



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 4/94 (2006.01)  
H01M 8/02 (2006.01)  
H01M 8/10 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0120703  
(43) 공개일자 2006년11월27일

(21) 출원번호 10-2006-7013502

(22) 출원일자 2006년07월05일

심사청구일자 2006년07월05일

번역문 제출일자 2006년07월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/002691

(87) 국제공개번호 WO 2005/081339

국제출원일자 2005년02월21일

국제공개일자 2005년09월01일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00046521 2004년02월23일 일본(JP)

(71) 출원인 마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤  
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 요시다 아키히코  
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지  
마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤 내  
야마우치 마사키  
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지  
마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤 내  
호리 요시히로  
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지  
마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤 내  
우치다 마코토  
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지  
마쓰시다덴기산교 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인 강일우  
홍기천

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 가스 확산층 및 이것을 이용한 연료전지

(57) 요약

가스 확산층의 표면 형상을 최적화함으로써, 내미소 쇼트성 및 내플러딩 특성의 양호한 가스 확산층을 제공한다. 전극 촉매를 함유한 촉매층과, 전자 전도성과 가스 확산성을 가진 가스 확산층을 적어도 구비한 가스 확산 전극용의 가스 확산층

에 있어서, 촉매층측에 배치되는 제 1 면보다도 제 1 면에 대향하는 제 2 면 쪽을 거칠게 형성하고, 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 를 10~50로 하고, 또한 제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_2$ 를 100~500로 한다.

**대표도**

도 1

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

전극 촉매를 포함한 촉매층과, 전자 전도성과 가스 확산성을 가진 가스 확산층을 적어도 갖는 가스 확산 전극용의 가스 확산층으로서,

상기 촉매층의 측에 배치되는 제 1 면보다도 상기 제 1 면에 대향하는 제 2 면 쪽이 거칠게 형성되어 있으며,

상기 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 10~50이고, 또한

상기 제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_2$ 가 100~500인 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 가스 확산층이 다공질 도전성 기재를 구비하는 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, 상기 가스 확산층이 1 이상의 발수성 도전층을 구비하는 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

**청구항 4.**

제 1 항에 있어서, 다공질 도전성 기재를 주체로 하는 제 1 층과,

상기 제 1 층과 상기 촉매층의 사이에 배치되는 발수성 도전층을 적어도 가지고 있으며,

상기 발수성 도전층의 상기 촉매층측의 면이 상기 제 1 면에 해당하는 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

**청구항 5.**

제 1 항 내지 제 4 항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 20~45인 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 5 항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 면의 표면 거칠기의 산술 평균 거칠기  $Ra_2$ 가 20~500인 것을 특징으로 하는 가스 확산층.

### 청구항 7.

수소이온 전도성을 가진 고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막 사이에 둔 위치에 배치된 한 쌍의 촉매층, 상기 촉매층의 바깥측에 배치된 한 쌍의 가스 확산층을 포함한 막전극 집합체, 및 상기 막전극 집합체의 바깥측에 배치된 한 쌍의 세퍼레이터를 포함한 연료전지로서,

상기 가스 확산층이, 상기 촉매층측에 배치되는 제 1 면보다도 상기 제 1 면에 대항하는 제 2 면 쪽이 거칠게 형성되어 있으며,

상기 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 10~50이고, 또한 상기 제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_2$ 가 100~500이며,

상기 제 1 면이 상기 촉매층에 면하고, 상기 제 2 면이 상기 세퍼레이터에 면하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

### 청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 가스 확산층이 다공질 도전성 기재를 구비하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

### 청구항 9.

제 7 항에 있어서, 상기 가스 확산층이 1 이상의 발수성 도전층을 구비하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

### 청구항 10.

제 7 항에 있어서, 상기 가스 확산층이,

다공질 도전성 기재를 주체로 하는 제 1 층과,

상기 제 1 층과 상기 촉매층의 사이에 배치되는 발수성 도전층을 적어도 가지고 있으며,

상기 발수성 도전층의 상기 촉매층측의 면이 상기 제 1 면에 해당하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

### 청구항 11.

제 7 항 내지 제 10 항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 20~45인 것을 특징으로 하는 연료전지.

### 청구항 12.

제 7 항 내지 제 11 항중의 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 면의 표면 거칠기의 산술 평균 거칠기  $Ra_2$ 가 20~500인 것을 특징으로 하는 연료전지.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은, 가스 확산 전극용의 가스 확산층에 관한 것이다. 더욱 더 상세하게는, 연료전지의 가스 확산 전극에 사용되는 가스 확산층에 관한 것이다. 본 발명은, 상기 가스 확산층을 채택한 가스 확산 전극을 탑재한 연료전지에 관한 것이다.

### 배경기술

양이온(수소이온) 전도성을 가진 고분자 전해질을 이용한 종래의 고분자 전해질형 연료전지는, 수소를 함유하는 연료가스와 공기 등의 산소를 함유하는 산화제가스를 전기화학적으로 반응시킴으로써, 전력과 열을 동시에 발생시킨다.

도 5는, 종래의 고분자 전해질형 연료전지에 탑재되는 단전지의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 또한, 도 6은, 도 5에 나타내는 단전지(100)에 탑재되는 막전극 접합체의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 막전극 접합체(101)에 있어서는, 수소이온을 선택적으로 수송하는 고분자 전해질막(111)의 양면에, 전극 촉매(예를 들면, 백금계의 금속 촉매)를 탄소 분말에 담지시켜 얻어지는 촉매체와, 수소이온 전도성을 가진 고분자 전해질을 함유한 촉매층(112)이 형성된다.

현재, 고분자 전해질막(111)으로서는, 퍼플루오로카본술폰산으로 이루어지는 고분자 전해질막(예를 들면, 미국 Du Pont 사 제조의 Nafion(상품명) 등)이 일반적으로 사용되고 있다.

그리고, 촉매층(112)의 바깥면에는, 예를 들면 발수 처리를 실시한 카본 페이퍼를 이용하여, 통기성 및 전자 전도성을 겸비한 가스 확산층(113)이 형성된다. 이 촉매층(112)과 가스 확산층(113)과의 조합에 의해 가스 확산 전극(애노드 또는 캐소드)(114)이 구성된다.

종래의 단전지(100)는, 막전극 접합체(101)와, 가스켓(115)과, 한 쌍의 세퍼레이터(116)로 구성된다. 가스켓(115)은, 공급되는 연료가스 및 산화제 가스의 외부로의 누설 방지나 혼합을 방지하기 위해서, 전극의 주위에 고분자 전해질막(111)을 사이에 두고 배치된다. 이 가스켓(115)은, 전극 및 고분자 전해질막(111)과 일체화하여 미리 조립되고, 이들 모두를 조합한 것을 막전극 접합체라고 부르기도 한다.

막전극 접합체(101)의 바깥측에는, 막전극 접합체(101)를 기계적으로 고정하기 위한 한 쌍의 세퍼레이터(116)가 배치된다. 세퍼레이터(116)의 막전극 접합체(101)와 접촉하는 부분에는, 가스 확산 전극(114)에 반응 가스(연료 가스 또는 산화제 가스)를 공급하여, 전극 반응 생성물, 미반응의 반응 가스를 함유한 가스를 반응장으로부터 전극 외부로 운반하기 위한 가스 유로(117)가 형성된다.

가스 유로(117)는 세퍼레이터(116)와 별도로 마련할 수도 있지만, 도 5에 나타낸 바와 같이 세퍼레이터의 표면에 홈을 형성하여 가스 유로를 형성하는 방식이 일반적이다.

이와 같이, 한 쌍의 세퍼레이터(116)로 막전극 접합체(101)를 고정하고, 한쪽의 세퍼레이터(116)의 가스 유로(117)에 연료 가스를 공급하고, 다른쪽의 세퍼레이터(116)의 가스 유로(117)에 산화제 가스를 공급함으로써, 수십에서 수백 mA/cm<sup>2</sup>의 실용 전류 밀도 통전시에 있어서, 하나의 단전지(100)로 0.7~0.8V 정도의 기전력을 발생시킬 수 있다.

그러나, 통상, 고분자 전해질형 연료전지를 전원으로서 사용할 때에는, 수 볼트로부터 수백 볼트의 전압이 필요하게 되기 때문에, 실제로는, 단전지(100)를 필요로 하는 개수만큼 직렬로 연결하여 스택으로서 사용한다.

가스 유로(117)에 반응 가스를 공급하기 위해서는, 반응 가스를 공급하는 배관을, 사용하는 세퍼레이터(116)의 매수에 대응하는 수로 분기하고, 이들 분기되는 끝을 직접 세퍼레이터(116)상의 가스 유로에 연결하는 부재인 매니폴드가 필요하다. 특히 반응 가스를 공급하는 외부의 배관으로부터 직접 세퍼레이터에 연결하여 넣는 타입의 매니폴드를 외부 매니폴드라고 한다.

한편, 보다 간단한 구조를 가진 내부 매니폴드로 불리는 것도 있다. 내부 매니폴드는, 가스 유로(117)를 형성한 세퍼레이터(116)에 형성된 관통구멍에서 구성되고, 가스 유로(117)의 출입구를 이 구멍에 연통시켜서, 이 관통구멍으로부터 직접 반응 가스를 가스 유로(117)에 공급할 수 있다.

여기서, 가스 확산층(113)은, GDL(gas diffusion layer), GDM(gas diffusion media) 또는 백킹 레이어(backing layer) 등으로 불리며, 촉매층(112)에 발전을 위한 에너지원인 화학물질을, 수송 손실 없이 균일하게 공급하고, 또한 발전된 전기 에너지를 외부회로로 추출하는 역할을 담당하고 있다. 그리고, 이러한 역할을 담당하기 위해서, 가스 확산층(113)에는, 연료 가스 및 산화제 가스 등의 반응 가스에 대한 높은 가스 투과성, 높은 물투과성 및 높은 전자 전도성이 요구된다.

가스 투과성을 갖게 하기 위하여 가스 확산층(113)은 다공질 구조를 가지며, 이에 따라, 상기 가스 확산층(113)에 접하도록 외부에 배치되는 가스 유로(117)로부터, 촉매층(112) 속의 촉매에 균일하게 반응 가스를 확산시켜 공급할 수 있다.

또한, 가스 확산층(113)에 물투과성을 갖게 하여 촉매층(112)에서 반응에 의해 생성된 물을 신속하게 가스 유로(117)에 배출하는 기능을 발휘시키기 위하여, 불소 수지로 대표되는 발수성 고분자 등을 가스 확산층(113)의 다공질 구조중에 분산시키는 것도 이루어지고 있다. 이와 같이 발수성을 가진 것에 의해서 가스 확산층(113) 속의 물의 넘침(플러딩)이 억제된다.

또한, 가스 확산층(113)에는, 반응에 필요한 전자나 생성되는 전자를 전도시키는 기능이 필요하다. 이러한 전자 전도성을 확보하기 위해서, 카본 섬유, 금속 섬유 또는 탄소 미분말 등의 전자 전도성 재료로, 가스 확산층(113)을 구성하는 것이 이루어져 왔다.

이상과 같은 종래의 가스 확산층(113)의 대표적인 제작 방법에 있어서는, 먼저 가스 확산층(114)의 기재로서 다공질인 도전성 재료인 카본 페이퍼나 카본 크로스를, 불소 수지 등의 발수성 수지로 코팅한다. 그 다음에, 코팅후의 기재의 한 면, 즉 촉매층(112)과 접하는 면에, 카본과 발수성 고분자를 함유한 발수성 도전층(발수 카본층)(도시하지 않음)이 형성된다.

일반적으로 가스 확산층(113)은 이렇게 제작되지만, 근래의 더 큰 고출력화, 장기 수명화 및 저비용화에 대응하기 위해서, 제작 방법의 개발 및 완성품의 형상 등에 대해서도 여러 가지의 대처가 이루어지고 있다.

예를 들면, 특허문헌 1에 있어서는, 가스 확산층(113)에 의한 물의 배출 성능을 향상시키는 것을 의도하여, 가스 확산층(113)의 면중의 촉매층(112)과 접하는 면에 형성된 발수 카본층을 요철형상으로 형성하고, 발전에 의해서 생성되는 물이 증발할 수 있는 부분의 면적을 증대시키는 것이 제안되고 있다.

또한, 특허문헌 2에 있어서는, 촉매층(112)중의 촉매와 고분자 전해질막(111)중의 전해질과의 접촉 면적을 크게 하는 것에 의해서, 촉매의 이용율을 대폭적으로 향상시켜, 고출력화나 저비용화를 도모하는 것을 의도하여, 촉매층(112)의 면중의 고분자 전해질막(111)과 접하는 면의 형상을 요철형상으로 하는 것이 제안되어 있다.

특허문헌 1 : 일본 특허공개공보 2001-283869호

특허문헌 2 : 일본 특허공보 제2831061호

### 발명의 상세한 설명

그러나, 상기와 같이 가스 확산층(113)이나 촉매층(112)의 표면의 형상을 요철형상으로 하는 것에 의해서 전지 특성을 향상시키는 대처가 보고되고 있지만, 불리한 점도 발생하고 있는 것을 알 수 있었다.

즉, 상기와 같은 요철형상 부분을 형성하는 것은, 내(耐)플러딩 특성(flooding resistance characteristics)을 향상시킨다고 하는 관점에서는 효과적이지만, 고분자 전해질막(111)을 관통하는 예각형상의 돌기형상 부분이 존재하면, 가스 확산전극(114) 사이를 절연하는 기능을 방해해 버리고, 또한, 완만한 요철형상 부분이라 하더라도 고분자 전해질막(111)에 손상을 주어 버리는 경우가 있다.

그리고, 가스 확산층(113)이나 촉매층(112)의 표면의 요철형상 부분이 고분자 전해질막(111)에 스트레스를 주어, 그 결과, 연료전지의 운전 초기 단계에 있어서의 발전에는 영향을 주지 않지만, 연속운전후에 고분자 전해질막(111)에 손상을 주어 전지 특성을 저감시켜 버리거나, 고분자 전해질막(111)에 구멍을 뚫어 가스 확산 전극(113) 사이에 미소 쇼트(micro-short)를 형성하여 발전할 수 없게 되어 버리거나 하는 문제가 있었다.

본 발명은 이상의 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 내플러딩 특성이 뛰어난과 동시에 고분자 전해질막의 손상을 방지하여, 전지 특성의 저하를 억제할 수 있는 연료전지를, 용이하고 또한 확실하게 실현할 수 있는 가스 확산 전극용의 가스 확산층을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 앞서 설명한 가스 확산층을 이용함으로써, 내플러딩 특성이 뛰어나고 동시에 고분자 전해질막의 손상을 방지하고, 전지 특성의 저하를 억제할 수 있는 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은,

전극 촉매를 포함한 촉매층과, 전자 전도성과 가스 확산성을 가진 가스 확산층을 적어도 구비한 가스 확산 전극용의 가스 확산층으로서,

촉매층측에 배치되는 제 1 면보다도 제 1 면에 대향하는 제 2 면 쪽이 거칠게 형성되어 있으며,

제 1 면의 JIS(Japanese Industrial Standards;일본공업규격) B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 10~50이고, 또한,

제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_2$ 가 100~500인 것을 특징으로 하는 가스 확산층을 제공한다.

여기서, 본 발명의 가스 확산층은, 상기 다공질 도전성 기재(基材)와 상기 다공질 도전성 기재의 한쪽의 표면에 형성된 발수성 도전층으로 구성할 수 있고, 이 경우, 평활한 상기 제 1 면은 상기 발수성 도전층측의 면에 해당하고, 거친 상기 제 2 면은 상기 다공질 도전성 기재측의 면에 해당한다.

또한, JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기는, ISO(International Organization for Standardization; 국제표준화기구) 4287의 측정법에 따른 표면 거칠기와 동일하다.

제 1 면의 표면 거칠기의 최대 높이( $Ry_1$ )가 작을수록, 제 1 면은 평활한 것을 나타내고, 본 발명에서는  $Ry_1$ 를 10~50으로 한다.  $Ry_1$ 가 50을 넘으면, 제 1 면에 요철형상 부분이 형성되어, 고분자 전해질막에 스트레스를 주기 때문에 바람직하지 않다. 그 중에서도, 상기의 문제점을 억제하여 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻는다고 하는 관점으로부터,  $Ry_1$ 는 20~45로 하는 것이 바람직하다. 20 이상이면, 평활한 제 1 면의 형성이 보다 용이하게 되기 때문이다.

한편, 본 발명에 있어서, 제 1 면의 반대측의 제 2 면의 표면 거칠기의 최대 높이( $Ry_2$ )는 100~500이다.  $Ry_2$ 가 100 미만이면, 세퍼레이터의 가스 유로를 흐르는 반응 가스에 의해서 갖고 가는 물의 양이 적게 되어, 가스 확산성을 저하시켜 버리기 때문이며,  $Ry_2$ 가 500을 넘으면, 제 2 면의 요철형상 부분의 길이가 세퍼레이터의 가스 유로를 구성하는 홈의 깊이와 동등하거나 그 이상이 되어, 상기 가스 유로를 막아 버릴 우려가 있기 때문이다. 그 중에서도, 상기의 문제점을 억제하여 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻는다고 하는 관점으로부터, 200~300인 것이 바람직하다.

상술한 바와 같은 구성을 가진 본 발명의 가스 확산층에 의하면, 가스 확산층의 한쪽의 면(제 1 면)을 평활하게 함과 동시에, 다른쪽의 면(제 2 면)을 거칠게 함으로써, 가스 확산층의 평활한 제 1 면에 의해서 고분자 전해질막에 스트레스나 손상을 주는 것을 방지할 수 있어, 고분자 전해질막의 손상에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있고, 또한, 거친 제 2 면에 의해서 내플러딩 특성을 향상시켜 플러딩에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있다. 특히 장기간의 운전을 실시해도 전지 출력의 저하를 충분히 방지할 수 있는 연료전지를 용이하고 확실하게 실현할 수 있다.

또한, 본 발명은,

수소이온 전도성을 가진 고분자 전해질막, 고분자 전해질막 사이에 둔 위치에 배치된 한 쌍의 촉매층, 및 촉매층의 바깥측에 배치된 한 쌍의 가스 확산층을 포함한 막전극 집합체와, 막전극 집합체의 바깥측에 배치된 한 쌍의 세퍼레이터를 포함한 연료전지로서,

가스 확산층이, 촉매층측에 배치되는 제 1 면보다도 제 1 면에 대향하는 제 2 면쪽이 거칠게 형성되어 있으며,

제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_1$ 가 10~50이고, 또한 제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이  $Ry_2$ 가 100~500이며,

제 1 면이 촉매층에 면하고, 제 2 면이 세퍼레이터에 면하는 것을 특징으로 하는 연료전지를 제공한다.

본 발명의 연료전지는, 앞서 설명한 본 발명의 가스 확산층을 이용하고 있기 때문에, 가스 확산층의 평활한 제 1 면에 의해서 고분자 전해질막에 손상을 주는 것을 방지할 수 있어, 고분자 전해질막의 손상에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있고, 또한, 거친 제 2 면에 의해서 내플러딩 특성을 향상시켜 플러딩에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있다. 특히 장기간의 운전을 실시해도 전지 출력의 저하를 충분히 방지할 수 있다.

#### [발명의 효과]

본 발명에 의하면, 내플러딩 특성이 뛰어난과 동시에 고분자 전해질막의 손상을 방지하여, 플러딩 및 고분자 전해질막의 손상에 기인한 전지 특성의 저하를 억제할 수 있는 연료전지를, 용이하고 확실하게 실현할 수 있는 가스 확산층을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 앞서 설명한 가스 확산층을 이용함으로써, 내플러딩 특성이 뛰어난과 동시에 고분자 전해질막의 손상을 방지하여, 전지 특성의 저하를 억제할 수 있는 연료전지를 용이하고 확실하게 얻을 수 있다.

#### [발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

이하에 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시형태에 대하여 설명한다. 한편, 이하의 설명에서는, 동일 또는 상당 부분에는 동일 부호를 부여하여, 중복하는 설명은 생략하기도 한다.

도 1은, 본 발명의 고분자 전해질형 연료전지에 탑재되는 단전지의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 또한, 도 2는, 도 1에 나타내는 단전지(1)에 탑재되는 막전극 집합체의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 막전극 집합체(10)에 있어서는, 양이온(수소이온)을 선택적으로 수송하는 수소이온 전도성을 가진 고분자 전해질막(11)의 양 면에, 전극 촉매(예를 들면, 백금계의 금속 촉매)를 탄소 분말에 담지시켜 얻어지는 촉매체와, 수소이온 전도성을 가진 고분자 전해질을 함유한 촉매층(12)이 형성된다.

고분자 전해질막(11)으로서, 퍼플루오로카본술폰산으로 이루어지는 고분자 전해질막(예를 들면, 미국 Du Pont사제의 Nafion(상표명) 등)를 사용할 수 있다.

또한, 촉매층(12)은, 귀금속으로 이루어지는 전극 촉매를 담지한 도전성 탄소 입자와 양이온(수소이온) 전도성을 가진 고분자 전해질과, 분산매를 포함한 분산액으로 이루어지는 촉매층 형성용 잉크를 이용하여, 해당 분야에서 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다. 촉매층(12)은, 고분자 전해질막(11)의 표면에 미리 형성해도 좋고, 가스 확산층(13)의 표면에 미리 형성해도 좋다.

한편, '고분자 전해질을 함유한 분산액'은, 고분자 전해질이 분산된 상태의 액 외에, 고분자 전해질이 일부 용해하고, 다른 일부가 용해하지 않고 분산되어 있는 상태의 액도 포함한다.

또한, '분산매'란, 사용되는 고분자 전해질을 분산 가능한 액체라도 좋고, 고분자 전해질을 용해 가능한 액체라도 좋으며, 고분자 전해질을 일부 용해 가능하고, 다른 일부는 분산 가능한 액체라도 좋다.

촉매층(12)의 바깥면에는, 다공질 도전성 기재로 구성된 가스 확산층(13)이 형성되고, 이것의 촉매층(12)과 가스 확산층(13)과의 조합에 의해 가스 확산 전극(애노드 또는 캐소드)(14)가 구성된다. 한편, 본 발명은 가스 확산층(13)의 구성에 특징이 있지만, 이 점에 대해서는 후술한다.

상기와 같은 고분자 전해질막(11), 한 쌍의 촉매층(12) 및 한 쌍의 가스 확산 전극(14)에 의해서, 막전극 접합체(MEA)(10)가 구성되고, MEA(10)는 해당 분야에서 공지의 기술에 의해서 제작할 수 있다.

MEA(10)에 있어서는, 종래와 마찬가지로, 촉매층(12)의 반응 면적을 효과적으로 이용하여 높은 전지 출력을 얻기 위해서, 또한, MEA(10)의 조립시의 작업성을 좋게 하기 위해서, 가스 확산층(13)의 주면(主面)의 면적을, 촉매층(12)의 주면의 면적보다 한층 크게 하고, 가스 확산층(13)의 중앙 부분에 촉매층(12)을 배치하여, 가스 확산층(13)의 바깥둘레(주면 부분)가 촉매층(12)의 주면보다 바깥쪽에 위치하도록 구성한다.

촉매층(12)을 고분자 전해질막(11)의 표면에 미리 형성하는 경우는, 고분자 전해질막(11)의 양면에 촉매층(12)을 형성하고, 촉매층(12) 고분자 전해질막(11)을 한 쌍의 가스 확산층(13)으로 끼워 지지하고, 전체를 종래 공지의 방법으로 접합하는 것에 의해서 MEA(10)를 제작할 수 있다.

또한, 촉매층(12)을 가스 확산층(13)의 표면에 미리 형성하는 경우는, 가스 확산층(13)의 표면에 촉매층(12)을 형성하여 얻어지는 촉매층(12) 가스 확산층(13)을 2매 준비하고, 촉매층(12)이 고분자 전해질막(11)에 면하도록 이것들로 고분자 전해질막(11)을 끼워 지지하고, 전체를 종래 공지의 방법으로 접합하는 것에 의해서 MEA(10)를 제작할 수 있다.

그리고, 본 발명의 단전지(1)는, MEA(10)와 가스켓(15)과, 한 쌍의 세퍼레이터(16)로 구성된다. 가스켓(15)은, 공급되는 연료 가스 및 산화제 가스의 외부로의 누설 방지나 혼합을 방지하기 위해서, 가스 확산 전극(14)의 주위에 고분자 전해질막(11)을 사이에 두고 배치된다. 한편, 이 가스켓(15)은, 가스 확산 전극(14) 및 고분자 전해질막(11)과 일체화하여 미리 조립되고, 이들 전부를 조합한 것을 MEA라고 하기도 한다.

MEA(10)의 바깥측에는, MEA(10)를 기계적으로 고정하기 위한 한 쌍의 세퍼레이터(16)가 배치된다. 세퍼레이터(16)의 MEA(10)와 접촉하는 부분에는, 가스 확산 전극(14)에 반응 가스(연료 가스 또는 산화제 가스)를 공급하고, 전극 반응 생성물, 미반응의 반응 가스를 함유한 가스를 반응장소로부터 전극 외부로 운반하기 위한 가스 유로(17)가 형성된다.

가스 유로(17)는 세퍼레이터(16)와 별도로 설치할 수도 있지만, 도 1에서는, 세퍼레이터(16)의 표면에 홈을 형성하여 가스 유로(17)가 구성되어 있다.

이와 같이, 한 쌍의 세퍼레이터(16)로 MEA(10)를 고정하고, 한쪽의 세퍼레이터(16)의 가스 유로(17)에 연료 가스를 공급하고, 다른쪽의 세퍼레이터(16)의 가스 유로(17)에 산화제 가스를 공급하는 것으로, 수십에서 수백mA/cm<sup>2</sup>의 실용 전류 밀도 통전시에 있어서, 하나의 단전지(1)로 0.7~0.8V 정도의 기전력을 발생시킬 수 있다.

그러나, 통상, 고분자 전해질형 연료전지를 전원으로서 사용할 때에는, 수볼트로부터 수백 볼트의 전압이 필요하게 되기 때문에, 실제로는, 단전지(1)를 필요로 하는 개수만큼 직렬로 연결하여 스택(도시하지 않음)으로서 사용한다.

한편, 도시하지 않지만, 가스 유로(17)에 반응 가스를 공급하기 위해서는, 반응 가스를 공급하는 배관을, 사용하는 세퍼레이터(16)의 매수에 대응하는 수로 분기하고, 그들 분기끝을 직접 세퍼레이터(16)상의 가스 유로에 연결해 넣는 부재인 매니폴드가 필요하다.

본 발명에 있어서는, 외부 매니폴드 및 내부 매니폴드중의 어느 하나를 이용하는 것도 가능하다.

여기서, 상술한 종래의 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명의 가스 확산층(13)은, 전극 촉매를 함유한 촉매층과, 전자 전도성과 가스 확산성을 가진 가스 확산층을 적어도 구비한 가스 확산 전극용의 가스 확산층으로서, 촉매층측에 배치되는 제 1 면보다도 제 1 면에 대향하는 제 2 면 쪽이 거칠게 형성되어 있으며, 제 1 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이 Ry<sub>1</sub>가 10~50이고, 또한, 제 2 면의 JIS B 0601의 측정법에 따른 표면 거칠기의 최대 높이 Ry<sub>2</sub>가 100~500인 것을 특징으로 한다.

상술한 바와 같은 구성을 가진 본 발명의 가스 확산층(13)을, 단전지(1)에 있어서, 평활한 제 1 면이 촉매층(12){즉 고분자 전해질막(11)측}에 접하고, 거친 제 2 면이 세퍼레이터(16)에 접하도록 배치하도록 이용함으로써, 고분자 전해질막(11)에 스트레스나 손상을 주는 것을 방지할 수 있고, 고분자 전해질막(11)의 손상에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있

다. 또한, 거친 제 2 면이 가진 요철형상 부분에 의해서 내플러딩 특성을 향상시켜, 플러딩에 기인하는 전지 출력의 저하를 방지할 수 있다. 그 결과, 특히 장기간의 운전을 실시해도 전지 출력의 저하를 충분히 방지할 수 있는 연료전지를 용이하고 확실하게 실현할 수 있다.

본 발명에 있어서는, 가스 확산층(13)에 있어서, 상기 가스 확산층(13)이 단전지(1)에 조립되어질 때에, 촉매층(12)을 구비한 고분자 전해질막(11)과 접하는 제 1 면의 평활성을 확보하는 한편으로, 세퍼레이터(16)와 접하는 측의 가스 확산층(13)의 제 2 면에 요철형상 부분을 형성하여 거칠게 구성한다.

이것은, 고분자 전해질막(11)에의 데미지를 고려하면, 가스 확산층(13)의 2개의 면 중의 고분자 전해질막(11) 측에 위치하는 제 1 면은, 평활한 쪽이 바람직한 것이 이해되기 때문이다.

또한, 반응장소의 집중에 의한 온도 분포의 편재나, 생성수의 부분 발생을 초래하는 것이, 보다 물의 편재나 체류를 일으키기 쉽고, 플러딩으로 연결되는 케이스가 많이 있지만, 반응장소인, 촉매층(12)과 가스 확산층(13)의 계면에서는, 가스 확산층(14)의 제 1 면을 보다 평활하게 해 둠으로써, 해당 계면에 있어서의 가스 확산성, 전자 전도성 및 수소이온 전도성을 담당하는 삼상계면을 보다 많게 또한 균일하게 하고, 이에 따라, 반응장소의 집중을 방지하여, 플러딩을 억제할 수 있다.

한편, 가스 확산층(13)의 제 2 면을 적극적으로 거칠게 하여 요철형상 부분을 형성함으로써, 세퍼레이터(16)의 가스 유로(17)내의 반응 가스의 흐름을, 층류로부터 보다 난류로 하게 하는 것이 가능해져, 가스 확산층(13)내에 물을 체류시키지 않는 효과나 물을 가져가는 힘이 보다 커지는 효과를 얻을 수 있다.

또한, 촉매층(12)측에 위치하는 가스 확산층(13)의 제 1 면이 평활하면, 세퍼레이터(16)측의 가스 확산층(13)의 제 2 면의 요철형상 부분에 의해서 난류가 된 반응 가스가, 보다 침전없이 촉매층(12)에 도달하여, 생성수의 빼앗김에도 상승효과를 발휘하는 것이 기대된다.

상술한 바와 같이 가스 확산층(13)의 제 1 면을 평활하게 하고 제 2 면을 거칠게 할 수 있으면, 가스 확산층(13)은 여러 가지 재료로 구성할 수 있다. 예를 들면, 가스 확산층(13)은, 다공질 도전성 기재로 구성할 수 있고, 1 이상의 발수성 도전층으로 구성할 수도 있다. 가스 확산층(13)을 다공질 도전성 기재로 구성하는 경우는, 다공질 도전성 기재에 각종 처리를 실시해도 좋다.

또한, 가스 확산층(13)은, 적어도 다공질 도전성 기재를 주체로 하는 제 1 층과, 제 1 층과 촉매층의 사이에 배치되는 발수성 도전층으로 구성할 수도 있다. 이 경우, 발수성 도전층의 촉매층(12) 측의 면이 제 1 면에 해당하게 된다.

가스 확산층(13)에는, 가스 투과성, 발수성 및 도전성이 필요하기 때문에, 다공질 도전성 기재로서는, 예를 들면 카본 페이퍼, 카본 크로스 또는 카본 펠트 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 발수 처리를 실시하지 않아도 충분한 발수성을 발휘한다고 하는 관점에서는, 2000℃ 이상의 고온에서 소성되어 흑연화된 카본 베이퍼, 카본 크로스 또는 카본 펠트를 이용하는 것이 바람직하다.

고온에서 소성된 다공질 도전성 기재는 발수제를 부여하지 않고도 높은 발수성을 갖지만, 고온에서의 소성은 고비용으로 이어지기 때문에, 도전성을 확보할 수 있는 정도로 탄소화시킨 고분자 재료(예를 들면, 폴리아크릴로니트릴이 바람직하게 이용된다)에 발수제를 부여하여, 가스 확산층(13)을 구성하는 것도 가능하다.

또한, 상기 다공질 도전성 재료로서는, 가스 투과성, 도전성 및 발수성을 가지고 있으면, 반드시 카본체가 아니어도 좋다. 예를 들면, 철을 주성분으로 하는 발포 메탈, 니켈을 주성분으로 하는 발포 메탈, 철 및 니켈을 주성분으로 하는 발포 메탈 등을 들 수 있다.

여기서, 다공질 도전성 기재에 있어서 표면에 가장 현저한 요철형상 부분을 가진 것은, 일반적으로 카본 크로스이고, 그 다음에, 카본 펠트이다. 또한, 가장 표면의 요철이 소적은 것은 카본 페이퍼이다. 그러나, 크게 분류했을 경우는 이 순서에 따르지만, 탄소섬유의 굵기, 다공질 도전성 기재의 두께, 단위중량 및 제조 방법에 의해서, 요철의 레벨은 변경이 가능하다.

또한, 가스 확산층(13)의 세퍼레이터(16)와 접하는 제 2 면, 즉 상기 다공질 도전성 기재의 표면은 본래적으로 거칠게 요철형상을 갖지만, 적극적으로 요철형상 부분을 형성하는 방법으로서 여러가지 방법을 생각할 수 있고, 요철형상 부분을 형성할 수 있다면 특히 제한은 없다.

카본 펠트나 카본 크로스는 탄소섬유가 얽혀 형성되어 있기 때문에, 비교적 간단하게 요철형상으로 할 수 있다. 카본 크로스의 경우에는, 가장 간단한 방법으로서, 필라멘트의 갯수를 증가시키는 것을 들 수 있다. 또한, 카본 펠트의 경우에는, 가장 간단한 방법으로서, 브러싱에 의한 것을 들 수 있다. 다만, 탄소섬유 자체의 결합성은 없기 때문에, 얽힘이 어긋나 버리면 떨어져 버리기도 한다. 그 때문에, 브러싱 직후 또는 브러싱중에 결합제를 도포하여, 요철형상 부분의 형상을 고정하는 것이 바람직하다.

또한, 이 때, 발수성 결합제를 이용하면 저비용화의 관점에서 유리하다. 발수성 결합제에 있어서 안정된 재료로서는, 대표적인 것으로서 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이나, 테트라플루오로에틸렌헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알콕시에틸렌 공중합체(PFA)가 있고, 이들을 이용하는 것이 양호하다.

요철형상 부분을 형성하는 방법으로서, 시판의 카본 페이지를 가공하는 경우에는, 일반적으로 수지가 첨가부착되어 소성되고 있기 때문에, 브러싱에 의해 표면을 거칠게 하는 것은 곤란하다. 따라서, 편칭에 의해 표면에 요철형상 부분을 형성하거나, 요철이 있는 금형으로 프레스 성형하는 것이 효과적이다. 물론, 이 때, 조건 설정은 중요 요소가 된다.

또한, 카본 페이지를 제조하는 과정에서, 요철형상 부분을 형성하는 방법으로서, 굵은 탄소섬유를 구성 재료에 포함시킨 방법을 들 수 있다.

또한, 단섬유가 접혀 부착하고 있으면 미소 쇼트를 초래하기 때문에, 특히 카본 페이지를 다공질 도전성 기재로서 이용하여 가공에 의해 적극적으로 요철형상 부분을 형성했을 때에는, 마지막에 세정 공정을 추가하는 것도 바람직하다. 물론, 카본 크로스나 카본 펠트에도 이러한 세정 공정을 이용하는 것은 가능하다.

다음에, 가스 확산층(13)의 한쪽의 면에 형성되어 제 1 면을 구성하는 발수성 도전층은, 카본 분말과 발수성 수지를 분산매에 분산시켜 도료(잉크)를 조제하고, 상기 잉크를 다공질 도전성 기재 위에 도공하고, 계속해서 분산매를 제거하여 형성할 수 있다.

상기 카본 분말로서는, 입자지름이 작은 것을 이용하는 것이 바람직하다. 입자지름이 작을수록 최종적으로 얻어지는 도포막인 발수성 도전층, 즉 가스 확산층(13)의 제 1 면을 평활하게 하는 것이 가능해진다. 이 때문에, 상기 잉크를 조제할 때, 충분히 분산시키는 것이 바람직하고, 또한 본래부터 평균 입자지름이 작은 카본 분말을 사용하는 것도 효과적이다.

카본 분말과 발수성 수지를 분산매를 분산 및 혼련하여 상기 잉크를 조제하기 위해서는, 종래 공지의 방법을 채택할 수 있지만, 예를 들면 포트 밀, 볼 밀, 비즈 밀, 디스퍼, 플래너터리(planetary) 믹서 또는 니더나, 초음파 분산과 같은 분산혼련기를 이용하고, 또한 이용하는 기기에 따라 최적의 분산 조작을 실시하면 좋다.

다만, 분산 기능을 갖지 않은 교반기를 이용하는 경우는, 카본 복사입자의 파괴를 실시할 수 없기 때문에, 가스 확산층(13)의 제 1 면을 평활한 상태로 하는데 있어서는 바람직하지 않다.

다공질 도전성 기재의 한쪽의 면에 상기 잉크를 도공하는 방법으로서, 종래 공지의 방법을 채택할 수 있지만, 예를 들면 어플리케이션법, 바코더법, 닥터 블레이드법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법, 코터 도공법, 스프레이 도공법, 전사법 또는 잉크젯법 등중의 어느 기술을 이용해도, 평활한 발수성 도전층을 형성할 수 있고, 가스 확산층(13)의 제 1 면을 평활하게 하는 것이 가능하다.

다만, 바코더법, 스크린 인쇄법, 그라비아 인쇄법 및 잉크젯법 등의 경우, 도공시에 상기 잉크의 점도에 의존하여, 형성되는 발수성 도전층의 평활성이 좌우되고, 요철이 발생해 버릴 우려가 있기 때문에, 고려해야 할 조건이 약간 증가하는 경향이 있다. 따라서, 어플리케이션법, 닥터 블레이드법 및 코터 도공법 등, 도료에 영향을 받지 않는 도공 방법을 선택하는 것이, 평활한 제 1 면을 가진 가스 확산층(13)을 제작하는 데에는 바람직하다.

상기와 같이 잉크를 도포한 후에는, 분산매를 제거하기 위해서, 건조를 실시한다. 상기 잉크의 조성, 상기 분산매의 종류 및 건조 조건 등에 의해, 얻어지는 발수성 도전층에 균열(크랙)을 일으킬 가능성이 있다. 이러한 크랙은, 제 1 면의 평활성에 큰 영향을 주기 때문에 바람직하지 않다. 특히 분산매의 이동(제거 속도)이 빠르면, 다공질 도전성 기재를 구성하는 카본이 응집해 버리기 때문에, 보다 건조 스피드가 느린 고비점의 분산매를 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 건조는 보다 저온에서 장시간에 걸쳐 천천히 실시하는 것이 바람직하다.

또한, 상기와 같은 크랙은 카본의 응집에 의해 일어나기 때문에, 분산매로서의 역할도 완수하는 발수성 수지를 선택하고, 또한 전지 특성은 물론이지만, 제조면으로부터도 상기 잉크의 조성(조성비)은 최적화해 두는 것이 바람직하다.

신뢰성 및 안전성의 관점으로부터는, 발수성 도전층의 두께는, 고분자 전해질막(11)의 두께 이상으로 해 두는 것이 바람직하다. 또한, 전지 특성(도전성)의 관점에서는, 고분자 전해질막(11)의 두께 이하로 해 두는 것이 바람직하다. 고분자 전해질막(11)의 두께 이상으로 할 것인지 이하로 할 것인지는, 연료전지에 요구되는 운전 조건, 성능, 수명 등의 여러 조건에 의해 적절히 선택하면 좋다.

한편, 상기 가스 확산층(13)의 제 2 면의 표면 거칠기의 산술 평균 거칠기  $Ra_2$ 는 20~500인 것이 바람직하다.

상기와 같이 해서 제작되는 가스 확산층(13)에 있어서, 제 2 면의 표면 거칠기의 최대 높이( $Ry_2$ )가 100 이상인 부분이, 가스 유로(17) 출구측의 일부에만 형성되어 있어도 어느 정도의 효과는 기대할 수 있지만, 가스 확산층(13) 전체면에 요철형상 부분이 있는 것이 보다 바람직하기 때문에, 제 2 면의 표면 거칠기의 산술 평균 거칠기( $Ra_2$ )는 20 이상인 것이 바람직하다. 500 미만이면, 가스 유로(17)를 구성하는 홈을 막기 어렵고, 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있다.

또한, 특히 세퍼레이터(16)의 가스 유로(17)를 구성하는 홈의 폭 및 깊이가 일정한 경우, 가스 유로(17)의 입구로부터 출구에 걸쳐 제 2 면의 표면 거칠기의 최대 높이( $Ry_2$ )가 커나가는 것이 바람직하다. 이것은, 입구로부터 출구에 걸쳐, 공급되는 반응 가스가 소비되어, 유속이 내려가기 때문이다.

여기서, JIS B 0601에서 기술하는 바의 측정 방법의 산술 평균 거칠기  $Ra_2$ 는, ISO 4287에 따라, 거칠기 곡선으로부터, 그 평균선의 방향으로 기준 길이만큼 취하고, 이 취한 부분의 방향으로 X축, 세로 배율의 방향으로 Y축을  $y=f(x)$ 로 표시했을 때에, 평균선과  $y=f(x)$ 의 선으로 둘러싸인 부분의 면적의 총합을 기준 길이로 나눈 값을 말한다. 또한, 최대 높이  $Ry$ 는 거칠기 곡선으로부터, 그 평균선의 방향으로 기준 길이만 취하여, 이 취한 부분의 산정선(山頂線)과 곡저선(谷底線)과의 간격을 거칠기 곡선의 세로 배율의 방향으로 측정한 값을 말한다.

또한, 상기 가스 확산층(13)의 제 1 면의 표면 거칠기의 산술 평균 거칠기  $Ra_1$ 는, 3~6인 것이 바람직하다.

$Ra_1$ 가 3 이상이면, 가스 투과성을 충분히 확보하면서 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있게 된다. 또한,  $Ra_1$ 가 6 이하이면, 내쇼트성을 충분히 확보하면서 본 발명의 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있게 된다.

이상, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 다공질 도전성 기재의 발수 처리는, 종래 공지의 여러 가지의 방법으로 실시하는 것이 가능하다.

또한, 상기에서는, 다공질 도전성 기재로서 카본 페이퍼, 카본 크로스 및 카본 펠트 등을 이용하는 경우에 대하여 설명했지만, 예를 들면 불소 수지와 카본 블랙을 함유한 도전성 발수 시트나, 불소 수지와 카본 블랙과 탄소 단섬유를 함유한 도전성 발수 시트로 구성되는 다공질 도전성 기재를 이용하는 것도 가능하다.

이들 불소 수지와 카본 블랙을 포함한 도전성 발수 시트나, 불소 수지와 카본 블랙과 탄소 단섬유를 함유한 도전성 발수 시트를 이용하여 본 발명의 가스 확산층을 구성해도, 내플러딩성의 향상 및, 고분자 전해질막에의 스트레스 방지라고 하는 본 발명의 효과를 얻을 수 있다.

## 실시예

이하에, 실시예를 이용하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 본 발명은, 이들에만 한정되는 것은 아니다

### 《실시예 1》

본 실시예에서는, 도 2에 나타난 구조를 가진 막전극 집합체(MEA)를 제작하고, 이어서 도 1에 나타난 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

먼저, 탄소섬유로 평직된 카본 크로스(니혼 카본(주) 제조의 GF-20-31E)를 다공질 도전성 기재에 이용하고, 이 다공질 도전성 기재를 테트라플루오로에틸렌헥사플루오로프로피렌 공중합체(FEP)의 분산액(다이킨공업(주) 제조의 ND-1)에 침지하고, 발수 처리를 실시하였다. 그 후, 이 발수 처리후의 다공질 도전성 기재를 100℃에서 건조한 후, 계속해서 350℃에서 소성하였다.

그 다음에, 계면활성제(간토 화학(주) 제조의 트라이톤 X)를 가한 물에 카본 블랙을 첨가하고, 플라너터리 믹서(특수기화공업(주) 제조의 T.K.하이비스 믹스)를 이용하여 감압 상태에서 5시간 분산시키고, 여기에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 분산액(다이킨공업(주) 제조의 D-1)을 추가하고, 계속해서 혼련을 30분간 행하여 발수성 도전층 형성용의 잉크를 조제하였다.

상기의 발수 처리후의 다공질 도전성 기재의 한 면에, 스프레이법에 의해 상기 잉크를 도포하고, 80℃에서 건조한 후, 계속해서 270℃에서 소성하여 발수성 도전층을 형성하여, 평활한 제 1 면이 발수성 도전층으로 이루어지는 본 발명의 가스 확산층을 형성하였다. 이 때, 이용한 잉크에 함유되는 카본 블랙의 평균 입자지름은 5 $\mu$ m로 하고, 최대 입자지름은 20 $\mu$ m로 하였다.

여기서, 상기 가스 확산층의 제 1 면을, JIS B 0601의 측정법에 의해 표면 거칠기의 최대 높이(Ry<sub>1</sub>)는 44.22이고, 산술 평균 거칠기(Ra<sub>1</sub>)는 5.41이었다. 또한, 가스 확산층의 제 2 면, 즉, 다공질 도전성 기재의 표면 거칠기의 최대 높이(Ry<sub>2</sub>)는 164.96이고, 산술 평균 거칠기(Ra<sub>2</sub>)는 22.99였다.

따라서, 백금을 담지한 카본(다나카 귀금속 공업(주) 제조의 TEC10K25E)과 고분자 전해질(미국 Du Pont사 제조의 Nafion 용액)로 구성된 촉매층을, 고분자 전해질막(미국 Du Pont사제 Nafion112)의 양면에 형성하였다. 이 촉매층 고분자 전해질막의 양 면에, 한 쌍의 상기 가스 확산층을, 발수성 도전층이 상기 촉매층에 면하도록 배치하고, 전체를 130℃의 금형으로 10kg/cm<sup>2</sup>의 가압력을 1분간 주어 접합하여, 막전극 접합체(MEA)를 얻었다.

그 다음에, 이상과 같이 제작한 MEA에 시일재를 정착시켜, 양면으로부터 세퍼레이터로 끼워 넣어, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

한편, 상기 잉크에 함유되는 입자의 평균 입자지름 및 최대 입자지름은, 레이저 회절·산란법을 이용하여, 수분산매중에 현탁시킨 카본 블랙에 레이저광을 쬐어, 산란한 빛을 관측하여 측정하였다.

표면 거칠기는 빔 지름 50 $\mu$ m의 레이저 변위계를 이용하여 측정하고, 각 샘플을 랜덤으로 5회 측정하고, 그 5개의 샘플로부터 최대치와 최소치를 각각 제외한 3개의 데이터의 평균치로 하였다.

## 《실시예 2》

본 실시예에서도, 도 2에 나타난 구조를 가진 막전극 접합체(MEA)를 제작하고, 이어서 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

다공질 도전성 기재로서 실시예 1과 같은 카본 크로스에 프레스 처리를 실시하고, 그 다음에, 공업용 브러시로 상기 카본 크로스의 한쪽의 면을 가볍게 마찰시켜 표면을 보풀을 일으키고, FEP 수지 분산액에 침지하여, 발수 처리를 실시하였다. 그 후, 발수 처리 후의 카본 크로스를, 보풀이 일고 있는 측의 면(제 2 면)을 위쪽으로 하여 100℃에서 건조하고, 그 후 350℃에서 소성하였다.

그 다음에, 계면활성제와 물과 카본 블랙을, 플라너터리 믹서를 이용하여 감압 상태로 3시간 분산시키고, PTFE 수지 분산액을 추가하고, 계속해서 혼련을 30분간 실시하여, 발수성 도전층 형성용의 잉크를 조제하였다.

프레스 처리, 브러시 처리 및 발수 처리를 실시한 다공질 도전성 기재의, 브러시 처리를 실시하지 않은 면(제 1 면에 대항하는 제 2 면)에, 닥터 블레이드법에 의해 상기 잉크를 도포하고, 40℃로 건조한 후, 계속해서 270℃로 소성하였다. 이와 같이 해서 상기 다공질 도전성 기재의 한쪽의 면에 발수성 도전층을 형성하고, 평활한 제 1 면이 발수성 도전층으로 이루어지는 본 발명의 가스 확산층을 형성하였다.

한편, 상기 잉크에 함유되는 입자의 평균 입자 지름은  $6\mu\text{m}$ 이고, 최대 입자지름은  $30\mu\text{m}$ 이다.

완성된 가스 확산층의 제 1 면(발수성 도전층측의 면) 및 제 2 면에 대하여, 실시예 1과 같이 하여, JIS B 0601의 측정법에 의해 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

또한, 상기 가스 확산층을 이용하고, 실시예 1과 같게 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

#### 《실시예 3》

본 실시예에서도, 도 2에 나타내는 구조를 가진 막전극 접합체(MEA)를 제작하고, 이어서 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

다공질 도전성 기재로서 카본 페이퍼(SGL 카본 자판(주)제의 GDL30AA)를 이용하고, 이 다공질 도전성 기재를 실시예 1에서 이용한 PTFE 분산액에 침지하고, 발수 처리를 실시하여,  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하였다. 그 다음에, 실시예 1과 같이 하여, 발수 처리후의 다공질 도전성 기재의 한쪽의 면에 발수성 도전층을 도포에 의해 형성하고,  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후,  $300^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여, 평활한 제 1 면이 발수성 도전층으로 이루어지는 본 발명의 가스 확산층을 형성하였다.

한편, 상기 잉크에 포함되는 입자의 평균 입자 지름은  $3\mu\text{m}$ 이고, 최대 입자지름은  $30\mu\text{m}$ 이었다.

완성한 가스 확산층의 제 1 면(발수성 도전층측의 면) 및 제 2 면에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 하고, JIS B 0601의 측정법에 의해 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

또한, 상기 가스 확산층을 이용하고, 실시예 1과 같이 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

#### 《실시예 4~7》

다공질 도전성 기재, 발수 처리에 이용하는 분산액 및 발수성 도전층의 재료, 및 브러싱의 정도를 변경함으로써, 표 1에 나타내는 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 가진 가스 확산층을 제작하였다.

또한, 상기 가스 확산층을 이용하고, 실시예 1과 같이 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

#### 《비교예 1》

다공질 도전성 기재로서 카본 크로스(쇼와덴코(주) 제조의 SCT-NF2-3)를 이용하여 각각 제 1 면 및 제 2 면의 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 표 1에 나타내는 값이 되도록 조정된 것 이외에는, 실시예 2와 같이 하여 가스 확산층을 형성하고, 상기 가스 확산층을 이용하고, 실시예 1과 같이 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

#### 《비교예 2》

가스 확산층의 다공질 도전성 기재에 카본 페이퍼(토오레(주) 제조의 TGP-H-060)를 이용하여, 실시예 3과 같이 PTFE 분산 용액에 침지하여 발수 처리를 실시하고,  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하였다. 그 다음에, 계면활성제와 물과 카본 블랙을, 플래너터리 믹서를 이용하여 3시간 분산시키고, 상기과 같은 PTFE 분산액을 추가하고, 계속해서 혼련을 30분간 실시하여, 발수성 도전층 형성용의 잉크를 조제하였다.

상술한 바와 같이 발수 처리를 실시한 다공질 도전성 기재의 한쪽의 면에, 스프레이법에 의해 상기 잉크를 도포하고,  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후, 계속해서  $270^{\circ}\text{C}$ 로 소성하였다. 이와 같이 해서 발수성 도전층을 형성하였다. 이 잉크에 함유되는 입자의 평균 입자지름은  $7\mu\text{m}$ 이고, 최대 입자지름은  $50\mu\text{m}$ 이었다.

그리고, 각각 제 1 면 및 제 2 면의 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 표 1에 나타내는 값이 되도록 조정된 것 이외에는, 실시예 3과 같이 하여 가스 확산층을 형성하고, 상기 가스 확산층을 이용하고, 실시예 3과 같이 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

《비교예 3~6》

다공질 도전성 기재, 발수 처리에 이용하는 분산액 및 발수성 도전층의 재료, 및 브러싱의 정도를 변경함으로써, 표 1에 나타내는 표면 거칠기의 최대 높이 및 산술 평균 거칠기를 가진 가스 확산층을 제작하였다.

또한, 상기 가스 확산층을 이용하고, 비교예 1과 같이 하여, 도 1에 나타내는 구조를 가진 단전지(고분자 전해질형 연료전지)를 제작하였다.

[평가시험 1]

실시예 1~4 및 비교예 1~6에서 제작한 단전지 A~M의 양극을 단락시켜 직류 전류를 부여하고, 이 때 흐르는 전류치에 기초하여 내미소 쇼트성을 나타내는 특성치 [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]를 구하였다. 이 특성치가 크면 클수록 내미소 쇼트성(micro-short resistance)이 높다고 판단된다.

결과를 표 1 및 도 3에 나타냈다. 도 3은, 단전지 A~M에 있어서의 가스 확산층의 평활한 제 1 면의 표면 거칠기( $Ry_1$ )와 내미소 쇼트성과의 관계를 나타내는 그래프이다.

[평가시험 2]

다음에, 단전지 A~M를 이용하여, 순수소가스를 70℃의 버블러를 통해 애노드에 공급하고, 공기를 70℃의 버블러를 통해 캐소드에 공급하여, 전지 온도 75℃, 순수소가스 이용율 70% 및 공기 이용율 40%의 조건으로, 단전지 A~M의 방전시켜, 전지 전압을 측정하였다. 이 방전 시험은, 전류 밀도를  $0A/cm^2$ ,  $0.1A/cm^2$ ,  $0.3A/cm^2$ ,  $0.5A/cm^2$ ,  $1.0A/cm^2$ ,  $1.2A/cm^2$  및  $1.5A/cm^2$ 로 바꾸어서 실시하였다. 전지 전압이 크면 클수록 내플러딩성이 뛰어나다고 판단된다.

결과를 표 1 및 도 4에 나타냈다. 표 1에 있어서, 수치를 기재하고 있지 않은 경우는, 전압이 저하하여 측정이 불가능했던 것을 나타낸다. 또한, 도 4는, 수소-공기형 연료전지로서의 단전지 A~M의 방전 특성을 나타내는 그래프이다.

[표 1]

	제1면		제2면		내미소 쇼트성 kΩ·cm <sup>2</sup>	내플러딩성 전류밀도 [A/cm <sup>2</sup> ]							
	Ry <sub>1</sub>	Ra <sub>1</sub>	Ry <sub>2</sub>	Ra <sub>2</sub>		0	0.1	0.2	0.3	0.5	1	1.2	1.5
	실시예1	44.22	5.41	164.96		22.99	10.57	0.96	0.79	0.75	0.71	0.66	0.564
실시예2	30.86	3.93	498.97	29.71	9.85	0.95	0.8	0.76	0.73	0.67	0.581	0.547	0.488
실시예3	24.92	3.47	105.41	20.57	13.82	0.99	0.82	0.75	0.7	0.66	0.514	0.452	0.332
실시예4	21.31	3.2	481.52	32.13	10.80	0.99	0.81	0.75	0.73	0.67	0.582	0.54	0.485
실시예5	48.5	6.56	491.73	37.84	9.00	0.93	0.8	0.74	0.72	0.67	0.582	0.537	0.48
실시예6	42.83	3.94	101.47	20.27	9.00	0.95	0.82	0.75	0.7	0.66	0.513	0.45	0.36
실시예7	25.79	4.06	255.15	21.21	11.37	0.97	0.82	0.76	0.73	0.68	0.583	0.55	0.492
비교예1	47.41	4.29	82.71	17.61	6.23	0.99	0.82	0.76	0.7	0.55	-	-	-
비교예2	65.75	8.21	58.27	8.23	5.18	0.85	0.82	0.76	0.68	0.37	-	-	-
비교예3	55.38	5.23	110.74	5.23	2.25	0.88	0.81	0.75	0.7	0.6	0.31	0.1	-
비교예4	55.51	6.38	451.33	6.38	1.50	0.88	0.8	0.74	0.71	0.63	0.4	0.22	-
비교예5	19.58	2.68	503.21	2.68	12.00	0.99	0.82	0.74	0.72	0.63	0.448	0.35	0.2
비교예6	36.67	4.51	508.43	4.51	8.27	0.94	0.81	0.74	0.72	0.63	0.43	0.33	0.1

도 3으로부터 알 수 있듯이, 내미소 쇼트성은 표면 거칠기(Ry<sub>1</sub>)가 50을 경계로, 단전지 C, A, B, D 및 E의 순서로 저하하고 있으며, 단전지 B 및 D의 사이에 값이 크게 변화하였다. 이것은, 표면의 요철의 크기에 의해서 고분자 전해질막을 개재한 애노드와 캐소드의 절연성이 영향을 받고 있는 것을 나타내고 있다. 따라서, 가스 확산층의 면중의 고분자 전해질막과 접하는 제 1 면은 보다 평활하다고 하는 것이, 내미소 쇼트성 면에서 우수하다고 할 수 있는 것을 알 수 있다.

한편, 방전 시험의 전류 밀도 0.5A/cm<sup>2</sup>에 있어서의 단전지 A, B, C, D 및 E의 전압은, 각각 0.66V, 0.68V, 0.66V, 0.55V 및 0.37V였다. 가스 확산층의 면중의 세퍼레이터와 접하는 제 2 면의 요철을, 세퍼레이터에 설치된 가스 유로를 폐쇄하지 않는 정도에 의해 크게 함으로써, 고전류 밀도 영역의 특성을 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

고전류 밀도 영역에 있어서의 발전을 실시하면, 캐소드에 있어서 생성되는 물의 양이 증가하는 점 때문에, 보다 높은 배수성이 요구된다. 이에 대해서, 본 발명에 의하면, 가스 확산층의 면 중의 세퍼레이터와 접하는 제 2 면의 표면을 거칠게 함으로써, 가스 유로내를 흐르는 반응 가스를 난류로 하여, 가스 확산층내를 반응 가스가 흐르기 쉽게 할 수 있어, 배수성을 향상시키는 것이 가능해진다. 그 결과로서, 내플러딩 특성이 뛰어난 안정된 가스 확산층을 얻을 수 있다. 특히 고가속 운전이나 고전류 밀도 운전 등, 대량의 물의 이동이 필요하게 되는 전류 밀도 영역에서의 운전에 있어서 효과가 높다.

[산업상 이용가능성]

본 발명에 의하면, 가스 확산층의 표면 형상을 최적화함으로써, 내미소 쇼트성 및 내플러딩 특성을 향상시켜, 신뢰성이 뛰어난 방전 특성의 높은 연료전지를 제공하는 것이 가능해진다. 이렇게 해서 얻어지는 연료전지는, 자동차용 연료전지, 코제네레이션 시스템용 연료전지로서 적합하다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 고분자 전해질형 연료전지에 탑재되는 단전지의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 2는 도 1에 나타내는 단전지(1)에 탑재되는 막전극 접합체의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

도 3은 단전지 A~M에 있어서의 가스 확산층의 평활한 제 1 면의 표면 거칠기( $Ry_1$ )와 내미소 쇼트성과의 관계를 나타내는 그래프이다.

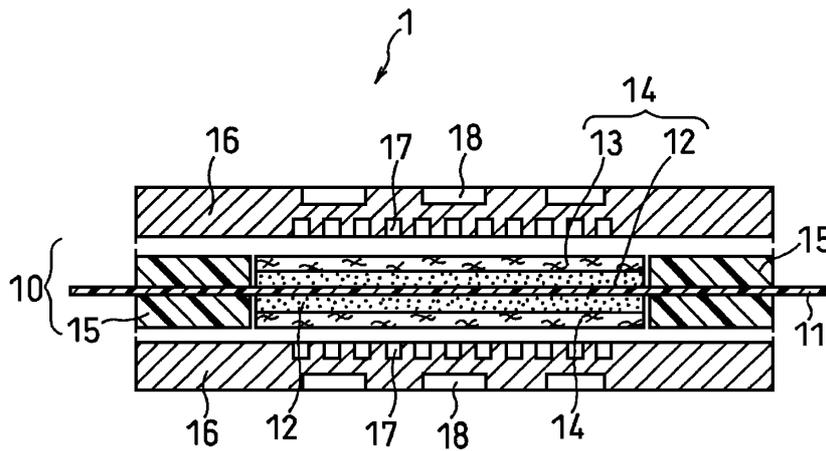
도 4는 단전지 A~M의 방전 특성을 나타내는 그래프이다.

도 5는 종래의 고분자 전해질형 연료전지에 탑재되는 단전지의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

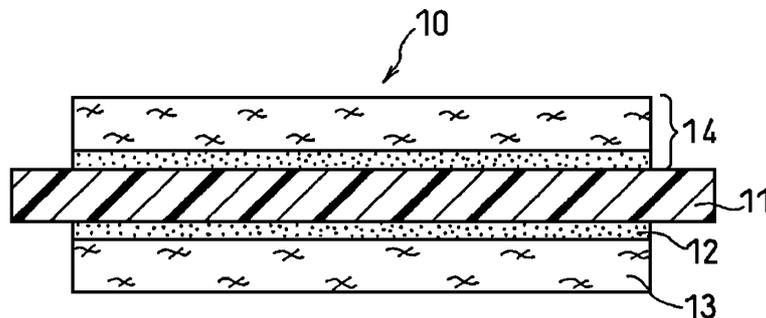
도 6은 도 5에 나타내는 단전지(100)에 탑재되는 막전극 접합체의 기본 구성의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

**도면**

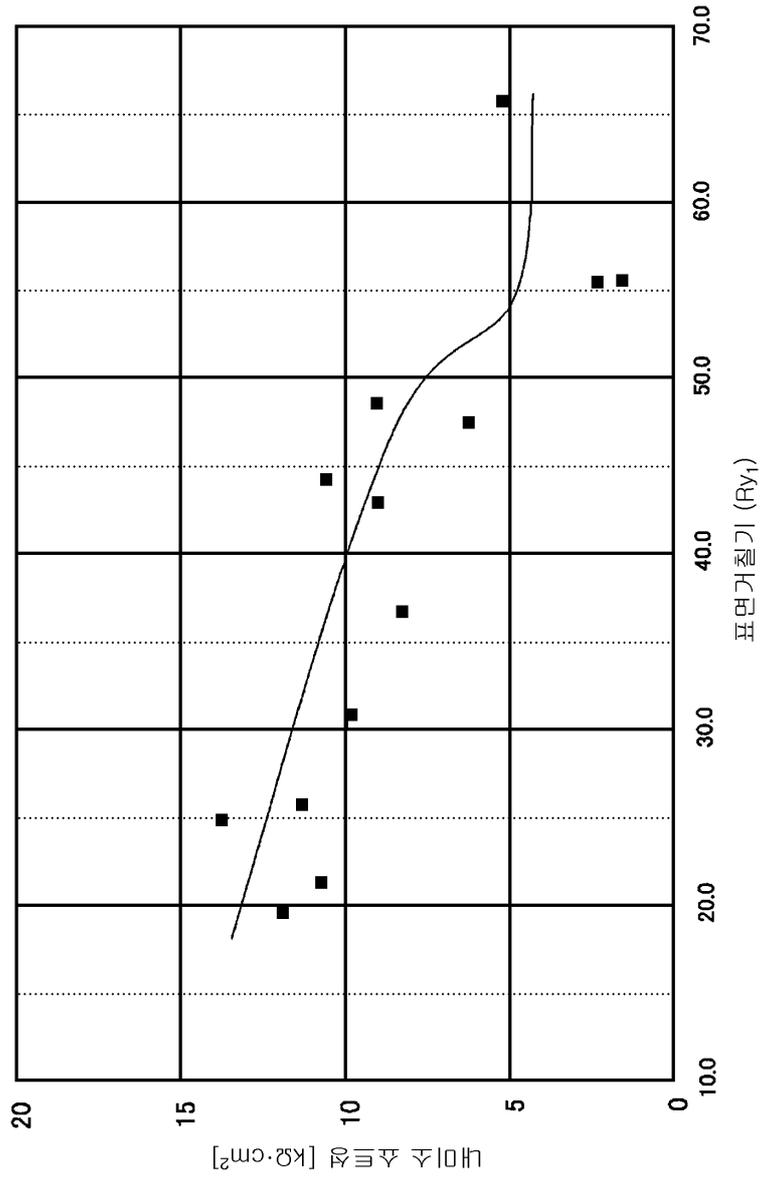
도면1



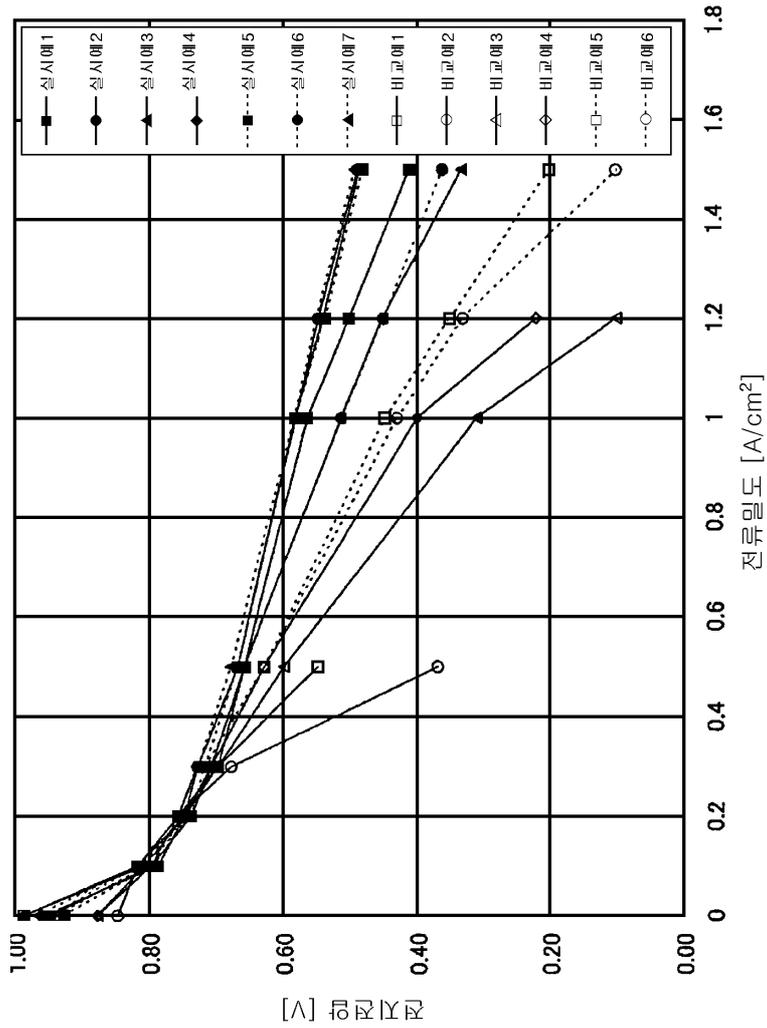
도면2



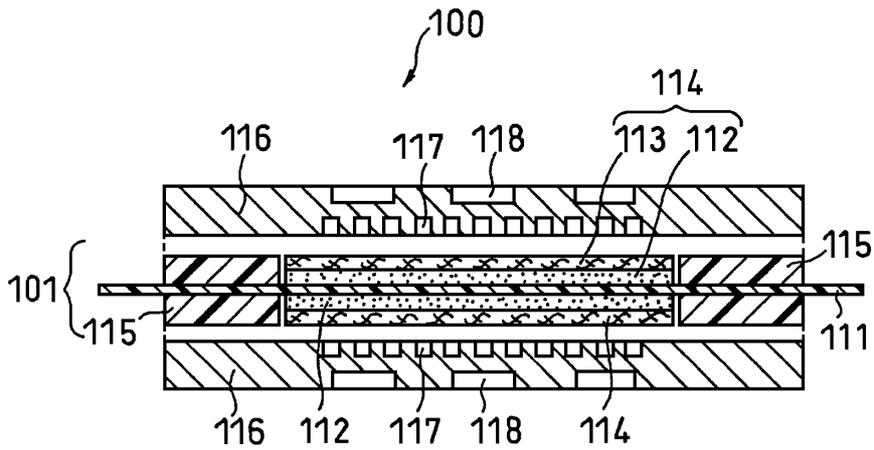
도면3



도면4



도면5



도면6

