### CHIMICA & GEI ERA 2012



Rosa Bonelli, Ruben Ornelas, Francesco Matteucci, Gianpaolo Cimatti, Michele Rialti R&S Gruppo Tozzi rosa.bonelli@tozziholding.com

### ELETTROCHIMICA E FONTI ENERGETICHE RINNOVABILI

La transizione da un sistema energetico basato quasi esclusivamente sui combustibili fossili ad uno alimentato da una miscela di fonti energetiche (fossili, rinnovabili) richiede lo sviluppo di un nuovo modello di sistema distribuito e smart. Nel testo vengono descritte le linee di ricerca nel settore dell'elettrochimica applicata ai sistemi di generazione distribuita da fonti rinnovabili condotte dal Gruppo Tozzi. In particolare, vengono descritte le ricerche condotte nel settore del fotovoltaico di terza generazione, dell'eolico di piccola taglia, della realizzazione di dispositivi prototipali per la produzione di idrogeno da fonti di energia rinnovabili con tecnologia proprietaria e loro successivo utilizzo con celle a combustibile e dell'accumulo energetico in sistemi isolati.

a crescita della domanda di energia elettrica e la necessità di produrla sempre più da fonti rinnovabili sono le due principali motivazioni alla base del continuo sviluppo della *green economy*. In questo contesto, si inseriscono le ricerche condotte dal Gruppo Tozzi nel settore dell'elettrochimica e dell'ingegneria. Infatti, il gruppo Tozzi, attivo nel settore impiantistico elettromeccanico, opera, tramite la sua controllata TRE - Tozzi Renewable Energy, da oltre 20 anni nel settore delle energie rinnovabili.

In particolare, essa sviluppa, realizza, gestisce e vende energia elettrica da oltre 400 MW di impianti idroelettrici, eolici, fotovoltaici. A partire dal 2006, TRE ha avviato il settore ricerca e sviluppo (R&S) che opera sui sistemi di generazione distribuita da fonte rinnovabile (vedi

Fig. 1). In particolare, per sistemi di generazione distribuita si intendono sistemi di piccola taglia (non esiste una definizione univoca dell'intervallo di potenze di tali sistemi) distribuiti in più punti del territorio (a differenza delle poche centrali elettriche di produzione di grande taglia) e vicini al punto di consumo dell'energia.

Le ricerche condotte dal Gruppo Tozzi riguardano lo sviluppo di tecnologie e materiali per la produzione e lo stoccaggio di energia elettrica da fonte rinnovabile e lo sviluppo di sistemi che integrino le diverse tecnologie.

In dettaglio, per quanto riguarda sia la produzione che lo stoccaggio dell'energia, il settore R&S di Tozzi opera nel settore elettrochimico (celle DSSC, elettrolizzatori e fuel cell, batterie).

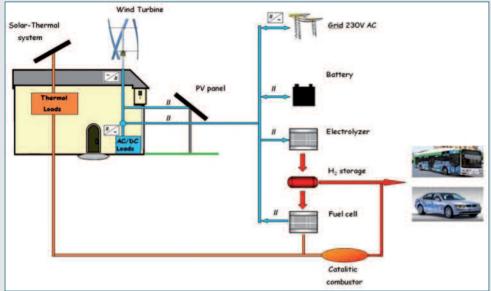


Fig. 1 - Schema di un sistema di generazione distribuita che impiega fonti rinnovabili

#### Celle fotovoltaiche foto-elettrochimiche (DSSC, dye sensitized solar cell)

Nel 2006 il Gruppo Tozzi ha deciso di avviare un progetto di ricerca volto a produrre dispositivi fotovoltaici per applicazioni nel mercato del BIPV (building integrated photovoltaics) tramite la sua controllata Daunia Solar Cell (vedi Fig. 2). La scelta di sviluppare quali dispositivi fotovoltaici quelli elettrochimici (di seguito DSSC - dye sensitized solar cell) è stata dettata dal fatto che tali dispositivi hanno caratteristiche peculiari in termini di semitrasparenza, spessore estremamente contenuto, modulazione del colore e una limitata dipendenza dall'angolo di incidenza della luce. Tali peculiarità consentono un'agevole ed efficiente integrazione delle DSSC in pareti verticali di edifici, nonché l'utilizzo in ambienti chiusi caratterizzati dalla presenza di luce diffusa. Dal punto di vista tecnico il progetto Tozzi prevede lo sviluppo non solo di una linea di produzione DSSC vetro su vetro, ma anche di alcuni materiali costituenti le DSSC: in dettaglio una pasta di nano-TiO2, il sigillante vetroso e il mediatore elettronico. Differentemente dalle celle solari tradizionali, basate sull'esclusivo utilizzo di materiali semiconduttori allo stato solido, nelle DSSC la produzione di energia elettrica avviene in virtù di una reazione foto-elettrochimica di ossido-riduzione innescata dall'assorbimento della radiazione solare da parte del colorante fotosensibilizzatore.

Nella sua configurazione più semplice una DSSC è costituita da un elettrodo trasparente di vetro conduttore rivestito di uno strato di TiO<sub>2</sub> nanocristallino mesoporoso alla cui superficie sono adsorbite le molecole di colorante (dye). Il sistema costituito dall'ossido di titanio nanocristallino e dal colorante rappresenta l'elettrodo di lavoro o foto-elettrodo. Il contro-elettrodo è generalmente costituito da un vetro conduttivo rivestito da un sottile film di platino che funge da catalizzatore elettrochimico. I due elettrodi vengono separati con un opportuno sigillante e lo spazio tra loro è riempito con un elettrolita liquido, generalmente contenente la coppia redox I-/l<sub>3</sub>- (ioduro/tri-ioduro).

Il principio di funzionamento ideale (senza considerare ali effetti della ricombinazione) di una DSSC può essere descritto mediante la rappresentazione schematica delle reazioni foto-elettrochimiche che avvengono all'interno del dispositivo (vedi Fig. 3):

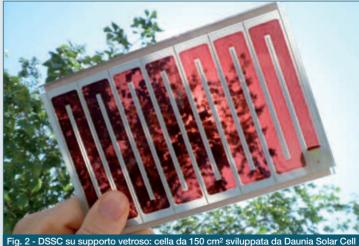
- 1) il dye è deputato all'assorbimento di luce solare. In seguito all'assorbimento di un fotone, un elettrone del dye è promosso al livello energetico eccitato (indicato con Dye\*);
- 2) il forte accoppiamento spaziale ed elettronico tra colorante adsorbito ed il semiconduttore genera l'iniezione dell'elettrone nel semiconduttore, seguito dalla diffusione dell'elettrone stesso nel semiconduttore:
- 3) il semiconduttore forma con la parte conduttiva del vetro (coating di ossido di stagno drogato con indio-FTO) una giunzione metallo-semi-

conduttore, che permette il trasferimento degli elettroni all'FTO, e quindi al circuito esterno;

- 4) il livello di Fermi dell'FTO risulta maggiore del potenziale elettrochimico della coppia redox ioduro/triioduro, quindi il carico elettrico collegato ai due elettrodi della cella è soggetto ad una differenza di potenziale pari alla differenza dei due livelli di Fermi (il livello di Fermi del contro-elettrodo corrisponde al potenziale elettrochimico della coppia redox) ed è quindi interessato da un flusso di elettroni. Il contro elettrodo a questo punto vede un eccesso di elettroni che viene restituito al sistema tramite reazione redox;
- 5) il colorante ossidato, ovvero con un elettrone in meno, viene rigenerato dallo ioduro presente nell'elettrolita.

#### Elettrolisi PEM

L'elettrolisi dell'acqua e l'idrogeno sono parte del futuro del sistema energetico basato su fonti rinnovabili. L'elettrolisi è un processo ben noto che converte l'acqua in idrogeno ed ossigeno mediante l'utilizzo



# CHIMICA & GEI ERA 2012

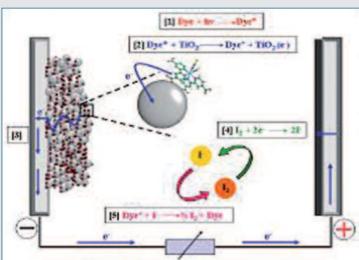


Fig. 3 - Schema di funzionamento di una cella DSSC

di energia elettrica ed è l'unica tecnologia che consente di produrre idrogeno da qualsiasi fonte di energia primaria che può essere utilizzata per generare energia elettrica. Allo stato attuale esistono due tipologie di elettrolizzatori: gli alcalini, che utilizzano soluzioni di KOH e i tecnologicamente meno maturi elettrolizzatori PEM e SOE, che utilizzano rispettivamente membrane polimeriche (analoghe a quelle utilizzate per le *fuel cell* PEM (PEMFC) e ceramiche (analoghe alle SOFC). La tecnologia alcalina è ormai matura e viene utilizzata per la produzione di idrogeno per applicazioni stazionarie con pressioni operative fino a 25 bar. Nel confronto tra le tecnologie, i vantaggi degli elettrolizzatori polimerici derivano dall'assenza di un liquido corrosivo (KOH), una maggiore compattezza, maggiore densità di corrente e, teoricamente, pressioni operative più elevate. I limiti di questa tecnologia sono però quelli tipici di una tecnologia in fase di R&S: tempo di vita e costi. Il principio di funzionamento è illustrato in Fig. 4.

Un ulteriore vantaggio nel loro sviluppo è la sinergia di sviluppo con le analoghe PEMFC. Materiali, architetture e problematiche sono simili e la loro risoluzione per una tecnologia ne determina l'avanzamento anche per l'altra. Per queste motivazioni Tozzi, in collaborazione con il CNR-ITAE, ha proceduto allo sviluppo di una tecnologia proprietaria a basso costo e massima efficienza che possa permettere di affrontare il mercato della produzione energetica locale senza alcun impatto ambientale. Il lavoro è stato svolto seguendo prima lo sviluppo di materiali (Fig. 5a) [1-4] e poi il disegno e costruzione del sistema di elettrolisi PEM [5] (Fig. 5b). Le prestazioni ottenute sono riportate nella Fig. 5c.

#### Fuel cell PEM

La cella a combustibile è un generatore elettrochimico alimentato con un combustibile (tipicamente idrogeno) e un ossidante (ossigeno o aria) da cui si ricavano corrente elettrica continua, acqua e calore. Un aspetto di importanza fondamentale per le applicazioni delle celle a combustibile è rappresentato dal fatto che gli effluenti (acqua e gas esausti), che vanno continuamente rimossi dalla cella, non contengono sostanze inquinanti. Con questa tecnologia, assieme alla produzio-

ne d'idrogeno per via elettrolitica da rinnovabili si ottiene un ciclo di produzione ed utilizzo dell'energia a zero impatto ambientale che consente di sfruttare il potenziale energetico di comunità locali in modo sostenibile. In questo caso lo sviluppo della tecnologia proprietaria Tozzi è iniziata, in collaborazione con il CNR-ITAE, con la selezione e l'ottimizzazione dei componenti elettro-attivi disponibili in commercio, passando alla progettazione (Fig. 6a) e alla caratterizzazione (Fig. 6b) dello stack PEMFC e successivamente al disegno e costruzione di un sistema di potenza da 1 kW (Fig. 6c).

#### Sistemi in isola (stand-alone)

Il Gruppo Tozzi, attraverso la sua partecipata Tozzi Nord, nell'ambito delle applicazioni per sistemi di generazione di energia elettrica a servizio di utenze non connesse alla rete elettrica (per l'appunto "isolate" o in isola) ha sviluppato una tecnologia di sistema nell'ambito del progetto di ricerca denominato ACSSA cofinanziato attraverso la LP6/99 della Provincia Autonoma di Trento.

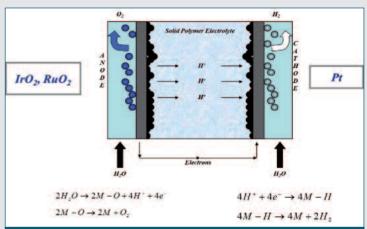


Fig. 4 - Schema di reazione di un elettrolizzatore PEM

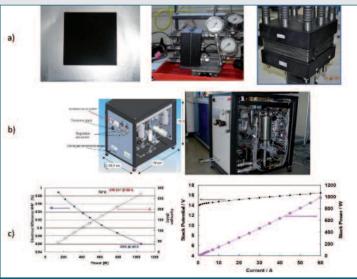


Fig. 5 - a) MEA, cella singola e stack da 1 kW per elettrolisi PEM; b) disegno e costruzione del sistema d'elettrolisi PEM da 1kW; c) prestazioni del sistema: T=75 °C , 987 W @ 60 A, produzione H<sub>2</sub>: 270 L/h @ 60 A

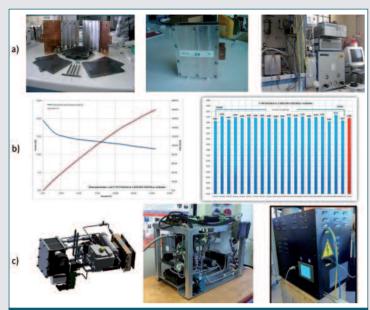


Fig. 6 - a) Disegno, costruzione e caratterizzazione dello stack PEM FC da 1 kW; b) prestazioni dello stack PEM FC da 1 kW; c) disegno e costruzione del sistema

La tecnologia sviluppata permette l'integrazione tra più fonti di energia rinnovabile (ed eventualmente anche non rinnovabile) e forma un sistema ibrido fotovoltaico/eolico con elevate prestazioni dotato di un sistema di accumulo di tipo elettrochimico (vedi Fig. 7) che può essere utilizzato per:

- creare una micro rete in isola, per affiancare tutte quelle applicazioni in cui vengono normalmente impiegati gruppi elettrogeni al fine di ridurre i costi di esercizio e manutenzione;
- creare un sistema di back-up per la rete elettrica in luoghi in cui la disponibilità del servizio non sia adeguata.

Il sistema utilizza le seguenti tecnologie di conversione di energia da FER:

- un aerogeneratore Tozzi Nord mod. TN 535 dalla potenza nominale di 10 kW trifase equipaggiato con un'unità di controllo PLC mod. PCD M 5540 della Saia:
- un sistema fotovoltaico modulare da 3,0 kWp installati sulla tettoia fotovoltaica (avente anche funzione ombreggiante) sopra il modulo container, espandibile fino 15 kWp mediante l'aggiunta di ulteriori moduli a terra.

In aggiunta è prevista la coesistenza di un gruppo elettrogeno opzionale (o la rete elettrica del distributore) gestito dalla logica interna degli inverter rispettivamente per il funzionamento in modalità off-grid/backup. L'intero sistema è alloggiato all'interno di un container ISO 20 piedi dotato di coibentazione REI 60/REI 120. Il container dispone di due locali distinti:

- locale tecnico al cui interno sono alloggiate le apparecchiature tecniche ed il sistema elettrochimico di accumulo;
- locale di servizio al cui interno sono rese disponibili prese di servizio per l'alimentazione di piccoli elettrodomestici.

Il carattere innovativo di tale sistema integrato risiede principalmente

nell'impiego delle più moderne tecnologie di conversione statica dell'energia applicata non solo alla parte di sistema fotovoltaico ma soprattutto alla parte del sistema eolico. L'aerogeneratore TN535, già progettato e sviluppato interamente da Tozzi Nord, è stato infatti ulteriormente rivisitato e verificato in tutte le sue componenti funzionali e logiche al fine di permettere l'erogazione di potenza in funzione non solo dell'intensità del vento ma anche e soprattutto in funzione della curva di carico del sistema, influenzata dalle diverse sotto componenti, quali il carico delle utenze, la quota assorbita/erogata dal sistema di accumulo, la rete elettrica (back-up) o il gruppo elettrogeno.

Quanto sopra descritto presuppone lo stravolgimento delle strategie di controllo originali dell'aerogeneratore, e con esse quindi anche alcuni concetti funzionali e di carico agente sulla struttura pale-telaio-treno elettromeccanico/controllo-torre-fondazione: solo un'intima conoscenza della macchina, raggiunta in anni di progettazione e sviluppo di aerogeneratori, permette di controllare tutte le variabili del sistema. La gestione dei carichi può avvenire per mezzo delle seguenti funzionalità:

- "Diversion Load": tale carico è attivato automaticamente quando la turbina eolica e/o l'impianto fotovoltaico stanno funzionando a potenza limitata (valore di potenza ed isteresi configurabili) causa assenza di utenze e/o batterie cariche. Tale funzione permette ad esempio di gestire un sistema per il pompaggio e l'accumulo dell'acqua potabile massimizzando in questo modo lo sfruttamento della risorsa eolica e fotovoltaica. La funzione è stata implementata all'interno della logica di controllo dell'aerogeneratore.
- "Load Schedding": tale funzionalità permette di gestire utenze preferenziali e normali anche in funzione delle diverse fasce orarie di funzionamento (Tab. 1).

Il sistema minimo di accumulo è costituito da accumulatori di tipo Lead Acid 24 Cells Type 8 EPZS 1000 posizionati all'interno di una vasca di contenimento in acciaio.

Il dimensionamento della potenza da fonte eolica, dell'impianto fotovoltaico e degli accumulatori viene realizzato mediante strumenti di calcolo computerizzato sulla base delle esigenze del cliente in modo da ottimizzare il sistema in funzione delle caratteristiche del sito di

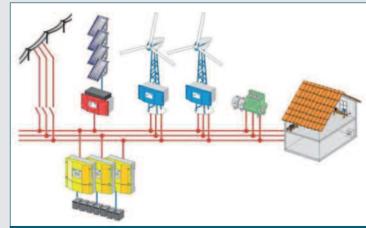


Fig. 7 - Schema di un impianto stand-alone ibrido fotovoltaico/eolico dotato di un sistema di accumulo elettrochimico

# CHIMICA & GEI ERA 2012

Tab. 1 - Caratteristiche del sistema stand alone Tozzi Nord	
Dimensione container	ISO 20 piedi (6.058 m x 2.591 m x 2.438 m)
Tipologia di rete generata	230 Vac monofase/400 Vac trifase + 48 Vdc
Frequenza	50/60 Hz ± 4%
Potenza massima senza FER	15 kW
Potenza massima con FER	25 kW
Potenza nominale FV	2,8 kW
Potenza nominale generatore eolico	10 kW
Tipologia batterie	Accumulatori al Pb
Numero accumulatori/modello	24/Tab 8 EPZS 1000 L
Tensione pacco batterie	48 V
Capacità pacco batterie/energia disponibile	1000 Ah (C5)/48 kWh
Gestione carichi essenziali/preferenziali	Si
Gestione Diversion Load	Si
Tipologia ventilazione	Ventilazione forzata/condizionamento opzionale
Temperatura di funzionamento	0 °C-40 °C

installazione e dell'andamento dei carichi. Il sistema offre anche la possibilità di realizzare configurazioni basate solo su fotovoltaico o eolico.

Non secondari sono gli aspetti legati alle condizioni ambientali e di sicurezza che devono essere garantite nel locale tecnico: esso è dotato di un sistema di smaltimento del calore/condizionamento nonché di un sistema di espulsione dell'idrogeno prodotto dalle batterie e da un sistema di alimentazione automatica dell'acqua distillata.

Il locale tecnico è destinato al contenimento dei convertitori statici, dei quadri di comando e controllo e delle batterie. Il dimensionamento della ventilazione all'interno di suddetto locale deve soddisfare i seguenti vincoli:

- la concentrazione di idrogeno (prodotto dalle batterie essenzialmente in fase di carica o per temperature maggiori di 40 °C) deve mantenersi al di sotto del 4% onde evitare il raggiungimento della condizione di miscela esplosiva;
- deve essere assicurato un adeguato scambio termico al fine di garantire che la temperatura all'interno del locale batterie non risulti troppo elevata.

Poiché le batterie impiegate sono al Pb-acido, la temperatura all'interno di tale locale deve essere mantenuta tra i 15 °C ed i 25 °C in quanto una temperatura più elevata comporta un aumento della solfatazio-

ne specie nei lunghi periodi di inattività, favorendo il lento processo di auto-scarica delle batterie che rappresenta una delle cause principali della solfatazione.

Inoltre, analogamente alla corrente, anche la temperatura di funzionamento di una batteria incide molto sulla sua capacità di erogare energia. Il sistema sopra descritto è oggi disponibile sul mercato: esso rappresenta non solo il risultato consolidato di una lunga attività di ricerca sperimentale multidisciplinare oggi al servizio delle utenze, ma al tempo stesso il sistema stand alone Tozzi è una vera e propria piattaforma sperimentale pronta ad accogliere sperimentazioni che vedono l'impiego di ulteriori tecnologie di accumulo elettrochimico, quali ad esempio elettrolizzatori per la produzione di idrogeno accoppiati a PEMFC o batterie Zebra.

#### Conclusioni

Soltanto con una politica energetica sostenibile si potrà sfidare la futura emergenza climatica e ambientale. Le ricerche condotte dal Gruppo Tozzi nel settore delle tecnologie per la generazione distribuita da fonti rinnovabili mirano all'utilizzo sempre più efficiente delle varie fonti (eolico, fotovoltaico) e alla loro integrazione con sistemi di accumulo energetico onde limitare l'effetto di discontinuità/sfasamento della produzione di energia elettrica rispetto ai consumi del sistema. Tali tecnologie sono basate su processi elettrochimici (DSSC, batterie, elettrolisi, celle a combustibile) e, pertanto, si può concludere che l'elettrochimica e le energie rinnovabili rappresentano un binomio indissolubile.

**Ringraziamenti:** Progetto CA.RE.TE - CArbon REduction TEchnologies, co-finanziato dalla Regione Emilia-Romagna nell'ambito del bando "Dai Distretti Produttivi ai Distretti Tecnologici" e Progetto ACSSA - co-finanziato dalla Provincia Autonoma di Trento nell'ambito della LP6/99.

#### **Bibliografia**

- [1] V. Antonucci et al., Electrochim. Acta, 2008, 53, 7350.
- [2] V. Baglio et al., J. New Materials for Electrochem. Systems, 2008, **11**, 105.
- [3] A. Di Blasi et al., J. Appl. Electrochem., 2009, 39, 191
- [4] V. Baglio et al., Fuel Cells, 2009, 9, 247.
- [5] S. Siracusano et al., Int. J. of Hydrogen Energy, 2010, **35**, 5558.

### ABSTRACT

#### Electrochemistry and Renewable Energy Sources

Environmentally friendly renewable energy sources such as wind and solar are important technology platforms to help in reducing power consumption and related CO<sub>2</sub> generation for a cleaner, more sustainable future. However, the introduction of intermittent energy sources makes it imperative to store the generated energy to render those sources more predictable. Developing advanced technologies for energy storage and conversion is, in fact, widely recognized as critical to establishing a secure and sustainable energy future. Electrochemical devices such as fuel cells, electrolyzers, and batteries are the most promising because of their inherently high efficiencies and compatibility with existing electricity and fuel-delivery infrastructures.