



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/01/2022** BOPI nr. 1/2022

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, O.P.RÂURENI C.P.7,
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. VASILE OLĂNESCU NR. 14, BL.C10,
SC.B, ET.1, AP.13, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO;**
• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2007190400 A1; US 2007231689 A1;
US 6815114 B1; US 2011136038 A1**

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



RO 131246 B1

1 Invenția poate fi aplicată în realizarea ansamblurilor de pile de combustibil și a gene-
ratoarelor de hidrogen de tip PEM, pe baza membranelor polimerice ranforsate mecanic.

3 Este cunoscut din documentul **US 2007190400 A1** un ansamblu de membrane
electrozi etanșate și/sau ranforsate, conținând un strat suport și un strat adeziv, poziționate
5 pe marginile a cel puțin unei fețe a fiecărui substrat de difuzie a gazului, astfel încât straturile
adezive să fie impregnate în fiecare substrat de difuzie a gazului. De asemenea, metoda de
7 formare a ansamblurilor de membrane electrozi prezintă următoarele etape: asigurarea unui
ansamblu de membrane electrozi laminate în cinci straturi cuprinzând o membrană, straturi
9 de electrocatalizator dispuse pe fiecare parte a membranei și substraturi de difuzie a gazului
în contact cu straturile electrocatalizator; furnizarea a două straturi de încapsulare, fiecare
11 cuprinzând un strat suport și un strat adeziv și plasarea straturilor de încapsulare de lângă
marginile fețelor exterioare ale substraturilor de difuzie a gazului, cu stratul adeziv îndreptat
13 către substratul de difuzie a gazului; și presarea straturilor de încapsulare astfel încât stratul
adeziv impregnează substraturile de difuzie a gazului și întărește membrana.

15 Mai este cunoscut un set de membrane-electrod multi-strat pentru montarea în celule
electrochimice, din documentul **US 2007231689 A1**, cuprinzând două plăci bipolare con-
ducătoare electric și un ansamblu de electrozi-membrană (MEA) poziționat între cele două
17 plăci bipolare, lipite împreună cu ajutorul unui material adeziv izolator electric. Materialul
adeziv este în contact direct cu straturile protectoare atașate la partea frontală și partea din
19 spate a MEA și plăcile bipolare, astfel evitându-se contaminarea membranei ionomerice
și/sau a straturilor de electrod cu componente adezive. Un strat de electrod, stratul de
21 protecție și un strat de difuzie a gazului sunt apropiate de partea frontală, iar celălalt strat de
electrod, stratul de protecție și stratul de difuzie a gazului sunt apropiate de partea din spate
23 a membranei ionomerice.

25 Documentul **US 6815114 B1** descrie o unitate de electrod cu membrană pentru
celulele de combustie, unități de electroliză cu membrană și compresoare cu membrană
27 cuprinzând o membrană de polimer electrolitică și electrozi care acoperă respectiva mem-
brană pe ambele părți și un cadru de armare care este atașat la periferia unității de electrod
29 cu membrana, printr-un strat adeziv care este depus pe una sau pe ambele părți în zona
periferică exterioară și/sau în zona periferică a orificiilor care sunt prevăzute pentru instalarea
31 și/sau ghidarea suporturilor și o placă rigidă care este atașată la stratul adeziv. Straturile
adezive pot fi conectate prin acțiunea presiunii și a căldurii cu placa (plăcile) rigide și cu
33 unitatea de electrod cu membrană pentru a forma un segment de armare dintr-o bucată în
zona periferică menționată.

35 O structură de membrană electrod utilizată în generatoare electrochimice, prezentată
în documentul **US 2011136038 A1**, cuprinde o membrană solidă din polimer electrolitic, un
37 electrod anodic și un electrod catodic de-o parte și de cealaltă a membranei polimerice.
Electrodul anodic este prevăzut cu un strat catalizator de electrod și un strat de difuzie a
39 gazului care este dispus pe o parte a membranei polimerice și expune circumferința exte-
rioară a acestuia în forma unui cadru, iar electrodul catodic este prevăzut cu un strat catali-
41 zator și un strat de difuzie a gazului dispus pe cealaltă parte a membranei polimerice. Un
strat de ranforsare din material plastic este dispus pe suprafața în formă de cadru a membra-
43 nei polimerice, și care iese din circumferința exterioară a stratului de difuzie a gazului.

Se cunosc soluții de realizare a ranforsării membranelor polimerice de tip PEM: în
45 documentul **US 20140242477 A1**, ranforsarea membranelor polimerice se face pe întreaga
suprafață de reacție a electrozilor, între electrozi și membrană, prin depunerea suplimentară,
47 deasupra membranei polimerice, a unei folii subțiri cu proprietăți specifice de conductivitate
protonică. Prin acest procedeu se realizează o întărire mecanică a membranei polimerice

RO 131246 B1

pe întreaga suprafață activă a electrozilor și posibil, dar nespecificat, pe suprafața exterioară a acestora. Acest procedeu duce la reducerea gradului de deteriorare, datorat modificărilor dimensionale, cauzate de conținutul de apă. În acest procedeu nu se face referire și la stresul mecanic suferit de membrana polimerică din exteriorul suprafeței active, este complicat, scump și poate duce la deteriorarea proprietăților protonic conductoare a membranei polimerice prin adăugarea, pe căile de curent protonic, de materiale suplimentare.

O altă soluție de rigidizare a membranelor polimerice o reprezintă brevetul de invenție **US 8673517 B2**, în care are loc o ranforsare chimică a membranei polimerice, prin integrarea în matricea polimerului bază a unui material asemănător ca structură chimică și nivel de conductivitate protonică. Această ranforsare se aplică întregii membrane, atât pe suprafața activă a electrozilor, cât și pe suprafața inactivă electric situată adiacent zonei active a electrozilor. Chiar dacă se presupune realizabilă, ranforsarea la nivelul suprafeței active a membranei polimerice, acolo unde reacțiile la electrozi supun la stres membrana sub acțiunea apei (gonflare), suprafața exterioară acestei zone active rămâne sub influența stresului mecanic datorat comprimării elementelor de etanșare.

O altă abordare privind ranforsarea membranelor polimerice este oferită de documentul **US 20140120458 A1** în care se face o ranforsare a stratului de catalizatori dispuși de o parte și de alta a membranei polimerice, în zona activă a reacțiilor de oxido-reducere. Această ranforsare se face dispunând deasupra stratului de catalizator corespunzător reacției de electrod a unor materiale ce formează un strat mecanic protector, compatibil cu reacțiile la electrod.

Această ranforsare protejează stratul de catalizator în timpul operației de fabricare a ansamblului membrană electrod, când datorită forțelor mari de compresiune membrana polimerică se umflă și determină o variație a solicitării compresive de-a lungul ansamblului membrană electrod, ce în final va genera deformări permanente nedorite. Compresiunile mici ale ansamblului membrană electrod, din timpul fabricării acestuia, pot duce la flambarea unuia din electrozi și în final la crăpături. Chiar dacă acest document poate rezolva problematica ranforsării membranei polimerice de la nivelul suprafeței active a electrozilor, același procedeu de ranforsare nu se poate aplica și la suprafața adiacentă acesteia.

Un alt brevet de invenție **US 8486578 B2** tratează ranforsarea mecanică a membranelor polimerice, ranforsare dispusă adiacent zonei active a membranei polimerice, pe o porțiune pe care este suprapus prin lipire stratul de difuzie a gazului de-o parte și de alta a membranei polimerice. O restricție a acestei metode o reprezintă faptul că ansamblul creat, MEA-strat ranforsare, este individualizat, întrucât lipirea GDL-ului se face pe marginile interioare ale materialului de ranforsat. Acest lucru duce la folosirea produsului final doar de către grupuri de lucru ce cunosc în detaliu comportamentul distinct al tandemului GDL-membrană polimerică utilizat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea mai multor tipuri de materiale pentru straturile de difuziune a gazelor.

Invenția de față prezintă următoarele aspecte:

- crearea unui ansamblu compact membrană polimerică-sistem ranforsare, capabil să suporte pe suprafața destinată și disponibilă etanșării, forțe de compresiune mai mari decât le-ar suporta polimerul neranforsat, fără modificări în funcționalitate;

- oferă posibilitatea integrării de membrane polimerice de a utiliza o metodă simplă, ieftină și versatilă pentru construcția de ansambluri de pile, alegând soluții de etanșare clasice și cu materiale uzuale;

- permite integrarea în ansamblul membrană polimer (MEA), a unor straturi de difuzie personalizate în funcție de soluția de etanșare aleasă de utilizator, prin faptul că acesta (GDL-ul), poate fi atașat ulterior procedurii de ranforsare;

RO 131246 B1

1 - prin utilizarea unor suprafețe netede și rigide ale materialului de ranforsare, soluția
de față previne deteriorarea membranei polimerice datorită forțelor de compresiune din
3 timpul exploatării garniturilor de etanșare;

5 - oferă un grad de etanșeitate superior prin faptul că se pot aplica forțe de
compresiune superioare pe suprafețele netede și rigide ale materialului de ranforsare;

7 - soluția oferă posibilitatea utilizării unei suprafețe minime de polimer pentru zona
adiacentă suprafeței active a electrozilor, disponibilă etanșării, prin exinderea acesteia cu
materialul plastic de ranforsat.

9 Invenția se referă la un procedeu de ranforsare mecanică a membranelor polimerice
utilizate în construcția generatoarelor electrochimice cu membrana schimbătoare de protoni
11 de tip PEM, cu referire la generator energetic (pilă de combustibil) sau generator de gaze,
hidrogen și oxigen (electrolizor). Aceste dispozitive electrochimice utilizează același tip de
13 membrană polimerică, mecanismul de transport al protonilor prin membrana polimerică fiind
același, fie că se injectează electroni în straturile de catalizatori (electroliză), fie că se extrag
15 (pilă de combustibil).

17 Soluția tehnică se realizează prin lipirea, la cald sau la rece, cu un dispozitiv
personalizat, a 2 folii autoadezive de material plastic cu proprietăți mecanice superioare
polimerului, pe suprafața acestuia, prin suprapunere, de-o parte și de alta, în zona adiacentă
19 suprafeței active a electrozilor.

21 Procedeu de ranforsare mecanică a membranelor polimere de tip PEM, utilizate în
generatoare electrochimice oferă posibilitatea obținerii următoarelor avantaje:

23 - prin aplicarea ranforsărilor cu materiale plastice rezultă suprafețe rigide, netede, la
care etanșarea se poate face aplicând presiuni de contact mărite, fără a pune în pericol
integritatea polimerului, realizându-se altfel grade superioare de etanșare;

25 - oferă posibilitatea utilizării unei suprafețe minime pentru zona de polimer
adiacentă suprafeței active a membranei;

27 - adaptarea cu ușurință a dispozitivului de ranfosat la modificarea suprafețelor impli-
cate în procesele electrochimice, fie că vorbim de forme circulare sau patrulate, utilizate
29 în mod uzual în electrolizoare sau pile de combustibil, sau chiar și la forme neregulate;

31 - durabilitate crescută în timp a membranei polimerice supusă stresului mecanic al
elementelor de etanșare și acțiunii forțelor de întindere/compresiune ale apei din membrană;

33 - preț scăzut pentru membrana polimerică prin utilizarea unei suprafețe polimerice
minime pentru zona necesară etanșării.

35 În timpul procedurii de realizare a ansamblului membrană-electrod, datorită
tehnicilor de depunere prin spray-ere, membrana polimerică suferă deformări ale suprafețelor
datorită tensiunilor interne generate de evaporarea solvenților din timpul depunerii.

37 În continuare sunt prezentate figurile ce prezintă:

39 - fig. 1, vedere de sus a unei membrane polimerice ranforsate mecanic pe suprafața
disponibilă pentru etanșare;

41 - fig. 2, secțiune transversală printr-un ansamblu membrană electrod MEA cu
dispunerea locală a materialelor de ranforsare;

43 - fig. 3, dispozitiv de ranforsare implicat în realizarea procedurii de ranforsare
mecanică a membranelor, pe zona de polimer adiacentă suprafeței active a membranei.

45 În continuare este prezentat în mod detaliat obiectul invenției.

47 O pilă de combustibil reprezintă un dispozitiv ce transformă energia chimică a unui
combustibil (de regulă hidrogenul) și a unui oxidant (de regulă oxigenul pur sau concentrat
în aer) în energie electrică de mare densitate, energie termică și apă.

RO 131246 B1

În mod invers, alimentând cu energie electrică de curent continuu un dispozitiv relativ asemănător, se generează hidrogen și oxigen.	1
Elementul esențial al unei pile de combustibil sau al unui electrolizor îl reprezintă ansamblul MEA format dintr-o membrană schimbătoare de protoni realizată dintr-un polimer cu proprietăți protonice selective și doi electrozi poroși având catalizatori pe bază de platină, suprapuși pozițional de-o parte și de alta a membranei.	3 5
În cazul pilei de combustibil, la anod are loc disocierea hidrogenului în protoni și electroni. Protonii trec prin membrana polimerică către catod, în timp ce electronii trec prin circuitul electric exterior și ajung la catod unde reduc oxigenul formând apă și energie termică.	7 9
În modul electrolizor, la anod are loc procesul de oxidare a apei și degajare de oxigen și la catod se produce reducerea hidrogenului și implicit formarea de hidrogen molecular. Se poate observa că în ambele moduri de funcționare este implicat un anumit grad de umidificare a membranei polimerice, ceea ce în timp duce la modificarea proprietăților mecanice ale acesteia.	11 13 15
În același timp în pilă/electrolizor, compartimentele de generare sau utilizare a gazelor sunt presurizate, cu valori mult superioare în cazul electrolizei, cel puțin pentru partea de hidrogen. Etanșarea compartimentelor, unul față de altul și către mediul exterior se realizează la nivelul membranei polimerice, cu materiale de etanșare dispuse pe zona adiacentă suprafețelor active ale membranei.	17 19
În cazul pilelor de combustibil PEM presiunile gazelor implicate în reacție, în mod uzual nu depășesc 1-2 bari, neridicând probleme complexe pentru soluțiile de etanșare. În același timp trebuie subliniat faptul că modul de lucru al membranelor polimerice, în funcție de regimul de sarcină la care este supus, influențează conținutul de apă, ducând la gonflări (umflări), și implicit la modificări dimensionale ce stresează mecanic membrana de-a lungul planului polimeric.	21 23 25
În cazul electrolizoarelor PEM funcționarea lor la presiuni ridicate duce la creșterea eficienței instalațiilor din care fac parte, eliminând etajele suplimentare de comprimare cu ajutorul compresoarelor. În prezent există electrolizoare PEM ce generează hidrogen la 300 bari, însemnând că această valoare se regăsește etanșată la nivelul membranei polimerice, pe zona catodică de eliberare a hidrogenului. Soluția mecanică de etanșare a hidrogenului la aceste valori ridică probleme de proiectare extrem de dificile, forțe de compresiune uriașe fiind suportate de un strat de polimer cu grosime de 25-100 microni.	27 29 31 33
Procedeul de ranforsare mecanică a membranelor polimere de tip PEM, utilizate în generatoare electrochimice, constă în următoarele etape:	35
1) Se așează folia de material plastic 3 cu o grosime între 30-120 microni, cu suprafața autoadezivă 4 orientată spre suprafața 5 adiacentă zonei catalitice 2 a ansamblului membrană electrod, tăiată după conturul dorit, la distanța D , în placa inferioară 11 a sistemului de ranforsare;	37 39
2) Prin racordul 7 se crează în camera 8 situată în placa superioară 10 a dispozitivului de ranforsare, o presiune negativă în domeniul 10^{-1} - 5×10^{-2} mbar. Pe suprafața rigidă și vidată 9 corespunzătoare camerei vidate 8 se dispune conform suprapunerii dorite, ansamblul membrană electrod.	41 43
3) Se suprapune placa superioară 10 peste placa inferioară 11 prin ghidajele 12 , aplicând o forță de compresiune între 500 și 5000 N și un tratament termic între 25°C și 80°C, într-un interval de timp cuprins între 1 minut și 30 minute, în funcție de materialele plastice folosite;	45 47
4) Procedeul se repetă respectând pașii 1), 2), 3) și pentru cealaltă parte a ansamblului membrană electrod, unde se dispune în contact pe suprafața rigidă și vidată 9 , materialul plastic 3 .	49
Ansamblul membrană electrod, poate conține sau nu, stratul de difuzie al gazelor 1 .	51

RO 131246 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de ranforsare mecanica a membranelor polimerice de tip PEM, utilizate în generatoare electrochimice, constând în etapele de lipire cu un material plastic adecvat (3), dispus pe ambele suprafețe adiacente (5) zonei active (2) ansamblului membrană electrod, crearea unei presiuni negative în camera (8) situată în placa superioară (10) a dispozitivului de ranforsare, aplicarea asupra plăcilor dispozitivului, ce conțin suprafețele de lipit, a unei forțe de compresiune cuprinse între 500 și 5000N și a unui tratament termic în domeniul 25°C și 80°C, într-un interval de timp cuprins între 1 și 30 minute, în funcție de materialele plastice folosite, **caracterizat prin aceea că** poziționarea materialului plastic (3) față de zona activă (2) a membranei polimerice se face la o distanță **D** a ansamblului membrană electrod.

5

7

9

11

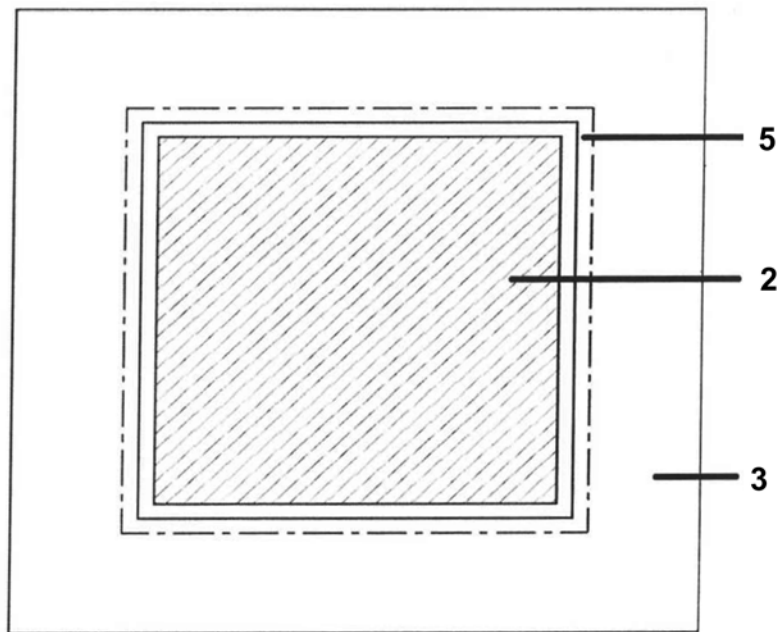


Fig. 1

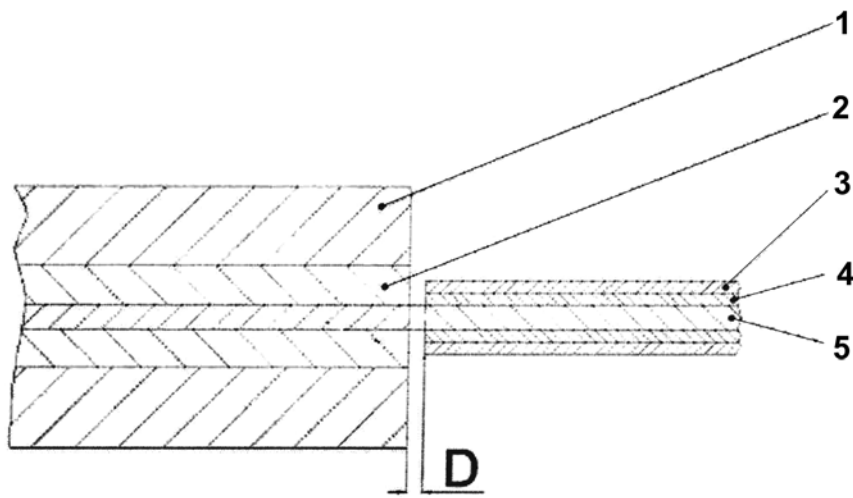


Fig. 2

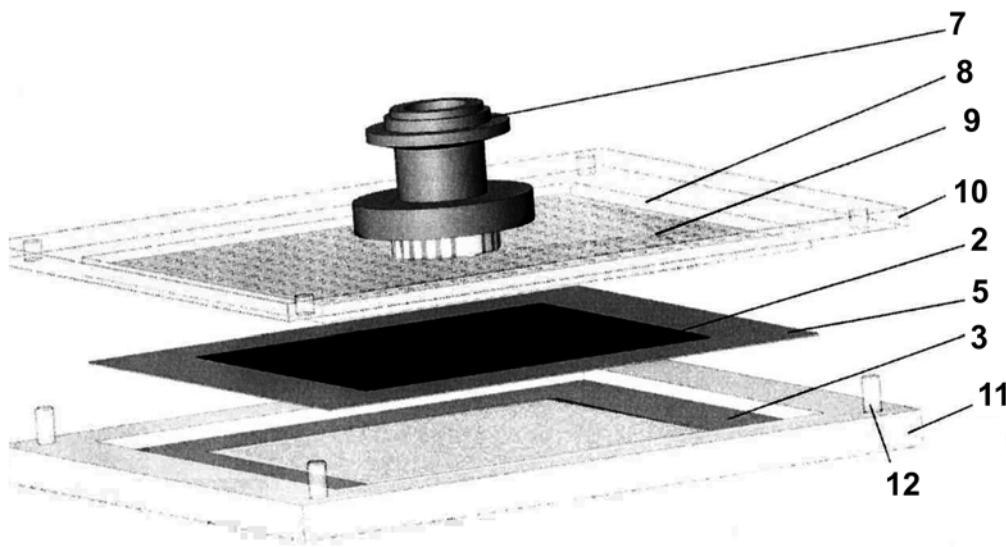


Fig. 3