PAT 196 WO

DESCRIZIONE

Titolo

Dispositivo elettrochimico ricaricabile per la produzione di energia elettrica

5 Campo tecnico

La presente invenzione si riferisce al campo dei dispositivi elettrochimici per la produzione e l'accumulo di energia, specialmente quelli impiegati per alimentare veicoli elettrici.

10 In particolare l'oggetto della presente invenzione è un dispositivo capace sia di accumulare energia che di produrla, usando come fonte di energia l'idrogeno in combinazione con l'ossigeno.

Il dispositivo elettrochimico può essere ricaricato sia tramite energia elettrica che per iniezione diretta di idrogeno gassoso.

Stato della tecnica

25

30

Sono noti dei dispositivi elettrochimici, in grado di immagazzinare energia elettrica sotto forma di energia chimica;

20 in funzione di dove viene immagazzinata l'energia questi dispositivi si dividono in batterie, o celle elettrochimiche, e in celle a combustibile, in inglese fuel cell.

In una batteria l'energia è immagazzinata nella batteria stessa mentre in una cella a combustibile l'energia è immagazzinata in un combustibile esterno alla cella stessa, mentre il comburente è tipicamente l'ossigeno contenuto nell'aria circostante. La cella a combustibile è pertanto un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica, ma quest'ultima non può essere immagazzinata all'interno della cella a combustibile.

Nella batteria, o cella elettrochimica, la trasformazione dell'energia, da chimica ad elettrica, avviene grazie ad una reazione di ossidoriduzione, nella quale una prima so-

stanza subisce un processo di ossidazione, perdendo elettroni, mentre una seconda sostanza acquista detti elettroni, subendo un processo di riduzione.

Ogni batteria ha un polo positivo, chiamato catodo, e un polo negativo, chiamato anodo, quest'ultimo ha un livello di potenziale elettrico inferiore a quello del catodo.

Quando la batteria viene connessa ad un circuito esterno dal polo negativo fluiscono elettroni che generano una corrente elettrica continua; la differenza di potenzia-

10 le elettrico che genera il flusso elettrico è funzione delle reazioni di ossidazione e riduzione e la produzione di energia elettrica cessa quando queste reazioni chimiche raggiungono lo stato di equilibrio.

Le batterie vengono caricate di energia per mezzo di ener15 gia elettrica, tramite un alimentatore normalmente chiamato
caricabatteria; i tempi di trasferimento dell'energia elettrica in energia elettrochimica dipendono dalle caratteristiche della batteria, oltre che da quelle
dell'alimentatore.

20 Per accorciare i tempi di ricarica si possono costruire alimentatori più potenti, tuttavia per tutti i tipi di batterie note, si individua un limite, tipico della tecnologia utilizzata, oltre il quale si innesca un rapido deterioramento fisico della batteria e il numero dei possibili cicli

25 di carica-scarica si riduce drasticamente.

Per non eccedere detto limite i tempi di ricarica non possono essere troppo ridotti.

Altri problemi comuni a tutte le batterie note sono il notevole peso in rapporto alla quantità di energia trasporta-

30 bile e la progressiva perdita di capacità d'immagazzinamento di energia nel corso dei cicli di carica e scarica.

In una cella a combustibile l'energia elettrica viene pro-

dotta a partire da alcune sostanze, tipicamente idrogeno ed ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica, in quanto il principio alla base delle celle a combustibile è quello della generazione diretta, a partire dalle sostanze reagenti, per esempio idrogeno ed ossigeno, di una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica, in modo analogo alle batterie elettriche, anziché attraverso processi di conversione di energia, come si fa invece nei generatori elettrici azionati da macchine a combustione termica.

10

15

20

25

30

La reazione elettrochimica si basa sull'idea di scindere le molecole dell'idrogeno combustibile o dell'ossigeno comburente in ioni positivi ed elettroni; questi ultimi, attraversando un circuito esterno, forniscono una corrente elettrica proporzionale alla velocità della reazione chimica, detta corrente elettrica è così utilizzabile per qualsiasi scopo.

Un aspetto assai interessante delle celle a combustibile consiste nella loro possibilità di essere alimentate ad idrogeno, rilasciando in atmosfera soltanto vapore acqueo, tuttavia l'idrogeno non esiste libero in natura, e deve pertanto essere prodotto. Il processo di produzione dell'idrogeno, senza ricorrere a processi nocivi per l'ambiente che rilascino CO2 in atmosfera, impiega degli elettrolizzatori, ossia degli apparati in grado di scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno tramite elettrolisi.

Attualmente il limite principale delle celle a combustibile risiede nella difficoltà di immagazzinare l'idrogeno, per il quale servono dei recipienti in pressione, e nelle alterazioni termiche che avvengono sia in fase di rifornimento che durante il funzionamento della cella a combustibile.

Il ciclo di funzionamento degli attuali sistemi a celle a combustibile si articola in tre fasi principali, ognuna

delle quali impegna uno specifico apparato: la prima fase è quella della produzione dell'idrogeno a partire dall'acqua e necessita di un apposito elettrolizzatore, la seconda fase è quella del trasporto e dello stoccaggio dell'idrogeno che servirà ad alimentare la cella a combustibile, che richiede un apposito serbatoio in pressione (tipicamente 300-700 bar), ed infine la terza fase è quella della produzione di energia elettrica nella cella a combustibile stessa.

Gli attuali autoveicoli alimentati con l'idrogeno sono per10 tanto equipaggiati con serbatoi di idrogeno dai quali vengono rifornite le celle a combustibile, mentre gli elettrolizzatori che producono l'idrogeno, i quali per poter funzionare devono essere collegati alla rete elettrica, non
vengono mai installati sul mezzo mobile.

I sistemi per autoveicoli attualmente più diffusi utilizzano serbatoi ma, essendo l'idrogeno una sostanza altamente infiammabile, questo implica notevoli problemi di sicurezza e il loro impiego presenta rischi e criticità importanti.

Per ovviare a questi problemi sono stati messi a punto dei 20 processi che sfruttano la proprietà di alcune polveri metalliche, in particolare metalli idruri, di assorbire e rilasciare idrogeno, dette polveri metalliche inserite all'interno di serbatoi, sono in grado di immagazzinare in poco spazio grandi quantità di idrogeno a pressioni molto

25 basse, comprese fra 1 e 10 bar, ma al tempo stesso sono capaci di alimentare a lungo le celle a combustibile (molto più a lungo dei serbatoi ad alta pressione).

Tuttavia tale soluzione tecnica presenta dei limiti significativi, legati principalmente a due fattori: uno di tipo
30 fisico connesso all'aumento di temperatura in fase di immissione di idrogeno e alla diminuzione di temperatura in
fase di prelievo, mentre l'altro è di tipo gestionale, legato alla scarsità di infrastrutture per il rifornimento di

idrogeno.

20

In fase di ricarica rapida i blister, ossia i contenitori al cui interno si trovano le polveri di metalli idruri, si riscaldano fino a raggiungere temperature elevate, anche di 100-150 °C, con rischi d'incendio e di ustioni, inoltre l'incremento di temperatura implica una dissipazione di energia che può ridurre l'efficienza anche del 30%.

Al contrario, nella fase di erogazione dell'idrogeno dal serbatoio alla cella a combustibile, la diminuzione di tem10 peratura provocata dall'espansione del gas induce la condensazione dell'umidità atmosferica e la conseguente formazione di ghiaccio, sia sul serbatoio che sulle condutture,
successivamente, quando il ghiaccio si scioglie, l'acqua
deve essere raccolta e scaricata opportunamente.

15 Sono noti da tempo sistemi di tipo combinato, chiamati anche celle a combustibile "rigenerative", in cui una normale cella a combustibile è affiancata ad una cella elettrolitica, di modo che, fornendo corrente elettrica alla cella elettrolitica, è possibile "rigenerare" l'idrogeno consuma-

to dalla cella a combustibile durante la fase di scarica. Sistemi di questo tipo sono descritti ad esempio nella domanda di brevetto statunitense US3839091A, in cui si parla di un apparato costituito da una cella a combustibile ed un elettrolizzatore: l'elettrolizzatore mediante elettrolisi produce idrogeno e ossigeno che vengono stoccati in due

25 produce idrogeno e ossigeno che vengono stoccati in due compartimenti separati e vengono utilizzati dalla cella a combustibile per generare energia elettrica.

Similmente nella domanda di brevetto US2002017463A1 si descrive un apparato che abbina una cella elettrolitica con una cella a combustibile; l'idrogeno prodotto mediante elettrolisi dal dispositivo elettrolizzatore viene stoccato in un apposito serbatoio collegato alla cella a combustibile che lo utilizza nella fase di scarica per generare cor-

rente elettrica.

10

30

La domanda di brevetto internazionale WO2005008824A2 descrive un ulteriore esempio di un sistema combinato costituito da due distinti dispositivi accoppiati tra loro, una cella elettrolitica, che genera ed immagazzina l'idrogeno, ed una cella a combustibile; nella soluzione descritta in WO2005008824A2, entrambi i dispositivi, sono rispettivamente costituiti da due elettrodi e da un separatore; in via eventuale è anche prevista la possibilità che i due dispositivi abbiano un elettrodo in comune.

In tutti gli apparati sin qui descritti la cella a combustibile, il serbatoio per lo stoccaggio dell'idrogeno e l'elettrolizzatore sono dispositivi indipendenti che vengono abbinati in modo da costituire un sistema combinato, con 15 consequente incremento di ingombro, peso e numero di componenti, considerata la necessità di prevedere una cella elettrolitica, una cella a combustibile, un serbatoio di idrogeno, un serbatoio per l'acqua e per l'ossigeno e appositi canali di collegamento.

20 Per questo motivo, i sistemi del tipo descritto attualmente noti allo stato della tecnica, non sono impiegabili per realizzare piccole celle a combustibile ricaricabili atte ad essere impiegate come batterie per dispositivi elettronici portatili, come ad esempio computer, tablet e telefoni 25 cellulari, né come pile a combustibile per autoveicoli e

motocicli.

Recentemente sono state messe a punto batterie bimodali in cui il consumo di idrogeno, durante la fase di scarica, e la generazione di idrogeno, nella fase di carica, avvengono all'interno di una medesima cella, mediante due soli elettrodi.

Un esempio di sistemi del tipo predetto è descritto nella domanda di brevetto statunitense US20060003203A1 in cui si rivendica una batteria capace di produrre idrogeno per elettrolisi e consumare detto idrogeno nella fase di scarica per la produzione di energia elettrica; l'apparato descritto in US20060003203A1 non è tuttavia una vera e propria cella a combustibile, ma piuttosto una batteria idruro/aria, non essendo possibile ricaricare l'apparato mediante iniezione diretta di idrogeno dall'esterno, ma solamente mediante energia elettrica.

Uno svantaggio ben noto delle celle a combustibile "rigenerative", ricaricabili solo per via elettrica, è la durata della fase di carica, perché il processo di elettrolisi per la rigenerazione dell'idrogeno richiede tempi lunghi, solitamente di diverse ore, durante le quali l'apparato deve rimanere collegato alla rete elettrica. Tale soluzione è pertanto difficilmente implementabile per molte applicazioni e decisamente poco pratica, dovendo pianificare in anticipo quando ricaricare la batteria, per poterla poi utilizzare successivamente, come ad esempio nel caso degli autoveicoli, le cui batterie vengono normalmente ricaricate durante le ore notturne.

10

15

20

25

30

Al contrario le celle a combustibile ricaricabili esclusivamente mediante iniezione diretta di idrogeno garantiscono tempi di ricarica estremamente rapidi, generalmente dell'ordine di alcuni minuti, ma attualmente le stazioni di rifornimento di idrogeno sono poco diffuse.

Un ulteriore esempio di cella elettrolitica di tipo noto è descritto nella domanda di brevetto statunitense US 2001/033959 A1, nella quale si rivendica un catodo per celle a combustibile e una cella a combustibile alcalina comprendente tale catodo, detta cella a combustibile essendo capace di avviarsi assai rapidamente.

La cella elettrolitica descritta in US 2001/033959 A1 comprende in particolare un catodo costituito almeno in parte

da leghe metalliche capaci di immagazzinare ossigeno puro ed un anodo costituito da leghe di metalli non nobili, capaci di immagazzinare idrogeno; lo spessore di accumulo dell'idrogeno è tuttavia limitato al sottile strato superficiale dell'anodo, il quale consente di immagazzinare soltanto l'idrogeno necessario per garantire l'avvio rapido del dispositivo, ma non consente invece di accumulare idrogeno in quantità tali da garantire una fase di scarica di lunga durata, durante la quale l'idrogeno viene progressivamente ossidato per produrre energia elettrica.

Inoltre, l'elettrodo anodico di US 2001/033959 Al è costituito da leghe metalliche economiche e non da metalli nobili, dunque non è resistente in ambiente acido e non può essere impiegato in presenza di anidride carbonica, la quale altrimenti darebbe luogo a dannose reazioni di carbonatazione dell'elettrolita adiacente a detto elettrodo anodico; per questa ragione è necessario utilizzare l'ossigeno puro per alimentare l'elettrodo catodico e non invece l'aria atmosferica.

20 Scopi e sommario dell'invenzione

15

25

Uno scopo della presente invenzione è quello di realizzare un dispositivo di accumulo dell'energia che possa essere ricaricato sia mediante energia elettrica erogata dai normali caricabatterie, sia mediante la fornitura diretta di idrogeno.

Ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire un dispositivo del tipo suddetto che sia estremamente
leggero e compatto, economico, affidabile e di facile installazione, tale da poter essere vantaggiosamente impiegato per varie tipologie di applicazioni: dai dispositivi di
ricarica rapida per telefoni cellulari, ai dispositivi per
l'alimentazione di veicoli elettrici o in qualsiasi altra
applicazione ove siano richiesti ingombro e peso contenuti.

Questi ed altri scopi sono ottenuti grazie ad una sorprendente integrazione di elementi, a formare un unico dispositivo che integra le funzionalità di un elettrolizzatore per la produzione dell'idrogeno, di un serbatoio a metalli idruri per l'accumulo dell'idrogeno e di una cella a combustibile alimentata da detto idrogeno.

A differenza delle soluzioni note il dispositivo oggetto della presente domanda di brevetto prevede una singola cella in cui viene stoccato l'idrogeno, adsorbito in metalli idruri, e all'interno della quale hanno luogo sia la reazioni di produzione di energia elettrica a partire dall'idrogeno sia la reazione di elettrolisi per la produzione di idrogeno quando la cella è collegata alla rete elettrica, permettendo al contempo la ricarica di idrogeno anche mediante fornitura diretta di idrogeno gassoso dall'esterno.

Il dispositivo in oggetto garantisce un ingombro ed un peso ridotti e consente di abbinare in maniera sorprendente i vantaggi delle celle a combustibile ricaricabili per iniezione diretta di idrogeno con i vantaggi delle celle a combustibile "rigenerative" che permettono di rigenerare l'idrogeno precedentemente consumato, quando sono connesse alla rete elettrica.

La presente invenzione comprende:

10

15

20

- un elettrodo catodico costituito principalmente da un 25 substrato conduttore e da un catalizzatore in grado di ridurre elettrochimicamente l'ossigeno dell'aria che viene convogliata al suo interno;
 - un separatore elettricamente isolante, con caratteristica di impermeabilità all'idrogeno e funzionalizzato con gruppi a scambio ionico;
 - un elettrodo anodico costituito principalmente da un substrato conduttore e da un catalizzatore in grado di ossidare elettrochimicamente l'idrogeno;

- un supporto adiacente all'elettrodo negativo, contenente principalmente polveri di metalli idruri in grado di assorbire rapidamente grandi quantità di idrogeno gassoso (fino al 2-3% in peso) e di rilasciarlo gradualmente in base alla richiesta;

5

10

- un serbatoio esterno di acqua attraverso la quale viene fatta passare, all'occorrenza, l'aria per essere umidificata prima di essere convogliata al catodo della batteria; questo serbatoio fa parte di un circuito idraulico chiuso, il quale raccoglie l'acqua che si forma in fase di eroga-
- zione di energia elettrica dalla ricombinazione dell'idrogeno con l'ossigeno.
 Assai vantaggiosamente nel presente dispositivo la reinte-
- grazione dell'idrogeno consumato può avvenire secondo due differenti modalità di carica del dispositivo.
- Una prima modalità prevede la carica del dispositivo per mezzo dell'energia elettrica, tramite un caricabatterie che viene collegato ai poli del dispositivo, per cui quest'ultimo si comporta come un elettrolizzatore 20 sfruttando la corrente elettrica fornita scinde le molecole di acqua, introdotte insieme al flusso di aria nel compartimento catodico, in idrogeno all'anodo e ossigeno al catodo; le molecole di idrogeno vengono adsorbite dalle polveri di metalli idruri presenti nel compartimento di stoccaggio 25 idrogeno, così rifornendo di idrogeno il dispositivo, alla pressione massima di circa 8 bar. I tempi di ricarica del dispositivo secondo questa modalità sono analoghi a quelli delle normali batterie.
- Una seconda modalità prevede la carica con iniezione diret30 ta di idrogeno: tale modalità consiste nell'introdurre direttamente nel compartimento anodico, idrogeno gassoso a
 basse pressioni (1-8 bar), il quale viene rapidamente adsorbito dagli idruri metallici. Vantaggiosamente questa se-

conda modalità permette di effettuare una ricarica completa in tempi molto più rapidi di quelli necessari alla ricarica secondo la prima modalità.

Occorre sottolineare come la fase di carica mediante la se
5 conda modalità, ossia con iniezione di idrogeno, sia un
processo esotermico, che genera temperature piuttosto elevate; nella presente invenzione si ritiene molto vantaggioso l'ausilio di un convogliatore d'aria il quale, oltre a
convogliare aria attraverso il compartimento catodico per
10 apportare l'ossigeno necessario come reagente durante la
fase di scarica, viene mantenuto attivo anche durante la
fase di carica con iniezione di idrogeno, per consentire
l'asportazione del calore che vi si genera e raffreddare
così le polveri adsorbenti.

15 A questo riguardo inoltre c'è da notare che, grazie alla conformazione del dispositivo ed alle sue caratteristiche dimensionali (in particolare larghezza e lunghezza sono di gran lunga superiori allo spessore), è possibile immagazzinare l'idrogeno in modo più efficiente di quanto non si possa fare inserendo la stessa quantità di polveri metalliche all'interno di un serbatoio in pressione in quanto, in questo innovativo sistema, il raffreddamento – necessario durante il processo esotermico di carica con iniezione diretta di idrogeno – può aver luogo in maniera più veloce ed efficace a causa della maggiore superficie di scambio termico.

Vantaggiosamente, l'elettrodo catodico del dispositivo oggetto della presente domanda di brevetto, a differenza di un catodo di una normale cella a combustibile, è sostanzialmente privo di carbonio in modo da evitarne la degradazione fino a biossido di carbonio durante la fase di ricarica mediante energia elettrica.

30

La fase di scarica consiste in un processo elettrochimico

di ossidazione (cessione di elettroni) dell'idrogeno rilasciato dall'assorbitore a metalli idruri e simultaneamente in un processo di riduzione (acquisto di elettroni) dell'ossigeno dell'aria; i prodotti della reazione redox sono - oltre all'energia elettrica - anche energia termica e acqua, senza alcuna produzione di sostanze tossiche o inquinanti. Tale fase di scarica è complessivamente costituita da un processo endotermico per quanto riguarda il desorbimento dell'idrogeno e da uno esotermico per quanto riguarda la reazione redox di produzione di corrente elettrica, che si compensano evitando di raggiungere temperature troppo basse o troppo alte, così aumentando l'efficienza energetica complessiva.

Breve descrizione dei disegni

5

10

30

La Fig. 1 mostra la sezione verticale di una possibile forma di attuazione della cella elettrochimica oggetto della presente domanda di brevetto; sono mostrati un collettore di corrente positivo (1), un collettore di corrente negativo (2), un elettrodo catodico (3), un elettrodo anodico (4), una membrana polimerica separatrice (5) impermeabile ai gas, un supporto poroso (6) avente la funzione di strato di diffusione di gas, un supporto poroso (7) contenente polveri di metalli idruri, canali di entrata (8) di aria umidificata e di uscita (9) di aria da detto supporto poroso (6), canale di ingresso (10) dell'idrogeno gassoso in detto supporto poroso (7).

La Fig. 2 mostra la sezione verticale di una batteria costituita da tre celle elettrochimiche del tipo rappresentato in figura 1, poste in serie; nella forma realizzativa qui rappresentata sono previsti canali di diffusione dell'aria (8, 9) comunicanti tra loro così come i canali (10) di ingresso dell'idrogeno gassoso.

Descrizione dettagliata di una forma di attuazione

dell'invenzione

In una forma di attuazione particolarmente completa, la cella elettrochimica ricaricabile oggetto della presente domanda di brevetto comprende:

- 5 un collettore di corrente elettrica positivo (1) e un collettore di corrente elettrica negativo (2), ciascuno dei quali è costituito da una lamina di materiale ad elevata conducibilità elettrica e termica, impermeabile ai reagenti (in particolare ossigeno e idrogeno) e con alta resistenza meccanica. Detti collettori (1, 2) possono ad esempio essere in acciaio inox, grafite, titanio, nichel;
- un elettrodo catodico (3) ed un elettrodo anodico (4), ciascuno dei quali è sostanzialmente costituito da un 15 substrato conduttore (sul quale è ancorato il catalizzatore e che permette il trasferimento elettronico dal collettore di corrente al catalizzatore stesso), da un legante polimerico (preferibilmente costituito da una dispersione in acqua di politetrafluoroetilene) e da un 20 catalizzatore. Il catalizzatore svolge due distinte funzioni a seconda che la cella elettrochimica si trovi nella fase di scarica oppure nella fase di carica tramite corrente elettrica: nel caso dell'elettrodo catodico, durante la fase di scarica, il catalizzatore riduce 25 elettrochimicamente l'ossigeno dell'aria convogliata all'interno del compartimento catodico, mentre nella fase di carica con energia elettrica, il catalizzatore ottiene ossigeno scindendo le molecole di acqua introdotte nel compartimento catodico con il flusso di aria; nel 30 caso dell'elettrodo anodico, durante la fase di scarica, il catalizzatore ossida elettrochimicamente l'idrogeno presente nel compartimento anodico, mente nella fase di carica con energia elettrica, genera idrogeno scindendo

le molecole di acqua che elettro-osmoticamente permeano dal catodo attraverso una membrana polimerica (5). Vantaggiosamente la larghezza e lunghezza degli elettrodi sono molto maggiori del loro spessore e quest'ultimo è preferibilmente al massimo di alcuni decimi di millimetro;

5

- una membrana polimerica (5) a scambio ionico la quale è posta tra l'elettrodo catodico (3) e quello anodico (4) ed è in grado di isolare elettricamente detti due elettrodi (3, 4); detta membrana (5) garantisce la conducibilità ionica e l'impermeabilità ai gas (in particolare all'idrogeno e all'ossigeno) e possiede una elevata stabilità termica;
- uno strato poroso (6) elettricamente conduttivo, posto

 tra il collettore di corrente positivo (1) e l'elettrodo
 catodico (3) ed avente la funzione di "gas diffusion
 layer" (strato di diffusione di gas);
- uno strato poroso (7) elettricamente conduttivo, posizionato tra l'elettrodo anodico (4) ed il collettore di 20 corrente negativo (2), detto strato poroso (7) essendo impregnato di polveri catalitiche (sostanzialmente costituite da leghe metalliche di lantanio, nichel, cobalto, manganese o alluminio) capaci di assorbire rapidamente grandi quantità di idrogeno gassoso (fino al 2-3% in peso), preferibilmente fino a raggiungere una pres-25 sione massima di 8 bar, e di rilasciarlo gradualmente in base alla necessità. Detto strato poroso (7) ha preferibilmente la stessa larghezza e lunghezza dell'elettrodo anodico (4) ma possiede uno spessore 20-30 volte maggio-30 re di quest'ultimo, in modo da poter contenere sufficiente materiale di lega adsorbente per immagazzinare quantità idrogeno adequate al fabbisogno della cella elettrochimica;

- un telaio atto ad alloggiare i componenti della cella elettrochimica, realizzato in materiale plastico (quale ad esempio in PPO, PPS, PEEK al naturale o rinforzati con fibra di vetro), impermeabile ai gas ed in grado di assicurare l'isolamento elettrico della cella elettrochimica;

5

- viti di fissaggio isolate elettricamente, atte a collegare tra loro le parti costituenti il telaio, mantenendo saldamente uniti i vari componenti formanti la cella elettrochimica;
- guarnizioni piane o ad anello, del tipo "o-ring", in materiali impermeabili ai reagenti (ad esempio silicone, EPDM, NBR, Viton) che assicurano la tenuta ermetica del compartimento anodico e del compartimento catodico della cella; in particolare sono previste due guarnizioni, una a contatto con il collettore di corrente negativo (2) e l'altra a contatto con la membrana polimerica (5) separatrice, che garantiscono la tenuta dell'idrogeno nel compartimento anodico ove viene immagazzinato l'idrogeno pressurizzato; una terza guarnizione è a contatto con il collettore di corrente positivo (1) e garantisce la tenuta dell'aria nel compartimento catodico;
- canali di diffusione dei reagenti all'interno dei compartimenti della cella elettrochimica, in particolare l'elettrodo catodico (3) è collegato ad un canale di ingresso (8) dell'aria umidificata e ad un canale di uscita (9) dell'aria; invece nel compartimento anodico è presente un unico ingresso (10), tramite il quale si può iniettare idrogeno gassoso direttamente nel supporto poroso (7), durante la fase di carica con idrogeno; tale ingresso viene chiuso una volta raggiunto un valore di pressione massimo di circa 8 bar;
 - un serbatoio (11) di acqua attraverso il quale viene

fatta passare, all'occorrenza, l'aria in ingresso al compartimento catodico, prima di essere convogliata al catodo della batteria (3); assai vantaggiosamente detto serbatoio (11) è parte di un circuito chiuso che raccoglie l'acqua che si forma, nella fase di erogazione di energia elettrica, dalla ricombinazione dell'idrogeno con l'ossigeno.

5

10

15

20

25

30

Secondo una possibile forma realizzativa della cella elettrochimica oggetto della presente invenzione, detta membrana (5) a scambio ionico è di tipo cationico ed è costituita da una matrice polimerica con gruppi funzionali acidi. In questo caso, nell'elettrodo catodico (3), il substrato è costituito da una rete di platino o di titanio platinato ed il catalizzatore è costituito da nanoparticelle di platino e iridio, mentre nell'elettrodo anodico (4), il substrato è costituito da un materiale carbonioso (come carbon cloth o carbon paper) ed il catalizzatore è costituito da nanoparticelle di platino; lo strato poroso (6) è costituito da materiale carbonioso, ad esempio da uno strato di carbon paper.

In una forma realizzativa alternativa, detta membrana (5) è di tipo anionico ed è formata da una matrice polimerica con gruppi funzionali basici. In questo caso, nell'elettrodo catodico (3), il substrato è costituito da una rete o da una schiuma di nichel ed il catalizzatore è formato da ossidi, perovskiti o spinelli di metalli come cobalto, lantanio, manganese, nichel, ferro, mentre nell'elettrodo anodico (4), il substrato è costituito da una rete o da una schiuma di nichel o di cobalto oppure da materiale carbonioso (come carbon cloth o carbon paper) ed il catalizzatore è costituito da palladio oppure da spugna metallica di nichel e alluminio, nota con il nome commerciale di "nichel raney ®"; il supporto poroso (6) è formato da uno o più

strati di schiuma di nichel.

25

30

Il funzionamento della cella elettrochimica oggetto della presente invenzione si articola in due fasi operative principali, ossia la fase di carica e la fase di scarica.

- 5 La fase di carica permette di reintegrare l'idrogeno consumato durante la fase di scarica e può vantaggiosamente essere eseguita in due maniere alternative, mediante collegamento alla corrente elettrica oppure mediante iniezione diretta di idrogeno gassoso.
- 10 La prima modalità di carica prevede il collegamento dei collettori (1, 2) alla rete elettrica ed in questo caso la cella si comporta come un elettrolizzatore, scindendo le molecole di acqua introdotte col flusso di aria in ingresso nel compartimento catodico; dette molecole di aria vengono scisse in idrogeno all'anodo (4) ed in ossigeno al catodo (3). L'idrogeno così ricavato viene adsorbito dalle polveri di metalli idruri presenti nel supporto poroso (7), ove viene immagazzinato, preferibilmente non oltre la pressione massima di 8 bar. I tempi di ricarica secondo questa prima 20 modalità sono analoghi a quelli delle normali batterie elettriche.

La seconda modalità di carica della cella elettrochimica prevede l'iniezione diretta di idrogeno gassoso a bassa pressione (generalmente da 1 a 8 bar) direttamente nel supporto poroso (7), ove viene rapidamente adsorbito dagli idruri metallici.

La fase di scarica comprende il processo elettrochimico di ossidazione (cessione di elettroni) dell'idrogeno rilasciato dal supporto poroso (7) e simultaneamente il processo di riduzione (acquisto di elettroni) dell'ossigeno dell'aria in ingresso al catodo (3).

Qualora sia richiesta una maggiore capacità di immagazzinamento di energia elettrica, due o più celle elettrochimiche del tipo sin qui descritto possono essere accoppiate a formare una serie. In una forma realizzativa particolarmente efficiente, agli estremi opposti della batteria sono posti il collettore di corrente principale negativo ed il collettore principale positivo, mentre ogni coppia di celle adiacenti è separata da un unico collettore di corrente, avente spessore inferiore rispetto a detti collettori principali. Il sistema complessivo è serrato con viti isolate elettricamente ed è assemblato utilizzando guarnizioni tali da garantire l'ermeticità alla struttura stessa che deve essere in grado di sopportare pressioni di idrogeno fino a 8-10 bar.

10

15

Per ciascuna cella sono previsti canali di diffusione dei reagenti all'interno del telaio ed in particolare un ingresso ed un'uscita per l'aria nel compartimento catodico ed un ingresso per l'idrogeno nel compartimento anodico; una particolare forma realizzativa può anche prevedere canali di diffusione dell'aria comunicanti tra di loro, internamente al telaio, così come quelli dell'idrogeno.

RIVENDICAZIONI

- 1. Cella elettrochimica ricaricabile integrata, comprendente:
- un collettore di corrente elettrica positivo (1) costi tuito da materiale ad alta conducibilità termica ed elettrica;
 - un collettore di corrente elettrica negativo (2) costituito da materiale ad alta conducibilità termica ed elettrica;
- 10 un elettrodo catodico (3) costituito da un substrato conduttore, un legante polimerico e un catalizzatore, che durante la fase di carica mediante corrente elettrica è capace di scindere le molecole di acqua dell'aria convogliata al suo interno, ottenendo ossigeno, mentre nella fase di scarica è capace di ridurre elettrochimicamente l'ossigeno dell'aria convogliata al suo interno;
- un elettrodo anodico (4) costituito da un substrato conduttore, un legante polimerico e un catalizzatore, che durante la fase di carica mediante corrente elettrica è in grado di scindere le molecole di acqua che permeano elettro osmoticamente dal catodo (3) attraverso un separatore (5), ottenendo idrogeno, mentre nella fase di scarica è in grado di ossidare elettrochimicamente l'idrogeno presente nel compartimento anodico;
- 25 un separatore (5) impermeabile ai gas ed elettricamente isolante, posto tra detti elettrodi (3, 4) e costituito da una membrana polimerica ricca di gruppi a scambio ionico e capace da garantire la conducibilità ionica;
- un supporto poroso (6) elettricamente conduttivo, posto tra detto elettrodo positivo (3) e detto collettore di corrente positivo (1), avente la funzione di strato di diffusione di gas;
 - un supporto poroso (7) elettricamente conduttivo, posto

tra detto elettrodo negativo (4) e detto collettore di corrente negativo (2), contenente polveri di metalli idruri in grado di assorbire rapidamente idrogeno gassoso (fino al 2-3% in peso) rilasciandolo gradualmente;

- 5 un canale di entrata (8) atto a convogliare aria in detto supporto poroso (6);
 - un canale di uscita (9) per l'estrazione dell'aria da detto supporto poroso (6);

detto elettrodo catodico (3) e detto supporto poroso (6) 10 formano il compartimento catodico a tenuta stagna ed ermeticamente sigillato tra il collettore di corrente positivo (1) ed il separatore (5), mentre detto elettrodo anodico (4) e detto supporto poroso (7) formano il compartimento anodico a tenuta stagna ed ermeticamente sigillato tra il 15 collettore di corrente negativo (2) ed il separatore (5), caratterizzata dal fatto che il compartimento anodico presenta un ingresso (10) mediante il quale è possibile introdurre idrogeno gassoso direttamente in detto supporto poroso (7) nel quale detto idrogeno viene adsorbito, detto sup-20 porto poroso (7) presentando la stessa larghezza e lunghezza dell'elettrodo anodico (4) ma uno spessore da 20 a 30 volte maggiore.

- 2. Cella elettrochimica come da rivendicazione che precede caratterizzata dal fatto che detto canale di ingresso dell'aria (8) è collegato ad un serbatoio (11) esterno che raccoglie l'acqua formatasi nella fase di erogazione di energia elettrica dalla ricombinazione dell'idrogeno con l'ossigeno; attraverso detto serbatoio viene fatta passare, all'occorrenza, l'aria in ingresso dal canale (8) prima di essere convogliata al catodo della batteria (3) per umidificarla.
 - 3. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendicazioni che precedono caratterizzata dal fatto che detto se-

paratore (5) è una membrana a scambio ionico di tipo cationico, sostanzialmente costituita da una matrice polimerica con gruppi funzionali acidi.

- 4. Cella elettrochimica come da rivendicazione 3 caratte5 rizzata dal fatto che nell'elettrodo catodico (3) il substrato è costituito da una rete di platino o titanio platinato ed il catalizzatore è costituito da nano particelle di
 platino e iridio.
- 5. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendica10 zioni 3 o 4 che precedono, caratterizzata dal fatto che
 nell'elettrodo anodico (4) il substrato è costituito da un
 materiale carbonioso ed il catalizzatore è costituito da
 nano particelle di platino.
- 6. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendicazioni da 3 a 5 che precedono, caratterizzata dal fatto che detto supporto poroso (6) è costituito da materiale carbonioso.
 - 7. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendicazioni 1 o 2 che precedono, caratterizzata dal fatto che detto separatore (5) è una membrana a scambio ionico, sostanzialmente costituita da una matrice polimerica con gruppi funzionali basici.

- 8. Cella elettrochimica come da rivendicazione 7 caratterizzata dal fatto che nell'elettrodo catodico (3) il substrato è costituito da una rete o da una schiuma di nichel ed il catalizzatore è costituito da ossidi, perovskiti o spinelli di metalli come cobalto, lantanio, manganese, nichel, ferro o una combinazione di detti metalli.
- 9. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendicazioni 7 o 8 che precedono, caratterizzata dal fatto che nell'elettrodo anodico (4) il substrato è costituito da una rete o da una schiuma di nichel o cobalto o da materiale carbonioso ed il catalizzatore è costituito da palladio op-

pure da spugna metallica di nichel e alluminio.

5

15

20

- 10. Cella elettrochimica come da una o più delle rivendicazioni da 7 a 9 che precedono, caratterizzata dal fatto che detto supporto poroso (6) è costituito da schiuma di nichel.
- 11. Dispositivo elettrochimico ricaricabile caratterizzato dal fatto di comprendere una batteria composta da una pluralità di celle elettrochimiche come da una o più delle rivendicazioni che precedono.
- 10 12. Dispositivo elettrochimico come da rivendicazione 11 che precede, caratterizzato dal fatto che dette celle elettrochimiche cono collegate in serie.
 - 13. Dispositivo elettrochimico come da rivendicazione 12 che precede caratterizzato dal fatto che il collettore di corrente positivo di una cella costituisce il collettore di corrente negativo della cella immediatamente adiacente.
 - 14. Dispositivo elettrochimico come da una o più delle rivendicazioni da 11 a 13 che precedono caratterizzato dal fatto di comprendere uno o più collettori dai quali si dipartono i diversi canali di ingresso (8) e di uscita (9) dell'aria a servizio delle singole celle.
 - 15. Dispositivo elettrochimico come da una o più delle rivendicazioni da 11 a 14 che precedono caratterizzato dal fatto di comprendere uno o più collettori dai quali si dipartono i diversi canali di ingresso (10) dell'idrogeno gassoso nei compartimenti anodici delle singole celle.

DISPOSITIVO ELETTROCHIMICO RICARICABILE PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA

RIASSUNTO

Un dispositivo innovativo che integra all'interno di una singola cella elettrochimica le funzionalità di un elettrolizzatore, di un accumulatore di idrogeno e di una cella a combustibile.

Il dispositivo può essere ricaricato sia per via elettrica, collegandolo ad un normale caricabatteria, sia mediante iniezione diretta di idrogeno gassoso.

10

Il presente dispositivo è assai compatto ed ha un peso ridotto, pertanto è vantaggiosamente impiegabile sia per alimentare piccoli dispositivi elettronici portatili sia per alimentare i motori di veicoli elettrici.

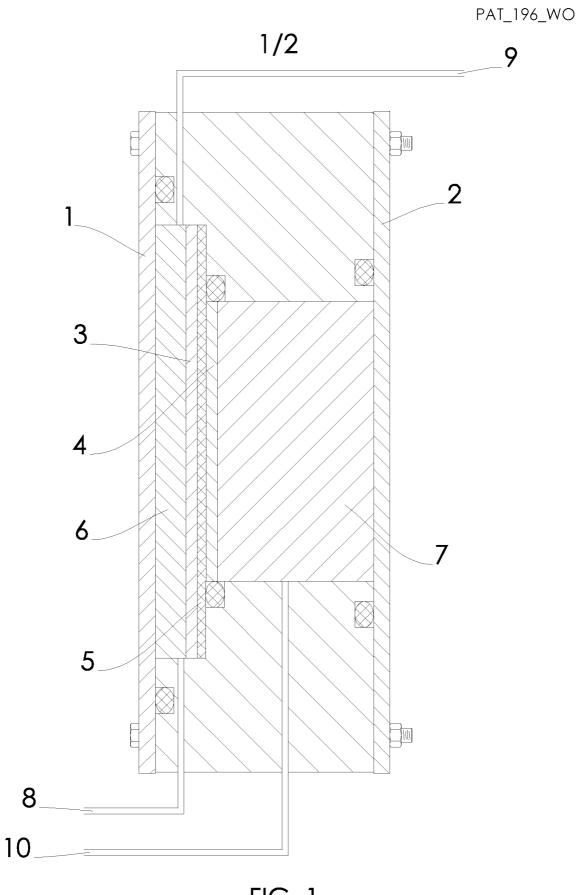


FIG. 1

PAT_196_WO

2/2

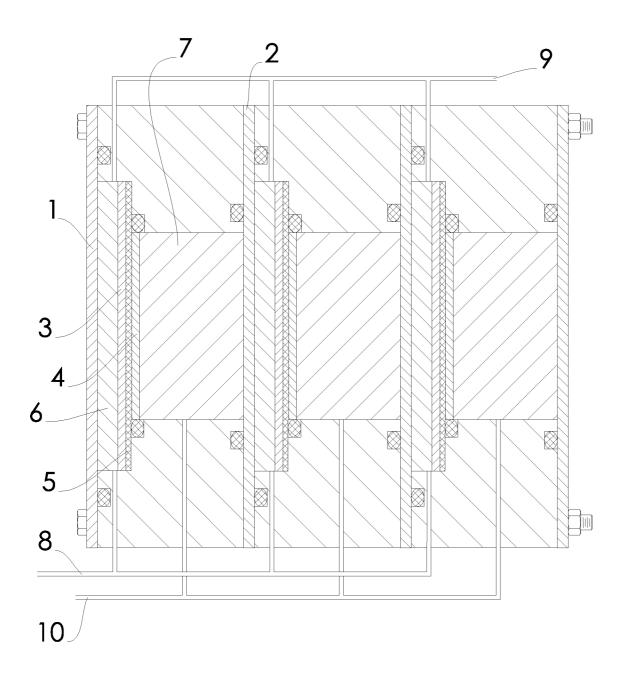


FIG. 2