



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월03일  
 (11) 등록번호 10-1712295  
 (24) 등록일자 2017년02월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/86* (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)  
*H01M 4/92* (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)  
*H01M 8/02* (2016.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/8657* (2013.01)  
*H01M 4/8825* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7002394
- (22) 출원일자(국제) 2012년08월02일  
 심사청구일자 2015년01월28일
- (85) 번역문제출일자 2015년01월28일
- (65) 공개번호 10-2015-0037922
- (43) 공개일자 2015년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/004911
- (87) 국제공개번호 WO 2014/020650  
 국제공개일자 2014년02월06일
- (56) 선행기술조사문헌  
 US20100075201 A1\*  
 JP2010027574 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

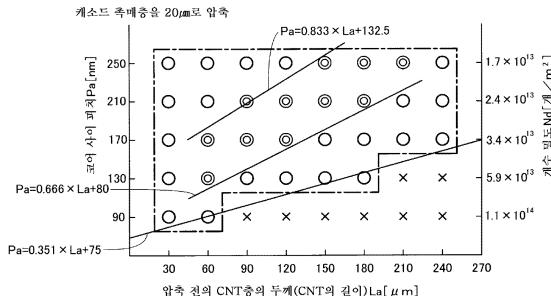
심사관 : 황인선

- (54) 발명의 명칭 연료 전지용 전극 및 연료 전지용 전극, 막 전극 접합체 및 연료 전지의 제조 방법

**(57) 요 약**

연료 전지용 전극은 카본 나노튜브와, 상기 카본 나노튜브에 담지되는 연료 전지용 촉매와, 상기 카본 나노튜브와 상기 연료 전지용 촉매를 피복하는 아이오노머를 구비하고 있다. 상기 카본 나노튜브의 길이를 La[μm], 상기 카본 나노튜브의 코어 사이 피치를 Pa[nm]로 할 때, 길이 La와 코어 사이 피치 Pa가, 이하의 2개의 식:  $30 \leq La \leq 240$ ,  $0.351 \times La + 75 \leq Pa \leq 250$ 을 모두 만족시키고 있다.

**대 표 도**



(52) CPC특허분류

**H01M 4/925** (2013.01)

**H01M 4/96** (2013.01)

**H01M 8/02** (2013.01)

(72) 발명자

**이마니시 마사히로**

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지

도요타지도샤가부시키가이샤 내

**남바 료이치**

일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지

도요타지도샤가부시키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

연료 전지용 전극이며,

카본 나노 튜브와,

상기 카본 나노 튜브에 담지되는 연료 전지용 촉매와,

상기 카본 나노 튜브와 상기 연료 전지용 촉매를 피복하는 아이오노머를 구비하고,

상기 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이  $La$ 와 코어 사이 피치  $Pa$ 가 이하의 3개의 식:

$$30 \leq La \leq 240$$

$$130 \leq Pa \leq 250, 0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$$

을 모두 만족시키고,

상기 카본 나노 튜브를 포함하는 연료 전지용 전극은,  $7.5[\mu\text{m}]$  이상  $17.5[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축되어 있고, 연료 전지로부터  $2.0[\text{A}/\text{cm}^2]$ 의 전류를 인출했을 때의 전압이  $0[\text{V}]$  초과인, 연료 전지용 전극.

#### 청구항 2

연료 전지용 전극이며,

카본 나노 튜브와,

상기 카본 나노 튜브에 담지되는 연료 전지용 촉매와,

상기 카본 나노 튜브와 상기 연료 전지용 촉매를 피복하는 아이오노머를 구비하고,

상기 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이  $La$ 와 코어 사이 피치  $Pa$ 가 이하의 3개의 식:

$$30 \leq La \leq 240$$

$$130 \leq Pa \leq 250, 0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$$

을 모두 만족시키고,

상기 아이오노머의 질량과 상기 카본 나노 튜브의 질량의 비인 (아이오노머의 질량)/(카본 나노 튜브의 질량)은 1.0 이상 2.5 이하인, 연료 전지용 전극.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 길이  $La$ 와 상기 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 또한, 이하의 식:

$$30 \leq La \leq 210$$

을 만족시키는, 연료 전지용 전극.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 길이  $La$ 와 상기 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 또한, 이하의 식:

$0.78 \times La + 78 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 150$

을 만족시키는, 연료 전지용 전극.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아이오노머는  $2.5[\text{nm}]$  이상  $15[\text{nm}]$  이하의 두께로 상기 카본 나노 튜브를 덮고 있는, 연료 전지용 전극.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아이오노머는  $5[\text{nm}]$  이상  $12.5[\text{nm}]$  이하의 두께로 상기 카본 나노 튜브를 덮고 있는, 연료 전지용 전극.

### 청구항 10

삭제

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아이오노머의 산소 용해도는  $10.9\text{mol}/(\text{dm}^3)$ 보다도 큰, 연료 전지용 전극.

### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 아이오노머의 산소 용해도는  $20\text{mol}/(\text{dm}^3)$  이상인, 연료 전지용 전극.

### 청구항 14

연료 전지용 전극의 제조 방법이며,

기판 상에, 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이  $La$ 와 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 이하의 3개의 식:

$$30 \leq La \leq 240$$

$$130 \leq Pa \leq 250, 0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$$

을 모두 만족시키도록 카본 나노 튜브를 성장시키는 공정과,

상기 카본 나노 튜브 상에 연료 전지용 촉매를 담지시키는 공정과,

상기 카본 나노 튜브를 아이오노머로 피복시키는 공정과,

열압을 가하여 상기 카본 나노 튜브를 전해질막에 접합시켜 제1 촉매층을 형성하는 공정과,

연료 전지로부터  $2.0[\text{A}/\text{cm}^2]$ 의 전류를 인출했을 때의 전압이  $0[\text{V}]$  초과로 되도록, 상기 열압에 의해 상기 전해질 막에 접합된 후,  $7.5[\mu\text{m}]$  이상  $17.5[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축하는 공정을 구비하는, 연료 전지용 전극의 제조 방법.

### 청구항 15

연료 전지용 전극의 제조 방법이며,

기판 상에, 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이  $La$ 와 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 이하의 3개의 식:

$$30 \leq La \leq 240$$

$$130 \leq Pa \leq 250, 0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$$

을 모두 만족시키도록 카본 나노 튜브를 성장시키는 공정과,

상기 카본 나노 튜브 상에 연료 전지용 촉매를 담지시키는 공정과,

상기 카본 나노 튜브를 아이오노머로 피복시키는 공정과,

열압을 가하여 상기 카본 나노 튜브를 전해질막에 접합시켜 제1 촉매층을 형성하는 공정을 구비하고,

상기 아이오노머의 질량과 상기 카본 나노 튜브의 질량의 비인 (아이오노머의 질량)/(카본 나노 튜브의 질량)은 1.0 이상 2.5 이하인, 연료 전지용 전극의 제조 방법.

### 청구항 16

막 전극 접합체의 제조 방법이며,

제14항 또는 제15항에 기재된 방법에 의해 연료 전지용 전극을 제조하는 공정과,

상기 전해질막의 상기 카본 나노 튜브를 접합시킨 면과 반대측의 면에 촉매 잉크를 도포·건조시켜 제2 촉매층을 형성하는 공정을 구비하는, 막 전극 접합체의 제조 방법.

### 청구항 17

연료 전지의 제조 방법이며,

제16항에 기재된 방법에 의해 막 전극 접합체를 형성하는 공정과,

상기 막 전극 접합체의 외측 테두리에 프레임을 형성하는 공정과,

상기 막 전극 접합체의 양면의 상기 프레임보다 내측에 가스 확산층을 배치하는 공정과,

상기 가스 확산층의 외면에 세퍼레이터 플레이트를 배치하여 단셀을 제조하는 공정과,

상기 단셀을 적층하여, 상기 제1 촉매층의 두께가  $7.5[\mu\text{m}]$  이상  $17.5[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축되도록 하중을 가하는 공정을 구비하는, 연료 전지의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 연료 전지에 사용되는 전극에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002]

카본 나노 튜브(CNT)를 전극으로서 사용하는 연료 전지가 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1). 특허문헌 1에서는 섬유상 도전성 담체와, 상기 섬유상 도전성 담체 표면에 담지된 촉매와, 상기 촉매 표면을 피복하는 고체 고분자 전해질을 구비하는 연료 전지가 개시되어 있다. 여기서, 연료 전지용 전극은  $R(\text{nm})$ 을 상기 섬유상 도전성 담체의 섬유 반경,  $A(\text{개}/\text{nm}^2)$ 를 상기 섬유상 도전성 담체의 단위 전극 면적당의 섬유 개수 밀도,  $L(\text{nm})$ 을 상기 섬유상 도전성 담체의 섬유 길이로 했을 때, 다음의 4개의 식을 만족시키는 것으로 하여 정의되어 있다.

[0003]

$$R > 1\text{nm}$$

[0004]

$$L < 20000\text{nm}$$

[0005]

$$1 - A \pi R^2 > 0.5$$

[0006]

$$2 \pi RLA > 200$$

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2009-140764호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 그러나, 종래의 기술의 경우, 카본 나노 튜브 상의 금속 촉매를 담지하는 사이트의 양이 적으므로, 담지하는 금속 촉매의 양이 적어져, 충분한 출력을 얻을 수 없다는 문제가 있었다. 여기서, 카본 나노 튜브 상의 금속 촉매를 담지하는 사이트의 양을 증가시키기 위해, 카본 나노 튜브의 길이를 길게 하거나, 혹은 카본 나노 튜브의 개수 밀도(단위 면적당의 개수)를 높게 하는 것이 생각되어진다. 그러나, 카본 나노 튜브의 길이를 지나치게 길게 하거나, 카본 나노 튜브의 개수 밀도를 지나치게 높게 하거나 한 경우에는, 연료 전지를 적층했을 때에 카본 나노 튜브가 가스 확산층에 의해 가압되어 폐색되기 쉽고, 가스 확산성이나 배수성의 악화에 의해 전압 저하가 발생하는 경우가 있었다. 또한, 하중을 가해도 카본 나노 튜브가 압축되지 않고, 전해질막과, 발전 개소인 연료 전지용 촉매와의 거리가 길어져, 프로톤 도전성의 악화에 의해 전압이 저하되는 경우도 있었다. 본원의 발명자는 다양한 조건으로 검토를 행한바, 연료 전지의 발전 특성은 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치(혹은 단위 면적당의 밀도)와 길이 사이에 일정한 관계가 있는 경우에 양호해지는 것을 발견하였다. 또한, 카본 나노 튜브를 전극으로 하는 연료 전지에 대해서는, 아이오노머의 산소 용해도를 높였을 때의 효과가, 카본 입자 전극을 사용한 경우의 효과보다도 큰 것을 발견하였다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상술한 과제의 적어도 일부를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 이하의 형태로서 실현하는 것이 가능하다.

[0010] (1) 본 발명의 일 형태에 따르면, 연료 전지용 전극이 제공된다. 이 연료 전지용 전극은 카본 나노 튜브와, 상기 카본 나노 튜브에 담지되는 연료 전지용 촉매와, 상기 카본 나노 튜브와 상기 연료 전지용 촉매를 피복하는 아이오노머를 구비하고, 상기 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이  $La$ 와 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 이하의 2개의 식: $30 \leq La \leq 240$ ,  $0.351 \times La + 75 \leq Pa \leq 250$ 을 모두 만족시키고 있다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 이 연료 전지용 전극을 갖는 연료 전지가 사용될 때에, 연료 전지가 하중을 받아 압축되어도, 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전해질막과, 발전 개소인 연료 전지용 촉매의 거리를 충분히 작게 유지하여, 프로톤 도전성을 양호하게 할 수 있다.

[0011] (2) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 길이  $La$ 와 상기 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 또한, 이하의 식: $0.708 \times La + 59.3 \leq Pa \leq 250$ 을 만족시켜도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.

[0012] (3) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 길이  $La$ 와 상기 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 또한, 이하의 식: $30 \leq La \leq 210$ ,  $0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$ 을 만족시켜도 된다. 연료 전지용 전극은 연료 전지에 사용될 때에, 연료 전지가 적층되어, 하중을 받아 압축된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 압축에 의해 전해질막과, 발전 개소인 연료 전지용 촉매의 거리를 짧게 할 수 있으므로, 전해질막으로부터의 전극 내의 아이오노머를 경유하여 연료 전지용 촉매에 이르는 프로톤 도전성을 양호하게 유지함으로써, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 할 수 있다.

[0013] (4) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 길이  $La$ 와 상기 코어 사이 피치  $Pa$ 가, 또한, 이하의 식: $0.78 \times La + 78 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 150$ 을 만족시켜도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.

[0014] (5) 본 발명의 일 형태에 따르면, 연료 전지용 전극이 제공된다. 이 연료 전지용 전극은 카본 나노 튜브와, 상기 카본 나노 튜브에 담지되는 연료 전지용 촉매와, 상기 카본 나노 튜브와 상기 연료 전지용 촉매를 피복하는

아이오노머를 구비하고, 상기 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 개수 밀도를  $Nd[\text{개}/\text{m}^3]$ 로 할 때, 길이 La와 개수 밀도 Nd가, 이하의 2개의 식:  $30 \leq La \leq 240$ ,  $1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 1 \times 10^{18} / (0.351 \times La + 75)^2$ 를 모두 만족시키고 있다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 이 연료 전지용 전극을 갖는 연료 전지가 사용될 때에, 연료 전지가 하중을 받아 압축되어도, 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0015] (6) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 카본 나노 튜브를 포함하는 연료 전지용 전극은 상기 열압에 의해 상기 전해질막에 접합된 후,  $5[\mu\text{m}]$  이상  $20[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축되어 연료 전지의 촉매로서 사용되어도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 가스 확산성과 프로톤 도전성의 양쪽을 양호한 상태로 할 수 있으므로, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 할 수 있다.
- [0016] (7) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 카본 나노 튜브를 포함하는 연료 전지용 전극은 상기 열압에 의해 상기 전해질막에 접합된 후,  $7.5[\mu\text{m}]$  이상  $17.5[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축되어 연료 전지의 촉매로서 사용되어도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 가스 확산성과 프로톤 도전성의 양쪽을 양호한 상태로 할 수 있으므로, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.
- [0017] (8) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 아이오노머는  $2.5[\text{nm}]$  이상  $15[\text{nm}]$  이하의 두께로 상기 카본 나노 튜브를 덮고 있어도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 프로톤 도전성을 양호한 상태로 유지한 상태에서, 아이오노머를 경유하여 연료 전지용 촉매 표면에 이르는 산소의 수송을 저해하지 않고, 촉매 근방의 산소 농도를 높게 유지하므로, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 할 수 있다.
- [0018] (9) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 아이오노머는,  $5[\text{nm}]$  이상  $12.5[\text{nm}]$  이하의 두께로 상기 카본 나노 튜브를 덮고 있어도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.
- [0019] (10) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 아이오노머의 질량과 상기 카본 나노 튜브의 질량의 비인 (아이오노머의 질량)/(카본 나노 튜브의 질량)은 0.5 이상 3.0 이하여도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 할 수 있다.
- [0020] (11) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 (아이오노머의 질량)/(카본 나노 튜브의 질량)은 1.0 이상 2.5 이하여도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.
- [0021] (12) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 아이오노머의 산소 용해도는  $10.9\text{mol}/(\text{dm}^3)$ 보다도 커도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 아이오노머 표면과 연료 전지용 촉매의 간격이 짧기 때문에, 아이오노머의 산소 용해도를 높임으로써, 연료 전지용 촉매로의 산소 공급을 크게 하여, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 할 수 있다.
- [0022] (13) 상기 형태의 연료 전지용 전극에 있어서, 상기 아이오노머의 산소 용해도는  $20\text{mol}/(\text{dm}^3)$  이상이어도 된다. 이 형태의 연료 전지용 전극에 따르면, 연료 전지의 발전 특성을 더욱 양호하게 할 수 있다.
- [0023] (14) 본 발명의 일 형태에 따르면, 연료 전지용 전극의 제조 방법이 제공된다. 이 연료 전지용 전극의 제조 방법은 기판 상에, 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치를  $Pa[\text{nm}]$ 로 할 때, 길이 La와 코어 사이 피치 Pa가, 이하의 2개의 식:  $30 \leq La \leq 240$ ,  $0.351 \times La + 75 \leq Pa \leq 250$ 을 모두 만족시키도록 카본 나노 튜브를 성장시키는 공정과, 상기 카본 나노 튜브 상에 연료 전지용 촉매를 담지시키는 공정과, 상기 카본 나노 튜브를 아이오노머로 피복하는 공정과, 열압을 가하여 상기 카본 나노 튜브를 전해질막에 접합시켜 제1 촉매층을 형성하는 공정을 구비한다. 이 형태의 연료 전지용 전극의 제조 방법에 따르면, 이 연료 전지용 전극의 제조 방법에 의해 제조된 연료 전지용 전극을 갖는 연료 전지가 사용될 때에, 카본 나노 튜브에 아이오노머가 짧고 균일하게 피복된 구조로 되어, 연료 전지가 하중을 받아 압축되어도, 제1 촉매층 중의 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] (15) 본 발명의 일 형태에 따르면, 연료 전지용 전극의 제조 방법이 제공된다. 이 연료 전지용 전극의 제조 방법은 기판 상에, 상기 카본 나노 튜브의 길이를  $La[\mu\text{m}]$ , 상기 카본 나노 튜브의 개수 밀도를  $Nd[\text{개}/\text{m}^3]$ 로 할 때, 길이 La와 개수 밀도 Nd가, 이하의 2개의 식:  $30 \leq La \leq 240$ ,  $1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 1 \times 10^{18} / (0.351 \times La + 75)^2$ 을 모두 만족시키도록 카본 나노 튜브를 성장시키는 공정과, 상기 카본 나노 튜브 상에 연료 전지용 촉매를 담지시키는

공정과, 상기 카본 나노 튜브를 아이오노머로 피복하는 공정과, 열압을 가하여 상기 카본 나노 튜브를 전해질막에 접합시켜 제1 촉매층을 형성하는 공정을 구비한다. 이 형태의 연료 전지용 전극의 제조 방법에 따르면, 이 연료 전지용 전극의 제조 방법에 의해 제조된 연료 전지용 전극을 갖는 연료 전지가 사용될 때에, 카본 나노 튜브에 아이오노머가 얹고 균일하게 피복된 구조로 되어, 연료 전지가 하중을 받아 압축되어도, 제1 촉매층 중의 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0025] (16) 본 발명의 일 형태에 따르면, 막 전극 접합체의 제조 방법이 제공된다. 이 막 전극 접합체의 제조 방법은 상기 형태의 방법에 의해 연료 전지용 전극을 제조하는 공정과, 상기 전해질막의 상기 카본 나노 튜브를 접합시킨 면과 반대측의 면에 촉매 잉크를 도포·건조시켜 제2 촉매층을 형성하는 공정을 구비한다. 이 형태의 막 전극 접합체의 제조 방법에 따르면, 이 제조 방법에 의해 제조된 막 전극 접합체를 갖는 연료 전지가 사용될 때에, 연료 전지가 하중을 받아 압축되어도, 제1 촉매층 중의 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0026] (17) 본 발명의 일 형태에 따르면, 연료 전지의 제조 방법이 제공된다. 이 연료 전지의 제조 방법은 상기 형태의 방법에 의해 막 전극 접합체를 형성하는 공정과, 상기 막 전극 접합체의 외측 테두리에 프레임을 형성하는 공정과, 상기 막 전극 접합체의 양면의 상기 프레임보다 내측에 가스 확산층을 배치하는 공정과, 상기 가스 확산층의 외면에 세퍼레이터 플레이트를 배치하여 단셀을 제조하는 공정과, 상기 단셀을 적층하여, 상기 제1 촉매층의 두께가  $5[\mu\text{m}]$  이상  $20[\mu\text{m}]$  이하의 두께로 압축되도록 하중을 가하는 공정을 구비한다. 이 형태의 연료 전지의 제조 방법에 따르면, 전해질막과, 발전 개소인 연료 전지용 촉매의 거리가 짧아지므로, 전해질막으로부터 아이오노머를 경유하여 연료 전지용 촉매에 이르는 프로톤 도전성을 양호한 상태로 유지할 수 있으므로, 연료 전지의 발전 특성을 양호하게 하고, 또한 연료 전지를 적층해도 제1 촉매층 중의 카본 나노 튜브 사이의 가는 구멍이 폐색되기 어려우므로, 가스 확산성이나 생성수의 배수성의 악화를 억제하여, 발전 특성을 향상시킬 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 다양한 형태로 실현하는 것이 가능하다. 예를 들어, 연료 전지용 전극 외에, 막 전극 접합체, 연료 전지, 연료 전지용 전극의 제조 방법, 막 전극 접합체의 제조 방법, 연료 전지의 제조 방법 등의 형태로 실현할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 연료 전지의 개략 구성을 도시하는 설명도이다.

도 2는 막 전극 접합체의 제조 공정을 도시하는 설명도이다.

도 3은 카본 나노 튜브가 성장한 실리콘 기판을 현미경으로 위에서 본 상태를 모식적으로 도시하는 설명도이다.

도 4는 카본 나노 튜브가 성장한 실리콘 기판을 현미경으로 옆에서 본 상태를 모식적으로 도시하는 설명도이다.

도 5는 카본 나노 튜브의 굴곡도를 구하는 방법을 모식적으로 도시하는 설명도이다.

도 6은 발전 특성을 측정할 때의 연료 전지를 모식적으로 도시하는 설명도이다.

도 7은 캐소드 촉매층의 두께를  $20[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때의 연료 전지의 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치와 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께와 발전 특성 평가 결과의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 8은 캐소드 촉매층의 두께를  $15[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때의 연료 전지의 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치와 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께와 발전 특성 평가 결과의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 9는 캐소드 촉매층의 두께를  $10[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때의 연료 전지의 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치와 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께와 발전 특성 평가 결과의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 10은 캐소드 촉매층의 두께를  $5[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때의 연료 전지의 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치와 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께와 발전 특성 평가 결과의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 11은 캐소드 촉매층의 압축 후의 촉매층의 두께와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 12는 표준 아이오노머를 사용했을 때와 고산소 용해 아이오노머를 사용했을 때의 전류 밀도를 비교하는 설명도이다.

도 13은 전극 재료에 카본 나노 튜브를 사용했을 때의 전극 구조와 아이오노머 중의 산소 농도를 도시하는 설명도이다.

도 14는 전극 재료에 카본 입자를 사용했을 때의 전극 구조와 아이오노머 중의 산소 농도를 도시하는 설명도이다.

도 15는 아이오노머의 산소 용해도를 측정하는 장치의 일례를 도시하는 설명도이다.

도 16은 아이오노머/카본 질량비와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다.

도 17은 카본 나노 튜브의 아이오노머 피복 두께와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다.

### **발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0029] 다음에, 본 발명의 실시 형태에 대해, 이하의 순서로 설명한다.

[0030] A. 연료 전지의 구성:

[0031] B. 촉매 전극의 형성:

[0032] C. 평가:

[0033] A. 연료 전지의 구성:

도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 연료 전지의 개략 구성을 도시하는 설명도이다. 또한, 도 1에서는 연료 전지(10)의 단면 구조를 모식적으로 도시하고 있다. 연료 전지(10)는, 막 전극 접합체(100)와, 가스 확산층(140, 150)과, 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)와, 애노드 세퍼레이터 플레이트(170)와, 프레임(180)을 구비한다. 막 전극 접합체(100)는 전해질막(110)과, 캐소드 촉매층(120)과, 애노드 촉매층(130)을 구비한다.

[0035] 전해질막(110)으로서는, 예를 들어 퍼플루오로카본술폰산 폴리머 등의 불소계 수지나 탄화수소계 수지를 포함하는 프로톤 전도성의 이온 교환막을 사용하는 것이 가능하다. 본 실시 형태에서는 듀퐁사의 나피온(등록 상표)을 전해질막(110)으로서 사용하고 있다.

[0036] 본 실시 형태에서는 캐소드 촉매층(120)으로서, 백금을 담지한 카본 나노 튜브(CNT)와, 아이오노머를 포함하는 층을 사용하고 있다. 한편, 애노드 촉매층(130)으로서는, 백금을 담지한 카본 입자와, 아이오노머를 포함하는 층을 사용하고 있다. 애노드 촉매층(130)은 카본 나노 튜브를 포함하고 있지 않다. 본 실시 형태에서는 백금을 담지한 카본 나노 튜브(CNT)와, 아이오노머를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 「CNT 전극」이라고 칭하고, 이 백금을 담지한 카본 입자와, 아이오노머를 포함하는 촉매층을 포함하는 전극을 「카본 입자 전극」이라고 칭한다. 또한, 본 실시 형태에서는, 애노드 촉매층(130)은 카본 입자 전극이지만, CNT 전극이어도 된다. 또한, 본 실시 예에서는 카본 입자 혹은 카본 나노 튜브에 백금을 담지시키고 있지만, 백금 대신에 백금 합금, 예를 들어 백금 코발트, 백금 루테늄, 백금 철, 백금 니켈, 백금 구리를 채용해도 된다.

[0037] 막 전극 접합체(100)는 그 외측 테두리에 프레임(180)을 구비한다. 프레임(180)은 수지로 형성되어 있고, 수지의 사출 성형에 의해, 막 전극 접합체(100)와 일체로 되도록 형성된다. 프레임(180)은 막 전극 접합체를 지지함과 함께, 가스킷으로서도 기능하여, 연료 가스나 산화 가스의 누설을 억제한다.

[0038] 가스 확산층(140, 150)으로서는, 카본 부직포를 사용한 카본 클로스나 카본 페이퍼를 사용하는 것이 가능하고, 본 실시 예에서는 카본 페이퍼를 사용하고 있다. 또한, 가스 확산층(140, 150)으로서는, 카본 클로스나 카본 페이퍼 외에, 금속제나 수지제의 다공체를 사용하는 것도 가능하다.

[0039] 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)와, 애노드 세퍼레이터 플레이트(170)는 막 전극 접합체(100)를 사이에 두도록 배치된다. 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)의 막 전극 접합체(100)측에는 홈(165)이 형성되어 있고, 이 홈(165)은 산화 가스(공기)를 흘리기 위해 사용된다. 마찬가지로, 애노드 세퍼레이터 플레이트(170)의 막 전극 접합체(100)측에는 홈(175)이 형성되어 있고, 이 홈(175)은 연료 가스(수소)를 흘리기 위해 사용된다. 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)의 홈(165)이 형성된 면과 반대측의 면을 「면(168)」이라고 칭하고, 애노드 세퍼레이터 플레이트(170)의 홈(175)이 형성된 면과 반대측의 면을 「면(178)」이라고 칭한다. 연료 전지(10)가 적층된 경우에는, 면(168)과, 면(178)은 서로 대향하여 접촉한다. 면(168)과 면(178) 사이에 냉매 유로가 형성되도록, 면(168)과 면(178) 중 적어도 한쪽의 면은 냉매 유로를 형성하기 위한 홈을 구비하고 있어도 된다.

[0040] B. 촉매 전극의 형성:

[0041] 도 2는 막 전극 접합체의 제조 공정을 도시하는 설명도이다. 스텝 S100에서는 실리콘 기판(200) 상에 카본 나노 튜브(210)를 성장시킨다. 우선, 실리콘 기판(200) 상에, 카본 나노 튜브(210)의 성장 핵이 되는 철 촉매를, 스퍼터링 등에 의해 대략 균일하게 부착시킨다. 이 철 촉매의 두께는 50 nm 내지 200nm 정도로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 철 촉매의 두께는 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치, 혹은 카본 나노 튜브(210)의 개수 밀도[단위 면적당의 카본 나노 튜브(210)의 개수]에 영향을 미친다. 예를 들어, 철 촉매의 두께가 두꺼울수록, 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치를 짧게, 혹은 카본 나노 튜브(210)의 개수 밀도를 크게 할 수 있다. 또한, 철 촉매의 두께는 원하는 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치나 개수 밀도의 관계로 실험적으로 결정하는 것이 바람직하다. 철 촉매의 스퍼터링 후, 실리콘 기판(200)을 약 700°C로 가열하여 어닐 처리를 행한다. 어닐 처리는 실리콘 기판(200) 상의 철 촉매의 상태를, 균일하게 부착된 상태로부터 점 형상의 성장 핵의 상태로 변화시킨다.

[0042] 다음에, 실리콘 기판(200) 상의 철 촉매를 성장 핵으로 하여, 카본 나노 튜브(210)를 성장시킨다. 본 실시예에서는 CVD(Chemical Vapor Deposition)법에 의해, 카본 나노 튜브(210)를 성장시킨다. 우선, 어닐 처리가 행해진 실리콘 기판(200)을 석영관 내에 배치하여, 감압 하에서 헬륨 가스를 흘리면서, 석영관 내의 온도를 약 700°C까지 상승시킨다. 그 후, 헬륨 가스의 일부를 아세틸렌 가스로 치환하고, 헬륨 가스와 아세틸렌 가스의 혼합 가스를 흘려, 카본 나노 튜브(210)를 성장시킨다. 일반적으로, 헬륨 가스와 아세틸렌 가스의 혼합 가스를 흘리는 시간을 길게 하면, 카본 나노 튜브(210)의 길이를 길게 할 수 있다. 또한, 코어 사이 피치가 짧은(개수 밀도가 큰) 경우에는, 헬륨 가스와 아세틸렌 가스를 흘리는 시간이 동일한 길이라도, 카본 나노 튜브(210)의 길이는 짧아진다. 따라서, 헬륨과 아세틸렌 가스의 혼합 가스를 흘리는 시간은 카본 나노 튜브(210)의 길이와 코어 사이 피치의 크기를 고려하여, 실험적으로 구하는 것이 바람직하다. 그 후, 혼합 가스를 헬륨 가스만으로 전환하여 흘려, 카본 나노 튜브의 성장을 정지시키고, 자연 냉각을 행한다.

[0043] CVD법으로 실리콘 기판 상에 카본 나노 튜브(210)를 성장시키는 경우, 인접하는 카본 나노 튜브(210)에 의해 실리콘 기판(200)의 표면을 따른 방향의 성장이 제한된다. 그로 인해, 카본 나노 튜브(210)는 실리콘 기판(200)의 법선을 따른 방향으로 성장한다. 즉, 카본 나노 튜브(210)는 실리콘 기판(200)에 대해 수직 성장하기 쉽다.

[0044] 스텝 S110에서는 카본 나노 튜브(210)에 백금(220)을 담지시킨다. 예를 들어, 디니트로디아민 백금산 용액을 에탄올로 희석하고, 희석한 백금염 용액을 카본 나노 튜브(210)에 적하한다. 그 후, 건조·소성 환원함으로써, 카본 나노 튜브(210)에 백금(220)을 담지시킨다. 또한, 백금(220)의 담지량이 전극 1평방센티미터당 0.1[mg]으로 되도록, 백금염 용액의 백금 농도를 조제하고, 또한 적하 횟수를 조정하는 것이 바람직하다.

[0045] 스텝 S120에서는 카본 나노 튜브(210)의 표면에 아이오노머(230)를 피복시킨다. 구체적으로는, 아이오노머(230)의 분산 용액을 카본 나노 튜브(210)에 적하하여 건조시킴으로써, 카본 나노 튜브(210)의 표면을, 아이오노머(230)에 의해 피복시킨다. 또한, 아이오노머(230)의 분산 용액은 분산 용액 중에 포함되는 아이오노머(230)의 질량(I)과, 피복 대상인 카본 나노 튜브(210)의 탄소 질량(C)의 비인 아이오노머/카본 질량비(I/C)가 1.5로 되도록 조제한다. I/C의 값을 크게 하면, 아이오노머(230)의 피복 두께가 두꺼워지고, I/C의 값을 작게 하면, 아이오노머(230)의 피복 두께가 얇아진다.

[0046] 스텝 S130에서는 카본 나노 튜브(210)를 전해질막(110)에 접합시켜, 캐소드 촉매층(120)을 형성한다. 구체적으로는, 카본 나노 튜브(210)의 선단측에 전해질막(110)을 배치하여, 온도 140[°C]에서, 5[MPa]의 압력을 가하여, 카본 나노 튜브(210)를 전해질막(110)에 접합(열 전사)시킨다. 이를 공정에 의해, 캐소드 촉매층(120)을 형성한다.

[0047] 스텝 S140에서는 전해질막(110)의 다른 쪽의 면에 촉매 잉크를 도포·건조시켜, 애노드 촉매층(130)을 형성한다. 우선, 카본 입자(예를 들어, 카본 블랙)에 에탄올을 첨가하고, 또한 염화백금산 수용액을 첨가하여 교반한다. 그 후, 카본 입자를 포함하는 용액을 여과함으로써, 카본 입자에 백금을 담지시켜, 백금 담지 카본 입자를 얻는다. 다음에, 백금 담지 카본 입자에 에탄올과 물과 아이오노머를 첨가하여, 교반하고, 또한 초음파 분산을 행함으로써, 촉매 잉크를 작성한다. 다음에, 촉매 잉크를 전해질막(110)의 다른 쪽의 면에 도포하고, 건조시킴으로써, 애노드 촉매층(130)을 형성한다. 또한, 도 2에 있어서, 스텝 S140의 막 전극 접합체(100)는 스텝 S130과, 상하를 바꾸어 표시하고 있다. 이상의 공정에 의해, 막 전극 접합체(100)를 작성한다.

[0048] C. 평가:

[0049] C-1. 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치와 길이의 측정:

[0050] 도 3은 카본 나노 튜브(210)가 성장한 실리콘 기판(200)을 현미경으로 위에서 본 상태를 모식적으로 도시하는

설명도이다. 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa는, 도 3에 도시한 바와 같이 마이크로미터가 부착된 현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 카본 나노 튜브(210)가 성장한 기판을 현미경으로 위에서 본 경우에는, 도 3에 도시한 바와 같이 카본 나노 튜브(210)가 성장하고 있는 장소가 점으로서 표현된다. 따라서, 인접하는 2개의 카본 나노 튜브(210)의 간격을, 마이크로미터를 사용하여 측정함으로써, 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa를 측정할 수 있다.

[0051] 또한, 도 3에서는, 카본 나노 튜브(210)는, 편의상, 정방 격자로 배열하고 있는 것으로 하여 모식적으로 표현하고 있지만, 실제의 실리콘 기판(200) 상의 카본 나노 튜브(210)의 위치는 랜덤하게 배치하고 있다. 이러한 경우, 코어 사이 피치 Pa를 측정하는 카본 나노 튜브(210)의 선택 방법에 따라서는, 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa의 크기가 달라진다. 이러한 경우에는, 일정한 면적 Sa 중의 카본 나노 튜브(210)의 수를 카운트함으로써 단위 면적당의 카본 나노 튜브(210)의 개수(개수 밀도)를 카운트하여, 코어 사이 피치 Pa를 산출해도 된다.

[0052] 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치를 Pa[m], 1평방미터당의 카본 나노 튜브의 개수(이하, 「개수 밀도」라고도 칭함)를 Nd[개/m<sup>2</sup>]로 하면, 이하의 식 1 혹은 식 2의 관계가 있다.

[0053] <식 1>

$$Nd = 1 / (Pa)^2$$

[0055] <식 2>

$$Pa = (1 / \sqrt{Nd})$$

[0057] 따라서, 면적 Sa 중의 카본 나노 튜브(210)의 개수를 카운트하여, 개수 밀도를 산출하고, 식 2를 사용함으로써, 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa를 산출할 수 있다.

[0058] 또한, 도 3으로부터는, 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경 r도 측정할 수 있다. 본 실시예에서 사용되는 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경 r은 5 내지 50[nm]인 것이 바람직하다. 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경 r이 5[nm] 미만인 경우에는, 디니트로디아민 백금산 용액을 적하했을 때, 혹은 아이오노머를 적하했을 때에, 카본 나노 튜브(210)가 응집하는 번들화가 발생하기 쉬워진다. 카본 나노 튜브(210)의 번들의 내부는 가스가 확산되는 가는 구멍이 폐색되므로, 번들화는 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경 r이 50[nm]보다 큰 경우에는, 카본 나노 튜브(210)의 강성이 높아진다. 그로 인해, 연료 전지(10)를 적층하여 체결 가중을 가할 때에, 카본 나노 튜브(210)가 압축되지 않고 전해질막(110)에 꽂히고, 전해질막(110)을 관통하여 단락한다는 문제가 일어나는 경우가 있다. 상기 관점으로부터, 보다 바람직한 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경 r은 10 내지 30[nm]이다.

[0059] 도 4는 카본 나노 튜브(210)가 성장한 실리콘 기판(200)을 현미경으로 옆에서 본 모습을 모식적으로 도시하는 설명도이다. 카본 나노 튜브(210)의 길이 La는, 도 4에 도시한 바와 같이 마이크로미터가 부착된 현미경을 사용하여 측정할 수 있다.

[0060] 또한, 카본 나노 튜브(210)의 개수 밀도 Nd나 코어 사이 피치 Pa는 이하와 같이 하여 산출할 수도 있다. 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경을 r[m], 카본 나노 튜브(210)의 질량을 W[kg], 카본 나노 튜브(210)의 굴곡도를 τ, 카본 나노 튜브총의 두께를 H[m], 카본 나노 튜브(210)의 밀도를 d[kg/m<sup>3</sup>]로 하면, 실리콘 기판(200) 상의 카본 나노 튜브(210)의 개수는 이하의 식 3에 의해 나타낼 수 있다.

[0061] <식 3>

$$\text{개수[개]} = (W/d) / (\pi r^2 \times H \times \tau)$$

[0063] 또한, 카본 나노 튜브총의 두께 H[m]는 카본 나노 튜브(210)의 길이 La와 동등하다.

[0064] 식 3의 우변 분자의 (W/d)는 카본 나노 튜브(210)의 질량을 카본 나노 튜브의 밀도로 나눈 것으로, 실리콘 기판(200) 상의 카본 나노 튜브(210)가 차지하는 체적을 나타내고 있다. 분모의  $\pi r^2 \times H$ 는 카본 나노 튜브(210)의 1개의 단면적을 나타내고 있다. 따라서,  $\pi r^2 \times H$ 는 카본 나노 튜브를 곧은 원기둥이라고 가정했을 때의 카본 나노 튜브(210)의 1개의 체적을 나타낸다. 여기서, 카본 나노 튜브(210)는 반드시 곧은 것은 아니고, 예를 들어 파형으로 굴곡되어 있는 경우가 있다. 굴곡의 정도는 굴곡도 τ로 나타난다. 굴곡도 τ는 원기둥의 체적으로부

터, 카본 나노 튜브(210)가 굴곡되어 있는 경우의 카본 나노 튜브(210)의 1개당의 체적을 환산하기 위한 환산 계수로서 사용할 수 있다. 즉, 식 3은 카본 나노 튜브(210)의 전체 체적을, 카본 나노 튜브(210)의 1개당의 체적으로 나눔으로써, 개수를 산출하고 있다. 식 3의 카본 나노 튜브(210)의 질량  $W[\text{kg}]$ 를, 1평방미터당의 질량  $w[\text{kg}/\text{m}^2]$ 로 치환하면, 식 3으로부터 개수 밀도가 얻어진다. 또한, 카본 나노 튜브(210)의 외경의 반경  $r$  및 카본 나노 튜브(210)의 길이는, 도 3, 도 4에 도시한 방법에 의해, 마이크로미터가 부착된 현미경으로 측정할 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브(210)의 밀도는  $1.33$  내지  $1.40[\text{g}/\text{cm}^3]$  ( $1.33 \times 10^3$  내지  $1.40 \times 10^3[\text{kg}/\text{m}^3]$ )이다.

[0065] 도 5는 카본 나노 튜브(210)의 굴곡도  $\tau$ 의 구하는 방법을 모식적으로 도시하는 설명도이다. 카본 나노 튜브(210)의 양단부의 거리를  $La[\text{m}]$ 로 한다. 이 거리  $La$ 는, 도 4에 도시한 방법에 의해 구할 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브(210)의 중심축을 따른 길이를  $Lb[\text{m}]$ 로 한다. 이  $Lb$ 의 길이는, 예를 들어 카본 나노 튜브(210)의 현미경 사진으로부터 구할 수 있다. 또한, 카본 나노 튜브(210)는 3차원적으로 굴곡되어 있으므로, 예를 들어 직교하는 2방향으로부터 각각 찍은 2매의 현미경 사진을 사용하여, 길이  $Lb$ 를 구하는 것이 바람직하다. 굴곡도  $\tau$ 는 이하의 식 4로 산출할 수 있다. 굴곡도  $\tau$ 는 무차원수이고, 1 이상의 값이다.

[0066] <식 4>

$$\tau = L_b b / L_a$$

#### C-2. 발전 특성의 측정 방법:

[0069] 도 6은 발전 특성을 측정할 때의 연료 전지를 모식적으로 도시하는 설명도이다. 도 6에 도시하는 연료 전지의, 도 1에 도시하는 연료 전지와의 차이는 이하의 점이다. 도 1에 도시하는 연료 전지에서는 전해질막(110)의 외측 테두리를 프레임(180)이 지지하고 있지만, 도 6에 도시하는 연료 전지에서는 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)와 전해질막(110) 사이 및 애노드 세퍼레이터 플레이트(170)와 전해질막(110) 사이에 스페이서(190)를 구비하고 있다. 스페이서(190)는 캐소드 세퍼레이터 플레이트(160)와, 애노드 세퍼레이터 플레이트(170) 사이를 프레스하여 압축했을 때의 캐소드 촉매층(120)과 애노드 촉매층(130)의 두께를 정하기 위한 부재이다. 즉, 스페이서(190)의 두께를 바꿈으로써, 캐소드 촉매층(120)과 애노드 촉매층(130)의 압축 후의 두께를 바꿀 수 있다.

#### C-3. 카본 나노 튜브의 각종 파라미터와 발전 특성:

[0071] 도 7은 캐소드 촉매층의 두께를  $20[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때의, 발전 특성 평가 결과를 나타내는 설명도이다. 도 7의 횡축은 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께  $La$ 이고, 좌축의 종축은 카본 나노 튜브의 코어 사이 피치이고, 우축의 종축은 카본 나노 튜브의 개수 밀도이다. 또한, 압축 전의 카본 나노 튜브층의 두께  $La$ 는, 상술한 바와 같이 도 4에서 측정한 카본 나노 튜브(210)의 길이  $La$ 에 대응하는 것이다. 발전 특성 평가에 사용한 전극 조건과, 측정 조건과, 판정 조건은 이하와 같다.

[0072] (1) 전극 조건

[0073] 백금 담지량:  $0.1[\text{mg}/\text{cm}^2]$

[0074] 아이오노머: 듀퐁사제의 DE2020CS

[0075] I/C 질량비 = 1.5

[0076] (2) 측정 조건

[0077] 셀 온도:  $70^\circ\text{C}$

[0078] 애노드 가스: 화학양론비 1.2, 압력  $140[\text{kPa}]$ , 가습 없음

[0079] 캐소드 가스: 화학양론비 1.5, 압력  $140[\text{kPa}]$ , 가습 없음

[0080] (3) 판정 조건

[0081] 연료 전지로부터  $2.0[\text{A}/\text{cm}^2]$ 의 전류를 인출했을 때의 전압을 측정하였다. 전압이  $0.6[\text{V}]$  이상인 경우를, 우량으로 하고, 도 7에서는 이중 원으로 나타내고 있다. 전압이  $0[\text{V}]$  초과부터  $0.6[\text{V}]$  미만은 양호로 하고, 도 7에서는 백색 원으로 나타내고 있다. 또한, 발전할 수 없었던 것은 발전 불가로 하고, 도 7에서는 X로 나타내고 있다.

[0082] 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 발전 특성이 양호 이상인 범위는, 이하와 같다.

### 표 1

코어 사이 퍼치 Pa[nm]	압축 전의 CNT 길이 La[μm]	개수 밀도 Nd[개/m <sup>2</sup> ]
30≤Pa≤60	90≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 11 \times 10^{13}$
60<Pa≤180	130≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 5.9 \times 10^{13}$
180<Pa≤240	170≤La≤250	$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 3.4 \times 10^{13}$

[0083]

[0084] 또한, 도 7의 양호 이상의 영역은 이하의 식 5, 식 6의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.

[0085] <식 5>

$$30 \leq La \leq 240$$

[0087] <식 6>

$$0.351 \times La + 75 \leq Pa \leq 250$$

[0089] 예를 들어, 압축 전의 카본 나노 튜브(210)의 길이  $La=30[\mu\text{m}]$ 일 때에는, 식 6으로부터, 코어 사이 퍼치 Pa [nm]의 범위는, 구체적으로는 이하의 식 7로 나타난다.

[0090] <식 7>

$$0.351 \times 30 + 75 = 85.53 [\text{nm}] \leq Pa \leq 250 [\text{nm}]$$

[0092] 길이 La의 최댓값(240[μm])과 코어 사이 퍼치 Pa의 최댓값(250[nm])은 평가에서 사용한 이들 파라미터의 최댓값이고, 실용적으로는 이들 최댓값 이하의 범위로 충분하다.

[0093] 또한, 도 7의 양호 이상의 범위는 압축 전의 카본 나노 튜브(210)의 길이 La[μm]와 개수 밀도 Nd[개/m<sup>2</sup>]를 사용하여, 상기 식 5, 식 6 대신에, 이하의 식 8, 식 9를 사용하여 나타내는 것도 가능하다.

[0094] <식 8>

$$30 \leq La \leq 240$$

[0096] <식 9>

$$1.7 \times 10^{13} \leq Nd \leq 1 \times 10^{18} / (0.351 \times La + 75)^2$$

[0098] 또한, 식 9에서는 분모의  $(0.351 \times La + 75)$ 는, 식 7에서 나타낸 바와 같이 나노미터(nm)를 단위로 하는 것이다. 그로 인해, 식 9에서는 「평방미터당」으로 환산하기 위해, 우변의 분자에  $(1 \times 10^{18})$ 을 곱하고 있다.

[0099] 또한, 도 7로부터, 발전 특성이 우량인 범위는 이하의 식 10, 식 11의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.

[0100] <식 10>

$$60 \leq La \leq 210$$

[0102] <식 11>

$$0.666 \times La + 80 \leq Pa \leq 0.833 \times La + 132.5$$

[0104] 도 8로부터 도 10은, 각각, 캐소드 촉매층(120)의 두께를 15[μm], 10[μm], 5[μm]로 압축했을 때의, 발전 특성 평가 결과를 나타내는 설명도이다. 도 8 내지 도 10과, 도 7은 압축 후의 캐소드 촉매층(120)의 두께가 다르지만, 다른 조건은 동일하다. 이하, 각각의 그래프에 대해, 양호 이상의 범위 및 우량의 범위는 이하와 같다.

- [0105] 도 8의 양호 이상의 영역은 이하의 식 12, 식 13의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0106] <식 12>
- [0107]  $30 \leq La \leq 240$
- [0108] <식 13>
- [0109]  $0.381 \times La + 78.6 \leq Pa \leq 250$
- [0110] 또한, 도 8의 우량 영역은 이하의 식 14, 식 15의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0111] <식 14>
- [0112]  $30 \leq La \leq 210$
- [0113] <식 15>
- [0114]  $0.78 \times La + 78 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 150$
- [0115] 도 9의 양호 이상의 영역은 이하의 식 16, 식 17의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0116] <식 16>
- [0117]  $30 \leq La \leq 240$
- [0118] <식 17>
- [0119]  $0.705 \times La + 59.3 \leq Pa \leq 250$
- [0120] 또한, 도 9의 우량 영역은 이하의 식 18, 식 19의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0121] <식 18>
- [0122]  $30 \leq La \leq 240$
- [0123] <식 19>
- [0124]  $0.611 \times La + 82.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$
- [0125] 또한, 식 19는 개수 밀도 Nd로 규정하면, 이하의 식 20으로 나타낼 수 있다.
- [0126] <식 20>
- [0127]  $1 \times 10^{18} / (1.333 \times La + 190)^2 \leq Nd \leq 1 \times 10^{18} / (0.611 \times La + 82.5)^2$
- [0128] 도 10의 양호 이상의 영역은 이하의 식 21, 식 22의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0129] <식 21>
- [0130]  $30 \leq La \leq 150$
- [0131] <식 22>
- [0132]  $0.966 \times La + 95.5 \leq Pa \leq 250$
- [0133] 또한, 도 10의 우량 영역은 이하의 식 23, 식 24의 양쪽의 식을 만족시키는 범위로서 나타낼 수 있다.
- [0134] <식 23>
- [0135]  $30 \leq La \leq 150$

[0136] &lt;식 24&gt;

$$0.966 \times La + 95.5 \leq Pa \leq 1.333 \times La + 190$$

[0138] 도 7 내지 도 10을 비교하면 알 수 있는 바와 같이, 캐소드 촉매층(120)의 두께가 보다 얇아지면, 그래프의 우측 하방의 발전 불가의 영역이 커진다. 이 영역은 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa가 짧고(혹은 개수 밀도 Nd가 크고), 압축 전의 카본 나노 튜브(210)의 길이 La가 긴 영역이다. 캐소드 촉매층(120)을 압축한 경우, 이 영역에서는 압축에 의해 카본 나노 튜브(210) 사이의 가는 구멍이 폐색되어, 가스 확산성을 악화시키거나, 혹은 생성수의 배수성을 악화시키기 때문이라고 생각된다. 즉, 카본 나노 튜브(210)를 보다 압축한 쪽이, 그래프의 우측 하방의 발전 불가의 영역이 보다 커져 간다고 생각된다. 또한, 이와 같은 영역에서는 가스 확산성의 악화, 배수성의 악화에 의해, 농도 과전압이 증가하여, 발전 가능해도 전압 저하가 발생할 우려도 있다.

[0139] 또한, 캐소드 촉매층(120)을  $5[\mu\text{m}]$  이하로 얇게 압축하는 경우에는, 연료 전지(10)를 적층할 때에 높은 체결 가중이 가해진다. 이 경우, 높은 체결 가중에 의해, 캐소드 촉매층(120) 중의 카본 나노 튜브(210)나, 가스 확산층(140) 중의 카본 섬유가, 전해질막(110)에 끊혀, 크로스 누설이 발생하기 쉬워진다. 따라서, 캐소드 촉매층(120)의 두께를  $5[\mu\text{m}]$  이하로 얇게 압축하지 않는 것이 바람직하다.

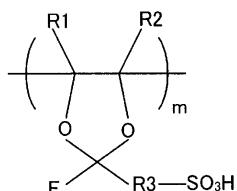
[0140] 발전 특성이 우량인 영역에서 비교하면, 캐소드 촉매층을 10 내지  $15[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때(도 8, 도 9)가 가장 넓고, 그것보다도 압축의 크기가 작든 크든, 우량 영역의 크기는 작아진다. 압축하면, 전해질막(110)과, 발전 개소인 캐소드 촉매층(120)의 거리가 짧아지므로, 전해질막(110)으로부터 아이오노머(230)를 경유하여 연료 전지 용 촉매[백금(220)]에 이르는 프로톤 도전성을 양호한 상태로 유지할 수 있으므로, 발전 특성이 향상된다. 단, 지나치게 압축하면, 상술한 바와 같이, 카본 나노 튜브(210) 사이의 가는 구멍이 보다 폐색되어, 가스 확산성을 보다 악화시키거나, 혹은 생성수의 배수성을 보다 악화시킨다고 생각된다. 양자의 밸런스로부터, 발전이 우량인 영역은 캐소드 촉매층(120)을 10 내지  $15[\mu\text{m}]$ 로 압축했을 때가 가장 넓어진다.

[0141] 도 11은 캐소드 촉매층의 압축 후의 촉매층의 두께와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다. 도 11에서는 카본 나노 튜브(210)의 압축 전의 길이 La를  $40[\mu\text{m}]$ , 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa를  $170[\text{nm}]$ 로 했을 때의 캐소드 촉매층(120)의 두께와, 전압 0.6V일 때의 전류 밀도의 관계를 플롯하고 있다. 도 11로부터, 캐소드 촉매층(120)의 압축 후의 두께의 바람직한 범위는  $5[\mu\text{m}]$ 로부터  $20[\mu\text{m}]$ 의 범위이고, 더욱 바람직한 범위는  $7.5[\mu\text{m}]$ 로부터  $17.5[\mu\text{m}]$ 의 범위이다. 또한, 더욱 바람직한 범위의 하한측에 대해서는, 도 7 내지 도 10의 결과를 참고로 하여,  $5[\mu\text{m}]$ 가 아니라  $7.5[\mu\text{m}]$ 로 하였다.

#### C-4. 아이오노머와 발전 특성:

[0143] 도 12는 표준 아이오노머를 사용했을 때와, 고산소 용해 아이오노머를 사용했을 때의 전류 밀도를 비교하는 설명도이다. 이 비교에 있어서, 표준 아이오노머로서, 듀퐁사의 DE2020CS를 사용하였다. 또한, 고산소 용해 아이오노머로서는, 본원 출원인이 일본 특허 출원 제2010-229903(일본 특허 출원 공개 제2012-84398)에서 개시한, 다음의 화학식(화학식 1)으로 나타나는 아이오노머를 사용하였다.

#### 화학식 1



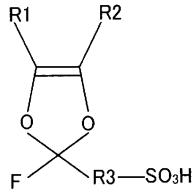
[0144]

[0145] 상기 화학식(화학식 1)에 있어서, R1, R2는, 각각, 불소 원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 퍼플루오로알킬기이다. 또한, R1, R2를 구성하는 퍼플루오로알킬기는, 각각, 분자 사슬에 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 또한, R3은 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬렌기이다. R3을 구성하는 퍼플루오로알킬렌기는 분자 사슬에 산소 원자를 갖고 있어도 된다. 또한, 술포기(-SO<sub>3</sub>H) 대신에, 트리플루오로메틸기(-CF<sub>3</sub>)를 사용하는 것이어도 된다. 또한, m은 1 이상의 정수이다.

[0146] 또한, 고산소 용해 아이오노머는 이하의 화학식(화학식 2)으로 나타나는 모노머를 중합함으로써 얻는 것이 가능

하다.

## 화학식 2



[0147]

[0148] 도 12로부터, 카본 입자 전극과, CNT 전극의 비교에서는, CNT 전극의 쪽이 전류 밀도가 큰 것을 알 수 있다. 또한, 카본 입자 전극, CNT 전극 중 어느 것에 있어서도, 표준 아이오노머를 사용하는 것보다도, 고산소 용해 아이오노머를 사용한 쪽이 전류 밀도가 큰 것을 알 수 있다. 특히, 아이오노머를 표준으로부터 고산소 용해 아이오노머로 전환했을 때, CNT 전극을 사용한 쪽이, 카본 입자 전극을 사용했을 때보다도, 전류 밀도의 증가량이 크게 되어 있다.

[0149]

도 13은 전극 재료에 카본 나노 튜브를 사용했을 때의 전극 구조와 아이오노머 중의 산소 농도를 도시하는 설명도이다. 전극 재료에 카본 나노 튜브(210)를 사용한 경우, 카본 나노 튜브(210)는  $\pi$  전자를 다수 갖고 있으므로, 전자는 카본 나노 튜브(210) 상을 용이하게 이동할 수 있다. 또한, 아이오노머(230)는 대략 원통형의 카본 나노 튜브(210)의 표면 전체를 얇게 덮는다. 따라서, 아이오노머(230)의 표면으로부터 백금(220)까지의 거리가 약 10nm 정도로 얇다. 이러한 경우, 아이오노머(230)의 표면으로부터 백금(220)까지의 거리가 얕으므로, 아이오노머(230) 중의 산소 확산성은 발전 특성에 대해 그다지 문제가 되지는 않는다. 이러한 경우, 아이오노머(230)의 산소 용해도를 높게 하면, 백금(220)에 고농도의 산소를 공급할 수 있다. 따라서, 고산소 용해 아이오노머를 사용하면, 백금으로의 산소 공급량이 많아져, 전류 밀도를 크게 할 수 있다.

[0150]

도 14는 전극 재료에 카본 입자를 사용했을 때의 전극 구조와 아이오노머 중의 산소 농도를 도시하는 설명도이다. 전극 재료에 카본 입자(250)를 사용한 경우, 카본 입자(250)는 응집체를 형성하고, 그 주위를 아이오노머(230)가 덮는 상태로 된다. 이러한 경우, 카본 입자(250) 자체는 도전성이 있어도, 응집체를 형성하는 카본 입자(250)끼리의 사이에서는 접촉 저항이 크기 때문에, 전류가 흐르기 어렵다. 또한, 아이오노머에 피복되어 있지 않은 백금(220)(촉매)이 일부 존재하므로, 모든 백금에 프로톤을 공급할 수 없다. 따라서, CNT 전극의 쪽이 카본 입자 전극보다도, 전류 밀도를 크게 할 수 있다. 또한, 카본 입자 전극의 카본 입자(250)의 응집체는 큰 둉어리를 형성하고 있다. 이와 같은 경우, 아이오노머(230)의 표면으로부터 백금까지의 평균적인 거리는 100nm 정도로 비교적 크다. 이와 같은 경우, 아이오노머(230) 중의 산소의 이동 거리가 크기 때문에, 아이오노머(230)의 산소 용해도뿐만 아니라, 아이오노머(230)의 산소 확산성도 발전 특성에 영향을 미친다. 따라서, 아이오노머(230)로서, 고산소 용해 아이오노머를 사용한 경우, 전류 밀도를 증가시킬 수는 있지만, CNT 전극을 사용한 정도로 효과적으로 증가시킬 수 없다. 즉, 아이오노머(230)의 피복 두께가 얕고, 아이오노머(230)의 표면으로부터 백금까지의 거리가 얕은 CNT 전극의 쪽이, 아이오노머(230)의 산소 확산성의 영향이 적으므로, 전류 밀도를 향상시키기 쉽다.

[0151]

도 15는 아이오노머의 산소 용해도를 측정하는 장치의 일례를 도시하는 설명도이다. 아이오노머의 산소 용해도의 측정은 참고 문헌 「Z.Ogumi, Z.Takehara, and S.Yoshizawa, J. Electrochem. Soc., 131, 769(1984)」에 기재된 방법을 사용하여 행하였다. 아이오노머의 산소 용해도 측정 장치(300)는 측정 대상인 막(310)과, 작용 전극(320)과, 대향 전극(330)과, 참조 전극(340)과, 가스실(350)과, 용액실(360)을 구비한다. 막(310)은 가스실(350)과 용액실(360)을 구획하도록 배치되어 있다. 용액실(360)은, 예를 들어 0.5M의 황산칼륨 용액으로 채워져 있다. 막(310)의 용액실(360)측 표면에는 작용 전극(320)이 배치된다. 작용 전극(320)은 SPE 복합 전극에 의해 형성되어 있다. 또한, 용액실(360)에는 대향 전극(330)과, 참조 전극(340)이 배치된다. 참조 전극(340)으로서, 은/염화은 전극을 사용하고 있다. 또한, 은/염화은 전극 대신에, 표준 수소 전극(SHE), 혹은 포화 칼로멜 전극(포화 감홍 전극)을 사용할 수 있다. 단, 표준 수소 전극은 수소 분압의 조정이 어렵고, 포화 칼로멜 전극에서는 수은을 사용하므로, 은/염화은 전극이 자주 사용된다.

[0152]

가스실(350)을 미리 질소로 채우고, 그 후 산소를 가스실에 도입한다. 산소는 막(310)에 용해되어, 작용 전극(320)측으로 이동한다. 작용 전극(320)을 사용하여 전위를 측정함으로써, 막(310)의 산소 용해도를 산출한다.

예를 들어, 측정된 전위로부터 네른스트의 식을 사용하여 막(310) 중의 산소 농도를 산출함으로써, 막(310)의 산소 용해도를 산출하는 것이 가능하다.

[0153] 「Zempachi Ogumi, Tohru Kuroe, and Zen-ichiro TakeharaZ., J.Electrochem. Soc.:ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY November 1985, Vol. 132, No. 11」의 Table III의 기재에 따르면, 나피온의 산소 용해도는 10.7 내지 10.9[mol/dm<sup>3</sup>]이다. 따라서, 산소 용해도가 이 값보다도 큰 아이오노머를 사용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 산소 용해도가 나피온의 산소 용해도의 약 2배의 20mol/(dm<sup>3</sup>) 이상인 아이오노머를 사용하는 것이 바람직하다.

[0154] 도 16은 아이오노머/카본 질량비와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다. 도 16에서는 카본 나노 튜브(210)의 압축 전의 길이 La를 40[μm], 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa를 170[nm]로 했을 때의 캐소드 촉매층(120)의 아이오노머/카본 질량비(I/C)와, 전압 0.6V일 때의 전류 밀도의 관계를 플롯하고 있다. 아이오노머/카본 질량비가 0.5 이상 3.0 이하이면, 전압 0.6[V]에서 2.0[A/cm<sup>2</sup>] 이상인 전류 밀도가 얻어졌다. 아이오노머/카본 질량비가 1.0 이상 2.5 이하이면 전압 0.6[V]에서 2.5[A/cm<sup>2</sup>] 이상인 전류 밀도가 얻어졌다. 따라서, 아이오노머/카본 질량비는 0.5 이상 3.0 이하가 바람직하고, 1.0 이상 2.5 이하이면 보다 바람직하다.

[0155] 도 17은 카본 나노 튜브의 아이오노머 피복 두께와 전류 밀도의 관계를 나타내는 설명도이다. 도 17에서는 카본 나노 튜브(210)의 압축 전의 길이 La를 40[μm], 카본 나노 튜브(210)의 코어 사이 피치 Pa를 170[nm]로 했을 때의 캐소드 촉매층(120)의 아이오노머 피복 두께와, 전압 0.6V일 때의 전류 밀도의 관계를 플롯하고 있다. 아이오노머 피복 두께가 2.5[nm] 이상 15[nm] 이하이면, 전압 0.6[V]에서 2.0[A/cm<sup>2</sup>] 이상인 전류 밀도가 얻어졌다. 아이오노머 피복 두께가 5[nm] 이상 12.5[nm] 이하이면, 전압 0.6[V]에서 2.5[A/cm<sup>2</sup>] 이상인 전류 밀도가 얻어졌다. 따라서, 아이오노머 피복 두께는 2.5[nm] 이상 15[nm] 이하가 바람직하고, 5[nm] 이상 12.5[nm] 이하이면 보다 바람직하다.

[0156] 이상, 몇 개의 실시예에 기초하여 본 발명의 실시 형태에 대해 설명하였지만, 상기한 발명의 실시 형태는 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위한 것이고, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 본 발명은 그 취지 및 특허 청구의 범위를 일탈하지 않고, 변경, 개량될 수 있음과 함께, 본 발명에는 그 등가물이 포함되는 것은 물론이다.

### 부호의 설명

10 : 연료 전지

20 : 카본 나노 튜브

100 : 막 전극 접합체

110 : 전해질막

120 : 캐소드 촉매층

130 : 애노드 촉매층

140 : 가스 확산층

160 : 캐소드 세퍼레이터 플레이트

165 : 홈

168 : 면

170 : 애노드 세퍼레이터 플레이트

175 : 홈

178 : 면

180 : 프레임

190 : 스페이서

200 : 실리콘 기판

210 : 카본 나노 튜브

220 : 백금

230 : 아이오노퍼

250 : 카본 입자

300 : 산소 용해도 측정 장치

310 : 막

320 : 작용 전극

330 : 대향 전극

340 : 참조 전극

350 : 가스실

360 : 용액실

r : 반경

W : 질량

w : 질량

SA : 면적

Pa : 코어 사이 피치

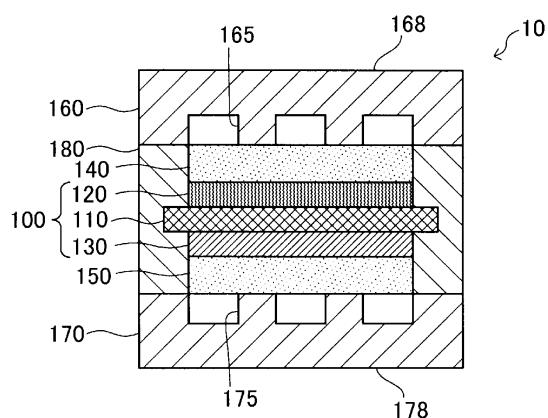
Sa : 면적

La : 길이

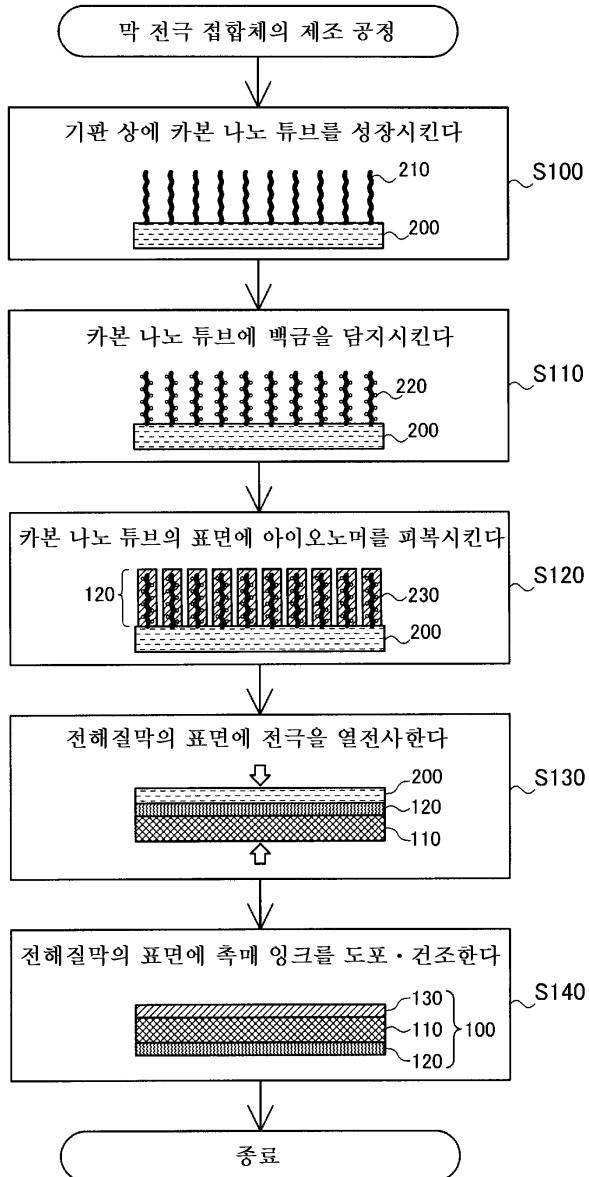
Nd : 개수 밀도

## 도면

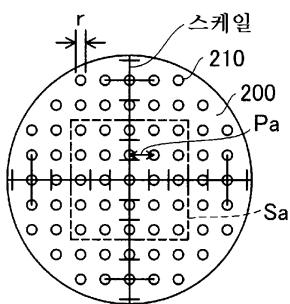
### 도면1



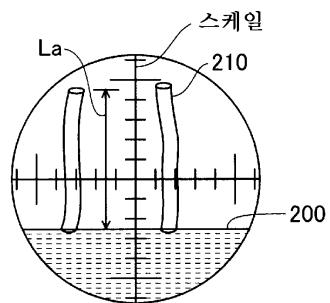
## 도면2



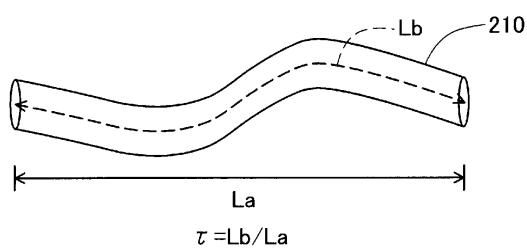
## 도면3



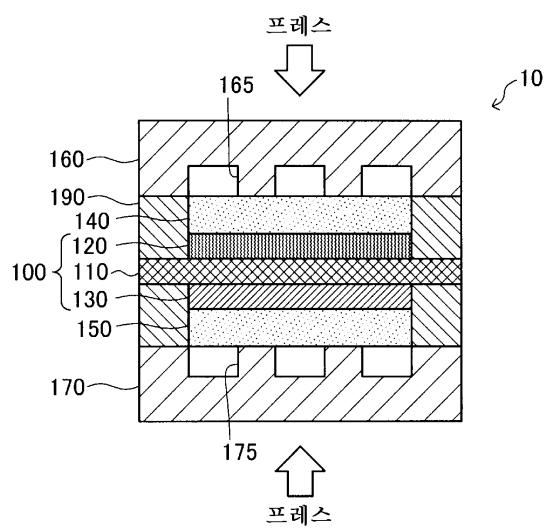
도면4



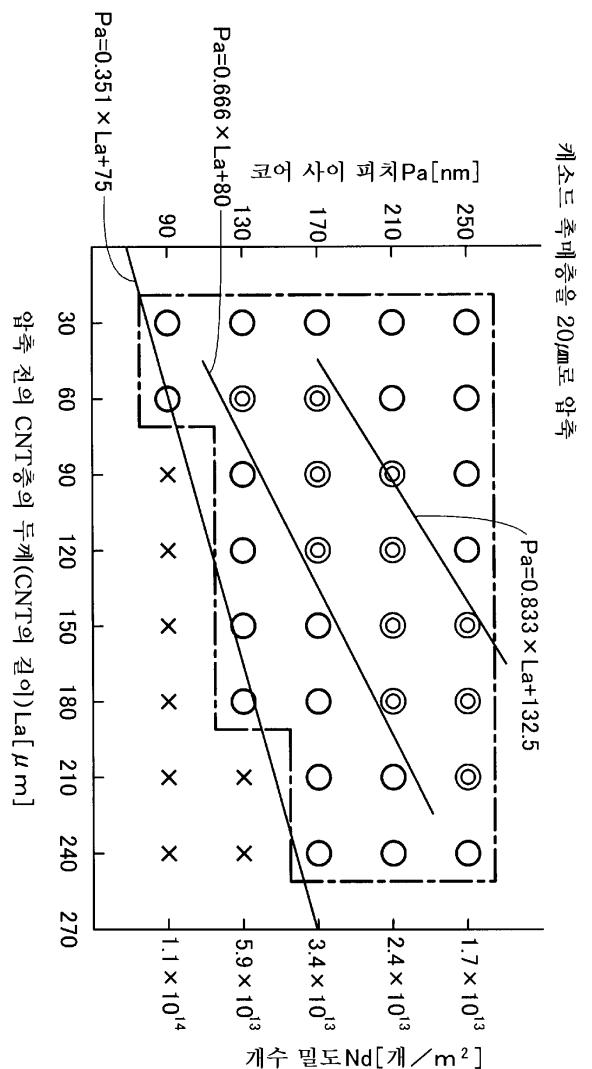
도면5



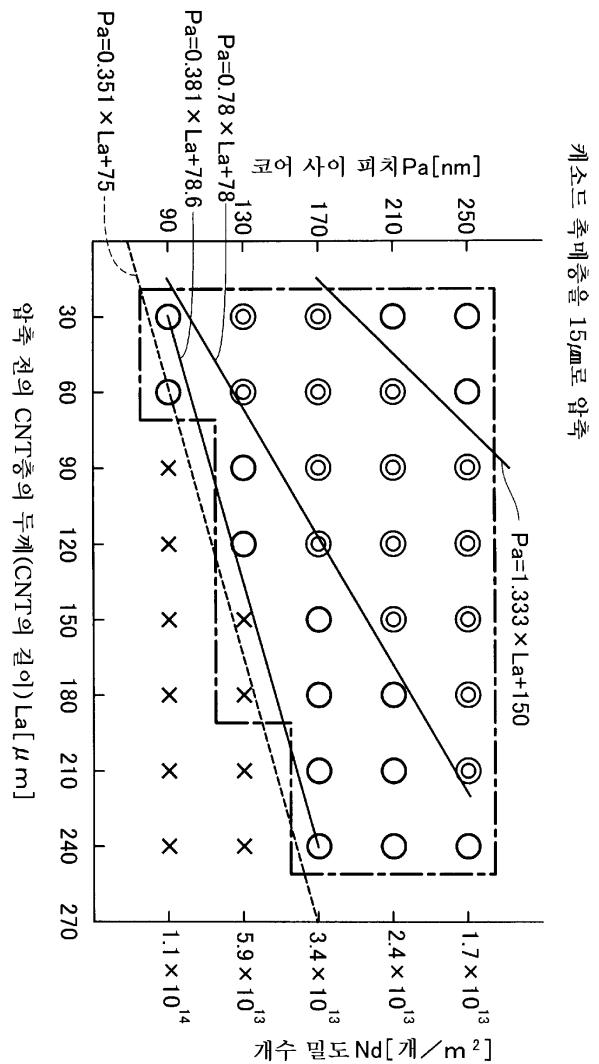
도면6



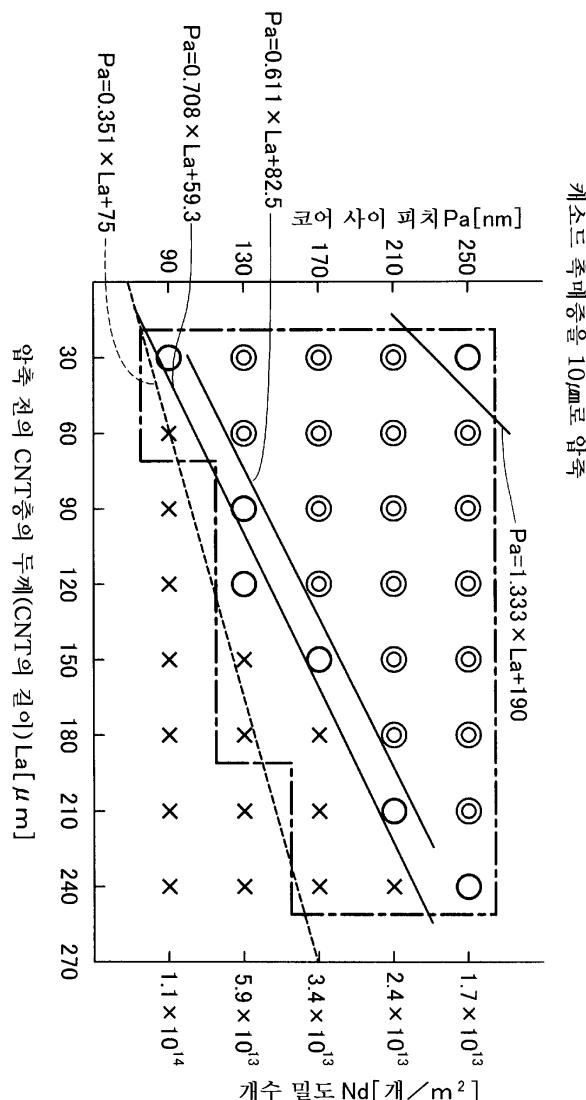
도면7



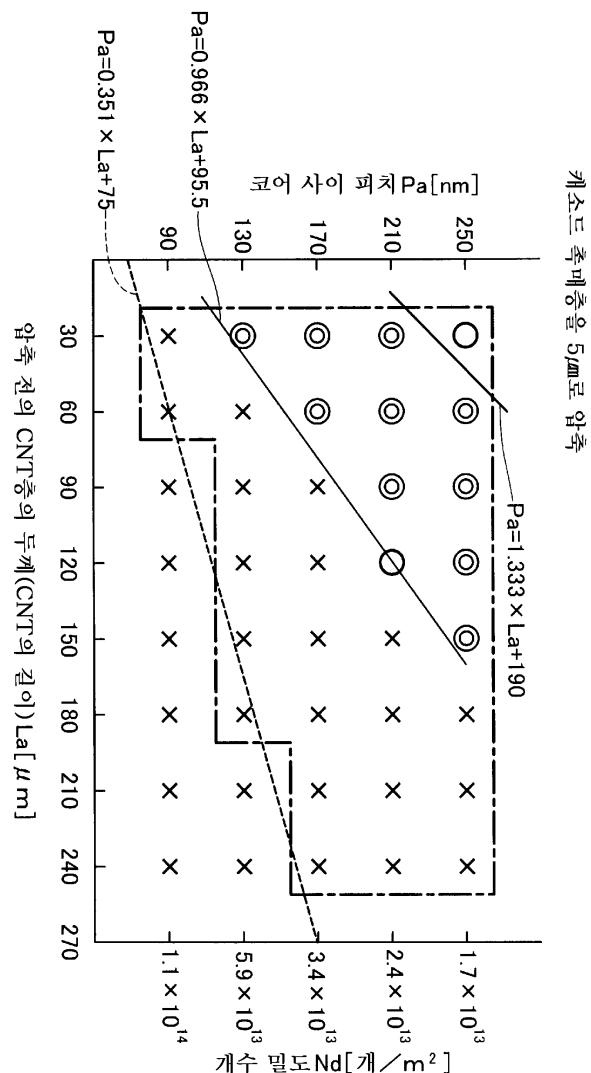
## 도면8



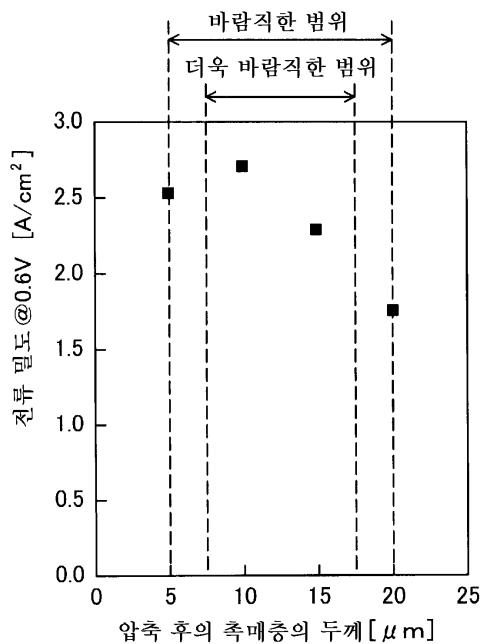
## 도면9



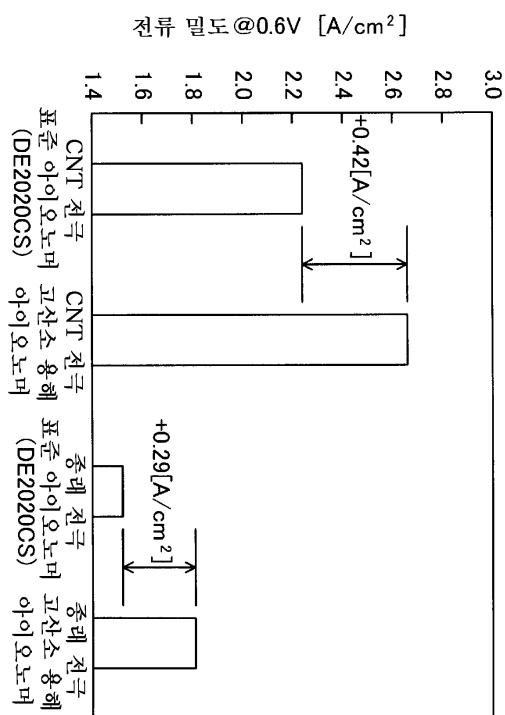
## 도면10



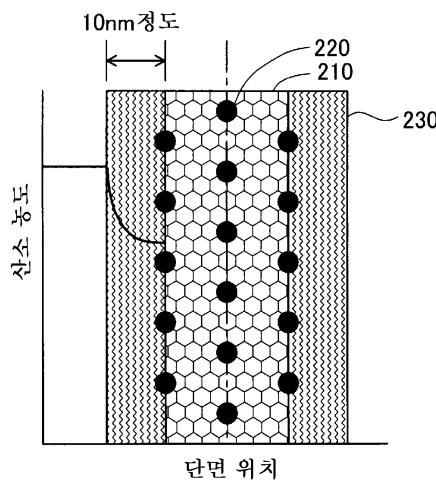
도면11



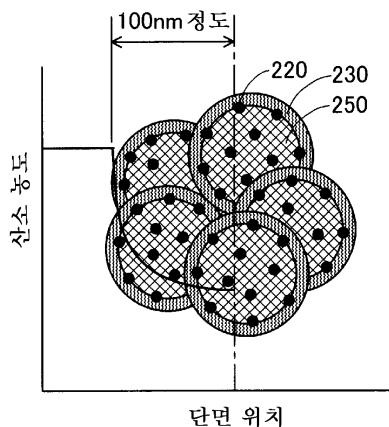
도면12



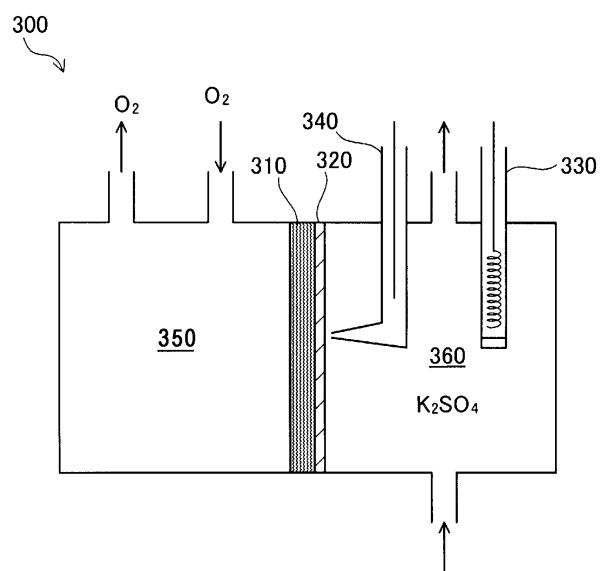
도면13



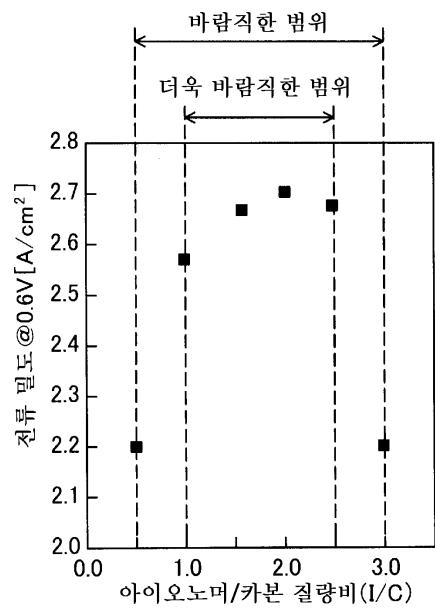
도면14



도면15



도면16



도면17

