



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107480
(43) 공개일자 2017년09월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/0234 (2016.01) C01B 32/05 (2017.01)
D04H 1/4242 (2012.01) H01M 8/1018 (2016.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 8/0234 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)
- (21) 출원번호 10-2017-7022672
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월19일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년08월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/051391
- (87) 국제공개번호 WO 2016/121569
국제공개일자 2016년08월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-014204 2015년01월28일 일본(JP)

- (71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1-1
- (72) 발명자
오카노, 야스타카
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 내
오다, 다카유키
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 내
치다, 다카시
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쥬메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쥬 내
- (74) 대리인
장수길, 박보현

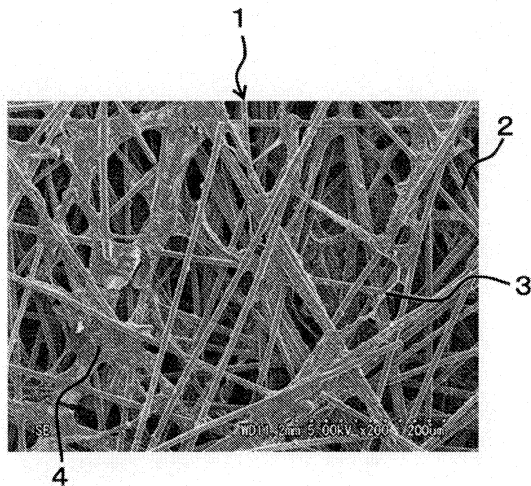
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **다공질 탄소 시트 및 그의 전구체 섬유 시트**

(57) 요약

본 발명은 가스 확산성과 배수성을 높이기 위해서, 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도를 낮춘 경우에도, 기계 강도가 높고, 또한 외관 결점이 적은 다공질 탄소 시트, 및 그것을 얻기 위한 전구체 섬유 시트를 제공한다. 본 발명은 평균 길이가 3 내지 10mm인 탄소 단섬유, 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 포함하는 전구체 섬유 시트, 및 그것을 탄화 처리하여 이루어지는 다공질 탄소 시트이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D04H 1/4242 (2013.01)

H01M 2008/1095 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 길이가 3 내지 10mm인 탄소 단섬유, 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 포함하는 전구체 섬유 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 천연 펄프가 숄파이트 펄프인 전구체 섬유 시트.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전구체 섬유 시트에 포함되는 상기 천연 펄프의 함유량이, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 5 내지 100질량부의 범위 내인 전구체 섬유 시트.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 천연 펄프가 목재 펄프인 전구체 섬유 시트.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전구체 섬유 시트를 탄화 처리하여 이루어지는 다공질 탄소 시트.

청구항 6

제5항에 있어서, 다음 (I)식에 의해 정의되는 다공질 탄소 시트의 결착 탄화물 비율 R이 30 내지 60%인 다공질 탄소 시트.

$$R(\%) = [(A-B)/A] \times 100 \quad (I)$$

단, A: 다공질 탄소 시트의 단위 면적당 질량(g/m^2)

B: 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량(g/m^2)

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 시트의 평균 두께가 60 내지 300 μm 인 다공질 탄소 시트.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 인장 강도가 15 내지 50MPa인 다공질 탄소 시트.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단위 면적 $1m^2$ 당 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점수가 1.0 이하이며, 또한 구멍, 이물 및 그을음에 의한 외관 결점수의 합계가 0.5 이하인 다공질 탄소 시트.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 발수성 수지를 포함하는 다공질 탄소 시트.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소질 입자를 포함하는 미다공질층이 형성되어 이루어지는 다공질 탄소 시트.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전구체 섬유 시트를, 최고 온도 1300 내지 3000℃의 범위 내에서 가열하여, 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 결합 탄화물로 전환시키는 다공질 탄소 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 연료 전지, 특히 고체 고분자형 연료 전지에 적합하게 사용되는 다공질 탄소 시트 및 그의 전구체 섬유 시트에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 외관 결점이 적고, 기계 강도가 우수하며, 나아가 발전 성능을 높이기 위해서, 두께 방향에 있어서의 높은 가스 확산성과 높은 배수성을 갖는 다공질 탄소 시트 및 그의 전구체 섬유 시트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 고분자형 연료 전지는, 수소를 포함하는 연료 가스를 애노드에 공급하고, 산소를 포함하는 산화 가스를 캐소드에 공급하여, 양극에서 일어나는 전기 화학 반응에 의해 기전력을 얻고 있다. 고체 고분자형 연료 전지의 가스 확산층으로서 사용되는 다공질 탄소 시트에는 세퍼레이터로부터 공급되는 가스를 촉매층으로 확산시키기 위한 높은 가스 확산성, 전기 화학 반응에 따라 생성되는 물을 세퍼레이터로 배출하기 위한 높은 배수성, 발생한 전류를 취출하기 위한 높은 도전성이 필요하고, 탄소 섬유를 포함하는 다공질 탄소 시트가 널리 사용되고 있다.

[0003] 연료 전지의 폭넓은 환경 조건에 있어서 그의 발전 성능을 높이기 위해서는, 다공질 탄소 시트의 두께 방향의 가스 확산성과 배수성을 높일 필요가 있다. 이에 대해서는, 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도를 낮추는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 1). 그러나, 이러한 다공질 탄소 시트는, 결합 탄화물 비율이 낮기 때문에, 기계 강도가 낮고, 구조 성립성, 내구성 및 생산성에 문제가 있었다.

[0004] 한편, 기계 강도, 도전성을 개선하기 위해 피브릴화된 합성 펄프나, 천연 펄프를 혼초(混抄)한 전구체 섬유 시트를 사용한 다공질 전극 기재가 개시되어 있다(특허문헌 2, 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2010-192379호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2000-136493호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-195374호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 피브릴화된 합성 펄프를 사용한 경우에는, 연료 전지 내부에서의 물질 이동의 저해가 문제가 되는 경우가 있었다. 한편, 피브릴화가 진행되지 않은 천연 펄프를 사용함으로써, 연료 전지 내부에서의 물질 이동의 저해를 어느 정도 방지할 수 있다. 그러나, 범용적으로 사용되는 천연 펄프를 사용하면, 다공질 탄소 시트에, 원 인 불명의 구멍이나 이물 등의 외관 결점이 다수 발생하여, 다공질 탄소 시트를 제조할 때에, 수율 저하나 검사 공수 증가에 의한 생산 효율의 저하가 발생하는 경우가 있었다.

[0007] 본 발명은, 종래 기술에 있어서의 상술한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 가스 확산성과 배수성을 높이기 위해서, 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도를 낮춘 경우에도, 기계 강도가 높고, 또한 외관 결점이 적은 다공질 탄소 시트, 및 그것을 얻기 위한 전구체 섬유 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 천연 펄프를 사용한 것에 의한 외관 결점의 발생 원인이, 천연 펄프에 함유되는 불순물임을 밝혀내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 전구체 섬유 시트는 다음 구성을 갖는다. 즉, 평균 길이가 3 내지 10mm인 탄소 단섬유, 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 포함하는 전구체 섬유 시트이다.
- [0010] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 다공질 탄소 시트는 다음 구성을 갖는다. 즉, 상기한 전구체 섬유 시트를 탄화 처리하여 이루어지는 다공질 탄소 시트이다.
- [0011] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 다공질 탄소 시트의 제조 방법은 다음 구성을 갖는다. 즉, 상기한 전구체 섬유 시트를, 최고 온도 1300 내지 3000℃의 범위 내에서 가열하여, 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 결합 탄화물로 전환시키는 다공질 탄소 시트의 제조 방법이다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 외관 결점이 적고, 기계 강도가 우수하며, 또한 두께 방향의 가스 확산성과 배수성을 높임으로써 높은 발전 성능이 우수한 가스 확산층을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은, 본 발명의 일 형태에 따른 다공질 탄소 시트의 표면을 촬영한 전자 현미경 사진(배율 200배)이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 형태에 따른 다공질 탄소 시트를 사용한 막전극 집합체의 개략 단면도이다.
- 도 3은, 본 발명에서 사용되는 미다공질층을 공공(空孔) 추출 2차화한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 발명의 다공질 탄소 시트에 대해서, 도면을 사용하여 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 도면에 나타난 구성으로 전혀 제한되지 않는다.
- [0015] 도 1은, 본 발명의 일 형태에 따른 다공질 탄소 시트의 표면을 촬영한 전자 현미경 사진(배율 200배)이다. 탄소 단섬유(2) 및 펄프 탄화물(3)이 수지 탄화물(4)에 의해 결합되어 있는 다공질 탄소 시트(1)로 구성된다.
- [0016] 도 2는, 본 발명의 일 형태에 따른 다공질 탄소 시트를 사용한 막전극 집합체의 개략 단면도이다. 다공질 탄소 시트(1)는, 탄소 단섬유(2) 및 펄프 탄화물(3)이 수지 탄화물(4)에 의해 결합되어 구성되어 있다. 또한, 도 2에서는, 다공질 탄소 시트(1)는 촉매층측에, 탄소질 입자를 포함하는 미다공질층(5)을 갖고 있다. 이하, 각 구성 요소에 대해서, 설명한다.
- [0017] 다공질 탄소 시트는, 세퍼레이터로부터 공급되는 가스를 촉매층으로 확산시키기 위한 높은 가스 확산성, 전기 화학 반응에 따라 생성되는 물을 세퍼레이터로 배출시키기 위한 높은 배수성, 발생한 전류를 추출하기 위한 높은 도전성을 갖는 것이 필요하다. 이 때문에, 다공질 탄소 시트는, 도전성을 갖고, 평균 세공 직경이 10 내지 100 μ m인 것이 바람직하다.
- [0018] 다공질 탄소 시트로서는, 보다 구체적으로는, 예를 들어 탄소 섬유 직물, 또는 탄소 섬유 초지체 등의 탄소 섬유 부직포를 그대로 사용해도 된다. 본 발명에서는, 전해질막의 두께 방향의 치수 변화를 흡수하는 특성, 즉 「스프링성」이 우수한 점에서, 탄소 섬유 초지체에 있어서, 거기에 포함되는 탄소 단섬유를 탄화물로 결합시켜 이루어지는 기재, 즉 「카본 페이퍼」를 사용한다. 카본 페이퍼는, 탄소 섬유 초지체에, 가열 처리함으로써 탄화되는 수지(이하, 이(易)탄화 수지라고도 함)를 포함시켜, 전구체 섬유 시트로 만든 후, 이탄화 수지를 탄화에 의해 탄화물로 전환시킨 것이다.
- [0019] 전구체 섬유 시트는, 다공질 탄소 시트의 전구체로 이루어지는 것이다. 본 발명의 전구체 섬유 시트는, 평균 길이가 3 내지 10mm인 탄소 단섬유, 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프, 및 가열함으로써 탄화되는 수지를 포함한다. 그리고, 본 발명의 다공질 탄소 시트는, 그의 전구체 섬유 시트를 탄화 처리함으로써 얻어진다.
- [0020] 탄소 단섬유란, 불연속(단섬유) 상태의 탄소 섬유이다. 탄소 섬유로서는, 폴리아크릴로니트릴(이하, PAN이라고 약기함)계, 피치계, 레이온계, 기상 성장계 등의 탄소 섬유를 들 수 있다. 그 중에서도, 기계 강도가 우수한

점에서, PAN계, 피치계 탄소 섬유가 본 발명에 있어서 바람직하게 사용된다.

- [0021] 전구체 섬유 시트에 있어서, 탄소 단섬유는, 단섬유의 평균 직경이 3 내지 20 μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 5 내지 10 μ m의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 평균 직경이 3 μ m 이상이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서, 세공 직경이 커져 배수성이 향상되고, 플러딩을 억제할 수 있다. 한편, 평균 직경이 20 μ m 이하이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서, 수증기 확산성이 작아지고, 드라이업을 억제할 수 있다. 또한, 상이한 평균 직경을 갖는 2종류 이상의 탄소 단섬유를 사용하면, 얻어지는 다공질 탄소 시트의 표면 평활성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0022] 여기서, 탄소 단섬유에 있어서의 단섬유의 평균 직경은, 주사형 전자 현미경 등의 현미경으로, 탄소 섬유를 1,000배 이상으로 확대하여 사진 촬영을 행하고, 무작위로 상이한 30개의 단섬유를 선택하여, 그 직경을 측정하고, 그 평균값을 구한 것이다. 주사형 전자 현미경으로서는, (주)히다치 세이사꾸쇼제 S-4800, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다.
- [0023] 전구체 섬유 시트에 사용하는 탄소 섬유는 불연속인 것, 즉 탄소 단섬유이다. 구체적으로는, 후술하는 천연 펄프와의 혼초 시의 탄소 단섬유의 분산성을 확보하기 위해서, 탄소 단섬유의 평균 길이는 3 내지 10mm의 범위 내일 필요가 있다. 그 중에서도, 4 내지 9mm의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 평균 길이가 3mm 이상이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 기계 강도, 도전성이 우수한 것이 된다. 한편, 평균 길이가 10mm 이하이면, 후술하는 천연 펄프와의 혼초 시의 탄소 단섬유의 분산성이 우수하고, 후술하는 바와 같은 단위 면적 1m²당 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점수를 1 이하로 억제할 수 있다. 이러한 평균 길이를 갖는 탄소 단섬유는, 연속된 탄소 섬유를 원하는 길이로 컷하는 방법 등에 의해 얻어진다.
- [0024] 여기서, 탄소 단섬유의 평균 길이는, 주사형 전자 현미경 등의 현미경으로, 탄소 단섬유를 50배 이상으로 확대하여 사진 촬영을 행하고, 무작위로 상이한 30개의 단섬유를 선택하고, 그 길이를 측정하고, 그 평균값을 구한 것이다. 주사형 전자 현미경으로서는, (주)히다치 세이사꾸쇼제 S-4800, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다. 또한, 탄소 단섬유에 있어서의 단섬유의 평균 직경이나 평균 길이는, 통상, 원료가 되는 탄소 단섬유에 대하여 그 탄소 단섬유를 직접 관찰하여 측정된다. 전구체 섬유 시트나 다공질 탄소 시트를 관찰하여 측정해도 된다.
- [0025] 다공질 탄소 시트를 기계 강도가 우수하고, 배수성이 우수한 것으로 하기 위해서는, 전구체 섬유 시트, 특히 탄소 섬유 초지체에, 천연 펄프를 포함시키는 것이 중요하다. 천연 펄프의 함유량은, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 5 내지 100질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 80질량부가 보다 바람직하고, 30 내지 60질량부가 더욱 바람직하다. 천연 펄프의 함유량이 지나치게 적을 경우, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서 탄소 단섬유를 결합시키는 펄프 탄화물이 감소되고, 기계 강도가 저하되는 경우가 있다. 천연 펄프의 함유량이 지나치게 많은 경우, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서 펄프 탄화물이 그물눈 형상으로 지나치게 발달해서 발전 반응에 필요한 수소와 산소, 발전 반응에서 생성되는 물의 물질 이동을 저해하고, 특히 고가습 조건에서의 발전 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0026] 또한, 목재나 풀 등의 천연에 존재하는 재료를 원료로 하여 얻어진 펄프라면, 그것이 산성 용액이나 알칼리성 용액 등으로 처리되어 있다고 해도, 본 발명에 있어서의 천연 펄프에 포함되는 것으로 한다.
- [0027] 천연 펄프로서는, 목재 펄프, 바가스 펄프, 짚 펄프, 케나프 펄프, 대나무 펄프, 마 펄프, 코튼 린터 펄프 등을 사용할 수 있다. 천연 펄프로서는 목재 펄프인 것이 바람직하다.
- [0028] 여기서, 다공질 탄소 시트의 구멍, 이물, 그을음에 의한 외관 결점을 적게 하기 위해서, 상기 천연 펄프는, 회분율이 0.15질량% 이하일 필요가 있다. 그 중에서도, 0.13질량% 이하인 것이 바람직하고, 또한 0.1질량% 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0029] 회분이란, 천연 펄프에 포함되는 금속 이온 등의 무기 성분을 나타내고, 회분율은, JIS P 8251: 2003 「종이, 판지 및 펄프-회분 시험 방법-900℃ 연소법」에 준하여 측정할 수 있다.
- [0030] 천연 펄프 중의 회분은 어느 정도 포함되어 있는 편이 초지체가 탄력성을 갖게 하고, 핸들링성을 개선할 것으로 예상된다. 이러한 관점에서, 천연 펄프 중의 회분율은 전무한 것보다, 0.03질량% 이상인 것이 바람직하다.
- [0031] 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프는, 일반적인 천연 펄프를 산성 용액으로 처리함으로써 얻어진다.
- [0032] 천연 펄프를 산성 용액으로 처리할 때의 산성 용액 중의 산으로서, 포름산, 옥살산, 아세트산 등의 유기산, 황산, 아황산, 염산, 질산 등의 무기산 중 어느 것이든 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 비

교적 저렴한 황산, 아황산, 염산 등이 사용되고, 더욱 바람직하게는 아황산이 사용된다. 또한, 용액은 통상, 수용액이다. 적어도 아황산을 포함하는 용액을 사용하여 처리된 천연 펄프는, 소위 술폰화 펄프라고 불리며, 회분율이 매우 적기 때문에 적합하게 사용할 수 있다.

- [0033] 또한, 통상, 펄프와 산의 혼합액의 pH 조정과 점도 저하 억제를 위해서, 천연 펄프를 처리하기 위해 사용하는 산성 용액에는, 아황산염이 첨가된다. 즉 천연 펄프를 처리하기 위해 사용하는 산성 용액은, 아황산에 더하여 아황산염을 포함하는 것이 바람직하다. 그리고 아황산염에 대해서, 이러한 염의 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등의 알칼리 토금속을 들 수 있다. 아황산염은 1종류 단독으로 사용된 것, 2종류 이상 사용된 것이어도 상관없지만, 적합하게는 비교적 저렴한 아황산칼슘이 사용된다. 더욱 적합하게는 공정에서 스케일 트러블을 일으키기 어려운 아황산마그네슘이 사용된다. 그리고 산성 용액으로 처리할 때의 통상 처리 조건은, pH가 1 내지 3, 온도가 125 내지 150℃, 시간이 5 내지 24시간이다.
- [0034] 연료 전지 내부에서의 물질 이동을 저해하지 않기 위해서는, 술폰화 펄프 중에서도 피브릴화가 진행되지 않은 목재 펄프가 원료인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도 비스코스 레이온의 원료로서도 사용되고 있는 활엽수 술폰화 펄프(LDPT)가 보다 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 전구체 섬유 시트는, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서 결정 탄화물을 형성시키기 위해서, 후술하는 바와 같은 이탄화 수지를 포함하고 있을 필요가 있다. 그의 함유량은, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여, 30 내지 400질량부인 것이 바람직하고, 50 내지 300질량부인 것이 보다 바람직하다. 이탄화 수지의 함유량이 30질량부 이상이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 기계 강도, 도전성, 열전도성이 우수한 것이 되어 바람직하다. 한편, 이탄화 수지의 함유량이 400질량부 이하이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 가스 확산성이 우수한 것이 되어 바람직하다.
- [0036] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트에는, 탄소질 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 그를 위해서는, 전구체 섬유 시트, 특히 이탄화 수지에, 탄소질 입자를 포함시켜 둔다. 탄소질 입자로서는, 후술하는 미다공질에서 사용하는 것과 동일한 것을 예시할 수 있다. 탄소질 입자를 포함함으로써, 다공질 탄소 시트 자체의 도전성이 향상된다. 탄소질 입자의 평균 입자 직경은 0.01 내지 10 μ m인 것이 바람직하고, 1 내지 8 μ m가 보다 바람직하고, 3 내지 6 μ m가 더욱 바람직하다. 또한, 탄소질 입자는, 흑연 또는 카본 블랙의 분말인 것이 바람직하고, 흑연 분말인 것이 더욱 바람직하다. 탄소질 입자의 평균 입자 직경은, 동적 광산란 측정을 행하여, 구한 입경 분포의 수 평균으로부터 구할 수 있다.
- [0037] 상기와 같은 전구체 섬유 시트를 탄화 처리함으로써, 본 발명의 다공질 탄소 시트가 얻어진다.
- [0038] 본 발명의 다공질 탄소 시트는, 탄소 단섬유가 결정 탄화물에 의해 결정되어 있다. 결정 탄화물은, 탄소 단섬유를 결정시키고 있는, 탄소 단섬유 이외의 탄소 재료이며, 이탄화 수지가 탄화된 수지 탄화물이나, 천연 펄프가 탄화된 펄프 탄화물을 포함한다. 결정 탄화물 비율 R이 30 내지 60%인 것이 바람직하고, 32 내지 58%인 것이 보다 바람직하고, 35 내지 56%인 것이 더욱 바람직하다. 결정 탄화물 비율 R이 30% 미만인 경우, 다공질 탄소 시트의 인장 강도나 도전성이 저하되는 경우가 있다. 결정 탄화물 비율이 60%를 초과하는 경우, 탄소 단섬유를 결정하는 수지 탄화물이 탄소 단섬유 사이에 물갈퀴 형상으로 지나치게 퍼져서 발전 반응에 필요한 수소와 산소, 발전 반응에서 생성되는 물의 물질 이동을 저해하고, 특히 고가습 조건에서의 발전 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0039] 다공질 탄소 시트의 결정 탄화물 비율 R은, 다공질 탄소 시트에 있어서 탄소 단섬유 이외의 탄소 재료가 차지하는 비율이며, 다음 (I)식에 의해 산출할 수 있다.
- [0040] $R(\%) = [(A-B)/A] \times 100$ (I)
- [0041] 단, A: 다공질 탄소 시트의 단위 면적당 질량(g/m^2)
- [0042] B: 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량(g/m^2)
- [0043] 여기서, 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량은, 다공질 탄소 시트의 경우와 동일하게 하여 측정할 수 있다. 이탄화 수지를 함침시키기 전의 탄소 섬유 초지체를 사용하여 측정하는 경우에는, 그것을 대기 중, 400℃에서 8시간 가열하여, 탄소 단섬유를 남기고 그 이외의 바인더, 펄프 등을 열분해시킨 것을 사용한다.
- [0044] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트의 평균 두께는 60 내지 300 μ m, 바람직하게는 70 내지 250 μ m, 보다 바람직하게는 80 내지 200 μ m이다. 또한, 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도가 0.2 내지 0.4 g/cm^3 , 바람직하게는 0.22 내

지 $0.38\text{g}/\text{cm}^3$, 보다 바람직하게는 0.24 내지 $0.36\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 다공질 탄소 시트의 평균 두께가 $60\mu\text{m}$ 이상임으로써, 기계 강도가 높아지고 핸들링이 용이해진다. 다공질 탄소 시트의 평균 두께와 벌크 밀도는 연료 전지의 사이즈나 운전 조건에 따라 적절히 선택한다. 전해질막의 보습이 필요한 연료 전지의 경우에는, 두께가 두껍고, 벌크 밀도가 높은 것이 바람직하다. 가스 확산성과 배수성이 필요한 연료 전지의 경우에는, 두께가 얇고, 벌크 밀도가 낮은 것이 바람직하다. 다공질 탄소 시트의 평균 두께나 벌크 밀도가 상기한 범위가 되도록, 전구체 섬유 시트에 있어서, 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량, 탄소 단섬유에 대한 이탄화 수지의 배합량 등을 조정한다.

[0045] 또한, 다공질 탄소 시트의 평균 두께는, 다공질 탄소 시트를 면압 0.15MPa 로 가압했을 때의 두께로 나타내어진다. 구체적으로는, 무작위로 상이한 20개소 이상을 선택하고, 각각의 개소에 대해서, 측정자의 단면이 직경 5mm 의 원형인 마이크로미터를 사용하여, 시트의 두께 방향으로 0.15MPa 의 면압을 부여하여 개별의 두께를 측정하고, 측정된 개별의 두께를 평균함으로써 얻을 수 있다.

[0046] 또한, 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도는, 전자 천칭을 사용하여 시트로부터 잘라낸 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 의 정사각형 10장을 칭량하여 평균함으로써 구한 다공질 탄소 시트의 단위 면적당 질량(평량)을, 상기한 다공질 탄소 시트의 평균 두께로 나누어 구할 수 있다.

[0047] 본 발명의 다공질 탄소 시트는, 인장 강도가 15 내지 50MPa 인 것이 바람직하고, 16MPa 이상인 것이 보다 바람직하고, 17MPa 이상인 것이 더욱 바람직하다. 인장 강도가 15MPa 미만인 경우, 다공질 탄소 시트의 제조, 발수 가공, 미다공질층의 도공 시의 핸들링성이 저하되거나 하는 경우가 있다. 인장 강도는, 클수록 보다 바람직하지만, 벌크 밀도가 0.2 내지 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 정도인 경우에는, 통상, 50MPa 정도가 한계이다.

[0048] 다공질 탄소 시트의 인장 강도는, JIS P 8113: 2006 「종이 및 판지-인장 특성의 시험 방법-제2부: 정속 신장법」에 규정되는 방법에 준거하여 행한다. 이 때, 시험편의 폭은 15mm , 길이는 100mm , 파지 간격은 60mm 로 한다. 인장 속도는 $2\text{mm}/\text{분}$ 으로 한다. 또한, 다공질 탄소 시트가 이방성을 갖고 있는 경우에는, 세로 방향과 가로 방향에 대하여 각 10회의 시험을 행하고, 그들의 평균을 다공질 탄소 시트의 인장 강도로 한다.

[0049] 본 발명의 다공질 탄소 시트는, 단위 면적 1m^2 당, 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점수가 1.0 이하이며, 또한 구멍, 이물 및 그을음에 의한 외관 결점수의 합계가 0.5 이하인 것이 바람직하다. 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점은, 부분적으로 전해질막을 압박하여 내구성을 저하시키는 경우가 있다.

[0050] 다공질 탄소 시트에 있어서의 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점은, 탄소 단섬유가 복수개 집합되어 덩어리처럼 된 부분이며, 투과광을 통과시키면 주위 부분보다 광을 차단하기 때문에 눈으로 판별 가능하다.

[0051] 다공질 탄소 시트에 있어서의 외관 결점에는, 탄소 단섬유 다발에 의한 외관 결점 이외에, 다공질 탄소 시트에 존재하는 구멍, 이물 및 그을음에 의한 외관 결점이 있다. 구멍은, 불순물 등이 소실되었을 때에 발생한 것이다. 구멍이 많이 존재하는 다공질 탄소 시트는, 부분적으로 전해질막에 압력이 가해지지 않고, 전해질막이 물을 흡수할 때의 팽창, 건조시킬 때의 수축 시에 내구성을 저하시키거나, 부분적으로 전해질이 건조되기 쉬워진다. 이물은, 불순물 등이 소성 시에 번아웃되지 않고 잔류한 것이다. 이물이 많이 존재하는 다공질 탄소 시트는, 확산성을 저해하는 경우가 있다. 그을음은, 불순물 등이 탄화되어 탄소 단섬유 사이에 잔류한 것이다. 그을음이 많이 존재하는 다공질 탄소 시트는, 확산성을 저해하는 경우가 있다. 그 때문에 외관 결점은 검사에 의해 제거하는 것이 필요하고, 그러한 외관 결점은 적은 편이 수율 개선이나 검사 공수 삭감의 관점에서 바람직하다.

[0052] 외관 결점이 되는 사이즈는 운전 조건이나 전해질막 등의 내구성에도 의존한다. 일반적으로 탄소 단섬유 다발의 경우에는, 다공질 탄소 시트의 표면 부분보다 볼록해져 있는 부분이며, 눈으로 다발을 시인할 수 있는 부분을 가리키고, 통상, 손가락의 안쪽으로 다공질 탄소 시트의 표면에 접촉했을 때에 볼록한 촉감이 있다. 한편, 구멍은, 다공질 탄소 시트를 관통하고 있는 부분을 가리키고, 구멍의 가장 긴 직경 부분이 0.5mm 이상인 것을 가리킨다. 이물과 그을음은, 가장 긴 직경 부분이 1.5mm 이상인 것을 가리킨다.

[0053] 탄소 단섬유 다발, 구멍, 이물 및 그을음에 의한 외관 결점수는, 예를 들어 반사광 및 투과광으로 다공질 탄소 시트를 눈으로 관찰함으로써 카운트할 수 있다. 외관 결점 검사 장치와 같이, 물을 반송하면서 눈으로 보거나 화상 처리로 판별하면서 검사하는 방법을 사용해도 된다. 또한, 이하, 외관 결점수를, 간단히 결점수라고 하는 경우도 있다.

[0054] 본 발명에 있어서, 전구체 섬유 시트는 통상, 탄소 단섬유를 포함하는 탄소 섬유 초지체에, 이탄화 수지가 함침되어 이루어진다. 그 중에서도, 전구체 섬유 시트에 있어서의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량, 탄소 단섬유에

대한 이탄화 수지의 배합량을 제어하는 것이, 본 발명에 적합한 다공질 탄소 시트로 하는 데 유효하다. 여기서, 전구체 섬유 시트에 있어서의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량을 작게 함으로써 저벌크 밀도의 다공질 탄소 시트가 얻어진다. 전구체 섬유 시트에 있어서의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량을 크게 함으로써 고벌크 밀도의 다공질 탄소 시트가 얻어진다. 또한, 탄소 단섬유에 대한 이탄화 수지의 배합량을 작게 함으로써 저벌크 밀도의 다공질 탄소 시트가 얻어진다. 탄소 단섬유에 대한 이탄화 수지의 배합량을 크게 함으로써 고벌크 밀도의 다공질 탄소 시트가 얻어진다. 또한, 동일 정도의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이어도, 전구체 섬유 시트의 두께를 크게 함으로써 저벌크 밀도의 기체가 얻어진다. 전구체 섬유 시트의 두께를 작게 함으로써 고벌크 밀도의 다공질 탄소 시트가 얻어진다. 이러한 벌크 밀도를 갖는 다공질 탄소 시트는, 후술하는 제법에 있어서, 전구체 섬유 시트에 있어서의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량, 탄소 단섬유에 대한 이탄화 수지의 배합량, 및 다공질 탄소 시트의 두께를 제어함으로써 얻어진다.

[0055] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트는, 발수성 수지를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 발수성 수지는 특별히 한정되지 않지만, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 수지(PCTFE), 폴리테트라플루오로에틸렌 수지(PTFE), 폴리불화비닐리덴 수지(PVDF), 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로프로필비닐에테르의 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체(ETFE) 등의 불소 수지를 들 수 있다. 발수성 수지의 부여량은, 발수성 수지를 부여하기 전의 다공질 탄소 시트 100질량부에 대하여 1 내지 50질량부인 것이 바람직하고, 3 내지 40질량부인 것이 보다 바람직하다. 발수성 수지의 부여량이 1 질량부 이상이면, 다공질 탄소 시트가 배수성이 보다 우수한 것이 되고, 50질량부 이하이면, 다공질 탄소 시트가 도전성이 보다 우수한 것이 된다.

[0056] 여기서, 발수성 수지가, 다공질 탄소 시트 중에서, 후술하는 미다공질층측에 편재되어 배치되어 있으면, 촉매층측으로부터 세퍼레이터측으로의 배수성을 저하시키지 않고 고가인 발수성 수지의 배합량을 최소한에 그치게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 발수성 수지가, 다공질 탄소 시트 중에서 편재되어 있는지 여부를 확인하기 위해서는, 다공질 탄소 시트를 주사형 전자 현미경 등의 현미경으로 400배 정도로 확대하고, 에너지 분산형 X선 분석 장치, 또는 전자선 마이크로에널라이저 등으로 단면 방향의 불소의 농도 분포를 분석하면 된다.

[0057] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트의 세공 직경이 20 내지 80 μm 의 범위 내인 것이 바람직하고, 25 내지 75 μm 의 범위 내인 것이 보다 바람직하고, 30 내지 70 μm 의 범위 내인 것이 더욱 바람직하다. 세공 직경이 20 μm 이상이면, 배수성이 향상되고, 플러딩을 억제할 수 있다. 세공 직경이 80 μm 이하이면, 도전성이 높고, 고온, 저온의 어떤 경우에 있어서도 발전 성능이 향상된다.

[0058] 여기서, 다공질 탄소 시트의 세공 직경은, 수은 압입법에 의해, 측정 압력 6kPa 내지 414MPa(세공 직경 30nm 내지 400 μm)의 범위에서 측정하여 얻어지는 세공 직경 분포의 피크 직경을 구한 것이다. 또한, 복수의 피크가 나타나는 경우에는, 가장 높은 피크의 피크 직경을 채용한다. 측정 장치로서는, (주)시마즈 세이사쿠쇼제 오토포어 9520, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트는, 탄소질 입자를 포함하는 미다공질층이 형성되어 이루어지는 것이 바람직하다. 미다공질층에는 통상, 탄소질 입자가 전체량에 대한 질량 분율로 5 내지 95질량% 포함된다.

[0060] 미다공질층을 형성하는 경우, 미다공질층은, 다공질 탄소 시트의 한쪽 표면에만, 및/또는 내부로 배어든 상태, 및/또는 양쪽 표면에 배치되어 있으면 된다. 가스 확산층은, 세퍼레이터로부터 공급되는 가스를 촉매에 확산시키기 위한 높은 가스 확산성, 전기 화학 반응에 따라 생성되는 물을 세퍼레이터로 배출시키기 위한 높은 배수성, 발생한 전류를 추출하기 위한 높은 도전성을 가질 것을 필요로 한다. 덧붙여, 전해질막으로의 수분의 역확산을 촉진시키는 기능을 갖는 것이 필요하므로, 미다공질층은 도전성을 갖고, 평균 세공 직경이 10 내지 100nm인 다공질체인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 탄소질 입자와 발수성 수지를 혼합하여 형성되는 것이면 바람직하다.

[0061] 탄소질 입자로서는, 흑연, 카본 블랙, 그래핀 외에도, 단층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 기상 성장 탄소 섬유 등의 카본 나노파이버, 탄소 섬유 밀드 파이버 등을 들 수 있다. 그 중에서도 카본 블랙인 것이 바람직하다. 탄소질 입자의 입자 직경은 10 내지 200nm인 것이 보다 바람직하다.

[0062] 또한, 탄소질 입자의 입자 직경은, 투과형 전자 현미경에 의해 구한 입자 직경을 말한다. 측정 배율은 50만배로 투과형 전자 현미경에 의한 관찰을 행하고, 그 화면에 존재하는 100개의 입자 직경의 외경을 측정하여 그 평균값을 입상 탄소의 입자 직경으로 한다. 여기서 외경이란, 입자의 최대 직경(즉 입자의 긴 직경이며, 입자 중의 가장 긴 직경을 나타냄)을 나타낸다. 투과형 전자 현미경으로서, 니혼 덴시(주)제 JEM-4000EX, 또는 그의

동등품을 사용할 수 있다.

- [0063] 탄소질 입자란, 탄소 원자 비율이 80% 이상이며, 1차 입자 직경 3 내지 500nm 정도의 탄소 미립자를 가리킨다. 탄소 원자 비율이 80% 이상인 탄소질 입자를 사용하면, 미다공질층의 도전성과 내부식성이 보다 향상된다. 한편, 1차 입자 직경이 500nm 이하인 탄소질 입자를 사용하면, 단위 질량당 입자 밀도의 증가, 스트럭처의 발달에 의해 미다공질층의 도전성, 기계 특성이 보다 향상된다.
- [0064] 카본 블랙으로서는, 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙 등을 들 수 있다. 그 중에서도 도전성이 높고, 불순물의 함유가 적은 아세틸렌 블랙을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0065] 미다공질층은, 도전성을 향상시키기 위하여 카본 나노파이버를 포함하는 것도 바람직하다. 카본 나노파이버를 포함함으로써 미다공질층의 공공률이 커지고, 도전성도 양호해진다. 카본 나노파이버의 섬유 직경은 1 내지 1,000nm인 것이 바람직하고, 10 내지 500nm인 것이 보다 바람직하다. 섬유 직경이 1nm 미만인 카본 나노파이버를 사용하면, 미다공질층의 공공률이 작아지고, 기대한 만큼 배수성이 향상되지 않는 경우가 있다. 또한, 섬유 직경이 1,000nm를 초과하는 카본 나노파이버를 사용하면, 미다공질층의 평활성이 저하되고, 또한 접촉 저항이 증가되는 경우가 있다.
- [0066] 카본 나노파이버란, 탄소 원자 비율이 90% 이상이며, 에스펙트비가 10 이상인 것을 가리킨다. 카본 나노파이버는 탄소 원자 비율이 90% 이상이며, 에스펙트비가 10 이상이므로, 그것을 사용하면, 미다공질층의 도전성, 기계 특성이 보다 향상된다.
- [0067] 또한, 카본 나노파이버의 에스펙트비는, 투과형 전자 현미경에 의해 구한 섬유 직경과 섬유 길이의 비를 말한다. 측정 배율은 50만배로 투과형 전자 현미경에 의한 관찰을 행하여, 그 화면에 존재하는 100개의 섬유 직경 및 길이를 측정하고, 평균 섬유 길이를 평균 섬유 직경으로 나누어 에스펙트비를 산출한다. 투과형 전자 현미경으로서는, 니혼 덴시(주)제 JEM-4000EX, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다.
- [0068] 카본 나노파이버로서는, 단층 카본 나노튜브, 2층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 카본 나노혼, 카본 나노코일, 컵 적층형 카본 나노튜브, 대나무 형상 카본 나노튜브, 기상 성장 탄소 섬유, 그래파이트 나노파이버를 들 수 있다. 그 중에서도, 에스펙트비가 크고, 도전성, 기계 특성이 우수한 점에서, 단층 카본 나노튜브, 2층 카본 나노튜브, 다층 카본 나노튜브, 기상 성장 탄소 섬유를 사용하는 것이 바람직하다. 기상 성장 탄소 섬유는 기상 중의 탄소를 촉매에 의해 성장시킨 것이며, 평균 직경이 5 내지 200nm, 평균 섬유 길이가 1 내지 20 μ m의 범위인 것이 적합하게 사용된다.
- [0069] 미다공질층에는, 배수성을 향상시키기 위해서, 상기 카본 블랙이나 카본 나노파이버와 같은 탄소질 입자에 더하여 발수성 수지를 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 발수성 수지로서는, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 수지(PCTFE), 폴리테트라플루오로에틸렌 수지(PTFE), 폴리불화비닐리덴 수지(PVDF), 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로프로필비닐에테르의 공중합체(PFA), 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌의 공중합체(ETFE) 등의 불소 수지를 들 수 있다. 여기서, 불소 수지란, 그 구조 중에 불소 원자를 포함하는 발수성을 갖는 수지를 말한다.
- [0070] 미다공질층에 발수성 수지를 배합하는 경우, 그 배합량은, 미다공질층의 탄소질 입자 100질량부에 대하여 1 내지 70질량부인 것이 바람직하고, 5 내지 60질량부인 것이 보다 바람직하다. 발수성 수지의 배합량이 1질량부 이상이면, 미다공질층의 배수성과 기계 강도가 보다 우수한 것이 된다. 발수성 수지의 배합량이 70질량부 이하이면, 미다공질층의 도전성이 보다 우수한 것이 된다. 미다공질층을 구성하는 탄소질 입자로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙 등의 탄소질 입자와 카본 나노파이버를 혼합한 것이어도 된다.
- [0071] 미다공질층의 평균 두께는, 10 내지 55 μ m의 범위 내인 것이 바람직하고, 15 내지 50 μ m인 것이 보다 바람직하고, 20 내지 45 μ m의 범위 내인 것이 보다 더 바람직하다. 미다공질층의 평균 두께가 10 μ m 이상이면, 다공질 탄소 시트의 탄소 단섬유가 전해질막을 찌르는 것을 방지할 수 있다. 미다공질층의 평균 두께가 55 μ m 이하이면, 미다공질층의 전기 저항을 작게 할 수 있고, 또한 미다공질층의 표면 크랙의 존재 빈도를, 1mm 사방에 1개소 이하로 할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0072] 여기서, 미다공질층의 평균 두께는, 미다공질층을 포함하는 다공질 탄소 시트의 평균 두께로부터, 미리 측정해 둔, 미다공질층을 형성하기 전의 다공질 탄소 시트의 평균 두께를 차감함으로써 구할 수 있다.
- [0073] 또한, 미다공질층의 표면 크랙수는, 광학 현미경 등의 현미경으로, 미다공질층의 표면에 있어서 무작위로 상이한 5개소를 선택하고, 50 내지 100배 정도로 확대하여 사진 촬영을 행하고, 임의의 1mm 사방의 에어리어에 존재

하는 독립된 크랙수를 카운트하고, 각각의 화상에 있어서의 크랙수의 평균값을 계산한 값으로 표시된다. 광학 현미경으로서는, (주)키엔스제 디지털 현미경, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다.

- [0074] 미다공질층의 공공률은, 50 내지 85%인 것이 바람직하고, 60 내지 80%인 것이 보다 바람직하다. 공공률이 50 % 이상임으로써, 가스 확산층으로부터의 배수성이나 가스 확산성이 높아지고, 공공률이 85% 이하임으로써, 미다공질층의 기계 강도가 우수한 것이 된다.
- [0075] 또한, 미다공질층의 공공률은, 주사형 전자 현미경 등의 현미경으로, 미다공질층의 시트면에 직교하는 단면으로부터 무작위로 상이한 5개소를 선택하고, 20,000배 정도로 확대하여 사진 촬영을 행하고, 화상 처리에 의해 2차 화하며, 2차화된 화상을 사용하여 개별의 공공률을 계측하고, 각각의 화상에서의 개별의 공공률의 평균값을 계산함으로써 구할 수 있다. 화상 처리에 대해서는, 예를 들어 하기와 같은 방법으로 행할 수 있다.
- [0076] · 처리 영역의 면적(세로 화소수×가로 화소수)을 계산하고, 전체 면적으로 한다.
- [0077] · 화상을 9 화소 평균(세로 화소수 3×가로 화소수 3)하고, 화소 단위의 노이즈를 제거한 화상 1이라고 한다.
- [0078] · 화상 1 중, 공공 이외의 부분이 검출되는 임의의 평균 휘도값 이상의 휘도를 갖는 영역(미다공질층 단면)을 추출하여, 화상 2라고 한다.
- [0079] · 화상 2 중, 면적 100 화소 이상의 섬(島)만을 남기고, 화상 3이라고 한다.
- [0080] · 화상 3을 반경 2.5 화소의 원형 클로징 처리하여(작은 구멍을 매립함), 화상 4라고 한다. 화상 4를 모사한 일례를 도 3에 나타낸다.
- [0081] · 화상 4(=공공이 아닌 부분)의 면적을 구한다.
- [0082] 전체 면적으로부터 화상 4의 면적을 뺀 공공의 면적을 전체 면적으로 나누어, 개별의 공공률을 산출한다.
- [0083] 이와 같이 하여 5개소에서 개별의 공공률을 구하고, 그 평균값을 계산하여, 공공률로 한다. 또한, 주사형 전자 현미경으로서는, (주)히다치 세이사쿠쇼제 S-4800, 또는 그의 동등품, 화상 처리 소프트웨어로서는, MVtec사제 "HALCON(등록 상표)" 9.0, 또는 그의 동등품을 사용할 수 있다.
- [0084] 이어서, 본 발명의 다공질 탄소 시트, 및 그의 전구체 섬유 시트를 얻는 데 적합한 제조 방법에 대해서, 구체적으로 설명한다.
- [0085] <탄소 섬유 초지체>
- [0086] 탄소 단섬유를 포함하는 탄소 섬유 초지체를 얻기 위해서는, 탄소 단섬유를 액 중에 분산시켜 제조하는 습식 초지법이나, 공기 중에 분산시켜 제조하는 건식 초지법 등이 사용된다. 그 중에서도, 얇은 탄소 섬유 초지체가 얻어지는 습식 초지법이 바람직하게 사용된다.
- [0087] 기계 강도를 높이기 위해서, 탄소 단섬유에 전술한 천연 펄프를 혼합하여 초지하는 것이 중요하다. 탄소 섬유 초지체에 포함되는 천연 펄프의 함유량은, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 5 내지 100질량부인 것이 바람직하고, 20 내지 80질량부가 보다 바람직하고, 30 내지 60질량부가 더욱 바람직하다. 천연 펄프의 함유량이 5질량부 미만인 경우, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서 탄소 단섬유를 결합시키는 펄프 탄화물이 감소되고, 기계 강도가 저하되는 경우가 있다. 천연 펄프의 함유량이 100질량부를 초과하는 경우, 얻어지는 다공질 탄소 시트에 있어서 펄프 탄화물이 그물눈 형상으로 지나치게 발달하여 발전 반응에 필요한 수소와 산소, 발전 반응에서 생성되는 물의 물질 이동을 저해하고, 특히 고가습 조건에서의 발전 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0088] 탄소 섬유 초지체는, 면 내의 도전성, 열전도성을 등방적으로 유지한다는 목적에서, 탄소 단섬유가 이차원 평면 내에 랜덤하게 분산된 시트 형상인 것이 바람직하다.
- [0089] 탄소 섬유 초지체에 있어서의 세공 직경 분포는, 탄소 단섬유의 함유율이나 분산 상태에 영향을 받기는 하지만, 대략 20 내지 100 μ m 정도의 크기로 형성할 수 있다.
- [0090] 탄소 섬유 초지체는, 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이 10 내지 50g/m²의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 20 내지 40g/m²의 범위 내에 있는 것이 보다 바람직하다. 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이 10g/m² 이상이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 기계 강도가 우수한 것이 된다. 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이 50g/m² 이하이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트의 가스 확산성과 배수성이 보다 우수한 것이 된다. 또한, 탄소 섬유 초지체를 복수매 겹쳐 붙이는 경우에는, 겹쳐 붙인 후에 있어서 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이 상기 범위 내에 있는

것이 바람직하다.

- [0091] 여기서, 탄소 섬유 초지체에 있어서의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량은, 10cm 사방으로 잘라낸 탄소 섬유 초지체를, 질소 분위기 하, 온도 450℃의 전기로 내에 15분간 유지하고, 잔사의 질량을 탄소 섬유 초지체의 면적(0.01m²)으로 나누어 구할 수 있다.
- [0092] <전구체 섬유 시트의 제조 방법>
- [0093] 탄소 섬유 초지체에, 가열 처리함으로써 탄화되는 수지, 소위 이탄화 수지를 함침시켜 전구체 섬유 시트를 제작한다. 탄소 섬유 초지체에 이탄화 수지를 함침시키는 방법으로서, 이탄화 수지를 포함하는 용액 중에 탄소 섬유 초지체를 침지시키는 방법, 이탄화 수지를 포함하는 용액을 탄소 섬유 초지체에 도공하는 방법, 이탄화 수지를 포함하는 필름을 탄소 섬유 초지체에 겹쳐 전사하는 방법 등이 사용된다. 그 중에서도, 생산성이 우수한 점에서, 이탄화 수지를 포함하는 용액 중에 초지체를 침지시키는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0094] 여기서 이탄화 수지는, 소성 시에 탄화되어 도전성 탄화물이 된다. 그에 의해, 소성 후에, 탄소 단섬유가 탄화물로 결합된 구조를 취할 수 있다. 이탄화 수지에는, 용매 등을 필요에 따라서 첨가해도 된다. 이탄화 수지는, 열경화성 수지 등의 수지이며, 추가로, 필요에 따라 탄소계 필러, 계면 활성제 등을 첨가해도 된다. 또한, 이탄화 수지의 탄화 수율이 40질량% 이상인 것이 바람직하다. 탄화 수율이 40질량% 이상이면, 다공질 탄소 시트가 기계 강도, 도전성, 열전도성이 우수한 것이 되어 바람직하다. 탄화 수율은 높으면 높을수록 좋지만, 현재 기술 수준에서는 일반적으로 70질량% 이하이다.
- [0095] 이탄화 수지로서는, 페놀 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지, 푸란 수지 등의 열경화성 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 탄화 수율이 높은 점에서, 페놀 수지가 바람직하게 사용된다. 또한, 이탄화 수지에 필요에 따라서 첨가하는 첨가물로서는, 다공질 탄소 시트의 기계 강도, 도전성, 열전도성을 향상시킬 목적으로, 상기 탄소질 입자로 대표되는 탄소계 필러를 포함할 수 있다. 여기서, 탄소계 필러로서는, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 카본 나노파이버, 탄소 섬유의 밀드 파이버, 흑연 등을 사용할 수 있다.
- [0096] 이탄화 수지는, 그대로 사용하여 함침시킬 수도 있다. 필요에 따라서, 탄소 섬유 초지체에 대한 함침성을 높일 목적으로, 이탄화 수지를 각종 용매에 용해 또는 분산시켜 함침시켜도 된다. 여기서, 용매로서는, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤 등을 사용할 수 있다.
- [0097] 탄소 단섬유 100질량부에 대하여, 이탄화 수지를 30 내지 400질량부 함침시키는 것이 바람직하고, 50 내지 300질량부 함침시키는 것이 보다 바람직하다. 이탄화 수지의 함침량이 30질량부 이상이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 기계 강도, 도전성, 열전도성이 우수한 것이 되어 바람직하다. 한편, 이탄화 수지의 함침량이 400질량부 이하이면, 얻어지는 다공질 탄소 시트가 가스 확산성이 우수한 것이 되어 바람직하다.
- [0098] 또한, 본 발명의 전구체 섬유 시트의 제조 방법은, 평균 길이가 3 내지 10mm인 탄소 단섬유, 회분율이 0.15질량% 이하인 천연 펄프, 및 가열 처리함으로써 탄화되는 수지를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기한 이유에 의해 산성 용액으로 처리함으로써 상기 천연 펄프를 얻는 공정을 가지면 좋다. 이 공정에 있어서의 상기 산성 용액은, 적어도 아황산을 포함하는 것이 바람직하고, 아황산에 더하여 아황산염을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0099] <겹쳐 붙임, 열처리>
- [0100] 전구체 섬유 시트를 형성한 후, 탄화 처리를 행하기에 앞서, 전구체 섬유 시트의 겹쳐 붙임이나, 열처리를 행할 수 있다. 다공질 탄소 시트를 소정의 두께로 할 목적으로, 복수매의 전구체 섬유 시트를 겹쳐 붙일 수 있다. 이 경우, 동일한 성상을 갖는 전구체 섬유 시트를 복수매 겹쳐 붙일 수도 있다. 상이한 성상을 갖는 전구체 섬유 시트를 복수매 겹쳐 붙일 수도 있다. 구체적으로는, 탄소 단섬유의 평균 직경, 평균 길이, 천연 펄프종, 탄소 섬유 초지체의 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량, 천연 펄프의 단위 면적당 질량, 이탄화 수지의 함침량 등이 상이한 복수매의 전구체 섬유 시트를 겹쳐 붙일 수도 있다.
- [0101] 이탄화 수지를 증점, 부분적으로 가교시킬 목적으로, 전구체 섬유 시트를 열처리할 수 있다. 열처리하는 방법으로서, 열풍을 분사하는 방법, 프레스 장치 등의 열판 사이에 끼워서 가열하는 방법, 연속 벨트 사이에 끼워서 가열하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라 열처리 후의 두께를 조정, 및 균일하게 할 목적으로 열처리와 동시에 가압할 수도 있다.
- [0102] <탄화 처리>

- [0103] 상기와 같이 하여 얻어진 전구체 섬유 시트를, 필요에 따라 겹쳐 붙임, 열처리 등을 실시한 후, 최고 온도 1,300 내지 3,000℃의 범위 내에서 가열하여, 천연 펄프 및 이탄화 수지를 결합 탄화물로 전환시키는, 소위 탄화 공정으로 유도한다. 탄화 공정에서는, 탄화시키기 위해서, 불활성 분위기 하에서 가열 처리, 소위 소성을 행한다. 이러한 소성은, 배치식 가열로를 사용할 수도 있고, 연속식 가열로를 사용할 수도 있다. 또한, 불활성 분위기는, 가열로 내에 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스를 흐르게 함으로써 얻을 수 있다.
- [0104] 소성의 최고 온도는 1,300 내지 3,000℃의 범위 내이며, 1,700 내지 2,850℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 1,900 내지 2,700℃의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 최고 온도가 1,300℃ 이상이면, 이탄화 수지의 탄화가 진행되고, 다공질 탄소 시트가 도전성, 열전도성이 우수한 것이 되어 바람직하다. 한편, 최고 온도가 3,000℃ 이하이면, 가열로의 운전 비용이 낮아지기 때문에 바람직하다. 이와 같이, 전구체 섬유 시트를 탄화 처리함으로써, 다공질 탄소 시트가 얻어진다.
- [0105] <발수 가공>
- [0106] 본 발명에 있어서, 배수성을 향상시킬 목적으로, 다공질 탄소 시트에 발수 가공을 실시해도 된다. 발수 가공은, 다공질 탄소 시트에 발수성 수지를 부여함으로써 행할 수 있다. 발수성 수지를 부여하는 방법으로서, 발수성 수지를 포함하는 분산액 내에 다공질 탄소 시트를 침지시키는 방법, 발수성 수지를 포함하는 분산액을 다공질 탄소 시트에 도공하는 방법, 발수성 수지를 포함하는 필름을 다공질 탄소 시트에 겹쳐 전사하는 방법 등이 사용된다. 그 중에서도, 생산성이 우수한 점에서, 발수성 수지를 포함하는 분산액 내에 다공질 탄소 시트를 침지시키는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0107] <발수 가공의 건조>
- [0108] 발수 가공의 건조는, 80 내지 200℃의 온도에서 발수성 수지를 포함하는 분산액을 건조시키는 것이 바람직하다.
- [0109] <미다공질층>
- [0110] 본 발명에 있어서, 다공질 탄소 시트에 미다공질층을 형성해도 된다. 미다공질층은, 다공질 탄소 시트의 한쪽 표면 또는 양쪽 표면에, 탄소질 입자를 물이나 유기 용매 등의 분산매에 분산시킨 탄소질 입자 분산액을 도공함으로써 형성한다. 탄소질 입자 분산액에는, 통상, 상술한 발수 가공에서 사용한 것과 동일한 발수성 수지를 혼합한다. 도공 방법은, 다이 코터 도공, 키스 코터 도공, 스크린 인쇄, 로터리 스크린 인쇄, 스프레이 분무, 요판 인쇄, 그라비아 인쇄, 바 도공, 블레이드 도공 등을 사용할 수 있다. 다공질 탄소 시트의 표면 거칠기에 구애받지 않고 도공량을 고정밀도로 제어할 수 있는 다이 코터 도공을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 분산액에는, 계면 활성제 등의 분산 보조제를 포함해도 된다. 또한, 분산액에 사용하는 분산매로서는 물이 바람직하고, 분산 보조제에는 비이온성 계면 활성제를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0112] <미다공질층의 건조>
- [0113] 미다공질층이 형성된 다공질 탄소 시트는, 다음 공정에 투입하기 전에, 80 내지 200℃의 온도에서 가열하여 미다공질층 내에 포함되는 분산매를 제거하는(건조시키는) 것이 바람직하다.
- [0114] <소결>
- [0115] 미다공질층이 형성된 다공질 탄소 시트는, 필요에 따라서, 머플로나 소성로 또는 고온형 건조기에 투입, 또는 통과시켜, 300 내지 380℃에서 1 내지 30분간 가열하여 소결시킨다. 소결에 의해, 발수성 수지를 사용한 경우에는 그것이 용융되고, 탄소질 입자끼리의 바인더가 되어 미다공질층이 형성된다.
- [0116] 이상 예시한 도공 방법은 어디까지나 예시를 위함이며, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 이어서, 본 발명의 다공질 탄소 시트를 포함하는 가스 확산층(발수 처리, 및 미다공질층을 포함하는 경우를 예시)을 사용한 막전극 접합체(MEA) 및 연료 전지에 대해서, 도 2를 사용하여 설명한다.
- [0118] 본 발명에 있어서, 상기한 다공질 탄소 시트를 가스 확산층으로서 사용하여, 양면에 촉매층(6)을 갖는 고체 고분자 전해질막(7)의 적어도 편면에 접합시킴으로써 막전극 접합체를 구성할 수 있다. 그 때, 촉매층(6)측에 미다공질층(5)을 배치하는, 즉 미다공질층(5)이 촉매층(6)과 접하도록 막전극 접합체를 구성하는 것이 바람직하다.
- [0119] 이러한 막전극 접합체의 양측에 세퍼레이터(도시하지 않음)를 가짐으로써 연료 전지를 구성한다. 통상, 이러한 막전극 접합체의 양측에 개스킷을 통해 세퍼레이터로 끼운 것을 복수개 적층함으로써 고체 고분자형 연료 전지

를 구성한다. 촉매층(6)은, 고체 고분자 전해질과 촉매 담지 탄소를 포함하는 층으로 이루어진다. 촉매로서는, 통상, 백금이 사용된다. 애노드측에 일산화탄소를 포함하는 개질 가스가 공급되는 연료 전지에 있어서는, 애노드측의 촉매로서는 백금 및 루테튬을 사용하는 것이 바람직하다. 고체 고분자 전해질은, 프로톤 전도성, 내산화성, 내열성이 높은, 퍼플루오로술폰산계 고분자 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 연료 전지 유닛이나 연료 전지의 구성 자체는, 잘 알려져 있다.

[0120] 실시예

[0121] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 실시예에서 사용한 각종 특성의 측정 방법에 다음에 나타내었다.

[0122] <펠프 층의 회분율의 측정>

[0123] 시료를 JIS P 8203: 2010(ISO638: 2008) 「종이, 판지 및 펄프-절건율의 측정 방법- 건조기에 의한 방법」에 준하여, 105℃±2℃에서의 절건 시료를 조정하였다.

[0124] 상기 절건 시료를 사용하여, JIS P 8251: 2003 「종이, 판지 및 펄프-회분 시험 방법-900℃ 연소법」에 준하여, 연소 온도 900℃±25℃에서의 회분 측정을 행하였다. 회분율은 절건 시료에 대한 값이며, 반복수 2(n=2)의 평균값으로서 구하였다.

[0125] <다공질 탄소 시트의 평균 두께 측정>

[0126] 다공질 탄소 시트(미다공질층이 형성된 다공질 탄소 시트를 포함함)의 평균 두께는, 다음과 같이 하여 구하였다. 즉, 측정해야 할 시트 형상의 검체로부터, 무작위로 상이한 20개소를 선택하고, 각각의 개소에 대해서, 측정자 단면이 직경 5mm의 원형인 (주)니콘제 마이크로미터 MF-501을 사용하여, 면압 0.15MPa로 가압한 상태에서 개별의 두께를 측정하고, 측정된 개별의 두께를 평균함으로써 구하였다.

[0127] <미다공질층의 평균 두께의 측정>

[0128] 미다공질층의 평균 두께는, 미다공질층을 포함하는 다공질 탄소 시트의 평균 두께로부터, 미리 측정해 둔, 미다공질층을 형성하기 전의 다공질 탄소 시트의 평균 두께를 차감함으로써 구하였다.

[0129] <다공질 탄소 시트의 벌크 밀도 측정>

[0130] 다공질 탄소 시트의 벌크 밀도는, 전자 천칭을 사용하여 칭량한 다공질 탄소 시트의 단위 면적당 질량(평량)을, 다공질 탄소 시트의 평균 두께로 나누어 구하였다.

[0131] <다공질 탄소 시트의 인장 강도 측정>

[0132] 다공질 탄소 시트의 인장 강도는, JIS P 8113: 2006에 규정되는 방법에 준거하여 행하였다. 시험편의 폭은 15mm, 길이는 100mm, 과지 간격은 60mm로 하였다. 인장 속도는 2mm/분으로 하였다. 또한, 다공질 탄소 시트가 이방성을 갖고 있기 때문에, 세로 방향과 가로 방향에 대하여 각 10회의 시험을 행하고, 그들의 평균을 다공질 탄소 시트의 인장 강도로 하였다.

[0133] <다공질 탄소 시트에 있어서의 외관 결점수>

[0134] 다공질 탄소 시트에 있어서의 외관 결점(탄소 단섬유 다발, 구멍, 이물 및 그늘음)의 수는, 반송 장치 부속의 외관 결점 검사 장치를 사용하여, 물을 반송하면서 눈으로 검사하였다. 반송 장치 부속의 외관 결점 검사 장치란, 다공질 탄소 시트의 양면에 광을 쏘여, 연속적으로 반사광 및 투과광에 의해 외관 결점을 눈으로 관찰할 수 있도록 한 장치를 가리킨다.

[0135] <고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가>

[0136] 백금 담지 탄소(다나카 기킨조쿠 고교(주)제, 백금 담지량: 50질량%) 1.00g, 정제수 1.00g, "Nafion(등록 상표)" 용액(Aldrich사제 "Nafion(등록 상표)" 5.0질량%) 8.00g, 이소프로필알코올(나카라이테스크사제) 18.00g을 순서대로 가함으로써, 촉매액을 제작하였다.

[0137] 다음으로 7cm×7cm로 커트한 "나프론(등록 상표)" PTFE 테이프 "TOMBO(등록 상표)" No.9001(니치아스(주)제)에, 촉매액을 스프레이로 도공하고, 실온에서 건조시켜, 백금량이 0.3mg/cm²인 촉매층 부착 PTFE 시트를 제작하였다. 계속해서, 10cm×10cm로 커트한 고체 고분자 전해질막 "Nafion(등록 상표)" NRE-211cs(DuPont사제)를 2매의 촉매층 부착 PTFE 시트 사이에 끼우고, 평판 프레스 장치에서 5MPa로 가압하면서 130℃에서 열 프

레스하여, 고체 고분자 전해질막에 촉매층을 전사하였다. 프레스 후, PTFE 시트를 박리하여, 촉매층 부착 고체 고분자 전해질막을 제작하였다.

[0138] 이어서, 촉매층 부착 고체 고분자 전해질막을, 7cm×7cm로 커트한 2매의 다공질 탄소 시트(가스 확산층) 사이에 끼우고, 평판 프레스 장치에서 3MPa로 가압하면서 130℃에서 열 프레스하여 막전극 집합체를 제작하였다. 또한, 가스 확산층은 미다공질층을 갖는 경우에는, 미다공질층을 갖는 면이 촉매층측과 접하도록 배치하였다.

[0139] 얻어진 막전극 집합체를 연료 전지 평가용 단셀에 조립하여, 전류 밀도를 변화시켰을 때의 전압을 측정하였다. 여기서, 세퍼레이터로서는, 홈 폭 1.5mm, 홈 깊이 1.0mm, 리브 폭 1.1mm의 1개 유로의 서펜타인형의 것을 사용하였다. 또한, 애노드측에는 210kPa로 가압한 수소를, 캐소드측에는 140kPa로 가압한 공기를 공급하여, 평가를 행하였다. 또한, 수소, 공기는 모두 70℃로 설정한 가습 포트에 의해 가습을 행하였다. 또한, 수소, 공기 중의 산소 이용률은 각각 80%, 67%로 하였다.

[0140] 먼저, 운전 온도를 65℃로 유지하고, 전류 밀도를 2.2A/cm²로 세팅한 경우의, 출력 전압을 측정하고, 저온 성능(내플러딩성)의 지표로서 사용하였다.

[0141] 이어서, 전류 밀도를 1.2A/cm²로 세팅하고, 운전 온도를 80℃에서부터, 5분 유지, 5분에 걸쳐 2℃ 상승을 반복하면서 출력 전압을 측정하여, 발전 가능한 한계 온도를 구하고, 고온 성능(내드라이업성)의 지표로서 사용하였다.

[0142] (실시예 1)

[0143] <탄소 섬유 초지체 제조 공정>

[0144] 도레이(주)제 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유 "토레카(등록 상표)" T300-6K(평균 단섬유 직경: 7μm, 단섬유수: 6,000개)를 6mm의 길이로 커트하고, 니혼 세이시 케미칼사제 활엽수 숄파이트 펄프(LDPT: 아황산과 아황산염의 혼합액으로 처리된 천연 펄프)와 함께, 물을 초조 매체로 하여 연속적으로 초조하고, 추가로 폴리비닐알코올에 10질량% 수용액에 침지시키고, 건조시키는 초조 공정을 거쳐, 롤 형상으로 권취하여, 탄소 단섬유의 단위 면적당 질량이 15.7g/m²인 긴 탄소 섬유 초지체를 얻었다. 탄소 단섬유 100질량부에 대하여, 첨가한 펄프의 양은 50질량부, 폴리비닐알코올의 부착량은 35질량부에 상당한다.

[0145] <수지 함침 공정>

[0146] 인편상 흑연(평균 입경 5μm), 페놀 수지 및 메탄올을 1:9:50의 질량비로 혼합한 분산액을 준비하였다. 상기 탄소 섬유 초지체에, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지가 104질량부인 수지 함침량이 되도록, 상기 분산액을 연속적으로 함침시키고, 90℃의 온도에서 수지 함침 공정을 거친 후, 전구체 섬유 시트를 얻었다. 페놀 수지에는, 레졸형 페놀 수지와, 노볼락형 페놀 수지를 1:1의 질량비로 혼합한 수지를 사용하였다.

[0147] <열처리 공정>

[0148] 평판 프레스 장치에 상하의 열판이 서로 평행해지도록 세팅하고, 열판 온도 170℃, 면압 0.8MPa로, 프레스의 개폐를 반복하면서 상하로부터 이형지 사이에 끼운 전구체 섬유 시트를 간헐적으로 반송하면서, 동일한 개소가 총 6분간 가열 가압되도록 처리하였다. 또한, 열판의 유효 가압 길이(LP)는 1200mm이며, 간헐적으로 반송할 때의 전구체 섬유 시트의 이송량(LF)을 100mm로 하고, LF/LP=0.08로 하였다. 즉, 30초의 가열 가압, 형 개방, 전구체 섬유 시트의 반송(100mm)을 반복함으로써 열처리를 행하고, 롤 형상으로 권취하였다.

[0149] <탄화 공정>

[0150] 열처리를 한 전구체 섬유 시트를 질소 가스 분위기로 유지된, 최고 온도가 2400℃인 가열로에 도입하고, 가열로 내를 연속적으로 주행시키면서, 약 500℃/분(650℃까지는 400℃/분, 650℃를 초과하는 온도에서는 550℃/분)의 승온 속도로 소성시키는 탄화 공정을 거친 후, 롤 형상으로 권취하여 다공질 탄소 시트를 얻었다. 탄화 공정을 거쳐, 두께 100μm, 단위 면적당 질량 24g/m², 벌크 밀도 0.24g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.

[0151] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.09개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.21개(구멍에 의한 결점수는 0.14개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.07개)로, 양호한 결과였다.

- [0152] <발수 처리 공정>
- [0153] 다음으로 다공질 탄소 시트 95질량부에 대하여, 5질량부의 PTFE 수지를 부여하고, 100℃에서 가열하고 건조시켜, 발수 처리 기재를 얻었다.
- [0154] <미다공질층 형성 공정>
- [0155] 미다공질층을 형성하기 위한 분산액은, 탄소질 입자로서 아세틸렌 블랙을 사용하고, 기타 재료로서 PTFE 수지 디스퍼전, 계면 활성제, 정제수를 사용하여, 배합비를 탄소질 입자/PTFE 수지=75질량부/25질량부, 고형분이 22질량%가 되도록 조정된 것을 사용하였다.
- [0156] 분산액은 다이 코터를 사용하여 다공질 탄소 시트에 도공하고, 120℃에서 가열 건조시켜, 도공 시트를 얻었다. 가열 건조시킨 도공 시트를 380℃에서 가열하여, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 제작하였다. 미다공질층의 평균 두께(μm)는 40 μm , 단위 면적당 질량은 20g/m²였다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0157] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 1에 나타낸다.
- [0158] (실시에 2)
- [0159] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 9mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0160] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.95개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.17개(구멍에 의한 결점수는 0.11개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.06개)로, 양호한 결과였다.
- [0161] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0162] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 1에 나타낸다.
- [0163] (실시에 3)
- [0164] 수지 함침 공정에 있어서, 사용하는 분산액을, 인편상 흑연(평균 입경 5 μm), 페놀 수지 및 메탄올을 2:8:50의 질량비로 혼합한 분산액으로 변경하고, 수지 함침량을, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지가 170질량부 이도록 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 물 형상 전구체 섬유 시트를 얻었다. 이러한 물 형상 전구체 섬유 시트를 2개 준비하고, 다음 열처리 공정에서, 상기 2개의 물 형상 전구체 섬유 시트로부터 전구체 섬유 시트를 권출하여 중첩시켜 열처리한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 열처리 공정 및 탄화 공정을 거쳐, 두께 190 μm , 단위 면적당 질량 66.6g/m², 벌크 밀도 0.35g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0165] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.14개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.29개(구멍에 의한 결점수는 0.23개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.06개)로, 양호한 결과였다.
- [0166] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0167] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 1에 나타낸다.
- [0168] (실시에 4)
- [0169] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 9mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.

- [0170] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.14개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.27개(구멍에 의한 결점수는 0.20개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.07개)로, 양호한 결과였다.
- [0171] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0172] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 1에 나타낸다.
- [0173] (실시예 5)
- [0174] 수지 함침 공정에 있어서, 수지 함침량을, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지가 310질량부이도록 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여, 두께 190 μ m, 단위 면적당 질량 85.5g/m², 벌크 밀도 0.45g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0175] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.11개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.26개(구멍에 의한 결점수는 0.2개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.06개)였다.
- [0176] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0177] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 1에 나타낸다.
- [0178] (비교예 1)
- [0179] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 펄프를 목재 펄프인 엘라베마사제 LBKP(표백 크래프트 펄프)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0180] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.11개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 1.53개(구멍에 의한 결점수는 1.07개, 이물에 의한 결점수는 0.16개, 그을음에 의한 결점수는 0.30개)로, 펄프 중의 회분율이 높기 때문에, 구멍, 이물, 그을음에 의한 결점수의 합계가 많아졌다.
- [0181] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0182] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.
- [0183] (비교예 2)
- [0184] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 12mm의 길이로 커트한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0185] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 1.64개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 1.45개(구멍에 의한 결점수는 0.95개, 이물에 의한 결점수는 0.18개, 그을음에 의한 결점수는 0.32개)로, 펄프 중의 회분율이 높기 때문에, 구멍, 이물, 그을음에 의한 결점수의 합계가 많아졌다.
- [0186] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0187] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.

- [0188] (비교예 3)
- [0189] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 12mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0190] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 1.82개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.18개(구멍에 의한 결점수는 0.11개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0.07개)로, 탄소 단섬유의 평균 길이가 12mm로 길기 때문에, 초지 공정에서의 분산이 나빠져 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수가 많아졌다.
- [0191] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0192] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.
- [0193] (비교예 4)
- [0194] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 펄프를 목재 펄프인 엘라베마사제 LBKP(표백 크래프트 펄프)로 변경하고, 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 12mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0195] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 1.80개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 1.11개(구멍에 의한 결점수는 0.63개, 이물에 의한 결점수는 0.17개, 그을음에 의한 결점수는 0.31개)로, 탄소 단섬유의 평균 길이가 12mm로 길기 때문에, 초지 공정에서의 분산이 나빠져 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수가 많아졌다. 또한 펄프 중의 회분율이 높기 때문에, 구멍, 이물, 그을음에 의한 결점수의 합계가 많아졌다.
- [0196] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0197] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.
- [0198] (비교예 5)
- [0199] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 펄프를 합성 펄프인 미쓰이 가가꾸(주)제 폴리에틸렌(PE) 펄프 SWP EST-8로 변경하고, 수지 함침 공정에서는, 수지 함침량을, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지가 108질량부이도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 100 μ m, 단위 면적당 질량 24g/m², 벌크 밀도 0.24g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0200] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 1.14개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.05개(구멍에 의한 결점수는 0.05개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0개)였다. 펄프가 피브릴화되어 있기 때문에, 초지 공정에서의 분산이 매우 나빠지고, 거기에 따른 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수도 매우 많아졌다.
- [0201] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0202] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.
- [0203] (비교예 6)
- [0204] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 12mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한

것 이외에는, 비교예 5와 동일하게 하여, 두께 100 μ m, 단위 면적당 질량 24g/m², 벌크 밀도 0.24g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.

- [0205] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 2.27개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.05개(구멍에 의한 결점수는 0.05개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0개)였다. 탄소 단섬유의 평균 길이가 12mm로 길고, 또한 펄프가 피브릴화되어 있기 때문에, 초지 공정에서의 분산이 매우 나빠지고, 거기에 따른 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수도 매우 많아졌다.
- [0206] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0207] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다.
- [0208] (비교예 7)
- [0209] 탄소 섬유 초지체에 펄프를 혼초하지 않고, 수지 함침 공정에서는, 수지 함침량을, 탄소 단섬유 100질량부에 대하여 페놀 수지가 109질량부인 수지 함침량이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 두께 100 μ m, 단위 면적당 질량 24g/m², 벌크 밀도 0.24g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0210] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.02개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.05개(구멍에 의한 결점수는 0.05개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0개)로, 양호한 결과였다.
- [0211] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0212] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다. 표 2의 기재와 같이, 펄프를 혼초하지 않은 경우에는, 저벌크 밀도로 하면 인장 강도가 낮고, 핸들링성의 저하가 염려된다.
- [0213] (비교예 8)
- [0214] 탄소 섬유 초지체에 사용하는 탄소 단섬유를, 동일한 탄소 섬유를 12mm의 길이로 컷한 탄소 단섬유로 변경한 것 이외에는, 비교예 7과 동일하게 하여, 두께 100 μ m, 단위 면적당 질량 24g/m², 벌크 밀도 0.24g/cm³의 다공질 탄소 시트를 얻었다.
- [0215] 이 다공질 탄소 시트 1m²당, 탄소 단섬유 다발에 의한 결점수는 0.05개이며, 기타 외관 결점에 의한 결점수의 합계는 0.02개(구멍에 의한 결점수는 0.02개, 이물에 의한 결점수는 0개, 그을음에 의한 결점수는 0개)로, 양호한 결과였다.
- [0216] 얻어진 다공질 탄소 시트를 사용하여, 실시예 1과 동일한 발수 처리 공정 및 미다공질층 형성 공정을 거쳐, 한 쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 얻었다. 얻어진 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트를 사용하여, 고체 고분자형 연료 전지의 발전 성능 평가를 행하였다.
- [0217] 얻어진 다공질 탄소 시트 및 한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성을, 사용한 전구체 섬유 시트의 특성 및 탄화 처리 조건과 함께 표 2에 나타낸다. 표 2의 기재와 같이, 펄프를 혼초하지 않은 경우에는, 저벌크 밀도로 하면 인장 강도가 낮고, 핸들링성의 저하가 염려된다.
- [0218] 표 1에 실시예 1 내지 5의 구성 및 평가 결과를 정리하였다. 표 2에 비교예 1 내지 8의 구성 및 평가 결과를 정리하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
전구체 흡유 시트의 특성	탄소 단섬유 평균 길이 [mm]	6	9	6	9	6
	탄소 단섬유 단위 면적당 질량 [g/cm ²]	15.7	15.7	31.4	31.4	31.4
	열경화성 수지 단위 면적당 질량 [g/cm ²]	16.3	16.3	53.4	53.4	81.4
	필프 종류	LDPT	LDPT	LDPT	LDPT	LDPT
	필프량[질량부]	50	50	50	50	50
	필프 중의 회분율[질량%]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
다공질 탄소 시트의 특성	평균 두께 [μ m]	100	100	190	190	190
	벌크 밀도 [g/cm ³]	0.24	0.24	0.35	0.35	0.45
	인장 강도 [MPa]	20	20	36	35	44
	결착 탄화물 비율 R[%]	39	39	56	56	66
	탄소 단섬유 다발에 의한 결점수 [개/m ²]	0.09	0.95	0.14	0.14	0.11
	구멍에 의한 결점수 [개/m ²]	0.14	0.11	0.23	0.20	0.20
	이물에 의한 결점수 [개/m ²]	0	0	0	0	0
	그늘움에 의한 결점수 [개/m ²]	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06
	구멍, 이물, 그늘움에 의한 결점수의 합계 [개/m ²]	0.21	0.17	0.29	0.27	0.26
한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성	내플러당성 출력 전압 [V] (운전 온도 65°C, 가습 온도 70°C, 전류 밀도 2.2A/cm ²)	0.39	0.38	0.32	0.33	0.25
	내드라이업성 한계 온도 [°C] (가습 온도 70°C, 전류 밀도 1.2A/cm ²)	90	90	92	92	87
탄화 처리 조건	최고 온도 [°C]	2400	2400	2400	2400	2400

[0219]

표 2

진구체 검유 시트의 특성	탄소 단섬유 평균 길이 [mm]	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
	탄소 단섬유 단위 면적당 질량 [g/m ²]	6	12	12	12	6	12	6	12
열경화성 수지 단위 면적당 질량 [g/m ²]	15.7	15.7	15.7	15.7	31.4	15.7	15.7	15.7	15.7
필프 종류	LBKP	LBKP	LDPJ	LBKP	PE	PE	없음	없음	없음
필프 양 [질량부]	50	50	50	50	50	50	0	0	0
필프 중의 회분 [질량부]	0.26	0.26	0.07	0.26	0	0	-	-	-
평균 두께 [μ m]	100	100	100	190	100	100	100	100	100
벌크 밀도 [g/cm ³]	0.24	0.24	0.24	0.35	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
인장 강도 [MPa]	18	22	20	38	22	22	11	11	12
절취 단축률 비율 R[%]	39	39	39	55	39	39	39	39	39
탄소 단섬유 다발에 의한 결점수 [개/m ²]	0.11	1.64	1.82	1.80	1.14	2.27	0.02	0.02	0.05
구멍에 의한 결점수 [개/m ²]	1.07	0.95	0.11	0.63	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02
이물체 의한 결점수 [개/m ²]	0.16	0.18	0	0.17	0	0	0	0	0
그늘음에 의한 결점수 [개/m ²]	0.30	0.32	0.07	0.31	0	0	0	0	0
구멍, 이물, 그늘음에 의한 결점수의 합계 [개/m ²]	1.53	1.45	0.18	1.11	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02
내폴리머성									
한쪽 표면에 미다공질층을 갖는 다공질 탄소 시트의 특성	출력 전압 [V] (온도 65°C, 기습 온도 70°C, 전류 밀도 2.2A/cm ²)	0.38	0.39	0.39	0.31	0.30	0.30	0.39	0.38
	내드라이업성	90	90	90	91	89	88	90	90
	한계 온도 [°C]	90	90	90	91	89	88	90	90
	(기습 온도 70°C, 전류 밀도 1.2A/cm ²)	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400
탄화 처리 조건	최고 온도 [°C]	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400

[0220]

산업상 이용가능성

[0221]

본 발명에 따른 다공질 탄소 시트는, 고체 고분자형 연료 전지의 가스 확산체로 한정되지 않고, 다이렉트 메탄올형 연료 전지 등 각종 전지의 전극 기재나 탈수기용 전극 기재 등, 다양한 전극 기재에 응용할 수 있고, 그 응용 범위는 넓다.

부호의 설명

[0222]

- 1 다공질 탄소 시트
- 2 탄소 단섬유
- 3 필프 탄화물
- 4 수지 탄화물
- 5 미다공질층

6 촉매층

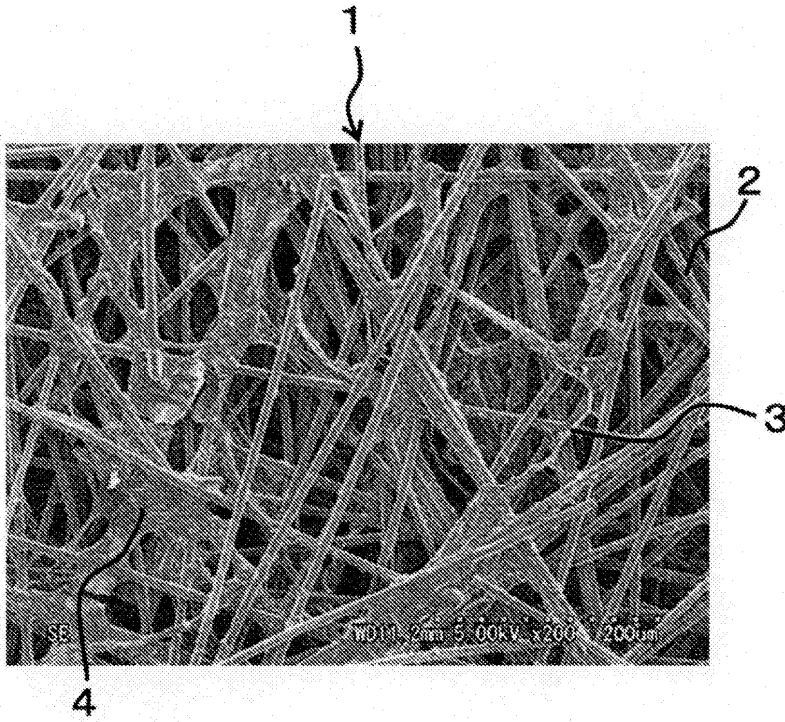
7 전해질막

8 탄소질 입자 및 발수성 수지

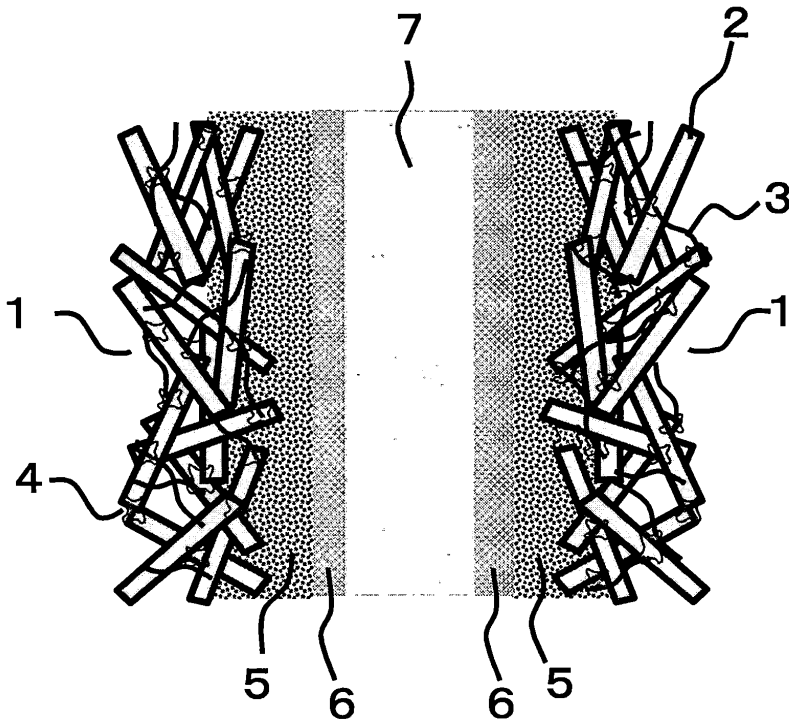
9 공공

도면

도면1



도면2



도면3

