

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780031876.0

[43] 公开日 2009年8月19日

[11] 公开号 CN 101512805A

[22] 申请日 2007.8.29

[21] 申请号 200780031876.0

[30] 优先权

[32] 2006.8.31 [33] JP [31] 236160/2006

[86] 国际申请 PCT/IB2007/002482 2007.8.29

[87] 国际公布 WO2008/029243 英 2008.3.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.26

[71] 申请人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 铃木弘 木野喜隆

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 马江立 柴智敏

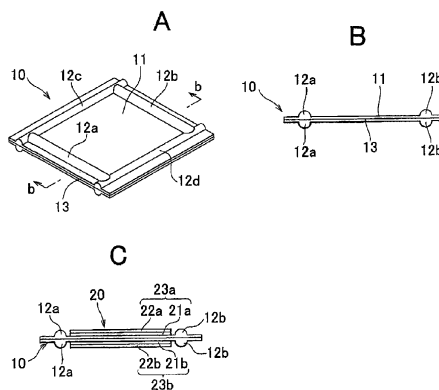
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 10 页

## [54] 发明名称

固体聚合物燃料电池用电解质膜，其制造方法及膜电极组合件

## [57] 摘要

一种固体聚合物燃料电池用电解质膜(10)中，由电解质膜树脂制成的预定高度的密封肋(12)与所述电解质膜(10)一体地形成。使用该电解质膜，形成膜电极组合件(20)，进一步被处理为燃料电池(30)。因此，获得了当结合到燃料电池中时能够改进密封性的电解质膜和膜电极组合件。此外，获得了改进了密封性的燃料电池。



1. 一种固体聚合物燃料电池用电解质膜，其特征在于由在熔融时能够与所述电解质膜成一体的树脂制成的预定高度的密封肋与所述电解质膜一体地形成。
2. 一种固体聚合物燃料电池用电解质膜，其特征在于由电解质树脂制成的预定高度的密封肋与所述电解质膜一体地形成。
3. 根据权利要求1或2所述的电解质膜，其中所述电解质膜包括作为成一体的部分的多孔加强膜。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的电解质膜，其中所述密封肋的高度在10  $\mu\text{m}$  至500  $\mu\text{m}$  的范围内。
5. 一种膜电组合件，包括：  
权利要求1至4中的任一项中所述的电解质膜，以及堆叠在所述电解质膜的两个表面上的气体扩散电极，其特征在于所述电解质膜形成为比所述气体扩散电极大，并且具有从所述气体扩散电极的端部向侧方延伸的延伸部，以及  
预定高度的所述密封肋与所述电解质膜的所述延伸部一体地形成，使得所述预定高度大于所述气体扩散电极的厚度。
6. 一种燃料电池，包括：  
权利要求5中所述的膜电组合件，以及夹持所述膜电组合件的隔板，其特征在于与所述电解质膜一体地形成的所述密封肋的顶部与所述隔板接触。
7. 一种制造固体聚合物燃料电池用电解质膜的方法，所述电解质膜具有与所述电解质膜一体地形成的由电解质树脂制成的预定高度的密封肋，所述方法的特征在于包括  
通过使用在树脂排出口的两个侧缘附近具有深度与所述密封肋的高度相对应的凹槽的模具，并且从所述模具的所述树脂排出口挤压出热熔融的电解质树脂，在细长形电解质膜的两个侧缘附近形成与所述细长形电解质

膜成一体的由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋。

8. 一种制造固体聚合物燃料电池用电解质膜的方法，所述电解质膜设有与所述电解质膜一体地形成的由电解质树脂制成的预定高度的密封肋并且包括作为成一体的部分的多孔加强膜，所述方法的特征在于

使用了具有膜通过路径、凹槽以及树脂排出口的模具，所述多孔加强膜通过所述膜通过路径，所述凹槽形成于所述膜通过路径的出口部的两侧缘附近，并且所述凹槽的深度对应于所述密封肋的高度，所述树脂排出口位于通过所述膜通过路径的所述多孔加强膜的两个表面上，以及

在所述多孔加强膜正在通过所述膜通过路径的同时，从所述模具的所述树脂排出口挤压出热熔融的电解质树脂，使得所述多孔加强膜被所述熔融的电解质树脂浸渍，以及

当被树脂浸渍的所述多孔加强膜通过所述膜通过路径的所述出口部时，在所述多孔加强膜的两侧缘附近，与被树脂浸渍的所述多孔加强膜一起形成由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋，使得所述多孔加强膜从所述模具中作为细长形加强型电解质膜被挤压出。

9. 根据权利要求7或8所述的电解质膜的制造方法，其特征在于还包括：

将制造出的细长形的所述电解质膜切断为具有预定宽度的矩形电解质膜，制造出的细长形的所述电解质膜设有在所述电解质膜的两侧缘附近与所述电解质膜一体地形成的由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋；

沿所述矩形电解质膜的没有与所述电解质膜一体地形成密封肋的两侧缘形成重叠部；以及

通过将所述重叠部夹持在加热模具之间而至少将所述重叠部熔融，形成与所述电解质膜成一体的由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋。

10. 一种固体聚合物燃料电池用电解质膜的制造方法，在所述电解质膜中由电解质树脂或在熔融时能够与电解质膜成一体的树脂制成的预定高度的密封肋与所述电解质膜一体地形成，所述制造方法的特征在于包括：

制作出不具有密封肋的电解质膜，以及

向所述制作出的电解质膜上欲要形成所述密封肋的位置喷射电解质树脂颗粒或在熔融时能够与所述电解质膜成一体的树脂颗粒，以及

通过热熔融喷射到所述电解质膜上的所述电解质树脂颗粒或所述树脂颗粒，形成与所述电解质膜成一体的由所述电解质树脂颗粒或所述树脂颗粒制成的预定高度的所述密封肋。

11. 根据权利要求 10 所述的电解质膜的制造方法，其中，喷射的所述电解质树脂颗粒或在熔融时能够与所述电解质膜成一体的所述树脂颗粒的颗粒直径为 10  $\mu\text{m}$  或更大。

12. 一种固体聚合物燃料电池用电解质膜的制造方法，所述电解质膜设有与所述电解质膜一体地形成的由电解质树脂制成的预定高度的密封肋，所述制造方法的特征在于包括：

制作出不具有密封肋的电解质膜，以及

在高于或等于所述电解质膜的软化点的温度，挤压所述制作出的电解质膜的通过除去欲要制作出所述密封肋的部分而获得的至少一部分。

## 固体聚合物燃料电池用电解质膜，其制造方法及膜电极组合件

### 技术领域

本发明涉及一种固体聚合物燃料电池用电解质膜以及该电解质膜的制造方法，并且还涉及包括该电解质膜的膜电极组合件和燃料电池。

### 背景技术

固体聚合物型燃料电池是已知的燃料电池的一种形式。与其它形式的燃料电池相比，固体聚合物型燃料电池工作温度低（约 80℃ 至 100℃）、成本低且设计紧凑，因此被认为是期望的机动车辆动力源等。

如图 8 所示，在固体聚合物型燃料电池中，作为主要组成要素的膜电极组合件（MEA）50 被具有燃料（氢）气体通道和空气气体通道的隔板 51、51 夹持，由此形成了被称作单元电池的一个燃料电池 52。膜电极组合件 50 具有这样的结构：由在阳极侧上的催化剂层 56a 和气体扩散层 57a 制成的阳极侧气体扩散电极 58a 堆叠在是离子交换膜的固体聚合物电解质膜 55 的一侧上，以及由在阴极侧上的催化剂层 56b 和气体扩散层 57b 制成的阴极侧气体扩散电极 58b 堆叠在固体聚合物电解质膜 55 的另一侧上。

在单元电池 52 中，需要确保气体扩散电极 58a、58b 与隔板 51 之间的气体通道并且防止气体泄漏到电池外部以及燃料气体与氧化气体混合。在电解质膜 55 的表面上的气体扩散电极 58a、58b 的堆叠在膜电极组合件中形成了台阶表面。因此，当膜电极组合件 50 被隔板 51 夹持从而形成燃料电池 52 时，由于台阶而形成的间隙需要被密封。因此，在通常情况下，密封用树脂材料 59 被涂布到从气体扩散电极 58a、58b 的端侧延伸出的电解质膜 55 表面上，至树脂材料 59 到达隔板 51 这样的高度。然后，树脂材料 59 通过加热被硬化从而形成密封部分，由此确保了密封性。

日本专利申请公报 No. JP-A-2006-4677 中公开了另一种密封由燃料电池 52 中的上述台阶引起的间隙的技术。即，如图 9 所示，设置具有突起 59b 的由橡皮状的弹性体等制成的密封部件 59a，以便覆盖电解质膜 55 的从电解质膜 55 的气体扩散电极 58a、58b 的端部侧向延伸的一部分 55a。当膜电极组合件 50 被隔板 51 夹持从而形成燃料电池 52 时，突起 59b 以受压接触的方式进入形成于隔板 51 中的凹部 51a 内。

顺便提及，在固体聚合物燃料电池中使用的电解质膜主要是全氟磺酸聚合物的薄膜（美国杜邦公司的 Nafion），即，电解质树脂（离子交换树脂）。此外，仅由电解质树脂制成的薄膜不能获得足够的强度。因此，日本专利申请公报 No. JP-A-9-194609 中记载的技术使用了通过用被溶剂溶解的聚合物（电解质树脂）浸渍多孔加强膜（例如通过延伸 PTFE、聚烯烃树脂等形成的薄膜），然后在其干燥后在电解质聚合物中导入离子交换基而形成的加强型电解质膜。

如上所述，为了密封由形成于膜电极组合件上的台阶所形成的电解质膜与隔板之间的间隙，现有技术的燃料电池采用了将密封材料或部件，即，单独的材料涂布到电解质膜的边缘部分上，或用由单独的材料制成的密封部件覆盖电解质膜的边缘部分。在涂布密封材料并且通过加热硬化密封材料的所述方法中，密封材料的不均匀涂布很可能产生泄漏，或者，需要长时间的加热或通过加热硬化会导致膜电极组合件损坏。此外，密封材料的不均匀加热硬化也会导致泄漏。

在设置了由橡皮状的弹性体等制成的密封部件以覆盖电解质膜的边缘部分的密封手段的情况下，尽管由于密封部件与隔板侧的受压接触可以期待较高的密封效果，但电解质膜的制造不会很容易。此外，存在密封部件容易定位偏差的缺陷。

此外，在燃料电池任一种现有的密封技术中，不同于电解质膜的材料被插入到电解质膜与隔板之间，因此在电解质膜与密封部件之间不可避免地形成了分界面，且存在分界面导致密封被破坏的危险。

## 发明内容

本发明的一个目的是提供一种燃料电池用电解质膜以及该电解质膜的制造方法，使得燃料电池中在形成膜电极组合件的电解质膜与隔板之间形成的间隙可以更完全地被密封。本发明的另一个目的是提供一种包括该电解质膜的膜电极组合件和燃料电池。

根据本发明的第一方面的电解质膜是一种固体聚合物燃料电池用电解质膜，并且基本地其特征在于由电解质树脂或能与所述电解质膜成一体的树脂制成的预定高度的密封肋与所述电解质膜一体地形成。所述电解质膜可以是包括多孔加强膜的加强型电解质膜。所述密封肋的高度根据要与所述电解质膜结合以形成膜电极组合件的气体扩散电极的厚度而设定。在膜电极组合件用在普通固体聚合物型燃料电池中的情况下，高度的范围在10 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 的范围内。

形成电解质膜的电解质树脂可以是在现有技术中使用的电解质树脂。在采用下文中描述的制造方法的情况下，电解质树脂可以是不会热劣化的氟系电解质树脂。在那样的情况下，制造出的电解质膜被施加通过加水分解处理等向电解质聚合物赋予离子交换特性的处理，从而获得电解质膜。

在根据本发明的第一方面的电解质膜中，密封肋与电解质膜主体形成一体而没有分界面，因此能够确保它们之间牢固的密封性。

本发明的第二方面涉及一种膜电极组合件，所述膜电极组合件包括根据第一方面的电解质膜，以及堆叠在所述电解质膜的两个表面上的气体扩散电极。所述电解质膜形成为比所述气体扩散电极大，并且具有从所述气体扩散电极的端部向侧方延伸的延伸部。预定高度的密封肋与电解质膜的延伸部一体地形成，使得所述预定高度大于所述气体扩散电极的厚度。

本发明的第三方面涉及一种燃料电池，该燃料电池包括根据第二方面的膜电极组合件，以及夹持所述膜电极组合件的隔板，该燃料电池的特征在于与所述电解质膜一体地形成的所述密封肋的顶部与所述隔板接触。

在如上所述的膜电极组合件和燃料电池中，能够确保高密封性，因此能够可靠地抑制气体泄漏到燃料电池的外部以及燃料气体和氧化气体的混

合（气体交叉）。

本发明的第四方面涉及根据第一方面的电解质膜的第一种制造方法。该电解质膜制造方法至少包括以下步骤：通过使用在树脂排出口的两个侧缘附近具有深度与所述密封肋的高度相对应的凹槽的模具，并且从所述模具的所述树脂排出口挤压出热熔融的电解质树脂，在细长形电解质膜的两个侧缘附近形成与所述细长形电解质膜成一体由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋。

在根据第四方面的第一种制造方法中，传统上公知的混炼（捏合，kneading）挤出装置将热熔融的电解质树脂供给到模具，并且从模具的树脂排出口连续地挤压出细长形薄膜形状的热熔融的电解质树脂。模具的树脂排出口在其两个侧缘附近具有深度与在将要制造出的电解质膜上形成的密封肋的高度相对应的凹槽。因此，在挤压出的熔融的电解质树脂的两侧侧缘附近，突出的密封肋与电解质膜主体一体地形成。如上所述，在此制造方法中，使用的电解质树脂可以是不会热劣化的氟系电解质树脂。在那样的情况下，在挤出后，膜被施加通过冷却或加水分解处理等向电解质聚合物赋予离子交换特性的处理，从而获得电解质膜。

本发明的第五方面涉及电解质膜的第二种制造方法。所述方法至少包括：使用具有膜通过路径、凹槽以及树脂排出口的模具的步骤，所述多孔加强膜通过所述膜通过路径，所述凹槽形成于所述膜通过路径的出口部的两侧缘附近，并且所述凹槽的深度对应于所述密封肋的高度，所述树脂排出口位于通过所述膜通过路径的所述多孔加强膜的两个表面上；在所述多孔加强膜正在通过所述膜通过路径的同时，从所述模具的所述树脂排出口挤压出热熔融的电解质树脂，使得所述多孔加强膜被所述熔融的电解质树脂浸渍的步骤；以及当被树脂浸渍的所述多孔加强膜通过所述膜通过路径的所述出口部时，在所述多孔加强膜的两侧缘附近，与被树脂浸渍的所述多孔加强膜一体地形成由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋，使得所述多孔加强膜从所述模具中作为细长形加强型电解质膜被挤压出的步骤。



根据第五方面的第二种制造方法是用于制造所谓的加强型电解质膜的方法。所使用的电解质树脂以及将热熔融的电解质树脂供应至模具的方法可以与根据本发明第四方面的第一种制造方法中相同。所使用的多孔加强膜的例子包括通过在单轴方向或双轴方向上延伸 PTFE（聚四氟乙烯）、聚烯烃树脂等产生的多孔加强膜。其厚度可以为约  $5\mu\text{m}$  至约  $50\mu\text{m}$ 。

在根据第五方面的第二种制造方法中，同样，包括从模具中挤压出的多孔加强膜的电解质膜在其两个侧缘附近具有与电解质膜主体一体地形成的突出的密封肋。如上所述，在此制造方法中，同样，所使用的电解质树脂可以是不会热劣化的氟系电解质树脂。在那样的情况下，在挤压后，膜被施加通过冷却或加水分解处理向电解质聚合物赋予离子交换特性的处理，从而获得加强型电解质膜。

在上述任一种制造方法中，获得了在电解质膜的两个侧缘附近一体地形成有密封肋的细长形电解质膜。

如果电解质膜实际上被用作燃料电池用电解质膜，则细长形电解质膜被切断至预定宽度以提供矩形电解质膜。在那样的情况下，两个切断的侧缘部不具有密封肋。关于这两个侧缘，可以采用日本专利申请公报 No. JP-A-2006-4677 或日本专利申请公报 No. JP-A-9-194609 中记载的密封技术以形成燃料电池。然而，在那样的情况下，在整个边缘中确保均一的密封性变得很难。

为了解决该问题，电解质膜制造方法还可以包括：将制造出的细长形的电解质膜切断为具有预定宽度的矩形电解质膜的步骤，制造出的细长形的所述电解质膜设有在所述电解质膜的两侧缘附近与所述电解质膜一体地形成的由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋；沿所述矩形电解质膜的没有与所述电解质膜一体地形成密封肋的两侧缘形成重叠部的步骤，以及通过将所述重叠部夹持在加热模具之间而至少将所述重叠部熔融，形成与所述电解质膜成一体由电解质树脂制成的预定高度的所述密封肋的步骤。

因此，形成重叠部的步骤可以通过例如向后弯曲或卷曲不具有密封肋

的侧缘部的技术而执行。由于重叠而厚度增加的部分的电解质树脂通过例如将该部分夹持在加热模具之间而被熔融。结果，在形状上与在加热模具上形成的凹槽相对应的密封肋与电解质膜主体一体地形成。然后，如果需要，通过执行加水分解处理等，获得四个侧缘设有与电解质膜主体一体地形成的由电解质树脂制成的密封肋的电解质膜。在加热模具上形成的凹槽的形状根据侧缘所需的密封肋的形状而适当设定。

本发明的第六方面涉及电解质膜的另一种制造方法。所述制造方法至少包括：制作出不具有密封肋的电解质膜的步骤；向所述制作出的电解质膜上欲要形成所述密封肋的位置喷射在熔融时能够与所述电解质膜成一体的树脂颗粒或电解质树脂颗粒的步骤；以及通过热熔融喷射到所述电解质膜上的所述树脂颗粒或所述电解质树脂颗粒，与所述电解质膜一体地形成由所述树脂颗粒或所述电解质树脂颗粒制成的预定高度的所述密封肋的步骤。

在根据第六方面的制造方法中，原材料是传统上使用的不具有密封肋的电解质膜。该电解质膜制造方法是任意的，并且不受限制。例如，电解质膜可以通过从模具挤压出熔融的电解质树脂而获得的扁平的电解质膜。此外，电解质膜还可以是包括多孔加强膜的加强型电解质膜。

电解质树脂颗粒或当熔融时与电解质膜成一体的树脂颗粒被喷射到电解质膜上欲要形成密封肋的位置处。当熔融时与电解质膜成一体的树脂颗粒的例子包括氟系树脂的 PFA、FEP、ETFE、PVDF 等。在树脂颗粒在热熔融时能够与电解质膜主体成一体的前提下，待喷射的电解质树脂颗粒可以是任意的电解质树脂颗粒。例如，电解质树脂颗粒可以是与形成电解质膜主体的电解质树脂相同的树脂的颗粒。考虑到可操作性，树脂颗粒的颗粒直径可以是 10 $\mu$ m 或更大。

喷射的树脂颗粒或喷射的电解质树脂颗粒通过例如将其夹持在加热模具之间而被热熔融，预定高度的密封肋与电解质膜一体地形成。在这种情况下，同样，密封肋的高度根据欲要与所述电解质膜结合以形成膜电极组合件的气体扩散电极的厚度而设定。在膜电极组合件用在普通的固体聚合

物燃料电池中的情况下，密封肋的高度在  $10\mu\text{m}$  至  $500\mu\text{m}$  的范围内。

顺便提及，此制造方法可以应用到单个膜的电解质膜上。在那样的情况下，通过在设有与之一体地形成的密封肋的电解质膜上形成气体扩散电极，形成了膜电极组合件。此外，此制造方法还可以被应用到从预先形成的膜电极组合件的气体扩散电极的端部侧向延伸的电解质膜上。在任何情况下，树脂颗粒被施加热熔融处理，因此，可以使用不会热劣化的氟系电解质树脂颗粒。在那样的情况下，设有与之一体地形成的密封肋的电解质膜（或膜电极组合件）被施加通过加水分解处理等向电解质聚合物赋予离子交换特性的处理。

本发明的第七方面涉及电解质膜的另一种制造方法。所述方法至少包括：制作出不具有密封肋的电解质膜的步骤；以及在高于或等于所述电解质膜的软化点的温度，挤压所述制作出的电解质膜的通过除去欲要制作出所述密封肋的部分而获得的至少一部分的步骤。根据此制造方法，设有与之一体地形成的预定高度的密封肋的电解质膜可以通过较简单的步骤获得。将要受压的区域可以仅是当受压的电解质膜被用于形成膜电极组合件时形成气体扩散电极的区域。在那样的情况下，可以通过按压电解质膜在电解质膜的两个表面上形成凹部，使得凹部具有实质上等于气体扩散电极的厚度的深度。

根据本发明，获得了当被用以形成燃料电池时能够改进电池密封性的电解质膜和膜电极组合件。此外，获得了具有改进的密封性的燃料电池。

#### 附图说明

本发明的上述以及其它目的、特征和优点从参照附图对示例性实施例的以下说明中将会变得显而易见，其中相同的符号用来表示相同的元件，并且其中：

图 1A 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的实施例的视图；

图 1B 是沿图 1A 的线 b-b 的截面图；

图 1C 是示意图示出了根据本发明的膜电极组合件的实施例的截面图；

图 1D 是示出了根据本发明的燃料电池的实施例的制造过程的示意性截面图；

图 1E 是示意性示出了制造过程以后的燃料电池的截面图；

图 2A 至 2C 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第一实施例的视图，图 2A 示出了电解质薄膜从模具中被挤压出从而具有细长形形状的状态，图 2B 在截面图中示出了模具的树脂排出口，图 2C 是沿图 2A 的线 c-c 的截面图，示出了挤压出的电解质薄膜；

图 3A 至 3D 示出了由图 2A 至 2C 所示的方法获得的电解质膜上执行的处理，图 3A 示出了被切断为预定宽度的电解质膜，图 3B 示出了重叠部形成于侧缘部上的状态，图 3C 示出了在重叠部已通过加热而被熔融后电解质膜的状态，图 3D 示出加工处理后的电解质膜；

图 4A 至 4C 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第二实施例的视图，图 4A 示出了加强型电解质薄膜以细长形形状从模具中被挤压出的状态，图 4B 在截面图中示出了模具的膜通过路径出口部，图 4C 在截面图中示出了被挤压出的电解质薄膜；

图 5A 至 5D 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第三实施例的视图，每个都示出了制造过程；

图 6A 至 6D 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的另一实施例的视图，图 6A 至 6C 示出了制造过程，图 6D 示出了获得的电解质膜；

图 7A 至 7C 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的另外两个实施例的视图，图 7A 示意性地示出了采用热压机的实施例，图 7C 示意性地示出了使用滚压的实施例；

图 8 是示出了现有技术的燃料电池的例子的示意性截面图；

图 9 是示出了现有技术的燃料电池的另一例子的示意性截面图。

## 具体实施方式

在下文中将参照附图说明本发明的实施例。图 1A 和 1B 是示意性示出

了根据本发明的电解质膜的实施例的视图，图 1C 是示意性示出了根据本发明的膜电极组合件的实施例的视图，图 1D 和 1E 是示意性示出了根据本发明的燃料电池的实施例的横截面的视图。图 2A 至 2C 及图 3A 至 3D 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第一实施例的视图。图 4A 至 4D 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第二实施例的视图。图 5A 至 5D 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的第三实施例的视图。图 6A 至 6D 是及图 7A 至 7C 是示意性示出了根据本发明的电解质膜的制造方法的另外的实施例的视图。

如图 1A 中的透视图和图 1B 中沿图 1A 的线 b-b 所作的截面图所示，固体聚合物电解质膜 10 整体上是矩形的。在固体聚合物电解质膜 10 中，由与形成电解质膜主体 11 的电解质树脂相同的电解质树脂制成的密封肋 12a 至 12d 与电解质膜主体 11 的两个相对表面一体地形成，沿矩形电解质膜主体 11 的四个侧缘延伸。此外，在该实施例中，电解质膜 10 具有诸如延伸的 PTFE 等之类的多孔加强膜 13，并且因此设置成加强型电解质膜。可以省略该多孔加强膜 13。此外，密封肋 12 不需要沿所有的四个侧缘形成。例如，可以允许仅两个相对的侧缘设有密封肋 12a、12b 或密封肋 12c、12d。

图 1C 示意性地示出了由电解质膜 10 和气体扩散电极 23a、23b 制成的膜电极组合件 20 的横截面。由阳极侧上的催化剂层 21a 和气体扩散层 22a 制成的阳极侧气体扩散电极 23a 堆叠在电解质膜 10 的两个表面之一上，且由阴极侧上的催化剂层 21b 和气体扩散层 22b 制成的阴极侧气体扩散电极 23b 堆叠在固体聚合物电解质膜 10 的另一表面上。电解质膜 10 比气体扩散电极 23a、23b 大，并且从气体扩散电极 23a、23b 的四个侧面端部进一步侧向延伸。然后，密封肋 12a 至 12d 与电解质膜主体 11 的延伸部一体地形成至比气体扩散电极 23a、23b 的厚度大的高度。在普通的固体聚合物燃料电池中，密封肋 12a 至 12d 的高度在 10 $\mu$ m 至 500 $\mu$ m 的范围内。

使用图 1C 所示的膜电极组合件 20，形成了燃料电池 30。如图 1D 所示，每个都具有气体通道 31 的隔板 32 布置在膜电极组合件 20 的两个相对

的表面上。根据需要，少量粘合剂被涂布到密封肋 12a 至 12d 上。通过膜电极组合件 20 和隔板 32 在全面加压下的压力焊接，提供了如图 1E 所示的燃料电池 30。如上所述，其密封肋 12a 至 12d 由与电解质膜主体 11 相同的电解质树脂形成为与电解质膜主体 11 成一体的燃料电池 30 确保了较高的密封性。此外，形成密封肋的树脂可以是任何树脂，只要该树脂在热熔融时能够与电解质膜主体 11 成一体即可，而不需要与形成电解质膜主体 11 的电解质树脂相同。树脂的例子包括 PFA、FEP、ETFE、PVDF 等，它们都是氟系树脂。

然后，将参照图 2A 至 2C 以及图 3A 至 3D 说明根据本发明的电解质膜的制造方法的实施例。在该制造方法中，氟系电解质树脂被用作电解质树脂。氟系电解质树脂颗粒被放入通常公知的树脂混炼挤出装置(未示出)，并且被加热和混炼。熔融的电解质树脂 p 由此被压力供给至如图 2A 中所示的模具 1。模具 1 具有树脂排出口 2，其横截面形状在图 2B 中示出。电解质树脂 p 从树脂排出口 2 中挤压出。

如图 2B 所示，树脂排出口 2 整体上具有扁平形状，其中横向宽度 b 大于垂直宽度 d。在树脂排出口 2 的在横向宽度方向上的两个相对的侧缘附近形成凹槽 3a、3a。因此，如图 2A 所示，供给到模具 1 中的熔融的电解质树脂 p 从树脂排出口 2 中挤压出，成为具有厚度 d 和横向宽度 b 的细长形形状的电解质薄膜 11a。如图 2C 中沿图 2A 的线 c-c 所作的截面图所示，挤压出的电解质薄膜 11a 的两个表面的每个都具有与表面一体地形成的脊 11b、11b，脊 11b、11b 根据在树脂排出口 2 中形成的凹槽 3a、3a 的形状沿电解质薄膜 11a 的两侧缘延伸。顺便提及，尽管凹槽 3a、3a 在附图中示出为具有半圆形的横截面形状，但其横截面可以具有诸如三角形、椭圆形、矩形等任意形状。

冷却后，细长形的电解质薄膜 11a 被切断为如图 3A 所示的具有预定的纵向长度 c，成为矩形电解质膜 10a。在电解质膜 10a 与如图 1A 和图 1B 所示的电解质膜 10 之间的比较中，电解质薄膜 11a 对应于电解质膜主体 11，并且两个脊 11b、11b 对应于密封肋 12a、12b。尽管电解质膜 10a 的

两个被切断的侧 14 没有设有密封肋，但取决于燃料电池的结构，电解质膜 10a 的该形状足够在燃料电池中使用。

为了获得如图 1A 和 1B 所示的电解质膜 10 中的沿四个侧缘具有密封肋的电解质膜，电解质薄膜 11a 的两个被切断的侧 14、14 例如向后卷起或弯曲，从而形成重叠部 15。然后，使用加热模具等，至少形成的重叠部 15 被加热熔融。结果，如图 3C 所示，沿电解质膜主体 11 的两个被切断侧 14、14 的密封肋 16、16 在密封肋 16、16 与电解质膜主体 11 成一体的状态下被形成。因此，如图 3D 所示，获得了沿四个侧面具有密封肋的电解质膜 10b。此外，电解质膜 10b 对应于图 1A 和 1B 所示的多孔加强膜 13 被除去的电解质膜 10，并且图 3D 中对应的部分由与图 1A 中相同的参考符号来表示。

然后，将参照图 4A 至 4C 说明用于制造具有图 1A 和 1B 所示的多孔加强膜 13 的电解质膜 10 的制造方法的例子。在该方法中，使用了具有如图 4A 所示的形状的模具 1A。模具 1A 具有供多孔加强膜 13 通过的膜通过路径 4，以及位于通过膜通过路径 4 的多孔加强膜 13 的两个相对表面处的树脂排出口 5a、5b。每个树脂排出口 5a、5b 与对应的一个树脂供给通道 6a、6b 相连通。树脂供给通道 6a、6b 在预定压力下从电解质树脂用混炼挤出装置供给热熔融的电解质树脂 p，例如氟系电解质。膜通过路径 4 的出口部 7 的形状与图 2 所示的模具 1 的树脂排出口 2 的形状实质上相同，并且具体地，具有整体上扁平的形状，其中如图 4B 所示垂直宽度 d 大于横向宽度 b，并且凹槽 3a、3a 形成于在横向宽度方向上的两个侧面端部附近。

被供给至树脂供给通道 6a、6b 的熔融的电解质树脂 p 在预定压力下从树脂排出口 5a、5b 挤压出，并且从两个表面侧浸渍多孔加强膜 13。由于由树脂 p 的弹性产生的挤出力，浸渍有树脂 p 的多孔加强膜 13 从膜通过路径 4 的出口部 7 挤出成细长形形状，作为电解质膜主体 11c。如图 4C 的横截面图所示，被挤出的加强型电解质薄膜 11c 具有厚度 d 和横向宽度 b，并且在其内部具有多孔加强膜 13。此外，加强型电解质薄膜 11c 的两

个表面中的每个都沿其两侧具有与其形成一体的脊 11b、11b。脊 11b、11b 具有与在出口部 7 中形成的凹槽 3a、3a 的形状对应的形状。顺便提及，在这种情况下，同样，凹槽 3a、3a 的横截面形状可以具有诸如三角形、椭圆形、矩形等的任意形状。尽管不再次说明，这样获得的细长形形状电解质膜主体 11c 被实施了与以上参照图 3A 至 3D 所述的处理实质上相同的处理，从而获得了如图 1A 所示的固体聚合物电解质膜 10。

然后，将参照图 5A 至 5D 说明根据本发明的电解质膜的制造方法的第三实施例。在该实施例中，不具有如上所述的密封肋的图 5A 所示的电解质薄膜 10s 被用作原材料。电解质薄膜 10s 可以由任意的方法制造出，并且尽管未示出但还可以具有多孔加强膜。如图 5B 的透视图和截面图所示，在电解质薄膜 10s 上应当形成密封肋 12 的位置处，可以喷设颗粒尺寸优选为  $10\mu\text{m}$  或更大的可热熔融树脂颗粒 pa 至预定厚度。在图 5A 至 5D 所示的结构中，在电解质薄膜 10s 中形成了多个气体通过口 17，并且在该气体通过口 17 周围喷射可热熔融树脂颗粒 pa。然而，可热熔融树脂颗粒 pa 可以替代为如在上述电解质膜 10、10a 中以沿着四个侧面的线性形状喷射。在树脂颗粒在热熔融时与电解质薄膜 10s 成一体的前提下，待喷射的可热熔融树脂颗粒 pa 可以是任意的可热熔融的树脂颗粒。树脂颗粒的例子包括氟系树脂的 PFA、FEP、ETFE、PVDF 等。可热熔融的树脂颗粒可以是与形成电解质薄膜 10s 的电解质树脂相同的树脂的颗粒。

然后，如图 5C 所示，喷射的可热熔融树脂颗粒 pa 被加热模具 9、9 夹持，并且通过加热而被熔融，加热模具具有带有凹槽 8 的加热部 9a、9a。因此，由与电解质薄膜 10s 成一体的熔融的树脂颗粒 pa 形成了预定高度的密封肋 12。因此，获得了如图 5D 所示的根据本发明的设有密封肋的电解质膜 10b。在这种情况下，同样，密封肋 12 的高度显然根据当欲要使用电解质膜 10b 形成膜电极组合件时提供的气体扩散电极的厚度而设定。

尽管未示出，气体扩散电极 23a、23b 堆叠在如图 5D 所示的电解质膜 10b 上，以形成膜电极组合件 30。此外，还可以允许形成气体扩散电极 23a、23b 预先堆叠在电解质薄膜 10s 上的膜电极组合件 20（见图 1），向电解



质膜 10a 上从气体扩散电极的端部侧向延伸的区域中所需的位置喷射电解质树脂颗粒 pa, 并且执行热熔融处理。

图 6A 至 6D 示出了根据本发明的电解质膜制造方法的另一个实施例。该实施例是已参照图 2 进行说明的电解质膜制造方法的第一实施例的改进形式。具体地, 在如图 6A 所示通过使用模具 1 将电解质薄膜 11a 挤出为细长形形状的过程期间, 重复在预定时刻如图 6B 所示将模具 1 的树脂排出口 2 扩大为预定宽度的处理, 并且在预定时间后, 模具 1 返回到向前的开口宽度。结果, 如图 6C 所示, 在挤出的电解质薄膜 11a 的横向宽度方向上形成了区域 11d, 该区域 11d 具有与树脂排出口 2 的宽度扩大的持续时间对应的增加的厚度。

根据该方法, 基于在模具 1 中形成的凹槽 3a、3a 的两个突起的脊 11b、11b 与细长形形状的电解质薄膜 11a 的两个表面中的每个一体地形成, 在电解质薄膜 11a 的纵向方向上延伸。同时, 可以在预定的间隔处形成在电解质 11a 的宽度方向上延伸并且具有与模具 1 的扩大的开口宽度和扩大时间对应的高度和宽度的变厚的区域 11d。因此, 仅仅通过在预定的位置切断获得的细长形形状的电解质薄膜 11a, 可以获得具有如图 6D 所示的形状的电解质膜 10b。此外, 图 6D 中与图 1A 中对应的部件由与图 1A 中相同的参考符号表示。

图 7A 至 7C 进一步示出了根据本发明的电解质膜制造方法的另外两个实施例。在这些实施例中, 通过通常公知的方法作为预成形制成了在整个膜上具有实质上均一的膜厚度的电解质膜, 并且除了应当形成有密封肋的部分外电解质膜的一部分在高于或等于电解质膜的软化点的温度下被热压, 使得膜厚度减少了约与气体扩散电极厚度对应的量。在电解质膜的膜厚度已经减少的区域上, 形成气体扩散电极。电解质膜的具有相对较大厚度并且在厚度较少的区域周围的部分起密封肋的作用。

具体地, 例如, 具有实质上均一的约为  $10\mu\text{m}$  至约为  $100\mu\text{m}$  的膜厚度并且不设有密封肋的电解质薄膜(预成形体) 10s 例如由侧链末端基- $\text{SO}_2\text{F}$  型电解质前躯体树脂形成。然后, 如图 7A 所示, 使用具有上下加热板 41、

41 的热压机 40，电解质薄膜 10s 除周围部外在高于或等于电解质树脂的软化点温度下被热压。因此，如图 7B 所示，获得了电解质膜 10，其中被热压部分形成了薄壁的电解质膜主体部分 11，并且周围部形成了具有保持的厚度的密封肋 12。

电解质膜主体部分 11 被实施水解处理，由此侧链末端基由  $-\text{SO}_2\text{F}$  替代为  $-\text{SO}_2\text{H}$ 。在电解质膜主体 11 的区域中，形成了气体扩散电极（未示出），从而形成了膜电极组合件。由于周围的密封肋 12 的区域相对较厚并且保持由以前的树脂制成，因此获得了足够经得住可能在电极周围集中的应力的具有较大强度的电解质膜。

图 7C 示出了成形方法的另一实施例。在该方法中，预先准备了其厚度实质上均一的带状电解质薄膜 10s 作为预成形体，并且预成形体在设有具有电极形状的突出部 43 的一对上下加热辊 44、44 之间通过。当上下加热辊 44、44 转动时，通过在带状的电解质薄膜（预成形体）10s 的正反两侧上滚动而连续地形成了较小厚度的区域（薄壁的电解质膜主体部分 11），并且周围部被留下作为厚度保持不变的密封肋 12。通过将电解质薄膜 10s 切断为预定尺寸，获得了如图 7B 所示的电解质膜。

顺便提及，在图 7A 至 7C 所示的制造方法的实施例中，也可以使用设有多孔加强膜的电解质膜作为电解质薄膜（预成形体）10s。

尽管参照示例性实施例说明了本发明，但应当理解本发明并不限于所说明的实施例或结构。相反地，本发明旨在覆盖各种修改和等同的布置。此外，尽管以各种组合和结构示出了示例性实施例的各个要素，但是包括更多或更少或仅仅一个要素的其它的组合和结构也在本发明的精神和范围之内。

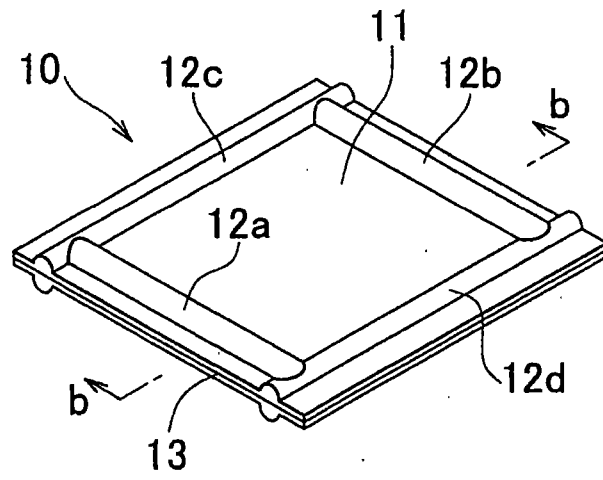


图 1A

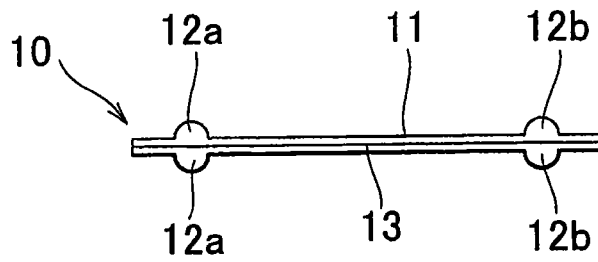


图 1B

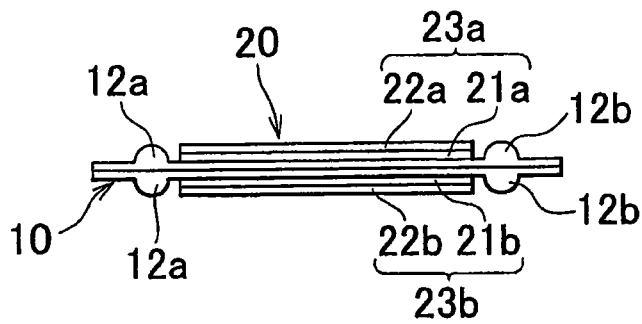


图 1C

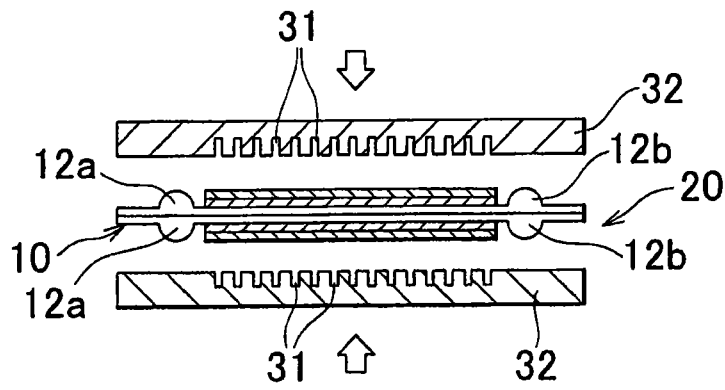


图 1D

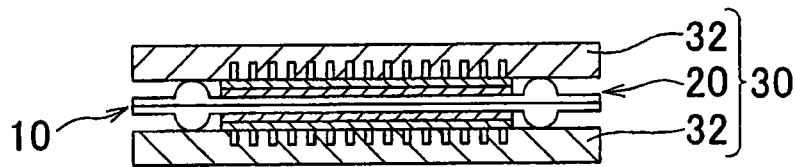


图 1E

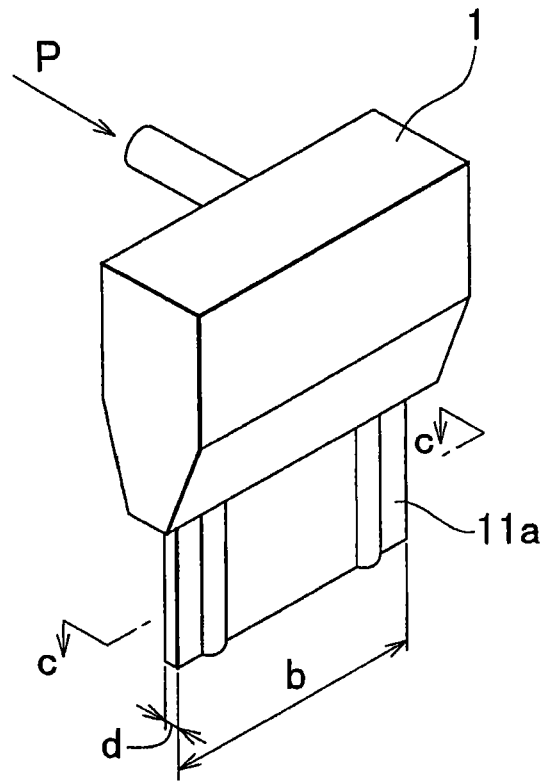


图 2A

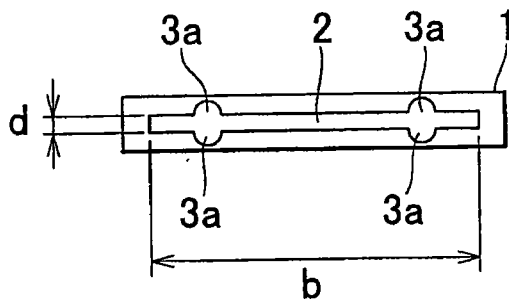


图 2B

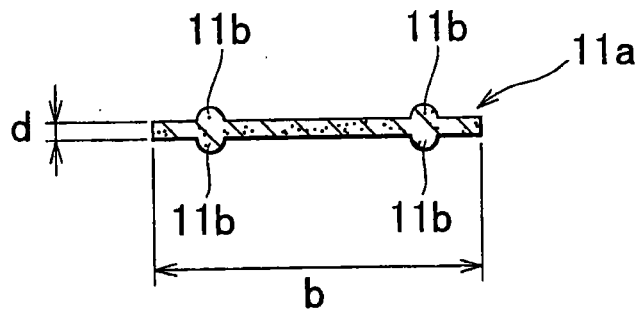


图 2C

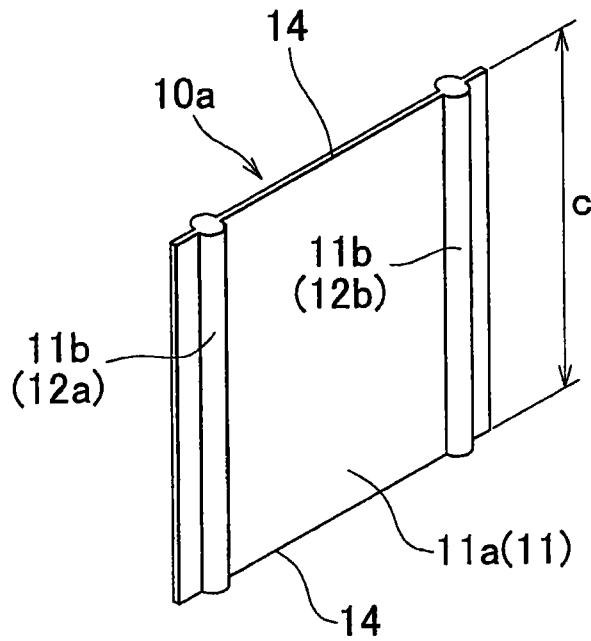


图 3A

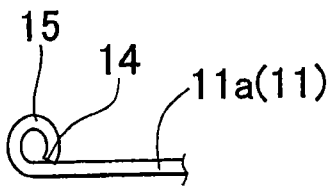


图 3B

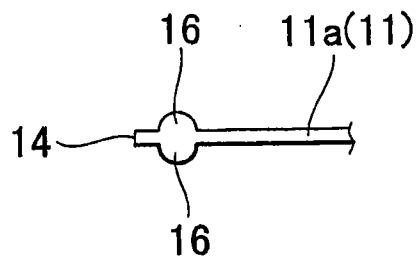


图 3C

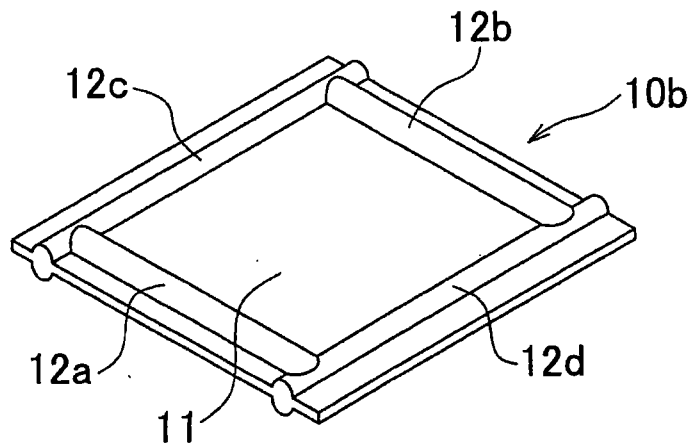


图 3D

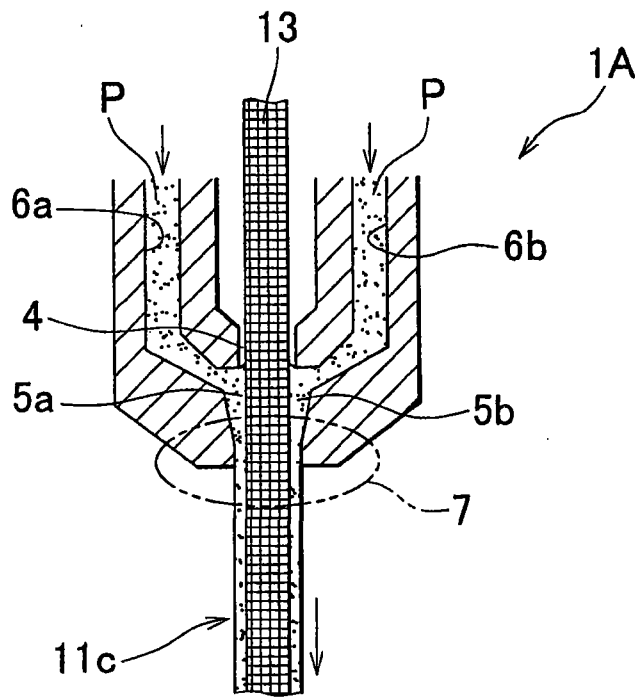


图 4A

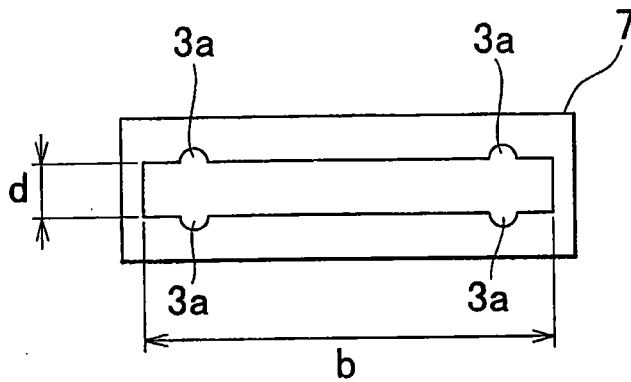


图 4B

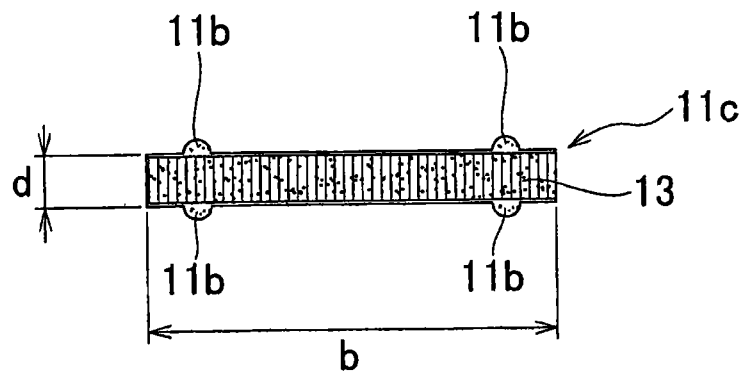


图 4C

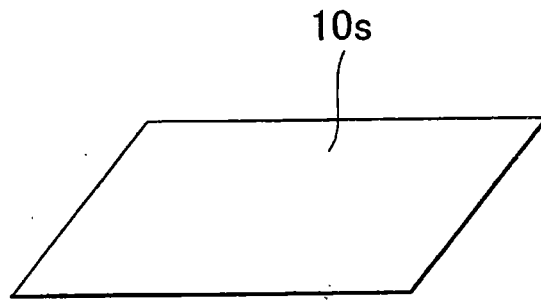


图 5A

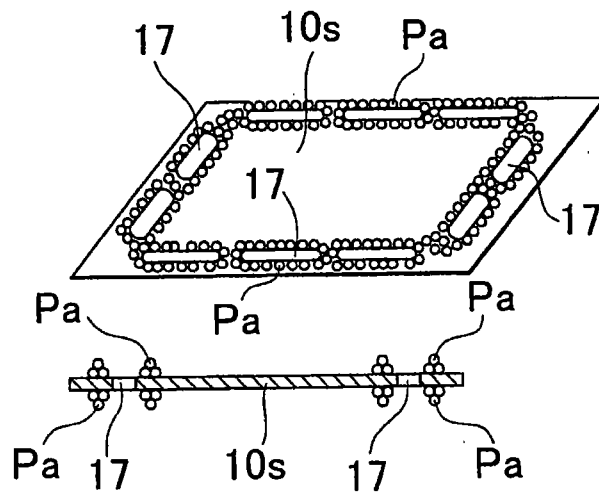


图 5B



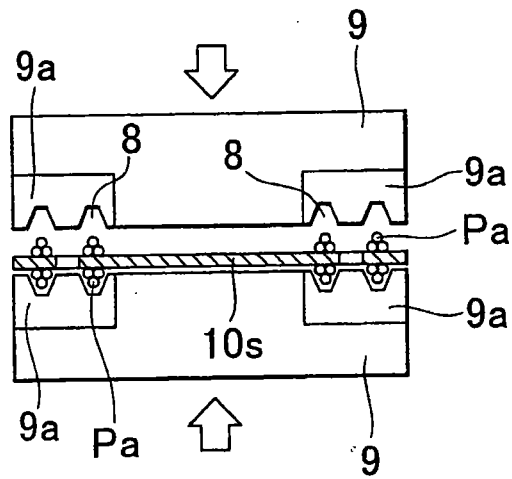


图 5C

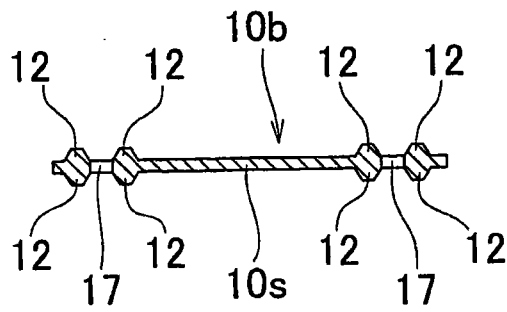


图 5D

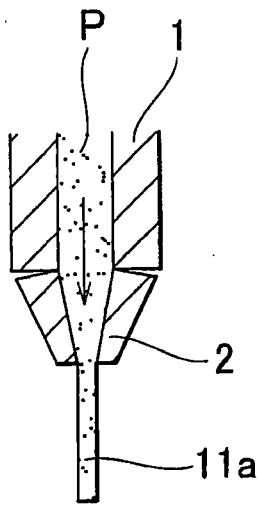


图 6A

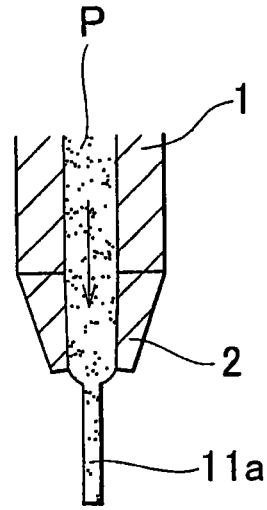


图 6B

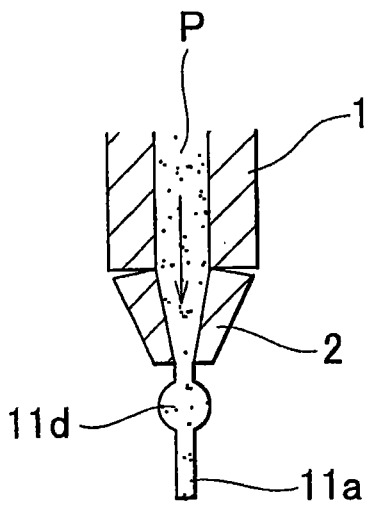


图 6C

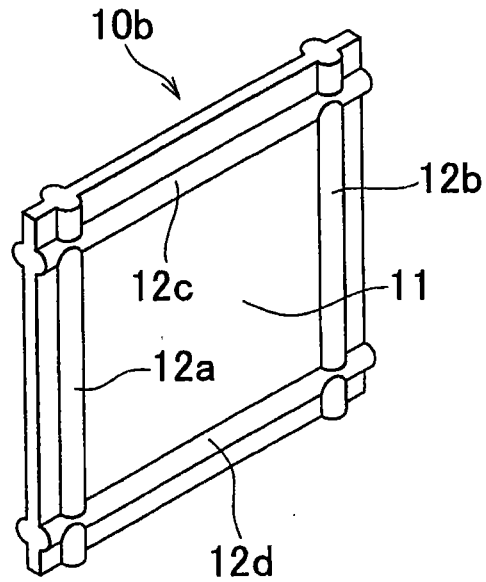


图 6D

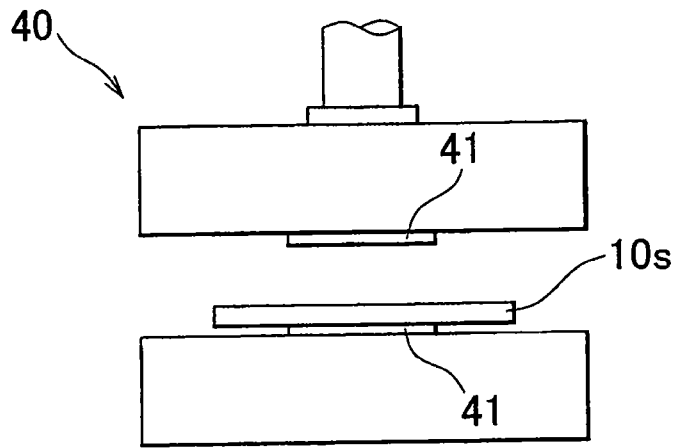


图 7A

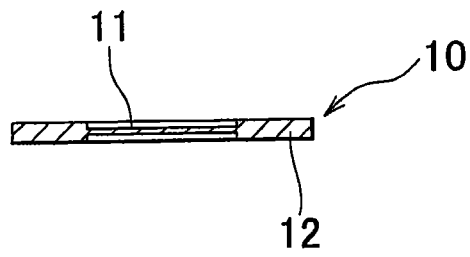


图 7B

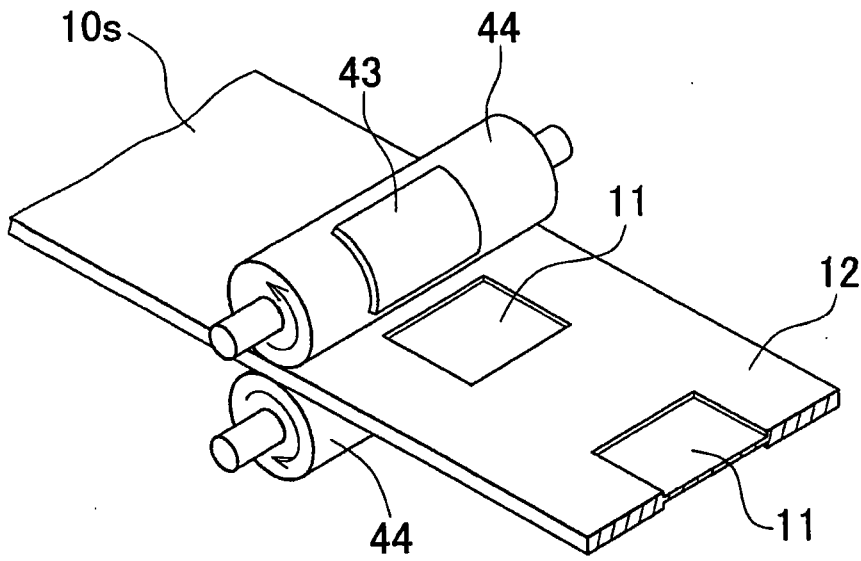


图 7C

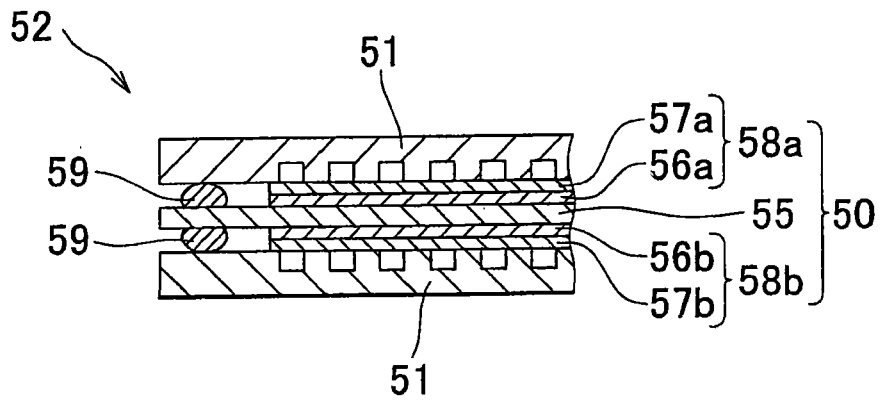


图 8

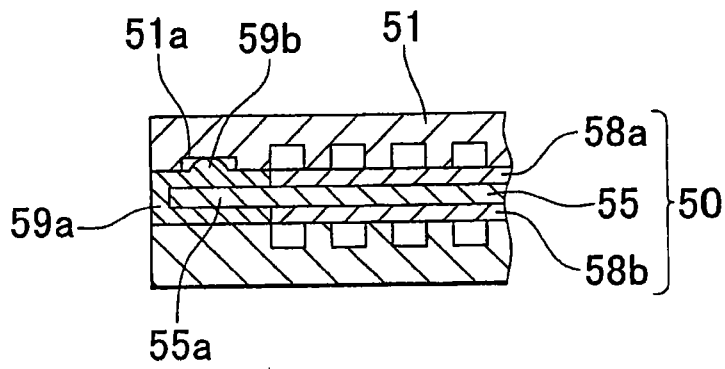


图 9