



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00960**

(22) Data de depozit: **08/12/2014**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. 6/2016

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**
- **ICSI RM.VÂLCEA, STR.UZINEI NR.4,**
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• **PĂTULARU LAURENȚIU GABRIEL,**
BD. TINERETULUI NR. 10, BL. B5, SC. B,
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **ENACHE STANICA, STR. FORJEI NR. 4,**
BL. 26, AP.2, BRAȘOV, BV, RO;

• **SCHITEA MARIUS DORIN,**
STR. LIBERTĂȚII NR. 1A,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **ION-EBRASU DANIELA,**
STR. OSTROVENI NR. 50,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU**
NR. 14, BL.C10, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA,
VL, RO;
• **ȘTEFĂNESCU IOAN,**
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **PROCEDEU DE RANFORSARE MECANICĂ A
MEMBRANELOR POLIMERE DE TIP PEM, UTILIZATE ÎN
GENERATOARE ELECTROCHIMICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv și la un procedeu de ranforsare a membranelor polimere de tip PEM, utilizate în generatoare electrochimice. Dispozitivul conform invenției este format dintr-o placă (11) inferioară, prevăzută cu niște ghidaje (12), o placă (10) superioară, ce conține un racord (7) de presiune și o cameră (8) vidată, pe a cărei suprafață (9) rigidă se dispune ansamblul membrană electrod. Procedeu conform invenției constă în lipirea a două folii autoadezive de material plastic pe suprafața adiacentă zonei active a electrozilor, prin suprapunere de o parte și de alta a membranei polimere, la temperatura de 25...80°C, și aplicarea unei forțe de compresiune de 500...5000 N, timp de 1...30 min, cu dispozitivul invenției, rezultând un ansamblu membrană electrod ranforsat.

Revendicări: 2
Figuri: 3

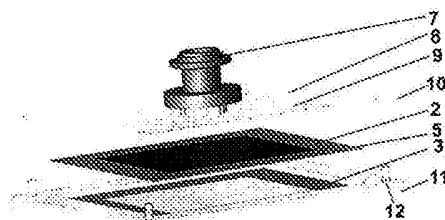


Fig. 3

Cu începerea de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>0.2014.00960</u>
Data depozit <u>08.12.2014</u>

Procedeu de ranforsare mecanica a membranelor polimerice de tip PEM, utilizate in generatoare electrochimice

Inventia poate fi aplicata in realizarea ansamblurilor de pile de combustibil si a generatoarelor de hidrogen de tip PEM, pe baza membranelor polimerice ranforsate mecanic.

Se cunosc solutii de realizare a ranforsarii membranelor polimerice de tip PEM: in brevetul de inventie US 2014/0242477A1, ranforsarea membranelor polimerice se face pe intreaga suprafata de reactie a electrozilor, intre electrozi si membrana, prin depunerea suplimentara, deasupra membranei polimerice, a unei folii subtiri cu proprietati specifice de conductivitate protonica. Prin acest procedeu se realizeaza o intarire mecanica a membranei polimerice pe intreaga suprafata activa a electrozilor si posibil, dar nespecificat, pe suprafata exterioara a acestora. Acest procedeu va duce la reducerea gradului de deteriorare, datorat modificarilor dimensionale, cauzate de continutul de apa. In acest procedeu nu se face referire si la stresul mecanic suferit de membrana polimerica din exteriorul suprafetei active, este complicat, scump si poate duce la deteriorarea proprietatilor protonic conductoare a membranei polimerice prin adaugarea, pe caile de curent protonic, de materiale suplimentare.

O alta solutie de rigidizare a a membranelor polimerice o reprezinta brevetul de inventie US 8673517 B2, in care are loc o ranforsare chimica a membranei polimerice, prin integrarea in matricea polimerului baza a unui material asemanator ca structura chimica si nivel de conductivitate protonica. Aceasta ranforsare se aplica intregii membrane, atat pe suprafata activa a electrozilor, cat si pe suprafata inactiva electric situata adiacent zonei active a electrozilor. Chiar daca se presupune realizabila ranforsarea la nivelul suprafetei active a membranei polimerice, acolo unde reactiile la electrozi supun la stres membrana sub actiunea apei (gonflare), suprafata exterioara acestei zone active ramane sub influenta stresului mecanic datorat comprimarii elementelor de etansare.

O alta abordare privind ranforsarea membranelor polimerice este oferita de brevetul de inventie US 2014/0120458 A1 in care se face o ranforsare a stratului de catalizatori dispusi de o parte si de alta a membranei polimerice, in zona activa a reactiilor de oxido-reducere. Aceasta ranforsare se face dispunand deasupra stratului de catalizator corespunzator reactiei de electrod a unor materiale ce formeaza un strat mecanic protector, compatibil cu reactiile la electrod.

Aceasta ranforsare protejeaza stratul de catalizator in timpul operatiei de fabricare a ansamblului membrana electrolizator, evitand datorita fortelor mari de compresiune membrana

11. 90 ...



polimerica se umfla si determina o variatie a solicitarii compresive de-alungul ansamblului membrana electrod, ce in final va genera deformari permanente nedorite. Compresiunile mici ale ansamblului membrana electrod, din timpul fabricarii acestuia, pot duce la flambarea unuia din electrozi si in final la crapaturi. Chiar daca acest brevet poate rezolva problematica ranforsarii membranei polimerice de la nivelul suprafetei active a electrozilor, acelasi procedeu de ranforsare nu se poate aplica si la suprafata adiacenta acesteia.

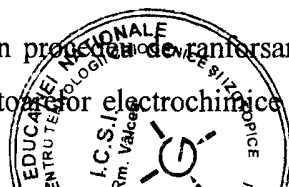
Un alt brevet de inventie US 8486578 B2 trateaza ranforsarea mecanica a membranelor polimerice, ranforsare dispusa adiacent zonei active a membranei polimerice, pe o portiune pe care este suprapus prin lipire stratul de difuzie al gazului de-o parte si de alta a membranei polimerice. O restrictie a acestei metode o reprezinta faptul ca ansamblul creat, MEA-strat ranforsare, este individualizat, intrucat lipirea GDL-ului se face pe marginile interioare ale materialului de ranforsat. Acest lucru duce la folosirea produsului final doar de catre grupuri de lucru ce cunosc in detaliu comportamentul distinct al tandemului GDL-membrana polimerica utilizat.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia de fata prezinta urmatoarele aspecte:

- Crearea unui ansamblu compact membrana polimerica-sistem ranforsare, capabil sa suporte pe suprafata destinata si disponibila etansarii, forte de compresiune mai mari decat le-ar suporta polimerul neranforsat, fara modificari in functionalitate;
- Oferă posibilitatea integratorilor de membrane polimerice de a utiliza o metoda simpla, ieftina si versatila pentru constructia de ansambluri de pile, alegand solutii de etansare clasice si cu materiale uzuale;
- Permite integrarea in ansamblul membrana polimer (MEA), a unor straturi de difuzie personalizate in functie de solutia de etansare aleasa de utilizator, prin faptul ca acesta (GDL-ul), poate fi atasat ulterior procedurii de ranforsare;
- Prin utilizarea unor suprafete netede si rigide ale materialului de ranforsare, solutia de fata previne deteriorarea membranei polimerice datorita fortelor de compresiune din timpul exploatarei garniturilor de etansare;
- ofera un grad de etanseitate superior prin faptul ca se pot aplica forte de compresiune superioare pe suprafetele netede si rigide ale materialului de ranforsare;
- Solutia ofera posibilitatea utilizarii unei suprafete minime de polimer pentru zona adiacenta suprafetei active a electrozilor, disponibila etansarii, prin exinderea acesteia cu materialul plastic de ranforsat;

Inventia se refera la un procedeu de ranforsare mecanica a membranelor polimerice utilizate in constructia generatorilor electrochimici cu membrana schimbatoare de protoni

1/... 96



de tip PEM, cu referire la generator energetic (pila de combustibil) sau generator de gaze, hidrogen si oxigen (electrolizor). Aceste dispozitive electrochimice utilizeaza acelasi tip de membrana polimerica, mecanismul de transport al protonilor prin membrana polimerica fiind acelasi, fie ca se injecteaza electroni in straturile de catalizatori (electroliza), fie ca se extrag (pila de combustibil).

Solutia tehnica se realizeaza prin lipirea, la cald sau la rece, cu un dispozitiv personalizat, a 2 folii autoadezive de material plastic cu proprietati mecanice superioare polimerului, pe suprafata acestuia, prin suprapunere, de-o parte si de alta, in zona adiacenta suprafetei active a electrozilor.

Procedeul de ranforsare mecanica a membranelor polimere de tip PEM, utilizate in generatoare electrochimice ofera posibilitatea obtinerii urmatoarelor avantaje:

- Prin aplicarea ranforsarilor cu materiale plastice rezulta suprafete rigide, netede, la care etansarea se poate face aplicand presiuni de contact marite, fara a pune in pericol integritatea polimerului, realizandu-se altfel grade superioare de etansare;
- Ofera posibilitatea utilizarii unei suprafete minimale pentru zona de polimer adiacenta suprafetei active a membranei;
- Adaptarea cu usurinta a dispozitivului de ranfosat la modificarea suprafetelor implicate in procesele electrochimice, fie ca vorbim de forme circulare sau patrulate, utilizate in mod uzual in electrolizoare sau pile de combustibil, sau chiar si la forme neregulate;
- Durabilitate crescuta in timp a membranei polimerice supusa stresului mecanic al elementelor de etansare si actiunii fortelor de intindere/compresiune ale apei din membrana;
- Pret scazut pentru membrana polimerica prin utilizarea unei suprafete polimerice minime pentru zona necesara etansarii;

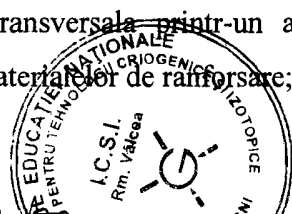
In timpul procedului de realizare a ansamblului membrana-electrod, datorita tehnicilor de depunere prin spray-cre, membrana polimerica sufera deformari ale suprafetelor datorita tensiunilor interne generate de evaporarea solventilor din timpul depunerii.

In continuare sunt prezentate figurile ce prezinta:

- Figura 1, vedere de sus a unei membrane polimerice ranforsate mecanic pe suprafata disponibila pentru etansare;
- Figura 2, sectiune transversala printr-un ansamblu membrana electrod MEA cu dispunerea locala a materialelor de ranforsare;

N.

28



- Figura 3, dispozitiv de ranforsare implicat in realizarea procedeului de ranforsare mecanica a membranelor, pe zona de polimer adiacenta suprafetei active a membranei; In continuare este prezentat in mod detaliat obiectul inventiei.

O pila de combustibil reprezinta un dispozitiv ce transforma energia chimica a unui combustibil (de regula hidrogenul) si a unui oxidant (de regula oxigenul pur sau concentrat in aer) in energie electrica de mare densitate, energie termica si apa.

In mod invers, alimentand cu energie electrica de curent continuu un dispozitiv relativ asemanator, se genereaza hidrogen si oxigen.

Elementul esential al unei pile de combustibil sau a unui electrolizor il reprezinta ansamblul MEA format dintr-o membrana schimbatoare de protoni realizata dintr-un polimer cu proprietati protonice selective si doi electrozi porosi vand catalizatori pe baza de platina, suprapusi pozitional de-o parte si de alta a membranei.

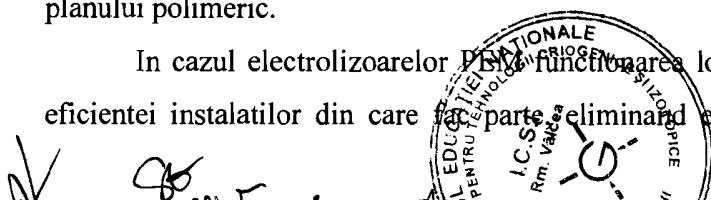
In cazul pilei de combustibil, la anod are loc disocierea hidrogenului in protoni si electroni. Protonii trec prin membrana polimerica catre catod, in timp ce electronii trec prin circuitul electric exterior si ajung la catod unde reduc oxigenul formand apa si energie termica.

In modul electrolizor, la anod are loc proocesusul de oxidare a apei si degajare de oxigen și la catod se produce reducerea hidrogenului si implicit formarea de hidrogen molecular. Se poate observa ca in ambele moduri de functionare este implicat un anumit grad de umidificare al membranei polimerice, ceeace, in timp duce la modificarea proprietatilor mecanice ale acesteia.

In acelasi timp in pila/electrolizor, compartimentele de generare sau utilizare a gazelor sunt presurizate, cu valori mult superioare in cazul electrolizei, cel putin pentru partea de hidrogen. Etansarea compartimentelor, unul fata de altul si catre mediul exterior se realizeaza la nivelul membranei polimerice, cu materiale de etansare dispuse pe zona adiacenta suprafetelor active ale membranei.

In cazul pilelor de combustibil PEM presiunile gazelor implicate in reactie, in mod uzual nu depasesc 1-2 bari, neridicand probleme complexe pentru solutiile de etansare. In acelasi timp trebuie subliniat faptul ca modul de lucru al membranelor polimerice, in functie de regimul de sarcina la care este supus, influenteaza continutul de apa, ducand la gonflari (umflari), si implicit la modificari dimensionale ce streseaza mecanic membrana de-alungul planului polimeric.

In cazul electrolizoarelor PEM functionarea lor la presiuni ridicate duce la cresterea eficientei instalatiilor din care fac parte, eliminand etapele suplimentare de comprimare cu

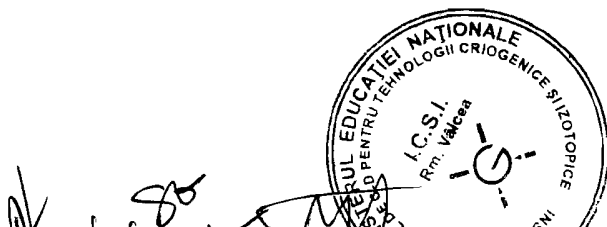


ajutorul compresoarelor. In prezent exista electrolizoare PEM ce genereaza hidrogen la 300 bari, insemnand ca aceasta valoare se regaseste etansata la nivelul membranei polimerice, pe zona catodica de eliberare a hidrogenului. Solutia mecanica de etansare a hidrogenului la aceste valori ridica probleme de proiectare extrem de dificile, forte de compresiune uriasa fiind suportate de un strat de polimer cu grosime de 25-100 micrometri..

Procedeul de ranforsare mecanica a membranelor polimerice de tip PEM, utilizate in generatoare electrochimice, consta in urmatoarele etape:

- 1) Se aseaza folia de material plastic (3) cu o grosime intre 30-120 micrometri, cu suprafata autoadeziva (4) orientata spre suprafata (5) adiacenta zonei catalitice (2) a ansamblului membrana electrod, taiata dupa conturul dorit, la distanta (D), in placa inferioara (11) a sistemului de ranforsare;
- 2) Prin racordul (7) se creaza in camera (8) situata in placa superioara (10) a dispozitivului de ranforsare, o presiune negativa in domeniul 10^{-1} - 5×10^{-2} mbar. Pe suprafata rigida si vidata (9) corespunzatoare camerei vidate (8) se dispune conform suprapunerii dorite, ansamblul membrana electrod.
- 3) Se suprapune placa superioara (10) peste placa inferioara (11) prin ghidajele (12), aplicand o forta de compresiune intre 500 si 5000N si un tratament termic intre 25°C si 80°C , intr-un interval de timp cuprins intre 1 minut si 30 minute, in functie de materialele plastice folosite;
- 4) Procedeul se repeta respectand pasii (1), (2), (3) si pentru cealalta parte a ansamblului membrana electrod, unde se dispune in contact pe suprafata rigida si vidata (9), materialul plastic (3).

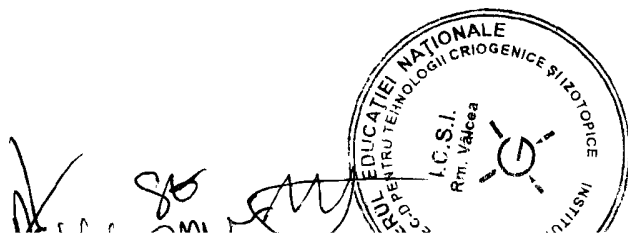
Ansamblul membrana electrod, poate contine sau nu, stratul de difuzie al gazelor (1)



✓

REVENDICARI

1. Procedul de ranforsare mecanica a membranelor polimerice de tip PEM, utilizate in generatoare electrochimice, **caracterizat prin aceea** ca realizarea ranforsarii mecanice a membranelor polimerice de tip PEM se face prin lipirea cu un material plastic adecvat (3), dispus pe ambele suprafete adiacente (5) zonei active (2), la distanta (D) a ansamblului membrana electrod.
2. Procedul de ranforsare mecanica a membranelor polimerice de tip PEM, utilizate in generatoare electrochimice, conform revendicarii 1, este **caracterizat prin aceea** ca ranforsarea mecanica a membranelor polimerice se obtine in urma aplicarii asupra placilor dispozitivului continand suprafetele de lipit, a unei forte de compresiune cuprinse intre 500 si 5000N si a unui tratament termic in domeniul 25°C si 80°C, intr-un interval de timp cuprins intre 1minut si 30 minute, in functie de materialele plastice folosite;



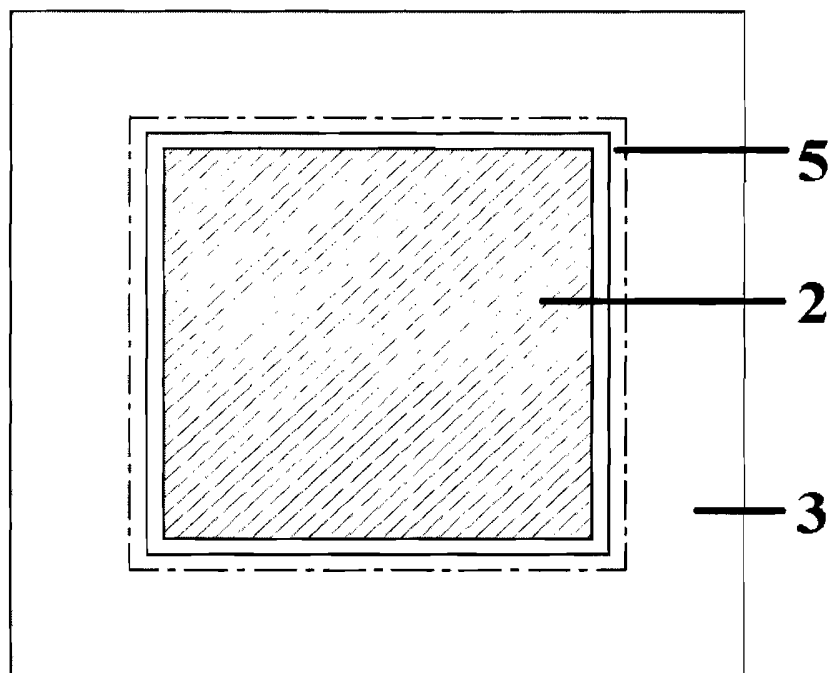


FIGURA 1

W

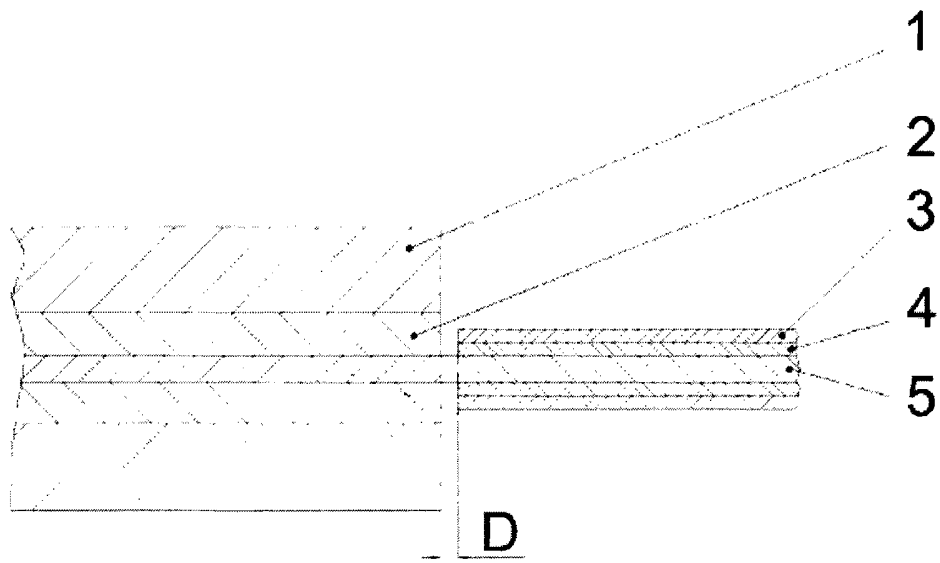


FIGURA 2



α-2014--00960-
08-12-2014

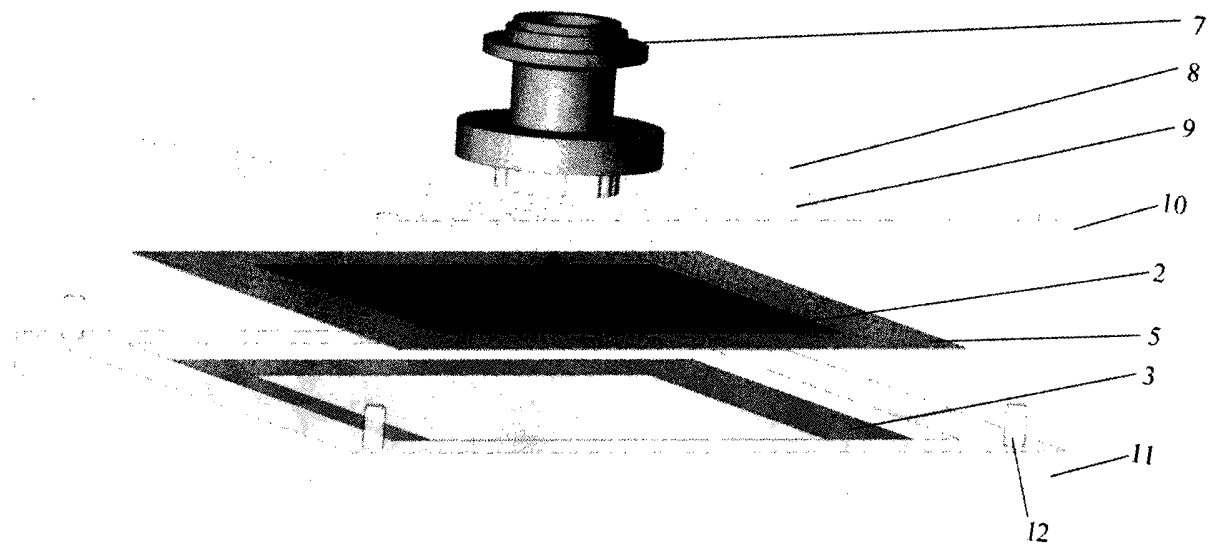


FIGURA 3

