



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148803
(43) 공개일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01) H01M 8/1004 (2016.01)	(71) 출원인 도레이 카부시키가이샤 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1
(52) CPC특허분류 H01M 4/8605 (2013.01) H01M 4/8668 (2013.01)	(72) 발명자 신바 요이치
(21) 출원번호 10-2024-7020218	일본 시가켄 오쓰시 오에 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 세타고쵸내
(22) 출원일자(국제) 2023년02월09일 심사청구일자 없음	무라스기 히데아키
(85) 번역문제출일자 2024년06월18일	일본 시가켄 오쓰시 오에 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 세타고쵸내
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/004296	가타야마 유타카
(87) 국제공개번호 WO 2023/157745 국제공개일자 2023년08월24일	일본 시가켄 오쓰시 오에 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 세타고쵸내
(30) 우선권주장 JP-P-2022-023441 2022년02월18일 일본(JP)	(74) 대리인 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 연료전지용 가스 확산 전극

(57) 요약

[과제] 연료전지의 애노드(anode) 가스 확산 전극에 공급되는 연료가 결핍함으로써 생기는, 역전위 상태에 있어 서도, 애노드 가스 확산 전극의 카본 부식의 진행이 억제되고, 셀의 발전 성능이 저하되지 않는, 가스 확산 전극 을 제공한다.

[해결 수단] 탄소섬유를 구성 재료로서 포함하는 導電性 다공질 기재(基材)와, 상기 도전성 다공질 기재의 한쪽 면에 접하는 미세 다공층을 가지는 가스 확산 전극으로서, 상기 미세 다공층은, 구성 재료로서 탄소미립자 및 플 루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지를 포함하고, 상기 탄소미립자의 비표면적을 $A(m^2/g)$, 상기 미세 다공층에 있어 서의 단위체적당의 상기 탄소미립자의 함유량과 상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 함유량을 각각 $B(g/cm^3)$, $C(g/cm^3)$ 로 했을 때, 이하에 나타내는 식 X의 값이 10~50인 가스 확산 전극.

$$A-30 \times (C/B) \quad (\text{식 X})$$

(52) CPC특허분류

H01M 4/8807 (2013.01)

H01M 4/926 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

H01M 2004/8684 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

Y02E 60/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소섬유를 구성 재료로서 포함하는 도전성(導電性) 다공질 기재(基材)와, 상기 도전성 다공질 기재의 한쪽 면에 접하는 미세 다공층을 가지는 가스 확산 전극으로서,

상기 미세 다공층은, 구성 재료로서 탄소미립자 및 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지를 포함하고, 상기 탄소미립자의 비표면적을 $A(\text{m}^2/\text{g})$, 상기 미세 다공층에서 있어의 단위체적당의 상기 탄소미립자의 함유량과 상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 함유량을 각각 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$, $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 했을 때, 이하에 나타내는 식 X의 값이 10~50인 가스 확산 전극:

$$A-30 \times (C/B) \text{ (식 X)}.$$

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식 X의 값이 10~28인, 가스 확산 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식 X의 값이 10~25인, 가스 확산 전극.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 탄소미립자가 비(非)포러스 탄소미립자인, 가스 확산 전극.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 탄소미립자의 비표면적이 $20 \sim 40 \text{m}^2/\text{g}$ 인, 가스 확산 전극.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 용점이 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 인, 가스 확산 전극.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 가스 확산 전극의 미세 다공층 측 표면의 산술평균거칠기가 $7 \mu\text{m}$ 이하인, 가스 확산 전극.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 기재된 가스 확산 전극을, 연료전지의 애노드(anode) 측 전극으로서 사용한 연료전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 연료전지, 특히 고체고분자형 연료전지에 사용되는 가스 확산 전극, 및 상기 가스 확산 전극을 포함하는 연료전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 수소를 포함하는 연료가스를 애노드(anode)에 공급하고, 산소를 포함하는 산화가스를 캐소드(cathode)에 공급하여, 양극에서 일어나는 전기화학반응에 의해 기전력(起電力)을 얻는 고체고분자형 연료전지는, 일반적으로, 세퍼레이터, 가스 확산 전극, 촉매층, 전해질막, 촉매층, 가스 확산 전극, 세퍼레이터를 순서대로 적층하여 구성되어 있는 셀을 1개의 단위로 하여, 복수의 셀이 직렬로 중첩된 스택으로 불리우는 발전유닛으로 구성되어 있다. 여기서, 촉매층, 전해질막, 촉매층의 3층의 부분을 촉매층 부착 전해질막(CCM: Catalyst Coated Membrane)이라 하고, CCM의 양측에 배치하는 가스 확산 전극을 포함한 5층의 부분을 막전극집합체(MEA: Membrane Electrode Assembly)라고 한다.
- [0003] 가스 확산 전극에는, 세퍼레이터로부터 공급되는 가스를 촉매층에 확산하기 위한 높은 가스 확산성과, 전기화학 반응에 따라 생성하는 물을 세퍼레이터에 배출하기 위한 높은 배수성, 및 발생한 전류를 인출하기 위한 높은 도전성(導電性)이 필요하다. 이에 따라, 탄소섬유 등의 도전성 섬유로 이루어지는 도전성 다공질 기재(基材)(이하, 간단히 「기재」로 칭하는 경우도 있음)를 사용하고, 그 표면에 미세 다공층(MPL: Micro Porous Layer)을 형성한 가스 확산 전극이 널리 사용되고 있다(특허문헌 1~3). 통상의 연료전지의 동작에 있어서, 애노드 측에서는 이하의 반응이 진행된다.
- [0004]
$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (1)$$
- [0005] 또한, 캐소드 측에서는 이하의 반응이 진행된다.
- [0006]
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
- [0007] 여기서, 캐소드 측에 의해 생성된 물의 일부가 전해질막을 침투하여 애노드 측으로 이동하여, 애노드 측의 습도를 높이는 경우가 있다. 그리고, 저온에서의 기동 시 등에, 애노드 측에서 물방울이 결로, 석출하여 세퍼레이터 유로(流路)를 폐색하는 것에 의해, 수소의 공급을 저해하는 경우가 있다. 이 때, 상기 셀은 연료 결핍 상태로 되어 발전은 계속할 수 없게 된다. 그러나, 상기 셀을 제외하고 스택내의 다른 셀은 발전을 계속하므로, 이들 발전 셀에 직렬로 연결된 연료 결핍 셀은 연료전지의 부하로서 그 양쪽 극에 큰 전압이 인가된다. 이와 같이 발전불가능에 빠진 연료 결핍 셀의 양쪽 극에는 통상 발전 시와 반대 방향의 전압이 인가되므로, 통상 이것을 역전위(CR: Cell Reversal) 상태라고 하고, 이 때, 상기 셀의 애노드 측에서는 전자를 공급하기 위해 이하의 2 종류의 반응이 생긴다.
- [0008]
$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad (3)$$
- [0009]
$$\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad (4)$$
- [0010] 여기서, 반응(3)은 물의 전기분해반응, 반응(4)는 카본의 전기화학적 부식 반응이며, 특히, 반응(4)는 애노드 촉매층의 구성 재료인 촉매 담지(擔持) 카본을 소비하므로, 촉매의 탈리(脫離)나 접촉 저항의 증가 등, 심각한 성능열화를 야기한다.
- [0011] 이에 대하여, 스택을 구성하는 각각의 셀의 전압을 항상 모니터링하고, 연료 결핍의 징후가 보이면 신속하게 출력 억제나 수소 유량 증가 등의 동작을 행함으로써 CR 상태를 회피하는 방법이 있다. 그러나, 본 방법으로는 연료전지 시스템의 비용 상승으로 이어지므로, CR 상태라도 카본 부식 반응을 억제하는 재료가 요구되고 있다.
- [0012] 이에, CR 상태에서 반응(3)을 촉진하기 위하여, 물의 전기분해를 촉진하는 방법이 채용되고 있다. 구체적으로는 산화이리듐이나 산화루테튬을 애노드 촉매인 백금 담지 카본과 혼합하는 것이 알려져 있다(특허문헌 4).
- [0013] 한편, CR 상태에서의 반응(4)은, 애노드 촉매층뿐만 아니라 애노드 촉매층과 접하는 애노드 가스 확산 전극의 미세 다공층 표면의 카본에 있어서도 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 애노드 촉매층과 애노드 가스 확산 전극의 접촉 계면에서의, 애노드 가스 확산 전극의 카본도 소실되는 것에 의해, 계면의 접촉 저항이 증대하여, 연료전지 셀의 발전 성능이 악화된다. 이에 대하여, 애노드 촉매층과 마찬가지로 상기 산화이리듐이나 산화루테튬을 애노드 가스 확산 전극에 혼합하는 방법도 있다.
- [0014] 그러나, 이러한 방법에 사용되는 물질은, 레어메탈(rare metal)을 포함하기 때문에 가격이 높고, 연료전지 셀의 비용 상승으로 이어지는 문제가 있었다.

- [0015] 또한, 촉매층에 사용되는 카본을 결정성이 높은 것으로 하여 열화를 억제하는 방법도 있다(특허문헌 5).
- [0016] 그러나, 결정성이 양호한 카본이라도 CR 상태에서의 반응(4)은 진행하기 때문에, 셀 전압의 저하를 충분히 억제할 수는 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2014-011163호 공보
(특허문헌 0002) 국제공개 제2016/076132호
(특허문헌 0003) 국제공개 제2015/125749호
(특허문헌 0004) 일본공개특허 제2020-087644호 공보
(특허문헌 0005) 국제공개 제2020/059501호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명은, 연료전지의 애노드 가스 확산 전극에 공급되는 연료가 결핍함으로써 생기는, CR 상태에 있어서도, 애노드 가스 확산 전극의 카본 부식의 진행이 억제되어, 셀의 발전 성능이 저하하지 않는, 가스 확산 전극을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기한 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 이하의 가스 확산 전극 및 연료전지를 제공한다.
- [0020] (1) 탄소섬유를 구성 재료로서 포함하는 도전성 다공질 기재와, 상기 도전성 다공질 기재의 한쪽 면에 접하는 미세 다공층을 가지는 가스 확산 전극으로서, 상기 미세 다공층은, 구성 재료로서 탄소미립자 및 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지를 포함하고, 상기 탄소미립자의 비표면적을 $A(m^2/g)$, 상기 미세 다공층에서의 단위체적당의 상기 탄소미립자의 함유량과 상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 함유량을 각각 $B(g/cm^3)$, $C(g/cm^3)$ 로 했을 때, 이하에 나타내는 식 X의 값이 10~50인 가스 확산 전극.
- [0021] $A-30 \times (C/B)$ 식 X)
- [0022] (2) 상기 식 X의 값이 10~28인 (1)에 기재된 가스 확산 전극.
- [0023] (3) 상기 식 X의 값이 10~25인 (1) 또는 (2)에 기재된 가스 확산 전극.
- [0024] (4) 상기 탄소미립자가 비(非)포러스 탄소미립자인, (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 가스 확산 전극.
- [0025] (5) 상기 탄소미립자의 비표면적이 $20 \sim 40 m^2/g$ 인, (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 가스 확산 전극.
- [0026] (6) 상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 용점이 $200 \sim 300^\circ C$ 인, (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 가스 확산 전극.
- [0027] (7) 상기 가스 확산 전극의 미세 다공층측 표면의 산술평균거칠기가 $7 \mu m$ 이하인, (1)~(6) 중 어느 하나에 기재된 가스 확산 전극.
- [0028] (8) (1)~(7) 중 어느 하나에 기재된 가스 확산 전극을, 연료전지의 애노드 측 전극으로서 사용한 연료전지.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 가스 확산 전극을 포함한 연료전지는, 저온에서의 기동 시라도, 연료 결핍 상태에서의 CR 상태에 대한 카본 열화를 억제할 수 있으므로, 발전 성능의 저하가 관찰되지 않는다. 이에 따라, 실제 차량에서의 장기 주행 시의 내구성이 향상된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 가스 확산 전극은, 도전성 다공질 기재 상에 미세 다공층이 형성된 구성을 가진다. 먼저, 도전성 다공질 기재에 대하여 설명한다.
- [0031] 본 발명에 있어서의 도전성 다공질 기재로서는, 탄소섬유직물, 탄소섬유초지체, 탄소섬유부직포, 카본펠트, 카본페이퍼, 카본클로스 등의 탄소섬유를 포함하는 다공질 기재가 사용된다. 여기서, 카본페이퍼는, 탄소섬유초지체를 수지탄화물로 결합하여 이루어지는 시트를 지칭하기로 한다. 이들 중에서도, 내부식성이 우수하므로, 카본펠트, 카본페이퍼, 카본클로스를 사용하는 것이 바람직하고, 또한 전해질막의 두께 방향의 치수 변화를 흡수하는 특성, 즉 「스프링성」이 우수하므로, 카본페이퍼를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 탄소섬유로서는, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계나 피치계, 레이온계 등을 예로 들 수 있다. 그 중에서도 PAN계 탄소섬유와 피치계 탄소섬유가, 기계적 강도가 우수하므로 바람직하게 사용된다. 또한, 레이온 섬유나 아크릴 섬유, 셀룰로오스 섬유 등의 천연섬유나 합성섬유를 혼합해도 된다.
- [0033] 탄소섬유의 단섬유의 평균직경은 3~20 μm 인 것이 바람직하다. 평균직경이 3 μm 이상이면, 도전성 다공질 기재의 세공(細孔)직경이 커져 배수성이 향상하여, 플러딩(flooding)을 억제할 수 있다. 한편, 평균직경이 20 μm 이하이면, 수증기확산성이 작아져, 드라이아웃(dry out)을 억제할 수 있다. 탄소섬유의 단섬유의 평균직경이 5~10 μm 이면 이러한 효과가 높아지므로, 더욱 바람직하다.
- [0034] 탄소섬유의 단섬유의 평균길이는 3~20mm인 것이 바람직하다. 평균길이가 3mm 이상이면, 도전성 다공질 기재의 기계적 강도, 도전성, 열전도성이 양호하게 된다. 한편, 평균길이가 20mm 이하이면, 초지 시의 탄소섬유의 분산성이 양호하게 되어, 균질한 도전성 다공질 기재가 얻어진다. 탄소섬유의 단섬유의 평균길이가 5~15mm이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하다.
- [0035] 도전성 다공질 기재의 단위면적당질량은 20~50g/m²인 것이 바람직하다. 단위면적당질량이 20g/m² 이상이면, 도전성 다공질 기재의 기계적 강도나 도전성이 향상한다. 한편, 단위면적당질량이 50g/m² 이하이면, 도전성 다공질 기재의 면직 방향(이하, 면직 방향은 두께 방향을 의미함)의 가스 확산성이 양호하게 되어, 발전 성능이 향상한다. 도전성 다공질 기재의 단위면적당질량이 30~40g/m²이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하다.
- [0036] 도전성 다공질 기재의 단위면적당질량의 조정은, 도전성 다공질 기재의 구성 재료인, 탄소섬유나 수지탄화물 등의 양을 제어함으로써 행할 수 있다.
- [0037] 도전성 다공질 기재는, 발수(撥水)처리가 행해진 것이 바람직하게 사용된다. 발수처리는, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지 등의 발수성 수지를 사용하여 행하는 것이 바람직하다. 상기 불소 수지로서는, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), FEP(테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체), PFA(테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체), ETFE(테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체), PVDF(폴리불화비닐리덴), PVF(폴리불화비닐) 등을 예로 들 수 있으며, 높은 발수성을 발현하는 PTFE, 혹은 FEP가 바람직하다.
- [0038] 발수성 수지의 양은 특별히 한정되지 않지만, 도전성 다공질 기재 전체를 100질량부로 하여, 0.1~20질량부가 바람직하다. 이 범위이면, 발수성이 충분히 발휘되는 한편, 발수성 수지가 가스 확산 경로가 되는 세공(細孔)을 막거나, 전기저항이 높아지는 것을 억제할 수 있다. 도전성 다공질 기재를 발수처리하는 방법은, 발수성 수지의 분산액에 도전성 다공질 기재를 침지하는 방법 외에, 다이코트, 스프레이코트 등에 의해 도전성 다공질 기재에 발수성 수지를 도포하는 방법도 적용할 수 있다. 또한, 불소 수지의 스퍼터링 등의 드라이 프로세스에 의한 가공도 적용할 수 있다. 그리고, 발수처리 후, 필요에 따라 건조공정, 나아가서는 발수성 수지를 기재 중에 젖게 하여 퍼지게 하기 위한 가열공정을 가해도 된다.
- [0039] 고체고분자형 연료 전지에 있어서, 가스 확산 전극은, 세퍼레이터로부터 공급되는 가스를 촉매에 확산시키기 위한 높은 가스 확산성 및 전기화학반응에 따라 생성되는 물을 세퍼레이터에 배출하기 위한 높은 배수성이 요구된다. 이 때문에, 도전성 다공질 기재는, 10~100 μm 에 세공직경의 피크를 가지는 것이 바람직하다. 세공직경과 그 분포는, 수은세공분포측정기에 의한 세공 직경 분포 측정에 의해 구할 수 있다. 도전성 다공질 기재의 세공 직경을 구하기 위해서는, 도전성 다공질 기재만을 측정해도 되고, 미세 다공층 형성 후의 가스 확산 전극을 측정해도 된다. 가스 확산 전극을 측정하는 경우, 가스 확산 전극의 면직 단면(두께 방향과 평행한 단면)의 주사형 전자현미경(SEM) 관찰에 의해 각 층 구조를 확인하고, SEM상에 의해 도전성 다공질 기재의 세공부분의 직경을 개략적으로 구한다. 계속해서, 수은세공분포측정기에 의해 얻어지는 복수의 세공직경의 피크와, 상기 SEM상

에 의한 개략적인 값을 대응시키면서, 도전성 다공질 기재의 세공직경을 결정한다.

- [0040] 본 발명에 있어서는, 도전성 다공질 기재의 공극율(空隙率)이 80~95%인 것이 바람직하다. 공극율이 80% 이상이면 가스 확산성이 높아져 발전 성능이 향상된다. 한편, 공극율이 95% 이하이면 도전성 다공질 기재의 기계적 강도가 높아지고, 도전성도 향상된다. 도전성 다공질 기재의 공극율이 85~90%이면 이러한 효과가 높아지므로 보다 바람직하다. 도전성 다공질 기재의 공극율은, 비중계 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 도전성 다공질 기재의 두께는 90~180 μm 인 것이 바람직하다. 여기서, 도전성 다공질 기재의 두께는 양쪽 표면을 0.15MPa의 압력으로 협지하였을 때의 두께이다. 두께가 90 μm 이상이면, 기계적 강도가 유지되어 제조공정에서의 핸들링이 용이하다. 또한, 스프링성이 높아져 연료전지 사용 시의 전해질막의 팽창·수축에 의한 치수변화를 가스 확산 전극이 흡수할 수 있거나, 먼 내 방향의 가스 확산성이 양호하게 되므로, 발전 성능이 향상된다. 한편, 도전성 다공질 기재의 두께가 180 μm 이하이면, 먼직 방향의 가스 확산성이 높아지거나, 및 먼직 방향의 도전경로가 짧아져 도전성이 양호하게 되므로, 발전 성능이 향상된다. 도전성 다공질 기재의 두께가 110~150 μm 이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하다.
- [0042] 다음으로, 미세 다공층에 대하여 설명한다. 본 발명에서는, 도전성 다공질 기재의 한쪽 면에 접하는 미세 다공층을 가지지만, 미세 다공층의 역할로서는, 전해질막의 보습이나 생성수의 배출과 같은 물관리, 촉매층과 가스 확산 전극의 계면전기저항의 저감, 도전성 다공질 기재로부터 돌출한 탄소섬유에 의한 전해질막의 파손 억제 등을 예로 들 수 있다.
- [0043] 미세 다공층은, 탄소미립자와 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지를 포함하는 층이다.
- [0044] 본 발명의 미세 다공층에 있어서, 상기 탄소미립자의 비표면적을 $A(\text{m}^2/\text{g})$, 상기 미세 다공층에 있어서의 단위체 적당의 상기 탄소미립자의 함유량과 상기 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 함유량을 각각 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$, $C(\text{g}/\text{cm}^3)$ 로 했을 때, $A-30 \times (C/B)$ 의 값이 10~50이다. 10~28인 것이 바람직하고, 10~25인 것이 보다 바람직하다. 이하, 계산식 「 $A-30 \times (C/B)$ 」를 식 X라고 한다.
- [0045] $A-30 \times (C/B)$ (식 X).
- [0046] 상기와 같이, 역전위(CR) 상태에 있어서는, 반응(4)으로 표시되는 애노드 가스 확산 전극의 카본의 전기화학적 부식 반응이 진행된다. 여기서, 가장 우선적으로 반응이 일어나는 것은 촉매층 근방의 카본이다. 가스 확산 전극은 미세 다공층이 촉매층과 접하고 있으므로, 미세 다공층에 존재하는 카본, 즉 탄소미립자가 우선적으로 부식된다.
- [0047] 발명자들은, 미세 다공층에 존재하는 탄소미립자의 표면이 어느 정도 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지에 덮여 있는지가 CR 상태에서의 탄소미립자의 부식 반응을 좌우하는 것을 발견하고, 상기 식 X가 탄소미립자의 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지에 의한 피복 상태를 나타낸 지표인 것을 발견하였다.
- [0048] 식 X의 값이 10 이상이면, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 양이 지나치게 많지 않아, 가스 확산 전극의 전기저항이 낮게 유지된다. 한편, 식 X의 값이 50 이하이면, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지가 탄소미립자의 표면을 덮고, CR 상태에 있어서는 탄소미립자의 열화를 억제할 수 있으므로, 발전 성능의 열화가 억제된다. 식 X의 값이 28 이하이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하고, 식 X의 값이 25 이하이면 더욱 바람직하다.
- [0049] 또한, 탄소미립자의 내부에 세공이 형성되어 있는 포러스 탄소미립자를 사용하면, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지가 탄소미립자의 세공에 침투하여 탄소미립자의 표면을 충분히 덮는 것이 곤란하게 되므로, 탄소미립자는 내부에 세공이 형성되어 있지 않은 비(非)포러스 탄소미립자인 것이 바람직하다.
- [0050] 탄소미립자의 비표면적은, 질소 가스의 흡착에 의한 BET법(JIS Z 830, ISO 9277)에 의해 측정할 수 있다. 예를 들면, 시판되고 있는 비포러스 탄소미립자의 BET법에 의한 비표면적은, #3030B: 29 m^2/g , #3050B: 50 m^2/g , #3230B: 200 m^2/g (이상, 미즈비시(三菱)케미칼(주) 제조), "토카블랙(등록상표)" #5500: 225 m^2/g , "토카블랙(등록상표)" #4400: 50 m^2/g , "토카블랙(등록상표)" #3800: 27 m^2/g (이상, 도카이카본(주) 제조), "Vulcan(등록상표)" 9A32: 140 m^2/g , "Vulcan(등록상표)" XC-72: 232 m^2/g , "FCX(등록상표)" 80: 77 m^2/g , (이상, 캐롯코퍼레이션 제조), "덴카블랙(등록상표)" 분상품(粉狀品): 68 m^2/g , "덴카블랙(등록상표)" FX35: 133 m^2/g , "덴카블랙(등록상표)" HS-100: 39 m^2/g (이상, 덴카(주) 제조) 등이다. 또한, 시판되고 있는 포러스 탄소미립자

의 BET법에 의한 비표면적은, "Blackpearls(등록상표)" 2000: $1475\text{m}^2/\text{g}$ (이상, 캐봇코퍼레이션 제조), "케첸블랙(등록상표)" EC300J: $800\text{m}^2/\text{g}$, "케첸블랙(등록상표)" EC600JD: $1200\text{m}^2/\text{g}$ (이상, 라이온·스페셜리티·케미컬(주) 제조) 등이다.

- [0051] 탄소미립자를 2종류 이상 사용하는 경우라도, 모든 탄소미립자에 대하여, 전체표면적과 질량을 구함으로써 비표면적을 구할 수 있다. 표면적은 각각의 입자에 대하여 이미 알려져 있다면 이미 알려진 값을 사용하면 되고, 상기한 BET법에 의해 측정해도 된다.
- [0052] 탄소미립자로서는, 구체적으로는 카본블랙, 카본나노파이버, 그래핀 등이 사용된다. 그 중에서도 저렴한 카본블랙이 바람직하게 사용된다. 또한, 불활성 가스 중에서 고온에서 열처리하는 것에 의해 평균 결정 입경을 크게 한 탄소미립자는, 산화하기 어려우므로, 바람직하다.
- [0053] 탄소미립자의 비표면적은 $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다. 탄소미립자의 비표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상이면 탄소미립자의 미세 다공층 도포액 중에서의 분산성이 높아지므로, 균일한 미세 다공층을 형성할 수 있다. 또한, 미세 다공층의 보습성이나 배수성이 높아지므로, 발전 성능이 향상된다. 또한, 탄소미립자의 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이하이면, 가스 확산 전극의 CR 상태에서의 카본 부식 반응이 억제된다.
- [0054] 미세 다공층 중의 단위체적당의 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지 및 탄소미립자의 함유량은 질량분석(Mass spectrometry)에 의해 측정할 수 있다. 먼저, 미세 다공층을 He 분위기 중 1000°C 까지 가열하여 수지 성분을 분해 제거할 때의 탈가스 성분 분석에 의해, 미세 다공층 중의 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 함유량을 구한다. 다음으로, 가열분해처리의 잔류물의 질량으로부터 탄소미립자의 함유량을 측정할 수 있다. 이들을 측정 대상인 미세 다공층의 체적으로 나누는 것에 의해, 단위체적당의 함유량을 구할 수 있다. 또한, 상기 잔류물을 상기 BET법에 의해 분석함으로써, 탄소미립자의 비표면적을 구할 수 있다.
- [0055] 또한, 카본나노파이버 등의 섬유상의 비포러스 탄소미립자는, 미세 다공층 내부에 도전 경로를 형성하므로, 미세 다공층의 전기저항을 낮추는 효과가 있다.
- [0056] 상기 미세 다공층이 포함하는 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지로서는, 도전성 다공질 기재를 발수처리할 때 바람직하게 사용되는 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지와 동일하게, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌; 융점 327°C), FEP(테트라플루오로에틸렌·헥사플루오로프로필렌 공중합체; 융점 260°C), PFA(테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체; 융점 305°C), ETFE(테트라플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체; 융점 265°C), PVDF(폴리불화 비닐리덴; 융점 177°C), PVF(폴리불화 비닐; 융점 190°C) 등을 예로 들 수 있다.
- [0057] 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 융점은 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하다. 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 융점이 200°C 이상이면, 미세 다공층 도포 후의 건조공정에서 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지가 용매와 함께 이동하는 것이 억제되고, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지가 미세 다공층 내부에서 균일하게 존재할 수 있다. 또한, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 융점이 300°C 이하이면, 미세 다공층을 도포·건조 후의 가열 처리 시에, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지가 신속하게 용융하여 미세 다공층 중에 젖어서 퍼지므로, 미세 다공층의 발수성이 향상된다. 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 융점이 $230\sim 270^\circ\text{C}$ 이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하다. 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 융점은, 상기 물질의 온도를 서서히 높였을 때 용해할 때의 온도를 측정함으로써 구할 수 있다. 예를 들면, 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여, 질소 분위기 하에서, 실온으로부터 400°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 승온(昇溫)했을 때의 흡열 피크를 나타내는 온도를 측정하는 것에 의해 구해진다.
- [0058] 일반적으로 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지는 물이나 유기용제 등에 대하여 불용이므로, 미세 다공층 형성용의 도포액을 제조할 때는, 미립자형으로 가공된 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 분산액을 사용하는 것이 바람직하다. 미립자형의 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 분산액으로서, "폴리플론(등록상표)" D-210C, ND-110(다이킨공업(주) 제조), 120-JRB, 31-JR(미쓰이(三井)·캐마즈폴로프로덕츠(주) 제조) 등을 예로 들 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 미세 다공층에는, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지 이외에, 플루오로알킬쇄를 가지지 않는 불소 수지나 실리칸 결합을 가지는 실리칸 수지 등의 발수성 수지를 함유할 수도 있다. 또한, 열경화성 수지를 함유할 수도 있다. 열경화성 수지로서는, 페놀 수지, 에폭시 수지, 아크릴레이트 수지, 폴란 수지 등을 예로 들 수 있다.

- [0060] 또한, 미세 다공층에는, 수소 결핍 시의 역전위(CR) 상태에 있어서, 물의 전기분해를 촉진하는 산화이리듐이나 산화루테튬, 산화티탄 등의 미립자를 함유할 수도 있다. 또한, 애노드 전극에서 발생하는 수산화물 라디칼을 불활성화하기 위한, 산화세륨이나 산화망간 등의 미립자를 함유할 수도 있다.
- [0061] 본 발명의 미세 다공층의 단위면적당질량은 $10 \sim 35 \text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하다. 미세 다공층의 단위면적당질량이 10g/m^2 이상이면, 도전성 다공질 기재의 표면으로부터 돌출한 탄소섬유를 덮으므로, 탄소섬유가 전해질막을 손상시키는 것을 억제할 수 있어 바람직하다. 또한, 가스 확산 전극과 촉매층과의 접촉 저항을 낮추고 전해질막의 건조를 방지할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 미세 다공층의 단위면적당질량이 35g/m^2 이하이면, 배수성이 양호하게 되므로, 바람직하다. 미세 다공층의 단위면적당질량이, $15 \sim 25 \text{g/m}^2$ 이면 이러한 효과가 높아지므로, 보다 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 미세 다공층의 표면은, 요철이나 크랙, 핀홀 등이 적은 것이 바람직하다. 이러한 결함이 적고 표면이 평활하면 미세 다공층의 내구성이 향상될 뿐만 아니라, 미세 다공층과 촉매층이 있는 전해질막과의 계면의 전기 저항 및 열저항이 낮아진다. 또한, 미세 다공층 중의 탄소미립자가 물과 접촉하는 빈도가 줄어들므로, 상기 탄소미립자의 부식 반응의 진행이 억제된다. 미세 다공층의 표면의 평활성의 지표인 산술평균거칠기(Ra)는 $7 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. Ra는 레이저현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 레이저현미경 "VK-X3000"((주)키엔스 제조)을 사용하여, 표면 상의 임의의 개소의 5mm 의 길이에 있어서의 요철 프로파일을 측정하고, 그 평균값을 Ra로서 산출할 수 있다. 한편, Ra가 $1 \mu\text{m}$ 이상이면 미세 다공층 표면에 존재하는 오목부에 있어서 생성수가 보충되기 용이해져, 미세 다공층 표면에 접하는 촉매층의 계면이 보습(保濕)되어 촉매활성이 높아지므로, 바람직하다.
- [0063] 본 발명의 가스 확산 전극의 두께는, $90 \sim 200 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 여기서, 가스 확산 전극의 두께는 양쪽 표면을 0.15MPa 의 압력으로 협지하였을 때의 두께이다. 가스 확산 전극의 두께가 $90 \mu\text{m}$ 이상이면, 기계적 강도가 유지되어, 제조공정에서의 핸들링이 용이하다. 한편, 가스 확산 전극의 두께가 $200 \mu\text{m}$ 이하이면, 가스 확산성이 높아지고, 전기저항이 저감되므로, 연료전지의 발전 성능이 향상된다. 가스 확산 전극의 두께가 $110 \sim 170 \mu\text{m}$ 이면 이러한 효과가 높아지므로, 더욱 바람직하다. 가스 확산 전극의 두께는, 도전성 다공질 기재와 미세 다공층의 각각의 두께를 적절하게 조정함으로써 조정할 수 있다.
- [0064] 다음으로, 본 발명의 가스 확산 전극의 제조 방법의 일례에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0065] 먼저, 소정 길이로 재단된 탄소섬유 다발을 수중에서 풀고, 균일하게 분산시킨 탄소섬유 분산액을 제조하고, 떠올려서 건조시킴으로써, 탄소섬유의 초지체를 제조한다. 여기서, 탄소섬유의 분산액 중에 계면활성제나 증점제(増粘劑), 소포제(消泡劑)를 함유해도 되고, 탄소섬유 초지체의 형상을 유지할 수 있도록, 수용성 수지를 함유할 수도 있다. 수용성 수지로서는, 폴리비닐알코올나 폴리아세트산 비닐 등이 사용된다.
- [0066] 장척으로 연속적으로 초지를 행하는 경우에는, 초지 와이어의 속도를 빠르게함으로써 길이 방향으로 탄소섬유를 배향시킬 수 있고, 탄소섬유 배향방향의 탄성율이 높아진다. 연료전지 셀을 제작할 때, 가스 확산 전극의 탄소섬유 배향 방향과 세퍼레이터 유로(流路)를 직교시키도록 배치시키면, 가스 확산 전극이 유로의 흐름에 압입되는 것이 억제되어, 배수성을 향상시킬 수 있다.
- [0067] 상기에서 얻어진 탄소섬유의 초지체를 본 발명의 도전성 다공질 기재로서 사용해도 되지만, 기계적 강도 향상과 전기저항 저감을 위하여, 탄소섬유끼리의 교점을 수지탄화물로 결합시키는 것이 바람직하다.
- [0068] 이를 위해서는, 예를 들면, 탄소섬유의 초지체를 수지 조성물 용액에 함침시킨 후, 가열 처리하고, 수지 조성물 중의 수지 성분을 탄화시키는 방법을 적용할 수 있다.
- [0069] 수지 조성물 용액에 사용되는 수지로서는, 페놀 수지나 에폭시 수지, 멜라민 수지, 폴란 수지 등의 열경화성 수지 등을 예로 들 수 있다. 수지 조성물 용액에는, 수지 성분과 용매에 더하여, 탄소분말이나 계면활성제 등을 함유할 수도 있다. 탄소분말로서는, 카본블랙이나 흑연, 그래파이트, 카본나노튜브, 카본나노파이버 등을 예로 들 수 있다.
- [0070] 수지 조성물 용액을 함침하는 방법으로서, 침지나 스프레이 분무, 블레이드코팅, 다이코팅, 전사법(轉寫法) 등을 예로 들 수 있다. 함침 방법의 조정에 의해, 수지 조성물량의 기재 내 두께 방향에서의 경사 분포를 부여할 수도 있다.
- [0071] 다음으로, 수지 조성물 용액을 함침시킨 기재를, 공기 중 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 의 온도에서 건조한다. 이어서, 공기 중

200℃~300℃의 온도에서 가열함으로써, 열경화성 수지의 경화와 계면활성제 등의 분해 제거를 행한다. 이 때, 기재 양면을 평판으로 가압함으로써, 기재의 평탄성 향상과 두께 조정을 행해도 된다.

[0072] 또한, 기재의 도전성을 높이고, 동시에, 장기 내구성을 높이기 위하여, 질소 등의 불활성 분위기 하에서 1000℃~2400℃의 온도에서 경화 후의 수지 조성물을 탄화시키는 것이 바람직하다. 여기서, 탄화 처리 전에 불활성 분위기 하에서 300℃~1000℃의 온도에서 전(前)탄화 처리를 행하는 것에 의해 불순물을 분해 제거하여 흑연의 결정 구조에 가깝게 해 두면, 탄화 처리 시의 결정성이 높아지고, 상기 성능이 높아지므로, 바람직하다.

[0073] 이와 같이 해서 얻어진 기재는 연료전지의 가스 확산 전극의 도전성 다공질 기재로서 충분한 도전성을 구비할 수 있다.

[0074] 또한, 도전성 다공질 기재의 배수성을 높이기 위해 발수처리를 행해도 된다. 발수처리는 발수성 수지를 함유한 액에 기재를 침지한 후, 건조하고, 적절하게 발수성 수지를 기재 내부에 젖게하여 퍼지게 하기 위한 가열 처리를 함으로써, 발수성 수지가 내부에 부착된 도전성 다공질 기재를 얻는다. 발수수지로서는, 상기한 미세 다공층이 포함하는 불소 수지와 동일한 것을 사용할 수 있다. 또한, 미립자형의 발수성 수지의 분산액을 소정의 농도로 희석한 것을 발수성 수지를 함유한 액으로서 사용할 수도 있다.

[0075] 이와 같이 하여, 본 발명의 도전성 다공질 기재를 얻을 수 있다.

[0076] 다음으로, 도전성 다공질 기재 상에 미세 다공층을 형성하는 방법에 대하여 설명한다.

[0077] 미세 다공층은, 탄소미립자와 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지를 물 등의 용매에 분산시킨 도포액을 도전성 다공질 기재 상에 도포하고, 가열 처리를 행함으로써 형성할 수 있다. 여기서, 상기 식 X의 값이 10~50이 되도록, 탄소미립자와 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 조성비를 정할 필요가 있다.

[0078] 미세 다공층 형성용의 도포액의 제작 시에는, 액중에 분산제나 증점제 등을 첨가하면, 탄소미립자나 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 분산안정성이 높아지므로, 바람직하다. 분산제로서는, 금속 성분이 적기 때문에 비이온계 계면활성제가 바람직하고, 특히, 도포액의 분산안정성이 높아지고, 얻어지는 미세 다공층의 표면평활성이 양호하게 되는 폴리옥시알킬렌아릴에테르계의 "트리톤(등록상표)" X-100(나카라이테스크(주) 제조) 등이 바람직하다. 또한, 도포액을 고점도로 유지하기 위하여, 증점제를 첨가하는 것이 유효하다. 증점제로서는, 예를 들면, 메틸셀룰로오스계, 폴리에틸렌글리콜계, 폴리비닐알코올계 등이 바람직하게 사용된다.

[0079] 이들 분산제나 증점제는, 동일한 물질에 두가지 기능을 가지게 해도 되고, 또한 각각의 기능에 적합한 소재를 선택해도 된다. 다만, 증점제와 분산제를 개별적으로 선정하는 경우에는, 증점제로서 탄소미립자의 분산성 및 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 분산성을 손상하지 않는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한, 필요에 따라, 산화이리듐이나 산화루테튬, 산화티탄 등의 물의 전기분해 촉진을 위한 미립자나, 또한, 산화세륨이나 산화망간 등의 라디칼 불활성화를 위한 미립자 등도 첨가한다. 상기한 혼합물을, 호모지나이저나 유성믹서, 초음파분산기 등을 사용하여 혼련(混練)하여, 미세 다공층 형성용 도포액을 얻는다.

[0081] 미세 다공층 형성용 도포액의 도전성 다공질 기재에 대한 도포는, 시판되고 있는 각종 도포 장치를 사용하여 행할 수 있다. 도포 방식으로서, 스크린 인쇄, 로터리 스크린 인쇄, 요판인쇄, 그라비아인쇄, 스프레이코팅, 다이코팅, 바코팅, 블레이드코팅, 롤나이프코팅 등을 사용할 수 있다.

[0082] 도전성 다공질 기재 상에 미세 다공층을 도포한 후, 60℃~150℃의 온도에서 도포액을 건조하고, 이어서, 250℃~380℃의 온도에서 가열하여, 분산제나 증점제와 같은 첨가물의 분해 제거와 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지의 용융을 촉진한다. 이 때, 미세 다공층 중의 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지만 아니라 도전성 다공질 기재에 부착되어 있는 발수성 수지도 용융하여, 이들이 상이한 구성 재료인, 탄소섬유나 수지탄화물, 탄소미립자 등의 표면에 젖어서 퍼진다. 이에 따라, 도전성 다공질 기재와 미세 다공층의 배수성이 높아지므로, 이를 이용한 연료전지의 성능이 향상된다.

[0083] 이와 같이 하여, 도전성 다공질 기재 상에 미세 다공층이 형성된 가스 확산 전극을 얻는다.

[0084] 본 발명의 가스 확산 전극은 특히 애노드용 전극으로서 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 가스 확산 전극의 미세 다공층 측 표면과, 양면에 촉매층을 가지는 전해질막(CCM)의 한쪽 표면을 접합하고, CCM의 반대 측의 표면에는 별도로 준비한 캐소드용 가스 확산 전극의 미세 다공층 측 표면과 접합함으로써, 막·전극접합체(MEA)를 제작한다. 여기서, 캐소드용 가스 확산 전극에 있어서도, 본 발명의 가스 확산 전극을 사용해도 된다.

[0085] 또한 얻어진 MEA를, 가스 유로가 형성된 애노드용과 캐소드용의 2장의 세퍼레이터에서 양측으로부터 협지하여,

연료전지 셀을 제작한다. 이 때, MEA는 2장의 세퍼레이터의 외주보다 한 바퀴 더 작아지는 크기로 하고, MEA의 외측을 에워싸도록, 개스킷을 배치해 두면, MEA를 세퍼레이터로 압력을 가하여 협지할 때, MEA가 적절한 두께로 압축된 상태에서 고정된다. 개스킷의 두께를 조정함으로써 발전 셀 내의 MEA의 두께를 제어할 수 있으므로, 발전 목적에 맞추어서 최적의 성능이 되도록 할 수 있다.

[0086] 세퍼레이터의 유로에는, 애노드 측에는 수소를 공급하기 위한 인렛(inlet)/아웃렛이 설치되고, 캐소드 측에는 공기를 공급하기 위한 인렛/아웃렛이 설치되어 있다. 또한, 세퍼레이터는 스테인레스나 카본 등의 도전성 재료로 이루어지고 있으므로, 전기배선을 연결하는 것에 의해 전기의 유입과 유출도 가능하다. 또한, 세퍼레이터의 내부에 순환수를 공급할 수 있는 통로를 설치함으로써, 소정의 온도에서 셀을 유지할 수 있다.

[0087] 이와 같이 하여 제작한 1조(組)의 연료전지 셀을 200~500장 정도 준비하고, 이들을 직렬로 접속함으로써, 40kV~200kV 등의 고전압을 발생시킬 수 있고, 이와 같은 연료전지 스택을 연료전지 자동차 등의 동력원으로서 사용할 수 있다.

[0088] [실시예]

[0089] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 실시예에서 사용한 재료의 제작 방법 및 연료전지의 전지 성능 평가방법을 이하에서 나타낸다.

[0090] <도전성 다공질 기재의 제조 방법>

[0091] 도레이(주)에서 제조한 폴리아크릴로니트릴계 탄소섬유 "토레카(등록상표)" T300(평균섬유직경: 7 μm)을 12mm의 길이로 절단하고, 수중에 분산시켜 연속적으로 초지하고, 또한 폴리비닐알코올의 10질량% 수용액을 스프레이 코팅하고, 건조하고, 단위면적당질량이 20g/m²인, 탄소섬유로 이루어지는 장척의 초지체를 얻었다. 상기 초지체 100질량부에 대하여, 부착된 폴리비닐알코올의 부착량은 20질량부였다.

[0092] 다음으로, 인편상 흑연(평균 입자 직경: 5 μm)과 페놀 수지(레졸형 페놀 수지와 노블락형 페놀 수지의 질량비 1: 1의 혼합물), 메탄올을 5:10:85의 질량비로 혼합한 수지 조성물 용액을 준비했다. 그리고, 기재 중의 탄소섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지와 인편상 흑연의 합계가 130질량부가 되도록, 상기 탄소섬유 초지체 상에 수지 조성물 용액을 스프레이 코팅에 의해 연속적으로 도포하고, 100℃에서 5분간 건조했다.

[0093] 다음으로, 프레스 성형기에 의해 수지 조성물을 부착시킨 기재를 상하의 열판으로부터 협지하고, 180℃에서 5분간 가열압축 처리했다. 여기서, 기재와 열판 사이에는 이형지를 개재하여 열판과 기재가 접촉하지 않도록 하고, 또한 상하의 열판의 주위 에지부에는 스페이서를 배치하여 가열압축 후의 기재의 두께 조절을 행하였다. 그 후, 가열로에서, 질소분위기에서 2400℃의 가열을 행하여 탄화시켰다.

[0094] 또한, PTFE 미립자의 분산액(다이킨공업(주)에서 제조한 "폴리플론(등록상표)" D-210C) 5질량부와 이온교환수 95질량부를 혼합한 발수성 수지분산액을 스프레이 코팅하여, 100℃에서 5분간 건조시켜, 0.15MPa에서의 두께가 150 μm , 중량이 40g/m²인 도전성 다공질 기재를 얻었다.

[0095] <가스 확산 전극 표면의 산술평균거칠기의 측정 방법>

[0096] 가스 확산 전극의 미세 다공층 측 표면의 5mm의 길이에 있어서의 산술평균거칠기(Ra)를 레이저현미경 "VK-X3000"((주)키엔스 제조)을 사용하여 측정했다. 30mm×30mm의 시험편이 임의의 4개소에 있어서 Ra를 측정하고, 그 평균값을 산출했다.

[0097] <발전 성능 평가>

[0098] 전해질막·촉매층 일체화품(일본고어합동회사에서 제조한 전해질막 "고어 셀렉트(등록상표)"에, 일본고어합동회사에서 제조한 촉매층 "PRIMEA(등록상표)"를 양면에 형성한 것)의 애노드 측 및 캐소드 측 각각에 각실시예·비교예에서 제작한 소정의 가스 확산 전극을 미세 다공층이 촉매층과 접하도록 배치하여, 압력 0.1MPa, 130℃, 20분간 핫 프레스(hot press)함으로써, 막전극접합체(MEA)를 제작했다. 이 MEA를 연료전지용 단 셀에 포함시키고 셀 온도 70℃에서, 애노드 측에 수소, 캐소드 측에 공기를 공급하고, 1A/cm²의 전류밀도로 3시간 발전 상태를 유지했다. 이 때, 연료사용 효율을 70%, 공기사용 효율을 40%, 애노드 측의 수소, 캐소드 측의 공기를 각각 이슬점이 59℃(상대 습도: 60%), 60℃가 되도록 가습하여 셀 내에 도입했다. 3시간 경과 시점의 전압값을 발전전압으로서 판독하고, 발전 성능의 지표로 하였다.

[0099] <역전위 내성(耐性)(CRT: Cell Reversal Tolerance)>

- [0100] 상기한 <발전 성능 평가>을 행한 후, 애노드 측을 수소로부터 질소로 전환하고, 포텐쇼스탯(potentiostat)에 의해 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 저전류를 애노드 측으로부터 캐소드 측으로 흐르도록 인가하고, 셀을 역전위 상태로 하여, 셀 전압을 측정했다. 인가 개시 시간으로부터 셀 전압이 -1.5V 를 하회했을 때까지의 유지 시간을 CRT 시간으로 하였다.
- [0101] <실시예에서 사용한 미세 다공층용의 탄소미립자>
- [0102] 탄소미립자 A: "토카블랙(등록상표)" #3800(도카이카본(주) 제조; 비표면적 $27\text{m}^2/\text{g}$)
- [0103] 탄소미립자 B: "토카블랙(등록상표)" #4400(도카이카본(주) 제조; 비표면적 $50\text{m}^2/\text{g}$)
- [0104] 탄소미립자 C: "덴카블랙(등록상표)" HS-100(덴카(주) 제조; 비표면적 $39\text{m}^2/\text{g}$)
- [0105] 탄소미립자 D: "덴카블랙(등록상표)" 분산품(덴카(주) 제조; 비표면적 $68\text{m}^2/\text{g}$)
- [0106] 탄소미립자 E: "Vulcan(등록상표)" 9A32(캐봇·코퍼레이션 제조; 비표면적 $140\text{m}^2/\text{g}$)
- [0107] 탄소미립자 F: "Vulcan(등록상표)" XC-72(캐봇·코퍼레이션 제조; 비표면적 $232\text{m}^2/\text{g}$).
- [0108] (실시예 1)
- [0109] 탄소미립자로서 탄소미립자 A를 사용하고, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지로서 PTFE, 분산제로서 폴리옥시알킬렌아릴에테르계의 "트리톤(등록상표)" X-100(나카라이테스크(주) 제조), 분산매로서 물을 사용하고, 배합비를 탄소미립자/플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지/분산제=75질량부/25질량부/150질량부로 하고, 불분해성분(탄소미립자 및 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지)이 전체량에 대하여 23질량%가 되도록 미세 다공층 형성용 도포액을 조정했다. 여기서 PTFE 입자가 물에 분산한 분산액 "폴리플론(등록상표)" D-210C(다이킨공업(주) 제조)를 PTFE의 공급원으로서 사용했다. 또한, 도포액의 조정 시에는, 유성믹서를 사용하여 도포액 조성이 균일하게 되도록 원료를 분산시켰다. 이 때 식 X의 값은 17로 계산되었다.
- [0110] $A-30 \times (C/B)$ (식 X)
- [0111] 상기 <도전성 다공질 기재의 제조 방법>에 따라 제조한 도전성 다공질 기재 상에, 상기 미세 다공층 형성용 도포액을, 다이 코터를 사용하여 도포하고, 100°C 에서 10분간 건조한 후, 350°C 에서 10분간 가열하여 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지와 탄소미립자의 접착 촉진과 분산제 등의 분해 제거를 행하고, 가스 확산 전극을 제작했다. 여기서, 가열 후의 미세 다공층의 단위면적당질량이 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 로 되도록 도포량을 조정했다. 그리고, 350°C 10분간의 가열에 있어서는 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지는 분해되지 않는다.
- [0112] 얻어진 가스 확산 전극의 미세 다공층 표면의 산술평균거칠기는 $6\mu\text{m}$ 였다.
- [0113] 다음으로, 얻어진 가스 확산 전극을 애노드/캐소드의 양쪽 극에 사용하여, 발전 성능 평가를 행한 바 0.58V 였다. 또한, CRT 평가를 행한 바 유지 시간은 50시간이었다.
- [0114] (실시예 2~14, 비교예 1~6)
- [0115] 각 성분의 종류나 질량부수를 표 1~3과 같이 한 점 이외에는, 실시예 1과 동일하게, 미세 다공층 형성용 도포액을 제작하여, 도전성 다공질 기재 상에 도포함으로써 가스 확산 전극을 얻었다. 그리고, 실시예 11~14 및 비교예 5~6에 대해서는, FEP 입자가 물에 분산된 분산액 "폴리플론"(등록상표) ND-110(다이킨공업(주) 제조)을 FEP의 공급원으로서 사용했다. 얻어진 가스 확산 전극을 사용하여 발전 성능 평가 및 CRT 평가를 행하였다. 결과를 표 1~3에 나타낸다. 또한, 비교예 2에 대해서는 특허문헌 1의 실시예 1을 참고로 했다. 또한, 비교예 3에 대해서는 특허문헌 2의 실시예 1을, 비교예 4에 대해서는 특허문헌 3의 비교예 1을 참고로 했다.

[표 1]

			실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7
미세다공층 조성	탄소미립자	종류	A	A	B	B	C	C	C
		비표면적(m^2/g)	27	27	50	50	39	39	39
		함유량(질량부)	75	90	50	75	60	73	75
	플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지	종류	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
		함유량(질량부)	25	10	50	25	40	27	25
		분산제질량부	150	180	100	150	120	146	150
평가결과	식 X의 값		17	24	20	40	19	28	29
	산술평균거칠기(μm)		6	7	5	6	6	6	6
	발전성능(V)		0.58	0.60	0.61	0.60	0.58	0.60	0.60
	CRT(h)		50	48	46	38	48	44	42

[표 2]

			실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14
미세다공층 조성	탄소미립자	종류	D	D	E	A	A	D	D
		비표면적(m^2/g)	68	68	140	27	27	68	68
		함유량(질량부)	40	50	25	75	90	35	60
	플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지	종류	PTFE	PTFE	PTFE	FEP	FEP	FEP	FEP
		함유량(질량부)	60	50	75	25	10	65	40
		분산제질량부	80	100	50	150	180	70	120
평가결과	식 X의 값		23	38	50	17	24	12	48
	산술평균거칠기(μm)		5	5	7	6	6	5	5
	발전성능(V)		0.62	0.62	0.61	0.57	0.58	0.60	0.61
	CRT(h)		45	39	31	56	55	52	40

[표 3]

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
미세다공층 조성	탄소미립자	종류	A	F	D	D	D	E
		비표면적(m^2/g)	27	232	68	68	68	140
		함유량(질량부)	60	94	75	79	75	50
	플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지	종류	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	FEP	FEP
		함유량(질량부)	40	6	25	21	25	50
		분산제질량부	120	188	150	158	150	100
평가결과	식 X의 값		7	230	58	60	58	110
	산술평균거칠기(μm)		6	8	6	7	6	8
	발전성능(V)		0.53	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
	CRT(h)		44	15	27	26	30	20

(실시에 15)

탄소미립자로서 탄소미립자 C를 사용하고, 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지로서 PTFE, 분산제 A로서 폴리옥시알킬렌알킬에테르계의 "에멀젠" 430(카오(花王)(주) 제조), 분산제 B로서 "유니리브(등록상표)" 70DP-950B(니치유(주) 제조), 분산매로서 물을 사용하고, 배합비를 탄소미립자/PTFE/분산제 A/분산제 B=100질량부/45질량부/90질량부/90질량부로 하고, 불분해성분(탄소미립자 및 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지)이 전체량에 대하여 23%가 되도록 미세 다공층 형성용 도포액을 조정했다. 여기서 PTFE 입자가 물에 분산된 분산액 "폴리플론(등록상표)" D-210C(다이킨공업(주) 제조)를 PTFE의 공급원으로서 사용했다. 또한, 도포액의 조정 시에는, 유성믹서를 사용하여 도포액 조성이 균일하게 되도록 원료를 분산시켰다. 이 때 식 X의 값은 26으로 계산되었다.

$$A-30 \times (C/B) \text{ (식 X)}$$

상기 <도전성 다공질 기재의 제조 방법>에 따라 제조한 도전성 다공질 기재 상에, 상기 미세 다공층 형성용 도포액을, 다이 코터를 사용하여 도포하고, 100℃에서 10분간 건조한 후, 350℃에서 10분간 가열하여 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지와 탄소미립자의 접착 촉진과 분산제 등의 분해 제거를 행하고, 가스 확산 전극을 제작했다. 여기서, 가열 후의 미세 다공층의 단위면적당질량이 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 로 되도록 도포량을 조정했다. 그리고, 350℃ 10분간의 가열에 있어서는 플루오로알킬쇄를 가지는 불소 수지는 분해되지 않는다.

얻어진 가스 확산 전극의 미세 다공층 표면의 산술평균거칠기는 $8\mu\text{m}$ 였다.

다음으로, 얻어진 가스 확산 전극을 애노드/캐소드의 양쪽 극에 사용하여, 발전 성능 평가를 행한 바 0.60V였다. 또한, CRT 평가를 행한 바 유지 시간은 38시간이었다.