



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 803 899

51 Int. Cl.:

H01M 8/065 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)
H01M 8/04089 (2006.01)
H01M 8/04119 (2006.01)
H01M 8/2457 (2006.01)
H01M 8/2484 (2006.01)
H01M 8/248 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/1018 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 11.04.2017 PCT/IB2017/052075

(87) Fecha y número de publicación internacional: 19.10.2017 WO17178964

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 11.04.2017 E 17721855 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 19.02.2020 EP 3443611

54 Título: Dispositivo electroquímico recargable para la producción de energía eléctrica

(30) Prioridad:

14.04.2016 IT UA20162598

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **01.02.2021** 

(73) Titular/es:

NE.M.E.SYS. S.R.L. (100.0%) Via 2 Giugno 81 50019 Sesto Fiorentino (FI), IT

(72) Inventor/es:

MATTEINI, MARCO; ULIVIERI, PIERO; SANTICCIOLI, SERENA y MELE, MARCO MARIA

(74) Agente/Representante:

**POLO FLORES, Luis Miguel** 

## **DESCRIPCIÓN**

Dispositivo electroquímico recargable para la producción de energía eléctrica

#### 5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere al campo de los dispositivos electroquímicos para producir y acumular energía, especialmente los utilizados para suministrar energía a los vehículos eléctricos.

10 **[0002]** En particular, el alcance de la presente invención es un dispositivo capaz de acumular energía, así como de producirla, utilizando el hidrógeno combinado con el oxígeno como fuente de energía.

[0003] El dispositivo electroquímico puede recargarse tanto con energía eléctrica como mediante una inyección directa de hidrógeno gaseoso.

## Estado actual de la técnica

**[0004]** Se conocen los dispositivos electroquímicos, capaces de almacenar energía eléctrica en forma de energía química; dependiendo de dónde se almacene la energía, estos dispositivos se clasifican en baterías, o células electroquímicas, y células de combustible.

[0005] En una batería, la energía se almacena en la propia batería, mientras que en una célula de combustible la energía se almacena en un combustible externo a la propia célula, mientras que el comburente es típicamente el oxígeno contenido en el aire circundante. Por lo tanto, una célula de combustible es un dispositivo que convierte la energía química en energía eléctrica, pero esta última no puede almacenarse internamente en la célula de combustible.

**[0006]** En una batería, o en una célula electroquímica, la transformación de la energía, de química a eléctrica, tiene lugar gracias a una reacción de oxidación-reducción, en la que una primera sustancia sufre un proceso de oxidación, por el que pierde electrones, mientras que una segunda sustancia los gana, sufriendo así un proceso de reducción.

[0007] Cada batería tiene un polo positivo, que se llama cátodo, y un polo negativo, que se llama ánodo, teniendo este último un nivel de potencial eléctrico inferior al del cátodo.

- 35 **[0008]** Siempre que una batería se conecta a un circuito externo, los electrones fluyen desde el polo negativo y generan una corriente eléctrica continua; la diferencia de potencial eléctrico que genera el flujo eléctrico es una función de las reacciones de oxidación y reducción y la producción de energía eléctrica se detiene tan pronto como estas reacciones químicas alcanzan un estado de equilibrio.
- [0009] Las baterías se cargan con energía en forma de energía eléctrica, a través de una unidad de suministro de energía que suele denominarse cargador de baterías; el tiempo necesario para transformar la energía eléctrica en energía electroquímica depende de las características de la batería, así como de las de la unidad de suministro de energía.
- [0010] A fin de acortar el tiempo de carga, se pueden construir unidades de alimentación más potentes; sin embargo, para cualquier tipo de batería conocida se identifica un límite, típico de la tecnología utilizada, más allá del cual se desencadena un rápido deterioro físico de la batería y se reduce drásticamente el número de posibles ciclos de carga y descarga.
- 50 [0011] Para no sobrepasar dicho límite, los tiempos de carga no pueden reducirse demasiado.

**[0012]** Otros problemas comunes a todas las baterías conocidas son el peso considerable en comparación con la cantidad de energía que es transportable y la pérdida progresiva de capacidad de almacenamiento de energía en el curso de los ciclos de carga y descarga.

[0013] En una célula de combustible, la energía eléctrica se produce a partir de algunas sustancias, típicamente hidrógeno y oxígeno, sin que se produzca ningún proceso de combustión térmica, ya que el principio de funcionamiento de las células de combustible radica en la generación directa, a partir de las sustancias que reaccionan, por ejemplo hidrógeno y oxígeno, de una fuerza electromotriz mediante una reacción electroquímica, como en el caso de las baterías eléctricas, en lugar de mediante procesos de conversión de energía, como ocurre en los generadores eléctricos que funcionan con máquinas de combustión térmica.

[0014] La reacción electroquímica se basa en el concepto de dividir las moléculas del hidrógeno combustible o del oxígeno comburente en iones y electrones positivos; estos últimos, al atravesar un circuito externo, proporcionan una corriente eléctrica proporcional a la velocidad de la reacción química, siendo así dicha corriente eléctrica utilizable para cualquier propósito.

2

15

20

25

30

45

55

60

65

[0015] Un aspecto muy interesante de las células de combustible consiste en su posibilidad de ser alimentadas con hidrógeno, mientras liberan vapor de agua sólo a la atmósfera, sin embargo, el hidrógeno no existe libre en la naturaleza, y por lo tanto debe ser producido. El proceso de producción de hidrógeno, sin recurrir a los procesos que liberan CO<sub>2</sub> a la atmósfera y que, por consiguiente, son perjudiciales para el medio ambiente, utiliza electrolizadores, es decir, aparatos capaces de dividir el agua en hidrógeno y oxígeno por medio de una electrólisis.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

**[0016]** En la actualidad, el principal límite de las células de combustible radica en su dificultad para almacenar hidrógeno, para lo cual se necesitan recipientes a presión, y en las alteraciones térmicas que se producen tanto en la fase de llenado como en el funcionamiento de la célula de combustible.

[0017] El ciclo de funcionamiento de los actuales sistemas de células de combustible se organiza en tres etapas principales, cada una de las cuales utiliza un aparato específico: la primera etapa consiste en producir hidrógeno a partir de agua y necesita un electrolizador específico, la segunda etapa consiste en transportar y almacenar el hidrógeno que se utilizará para suministrar energía a la célula de combustible, que necesita un depósito a presión especial (la presión suele ser de 300 a 700 bares) y, por último, la tercera etapa consiste en producir energía eléctrica en la propia célula de combustible.

[0018] Los actuales vehículos de motor impulsados por hidrógeno están, por consiguiente, equipados con depósitos de hidrógeno desde los que se llenan las células de combustible, mientras que los electrolizadores utilizados para producir hidrógeno, que se conectarán a la red eléctrica para poder funcionar, nunca se instalan en los medios móviles.

**[0019]** Actualmente, los sistemas más habituales para vehículos de motor utilizan tanques, pero, al ser el hidrógeno una sustancia altamente inflamable, esto conlleva importantes problemas de seguridad y su uso presenta importantes riesgos y criticidades.

[0020] A fin de resolver estos problemas, se han desarrollado procesos que aprovechan la propiedad de algunos polvos metálicos, en particular los polvos de hidruro metálico, mediante los cuales absorben y liberan hidrógeno, dichos polvos metálicos colocados en el interior de tanques siendo capaces de almacenar en un pequeño espacio grandes cantidades de hidrógeno a muy bajas presiones, que van de 1 a 10 bares, pero siendo simultáneamente capaces de suministrar energía a las células de combustible durante mucho tiempo (mucho más tiempo que los tanques de alta presión).

**[0021]** Sin embargo, tal solución técnica presenta una serie de limitaciones importantes, vinculadas básicamente a dos factores: uno físico, relacionado con el aumento de la temperatura mientras se toma el hidrógeno y con el descenso de la temperatura mientras se extrae el hidrógeno, mientras que el otro es de carácter operacional y está relacionado con que las infraestructuras necesarias para llenar el hidrógeno son escasas.

[0022] Durante una recarga rápida, las ampollas, es decir, los recipientes en cuyo interior se encuentran los polvos de hidruro metálico, se calientan hasta alcanzar altas temperaturas, incluso hasta 100-150 °C, con riesgos de incendio y quemaduras, además el aumento de la temperatura conlleva una disipación de energía que puede reducir la eficiencia hasta en un 30 %.

[0023] Por el contrario, mientras que el hidrógeno se suministra desde el depósito a la célula de combustible, la disminución de la temperatura causada por la expansión del gas da lugar a una condensación de la humedad atmosférica y a la consiguiente formación de hielo, tanto en el depósito como en las tuberías, y posteriormente, cuando el hielo se derrite, el agua formada se recogerá y descargará adecuadamente.

[0024] Los sistemas de tipo combinado se conocen desde hace mucho tiempo, también denominados células de combustible "regenerativas", en las que una célula de combustible estándar se complementa con una célula electrolítica de modo que, al suministrar corriente eléctrica a la célula electrolítica, es posible "regenerar" el hidrógeno consumido por la célula de combustible durante la etapa de descarga.

**[0025]** Los sistemas de este tipo se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos US3839091A, en la que se expone un aparato formado por una célula de combustible y un electrolizador: el electrolizador produce, por electrólisis, hidrógeno y oxígeno, que se almacenan en dos compartimentos separados y son utilizados por la célula de combustible para generar energía eléctrica.

[0026] Asimismo, la solicitud de patente US2002017463A1 describe un aparato que acopla una célula electrolítica con una célula de combustible; el hidrógeno producido electrolíticamente por el dispositivo electrolizador se almacena en un depósito apropiado conectado a la célula de combustible que lo utiliza durante la etapa de descarga para generar corriente eléctrica. La solicitud de patente internacional WO2005008824A2 describe otro ejemplo de un sistema combinado formado por dos dispositivos separados acoplados entre sí, a saber, una célula electrolítica, que genera y almacena hidrógeno, y una célula de combustible; en la solución revelada en el WO2005008824A2, ambos dispositivos están formados por dos electrodos y un separador respectivamente; si es necesario, también se prevé la posibilidad de que los dos dispositivos tengan un electrodo en común.

En todos los aparatos descritos hasta ahora, la célula de combustible, el depósito utilizado para almacenar hidrógeno y el electrolizador son dispositivos independientes que se acoplan entre sí para formar un sistema combinado, lo que da lugar a un aumento de las dimensiones, el peso y el número de componentes, habida cuenta de la necesidad de disponer de una célula electrolítica, una célula de combustible, un depósito de hidrógeno, un depósito de agua y oxígeno y canales de interconexión adecuados.

**[0027]** Por estas razones, los sistemas del tipo descrito antes, actualmente conocidos en la técnica, no son utilizables para realizar células de combustible recargables de pequeño tamaño aptas para ser utilizadas como baterías de dispositivos electrónicos portátiles, como computadoras, tabletas y teléfonos celulares, ni como células de combustible para vehículos de motor y motocicletas.

[0028] Recientemente se han desarrollado baterías bimodales, en las que el consumo de hidrógeno, durante la etapa de descarga, y la generación de hidrógeno, durante la etapa de carga, tienen lugar internamente a una misma célula, utilizando sólo dos electrodos.

**[0029]** Un ejemplo de sistemas de dicho tipo se describe en la solicitud de patente estadounidense US20060003203A1, en la que se reivindica una batería capaz de producir hidrógeno electrolíticamente y de consumir dicho hidrógeno durante la etapa de descarga para producir energía eléctrica; sin embargo, el aparato descrito en US20060003203A1 no es una verdadera célula de combustible, sino una batería de hidruro/aire, ya que no es posible recargar el aparato mediante una inyección directa de hidrógeno del mundo exterior, sino sólo en forma de energía eléctrica.

[0030] Una desventaja bien conocida de las células de combustible "regenerativas", al ser recargables sólo eléctricamente, es la duración de la etapa de carga, de hecho, el proceso de electrólisis necesario para regenerar el hidrógeno necesita un largo período de tiempo, normalmente varias horas, durante el cual el aparato permanecerá conectado a la red eléctrica. Por lo tanto, esa solución es difícil de implementar para muchas aplicaciones y es definitivamente poco práctica, siendo necesario planificar de antemano cuándo se debe recargar la batería, para poder utilizarla posteriormente, como en el caso de los vehículos de motor, cuyas baterías suelen recargarse durante la noche.

**[0031]** Por el contrario, las células de combustible que sólo se pueden recargar mediante una inyección directa de hidrógeno proporcionan tiempos de carga extremadamente cortos, generalmente del orden de unos pocos minutos, pero en la actualidad hay pocas estaciones de servicio de hidrógeno.

35 **[0032]** Otro ejemplo de una célula electrolítica de un tipo conocido se describe en la solicitud de patente estadounidense US 2001/033959 A1, en la que se reivindica un cátodo para células de combustible y una célula de combustible alcalina que comprende dicho cátodo, siendo dicha célula de combustible capaz de arrancar muy rápidamente.

40 [0033] La célula electrolítica descrita en el documento de patente estadounidense US 2001/033959 A1 comprende, en particular, un cátodo formado, al menos parcialmente, por aleaciones metálicas capaces de almacenar oxígeno puro y un ánodo formado por aleaciones de metales no preciosos, capaz de almacenar hidrógeno; sin embargo, el grosor del hidrógeno acumulado se limita a una fina capa superficial del ánodo, que permite almacenar sólo el hidrógeno necesario para garantizar una rápida puesta en marcha del dispositivo, mientras que no permite acumular hidrógeno en una cantidad tal que proporcione una etapa de descarga de larga duración, durante el cual el hidrógeno se oxida progresivamente para producir energía eléctrica.

[0034] Además, el electrodo anódico según US 2001/033959 A1 está formado por aleaciones metálicas de bajo coste, no de metales preciosos, por lo que no es resistente en ambientes ácidos ni puede utilizarse en presencia de dióxido de carbono, que de otro modo provocaría reacciones de carbonatación perjudiciales del electrolito adyacente a dicho electrodo anódico; por esta razón, es necesario utilizar oxígeno puro para suministrar energía al electrodo catódico en lugar del aire atmosférico.

## Objetos y resumen de la invención

5

10

15

20

25

30

50

65

[0035] Un objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo de acumulación de energía que pueda ser recargado tanto por el uso de la energía eléctrica suministrada por los cargadores de baterías normales, como por medio de un suministro directo de hidrógeno.

[0036] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo de dicho tipo que sea extremadamente ligero y compacto, económico, fiable y fácil de instalar, de modo que pueda ser utilizado ventajosamente para varios tipos de aplicaciones: desde dispositivos de recarga rápida para teléfonos celulares, hasta dispositivos para suministrar energía a vehículos eléctricos o en cualquier otra aplicación en la que se requieran dimensiones y peso totales reducidos.

[0037] Estos y otros objetos se consiguen gracias a una sorprendente integración de elementos, para formar un mismo

# ES 2 803 899 T3

dispositivo que integra las funciones de un electrolizador para producir hidrógeno, un depósito metálico de hidruros para acumular hidrógeno y una célula de combustible que recibe energía de dicho hidrógeno.

[0038] A diferencia de las soluciones conocidas, el dispositivo según la presente solicitud de patente consta de una sola célula, donde se almacena el hidrógeno adsorbido en metales hidrostáticos y en cuyo interior se producen tanto las reacciones necesarias para producir energía eléctrica a partir del hidrógeno como la reacción de electrólisis necesaria para producir hidrógeno cuando la célula está conectada a la red eléctrica, permitiendo al mismo tiempo recargar el hidrógeno incluso mediante un suministro directo de hidrógeno gaseoso procedente del mundo exterior. El dispositivo en cuestión tiene unas dimensiones y un peso totales reducidos y permite combinar sorprendentemente las ventajas de las células de combustible recargables mediante una inyección directa de hidrógeno con las ventajas de las células de combustible "regenerativas" que permiten regenerar el hidrógeno previamente consumido, cuando están conectadas a la red eléctrica.

## [0039] La presente invención comprende:

5

10

15

20

25

40

45

- un electrodo catódico formado principalmente por un sustrato conductor y un catalizador capaz de reducir electroquímicamente el oxígeno del aire que se transporta internamente;
  - un separador eléctricamente aislante, caracterizado por ser impermeable al hidrógeno y funcionar con grupos de intercambio de iones;
  - un electrodo anódico formado principalmente por un sustrato conductor y un catalizador capaz de oxidar electroquímicamente el hidrógeno;
  - un soporte adyacente al electrodo negativo, que contiene principalmente polvos de hidruro metálico capaces de absorber rápidamente grandes cantidades de hidrógeno gaseoso (hasta un 2-3 % en peso) y de liberarlo gradualmente en función de la demanda;
  - un tanque de agua externo por el que se hace pasar el aire, si es necesario, para humedecerlo antes de llevarlo al cátodo de la batería; este tanque pertenece a un circuito hidráulico cerrado, que recoge el agua que se forma a partir de la recombinación del hidrógeno con el oxígeno al suministrar energía eléctrica.

[0040] De manera muy ventajosa en el presente dispositivo la reintegración del hidrógeno consumido puede tener lugar en dos modos de carga diferentes del dispositivo.

[0041] En un primer modo, el dispositivo se carga mediante energía eléctrica, a través de un cargador de baterías conectado a los polos del dispositivo, por lo que éste se comporta como un electrolizador que aprovecha la corriente eléctrica suministrada para dividir las moléculas de agua, introducidas junto con el flujo de aire en el compartimiento catódico, en hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo; las moléculas de hidrógeno son adsorbidas por los polvos de hidruro metálico presentes en el compartimiento de almacenamiento de hidrógeno, llenando así el dispositivo de hidrógeno, a una presión máxima de aproximadamente 8 bares. Los tiempos de carga del aparato según este modo son similares a los de las baterías habituales.

[0042] En un segundo modo, la carga tiene lugar mediante una inyección directa de hidrógeno: este modo consiste en introducir directamente en el compartimento anódico hidrógeno gaseoso de baja presión (1-8 bares), que es rápidamente adsorbido por los hidruros metálicos. Ventajosamente este segundo modo permite realizar una recarga completa en tiempos mucho más cortos que los necesarios para la recarga según el primer modo.

[0043] Cabe destacar que la carga según el segundo modo, es decir, mediante una inyección de hidrógeno, es un proceso exotérmico, que genera temperaturas bastante elevadas; en la presente invención, se considera muy conveniente aprovechar un transportador aéreo que, además de transportar el aire a través del compartimento catódico para llevar el oxígeno necesario como reactivo durante la etapa de descarga, también se mantiene activo durante la etapa de carga por inyección de hidrógeno, para posibilitar la eliminación del calor que se genera en él y así enfriar los polvos adsorbentes.

[0044] A este respecto, también vale la pena mencionar que, gracias a la disposición del dispositivo y a sus características dimensionales (en particular, la anchura y la longitud son mucho mayores que el grosor), es posible almacenar hidrógeno de una manera más eficiente de lo que es posible hacerlo insertando la misma cantidad de polvos metálicos en el interior de un tanque de presión porque, en este innovador sistema, el enfriamiento, el cual es necesario durante el proceso exotérmico de carga mediante una inyección directa de hidrógeno, puede tener lugar de una manera mucho más rápida y efectiva gracias a la mayor superficie de intercambio de calor.

[0045] Lo ventajoso es que el electrodo catódico del dispositivo, según la presente solicitud de patente, a diferencia del cátodo de una célula de combustible habitual, está sustancialmente libre de carbono para evitar su degradación hasta el dióxido de carbono durante la etapa de recarga por medio de la energía eléctrica.

[0046] La etapa de descarga consiste en un proceso de oxidación electroquímica (transferencia de electrones) sobre el hidrógeno liberado por el absorbedor de hidruro metálico y, simultáneamente, en un proceso de reducción (ganancia de electrones) del oxígeno presente en el aire; los productos de la reacción redox incluyen también, además de la energía eléctrica, la energía térmica y el agua, sin ninguna producción de sustancias tóxicas o contaminantes. Tal

5

60

etapa de descarga está formada en conjunto por un proceso endotérmico para el caso de la desorción de hidrógeno y un proceso exotérmico para el caso de la reacción redox de producción de corriente eléctrica, que se compensan entre sí e impiden que se alcancen temperaturas demasiado bajas o altas, aumentando así la eficiencia energética global.

#### Breve descripción de los dibujos

### [0047]

5

20

25

60

65

La **figura 1** muestra una sección transversal vertical de una posible realización de la célula electroquímica según la presente solicitud de patente; la figura muestra un colector de corriente positiva (1), un colector de corriente negativa (2), un electrodo catódico (3), un electrodo anódico (4), una membrana separadora polimérica impermeable al gas (5), un soporte poroso (6) que funciona como capa de difusión de gas, un soporte poroso (7) que contiene polvos de hidruro metálico, canales de entrada de aire humidificado (8) y canales de salida de aire (9) para dejar salir el aire de dicho soporte poroso (6), y un canal de entrada de hidrógeno gaseoso (10) para dejar entrar el hidrógeno en dicho soporte poroso (7).

La figura 2 muestra una sección transversal vertical de una batería formada por tres células electroquímicas del tipo que se muestra en la figura 1, conectadas en serie entre sí; en la realización aquí ilustrada se proporcionan canales de difusión de aire (8, 9) en comunicación entre sí como lo hacen los canales de entrada de hidrógeno gaseoso (10).

## Descripción detallada de las realizaciones de la invención

[0048] En una forma de realización especialmente completa, la célula electroquímica recargable según la presente solicitud de patente comprende:

- un colector de corriente eléctrica positiva (1) y un colector de corriente eléctrica negativa (2), cada uno de los cuales está formado por una lámina de un material de alta conductividad eléctrica y térmica, impermeable a los reactivos (en particular oxígeno e hidrógeno) y de gran resistencia mecánica. Dichos colectores (1, 2) pueden ser, por ejemplo, de acero inoxidable, grafito, titanio o níquel;
- 30 un electrodo catódico (3) y un electrodo anódico (4), cada uno de los cuales está formado sustancialmente por un sustrato conductor (en el que está anclado el catalizador y que permite una transferencia electrónica del colector de corriente al propio catalizador), un aglutinante polimérico (que consiste preferentemente en una dispersión acuosa de politetrafluoroetileno) y un catalizador. El catalizador realiza dos funciones diferentes dependiendo de si la célula electroquímica está en la etapa de descarga o en el de carga por medio de la corriente eléctrica: en el 35 caso del electrodo catódico, durante la etapa de descarga, el catalizador reduce electroquímicamente el oxígeno del aire transportado internamente al compartimiento catódico, mientras que en la etapa de carga por medio de la energía eléctrica el catalizador obtiene el oxígeno dividiendo las moléculas de agua introducidas en el compartimiento catódico junto con el flujo de aire; en el caso del electrodo anódico, durante la etapa de descarga, el catalizador oxida electroquímicamente el hidrógeno presente en el compartimiento anódico, mientras que en la 40 etapa de carga, por medio de la energía eléctrica, genera hidrógeno al separar las moléculas de aqua que se filtran electroosmóticamente del cátodo a través de una membrana polimérica (5). Lo más ventajoso es que el ancho y la longitud de los electrodos son mucho mayores que su grosor y este último es preferentemente del orden de unas décimas de milímetros como máximo;
- una membrana polimérica de intercambio iónico (5) que se interpone entre el electrodo catódico (3) y el anódico
   (4) y es capaz de aislar eléctricamente dichos dos electrodos (3, 4); dicha membrana (5) proporciona conductividad iónica e impermeabilidad a los gases (en particular al hidrógeno y al oxígeno) y se caracteriza por su gran estabilidad térmica;
  - una capa porosa conductora de electricidad (6), interpuesta entre el colector de corriente positiva (1) y el electrodo catódico (3) y que funciona como una capa de difusión de gas;
- una capa porosa eléctricamente conductora (7), interpuesta entre el electrodo anódico (4) y el colector de corriente negativa (2), estando dicha capa porosa (7) impregnada de polvos catalizadores (formados sustancialmente por aleaciones metálicas de lantano, níquel, cobalto, manganeso o aluminio) capaces de absorber rápidamente grandes cantidades de hidrógeno gaseoso (hasta un 2-3 % en peso), preferentemente hasta alcanzar una presión máxima de 8 bares, y de liberarlo gradualmente según las necesidades concretas. Dicha capa porosa (7) tiene preferentemente la misma anchura y longitud que el electrodo anódico (4), pero su grosor es 20-30 veces mayor que este último, para poder contener un material de aleación absorbente suficiente para almacenar cantidades de hidrógeno proporcionales a la demanda de la célula electroquímica;
  - un bastidor adecuado para alojar los componentes de la célula electroquímica, hecho de un material plástico (como, por ejemplo, PPO natural o reforzado con fibra de vidrio, PPS, PEEK), impermeable al gas y capaz de proporcionar el aislamiento eléctrico de la célula electroquímica;
  - tornillos de fijación eléctricamente aislantes, adecuados para conectar las partes componentes del bastidor entre sí, manteniendo firmemente unidas las partes componentes individuales de la célula electroquímica;
  - juntas planas o anulares, las llamadas juntas tóricas u "o-ring", fabricadas con materiales impermeables a los reactivos (como, por ejemplo, silicona, EPDM, NBR, Viton) que permiten el sellado hermético del compartimiento anódico y del compartimiento catódico de la célula; en particular, se proporcionan dos juntas, una en contacto con el colector de corriente negativa (2) y la otra en contacto con la membrana separadora polimérica (5) que

# ES 2 803 899 T3

proporcionan el sellado del hidrógeno en el compartimiento anódico donde se almacena el hidrógeno presurizado; una tercera junta está en contacto con el colector de corriente positiva (1) y proporciona la hermeticidad en el compartimiento catódico;

- canales de difusión de reactivos en el interior del compartimento de la célula electroquímica, en particular el electrodo catódico (3) está conectado a un canal de entrada de aire humidificado (8) y a un canal de salida de aire (9); a la inversa, en el compartimento anódico sólo hay una entrada (10), a través de la cual se puede inyectar directamente hidrógeno gaseoso en el soporte poroso (7), durante la etapa de carga de hidrógeno; dicha entrada se cierra después de alcanzar un valor de presión máxima de aproximadamente 8 bares;

5

10

15

20

25

45

- un tanque de agua (11) a través del cual se hace pasar la entrada de aire al compartimento catódico, si es necesario, antes de ser transportado al cátodo de la batería (3); de manera muy ventajosa este tanque (11) forma parte de un circuito cerrado que recoge el agua formada en la etapa de suministro de energía eléctrica a partir de la recombinación del hidrógeno con el oxígeno.
- [0049] Según una posible forma de realización de la célula electroquímica según la presente invención, dicha membrana de intercambio iónico (5) es de tipo catiónico y está formada por una matriz polimérica con grupos funcionales ácidos. En este caso, en el electrodo catódico (3), el sustrato está formado por una red de platino o titanio platinado y el catalizador está formado por nanopartículas de platino e iridio, mientras que en el electrodo anódico (4) el sustrato está formado por un material carbonoso (como tela de carbono o papel carbón) y el catalizador está formado por nanopartículas de platino; la capa porosa (6) está formada por un material carbonoso, por ejemplo, una capa de papel carbón.
- [0050] En una forma de realización alternativa, dicha membrana (5) es de tipo aniónico y está formada por una matriz polimérica con grupos funcionales básicos. En este caso, en el electrodo catódico (3) el sustrato está formado por una red o espuma de níquel y el catalizador está formado por óxidos, perovskitas o espinelas de metales como cobalto, lantano, manganeso, níquel, hierro, mientras que en el electrodo anódico (4) el sustrato está formado por una red o espuma de níquel o cobalto o de un material carbonoso (como tela de carbono o papel carbón) y el catalizador está formado por paladio o está formado por una esponja metálica de níquel y aluminio, conocida bajo el nombre comercial de "nichel raney ®"; el soporte poroso (6) está formado por una o varias capas de espuma de níquel.
- [0051] El funcionamiento de la célula electroquímica según la presente invención está organizado en dos etapas operativas principales, a saber, la etapa de carga y la etapa de descarga. La etapa de carga permite reintegrar el hidrógeno consumido durante la etapa de descarga y puede realizarse ventajosamente de dos maneras alternativas, a saber, mediante la conexión a la red eléctrica o mediante una invección directa de hidrógeno gaseoso.
- [0052] En un primer modo de carga, los colectores (1, 2) se conectan a la red eléctrica y en este caso la célula se comporta como un electrolizador, ya que divide las moléculas de agua introducidas junto con el flujo de aire en el compartimento catódico; dichas moléculas de aire se dividen en hidrógeno en el ánodo (4) y oxígeno en el cátodo (3). El hidrógeno así obtenido es adsorbido por los polvos de hidruro metálico presentes en el soporte poroso (7), donde se almacena, preferentemente a una presión que no supere un valor máximo de 8 bares. En este primer modo, los tiempos de carga son similares a los de las baterías eléctricas habituales.
  - [0053] En el segundo modo de carga de la célula electroquímica, el hidrógeno gaseoso se inyecta a baja presión (generalmente de 1 a 8 bares) directamente en el soporte poroso (7), donde es rápidamente adsorbido por los hidruros metálicos.
  - [0054] La etapa de descarga comprende un proceso de oxidación electroquímica (transferencia de electrones) del hidrógeno liberado por el soporte poroso (7) y simultáneamente un proceso de reducción (ganancia de electrones) del oxígeno en el aire de entrada al cátodo (3).
- [0055] Si se requiriera una mayor capacidad de almacenamiento de energía eléctrica, se podrían acoplar dos o más células electroquímicas del tipo descrito anteriormente para formar una serie. En una forma de realización particularmente eficiente, en los extremos opuestos de la batería se colocan el colector de corriente principal negativo y el colector principal positivo, mientras que cada par de células adyacentes está separado por un colector de corriente, cuyo espesor es menor que el de dichos colectores principales.
  - [0056] El sistema completo se aprieta por medio de tornillos con aislamiento eléctrico y se ensambla utilizando juntas tales que proporcionen un sellado hermético de la propia estructura, que será capaz de soportar presiones de hidrógeno de hasta 8-10 bares.
- [0057] Se proporcionan canales para cada célula para hacer que los reactivos se difundan internamente al bastidor y, en particular, se proporciona una entrada y una salida de aire hacia/desde el compartimiento catódico y una entrada de hidrógeno al compartimiento anódico; una forma de realización especial podría también comprender canales de difusión de aire que se comunican entre sí, internamente al bastidor, así como los de hidrógeno.

#### REIVINDICACIONES

1. Una célula electroquímica recargable integrada, que comprende:

5

10

15

20

25

30

55

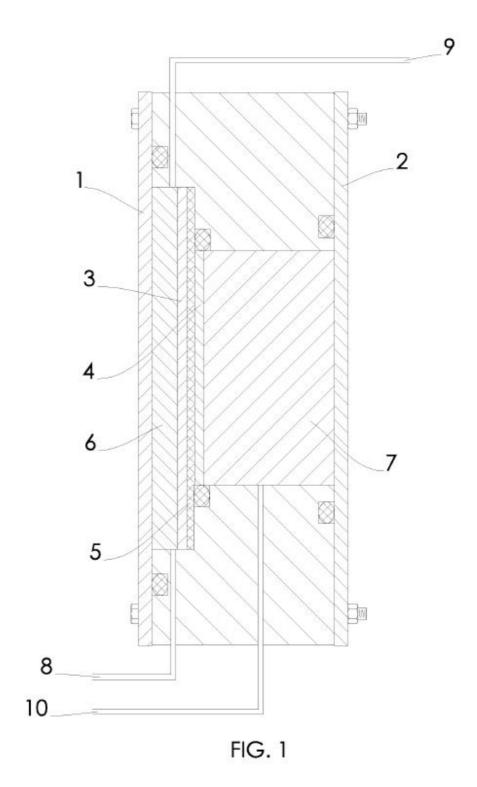
- un colector de corriente eléctrica positiva (1) formado por un material de alta conductividad térmica y eléctrica;
- un colector de corriente eléctrica negativa (2) formado por un material de alta conductividad térmica y eléctrica;
- un electrodo catódico (3) formado por un sustrato conductor, un aglutinante polimérico y un catalizador que durante la etapa de carga por medio de una corriente eléctrica es capaz de separar las moléculas de agua del aire transportado internamente a ellas, obteniendo así oxígeno, mientras que en la etapa de descarga es capaz de reducir electroquímicamente el oxígeno del aire transportado internamente a ellas;
- un electrodo anódico (4) formado por un sustrato conductor, un aglutinante polimérico y un catalizador, que durante la etapa de carga mediante una corriente eléctrica es capaz de separar las moléculas de agua que se impregnan electroósmóticamente del cátodo (3) a través de un separador (5), obteniendo así hidrógeno, mientras que durante la etapa de descarga es capaz de oxidar electroquímicamente el hidrógeno presente en el compartimento anódico:
- un separador impermeable al gas y eléctricamente aislante (5), colocado entre dichos electrodos (3, 4) y formado por una membrana polimérica rica en grupos de intercambio iónico y capaz de garantizar la conductividad iónica;
- un soporte poroso eléctricamente conductivo (6), colocado entre dicho electrodo positivo (3) y dicho colector de corriente positiva (1), que realiza la función de capa de difusión de gas;
- un soporte poroso eléctricamente conductivo (7), colocado entre dicho electrodo negativo (4) y dicho colector de corriente negativa (2), que contiene polvos de hidruro metálico capaces de absorber rápidamente el hidrógeno gaseoso (hasta un 2-3 % en peso) y liberarlo gradualmente;
- un canal de entrada (8) adecuado para transportar el aire a dicho soporte poroso (6);
- un canal de salida (9) para extraer el aire de dicho soporte poroso (6);

dicho electrodo catódico (3) y dicho soporte poroso (6) forman un compartimento catódico hermético e impermeable al gas entre el colector de corriente positiva (1) y el separador (4), mientras que dicho electrodo anódico (4) y dicho soporte poroso (7) forman un compartimento anódico impermeable al gas y herméticamente cerrado entre el colector de corriente negativa (2) y el separador (5), **caracterizada por que** el compartimento anódico dispone de un canal de entrada (10) a través del cual es posible inyectar hidrógeno gaseoso directamente en dicho soporte poroso (7) en el que dicho hidrógeno es adsorbido, teniendo dicho soporte poroso (7) la misma anchura y longitud que el electrodo anódico (4) pero un espesor 20 a 30 veces mayor.

- 2. Una célula electroquímica según la reivindicación anterior, caracterizada por que dicho canal de entrada de aire (8) está conectado a un tanque externo (11) que recoge el agua formada durante la etapa de alimentación eléctrica a partir de la recombinación del hidrógeno con el oxígeno; a través de dicho tanque se hace pasar la entrada de aire del canal (8), si es necesario, antes de ser transportada al cátodo de la batería (3) para humedecerla.
- 3. Una célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho separador (5) es una membrana de intercambio iónico de tipo catiónico, formada sustancialmente por una matriz polimérica con grupos funcionales ácidos.
  - **4.** Célula electroquímica según la reivindicación 3, **caracterizada por que** en el electrodo catódico (3) el sustrato está formado por una red de platino o titanio recubierto de platino y el catalizador está formado por nanopartículas de platino e iridio.
- 5. Célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores 3 o 4, caracterizada por que en el electrodo anódico (4) el sustrato está formado por un material carbonoso y el catalizador está formado por nanopartículas de platino.
  - 6. Una célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores 3 a 5, caracterizada por que dicho soporte poroso (6) está formado por un material carbonoso.
- 7. Una célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores 1 o 2, caracterizada por que dicho separador (5) es una membrana de intercambio iónico, formada sustancialmente por una matriz polimérica con grupos funcionales básicos.
  - 8. Célula electroquímica según la reivindicación 7, caracterizada por que en el electrodo catódico (3) el sustrato está formado por una red o espuma de níquel y el catalizador está formado por óxidos, perovskitas o espinelas de metales como el cobalto, el lantano, el manganeso, el níquel, el hierro o una combinación de dichos metales.
  - 9. Célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores 7 u 8, caracterizada por que en el

# ES 2 803 899 T3

- electrodo anódico (4) el sustrato si está formado por una espuma o red de níquel o cobalto o de un material carbonoso y el catalizador está formado por paladio o una esponja metálica de níquel y aluminio.
- **10.** Una célula electroquímica según una o varias de las reivindicaciones anteriores 7 a 9, **caracterizada por que** dicho soporte poroso (6) está formado por una espuma de níquel.
- 5 **11.** Un dispositivo electroquímico recargable, **caracterizado por que** comprende una batería compuesta por una pluralidad de células electroquímicas de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores.
  - **12.** Un dispositivo recargable según la anterior reivindicación 11, **caracterizado por que** dichas células electroquímicas están conectadas en serie.
- **13.** Un dispositivo electroquímico según la anterior reivindicación 12, **caracterizado por que** el colector de corriente positiva de una célula constituye el colector de corriente negativa de la célula inmediatamente adyacente.
  - 14. Un dispositivo electroquímico según una o varias de las reivindicaciones anteriores 11 a 13, caracterizado por estar compuesto por uno o varios colectores desde los cuales los diversos canales de entrada de aire (8) y los canales de salida (9) se ramifican a favor de las células individuales.
- 15. Un dispositivo electroquímico según una o varias de las reivindicaciones anteriores 11 a 14, caracterizado por que comprende uno o varios colectores desde los cuales se ramifican los diversos canales de entrada (10) del hidrógeno gaseoso hacia los compartimentos anódicos de las células individuales.



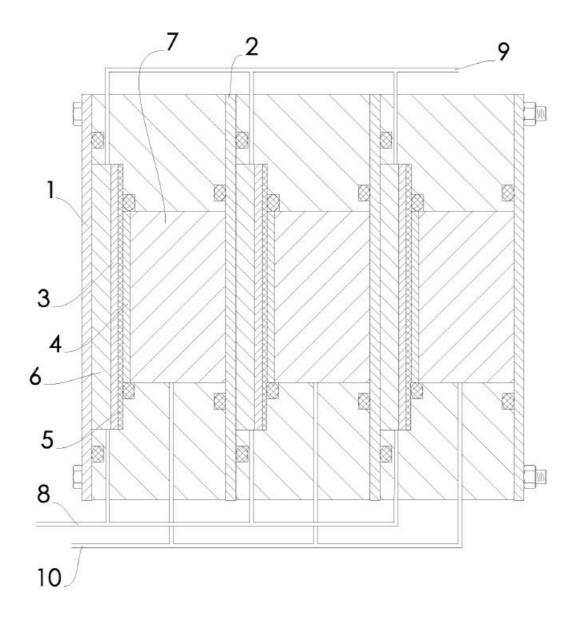


FIG. 2