistemi sopra citati. Per raggiungere tale scopo è stato esaminato pure il dimensionamento ottimale, delle unità fotovoltaiche e delle capacità di stivaggio dell'energia di scorta, necessario a soddisfare la domanda giornaliera di energia elettrica dell'edificio.

Come prerequisito essenziale e condizione inderogabile, è stato stabilito che l'intero edificio fosse energeticamente dipendente solamente dal sole; indubbiamente questa condizione porta con sé delle limitazioni dovute: alla natura stocastica del consumo energetico dell'edificio, alla intermittente e volatile natura della sorgente solare, alle condizioni meteorologiche locali della zona in cui è presente l'edificio e alle limitazioni spaziali per il posizionamento dei pannelli solari.

I pannelli fotovoltaici, essendo una tecnologia di conversione dell'energia, assicurano una fornitura di elettricità verde agli edifici residenziali; accumulare l'energia elettrica prodotta dal pannello in batterie è il metodo più comune per contrastare l'intermittenza di disponibilità di radiazione solare e per colmare il gap tra produzione e richiesta di elettricità nel breve termine. Lo stoccaggio a lungo termine, invece, può essere soddisfatto attraverso la conversione elettrolitica in loco dell'energia solare in idrogeno.

Nel caso di stivaggio dell'energia elettrica in batterie, è stata installata una potenza di impianto fotovoltaico di 7,84 kW per pannello, fornita da due serie di 14 pannelli posti in parallelo per una superficie totale di 45,60 m<sup>2</sup>. Quando l'energia, invece, è stivata sotto forma di idrogeno, considerando che il processo di elettrolisi è altamente dispendioso, è necessario installare una potenza fotovoltaica di 15,12 kW per pannello, per un totale di due serie di 17 pannelli posti in parallelo e 87,95 m<sup>2</sup> di superficie. Date le superfici fotovoltaiche richieste, nel primo caso è possibile installare l'intero sistema sul tetto dell'edificio, mentre nel secondo caso è necessario uno spazio accessorio adiacente all'edificio.

Come punto di partenza per l'elaborazione dei dati, è stata supposta una richiesta media giornaliera di energia elettrica di 6,50 kWh. La situazione climaticamente più svantaggiosa per il funzionamento del pannello solare è stata registrata in gennaio mentre quella più vantaggiosa corrisponde al mese di luglio. Infatti, durante l'inverno, l'impianto che utilizza le batterie Tesla garantisce una potenza media di 0,41 kW mentre durante il periodo estivo la potenza garantita raggiunge i 0,89 kW (vedi figura 14). La richiesta annuale di energia viene soddisfatta, per il 43,27%, direttamente dai pannelli fotovoltaici e per il restante 56,73% dall'energia stivata nelle batterie. Infine, la produzione totale annuale dei pannelli è di 6066 kWh, nella variante con accumulatori, di cui il 20,67% dell'energia elettrica, corrispondente a 1254 kWh, viene utilizzata per alimentare direttamente l'edificio, il 24,07% viene stivata nelle batterie e il restante 55,26% è di sovrapproduzione. Le batterie riescono a soddisfare il 56,73% delle richieste energetiche annuali dell'edificio, mentre le perdite si attestano attorno al 22,30% a causa della conversione da corrente continua a corrente alternata nell'inverter o dal trasferimento dell'energia in eccesso nella rete pubblica.

Nel caso di impiego dell'idrogeno come vettore energetico, l'impianto riesce a garantire delle potenze di 0,73 kW e 1,74 kW, rispettivamente durante la stagione invernale e durante la stagione estiva. L'energia elettrica fornita direttamente dai pannelli corrisponde al 41,53% mentre quella derivante dalla riserva è pari al 58,46%. L'energia annuale totale prodotta corrisponde a 11700 kWh (date le maggiori dimensioni dell'intero pannello) di cui il 49,30% viene stivata sotto forma di idrogeno elettrolitico, pari a 5767 kWh, il 40,55% è di sovrapproduzione e il restante 10,15% alimenta direttamente l'edificio. La cella a combustibile, alimentata con l'idrogeno stoccato, produce il 58,46% della richiesta energetica annuale dell'edificio. La perdita energetica annuale corrisponde, per questa



tecnologia, al 20% dell'energia totale prodotta, per le stesse cause del sistema a batterie. L'energia di recupero stivata nelle batterie può assicurare un'autonomia di massimo cinque giorni ma, a causa dei numerosi cicli di carico e scarico della batteria, il sistema presenta perdite mensili pari all'8% dell'energia totale prodotta.

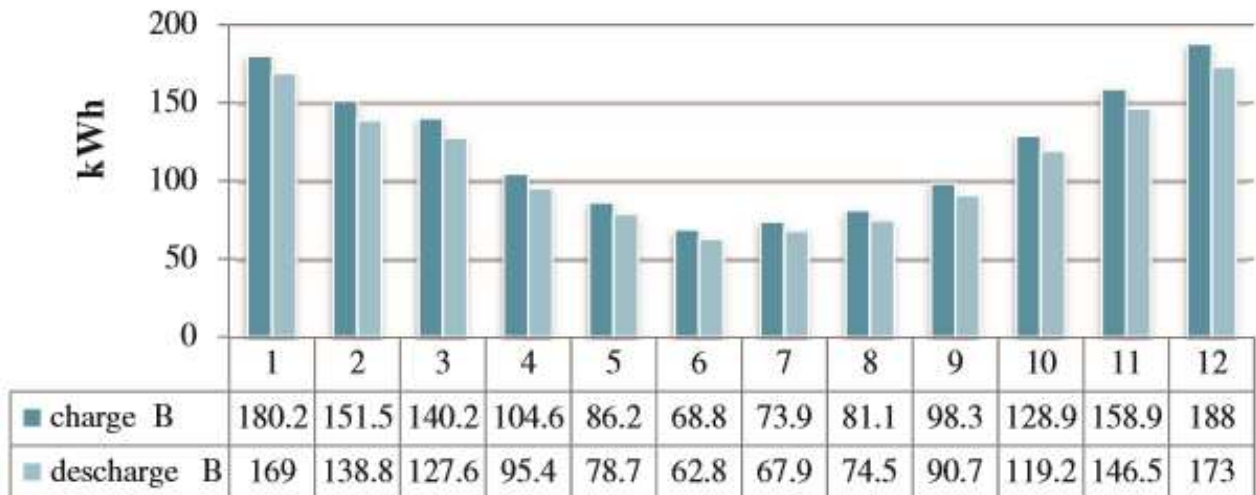


Figura 14: valori medi mensili di carica e scarica delle batterie

L'energia stivata elettroliticamente in idrogeno riesce ad assicurare una autonomia maggiore rispetto al sistema a batteria. In questo studio la capacità del serbatoio considerata corrisponde ad una massa di 7 kg di H<sub>2</sub> stivabile. La produzione di idrogeno è più elevata nella prima parte dell'anno: buona parte di esso viene impiegata direttamente nella cella a combustibile per la produzione di energia elettrica e il resto viene stivato nel serbatoio. Durante il periodo estivo, data la inferiore richiesta di energia da parte dell'edificio, la produzione totale di idrogeno si abbassa e l'obiettivo principale diviene mantenere il livello massimo possibile di H<sub>2</sub> nel serbatoio. Nell'ultima parte dell'anno la produzione di idrogeno si abbassa ulteriormente mentre il consumo aumenta notevolmente parimenti alla richiesta di energia. (figura 15)

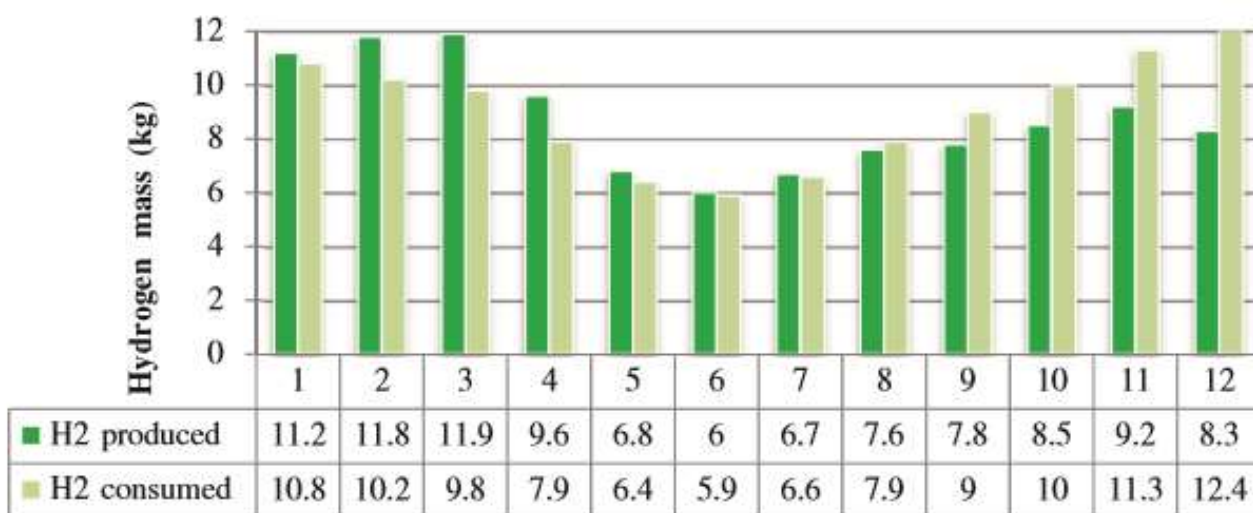


Figura 15: valori medi mensili di produzione e consumo di idrogeno

Le emissioni inquinanti sono relative alle quantità di CO<sub>2</sub> prodotte nell'intero ciclo di vita degli impianti utilizzati, in quanto le emissioni locali di anidride carbonica per entrambi i sistemi considerati sono nulle. L'agenzia europea dell'energia riporta un valore medio di emissioni di CO<sub>2</sub>, a livello europeo, pari a 0,259 g per kWh di energia elettrica prodotta e trasportata. Attraverso un'analisi dei risultati ottenuti, si può constatare che le emissioni variano tra i 0,056 g di CO<sub>2</sub> per kWh, prodotti dal sistema ad idrogeno, e i 0,045 g di CO<sub>2</sub> per kWh prodotti dal sistema con accumulatore. Il decremento delle emissioni di CO<sub>2</sub> ottenuto, rispetto all'energia prelevata dalla rete, è pari all'85% utilizzando le batterie e pari all'81% utilizzando l'idrogeno.

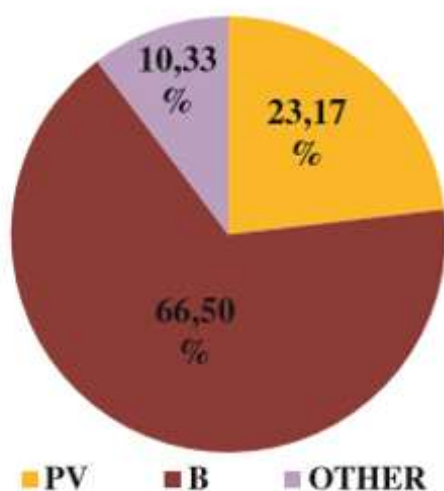
Fino a qui i due sistemi di stoccaggio non hanno presentato grandi differenze dimostrando di essere reciprocamente delle valide alternative. La maggiore distinzione tra i due risiede nel costo totale di sistema. L'investimento iniziale include, per entrambi gli impianti, il costo di acquisto di tutti gli elementi dell'impianto (pannelli fotovoltaici, batterie, cella a combustibile, elettrolita, inverter), il costo di installazione e il costo di avviamento. In entrambi i casi, buona parte dell'investimento iniziale è rappresentato dal costo dei pannelli fotovoltaici e da tutti i componenti necessari al loro utilizzo. Il vero indicatore finanziario globale che include sia l'investimento iniziale che le spese di manutenzione, sostituzione e di gestione, è il costo totale di sistema. In entrambi i casi il costo totale è elevato; quello relativo all'impianto a idrogeno, in particolare, sottolinea l'immatunità economica di questa soluzione (figura 16). Nonostante ciò, si stanno compiendo notevoli

sforzi per aumentare le performance e la durabilità di queste soluzioni di stivaggio dell'energia elettrica e per renderli commercialmente disponibili su larga scala.

### ***Impianto con batteria***

Investimento iniziale: 37 780€

Costo totale del sistema: 53 502€



### ***Impianto con idrogeno elettrolitico***

Investimento iniziale: 50 320€

Costo totale del sistema: 104 620€

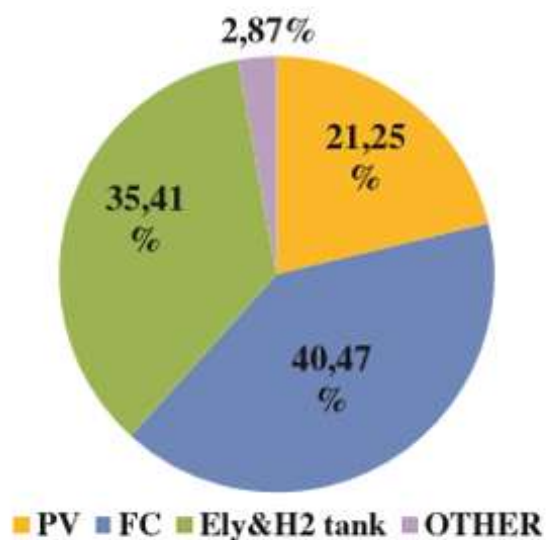


Figura 16: costi iniziali e totali di entrambe le soluzioni impiantistiche



## *Idrogeno nel mondo automotive*

Nelle ultime due decadi, i veicoli sono diventati sempre più efficienti sotto il profilo dei consumi, e quindi delle emissioni, e la presenza di veicoli aventi un'alimentazione ibrida, che combinano l'energia termochimica dei combustibili con quella elettrica stivata in batterie, è sempre più comune. Una delle energie alternative che si sta sviluppando maggiormente è quella elettrica; contrariamente al petrolio ed al carbone però, l'elettricità non è una fonte primaria di energia ma deriva sempre da trasformazioni di altri prodotti. Infatti, una batteria è semplicemente un trasportatore di energia. I veicoli elettrici (BEV battery electric vehicles) sono altamente efficienti nella conversione dell'energia elettrica in forza di trazione e possono recuperare, durante le decelerazioni, preziosa energia che, nei veicoli comuni, verrebbe dissipata sotto forma di calore a livello dei dischi freno. Il motore elettrico, infatti, possiede una duplice funzione: lavora sia come macchina operatrice per cedere coppia motrice alle ruote del veicolo, sia come macchina motrice per convertire la coppia frenante in corrente elettrica, fungendo da generatore di corrente. I grandi inconvenienti delle auto a batterie, allo stato attuale, sono la limitata autonomia di percorrenza, dovuta alla scarsa densità di energia stivabile nelle batterie le cui dimensioni devono essere limitate, e l'elevata necessità di tempo per la ricarica. Per usufruire dei vantaggi di entrambi i sistemi di propulsione e per ridurre il gap tra essi, la soluzione più promettente ricade sull'impiego dell'idrogeno. L'idrogeno è un vettore chimico di energia che, attraverso l'utilizzo di una cella a combustibile, ha la capacità di produrre elettricità fino a 39.39 kWh/kg (maggiore di qualsiasi densità di energia delle attuali batterie). Una cella a combustibile può essere paragonata, nel funzionamento globale, ad un motore a combustione interna tradizionale; il motore a scoppio infatti converte l'energia chimica contenuta nel combustibile in energia meccanica rotazionale, mentre la fuel-cell converte l'energia chimica presente nell'idrogeno in energia elettrica che, alimentando un motore elettrico, si trasforma in energia meccanica. La differenza sostanziale nei due cicli risiede nel fatto che, mentre la combustione di carburanti produce anche clima alteranti (CO<sub>2</sub>) e sostanze inquinanti (NO<sub>x</sub>, CO, HC), l'idrogenazione dell'ossigeno nella fuel-cell emette solamente acqua.

## Funzionamento fuel cell

Come già precedentemente descritto, le auto alimentate ad idrogeno necessitano di una cella a combustibile che converta il potenziale energetico contenuto nell'idrogeno in energia elettrica. Esistono vari tipi di celle a combustibile e, sebbene condividano lo stesso principio di funzionamento, sono tutte accomunate da tre elementi onnipresenti: un anodo, un catodo ed un elettrolita. La loro catalogazione avviene in base al materiale costituente l'elettrolita, che è allocato tra il catodo e l'anodo, e la soluzione più comune nel mondo automotive, e più in generale nelle applicazioni mobili, è la cella a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC – protonic exchange membrane fuel cell). L'idrogeno puro viene immesso nell'anodo, mentre l'aria (o l'ossigeno puro) viene immessa nel catodo. Nell'attraversamento della membrana elettrolitica, all'anodo, gli elettroni vengono separati dal resto dell'atomo di idrogeno; la membrana, infatti, funge da filtro di separazione e concede il passaggio solamente degli ioni positivi di idrogeno. Gli elettroni liberi generano una corrente, utilizzata per caricare una batteria, e all'estremo opposto della cella, nel catodo, gli ioni  $H_2^+$  si combinano con l'ossigeno fornito dall'aria esterna producendo acqua e calore.

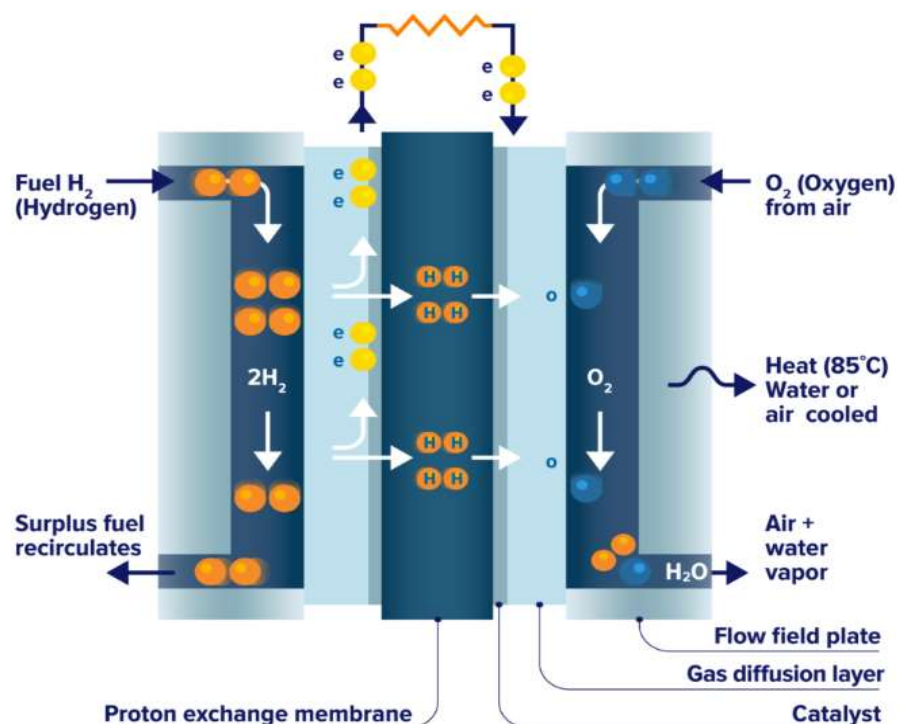


Figura 17: cella a combustibile

Diversamente dai motori a combustione interna, dove il combustibile è miscelato con l'aria esterna, nelle fuel-cell l'ossidante è separato dal combustibile e non avviene nessuna combustione impedendo così la emissione di sostanze nocive ed inquinanti. I sistemi a cella a combustibile sono classificati in base al tipo di membrana che utilizzano; di seguito i tipi più comuni.

<b><i>Cella a combustibile</i></b>	<b><i>Acronimo</i></b>	<b><i>Membrana</i></b>
<i>Ad ossido solido</i>	SOFC	Zirconica ad ittrio stabilizzato
<i>A metanolo</i>	DMFC	Elettrolitica a polimero solido (Nafion)
<i>Ad acido solforico</i>	PAFC	Acido fosforico
<i>A membrana a scambio protonico</i>	PEMFC	Elettrolitica a polimero solido (Nafion)
<i>Alcalina</i>	AFC	A soluzione acquosa di idrossido di potassio

Tabella 4: tipologie di celle a combustibile

Il sistema propulsivo di un FCEV (fuel cell electric vehicle), vedi figura, quindi necessita di diversi elementi:

- I serbatoi di idrogeno che, attualmente, sui modelli in commercio, contengono idrogeno allo stato gassoso a 700 bar di pressione
- La cella a combustibile, che “produce” energia elettrica
- La batteria, che funge da serbatoio di accumulo per l'energia elettrica prodotta dalla cella a combustibile
- L'inverter, che trasforma la corrente continua proveniente dalla batteria in corrente alternata da inviare al motore elettrico
- Il motore elettrico, che fornisce la coppia motrice alle ruote consentendo il moto

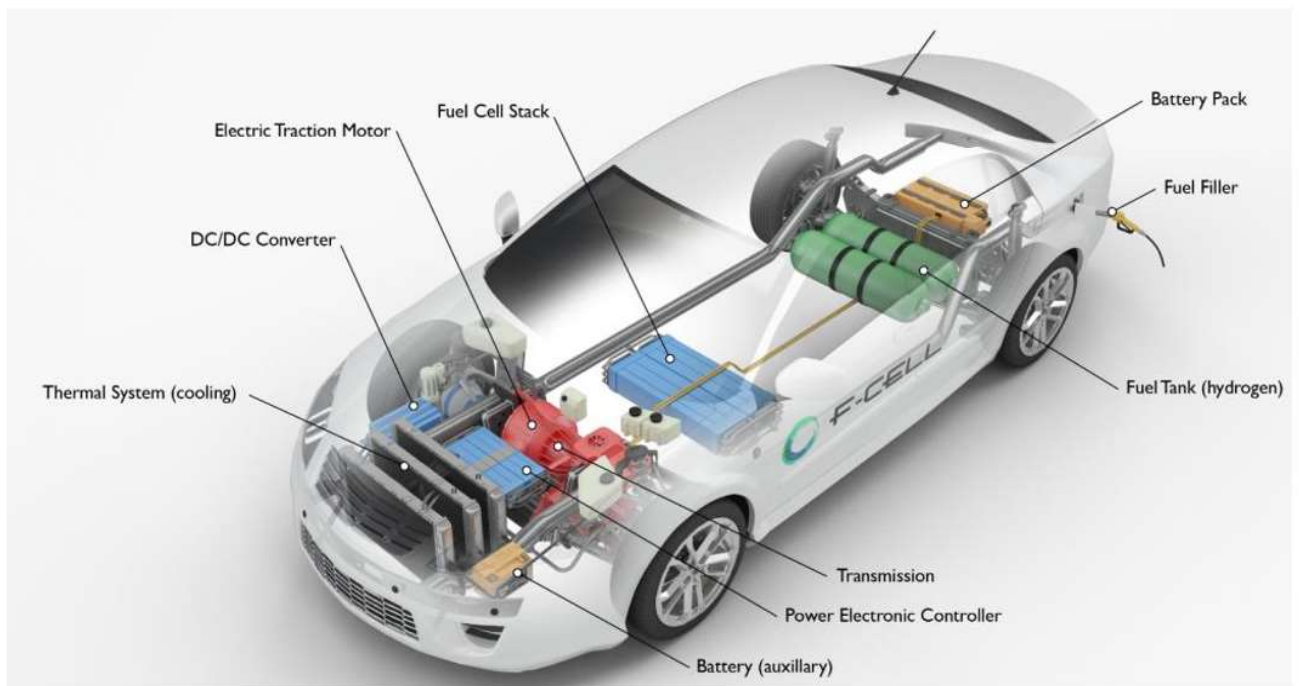


Figura 18: sistema propulsivo nei FCEVs

Il comportamento effettivo dei veicoli ad idrogeno corrisponde, all'atto pratico, a quello di semplici auto elettriche, dato che il moto alle ruote viene garantito da un motore elettrico. La cella a combustibile, infatti non ha una erogazione energetica che possa essere variata a seconda della necessità; per ovviare a questo problema, è necessaria la presenza di un accumulatore che riesca a stivare energia elettrica, quando non richiesta dal motore, ed erogarla all'occorrenza. In questo modo la cella lavora nelle migliori condizioni di funzionamento ed in modo continuo.



## *Toyota Mirai: pioniera dell'idrogeno nell'automobile*

Come già precedentemente citato, esistono già alcuni modelli di autoveicoli in commercio alimentati ad idrogeno. L'esempio più celebre e, ad onore del vero, il primo esempio su scala globale è la Toyota Mirai. Toyota ha iniziato lo sviluppo di un veicolo elettrico a celle a combustibile di idrogeno nel 1992, introducendo con successo la berlina Mirai sul mercato a livello mondiale nel 2014. Questo risultato rivoluzionario è stato fondato sull'esperienza dell'azienda nella tecnologia ibrida, che è oggi il pilastro di una vasta gamma di diversi propulsori per veicoli elettrificati.

Dopo 7 anni dalla prima generazione, quest'anno è stato presentato il secondo capitolo della visione ad idrogeno della casa giapponese. Una priorità in fase di progettazione è stata quella di migliorare l'autonomia rispetto al modello di prima generazione e di andare oltre le distanze tipicamente raggiunte dai veicoli elettrici a batteria. L'aumento della potenza e della capacità dei serbatoi di idrogeno, il miglioramento dell'efficienza e la nuova aerodinamica contribuiscono ad estendere l'autonomia di guida a circa 650 km (+30%). L'adozione della nuova piattaforma GA-L ha permesso di riprogettare il posizionamento delle celle a combustibile e i componenti della trasmissione in modo da utilizzare lo spazio in modo più efficiente. L'aspetto benefico di maggior rilievo sta nella possibilità di montare tre serbatoi di idrogeno ad alta pressione, aumentando la capacità totale dei serbatoi stessi e l'autonomia di guida dell'auto del 30%. I serbatoi sono disposti a "T", il più lungo è posizionato in senso longitudinale e centrale sotto il pianale del veicolo mentre i due serbatoi più piccoli sono posizionati lateralmente sotto i sedili posteriori e il bagagliaio (vedi figura 19). Insieme possono contenere 5,6 kg di idrogeno, contro i 4,6 kg dei due serbatoi della Mirai precedente. La loro struttura multistrato è più robusta e sono altamente efficienti dal punto di vista del peso: l'idrogeno rappresenta il 6% del peso combinato del carburante e dei serbatoi.

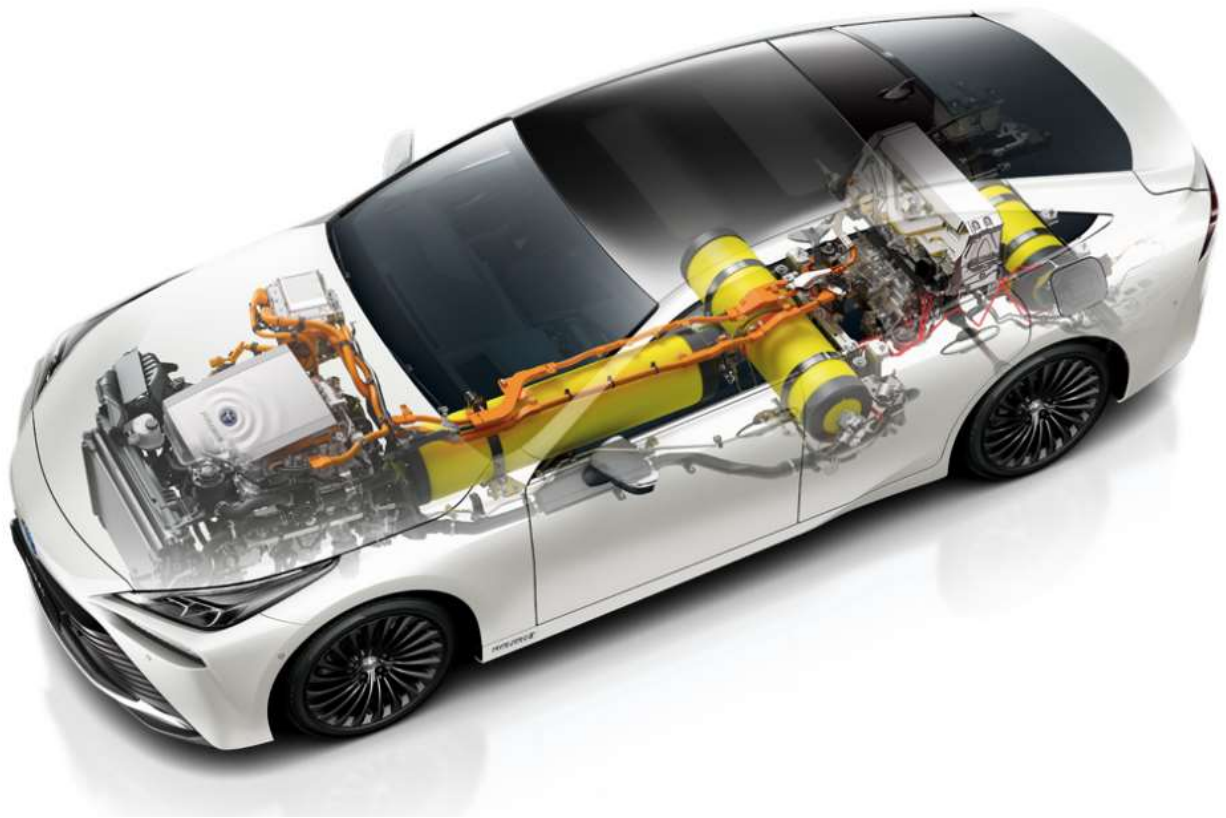
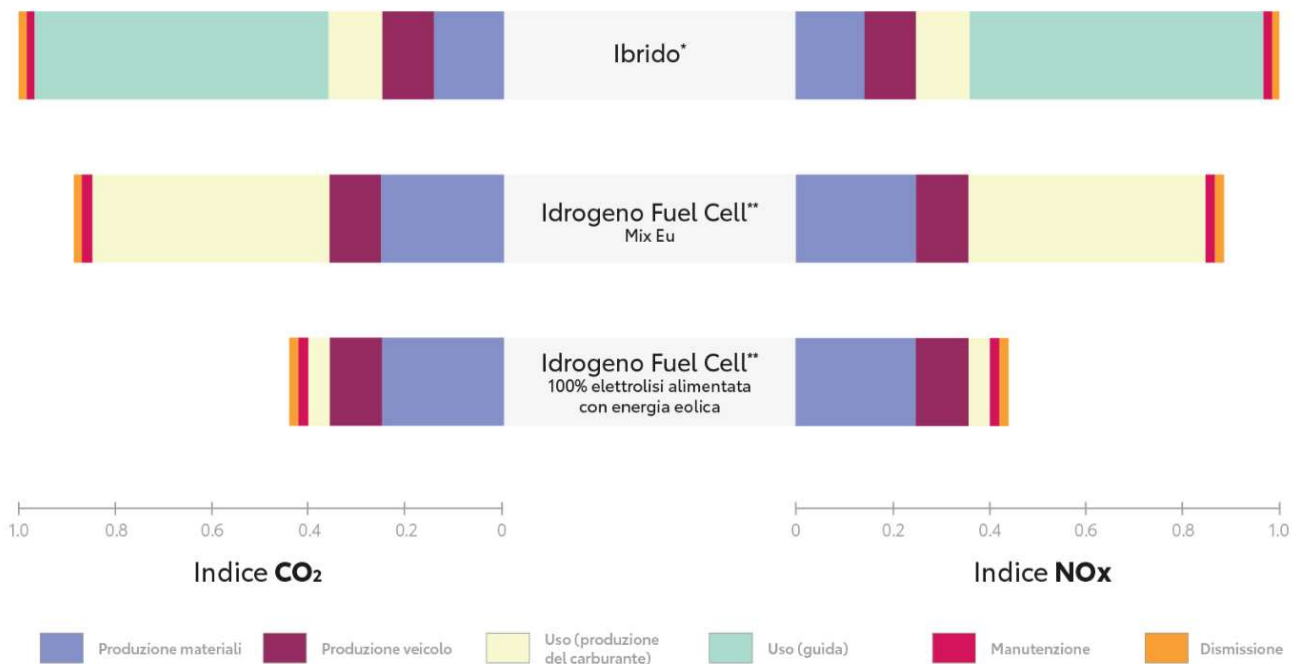


Figura 19: sistema propulsivo Toyota Mirai

La nuova architettura permette anche di spostare la nuovissima cella a combustibile a idrogeno, dalla sua attuale posizione, sotto il pianale al vano anteriore (equivalente al vano motore), mentre la più compatta batteria ad alta tensione e il motore elettrico sono posizionati sopra l'asse posteriore. Il gruppo di celle a combustibile utilizza un polimero solido, è stato reso più piccolo e ha meno celle (330 invece di 370). Tuttavia, stabilisce un nuovo record per la densità di potenza specifica pari a 5,4 kW/l; la potenza massima è così passata da 114 kW a 128 kW. Le prestazioni in condizioni di basse temperature sono state migliorate con l'avvio ora possibile a partire da  $-30^{\circ}\text{C}$ .

Uno dei principali obiettivi nello sviluppo di ogni nuovo modello, è che abbia prestazioni con impatto ambientale migliore rispetto a quello precedente. L'impatto ambientale globale di ogni auto è valutato in conformità allo standard internazionale ISO 14040/44 e quelli di figura 20 sono i risultati ottenuti con la nuova Mirai.



Fonte: Toyota

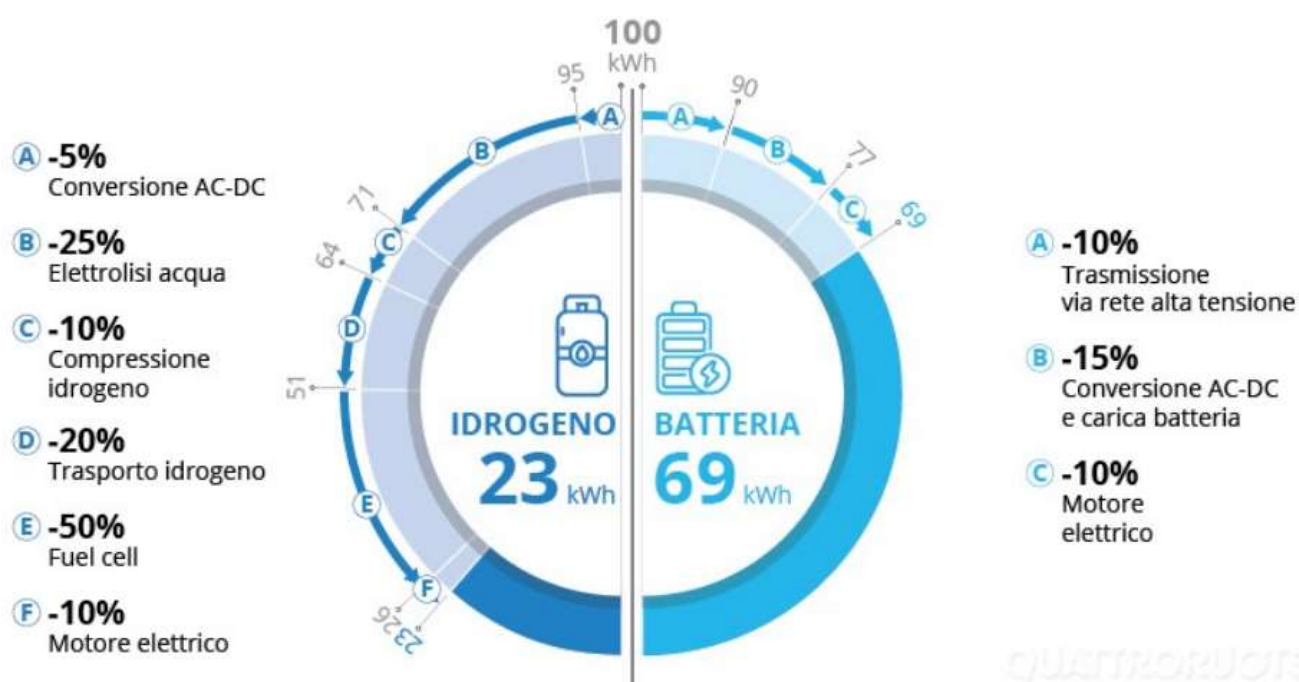
Figura 20: impatto ambientale della Toyota Mirai in conformità allo standard internazionale ISO 14040/44

### *Confronto tra BEVs e FCEVs*

Le trasformazioni dell'idrogeno, interne al veicolo, non generano alcun prodotto dannoso, che invece sono una delle controindicazioni più grandi per i combustibili fossili. Ciò detto però, attualmente persiste un considerevole costo di produzione dell'idrogeno che corrisponde a tre volte tanto il costo della raffinazione del petrolio. Case automobilistiche come Honda, Toyota e Hyundai, hanno già cominciato a produrre modelli di serie che utilizzano l'idrogeno come fonte energetica primaria per il moto del veicolo e che attualmente sono in vendita negli Stati Uniti, in Asia e anche in Europa.

Il termine di paragone che più si avvicina, in termini di costi e di logica di funzionamento, al mondo automobilistico dell'idrogeno è sicuramente il mondo dei veicoli elettrici. Ciò che accomuna le auto a batteria e quelle a cella a combustibile è la totale assenza di emissioni inquinanti allo scarico, la possibilità di essere rifornite attraverso fonti di energia rinnovabile e l'impiego di motori elettrici. Le più grandi differenze invece, risiedono nelle autonomie e nel sistema di rifornimento. I veicoli ad idrogeno riescono ad assicurare una percorrenza media di più di 500 km con un pieno di H<sub>2</sub> e le tempistiche di rifornimento si aggirano sui 5 minuti circa, contro i 400 km scarsi di percorrenza massima garantiti dai

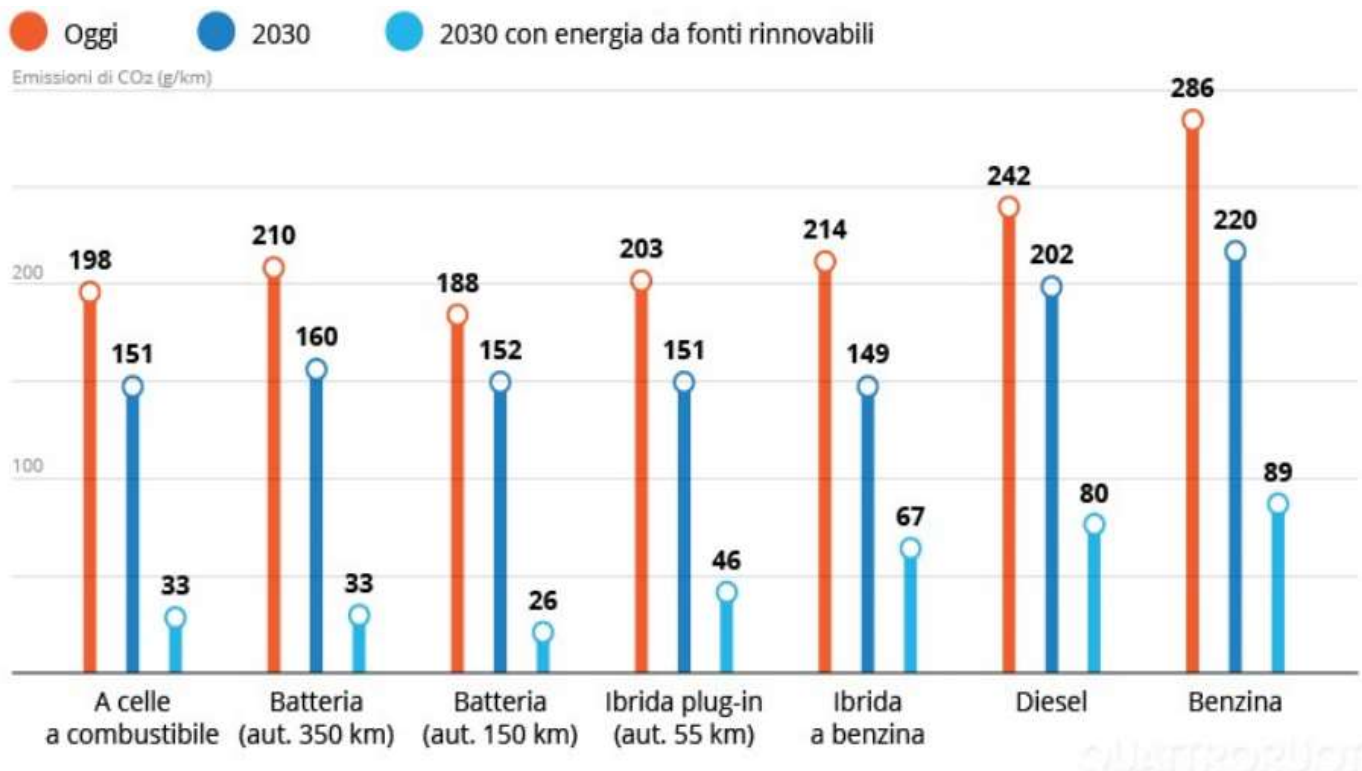
veicoli a batteria ed i tempi biblici di ricarica. A dispetto di ciò però, bisogna sottolineare una notevole differenza di efficienza tra le auto a batteria e quelle a idrogeno. Analizzando l'intero ciclo di utilizzo dell'energia elettrica di partenza, rispettivamente in un'auto a idrogeno e in un'auto a batterie, si osserva come, ipotizzando di fornire 100 kWh, le auto a batteria siano molto più efficienti dei veicoli a celle a combustibile. Dei 100 kWh iniziali, le auto elettriche riescono a garantire alle ruote il 69% dell'energia inizialmente introdotta in rete, mentre le auto ad idrogeno solamente il 23%; come si evince dalla figura 21, la causa di questa disparità di efficienza è dovuta al maggior numero di trasformazioni necessarie alla doppia conversione elettricità-idrogeno e idrogeno-elettricità.



Fonte: Quattroruote

Figura 21: utilizzo dell'energia elettrica per un'auto a idrogeno e per un'auto elettrica

Considerando però l'intero ciclo di vita del veicolo, dato molto più oggettivo sull'effettivo impatto ambientale, si può notare come le automobili ad elettroni e quelle ad H<sub>2</sub> abbiano un impatto simile. Nel grafico sottostante (dati del Department of Energy degli Stati Uniti) sono riportate le emissioni di anidride carbonica sull'intero ciclo di vita di varie tipologie di auto, con la tecnologia attuale e con i miglioramenti previsti nel 2030. Le vetture elettriche con pile a combustibile e a batteria di pari autonomia hanno un impatto simile: per le seconde a pesare molto sono la produzione e lo smaltimento degli accumulatori.



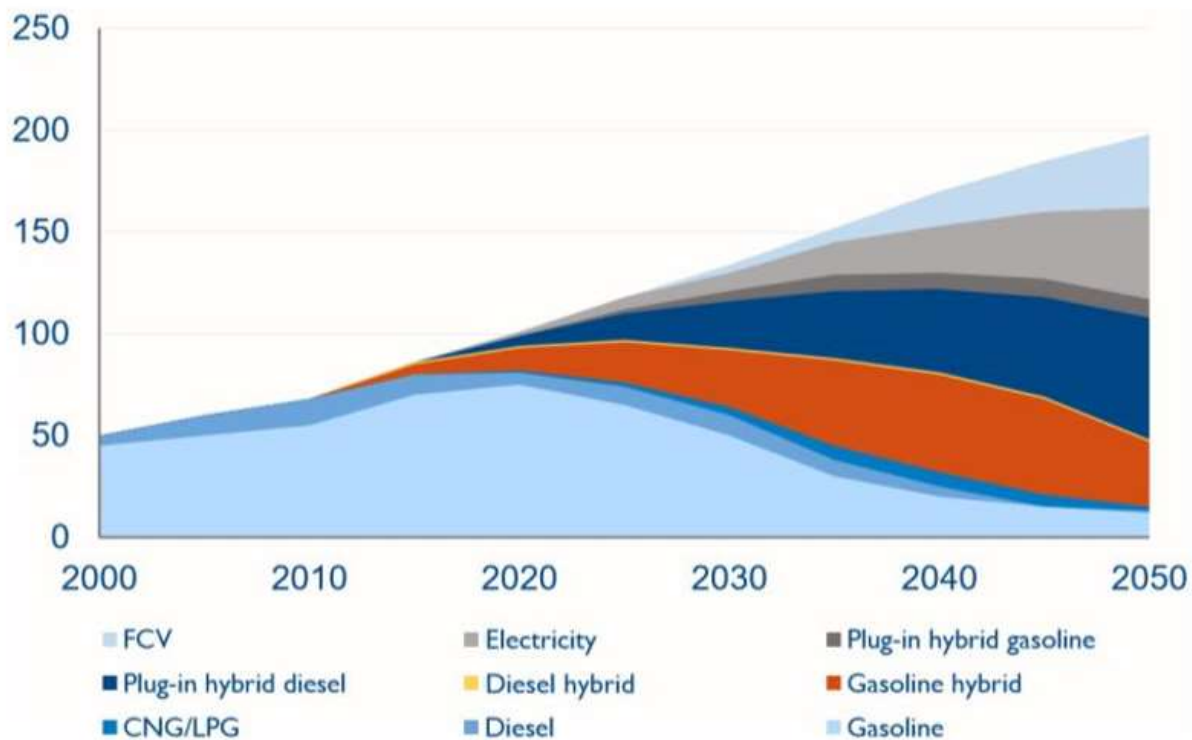
Fonte: US department of energy

Figura 22: confronto tra le emissioni di CO<sub>2</sub> in diversi sistemi di propulsione

In conclusione, l'idrogeno ha grandi potenzialità per diventare il carburante del futuro; si stima, infatti che nel 2030 il costo dei veicoli a cella a combustibile sarà paragonabile a quello dei veicoli tradizionali. Secondo l'agenzia internazionale dell'energia, nel 2050 il mercato dei veicoli ad idrogeno ricoprirà il 17% delle vendite globali di automobili (vedi figura 23).

Al momento sono presenti ancora molti ostacoli alla diffusione dei trasporti a cella a combustibile. Una problematica nota consiste nella necessità di un'infrastruttura la cui estensione sia tale da consentire il rifornimento dei veicoli; al momento esistono già molte stazioni di rifornimento sparse un po' in tutto il mondo ma, sebbene tale numero non sia sufficiente a soddisfare una richiesta maggiore, si stima che in futuro la rete di distribuzione possa crescere parallelamente alla maggiore offerta di veicoli ad idrogeno. I veicoli a cella a combustibile si sono evoluti molto recentemente, ma necessitano ancora di notevoli sforzi per poter soddisfare le esigenze richieste dalla clientela. L'applicazione delle celle a combustibile nei mezzi di trasporto pubblico cittadino sembra sia la soluzione più promettente per due motivi. La rete di rifornimento non risulterebbe più un punto cruciale, grazie alla possibilità di centralizzare le stazioni di rifornimento in un'unica

soluzione presso il deposito e il prezzo delle celle, essendo ancora molto elevato, verrebbe ammortizzato adoperando le fuel cell su mezzi in uso per molte ore.



Fonte: International Energy Agency

Figura 23: andamento del mix di vendite del settore automobilistico

## *Bibliografia e sitografia*

1. "An exploration of flow deflection and heated length for pelletized and structured catalysts in steam-reforming reactors" by KEVIN CHUA UY
2. "Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) systems: a review on recent progress" by Purna Chandra Rao and Minyoung Yoon. Department of chemistry & green-nano materials research center, Kyungpook National University, Daegu 41566 Korea;
3. "Transient Analysis of Cryogenic Liquid-Hydrogen Storage Tank with Intermittent Forced Circulation" by Son H. Ho University of Central Florida, Orlando, Florida 32816 and Muhammad M. Rahman University of South Florida, Tampa, Florida 33620
4. Pairing solar power to sustainable energy storage solutions within a residential building. A case study by Ioan Așchilean, Nicoleta Cobîrzan, Andrei Bolboaca, Radu Boieru, Raluca-Andreea Felseghi
5. <https://energycue.it/idrogeno-stoccaggio-mondo-applicazioni-fisse-mobili/19013/>
6. [https://www.repubblica.it/green-and-blue/2020/12/17/news/rapporto\\_onu\\_le\\_emissioni\\_di\\_co2\\_legate\\_agli\\_edifici\\_hanno\\_raggiunto\\_il\\_record-278668982/#:~:text=Il%20rapporto%20sullo%20stato%20globale,95%20GtCO2%20nel%202019.](https://www.repubblica.it/green-and-blue/2020/12/17/news/rapporto_onu_le_emissioni_di_co2_legate_agli_edifici_hanno_raggiunto_il_record-278668982/#:~:text=Il%20rapporto%20sullo%20stato%20globale,95%20GtCO2%20nel%202019.)
7. <https://www.automazioneindustriale.com/energia-ambiente/filiera-dellidrogeno-nuovi-scenari-energetici-e-opportunita-emergenti-per-lautomazione/>
8. [http://idrogeno.assogastecnici.federchimica.it/portale\\_idrogeno/home.nsf/0/8BB24BE1C69B1B66C125734E0032D48C?OpenDocument](http://idrogeno.assogastecnici.federchimica.it/portale_idrogeno/home.nsf/0/8BB24BE1C69B1B66C125734E0032D48C?OpenDocument)
9. [https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/Media/news\\_eventi/2020/H2\\_Italy\\_2020\\_ITA.pdf](https://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/Media/news_eventi/2020/H2_Italy_2020_ITA.pdf)
10. <https://www.focus.it/scienza/energia/idrogeno-come-si-fa>
11. [https://www.quattroruote.it/news/tecnologia/premium/2021/06/14/idrogeno\\_caratteristiche\\_fuel\\_cell\\_utilizzo\\_auto\\_elettriche\\_riduzione\\_emissioni\\_co2.html](https://www.quattroruote.it/news/tecnologia/premium/2021/06/14/idrogeno_caratteristiche_fuel_cell_utilizzo_auto_elettriche_riduzione_emissioni_co2.html)
12. <https://www.toyota.it/mondo-toyota/news-eventi/2021/toyota-presenta-nuova-mirai>





## *Ringraziamenti*

Questa tesi è frutto non solo del mio lavoro ma di tutte le persone che amo e che mi amano, che mi sono vicine e che mi apprezzano. Questo traguardo è l'emblema di tutto il supporto che ho ricevuto, e che tuttora ricevo, dalle persone che più rispetto ed a cui sono più affezionato.

In anzitutto vorrei ringraziare i miei genitori, che sono la mia ancora di salvezza, la mia rete di sicurezza e il mio più grande supporto. Se sono arrivato fin qui è merito loro, che hanno creduto in me anche quando io ero il primo a dubitarne, che hanno saputo dirmi le cose giuste al momento giusto e che hanno sempre assecondato le mie scelte accompagnandomi in tutti i miei percorsi. Sono stati mano vigile e discreta, pronta a raccogliermi quando cadevo senza mai impedirmi di provare a volare e dolce sorriso per condividere i momenti gioiosi; a loro sarò per sempre grato per la vita che mi hanno donato e per l'amore che non mi fanno mai mancare.

Per estensione vorrei ringraziare tutta la mia famiglia, dai miei fratelli ai miei nonni, dai miei cugini ai miei zii per avermi insegnato la condivisione, il rispetto e la cura per gli altri: come diceva la nonna Malvina, la famiglia è veramente la palestra dell'amore.

Uno dei ringraziamenti più grandi va sicuramente alla mia adorata Ravi, la mia più grande costante negli ultimi anni. Lei, grande compagna di gioie e sofferenze durante le innumerevoli sessioni d'esame, compagna di risate e lacrime amare, compagna di alti e bassi: in ogni momento, lei c'era. Una presenza di cui io non mi stancherò mai, una presenza che è sempre nuova ma rimane sempre la stessa, un continuo evolversi dello stare bene insieme nonostante tutto. Lei sa quanto è stato difficile arrivare fino a qui per me e spero sappia anche quanto è stato d'aiuto e di conforto ogni singolo giorno passato a studiare assieme. Grazie per tutti gli smile disegnati sui quaderni, grazie per tutti i fichi secchi ed i mirtilli divorati, grazie per tutte le nostre serate profonde, grazie per tutti i pranzi ed i caffè presi insieme, grazie per aver condiviso con me la cosa che più mi sta a cuore: il tempo.

Altro ringraziamento speciale va a tutti gli amici che hanno veramente fatto di me la persona che sono oggi. Grazie alle combustibili Caterina e Cecilia per tutte le nostre cene al Macanone e per le bellissime e genuine risate, grazie al mio Gossip Team per le follie, il divertimento e le nostre lunghe chiacchierate. Grazie alle mie care amiche di vecchia

data e grandi dispensatrici di utili consigli Ilaria e Camilla per le svariate avventure passate assieme, grazie al gruppo dei Festaioli perché le serate passate in loro compagnia sono sempre tra le mie preferite. Grazie alla mia carissima Jessica per tutti i film e gli spettacoli visti assieme, per la pazienza nel dovermi sempre aspettare e perché condivide con me la mia più grande passione: la danza. Ultimo ringraziamento, ma non per importanza, va al gruppo del 'non ti arrabbiare' perché, sebbene non riusciamo a vederci neanche una volta l'anno, i momenti passati insieme sono i regali più belli che io abbia mai ricevuto. Sono veramente fortunato, grazie!