

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01106**

(22) Data de depozit: **13/12/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/08/2019** BOPI nr. **8/2019**

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

(72) Inventatori:  
• **PATULARU LAURENȚIU GABRIEL,  
BD. TINERETULUI NR. 10, BL. B5, SC. B,  
AP. 18, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **SCHITEA DORIN MARIUS,  
STR. LIBERTĂȚII NR. 1A,  
RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO;**  
• **CHITU ALIN MUGUREL,  
STR.OSTROVENI 1, BL.A23, SC.D, AP.18,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **VARLAM MIHAI, STR. V.OLĂNESCU  
NR. 14, BL.C10, SC.B, ET.1, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **CARCADEA ELENA, CALEA LUI TRAIAN  
NR.60, BL.S31, SC.A, AP.13,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNUI SISTEM  
DE ETANȘARE A FLUIDELOR ÎN PILE DE COMBUSTIBIL  
DE TIP PEM**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui sistem de etanșare a fluidelor, ce intră în componența pilelor cu membrane schimbătoare de protoni (PEM), pentru aplicații staționare, ce utilizează plăci bipolare, realizate din material grafitic. Procedeu conform invenției cuprinde o primă etapă de turnare, într-o matriță semideschisă (5), a unui șnur de etanșare profilat (4), și vulcanizarea acestuia în matrița de turnare, urmată de o etapă de realizare, pe suprafețele anodice și catodice ale plăcii bipolare (3), a unui canal (1) adiacent fiecărei zone de racordare a fluidelor la placă, astfel încât profilul de garnitură realizat în matriță să fie conjugat cu acesta.

Revendicări: 1  
Figuri: 3

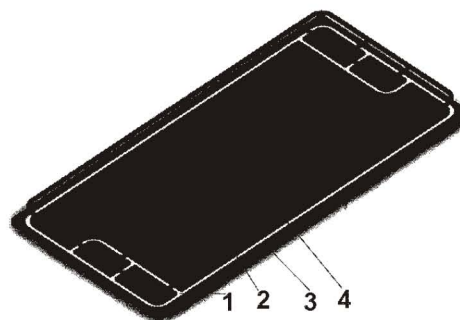


Fig. 3

Cu începere 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).



Procedeu de realizare al unui sistem de etanșare a fluidelor în pile de combustibil de tip PEM

Invenția poate fi aplicată la realizarea ansamblurilor de pile cu membrane schimbătoare de protoni PEM pentru aplicații staționare, ce integrează plăci bipolare din materiale grafitice și ansambluri membrană-electrod MEA ce pot fi etanșate cu un sistem versatil.

Se cunosc soluții de realizare a sistemelor de etanșare din pila de combustibil PEM. În brevetul de invenție US20090220834A1, sistemul de etanșare este dispus la nivelul ansamblului membrană-electrod MEA și conține în afara zonei active, o ramă de etanșare multicomponentă ce este îmbinată cu materialul de etanșat prin 2 metode: aderență și blocare fizică. Același principiu de etanșare se regăsește și în brevetul de invenție US 20170110742A1, în care materialul etanșant este adus în contact intim cu zona adiacentă suprafeței active prin impregnare în porii materialului utilizat pentru difuzia gazelor în zona activă, formându-se în final un ansamblu nedemontabil MEA-garnitură. Același principiu de realizare al unui ansamblu MEA-garnitură de etanșare este descris și în brevetul de invenție WO2016083785A1, în care materialul etanșant este depus prin diverse tehnici de imprimare pe o zonă de ranforsare mecanică, adiacentă zonei active a ansamblului membrană electrod.

Un dezavantaj al acestor soluții îl reprezintă metodele costisitoare de depunere în strat controlat a materialului etanșant în zona adiacentă suprafeței active a ansamblului membrană electrod-MEA, cu limitarea de a nu micșora suprafața electrocatalitică a acesteia, prin impregnări nedorite în zona interioară a stratului de difuzie al gazelor. Astfel, controlul parametrilor necesari unei asemenea procedeu necesită tehnici și echipamente scumpe și fac din acesta un procedeu particular, neuzual și cu posibilități mari de apariție a erorilor dimensionale.

O altă soluție de etanșare utilizată în construcția ansamblurilor de pile de combustibil PEM este prezentată în brevetul de invenție EP 1553652 A2, în care sistemul de etanșare este realizat prin strângerea predeterminată, înainte de tratarea materialului etanșant, a celor 2 plăci ce conțin: canalizații anodice și catodice ale pilei și canalizații periferice de etanșare a porturilor de alimentare cu fluide și ansamblul membrană electrod-MEA.

Astfel spus, materialul etanșant, nevulcanizat, cu o densitate mare de 150 000 cP se aplică în ambele canalizații periferice ale plăcii anodice și catodice, între care se găsește și ansamblul membrană electrod-MEA, iar prin forța de compresiune predeterminată aplicată pachetului, se realizează, după tratamentul materialului etanșant, un ansamblu nedemontabil placi-sistem de etanșare – ansamblu membrană electrod MEA.

Elored M. I. I. I.

A

A

A



Un dezavantaj al acestei soluții îl reprezintă soluția aleasă pentru compresiunea predeterminată asupra pachetului de plăci ce conține, pe ambele plăci, materialul etanșant în forma netratată. Cu o vâscozitate în jurul valorii de 150 000 cP a materialului etanșant în stare nevulcanizată și cu o curgere asemănătoare pastei de tomate, îmbinarea prin lipire a celor 2 plăci prezintă un grad mare de incertitudine. În momentul lipirii, oricare din cele 2 plăci va avea o poziție în care adezivul va începe să curgă gravitațional din canalul în care este aplicat, ceea ce va determina apariția de erori în procesul de lipire. Odată tratat, materialul etanșant formează un ansamblu nedemontabil: plăci de curgere a gazelor-ansamblu - membrană electrod MEA și sistem etanșare, astfel încât orice abatere nedorită de la condițiile optime de funcționare duce la schimbarea întregului sistem de etanșare. De asemenea, predefinirea compresiunii aplicate pachetului de plăci implică o cunoaștere aprofundată a materialelor utilizate și a comportamentului acestora pe durata solicitărilor termice din pila de combustibil ce funcționează în regimuri dinamice, soluție personalizată și destul de restrictivă pentru a putea fi pusă la dispoziția integratorilor unor asemenea soluții tehnice.

O altă soluție de etanșare a fluidelor din pila de combustibil PEM este prezentată în brevetul de invenție US 20080107944A1 în care etanșarea - plăcilor una față de alta și a ansamblului membrană electrod MEA față de placă se face printr-o construcție personalizată, cu margini îndoite, a plăcilor anodice și catodice. Odată comprimate, se creează un răspuns elastic ce realizează, fără material etanșant dispus pe marginea adiacentă zonei active, o izolare pneumatică. Un dezavantaj al soluției prezentate este faptul că nu se poate aplica materialelor grafitice, specifice aplicațiilor staționare pentru pilele de combustibil de tip PEM, acestea fiind lipsite de elasticitate, ci doar celor metalice, obținute prin metode scumpe de stanțare. Neutilizarea unui material etanșant în zona de lucru a gazelor crește riscul de apariție în timp a neetanșărilor, datorită dilatărilor din timpul regimurilor termice la care ansamblul de pile va lucra.

O alternativă privind sistemul de etanșare a pilelor de combustibil PEM este prezentată în brevetul de invenție US 20100021790A1, unde placa bipolară, construită din material compozit: elastomer-material de umplutură electroconductor, prezintă proprietăți elastice și care prin compresiunea aplicată pachetului de componente realizează etanșarea acestora, suplinind astfel lipsa unui material pur etanșant, ușor deformabil situat în zona ansamblului membrană electrod MEA. În brevet nu se prezintă tehnic, scriptic sau grafic această soluție, majoritatea activităților concentrându-se pe dezvoltarea materialului de placă. Soluția prezentată prezintă un dezavantaj prin faptul că, deși nespecificată, elasticitatea plăcilor nu poate compensa deformarea mică, specifică straturilor de difuzie a gazelor, pentru a obține

Elored Abdul



rezistențe de contact optime, în același timp, etanșarea gazelor pe zona adiacentă suprafeței active a MEA necesitând forțe de compresiune mari. În plus, valorile vehiculate ale rezistivității electrice asociate proprietăților etanșante ale plăcilor utilizate pe post de mediu de separare pneumatică, sunt departe de a fi utilizabile în construcția de pile de combustibil eficiente.

O altă soluție de realizare a etanșării în pilele de combustibil PEM este prezentată în brevetul de invenție US 20170279133A1 în care sistemul de etanșare este realizat din material etanșant, injectat în plăcile anodice și catodice, ce prezintă canale de injecție, situate în zonele adiacente suprafeței active. Injectarea și tratarea materialului etanșant se face cu ajutorul unei matrițe, câte una pentru fiecare placă în parte, canalele de injectat fiind realizate înaintea acestor operațiuni, prin procedee de ștanțare. Deși aplicabilă pe piața dezvoltatorilor de ansambluri de pile PEM, ea este caracteristică aplicațiilor automotiv, unde utilizarea plăcilor bipolare din material metalic, realizat prin ștanțare este proprietară marilor producători de autovehicule. Ansamblul nedemontabil placă-sistem de etanșare realizat nu poate fi compatibil decât cu un anumit tip de MEA, deformarea sistemului de etanșare neputând prelua o gamă mai mare de compresiuni a straturilor de difuziune a gazelor conținute de ansamblul membrana electrod. Prețul de producție al unui asemenea sistem de injecție și tratare a materialului de etanșare în placa bipolară este destul de ridicat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția prezintă următoarele aspecte:

- dezvoltarea unui sistem de etanșare al fluidelor din interiorul pilelor de combustibil de tip PEM, ieftin și ușor de realizat în configurații diverse;
- oferă posibilitatea utilizării unei game variate de material etanșant, cu proprietăți fizico-mecanice diferite, în funcție de necesitățile tehnice ale integratorilor de pile PEM;
- permite înlocuirea rapidă a garniturilor de etanșare atunci când se înregistrează degradarea acestora;
- permite alegerea ușoară a unui raport între deformarea necesară a straturilor de difuzie și forțele de compresiune ale pachetului de componente, evitând stresul mecanic suplimentar al acestora;

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui sistem de etanșare ce intră în componența pilelor de combustibil cu membrane schimbătoare de protoni PEM, de medie și



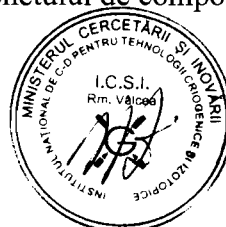
mare putere, utilizate pentru aplicații staționare, ce utilizează plăci bipolare realizate din material grafitic;

Soluția tehnică se bazează pe realizarea, în 2 etape a sistemului de etanșare, astfel:

- 1) într-o matriță se realizează un șnur de etanșare profilat din materialul etanșant dorit; vulcanizarea acestuia se face în matrița de turnare;
- 2) pe suprafețele anodice și catodice ale plăcii bipolare se realizează un canal adiacent fiecărei zone de racordare a fluidelor la placă, astfel încât profilul de garnitură realizat în matrița de formare să fie conjugat cu acesta. Cota de deformare a acestui șnur este aleasă în funcție de tipul de material utilizat, dar și de nivelul optim de deformare al materialului poros al stratului de difuzie al gazelor - GDL. Duritatea finală a materialului etanșant poate fi între 13 și 50 Shore A, fiind aleasă de fiecare integrator al soluției, în funcție de tipul de GDL utilizat și de deformarea acestuia;

Procedeul de realizare al sistemului de etanșare al fluidelor în pilele de combustibil de tip PEM are următoarele avantaje:

- prin metode consacrate de producție a șnururilor etanșante, prezintă o soluție ieftină de realizare a etanșării mediilor din pila de combustibil, scăzând semnificativ prețul de producție al sistemelor de pile;
- oferă posibilitatea reutilizării plăcilor bipolare după ce s-a constatat degradarea în timp a ansamblului membrană electrod MEA și a garniturilor de etanșare;
- oferă integratorilor posibilitatea alegerii propriului material de etanșare, ale căror proprietăți fizice și mecanice sunt cunoscute;
- versatilitate crescută în stabilirea soluției tehnice pentru alegerea ansamblurilor membrană electrod – MEA, prin eliminarea dependenței de grosimea straturilor de difuzie al acestora;
- elimină utilizarea garniturilor plane, ce au preț ridicat în etanșarea pilelor de combustibil;
- posibilitatea de utilizare a unor MEA mai ieftine, neranforsate mecanic în construcția ansamblurilor de pile, fără a induce eforturi de forfecare a materialului polimeric necesar zonei unde este dispusă etanșarea;
- oferă posibilitatea alegerii unui raport exact între valoarea deformării sistemului de etanșare și rezistența electrică internă de contact generată de aceasta, odată cu minimizarea forțelor de compresiune aplicate pachetului de componente.



Elena A. Schela

În continuare sunt prezentate următoarele figuri:

- fig. 1. Secțiune transversală a unui ansamblu membrană electrod - MEA ce intră în componența ansamblurilor de pile de combustibil PEM, cu ilustrarea straturilor de difuzie a gazelor și a zonei disponibile etanșării fluidelor;
- fig. 2. Reprezintă matrița de formare a garniturii de etanșare profilată conform dispunerii traseelor interne de fluide;
- fig. 3. Reprezintă dispunerea canalului de etanșare la nivelul semi-plăcii bipolare

Prezentarea detaliată a obiectul invenției

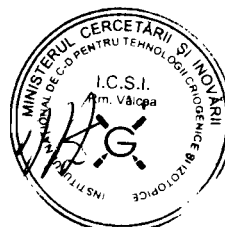
O pilă de combustibil reprezintă un dispozitiv ce transformă energia chimică a unui combustibil (hidrogenul) și a unui oxidant (oxigenul pur sau concentrat în aer) în energie electrică de mare densitate, energie termică și apă. Elementul esențial al unei pile de combustibil îl reprezintă membrana schimbătoare de protoni, ce reprezintă un polimer cu proprietăți protonice selective și 2 electrozi suprapuși pozițional de-o parte și de alta a polimerului. Deasupra fiecărui electrod, din construcția ansamblului membrană electrod - MEA fac parte și 2 straturi de difuzie a gazului, constituite din texturi de carbon sau fibră de hârtie de carbon, în general lipite la cald de acesta, cu roluri bine stabilite în funcționarea pilei de combustibil.

În contact cu stratul de catalizator al anodului, hidrogenul alimentat se disociază în protoni și electroni; protonii traversează grosimea polimerului, în timp ce electronii parcurg circuitul electric exterior, circuit ce se închide electric în zona catodului. Aici moleculele de oxigen reacționează cu protonii și electronii din circuitul exterior formând apa și energie termică. Gazele reactante „spală” separat electrozii corespunzători unei pile, fiind alimentate prin intermediul unor canalizații de diferite configurații, realizate pe suprafețele laterale ale plăcilor de grafit. Fiecare canalizație este izolată pneumatic cu ajutorul unor garnituri de etanșare dispuse periferic. Acestea asigură neamestecarea gazelor în interiorul ansamblului de pile, precum și etanșarea acestora față de mediul înconjurător. Nivelul de deformare al garniturilor de etanșare are implicații directe în efectul deformării straturilor de difuzie al gazelor - GDL.

Chiar dacă nu participă activ la reacția electrochimică, acestea au câteva roluri cheie în buna funcționare a pilei de combustibil:

- asigură fluenta gazelor reactante, de la canalul de gaz până la catalizator, permițând utilizarea întregii zone active, nu doar a celei adiacente canalului.

*Elena I. I. I.* *[Signature]* *[Signature]*



- decongestionează calea de transport a apei generate la nivelul stratului de catalizator, către canalele de drenare;
- interconectează electric stratul de catalizator și placa bipolară, permițând purtătorilor de sarcină (electronilor) să închidă circuitul electric extern;
- mediază schimbul termic rezultat în urma reacției electrochimice, între catalizator și placa bipolară;
- conferă integritate fizică membranei polimerice, prevenind deformarea acesteia în canalele de curgere a gazelor.

Funcționare optimă a pilei de combustibil în structura căreia intră un strat de difuzie a gazului, este dependentă de următoarele proprietăți ale stratului de difuzie:

- să fie suficient de poros pentru a permite curgerea ambilor reactanți și a apei.
- să fie bun conducător electric și termic, atât în plan cât și prin plan; rezistența de contact interfacială dintre GDL și canalele de curgere a gazului din placa de grafit este crucială în performanțele pilei de combustibil;
- să posede o rigiditate suficientă pentru a susține membrana polimerică, dar și flexibil pentru a menține contacte electrice optime.

Dat fiind faptul că puterea generată de o pilă singulară nu poate fi utilizată pentru acționările electrice uzuale, se impune constructiv legarea în serie (cea mai utilizată schemă) sau în paralel a mai multor pile formând ansamblul de pile de combustibil. În cazul legării în serie a pilelor de combustibil se utilizează termenul de placă bipolară, ce reprezintă un ansamblul electro-termo-conductor din diferite materiale metalice sau grafitice, cu rol de distribuitor de gaze în zonele anodice și catodice alăturate, colectează și conduce curentul electric de la anod spre catodul alăturat și asigură interfața (de etanșare) pentru sistemul de etanșare al fluidelor din ansamblul de pile.

Pentru a putea fi integrate în sisteme energetice eficiente, ansamblurile de pile de combustibil trebuie să prezinte caracteristici energetice și constructive optimizate (densități de energie raportate la volumul și masa ansamblului de pile), de aceea sistemele de etanșare a plăcilor bipolare prezintă o importanță deosebită, putând ocupa până la 5% din volumul unui ansamblu de pile, iar o alegere greșită a acestuia poate duce la utilizarea unor grosimi mari a plăcii bipolare, deci la gabarite mărite ale ansamblurilor de pile.

Sistemele de etanșare ale pilelor de combustibil PEM trebuie să îndeplinească câteva condiții, pentru a putea fi integrate cu succes în funcționarea acestora: compatibile cu mediul din pile (pH, temperatură) ușor de realizat, ieftine și să fie compatibile prin deformarea lor cu nivelul de deformare al straturilor de difuzie ale MEA.



Ținând cont de aceste proprietăți specifice se evidențiază necesitatea utilizării unor materiale de etanșare cât mai elastice, prin ale căror deformări să se poată prelua ușor mici abateri dimensionale ale polimerului membranei sau ale canalelor de etanșare executate în placa bipolară și să se ajungă la valori optime ale rezistenței de contact dintre GDL și placa de grafit.

Procedeeul de realizare al plăcilor bipolare cu sistem de răcire de tip lichid inclus pentru ansamblurile de pile de combustibil PEM constă în următoarele activități:

- 1) pregătirea prin prelucrări de așchiere a canalului de etanșare (1) dispus pe fața superioară (2) a plăcii bipolare (3) necesar introducerii garniturilor de etanșare profilate (4);
- 2) amestecarea masică în raportul dat de producător la temperatura camerei a celor 2 materii prime polimerice necesare materialului etanșant de tip elastomeric (bază și catalizator) Materiale uzuale compatibile cu mediul din pila de combustibil sunt: Fluoro-cauciucuri, EPDM-uri, cauciucuri siliconice, perfluoro cauciucuri, cauciucuri cloroprenice;
- 3) amestecul obținut, se introduce într-o centrifugă pentru scoaterea bulelor de aer din masa acestuia;
- 4) se introduce în matrița de formare semideschisă (5) amestecul polimeric etanșant;
- 5) se îndepărtează prin raclare surplusul de material, astfel încât acesta să fie în același plan cu suprafața superioară a acesteia;
- 6) în funcție de materialul polimeric etanșant utilizat, se introduce matrița cu materialul etanșant dispus în aceasta la tratament termic, respectându-se temperatura de vulcanizare indicată de producător sau se poate aștepta vulcanizarea acestuia în matrița aflată la temperatura ambiantă;
- 7) se îndepărtează din matriță garnitura de etanșare profilată (4);
- 8) se introduce garnitura de etanșare profilată (4) în canalul de etanșare (1) al feței superioare (2) a plăcii bipolare (3);
- 9) se repetă pasul de la punctul 8) și pentru cealaltă față a plăcii bipolare, realizându-se sistemul de etanșare al unei plăci bipolare ce intră în construcția unui ansamblu de pile de combustibil PEM.





## REVENDICĂRI

1. Procedeul de realizare al sistemului de etanșare al fluidelor din pile de combustibil de tip PEM, caracterizat prin aceea că sistemul de etanșare al unei plăci bipolare, se obține prin integrarea demontabilă a 2 garnituri profilate (4) ce au fost obținute într-o matriță exterioară semideschisă (5) și introduse după vulcanizare în canalele de etanșare (1) dispuse pe ambele fețe ale plăcii bipolare (3).

Elonch N. I. I. I.



28

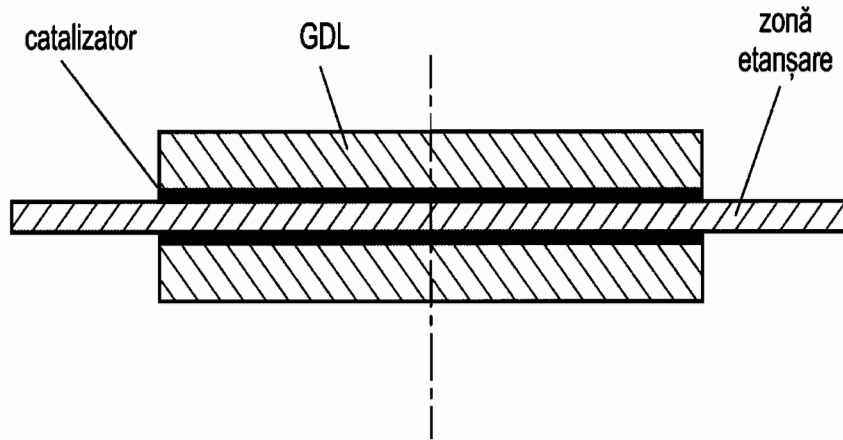
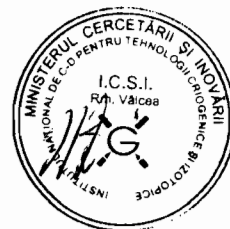


Figura 1

Ehab Abdel

✍

Signature



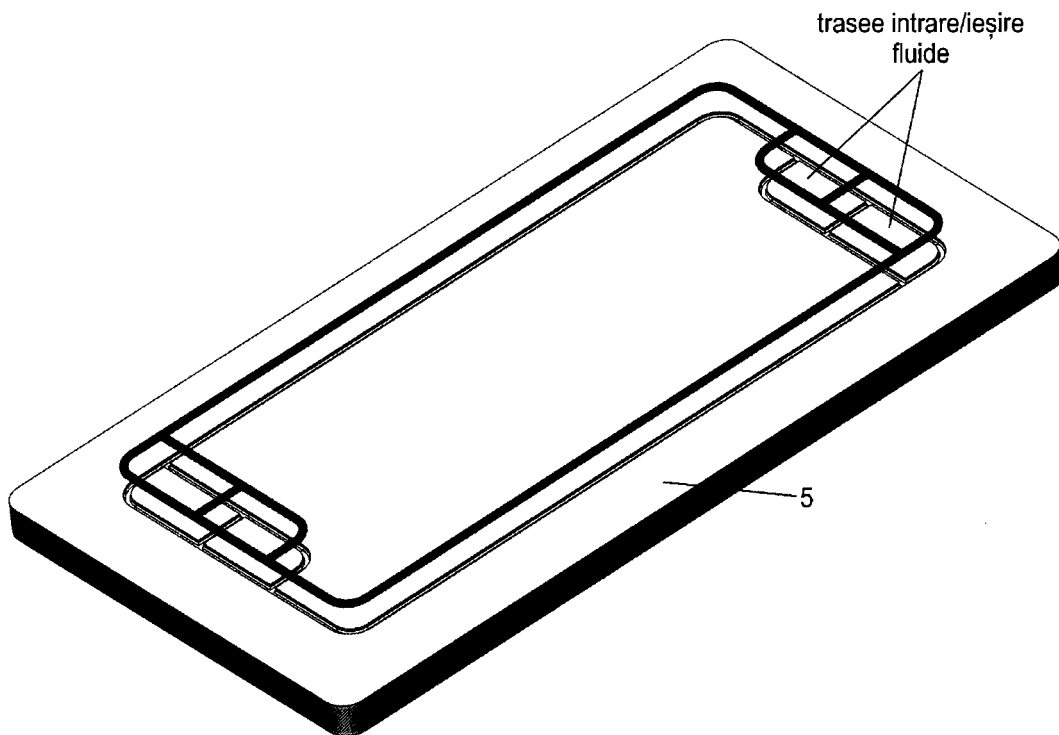
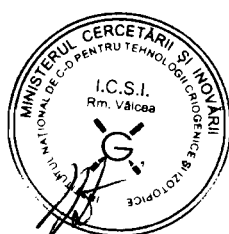


Figura 2



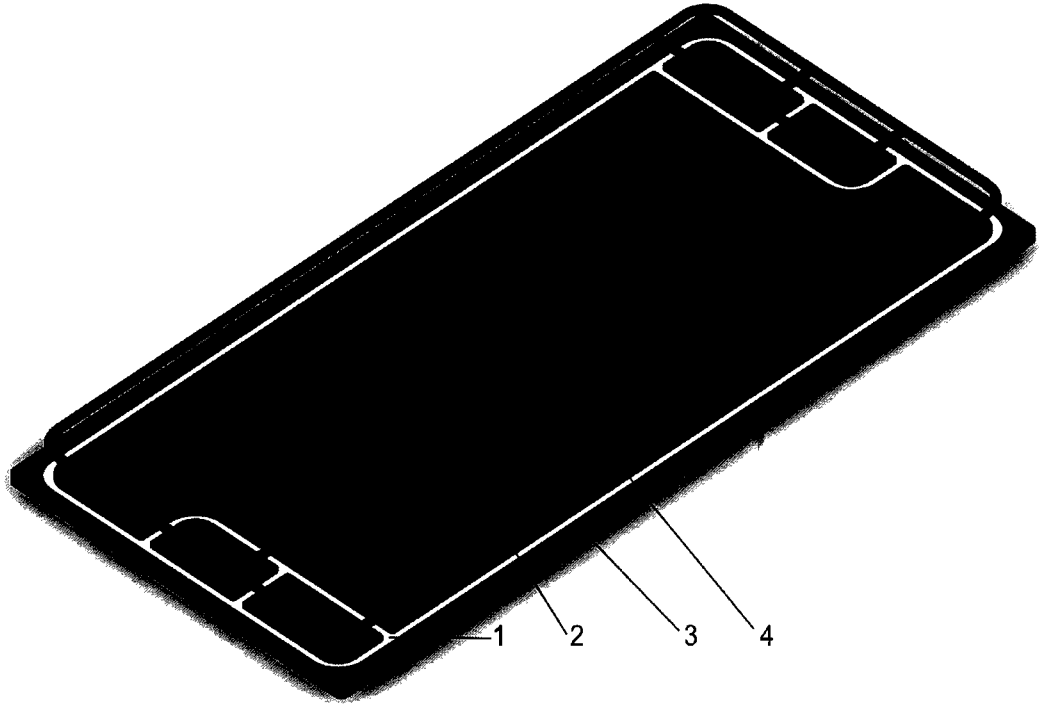


Figura 3

Elena Adela [Signature] [Signature]

