



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale
A.A. 2021/2022
Sessione di Laurea Ottobre 2022

**Modellizzazione e ottimizzazione
di un serbatoio composito di idrogeno
ad alta pressione per applicazioni
aerospaziali**

Relatore:
Prof. Marco GHERLONE

Candidato:
Francesco LAUDADIO

Co-relatori:
Ing. Massimo MILIZIA
Ing. Michele SETTEMBRINO

Voglio ringraziare i miei genitori per esserci sempre stati nella mia vita, per avermi sempre incoraggiato e supportato nelle mie scelte, per esserci stati nei momenti di gioia e di sconforto durante questi ultimi anni di studio.

Ringrazio mio fratello, mio complice da sempre e la mia soddisfazione più grande per esserci in ogni occasione. Grazie per rendere il tempo insieme a te speciale, nei momenti felici e nelle difficoltà che insieme riusciamo ad affrontare sempre con un sorriso.

Ringrazio Giorgia, mia compagna di vita e mia grande sostenitrice, per credere sempre in me, per essere la spalla su cui poggiami e superare gli ostacoli, per ascoltarmi e abbracciarmi nei momenti di bisogno, grazie per aver reso speciale ogni momento insieme a te.

Ringrazio il Prof. Marco Gherlone per la sua disponibilità e per i suoi consigli sempre utili e precisi.

Ringrazio l'Ing. Massimo Milizia e l'Ing. Michele Settembrini per la fiducia accordatami accettando il ruolo di relatori per Teoresi e per avermi dato suggerimenti di analisi sempre preziosi.

Infine, ringrazio i miei amici, le persone con le quali ho affrontato questi anni universitari e che hanno arricchito di gioia il mio tempo e la mia persona.

Indice

1	Introduzione	4
2	Stato dell'arte dello stoccaggio di idrogeno.....	7
2.1	Gas compresso	9
2.2	Liquido	13
2.3	Stoccaggio dell'idrogeno in forma solida.....	15
3	Stato dell'arte sulle valvole per serbatoi di idrogeno	30
4	Dimensionamento serbatoio.....	36
4.1	Sottomodello per l'energia e la massa associata.....	38
4.2	Sottomodello per il consumo di potenza	41
4.3	Step di analisi.....	43
4.4	Analisi dei risultati	45
5	Analisi serbatoio	47
5.1	Analisi agli elementi finiti	52
5.2	Ottimizzazione dello spessore.....	59
5.3	Ottimizzazione strategia di laminazione	64
6	Conclusioni	69
7	Bibliografia	74

1. Introduzione

La seguente trattazione è inserita all'interno di un progetto che ha come obiettivo migliorare l'efficienza del processo agricolo riducendo l'uso di pesticidi mediante l'interazione collaborativa tra veicoli terrestri a guida autonoma (UGV) e velivoli senza pilota (UAV) alimentati con celle a combustibile.

Partendo dall'idea di un drone alimentato a idrogeno ci si è focalizzati sullo studio delle tecniche di immagazzinamento dell'idrogeno, con un focus particolare sulle applicazioni mobili e sulla progettazione di un serbatoio di idrogeno gassoso compresso in materiale composito.

La scelta di analizzare un drone alimentato ad idrogeno nasce dalla scarsa autonomia offerta dalle batterie per questo tipo di applicazione. Il range di autonomia offerto dai droni commerciali varia in base all'utilizzo ma difficilmente supera i 30 minuti. L'aumento della quantità di batteria a bordo non si traduce in un aumento altrettanto efficace di autonomia, oltre ad aumentare il peso trasportato e di conseguenza ridurre il payload. Per migliorare l'autonomia l'utilizzo dell'idrogeno come fonte di alimentazione per mezzo di un sistema di celle a combustibile sembra la soluzione più promettente, oltre ad essere ecosostenibile.

La tecnologia per l'utilizzo di droni a idrogeno nel settore degli impieghi professionali è di recente implementazione, e sta avendo un notevole sviluppo. Ne sono un esempio il Jupiter H2 VTOL UAV della FlightWave Aerospace Systems Inc., dotato di un serbatoio di idrogeno compresso con una capienza di 3 litri che garantisce fino a due ore di volo continuato; oppure la serie HyDrone della compagnia cinese MMCUAV (Micro Multicopter Aero Technology

Co. Ltd) che da dieci anni è tra i leader del settore; nel Regno Unito troviamo invece l'Intelligent Energy, una società di ingegneria focalizzata sullo sviluppo e la commercializzazione delle celle a combustibile di tipo PEM. Le celle a combustibile della Intelligent Energy alimentano motori elettrici a corrente continua e costituiscono la base di una powertrain semplice, economica, robusta e leggera perché l'idrogeno è contenuto in una piccola bombola in materiale composito, a bassissimo peso specifico, ma molto robusto. Questi droni hanno un rapporto fra l'energia disponibile a bordo e il loro peso molto più favorevole rispetto a quelli a batteria e inoltre possono essere riforniti in pochi minuti mentre i droni a batteria richiedono qualche ora. [2]

Partendo dallo stato dell'arte dello stoccaggio dei droni alimentati ad idrogeno e dagli attuali standard europei ed italiani in merito, si propone il dimensionamento di un serbatoio ad alta pressione, fino a 700 bar, da montare a bordo dell'UAV. Come parametri principali sono stati individuati l'autonomia del drone e la massa del sistema energetico.

Una volta definiti i parametri di dimensionamento si propone la progettazione del serbatoio tenendo conto di diverse geometrie, materiali e carichi applicati e la realizzazione di un modello agli elementi finiti per la verifica delle proprietà meccaniche.

È stato anche analizzato lo stato dell'arte della valvola di sfiato principale dell'impianto con un focus particolare sul fenomeno dell'embrittlement e sul modello della valvola multistadio.

Il lavoro svolto si propone di essere un punto di partenza per l'implementazione di una tecnologia innovativa ed ecosostenibile rappresentata dalle celle a

combustibile in un settore, come quello aerospace, che è alla costante ricerca di alternative green per potersi evolvere e crescere.



Figura 1 - Esempio di drone alimentato ad idrogeno



Figura 2 - Esempio di veicolo terrestre senza pilota

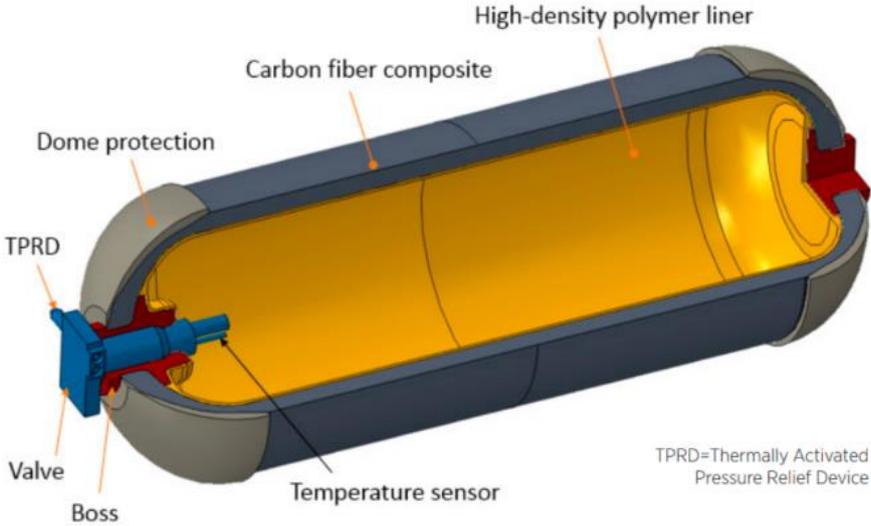


Figura 3 - Esempio di serbatoio per idrogeno compresso [1]

2. Stato dell'arte dello stoccaggio di idrogeno

Il principale problema connesso all'utilizzo dell'idrogeno come combustibile è la sua scarsa densità energetica su base volumetrica che richiede diverse soluzioni per il suo stoccaggio.

L'idrogeno è immagazzinato tipicamente come gas o liquido. Lo stoccaggio dell'idrogeno come gas richiede in genere serbatoi ad alta pressione (pressione del serbatoio di 350–700 bar), mentre lo stoccaggio dell'idrogeno come liquido richiede temperature criogeniche perché il punto di ebollizione dell'idrogeno a pressione atmosferica è $-252,8\text{ °C}$. L'idrogeno può anche essere immagazzinato sulle superfici dei solidi (per adsorbimento) o all'interno dei solidi (per assorbimento).

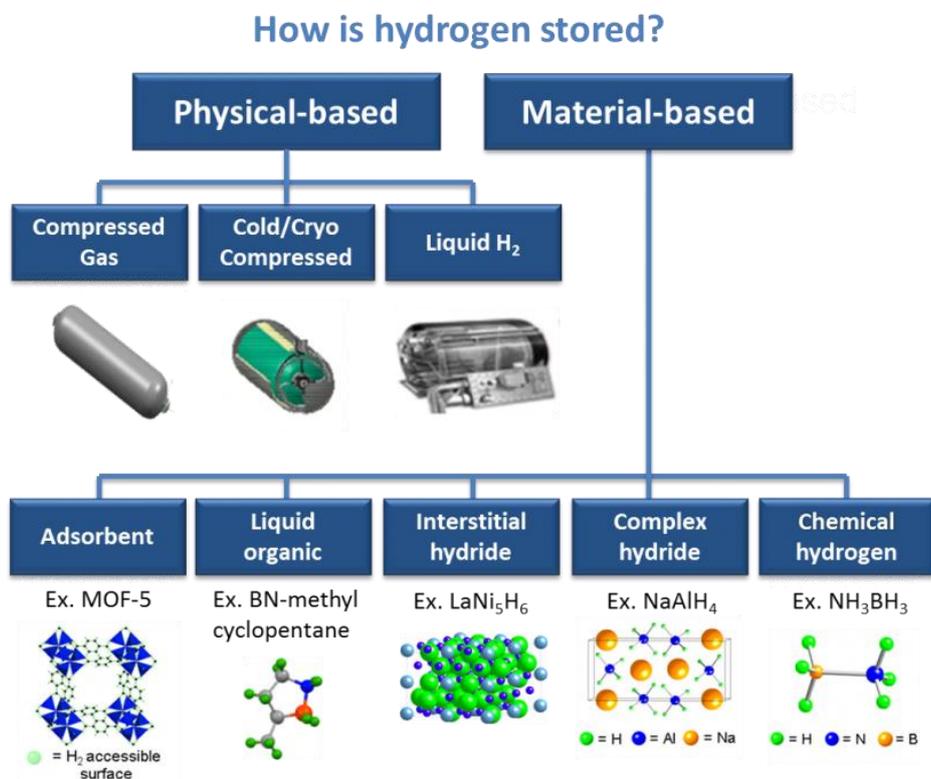


Figura 4 - Metodologie di stoccaggio dell'idrogeno

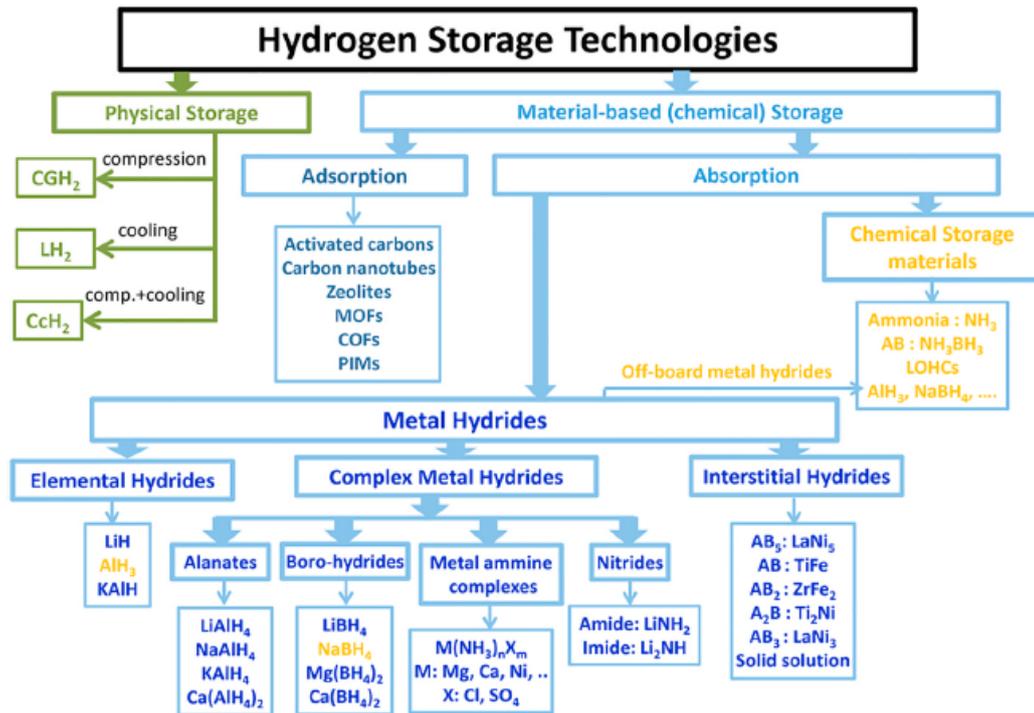


Figura 5 – Metodi di stoccaggio dell'idrogeno in forma fisica e in forma solida [3]

Prima di definire le metodologie di stoccaggio, definiamo due concetti molto importanti che rappresentano due ottimi parametri per mettere a confronto le diverse soluzioni attualmente disponibili:

- densità gravimetrica: si definisce con densità gravimetrica il quantitativo di energia che il sistema è in grado di immagazzinare in maniera reversibile per unità di massa;
- densità volumetrica: si definisce come densità volumetrica il quantitativo di energia che il sistema è in grado di accumulare per unità di volume;
- obiettivo in percentuale: indica la percentuale in massa di idrogeno reversibilmente stoccabile nel sistema.

A seconda dell'applicazione possono essere richiesti diversi requisiti minimi delle voci sopra citate. Nella tabella sono riportati alcuni esempi di densità gravimetrica e volumetrica a seconda della soluzione di stoccaggio.

Tipo di stoccaggio	D.Grav. MJ/Kg	D.Volum. MJ/dm³
Idrogeno (-235 °C)	143	10.1
Idrogeno (700 bar)	143	5.6
Idrogeno	143	0.01
Batteria al litio	14.1	0.92

Tabella 1 -Densità gravimetrica e volumetrica tra le diverse tipologie di stoccaggio ^[4]

2.1 Gas compresso

Il gas compresso è la tecnologia di stoccaggio dell'idrogeno più consolidata per le applicazioni mobili, per le quali la riserva di energia deve essere ampia e compatta. Questo comporta lo stoccaggio fisico di gas idrogeno compresso in recipienti ad alta pressione. Le tecniche attuali consentono di raggiungere una pressione di 700 bar tramite un compressore a idrogeno a pistone, elettrochimico o idruocompressori.

A questa pressione l'idrogeno ha una densità di 42 kg/m³, cioè un guadagno di un fattore di circa 500 rispetto alla sua densità a pressione e temperatura ambiente. Questi serbatoi sono generalmente costituiti da un rivestimento metallico o polimerico, più leggero, detto liner, che deve impedire la permeazione dell'idrogeno. Questo primo involucro è protetto da un secondo rivestimento con funzioni strutturali che deve essere in grado di contenere le

forze di pressione e resistere a possibili urti o fonti di calore. Il materiale di cui è composto questo strato varia a seconda della tipologia di serbatoio.

I serbatoi di stoccaggio dell'idrogeno possono essere classificati in quattro tipologie standard: Tipo I, Tipo II, Tipo III, Tipo IV. Il tipo I è un recipiente interamente in metallo, solitamente acciaio, tra tutti è quindi il più pesante. Tipicamente è impiegato nell'industria per applicazioni di tipo stazionario, dove il peso gioca un ruolo secondario rispetto al costo. I recipienti di tipo I immagazzinano circa l'1% in peso di idrogeno a 200-300 bar ^[5]. Il tipo II è un cilindro metallico avvolto nella sua parte centrale con un rivestimento in materiale composito, fibra di carbonio o fibra di vetro. Il suo peso è inferiore rispetto al cilindro di tipo I. Tuttavia, entrambe le soluzioni di tipo I e II non sono adottate per applicazioni mobili a causa della loro bassa densità di stoccaggio dell'idrogeno e anche a causa di problemi di fragilimento dell'idrogeno, ovvero un fenomeno comunemente chiamato embrittlement. Si tratta di un processo chimico-fisico che interessa diversi metalli, tra cui gli acciai ad alta resistenza, rendendoli fragili e soggetti a frattura. Tale fenomeno è causato dalla migrazione dell'idrogeno nel metallo che causa reazioni all'interno della struttura. L'embrittlement si verifica a seguito di lunghe esposizioni all'idrogeno e provoca l'insorgenza di cricche e cedimenti ben al di sotto delle normali sollecitazioni di snervamento. Il meccanismo si innesca quando atomi isolati di idrogeno diffondono nel metallo. Questi atomi si ricombinano nelle microscopiche cavità della struttura metallica per formare idrogeno molecolare, generando una pressione all'interno della cavità. Questa pressione può aumentare fino a conferire al metallo una ridotta duttilità e resistenza a trazione. Gli acciai ad alta resistenza e quelli bassolegati, nonché le leghe di nichel e titanio, sono i metalli più colpiti dal fenomeno. ^[6]

I serbatoi di tipo III sono formati da un liner metallico interamente avvolto con un rivestimento composito. Il liner funge da barriera alla permeazione dell'idrogeno, è generalmente realizzato in alluminio e risolve in parte il problema dell'embrittlement contribuendo per circa il 5% alla resistenza meccanica. L'involucro composito, solitamente fibra di carbonio annegata nella resina epossidica, funge completamente da struttura portante. I serbatoi di tipo III offrono una riduzione di peso che va dal 25% al 75% rispetto alle soluzioni di tipo I e II, rendendoli più adatti per applicazioni mobili, tuttavia, sono più costosi. È stato anche dimostrato che i serbatoi di tipo III sono affidabili a pressioni fino a 450 bar, ma ci sono ancora problemi associati ai test dei cicli di pressione a 700 bar.

La scelta di utilizzare materiali compositi in fibra di carbonio per serbatoi in pressione è dovuta non solo alla resistenza e leggerezza di questi materiali ma anche alla loro caratteristica di materiale ortotropo. Generalmente per questo tipo di applicazione la geometria di riferimento è sferica o cilindrica, esistono due tipi di sollecitazioni nel cilindro in pressione, vale a dire la sollecitazione circonferenziale e longitudinale. Un materiale isotropico per la produzione di questi cilindri risulta ridondante. Ciò ha un impatto considerevole a pressioni più elevate, soprattutto per le applicazioni mobili. I materiali compositi, per la possibilità di ottenere strutture altamente ortotropiche, offrono un'alternativa ai materiali puramente isotropi. Questo accade, ad esempio, con i motori a razzo solido, che generalmente hanno una pressione interna piuttosto elevata per ottenere una spinta elevata; tuttavia, devono anche essere leggeri per massimizzare la massa del carico utile disponibile che può essere trasportata in orbita ^[3].

I serbatoi di tipo IV differiscono dal tipo III in quanto hanno un liner in materiale plastico, tipicamente polietilene ad alta densità, che funge esclusivamente da barriera alla permeazione dell'idrogeno. Il liner è interamente rivestito da un involucro composito che funge da struttura portante ed è tipicamente costituito da fibra di carbonio o vetro in una matrice epossidica. I tipo IV sono i più leggeri tra i recipienti a pressione, il che li rende più adatti per applicazioni mobili e possono sopportare pressioni elevate fino a 700 bar. Chiaramente l'aumento di prestazioni è associato all'aumento del costo. Il costo della fibra di carbonio costituisce circa il 75% del costo del serbatoio.

Dal punto di vista della sicurezza, i materiali coinvolti, come la fibra di carbonio o il nylon-6, non sono tossici o dannosi per l'ambiente. L'alta pressione, tuttavia, rappresenta sempre un rischio, poiché l'idrogeno è un gas eccezionalmente leggero, può facilmente fuoriuscire da un recipiente ad alta pressione. Tale condizione richiede un serbatoio estremamente robusto, ciò limita la forma della bombola a un cilindro e rende più difficile la sua integrazione nell'architettura del sistema mobile. I serbatoi sono soggetti a test di validazione molto complessi in cui vengono verificate la resistenza alla pressione, la resistenza al fuoco e all'urto.

Nel 2010, Composites Technology Development Inc. (Stati Uniti) ha sviluppato un serbatoio linerless completamente realizzato in materiale composito, denominato tipo V ^[7]. Sebbene questa soluzione sia significativamente più leggera del tipo IV, non funziona a pressioni abbastanza elevate da permettere l'immagazzinamento di un'adeguata quantità di idrogeno per uso non da laboratorio. Attualmente, nell'industria dei veicoli a fuel cell si richiede che l'idrogeno sia pressurizzato tra i 350 e i 700 bar. Vengono quindi impiegate soluzioni di tipo III e IV, come per la Toyota Mirai, la Hyundai Tucson e la Honda

Clarity. A queste pressioni si stima che i recipienti di tipo IV possano fornire rispettivamente il 5,5 % e il 5,2 % in peso di idrogeno, corrispondenti a capacità volumetriche di idrogeno di 18 e 28 g/L. Il serbatoio Mirai ha un volume interno di 122,4 L, con densità di energia volumetrica fino a 4,90 MJ/L, tuttavia anche per le tecnologie commerciali consolidate le prestazioni possono variare significativamente a seconda dell'applicazione.

L'alto costo delle bombole in composito, oltre all'elevata pesantezza e ingombro, assieme alla bassa densità volumetrica di stoccaggio, sono alcuni dei principali svantaggi di questa tecnologia, in particolare per le applicazioni mobili.

2.2 Liquido

In alternativa all'idrogeno gassoso compresso si potrebbe usare idrogeno liquido a più alta densità volumetrica di energia, come nello Space Shuttle. Tuttavia, l'idrogeno liquido richiede un immagazzinamento criogenico e bolle a circa 20,268 K, ovvero -252,882 °C. Quindi la sua liquefazione impone una grande perdita di energia, perché è richiesta energia per raffreddarlo fino a quelle temperature. I serbatoi devono essere ben isolati per ridurre al minimo il trasferimento di calore ed evitare l'ebollizione. L'isolante per l'idrogeno liquido è solitamente costoso e delicato. Lo stoccaggio di idrogeno liquido è una tecnologia matura ed è la base delle infrastrutture industriali esistenti ma per le applicazioni mobili rimane il problema della densità. L'idrogeno liquido, infatti, ha densità energetica per unità di volume di circa quattro volte inferiore rispetto ad altri idrocarburi, come la benzina. Questo evidenzia il problema della densità per l'idrogeno puro: vi è effettivamente il 64% in più di idrogeno in un litro di benzina, (116 grammi di idrogeno) che in un litro di idrogeno puro (71

grammi). Il carbonio nella benzina inoltre contribuisce attivamente all'energia della combustione.

Il problema principale nello stoccaggio dell'idrogeno liquido è l'evaporazione dell'idrogeno, che può portare al consumo di idrogeno senza il funzionamento del motore. L'evaporazione si riferisce al fenomeno per cui una parte del liquido bolle sotto lo scambio di calore e diventa gassosa e può fuoriuscire dal serbatoio permeando. Questo fenomeno è funzione dell'isolamento termico, delle dimensioni del serbatoio, della forma del serbatoio, del rapporto degli stati molecolari dell'idrogeno e dell'isolamento termico che tra questi è il parametro più preponderante. Nei recipienti a pressione attualmente utilizzati, i tassi di evaporazione dell'idrogeno possono raggiungere una riduzione dal 2% al 3% di volume al giorno.

Una possibile soluzione è lo stoccaggio crio-compresso dell'idrogeno. Come lo stoccaggio di liquidi, il crio-compresso utilizza idrogeno freddo, 20,3 K o leggermente superiore, per raggiungere un'elevata densità di energia. Tuttavia, la differenza principale è che quando l'idrogeno si riscalda a causa del trasferimento di calore con l'ambiente (ebollizione), il serbatoio può andare a pressioni molto più elevate, fino a 350 bar, rispetto allo stoccaggio di liquidi che raggiunge al massimo pochi bar. Di conseguenza, ci vuole più tempo prima che l'idrogeno debba sfogarsi ed è stato dimostrato che può essere raggiunta un'elevata autonomia. Più di 61.050 km sono stati percorsi con un serbatoio pieno montato su un motore alimentato a idrogeno della Toyota Prius. La ricerca è ancora in corso per studiare e dimostrare il pieno potenziale della tecnologia.^[8]

Lo stoccaggio crio-compresso dell'idrogeno è l'unica tecnologia che soddisfa gli obiettivi DOE 2015 per l'efficienza volumetrica e gravimetrica, nella figura sottostante CcH₂ fa riferimento allo stoccaggio crio-compresso, si può notare come la sua capacità volumetrica e gravimetrica eccella anche nei confronti delle soluzioni con stoccaggio solido.

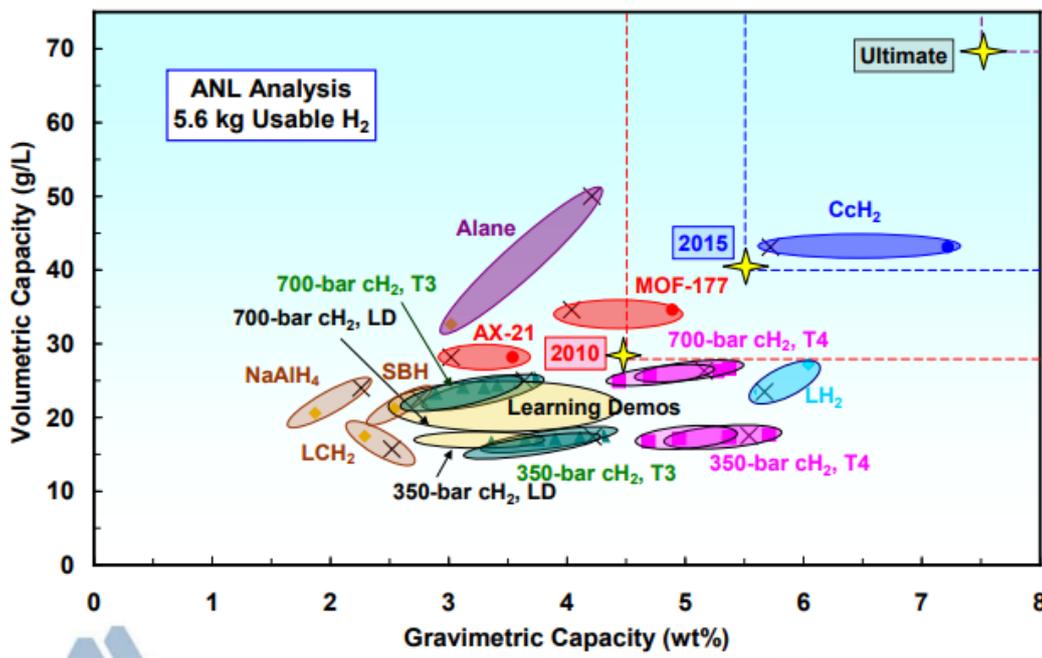


Figura 6 - Capacità volumetrica e gravimetrica delle differenti tipologie di stoccaggio dell'idrogeno [9]

2.3 Stoccaggio dell'idrogeno in forma solida

Solitamente l'idrogeno viene conservato sotto forma di gas compresso o in forma liquida, ma come discusso in precedenza, l'immagazzinamento fisico presenta alcuni inconvenienti come la poca capacità di immagazzinamento, l'energia consumata per mantenere la temperatura criogenica o i requisiti del recipiente per resistere ad alta pressione. Di conseguenza la ricerca si è concentrata nello sviluppo di nuove tecnologie e nuovi materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno allo stato solido per rispondere ai bisogni del settore dei trasporti e del rifornimento di energia stazionario, che richiedono uno stoccaggio a bassa pressione e piccoli volumi.

Il materiale ideale per questo tipo di applicazione deve avere:

- una buona resa nel ciclo carica/scarica;
- avere una buona cinetica nel ciclo di carica/scarica;
- consentire una buona purezza dell'idrogeno estratto;
- essere operativo vicino alle condizioni ambientali ($T=273K$ $p=1$ atm);
- dare la possibilità di innumerevoli cicli carica/scarica;
- costo accessibile.

Questa tecnologia presenta una maggiore capacità di stoccaggio e risulta essere più sicura a causa della minore pressione in gioco e della più lenta velocità di rilascio dell'idrogeno.

Lo stoccaggio allo stato solido si basa su due tecniche:

- l'adsorbimento, che è un processo superficiale, per lo più reversibile, che comporta il trasferimento di una molecola da un gas o un liquido a una superficie solida. Esistono diversi materiali promettenti per l'immagazzinamento dell'idrogeno come nanostrutture di carbonio, strutture metallorganiche, strutture organiche covalenti, polimeri di microporosità intrinseca e zeoliti. Queste strutture sono state studiate e analizzate per la loro cinetica veloce, la buona reversibilità e l'elevata capacità di stoccaggio dell'idrogeno, ma risultano avere punti critici quali ad esempio una densità molto bassa, soprattutto a temperature moderate ^[10];
- l'assorbimento è il fenomeno per cui si ha il trasferimento di una specie chimica in tutto il volume di un altro substrato. Per lo stoccaggio reversibile devono essere applicabili sia l'assorbimento sia il desorbimento, ovvero il processo inverso. Questo implica l'inclusione di

componenti aggiuntivi nel sistema che aumentano il peso e riducono l'effettiva densità di immagazzinamento. Per il desorbimento dell'idrogeno vengono impiegate tre tecniche differenti: l'idrolisi, l'ammonolisi e la decomposizione termica ^[11]. Tra i materiali che si basano sul processo dell'assorbimento troviamo gli idruri metallici e chimici.

MATERIALI A BASE DI CARBONIO

Il carbone attivo è un materiale contenente principalmente carbonio amorfo e vanta una struttura altamente porosa ed elevata area specifica, ovvero elevata area superficiale per unità di volume. Proprio grazie all'elevata area specifica il carbone attivo è in grado di trattenere al suo interno molte molecole di altre sostanze, tra cui l'idrogeno, potendo accomodare queste molecole sulla sua estesa area superficiale interna.

Le nanostrutture di carbonio si dimostrano promettenti relativamente allo stoccaggio di idrogeno per le seguenti caratteristiche:

- Sono molto leggere rispetto ad altri materiali;
- Hanno una elevata porosità;
- Non sono tossico;
- Non sono inquinanti;
- Hanno un elevato rapporto Superficie/Volume;
- Sono economiche rispetto ad altre soluzioni.

I nanotubi di carbonio sono fogli di grafite arrotolati in una forma cilindrica filiforme dal diametro 50.000, più sottile di un capello, sono composti da pochi atomi di carbonio disposti a reticolo. Le cui capacità di adsorbimento dipendono dalle dimensioni dei pori e della curvatura dei tubi. Grazie al loro

diametro della scala nanometrica, questi materiali consentono una condensazione di gas idrogeno ad alta densità di circa il 5-10% in peso ^[12]. I parametri di adsorbimento dell'idrogeno dipendono anche dalle fibre o corde di cui sono composte le strutture dei nanotubi, se si tratta di fibre a parete singola, costituite da un singolo foglio grafatico avvolto su se stesso, o a parete multipla, formate da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro, nonché della presenza di alcuni elementi o agenti droganti.

Per migliorare la prestazione delle nanostrutture si utilizzano i seguenti effetti:

- Spillover: Effetto consistente nella dissociazione di una molecola di idrogeno in presenza di un atomo metallico, gli atomi di idrogeno si legano successivamente ad un supporto, ovvero ad una superficie di un solido adiacente;
- Kubas: donazione di carica da parte della molecola di idrogeno all'orbitale vuoto del metallo;
- Enhanced physisorption: fenomeno che si manifesta nei materiali a base di carbonio sufficientemente spazati: il materiale aumenta la sua energia di legame e riesce ad intrappolare più idrogeno; tuttavia, si paga in termini di aumento della temperatura di desorbimento.

Inoltre, la tecnica di fresatura a sfere reattive per i nanotubi garantisce un maggiore adsorbimento di idrogeno. Tuttavia, è considerata instabile a temperatura ambiente. ^[13]

Nel 2008 è stata annunciata la possibilità di utilizzare nanotubi in silicio per trasportare idrogeno in autoveicoli. Simulazioni fisico/chimiche al computer con il metodo matematico "Grand Canonical Monte Carlo" indicano che i

nanotubi di silicio possono assorbire maggiori quantità di idrogeno rispetto ai nanotubi al carbonio ^[14].

Nel febbraio del 2011, la Cella Energy Ltd. ha presentato alla Fuel Cell and Hydrogen Energy Expo di Washington una tecnologia pratica ed economica per immagazzinare l'idrogeno in micro-fibre intrecciate a formare micro-granuli finissimi, molto più fini della sabbia, tali da assumere una consistenza semi-liquida, che permette di servire l'idrogeno da distributori analoghi alle attuali pompe di benzina.

STRUTTURE METALLORGANICHE

Le strutture metallorganiche o Metal organic frameworks (MOF) sono materiali cristallini costituiti da ioni o cluster metallici coordinati a leganti organici rigidi in modo da formare strutture mono-, bi- o tridimensionali con porosità molto elevata e con un'ampia superficie (fino a 4800 m²/g).

I MOF attirano l'attenzione come materiali per lo stoccaggio di idrogeno adsorbente a causa delle loro elevate aree di superficie specifiche e dei rapporti superficie-volume, nonché delle loro strutture chimicamente sintonizzabili. Rispetto a una bombola di gas vuota, una bombola di gas piena di MOF può immagazzinare più idrogeno a una determinata pressione perché le molecole di idrogeno si adsorbono sulla superficie dei MOF. Inoltre, i MOF sono privi di volume morto, quindi non c'è quasi nessuna perdita di capacità di immagazzinamento dovuta al volume non accessibile. Inoltre, poiché l'assorbimento di idrogeno si basa principalmente sull'assorbimento fisico, molti MOF hanno un comportamento completamente reversibile. La capacità di stoccaggio di un MOF è limitata dalla densità in fase liquida dell'idrogeno

perché i vantaggi forniti dai MOF possono essere realizzati solo se l'idrogeno è nel suo stato gassoso. ^[15]

La misura in cui un gas può adsorbire sulla superficie di un MOF dipende dalla temperatura e dalla pressione del gas. In generale, l'adsorbimento aumenta al diminuire della temperatura e all'aumentare della pressione, tali strutture possiedono una capacità di adsorbimento dell'idrogeno fino al 4,5% del peso in condizioni criogeniche e ad una pressione di 1 bar, mentre dell'1% in condizioni ambientali e ad una pressione di 20 bar. ^[16]

Tuttavia, i MOF da utilizzare per lo stoccaggio dell'idrogeno nelle celle a combustibile per autoveicoli devono funzionare in modo efficiente a temperatura ambiente e pressioni comprese tra 1 e 100 bar, poiché questi sono i valori ritenuti sicuri per le applicazioni automobilistiche. Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) ha pubblicato un elenco di obiettivi di sistema tecnico annuali per lo stoccaggio dell'idrogeno a bordo per veicoli leggeri a celle a combustibile che guidano i ricercatori nel campo (5,5% in peso/40 g L⁻¹ entro il 2017; 7,5 % in peso/70 g L⁻¹ definitivo). I materiali con un'elevata porosità e un'elevata area superficiale come i MOF sono stati progettati e sintetizzati nel tentativo di raggiungere questi obiettivi. Un materiale di riferimento a tal fine è MOF-5, che si è avvicinato notevolmente agli obiettivi 2020 forniti dal DOE come mostrato in tabella.

	Tecnologia di stoccaggio (materiale)	Densità gravimetrica (kg H₂/kg)	Densità volumetrica (kg H₂ / L system)	Costo (\$/kg H₂)
Stato corrente	NaAlH ₄	0.012	0.012	1430\$
	MOF-5	0.038	0.021	490\$
	Off-Board (AB)	0.046	0.040	550\$
Targets	2020 Target	0.045	0.030	333\$
	Ultimate target	0.065	0.050	266\$

Tabella 2 -Analisi performance e costi delle tipologie di stoccaggio solido di idrogeno [17].

Tuttavia, il requisito delle condizioni criogeniche e della pressione dell'idrogeno relativamente alta potrebbe essere l'ostacolo principale all'utilizzo diffuso del sistema di stoccaggio dell'idrogeno basato su MOF.

ZEOLITI

I zeoliti sono materiali cristallini di silicato di alluminio aventi una struttura altamente ordinata e dimensioni dei pori uniformi. Sono buoni adsorbenti per vari gas come l'anidride carbonica e l'umidità. Nell'assorbimento di idrogeno la massima capacità di immagazzinamento dipende dalla superficie disponibile per l'adsorbimento.

L'idrogeno può essere forzato nella struttura porosa dei zeoliti tramite una tecnica nota come incapsulamento, a pressioni molto elevate (fino a 900 bar) e a temperature relativamente elevate (fino a 350 °C) dove può rimanere confinato anche a temperatura ambiente. I zeoliti NaX hanno capacità di immagazzinamento fino al 2,55% in peso a 77 K e 40 bar.

Inoltre, la capacità di stoccaggio dell'idrogeno è stata migliorata a temperatura ambiente drogando la struttura del zeolite con palladio e metalli simili o utilizzando tecniche come il meccanismo di bridging e spillover che migliorano l'adsorbimento. ^[16]

STOCCAGGIO CHIMICO DI IDROGENO

Rispetto agli idruri metallici convenzionali, gli idruri chimici coinvolgono elementi più leggeri e raggiungono quindi densità gravimetriche più elevate insieme alla facilità di rilascio dell'idrogeno. Tuttavia, sono generalmente irreversibili e utilizzati come combustibili monouso. Rispetto alle altre soluzioni hanno un costo di gran lunga inferiore e hanno quindi attirato grande attenzione. Tra i vari idruri chimici merita menzione l'ammoniaca borano NH_3BH_3 , un solido leggero e inerte con un'alta percentuale in peso di idrogeno, pari al 19,6%, e di basso costo. La decomposizione termica dell'ammoniaca borano genera fino a 3 equivalenti di H_2 gassoso oltre a sottoprodotti polimerici e oligomerici di varia natura tra cui borazine e altri polimeri parzialmente idrogenati. ^[18] L'ammoniaca borano presenta le caratteristiche necessarie per applicazioni mobili, ha infatti raggiunto con successo gli obiettivi di capacità di stoccaggio DOE per applicazioni nel settore automotive. Tuttavia, presenta i seguenti inconvenienti:

- idrolizza facilmente negli acidi;
- la sintesi di NH_3BH_3 è un processo complesso;
- la decomposizione provoca la formazione di impurità B_2H_6 ed ha una cinetica lenta;
- sottoprodotti nocivi.

Sono ancora in corso studi per migliorare l'utilizzo di composti chimici, vengono presi in considerazione anche l'ammonia, i composti metallici B-N-H, i composti organici LOHC (Liquid organic hydrogen carriers) e i cicloalcani. [19].

IDRURI METALLICI

L'idrogeno gassoso può essere conservato a una pressione bassa mediante una reazione chimica con una lega che assorbe idrogeno e che forma un idruro metallico solido. Varie leghe metalliche e composti intermetallici reagiscono con l'idrogeno, formando idruri metallici secondo la reazione:



Controllando convenientemente temperatura e pressione, si può regolare la direzione della reazione chimica. In altre parole, i metalli possono essere caricati e scaricati con l'idrogeno. Alcuni sono liquidi a temperatura ambiente e pressione standard, altri sono solidi che possono essere trasformati in sferette.

Per un accumulo ottimale, il metallo dovrebbe avere le seguenti proprietà:

- alto contenuto di idrogeno per unità di massa e volume;
- bassa temperatura di dissociazione;
- moderata pressione di dissociazione;
- basso calore di formazione per minimizzare l'energia di rilascio dell'idrogeno e una bassa dissipazione durante il processo di dissociazione;

- basse perdite energetiche durante processi reversibili come la carica e la scarica dell'idrogeno;
- alta velocità di trasferimento;
- mantenimento della stabilità anche dopo un lungo periodo di esposizione a O₂ e umidità;
- basso costo di riciclaggio e ricarica delle strutture;
- alta sicurezza.

Poco più di 50 elementi della tavola periodica sono in grado di assorbire idrogeno in buone quantità, però solo una piccola parte è in grado di accumularla a temperature e pressioni moderate. Durante il processo di carica la temperatura non deve superare i 100 °C mentre durante la scarica non si deve andare al di sotto dei 10 °C. Esiste un valore minimo di pressione che deve essere fornito (2,7 MPa) durante la carica mentre si avrà una pressione poco superiori a 0,2 MPa durante la scarica. Per comprendere questo comportamento bisogna considerare la curva PCI (Pressure-Composition-Isotherm) dell'idruro.

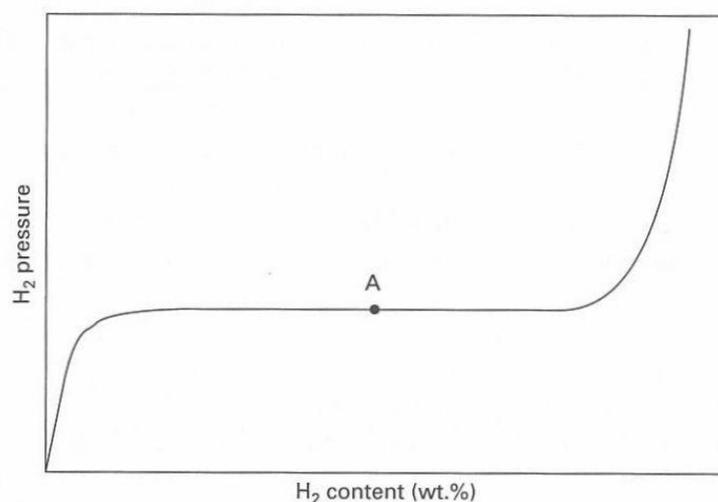


Figura 7 - PCI (Pressure Composition Isotherm) [20]

La figura 7 mostra come con l'aumento della pressione abbiamo un aumento della quantità di idrogeno.

Gli idruri proposti per l'uso nell'economia a idrogeno includono semplici idruri di magnesio o metalli di transizione, idruri intermetallici e idruri metallici complessi, contenenti tipicamente sodio, litio o calcio e alluminio o boro. Questi materiali hanno una buona densità di energia per unità volumetrica, nonostante la loro densità di energia per unità di peso sia spesso peggiore dei più comuni carburanti idrocarburi. Attraverso la pressurizzazione dell'idrogeno si libera calore, mentre cedono calore quando l'idrogeno viene rilasciato, sono quindi spesso necessarie alte temperature per il rilascio del contenuto di idrogeno.

Per quanto riguarda gli idruri elementari ci sono diversi candidati promettenti come magnesio, sodio, litio, calcio e alluminio. Tra questi metalli, la ricerca si è concentrata sull'utilizzo di leghe a base di magnesio in quanto presenta caratteristiche favorevoli in termini di densità di stoccaggio, leggerezza, disponibilità e riciclabilità. Tuttavia, le leghe a base di Mg hanno scarse caratteristiche termodinamiche e una cinetica lenta a causa del forte legame tra Mg e idrogeno ^[21]. Di conseguenza, è richiesta un'elevata temperatura di decomposizione, circa 573 K. Per migliorare le prestazioni di immagazzinamento di MgH₂ potrebbero essere impiegate leghe, modifiche superficiali, drogaggio e riduzione della dimensione delle particelle su scala nanometrica. Zhang et al. ^[22] hanno esaminato in modo approfondito diverse tecniche, come la nanostrutturazione, che potrebbero migliorare le prestazioni di stoccaggio dell'idrogeno di MgH₂ e le sue caratteristiche termodinamiche e cinetiche.

Anche gli idruri intermetallici possiedono un'ottima capacità di assorbimento dell'idrogeno. La formula generale che li contraddistingue è del tipo $A_xB_yH_z$, dove A e B sono per lo più metalli di transizione o terre rare (un gruppo di 17 elementi della tavola periodica, precisamente scandio, ittrio e i lantanoidi). Tra i composti intermetallici, gli idruri a base di uranio hanno le migliori prestazioni in termini di stoccaggio. Tuttavia, i problemi di disponibilità lo limitano alle industrie nucleari. ^[16]

Tra le leghe più importanti troviamo:

- AB₅: La lega LaNi₅ è la lega AB₅ più studiata poiché ha una cinetica veloce, una bassa pressione di equilibrio e reversibilità in condizioni ambientali;
- AB: Le leghe di tipo AB sono caratterizzate da una leggera massa molare e una elevata capacità di assorbimento. Le leghe TiF sono le leghe AB più conosciute, possono assorbire in modo reversibile idrogeno fino all'1,9% in peso con un costo inferiore rispetto a LaNi₅. Tuttavia, soffre di una scarsa cinetica, di una capacità gravimetrica relativamente bassa, di un'elevata pressione di equilibrio e di complesse procedure di attivazione ^[23];
- AB₂: In questo gruppo, A rappresenta il titanio (Ti) o lo zirconio (Zr) che a causa del loro costo elevato potrebbero limitarne l'utilizzo. Di conseguenza, sono stati fatti diversi tentativi per sostituire i metalli delle terre rare ^[24];
- A₂B: Le leghe Ti₂Ni hanno le proprietà di stoccaggio dell'idrogeno più interessanti. Inoltre, la sostituzione parziale di Ti con Zr aumenta la capacità di desorbimento dell'idrogeno ^[21];

- AB3: Le leghe di tipo AB3 hanno una capacità di stoccaggio dell'idrogeno relativamente bassa. Il LaNi₃ è un candidato comune per questo gruppo. La sostituzione parziale di Ni con Mn potrebbe portare a una maggiore capacità di stoccaggio dell'idrogeno reversibile ^[23];
- Leghe in soluzione solida: È stato dimostrato che le leghe in soluzione solida a base di vanadio, aventi strutture cubiche centrate sul corpo (BCC), consentono densità gravimetriche elevate fino al 4% in peso con temperature di esercizio relativamente basse e cinetiche relativamente perfette ^[21].

Gli idruri metallici complessi coinvolgono un catione metallico e un gruppo anionico per formare composti come alanati, boroidruri. Gli idruri complessi sono promettenti candidati per applicazioni di stoccaggio dell'idrogeno per via della loro elevata capacità di immagazzinamento. Tuttavia, la maggior parte degli idruri complessi ha una stabilità termodinamica ad elevate temperature e una cinetica lenta. Inoltre, il decadimento delle loro prestazioni dopo diversi cicli, le difficoltà di movimentazione nonché i loro prodotti di decomposizione altamente instabili sono parametri molto impegnativi che limitano il loro rifornimento con idrogeno a bordo di un autoveicolo. ^[26]

Ma esistono numerosi progetti in tutto il mondo relativi all'implementazione di compressori agli idruri metallici per diverse applicazioni. Ne sono esempio i progetti ATLAS-H₂, ATLAS-MHC, COSMHYC e COSMHYC XL. Un altro esempio è un progetto finanziato dal DoE statunitense volto allo sviluppo di compressori agli idruri metallici per la fornitura di idrogeno ad alta pressione (>875 bar) per rifornire veicoli alimentati a celle a combustibile ^[27].

I ricercatori che lavorano al progetto ATLAS-H2 (Advanced metal hydride tanks for Integrated Hydrogen applications) hanno sviluppato sistemi di serbatoi per lo stoccaggio a stato solido dell'idrogeno e la compressione dell'idrogeno. In tale contesto è stata dimostrata con successo la costruzione di un compressore di idrogeno a base di idruro metallico multistadio su scala di laboratorio con pressione di mandata di idrogeno superiore a 200 bar. Il compressore a idrogeno utilizza solo acqua calda e fredda per il suo funzionamento e la portata del dispositivo è di circa 2000 litri di idrogeno all'ora. Un serbatoio di idruro in ambito automobilistico, tuttavia, è circa tre volte più capiente e quattro volte più pesante di un serbatoio di benzina che produce la stessa energia. Per un'automobile standard, si tratta di circa 0,17 m³ di spazio e 270 kg contro 0,057 m³ e 70 kg.^[28]

Il rovescio della medaglia per questo tipo di tecnologia è rappresentato dalla combustione, gli idruri reagiscono per combustione piuttosto violentemente per esposizione all'aria umida, e sono molto tossici a contatto con la pelle o con gli occhi, e quindi sono abbastanza ingombranti da manipolare. Questa è la ragione, oltre al peso ed al costo, per la quale alcuni combustibili, anche se sono stati proposti dall'industria dei lanci spaziali che ha speso tempo e risorse in queste ricerche, non sono mai stati utilizzati per alcun veicolo in lanci spaziali.

APPLICAZIONI

Recentemente, sono nati diversi progetti di ricerca relativi allo stoccaggio dell'idrogeno basato su materiali solidi come STORHY ^[29], NESSHY ^[30], HyFillFast ^[20], SSH2S ^[31] e il progetto HyCARE ^[32], che utilizzano l'idruro metallico per immagazzinare quantità fino a 50 kg di idrogeno e McPhy, GKN ^[33] per migliorare l'implementazione dello stoccaggio di idrogeno allo stato solido.

Inoltre, Cella Ltd. ha sviluppato un drone alimentato con idrogeno immagazzinato allo stato solido che ha compiuto con successo il primo volo di prova. La soluzione adottata risulta essere più leggera, sicura e prestazionale rispetto alle batterie agli ioni di litio ^[34].

Il sistema utilizza circa 100 pellet solidi confezionati in una cartuccia. I pellet di 1 centimetro quadrato sono costituiti da un composto chimico che se riscaldato produce un flusso costante di idrogeno. Questo gas viene quindi convertito in elettricità in una cella a combustibile che fa funzionare il rotore del drone. L'inclusione di un polimero impedisce la fusione del composto e lo aiuta a rilasciare idrogeno a una temperatura più bassa.

La tecnologia di stoccaggio dell'idrogeno allo stato solido di Cella affronta anche i problemi che circondano il trasporto di idrogeno gassoso compresso. Il materiale di Cella è un solido e non è in compressione, è stabile in aria e a temperature inferiori a 500°C. Il materiale ha inoltre una bassa tossicità e, sebbene infiammabile, non è più pericoloso della benzina.

3. Stato dell'arte sulle valvole per serbatoi di idrogeno

La valvola è un componente meccanico che consente la regolazione del flusso di un fluido in una tubazione al fine di garantire specifici valori di pressione o di portata.

Vi sono vari criteri di classificazione delle valvole:

- per forma costruttiva come, ad esempio, le valvole a disco, a farfalla, a globo, a fuso, ecc.
- per applicazione, ovvero di intercettazione, di regolazione, di sfiato, di sicurezza o di ritegno
- per tipo di azionamento che può avvenire per mezzo di attuatori o con azionamento manuale.

La valvola a spillo è diventata una delle valvole dell'idrogeno ad alta pressione comunemente utilizzate grazie alla sua forma semplice, alla resistenza alle alte pressioni e alle buone prestazioni di tenuta.

In questa trattazione sono riportati tre argomenti oggetto di studio per la comunità scientifica:

- La forma dell'otturatore che influenza la portata e la turbolenza del flusso
- Il fenomeno dell'embrittlement che interessa anche le componenti delle valvole per idrogeno
- La valvola multistadio ideata da Tesla per la gestione della decompressione del flusso

OTTURATORE

L'otturatore della valvola è uno dei componenti più critici per i sistemi ad idrogeno in alta pressione.

Da un lato, la forma dell'otturatore determina l'entità della portata; dall'altro, a causa della variazione dell'area di flusso, la pressione e la velocità subiranno un brusco cambiamento in corrispondenza dell'otturatore stesso. La forma di questo componente influisce anche sulla generazione di vortici e sulla turbolenza, il che influisce sulla stabilità della valvola, soprattutto in caso di piccole aperture. Pertanto, la forma determina le caratteristiche del flusso di idrogeno ad alta pressione all'interno della valvola, che a sua volta influisce sulle prestazioni di lavoro e sulla durata della valvola. Modificare correttamente l'otturatore può ridurre il grado di turbolenza e migliorare l'efficienza. Nell'articolo di Jianjun Ye per confrontare l'influenza delle forme dell'otturatore sulle caratteristiche di flusso della valvola a spillo nel sistema a idrogeno ad alta pressione, sono stati costruiti tre tipi di modelli:

- a) otturatore conico a lato diritto. La forma è semplice ed è comunemente usata per valvole a spillo ad alta pressione.
- b) otturatore conico con bordo ad arco. Questa forma cambia l'angolo del cono in modo che la valvola abbia un'ampia area di flusso su una piccola apertura e i cambiamenti nelle diverse aperture sono più gradualmente.
- c) otturatore conico a fondo piatto, che viene utilizzato in diversi tipi di valvole e che possono rallentare efficacemente l'erosione del gas.

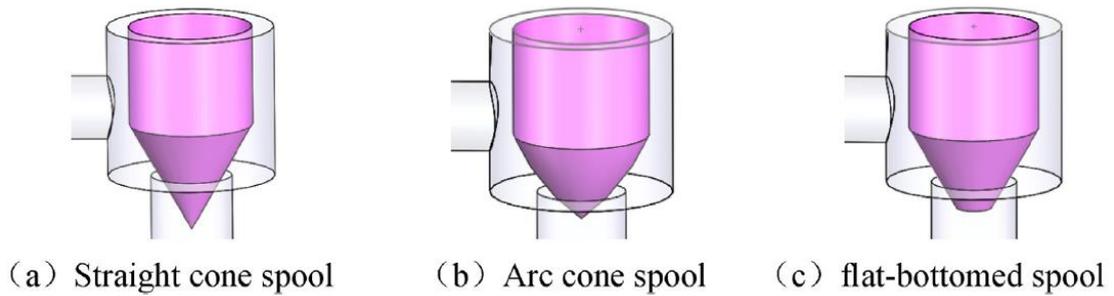


Figura 8 - (a) conico a lato dritto (b) conico con bordo d'arco (c) conico a fondo piatto ^[35]

Le principali conclusioni di questo studio sono:

- La portata in massa dell'idrogeno aumenta in funzione logaritmica all'aumentare del grado di apertura, e raggiunge il massimo al 60% di apertura. L'otturatore ad arco ha una portata di circa l'8% maggiore di quella delle altre due soluzioni con un valore massimo del 2% maggiore.
- La pressione nella valvola a spillo diminuisce gradualmente dall'ingresso all'uscita. In corrispondenza dell'otturatore si verifica un cambiamento improvviso di pressione significativo e questa disuniformità diminuisce con l'aumento dell'apertura della valvola. La soluzione ad arco presenta un gradiente di pressione minore. La valvola ad arco e quella a cono dritto mostrano una più uniforme distribuzione di pressione rispetto alla forma a fondo piatto.
- L'intensità del flusso turbolento all'interno della forma a fondo piatto è generalmente inferiore rispetto alle altre due strutture. ^[35]

EMBRITTELEMENT

Come precedentemente affermato, uno dei fattori critici per l'immagazzinamento dell'idrogeno è il fenomeno dell'embrittlement. Questo problema non interessa solo le pareti del serbatoio ma anche le componenti della valvola. Nell'articolo di Tao Jiang viene presentato un raro caso di failure dello stelo di una valvola per idrogeno realizzata con acciaio inossidabile 17-4 temprato per precipitazione. È stato condotto uno studio sistematico comprendente analisi metallografiche, frattografiche, chimiche e meccaniche per esplorare il meccanismo di guasto. I risultati indicano che il trattamento errato di invecchiamento e la segregazione di fase della microstruttura inducono un'elevata durezza e una tendenza all'embrittlement di 17-4 PH SS. Si è concluso che il cedimento dello stelo della valvola è correlato all'infragilimento da idrogeno nella regione di concentrazione delle sollecitazioni.

Si tratta di un fattore determinante da tenere in considerazione quando si progetta una valvola che funzioni in queste condizioni operative e che non porti al cedimento della struttura. ^[36]

VALVOLA MULTISTADIO

L'idrogeno in forma gassosa è stoccato a un livello di pressione elevato per aumentare la quantità stoccata a parità di volume occupato; tuttavia, la cella a combustibile richiede idrogeno a pressione relativamente bassa per il suo corretto funzionamento. La valvola ha il compito di connettere questi due elementi in modo da garantire le differenti pressioni operative. È richiesta quindi una forte decompressione tra ingresso e uscita del serbatoio.

Per garantire un corretto afflusso di idrogeno alla cella a combustibile Tesla ha realizzato una valvola multistadio in grado di ripartire la caduta di pressione e rendere il flusso meno turbolento.

Nell'articolo di Jin-yuan Qian vengono eseguite simulazioni numeriche del flusso di idrogeno attraverso valvole Tesla multistadio. Vengono studiati il numero di stadi e il rapporto pressione ingresso/uscita e vengono studiate le distribuzioni di temperatura, pressione e velocità. I risultati mostrano che quando il numero di stadi aumenta o il rapporto pressione ingresso/uscita diminuisce, la pressione e la velocità all'interno delle valvole Tesla multistadio diminuiscono, inoltre, minore è il numero di stadi, maggiore è la possibilità che la velocità sia superiore alla velocità acustica locale e i rapporti di pressione siano più elevati. [37]

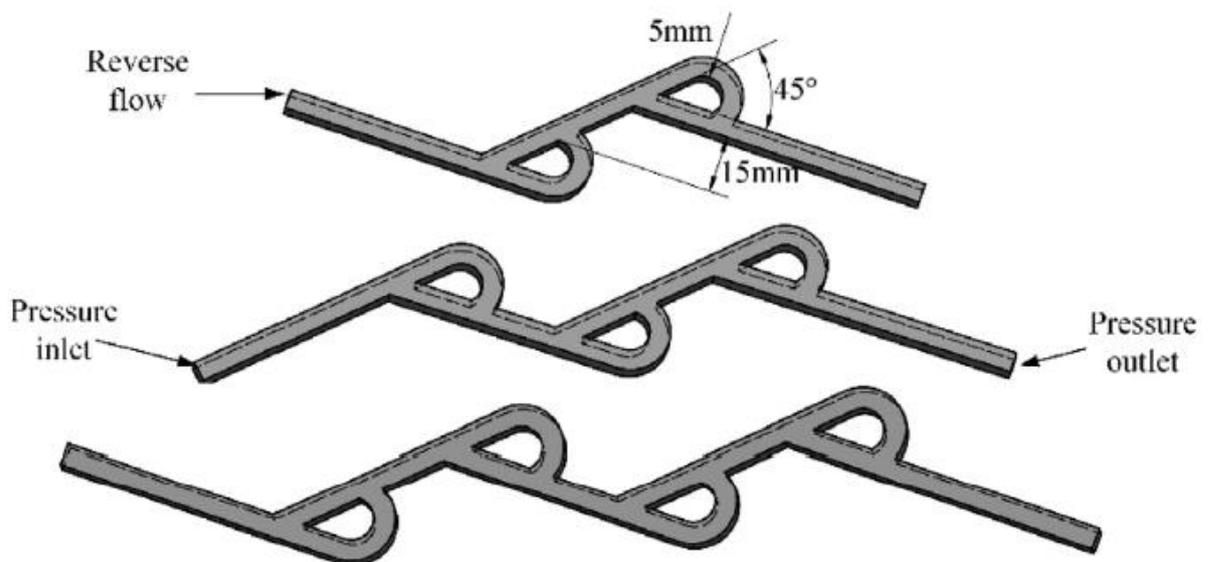


Figura 9 – Sistema di valvole multistadio Tesla [37]

Quando l'idrogeno scorre verso l'uscita, si verifica una riduzione della pressione e un piccolo recupero della pressione in ogni fase. La pressione minima e la velocità massima compaiono nell'ultima fase. La portata delle valvole Tesla

multistadio ha una relazione di legge di potenza con il numero di stadio e il rapporto di pressione tra la pressione di ingresso e quella di uscita.

$$q = a + b * N^c * \left(\frac{p_i}{p_0} - d \right)^e$$

q rappresenta il flusso, N il numero totale di stadi, p_i e p_0 sono rispettivamente le pressioni in ingresso e uscita e a, b, c, d, e sono coefficienti.

Tale soluzione è attualmente applicabile ai veicoli elettrici a cella a combustibile ma lo stesso principio può essere utilizzato nella progettazione di valvole per uso aerospaziale.

4. Dimensionamento serbatoio

Per il dimensionamento del serbatoio è stato utilizzato come modello di partenza il lavoro svolto da Apeland et al. [38], in cui vengono analizzate le prestazioni di endurance del drone multirottore ad 8 eliche, lo Stacker BG200, caratterizzato da un peso massimo al decollo di 25 kg, sul quale sono state montate due celle a combustibile A1000 Aerostack da 1 KW di potenza nominale l'una. Il tutto è collegato ad una batteria connessa attraverso un'unità di gestione della potenza e ad un serbatoio da 7.2 L di idrogeno, un cilindro composito di classe IV da 300 bar. Le specifiche tecniche sono riportate nella tabella sottostante.

Volume [L]	Massa del cilindro [Kg]	Massa H₂ [g]	Eff. stoccaggio [%]	Energia [Wh]	Energia specifica [Wh/Kg]
2	1.2	41.7	3.5	700	584
3	1.4	62.5	4.5	1050	750
6	2.5	125	5	2101	840
6.8	2.7	141.7	5.2	2381	882
7.2	2.8	150	5.4	2521	900
9	3.8	187.6	4.9	3151	829

Tabella 3 – Proprietà di una serie di serbatoi compressi compositi classe IV [38]

Partendo dal modello analizzato si è cercato di individuare le dimensioni e il peso massimo del serbatoio cercando di massimizzare il tempo di volo e il payload.

L'equazione base per il calcolo del tempo di volo è:

$$t_e = \frac{E}{p} \quad (1)$$

Dove E è l'energia disponibile, P è il consumo di potenza e t_e è la durata di volo. In questo modo è possibile confrontare le prestazioni di diversi sistemi energetici utilizzando la durata di volo come base di confronto. Trattandosi di un confronto teorico che utilizza tutta l'energia disponibile per la propulsione e assumendo il drone in una configurazione di hovering statico non vengono considerati effetti transitori di eventuali manovre ed effetti dinamici sull'efficienza.

Di seguito i parametri caratteristici del drone e del sistema di celle a combustibile:

Parametri	Simboli	Valori
Drone multirottore		
Diametro propulsore	d_{prop}	28 in
Peso a vuoto	m_{EW}	8.5 Kg
Massa batteria LiPo	m_{batt}	7.5 Kg
Capacità batteria LiPo	E_{batt}	11.36 Wh
Sistema ibrido celle a combustibile		
Potenza cella	P_{FC}	2000 W
Potenza batteria ibrida	P_{hbatt}	400 W
Grado di ibridazione	β_{batt}	0.17
Tempo per atterraggio di emergenza	t_{emc}	2 min
Massa del sistema di FC	m_{FC}	4.4 Kg
Massa del serbatoio di idrogeno	m_{H2}	4 Kg

Tabella 4 – Parametri dello Staaker BG200 della Nordic Unmanned AS ^[38]

Di seguito sono forniti i modelli secondari per la stima dell'energia, della massa e del consumo di energia relativi alle fonti di alimentazione basate su batterie e celle a combustibile.

4.1 Sottomodello per l'energia e la massa associata

BATTERIA

La capacità della batteria E_{batt} e il peso m_{batt} possono essere adattati alle specifiche della batteria utilizzando l'energia specifica $\epsilon_s = \frac{E}{m}$:

$$E_{batt} = \epsilon_s * m_{batt} * \eta_{DOD} \quad (2)$$

L'energia specifica si riferisce alla chimica della batteria. Il tipo di batteria più comune per i droni multirotores sono le batterie LiPo, che in genere hanno un'energia specifica di 180 Wh/kg. La profondità di scarica η_{DOD} della batteria influisce sulla durata del ciclo. Un η_{DOD} dell'80% è considerato una scarica profonda e superandolo, le batterie possono subire danni permanenti e durata del ciclo limitata.

Le batterie sono semplici da usare, ma presentano alcuni svantaggi intrinseci come il degrado delle prestazioni nel tempo, la riduzione della capacità quando fa freddo e che la capacità dipende dalla velocità di scarica. Questi fattori possono essere considerati numericamente ma non sono inclusi in questo modello.

IBRIDAZIONE FUEL CELL

Il sistema ibrido è caratterizzato dal grado di ibridazione β_{batt} che rappresenta la distribuzione di potenza media relativa tra la cella a combustibile e la batteria. È un parametro di progettazione utilizzato nel dimensionamento del sistema ed è correlato all'energia del sistema attraverso la durata del progetto,

l'efficienza, i fattori di utilizzo e i margini di sicurezza. L'intervallo va da 0 a 1, dove 0 è solo l'alimentazione delle celle a combustibile e 1 è solo l'alimentazione della batteria.

$$\beta_{batt} = \frac{P_{batt}}{P_{FC} + P_{batt}} \quad (3)$$

L'energia totale di un sistema ibrido a celle a combustibile E_{FCHS} è la somma dell'energia effettiva disponibile dal sistema Fuel Cell e dalla batteria ibrida:

$$E_{FCHS} = E_{FC} + E_{hbatt} \quad (4)$$

La massa del sistema ibrido a celle a combustibile m_{FCHS} comprende la massa delle celle a combustibile comprensiva dell'elettronica di controllo dell'impianto m_{FC} , la bombola dell'idrogeno con regolatore e tubo flessibile m_{H_2} e la batteria ibrida $m_{h.batt}$. La massa dell'idrogeno è solo circa il 5% della massa del recipiente a pressione ed è trascurata:

$$m_{FCHS} = m_{FC} + m_{H_2} + m_{hbatt} \quad (5)$$

Quando si confrontano le fonti di alimentazione, è importante includere tutti i contributi di massa associati ai sistemi per ottenere un confronto realistico. Le specifiche di massa e potenza di un sistema a celle a combustibile sono regolate da ciò che è disponibile in commercio.

ENERGIA IDROGENO

L'energia elettrica effettiva di un sistema di celle a combustibile E_{FC} dipende dalla quantità di idrogeno immagazzinato e dall'efficienza della cella a combustibile. In funzione della pressione e del volume della bombola si osserva che:

$$E_{FC}(p, V_{cyl}) = \rho_{H_2}(p) * V_{cyl} * h_{H_2} * \eta_{FC} * \eta_{H_2} \quad (6)$$

dove la densità dell'idrogeno ρ_{H_2} e il volume del cilindro V_{cyl} definiscono la massa dell'idrogeno.

L'entalpia specifica dell'idrogeno al potere calorifico inferiore (LHV) è $h_{H_2} = 33,6 \text{Wh/g}$. Moltiplicando questa per la massa dell'idrogeno si ottiene l'energia teorica immagazzinata nel sistema. L'efficienza della cella a combustibile η_{FC} è correlata alla tensione della cella e può essere assunta pari al 50%. L'ultimo fattore è il fattore di utilizzo del carburante η_{H_2} ; infatti, l'idrogeno non viene utilizzato del tutto nella reazione chimica. Si può presumere che tale fattore sia pari a 0,95.

BATTERIA IBRIDA

La capacità energetica della batteria ibrida in funzione della fonte di alimentazione primaria, ovvero il sistema di celle a combustibile, può essere calcolata secondo l'equazione seguente:

$$E_{hbatt}(E_{FC}) = \frac{\beta_{batt}}{1 - \beta_{batt}} * E_{FC} + (t_{emc} * P_{FCHS}) \quad (7)$$

dove l'alimentazione di emergenza è calcolata dal consumo energetico medio P_{FCHS} e dal tempo richiesto per un atterraggio di emergenza t_{emc} . La massa della batteria ibrida $m_{h,batt}$ può essere calcolata come:

$$m_{hbatt} = \frac{P_{batt}}{\epsilon_s * \eta_{DOD}} \quad (8)$$

Per facilitare la ricerca di batterie compatibili confrontandone le capacità in mAh si può utilizzare la seguente equazione dove U_{nom} è la tensione nominale della batteria:

$$C_{mAh} = \frac{E_{hbatt}}{U_{nom} * \eta_{DOD}} * 10^3 \quad (9)$$

4.2 Sottomodello per il consumo di potenza

Per poter stabilire l'effetto delle variazioni di massa sul tempo di volo è necessario stabilire le relazioni tra massa e potenza propulsiva per il relativo drone multirottore. Qui di seguito è presentato un semplice modello per la stima di queste relazioni.

MODELLO DELLA MASSA

La massa al decollo di un drone multirottore è:

$$m_{TOM} = m_{EW} + m_E + m_{PL} \quad (10)$$

dove il peso a vuoto m_{EW} include la struttura del velivolo, l'elettronica e il sistema di propulsione. La massa del sistema energetico m_E comprende tutti i componenti associati alla fonte di alimentazione. Se pertinente, è possibile aggiungere anche la massa del carico utile m_{PL} . MTOM deve essere inferiore alla massa massima al decollo (MTOM) di progetto.

POTENZA PROPULSIVA

Il modello di potenza di propulsione per un rotore singolo e coassiale si basa sulla teoria della quantità di moto unidimensionale. La potenza richiesta per una singola elica isolata in hovering stazionario è:

$$P_{hover} = \frac{T^{3/2}}{\sqrt{2} * \rho_{air} * A_{prop}} \quad (11)$$

dove A_{prop} è l'area del disco dell'elica, T è la spinta in Newton e ρ_{air} è la densità dell'aria. Per due eliche in configurazione coassiale, la potenza richiesta è:

$$P_{coax} = k_{int} * \frac{(2T)^{3/2}}{\sqrt{2} * \rho_{air} * A_{prop}} \quad (12)$$

Poiché l'elica inferiore è influenzata dalla scia dell'elica superiore, una configurazione coassiale non è efficiente al 100%. Questa perdita di efficienza è considerata dal fattore K_{int} , che varia a seconda delle condizioni al contorno. La maggior parte delle configurazioni dell'elica coassiale presenta un'inefficienza compresa tra il 22 e il 28%. L'efficienza effettiva dipenderà da molti fattori e può essere identificata da dati empirici.

K_{int}	Condizioni al contorno
1.41	I rotori coassiali operano sullo stesso piano, alla stessa spinta o coppia
1.281	I rotori operano alla stessa spinta. Metà dell'area operativa dei rotori posti in basso risente della scia dei rotori in alto.
1.219	I rotori operano alla stessa potenza. Metà dell'area operativa dei rotori posti in basso risente della scia dei rotori in alto.
1	Prestazione ideale senza inefficienze

Tabella 5 – Fattore di inefficienza K_{int} per la configurazione a propulsore coassiale [38]

La spinta combinata $2T$ di una coppia coassiale dovrebbe essere uguale alla massa al decollo del drone divisa per il numero di braccia n_{arm} , come espresso nella seguente equazione:

$$2T = \frac{m_{TOM} * g}{n_{arm}} \quad (13)$$

L'equazione generica per il consumo di potenza in funzione della massa al decollo è:

$$P_{TOM}(m_{TOM}) = n_{arm} * k_{int} * \frac{\left(\frac{m_{TOM} * g}{n_{arm}}\right)^{3/2}}{\sqrt{2 * \rho_{air} * A_{prop}}} \quad (14)$$

Semplificandola per il caso di una configurazione a otto rotori distribuiti su quattro bracci, la potenza propulsiva in funzione della massa al decollo diventa:

$$P_{TOM}(m_{TOM}) = k_{int} * \frac{(m_{TOM} * g)^{3/2}}{\sqrt{2 * \rho_{air} * A_{prop}}} \quad (15)$$

Si presume che i carichi parassiti dell'elettronica di bordo siano considerati dalla potenza di propulsione. Il modello può essere calibrato e convalidato mediante esperimenti utilizzando l'esatta configurazione dell'elica.

4.3 Step di analisi

Il primo step è la definizione dei parametri di base e il calcolo delle prestazioni della batteria. Dalle specifiche della batteria si ricava l'energia di riferimento E_{batt} che va moltiplicato con la profondità di scarica η_{DOD} . Si calcola la potenza P_{TOM} utilizzando l'Eq. 15. Infine si ricava la durata di riferimento della batteria tramite l'equazione 1.

Il secondo step è il calcolo dell'energia della fuel cell, per cui servono il volume e la pressione del cilindro.

Le pressioni di riferimento sono 300 bar, 450 bar e 700 bar. Per il calcolo dei volumi e delle rispettive masse del cilindro si è partiti dai valori trovati in letteratura riportati nella tabella 6. I seguenti dati sono stati poi interpolati attraverso una spline cubica per ampliare il range di valori.

Volume [L]	Massa del cilindro [Kg]
2	1.2
3	1.4
6	2.5
6.8	2.7
7.2	2.8
9	3.8

Tabella 6 – Corrispondenza tra volume e massa del cilindro ^[38]

Per quanto riguarda le tre pressioni di riferimento la massa è stata opportunamente riscalata a seconda della pressione considerata. Di fatti ad una pressione più alta corrisponde uno spessore del serbatoio maggiore, per cui a parità di volume presenterà una massa del cilindro maggiore.

Per il calcolo dello spessore è stato considerato uno spessore equivalente:

$$t = \frac{P * r * FS}{2S_y} \quad (16)$$

Dove t è lo spessore, P è la pressione, r il raggio del cilindro, FS il fattore di sicurezza, pari a 1.5, e S_y è il limite di snervamento del materiale. All'aumentare delle dimensioni del cilindro aumenta lo spessore e la massa complessiva.

Dall'energia calcolata del sistema FC, l'energia minima richiesta nella batteria ibrida $E_{h,batt}$ e la massa associata $m_{h,batt}$ viene calcolata utilizzando l'Eq. (7) ed eq. (8).

Tutte le componenti di massa ed energia sono note a questo punto e la massa totale m_{FCHS} e l'energia del sistema ibrido a celle a combustibile E_{FCHS} possono essere calcolate secondo l'Eq. (4) ed eq. (5).

La massa al decollo m_{TOM} , Eq. (10), viene quindi utilizzato per calcolare la potenza di propulsione associata P_{TOM} con l'Eq. (14) o Eq. (15).

Conoscendo la potenza di propulsione P_{TOM} e l'energia totale E_{FCHS} del sistema ibrido a celle a combustibile, la durata può essere calcolata utilizzando l'Eq. (1).

4.4 Analisi dei risultati

Questo approccio di analisi può essere implementato per valutare se un sistema ibrido a celle a combustibile darà un tempo di volo migliore rispetto a quando è alimentato da batterie e dare una stima delle dimensioni effettive.

Definito il modello è stato possibile lanciare l'analisi e studiarne i risultati. I principali dati di input del problema sono il volume del serbatoio e la pressione di riferimento. Le pressioni di riferimento sono suggerite da letteratura e sono tre: 300, 450 e 700 bar. Per quanto riguarda il volume si è scelto un range di volumi che va da 1 a 10 l, tale range tiene conto di due fattori, garantire un'autonomia almeno pari a quella offerta dal sistema a batteria e non essere eccessivamente ingombrante dovendo essere montato a bordo di un drone. Gli output principali dell'analisi sono l'autonomia, la massa del sistema energetico, la massa e il volume del serbatoio per ognuna delle tre pressioni di riferimento. Nel grafico sottostante troviamo tre curve che rappresentano l'andamento dell'autonomia all'aumentare del volume del serbatoio e quindi della massa dell'intero sistema energetico.

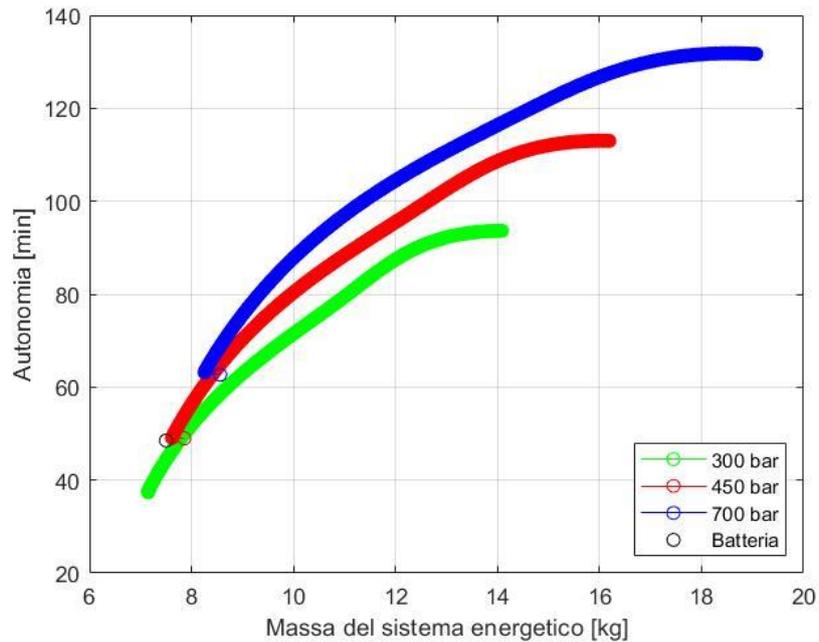


Figura 10 – Andamento dell'autonomia al variare della massa del sistema energetico per le tre configurazioni di pressione 300,450,700 bar

Si può subito notare come la configurazione a 700 bar (curva blu) presenti maggiore autonomia a parità di massa risultando l'opzione più vantaggiosa. Volendo estendere l'autonomia e minimizzare la massa come risultato dell'analisi sono stati scelti i valori che massimizzano il rapporto tra autonomia e massa del sistema energetico per ogni configurazione di pressione. Sono stati ricavati i seguenti valori:

$$MAX\left(\frac{t_{endurance}}{m_{FCHS}}\right)$$

PRESSIONE	AUTONOMIA	MASSA DEL SISTEMA ENERGETICO	VOLUME	MASSA DEL SERBATOIO
300 bar	86 min	11.9 Kg	7.12 l	2.7 Kg
450 bar	84 min	10.4 Kg	4.48 l	1.9 Kg
700 bar	94 min	10.7 Kg	3.72 l	1.7 Kg

Tabella 7 -Risultati dimensionamento

Anche in questo caso, dal confronto dei valori, la configurazione a 700 bar risulta la migliore dal punto di vista prestazionale.

5. Analisi serbatoio

In questa tesi viene studiato il comportamento meccanico del serbatoio in pressione utilizzando due diversi approcci, uno analitico per mezzo della “netting theory”, e l’analisi con il metodo degli elementi finiti.

Per la scelta della forma sono state studiate diverse soluzioni, inizialmente si è pensato di analizzare una forma a parallelepipedo che ottimizzasse le esigenze di packaging, soprattutto nel caso in cui si voglia adattare un drone a batteria anziché progettarlo da zero. Tale forma però, seppur comoda e versatile presenta delle criticità strutturali che ne limitano l’utilizzo. La geometria di riferimento per questa applicazione è quella di un cilindro con cupole terminali emisferiche.

La forma più conveniente per minimizzare la tensione nel recipiente è quella sferica. La tensione, infatti, dipende dalla pressione interna, che è uguale in tutte le direzioni, le sollecitazioni principali nell’involucro sono in tutti i punti uguali e ortogonali tra loro: il materiale è pertanto utilizzato al massimo grado. Esprimendo l’equilibrio tra la pressione e le sollecitazioni sul bordo di una sfera si ottiene il valore della tensione:

$$\sigma = \frac{pr}{2t}$$

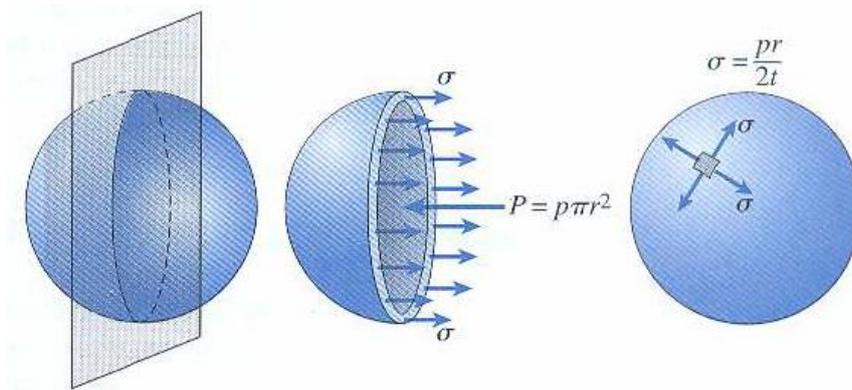


Figura 11 – Rappresentazione grafica della tensione per un serbatoio sferico [42]

Nella formula σ è la tensione, p la pressione, r il raggio e t lo spessore del recipiente. Viste le difficoltà pratiche che si incontrano nel costruire un recipiente di forma sferica e nel montarlo a bordo del drone, la forma più comunemente adottata è quella cilindrica. Nei serbatoi cilindrici la resistenza del materiale che costituisce il mantello è utilizzata quasi unicamente in una direzione, quella lungo la quale si esercitano gli sforzi di tensione dovuti alla pressione del fluido contenuto.

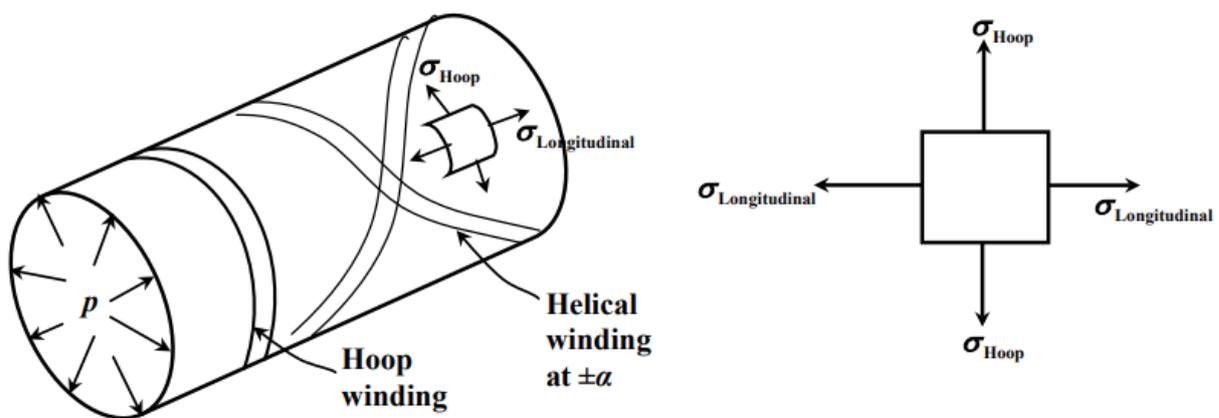


Figura 12 – carichi membranali su cilindro composito [39]

In tal caso, si avrà anche tensione circonferenziale σ_{Hoop} nel tratto lineare:

$$\sigma_c = \frac{pr}{t}$$

Un altro importante accorgimento relativamente alla forma è la necessità di ridurre le discontinuità geometriche, come spigoli, brusche variazioni di spessore, intagli, etc. Le cupole emisferiche permettono di sfruttare i vantaggi della configurazione sferica agli estremi del serbatoio.

Partendo da un volume di 3.7 litri precedentemente ricavato e considerando un rapporto tra lunghezza e raggio del cilindro di circa 7.2, basato sulle soluzioni già presenti in commercio (Jupiter H2 VTOL, HyDrone, Intelligent Energy, H3 Dynamics) [43] sono state ricavate le dimensioni di riferimento:

Descrizione	Valore
Lunghezza cilindro	407 mm
Raggio cilindro	56.5 mm
Raggio sfera	56.5 mm

Tabella 8 -Parametri geometrici serbatoio

Qui di seguito è riportato il modello 3D del serbatoio:

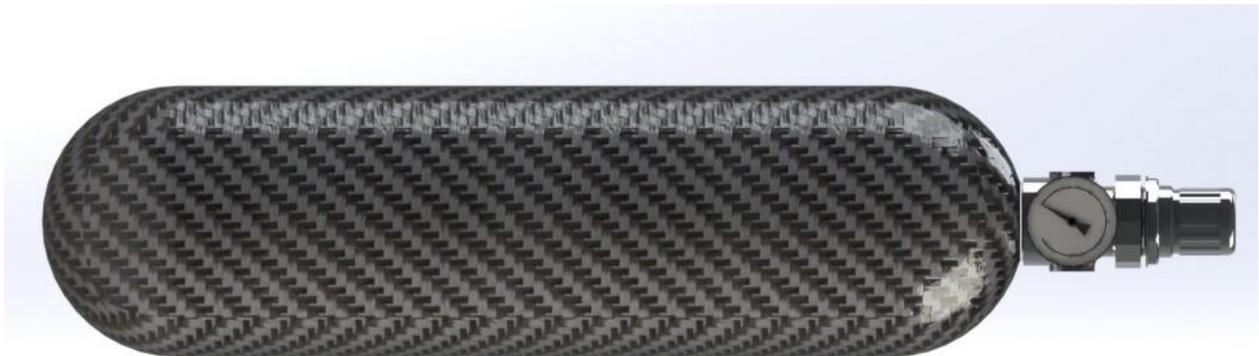


Figura 13 – Modello 3D serbatoio

Prima di effettuare l'analisi agli elementi finiti si è optato per utilizzare un approccio analitico che potesse dare un'idea complessiva del modello. La teoria utilizzata è la cosiddetta "Netting Theory". Si tratta di una tecnica analitica utilizzata nella progettazione di serbatoi a pressione compositi, in particolare recipienti realizzati con la tecnica dell'avvolgimento del filo. La netting theory tratta il laminato come una rete. L'analisi stabilisce la relazione tra le sollecitazioni risultanti negli strati compositi del serbatoio e la pressione interna, le proprietà del materiale e i parametri di processo. ^[39]

Le assunzioni della teoria sono:

- Tutti i carichi sono supportati solo dalle fibre
- Tutte le fibre sono sollecitate uniformemente in tensione.

- Il materiale della matrice serve solo a mantenere la posizione geometrica delle fibre
- Viene trascurata anche qualsiasi interazione tra le fibre
- Le sollecitazioni trasversali e di taglio negli strati compositi sono basse, rispetto alla resistenza alla trazione finale delle fibre
- La condizione di compatibilità delle deformazioni è stata trascurata
- Il contributo alla ripartizione del carico del liner è minimo o inesistente.

Si consideri la sezione di un cilindro chiuso all'estremità, ovvero il serbatoio in pressione, di raggio R, soggetto ad una pressione interna p. Si presume che il cilindro sia avvolto da un filamento utilizzando solo un avvolgimento elicoidale o una combinazione di avvolgimenti ad anello ed elicoidali. L'avvolgimento elicoidale viene eseguito con un angolo di α rispetto alla direzione assiale. La teoria permette di calcolare lo spessore finale e l'angolo di laminazione α partendo dalla definizione di carico longitudinale e carico circonferenziale.

$$N_{\phi} = 2N_f \cos^2 \alpha$$

$$N_{\theta} = 2N_f \sin^2 \alpha$$

Dove N_f è il carico sopportato dalle fibre di un singolo strato e α è l'angolo di avvolgimento. Per un recipiente a pressione con estremità chiuse con raggio R sottoposto a pressione interna di P, abbiamo carichi di membrana come:

$$N_{\phi} = P * R$$

$$N_{\theta} = \frac{P * R}{2}$$

Considerando la sollecitazione di progetto ammissibile σ_{ut} e il fattore di sicurezza di FS avremo

$$\sigma_{ut} = \frac{X_t}{FS}$$

Dove X_t è il massimo valore di resistenza dello strato unidirezionale. Per lo spessore della parte elicoidale $t_{\alpha f}$ abbiamo:

$$t_{\alpha f} = \frac{N_{\theta}}{\sigma_{ut} * \cos^2 \alpha}$$

Per lo spessore della parte a 90 gradi t_{90f} abbiamo:

$$t_{90f} = \frac{N_{\theta} - N_{\phi} * \tan^2 \alpha}{\sigma_{ut}}$$

Assumendo che la frazione volumetrica della fibra sia circa 0,72, lo spessore totale sarà:

$$t = \frac{t_{\alpha f} + t_{90f}}{0.72}$$

I risultati dell'analisi sono riportati in tabella 9:

Descrizione	Valore
N_{hoop}	3955 N/mm
$N_{longitudinal}$	1977.5 N/mm
α	7.9646°
Spessore	5.6712 mm
N° strati direzione circonferenziale	5.7540
N° strati direzione longitudinale	5.5883

Tabella 9 -risultati analisi "Netting Theory"

Lo spessore è in linea con i risultati che ci si attende dall'analisi FEM mentre l'angolo α sembra essere troppo piccolo per poter sostenere la componente di carico circonferenziale. Alla conclusione dell'analisi saranno verificati e controllati i risultati finali.

5.1 Analisi agli elementi finiti

Per indagare il comportamento meccanico del serbatoio è stato realizzato un modello agli elementi finiti analizzato tramite il risolutore Nastran. La realizzazione del modello è stata realizzata per mezzo del programma di pre-post processing Patran. Le variabili prese in considerazione, ovvero lo spessore del laminato e gli angoli di laminazione sono stati parametrizzati al fine di implementare un'analisi con Matlab per l'individuazione dei valori di ottimo.

GEOMETRIA

Per realizzare la geometria del serbatoio si è preferito utilizzare direttamente il software Patran anziché utilizzare il modello realizzato con SolidWorks, al fine di ridurre i tempi di calcolo per l'analisi di ottimizzazione con Matlab. Come punto di partenza sono state realizzate due circonferenze in corrispondenza delle basi del cilindro dalle quali sono state generate le tre superfici, la superficie cilindrica e le due semi sfere alle estremità. Tutto il lavoro svolto su Patran per la realizzazione del modello è stato salvato su di un file sessione e tutte le variabili inerenti alle proprietà del materiale e alla taglia della mesh sono state parametrizzate per rendere maggiormente fruibile e versatile il lavoro svolto. Il file sessione è un file di testo che contiene al suo interno le istruzioni che Patran è in grado di leggere.

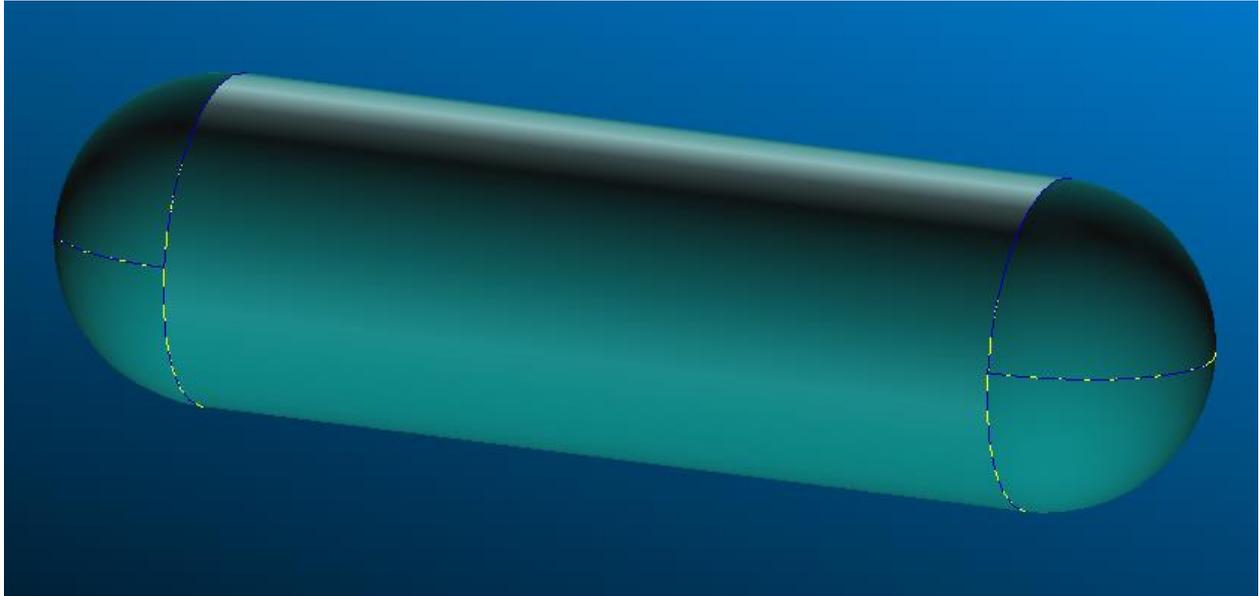


Figura 14 – Geometria serbatoio

MESH E ORIENTAZIONE PLY

Sulle superfici generate è stata applicata una mesh isometrica, il taglio della mesh è stato parametrizzato tramite il parametro reale $m = 12 \text{ mm}$. Si tratta di una modellazione bidimensionale di tipo piastra che sfrutta elementi piani a 3 o 4 nodi e che possiede sei gradi di libertà per nodo corrispondenti alle traslazioni e alle rotazioni rispetto ai due assi giacenti nel piano (rigidezza flessionale) e la rotazione di drilling, ovvero rispetto all'asse ortogonale al piano, e pertanto atto a trasmettere lo sforzo di taglio e i due momenti flettenti. È tipicamente usato per la modellazione di strutture bidimensionali.

Generando la mesh sulle differenti superfici, il programma imposta un sistema di riferimento locale per ogni elemento; è necessario quindi scoprire quale sistema di riferimento abbiano le differenti parti che compongono la struttura, per riuscire ad orientare correttamente il materiale, che altrimenti lavorerebbe in direzioni non coerenti con quelle desiderate.

Esistono due diversi sistemi di riferimento:

- Sistema di riferimento locale dell'elemento: Nastran adotta un sistema di riferimento locale dell'elemento definito "bisector":

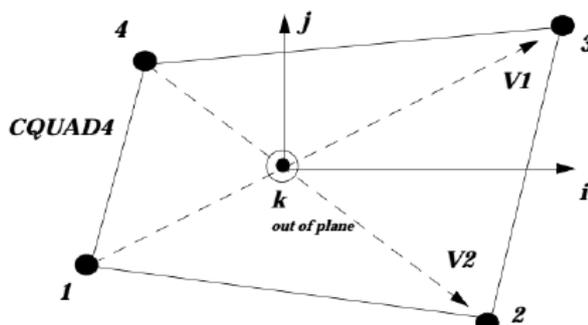


Figura 15 – Sistema di riferimento locale ^[44]

- Sistema di riferimento del materiale: Per l'analisi di strutture multistrato, Nastran associa agli elementi shell un sistema di riferimento "materiale", ovvero un sistema comune a tutti gli strati di uno stesso elemento. Tale sistema di riferimento è definito MCID

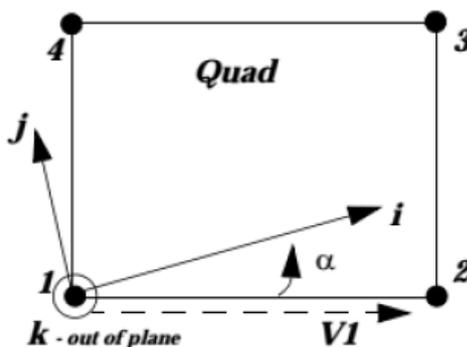


Figura 16 – Sistema di riferimento materiale ^[44]

Verificando il sistema di riferimento delle tre superfici si è notato che nel caso della superficie cilindrica esso è coincidente con quello inteso come locale; dunque, per allineare il ply con angolo $\theta = 0$ a quello dell'elemento non sarebbe stata necessaria alcuna rotazione. Per completezza, si esprime con α l'angolo della quale si deve ruotare il sistema di riferimento del materiale, il cosiddetto

MCID, per portarlo a coincidere con un sistema di riferimento a scelta, solitamente quello dell'elemento. Il sistema di riferimento MCID, con vettori $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$, sarà quello da cui, ruotando opportunamente i ply di differenti angoli θ , si andrà a costruire il laminato. Per i gruppi relativi alle semi cupole della struttura, il sistema di riferimento degli elementi differiva di 90° rispetto a quello di riferimento globale, per cui si è ruotato il Material Orientation direttamente in Patran di un angolo pari a 90° , in senso antiorario.

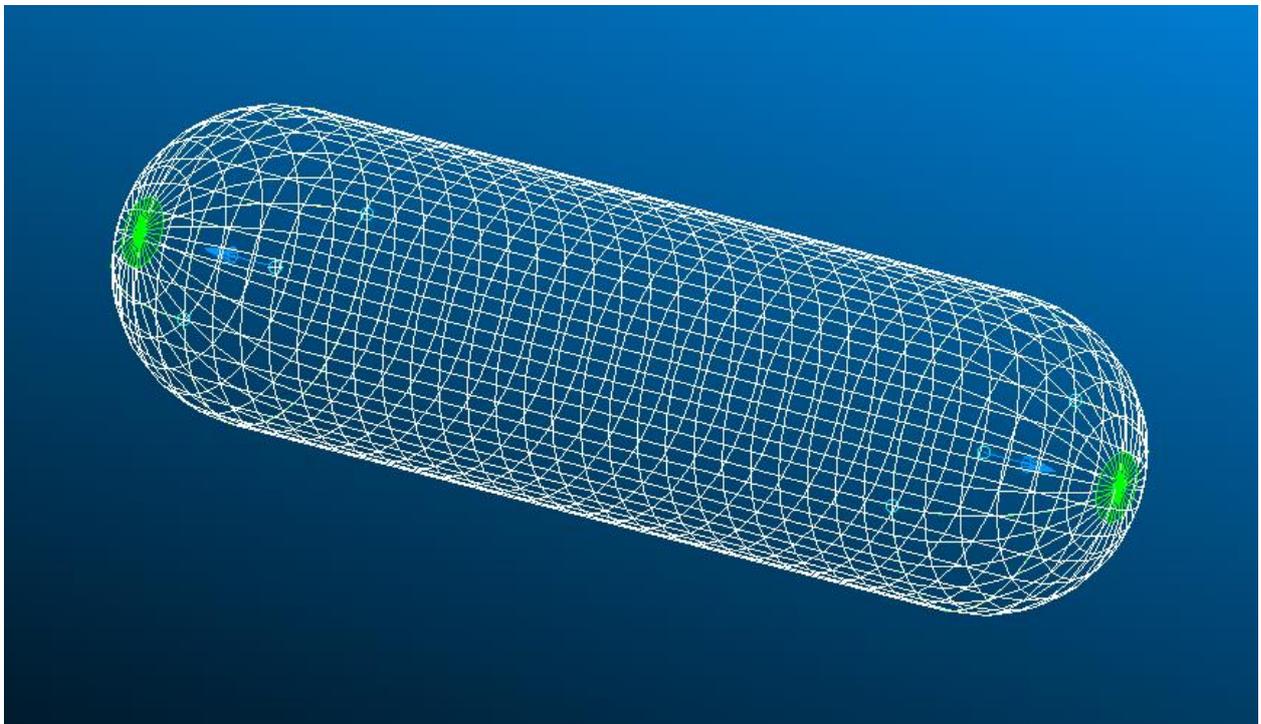


Figura 17 – Mesh serbatoio

VINCOLI E CARICHI

Nell'ipotesi in cui il serbatoio venga ancorato al drone tramite fasce elastiche che avvolgono il serbatoio lungo la sua circonferenza, per la modellazione dei vincoli sono state sfruttate le due curve intermedie generate con la geometria che avvolgono la superficie del serbatoio in corrispondenza delle estremità del cilindro. Queste due curve sono state vincolate lungo i tre assi e le tre rotazioni.

Il carico applicato è la pressione esercitata dal gas all'interno del serbatoio nelle condizioni di massimo, ovvero a 700 bar. Non sono stati presi in considerazione carichi di tipo inerziale dovuti al movimento del drone in quanto questi possono essere considerati trascurabili rispetto al carico di pressione interna.

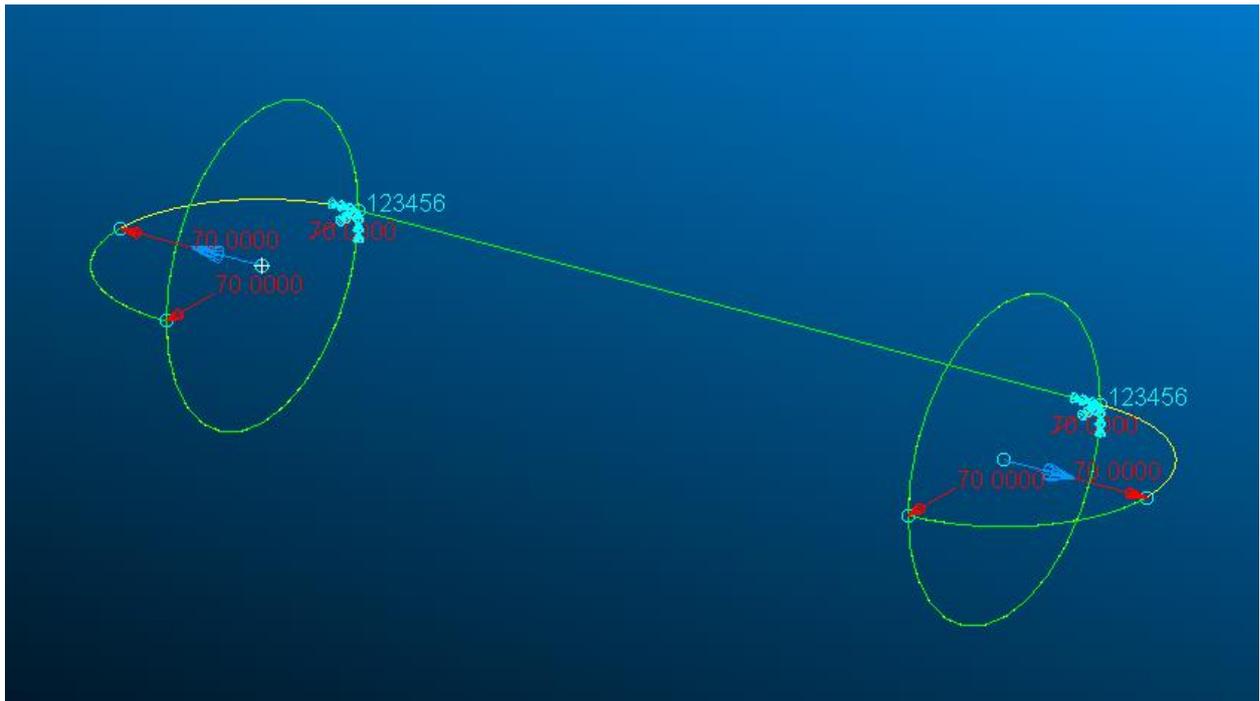


Figura 18 – Vincoli e carichi

MATERIALI E PROPRIETÀ

Le fibre di carbonio sono fibre di circa 5-10 micrometri di diametro e composte principalmente da atomi di carbonio, se ne possono distinguere diverse tipologie a seconda della loro composizione; la fibra di carbonio T300, T700 e T800 differiscono per il loro contenuto di carbonio, la frazione di massa di T300 è 92,5%, T700 è >93%, T800 è >96%. Questo determina una differenza anche nelle proprietà meccaniche del materiale, variando la resistenza, l'elasticità, la densità, etc.

Le fibre di carbonio sono solitamente combinate con altri materiali per formare un composito. Quando viene impregnato con una resina e trattato termicamente, forma un composito che ha un rapporto resistenza/peso molto elevato ed è estremamente rigido e alquanto fragile.

Per questo tipo di applicazione si è optato per un tessuto preimpregnato in fibra di carbonio aerospaziale T800 e resina epossidica che presenta delle elevate proprietà meccaniche di resistenza e rigidità a discapito del costo più elevato. Di seguito sono riportate le caratteristiche del materiale:

Descrizione	Valore
Modulo di elasticità longitudinale E_{11}	135000 MPa
Modulo di elasticità trasversale E_{22}	9660 MPa
Coefficiente di Poisson ν	0.25
Modulo di taglio G_{12}	5860 MPa
Modulo di taglio G_{23}	3460 MPa
Modulo di taglio G_{13}	5860 MPa
Densità ρ	1.8×10^{-9} ton/mm ³

Tabella 10 – Proprietà meccaniche del materiale

Per poter modellizzare il materiale composito è stata utilizzata la funzione "composite" di Patran. Ogni layer rappresenta uno strato di materiale ed è considerato come materiale 2D ortotropo ed è chiamato "lamina". Le proprietà fisiche e meccaniche della lamina corrispondono a quelle del materiale. Le lamine vengono poi posizionate l'una sull'altra a formare il "laminato", ogni lamina è caratterizzata dalla sua orientazione e dal suo spessore.

I valori da dare in input al programma perché svolga l'analisi sono i moduli elastici longitudinali e trasversali, E_{11} e E_{22} , il coefficiente di Poisson ν , il modulo di taglio nelle tre direzioni, che per semplicità si è considerato costante in G_{12} , G_{13} e G_{23} , e la densità del materiale ρ ; questi dati sono necessari per la creazione del materiale che verrà impiegato per l'analisi statica lineare. Per l'analisi del failure index sono necessarie ulteriori informazioni, che andranno a generare quello che il programma riconosce come un nuovo materiale, o per meglio dire come nuova casistica del materiale precedente e che ne descrive il comportamento fuori dal campo di linearità.

I dati necessari sono dunque il carico di rottura a trazione longitudinale e trasversale, F_{t11} e F_{t22} , il carico di rottura a compressione longitudinale e trasversale, F_{c11} e F_{c22} , il carico di rottura a taglio nel piano F_{12} e la short beam strength BS. Ciò che si è creato finora, tuttavia, è solamente il materiale di cui è fatto il singolo ply, inteso come materiale ortotropo; il passo successivo è la creazione del composito vero e proprio, come laminato dei precedenti.

Descrizione	Valore
Carico di rottura a trazione longitudinale F_{t11}	3290 MPa
Carico di rottura a trazione trasversale F_{t22}	79 MPa
Carico di rottura a compressione longitudinale F_{c11}	1490 MPa
Carico di rottura a compressione trasversale F_{c22}	1490 MPa
Carico di rottura a taglio nel piano F_{12}	135 MPa

Tabella 11 – Proprietà a rottura del materiale

Si è deciso di mantenere la direzione di crescita del laminato del tipo Total, per cui il primo ply partirà dalla superficie del serbatoio e crescerà verso l'esterno, seguendo la normale alla superficie imposta. Una volta definito il materiale si può procedere con l'applicarlo al modello definendone le proprietà. In Patran le proprietà possono essere assegnate sia alla geometria sia alla mesh, ma è conveniente definirle sulla geometria per evitare di dover riassegnarle ogni volta che si decide di cambiare la taglia della mesh. Una volta selezionata la geometria bisogna verificare che l'orientazione del materiale sia concorde con l'orientazione degli elementi della mesh essendo il materiale 2d-ortotropo e quindi sensibile a variazioni delle proprietà in base al sistema di riferimento.

5.2 Ottimizzazione dello spessore

Lo scopo di questa analisi è ottimizzare lo spessore del materiale, ovvero ridurre al minimo il peso totale garantendo la resistenza a rottura del serbatoio. Per fare ciò è stato preso in considerazione l'indice di failure secondo il criterio di Tsai Hill, il quale rappresenta un criterio fenomenologico di failure che considera solo gli ammissibili e non la modalità di rottura. È un criterio che Tsai (1968) ha elaborato per le lamine in composito a partire dal criterio di Hill (1950), pensato in origine per materiali ortotropi qualunque. Il criterio di Tsai-hill è rappresentato dalla seguente espressione ^[45]:

$$FI = \frac{\sigma_1^2}{X^2} - \frac{\sigma_1\sigma_2}{X^2} + \frac{\sigma_2^2}{Y^2} + \frac{\tau_{12}^2}{S^2} < 1$$

Dove:

- X= tensione a rottura lungo le fibre;
- Y= tensione a rottura perpendicolare alle fibre;
- S= tensione di rottura a taglio nel piano;

Quindi ricapitolando il criterio va a rapportare tra loro le tensioni presenti nella struttura con gli ammissibili a rottura associati al materiale. Come si vede sono considerati anche le mutue interazioni dei carichi; infatti, la rottura è associata alla somma algebrica dei singoli valori rapportati all'ammissibile associato, che deve essere strettamente minore di uno. Il criterio si dice appunto interattivo, poiché i tre fenomeni non sono indipendenti uno dall'altro, cioè si ipotizza che la rottura di uno strato sia dipendente dalla combinazione di carico.

Prima di procedere con l'analisi, si devono tenere in considerazione alcune cose: la scelta dello spessore e la preparazione degli script.

Lo spessore della lamina è pari a 0.25 mm ed è fisso, nella realtà si modifica il numero di strati per ottenere lo spessore del laminato ottimale. Nel modello matematico, per ragioni legate alla fattibilità della simulazione, si è optato per mantenere il numero di strati costante variando lo spessore della singola lamina, il risultato dell'analisi sarà quindi uno spessore che d'ora in poi verrà definito "spessore equivalente". Successivamente, si va a convertire il risultato ottenuto con la configurazione a spessore costante 0,25 mm e numero di strati congruo.

Mentre per quanto riguarda la creazione di uno script, è bene tenere presente che è personalizzabile in base alle richieste di output e di analisi. Con Matlab è quindi possibile effettuare in automatico quello che prima era effettuato manualmente, percorrendo ogni singolo step: a partire dalla lettura del file sessione precedentemente preparato, cambiando in automatico le variabili di interesse di una generica analisi fino alla lettura dei file .f06 o eventuali report

aggiuntivi. L'unico requisito che si richiede è quello di avere un file sessione, quindi un modello, già scritto e pronto per l'analisi.

Lo script implementato su Matlab è riassunto dal flowchart qui riportato e può essere suddiviso in 4 parti:

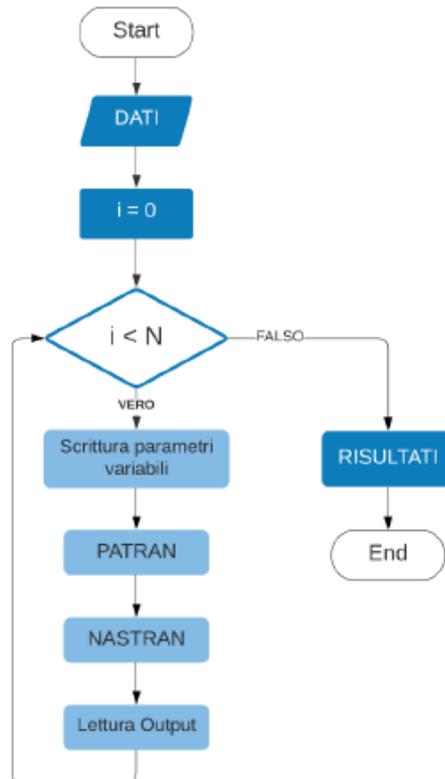


Figura 19 – Flow Chart

1. La parte primaria prevede l'inizializzazione dei parametri variabili e dei file utilizzati da Patran e Nastran
2. Tramite un ciclo for viene fatto leggere il primo file sessione a Patran che genera geometria e mesh e applica materiali, proprietà, vincoli e carichi. Tramite opportuno comando, Nastran effettua l'analisi. Successivamente viene riaperto Patran per riaprire il database, accedere ai risultati.

```

% Creazione del database PATRAN e scrittura del file bdf corrispondente;
str=['output=system('patran.exe -sfp ',fses,' -b -ans yes');'];
eval(str);

pause(12)

%riapertura PATRAN per attaccare i risultati ed estrarre il report
str=['output=system('patran.exe -sfp ',fses2,' -b -ans yes');'];
eval(str);

```

Figura 13 – Istruzioni Matlab 1

Si noti che la funzione `pause` serve a interrompere brevemente l'esecuzione dello script di Matlab, in quanto l'elaborazione del file sessione richiede un certo lasso di tempo che spesso è proporzionale alla complessità del modello e al numero degli elementi finiti.

3. Il massimo Failure Index non è identificato univocamente all'interno del file f06, per cui è stata implementata nel codice la lettura di un ulteriore file sessione che ha il compito di aprire il database precedentemente creato, attaccare i risultati al modello e compilare un report che riporti tutti i valori di Failure Index. Una volta generato il report, questo viene aperto e letto da Matlab che riconosce la stringa: " -Source ID--Entity ID-

--Sub ID----Scalar Value--" ed estrae il valore massimo di Failure Index.

```
% Lettura dei risultati dal file report;

fid4=fopen(frep,'r');

fnd=0;

while fnd==0

    str=fgetl(fid4);

    if length(str)==51 & str==' -Source ID--Entity ID---Sub ID----Scalar Value-'

        fnd=1;

        str=fgetl(fid4);
        str=fgetl(fid4);

        fseek(fid4,-13,'eof');
        FI(i,:)=(fscanf(fid4,'%E',inf));

    end
end
```

Figura 20 – Istruzioni Matlab 2

4. Nella parte finale del codice è presente il contatore delle analisi, i comandi di salvataggio dei risultati e i calcoli finali.

Dai risultati viene estrapolato un primo valore indicativo dello spessore equivalente corrispondente ad un failure index pari a 0.8 (al di sotto dell'unità di un 20% cautelativo). Il numero di strati del laminato è stato fissato a 20 con una laminazione che segue il pattern di angoli prefissato: -45° , 0° , 45° , 90° . Con questa configurazione il risultato è uno spessore equivalente per strato di 0.469 mm e spessore totale di 9.38 mm. Considerando che il singolo strato ha uno spessore di circa 0.25, il numero di strati equivalenti è pari a 38, seguendo lo stesso pattern di 4 angoli ripetuto circa 10 volte. Questo è il dato di partenza da cui è stata impostata l'ottimizzazione seguente.

5.3 Ottimizzazione strategia di laminazione

Questo secondo codice Matlab è del tutto analogo allo script realizzato per il calcolo degli spessori, con l'unica differenza che il parametro variabile non è più lo spessore, il quale è fisso e pari a 0.469 mm, ma la strategia di laminazione. Sono state valutate diverse soluzioni per l'individuazione della strategia di laminazione ottimale. Per un'analisi completa che tenga conto di tutte le casistiche bisognerebbe considerare che tutti gli strati del laminato possano variare da 0° a 180° e calcolare tutte le possibili combinazioni tra le diverse angolazioni degli strati. Tale analisi sarebbe estremamente onerosa e porterebbe ad analizzare un numero di casi estremamente simili tra loro con un beneficio estremamente ridotto ai fini dell'ottimizzazione. Si è optato, dunque, per applicare due semplificazioni all'analisi:

- Sono stati presi in considerazione solo quattro orientazioni, ovvero: -45° , 0° , 45° , 90° ; in quanto rappresentano di fatto le principali orientazioni di laminazione degli strati;
- è stato scelto un pattern di quattro strati, la cui orientazione è una combinazione lineare dei quattro angoli presi in considerazione, che si ripete cinque volte a formare il laminato con spessore pari allo spessore equivalente totale precedentemente ricavato.

Tali semplificazioni hanno permesso di ridurre i tempi di calcolo garantendo un risultato soddisfacente allo scopo dello studio.

L'analisi per l'ottimizzazione della strategia di laminazione è del tutto simile all'ottimizzazione dello spessore, stavolta però i parametri variabili sono gli angoli di orientazione degli strati. Lo script, quindi, prevede sempre quattro fasi:

1. L'inizializzazione dei parametri variabili e dei file utilizzati da Patran e Nastran;
2. All'interno del ciclo for viene riprodotta l'analisi FEM per mezzo del solutore Nastran variando ad ogni iterazione i quattro angoli;
3. Viene generato il report per la lettura del massimo Failure Index;
4. Al termine del ciclo vengono memorizzati i risultati in una variabile vettoriale.

Delle oltre duecento iterazioni analizzate nella figura sottostante sono riportate le iterazioni sotto l'unità e quindi con un carico ultimo di rottura accettabile secondo il criterio di Tsai Hill.

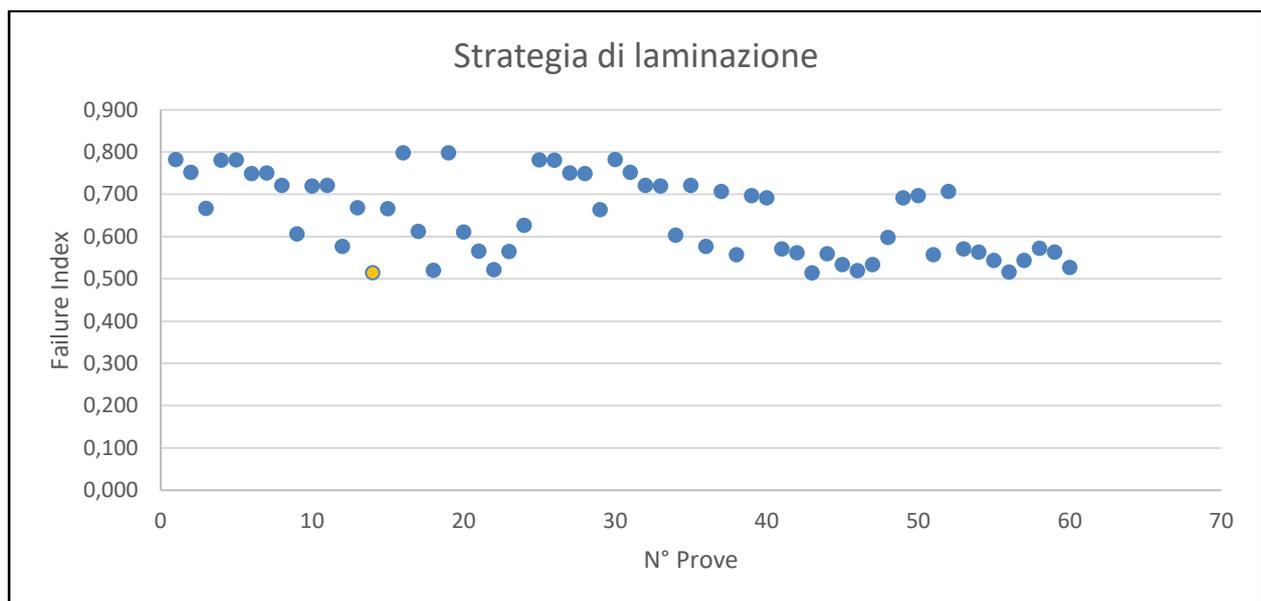


Figura 21 – Failure index per le diverse strategie di laminazione

Di tutti i valori riscontrati le laminazioni più efficaci sono risultate essere $[0^\circ, 0^\circ, 90^\circ, 90^\circ]$ e la speculare $[90^\circ, 90^\circ, 0^\circ, 0^\circ]$ con un indice di failure rispettivamente di 0.514 e 0.516.

Utilizzando la laminazione $[0^\circ, 0^\circ, 90^\circ, 90^\circ]$ tramite un nuovo calcolo iterativo è stato individuato il valore ottimale di spessore, di 7.7 mm, che corrisponde ad

un numero di strati pari a 32. Qui di seguito i valori di indice di failure secondo Tsai Hill e di massima deformazione.

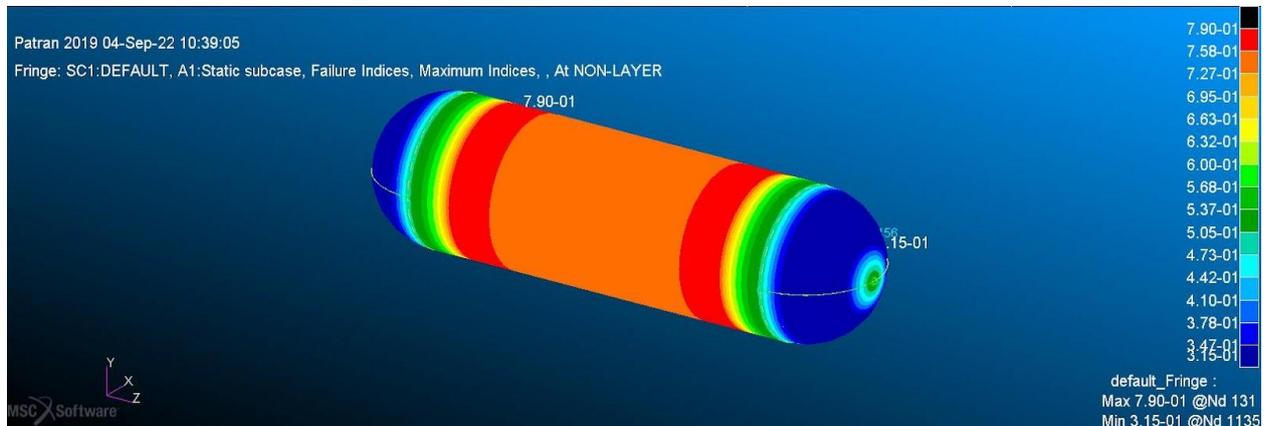


Figura 22 –Massimo valore di Failure Index secondo il criterio di Tsai Hill

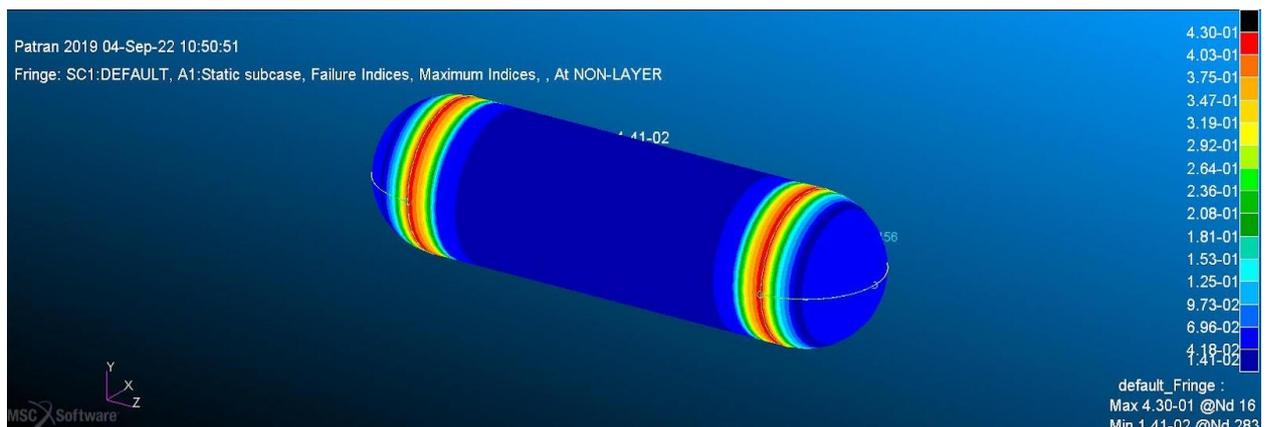


Figura 23 –Massimo valore di Failure Index secondo il criterio della massima deformazione

In seconda battuta, si è optato per implementare il Latin Hypercube Sampling (LHS). Si tratta di un metodo per generare campioni casuali di valori. È ampiamente utilizzato nella simulazione numeriche, perché può ridurre drasticamente il numero di esecuzioni necessarie per ottenere un risultato ragionevolmente accurato.

LHS si basa sul quadrato latino, che ha un singolo campione in ogni riga e colonna. Una griglia quadrata contenente le posizioni dei campioni è un quadrato latino se, e solo se, è presente un solo campione in ogni riga e ogni

colonna. Un ipercubo latino è la generalizzazione di questo concetto a un numero arbitrario di dimensioni, per cui ogni campione è l'unico in ciascun iperpiano allineato all'asse che lo contiene. Il Latin Hypercube Sampling unidimensionale implica la divisione della funzione di ripartizione (funzione di variabile reale che racchiude le informazioni su un fenomeno riguardanti la sua distribuzione prima) in n partizioni uguali, e quindi scegliendo un punto dati casuale in ciascuna partizione. ^[40]

Tramite questa funzione è possibile ridurre i tempi di calcolo campionando i parametri di riferimento da un bacino dati più ampio, diventa possibile quindi eliminare la seconda semplificazione e considerare tutti gli strati in gioco e non solo il pattern da quattro. Su Matlab è facilmente implementabile grazie al comando "lhsdesign". Partendo dai risultati ottenuti dall'analisi precedente è stato modificato lo script in modo da avere come dati in input trentadue strati di laminato. Facendo assumere a ciascuno strato un'orientazione di -45° , 0° , 45° o 90° il numero di possibili combinazioni è estremamente elevato e incompatibile con i tempi di calcolo di una simulazione numerica. Grazie alla funzione lhsdesign è stato possibile estrapolare 200 vettori da 32 angoli come campioni rappresentativi dell'insieme e lanciare l'analisi su questi campioni. I risultati, epurati dei valori con indice di failure maggiore di 1, sono riportati nella figura sottostante:

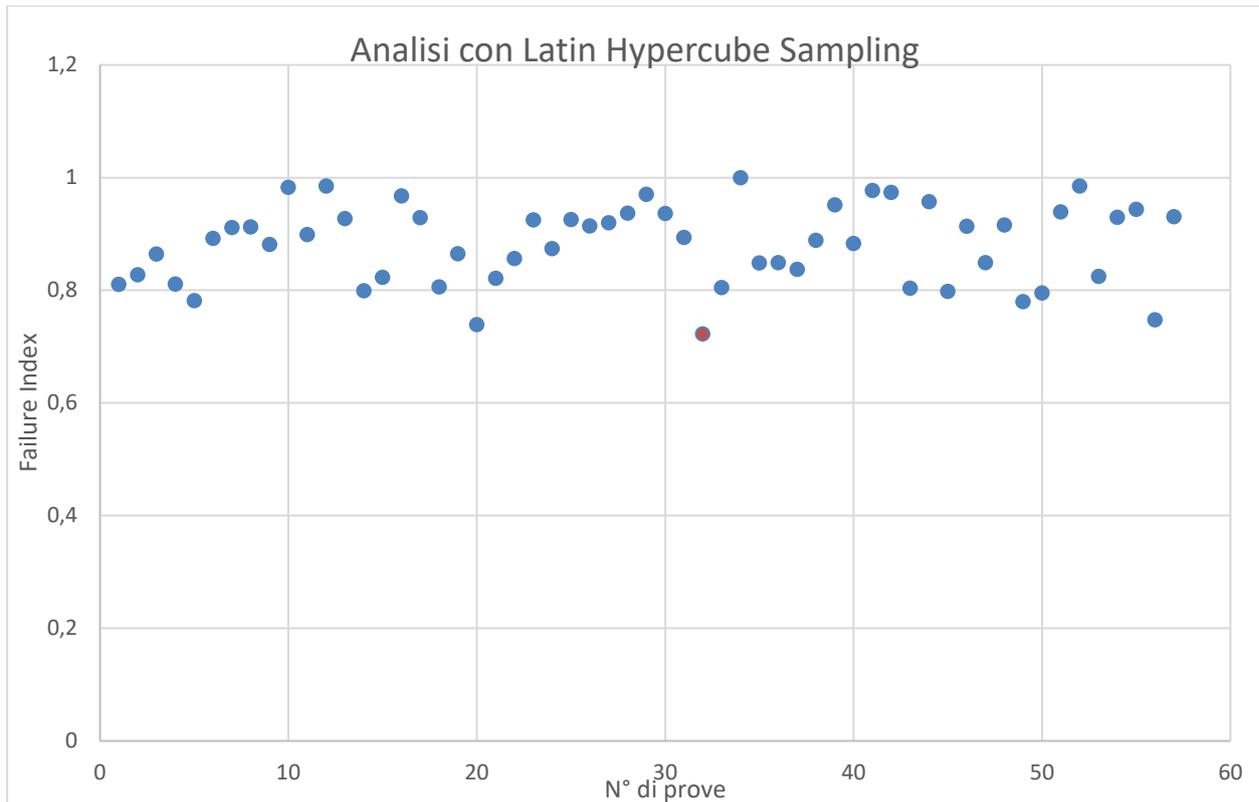


Figura 424 -Valori di failure index ricavati dall'analisi dei dati ricavati tramite LHS

Il minimo valore di indice di failure ricavato è pari a 0.723 e corrisponde alla seguente sequenza di laminazione:

[0°, -45°, 90°, -45°, 45°, 45°, 45°, 90°, -45°, -45°, 0°, 45°, 90°, 90°, 90°, -45°, 45°, -45°, 0°, -45°, 0°, 90°, 0°, -45°, 90°, 90°, 90°]

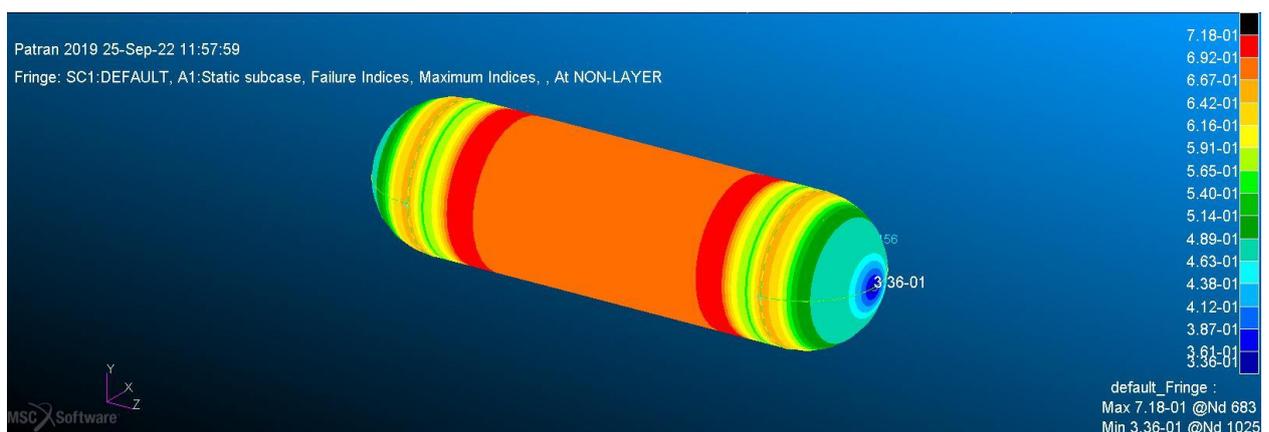


Figura 25 -Massimo valore di failure index secondo il criterio di Tsai Hill

6. Conclusioni

Questo studio si è posto l'obiettivo di presentare un excursus sullo stato dell'arte dello stoccaggio di idrogeno. Il fine è di identificare la tecnologia che meglio si adatta all'applicazione interessata, ovvero alimentare un sistema di celle a combustibile a bordo di un drone. La soluzione idonea è l'utilizzo di un serbatoio di gas compresso in quanto presenta le seguenti caratteristiche:

- Potere calorifico inferiore (proprietà di un combustibile definita come la quantità di calore rilasciata bruciando una determinata quantità di materia);
- Ottimo livello di densità gravimetrica, intorno al 6%;

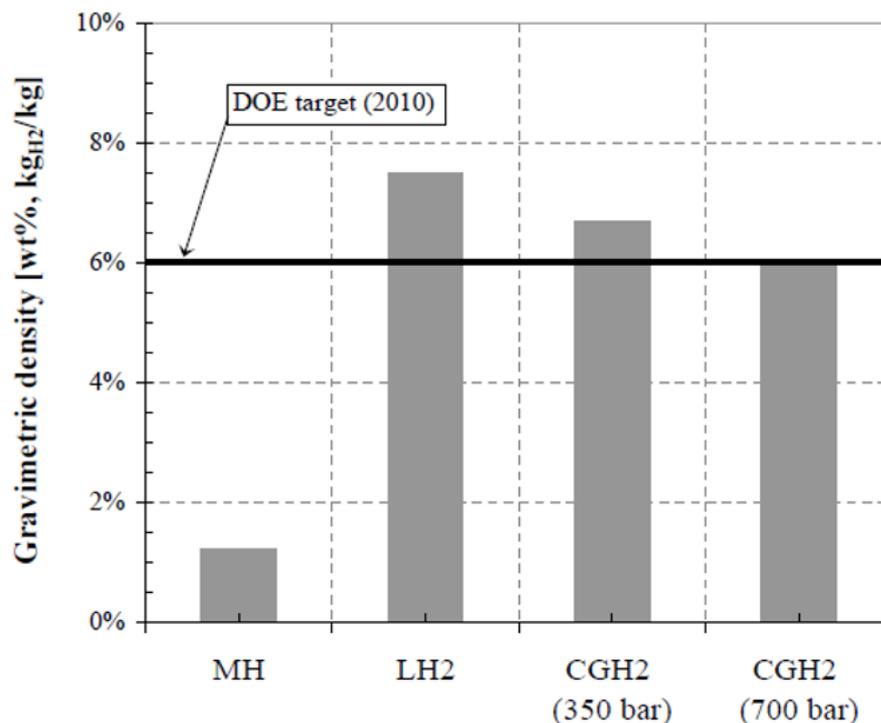


Figura 26 – Densità gravimetrica dei principali metodi di stoccaggio dell'idrogeno ^[41]

- Minore complessità di realizzazione e manutenzione soprattutto se comparato con la soluzione criogenica ad idrogeno liquido

Un altro componente fondamentale del sistema a celle a combustibile che mette in collegamento la cella con il serbatoio è la valvola. Si tratta di un elemento delicato a cui è richiesto un grande sforzo per soddisfare la richiesta

di variazione di pressione tra le due parti collegate. Nel secondo capitolo sono state indagate le caratteristiche di questo componente ponendo l'accento sul fenomeno dell'embrittlement, sulla variazione di pressione e sulla geometria dell'otturatore fornendo spunti interessanti per la realizzazione del design di una valvola per idrogeno per applicazioni mobili.

È stato poi costruito un modello per la determinazione del volume del serbatoio compresso. Tale modello è basato sul calcolo delle prestazioni energetiche del drone a batteria, al quale viene sostituito un sistema di celle a combustibile. Il parametro variabile è il volume del serbatoio e ad ogni iterazione vengono calcolati l'autonomia di volo (in hovering) e la massa del sistema energetico. L'obiettivo del modello è la determinazione della soluzione che presenti il massimo valore di autonomia con il minimo peso del sistema energetico. Sono state studiate tre configurazioni di pressione, a 300, 450 e 700 bar. Dall'analisi dei risultati è emerso che la soluzione ottimale ha una pressione di 700 bar, un volume di circa 7 litri, una massa del sistema energetico di 12 kg e un'autonomia di 86 minuti. Il drone di riferimento è lo Staaker BG200 che ha un MTOW di 25 kg per cui il massimo payload trasportabile in questa configurazione è di 5.5 kg. È stato quindi verificato che tale valore fosse compatibile con il tipo di applicazione prevista per un drone da ricognizione per agricoltura 4.0. Il peso indicativo del payload necessario è al di sotto del payload massimo trasportabile ed è riportato in tabella 12.

Descrizione	Peso
Massa massima al decollo	25 kg
Massa sistema energetico	12 kg
Massa a vuoto	7.5 kg
Massa payload	5.5 kg

Tabella 12 – Masse drone

Descrizione componenti	Peso
Sensori GNSS RTK	0.5 kg
Camere x3	1 kg
Supporto	0.5 kg
Totale payload	2 kg

Tabella 13 - Masse payload

Partendo dai dati ricavati e dalle analisi effettuate è stato possibile realizzare un modello matematico del serbatoio da poter analizzare e ottimizzare. Lo scopo principale è la minimizzazione del peso del serbatoio a parità di volume interno garantendo l'integrità strutturale. Per far ciò ci si è principalmente focalizzati sull'ottimizzazione dello spessore e della strategia di laminazione. È stato realizzato un codice matlab che in maniera iterativa, variando la laminazione e lo spessore restituisce i valori di Failure Index. Come angoli di laminazione sono stati scelti -45° , 0° , 90° , 45° e per ridurre i tempi di calcolo è stato considerato un pattern di 4 strati che si ripete per il numero di laminazioni necessario.

L'analisi ha prodotto come esito uno spessore di 7.7 mm a cui corrisponde la seguente laminazione di 32 strati:

[0° , 0° , 90° , 90° , 0° , 0° , 90° , 90°].

Dall'interpretazione dei risultati è possibile dedurre che le laminazioni più efficaci sono combinazione degli angoli 0° e 90° , la cui orientazione sopporta rispettivamente i carichi longitudinali e circolari. Questa soluzione

risulta essere maggiormente veritiera e compatibile con la distribuzione dei carichi di pressione rispetto all'angolo α di circa 8° trovato dalla netting theory. Il risultato ottenuto è frutto delle semplificazioni effettuate al fine di ridurre i tempi di calcolo. Ci si è, quindi, interrogati sulla possibilità di analizzare a parità di numero di strati le diverse strategie di laminazione come combinazione degli angoli -45° , 0° , 45° , 90° . Dato l'elevato numero di iterazioni per sondare tutte le possibilità è stata implementato il Latin Hypercube Sampling per estrapolare 200 vettori rappresentativi dell'insieme di combinazioni possibili. Dall'analisi effettuata è stata ricavata una combinazione di angoli che permette di ridurre l'indice di failure a 0,723.

Dall'interpretazione dei risultati si deduce come ci sia ancora margine di miglioramento ma la soluzione è vicina al valore di convergenza per cui andare ad affinare l'analisi con ulteriori calcoli potrebbe rivelarsi poco efficiente a fronte del costo del calcolo.

Vorrei concludere facendo riferimento a possibili raccomandazioni per studi futuri, come ad esempio un approfondimento sulla geometria della cupola terminale del serbatoio. La geometria scelta è la cupola emisferica che garantisce un'uniforme distribuzione dei carichi, ma per applicazioni di questo tipo esistono altre geometrie che potrebbero garantire risultati altrettanto validi o anche migliori; si tratta del contorno geodetico. Tale modello è considerato molto efficiente per i serbatoi a pressione realizzati con la tecnica dell'avvolgimento del filo in quanto presenta una distribuzione delle sollecitazioni costante e una condizione antiscivolo per le fibre. In termini matematici, corrisponde a una curva che collega due punti all'interno di una superficie deformata secondo la distanza più breve ^[46].

Sarebbe, inoltre, auspicabile che ulteriori ricerche future sondassero la possibilità di utilizzare algoritmi genetici per ricavare la soluzione di ottimo. L'algoritmo genetico permetterebbe di valutare diverse soluzioni di partenza, ricombinandole e producendo nuove soluzioni che vengono valutate scegliendo le migliori nel tentativo di convergere verso le soluzioni di ottimo. L'ultimo step sarebbe un test sperimentale provando a realizzare fisicamente il serbatoio e testarne le proprietà meccaniche attraverso prove sperimentali. Esistono diverse tecniche per la realizzazione dei compositi, quella più indicata per questo tipo di applicazione è il cosiddetto filament winding. Questo processo prevede l'avvolgimento di filamenti sotto tensione su un mandrino rotante. Il mandrino ruota attorno al suo asse mentre le fibre vengono depositate nella configurazione o angolo desiderati rispetto all'asse di rotazione. Esistono diversi programmi di simulazione come CADWIND che permettono di simulare tale tecnica modificandone i parametri a seconda delle necessità.

Con la ricerca svolta, sono stati raggiunti gli obiettivi prefissati, il lavoro effettuato sarà una buona base da cui partire per lo sviluppo del progetto di un drone alimentato a celle a combustibile.

7. Bibliografia

- [1] Stoccaggio idrogeno energycue: <https://bit.ly/3r5n3wa>
- [2] J Dutczak *"Compressed hydrogen storage in contemporary fuel cell propulsion systems of small drones"* 2018
- [3] Hydrogen storage energy.gov: <https://bit.ly/3LLpWMw>
- [4] Baldini Samuele, *"Stoccaggio di Idrogeno"*, Corso di laurea in Fisica, Università degli studi di Parma, 3 giugno 2014
- [5] Bent Sørensen, Giuseppe Spazzafumo, *"Hydrogen and Fuel Cells (Third Edition)"*, Academic Press, 2018
- [6] Ilgaz Cumalioglu, *"Modeling and simulation of high-pressure hydrogen storage tank with dynamic wall"*, 2005
- [7] Henrietta W. Langmi, et al. Chapter 13 - Hydrogen storage, *"Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications"*, Elsevier, 2022
- [8] Lawrence Livermore *"Compact H2 Storage with Extended Dormancy in Cryogenic Pressure Vessels"*, National Laboratory, 2010
- [9] R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng and R. Kumar, *"System Level Analysis of Hydrogen Storage Options"*, 2010 DOE Hydrogen Program Review, Washington, DC, 2010
- [10] Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM., *"Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation"*, Int J Hydrogen Energy 2019
- [11] Kojima Y, et al. *"Hydrogen adsorption and desorption by carbon materials"*, J Alloys Compd 2006
- [12] Dillon A, Jones KM, Bekkedahl TA, Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ. *"Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes"*, Nature 1997
- [13] Hirscher M, et al. *"Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?"* J Alloys Compd 2003
- [14] Immagazzinamento dell'idrogeno, Nanotubi: <https://bit.ly/3SnXySC>

- [15] Czaja AU, Trukhan N, Müller U. "Industrial applications of metal-organic frameworks". Chemical Society Reviews, May 2009
- [16] Bhattacharyya R, Mohan S. "Solid state storage of hydrogen and its isotopes: an engineering overview", Renew Sustain Energy Rev 2015
- [17] Materials-based hydrogen storage Available: <https://bit.ly/3CahO4O>
- [18] Wang K, Zhang J-G, He P. "Theoretical study on the structure and dehydrogenation mechanism of mixed metal amidoborane, Na [Li (NH₂BH₃)]", J Alloys Compd 2013
- [19] I.A. Hassan, Haitham S. Ramadan, Mohamed A. Saleh, Daniel Hissel, "Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021
- [20] von Colbe JB, et al. "Application of hydrides in hydrogen storage and compression: achievements, outlook and perspectives", Int J Hydrogen Energy 2019
- [21] Rusman NAA, Dahari M. "A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications", Int J Hydrogen Energy 2016
- [22] Zhang XL, Liu YF, Zhang X, Hu JJ, Gao MX, Pan HG. "Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis", Mater. Today Nano 2020
- [23] Cirić KD, et al. "A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti-Fe-Ni intermetallics—Behind substitution of iron by nickel", Int J Hydrogen Energy 2012
- [24] Maeda T, Fuura T, Matsumoto I, Kawakami Y, Masuda M. "Cyclic stability test of AB₂ type (Ti, Zr)(Ni, Mn, V, Fe) 2.18 for stationary hydrogen storage in water contaminated hydrogen", J Alloys Compd 2013
- [25] Latroche M, Percheron-Guégan A. "Structural and thermodynamic studies of some hydride forming RM₃-type compounds (R=lanthanide, M=transition metal)", Journal of Alloys and Compounds, 2003

- [26] Ley MB, et al. "Complex hydrides for hydrogen storage–new perspectives", Mater Today 2014
- [27] Tarasov BP et al., "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies, International Journal of Hydrogen Energy", 2020
- [28] Metal hydrides for hydrogen storage and hydrogen compression <https://bit.ly/3dPc1Iq>
- [29] Strubel V., "STORHY: hydrogen storage systems for automotive applications", Magna Steyr Fahrzeugtechnik AG&Co KG; 2008
- [30] Novel efficient solid storage for hydrogen | Projects CORDIS | <https://bit.ly/3UBOX0y>
- [31] Baricco M, et al. "SSH2S: hydrogen storage in complex hydrides for an auxiliary power unit based on high temperature proton exchange membrane fuel cells", J Power Sources 2017
- [32] HyCARE focuses on large-scale, solid-state hydrogen storage. Fuel Cell Bull 2019; 2019
- [33] McPhy, "GKN to boost deployment of solid-state hydrogen storage", Fuel Cell Bull 2014
- [34] First UAV test flight with Cella solid-state hydrogen storage. Fuel Cell Bull 2016
- [35] Jianjun Ye, Junxu Cui, Zhengli Hua, Junlong Xie, Wenzhu Peng, Wei Wang, "Study on the high-pressure hydrogen gas flow characteristics of the needle valve with different spool shapes", International Journal of Hydrogen Energy, 2022
- [36] Tao Jiang, Jiru Zhong, Xiaocheng Zhang, Wulin Wang, Kaishu Guan, "Hydrogen embrittlement induced fracture of 17-4 PH stainless steel valve stem", Engineering Failure Analysis, Volume 113, 2020
- [37] Jin-yuan Qian, Jia-yi Wu, Zhi-xin Gao, Angjian Wu, Zhi-jiang Jin, "Hydrogen decompression analysis by multi-stage Tesla valves for hydrogen fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 26, 2019

- [38] Apeland, Jørgen & Pavlou, D. & Hemmingsen, Tor. "Suitability Analysis of Implementing a Fuel Cell on a Multicopter Drone", Journal of Aerospace Technology and Management, 2020
- [39] Reza Mohammadzadeh Gheshlaghil Mohammad et al. "Analysis of Composite Pressure Vessels" Engineering Research Centre, Tabriz, Iran, 2
- [40] Olsson, A. et al. "On Latin hypercube sampling for structural reliability analysis", Structural Safety: Volume 25, 2018
- [41] Gambini, M., Guizzi, G.I., Manno, M., Vellini, M., "Metal Hydride Storage Systems: State of the Art Analysis and Integration in FC-based Energy Systems.", In Proceedings of Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions (HYPOTHESIS VII) conference, 2007
- [42] Docsity - Fondamenti di progettazione strutturale meccanica
<https://bit.ly/3LNt0Yw>
- [43] J Dutczak "Compressed hydrogen storage in contemporary fuel cell propulsion systems of small drones" IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2018
- [44] MSC/NASTRAN Quick Reference Guide, MSC/PATRAN User Manual
- [45] Niu, Michael C. "Composite Airframe Structures", Hong Kong Conmilit Press LTD. 2010
- [46] Seber, Guclu & Baker, Myles & Roughen, Kevin & Griffin, Joseph & Triplett, Matt. "A Process for Shape Optimization of Filament Wound Pressure Vessels. Collection of Technical Papers" - 11th AIAA/ISSMO Multidisciplinary Analysis and Optimization Conference, 2006