



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0620128-8 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 21/08/2012
(RPI 2172)



(51) *Int.Cl.:*
H01M 8/10
H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 4/88

(54) **Título:** MÉTODO PARA FABRICAR CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO EM CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO DE POLÍMERO, E CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO OBTIDOS PELO MÉTODO DE FABRICAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 20/12/2005 JP 2005-366655

(73) **Titular(es):** Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha

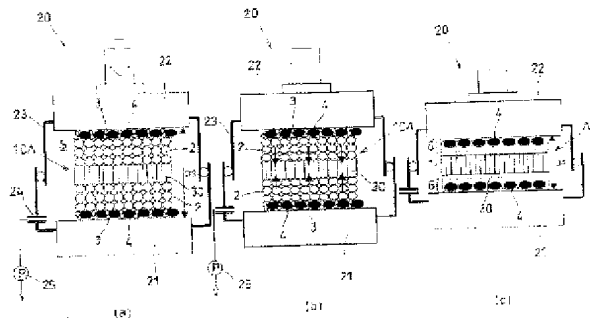
(72) **Inventor(es):** Hiroshi Suzuki

(74) **Procurador(es):** Gruenbaum e Gaspar Ltda.

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2006325144 de 12/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/072765de
28/06/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PRA FABRICAR CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO EM CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO DE POLÍMERO, E CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO OBTIDOS PELO MÉTODO DE FABRICAÇÃO. Trata-se de um conjunto de eletrodo de membrana (A) em uma célula de combustível de eletrólito de polímero que é fabricado em um estado no qual nenhum contorno está presente entre uma membrana de eletrólito (1) e uma camada catalisadora de eletrodo (6). Assim, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica na célula de combustível de eletrólito de polímero. As partículas de eletrólito (2), e finas partículas de eletrólito (3) e partículas catalisadoras de eletrodo (4) ou uma mistura (5) destas são aplicadas sobre uma membrana reforçada porosa (30) para formar um corpo laminado (10A). As partículas de eletrólito (2) e as finas partículas de eletrólito (3) são fundidas pelo aquecimento do corpo laminado (10A) entre as placas de aquecimento (21) e (22), e a membrana reforçada porosa (30) é impregnada com o eletrólito fundido para formar uma membrana de eletrólito reforçado e uma camada catalisadora de eletrodo (6), incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo (4), são integralmente ligadas umas nas outras em função do eletrólito fundido em um estado no qual nenhum contorno intercadas está presente, desse modo, formando um conjunto de eletrodo de membrana (A1).



MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO EM CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO DE POLÍMERO, E CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO OBTIDOS PELO MÉTODO DE FABRICAÇÃO”

CAMPO DA TÉCNICA

A presente invenção refere-se a um método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana e uma membrana de eletrólito reforçado em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, e a um conjunto de eletrodo de membrana e uma membrana de eletrólito reforçado obtidos pelo método de fabricação.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Uma célula de combustível de eletrólito de polímero (PEFC) é conhecida como um modo de célula de combustível. Uma vez que a temperatura operacional (aproximadamente 80 °C a 100 °C) de tal célula de combustível de eletrólito de polímero é mais baixa do que aquela dos outros modos de células de combustível, o custo e o tamanho podem ser reduzidos. Assim, espera-se que ela seja uma fonte de energia para automóveis ou congêneres.

Como mostrado na figura 7, a célula de combustível de eletrólito de polímero inclui um conjunto de eletrodo de membrana (MEA) 50 como um elemento constituinte principal, que é prensado entre os separadores 51, 51 com canais de gás combustível (hidrogênio) e canais de gás ar, para formar uma única célula de combustível 52 denominada como uma célula única. O conjunto de eletrodo de membrana 50 tem uma

estrutura na qual uma camada catalisadora de eletrodo do lado do anodo 56a e uma camada de difusão 57a são empilhadas em um lado de uma membrana de eletrólito 55, que é uma membrana de troca iônica, e uma camada catalisadora de eletrodo do lado do catodo 56b e uma camada de difusão 57b são empilhadas no outro lado da membrana de eletrólito 55.

Uma fina membrana de polímero ácido perfluorsulfônico (membrana Nafion, DuPont Co. Ltd., EUA) que é uma resina de eletrólito (resina de troca iônica), é usada principalmente como a membrana de eletrólito 55, e o material de eletrodo formado pelo catalisador de eletrodo e pela resina de eletrólito, tal como carbono com suporte a platina, é usado principalmente como as camadas catalisadoras de eletrodo 56a e 56b. A fim de fabricar o conjunto de eletrodo de membrana (MEA) 50, um método (método molhado) é conduzido, pelo qual uma solução mista (tinta catalisadora) do catalisador de eletrodo e a solução de resina de eletrólito são preparadas, e a solução preparada é aplicada na membrana de eletrólito 55 por um método de impressão em tela ou congêneres, seguido por secagem (veja Documento de Patente 1, por exemplo). Alternativamente, é conduzido um outro método (método a seco), pelo qual o material de eletrodo completamente preparado de uma maneira seca, ou material de eletrodo em pó, que é obtido pela secagem da tinta catalisadora supracitada para que o solvente ou congêneres sejam removidos, é transcrito para a membrana de eletrólito 55 pela utilização de força eletrostática ou congêneres

e, então, faz-se que o material seja fixo por um cilindro de fixação (veja Documento de Patente 2, por exemplo).

Embora haja casos em que somente uma fina membrana de resina de eletrólito seja usada para a membrana de eletrólito 55, como exposto, uma vez que resistência suficiente não pode ser obtida por somente uma resina de eletrólito como esta, também há casos em que uma membrana reforçada porosa (tal como uma fina membrana formada pelo estiramento de PTFE, resina de poliolefina ou congêneres) é impregnada com solução de resina de eletrólito para formar uma membrana de eletrólito reforçado (veja Documento de Patente 3, por exemplo).

Documento de Patente 1: Publicação de Patente Japonesa (Kokai) 9-180728 A (1997)

Documento de Patente 2: Publicação de Patente Japonesa (Kokai) 2002-367616 A

Documento de Patente 3: Publicação de Patente Japonesa (Kokai) 9-194609 A (1997)

DIVULGAÇÃO DA INVENÇÃO

PROBLEMAS A SEREM RESOLVIDOS PELA INVENÇÃO

Considerando tal conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, é desejável que a resistência da interface entre a membrana de eletrólito e a camada catalisadora de eletrodo seja menor, a fim de obter alta eficiência elétrica. Entretanto, tanto no método molhado convencional quanto no método a seco, uma vez que é impossível eliminar a presença do próprio contorno intercamadas, há limites para reduzir a resistência da

interface, embora vários métodos tenham sido adotados. Adicionalmente, a membrana de eletrólito e a camada catalisadora de eletrodo empilhadas nas camadas são ativamente pressurizadas no processo de fabricação para
5 ficar integradas umas com as outras. Portanto, o dano à membrana de eletrólito não pode ser completamente impedido.

Além do mais, em casos em que a membrana de eletrólito reforçado é usada como a membrana de
10 eletrólito, embora o dano à membrana de eletrólito em função da pressurização ou congêneres no processo de fabricação do conjunto de eletrodo de membrana possa ser impedido, uma vez que, normalmente, a pressurização é realizada para impregnar adequadamente o interior da
15 membrana reforçada porosa com solução de eletrólito no processo de fabricação da membrana de eletrólito reforçado, o dano à membrana reforçada porosa não pode ser impedido em função de tal pressurização.

A presente invenção foi feita em vista das
20 circunstâncias, como exposto. É um objetivo da presente invenção fornecer um método inédito para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana, pelo qual o conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero pode ser fabricado em um
25 estado no qual nenhum contorno está presente entre a membrana de eletrólito e a camada catalisadora de eletrodo, ou em um estado substancialmente equivalente ao estado no qual nenhum contorno está presente, uma vez que o contorno, se houver, é muito sutil.
30 Adicionalmente, um outro objetivo da presente invenção

é fornecer um método inédito para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana, pelo qual um conjunto de eletrodo de membrana pode ser fabricado sem ocasionar dano à membrana de eletrólito. Além do mais, um outro
5 objetivo é fornecer um conjunto de eletrodo de membrana fabricado por tais métodos de fabricação. Assim, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica em uma célula de combustível de eletrólito de polímero.

10 Adicionalmente, como um método para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado usada no conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, um outro objetivo da presente invenção é fornecer um método de fabricação inédito pelo
15 qual uma membrana de eletrólito reforçado pode ser fabricada sem ocasionar dano a uma membrana reforçada porosa. Além do mais, um outro objetivo é fornecer uma membrana de eletrólito reforçado fabricada por tal método de fabricação. Pelo uso de tal membrana de
20 eletrólito reforçado não danificada, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica em uma célula de combustível de eletrólito de polímero.

MEIOS PARA RESOLVER OS PROBLEMAS

25 Uma primeira invenção de acordo com a presente invenção é um método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero. O método inclui pelo menos uma primeira etapa de aplicar partículas de eletrólito e
30 partículas catalisadores de eletrodo, ou uma mistura

destas, em uma membrana de eletrólito para formar um corpo laminado, e uma segunda etapa de aquecer o corpo laminado para que, pelo menos, as partículas de eletrólito sejam fundidas, e de ligar integralmente a membrana de eletrólito e uma camada catalisadora de eletrodo incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo umas nas outras por meio do eletrólito fundido.

Na invenção exposta, a membrana de eletrólito pode ser formada por somente uma membrana de eletrólito (resina de troca iônica). Alternativamente, ela pode ser uma membrana de eletrólito reforçado formada pela impregnação de eletrólito em uma membrana reforçada porosa. Embora tal eletrólito que é usado para uma membrana de eletrólito em uma célula de combustível de eletrólito de polímero convencional possa ser usado adequadamente, uma vez que um eletrólito tipo flúor formado por um polímero precursor de um polímero eletrólito tem estabilidade de aquecimento, ele é particularmente preferível como um material para fabricar a membrana de eletrólito de acordo com a presente invenção. Quando tal eletrólito tipo flúor é usado para obter a membrana de eletrólito, é conduzida uma etapa (tratamento de hidrólise) de fornecer propriedades de troca iônica ao polímero eletrólito, de acordo com um método convencionalmente conhecido (um método divulgado no pedido de patente japonesa (Kokai) 9-194609 A (1997), por exemplo). Adicionalmente, embora uma membrana reforçada porosa usada em uma membrana de eletrólito convencional possa ser usada adequadamente como a membrana reforçada porosa, uma membrana porosa

de PTFE é particularmente preferível.

Na invenção exposta, as partículas de eletrólito são formadas pela troca do eletrólito supracitado por partículas, preferivelmente, cada qual tendo um diâmetro de partícula de 100 µm ou menor. Mais preferivelmente, são usadas partículas, cada qual tendo um diâmetro de partícula de aproximadamente 0,1 µm a 50 µm. Adicionalmente, o diâmetro de partícula de cada uma das partículas de eletrólito no lado da partícula catalisadora de eletrodo é, preferivelmente, menor do que aquele de cada uma das partículas de eletrólito no lado da membrana do eletrólito e, assim, são usadas finas partículas, cada qual com um diâmetro de partícula de 1 µm ou menor.

Na invenção exposta, as partículas catalisadoras de eletrodo são formadas permitindo que veículos condutores, tais como carbonos, suportem um componente catalisador, tal como platina, e partículas catalisadoras de eletrodo convencionais usadas em uma camada catalisadora de eletrodo em um conjunto de eletrodo de membrana podem ser usadas sem modificação.

As partículas de eletrólito e as partículas catalisadoras de eletrodo supracitadas podem ser individualmente aplicadas e empilhadas na membrana de eletrólito. Alternativamente, uma mistura das partículas de eletrólito e das partículas catalisadoras de eletrodo pode ser formada para aplicar a mistura na membrana de eletrólito. Em ambos os casos, o corpo laminado formado é aquecido até que pelo menos as partículas de eletrólito sejam fundidas.

Preferivelmente, pelo menos a parte da camada de superfície da membrana de eletrólito também é fundida. Embora a temperatura de aquecimento varie dependendo do tipo de eletrólito, a fusão pode ser alcançada em
5 uma temperatura aproximadamente entre 200 °C e 270 °C no caso do eletrólito tipo flúor. Embora o aquecimento possa ser realizado de acordo com um método arbitrário, é preferível um método no qual o corpo laminado fica entre um par de placas de aquecimento para realizar o
10 aquecimento em função do calor das placas de aquecimento.

O eletrólito que foi feito em um estado fundido em função do aquecimento das partículas de eletrólito é integralmente ligado na parte da camada de superfície
15 da membrana do eletrólito em um lado do eletrólito por meio da impregnação do interior da parte da camada de superfície com o eletrólito, ao mesmo tempo em que o eletrólito é integralmente ligado nas partículas catalisadoras de eletrodo no outro lado pelo
20 funcionamento como um aglutinante, sem aplicação ativa de pressão externa em particular. Desta maneira, é obtido um conjunto de eletrodo de membrana usado em uma célula de combustível de eletrólito de polímero no qual a membrana de eletrólito e a camada catalisadora de
25 eletrodo incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo são integralmente ligadas umas nas outras em um estado no qual nenhum contorno intercamadas está presente, ou em um estado no qual o contorno, se houver, é muito sutil. Uma vez que a aplicação ativa de pressão
30 externa não é necessária no processo de fabricação, o

dano à membrana de eletrólito pode ser impedido tanto quanto possível.

Uma segunda invenção de acordo com a presente invenção é um outro modo do método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero. O método inclui pelo menos uma primeira etapa de aplicar partículas de eletrólito e partículas catalisadoras de eletrodo, ou uma mistura destas, em uma membrana reforçada porosa para formar um corpo laminado, e uma segunda etapa de aquecer o corpo laminado para que as partículas de eletrólito sejam fundidas, de impregnar a membrana reforçada porosa com o eletrólito fundido para formar uma membrana de eletrólito reforçado sem aplicação ativa de pressão externa, e de ligar integralmente a membrana de eletrólito reforçado e uma camada catalisadora de eletrodo incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo por meio do eletrólito fundido.

Esta invenção se difere da primeira invenção exposta em que o corpo laminado é obtido pela aplicação de partículas de eletrólito e das partículas catalisadoras de eletrodo, ou de uma mistura destas, em uma membrana reforçada porosa na primeira etapa. Como tal membrana reforçada porosa, uma membrana reforçada porosa, tal como a membrana porosa PTFE usada em uma membrana de eletrólito convencional, pode ser usada adequadamente. Um eletrólito e partículas catalisadoras de eletrodo similares àqueles usados na primeira invenção podem ser usados.

Nesta invenção, as partículas de eletrodo são fundidas pelo aquecimento do corpo laminado, e a membrana reforçada porosa é impregnada com o eletrólito fundido em um lado sem aplicação ativa de pressão externa, por meio do que uma membrana de eletrólito reforçado é formada. Adicionalmente, o eletrólito fundido funciona como um aglutinante e, assim, ele se liga integralmente às partículas catalisadoras de eletrodo. Assim, como na primeira invenção, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana usado em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, no qual a membrana de eletrólito reforçado e a camada catalisadora de eletrodo incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo são integralmente ligadas umas nas outras em um estado no qual nenhum contorno intercamadas está presente ou em um estado no qual o contorno, se houver, é muito sutil. Uma vez que a aplicação ativa de pressão externa não é realizada no processo de fabricação, o dano à membrana reforçada porosa pode ser substancialmente impedido.

Uma etapa de aplicar uma fina membrana de eletrólito entre a membrana reforçada porosa e as partículas de eletrólito pode ser adicionalmente incluída na primeira etapa da segunda invenção. Em tal caso, a fina membrana de eletrólito também é fundida por aquecimento juntamente com as partículas de eletrólito. Pela impregnação da membrana reforçada porosa com o eletrólito formado pela fina membrana de eletrólito fundida, pode ser obtida uma membrana de eletrólito reforçado com uma estrutura mais estável,

e a ligação integral entre a membrana de eletrólito reforçado e a camada catalisadora de eletrodo pode ser adicionalmente assegurada.

Quando tal membrana reforçada porosa é usada, 5
leva mais tempo para que a membrana reforçada porosa
seja impregnada com o eletrólito fundido homogeneamente.
Como uma variação para resolver tal problema, pelo menos,
a segunda etapa exposta é realizada em pressão reduzida
em um espaço vedado, no interior do qual a pressão pode
10 ser reduzida. De acordo com este método, pela redução
da pressão no espaço vedado no qual o corpo laminado
está contido, a desaeração da membrana reforçada porosa
progride, e as regiões de desaeração são rapidamente
impregnadas com o eletrólito fundido. Assim, o tempo
15 de fabricação para o corpo laminado do eletrodo de
membrana pode ser significativamente reduzido.
Adicionalmente, a impregnação da membrana reforçada
porosa com o eletrólito fundido progride adicionalmente
de forma completa.

20 Como uma terceira invenção, a presente
invenção é um método para fabricar uma membrana de
eletrólito reforçado em uma célula de combustível de
eletrólito de polímero. A invenção divulga um método
de fabricação que inclui pelo menos uma primeira etapa
25 de aplicar uma camada de eletrólito recoberta com filme
ou particulado em uma membrana reforçada porosa para
formar um corpo laminado, e uma segunda etapa de aquecer
o corpo laminado para que o eletrólito revestido com
filme ou particulado seja fundido, e de impregnar a
30 membrana reforçada porosa com o eletrólito fundido sem

aplicação ativa de pressão externa.

A presente invenção corresponde somente à parte da membrana de eletrólito reforçado da segunda invenção exposta. A membrana reforçada porosa e o eletrólito aqui usados podem ser os mesmos que aqueles usados na segunda invenção. Uma vez que a membrana reforçada porosa também é impregnada com o eletrólito fundido sem aplicação ativa de pressão externa nesta invenção, pode ser obtida uma membrana de eletrólito reforçado com uma membrana reforçada porosa não danificada.

Também na terceira invenção exposta, é preferível realizar pelo menos a segunda etapa em pressão reduzida em um espaço vedado, no interior do qual a pressão pode ser reduzida. Assim, uma vez que a desaeração da membrana reforçada porosa e a substituição do eletrólito fundido são aceleradas, o tempo exigido para a impregnação da membrana porosa com o eletrólito fundido é reduzido, por meio do que um estado de completa impregnação pode ser obtido.

Adicionalmente, na terceira invenção exposta, embora o aquecimento possa ser realizado de acordo com um método arbitrário, tal método é preferível, no qual o corpo laminado fica entre um par de placas de aquecimento, e o aquecimento é realizado pelo calor das placas de aquecimento. Em tal caso, uma etapa de aplicar folhas de transferência de calor e/ou folhas protetoras entre as placas de aquecimento e o corpo laminado é adicionalmente incluída como um modo preferível. Material com resistência ao calor e alta condutividade

térmica, tais como folha de cobre ou de alumínio, pode ser usado para as folhas de transferência de calor, e material com um alto grau de planicidade superficial pode ser usado para as folhas protetoras, tal como as
 5 folhas de resina PTFE.

Pelo uso de tais folhas, mesmo quando há variações nas propriedades da superfície da superfície do corpo laminado ou na espessura da membrana, a camada de eletrólito revestida com filme ou particulado pode
 10 ser uniformemente fundida por aquecimento sem aplicação ativa de pressão na superfície. Note que a etapa de aplicar as folhas de transferência de calor e/ou folhas protetoras entre as placas de aquecimento e o corpo laminado pode ser similarmente aplicada a casos em que
 15 o aquecimento do corpo laminado é realizado entre o par de placas de aquecimento de acordo com o método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana divulgado nas primeira e segunda invenções.

EFEITO DA INVENÇÃO

20 De acordo com a presente invenção, uma vez que o conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero pode ser fabricado em um estado no qual o contorno está presente entre a membrana de eletrólito e a camada catalisadora
 25 de eletrodo, ou em um estado no qual o contorno, se houver, é muito sutil, a resistência de interface entre as camadas individuais pode ser reduzida, por meio do que pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica em uma célula de combustível
 30 de eletrólito de polímero. Adicionalmente, de acordo

com a presente invenção, a membrana de eletrólito reforçado usada no conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero pode ser fabricada sem ocasionar dano à membrana reforçada porosa. Pelo uso de tal membrana de eletrólito reforçado fabricada, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica em uma célula de combustível de eletrólito de polímero.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

10 A figura 1 mostra um diagrama para explicar um exemplo de um corpo laminado usado para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana por um método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a presente invenção.

15 A figura 2 mostra um diagrama para explicar um processo de fabricar o conjunto de eletrodo de membrana pelo uso do corpo laminado mostrado na figura 1.

20 A figura 3 mostra um diagrama para explicar um outro exemplo do corpo laminado usado para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana por um método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a presente invenção.

25 A figura 4 mostra um diagrama para explicar um processo para fabricar o conjunto de eletrodo de membrana pelo uso do corpo laminado mostrado na figura 3.

30 A figura 5 mostra um diagrama para explicar

um exemplo de um processo para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado por um método para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a presente invenção.

A figura 6 mostra um diagrama para explicar um outro corpo laminado quando a membrana de eletrólito reforçado é fabricada pelo método de fabricação mostrado na figura 5.

A figura 7 mostra um diagrama para explicar um exemplo de uma célula de combustível de eletrólito de polímero.

EXPLICAÇÃO DAS LETRAS OU NÚMEROS

- A, A1 conjunto de eletrodo de membrana
- S espaço vedado
- 1 membrana de eletrólito
- 2 partícula de eletrólito
- 3 fina partícula de eletrólito
- 4 partícula catalisadora de eletrodo
- 5 mistura de fina partícula de eletrólito e partícula catalisadora de eletrodo
- 10, 10A corpo laminado para conjunto de eletrodo de membrana
- 20 dispositivo de placa de aquecimento
- 21 placa de aquecimento inferior
- 22 placa de aquecimento superior
- 23 parede de proteção
- 24 abertura
- 25 bomba de vácuo
- 30 membrana reforçada porosa (membrana porosa)

PTFE)

31 fina membrana de eletrólito

40 corpo laminado para membrana de eletrólito

reforçado

5

41 membrana de eletrólito reforçado

43 folha protetora

44 folha de transferência de calor

45 um outro corpo laminado para membrana de

eletrólito reforçado

10

MELHORES MODOS PARA REALIZAR A INVENÇÃO

Modalidades da presente invenção serão descritas a seguir em relação aos desenhos. As figuras 1 até 4 mostram diagramas para explicar os métodos para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a presente invenção. As figuras 5 e 6 mostram diagramas para explicar os métodos para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado em uma célula de combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a presente invenção.

20

Na figura 1, o número de referência 1 denota uma membrana de eletrólito, e ela é composta por uma fina membrana de resina de troca iônica, tal como Nafion (nome comercial). Preferivelmente, ela é uma membrana de eletrólito tipo flúor com uma espessura de aproximadamente 25 μm a 70 μm (figura 1a). As partículas 2 (o diâmetro da partícula: aproximadamente 0,1 μm a 50 μm) do mesmo eletrólito são aplicadas em uma superfície da membrana de eletrólito 1 (figura 1b), e uma mistura 5 das finas partículas de eletrólito 4,

30

preferivelmente, cada qual com um diâmetro de partícula de 1 μm ou menos, e as partículas catalisadoras de eletrodo 4 são aplicadas nas partículas 2 (figura 1c). As partículas catalisadoras de eletrodo 4 são feitas permitindo que suportes de carbono suportem um catalisador, tal como platina. Desta maneira, é formado um conjunto de eletrodo de membrana com um corpo laminado 10 com uma espessura D1 antes do aquecimento.

Como mostrado na figura 1c, o corpo laminado 10 pode ser formado pela aplicação das partículas de eletrólito 2 e da mistura 5 em ambas as superfícies da membrana de eletrólito 1. Alternativamente, o corpo laminado 10 pode ser formado pela aplicação deles em somente uma superfície. Adicionalmente, embora não mostrada, uma fina membrana do mesmo eletrólito pode se aplicada, em vez das partículas de eletrólito 2, ou entre a camada de membrana de eletrólito 1 e a camada das partículas de eletrólito 2. Além do mais, quando as partículas, cada qual com um diâmetro de partícula relativamente pequeno, são usadas como as partículas de eletrólito 2, podem ser aplicadas somente as partículas catalisadoras de eletrodo 4, em vez da mistura 5.

A seguir, o corpo laminado 10 supramencionado é aquecido até que pelo menos as partículas de eletrólito 2 e 3 aplicadas na membrana de eletrólito 1 sejam fundidas. Preferivelmente, a parte da camada de superfície da membrana de eletrólito 1 também é fundida. Adicionalmente, quando uma fina membrana de eletrólito é aplicada, a fina membrana também é fundida.

A figura 2 mostra um caso no qual um dispositivo de placa de aquecimento 20 é usado como um exemplo no qual o corpo laminado 10 é aquecido. O dispositivo de placa de aquecimento 20 inclui uma placa de aquecimento inferior 21 e uma placa de aquecimento superior 22, e a posição da placa de aquecimento superior 21 é adaptada para ser controlada por um mecanismo de controle equipado com um servomotor (não mostrado) em unidades de μm . O espaço entre a placa de aquecimento inferior 21 e a placa de aquecimento superior 22 é coberto com uma parede de proteção 23, e um espaço vedado S é ali formado. Além do mais, uma bomba de vácuo 25 é conectada em uma abertura 24 formada em uma parte da parede de proteção 23 para que a pressão no espaço vedado S possa ser reduzida.

As placas de aquecimento superior e inferior 21 e 22 são separadas, e o corpo laminado 10 supramencionado é colocado na placa de aquecimento inferior 21. O mecanismo de controle é operado para que a placa de aquecimento superior 22 seja trazida para baixo até que a distância entre as placas de aquecimento superior e inferior fique D_1 , que é a espessura do corpo laminado 10. Assim, as superfícies superior e inferior do corpo laminado 10 ficam em um estado no qual elas estão em contato com as superfícies das placas de aquecimento superior e inferior 21 e 22 sob nenhuma pressão externa (figura 2a). A seguir, preferivelmente, a distância entre as placas superior e inferior é estreitada em poucos μm e, então, a placa superior é temporariamente interrompida (figura 2b). Desta

maneira, as variações de superfície do corpo laminado 10 podem ser removidas sem mudança substancial na dimensão da espessura do corpo laminado 10, por meio do que as propriedades de transferência de calor durante o aquecimento podem ser igualadas.

As placas de aquecimento são aquecidas até 200 °C e até 270 °C. O aquecimento das placas de aquecimento é gradualmente conduzido das superfícies do corpo laminado 10 até o seu interior. O corpo laminado 10 é aquecido até que as finas partículas de eletrólito 3 na mistura 5 supracitada, as partículas de eletrólito 2 aplicadas na superfície da membrana de eletrólito 1 e, preferivelmente, as partes da camada de superfície da membrana de eletrólito 1 no corpo laminado 10 sejam fundidas pelo uso do mecanismo de controle. Uma vez que uma quantidade de diminuição no volume das partículas de eletrólito associadas com o aquecimento e a fusão pode ser calculada antecipadamente, a placa de aquecimento superior 22 é trazida para baixo pelo mecanismo de controle em vista de tal quantidade de diminuição.

Pela manutenção de tal estado por um momento, as partes da camada de superfície da membrana de eletrólito 1 são impregnadas com o eletrólito formado pelo aquecimento e pela fusão das partículas de eletrólito 2 e das finas partículas de eletrólito 3. O eletrólito é integralmente ligado na membrana de eletrólito 1 em um lado, enquanto que ele é integralmente ligado nas partículas catalisadoras de eletrodo 4 no outro lado pelo funcionamento como um

aglutinante sem aplicação ativa de pressão externa. Embora a despressurização do espaço vedado S seja desnecessária neste exemplo, a pressão no espaço vedado S pode ser ligeiramente diminuída durante o aquecimento. 5 Desta maneira, camadas individuais podem ser adicionalmente ligadas de forma integral umas nas outras. Adicionalmente, quando a despressurização não é conduzida, a parede de proteção 23 pode ser omitida. Depois que a forma do corpo laminado 10 é mantida por 10 resfriamento, o espaço S é aberto, e o corpo laminado 10 é recuperado. Assim, como mostrado na figura 2c, a membrana de eletrólito 1 e a camada catalisadora de eletrodo 6 são integralmente ligadas em um estado no qual nenhum contorno está presente e, portanto, a força 15 de união intercamadas é significativamente aumentada, por meio do que um conjunto de eletrodo de membrana A com uma menor resistência de interface pode ser fabricado. Note que, embora não mostrado, quando um eletrólito tipo flúor é usado como o eletrólito, uma 20 etapa (tratamento de hidrólise) de fornecer propriedades de troca iônica ao polímero eletrólito é conduzida de acordo com um método convencionalmente conhecido.

De acordo com o método de fabricação exposto, 25 uma vez que a aplicação ativa de pressão externa não é particularmente necessária no processo de fabricação, dano à membrana de eletrólito 1 no conjunto de eletrodo de membrana A fabricado pode ser impedido o tanto quanto possível, por meio do que um conjunto de eletrodo de 30 membrana com alta eficiência elétrica pode ser obtido.

Note que um conjunto de eletrodo de membrana A substancialmente equivalente também pode ser obtido quando for aplicada uma ligeira pressão com grau tal que a membrana de eletrólito 1 não seja danificada.

5 As figuras 3 e 4 mostram diagramas para explicar um modo no qual é fabricado o conjunto de eletrodo de membrana A1 que adota uma membrana de eletrólito reforçado como a membrana de eletrólito. Nas figuras 3 e 4, o número de referência 30 denota uma
10 membrana reforçada porosa, tal como uma membrana porosa PTFE, e as partículas de eletrólito 2 são aplicadas na superfície desta. A quantidade de aplicação é ajustada em consideração à quantidade de impregnação da membrana reforçada porosa 30. Assim, a quantidade (figura 3a)
15 fica maior, se comparada com a quantidade no caso do conjunto de eletrodo de membrana A explicado com as figuras 1 e 2.

 A mistura 5 das finas partículas de eletrólito 3 e das partículas catalisadoras de eletrodo 4 é
20 aplicada na camada das partículas de eletrólito 2 aplicadas da mesma maneira supra descrita para formar um corpo laminado 10A (figura 1b). A espessura D3 do corpo laminado 10A é maior do que a espessura D1 do corpo laminado 10 supracitado.

25 A seguir, o corpo laminado 10 supracitado é aquecido pelo uso do dispositivo de placa de aquecimento 20. A saber, as placas de aquecimento superior e inferior 21 e 22 são separadas e o corpo laminado 10A supramencionado é colocado na placa de aquecimento
30 inferior 21. O mecanismo de controle é operado para

trazer a placa de aquecimento superior 22 para baixo até que a distância entre as placas de aquecimento superior e inferior fique D3, que é a espessura do corpo laminado 10A. Assim, as superfícies superior e inferior do corpo laminado 10A ficam em um estado no qual elas estão em contato com as superfícies das placas de aquecimento superior e inferior 21 e 22 sob nenhuma pressão externa (figura 4a). A seguir, preferivelmente, a distância entre as placas superior e inferior é estreitada em poucos μm e, então, a placa superior é temporariamente interrompida (figura 4b). Desta maneira, uma vez que as variações de superfície são corrigidas, a equalização das propriedades de transferência de calor e as propriedades de fluxo da resina de eletrólito durante o aquecimento podem ser melhoradas, como no caso do corpo laminado 10.

Em tal estado, as placas de aquecimento são aquecidas até 200 °C e até 270 °C da mesma maneira descrita anteriormente. As partículas de eletrólito 2 e as finas partículas de eletrólito 3 são fundidas por aquecimento, e a resina de eletrólito fundida é integralmente ligada nas partículas catalisadoras de eletrodo 4, uma vez que ela funciona como um aglutinante, como no caso do corpo laminado 10. As partículas de eletrólito 2 aplicadas na membrana reforçada porosa 30 também são fundidas por aquecimento, e a membrana reforçada porosa 30 é impregnada com elas. Apesar de a impregnação progredir deixando naturalmente a membrana reforçada porosa 30, ela toma muito tempo. Assim, neste caso, a bomba 25 é ativada para diminuir

ativamente a pressão do espaço vedado S na parede de
 proteção 23. Em função de tal despressurização, a
 desaeração dos finos poros na membrana reforçada porosa
 30 é acelerada e, portanto, os finos poros são
 5 impregnados com resina de eletrólito fundido em um curto
 tempo.

Uma vez que o progresso da impregnação com
 resina e uma quantidade de diminuição no volume das
 partículas de eletrólito associadas com o aquecimento
 10 e a fusão podem ser calculados antecipadamente, a placa
 de aquecimento superior 22 é trazida para baixo pelo
 mecanismo de controle em vista da quantidade de
 diminuição (figura 4c). Depois que a forma do corpo
 laminado 10A é mantida por resfriamento, o espaço S é
 15 aberto, e o corpo laminado 10A é recuperado. Assim, a
 membrana de eletrólito 1 com a membrana reforçada porosa
 30 e uma camada catalisadora de eletrodo 6 são
 integralmente ligadas em um estado no qual nenhum
 contorno está presente, e a força de união intercamadas
 20 é significativamente melhorada, por meio do que o
 conjunto de eletrodo de membrana A1 com uma resistência
 de interface reduzida, uma espessura de D4 e uma
 membrana de eletrólito reforçado pode ser fabricado.

Neste conjunto de eletrodo de membrana A1, uma
 25 vez que nenhuma pressão é ativamente aplicada na etapa
 de impregnar a membrana reforçada porosa 30 com resina
 de eletrólito fundida, é possível impedir efetivamente
 que a membrana reforçada porosa 30 seja danificada.

As figuras 5 e 6 mostram métodos para fabricar
 30 a membrana de eletrólito reforçado em uma célula de

combustível de eletrólito de polímero, substancialmente, da mesma maneira citada anteriormente. No exemplo mostrado na figura 5, a membrana reforçada porosa 30 usada para fabricar o conjunto de eletrodo de membrana A1, incluindo a membrana de eletrólito reforçado supracitada, é usada como a membrana reforçada porosa 30. Um corpo laminado 40, formado pelo acúmulo das finas membranas de eletrólito 31, 31 em ambas as superfícies da membrana reforçada porosa 30, é ajustado antecipadamente. Pelo processamento do corpo laminado 40 com o dispositivo de placa de aquecimento supracitado 20, a resina de eletrólito é fundida por aquecimento, e a membrana reforçada porosa 30 é impregnada com a resina fundida.

A saber, o corpo laminado 40 com uma espessura D5 fica entre a placa de aquecimento inferior 21 e a placa de aquecimento superior 22 sem aplicar pressão (figura 5a), e, então, as variações de superfície são eliminadas pelo estreitamento da distância em uns poucos μm (figura 5b). A placa de aquecimento superior 22 é trazida para baixo com o mecanismo de controle, diminuindo ativamente a pressão do espaço vedado S na parede de proteção 23 pela ativação da bomba a vácuo 25 em vista de uma quantidade de diminuição previamente determinada nos volumes das membranas porosas 31, 31 em função da impregnação com resina (figura 5c). A seguir, depois que a forma do corpo laminado 40 for mantida por resfriamento, o espaço S é aberto e o corpo laminado 40 é recuperado. Assim, pode ser obtida uma membrana de eletrólito reforçado 41 com uma espessura

de D6 com a membrana reforçada porosa 30. Uma vez que o corpo laminado 40 não é ativamente sujeito a pressão externa no processo de fabricação, pode ser obtida uma membrana de eletrólito reforçado 41 com uma membrana reforçada 30 não danificada.

A figura 6 mostra um diagrama para explicar um outro modo de fabricação da membrana de eletrólito reforçado 41 supra descrita. Neste exemplo, depois que o corpo laminado 40 formado pelo acúmulo das finas membranas de eletrólito 31, 31 em ambas as superfícies da membrana reforçada porosa 30 for ajustado, as folhas protetoras 43, que são folhas de resina PTFE, são empilhadas em ambas as superfícies destas. A seguir, folhas de transferência de calor 44, tais como folhas de cobre, são adicionalmente empilhadas para formar um corpo laminado 45. Da mesma maneira descrita em relação à figura 5, este corpo laminado 45 fica entre a placa de aquecimento inferior 21 e a placa de aquecimento superior 22 sem aplicar pressão. A seguir, a resina de eletrólito é fundida e a membrana reforçada porosa 30 é impregnada com a resina fundida da mesma maneira. Depois que uma impregnação exigida é alcançada, a forma do corpo laminado 40 é mantida por resfriamento e, então, o espaço S é aberto para recuperar o corpo laminado 45. Então, a membrana de eletrólito reforçado 41 pode ser obtida pela separação das folhas protetoras 43 e das folhas de transferência de calor 44 do corpo laminado 45.

Neste exemplo, pelo empilhamento das folhas protetoras 43, as propriedades de superfície das finas

membranas de eletrólito 31 do corpo laminado 40 podem se tornar uniformemente equilibradas, sem variações de superfície. Adicionalmente, pelo empilhamento das placas de transferência de calor 44, o aquecimento pode ser uniformemente transferido para as finas membranas de eletrólito 31. Assim, as propriedades do fluxo de resina podem ser adicionalmente melhoradas, e uma membrana de eletrólito reforçado 41 com um grande desempenho pode ser obtida.

10 Neste ínterim, nos exemplos mostrados nas figuras 5 e 6, embora as finas membranas de eletrólito 31 sejam exemplificadas como resina de eletrólito, partículas de eletrólito usadas na fabricação dos conjuntos de eletrodo de membrana A e A1 podem ser usadas, em vez das finas membranas de eletrólito 31. Adicionalmente, as finas membranas de eletrólito 31, nas quais as partículas de eletrólito são aplicadas, podem ser empilhadas na fina membrana de eletrólito 31.

20 Adicionalmente, novamente neste caso, quando um eletrólito tipo flúor é usado como eletrólito, a etapa (tratamento de hidrólise) de fornecer propriedades de troca iônica ao polímero eletrólito é conduzida em relação à membrana de eletrólito reforçado 41 fabricada de acordo com um método convencionalmente
25 conhecido.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende
5 pelo menos:

uma primeira etapa de aplicar partículas de eletrólito e partículas catalisadoras de eletrodo, ou uma mistura destas, em uma membrana reforçada porosa para formar um corpo laminado; e

10 uma segunda etapa de aquecer o corpo laminado para que as partículas de eletrólito sejam fundidas, impregnando a membrana reforçada porosa com o eletrólito fundido para formar uma membrana de eletrólito reforçado sem aplicação ativa de pressão
15 externa e ligando integralmente a membrana de eletrólito reforçado e um camada catalisadora de eletrodo, incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo umas nas outras por meio do eletrólito fundido.

2. Método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a primeira etapa compreende adicionalmente a etapa de aplicar uma fina membrana de eletrólito entre a membrana reforçada
25 porosa e as partículas de eletrólito, e a fina membrana de eletrólito também é fundida por aquecimento para que a membrana reforçada porosa seja impregnada com o eletrólito fundido, sem aplicação ativa de pressão externa.

30 3. Método para fabricar um conjunto de eletrodo

de membrana em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos a segunda etapa é realizada em pressão reduzida em um espaço vedado, no interior do qual a pressão pode ser reduzida.

5 4. Método para fabricar um conjunto de eletrodo de membrana em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que 10 o eletrólito é um eletrólito tipo flúor, e é adicionalmente incluída uma terceira etapa de fornecer propriedades de troca iônica ao polímero eletrólito.

15 5. Método para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método compreende pelo menos:

uma primeira etapa de aplicar um eletrólito recoberto com filme ou particulado em uma membrana reforçada porosa para formar um corpo laminado; e

20 uma segunda etapa de aquecer o corpo laminado para que o eletrólito recoberto com filme ou particulado seja fundido, e de impregnar a membrana reforçada porosa com o eletrólito fundido sem aplicação ativa de pressão externa.

25 6. Método para fabricar a membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que pelo menos a segunda etapa é realizada em pressão reduzida em um espaço 30 vedado, no interior do qual a pressão pode ser reduzida.

7. Método para fabricar a membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com as reivindicações 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aquecimento do corpo laminado é realizado entre as placas de aquecimento.

8. Método para fabricar uma membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que é adicionalmente incluída a etapa de aplicar folhas de transferência de calor e/ou folhas protetoras entre as placas de aquecimento e o corpo laminado.

9. Método para fabricar a membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o eletrólito é um eletrólito tipo flúor, e é adicionalmente incluída uma terceira etapa de fornecer propriedades de troca iônica ao polímero eletrólito.

10. Conjunto de eletrodo de membrana em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o conjunto de eletrodo de membrana é obtido pelo método de fabricação de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5.

11. Membrana de eletrólito reforçado em uma célula a combustível de eletrólito de polímero, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a membrana de eletrólito reforçado é obtida pelo método de fabricação de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 9.

Fig. 1

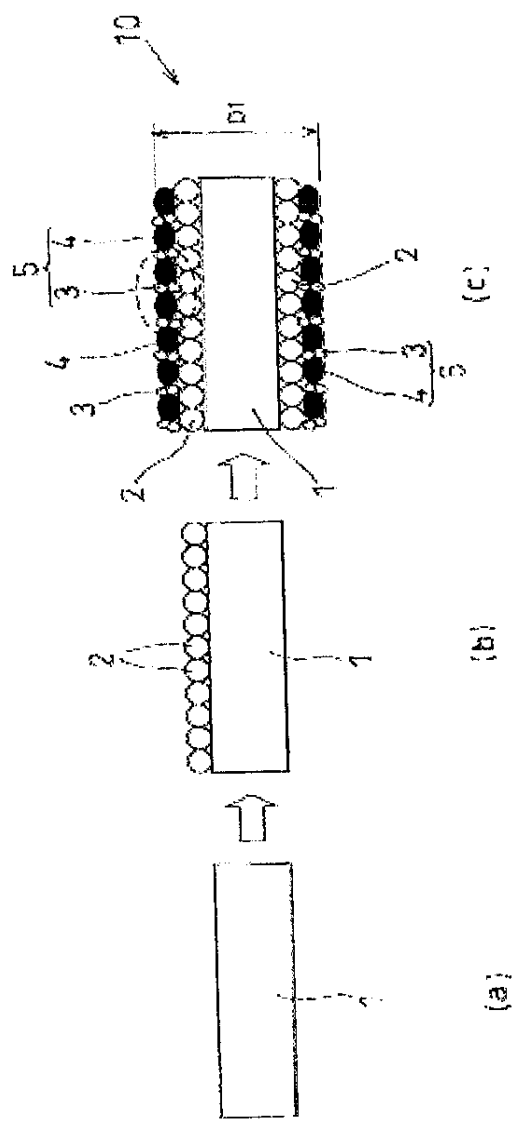


Fig. 2

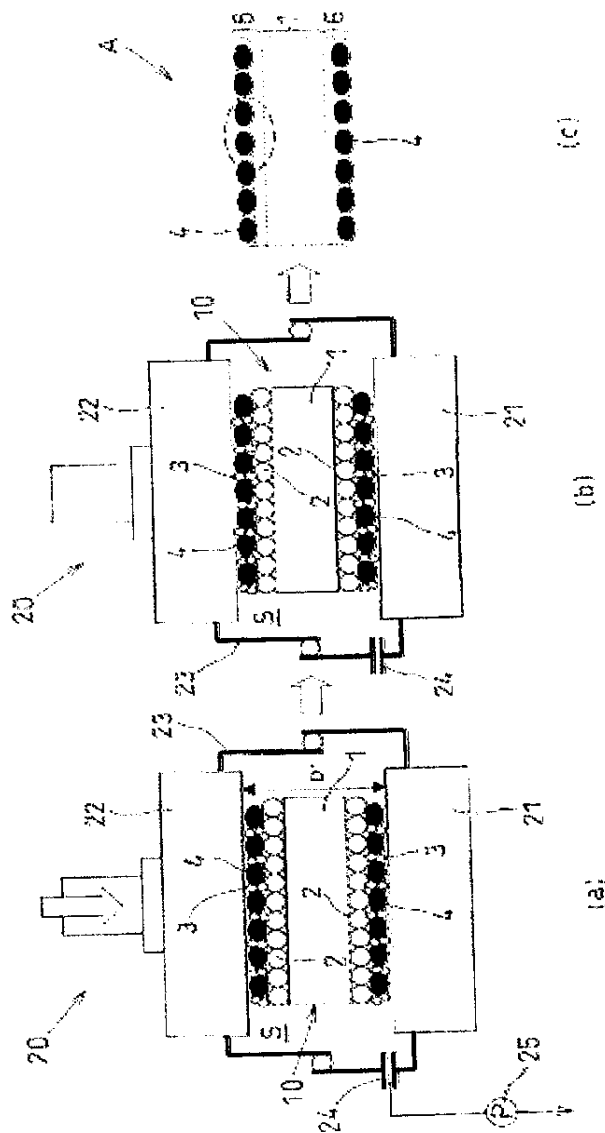


Fig. 3

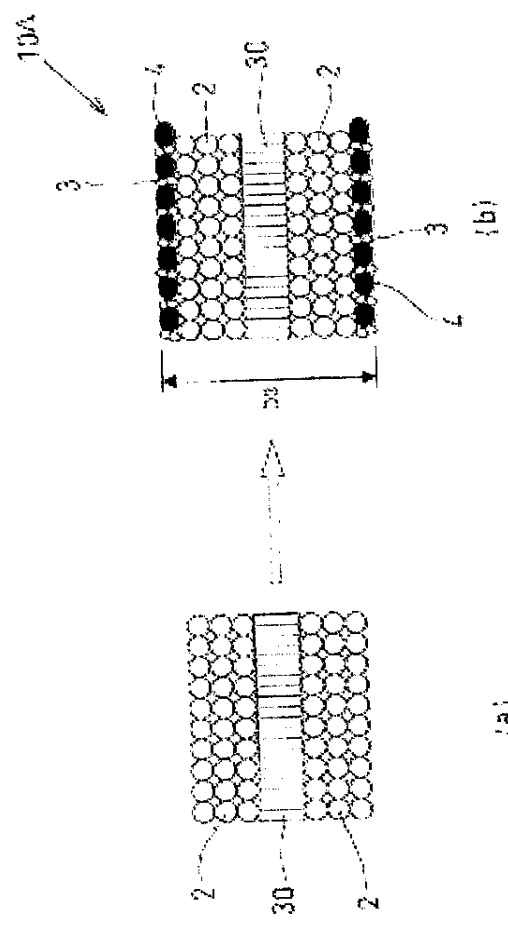


Fig. 4

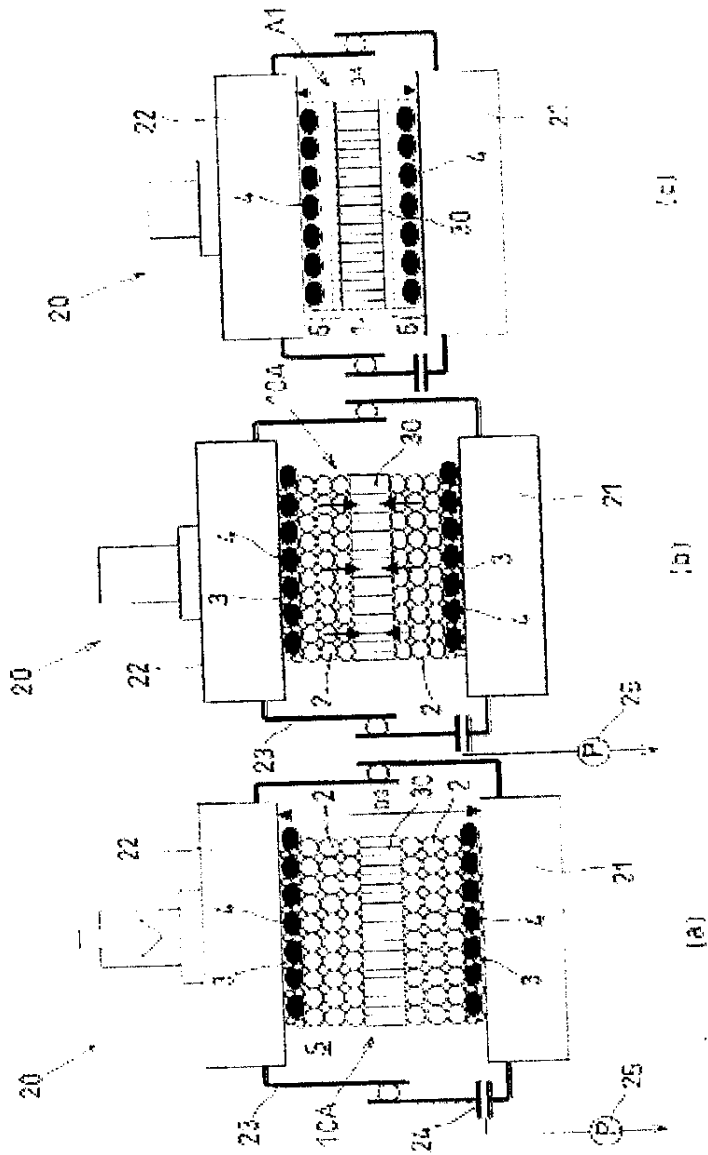


Fig. 5

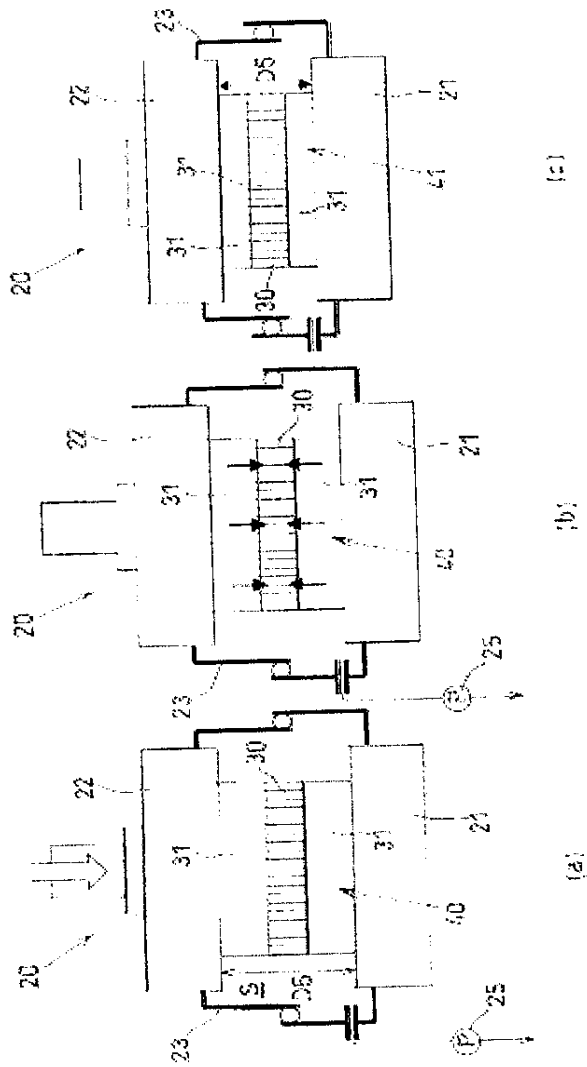


Fig. 6

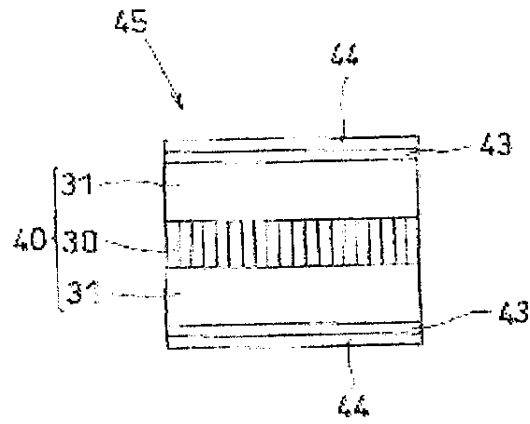
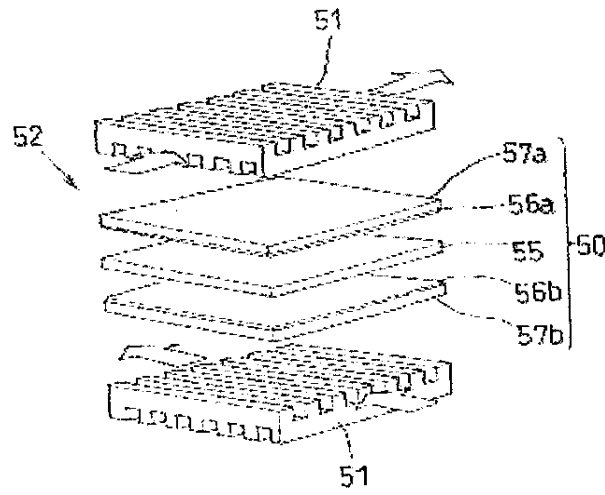


Fig. 7



RESUMO

"MÉTODO PARA FABRICAR CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO EM CÉLULA DE COMBUSTÍVEL DE ELETRÓLITO DE POLÍMERO, E CONJUNTO DE ELETRODO DE MEMBRANA E MEMBRANA DE ELETRÓLITO REFORÇADO OBTIDOS PELO MÉTODO DE FABRICAÇÃO"

Trata-se de um conjunto de eletrodo de membrana (A) em uma célula de combustível de eletrólito de polímero que é fabricado em um estado no qual nenhum contorno está presente entre uma membrana de eletrólito (1) e uma camada catalisadora de eletrodo (6). Assim, pode ser obtido um conjunto de eletrodo de membrana com alta eficiência elétrica na célula de combustível de eletrólito de polímero. As partículas de eletrólito (2), e finas partículas de eletrólito (3) e partículas catalisadoras de eletrodo (4) ou uma mistura (5) destas são aplicadas sobre uma membrana reforçada porosa (30) para formar um corpo laminado (10A). As partículas de eletrólito (2) e as finas partículas de eletrólito (3) são fundidas pelo aquecimento do corpo laminado (10A) entre as placas de aquecimento (21) e (22), e a membrana reforçada porosa (30) é impregnada com o eletrólito fundido para formar uma membrana de eletrólito reforçado. Adicionalmente, a membrana de eletrólito reforçado e uma camada catalisadora de eletrodo (6), incluindo as partículas catalisadoras de eletrodo (4), são integralmente ligadas umas nas outras em função do eletrólito fundido em um estado no qual nenhum contorno intercamadas está presente, desse modo, formando um conjunto de eletrodo de membrana (A1).