



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111758178 B

(45) 授权公告日 2024.03.12

(21) 申请号 201980015184.X

B05D 1/26 (2006.01)

(22) 申请日 2019.02.19

B05D 7/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/88 (2006.01)

申请公布号 CN 111758178 A

H01M 8/10 (2016.01)

(43) 申请公布日 2020.10.09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 101171708 A, 2008.04.30

2018-032316 2018.02.26 JP

CN 104871360 A, 2015.08.26

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 107104241 A, 2017.08.29

2020.08.25

CN 113054227 B, 2023.11.10

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2002361152 A, 2002.12.17

PCT/JP2019/006126 2019.02.19

JP 2017142897 A, 2017.08.17

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2015266052 A1, 2015.09.24

W02019/163783 JA 2019.08.29

WO 2015122081 A1, 2015.08.20

(73) 专利权人 玛太克司马特股份有限公司

P. Greenwood. Polyethylene-carbon

地址 日本神奈川县

material for polymer electrolyte membrane
fuel cell bipolar plates.《Proceedings of
the Institution of Mechanical Engineers,
Part L: Journal of Materials: Design and
Applications》.2008, 第222卷(第3期), 全文.

(72) 发明人 松永正文

梁明德;于波;文明芬;陈靖;徐景明;翟玉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

春.YSZ电解质薄膜的制备方法.化学进展.2008,

11247

(Z2), 全文.

专利代理人 王潇悦 段承恩

审查员 李冈效

(51) Int.Cl.

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

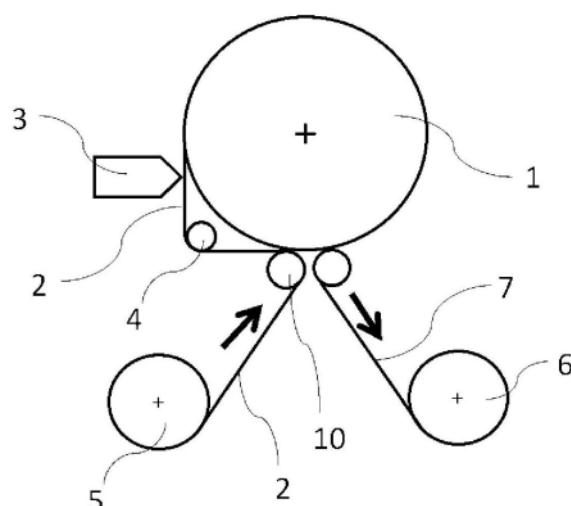
H01M 8/1004 (2016.01)

(54) 发明名称

燃料电池的膜电极组件的制造方法

(57) 摘要

在薄而敏感的燃料电池用电解质膜上以薄膜涂布包含电解质溶液、担载了催化剂的碳以及水或醇系溶剂或水和醇系溶剂的电极墨、或者核壳型电极墨，制造无变形的膜电极组件。在加热吸附辊的上游设置小直径辊，在所述小直径辊上或离开小直径辊的位置上，使用槽式喷嘴涂布电极墨以形成至少一侧的电极，通过加热吸附辊瞬间蒸发溶剂从而形成电极。



1. 一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,是使燃料电池用的长的电解质膜连续或间歇地移动,用槽式喷嘴在电解质膜的至少一侧涂布电极墨而形成电极的方法,其特征在于,包括:

设置对涂布了电极墨的电解质膜进行加热吸附的加热吸附辊的工序;

在所述加热吸附辊的上游与加热吸附辊接近地设置直径比所述加热吸附辊小的至少一个辊的工序;以及

在从小直径辊上到所述电解质膜与加热吸附辊接触为止的位置间,用槽式喷嘴涂布电极墨的工序。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊是加热辊,在对所述电解质膜施加20~80N的张力的状态下使其移动。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊是加热吸附带。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,对所述小直径辊的前后的电解质膜施加20~80N的张力,在所述小直径辊前后的、电解质膜离开辊的位置上,涂布电极墨。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述槽式喷嘴是气体辅助槽式喷嘴或喷雾狭缝喷嘴,将电解质膜与喷嘴头的距离设定为0~10mm。

6. 根据权利要求1或2所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊或加热辊的圆度为 $\pm 50\mu\text{m}$ 以下,在电解质膜即将与所述加热吸附辊或加热辊接触之前的、电解质膜离开辊的位置上,涂布电极墨。

7. 根据权利要求1或5所述的燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,在所述电解质膜的两面形成预期图案的电极,当以所述电极没有在加热吸附辊上被吸引的方式卷绕时,夹入至少一个保护基材以使得电极彼此不接触,该保护基材具有透气性。

8. 一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,包括:

直到施加了张力的带背板的电解质膜与加热吸附辊接触为止期间,用槽式喷嘴涂布阳极墨并干燥,接着,在以粒子或纤维状涂布阴极墨时,使反转了的电极面与透气性基材接触,在加热吸附辊上隔着所述透气性基材吸引电解质膜,将层叠在所述电解质膜上的背板剥离的工序;以及

在阳极的相反侧形成含有阴极的催化剂的电极的工序。

燃料电池的膜电极组件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及在以液态的液膜涂布到长的被涂物上的行业中采用被称为槽模(slot die)、缝模(slit die)、槽式喷嘴(slot nozzle)等的头进行涂布的方法。例如包括燃料电池、特别是PEFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)型燃料电池的电极形成方法,以及采用该方法制造出的MEA(膜电极组件)及燃料电池。

[0002] 被涂物的材质、形状和涂布的材料等没有特别限定,但为了应用于MEA的CCM(Catalyst Coated Membrane、催化剂涂膜)式电解质膜·电极形成方法等,通过直接槽式喷嘴在电解质膜涂布电极墨而形成电极时,在生产率方面特别有效。

背景技术

[0003] 以往,对电解质膜混合离聚物的一种即电解质溶液和担载于碳粒子或碳纤维上的铂等构成的微粉而形成为电极催化剂墨,并将其涂布到GDL(Gas Diffusion Layer、气体扩散层)上压接于电解质膜,或者涂布到PTFE等离型膜上转印于电解质膜。所述压接方法和转印方式中不存在液体,因此在电解质膜与电极之间产生电阻,使燃料电池性能降低。为了解决这一问题,提出了将CCM方式的电极催化剂墨直接涂布到电解质膜上的方法。

[0004] 专利文献1是由本发明人发明的方法,其提出了将辊对辊(Roll To Roll)用的电解质膜解绕,在吸附于加热了的吸附鼓或吸附带上的状态下,通过喷涂等层叠涂布电极墨并使其干燥的方法。由于在电解质膜通过吸附鼓等的加热而被吸附加热的状态下通过喷涂等而以薄膜层叠,所以喷涂粒子涂覆到电解质膜上并流平的瞬间使溶剂瞬间挥发。因此,由于不会对电解质造成损伤并提高密合性,所以能够将电极与电解质膜的界面电阻降低到极限,因此能够形成理想的CCM。另外,也提出了在吸附鼓与电解质之间存在宽度比电解质膜宽的透气性纸来吸引电解质膜,所以以不残留吸附鼓等多孔体的吸附痕迹的方式均匀地吸引整个电解质膜表面的方案。

[0005] 专利文献2也是由本发明人发明的方法,其提出了在辊对辊(Roll To Roll)用的电解质膜的两面贴合作为电极形状的掩模的膜,形成电极形状的凹部,一边对其解绕并用加热了的吸附辊或吸附带吸附,一边层叠涂布电极墨并卷绕的方法。在该方法中,推荐涂布电极墨时,一边通过透气性基材用加热了的吸附鼓等吸引电解质膜一边涂布电极墨。

[0006] CCM方式是理想的,但由于电解质膜对湿气等敏感,且也有涂布电极催化剂墨时在一瞬间变形的Nafion膜等,因此,如上所述,尝试将电解质膜吸附在加热吸附带或加热吸附辊等上,使其不变形地移动,同时利用喷涂喷嘴或槽式喷嘴等进行涂布。为了得到预期的电极图案,喷涂必须使用掩模,其在提高生产速度这点上存在困难。

[0007] 槽式喷嘴对于提高生产速度是有效的,但当配置在加热吸附辊上的“在辊上”时存在以下问题。电极墨由担载于碳上的铂、离聚物、水和醇系溶剂等构成,因此若将加热辊设为100℃左右以上,则在对面隔着电解质膜而未被加热的槽式喷嘴顶端因温度差由于涂布的电极墨的水和/或溶剂蒸汽等而发生结露,对涂布面造成不良影响。

[0008] 为了防止这种情况,有对包括喷嘴在内的装置进行加热的方法,但如果槽式喷嘴

的温度高，则喷嘴顶端容易干燥，在喷嘴开口部发生结皮，有电极墨的喷出变得不稳定的倾向。

[0009] 另外，即使是在室温下用研磨装置将圆度研磨到数微米以下的吸附辊，在加热时由于结构复杂所以辊也会发生大的挠曲变形，圆度极差。

[0010] 近来所要求的电极催化剂量，在阳极为每平方厘米0.15mg以下、在阴极为0.3mg以下、极少，铂催化剂的比重为20以上，因此膜厚变薄。

[0011] 另外，铂与担载铂的碳的比率也是铂：碳为5:5，进一步为7:3，所以包含离聚物的干膜厚实质上为1微米以下、极薄，固体成分为10%的情况下，湿膜厚也为10微米以下，成为极薄的膜厚。

[0012] 当加热吸附辊变形时，如果采用隔着液膜接触的被称为狭缝喷嘴、槽式喷嘴或槽模的方法进行，则存在喷嘴顶端与电解质膜的距离变化，出现产生距离过远的部位的课题。发生那样的现象时，电极墨的涂布量极少，因此，由于以薄膜涂布电极墨的关系，在喷嘴顶端与电解质膜的距离离开的地方，成为鳞状的多孔涂布面，得到均匀的涂布极其困难。

[0013] 为了解决该课题，在由本发明人发明的日本特开2010-149257中，提出了在加热到应用温度的状态下研磨吸附辊表面，能够使圆度成为5微米以下的方法。但是，该方法中，每次变更辊温度时都需要研磨，作业性极差。

[0014] 另外，在推定为常温或冷却后研磨了吸附辊的日本特开2015-15258中，提出了将吸附电解质膜的辊进行冷却，用狭缝喷嘴将电极墨涂布到电解质膜上，并在后续工序中用热风或红外线对使辊旋转移动而吸附到冷却辊上的电解质膜上的电极墨进行加热的方法。

[0015] 但是，该方法中，可以预想涂布后，从冷却到加热干燥为止的时间，例如Nafion膜等在电解质膜的界面会受到溶剂冲击溶剂造成的损伤。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献1：日本特开2004-351413

[0018] 专利文献2：日本特开2005-63780

发明内容

[0019] 本发明是为了解决这样的课题而完成的，其手段是不追求加热吸附辊的圆度，而是使涂布到电解质膜上的电极墨快速且无变形地干燥。因此，由于不把重点放在圆度上，所以能够将制造成本降低到极限。另一方面，槽式喷嘴顶端的直线度通过用研磨装置进行研磨而在室温下达到5微米以下，进而达到2微米以内，这是业界的常识，因此，重要的是在室温下使用槽式喷嘴，使加热吸附辊或加热辊的热的影响小。

[0020] 另外，通过用研磨装置进行研磨，小直径辊例如直径200毫米以下的室温下的圆度能够被抑制到数微米以下。另一方面，即使加热，内部结构简单的小直径辊也能够使圆度达到数微米以下，所以其被作为二次电池的电极的压接辊使用。

[0021] 因此，有效利用这些小直径辊，与直径为200毫米以上的大直径加热吸附辊或250毫米以上的加热辊组合，在辊上或离开辊的位置上设置槽式喷嘴，能够高精度地保持电解质膜与槽式喷嘴顶端的距离，并且能够对电极墨进行图案涂布。

[0022] 由于电解质膜通常是采用浇注方法制造的，因此存在支持基材的背板，因此用于形成一个电极的涂布可以采用喷涂或槽式喷嘴进行涂布而不会使电解质膜变形。但是，电

解质膜变薄且拉伸到25微米以下甚至15微米以下则发生伸长,如上所述,由于存在因空气中的水分而简单变形的极其敏感的基材,所以在相反面形成电极极其困难,并且,在电解质膜的两侧卷绕形成有电极的电解质膜极其困难。

[0023] 本发明是为了解决上述课题而完成的,本发明的目的在于提供高品质且具有耐久性的PEFC型燃料电池用膜电极的制造方法和高速生产并大量提供CCM或MEA。

[0024] 更具体而言,是在辊对辊(Roll to Roll)的电解质膜上直接涂布电极墨,制造高性能的膜电极组件,进而制造高性能的燃料电池。

[0025] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,是使燃料电池用的长的电解质膜连续或间歇地移动,用槽式喷嘴在电解质膜的至少一侧涂布电极墨而形成电极的方法,其特征在于,包括:

[0026] 设置对涂布了电极墨的电解质膜进行加热吸附的加热吸附辊的工序;

[0027] 在所述加热吸附辊的上游与加热吸附辊接近地设置直径比所述加热吸附辊小的至少一个辊的工序;以及

[0028] 在从所述小直径辊上到所述电解质膜与加热吸附辊接触为止的位置间,用槽式喷嘴涂布电极墨的工序。

[0029] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊是加热辊,在对所述电解质膜施加20~80N的张力的状态下使其移动。

[0030] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊是加热吸附带。

[0031] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,对所述小直径辊的前后的电解质膜施加20~80N的张力,在所述小直径辊前后的电解质膜离开辊的位置上涂布电极墨。

[0032] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述槽式喷嘴是气体辅助槽式喷嘴或喷雾狭缝喷嘴,将电解质膜与喷嘴头的距离设定为0~10mm。

[0033] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,所述加热吸附辊或加热辊的圆度为±50μm以下,在电解质膜即将与所述加热吸附辊或加热辊接触之前的电解质膜离开辊的位置上涂布电极墨。

[0034] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,包括:用槽式喷嘴向所述电解质膜涂布阳极墨并干燥,接着,在以粒子或纤维状涂布阴极墨时,使反转了的电极面与透气性基材接触,在加热吸附辊上隔着所述透气性基材吸引电解质膜,将层叠在所述电解质膜上的背板剥离的工序;以及在阳极的相反侧形成含有阴极的催化剂的电极的工序。

[0035] 本发明提供一种燃料电池的膜电极组件的制造方法,其特征在于,在层叠有背板的电解质膜上涂布电极墨并干燥,形成电极,在电极上层叠具有第一透气性的保护基材,隔着所述第一透气性的保护基材,通过加热吸附鼓吸附电解质膜和电极,剥离所述背板后,涂布相反极的电极墨,形成电极,回收所述透气性保护基材,层叠新的第二透气性基材,在用第二透气性基材保护两者的电极的状态下卷绕。

[0036] 本发明中的所述电极墨催化剂可以使用核壳型催化剂。

[0037] 根据本发明的燃料电池的膜电极组件的制造方法,即使是敏感且例如15微米以下的极薄的电解质膜,也能够直接在电解质膜的各个面上涂布电极墨。此外,为了降低电解质

膜的负荷,加热吸引而涂布到电解质膜上的电极墨在湿润电解质膜后的瞬间、例如3秒以内能够挥发溶剂量的99%以上,所以能够提高膜和电极的密合性,最大限度地降低界面电阻,所以是理想的。

[0038] 另外,本发明中,阴极不限于槽式喷嘴方式,如果单独或与槽式喷嘴并用地采用喷涂法或属于喷涂的脉冲喷涂且对喷涂粒子进一步附加速度的方法、即MTEK-SMART株式会社的商标注册的冲击脉冲方法,则能够更加提高催化剂对电解质膜的密合性,能够形成具有理想微孔、介孔和宏孔的电极。再者,可以采用气体辅助槽式喷嘴、喷雾狭缝喷嘴、熔喷式喷涂喷嘴进行喷涂或脉冲喷涂。

[0039] 另外,本发明中,并不限于单一的喷嘴头,可以在电解质膜的移动方向上串联配置多个头,以薄膜进行层叠。特别是通过使用气体辅助狭缝喷嘴、喷雾狭缝喷嘴或熔喷式喷嘴头,能够将每平方厘米的1层电极量调整为0.01~0.3mg,所以例如也能够层叠2~30层的电极墨的薄膜。通过与加热吸附鼓等的组合,能够减少每层的涂布量,但为了进一步减少每层的涂布量,例如可以使由铂催化剂担载的碳、电解质溶液、醇系溶剂或者水和醇构成的电极墨的固体成分以重量比计成为10%以下、例如3%以下。

[0040] 将固体成分浓度设为如上所述的优点是进一步设为薄膜,越是层叠,电解质膜的溶剂冲击的负荷越少,单位面积的涂布量变得更均匀,所以使得燃料电池的性能提升。

[0041] 进而,本发明中,能够将电解质膜隔着微孔的透气性基材、例如无尘纸或透气性塑料膜在50~120℃下加热例如加热吸附鼓,例如用市售的廉价的-60kPa左右的真空度的真空泵进行吸引,所以能够制造不仅不会对电解质膜造成损伤,还没有缺陷的膜电极组件。透气性基材缠绕在加热吸附鼓上使用是经济的。另外,在所述电解质膜的电极形成部以外的特别是两侧使用凹印辊等,使粘结剂散布成多孔状,贴附挖成电极尺寸的掩模基材并使其移动,能够不限于使用槽式喷嘴、喷涂法而能够形成准确的电极图案。掩模基材对于将电极墨粒子化的喷涂法等特别有用。

[0042] 加热吸附辊的表面可以在不锈钢等的圆筒上以1~3mm的间距例如交错地形成0.1~1mm直径的许多孔来制造。众多的开孔通常可以用激光或电子束等进行。为了即使在大孔和粗孔数的情况下也使吸附分布更均匀,可以在鼓的表面将无尘纸或微米级等的多孔膜等缠绕在加热吸附鼓固定使用。例如,可以进行多层卷绕,或者准备多个透气性基材,按从粗大起的顺序依次层叠微细的材料,由此能够廉价地制作加热吸附鼓,所以是经济的。另外,使用微米或纳米级的透气性基材时,由于具有与微米或纳米级的加热吸附鼓同等的效果,所以从性能方面来看性价比出众。或者,它们不限于单数复数,可以与电解质膜一起解绕,以卷绕状态使用。

[0043] 本发明是在日本特开2004-351413的液态涂布及干燥方法的专利提出申请时的预想以外的极薄膜且容易变形从而难以处理的电解质膜上,采用槽式喷嘴或喷涂方法等直接将电极墨以薄膜状态、且根据需要进行层叠,能够制造品质稳定的膜电极组件。

[0044] 如上所述,根据本发明,即使在敏感的电解质上直接涂布电极墨,也能够得到理想的膜电极的界面,能够制造高品质的膜电极组件和燃料电池。

附图说明

[0045] 图1是本发明实施方式的加热(吸附)辊、小直径辊、电解质膜和槽式喷嘴的配置概

略截面图。

[0046] 图2是本发明实施方式的加热(吸附)辊、小直径辊、电解质膜和槽式喷嘴的组合的概略截面图。

[0047] 图3是本发明实施方式的加热(吸附)辊、电解质膜、小直径辊、槽式喷嘴等的配置和透气性基材等的移动方向的概略截面图。

[0048] 图4是本发明实施方式的用于形成第二电极的反转了的电解质膜及其他构成物的概略截面图。

[0049] 图5是本发明实施方式的第二电极形成的应用上的电解质膜等的移动方向的概略截面图。

[0050] 图6是本发明实施方式的膜电极组件的概略截面图。

具体实施方式

[0051] 以下，参照附图对本发明的优选实施方式进行说明。再者，以下实施方式不过是为了容易理解发明的一例，在不脱离本发明技术思想的范围内，不排除能够由本领域技术人员实施的附加、置换、变形等。

[0052] 附图概略地示出本发明的优选实施方式。

[0053] 在图1中，在加热吸附鼓1的上游设置直径比加热吸附鼓小的小直径辊4，由解绕装置5解绕了的电解质膜2经由牵引辊10在小直径辊4与加热吸附鼓1之间的离开辊的位置上，用槽式喷嘴3涂布未图示的电极墨，并用下游的卷绕装置6卷绕成膜电极组件。在加热吸附辊能够重叠一层或多层未图示的微米级的透气性基材。在电解质膜可以形成相对极的电极。另外，利用槽式喷嘴3向电解质膜的涂布既可以是在小直径辊4的辊上(on roll1)，也可以是在小直径辊的前后直至加热吸附辊的离开辊的位置上(off roll1)。理想情况下，在马上就要到达加热吸附辊的离开辊的位置上进行时，与涂布几乎同时地开始加热吸附，所以在干燥方面也是理想的。特别是在离开辊的位置进行时，希望对电解质膜施加20～80N的张力。由于槽式喷嘴内的开闭阀机构可以通过回吸式进行净割，所以能够形成长方形或正方形的电极图案。另外，在想要与移动方向正交地设置多个图案的情况下，组装形成为预期尺寸的垫片是方便的。

[0054] 图2是在图1的结构中设置了多个小直径辊(14、14')的图。槽式喷嘴13的配置可以在小直径辊14、14'上的辊上，也可以是辊前后的离开辊的位置。另外，小直径辊也可以加热。

[0055] 图3是在小直径辊34上的辊上用槽式喷嘴33向电解质膜32涂布电极墨，形成了电极图案205。加热吸附辊31上，用保护基材解绕装置39对干燥了的电极205解绕保护基材38而层叠在电解质膜32、电极205上，作为复合体由卷绕装置36卷绕。保护基材可以是透气性基材，只要是预先形成第一电极，在形成第二电极后，则保护基材不限定材质、种类、形状，可以从成本上最便宜，未转印电极或难以转印电极的基材中选择。

[0056] 图4中在形成有第一电极的电解质膜42的上游剥离背板165，由背板卷绕装置102卷绕。为了通过检测传感器检测在相反面形成有第一电极的位置并通过槽式喷嘴43形成第二电极而涂布电极墨。保护第一电极并在加热吸附辊上移动的透气性基材138由透气性基材卷绕装置101卷绕。形成有第一和第二电极的电解质膜与新的保护基材148一起被卷绕装

置46卷绕。保护基材是透气性基材即可,应该选择对电极面没有影响的低成本基材。

[0057] 图5是用喷涂代替槽式喷嘴形成第二电极的图。除了喷涂以外,其结构与图4大致相同。除了按照将电极墨设为雾从喷雾狭缝喷嘴或槽式喷嘴流出的电极墨的气幕一起涂布的气体辅助涂布方法以外的喷涂,应该设置形状与第一电极大致相同的掩模。第一电极的形成提高槽式喷嘴的速度来进行,第二电极能够通过喷涂在对应阴极的电极上形成微孔,因此在性能方面是有效的。

[0058] 图6是在电解质膜302的两侧形成有第一电极305和第二电极305',并在第二电极上层叠保护基材348的截面图。

[0059] 产业上的可利用性

[0060] 根据本发明,能够以高速且高品质地制造PEFC燃料电池用膜电极组件。

[0061] 附图标记说明

[0062]	1、11、31、41、51	加热(加热吸附)鼓
[0063]	2、12、32、42、302	电解质膜
[0064]	3、13、33、43	槽式喷嘴
[0065]	4、14、14'、34、34'、44	小直径辊
[0066]	5、25、35、45、55	电解质膜解绕装置
[0067]	6、26、36、46、56	电解质膜卷绕装置
[0068]	7、17	CCM
[0069]	10、20、30、40、50	牵引辊
[0070]	38、138、148、248、348	电极保护基材(透气性基材)
[0071]	39、49、59	电极保护基材解绕装置
[0072]	101、201	电极保护基材卷绕装置
[0073]	102、202	背板卷绕装置
[0074]	203	喷涂涂布头
[0075]	205	电极
[0076]	305	第一电极
[0077]	305'	第二电极

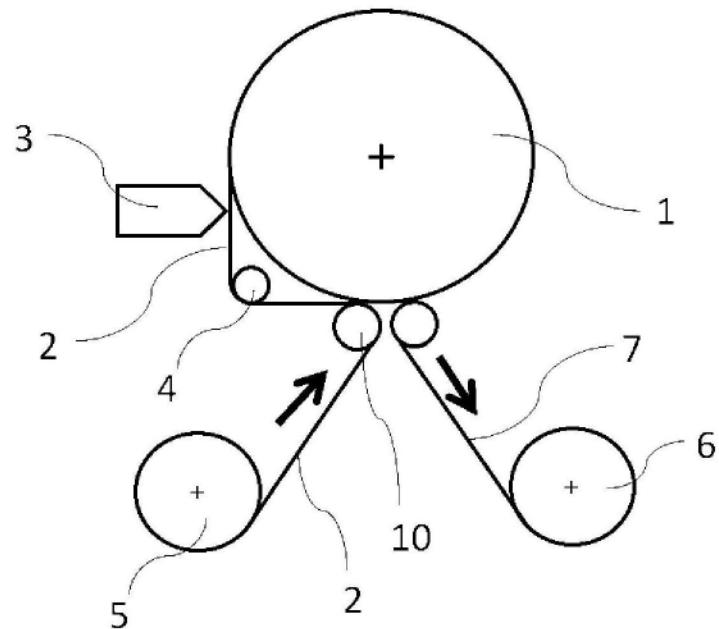


图1

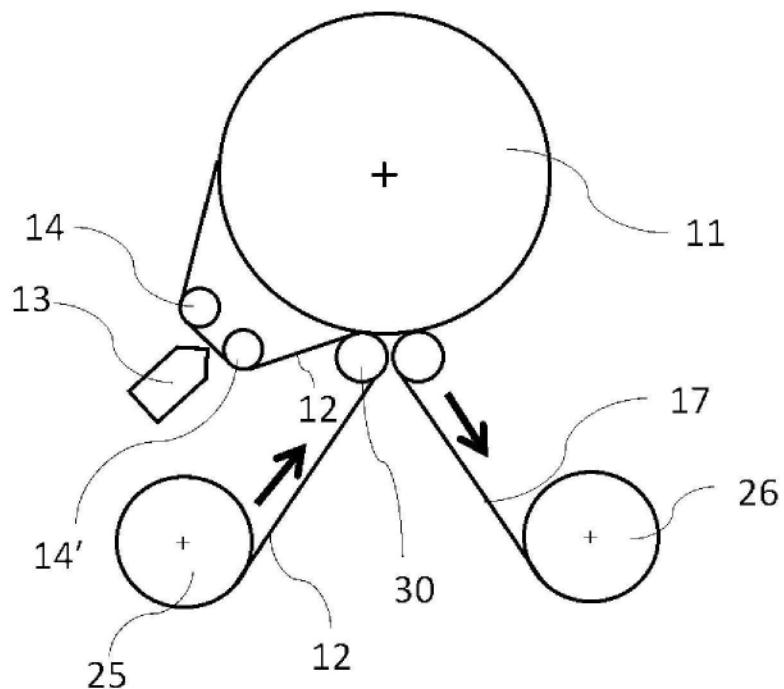


图2

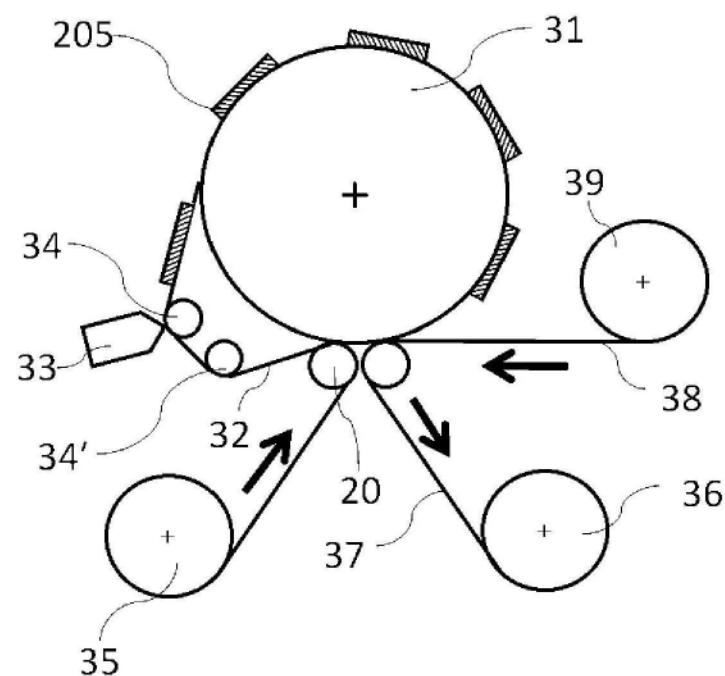


图3

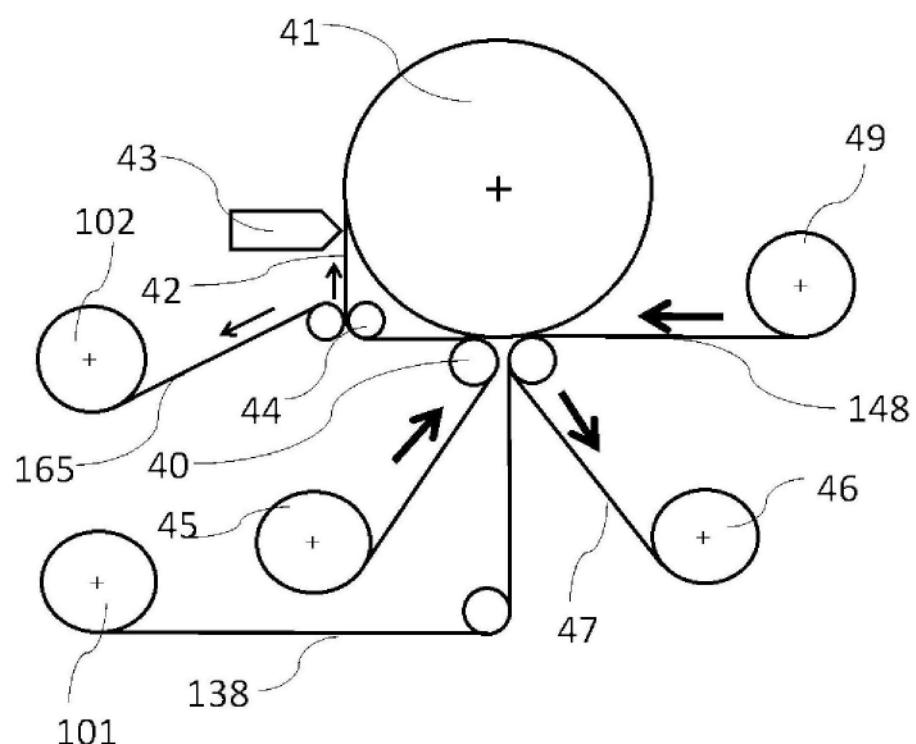


图4

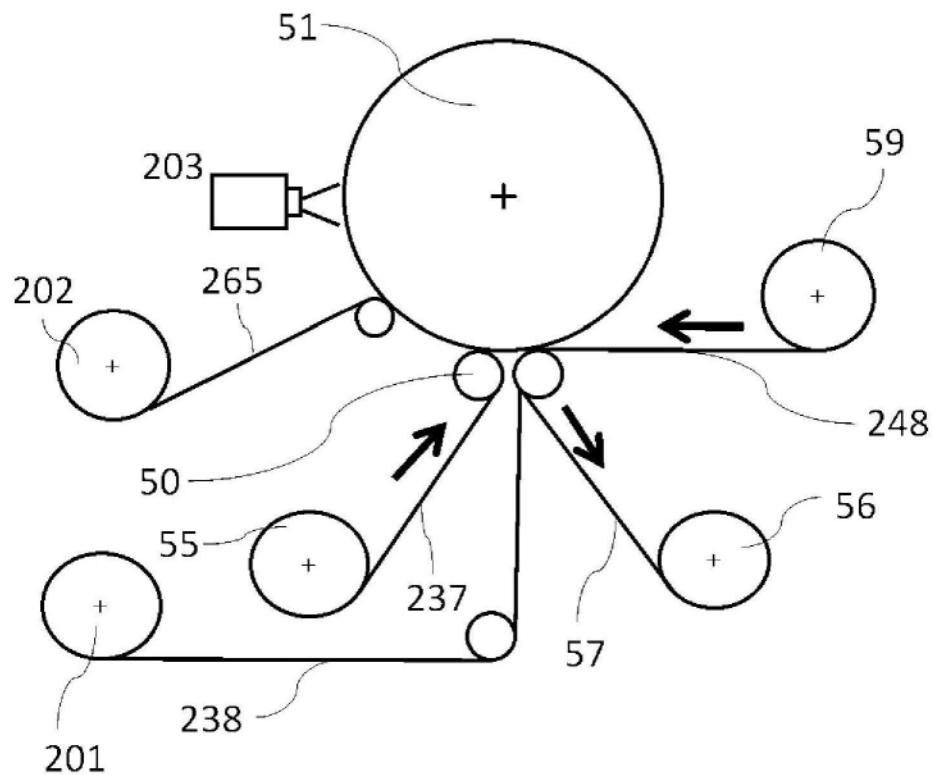


图5

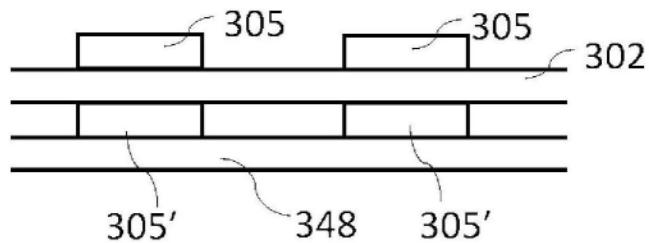


图6