



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101341622 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200680047774.3

(22) 申请日 2006.12.12

(30) 优先权数据

366655/2005 2005.12.20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.06.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/325144 2006.12.12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/072765 EN 2007.06.28

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 铃木弘

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 杨晓光 于静

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5761793 A, 1998.06.09, 全文.

EP 1496561 A2, 2005.01.12, 0043-0047 段.

US 2005112448 A1, 2005.05.26, 全文.

审查员 王维佳

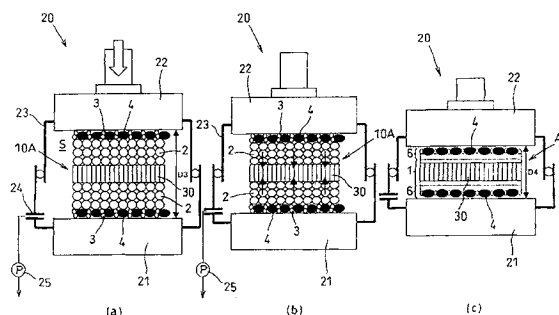
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 6 页

(54) 发明名称

在聚合物电解质燃料电池中制造膜电极组件和增强电解质膜的方法,以及通过该制造方法获得的膜电极组件和增强电解质膜

(57) 摘要

制造出一种用于聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件A,其中在电解质膜1和电极催化剂层6之间不存在边界。从而可以获得在聚合物电解质燃料电池中具有高电效率的膜电极组件。在多孔增强膜30上施加电解质颗粒2、电解质精细颗粒3和电极催化剂颗粒4或者其混合物5,使得形成层叠体10A。通过在加热板21和22之间加热层叠体10A熔化电解质颗粒2和电解质精细颗粒3,并且以熔化的电解质浸渍多孔增强膜30,从而形成增强电解质膜。另外,增强的电解质膜和包括电极催化剂颗粒4的电极催化剂层6通过熔化的电解质彼此整体接合,而其中不存在层间边界,从而形成膜电极组件A1。



1. 一种制造用于聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件的方法,至少包括以下步骤:

第一步,在多孔增强膜上施加电解质颗粒和电极催化剂颗粒或者其混合物,使得形成层叠体;以及,

第二步,加热所述层叠体,使得熔化所述电解质颗粒,并在没有主动施加外部气压的情况下,以所述熔化的电解质浸渍所述多孔增强膜,从而形成增强电解质膜,并且,通过所述熔化的电解质,将所述增强电解质膜和包括所述电极催化剂颗粒的电极催化剂层彼此整体地接合。

2. 根据权利要求1的制造用于聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件的方法,其中,所述第一步还包括:在所述多孔增强膜和所述电解质颗粒之间设置电解质薄膜,并且也通过加热熔化所述电解质薄膜,使得在没有主动施加外部气压的情况下以所述熔化的电解质浸渍所述多孔增强膜。

3. 根据权利要求1或2的制造用于聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件的方法,其中,至少所述第二步在可降压的密封空间中在减压下进行。

4. 根据权利要求1或2的制造用于聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件的方法,其中所述电解质是氟型电解质,所述方法还包括第三步:对所述电解质聚合物提供离子交换特性。

5. 一种制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法,至少包括以下步骤:

第一步,对多孔增强膜施加膜状或者颗粒状的电解质,使得形成层叠体;以及,

第二步,加热所述层叠体,使得熔化所述膜状或者颗粒状的电解质,并在没有主动施加外部气压的情况下以所述熔化的电解质浸渍所述多孔增强膜。

6. 根据权利要求5的制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法,其中,至少所述第二步在可降压的密封空间中在减压下进行。

7. 根据权利要求5或6的制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法,其中,在加热片之间进行对所述层叠体的加热。

8. 根据权利要求7的制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法,其中,还包括在所述加热片和所述层叠体之间设置热传输片和/或保护片的步骤。

9. 根据权利要求5或6的制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法,其中所述电解质是氟型电解质,并且所述方法还包括第三步:对所述电解质聚合物提供离子交换特性。

在聚合物电解质燃料电池中制造膜电极组件和增强电解质膜的方法, 以及通过该制造方法获得的膜电极组件和增强电解质膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在聚合物电解质燃料电池中制造膜电极组件和增强电解质膜的方法, 以及通过该制造方法获得的膜电极组件和增强电解质膜。

背景技术

[0002] 聚合物电解质燃料电池 (PEFC) 作为燃料电池的一种形式是已知的。因为此类聚合物电解质燃料电池的工作温度 (大约 80℃ 到 100℃) 低于其他类型燃料电池的工作温度, 所以能够降低成本和尺寸。因此, 它被期望用作车辆等等的电源。

[0003] 如图 7 所示, 聚合物电解质燃料电池包括作为主要组成元件的膜电极组件 (MEA) 50, 它被夹在隔离体 51, 51 之间, 其具有燃料气体 (氢气) 通道和空气通道, 从而形成单个的燃料电池 52, 称作单电池。所述膜电极组件 50 具有这样的结构, 在该结构中, 在作为离子交换膜的电解质膜 55 的一侧, 层叠有阳极侧电极催化剂层 56a 和扩散层 57a, 并且在电解质膜 55 的另一侧, 层叠有阴极侧电极催化剂层 56b 和扩散层 57b。

[0004] 作为电解质树脂 (离子交换树脂) 的全氟磺酸聚合物薄膜 (Nafion 膜, 美国 DuPont 有限公司) 主要用作电解质膜 55, 并且, 例如负载铂的碳的由电极催化剂和电解质树脂形成的电极材料主要用作电极催化剂层 56a 和 56b。为了制造膜电极组件 (MEA) 50, 进行下述方法 (湿法), 通过该方法, 制备电极催化剂和电解质树脂溶液的混合溶液 (催化剂墨水), 然后通过丝网印刷方法或者类似方法将制备的溶液施加到电解质膜 55 上, 然后干燥 (例如, 参考专利文献 1)。可选地是, 进行另一种方法 (干法), 通过该方法, 通过静电力或类似方法将完全干燥的电极材料或者粉末状的电极材料转移到电解质膜 55, 然后通过定影辊固定该材料 (例如参考专利文献 2), 其中所述粉末状的电极材料通过干燥上述催化剂墨水以使得除去溶剂等而获得。

[0005] 尽管如上所述, 有些情况下电解质树脂薄膜单独用于电解质膜 55, 但是因为单独通过此类电解质树脂不能获得足够的强度, 所以也存在这样的情况, 其中以电解质树脂溶液浸渍多孔增强膜 (例如由拉伸 PTFE、聚烯烃或类似物形成的薄膜), 以形成增强电解质膜 (例如参考专利文献 3)。

[0006] 专利文献 1: 日本专利公开 (Kokai) No. 9-180728A (1997)

[0007] 专利文献 1: 日本专利公开 (Kokai) No. 2002-367616A

[0008] 专利文献 1: 日本专利公开 (Kokai) No. 9-194609A (1997)

发明内容

[0009] 本发明要解决的问题

[0010] 对于聚合物电解质燃料电池的这种膜电极组件, 为了获得高的电效率, 希望在电解质膜和电极催化剂层之间的界面电阻较小。然而, 在常规的湿法或干法中, 因为不可能消

除自身层间边界的出现,所以虽然采用不同的方法,但是对于减小界面电阻都存在限制。并且,层叠为多层的电解质膜和电极催化剂层在制造工艺中是主动受压,使得相互结合。因此,不能完全防止电解质膜受到损害。

[0011] 并且,在用增强电解质膜作为电解质膜的情况下,虽然在制造膜电极组件的工艺中能够避免由于增压或类似操作对电解质膜造成损害,但是因为在制造增强电解质膜的工艺中,为了充分地以电解质溶液浸渍多孔增强膜中,通常会进行增压,从而无法防止由于这种增压造成对多孔增强膜的损害。

[0012] 本发明考虑到上面所描述的情况。本发明的目标是提供一种制造膜电极组件的新颖方法,利用该方法,可以在电解质膜和电极催化剂层之间不存在边界,或者边界即使有也是非常微小,基本等同于没有边界的状态下,制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件。并且,本发明的另一个目标是提供一种制造新颖的制造膜电极组件的方法,利用该方法,制造膜电极组件不会损害电解质膜。并且,另一个目标是提供利用这种制造方法制造的膜电极组件。因此,能够获得具有高的电效率的用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件。

[0013] 并且,作为一种制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件中的增强电解质膜的方法,本发明的另一个目标是提供一种新颖的制造方法,通过该方法能够制造增强电解质膜而不对多孔增强膜造成损害。并且,另一个目标是提供一种通过该制造方法制造的增强电解质膜。利用这种未被损害的增强电解质膜,能够获得具有高的电效率的用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件。

[0014] 解决这些问题的方法

[0015] 根据本发明的第一项发明是一种制造聚合物电解质燃料电池中的膜电极组件的方法。该方法至少包括以下步骤:第一步,在电解质膜上施加电解质颗粒和电极催化剂颗粒或者其混合物,使得形成层叠体;以及,第二步,加热所述层叠体,使得至少熔化所述电解质颗粒,并且通过所述熔化的电解质,将所述电解质膜和包括所述电极催化剂颗粒的电极催化剂层彼此整体地接合。

[0016] 在上述发明中,电解质膜可单独由电解质(离子交换树脂)膜形成。可选地是,它也可以是通过以电解质浸渍多孔增强膜而形成的增强电解质膜。虽然用于常规聚合物电解质燃料电池中的电解质膜的这种电解质可以适合使用,但是因为由电解质聚合物的前体聚合物形成的氟型电解质具有热稳定性,所以特别优选用它作为制造根据本发明的电解质膜的材料。当使用这种氟型电解质以获得电解质膜时,进行根据常规已知技术(例如,在日本专利公开(Kokai)No. 9-194609A(1997)中公开的方法)的下述步骤(水解处理):对电解质聚合物提供离子交换特性。并且,当用于常规电解质膜的多孔增强膜可适合用作所述多孔增强膜时,特别优选 PTFE 多孔膜。

[0017] 在上述发明中,通过将上述电解质变成颗粒以形成电解质颗粒,优选,每个颗粒具有小于等于 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒直径。更优选,使用每个直径大约为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 到 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒。并且,优选,在电极催化剂颗粒侧的每个电解质颗粒的颗粒直径小于在电解质膜侧的每个电解质颗粒的颗粒直径,因此,使用每个具有小于等于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒直径的精细颗粒。

[0018] 在上述发明中,通过允许例如碳的导电载体负载例如铂的催化剂成分形成电极催化剂颗粒,并且,可以不加修改的使用用于膜电极组件中的电极催化剂层中的常规电极催化剂颗粒。

[0019] 可将上述电解质颗粒和电极催化剂颗粒单独地施加和层叠到所述电解质膜上。可选地,可形成所述电解质颗粒和电极催化剂颗粒的混合物,使得可以将所述混合物施加到电解质膜上。在任何一种情况下,加热所形成的层叠体直到至少熔化所述电解质颗粒。优选,至少还熔化所述电解质膜的表面层部分。当加热温度根据电解质类型改变时,在有氟型电解质的情况下,大约可在 200℃到 270℃之间的温度时达到熔化。当能够根据任意的方法进行加热时,优选下述方法,在该方法中,由于从加热板加热,层叠体被设置在一对加热板之间以进行加热。

[0020] 通过以电解质浸渍表面层部分的内部,使电解质在其一侧与电解质膜的表面层部分整体地接合,所述电解质通过加热电解质颗粒而成为熔化状态,同时,在没有主动施加外部气压的情况下,所述电解质作为粘合剂在其另一侧与电极催化剂颗粒整体地接合。这样,能够获得用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件,在所述膜电极组件中,电解质膜和包括电极催化剂颗粒的电极催化剂层彼此整体地在不存在夹层边界的状态中,或者即使存在边界,也是非常微小的状态中接合。因为在所述制造工艺中,不必主动施加外部气压,所以能够尽可能地避免损害电解质膜。

[0021] 根据本发明的第二个发明是制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的方法的另一方案。该方法至少包括以下步骤:第一步,在多孔增强膜上施加电解质颗粒和电极催化剂颗粒或者其混合物,使得形成层叠体;以及,第二步,加热所述层叠体,使得熔化所述电解质颗粒,并在没有主动施加外部气压的情况下,以所述熔化的电解质浸渍所述多孔增强膜,从而形成增强电解质膜,并且,通过所述熔化的电解质,将所述增强电解质膜和包括所述电极催化剂颗粒的电极催化剂层彼此整体地接合。

[0022] 这个发明不同于上述第一个发明的在于,在该发明的第一步中,在多孔增强膜上施加电解质颗粒和电极催化剂颗粒或者其混合物,使得形成层叠体。作为这种多孔增强膜,在常规电解质膜中使用的多孔增强膜,例如 PTFE 多孔膜,可适合使用。可使用与第一个发明中使用的电解质和电极催化剂类似的电解质和电极催化剂颗粒。

[0023] 在该发明中,通过加热所述层叠体,使得熔化所述电解质颗粒,并在没有主动施加外部气压的情况下,以所述熔化的电解质在一侧浸渍所述多孔增强膜,从而形成增强电解质膜。并且,所述熔化的电解质用作粘合剂,从而其与所述电极催化剂颗粒整体地接合。因此,与在第一个发明中一样,能够获得用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件,在所述膜电极组件中,增强电解质膜和包括电极催化剂颗粒的电极催化剂层在不存在层间边界的状态中,或者即使存在边界,也是非常微小的状态中彼此整体地接合。因为在所述制造工艺中,没有主动施加外部气压,所以能够基本避免损害多孔增强膜。

[0024] 在第二个发明的第一步中,还包括:在所述多孔增强膜和所述电解质颗粒之间设置电解质薄膜。在这种情况下,通过加热将所述电解质薄膜与电解质颗粒一起熔化。通过以所述熔化的电解质薄膜所形成的电解质浸渍所述多孔增强膜,能够获得具有更稳定结构的增强电解质膜,并且,能够进一步确保所述增强电解质膜和所述电极催化剂层之间的整体接合。

[0025] 当使用这种多孔增强膜时,以熔化的电解质均匀地浸渍所述多孔增强膜要花很长时间。作为解决这个问题变化,在可降压的密封空间中在减压状态下至少进行上述第二步。根据该方法,通过降低容纳所述层叠体的密封空间的气压,对多孔增强膜进行除气,并

且被除气的区域迅速地被所述熔化的电解质浸渍。因此,能够显著地缩短膜电极层叠体的制造时间。并且,以熔化的电解质更加完全地浸渍多孔增强膜。

[0026] 作为本发明的第三个发明的是一种制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法。该发明公开的制造方法至少包括以下步骤:第一步,对多孔增强膜施加膜状或者颗粒状的电解质层,以形成层叠体;以及,第二步,加热所述层叠体,使得熔化所述膜状或者颗粒状的电解质,并在没有主动施加外部气压的情况下以所述熔化的电解质浸渍所述多孔增强膜。

[0027] 本发明对应于上述第二个发明中的仅仅所述增强电解质膜部分。这里使用的多孔增强膜和电解质可以是与在第二个发明中所使用的一样。因为在该发明中,也在没有主动施加外部气压的情况下以熔化的电解质浸渍多孔增强膜,所以能获得具有未损害的多孔增强膜的增强电解质膜。

[0028] 在上述的第三发明中,也优选在可降压的密封空间中在减压下进行至少第二步。因此,因为对多孔增强膜的除气和熔化的电解质的取代被加速,所以以熔化的电解质浸渍所述多孔膜所需的时间也缩短,从而能够获得完全的浸渍状态。

[0029] 并且,在上述第三个发明中,虽然可根据任意的方法进行加热,但是优选这样的方法,在该方法中,所述层叠体被设置在一对加热板之间,并且通过来自加热板的热量进行加热。在该情况下,作为优选模式,还包括在所述加热板和层叠体之间设置热传输片和/或保护片的步骤。具有热阻和高导热性的材料,例如铜或铝箔片,可用作所述热传输片,并且,具有高表面平面度的材料,例如 PTFE 树脂片,可用作所述保护片。

[0030] 通过使用这些片,即使当层叠体的表面特性或者膜的厚度出现变化,在没有主动施加表面气压的情况下,也能通过加热均匀地熔化薄膜或者颗粒电解质层。注意,在加热板和层叠体之间设置热传输片和/或保护片的步骤也可以类似地应用于下述情况,在该情况下,根据在第一和第二发明中公开的制造膜电极组件的方法,对层叠体的加热在所述加热板对之间进行。

[0031] 本发明的效果

[0032] 根据本发明,因为能够在在电解质膜和电极催化剂层之间不存在边界或者该边界即使存在也是非常微小的状态下,制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件,所以能够减小在各层之间的界面电阻,从而能够获得具有高的电效率的用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件。并且,根据本发明,在不会对多孔增强膜造成损害的情况下,能够制造出用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的多孔增强膜。通过使用所制造的这种增强电解质膜,能够获得具有高的电效率的用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件。

附图说明

[0033] 图 1 示出层叠体实例,所述层叠体通过根据本发明的制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的方法,用于制造膜电极组件;

[0034] 图 2 示出了利用图 1 所示的层叠体制造膜电极组件的方法;

[0035] 图 3 示出另一个层叠体实例,所述层叠体通过根据本发明的制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电极组件的方法,用于制造膜电极组件;

[0036] 图 4 示出了利用图 3 所示的层叠体制造膜电极组件的方法;

[0037] 图 5 示出了通过根据本发明的制造用于聚合物电解质燃料电池的增强电解质膜的方法制造增强电解质膜的方法的实例；

[0038] 图 6 示出了当通过图 5 所示的制造方法制造增强电解质膜时的另一个层叠体；以及

[0039] 图 7 示出了聚合物电解质燃料电池的实例。

[0040] 字母或者数字标号说明

[0041] A、A1 膜电机组件

[0042] S 密封空间

[0043] 1 电解质膜

[0044] 2 电解质颗粒

[0045] 3 电解质精细颗粒

[0046] 4 电极催化剂颗粒

[0047] 5 电解质精细颗粒和电极催化剂颗粒的混合物

[0048] 10、10A 用于膜电机组件的层叠体

[0049] 20 加热板装置

[0050] 21 下面的加热板

[0051] 22 上面的加热板

[0052] 23 屏蔽壁

[0053] 24 开口

[0054] 25 真空泵

[0055] 30 多孔增强膜 (PTFE 多孔膜)

[0056] 31 电解质薄膜

[0057] 40 用于增强电解质膜的层叠体

[0058] 41 增强电解质膜

[0059] 43 保护片

[0060] 44 热传输片

[0061] 45 用于增强电解质膜的另一个层叠体

具体实施方式

[0062] 下面将参考附图,描述本发明的实施例。图 1 到图 4 示出了根据本发明的制造用于聚合物电解质燃料电池的膜电机组件的方法。图 5 和图 6 示出了根据本发明的制造用于聚合物电解质燃料电池中的增强电解质膜的方法。

[0063] 在图 1 中,参考标号 1 表示电解质膜,其由例如 Nafion(商品名)的离子交换树脂的薄膜构成。优选,其为厚度为大约 $25\mu\text{m}$ 到 $70\mu\text{m}$ (图 1a) 的氟型电解质膜。相同电解质的颗粒 2(颗粒直径:大约 $0.1\mu\text{m}$ 到 $50\mu\text{m}$) 被施加到电解质膜 1(图 1b) 的表面,并且,电解质精细颗粒 3 和电极催化剂颗粒 4 的混合物 5 被施加到颗粒 2(图 1c) 上,其中电解质精细颗粒 3 的每个优选具有小于等于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒直径。所述电极催化剂颗粒 4 通过允许碳载体负载例如铂的催化剂制造。用这种方式,在加热之前形成具有厚度 D1 的层叠体的膜电机组件。

[0064] 如图 1c 所示,可将电解质颗粒 2 和混合物 5 施加到电解质膜 1 的两个表面上形成层叠体 10。可选择地,也可将它们仅施加到一个表面上形成层叠体 10。并且,虽然没有示出,但可代替电解质颗粒 2,或者在电解质膜层 1 和电解质颗粒 2 的层之间设置同样的电解质薄膜。并且,当周作电解质颗粒 2 的颗粒的每个具有相对小的颗粒直径时,可单独施加电极催化剂颗粒 4,代替混合物 5。

[0065] 下一步,加热上述层叠体 10,直到至少被施加到电解质膜 1 上的电解质颗粒 2 和 3 被熔化。优选,电解质膜 1 的表面层部分也被熔化。并且,当设置电解质薄膜时,该薄膜也被熔化。

[0066] 图 2 示出了使用加热板装置 20 作为在其中加热层叠体 10 的实例的情况。加热板装置 20 包括下面的加热板 21 和上面的加热板 22,并且,上加热板 22 的位置适合于通过装备有伺服电动机(未示出)的控制机构以 μm 为单位控制。在下加热板 21 和上加热板 22 之间的空间被屏蔽壁 23 覆盖,从而形成密封空间 S。并且,真空泵 25 被连接到在屏蔽壁 23 的部分形成的开口 24,使得能够降低密封空间 S 中的气压。

[0067] 上和下加热板 21 和 22 被分隔开,并且,上述层叠体 10 被放置在下加热板 21 上。操作控制机构使得上加热板 22 降低,直到上和下加热板之间的距离变成层叠体 10 的厚度 D1。从而,在没有外部气压的情况下,层叠体 10 的上下表面成为与上和下加热板 21 和 22 的表面相互接触的状态(图 2a)。下一步,优选,上和下板之间的距离变窄几微米,并且,然后暂时停止上板(图 2b)。用这种方式,在层叠体 10 的厚度尺寸上基本无变化的情况下能够消除层叠体 10 的表面变化,从而能够在加热中均匀化热传输特性。

[0068] 将加热板加热到 200°C 到 270°C 。来自加热板的热量逐渐地从层叠体 10 的表面被传导到内部。通过利用控制机构,加热层叠体 10,直到熔化在上述混合物 5 中的电解质精细颗粒 3、被施加到电解质膜 1 的表面的电解质颗粒 2 以及优选层叠体 10 中电解质膜 1 的表面层部分。因为与加热和熔化相关的电解质颗粒体积的减小量能够提前计算出,所以考虑到该减小量,通过控制机构降低上加热板 22。

[0069] 通过保持一段时间这样的状态,电解质膜 1 的表面层部分被电解质浸渍,所述电解质通过加热和熔化电解质颗粒 2 和电解质精细颗粒 3 形成。电解质在一侧与电解质膜 1 整体地接合,而在另一侧用作粘合剂与电极催化剂颗粒 4 整体地接合,而没有主动施加外部气压。虽然在该实例中,密封空间 S 的降压不是必需的,但是在加热中在密封空间 S 中的气压可被稍微减小。通过这种方式,各层能够彼此进一步整体地接合。并且,当不进行降压时,屏蔽壁 23 也可省略。

[0070] 在通过冷却保持了层叠体 10 的形状后,打开空间 S,从而获得层叠体 10。因此,如图 2c 所示,电解质膜 1 和电极催化剂层 6 在不存在边界的状态下整体地被接合,并且因此显著地提高了层间接合力,从而能够制造出具有减小的界面电阻的膜电极组件 A。注意,虽然没有示出,但是当氟型电解质用作所述电解质时,根据常规的已知方法进行对电解质聚合物提供离子交换特性的步骤(水解处理)。

[0071] 根据上述制造方法,因为在制造过程中,不特别需要主动施加外部气压,所以能够尽可能地避免对所制造的膜电极组件 A 中的电解质膜 1 造成损害,从而能够获得具有高的电效率的膜电极组件。注意,当施加少量其程度不会造成电解质膜 1 被损害的气压时,也能获得基本等同的膜电极组件 A。

[0072] 图 3 和图 4 示出了这样的方案,其中,制造的膜电极组件 A1 采用增强电解质膜作为电解质膜。在图 3 和 4 中,参考标号 30 表示例如 PTFE 多孔膜的多孔增强膜,并且其表面上施加有电解质颗粒 2。施加量的设定考虑多孔增强膜 30 的浸渍量。因此,与图 1 和 2 中所说明的膜电极组件 A 的情况中的施加量相比,该施加量(图 3a)变得更大。

[0073] 电解质精细颗粒 3 和电极催化剂颗粒 4 的混合物 5 以上面描述的同样的方式被施加到被施加的电解质颗粒 2 的层上,以形成层叠体 10A(图 1b)。层叠体 10A 的厚度 D3 比上述层叠体 10 的厚度 D1 更大。

[0074] 下一步,利用加热板装置 20 加热上述层叠体 10A。即,将上和下加热板 21 和 22 隔开,并且将上述层叠体 10A 放置在下加热板 21 上。操作控制机构使得降低上加热板 22,直到上和下加热板之间的距离变成层叠体 10A 的厚度 D3。因此,在没有外部气压的情况下,层叠体 10A 的上下表面成为与上和下加热板 21 和 22 的表面相互接触的状态(图 4a)。下一步,优选,使上和下板之间的距离变窄几微米,然后暂时停止上板(图 4b)。这样,与层叠体 10 的情况一样,因为表面变化被校正,所以能够改善加热中电解质树脂的热传输特性与流动特性的均匀性。

[0075] 在该情况下,以上面所述的同样方式,将加热板加热到 200℃到 270℃。电解质颗粒 2 和电解质精细颗粒 3 通过加热被熔化,并且,与层叠体 10 的情况一样,熔化的电解质树脂作为粘合剂与电极催化剂颗粒 4 整体地接合。被施加到多孔增强膜 30 上的电解质颗粒 2 也通过加热被熔化,随后多孔增强膜 30 被浸渍。当由多孔增强膜 30 自然地进行浸渍处理时,需要较长时间。因此,在这种情况下,启动真空泵 25,以主动降低在屏蔽壁 23 中的密封空间 S 的气压。因为该降压处理,加速了多孔增强膜 30 中精细孔的除气作用,因此在较短的时间内能以熔化的电解质树脂浸渍精细孔。

[0076] 因为以树脂浸渍的处理和与加热和熔化相关的电解质颗粒的体积减小量能够提前计算出,所以考虑到该减小量,可通过控制机构降低上加热板 22(图 4c)。在通过冷却保持层叠体 10A 的形状后,打开空间 S,从而获得层叠体 10A。因此,具有多孔增强膜 30 的电解质膜 1 和电极催化剂层 6 在不存在边界的状态下整体地接合,并且因此显著地提高了层间的接合力,从而能够制造出具有减小的界面电阻、厚度为 D4 以及增强电解质膜的膜电极组件 A1。

[0077] 在该膜电极组件 A1 中,因为在以熔化的电解质树脂浸渍多孔增强膜 30 的步骤中,无需主动施加外部气压,所以能够有效地避免对多孔增强膜 30 造成损害。

[0078] 图 5 和图 6 示出了基本与上述相同的方式制造用于聚合物电解质燃料电池的增强电解质膜的方法。在图 5 所示的实例中,用于制造膜电极组件 A1 的多孔增强膜 30,包括上述增强电解质膜,用作多孔增强膜 30。通过在多孔增强膜 30 两个表面上叠加电解质薄膜 31、31 形成的层叠体 40 被预先调整。利用上述加热板装置 20 处理层叠体 40,通过加热熔化电解质树脂,并且以熔化的树脂浸渍多孔增强膜 30。

[0079] 也即,在不施加气压的情况下,将具有厚度 D5 的层叠体 40 设置在下加热板 21 和上加热板 22 之间(图 5a),然后通过缩小几个 μm 的距离,消除表面变化(图 5b)。当通过启动真空泵 25 降低屏蔽壁 23 中的密封空间 S 的气压时,考虑由于用树脂浸渍引起的多孔膜 31、31 在体积上的预先确定的减小量,通过控制机构降低上加热板 22(图 5c)。下一步,在通过冷却保持了层叠体 40 的形状后,打开空间 S,从而获得层叠体 40。因此,能够获得具

有多孔增强膜 30 的厚度为 D6 的增强电解质膜 41。因为在制造工艺中,层叠体 40 没有被主动施加外部气压,所以能够获得具有未损害的增强膜 30 的增强电解质膜 41。

[0080] 图 6 示出了制造上述增强电解质膜 41 的另一种方法。在该实例中,在调整通过多孔增强膜 30 的两个表面上叠加电解质薄膜 31、31 形成的层叠体 40 后,将作为 PTFE 树脂片的保护片 43 层叠在其两个表面上。下一步,将例如铜片的热传输片 44 进一步层叠到其上,以形成层叠体 45。按照与图 5 描述的同样的方法,在不施加气压的情况下,将层叠体 45 设置在下加热板 21 和上加热板 22 之间。下一步,以同样的方法,熔化电解质树脂,并以熔化的树脂浸渍多孔增强膜 30。在达到所要求的浸渍后,通过冷却保持层叠体 10A 的形状,然后打开空间 S,获得层叠体 45。然后,通过从层叠体 45 中分离保护片 43 和热传输片 44,能够获得增强电解质膜 41。

[0081] 在该实例中,通过层叠保护片 43,可以使层叠体 40 的电解质薄膜 31 的表面特性均匀,而没有表面变化。并且,通过层叠热传输片 44,能够均匀地向电解质薄膜 31 传输热量。因此,能进一步改善树脂的流动特性,并且能够获得具有更高性能的增强电解质膜 41。

[0082] 同时,在图 5 和 6 所示的实例中,虽然电解质薄膜 31 用作电解质树脂的实例,但是可以使用在制造膜电极组件 A 和 A1 中使用的电解质颗粒,代替电解质薄膜 31。并且,其上施加电解质颗粒的电解质薄膜 31 也可被层叠到电解质薄膜 31 上。

[0083] 并且,在这种情况下,当使用氟型电解质作为电解质时,也根据常规的已知方法进行下述步骤(水解处理):对于所制造的增强电解质膜 41,对电解质聚合物提供离子交换特性。

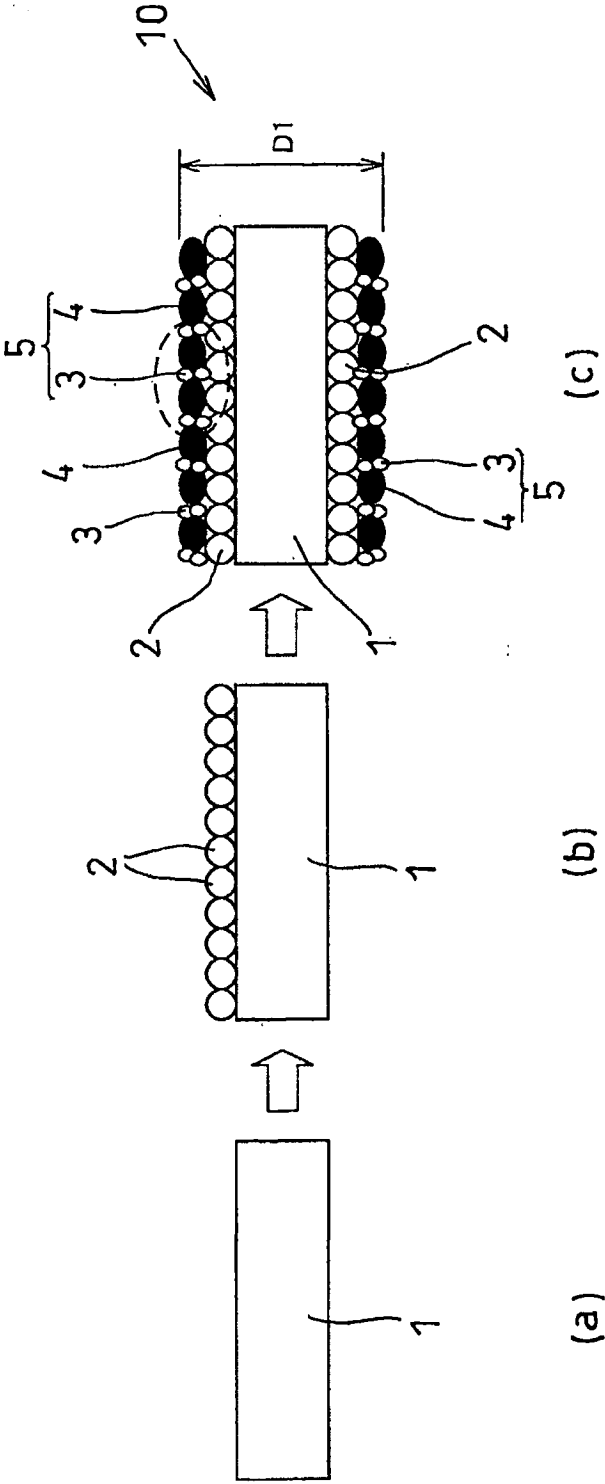


图 1

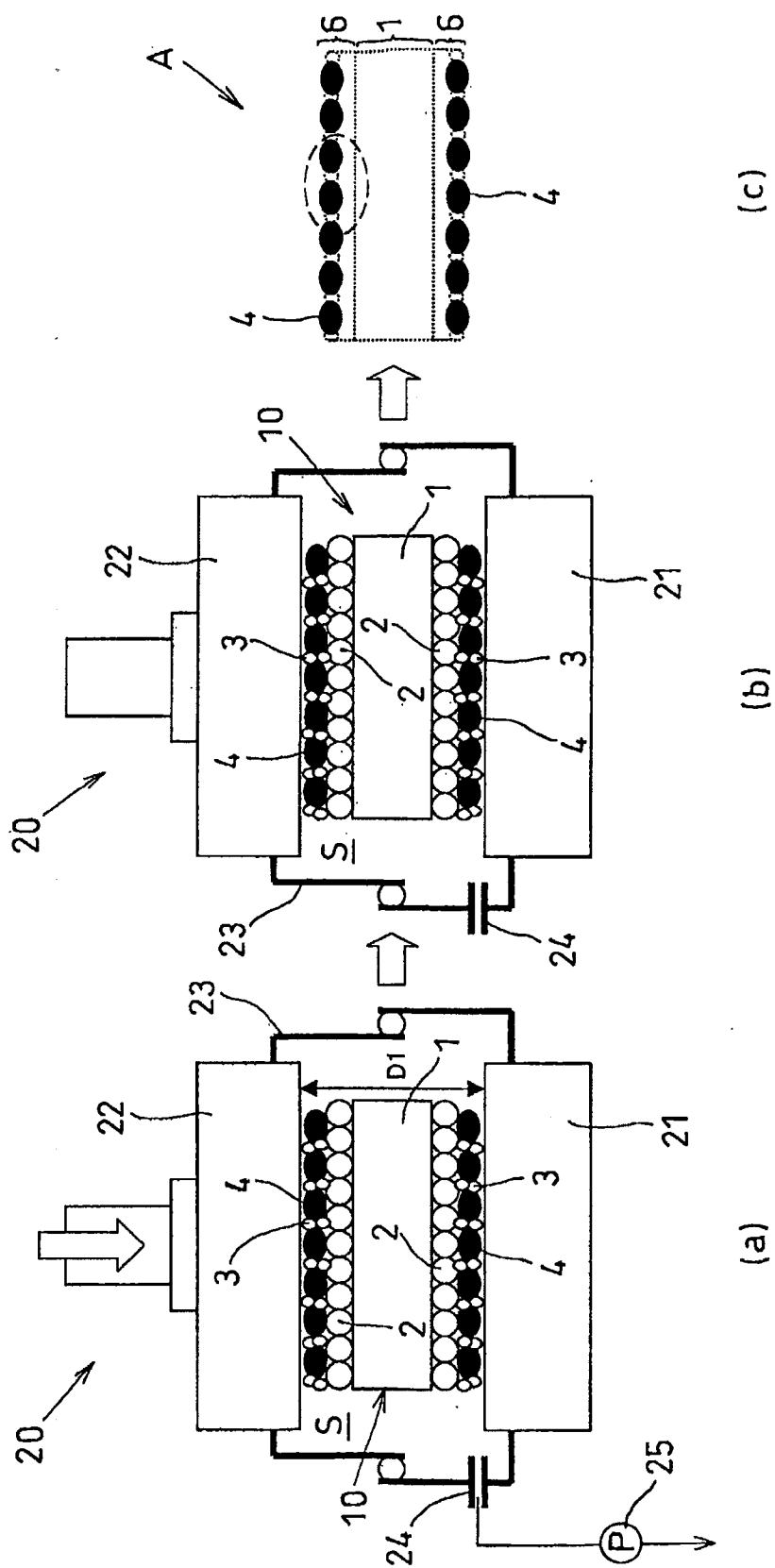


图 2

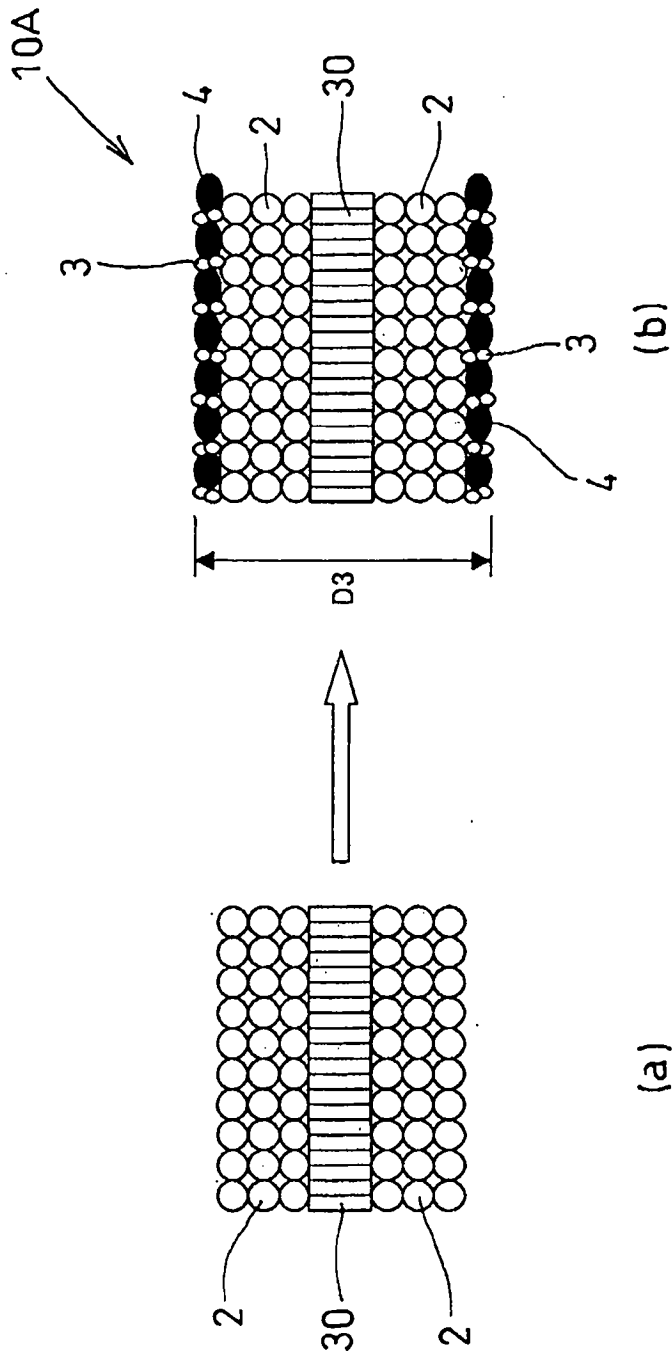


图 3

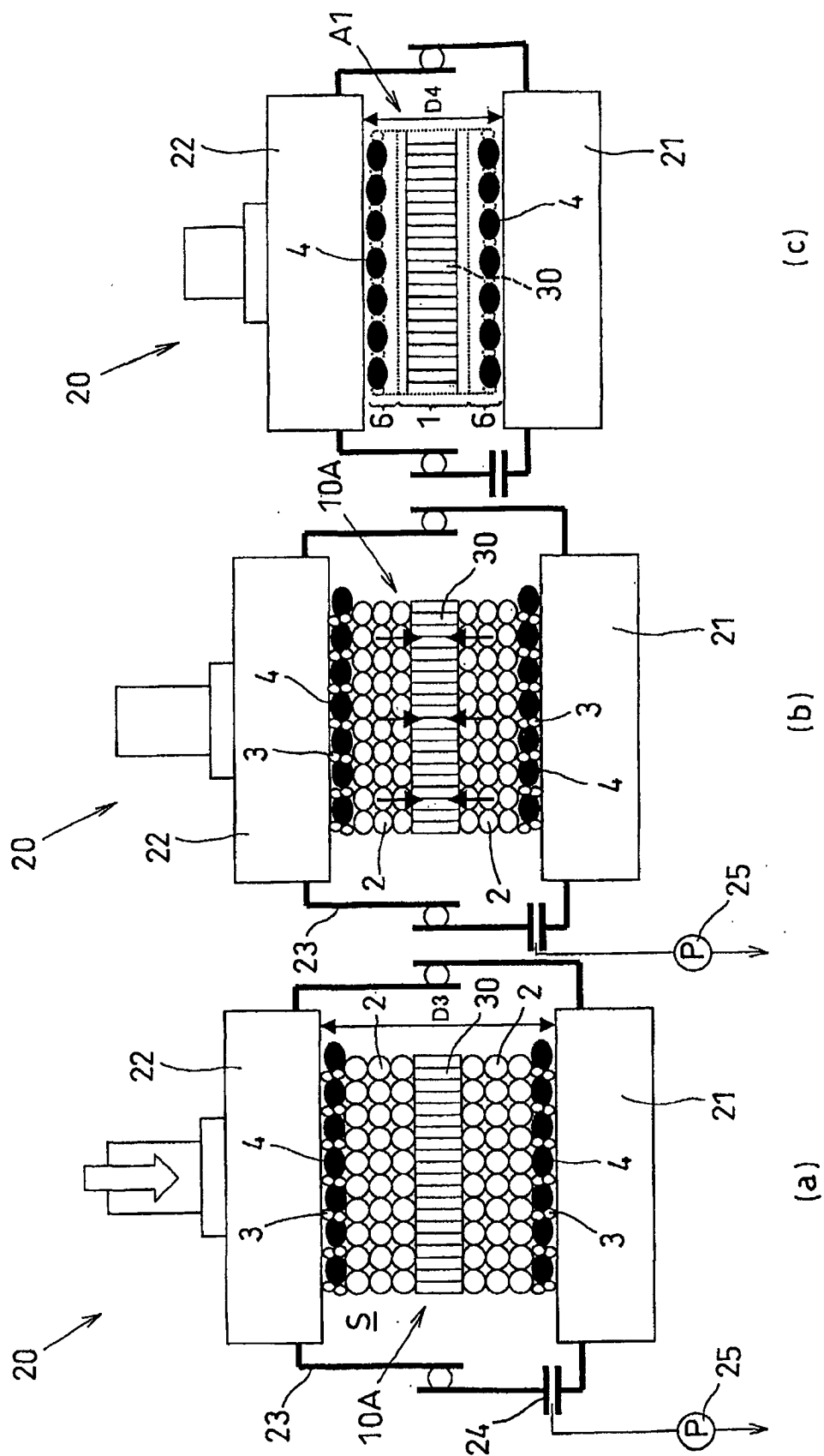


图 4

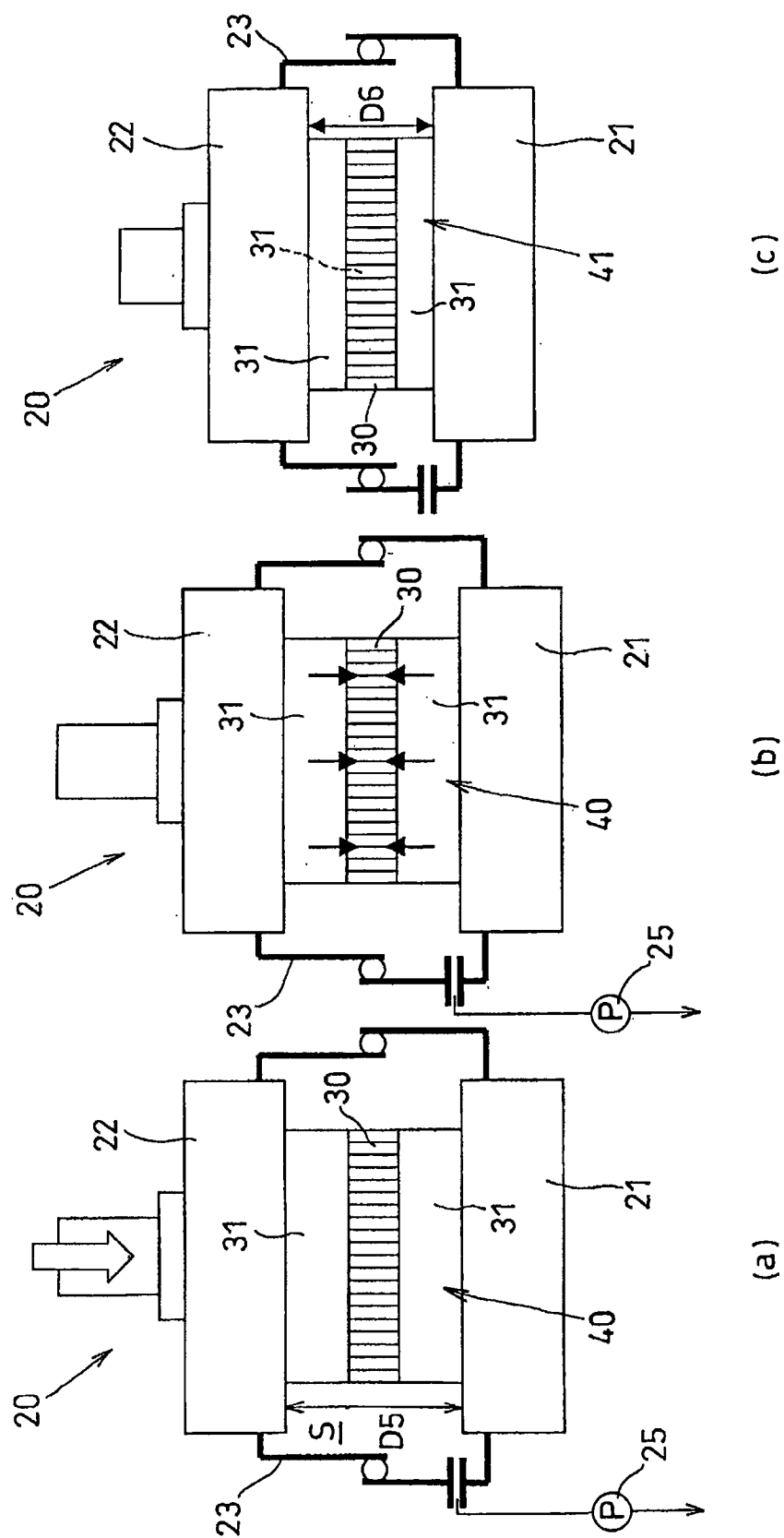


图 5

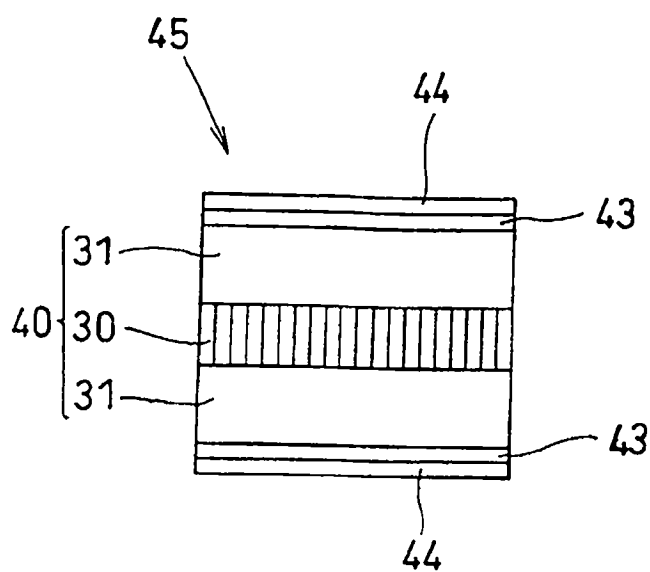


图 6

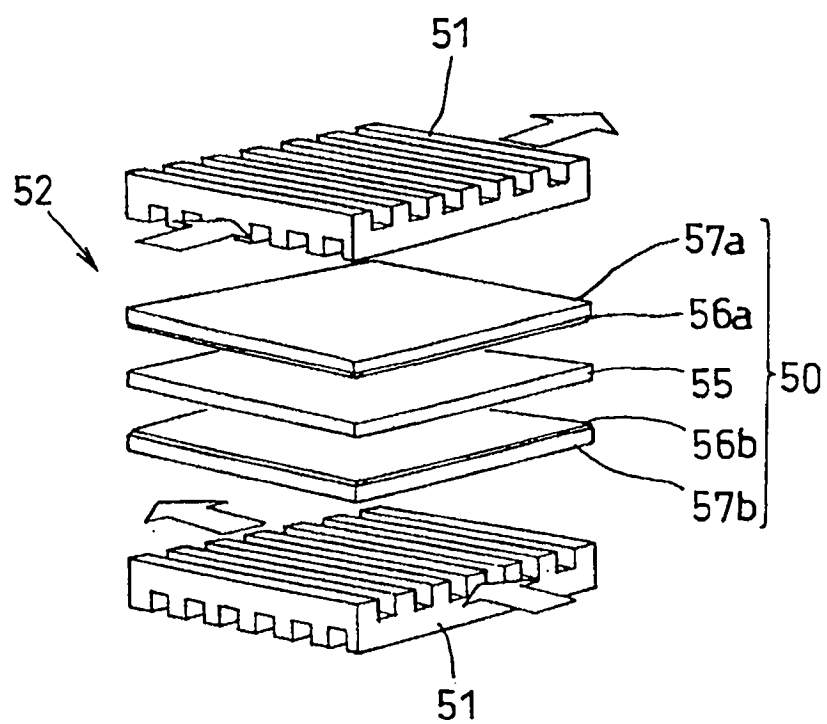


图 7