(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114788057 B
(45)授权公告日 2025.02.14

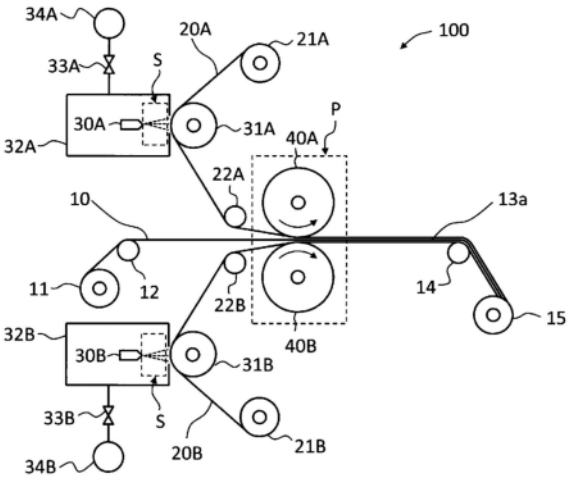
(21)申请号 202080085975.2
(22)申请日 2020.12.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114788057 A
(43)申请公布日 2022.07.22
(30)优先权数据
2019-231592 2019.12.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/047642 2020.12.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/132138 JA 2021.07.01
(73)专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 新宅有太 坂下龙太 出原大辅 箕浦洁 熊谷五月
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 牛蔚然
(51)Int.Cl.
*H01M 8/1004*(2016.01)
*H01M 4/88*(2006.01)
*H01M 8/10*(2016.01)
*H01M 8/1023*(2016.01)
(56)对比文件
JP 2017068898 A,2017.04.06
JP 2005158518 A,2005.06.16
US 2004163760 A1,2004.08.26
US 2005173061 A1,2005.08.11
审查员 任淑杰
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

# 膜·电极接合体的制造方法、及制造装置

(57)摘要

膜·电极接合体的制造方法,所述膜·电极接合体是带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜而成的,所述制造方法包括:液体赋予工序,在大气气氛下,仅对接合前的催化剂层的表面赋予液体;和,热压接工序,利用热压接将已被赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行接合。提供一种制造方法,其在制造将高分子电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层接合而成的膜·电极接合体时,能够以高的生产率同时实现热压接条件的缓和、和带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜的密合性提高。




CN 114788057 B

1.膜·电极接合体的制造方法,所述膜·电极接合体是带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜而成的,所述制造方法包括:

液体赋予工序,在大气气氛下,仅对接合前的催化剂层的表面赋予液体;和,

热压接工序,利用热压接将已被赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行接合,

其中,在所述液体赋予工序中赋予的液体为包含90质量%~100质量%的水的液体,

在分别搬运所述电解质膜及所述带有催化剂层的气体扩散层的同时实施所述液体赋予工序和所述热压接工序。

2.如权利要求1所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,所述热压接工序中,与赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层和电解质膜接触同时地实施热压接而进行接合。

3.如权利要求1或2所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,所述热压接工序包括所述电解质膜及所述带有催化剂层的气体扩散层从1对热压辊之间通过的工序,所述1对热压辊中的一个辊由金属形成,另一个辊为在表层覆盖了弹性体的辊。

4.如权利要求1或2所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,在所述液体赋予工序中,向带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层表面以液滴状赋予所述液体。

5.如权利要求4所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,在所述液体赋予工序中,利用喷雾器来赋予所述液体。

6.如权利要求1或2所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,在所述液体赋予工序中,所述热压接工序中的所述液体的量相对于每1$cm^2$的所述催化剂层表面为0.1μL以上5μL以下。

7.如权利要求1或2所述的膜·电极接合体的制造方法,其中,作为所述电解质膜,使用烃系电解质膜。

8.膜·电极接合体的制造方法,其包括下述工序:

将催化剂溶液涂布在电解质膜的一面并进行干燥而形成第1催化剂层的工序;和,

利用权利要求1~7中任一项中记载的方法,在所述电解质膜的另一面接合带有催化剂层的气体扩散层而形成第2催化剂层的工序。

9.如权利要求8所述的膜·电极接合体的制造方法,其还包括用覆盖膜将所述第1催化剂层进行被覆的工序,并且在第1催化剂层由覆盖膜被覆的状态下进行形成所述第2催化剂层的工序。

10.膜·电极接合体的制造方法,其包括下述工序:

在电解质膜的一面涂布催化剂溶液而形成第1催化剂层的工序;

在所述第1催化剂层干燥之前用气体扩散层进行被覆的工序;

透过所述气体扩散层而将催化剂层干燥的工序;和

利用权利要求1~7中任一项中记载的方法,在所述电解质膜的另一面接合带有催化剂层的气体扩散层而形成第2催化剂层的工序。

# 膜·电极接合体的制造方法、及制造装置

## 技术领域

[0001] 本发明涉及“膜·电极接合体”的制造方法、及制造装置,所述膜·电极接合体是固体高分子型燃料电池等电化学装置中利用的、由高分子电解质膜与催化剂层接合而成的部件、即膜·催化剂接合体的一个实施方式。

## 背景技术

[0002] 燃料电池是通过将氢、甲醇等燃料进行电化学氧化来获取电能的一种发电装置,近年来作为清洁能源供给源而受到关注。其中,固体高分子型燃料电池的标准工作温度低至100℃左右,并且能量密度高,因此可期待作为较小规模的分散型发电设施、汽车或船舶等移动物体的发电装置而广泛应用。高分子电解质膜(以下,有时简称为“电解质膜”)是固体高分子型燃料电池的关键材料,近年来,进一步对面向固体高分子电解质膜型水电解装置、电化学式氢泵这样的氢基础设施相关设备的应用也进行了研究。

[0003] 在将高分子电解质膜应用于这样的电化学设备时,利用了将电解质膜与催化剂层接合而成的部件。作为这样的部件的例子,以在电解质膜的表面形成有带有催化剂层的气体扩散层的膜·电极接合体(MEA)为代表。

[0004] 作为MEA的制造方法,已知例如以下的方法。首先,将由具有气体透过性的碳纸等形成的、被称为气体扩散层的片用作基材,在该片的表面涂布催化剂溶液。然后,使已涂布的催化剂溶液中的溶剂蒸发,形成干燥的带有催化剂层的气体扩散层。进而,使用面压机、辊压机将该干燥的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行热压接,将带有催化剂层的气体扩散层与高分子电解质膜接合。如上文这样采用在使催化剂层成为干燥状态后即与电解质膜接合的方法的原因在于,若催化剂溶液中的溶剂附着于电解质膜,则电解质膜会溶胀而产生褶皱,形状走样。

[0005] 但是,在将处于干燥状态的带有催化剂层的气体扩散层热压接至电解质膜的情况下,若不进行长时间高温高压的加压,则催化剂层与电解质膜的密合性可能不充分。另一方面,若为了提高催化剂层与电解质膜的密合性而施加严苛的热压接条件,则可能因催化剂层压缩变形而使气体扩散性下降,难以获得良好的发电性能,或者可能热应力对电解质膜造成损伤而使耐久性下降,进而,有可能因气体扩散层压缩变形而导致气体扩散性下降或者破损。另一方面,为了减少对带有催化剂层的气体扩散层、电解质膜的损伤而仅单纯地降低加压的温度和压力,需要相应地延长加压时间,因此生产率大幅下降。

[0006] 因此,为了在缓和热压接条件的同时实现电解质膜与催化剂层的良好密合性,提出了各种技术。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 例如提出了下述方法:如专利文献1这样,使催化剂溶液半干燥,在催化剂层中略微残留有溶剂成分的状态下与电解质膜接合的方法;如专利文献2这样,在干燥的催化剂层的表面上涂布包含具有质子传导性的粘结剂树脂的溶液,在溶液完全干燥之前与电解质膜

接合的方法;如专利文献3这样,在使包含电解质膜和催化剂层的层叠体浸渍于液体中的状态下进行压接的方法。

[0010] 专利文献1:日本专利第4240272号说明书

[0011] 专利文献2:日本特开2013-69535号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2009-140652号公报

## 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 根据专利文献1所记载的方法,通过使催化剂层残留能够仅将电解质膜的与催化剂层的接合面软化的程度的溶剂成分,从而可以在缓和了的热压接条件下使电解质膜与催化剂层的密合性良好,而不使电解质膜产生褶皱。然而,在将催化剂溶液中的溶剂通过加热而部分除去的同时,使溶剂残留量在催化剂层的整面为相同状态的干燥控制是困难的,由催化剂层面内的干燥状态的不同而导致的电解质膜与催化剂层的界面电阻大的情况、与由电解质膜的变形而产生褶皱、在催化剂层表面产生裂缝的情况混合存在,具有品质不稳定的问题。此外,也存在溶剂残留量的范围窄,导致由生产率降低引起的成本上升这样的问题。进一步由于催化剂溶液的溶剂构成受限制,因此难以灵活应对催化剂层的品种变更。

[0015] 此外,根据专利文献2所记载的方法,将具有质子传导性的粘结剂树脂的溶液涂布于催化剂层的与电解质膜的接合面,在溶液完全干燥前进行接合,从而溶液起着粘接剂的作用,即使在低温低压下也可以使电解质膜与催化剂层的密合性良好。然而,由于电解质膜与催化剂层的接合使用具有质子传导性的粘结剂树脂的溶液,因此导致制造成本上升。此外,也有下述问题:粘结剂树脂为与电解质膜同样的成分,实质上电解质膜的膜厚增大,因而电阻增加,另外由于溶液中的有机溶剂残留在电解质膜与催化剂层的界面,从而可能引起发电性能降低。

[0016] 另外,根据专利文献3所记载的方法,通过在将包含电解质膜的被接合体和包含催化剂层的被接合体浸渍于液体中的状态下进行压接的压接工序,电解质膜、催化剂层中的电解质充分吸收液体,在变柔软的状态下进行加压,进入作为接合对象的催化剂层、气体扩散层的接合面的凹凸部而获得强的接合性,能够在不提高加压时的温度、压力的情况下提高构成膜·电极接合体的层间的接合性。然而,由于使得与接合有关的界面以外的部件整体浸渍于液体中,因此难以抑制电解质膜的溶胀而保持形态。进而,由于压接后的干燥引起的每个部件的变形行为不同,因此,难以得到均匀且平坦的接合体,还存在难以通过使用了卷状长条部件的连续加工来提高生产率这样的问题。

[0017] 本发明的课题在于提供下述制造方法,其在制造将高分子电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层接合而成的部件(以下,称为“膜·电极接合体”)时,能够以高的生产率同时实现热压接条件(加压压力、加压温度、加压时间)的缓和、和带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜的密合性提高。

[0018] 用于解决课题的手段

[0019] 为了解决上述课题,本发明的膜·电极接合体的制造方法具有以下的构成。即,膜·电极接合体的制造方法,所述膜·电极接合体是带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜而成的,所述制造方法包括:液体赋予工序,在大气气氛下,仅对接合前的催化剂层

的表面赋予液体;和,热压接工序,利用热压接将已被赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行接合。

[0020] 另外,本发明的膜·电极接合体的制造装置具有以下的构成。即,膜·电极接合体的制造装置,所述膜·电极接合体是带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜而成,所述制造装置具有:液体赋予机构,其向接合前的催化剂层的表面赋予液体;和,热压接机构,其利用热压接将已被赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行接合。

[0021] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选上述液体赋予工序中赋予的液体为包含水的液体。

[0022] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选上述包含水的液体中的水的含有比例为90质量%以上、100质量%以下。

[0023] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选在上述液体赋予工序中赋予的液体为纯水。

[0024] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选在上述液体赋予工序中,向带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层表面以液滴状赋予上述液体。

[0025] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选在上述液体赋予工序中,利用喷雾器来赋予上述液体。

[0026] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选在上述液体赋予工序中,上述热压接工序中的上述液体的量相对于每1$cm^2$的上述催化剂层表面为0.1μL以上5μL以下。

[0027] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,作为上述电解质膜,优选使用烃系电解质膜。

[0028] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选包括利用上述任一方法在上述电解质膜的表面接合带有催化剂层的气体扩散层。

[0029] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选包括下述工序:将催化剂溶液涂布在电解质膜的一面并进行干燥而形成第1催化剂层的工序;和,利用上述任一方法,在上述电解质膜的另一面接合带有催化剂层的气体扩散层而形成第2催化剂层的工序。

[0030] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选还包括用覆盖膜将上述第1催化剂层被覆的工序,并且在第1催化剂层由覆盖膜被覆的状态下进行形成上述第2催化剂层的工序。

[0031] 就本发明的膜·电极接合体的制造方法而言,优选包括下述工序:在电解质膜的一面涂布催化剂溶液而形成第1催化剂层的工序;在上述第1催化剂层干燥之前利用气体扩散层进行被覆的工序;透过上述气体扩散层而将催化剂层干燥的工序;和,利用上述任一项中记载的方法,在上述电解质膜的另一面接合带有催化剂层的气体扩散层而形成第2催化剂层的工序。

[0032] 就本发明的膜·电极接合体的制造装置而言,优选上述液体赋予机构为向催化剂层的表面以液滴状赋予上述液体的机构。

[0033] 就本发明的膜·电极接合体的制造装置而言,优选上述液体赋予机构为喷雾器。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,能够在以高的生产率兼顾热压接条件(加压压力、加压温度、加压时间)的缓和、和带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜的密合性提高的同时,制造膜·电极

接合体。

## 附图说明

[0036] [图1]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第一实施方式的概略构成的侧视图。

[0037] [图2]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第二实施方式中用于形成第一催化剂层的概略构成的侧视图。

[0038] [图3]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第二实施方式中用于形成第二催化剂层的概略构成的侧视图。

[0039] [图4]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第三实施方式中用于形成第一催化剂层的概略构成的侧视图。

[0040] [图5]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第三实施方式中用于形成第二催化剂层的概略构成的侧视图。

[0041] [图6]为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的第一实施方式中用于说明隔热板的概略构成的侧视图。

## 具体实施方式

[0042] 虽然完全不限定本发明,但作为本发明的作用,可认为如下这样。在热压接工序中,在向带有催化剂层的气体扩散层的与电解质膜的接合面赋予了液体的状态下,对电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层进行夹压,从而存在于界面的空气被赶出而变为在电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层之间几乎仅存在液体的状态。通过在该状态下进一步施加热,液体蒸发而界面真空化,因此带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜的密合性提高。进而,电解质膜与液体接触而软化,因此两者的密合性进一步提高。需要说明的是,电解质膜在与液体接触的期间,通过热压接时的夹压而被保持,因此能够防止溶胀的发生。另外,在界面蒸发了的液体从具有多孔质结构的带有催化剂层的气体扩散层的孔隙部通过从而被排出至膜·电极接合体之外。

[0043] 需要说明的是,本说明书中的所谓“膜·电极接合体”,是指例如,在由具有气体透过性的碳纸等形成的基材(气体扩散层)的单面形成催化剂层而成的带有催化剂层的气体扩散层(所谓的气体扩散电极)与电解质膜接合而得的部件,另外,由于着眼于电解质膜与催化剂层的接合面,因此包含于“膜·催化剂接合体”的技术领域中。

[0044] 另外,从已经在电解质膜的一面形成有催化剂层的状态进一步在另一面接合带有催化剂层的气体扩散层的操作、在电解质膜的一面接合带有催化剂层的气体扩散层之后进而在另一面形成催化剂层的操作也包括在“膜·电极接合体的制造”中。作为在上述的电解质膜的一面或另一面形成催化剂层的方法,例如,可以采用直接涂布催化剂层的方法、使用催化剂层转印片将催化剂层转印的方法。

[0045] 〔电解质膜〕

[0046] 对于供于本发明的膜·电极接合体的制造方法及制造装置的电解质膜而言,只要具有质子传导性,并作为固体高分子型燃料电池、固体高分子电解质膜型水电解装置、电化学式氢泵等中使用的电解质膜工作即可,没有特别限定,可以使用已知或市售的物质。作为

这样的电解质膜,优选高分子电解质膜,例如,也可以使用由全氟磺酸形成的氟系电解质膜、由向烃系骨架赋予了质子传导性的烃系聚合物形成的烃系电解质膜。

[0047] 特别是烃系电解质膜与氟系电解质膜相比,玻璃化转变温度高并且加热时的收缩变形大,因此在通常的热压接方法中大多难以找到具有优异的生产率的转印条件,而可合适地应用本发明的制造方法、制造装置。

[0048] 另外,作为电解质膜,可以使用将高分子电解质与多孔质基材复合化而得到的复合电解质膜。

[0049] 〔复合电解质膜〕

[0050] 复合电解质膜是将高分子电解质与多孔质基材复合化而得到的膜,例如,通过将高分子电解质填充(含浸)于多孔质基材而得到。作为多孔质基材,例如,可举出以烃系高分子化合物为主成分的烃系多孔质基材、以氟系高分子化合物为主成分的氟系多孔质基材等。

[0051] 作为烃系高分子化合物,可举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氯乙烯(PVdC)、聚酯、聚碳酸脂(PC)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PES)、聚苯醚(PPO)、聚亚芳基醚系聚合物、聚苯硫醚(PPS)、聚苯硫醚砜、聚对苯撑(PPP)、聚亚芳基系聚合物、聚亚芳基酮、聚醚酮(PEK)、聚亚芳基氧化膦、聚醚氧化膦、聚苯并噁唑(PBO)、聚苯并噻唑(PBT)、聚苯并咪唑(PBI)、聚酰胺(PA)、聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚酰亚胺砜(PIS)等。

[0052] 作为氟系高分子化合物,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚六氟丙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、全氟烷氧基氟树脂(PFA)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)等。

[0053] 从耐水性、耐化学药品性、机械特性的观点考虑,优选PE、PP、PPS、PEK、PBI、PTFE、聚六氟丙烯、FEP、PFA,此外,从耐化学药品性、化学耐久性的观点考虑,更优选PTFE、聚六氟丙烯、FEP、PFA,而由于在分子取向上具有更高的机械强度,因此尤其优选PTFE。

[0054] 作为复合电解质膜,尤其优选将烃系电解质与氟系多孔质基材复合化而得的膜。在该情况下,在复合化时,通过向烃系电解质溶液中加入非离子性氟系表面活性剂,容易使烃系电解质无间隙且高效率地填充(含浸)于氟系多孔质基材。

[0055] 复合电解质膜例如可通过下述方式制造:使高分子电解质溶液含浸于多孔质基材中之后,干燥而除去高分子电解质溶液中包含的溶剂。作为上述含浸方法,可举出以下这样的方法。

[0056] (1)一边将浸渍于高分子电解质溶液中的多孔质基材提起,一边将剩余的溶液除去而控制膜厚的方法、

[0057] (2)将高分子电解质溶液流延涂布于多孔质基材上的方法、

[0058] (3)将多孔质基材贴合于已流延涂布于支承基材上的高分子电解质溶液之上,使其含浸的方法。

[0059] 〔催化剂层〕

[0060] 对于供于本发明的膜·电极接合体的制造方法及制造装置的催化剂层而言,只要作为固体高分子型燃料电池、固体高分子电解质膜型水电解装置、电化学式氢泵等所使用的催化剂层而工作即可,没有特别限定。通常而言,可以使用具有由碳粒子等导电性粒子、

担载于导电性粒子的铂粒子或铂合金粒子等催化剂粒子、和具有质子传导性的离聚物等电解质成分形成的多孔质结构的催化剂层。

[0061] 作为一例,作为导电性粒子,可优选使用油炉法炭黑(oil furnace black)、气炉法炭黑(gas furnace black)、乙炔黑、热裂炭黑、石墨、碳纳米管、石墨烯等碳、氧化锡、氧化钛等金属氧化物等。作为催化剂粒子,可优选使用铂、铱、钌、铑、钯等贵金属单质、或者锰、铁、钴、镍、铜、锌等与铂的合金或与铂、钌的3元系合金、氧化铱等。另外,作为电解质成分,可优选使用全氟碳磺酸系聚合物的“Nafion”(注册商标,Chemours公司制)、“Aquivion”(注册商标,Solvay公司制)、“Flemion”(注册商标,旭硝子(株)制)、“Aciplex”(注册商标,旭化成(株)制)、“Fumion”F(注册商标,FuMA-Tech公司制)等烃系聚合物的聚砜磺酸、聚芳基醚酮磺酸、聚苯并咪唑烷基磺酸、聚苯并咪唑烷基磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚醚醚酮磺酸、聚苯基磺酸等。

[0062] 催化剂溶液只要是这些催化剂层材料分散于可通过干燥而蒸发的溶剂,且足以在电解质膜上形成催化剂层的物质即可,没有特别限定。通常而言,作为溶剂,可优选使用水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、叔丁醇、乙二醇等醇、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0063] 〔气体扩散层〕

[0064] 对于供于本发明的膜·电极接合体的制造方法及制造装置的气体扩散层而言,只要作为固体高分子型燃料电池、固体高分子电解质膜型水电解装置、电化学式氢泵等中使用的气体扩散层工作即可,没有特别限定。通常而言,可以使用电阻低、能够进行集电或给电、能够形成催化剂层的气体扩散层。作为气体扩散层的构成材料,例如,可举出碳质、导电性无机物质,例如,可示例来自聚丙烯腈的烧成体、来自沥青的烧成体、石墨及膨胀石墨等碳材料、不锈钢、钼、钛等。它们的形态没有特别限定,例如可以以纤维状或粒子状使用,从燃料透过性的方面考虑,优选为碳纤维等纤维状导电性物质(导电性纤维)。作为使用了导电性纤维的气体扩散层,也可使用机织布或无纺布中的任意结构。作为该机织布,可以没有特别限制地使用平纹织物、斜纹织物、缎纹织物、纹织织物、花纹织物(日文:綾織)等。另外,作为无纺布,可没有特别限定地使用利用抄纸法、针刺法、纺粘法、水刺(water jet punch)法、熔喷法得到的无纺布等。另外,也可以为针织物。在上述布帛中,尤其在使用碳纤维的情况下,可优选使用:将使用了耐燃化纺纱的平纹织物进行碳化或石墨化而得的机织布;利用针刺法、水刺法等对耐燃化纱进行无纺布加工后,进行碳化或石墨化而得的无纺布;使用了耐燃化纱或碳化纱或石墨化纱的由抄纸法得到的无纺布毡等。尤其从得到薄且具有强度的布帛的方面考虑,优选使用无纺布、布。作为该气体扩散层中使用的碳纤维,可举出聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、酚系碳纤维、沥青系碳纤维、人造丝系碳纤维等。作为这样的碳纤维,例如,可使用东丽(株)制碳纸TGP系列、SO系列、E-TEK公司制碳布等。

[0065] 另外,对该气体扩散层也可以进行:用于防止由水的滞留而造成的气体扩散·透过性的降低的疏水处理;用于形成水的排出通路的局部疏水、亲水处理;用于降低电阻的碳粉末的添加、用于赋予耐电位腐蚀性的镀铂等。另外,也可以在电极基材与催化剂层之间设置至少包含无机导电性物质和疏水性聚合物的导电性中间层。尤其在电极基材为空隙率大的碳纤维机织物、无纺布的情况下,通过设置导电性中间层,能够抑制因催化剂溶液渗入气体扩散层而导致的性能下降。

[0066] 〔带有催化剂层的气体扩散层〕

[0067] 对于供于本发明的膜·电极接合体的制造方法及制造装置的带有催化剂层的气体扩散层而言,只要是在上述气体扩散层上形成有上述催化剂层的结构即可,没有限定。通常而言,可以使用将上述催化剂溶液直接涂布于上述气体扩散层并进行干燥而得的层。或者,可以使用通过将上述催化剂溶液一次性涂布在与气体扩散层不同的临时基材上,进行干燥而成型为片状,然后与上述气体扩散层进行热压接,将上述临时基材除去而得的层。

[0068] 〔液体赋予工序〕

[0069] 液体赋予工序是向接合前的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层表面、即与电解质膜的接合面赋予液体的工序。所谓液体的赋予,是指形成液体以露出的状态附着于带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层表面的状态。液体优选实质上不向催化剂层内部渗透。若液体不向催化剂层内部渗透,则催化剂层中的电解质成分不会溶解,催化剂层的强度不会下降,能够有效地防止热压接工序中的裂纹产生。

[0070] 在液体赋予工序中,在大气气氛下,仅对催化剂层表面赋予液体。通过仅对催化剂层的表面赋予液体,与对催化剂层和电解质膜两者赋予液体的情况相比,工序控制的参数变少,因此具有下述优点:制造条件容易稳定、容易控制·管理接合面的液体赋予量这样的优点;及,能够抑制由热压接工序之前液滴彼此接触而导致的接合面内的液量不均。

[0071] 另外,通过在大气气氛下赋予液体,从而能够仅对催化剂层表面赋予液体,能够抑制液体向催化剂层内部的渗透。通过抑制液体向催化剂层内部的渗透,能够有效抑制催化剂层的强度下降、裂纹产生。就渗透至催化剂层内部的液体而言,无助于界面的密合性提高,反而用于蒸发的能量消耗量增大,因此从制造成本的方面考虑,抑制液体向催化剂层内部的渗透也是有效的。

[0072] 在液体赋予工序中,液体只要是通过作为后续工序的热压接工序中的加热而蒸发,并且对电解质膜和带有催化剂层的气体扩散层不具有毒性的材料即可,没有特别限定。可以使用例如水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、叔丁醇等醇、它们的混合液,期望使用至少包含水的液体。如果在热压接时液体发生急剧的温度变化,则有时电解质膜会产生褶皱,但由于水与上述醇相比沸点、比热高,热压接时的温度上升缓慢,因此如果是包含水的液体,则能够抑制它们的损伤。此外,与醇相比,水向催化剂层的渗透性低,因此能够防止由液体渗透到催化剂层引起的裂纹的产生。进一步地,通过使用包含水的液体能够低成本地实施本发明,并且也可以使制造上的环境负荷小。需要说明的是,即使在通过本发明的制造方法、和制造装置而接合了的膜·电极接合体残留有液体的情况下,如果是水则对使用了其的设备性能不造成影响。作为包含水的液体,水的含有比例更优选为50质量%~100质量%,进一步优选为90质量%~100质量%,更优选为100质量%。即最优选使用纯水作为液体。此处,所谓纯水,是不包含杂质的高纯度的水,是指利用从反渗透膜和离子交换树脂采集到的通过水市售的纯水制造装置而获得的JIS K 0557(1998)A4级的水、或具有与其同等品质的水。

[0073] 需要说明的是,在液体中,只要作为整体具有流动性,且可获得本发明的效果,就可以在溶解、或经分散的状态下包含固态成分材料。

[0074] 在液体赋予工序中,液体的赋予方法没有特别限定,可举出使用凹版式涂布机、模涂机、逗号涂布机等在催化剂层表面形成均匀的涂布膜的方法、以液滴状向催化剂层表面

赋予液体的方法,特别优选为以液滴状向催化剂层表面赋予液体的方法。此处所谓液滴状,是指无数液滴附着于催化剂层表面而存在的情形。需要说明的是,所谓液滴,是指通过表面张力而集中在一起的液体团内,其大小在催化剂层上为1cm$^2$以下的液滴。如果是以液滴状赋予则能够在接合时将用于使电解质膜软化的必要最低限度的少量的液体均匀地赋予到接合面。需要说明的是,所谓所赋予的液滴均匀,是指每1cm$^2$接合面被赋予的液体的总量在任何位置都同等。此外,即使是如水那样易于对催化剂层排斥而难以形成均匀的涂布膜的液体,如果是液滴状则也能够容易地赋予。进一步如果是液滴状,则与催化剂层的接触面积小,因此能够将直到热压接为止的液体向催化剂层内部的渗透抑制在最小限度。需要说明的是,就液滴而言,通过热压接工序中的夹压,液滴在界面铺开而与周围的液滴结合,因此能够在界面的全部面使电解质膜软化。

[0075] 在液体赋予工序中,优选以在热压接工序中开始压接时的液量相对于每1cm$^2$的催化剂层表面为0.1μL以上且5μL以下的方式赋予液体。在热压接工序中的液量在上述优选范围的情况下,能够将电解质膜充分软化,密合性充分,不会发生在热压接工序中的夹压时液滴部分性地不结合而产生电解质膜的未被软化的部分的情况,另一方面,在搬运中不会发生液体滴落,由于通过热压接时的加热而大致全部量的液体蒸发,因此不会发生通过残留于界面的液体而在夹压被解除的瞬间电解质膜溶胀的情况。关于液量,更优选相对于每1cm$^2$的催化剂层表面为0.1μL以上且0.8μL以下。需要说明的是,液量可以如下测定:在带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层的表面,将测定了重量的PET膜等样品片以与催化剂层层叠的方式粘贴,在液体赋予工序中赋予了液体后,在热压接工序中在样品片与电解质膜即将接触前将带有液体的样品片取出而测定其重量,由重量差计算每1cm$^2$的液体的体积。此时的样品片的大小可以为边长为1cm～10cm的正方形。

[0076] 另外,赋予的液滴的平均直径越小越优选,具体而言,在附着于催化剂层表面的状态下优选为300μm以下。平均直径越小,则可以使液滴间距离越短,因此在热压接工序中的夹压时,可以以更少的液量进行液滴的结合。

[0077] 在液体赋予工序中,作为将液体以液滴状赋予的手段,没有特别限定,可以使用通过喷雾器、喷墨而喷射液滴的方法、在加湿气氛下使液滴在接合面上结露的方法、喷射通过超声波振子等进行了雾化的液体的方法等,但在可以在控制液量的同时有效率地赋予液体方面,优选为通过喷雾器而喷射液滴的方法。此外,作为喷射液滴的喷雾器,没有特别限定,可以使用通过压缩空气将液体微细化而进行喷雾的二流体喷雾器喷嘴等。

[0078] 在使用上述这样的以液滴状赋予液体的机构的情况下,为了抑制液滴向周围飞散,优选用腔室包围喷雾喷嘴等液体赋予机构。另外,腔室内可以不减压,但通过稍微减压而使得相对于大气压为负压,可以抑制液滴从腔室与催化剂层的空隙向周围飞散,因此优选。

[0079] 〔热压接工序〕

[0080] 经历了液体赋予工序的带有催化剂层的气体扩散层接着进行与电解质膜进行热压接的热压接工序。所谓热压接工序,是指在带有催化剂层的气体扩散层的赋予了液体的面与电解质膜接触的层叠状态下,对带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行加热、夹压,从而将它们接合的工序。

[0081] 在热压接工序中,从带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜接触起至夹压力作用

于它们为止的时间优选为0.1秒以下。该时间在上述优选范围内时,电解质膜因液体的附着而溶胀的可能性低,液体的附着与由热压接带来的电解质膜的固定大致同时进行,因此能够抑制溶胀。

[0082] 热压接工序中的加热温度没有特别限制,优选为赋予至带有催化剂层的气体扩散层的液体的沸点(以下,称为“液体沸点”)以上220℃以下。所谓加热温度,是指热压接工序中的电解质膜与催化剂层的接合面处的最高到达温度,测定中可以使用热电偶。加热温度在上述优选范围内的情况下,液体的蒸发不耗费时间,生产率优异,另一方面,电解质膜不会受到由热带来的损伤。热压接工序中的加热温度更优选为液体沸点以上160℃以下。需要说明的是,所谓液体沸点,设为外压为一个大气压时的沸点,在蒸发的液体为单一组成的情况下,是指该液体的沸点,在为混合物的情况下,是指混合物的各成分中作为单体而言沸点最高的单体的值。

[0083] 热压接工序中对电解质膜和催化剂层赋予的压力可适当设定,优选为1MPa以上20MPa以下。在上述优选的范围内的情况下,能够将电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层充分地密合,另一方面,由于未对带有催化剂层的气体扩散层、电解质膜施加过量的压力,因此带有催化剂层的气体扩散层的结构不会被破坏,对电解质膜的机械损伤不会变大,耐久性、发电性能不会下降。热压接工序中的压力更优选为1MPa至10MPa。

[0084] 热压接工序中的夹压形态没有特别限定,可以为如热压辊那样电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层以单一线状接触的线接触的形态、如双带压机机构那样电解质膜与带有催化剂层的气体扩散层以面状沿搬运方向具有宽度地接触的面接触的形态。

[0085] 〔基于卷对卷方式的制造方法〕

[0086] 本发明的膜·电极接合体的制造方法优选以卷对卷方式进行。即,为以卷对卷方式连续地进行液体赋予工序、热压接工序的方式。

[0087] 卷对卷方式的制造方法例如为下述制造方法:分别将长条卷状的电解质膜及长条卷状的带有催化剂层的气体扩散层连续地退绕、并搬运,实施液体赋予工序、加热压接工序而得到膜·电极接合体,将得到的膜·电极接合体卷绕成卷状。

[0088] 后述的膜·电极接合体的制造装置为能够实施卷对卷方式的制造方法的制造装置的一例。

[0089] 需要说明的是,上文为对本发明的制造方法的说明,但根据上述的说明及下述的实施方式的记载可容易理解,本说明书也公开了用于实施该制造方法的下述这样的制造装置。

[0090] (1)膜·电极接合体的制造装置,所述膜·电极接合体是带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜而成的,所述制造装置具有:液体赋予机构,其向接合前的催化剂层的表面赋予液体;和热压接机构,其利用热压接将已被赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层与电解质膜进行接合;

[0091] (2)如(1)所述的膜·电极接合体的制造装置,其中,上述液体赋予机构为向催化剂层的表面以液滴状赋予上述液体的机构;

[0092] (3)如(2)所述的膜·电极接合体的制造装置,其中,上述液体赋予机构为喷雾器。

[0093] 以下,参照实现本发明的制造方法的制造装置的示意图对本发明的具体的实施方式进行说明。需要说明的是,以下说明是为了使本发明的理解容易而记载的,丝毫不限定本

发明,但本领域技术人员容易理解,对各个实施方式中的优选方式、方式的变形的提及能够同时解释为对作为上位概念的本发明的制造方法或制造装置的说明。需要说明的是,在本说明书中,为了方便,将各附图的上方作为“上”,将下方作为“下”进行说明,但各附图的上下方向不必然限于相对于地面的垂直方向。

[0094] [第一实施方式:膜·电极接合体的制造1]

[0095] 图1为示出本发明的膜·电极接合体制造装置的概略构成的侧视图。

[0096] 本实施方式涉及的膜·电极接合体制造装置100中,膜·电极接合体的制造如下实施。

[0097] 电解质膜10从电解质膜供给辊11退绕,通过导辊12被供给至热压接部P。在退绕了的电解质膜10的上方及下方,分别设置有带有催化剂层的气体扩散层供给辊21A、21B。与电解质膜10的上表面接合的带有催化剂层的气体扩散层使用带有催化剂层的气体扩散层20A而形成。带有催化剂层的气体扩散层20A通过预先在气体扩散层上进行例如催化剂溶液的涂布等而制作,从带有催化剂层的气体扩散层供给辊21A退绕,按照支承辊31A、导辊22A的顺序,分别一边担载与催化剂层形成面为相反侧的气体扩散层侧一边搬运。对于用于形成在电解质膜10的下表面形成的带有催化剂层的气体扩散层的带有催化剂层的气体扩散层20B,从带有催化剂层的气体扩散层供给辊21B退绕,按照支承辊31B、导辊22B的顺序,分别一边担载气体扩散层侧一边搬运。通过如此操作,以带有催化剂层的气体扩散层20A、20B的形成催化剂层的面与电解质膜10对置的方式被供给至热压接部P。

[0098] 需要说明的是,气体扩散层具有透气性。所谓具有透气性,是指具有能够透过气体的性质,可举出例如具有在厚度方向上连通的孔隙的情况等。通过具有透气性,能够将热压接时产生的液体的蒸气有效地排出。

[0099] 为了将供给至热压接部P的电解质膜10、及带有催化剂层的气体扩散层20A、21B的褶皱、松弛除去,导辊12、及22A、22B优选使用拉幅辊。

[0100] 需要说明的是,本实施方式涉及的膜·电极接合体的制造装置100中,构成为在电解质膜10的两面接合有带有催化剂层的气体扩散层,但也可以构成为在电解质膜10的仅单面接合有带有催化剂层的气体扩散层。

[0101] 通过在电解质膜的仅单面接合有带有催化剂层的气体扩散层,从而能够在电解质膜的另一面进一步接合带有催化剂层的气体扩散层之前,夹持被挖空成框架状的膜等而赋予功能。或者,在电解质膜的仅单面接合有带有催化剂层的气体扩散层的状态下裁断成所期望的尺寸,进而与框架状的膜材料、带有催化剂层的气体扩散层接合,由此能够制成单张的MEA。

[0102] 本实施方式中,喷雾喷嘴30A以与担载于支承辊31A的带有催化剂层的气体扩散层20A对置的方式设置。喷雾喷嘴30A的喷出口朝向支承辊31A的中心轴,并设置在从支承辊31A隔开规定间隔的位置。需要说明的是,根据带有催化剂层的气体扩散层20A的基材宽度,在带有催化剂层的气体扩散层20A的宽度方向上设置有1个以上的喷雾喷嘴30A。

[0103] 喷雾喷嘴30A从未图示的水供给罐供给水,将被供给的水从喷出口喷出,向带有催化剂层的气体扩散层的与电解质膜的接合面赋予液滴。

[0104] 进一步地,喷雾器喷嘴30A、和从喷雾器喷嘴30A的喷出口至带有催化剂层的气体扩散层的供液滴飞翔的空间S被喷嘴腔室32A包围,将空间S减压的减压罐34A经由进行减压

切换的阀33A而利用配管连接于喷嘴腔室32A。通过减压罐34A,使空间S相对于制造装置的环境压力而言为负压,从而从设置在喷嘴腔室32A与带有催化剂层的气体扩散层20A之间的间隙略微抽吸外部空气而防止来自喷雾器喷嘴30A的多余液滴飞散到周围。需要说明的是,积存在喷嘴腔室32A内的水从设置在喷嘴腔室32A的未图示的排放管排出,返回到水供给罐而被再利用。

[0105] 需要说明的是,上文为针对带有催化剂层的气体扩散层20A的液体赋予机构的说明,但由于针对带有催化剂层的气体扩散层20B而设置的液体赋予机构(喷雾喷嘴30B、喷嘴腔室32B、阀33B、减压罐34B)也为同样的构成,因此省略说明。

[0106] 喷嘴腔室32A、32B可以不减压,但通过稍微减压,能够防止液滴向周围飞散,因此优选。在该情况下,若减压度过大,则向喷嘴腔室32A、32B内的外部气体抽吸量变大,因而可能扰乱喷嘴腔室32A、32B内的气流,液滴的赋予精度可能下降。因此,喷嘴腔室32A、32B的减压度例如相对于制造装置的环境压力(大气压)而言在-50.0kPa以内的范围是适当的,在-10.0kPa以内的范围是优选的,在-5.0kPa以内的范围是更优选的。

[0107] 如此,电解质膜10、及在与电解质膜10的接合面赋予了液体的带有催化剂层的气体扩散层20A、20B被供给至热压接部P而从热压辊40A、40B之间通过。需要说明的是,优选如图6所示那样在带有催化剂层的气体扩散层20A与热压辊40A、带有催化剂层的气体扩散层20B与热压辊40B之间分别设置隔热板41A、41B。通过设置隔热板41A、41B,从而能够防止因从热压辊40A、40B放射出的辐射热导致赋予到带有催化剂层的气体扩散层20A、20B的液体在热压前蒸发。

[0108] 热压辊40A、40B与未图示的驱动机构连接,能够一边控制速度一边旋转。该热压辊40A、40B通过一边向电解质膜10、带有催化剂层的气体扩散层20A、20B施加热和压力一边以恒定速度旋转,从而一边使电解质膜10与带有催化剂层的气体扩散层20A、20B的搬运速度同步地搬运,一边使带有催化剂层的气体扩散层热压接于电解质膜10的两面而形成膜·电极接合体13a。需要说明的是,关于热辊压机40A、40B,省略了加热装置、加压装置等的图示。

[0109] 热压辊40A、40B的材质没有特别限定,优选使一个辊为不锈钢等金属、且另一个辊为在表层覆盖了以橡胶为代表的树脂或弹性体材质等弹性体的结构。通过使热压辊40A、40B中的一个辊为金属,能够充分地加热电解质膜和带有催化剂层的气体扩散层,通过使另一个压辊的表层为弹性体,从而压辊相对于带有催化剂层的气体扩散层20A、20B灵活地变形,维持良好的线接触,由此能够使基材宽度方向的线压均匀。

[0110] 作为弹性体的材质,例如在使用橡胶的情况下,可以使用氟橡胶、硅橡胶、EPDM(乙烯·丙烯·二烯橡胶)、氯丁橡胶、CSM(氯砜化聚乙烯橡胶)、聚氨酯橡胶、NBR(腈橡胶)、硬橡胶等。另外,弹性体的橡胶硬度以肖氏A标准计优选为70~97°的范围。弹性体的橡胶硬度在上述优选范围内时,弹性体的变形量适度,与带有催化剂层的气体扩散层20A、20B的夹压接触宽度不会变得过大,能够确保电解质膜10与催化剂层的接合所需的压力,另一方面,夹压接触宽度不会变得过小,能够确保接合所需的夹压时间。

[0111] 作为热压辊40A、40B的加热机构,可以使用各种加热器、蒸气、油等热介质,但没有特别限定。另外,加热温度在上辊和下辊可以为相同的温度,也可以为不同的温度。

[0112] 热压辊40A、40B中的夹压力的控制方法没有特别限定,可以使用液压缸等加压机构来控制夹压力,也可以通过使用了伺服电动机等的位置控制而在热压辊40A、40B间设置

一定间隔的间隙,通过间隙的大小来控制夹压力。

[0113] 需要说明的是,在本实施方式中,虽然热压接部P使用了作为线接触机构的热压辊40A、40B,但不限定于此。可以为利用多个辊而以多个线接触对电解质膜10、带有催化剂层的气体扩散层20A、20B进行夹压的机构,也可以为通过面接触进行夹压的双带压机机构。在使用多组辊的情况下,辊设置数没有特别限定,优选为2～10组。

[0114] 如此,从热压接部P通过,在电解质膜10的两面接合带有催化剂层的气体扩散层,成为膜·电极接合体13a。

[0115] 需要说明的是,送出辊14可以与未图示的驱动机构连接,可以在压辊40A、40B不夹压电解质膜10、带有催化剂层的气体扩散层20A、20B的状态下进行速度控制而搬运电解质膜10。

[0116] 另外,可以设置用于对利用热压接部P在电解质膜的两面接合催化剂层而得的膜·电极接合体13a进行加热的加热机构(未图示)。加热机构例如可以设置于从热压接部P至送出辊14之间。作为加热机构,可以使用热风、加热辊。热风温度、加热辊的表面温度例如为120℃～250℃是适当的,优选为150℃～230℃。

[0117] [第二实施方式:膜·电极接合体的制造2]

[0118] 第二实施方式中,首先利用图2所示的催化剂层形成装置101,在电解质膜的单面形成第1催化剂层。第1催化剂层的形成如下实施。

[0119] 本实施方式中,电解质膜10'以被支承于支承体上的状态向催化剂层形成装置101供给。电解质膜的支承体的材质没有特别限定,例如可以使用PET膜。

[0120] 带有支承体的电解质膜10'从电解质膜供给辊11退绕,并从导辊12通过而供给至催化剂溶液涂布机构72。催化剂溶液涂布机构72与担载于支承辊73的电解质膜10'对置地设置。催化剂溶液涂布机构72使用催化剂溶液送液泵71从催化剂溶液罐70供给催化剂溶液,通过将经供给的催化剂溶液涂布于电解质膜上,从而形成涂布膜。催化剂溶液涂布机构72中的催化剂溶液的涂布方法没有特别限定。可以应用凹版涂布机、模涂机、逗号涂布机、辊涂机、喷涂机、丝网印刷法等方法。

[0121] 需要说明的是,本实施方式中,将催化剂溶液涂布于电解质膜10'而形成催化剂层,但也可以使用催化剂层转印片将催化剂层转印于电解质膜10'而形成。

[0122] 接着,通过干燥机构74将形成在电解质膜上的催化剂溶液的涂布膜进行干燥,使催化剂溶液中的溶剂蒸发而形成干燥了的第1催化剂层。干燥机构74对催化剂溶液的干燥方法没有特别限定。可以使用输送热风等热介质的方法、使用热加热器的热烘箱方式等。

[0123] 以这样的方式在电解质膜上形成有第1催化剂层的膜·第1催化剂层接合体16被送出辊14送出,在带有支承体的状态下通过卷绕辊17而被卷绕成卷状。

[0124] 接着,利用图3所示的实施方式涉及的膜·电极接合体制造装置102,在电解质膜的形成有第1催化剂层的面的背面形成第2催化剂层。第2催化剂层的形成如下实施。

[0125] 膜·第1催化剂层接合体16从供给辊18退绕,从导辊12通过,进一步经由导辊26A、26B而将支承体51从与电解质膜的界面剥离。此时被剥离的支承体51被卷绕到支承体卷绕辊50。

[0126] 在剥离了支承体51的膜·第1催化剂层接合体16,经由导辊27A、27B,从覆盖膜供给辊60退绕的覆盖膜61被层压于第1催化剂层面,然后,被供给至热压接部P。需要说明的

是,覆盖膜61的层压也可以在进行支承体51的剥离之前进行。

[0127] 覆盖膜61是为了在形成第2催化剂层的工序中保护第1催化剂层而使用的,只要不会因拆装而阻碍催化剂层的功能即可,材质没有特别限定。通常而言,可以使用以纸等为代表的天然纤维的片、以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚酰亚胺、聚苯硫醚等为代表的烃系塑料膜、以全氟烷氧基烷烃(PFA)、聚四氟乙烯(PTFE)、乙烯四氟乙烯共聚物(ETFE)等为代表的氟系膜、或者向这些材料赋予丙烯酸系粘合剂、氨基甲酸酯丙烯酸酯系粘合剂、橡胶系粘合剂、有机硅系粘合剂等而提高了与被粘物的密合性的材料。若为提高了密合性的材料,则在电解质膜与液体接触的期间,能够担载电解质膜,因此能够进一步获得防止电解质膜溶胀的效果。

[0128] 供给至热压接部P的膜·第1催化剂层接合体16通过与第一实施方式同样的液体赋予工序、热压接工序,在第1催化剂层由覆盖膜被覆的状态下,第2催化剂层作为带有催化剂层的气体扩散层被热压接,成为膜·电极接合体13c。

[0129] 从热压接部P通过了的膜·电极接合体13c通过卷绕辊15而被卷绕成卷状。需要说明的是,覆盖膜61可以在与膜·电极接合体13c接合了的状态下被卷绕,也可以在刚加压后立即在热压辊40B中从膜·电极接合体13c剥离。通过使得覆盖膜61在与膜·电极接合体13c接合了的状态下卷绕,从而能够抑制带有催化剂层的电解质膜的褶皱、伸长而保护催化剂层不受由外部因素引起的物理损伤。此外,通过在刚热压接后立即剥离覆盖膜61使催化剂层露出,从而能够将在热压接工序中产生的液体的蒸汽有效地排出。在该情况下,也可以在卷绕前用新的覆盖膜保护催化剂层。

[0130] 在该状态下,在电解质膜的形成有第1催化剂层的面上没有气体扩散层,但在进一步接合气体扩散层之前,可以夹持被挖空成框架状的膜等而赋予功能。或者,在电解质膜的形成有第1催化剂层的面上没有气体扩散层的状态下裁断成所期望的尺寸,进一步与框架状的膜材料、气体扩散层接合,由此能够制成单张的MEA。另外,气体扩散层可以经历一系列工序来层叠,所述一系列工序为:将第1催化剂层形成用催化剂溶液涂布于电解质膜,在干燥之前用气体扩散层被覆,从气体扩散层通过,将催化剂层干燥。

[0131] [第三实施方式:膜·电极接合体的制造3]

[0132] 第三实施方式中,首先,利用图4所示的实施方式涉及的膜·电极接合体制造装置103,在电解质膜的单面形成带有第1催化剂层的气体扩散层。带有第1催化剂层的气体扩散层的形成以下述方式实施。

[0133] 本实施方式中,电解质膜10'在被支承于支承体上的状态下供给至催化剂层形成装置103。带有支承体的电解质膜10'从电解质膜供给辊11退绕,供给至热压接部P。被供给至热压接部P的电解质膜10'通过与第一实施方式同样的液体赋予工序、热压接工序,带有第1催化剂层的气体扩散层被热压接,成为膜·第1催化剂层接合体16'。

[0134] 膜·带有第1催化剂层的气体扩散层接合体16'在带有支承体的状态下由送出辊14送出,通过卷绕辊17而被卷绕成卷状。

[0135] 接着,利用图5所示的实施方式涉及的催化剂层形成装置104,在电解质膜的形成有带有第1催化剂层的气体扩散层的面的背面形成有第2催化剂层。第2催化剂层的形成以下述方式实施。

[0136] 膜·第1催化剂层接合体16'从供给辊18退绕,经由导辊26A、26B,支承体51从与电

解质膜的界面剥离。此时被剥离的支承体51被卷绕到支承体卷绕辊50。

[0137] 剥离了支承体51的膜·带有第1催化剂层的气体扩散层接合体16'利用与第三实施方式同样的催化剂溶液涂布机构72、干燥机构74而形成第2催化剂层,成为膜·电极接合体13d。

[0138] 膜·电极接合体13d被送出辊14送出,通过卷绕辊15而被卷绕成卷状。

[0139] 在该状态下,在电解质膜的形成有第2催化剂层的面上不存在气体扩散层,但在进一步接合气体扩散层之前,可以夹持被挖空成框架状的膜等而赋予功能。或者,在电解质膜的形成有第2催化剂层的面上没有气体扩散层的状态下裁断成所期望的尺寸,进一步通过与框架状的膜材料、气体扩散层接合,由此能够制成单张的MEA。

[0140] 实施例

[0141] 以下,利用实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些。

[0142] 实施例1～6中,带有催化剂层的气体扩散层使用了下述气体扩散层卷,即,在作为基材的SGL公司制气体扩散层28BC上涂布由田中贵金属工业(株)制Pt担载碳催化剂TEC10E50E和"Nafion"(册商标)溶液形成的催化剂涂液、并干燥,将所制作的带有催化剂层的气体扩散层制成了卷体的带有催化剂层的气体扩散层卷(基材宽度100mm,厚度240μm)(铂担载量:0.3mg/cm$^2$)。

[0143] 另外,实施例2～6中的电解质膜的制造参照日本特开2018-60789号公报中记载的制法来进行。

[0144] [实施例1]

[0145] 使用图1所示的概略构成的装置,按照前述的第一实施方式中记载的方法,在作为电解质膜使用的市售的"Nafion"(注册商标)膜、商品名NR211(膜厚25μm)的一个面上,接合前述的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层。

[0146] 在液体赋予工序中,使用(株)IKEUCHI制的扇形喷雾喷嘴CBIMV 80005S,将纯度100%的水以每1cm$^2$为0.4μL的量以液滴状赋予至催化剂层。

[0147] 在热压接工序中,使用直径250mm的一对热压辊,使辊的一者为不锈钢辊,使另一者为硬度90°(肖氏A)的氟橡胶辊。另外,热压辊的压力设为3.0MPa。需要说明的是,压力为使用了富士膜(株)制的压力测定片的测定值。辊表面温度设为160℃,通过设置于接合界面的热电偶对加热温度进行测定,结果为115℃。电解质膜和带有催化剂层的气体扩散层的搬运速度为4.0m/min。

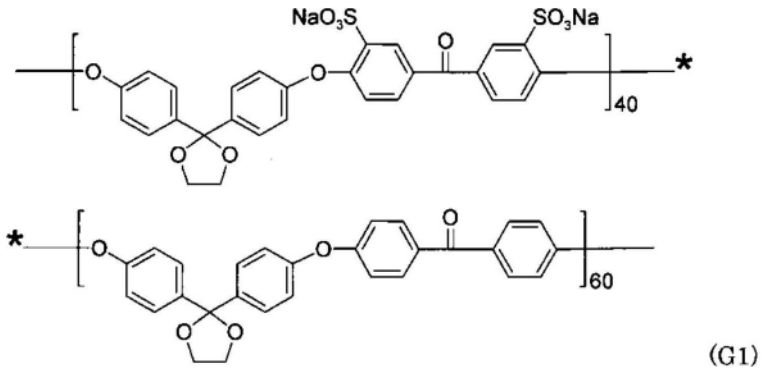
[0148] 对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0149] [实施例2]

[0150] 使用图1所示的概略构成的装置,按照前述的第一实施方式中记载的方法,在由下述式(G1)表示的聚合物形成的聚醚酮系高分子电解质膜的一面,接合与前述的实施例1中使用的层相同的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层。

[0151] [化学式1]

[0152]



(G1)

[0153] 在液体赋予工序中,使用(株)IKEUCHI制的扇形喷雾喷嘴CBIMV 80005S,将纯度100%的水以每1cm$^2$为0.4μL的量赋予至催化剂层。

[0154] 在热压接工序中,使用直径250mm的一对热压辊,使辊的一者为不锈钢辊,使另一者为硬度90°(肖氏A)的氟橡胶辊。另外,热压辊的压力设为4.8MPa。需要说明的是,压力为使用了富士膜(株)制的压力测定片的测定值。辊表面的温度设为160℃,通过设置于接合界面的热电偶对加热温度进行测定,结果为115℃。电解质膜和带有催化剂层的气体扩散层的搬运速度为4.0m/min。

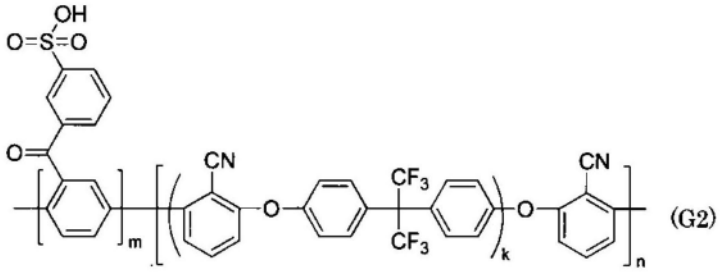
[0155] 对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0156] [实施例3]

[0157] 使用图1所示的概略构成的装置,按照前述的第一实施方式中记载的方法,在由下述式(G2)表示的聚合物形成的聚亚芳基系高分子电解质膜的一面,接合前述的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层。

[0158] [化学式2]

[0159]



(G2)

[0160] (式(G2)中,k、m及n为整数,k为25,m为380,n为8。)

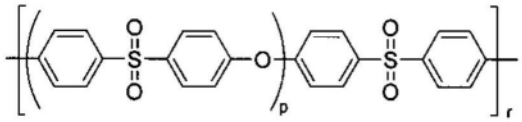
[0161] 液体赋予工序及热压接工序与实施例2同样地进行。

[0162] 对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0163] [实施例4]

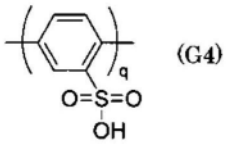
[0164] 使用图1所示的概略构成的装置,按照前述的第一实施方式中记载的方法,在由下述式(G3)表示的链段和下述式(G4)表示的链段形成的聚醚砜系高分子电解质膜的一面,接合前述的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层。

[0165] [化学式3]



(G3)

[0166]



(G4)

[0167] (式(G3)、(G4)中,p、q及r为整数,p为170,q为380,r为4。)

[0168] 液体赋予工序及热压接工序与实施例2同样地进行。

[0169] 对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0170] [实施例5]

[0171] 按照前述的第二实施方式中记载的方法,制造膜·电极接合体。

[0172] 使用图2所示的概略构成的装置,在由上述式(G1)表示的聚合物形成的聚醚酮系高分子电解质膜的一面,涂布催化剂溶液,进行干燥,形成第1催化剂层。催化剂溶液使用由田中贵金属工业(株)制Pt担载碳催化剂TEC10E50E和“Nafion”(注册商标)溶液形成的催化剂涂液。于120℃干燥5分钟,得到层厚5μm的催化剂层。

[0173] 接着,使用图3所示的概略构成的装置,关于带有第2催化剂层的气体扩散层,在形成有第1催化剂层的聚醚酮系高分子电解质膜的另一面,接合前述的带有催化剂层的气体扩散层的催化剂层,形成带有第2催化剂层的气体扩散层。层压于第1催化剂层面的覆盖膜使用膜厚为75μm的东丽(株)制PET膜的“Lumirror”(注册商标)。液体赋予工序及热压接工序使用与实施例2同样的方法。

[0174] 从得到的膜·电极接合体将覆盖膜剥离,结果,在覆盖膜上未观察到附着物等。另外,对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0175] [实施例6]

[0176] 按照前述的第三实施方式中记载的方法,制造膜·电极接合体。

[0177] 使用图4所示的概略构成的装置,将第1催化剂层从前述的带有催化剂层的气体扩散层接合至由上述式(G1)表示的聚合物形成的聚醚酮系高分子电解质膜的一面。液体赋予工序及热压接工序使用与实施例2同样的方法。

[0178] 接着,使用图5所示的概略构成的装置,在形成有带有第1催化剂层的气体扩散层的电解质膜的另一面,涂布与实施例5同样的催化剂溶液,并进行干燥,形成第2催化剂层。

[0179] 对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0180] [实施例7]

[0181] 作为电解质膜,使用下述复合电解质膜,除此以外,与实施例1同样地操作,制造膜·电极接合体。对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0182] <复合电解质膜>

[0183] 使下述氟系电解质溶液含浸于厚度为6μm的PTFE多孔质基材(DONALDSON公司制的“Tetratex”注册商标)而得的复合电解质膜。

[0184] ＜氟系电解质溶液＞

[0185] 向20％“Nafion(注册商标)”正丙醇溶液100质量份中添加80质量份乙二醇,通过在减压下除去正丙醇而进行溶剂置换,得到“Nafion”的乙二醇溶液。

[0186] [实施例8]

[0187] 作为电解质膜,使用下述的复合电解质膜,除此以外,与实施例5同样地制造膜·电极接合体。对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0188] ＜复合电解质膜＞

[0189] 使下述的烃系电解质溶液含浸于厚度为6μm的PTFE多孔质基材(DONALDSON公司制的“Tetratex”注册商标)而得的复合电解质膜。

[0190] ＜烃系电解质溶液＞

[0191] 在溶解有上述式(G1)表示的聚醚酮系高分子电解质的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液(电解质浓度13质量％)的100质量份中,溶解非离子性氟系表面活性剂(NEO(株)制的聚氧乙烯醚系表面活性剂“Ftergent”(注册商标)FTX-218)0.26质量份而进行制备。

[0192] [实施例9]

[0193] 在图1的制造装置中,未对喷嘴腔室32A及32B进行减压,除此以外,与实施例1同样地操作,制造了膜·电极接合体。对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,没有发生带有催化剂层的气体扩散层的破损、电解质膜的溶胀、褶皱,为高品质。

[0194] [比较例1]

[0195] 除了未实施液体赋予工序以外,与实施例2同样地操作,将催化剂层从与前述的实施例1中使用的层相同的带有催化剂层的气体扩散层接合于电解质膜的一面,对得到的膜·电极接合体进行目视评价,结果,观察到了电解质膜与催化剂层的密合不良。

[0196] 产业上的可利用性

[0197] 本发明的膜·电极接合体能够适用于例如固体高分子型燃料电池、固体高分子电解质膜型水电解装置、电化学式氢泵等。

[0198] 附图标记说明

[0199] 100、102、103:膜·电极接合体制造装置

[0200] 101、104:催化剂层形成装置

[0201] 10、10’:电解质膜

[0202] 11、18:电解质膜供给辊

[0203] 13a、13b、13c、13d:膜·电极接合体

[0204] 14:送出辊

[0205] 15、17:卷绕辊

[0206] 16:膜·第1催化剂层接合体

[0207] 16’:膜·带有第1催化剂层的气体扩散层接合体

[0208] 12、22A、22B、26A、26B、27A、27B:导辊

[0209] 20A、20B:带有催化剂层的气体扩散层

[0210] 21A、21B:带有催化剂层的气体扩散层供给辊

[0211] 30A、30B:喷雾喷嘴

[0212] 31A、31B、73:支承辊

[0213] 32A、32B:喷嘴腔室

[0214] 33A、33B:阀

[0215] 34A、34B:减压罐

[0216] 40A、40B:热压辊

[0217] 41A、41B:隔热板

[0218] 50:支承体卷绕辊

[0219] 51:支承体

[0220] 60:覆盖膜供给辊

[0221] 70:催化剂溶液罐

[0222] 71:催化剂溶液送液泵

[0223] 72:涂布机构

[0224] 74:干燥机构

[0225] P:热压接部

[0226] S:空间

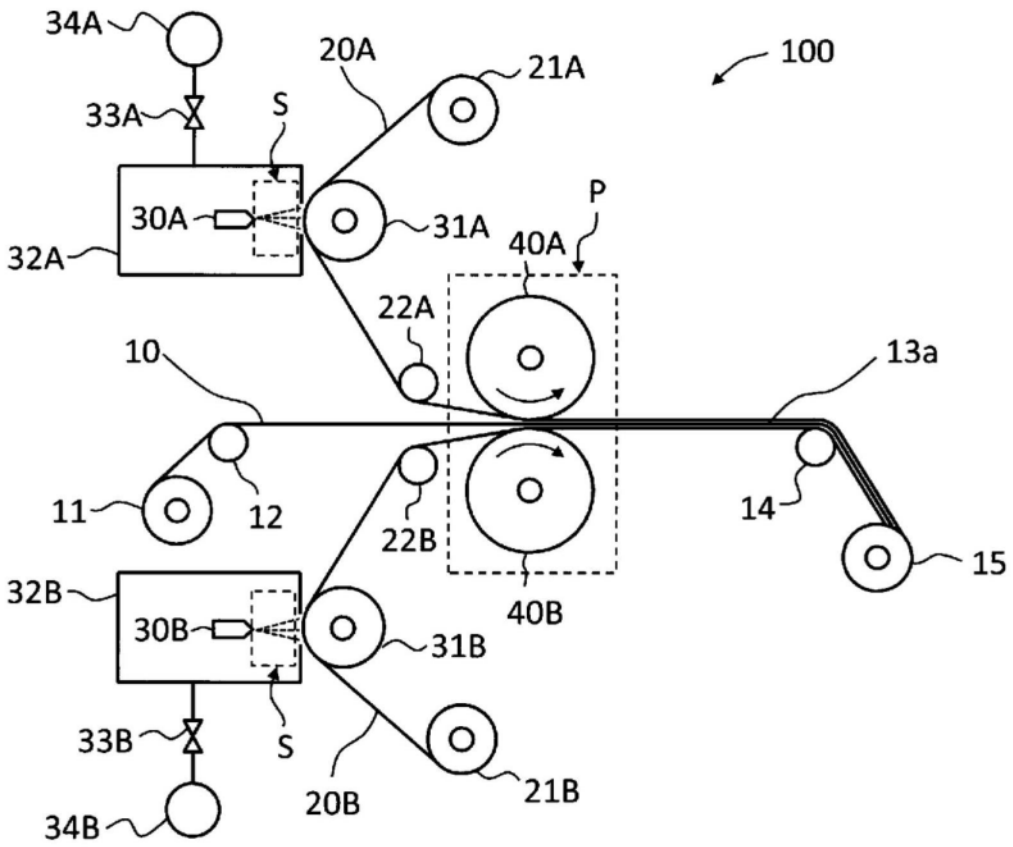

34A
20A
21A
100
33A
S
30A
31A
P
32A
40A
22A
10
13a
11
12
22B
14
15
32B
30B
31B
40B
33B
S
20B
21B
34B

图1

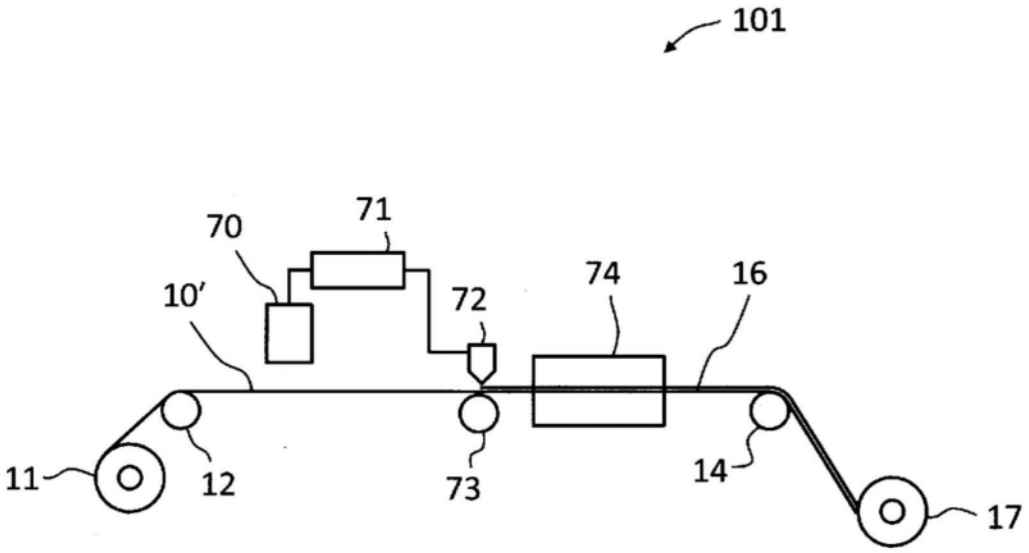

101
70
71
74
16
10'
72
11
12
73
14
17

图2

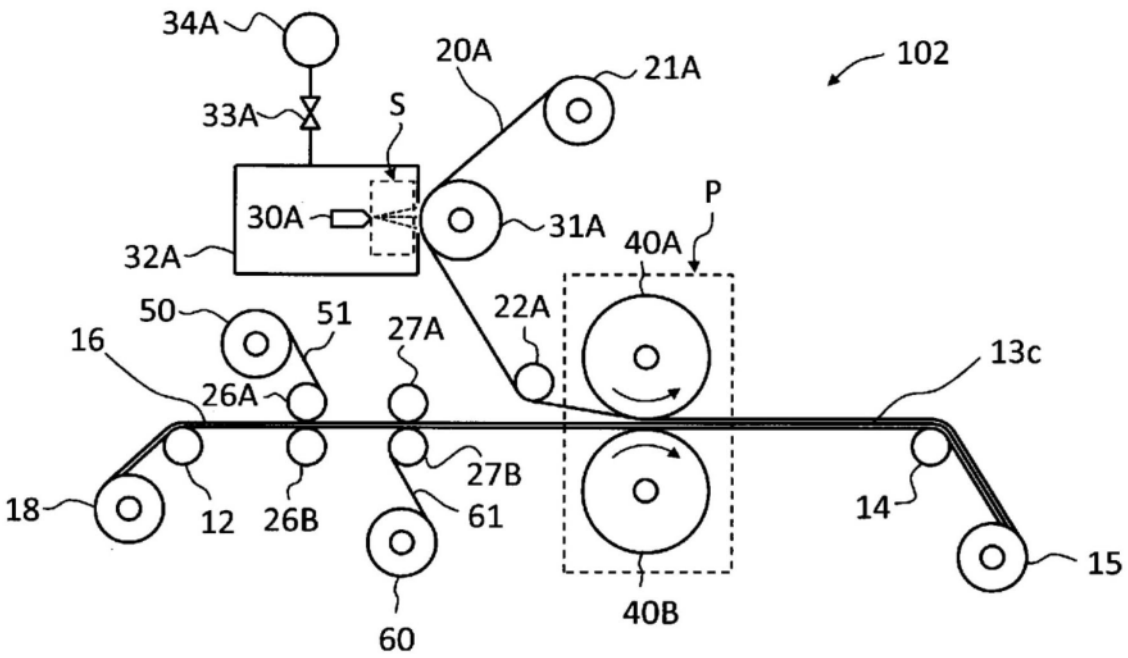

34A
33A
S
20A
21A
102
30A
31A
P
32A
40A
50
51
27A
22A
16
26A
13c
27B
18
12
26B
61
14
15
60
40B

图3

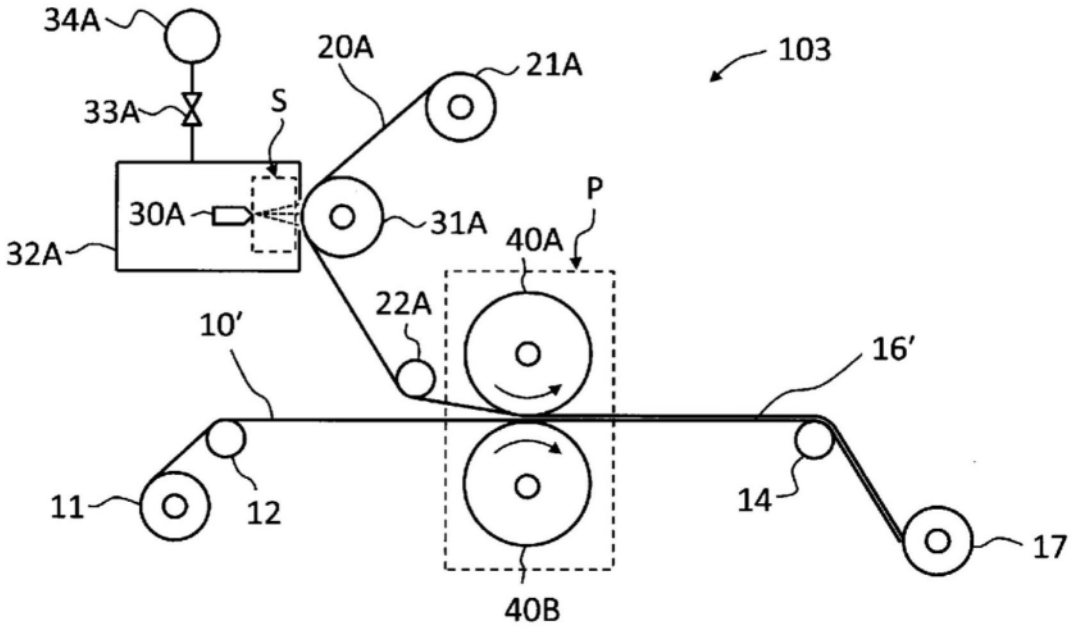

34A
20A
21A
103
33A
S
30A
31A
P
32A
40A
22A
10′
16′
11
12
14
17
40B

图4

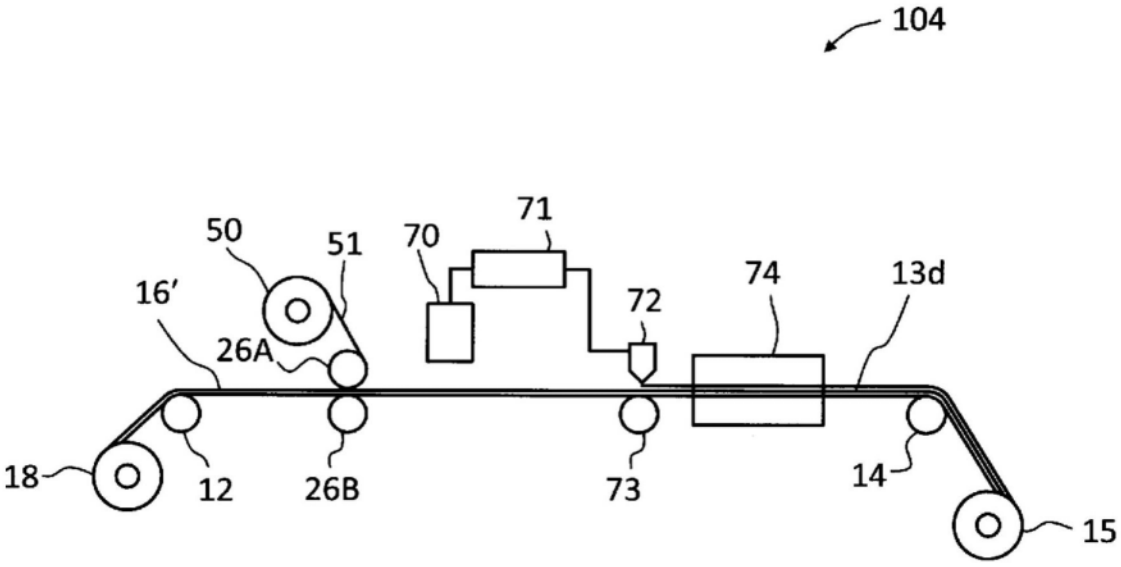

104
50
51
70
71
74
13d
16'
72
26A
18
12
26B
73
14
15

图5

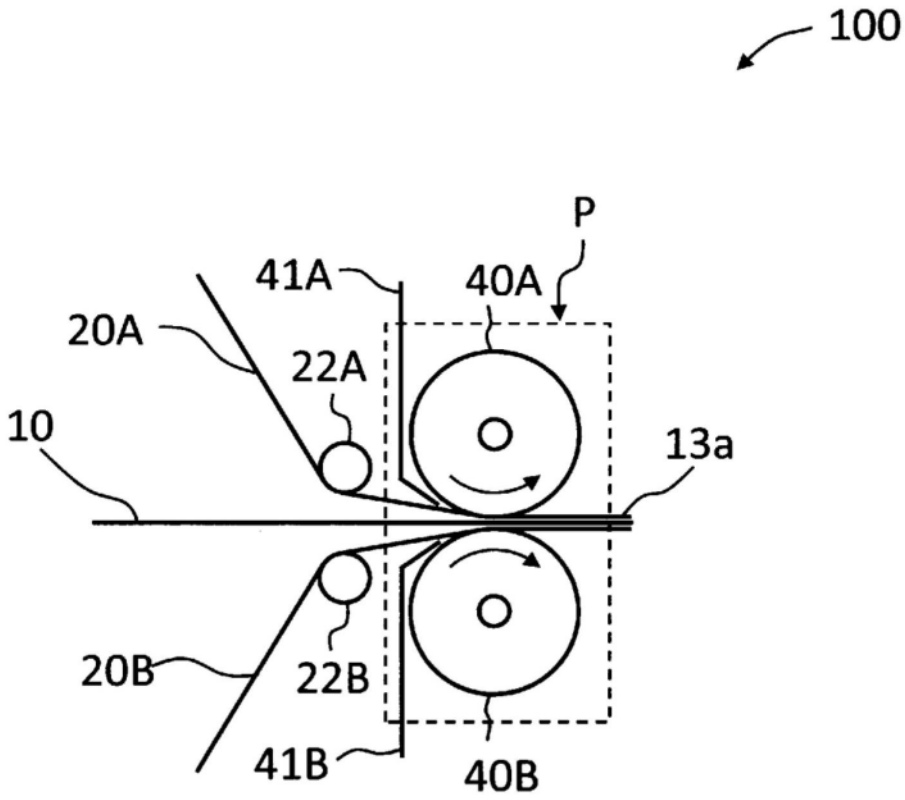

100
P
41A
40A
20A
22A
10
13a
20B
22B
41B
40B

图6