

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H01M 8/02

(45) 공고일자 2005년11월03일
(11) 등록번호 10-0525974
(24) 등록일자 2005년10월27일

(21) 출원번호 10-2003-0054003
(22) 출원일자 2003년08월05일

(65) 공개번호 10-2004-0014273
(43) 공개일자 2004년02월14일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00230538 2002년08월07일 일본(JP)

(73) 특허권자 마쓰시다덴기산교 가부시킴가이샤
일본국 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1006반지

(72) 발명자 시바타소이치
일본국오사카후히라카타시마키노키타마치5로주마키노하이쓰2-209

구사카베히로키
일본국오사카후사카이시하루미다이1초20-5

하토가즈히토
일본국오사카후오사카시조토구시기타1초메2-7-2610

하세노부히로
일본국오사카후미노시사쿠라5초메12-16체리하이무B-201

다케구치신스케
일본국오사카후가도마시미야마에초16-1쇼와료226

오하라히데오
일본국오사카후가타노시호시다7초메67-4

마쓰모토도시히로
일본국오사카후다카쓰키시오하타초16-6-1101

고카와가쓰조
일본국나라켄우다군하이바라초다카하기다이72

우라타다카유키
일본국효고켄가와베군이나가와초마쓰오다이4초메6-135

(74) 대리인 강일우
홍기천

심사관 : 김경민

(54) 연료전지

요약

가스확산층의 성장 및 가스유로의 치수를 최적화하여, 촉매층내의 촉매에 균일하게 반응가스를 공급하고, 또한 생성된 남은 물을 신속히 배출할 수 있으며, 높은 방전성과 신뢰성을 가진 연료전지를 제공한다. 본 발명의 연료전지는, 세퍼레이터판의 가스유로내에 MEA의 가스확산층을 돌출한 상태로 하고, 또한 세퍼레이터판의 가스유로가, 가스확산층을 돌출하는 데에 충분한 폭과 깊이를 가지며, 가스유로사이의 리브의 폭을 좁게 하고 있다.

대표도

도 3

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 일반적인 고분자 전해질형 연료전지의 단전지의 주요부의 단면도이다.

도 2는 반응가스의 복류를 설명하기 위한 세퍼레이터판의 정면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 있어서의 단전지의 주요부의 단면도이다.

도 4는 본 발명의 다른 실시예의 가스확산층의 부분단면도이다.

도 5는 동 가스확산층을 사용한 단전지의 주요부의 단면도이다.

도 6은 비교예 1의 단전지의 주요부의 단면도이다.

도 7은 비교예 2의 단전지의 주요부의 단면도이다.

도 8은 실시예 및 비교예의 전지 스택의 연속발전시험중 전압의 시간 경과에 따른 변화를 나타낸다.

도 9는 비교예의 전지 스택의 연속발전시험중 전압의 시간경과에 따른 변화를 나타낸다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1,21 : 고분자 전해질막 2A,2B : 촉매층

3A,3B : 가스확산층 4A,4B,24A,24B : 세퍼레이터판

5A,5B,25A,25B : 가스유로 6A,6B : 리브

10a,10b : 연료가스의 매니폴드구멍 14 : 세퍼레이터판

15 : 가스유로 17 : 복류(伏流)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 연료로서 순수한 수소, 혹은 메탄올 또는 화석연료로부터의 개질수소, 또는 메탄올, 에탄올, 디메틸에테르 등의 액체연료를 직접 사용하고, 공기나 산소를 산화제로 하는 연료전지에 관한 것이며, 특히 고체고분자를 전해질에 사용한 연료전지에 관한 것이다.

일반적으로 고분자 전해질형 연료전지의 전극은, 고분자 전해질막에 접하는 촉매층 및 촉매층의 바깥면에 배치된 가스확산층으로 이루어진다. 이 가스확산층은, 주로 다음 세가지 기능을 가지고 있다. 그 첫째는, 가스확산층보다 더 바깥면에 형성된 가스유로로부터 촉매층내의 촉매에 균일하게 연료가스 또는 산화제가스 등의 반응가스를 공급하기 위해서 반응가스를 확산시키는 기능이다. 둘째는, 촉매층에서 반응에 의해 생성된 물을 신속히 가스유로로 배출하는 기능이다. 셋째는, 반응에 필요하거나 또는 생성되는 전자를 도전(導電)하는 기능이다. 따라서, 각각 높은 반응가스투과성, 물투과성 및 전자도전성이 필요하다.

종래의 일반적인 기술로서, 가스투과기능은 가스확산층을 다공질구조로 하는 것, 물투과기능은 불소수지로 대표되는 발수성의 고분자 등을 가스확산층내에 분산하여, 물의 막힘(플러딩)을 억제하는 것, 전자도전성은 카본섬유나 금속섬유, 탄소미분말 등의 전자도전성재료로 가스확산층을 구성하는 것으로 각각 행하여져 왔다.

종래의 가스확산층은, 상기의 3가지 기능을 가진 재료로서, 카본 페이퍼가 사용되어 왔다. 그러나, 가스확산층에 카본 페이퍼를 사용한 연료전지에서는, 연료가스 및 산화제가스의 상대습도가 98% 이상이 되면, 플러딩에 의한 전압의 저하가 일어나, 안정된 동작이 불가능하였다. 이것은, 카본 페이퍼가 높은 가스확산능력을 가지기 때문에, 세퍼레이터판의 가스유로 사이 리브의 아래를 빠져나가 반응가스가 흐르는 복류(伏流)의 비율이 많아져, 반응가스의 압력손실이 저하하고, 물투과능력이 저하하기 때문에 일어난다. 따라서, 반응가스의 유량을 늘려, 반응가스의 압력손실을 높게 함으로써, 안정된 동작은 가능하다. 그러나, 그렇게 하면 연료전지의 효율이 저하하여 버린다.

카본부직포를 가스확산층으로 사용한 연료전지에서는, 연료가스 및 산화제가스의 상대습도가 98% 이상이라도 안정된 동작이 가능하다. 그러나, 카본 페이퍼를 사용한 연료전지에 비교하여 전압이 저하한다. 공급하는 가스의 가습정도를 높게 하더라도 플러딩에 강한 이유는, 연료전지를 조립한 상태에서는 체결압이 가해짐으로써, 카본부직포가 전체적으로 찌부러지기 때문에, 카본부직포의 가스투과능력이 저하하고, 복류의 비율이 적어져, 높은 압력손실이 얻어지기 때문이다. 그러나, 가스투과능력이 저하하기 때문에, 연료전지의 방전성능도 저하하여 버린다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이들 상기한 종래의 과제를 해결하는 것으로, 가스확산층내에서의 가스의 확산성 및 남은 물의 투과성을 확보할 수 있는 연료전지용전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은, 가스확산에 필요한 가스확산층의 기공율을 확보하는 것 및 복류의 비율을 감소시키는 것을 양립시켜, 특히 고가습상태에서의 발전에 있어서 방전성능 및 안정성이 높은 연료전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은, 고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막을 끼운 한 쌍의 전극 및 상기 전극의 바깥쪽에 배치되어, 상기 전극에 연료가스 또는 산화제가스를 공급하는 가스유로를 가진 한 쌍의 세퍼레이터판을 구비하고, 상기 전극이 촉매층 및 가스확산층으로 이루어지며, 상기 가스확산층은 상기 세퍼레이터판에 바로 접하는 표면 A와 상기 가스유로에 임하는(면하는) 표면 B를 가지며, 표면 A를 가진 부분의 기공율이 표면 B를 가진 부분의 기공율보다도 낮고, 또한 표면 B가 상기 가스유로내에 돌출하고 있는 연료전지를 제공한다.

본 발명에 의한 연료전지에 있어서는, 가스유로에 대항하는 가스확산층, 즉 표면 B를 가진 부분의 기공율을 유지하면서, 가스유로사이에 형성되는 리브에 대응하는 부분, 즉 표면 A를 가진 부분에서는 가스확산층을 압축등의 방법으로 기공율을 내려 가스확산능력을 저하시킴으로써 복류의 비율을 감소시킨다. 이에 따라, 전지성능과 안정성에 뛰어난 연료전지를 제공할 수가 있다.

또한, 가스유로내에 가스확산층의 일부가 팽창 내지 늘어진 상태가 되어, 표면 B가 가스유로내에 돌출한 형상을 나타낸다. 이러한 형상으로 함으로써, 가스유로내를 흐르는 반응가스와 가스확산층이 접하는 면적이 증대한다. 이 때문에, 가스확산층내에 반응가스가 용이하게 침입할 수 있어, 가스확산능력이 향상한다. 이에 따라, 전지성능에 뛰어난 연료전지를 제공할 수가 있다.

[발명의 실시형태]

본 발명의 연료전지에 있어서는, 전극의 가스확산층은, 세퍼레이터판에 바로 접하는 표면 A와 세퍼레이터판의 가스유로에 면하는 표면 B를 가지며, 표면 A를 가진 부분의 기공율이 표면 B를 가진 부분의 기공율보다도 낮고, 또한 표면 B가 상기 가스유로내에 돌출하고 있다. 이에 따라, 가스확산층의 표면 B를 가진 부분의 기공율을 유지하면서, 표면 A를 가진 부분의 가스투과능력을 저하시킬 수 있다.

다음에, 가스확산층의 기공율에 대하여 보다 상세히 설명한다.

표면 A를 가진 부분의 기공율에 대해서는, 이것을 거의 0%로 함으로써 복류를 없애는 것이 가능하다. 그러나, 그렇게 하면, 전극표면의 전체면적중 표면 A가 차지하는 비율은 크기 때문에, 표면 A의 아래에 있는 전극에서의 반응이 반응가스의 결핍에 의해 일어나지 않게 된다. 그렇게 되면, 전지의 발전능력이 현저히 저하하여 버린다. 한편, 표면 A를 가진 부분의 기공율이 표면 B를 가진 부분의 기공율에 근접함에 따라서, 복류의 비율이 커지고, 가스유로를 흐르는 반응가스의 유량이 적어져 내(耐)플러딩 성능이 저하한다.

본 발명자들은, 이하의 실시예에서 설명하는 바와 같이, 가스확산층의 기공율에 대하여 여러가지 실험을 한 결과, 표면 A를 가진 부분의 기공율 a와 표면 B를 가진 부분의 기공율 b와의 비 a/b가 0.20~0.85의 범위일 때, 연료전지가 안정적이고 또한 고효율로 작동하는 것을 발견하였다. 이 비 a/b는 0.4~0.5인 것이 보다 바람직하다.

세퍼레이터판의 가스유로내에 돌출하고 있는 가스확산층의 표면 B 부분의 단면형상이 원호형상인 경우, 가스의 유로내를 흐르는 반응가스와 가스확산층이 접하는 면적을 증대시킬 수 있다. 이에 따라, 가스확산층내에의 반응가스의 확산이 용이해지는 효과가 있다. 가스확산층의 가스유로내에 돌출하는 양은, 지나치게 작으면 효과가 나타나지 않고, 지나치게 크면 가스유로의 단면적을 좁히게 된다. 가스확산층의 가스유로내에 돌출하는 양은, 0.10~0.25mm일 때에 가스의 확산성이 좋아지는 결과가 얻어진다.

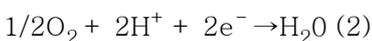
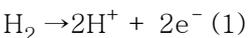
가스확산층이 가스유로내에 돌출한 상태로 하는 경우, 가스유로의 단면적이 극단적으로 좁아지면, 반응가스의 압력손실이 급격히 상승하기 때문에, 연료전지의 구성재의 강도상 문제가 된다. 한편, 복류의 비율이 감소 함으로써, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 전극반응이 일어나기 어렵게 되어, 전지성능이 저하하여 버린다. 이들로부터, 가스확산층이 가스유로내에 돌출한 상태로 하는 경우의 가스유로는, 일정이상의 단면적을 가질 필요가 있고, 또한 리브의 폭은 좁은 쪽이 바람직하다.

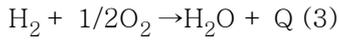
이상의 관점에서, 세퍼레이터판의 가스유로는, 폭이 1.0mm~2.0mm, 깊이가 1.0mm~2.0mm이고, 리브의 폭이 0.5mm~1.0mm으로 하는 것이 바람직하다. 가스유로의 치수를 이와 같이 함으로써, 가스확산층이 가스유로내에 돌출함에 의한 가스유로의 단면적의 변화 및 리브 아래의 반응면적 감소의 영향을 무시할 수 있게 된다.

이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.

도 1은 일반적인 고분자 전해질형 연료전지의 주요부의 구성을 나타낸다. 부호 1은 고분자 전해질막을 나타낸다. 고분자 전해질막(1)의 바깥면에 촉매층(2A,2B)이 배치되고, 더욱 바깥면에 가스확산층(3A,3B)이 배치되어 있다. 이들 바깥면에는, 세퍼레이터판(4A,4B)이 배치된다. 세퍼레이터판(4A,4B)은, 각각 가스유로(5A,5B)를 가진다. (6A,6B)는 가스유로와 가스유로의 사이에 형성된 리브를 나타낸다.

전극반응은 촉매층(2A) 및 (2B)의 촉매표면에서 일어난다. 애노드반응가스는 예를 들면 세퍼레이터판(4A)에 형성된 가스유로(5A)에서 가스확산층(3A)을 지나 촉매층(2A)으로, 캐소드반응가스는 세퍼레이터판(4B)의 가스유로(5B)에서 가스확산층(3B)을 지나 촉매층(2B)으로 각각 공급된다. 애노드촉매층(2A)에서는, 식(1)의 반응이 일어나고, 캐소드촉매층(2B)에서는, 식(2)의 반응이 일어나, 전체적으로 식(3)이 된다.





이 반응에 의해 기전력이 얻어지고, 그 전기에너지에 의해 발전이 이루어진다. 동시에 물의 생성이 캐소드측매층(2B)에서 일어난다. 또한, 발전반응시에, 애노드측매층(2A)에서 생긴 H^+ 는 고분자 전해질막(1)내를 이동하여 캐소드측매층(2B)에 도달한다.

이 H^+ 이온이 이동할 때, H^+ 이온 1개당 5~20개의 H_2O 분자를 동반하여 이동한다. 고분자 전해질막은, 충분한 물이 존재하여 처음에 H^+ 이온이 높은 도전성을 발휘하는 성질이 있다. 따라서, 고분자 전해질막내를 이동하는 H^+ 이온에 동반하여 물이 이동하기 때문에, 부족한 물을 항상 공급해야 한다.

이 물은 수증기로서 세퍼레이터판에서의 반응가스의 입구측 매니폴드구멍으로부터 가스유로(5A,5B)를 지나서 가스확산층(3A,3B)을 지나 고분자 전해질막으로 공급된다. 또한, 캐소드의 촉매층내에서 생성된 물중, 고분자 전해질막이 필요로 하지 않는 남은 물은, 가스확산층(3A) 및 (3B)을 지나, 세퍼레이터판의 가스유로 (5A,5B)를 지나서 출구측 매니폴드구멍으로 배출된다.

이와 같이, 연료전지에서는 물의 출입이 많은 가스확산층(3A) 및 (3B)의 가스확산능력 및 남은 물의 배출능력을 확보하는 것이 중요하고, 장기 신뢰성면에서도 남은 물을 신속히 배출할 수 있도록 설계해야 한다. 이러한 남은 물은, 반응가스에 밀려 나가는 형태로 가스유로(5A) 및 (5B)나 가스확산층(3A) 및 (3B) 내를 이동하기 때문에, 남은 물의 배수능력을 높이기 위해서는, 반응가스의 압력손실을 높게 유지해야 한다. 그러나, 가스유로와 가스유로의 사이의 리브(6A) 및 (6B)에 접하고 있는 가스확산층의 가스투과능력이 높으면, 도 2에 나타낸 바와 같이, 리브의 아래를 가스가 빠져 나오는 복류의 비율이 커지기 때문에, 반응가스의 압력손실이 저하하여 버린다.

도 2는 애노드측 세퍼레이터판(14)의 정면도이다. 일점쇄선(13)으로 둘러싸인 부분에 애노드가 배치된다. 연료가스의 입구측 매니폴드구멍(10a)에서 공급되는 연료가스는, 매니폴드구멍(10a)과 출구측 매니폴드구멍(10b)을 연결하는 가스유로(15)를 지나 매니폴드구멍(10b)에서 배출된다. 도면의 화살표(16)는, 유로(15)를 통과하는 가스의 흐름을 나타내고, 화살표(17)는, 세퍼레이터판에 접하고 있는 전극의 가스확산층을 흐르는 복류를 나타낸다. 도면에서는 가스유로는 1개의 홈으로 구성되어 있지만, 병행하는 복수의 홈에 의해서 가스유로를 형성하는 경우도 있다.

부호 11a 및 11b는, 각각 산화제가스의 입구측 매니폴드구멍 및 출구측 매니폴드구멍이고, 부호 12a 및 12b는, 각각 냉각수의 입구측 매니폴드구멍 및 출구측 매니폴드구멍이다.

본 발명에서는, 세퍼레이터판의 가스유로사이에 형성되는 리브에 접하는 가스확산층을 압축하여 가스확산능력을 감소시키고, 반응가스의 복류의 비율을 감소시킴과 동시에, 가스확산층의 가스유로에 임하는 부분은 가스유로내에 돌출시킴으로써 가스확산층의 기공율을 높은 상태로 유지하여, 가스확산능력의 저하를 일으키지 않도록 한다. 이렇게 해서, 전극속에서 남게 된 물을 배출할 수 있도록 한다. 이에 따라, 전극중에서 물의 막힘이 일어나지 않아, 플러딩을 초래하는 일이 없고, 가스확산성의 저하도 일으키지 않으며, 방전특성 및 신뢰성이 높은 연료전지를 제공할 수가 있다. 이와 같이 본 발명의 가스확산층을 사용함에 따라, 방전특성 및 신뢰성이 높은 연료전지를 제공할 수가 있다.

여기서, 가스확산층의 기공율이란, 비표면적·미세구멍분포측정장치[(주)시마즈세이사쿠쇼 제(製) 트라이스터 3000]를 사용하여 질소가스에 의해 측정된 미압축상태의 가스확산층중의 전체 미세구멍체적과, 이 가스확산층의 외관체적과의 비이다. 또한, 가스확산층의 압축후의 기공율은, 가스확산층의 체적이 정말 일정하다는 가정 하에, 압축전후의 두께 변화에 의해 계산한 것이다.

이하에 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태를 자세히 설명한다. 여기에 사용하는 구조도는 이해를 쉽게 하기 위한 것이고, 각 요소의 상대적인 사이즈나 위치관계는 반드시 정확하지 않다.

[실시형태 1]

도 3은 본 실시형태에 관한 단전지의 주요부의 단면도이다. 부호 24A는 애노드측 세퍼레이터판이고, 애노드와 대향하는 면에는, 홈으로 구성된 가스유로 (25A)를 가진다. 부호 24B는 캐소드측 세퍼레이터판이고, 마찬가지로 캐소드와 대향하

는 면에는 가스유로(25B)를 가진다. 이들 세퍼레이터관(24A) 및 (24B)의 가스유로(25A) 및 (25B)는, 불가피한 부분을 제외하고, 각각 대향하는 위치에 배치되어 있다. 가스유로(25A) 사이 및 (25B) 사이에는 각각 리브(26A) 및 (26B)가 형성된다.

이들 2장의 세퍼레이터관 사이에 끼워지는 전해질막 전극집합체(MEA)는, 고분자전해질막(21) 및 고분자전해질막을 끼운 한 쌍의 전극, 즉 애노드 및 캐소드를 구비한다. 전극은, 모두 고분자전해질막에 접하는 촉매층과 그 바깥측에 배치되는 가스확산층으로 이루어진다. 이하의 도면에 있어서는, 전극은 모두 일층만으로 표시하고 있다. 그리고, 전극의 압축되는 부분이나 돌출하는 부분은, 주로 가스확산층만이다.

세퍼레이터관의 가스유로의 폭, 깊이 및 유로사이의 리브의 폭을 적절히 설정함과 동시에 셀의 체결압을 조절함으로써, 전극의 가스유로에 임하는 부분(22A) 및 (22B)의 가스확산층을 가스유로(25A) 및 (25B)내로 돌출시키고, 한편 리브(26A)와 (26B) 사이에 끼워지는 전극부분(23A) 및 (23B)의 가스확산층을 압축할 수가 있다.

이러한 구성에 의하면, 가스확산층의 가스유로에 임하는 부분은, 양호한 가스의 확산성 및 수분의 투과성을 유지하고, 더구나 가스의 복류를 경감할 수가 있다.

[실시형태 2]

도 4는 본 실시형태에 관한 가스확산층의 주요부의 단면도이고, 도 5는 동 가스확산층을 사용한 단전지의 단면도이다.

가스확산층을 구성하는 카본부직포 등을, 미리 대응하는 세퍼레이터관으로 프레스함으로써, 가스유로와 대응한 형상의 미압축부(31)와 나머지의 압축부(32)를 형성한다. 압축부(32)의 표면에는 오목부(33)가 형성된다. 이와 같이 가공한 가스확산층을 조합한 MEA를 세퍼레이터관 사이에 끼우고, 가스확산층의 압축부(32)의 오목부(33)에 세퍼레이터관의 리브가 꼭 맞도록 단전지를 조립한다.

도 5는 그러한 단전지를 나타낸다. 고분자전해질막(41)을 끼운 한 쌍의 전극, 즉 애노드 및 캐소드는, 상기 가스확산층의 오목부(33)를 가진 면과는 반대쪽에 촉매층이 형성되어 만들어져 있다. 애노드는, 가스확산층의 압축부를 가진 부분(43A)이 세퍼레이터관(44A)의 리브(46A)에 접하고, 가스확산층의 미압축부를 가진 부분(42A)이 가스유로(45A)내로 돌출하고 있다. 마찬가지로, 캐소드는 가스확산층의 압축부를 가진 부분(43B)이 세퍼레이터관(44B)의 리브(46B)에 접하고, 가스확산층의 미압축부를 가진 부분(42B)이 가스유로(45B) 내에 돌출하고 있다.

이상의 실시형태에 있어서는, MEA를 애노드측 세퍼레이터관과 캐소드측 세퍼레이터관으로 끼운 구성의 단전지를 나타내었다. 연료전지는, 다수의 단전지를 적층하여 셀 스택으로서 사용하는 것이 보통이다. 그러한 셀 스택에서는, MEA 사이에는 한쪽 면에 연료가스의 유로를 형성하고, 다른쪽 면에 산화제가스의 유로를 형성한 애노드측 세퍼레이터관과 캐소드측 세퍼레이터관을 겹치는 단일의 세퍼레이터관이 삽입된다. 또한, 1~3셀마다 냉각부가 형성된다. 냉각부는, 배면에 냉각수의 유로를 형성한 애노드측 세퍼레이터관과 캐소드측 세퍼레이터관을 냉각수의 유로를 마주 향하도록 조합한 복합세퍼레이터관으로 구성된다.

이하 실시예를 설명한다.

<실시예 1>

우선, 촉매층을 가진 전극의 제작방법을 설명한다.

아세틸렌블랙분말에, 평균입자지름이 약 30Å인 백금입자를 25중량% 담지하였다. 이것을 전극의 촉매로 하였다. 이 촉매분말의 이소프로판올분산액에, 퍼플루오로카본술폰산분말의 에틸알콜분산액을 혼합하여, 촉매 페이스트로 하였다.

한편, 바깥치수 16cm × 16cm, 두께 0.36mm, 기공율 74%의 카본부직포 [도오레(주)제, TGP-H-120]를, 불소수지의 수성디스퍼전[다이킨고교(주)제, 네오프론 ND1]에 함침한 후, 건조하여 400℃에서 30분간 가열하는 것으로, 발수성을 주었다. 이 카본부직포의 한쪽 면에, 촉매 페이스트를 스크린인쇄법을 이용하여 도포함으로써 촉매층을 형성하였다. 이 때, 촉매층의 일부는, 카본부직포 속에 매립되었다. 이렇게 하여 촉매층과 카본부직포로 이루어지는 한 쌍의 전극을 제작하였다. 전극중에 포함되는 백금량은 0.5mg/cm², 퍼플루오로카본술폰산의 양은 1.2mg/cm²가 되도록 하였다.

다음에, 바깥치수가 20cm×20cm의 프로톤 전도성 고분자 전해질막의 앞뒤 양면에, 상기 한 쌍의 전극을 촉매층이 전해질막에 접하도록 핫프레스로 접합하여, 이것을 전해질막 전극접합체(MEA)로 하였다. 여기서는, 프로톤 전도성 고분자 전해질막으로서, 퍼플루오로카본술폰산을 50 μ m의 두께로 박막화한 것을 사용하였다. 이상의 재료, 조건으로 제작한 MEA를 MEA-1로 한다.

다음에, 도전성 세퍼레이터판에 대하여 설명한다.

우선, 평균입자지름이 약 10 μ m의 인조흑연분말 50중량부, 평균지름 50 μ m, 평균길이 0.5mm의 섬유형상 그래파이트 30중량부, 및 열경화성 페놀수지 20중량부를 압출혼련기로 혼련하였다. 이 혼련물을 가스유로용 홈, 냉각수유로용 홈 및 매니폴드구멍을 성형하기 위한 가공을 실시한 금형에 투입하여, 핫프레스하였다. 핫프레스의 조건은, 금형온도 150 $^{\circ}$ C, 압력 100 kgf/cm 2 으로 10분간 행하였다. 얻어진 세퍼레이터판은, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 유로사이의 리브의 폭이 1.0mm이었다.

상기의 애노드측 세퍼레이터판 및 캐소드측 세퍼레이터판으로 MEA 시트를 끼워 단전지를 조립하였다. 이 단전지를 사용한 전지 스택은, 후술하는 바와 같이 하여 체결된다. 본 실시예에서는, 가스확산층을 구성하는 상기의 카본부직포는 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 두께가 0.11mm가 되도록 체결되었다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 14.9%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.2가 되었다. 이렇게 해서 도 3에 나타낸 것과 같은 단전지를 제작하였다. 전극의 카본부직포가 가스유로내에 돌출하고 있는 양은 최대 0.25mm이었다.

<실시예 2>

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브폭이 0.5mm인 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.11mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 14.9%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.2가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하여, 그 양은 최대 0.25mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<실시예 3>

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 상기의 세퍼레이터판 2장으로, MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.25mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 62.6%이 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.85가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 최대 0.11mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<실시예 4>

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브폭이 0.5mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 상기의 세퍼레이터판 2장으로, MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.25mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 62.6%이 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.85가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내에 돌출하고, 그 양은 최대 0.11mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<실시예 5>

바깥치수 16cm×16cm, 두께 0.36mm, 기공율 90%의 카본부직포[도오레(주)제, TGP-H-120]를 사용한 것 외에는 실시예 1과 같이 하여 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-2로 한다.

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm인 세퍼레이터판을 제작하였다. 상기의 세퍼레이터판 2장으로, MEA-2의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.11mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 67.3%이 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.75가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 최대 0.25mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<실시예 6>

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm인 세퍼레이터판을 제작하였다.

다음에, 촉매층을 가진 전극의 제작방법을 설명한다. 우선, 아세틸렌블랙분말에, 평균입자지름이 약 30Å인 백금입자를 25중량% 담지하였다. 이 촉매분말의 이소프로판올분산액에, 퍼플루오로카본술폰산분말의 에틸알콜분산액을 혼합하여, 촉매 페이스트로 하였다.

한편, 가스확산층의 기재로서, 굵기 약 10 μ m, 길이 약 5mm로 절단한 폴리아크릴로니트릴섬유를 물에 분산시켜, 이것을 초지(抄紙)하여 시트를 제작하였다. 이어서, 에탄올로서 농도 40중량%로 희석한 폐놀수지용액에, 상기의 시트를 함침시켜, 약 100℃에서 10분간 건조시켜 수지를 경화시켰다. 이것을 질소분위기하의 2000℃에서 24시간 가열하여 흑연화시키고, 두께 0.2mm, 기공율 80%의 카본 페이퍼를 얻었다. 다음에, 발수제의 수성디스퍼전[다이킨고교(주)제 네오프론 ND1]과 물을 중량비 1:10의 비율로 혼합한 희석액에, 상기의 카본 페이퍼를 침지한 후, 약 60℃에서 1시간 건조시켰다. 또한, 아세틸렌블랙과 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)를 중량비 3:1의 비율로 분산시킨 물분산액을 조제하여, 이것을 닥터 블레이드를 사용하여 상기 처리후의 카본 페이퍼상에 도공하여 발수층을 형성하였다. 이것을 약 60℃에서 1시간 건조시킨 후, 약 380℃에서 15분간 소성하였다. 이 카본 페이퍼를 바깥치수가 16cm×16cm가 되도록 절단하였다.

상기의 카본 페이퍼에 대응하는 세퍼레이터판의 가스유로측의 면과 접하도록 포개고, 접촉하고 있는 면적당 100kg/cm²의 가압력을 가함으로써, 세퍼레이터판의 리브에 맞닿고 있는 부분의 카본 페이퍼를 눌러, 도 4에 나타낸 바와 같이, 깊이 0.1mm의 홈(33)을 형성하였다. 이에 따라, 카본 페이퍼의 압축된 부분의 기공율은 60.0%이 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.75가 되었다. 이 카본 페이퍼의 또 한쪽의 면, 즉 발수층을 가진 면에, 촉매 페이스트를 스크린인쇄법을 사용하여 도포하여 촉매층을 형성하였다. 이 때, 촉매층의 일부는, 카본 페이퍼 속에 매립되어 있었다. 이렇게 해서 촉매층과 카본 페이퍼로 이루어지는 한 쌍의 전극을 제작하였다. 전극내에 포함되는 백금량은 0.5mg/cm², 퍼플루오로카본술폰산의 양은 1.2mg/cm²가 되도록 하였다.

다음에, 바깥치수가 20cm×20cm인 프로톤 전도성 고분자 전해질막의 앞뒤양면에, 한 쌍의 전극을 촉매층이 전해질막에 접하도록 핫프레스로 접합하여, 이것을 MEA로 하였다. 고분자 전해질막은, 실시예 1과 같은 것을 사용하였다. 이 MEA를 MEA-3으로 한다.

상기의 세퍼레이터판 2장으로 MEA-3의 시트를 끼워 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15kgf/cm²으로 하였다. 또, 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

<실시예 7>

실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해, 깊이 0.05mm의 홈을 가지는 카본 페이퍼를 제작하였다. 이에 따라, 카본 페이퍼의 압축된 부분의 기공율은 20.0%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.25가 되었다. 이 카본 페이퍼를 사용하여, 실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-4로 한다.

실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 상기의 세퍼레이터판 2장으로, MEA-4의 시트를 끼워 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15kgf/cm²으로 하였다. 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

<실시예 8>

카본 페이퍼를 제작할 때의 심재인 폴리아크릴로니트릴섬유의 지름을 15 μ m인 것으로 바꾸어, 실시예 6과 같은 순서에 의해, 압축전의 기공율이 70%인 홈부착 카본 페이퍼를 제작하였다. 이 때의 홈의 깊이는 0.10mm이고, 압축된 부분의 기공율은 40.0%가 되어, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.57이 되었다. 이 카본페이퍼를 사용하여, 실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-5로 한다.

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 상기의 세퍼레이터판 2장으로, MEA-5의 시트를 끼워 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15kgf/cm²으로 하였다. 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

<비교예 1>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.10mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 6.4%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.09가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 최대 0.26mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 2>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 0.5mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.11mm이 되도록 체결하였다. 이 때, 세퍼레이터판의 가스유로의 폭이 좁기 때문에, 카본부직포의 가스유로로의 돌출이 적고, 전체적으로 압축되어, 도 7에 나타낸 바와 같이, 돌출하고 있는 양이 0.05mm 이하였다. 이에 따라, 전체의 기공율은 약 15%가 되었다.

<비교예 3>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 0.5mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.25mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내에 돌출하여, 그 양은 0.11mm이고, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 4>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 2.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.11mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 14.9%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.20이 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내에 돌출하고, 그 양은 0.25mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 5>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 0.3mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-1의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.25mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 62.6%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.85가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내에 돌출하고, 그 양은 0.11mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 6>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-2의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.08mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 55.0%이 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.61이 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내에 돌출하고, 그 양은 0.28mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 7>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm인 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-2의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.25mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 85.6%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.95가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 0.25mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 8>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-2의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하고 있는 부분의 카본부직포의 두께가 0.27mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 86.7%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.96이 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 0.09mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 9>

바깥치수 16cm×16cm, 두께 0.36mm, 기공율 65%의 카본부직포[도오레(주)제, TGP-H-120]를 사용한 것 외에는 실시예 1과 같이 하여 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-6으로 한다.

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 2.0mm, 깊이가 2.0mm, 리브의 폭이 0.5mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로, MEA-6의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.11mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 0.0%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.0이 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 최대 0.25mm이며, 도 3에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 10>

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-6의 시트를 끼워, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 카본부직포의 두께가 0.30mm이 되도록 체결하였다. 이에 따라, 카본부직포의 압축된 부분의 기공율은 58.0%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.89가 되었다. 이에 따라, 카본부직포가 가스유로내로 돌출하고, 그 양은 최대 0.06mm이며, 도 7에 가까운 단면형상이 되었다.

<비교예 11>

우선, 실시예 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다.

가스확산층의 기재에는, 실시예 6에 있어서, 세퍼레이터판으로 가압하기 전의 단계에서 기공율 80%의 카본 페이퍼를 사용하였다. 이 카본페이퍼에 실시예 6과 같이 발수층을 형성하였다. 이것을 바깥치수가 16cm×16cm가 되도록 절단한 후, 발수층을 가진 면에 실시예 1과 같은 촉매페이스트를 사용하여 촉매층을 형성하였다. 이 때, 촉매층의 일부는, 카본 페이퍼 속에 매립되어 있었다. 이와 같이 제작한 전극을 사용한 것 외에는 실시예 1과 같이 하여, MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-7로 한다.

상기 세퍼레이터판 2장으로, MEA-7의 시트를 끼워, 도 6에 나타내는 것과 같은 단전지를 조립하였다. 도 6에 있어서, 부호 51은 고분자 전해질막을 나타낸다. 고분자전해질막을 끼운 애노드(52A) 및 캐소드(52B)는, 세퍼레이터판(53A) 및 (53B)의 가스유로(54A) 및 (54B)에 임하는 부분의 가스확산층은, 그 밖의 부분과 거의 같은 성장을 가지고 있다.

<비교예 12>

실시에 6과 같은 재료, 순서에 의해, 깊이 0.15mm의 홈을 가진 카본페이퍼를 제작하였다. 이에 따라, 카본 페이퍼의 압축된 부분의 기공율은 73.3%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.92가 되었다. 이 카본 페이퍼를 사용하여, 실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-8로 한다.

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-8의 시트를 끼워, 체결하여 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15kgf/cm²로 하였다. 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

<비교예 13>

카본 페이퍼를 제작할 때의 심재인 폴리아크릴로니트릴섬유의 지름을 15 μ m인 것 대신에, 실시예 6과 같은 순서에 의해 압축전의 기공율이 70%인 흡이 붙은 카본 페이퍼를 제작하였다(발수층은 없음). 이 때의 흡의 깊이는 0.15mm이고, 압축된 부분의 기공율은 0.0%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.0이 되었다. 이 카본 페이퍼를 사용하여, 실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-9로 한다.

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm인 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-9의 시트를 끼워, 체결하여 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15 kgf/cm²로 하였다. 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

<비교예 14>

카본 페이퍼를 제작할 때의 심재인 폴리아크릴로니트릴섬유의 지름을 15 μ m인 것 대신에, 실시예 6과 같은 순서에 의해 압축전의 기공율이 70%인 흡이 붙은 카본 페이퍼를 제작하였다. 이 때의 흡의 깊이는 0.05mm이고, 카본 페이퍼의 압축된 부분의 기공율은 60.0%가 되고, 압축된 부분과 압축되어 있지 않은 부분의 기공율의 비는 0.86이 되었다. 이 카본 페이퍼를 사용하여, 실시예 6과 같은 재료, 순서에 의해 MEA를 제작하였다. 이 MEA를 MEA-10으로 한다.

실시에 1과 같이 하여, 바깥치수가 20cm×20cm, 두께가 3.0mm, 가스유로 및 냉각수유로의 폭이 1.0mm, 깊이가 1.0mm, 리브의 폭이 1.0mm의 세퍼레이터판을 제작하였다. 이 세퍼레이터판 2장으로 MEA-10의 시트를 끼워, 체결하여 도 5와 같은 단전지를 구성하였다. 체결압은 단위면적당 15 kgf/cm²로 하였다. 세퍼레이터판의 리브와 MEA의 가스확산층의 압축부분이 일치하도록 하였다.

이상의 실시예 1~8 및 비교예 1~14에 나타난 단전지를 각각 100셀적층하여 전지 스택을 조립하였다. 전지 스택의 양 끝단부에는, 스텐레스강제의 집전판 및 전기절연판을 통해 끝단판을 포개어, 끝단판끼리를 체결 로드로 고정하였다. 실시예 1~5 및 비교예 1~10에 있어서는, 카본부직포의 두께가 원하는 치수가 되도록 하는 압력으로 체결하였다. 또한, 실시예 6~8 및 비교예 11~14에 있어서는, 세퍼레이터판의 면적당 15kgf/cm²의 압력으로 체결하였다. 전지 스택은, 2셀마다 냉각부를 설치하였다. 냉각부는, 한쪽 면에 냉각수의 유로를 형성하고, 다른쪽 면에 연료가스의 유로를 형성한 세퍼레이터판과, 한쪽 면에 냉각수의 유로를 형성하고, 다른쪽 면에 산화제가스의 유로를 형성한 세퍼레이터판을, 냉각수의 유로를 마주 보게 하여 조합한 복합세퍼레이터판으로 구성하였다. 그 밖의 부분에 있어서, MEA와 MEA의 사이에 삽입된 세퍼레이터판은, 한쪽 면에 연료가스의 유로를 가지며, 다른쪽 면에 산화제가스의 유로를 가진 세퍼레이터판이다.

이와 같이 제작한 각각의 고분자 전해질형 연료전지를, 75℃로 유지하여, 애노드에 75℃의 노점(露点)이 되도록 가습·가온한 수소가스를, 캐소드에 75℃의 노점이 되도록 가습·가온한 공기를 각각 공급하였다. 그 결과, 전류를 외부로 출력하지 않는 무부하시에는, 모든 전지에서 95V~96V의 전지개방전압을 얻었다. 이들 전지를 연료이용율 85%, 산소이용율 50%, 전류밀도 0.7A/cm²의 조건으로 연속발전시험을 하여, 출력특성의 시간변화를 측정하였다.

표 1에 실시예 1~8 및 비교예 1~14의 전지 스택의 수소-공기연료전지로서의 방전특성의 평균치를 나타내었다. 또한, 몇 가지의 전지 스택의 연속발전시험중의 전압의 시간경과에 따른 변화를 도 8 및 도 9에 나타낸다. 이들 도면은, 특징적인 전압거동을 나타낸 것을 발췌하여 나타내고 있다.

표 1.

종류	가스확산층						세퍼레이터				전지 스택의 전압 (V)
	압축전 두께 (mm)	압축부 두께 (mm)	가스유로 모의 돌출량 (mm)	압축 비율 (%)	본래의 기공율 a(%)	압축부의 기공율 b(%)	비 b/a	홀폭 (mm)	깊이 (mm)	리브폭 (mm)	
실시예1 카본부직포	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	1.0	1.0	1.0	62
실시예2 카본부직포	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	2.0	2.0	0.5	63
실시예3 카본부직포	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	1.0	1.0	1.0	62
실시예4 카본부직포	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	1.0	1.0	0.5	62
실시예5 카본부직포	0.36	0.11	0.25	30.6	90.0	67.3	0.75	2.0	2.0	0.5	63
실시예6 카본페이퍼	0.20	0.10	0.10	50.0	80.0	60.0	0.75	1.0	1.0	1.0	62
실시예7 카본페이퍼	0.20	0.05	0.15	25.0	80.0	20.0	0.25	1.0	1.0	1.0	63
실시예8 카본페이퍼	0.20	0.10	0.10	50.0	70.0	40.0	0.57	1.0	1.0	1.0	62
비교예1 카본부직포	0.36	0.10	0.26	27.8	74.0	6.4	0.09	2.0	2.0	0.5	방전불가능
비교예2 카본부직포	0.36	0.11	~0.05	30.6	74.0	15.0	1.00	0.5	1.0	1.0	안정 동작되지 않음
비교예3 카본부직포	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	1.0	0.5	1.0	안정 동작되지 않음
비교예4 카본부직포	0.36	0.11	0.25	30.6	74.0	14.9	0.20	1.0	1.0	2.0	50
비교예5 카본부직포	0.36	0.25	0.11	69.4	74.0	62.6	0.85	1.0	1.0	0.3	발열·운전정지
비교예6 카본부직포	0.36	0.08	0.28	22.2	90.0	55.0	0.61	2.0	2.0	0.5	방전불가능
비교예7 카본부직포	0.36	0.25	0.11	69.4	90.0	85.6	0.95	2.0	2.0	0.5	안정 동작되지 않음
비교예8 카본부직포	0.36	0.27	0.09	75.0	90.0	86.7	0.96	2.0	2.0	0.5	안정 동작되지 않음
비교예9 카본부직포	0.36	0.11	0.25	30.6	65.0	0.0	0.00	2.0	2.0	0.5	57
비교예10 카본부직포	0.36	0.30	0.06	83.3	65.0	58.0	0.89	1.0	1.0	1.0	안정 동작되지 않음
비교예11 카본페이퍼	0.20	0.15	0.05	75.0	80.0	73.3	0.92	1.0	1.0	1.0	안정 동작되지 않음
비교예12 카본페이퍼	0.20	0.20	0.00	100.0	80.0	80.0	1.00	1.0	1.0	1.0	안정 동작되지 않음
비교예13 카본페이퍼	0.20	0.05	0.15	25.0	70.0	0.0	0.00	1.0	1.0	1.0	55
비교예14 카본페이퍼	0.20	0.15	0.05	75.0	70.0	60.0	0.86	1.0	1.0	1.0	안정 동작되지 않음

표 1로부터 명백한 바와 같이, 실시예 1~8의 전지는, 8000시간 이상에 걸쳐 약 62V의 전지전압을 유지하는 것이 확인되었다. 비교예 1 및 6의 전지는, 초기에 급격한 전압의 저하를 일으켰다. 무부하상태에 있어서의 캐소드측의 반응가스의 압력손실을 비교하면, 비교예 1 및 6의 전지는, 비교예 2의 약 3배였다. 시험장치의 능력으로부터, 이러한 높은 압력손실 수준에서는, 산소이용율 50%로 작동하는 것에 필요한 반응가스유량을 보내줄 수 없다. 따라서, 반응가스의 결핍이 방전이 불가능해지는 원인이다.

비교예 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12 및 14의 전지는, 연속운전을 하면, 초기의 1~3시간 정도는 약 12.8kW(57V-224A)의 전지출력을 유지하였다. 그러나, 그 후 전지의 전압이 변동을 시작하고, 전지에 지나치게 젖는 것에 의한 플러딩현상이 확인되었다. 이들 비교예와 실시예 4의 전지에 대하여, 애노드 반응가스 및 캐소드 반응가스의 압력손실을 비교하면, 이들 비교예의 압력손실쪽이 30% 낮게 되어 있었다. 이 압력손실의 저하가 플러딩현상을 일으키는 원인이고, 이러한 압력손실의 저하가 일어나는 원인은 복류의 비율이 증대하였기 때문이다.

비교예 4, 9 및 13의 전지는, 안정된 동작은 확인할 수 있지만, 전지 스택의 전압이 실시예 1~8에 비하여 5~8V 저하하였다. 비교예 9 및 13에서는, 세퍼레이터판의 리브에 접하는 부분의 가스확산층의 기공율이 거의 0%까지 내려가고 있기

때문에, 복류가 없어지고 있다. 그 때문에, 리브의 아래의 촉매층에서는, 반응가스농도의 공급부족에 의한 반응분극이 커져, 전압의 감소가 일어나고 있다. 비교예 4는, 실시예 1에 비하여 세퍼레이터관의 리브의 폭이 넓기 때문에, 반응분극이 높은 부분이 많아지고 있다. 그 때문에, 상기와 같은 전압의 저하가 일어나고 있다.

비교예 5의 전지는, 운전초기에 전압이 낮고, 운전개시후 100시간을 경과했을 때에, 이상발열에 의해 운전이 중지되었다. 이것은, 세퍼레이터관의 리브의 폭이 좁기 때문에, MEA에 가해지는 면압이 높아졌기 때문에, 클립에 의해 전해질막에 발생한 미소한 구멍에서 크로스 리크가 발생하여, 수소의 연소가 일어났기 때문이다.

발명의 효과

이상과 같이, 세퍼레이터관의 가스유로에 MEA의 가스확산층을 돌출한 상태이고, 또한 그 때의 가스유로가 적절한 치수를 가지고 있는 것에 의해, 전극내에서의 플러딩을 억제하고, 또한, 가스확산성 및 수증기투과성을 양호하게 유지하는 것이 가능해진다. 이에 따라, 방전성능 및 신뢰성이 높은 전극 및 연료전지를 제공하는 것이 가능해진다.

이상과 같이 본 발명에 의하면, 가스확산층 및 가스유로의 치수를 최적화함으로써, 촉매층중의 촉매에 균일하게 반응가스를 공급하고, 또한 생성된 남은 물을 신속히 배출하는 것이 가능해져, 높은 방전성능과 신뢰성을 가진 연료전지를 실현할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고분자 전해질막, 상기 고분자 전해질막을 끼운 한 쌍의 전극, 및 상기 전극의 바깥쪽에 배치되어 상기 전극에 연료가스 또는 산화제가스를 공급하는 가스유로를 가진 한 쌍의 세퍼레이터관을 구비하고, 상기 전극이 촉매층 및 가스확산층으로 이루어지며, 상기 가스확산층은 상기 세퍼레이터관에 바로 접하는 표면 A와 상기 가스유로에 임하는(면하는) 표면 B를 가지며, 표면 A를 가진 부분의 기공율이 표면 B를 가진 부분의 기공율보다도 낮고, 또한 표면 B가 상기 가스유로내로 돌출하고 있으며, 상기 가스확산층의 표면 A를 가진 부분의 기공율과 표면 B를 가진 부분의 기공율의 비가 0.20~0.85인 연료전지.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 가스확산층의 표면 B가 상기 가스유로내에 0.10~0.25mm 돌출하고 있는 연료전지.

청구항 4.

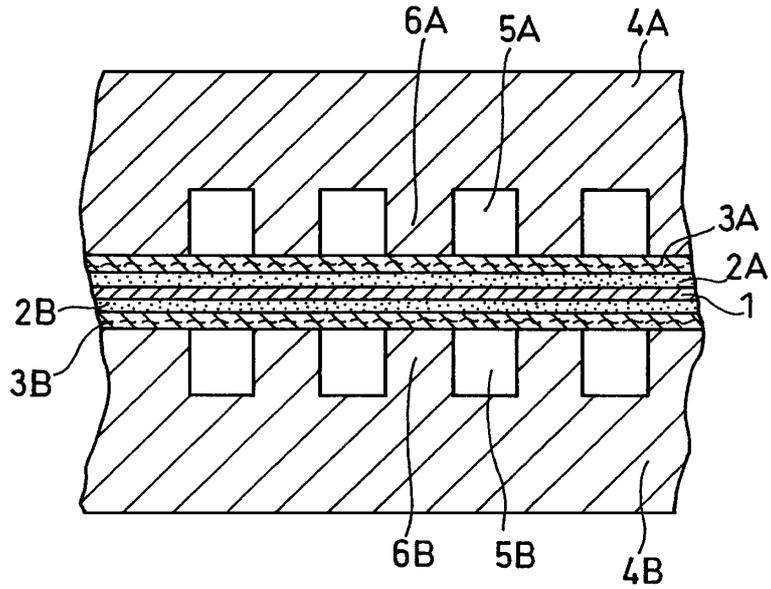
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 가스유로는, 그 폭이 1.0~2.0mm, 깊이가 1.0~2.0mm이고, 상기 가스유로사이에 형성되는 리브의 폭이 0.5~1.0mm인 연료전지.

청구항 5.

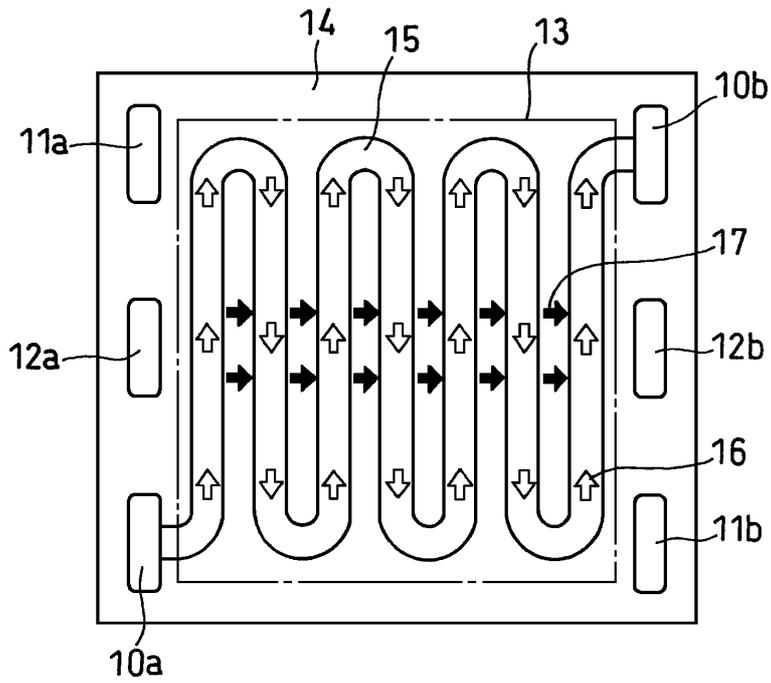
제 3 항에 있어서, 상기 가스유로는, 그 폭이 1.0~2.0mm, 깊이가 1.0~2.0mm이고, 상기 가스유로사이에 형성되는 리브의 폭이 0.5~1.0mm인 연료전지.

도면

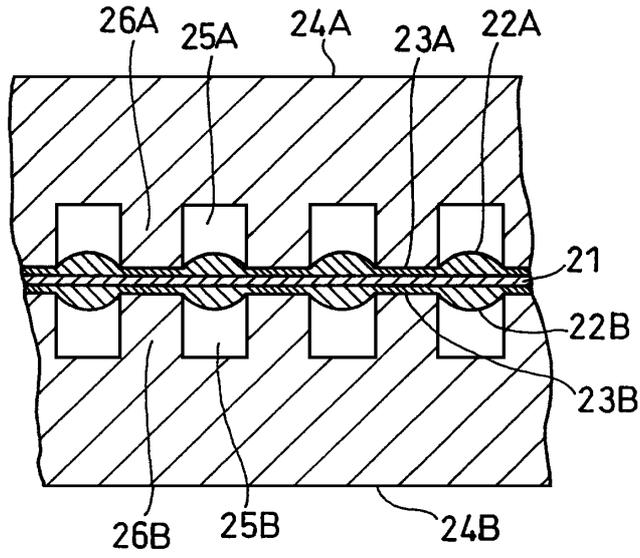
도면1



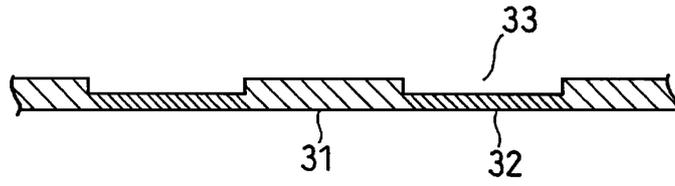
도면2



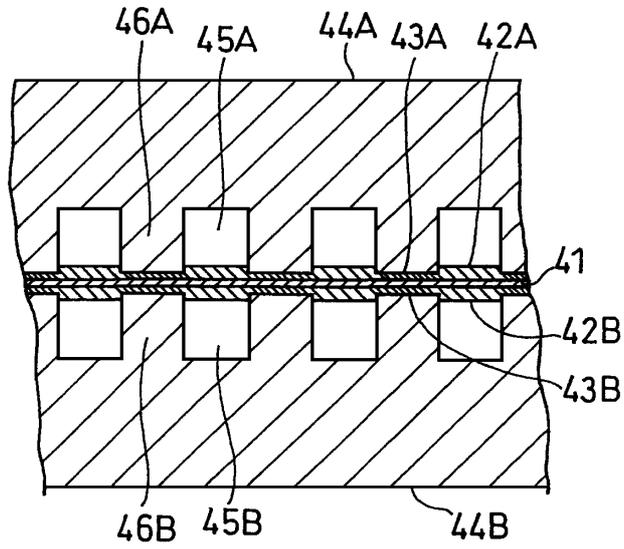
도면3



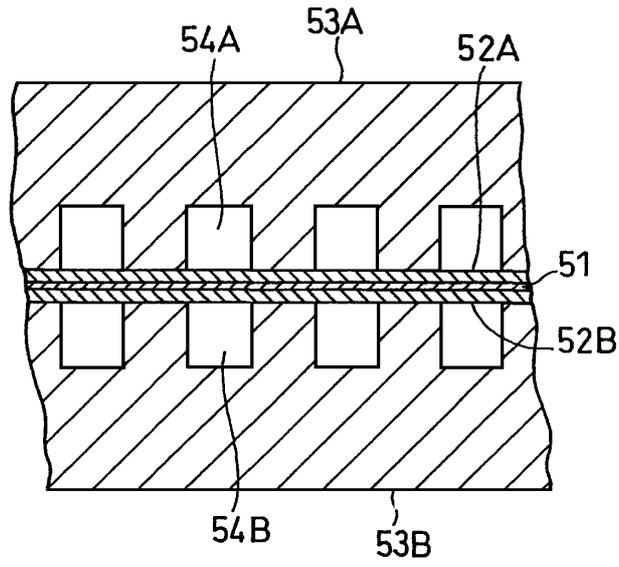
도면4



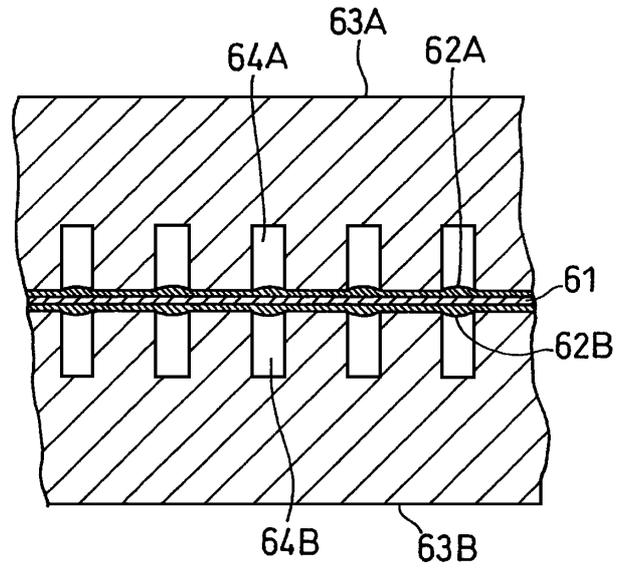
도면5



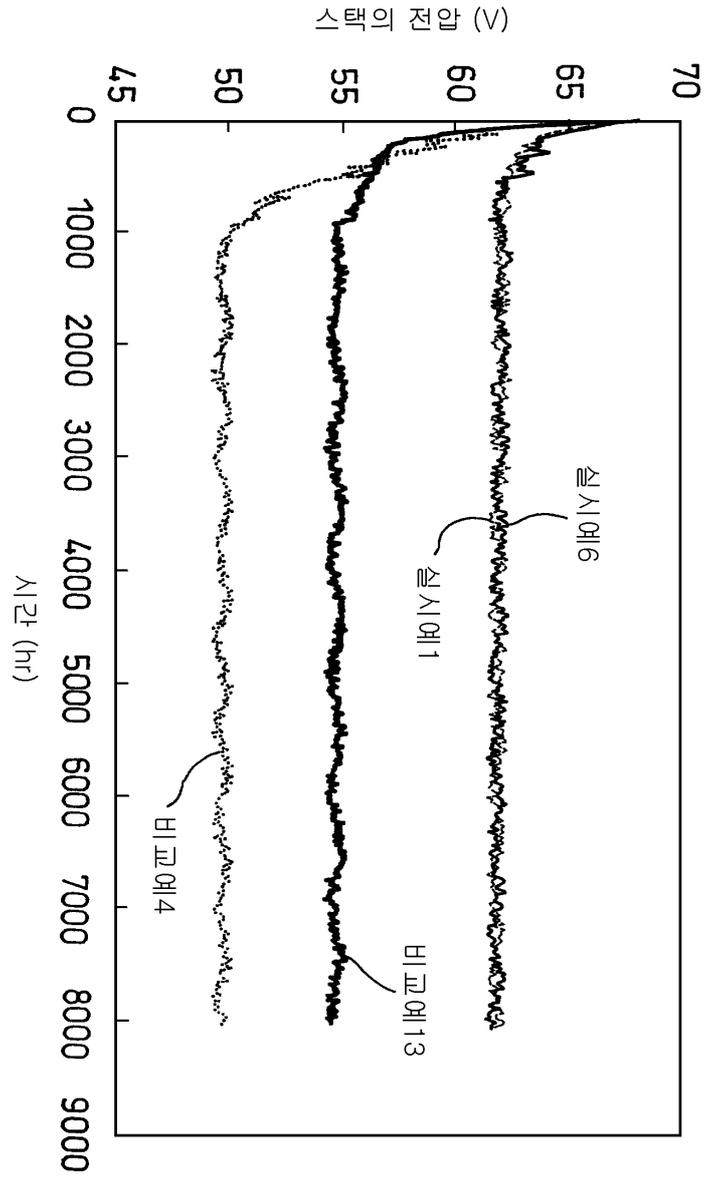
도면6



도면7



도면8



도면9

