MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**101999900760166**
Data Deposito	**18/05/1999**
Data Pubblicazione	**18/11/2000**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M		

Titolo

DISPOSITIVO DI UMIDIFICAZIONE PER CELLE A COMBUSTIBILE A MEMBRANA POLIMERICA.

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

18 MAG. 1999

A NOME : DE NORA S.p.A.

L'invenzione è relativa ad una cella a combustibile, e più precisamente ad una cella a combustibile che impiega una membrana polimerica in funzione di elettrolita.

Le celle a combustibile sono generatori elettrochimici di energia elettrica continua; esse convertono cioè l'energia libera di reazione di un combustibile (ad esempio una miscela gassosa contenente idrogeno, ovvero alcoli leggeri quali metanolo o etanolo) con un comburente (ad esempio aria ovvero ossigeno) senza degradarla completamente allo stato di energia termica, e pertanto senza soggiacere alle limitazioni del ciclo di Carnot. Per realizzare la desiderata conversione dell'energia chimica in energia elettrica, il combustibile viene ossidato all'anodo della cella, liberando contemporaneamente ioni H^+, mentre il comburente viene ridotto al catodo, consumando ioni H^+; i due poli del generatore devono essere separati da un opportuno elettrolita, che ha la funzione di sostenere il processo permettendo un flusso continuo di ioni H^+ dall'anodo al catodo, impedendo contemporaneamente il passaggio di elettroni da un polo all'altro, per rendere massima la differenza di potenziale elettrico tra i due elettrodi. Tale differenza di potenziale costituisce infatti la forza motrice del processo stesso. Le celle a combustibile sono considerate una eccellente alternativa ai sistemi tradizionali di generazione elettrica, soprattutto per via dell'impatto ambientale estremamente favorevole (assenza di emissioni nocive e di rumore, formazione di acqua come sottoprodotto); esse trovano impiego sia nel campo della generazione di potenza fissa di taglia varia

(centrali elettriche, gruppi di continuità etc.) sia nel campo dei veicoli di vario genere (autotrazione elettrica, generazione di energia motrice o ausiliaria in applicazioni navali, sottomarine e spaziali).

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico offrono, rispetto al caso generale, ulteriori vantaggi, per via della rapidità di avviamento e di raggiungimento delle condizioni ottimali di regime, della elevata densità di potenza, della intrinseca affidabilità connessa sia all'assenza di parti in movimento, sia all'assenza di fenomeni di corrosione e di cicli termici onerosi per i materiali: infatti, fra tutte le celle a combustibile note nell'arte, quelle ad elettrolita polimerico presentano in assoluto la più bassa temperatura di esercizio (usualmente, 70-100°C).

L'elettrolita polimerico comunemente impiegato allo scopo è una membrana a scambio ionico, e più precisamente una membrana a scambio cationico, vale a dire un polimero chimicamente inerte, in parte funzionalizzato con gruppi in grado di subire una idrolisi acido-base con conseguente separazione di carica elettrica; l'idrolisi in oggetto consiste, più precisamente, nel rilascio di ioni positivi (cationi), e nella formazione di cariche fisse negative sul polimero che costituisce la membrana. Sulla superficie della membrana vengono applicati elettrodi porosi, che permettono il passaggio dei reagenti attraverso il loro spessore fino all'interfaccia con la membrana. Su tali interfacce viene applicato, lato elettrodo e/o lato membrana, un catalizzatore, ad esempio nero di platino, che favorisce le relative semireazioni di ossidazione del combustibile e riduzione del comburente. Questa costruzione consente tra l'altro il trasporto continuo di cationi in seguito all'applicazione di una differenza di

potenziale elettrico tra una faccia e l'altra della membrana ed alla contemporanea chiusura esterna del circuito; poiché nelle celle a combustibile il catione che viene trasportato è costituito dallo ione H^+, come descritto precedentemente, la differenza di potenziale applicata, derivante dal fatto di alimentare una specie a potenziale inferiore all'anodo ed una a potenziale superiore al catodo, consente, alla chiusura esterna del circuito elettrico, di attivare un fenomeno di conduzione protonica nella membrana e di flusso di elettroni (cioè corrente elettrica) nel circuito esterno.

La conduzione protonica è una condizione essenziale per il funzionamento di una cella a combustibile, ed è uno dei parametri decisivi a determinarne l'efficienza; una conduzione protonica insufficiente è causa di una elevata diminuzione della differenza di potenziale ai poli della cella (tensione di cella) una volta realizzata la chiusura del circuito elettrico sul carico resistivo esterno che utilizza la corrente prodotta. Questo a sua volta determina l'incremento della dissipazione dell'energia di reazione in calore, e la conseguente diminuzione dell'efficienza elettrica di conversione del combustibile.

Esistono in commercio numerose membrane a scambio cationico che offrono ottime caratteristiche di conduzione protonica, e trovano vasta applicazione in celle a combustibile industriali: si possono citare, ad esempio, quelle commercializzate con i marchi Nafion® dalla Dupont de Nemours, U.S.A., Gore Select® dalla Gore, U.S.A., Aciplex® dalla Asahi Chemicals, Giappone. Tutte queste membrane soffrono di una limitazione di processo intrinseca al loro meccanismo di funzionamento: poiché la

separazione di carica elettrica che permette la conduzione protonica avviene mediante idrolisi, esse sviluppano la loro conducibilità solo in presenza di acqua liquida al loro interno. Nonostante la formazione di acqua sia una conseguenza intrinseca dell'esercizio di una cella a combustibile, essa risulta quasi invariabilmente insufficiente a mantenere il corretto stato di idratazione della membrana, soprattutto quando si voglia operare ad una densità di corrente sufficientemente elevata. Un regime di elevata densità di corrente ha infatti come ovvia conseguenza la diminuzione dei costi di installazione a parità di potenza generata, ma anche la diminuzione di efficienza elettrica e la generazione di una più elevata quantità di calore. La notevole quantità di calore generata in una cella a combustibile che opera a densità di corrente di pratica applicazione (ad esempio tra 150 e 1500 mA/cm^2) deve essere efficacemente asportata per consentire la termostatazione del sistema, non solo per via della limitata stabilità termica delle membrane a scambio cationico, solitamente inadatte all'esercizio al di sopra dei 100°C, ma anche per limitare il più possibile l'evaporazione dell'acqua prodotta e la sua conseguente asportazione da parte del flusso di inerti e di reagenti non convertiti in uscita cella. Inoltre, poiché la tensione ai poli di una singola cella a combustibile è troppo limitata per consentirne lo sfruttamento pratico, tali celle vengono solitamente impilate in serie elettrica con connessioni bipolari ed assemblate in configurazioni tipo filtro pressa, con alimentazione dei reagenti in parallelo, come descritto nel brevetto U.S.A 3,012,086. Una siffatta batteria di celle a combustibile, comunemente denominata "stack", presenta una forma aggravata del problema di

asportazione del calore rispetto ad una cella singola, nella quale è possibile sfruttare in parte la convezione termica attraverso le pareti esterne.

Il sopra citato essiccamento delle membrane a scambio ionico per asportazione di acqua in eccesso rispetto a quella prodotta è un fenomeno ancor più marcato laddove le celle a combustibile vengano alimentate con reagenti gassosi a bassa pressione. Nella fase iniziale di sviluppo della tecnologia, le celle a combustibile a membrana polimerica venivano esercite sotto pressioni relative di alcuni bar (da 2 a 10, e più comunemente da 3 a 5), soprattutto per incrementare la cinetica delle due semireazioni di ossidazione del combustibile e riduzione del comburente. Con l'evolversi della tecnica, il miglioramento dei catalizzatori impiegati e della costruzione degli elettrodi ha indotto i produttori di celle a combustibile alla progettazione di stacks in grado di operare efficientemente a sovrapressioni sempre più ridotte, tanto che la produzione di stacks capaci di funzionare con idrogeno ed aria a pressione pressoché atmosferica, mantenendo sufficiente efficienza e densità di potenza, è divenuta una delle mete più ambite, per via del notevole impatto che essa avrebbe in termini di efficienza globale del sistema di generazione di energia elettrica. Mentre l'idrogeno, puro ovvero in miscela, è spesso reso disponibile alla pressione di alcuni bar, la compressione dell'aria atmosferica, che contiene meno del 20% di ossigeno utilizzato come comburente in cella, e più dell'80% di inerte, comporta consumi energetici estremamente penalizzanti. Laddove l'efficienza degli elettrodi a diffusione gassosa per celle a combustibile, e dei catalizzatori che ne

costituiscono la parte elettrochimicamente attiva, è ormai giunta al punto di accettare l'alimentazione di reagenti a pressione virtualmente atmosferica (a meno della lieve sovrapressione che serve a vincere le perdite di carico del sistema, nell'ordine delle poche decine di millibar), proprio il rapido essiccamento delle membrane in condizioni di bassa pressione rende questa opzione estremamente problematica. A parità di portata molare, infatti, la portata volumetrica di un gas diminuisce proporzionalmente all'incremento della pressione assoluta; questo implica che l'alimentazione di reagenti non pressurizzati coinvolge il flusso di volumi di gas molto rilevanti all'interno delle celle. Nel caso dell'aria, la cui frazione in volume non reagita non può scendere al di sotto dell'80%, ma anche nel caso del combustibile, qualora ad esempio si alimenti idrogeno da steam reforming (nel quale le frazione tipica di inerte è nell'ordine del 75-80%), è evidente che il flusso in uscita cella costituisce un potente veicolo per l'asporto dell'acqua di produzione.

Per tutti i motivi sopra citati, gli stacks dello stato dell'arte sono equipaggiati di appositi circuiti idraulici volti a mitigare i fenomeni descritti; in particolare, almeno un circuito idraulico serve a realizzare l'asportazione del calore per mezzo dello scambio termico con un fluido in circolazione, mentre un secondo circuito viene utilizzato per introdurre un supplemento di acqua rispetto a quella prodotta dalla reazione all'interno della cella.

Per quel che concerne il primo circuito, il fluido di termostatazione può essere alimentato all'interno di serpentine ricavate nei piatti bipolari, oppure in camere intermedie tra le singole celle ed in connessione elettrica con esse, soluzioni che complicano la realizzazione degli stacks,

incrementandone pesi ed ingombri, vale a dire riducendone la densità di potenza, parametro la cui massimizzazione è altamente desiderata soprattutto nel caso di applicazioni mobili.

Una soluzione un po' meno onerosa sotto questo punto di vista è descritta nella domanda di brevetto WO 98/28809, dove il fluido di raffreddamento viene fatto circolare in una sezione periferica del piatto bipolare adiacente alla superficie attiva della cella; in questo modo, tuttavia, si realizza un profilo di temperatura di tipo trasversale, in cui la zona centrale della membrana lavora ad una temperatura superiore a quella della periferia, inducendo una disomogeneità potenzialmente molto pericolosa per l'integrità della membrana stessa.

Per quel che concerne il secondo circuito, la pre-umidificazione dei reagenti viene solitamente realizzata all'ingresso dei comparti anodico e catodico della cella a combustibile, ad esempio mediante gorgogliamento ovvero mediante diffusione di vapor d'acqua attraverso opportune membrane in celle ausiliarie. Anche questo secondo circuito comporta un evidente incremento di pesi, di ingombri e di costi di installazione; inoltre, la quantità di acqua da introdurre nel sistema deve essere controllata in modo molto stretto, perché un eccesso di liquido nei comparti della cella avrebbe la drammatica conseguenza di bloccare l'accesso dei reagenti gassosi sulla superficie elettrodica. L'unico modo di calibrare, sia pure in modo indiretto, l'immissione di acqua con i sistemi sopra descritti è quello di agire sulla temperatura dell'acqua da introdurre nel sistema, e quindi sulla sua pressione di vapore. Questo a sua volta introduce la necessità di termostatare il circuito di umidificazione degli stacks di celle a

combustibile, complicandone ulteriormente il disegno costruttivo. Infine, nessuna di queste soluzioni è in grado di portare l'umidità relativa dei reagenti gassosi a valori prossimi al 100%, come necessario nei casi in cui le condizioni di processo sono più problematiche.

Una soluzione più efficace per assicurare un apporto di acqua al flusso dei reagenti è descritto nel Brevetto Europeo 316 626; è quivi descritta l'umidificazione di tale flusso tramite nebulizzazione di acqua al suo interno, ad esempio per mezzo di un generatore di aerosol ad ultrasuoni. Questo sistema consente anche di mitigare almeno in parte la necessità di raffreddare lo stack con un oneroso circuito ausiliario di scambio termico, poiché parte dell'acqua così alimentata vaporizza all'interno della cella asportando una sostanziale quantità di calore. Questo sistema presenta d'altro canto tre sostanziali inconvenienti residui; il primo, e più evidente, è la complicazione costruttiva data da un generatore di aerosol che, oltre ad essere costoso, consuma una certa frazione della potenza elettrica generata dalle celle a combustibile. Inoltre, la perdita di carico relativa al flusso dell'acqua in direzione della membrana, attraverso la porosità degli elettrodi, è inevitabilmente assai più elevata rispetto a quella relativa all'attraversamento della camera di alimentazione esternamente alla superficie degli elettrodi stessi.

Il tempo di residenza dell'acqua in cella è perciò troppo limitato per assicurare contemporaneamente l'umidificazione della membrana ed il raffreddamento dello stack senza il soccorso di circuiti ausiliari, soprattutto ad elevata densità di corrente e per stacks comprendenti un elevato numero di celle.

Infine, l'umidificazione dei reagenti o l'addizione di acqua nebulizzata prima della loro immissione nel collettore di alimentazione può causare la parziale condensazione di acqua o deposito di gocce nel collettore stesso, e la sua conseguente alimentazione in eccesso in alcune celle dello stack (tipicamente le più vicine all'ingresso dei reagenti) ed in difetto in altre celle dello stesso stack (tipicamente le più distanti dall'ingresso dei reagenti).

Un sostanziale progresso nel disegno dei circuiti di raffreddamento e di umidificazione per stacks di celle a combustibile è descritto nella Domanda di Brevetto Italiana n° MI99A 000829, e consiste nella loro sostanziale unificazione, mediante l'introduzione all'interno delle celle di un elemento conduttivo reticolato, il quale riceve un'alimentazione di acqua allo stato liquido suddividendola lungo tutto il suo spessore, e causando la rapida evaporazione di parte di essa. In questo modo, la frazione di acqua che rimane allo stato liquido contribuisce all'umidificazione della membrana, mentre la frazione che evapora sottrae l'energia termica corrispondente al calore latente di evaporazione, realizzando la termostatazione della cella. Questa soluzione permette di realizzare uno stack di celle a combustibile estremamente compatto, che consente di ottenere prestazioni valide, in termini di efficienza e densità di potenza, qualora esso venga alimentato con reagenti gassosi pressurizzati. Alcune limitazioni sorgono tuttavia nel caso in cui si voglia operare in condizioni di pressione pressoché atmosferica e, contemporaneamente, ad elevata densità di corrente. In questo caso, la richiesta di acqua è così elevata che il processo di miscelazione del suo flusso con quello del gas direttamente all'interno

della cella risulta poco pratico e flessibile. Questo avviene anche perché l'unificazione dei circuiti di umidificazione e raffreddamento, pur essendo un beneficio in termini di compattezza, toglie un grado di libertà alla regolazione dei requisiti idrici e termici del sistema; laddove, cioè, in uno stack di disegno tradizionale è possibile agire sulle temperature dei due diversi flussi di acqua (di raffreddamento e di umidificazione) per sopperire alle esigenze dettate da condizioni di processo molto stringenti, nel caso del circuito unico integrato occorre accettare soluzioni di compromesso. Uno stack con un circuito unico di umidificazione e raffreddamento, in grado di funzionare con buone prestazioni in condizioni di processo non esasperate, richiede perciò un dispositivo ausiliario di umidificazione per essere funzionale in condizioni di pressione relativa prossima allo zero, soprattutto se a questa limitazione si abbina la richiesta di una elevata densità di corrente. Il dispositivo ausiliario deve inoltre essere molto più efficiente rispetto a quelli dell'arte nota, che possono consentire l'esercizio di uno stack in condizioni di processo estreme solo con un sovradimensionamento inaccettabile in termini di costo, peso ed ingombro. Anche per applicazioni in pressione, è molto comune riscontrare casi in cui la presenza di un sistema ausiliario di umidificazione dei gas, e soprattutto dell'aria, è altamente desiderabile per aumentare la compattezza e l'efficacia globale del sistema. Un esempio molto comune è dato da tutte quelle applicazioni che prevedono l'utilizzo di aria ambiente pressurizzata tramite un convenzionale compressore, anche a valori di sovrapressione moderati (ad esempio 1 bar relativo). L'energia di compressione si traduce, per le inevitabili irreversibilità del sistema, nella generazione di rilevanti

quantità di calore. La temperatura dell'aria compressa può superare molto facilmente i 100-150°C, una temperatura del tutto inaccettabile per l'alimentazione di tale flusso di aria in cella. Un dispositivo ausiliario che realizzi l'umidificazione del flusso di aria a valle del compressione e a monte dell'ingresso in cella potrebbe agire anche da condizionatore del flusso di aria da alimentare; va da sé che l'efficienza del condizionamento termico dipende dal grado di saturazione effettivo del flusso gassoso, vale a dire dalla sua umidità relativa. La miscelazione di aria ed acqua deve essere completata prima dell'ingresso nel condotto di alimentazione delle celle a combustibile, fino a raggiungere un grado di umidità relativa prossimo al 100%.

In alcuni casi, infine, può essere reputato troppo costoso l'utilizzo di acqua come fluido di raffreddamento; per ragioni di preservazione degli stacks metallici dalla corrosione, e per evitare la formazione di incrostazioni che renderebbero gli stacks rapidamente inutilizzabili, si deve infatti utilizzare per il raffreddamento acqua deionizzata o distillata. Questo requisito è ancora più essenziale nel caso in cui lo stesso circuito idraulico realizzi altresì l'umidificazione delle membrane, poiché la presenza di cationi estranei che possano essere scambiati con gli ioni H^+ all'interno delle stesse provocherebbe il blocco dei corrispettivi gruppi funzionali, facendone precipitare la conducibilità. Per questi ed altri motivi, è spesso preferibile realizzare il raffreddamento degli stacks con aria anziché con acqua; ciò comporta tuttavia la necessità di disporre di un opportuno sistema di umidificazione che non soffra delle limitazioni degli umidificatori noti allo stato dell'arte.

Con la presente invenzione si intende fornire un dispositivo di umidificazione per uno stack di celle a combustibile a membrana più efficiente e meno costoso rispetto a quelli dell'arte nota, che possa anche provvedere, in tutto o in parte, alla termostatazione delle stessa celle a combustibile, ovvero essere abbinato ad un apposito dispositivo di termostatazione, ad esempio con il sistema di raffreddamento ad iniezione diretta di acqua liquida descritto nella Domanda di Brevetto Italiana MI99A 000829, o ancora ad un sistema di raffreddamento convenzionale, che possa eventualmente far affidamento su un fluido diverso dall'acqua.

In una realizzazione dell'invenzione, il dispositivo può essere integrato in uno stack di celle a combustibile mediante il tradizionale arrangiamento tipo filtropressa.

In un'altra realizzazione dell'invenzione, il dispositivo di umidificazione può essere fornito separatamente come unità autonoma, ad esempio per migliorare il funzionamento di stacks preesistenti, costruiti secondo gli insegnamenti dell'arte nota.

In un'ulteriore realizzazione dell'invenzione, il dispositivo è in grado di umidificare un flusso gassoso di reagenti da alimentare ad uno stack di celle a combustibile provvedendo al contempo alla termostatazione del medesimo flusso gassoso. Il dispositivo consiste in una camera, riempita in tutto o in parte con un materiale reticolato termicamente conduttivo ad elevato sviluppo superficiale, alimentata con il gas da umidificare e con un quantitativo di acqua liquida almeno sufficiente a saturare tale gas al 100% dopo evaporazione e miscelazione. Il materiale reticolato deve preferibilmente avere una porosità minima del 50%, e può essere costituito

da un unico elemento tridimensionale ovvero da una sovrapposizione di elementi diversi, anche bidimensionali, ad esempio reti metalliche.

In una realizzazione particolare dell'invenzione, può essere fornita acqua in eccesso, la cui porzione liquida dopo saturazione entri nelle celle allo stato liquido ivi evaporando, contribuendo in tutto o in parte alla termostatazione delle celle stesse. In un'altra realizzazione particolare, la pressione del gas da umidificare viene utilizzata per mantenere in circolazione il flusso di acqua utilizzato per l'umidificazione del gas stesso e per la totale o parziale termostatazione delle celle a combustibile, senza impiego di pompe ausiliarie.

L'alimentazione di gas e acqua può essere realizzata tramite due ingressi separati della camera, ma preferibilmente essa è realizzata da un unico ingresso previa immissione dell'acqua nel flusso gassoso. In una realizzazione particolare dell'invenzione, l'immissione dell'acqua nel flusso gassoso serve anche a termostatare il flusso di gas ad una temperatura tale da permettere l'alimentazione di tale flusso nelle celle a combustibile.

La camera può essere orientata in qualunque direzione, ma preferibilmente in modo che il flusso dei fluidi alimentati avvenga in direzione verticale. In questo caso, la camera è preferibilmente alimentata con il gas e l'acqua nella parte inferiore, e scaricata dalla parte superiore.

Il materiale reticolato consente la nebulizzazione dell'acqua trascinata dal gas da umidificare, che agisce da vettore creando moti turbolenti che favoriscono il mescolamento intimo dei due fluidi. Ai fini di aumentare l'umidità assoluta della miscela in uscita, l'elemento reticolato è preferibilmente preriscaldato, ad esempio ad una temperatura compresa

tra 50°C e la temperatura di evaporazione dell'acqua alla pressione di esercizio. Preferibilmente, il materiale reticolato è riscaldato con il calore generato nelle celle a combustibile, e preferibilmente la trasmissione del calore dalle celle all'elemento reticolato avviene essenzialmente per conduzione. La camera può essere costruita con la stessa geometria delle celle a combustibile da alimentare con il flusso di gas umidificato, ed essere preferibilmente inserita nello stesso impilamento tipo filtropressa che costituisce lo stack di celle a combustibile. Le connessioni idrauliche sono, in questo caso, completamente integrate nella geometria filtropressa, ed il gas alimentato nel dispositivo di umidificazione e quivi saturato con acqua viene convogliato nelle celle attraverso opportune canalizzazioni, secondo la tecnica nota.

In un'altra realizzazione, la camera può essere fornita separatamente, e contattare lo stack tramite una parete esterna per consentire la trasmissione del calore, mentre le connessioni idrauliche tra la camera e lo stack sono esterne e separate.

La fig. 1 mostra uno schema generale di stack di celle a combustibile a membrana, assemblate secondo una geometria tipo filtro pressa.

La fig. 2 mostra un dispositivo di umidificazione secondo l'invenzione in oggetto

La fig. 3 mostra uno stack di celle a combustibile a membrana, assemblate secondo una geometria tipo filtro pressa, nel quale è integrato un dispositivo di umidificazione secondo l'invenzione in oggetto.

La fig. 4 mostra un disegno di guarnizione per celle a combustibile

La fig. 5 mostra un possibile disegno di elemento reticolato utilizzabile sia per la ripartizione dei fluidi e la connessione tra piatti bipolari ed elettrodi all'interno di stacks di celle a combustibile, sia come materiale di riempimento per il dispositivo di umidificazione dell'invenzione.

Facendo riferimento alla figura 1, ogni cella elementare (1), che costituisce l'unità ripetitiva dell'assemblaggio modulare tipo filtro pressa, comprende, procedendo dall'interno all'esterno, una membrana a scambio ionico (2), una coppia di elettrodi porosi (3), una coppia di strati catalitici (4) depositati all'interfaccia fra la membrana (2) e ciascuno degli elettrodi (3), una coppia di elementi reticolati (5) elettricamente conduttivi, una coppia di guarnizioni (6) per la tenuta periferica, una coppia di piatti bipolari (7) che delimitano il confine della cella elementare (1). Gli elementi reticolati (5) hanno una porosità minima del 50%, e svolgono la funzione di collegare elettricamente i piatti bipolari (7) agli elettrodi (3), e di distribuire i reagenti gassosi. Quando i reagenti gassosi siano addizionati di acqua liquida, questa viene suddivisa finemente lungo tutto l'elemento reticolato (5) e la sua evaporazione viene pertanto favorita all'interno dell'intero volume della camera delimitata dal piatto bipolare (7) e dall'elettrodo (3). Apposite aperture sulla periferia dei piatti bipolari (7) e delle guarnizioni (6) formano, una volta impilati i componenti testé elencati, i due collettori superiori (8), di cui uno solo è mostrato, che possono servire ad alimentare i reagenti, ed i due collettori inferiori (9), che possono essere utilizzati per lo scarico dell'acqua prodotta, degli inerti gassosi e della frazione di reagenti non convertita, di cui uno solo è mostrato. Alternativamente, i collettori inferiori (9) possono essere utilizzati come condotti di alimentazione, ed i collettori

superiori (8) come condotti di scarico. E' anche possibile alimentare uno dei due reagenti attraverso uno dei collettori superiori (8), utilizzando il corrispettivo collettore inferiore (9) per lo scarico, ed alimentare l'altro reagente attraverso l'altro collettore inferiore (9), utilizzando il corrispettivo collettore superiore (8) per il relativo scarico.

Esternamente all'assieme di celle elementari (1) impilate secondo la geometria tipo filtro pressa, sono presenti due testate (10), una delle quali è provvista dei raccordi per la connessione idraulica dei collettori (8) e (9), non mostrati, ed entrambe provviste degli appositi fori per i tiranti che realizzano il serraggio dell'intero stack, anch'essi non mostrati. Essendo la cella (1) una unità ripetitiva di un sistema a configurazione modulare, non vi sono vincoli in quanto al numero di celle che possono essere impilate nella struttura filtropressa mostrata in figura 1.

Facendo riferimento alla figura 2, è mostrato lo schema di un dispositivo di umidificazione (11) delimitato da una coppia di piatti termicamente conduttivi (7') e provvisto di un elemento di riempimento termicamente conduttivo (5') e di guarnizioni (6'). Il dispositivo può essere abbinato esternamente ad uno stack come quello mostrato in figura 1, o ad uno stack di qualsivoglia disegno costruttivo, ovvero essere inserito come elemento integrante in una qualsivoglia geometria di stack tipo filtropressa, di cui un esempio specifico è mostrato in figura 3.

Facendo riferimento alla figura 3, lo stack comprende gli stessi elementi dello stack della figura 1; in aggiunta, tra una delle testate (10) e la prima delle celle elementari (1) è inserito un dispositivo di umidificazione (11) analogo a quello riportato in figura 2, delimitato da un piatto metallico (7') e

dal primo piatto bipolare (7) dello stack, e provvisto di un elemento di riempimento termicamente conduttivo (5') e di guarnizioni (6'). E' possibile impiegare come piatti metallici (7') del dispositivo di umidificazione (11) gli stessi piatti bipolari (7) che delimitano le celle a combustibile (1). E' altresì possibile impiegare, come elemento di riempimento (5') del dispositivo di umidificazione (11), l'elemento reticolato (5) impiegato nelle celle a combustibile (1). E' infine possibile impiegare, come guarnizioni (6') del dispositivo di umidificazione (11), le stesse guarnizioni (6) utilizzate nelle celle a combustibile (1). Essendo la cella (1) una unità ripetitiva di un sistema modulare, non vi sono vincoli in quanto al numero di celle che possono essere impilate nella struttura filtropressa mostrata in figura 3; lo stesso vale per il dispositivo di umidificazione (11): più dispositivi (11), alimentati in serie o in parallelo, possono essere introdotti in corrispondenza di una o di entrambe le estremità dello stack, ed anche essere interposti tra qualsivoglia coppia di celle (1), sempre che l'elemento termicamente conduttivo (5') sia scelto in modo da garantire la continuità elettrica lungo tutto l'impilamento delle celle. In questi casi, il dispositivo di umidificazione (11) può alternativamente essere delimitato da due piatti metallici (7'), o da due piatti bipolari (7), la cui funzione strutturale è del tutto equivalente.

Facendo riferimento alla figura 4, è mostrato un possibile schema di guarnizione (6) per stacks di celle a combustibile, comprendente un'asola superiore (12), la quale per giustapposizione in geometria tipo filtro pressa forma il collettore superiore (8), un'asola inferiore (13), la quale per giustapposizione in geometria tipo filtro pressa forma il collettore inferiore

(9), la sede (14) per il materiale reticolato (5) ed, opzionalmente, uno o più canalini per l'alimentazione di acqua (15).

Riferendosi alla figura 5, è mostrata una realizzazione particolare di elemento reticolato termicamente conduttivo (5'), costituito da un materiale metallico permanentemente deformabile, in questo caso una spugna metallica.

Uno stack di 30 celle a combustibile è stato costruito secondo lo schema della figura 1, ed equipaggiato con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2) Nafion® 115, commercializzate da Dupont de Nemours
- Elettrodi (4) tipo ELAT™, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3) costituito da particelle di platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a 200 cm^2.
- Elementi reticolati (5) costituiti da una spugna di nickel come mostrato in figura 5, i cui pori sono compresi tra 1 e 3 mm
- Guarnizioni (6) secondo lo schema della figura 4
- Piatti bipolari (7) costituiti da un lamierino di acciaio di spessore 2 mm.
- Testate in alluminio (10), elettricamente connesse ai piatti bipolari (7) delle celle più esterne, provviste di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Lo stack è stato collegato, tramite gli appositi raccordi provvisti su una delle testate (10), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi e ad un circuito esterno dove veniva ricircolata acqua demineralizzata, termostatata alla temperatura desiderata per mezzo di uno scambiatore di calore. Mediante queste connessioni, lo stack è stato alimentato con

idrogeno puro pressurizzato a 3 bar assoluti al polo negativo (anodo), e con aria sintetica proveniente da bombole, la cui pressione è stata ridotta a 3 bar assoluti, al polo positivo (catodo), tramite i collettori inferiori (9), ricavati attraverso la giustapposizione in configurazione tipo filtro pressa delle asole inferiori (13) e dei corrispondenti fori nei piatti bipolari (7). Un flusso di acqua demineralizzata, la cui portata è stata regolata secondo necessità, seguendo le indicazioni di funzionamento del sistema, è stato alimentato dal circuito apposito, nei canalini di iniezione (15). Nello stack non è stato previsto alcun sistema ausiliario di raffreddamento, oltre a quello garantito dall'evaporazione dell'acqua alimentata nei canalini (15).

Lo stack è stato posto in esercizio per 12 ore facendogli erogare una corrente pari a 700 mA/cm², regolando la temperatura di cella a 75°C e rilevando le tensioni delle singole celle. La portata d'acqua è stata regolata manualmente, fino a trovare il valore in cui la tensione delle singole celle registrava il valore massimo. Al termine di questa regolazione, su tutte le celle dello stack è stata rilevata una tensione compresa tra 680 e 700 mV, stabile nel tempo.

Lo stesso stack è stato fatto funzionare alimentando i reagenti gassosi a pressione pressoché atmosferica (80 millibar relativi). Sulle celle è stata rilevata una tensione iniziale compresa tra 540 e 620 mV, però con la tendenza a calare nel tempo, con velocità differente per le varie celle dello stack. La prova è stata interrotta dopo trenta minuti, quando la tensione di alcune celle è scesa al di sotto dei 300 mV.

Quest'ultima prova è stata ripetuta alimentando previamente il flusso dell'aria nel dispositivo di umidificazione della figura 2, il quale veniva

alimentato inoltre con acqua la cui temperatura era regolata a un valore prossimo a quella dello stack. Una parete del dispositivo è stata posta a contatto con diretto con una testata (10) dello stack, in modo da consentirne la trasmissione del calore. In tal modo, il dispositivo di umidificazione è stato portato ad una temperatura operativa molto prossima a quella dello stack. Lo stack alimentato con reagenti ad una pressione relativa di 80 millibar è stato posto in esercizio per 12 ore in continuo, imponendo l'erogazione di 700 mA/cm² e regolando la temperatura di cella a 75°C. In queste condizioni, la tensione delle singole celle si è mantenuta stabile, compresa tra 620 e 640 mV.

ESEMPIO 2

Uno stack di 30 celle a combustibile è stato costruito secondo lo schema della figura 3, ed equipaggiato con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2) Nafion® 115, commercializzate da Dupont de Nemours
- Elettrodi (4) tipo ELAT™, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3) costituito da particelle di platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a 200 cm².
- Elementi reticolati (5) costituiti da una spugna di nickel, i cui pori sono compresi tra 1 e 3 mm
- Guarnizioni (6) secondo lo schema della figura 4
- Piatti bipolari (7) costituiti da un lamierino di acciaio di spessore 2 mm.
- Due dispositivi di umidificazione (11), ciascuno connesso all'alimentazione di uno dei due reattivi, comprendenti un piatto metallico

(7') ed un elemento reticolato (5'), costituito da una spugna di nickel-cromo come mostrato in figura 5, provvista di pori compresi tra 1 e 3 mm.

- Testate in alluminio (10), ciascuna delle quali era elettricamente connessa al piatto (7') di uno dei dispositivi di umidificazione (11), e provvista di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Lo stack è stato collegato, tramite gli appositi raccordi provvisti sulle testate (10), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi, la cui pressione è stata parzialmente sfruttata per richiamare un flusso di acqua da un serbatoio esterno, in quantità in eccesso rispetto alla quantità necessaria alla saturazione; il flusso di reagenti gassosi, così miscelato ad acqua, attraversava il corrispettivo dispositivo di umidificazione (11) dove avveniva la saturazione. Infine i due flussi di reattivi gassosi saturati, miscelati con l'acqua residua, venivano alimentati ai rispettivi comparti delle singole celle. Mediante tale arrangiamento, lo stack è stato alimentato con idrogeno puro pressurizzato a 3 bar al polo negativo (anodo), e con aria proveniente da un compressore a 3 bar assoluti e 160°C al polo positivo (catodo), tramite i collettori inferiori (9), ricavati attraverso la giustapposizione in configurazione tipo filtro pressa delle asole inferiori (13) e dei corrispondenti fori nei piatti bipolari (7). Il flusso di acqua immesso nell'aria compressa consentiva il raffreddamento della stessa a 75°C. Nello stack non è stato previsto alcun sistema ausiliario di raffreddamento, oltre a quello garantito dall'evaporazione dell'acqua residua alimentata alle singole celle con i reattivi gassosi saturati.

Lo stack è stato posto in esercizio per 12 ore imponendo una erogazione di corrente pari a 700 mA/cm², regolando la temperatura di cella a 75°C e

rilevando le tensioni delle singole celle. La portata d'acqua è stata regolata manualmente, fino a trovare il valore in cui la tensione delle singole celle registrava il valore massimo. Al termine di questa regolazione, su tutte le celle dello stack è stata rilevata una tensione compresa tra 690 e 700 mV, stabile nel tempo.

La stessa prova è stata ripetuta con i reagenti pressurizzati a 300 millibar relativi, una sovrapressione ancora sufficiente ad aspirare l'acqua. In queste condizioni, mantenute per 8 ore, le tensioni di cella rilevate erano tutte comprese tra 660 e 675 mV ad una densità di corrente di 700 mA/cm².

ESEMPIO 3

Uno stack di 20 celle, costruito secondo lo schema della figura 3, è stato equipaggiato con i seguenti componenti:

- Membrane a scambio ionico (2) Nafion® 115, commercializzate da Dupont de Nemours
- Elettrodi (4) tipo ELAT™, commercializzati da E-Tek, Inc., attivati con uno strato catalitico (3) costituito da particelle di platino depositate su carbone attivo, con una superficie attiva pari a 200 cm².
- Elementi reticolati (5) costituiti da una spugna di nickel, i cui pori sono compresi tra 1 e 3 mm
- Guarnizioni (6) provviste di asole per l'alimentazione dei reagenti e lo scarico dell'acqua prodotta e della frazione gassosa non reagita
- Piatti bipolari (7) pressofusi in lega di alluminio di spessore 5 mm, all'interno dei quali era alloggiato un serpentino in acciaio inossidabile per consentire la circolazione di un fluido di termostatazione

- Un dispositivo di umidificazione (11), connesso all'alimentazione dell'aria, comprendente un piatto metallico (7') ed un elemento reticolato (5'), costituito da una spugna di nickel-cromo come mostrato in figura 5, provvista di pori compresi tra 1 e 3 mm.
- Testate in alluminio (10), elettricamente connesse l'una al piatto bipolare (7) di una delle celle più esterne, l'altra al piatto (7') del dispositivo di umidificazione (11), e provviste di prese portacorrente collegate ad un carico resistivo variabile.

Lo stack è stato collegato, tramite gli appositi raccordi provvisti su una delle testate (10), alle linee di alimentazione dei reagenti gassosi; sul lato aria, la pressione di alimentazione è stata parzialmente sfruttata per richiamare il flusso di acqua necessario alla saturazione da un serbatoio esterno; il flusso di aria, così miscelato ad acqua, attraversava il dispositivo di umidificazione (11) dove avveniva la saturazione, quindi inviato alle celle. Non è stata invece previsto alcun sistema di umidificazione sul comparto relativo al combustibile.

Lo stack è stato altresì collegato ad un circuito di raffreddamento provvisto di uno scambiatore di calore, nel quale veniva circolata acqua demineralizzata che veniva alimentata alle serpentine alloggiate nei piatti bipolari (7), mutuamente collegate in serie mediante un apposito collettore.

Mediante tale arrangiamento, lo stack è stato alimentato con idrogeno puro pressurizzato a 300 millibar relativi al polo negativo (anodo), e con aria alla stessa pressione al polo positivo (catodo), tramite i collettori superiori (8). Il flusso di acqua immesso nei serpentini consentiva la termostatazione dei piatti bipolari (7) a 70°C.

Lo stack è stato posto in esercizio per 12 ore imponendo una erogazione di corrente pari a 700 mA/cm²; durante il funzionamento, su tutte le celle sono stati riscontrati valori stabili di differenza di potenziale, compresi tra 630 e 650 mV.

Benché l'invenzione sia stata descritta nel contesto di specifiche realizzazioni, queste ultime non intendono affatto limitare l'invenzione stessa, la cui estensione è invece definita dalle rivendicazioni che seguono.

RIVENDICAZIONI

1. Un dispositivo di umidificazione per stacks di celle a combustibile a membrana polimerica, alimentate con almeno un reagente gassoso, caratterizzato dal fatto di comprendere una camera riempita con un materiale reticolato ed alimentata con tale reagente gassoso e con acqua.

2. Il dispositivo della rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che tale materiale reticolato ha una porosità non inferiore al 50%.

3. Il dispositivo della rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che tale materiale reticolato è termicamente conduttivo.

4. Il dispositivo della rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che tale materiale reticolato è una spugna metallica.

5. Il dispositivo delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto di essere alimentato con una quantità di acqua in eccesso rispetto alla quantità necessaria alla saturazione, e nel quale tale eccesso di acqua evapora almeno in parte in tali celle a combustibile provvedendo all'asportazione di almeno parte del calore generato nelle celle stesse.

6. Il dispositivo della rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che tale acqua viene alimentata da un serbatoio soggetto alla sovrapressione di tale reagente gassoso.

7. Il dispositivo delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che tale reagente gassoso è aria.

8. Il dispositivo della rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che tale aria è disponibile ad una temperatura non inferiore a 100°C, e che tale acqua raffredda tale aria portandola ad una temperatura non superiore a 100°C previamente all'ingresso in tali celle a combustibile.

9. Il dispositivo delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che tale dispositivo è attraversato verticalmente dal flusso di tale reagente gassoso e tale acqua, e che tale attraversamento avviene dal basso verso l'alto.

10. Uno stack di celle a combustibile a membrana polimerica disposte secondo un arrangiamento tipo filtropressa, caratterizzato dal fatto che tale arrangiamento include almeno un dispositivo di umidificazione delle precedenti rivendicazioni.

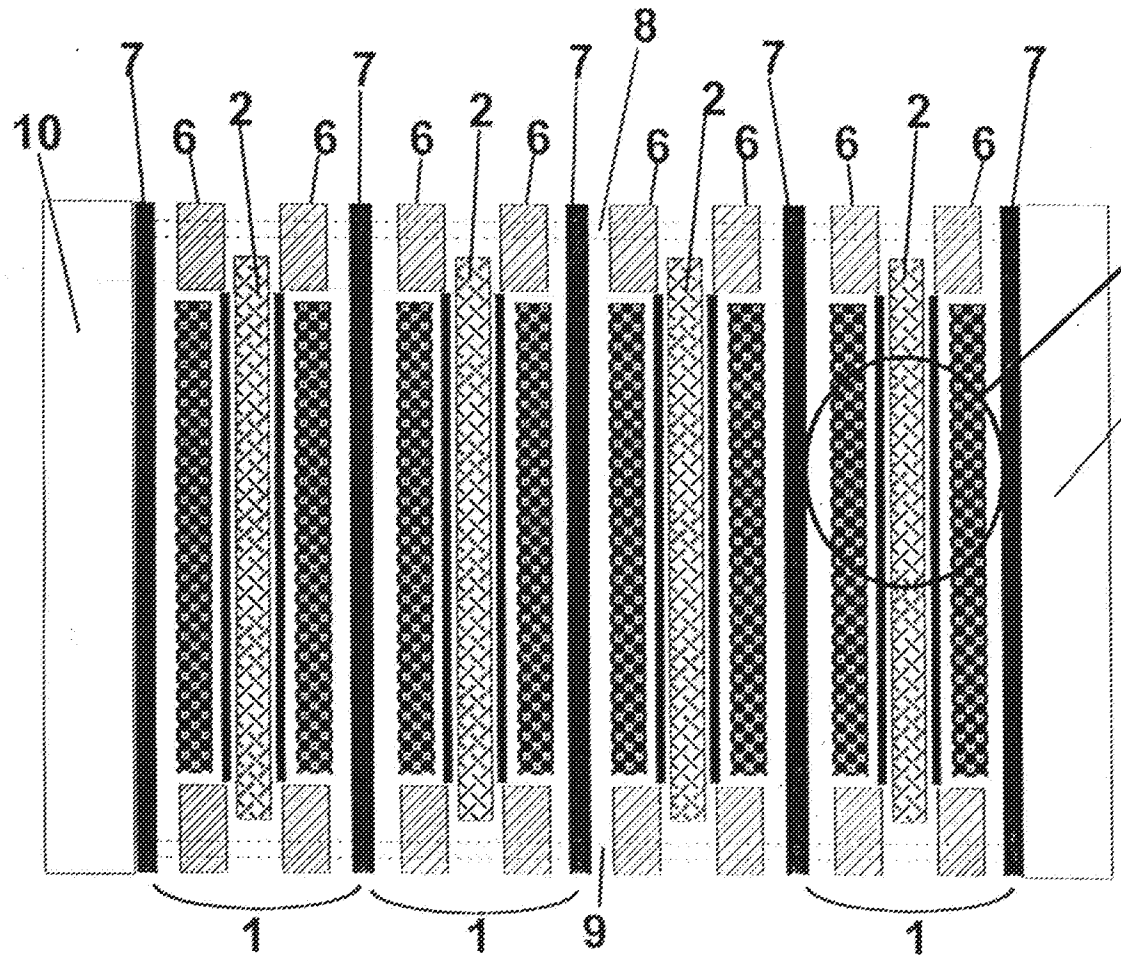
11. Lo stack della rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che tale dispositivo viene riscaldato ad una temperatura compresa tra 50°C e la temperatura operativa dello stack.

12. Uno stack di celle a combustibile a membrana polimerica disposte secondo un arrangiamento tipo filtropressa, caratterizzato dal fatto che esso è provvisto di almeno un dispositivo di umidificazione delle rivendicazioni 1-10 disposto esternamente a tale stack.

13. Lo stack della rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che una parete esterna tale dispositivo di umidificazione contatta almeno in parte una parete esterna di tale stack

14. Lo stack della rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che tale materiale reticolato viene riscaldato ad una temperatura compresa tra 50°C e la temperatura operativa dello stack mediante il trasferimento del calore generato in tali celle a combustibile.

15. Lo stack della rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che detto trasferimento di calore avviene per conduzione.



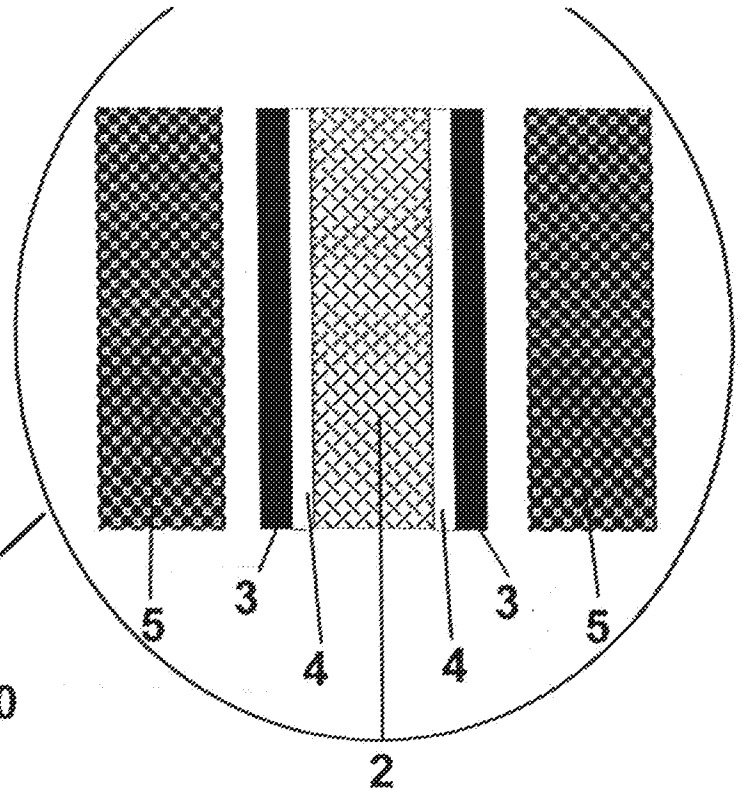


FIGURA 1

MI 99 A 001090

DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente

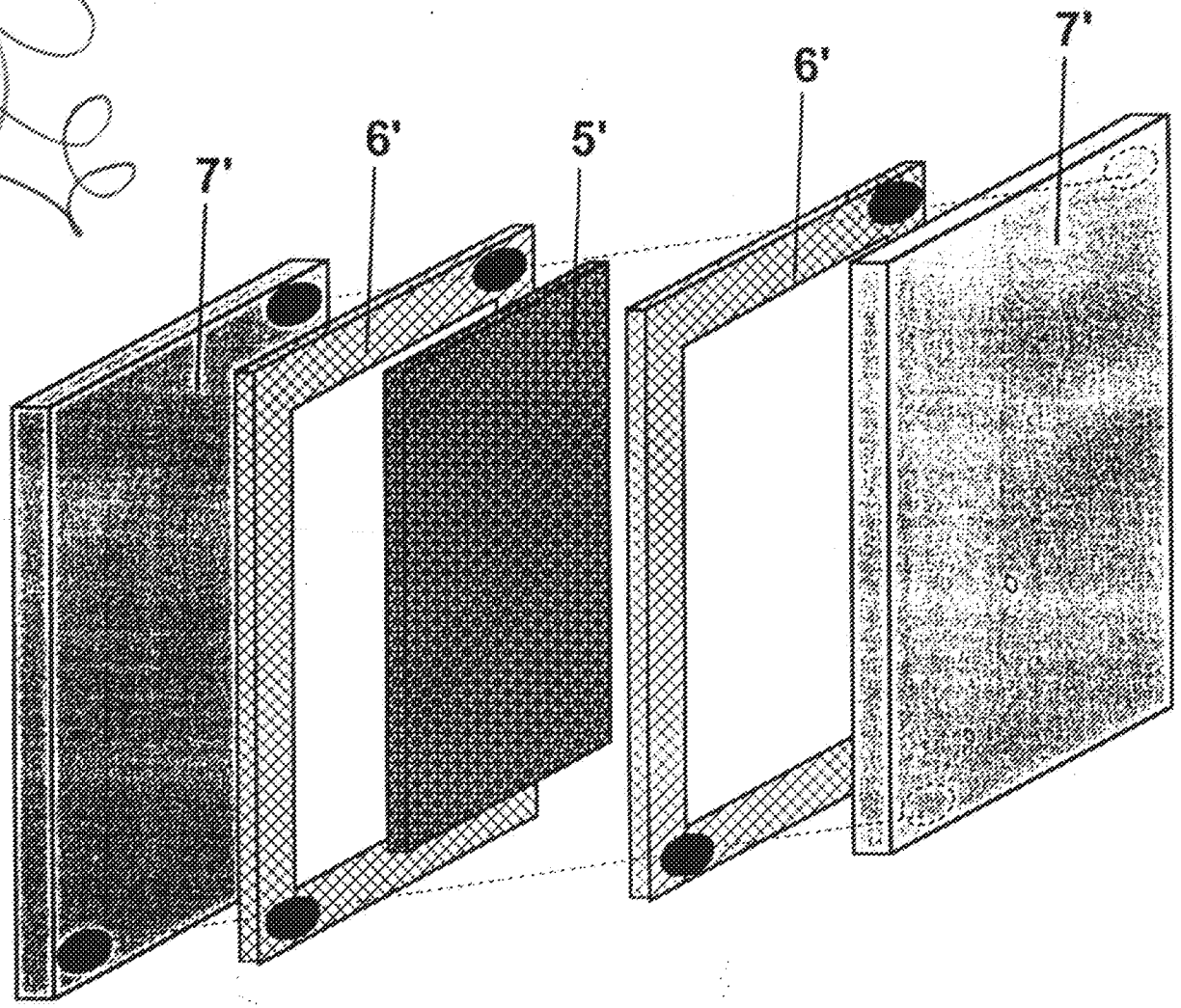


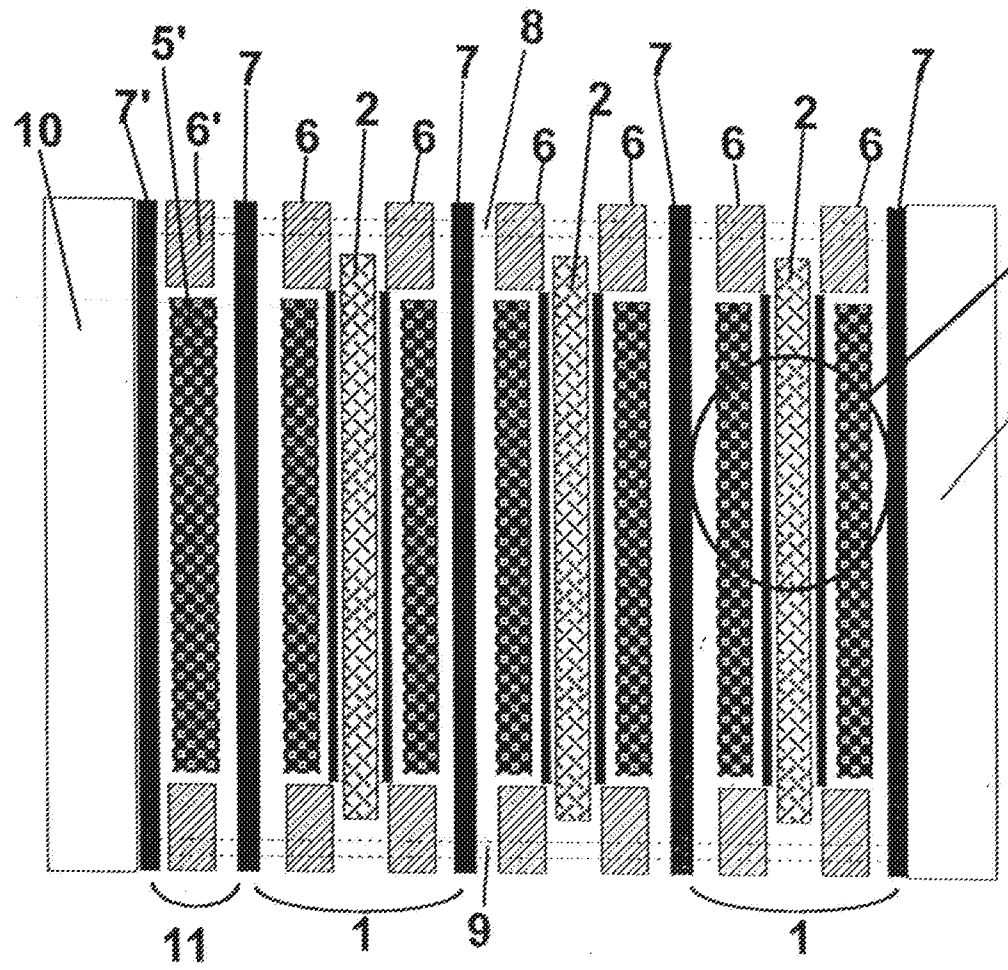
FIGURA 2

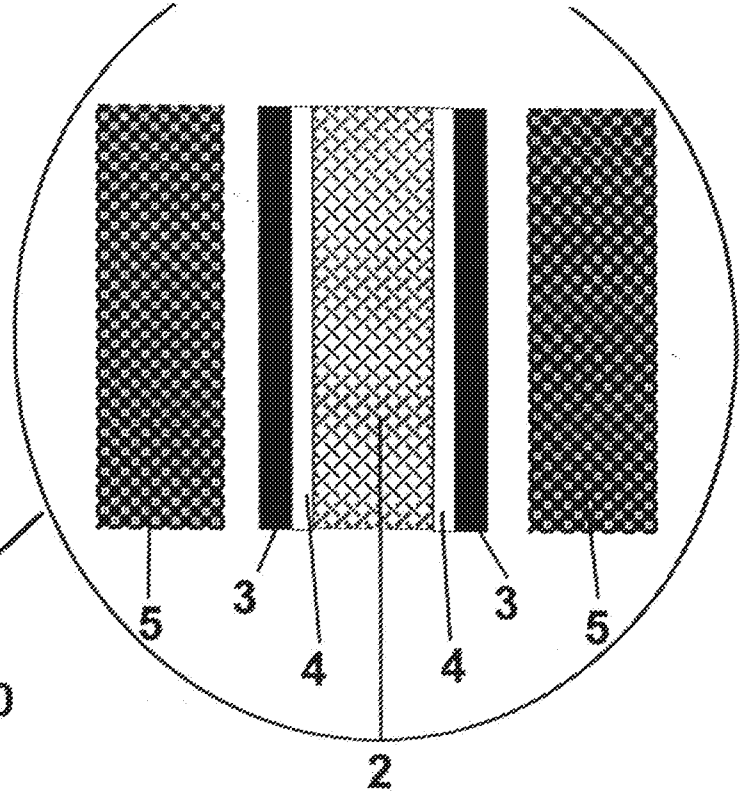
MI99A001090

DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente





10

FIGURA 3

MI99A001093

DE NORA S.p.A.

Federico de Nora

Vice Presidente

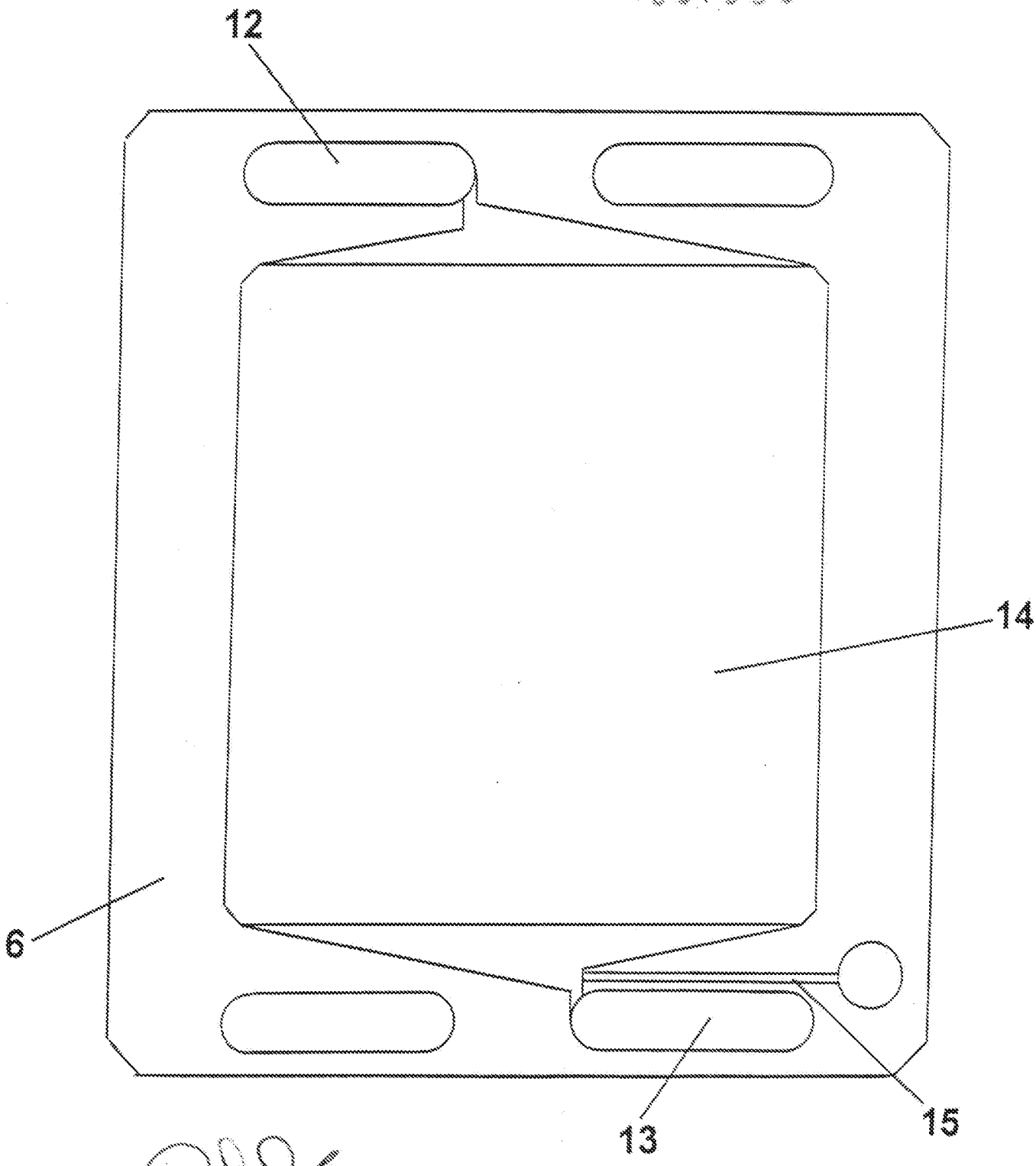
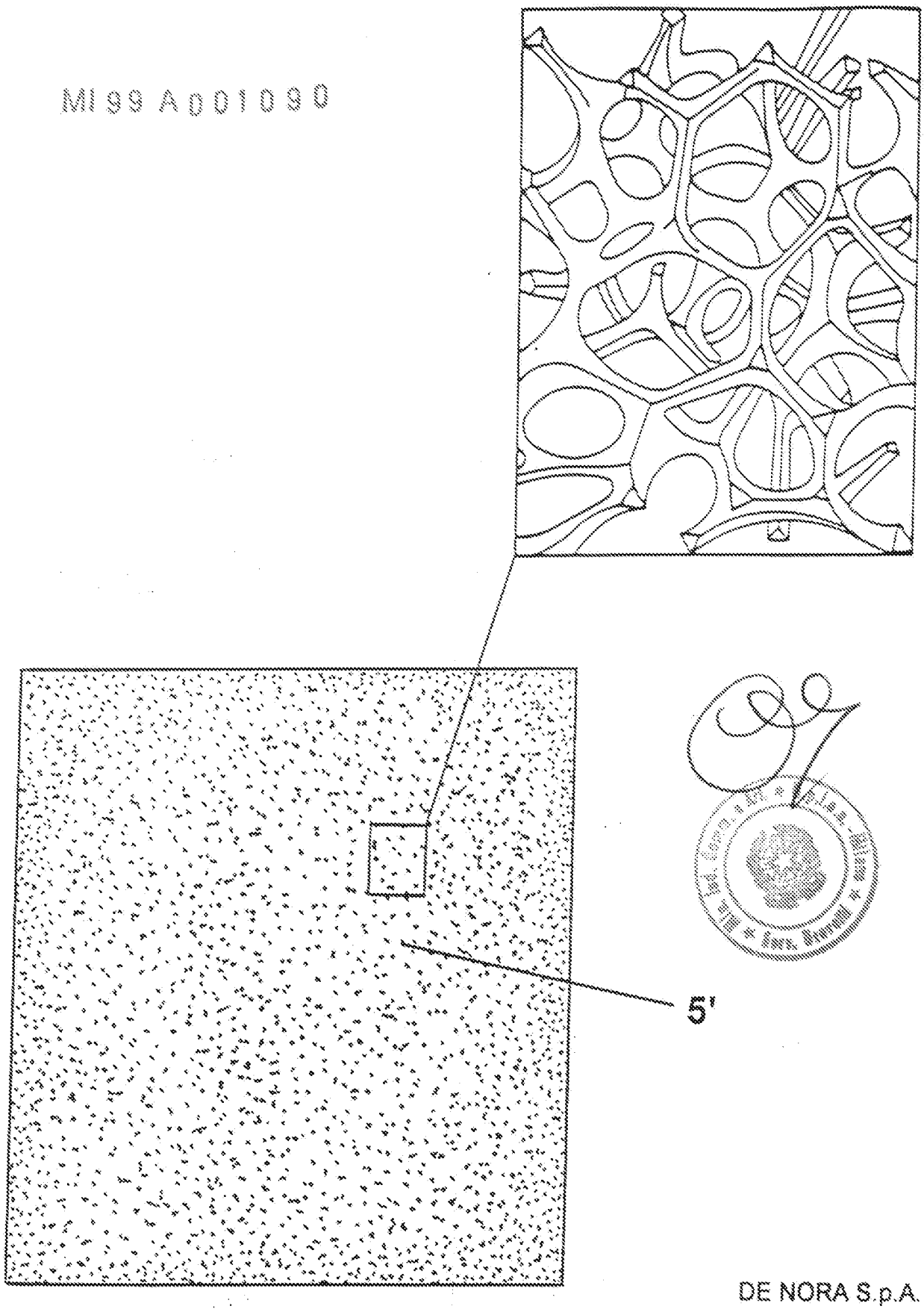


FIGURA 4

DE NORA S.p.A.

Federico de Nora
Vice Presidente

MI 99 A 001090



DE NORA S.p.A.

Federico de Nora
Vice Presidente

FIGURA 5