



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0096350
(43) 공개일자 2012년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0015725

(22) 출원일자 2011년02월22일

심사청구일자 2011년02월22일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이양복

서울특별시 은평구 진관4로 78-8, 320동 216호
(진관동)

임대순

서울특별시 강남구 선릉로 8, 주공아파트
201-104 (개포동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

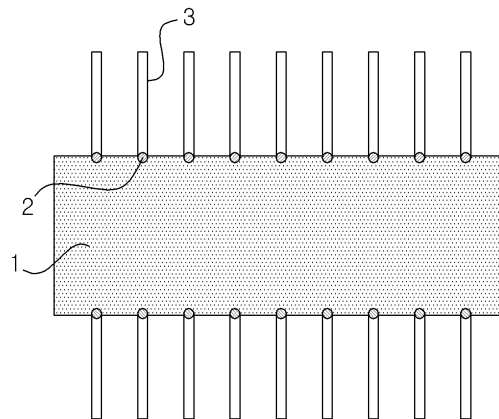
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 카본나노튜브를 성장시킨 카본파이버를 포함하는 연료전지 분리판용 복합체 및 이의 제조방법 및 이를 포함하는 연료전지용 분리판

(57) 요약

본 발명은 연료전지 분리판용 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 복합체의 분산성을 향상시키고, 접촉저항을 감소시키며 굽힘강도를 향상시킬 수 있도록 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 전도성 첨가제로서 첨가시켜 폴리머 및 첨가제와의 복합체를 형성하여 전기적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있으면서 대량생산에 적합한 공정성을 가지는 연료전지 분리판용 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이충현

서울특별시 동대문구 왕산로 122, 한방천하 포스
빌 1101호 (용두동)

김경민

서울특별시 광진구 독성로 553, 우성5차아파트
311동 803호 (자양동)

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 첨가제, 첨가제 및 고분자를 포함하는 복합체로서, 상기 전도성 첨가제는 카본나노튜브가 성장된 카본 파이버인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전도성 첨가제는 카본파이버 상에 금속촉매를 포함하고, 상기 금속촉매 위에 카본나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 카본파이버의 직경은 5-10 μm 이고, 상기 카본파이버 상에 성장된 상기 카본나노튜브의 직경은 10-100 nm이고 길이가 5-300 μm 인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 그래파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 고분자는 60 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 내열성을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 그래파이트 및 카본블랙은 카본나노튜브가 성장된 카본파이버와 전기적으로 연결되는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체.

청구항 9

- 1) 카본파이버를 용액으로 처리하여 표면을 에칭하고 건조하여 표면처리된 카본파이버를 수득하는 단계;
- 2) 금속촉매입자인 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택된 어느 하나를 수용액에 분산하는 단계;
- 3) 상기 금속촉매입자가 분산된 혼합용액에 1) 단계에서 수득된 카본파이버를 넣어 표면에 콜로이드 상태의 입자와 용액의 혼합물을 20-35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 내지 3 시간 동안 딥코팅하는 단계;
- 4) 혼합용액이 코팅된 카본파이버를 꺼내 60-100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20-40 시간 동안 서서히 건조하여 코팅 및 건조된 카본파이버를 수득하는 단계;
- 5) 상기 4) 단계에서 수득된 카본파이버를 반응장치에 넣고 온도를 합성온도까지 상승시키는 단계;

- 6) 상기 반응장치에 탄소소스를 공급하여 화학적 기상 증착법으로 카본나노튜브를 합성(성장)하는 단계; 및
- 7) 첨가제 및 고분자와 상기 6) 단계에서 수득된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 혼합기에서 150-250 °C에서 1-60 분 동안 혼합하여 복합체를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 1) 단계에서, 상기 용액은 질산용액, 염산용액, 황산용액으로부터 선택하고, 상기 카본파이버의 표면처리는 상기 용액에 카본파이버를 60-100 °C에서 1-3 시간 담그어 수행하며, 상기 2) 단계에서, 금속촉매입자는 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택되고, 상기 금속촉매입자의 함량은 수용액에 대하여 0.01-1.0 중량%를 혼합하고, 상기 3) 및 4) 단계에서, 상기 합성 과정에서 딥 코팅과 건조(drying) 과정을 1차례 수행하며, 상기 건조는 60-100 °C에서 20-40 시간 수행하고, 상기 5) 단계에서, 상기 반응장치의 온도는 650-850 °C이고, 상기 6) 단계에서, 상기 탄소소스는 아세틸렌 혹은 메탄이며, 합성시간은 1 분-1 시간이고, 상기 6) 단계에서, 상기 합성된 카본나노튜브의 직경은 10-100 nm이고 길이는 5-300 μm이며, 상기 7) 단계에서, 상기 첨가제는 그래파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택하고, 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상을 포함하며, 상기 고분자는 60 내지 250 °C에서 내열성을 갖고, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판용 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재되어 있는 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리판.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 분리판은 복합체를 150-200 °C에서 40-80 MPa의 압력으로 압축/성형하여 제조되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리판.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 분리판은 두께가 1.0-3.0 mm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리판.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 분리판은 쓰루우 플레인 저항값이 20 mΩcm² 이하인 것을 특징으로 하는 연료전지용 분리판.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지 분리판용 복합체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 복합체의 분산성을 향상시키고, 접촉저항을 감소시키며 굽힘강도를 향상시킬 수 있도록 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 전도성 첨가제로서 첨가시켜 폴리머 및 첨가제와의 복합체를 형성하여 전기적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있으면서 대량생산에 적합한 공정성을 가지는 연료전지 분리판용 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존의 연료전지용 분리판의 수요 및 제작은 그래파이트(Graphite)를 유로 형태에 따라 밀링 가공하여 제작하였다. 이 경우 분리판이 차지하는 비중이 스택 전체에서 비중은 50%, 무게에서는 80% 이상을 차지하여, 분리판의 고비용, 큰 부피 등의 단점을 극복하기 위하여 가공성이 용이하고 제조 단가를 낮출 수 있는 전도성 첨가제를 고분자 물질과 혼합하여 복합재료 형태의 분리판의 연구개발이 이루어지고 있다. 특히, 복합분리판의 경우, 낮은 전기전도도와 기계적 강도로 인하여 분리판으로 응용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 이를 해결

하기 위해 기존에는 그래파이트와 카본블랙 두 종류를 전도성 첨가제로 주로 사용하였으나, 현재에는 전도성 첨가제로서 막대형태의 카본파이버나 카본나노튜브를 첨가하는 실험이 이루어지고 있다. 카본파이버를 첨가제로 사용한 경우, 복합재료의 기계적 강도는 매우 향상시키지만 전기전도도는 감소하는 단점을 가지고 있다. 카본나노튜브를 첨가제로 사용하는 경우 소량 사용 시에도 전기전도도의 향상과 기계적 강도의 향상을 가져오나, 카본나노튜브가 복합재료 내부에서 분산이 잘 이루어지지 않아 임계질량 이상 사용 시 기계적 강도가 급격히 떨어진다. 따라서, 연료전지용 분리판의 전도성 첨가제로서 카본나노튜브와 카본파이버를 각각 사용하는 경우, 카본나노튜브의 분산성 확보가 힘들고, 카본파이버에 의하여 전기전도도가 감소하는 등의 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 상기와 같은 문제점들을 개선하기 위해 안출된 것으로서 카본나노튜브가 성장된 카본파이버로 이루어지는 전기전도성 첨가제와 고분자 및 첨가제를 혼합하여 이루어지는 복합체를 압축/성형하여 분리판으로 제조함으로써 카본나노튜브의 분산성을 확보하면서도 카본나노튜브로 인해 전기전도성이 향상되고, 또한, 카본파이버로 인하여 기계적 특성이 향상된 연료전지용 분리판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체는 전도성 첨가제, 첨가제 및 고분자를 포함하는 복합체로서, 상기 전도성 첨가제는 카본나노튜브가 성장된 카본파이버로 이루어질 수 있다.

[0005] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 전도성 첨가제는 카본파이버 상에 금속촉매를 포함하고, 그 위에 카본나노튜브를 포함할 수 있다.

[0006] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따르면, 카본파이버의 직경은 5-10 μm 이고, 카본나노튜브의 직경은 10-100 nm이고 길이는 5-300 μm 일 수 있다.

[0007] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 첨가제는 그래파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.

[0008] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0009] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자는 60 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 내열성을 가질 수 있다.

[0010] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부일 수 있다.

[0011] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 그래파이트 또는 카본블랙은 카본나노튜브가 성장된 카본파이버와 전기적으로 연결될 수 있다.

[0012] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체의 제조방법은

[0013] 1) 카본파이버를 용액으로 처리하여 표면을 에칭하고 건조하여 표면처리된 카본파이버를 수득하는 단계;

[0014] 2) 금속촉매입자인 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택된 어느 하나를 수용액에 분산하는 단계;

[0015] 3) 상기 금속촉매입자가 분산된 혼합용액에 1) 단계에서 수득된 카본파이버를 넣어 표면에 콜로이드 상태의 입자와 용액의 혼합물을 20-35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분 내지 3 시간 동안 딥코팅하는 단계;

[0016] 4) 혼합용액이 코팅된 카본파이버를 꺼내 60-100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20-40 시간 동안 서서히 건조하여 코팅 및 건조된 카본파이버를 수득하는 단계;

- [0017] 5) 상기 4) 단계에서 수득된 카본파이버를 반응장치에 넣고 온도를 합성온도까지 상승시키는 단계;
- [0018] 6) 상기 반응장치에 탄소소스를 공급하여 화학적 기상 증착법으로 카본나노튜브를 합성(성장)하는 단계; 및
- [0019] 7) 첨가제 및 고분자와 상기 6) 단계에서 수득된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 혼합기에서 150-250 °C에서 1-60 분 동안 혼합하여 복합체를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 1) 단계에서, 상기 용액은 질산용액, 염산용액, 황산용액으로부터 선택하고, 상기 카본파이버의 표면처리는 상기 용액에 카본파이버를 60-100 °C에서 1-3 시간 담그어 수행하며, 상기 2) 단계에서, 금속촉매입자는 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택되고, 상기 금속촉매입자의 함량은 수용액에 대하여 0.01-1.0 중량%를 혼합하고, 상기 3) 및 4) 단계에서, 상기 합성 과정에서 딥 코팅과 건조(drying) 과정을 1차례 수행하며, 상기 건조는 60-100 °C에서 20-40 시간 수행하고, 상기 5) 단계에서, 상기 반응장치의 온도는 650-850 °C이고, 상기 6) 단계에서, 상기 탄소소스는 아세틸렌 혹은 메탄이며, 합성시간은 1 분-1 시간이고, 상기 6) 단계에서, 상기 합성된 카본나노튜브층의 직경은 10-100 nm이고 길이는 5-300 μm 이며, 상기 7) 단계에서, 상기 첨가제는 그라파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택하고, 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상을 포함하며, 상기 고분자는 60 내지 250 °C에서 내열성을 갖고, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부 일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 연료전지용 분리판은 상기 복합체를 150-200 °C에서 40-80 MPa의 압력으로 압축/성형하여 제조할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 또 다른 실시예에 따르면, 상기 연료전지용 분리판은 두께가 1.0-3.0 mm일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체 및 그의 제조방법은 연료전지 분리판용 복합체의 기계적 강도 및 전기전도도를 매우 향상시키는 효과를 갖는다. 또한 본 발명에 따른 연료전지용 분리판의 제조시 스크린 핫프레스 몰딩(hot-press molding)이나 인젝션 몰딩(injection molding) 방법으로 그 제조가 용이하여 대량 생산이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 카본파이버 상에 촉매를 형성하고 그 위에 카본나노튜브가 성장된 것을 나타내는 단면도로서, 1은 카본파이버, 2는 촉매, 3은 카본나노튜브를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에서 사용하는 카본파이버 입자의 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 본 발명에서 촉매층이 형성된 카본파이버 입자의 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명에서 제조된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버 입자의 전자현미경 사진이다.
- 도 5은 본 발명에서 제조된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버입자를 고분자(폴리프로필렌 수지) 및 그라파이트에 첨가하여 제조된 복합체의 전자현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예 1 및 비교예 1-2의 쓰루우 플레인 저항을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1 및 비교예 1-2의 굽힘강도를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1 및 비교예 1-2의 전류밀도를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 실시예 1 및 비교예 1-2의 전력밀도를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 복합체의 개략도를 나타낸 도이다.
- 도 11은 150 Ncm^{-2} 의 압력에서 카본나노튜브가 성장된 카본파이버의 함량에 따른 복합체의 쓰루우 플레인 저항값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0026] 본 발명에서는 카본파이버 상에 화학기상증착법으로 카본나노튜브를 성장(이하, '카본나노튜브가 성장된 카본파이버'라 칭하기도 함)시켜 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 제조한 후, 상기 카본파이버, 첨가제 및 고분자와 혼합하여 이루어지는 복합체를 압축/성형하여 연료전지용 분리판을 제조함으로써 높은 기계적 특성 및 높은 전기전도성 특성을 확인하였다.
- [0027] 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체는 전도성 첨가제, 첨가제 및 고분자를 포함하는 복합체로서, 상기 전도성 첨가제는 카본나노튜브가 성장된 카본파이버인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에 사용되는 전도성 첨가제는 카본파이버 상에 금속촉매를 포함하고, 그 위에 카본나노튜브를 포함하는 것으로, 구체적으로는 카본파이버 상에 금속촉매를 형성시키고, 그 위에 카본나노튜브를 화학기상증착법으로 성장시킨 것으로 상기 전도성 첨가제는 첨가제 및 고분자와 혼합하여 연료전지용 분리판의 접촉저항을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 상기 카본파이버의 직경은 5-10 μm 이고, 카본파이버 상에 성장된 카본나노튜브의 직경은 10-100 nm이고 길이는 5-300 μm 인 것이 바람직한데, 카본파이버의 직경이 5 μm 미만이면 기계적 강도가 감소할 수 있어 바람직하지 않고 10 μm 를 초과하면 혼합성이 떨어질 수 있어 바람직하지 않으며, 상기 카본나노튜브의 직경 및 길이의 범위를 벗어나면 전도성이 충분하지 못하거나 카본나노튜브가 성장된 카본파이버와 복합재료 사이의 접착력이 감소하여 기계적 강도가 감소할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0030] 일반적으로 카본나노튜브는 소량만 사용해도 전기전도도와 기계적 강도의 향상을 가져오나, 임계질량 이상 사용시 기계적 강도가 급격히 하락하는데 이는 카본나노튜브가 고분자와 혼합하였을 때 분산이 잘 이루어지지 않기 때문이다. 따라서, 분리판에 사용되는 일반적인 첨가제인 그래파이트나 카본블랙과 결합력이 우수한 카본나노튜브를 사용하는데 있어 카본파이버 상에 성장시킨 카본나노튜브를 사용하여 고분자와의 분산성의 문제점을 해결하면서도 카본나노튜브와 그래파이트나 카본블랙의 결합력이 좋아 전기적으로 연결되어 전기전도성을 향상시키고 기계적 특성이 우수한 전도성 첨가제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 즉, 상기 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 전도성 첨가제로서 사용함으로써 고분자와 첨가제인 그래파이트 또는 카본블랙과의 분산성이 우수하여 전기전도성과 기계적 특성이 우수한 복합체를 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 사용되는 첨가제는 그래파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택할 수 있다.
- [0033] 상기 그래파이트 또는 카본블랙은 표면처리가 되지 않은 카본파이버와 결합시킬 때는, 그래파이트 또는 카본블랙과 카본파이버 간의 접착 강도가 강하지 못하여 결합이 어려우나, 본 발명에 사용되는 카본나노튜브가 성장된 카본파이버는 상기 그래파이트 또는 카본블랙과 카본나노튜브간의 접착 강도가 우수하여 전기적으로 연결되어 전기전도성과 기계적 특성을 향상시키는 특성을 가지면서도 카본파이버간의 결합력도 우수하여 기계적 특성 또한 향상시킨다.
- [0034] 본 발명에 사용되는 고분자는 연료전지용 분리판의 내식성을 향상시키고, 연료전지용 분리판의 표면에 유로 형성을 용이하게 해 준다.
- [0035] 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상을 포함한다.
- [0036] 상기 고분자는 60 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 내열성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물

100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부를 포함하는 것이 바람직한데, 고분자 40 중량%를 초과 또는 첨가제 60 중량% 미만이면 기계적 강도는 상승하나 전기전도성이 감소할 수 있어 바람직하지 않고, 고분자의 15 중량% 미만 또는 첨가제 85 중량%를 초과하면 전기전도성이 증가하나 기계적 강도가 감소하고 성형이 용이하지 않게 될 수 있어 바람직하지 않다. 상기 카본나노튜브가 성장된 카본파이버인 전도성 첨가제의 함량을 벗어나면 성형성이 감소하고 전기전도성이 감소할 수 있어 바람직하지 않다.

[0038] 상기 전도성 첨가제의 함량을 증가시킬수록 그래파이트의 함량을 감소시킬 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체의 제조방법은

[0040] 1) 카본파이버를 용액으로 처리하여 표면을 에칭하고 건조하여 표면처리된 카본파이버를 수득하는 단계;

[0041] 2) 금속촉매입자인 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택된 어느 하나를 수용액에 분산하는 단계;

[0042] 3) 상기 금속촉매입자가 분산된 혼합용액에 1) 단계에서 수득된 카본파이버를 넣어 표면에 콜로이드 상태의 입자와 용액의 혼합물을 20-35 °C에서 30 분 내지 3 시간 동안 딥코팅하는 단계;

[0043] 4) 혼합용액이 코팅된 카본파이버를 꺼내 60-100 °C에서 20-40 시간 동안 서서히 건조하여 코팅 및 건조된 카본파이버를 수득하는 단계;

[0044] 5) 상기 4) 단계에서 수득된 카본파이버를 반응장치에 넣고 온도를 합성온도까지 상승시키는 단계;

[0045] 6) 상기 반응장치에 탄소소스를 공급하여 화학적 기상 증착법으로 카본나노튜브를 합성(성장)하는 단계; 및

[0046] 7) 첨가제 및 고분자와 상기 6) 단계에서 수득된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 혼합기에서 150-250 °C에서 1-60 분 동안 혼합하여 복합체를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 1) 단계에서, 상기 용액은 질산용액, 염산용액, 황산용액으로부터 선택가능하고, 구체예로는 HNO₃, HCl, H₂SO₄ 용액 등이 있다. 상기 카본파이버의 표면처리는 상기 용액에 카본파이버를 60-100 °C에서 1-3 시간 담그어 수행하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 카본파이버의 표면처리가 제대로 이루어지지 않을 수 있어 바람직하지 않다.

[0048] 본 발명에 있어서, 상기 2) 단계에서, 금속촉매입자는 니켈, 철, 코발트, 크롬 등의 전이금속 중에서 선택될 수 있고, 구체예로는 염화니켈, 염화철, 페로신 등을 사용할 수 있고, 금속촉매입자의 함량은 수용액에 대하여 0.01-1.0 중량%를 혼합하는 것이 바람직하다. 이는 카본나노튜브가 카본파이버 위에 합성될 때 성장하는 밀도가 중요한 인자여서, 금속촉매의 농도가 성장분포 밀도에 많은 영향을 미치게 되므로 상기 범위내에서 혼합하는 것이 바람직하다.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 3) 및 4) 단계에서, 상기 합성 과정에서 딥 코팅과 건조(drying) 과정을 1차례 수행하는 것이 바람직하다.

[0050] 상기 혼합용액이 코팅된 카본파이버를 꺼내 서서히 건조하는 단계는 60-100 °C에서 20-40 시간에서 건조하는데, 그 이유는 카본파이버가 상기에서도 언급했듯이 소수성이어서 빠른 건조는 바람직하지 않기 때문이다. 그래서 상기 조건에서 최대한 서서히 건조한다.

[0051] 본 발명에 있어서, 상기 5) 단계에서, 상기 금속촉매입자가 코팅 및 건조된 카본파이버 위에 카본나노튜브를 합성하기 위한 반응장치의 온도는 650-850 °C까지 상승시키는 것이 바람직한데, 이는 한정 구간에서 가장 좋은 합성결과를 가져왔기 때문이다. 가장 바람직한 온도는 700 °C 부근의 온도에서 가장 좋은 조건을 얻을 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 6) 단계에서, 상기 탄소소스는 아세틸렌 혹은 메탄을 사용한다. 그 한정이유는 카본파이버 위에 카본나노튜브를 합성하는 과정은 어려운데, 가장 카본나노튜브를 합성하기 유리한 기체 탄소소스가 아세틸렌 또는 메탄이기 때문이다.

[0053] 상기에서 합성시간은 1 분-1 시간 동안 합성하여 도포되는 카본나노튜브의 부피(양)를 제어하는 것이 바람직한데, 이는 이와 같은 시간대에서 부피양 제어가 가장 좋기 때문이다.

- [0054] 상기 6) 단계에서, 상기 합성된 카본나노튜브의 직경은 10-100 nm이고 길이는 5-300 μm 인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 전도성이 충분하지 못할 수 있거나 또는 기계적 강도가 급격히 하락할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0055] 본 발명에 있어서, 상기 7) 단계에서, 상기 첨가제는 그래파이트 및 카본블랙으로부터 1종 이상 선택할 수 있고, 상기 고분자는 에폭시수지(Epoxy resin), 페놀수지(Phenolic resin), 푸란 수지(Furan resin), 비닐에스테르(Vinyl ester)를 포함하는 열경화성 고분자 및 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride)), 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylene sulfide)), 폴리페닐렌옥사이드(Poly(phenylene oxide))를 포함하는 열가소성 고분자 중 선택되는 하나 이상을 포함한다.
- [0056] 상기 고분자는 60 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 내열성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 7) 단계에서, 상기 복합체의 함량은 고분자 15-40 중량% 및 첨가제 60-85 중량%로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 대하여 전도성 첨가제 1-10 중량부를 포함하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 전기전도성, 굽힘강도 및 기계적 특성이 하락하여 바람직하지 않다.
- [0058] 본 발명에 따른 연료전지 분리판용 복합체는 상기 고분자로 내식성을 향상시킬 수 있고, 전도성 첨가제인 카본나노튜브가 성장된 카본파이버로 인해 전기전도성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0059] 본 발명에 따른 연료전지용 분리판은 본 발명에 따른 복합체를 150-200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40-80 MPa의 압력으로 압축/성형하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0060] 상기 제조된 분리판은 두께가 1.0-3.0 mm인 것이 바람직한데, 1.0 mm 미만이면 너무 얇아 분리판으로서의 역할을 수행할 수 없어 바람직하지 않고, 3.0 mm를 초과하면 너무 두꺼워 굽힘강도가 하락하는 등의 문제점이 생길 수 있어 바람직하지 않다.
- [0061] 또한, 상기 분리판은 사용되는 고분자의 종류에 따라 압력을 상이하게 제공할 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 분리판은 고분자와 첨가제 및 카본나노튜브를 성장시킨 파이버를 혼합하여 성형/압축함으로써 제조되어 전도전도성을 향상시킬 뿐만 아니라, 내식성을 향상시키고 기계적 강도를 향상시킬 수 있게 된다.
- [0063] 이와 같이, 상기 공정들로 상기 연료전지용 분리판의 두께조절이 용이하고, 상기 두께 조절로 인해 전력 밀도를 향상시킬 수 있도록 연료전지용 분리판의 두께를 조절할 수 있다.
- [0064] 또한 간단한 압축/성형공정을 통해 상기 연료전지용 분리판의 대량생산이 가능하다.
- [0065] 이하, 하기의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0066] **실시예 1 및 비교예 1-2**

[0067] **제조예: 카본파이버 위에 카본나노튜브의 합성**

- [0068] 도 1은 본 발명에 따른 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 도시한 단면도로서, 1은 카본파이버, 2는 표면에 형성시킨 촉매 입자, 3은 본 방법으로 형성된 카본나노튜브를 나타낸다.
- [0069] 도 2는 본 발명에 사용되는 카본파이버이고, 도 3은 상기 카본파이버 상에 금속촉매입자가 형성된 것이고, 4는 상기 촉매입자 상에 카본나노튜브가 형성되어 카본파이버 상에 성장된 카본나노튜브를 나타낸 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0070] 카본파이버(평균직경이 8 μm , Tenax, Co., Ltd)를 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 HNO_3 용액에 담그었다. 그런 다음, 산처리된 카본파이버를 증류수로 세척하였고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 건조하였다. 그런 다음, 상기 건조된 카본파이버를 염화니켈의 농도가 0.1 중량%인 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 60 분 담근 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 건조하였다. 상기 딥(Dip) 코팅을 수행할 때 담그고, 건조하는 과정을 1회 실시한 이후에 반응장치에 투입하였다.

- [0071] 그런 다음, 반응장치의 온도를 700 ℃까지 증가시켰고 10 분 동안 아세틸렌 및 수소의 가스를 공급하여 카본 파이버 상에 카본나노튜브를 성장시킨 후, 상온에서 서서히 건조하여 직경이 50 nm이고 길이가 200 μm 로 카본 나노튜브가 성장된 카본파이버를 제조하였다.
- [0072] **실시예 1**
- [0073] <복합체의 제조>
- [0074] 17 중량%의 폴리프로필렌 수지(삼성토탈사 제) 및 83 중량%의 그라파이트로 이루어지는 혼합물 100 중량부에 상기 제조예에서 제조된 카본나노튜브가 성장된 카본파이버 7 중량부를 넣고 혼련기를 이용하여 180 ℃에서 60 분 동안 혼합하여 폴리프로필렌 수지, 그라파이트 및 카본나노튜브가 성장된 카본파이버를 고루게 분산시켜 복합체를 형성하였다.
- [0075] 도 5는 폴리프로필렌수지, 그라파이트 및 카본나노튜브가 성장된 카본파이버입자를 이용하여 제조된 복합체의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다.
- [0076] <분리판의 제조>
- [0077] 상기에서 수득된 복합체를 압축/성형장치를 이용하여 180 ℃에서 60 MPa의 압력을 제공하여 압축/성형하여 두께가 2.0 mm인 분리판을 제조하였다.
- [0078] **비교예 1**
- [0079] 전도성 첨가제로 카본나노튜브가 성장된 카본파이버 대신 카본파이버를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0080] **비교예 2**
- [0081] 전도성 첨가제로 카본나노튜브가 성장된 카본파이버 대신 카본나노튜브와 카본섬유 각각의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.
- [0082] **굽힘강도 및 쓰루우 플레인 저항 분석**
- [0083] 실시예 1 및 비교예 1-2의 연료전지용 분리판의 물성인 굽힘강도 및 쓰루우 플레인 저항(Through plane resistance) 등을 측정하였는데, 상기 쓰루우플레인 저항은 상용분리판이 가지는 실제 두께에서 측정한 저항값으로 20 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 이하의 값을 가짐이 바람직하다.
- [0084] 도 6은 실시예 1의 연료전지용 분리판의 쓰루우 플레인 저항값을 나타낸 그래프이다.
- [0085] 1 mm $\times$ 1 mm $\times$ 0.2 mm 크기의 연료전지용 분리판의 쓰루우 플레인 저항값은 20 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 이하가 바람직하고 저항값이 적을수록 바람직한데, 도 6을 살펴보면, 실시예 1은 12 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 이하의 저항값으로 가장 적은 저항값을 나타내고, 비교예 2는 14 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 이하의 저항값으로 실시예 1보다 높게 나타났고, 비교예 1은 17 $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 저항값으로 가장 높게 나타났다. 따라서, 실시예 1의 쓰루우 플레인 저항값이 가장 우수함을 알 수 있다.
- [0086] 여기서 실시예 1의 분리판은 고분자 및 첨가제에 카본나노튜브를 성장시킨 나노섬유로 이루어지는 전도성 첨가제를 혼합함으로써 가장 우수한 저항값을 가짐을 알 수 있다.
- [0087] 또한, 도 11을 살펴보면 전도성 첨가제의 함량에 따른 쓰루우 플레인 저항값을 나타낸 그래프로서, 본 발명에 따른 함량에서는 어떤 함량이든지 카본파이버만을 포함하는 복합체보다 카본나노튜브를 성장시킨 카본파이버를 포함하는 복합체의 쓰루우 플레인 저항값이 보다 우수함을 알 수 있다.
- [0088] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1-2의 굽힘강도를 나타낸 그래프이다.
- [0089] 도 7에 나타낸 바와 같이, 비교예 1의 굽힘강도가 약 41 MPa로 가장 낮고, 비교예 2의 굽힘강도가 약 47 MPa

로 그 다음 높고, 실시예 1의 굽힘강도는 약 50 MPa로 가장 높다. 상기의 결과로 실시예 1의 굽힘강도가 가장 우수함을 알 수 있다.

[0090] 도 9는 실시예 1 및 비교예 1-2의 전력밀도를 나타낸 그래프인데, 상기 도 9를 살펴보면, 비교예 1-2 및 실시예 1의 최대 전력밀도는 각각 726, 798 및 837 mW 로서 실시예 1의 전력밀도가 가장 우수하고, 그 다음 비교예 2의 전력밀도가 우수하고, 비교예 1의 전력밀도가 가장 떨어짐을 알 수 있다. 이는 쓰루우 플레인 저항에 따라 나타나는 결과임을 알 수 있다.

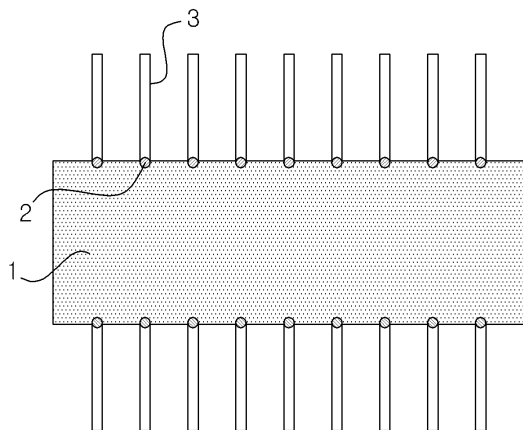
[0091] 또한 도 8에서 분극-곡선(polarization curve)를 살펴보면, 실시예 1 및 비교예 1-2는 약 0.9 V의 OVC (open circuit voltage)개방전압에서 유사한 값을 가지나, 부하전류(current load)가 내려갈수록 실시예 1의 값이 비교예 1-2보다 우수한데, 이는 쓰루우 플레인 저항의 차이때문임을 알 수 있다. 0.6 V의 OVC에서 비교예 1-2 및 실시예 1의 전류밀도는 890, 990 및 1050 mA cm⁻²인 것으로 실시예 1의 값이 가장 우수함을 알 수 있다.

[0092] 도 6 내지 9를 살펴보면, 니켈 금속 촉매를 이용하여 CNT를 CVD법에 의하여 카본파이버 상에 700 ℃에서 증착시킨 전도성 첨가제를 이용한 실시예 1의 분리판은 쓰루우 플레인 저항과 굽힘강도, 전류밀도 및 전력밀도가 비교예 1-2보다 우수하였다. 특히 실시예 1은 비교예 1 및 2보다 쓰루우-플레인 저항값이 우수하고 이에 따라 전기전도도가 향상됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 실시예 1의 분리판을 사용할 경우, 쓰루우 플레인 저항을 향상시켜 출력을 향상시킬 수 있는 연료전지 셀을 얻게 됨을 알 수 있다. 또한 굽힘강도가 매우 우수하여 연료전지용 분리판으로서 매우 우수한 성능을 가짐을 알 수 있다.

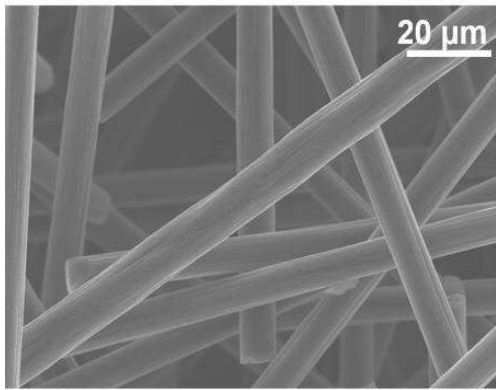
[0093] 이상 첨부된 도면 및 표를 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

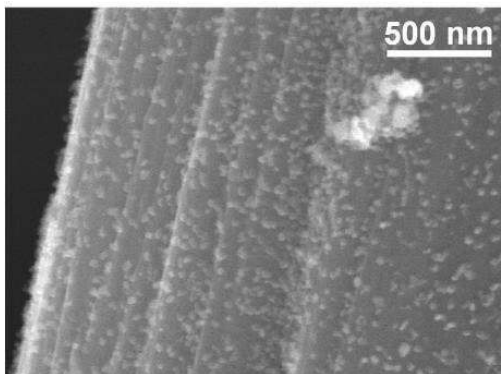
도면1



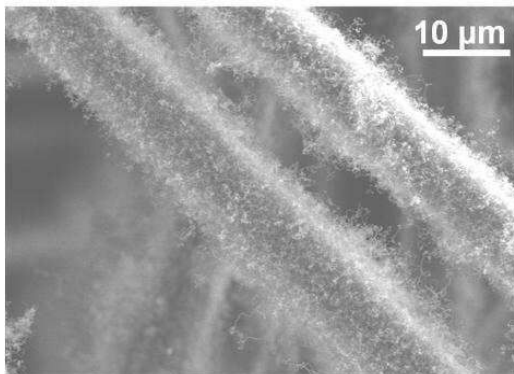
도면2



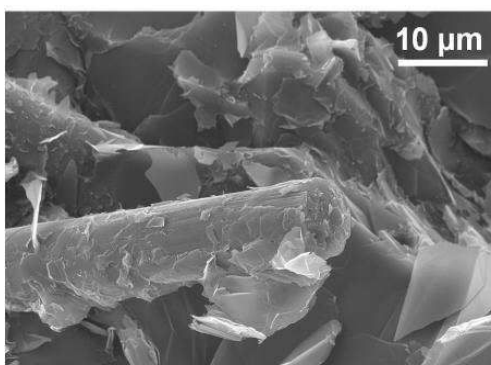
도면3



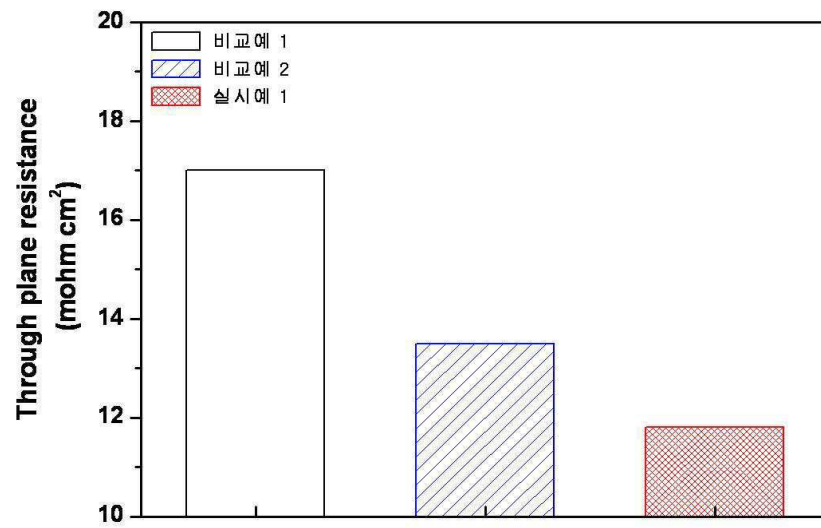
도면4



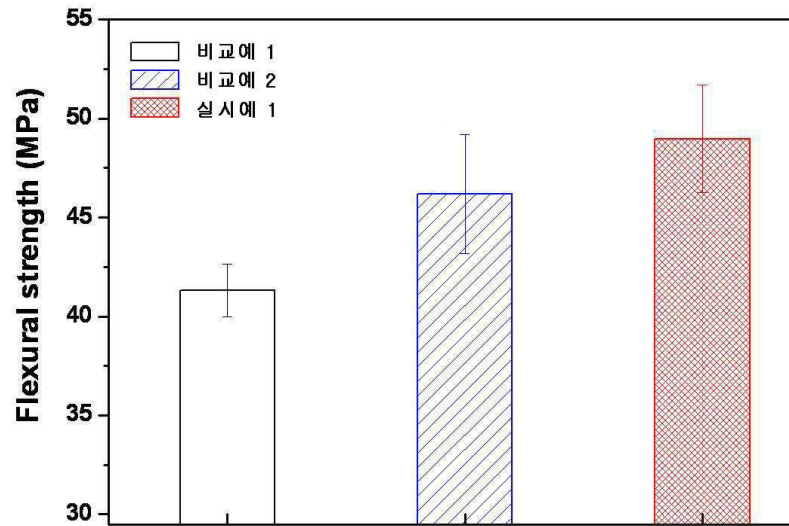
도면5



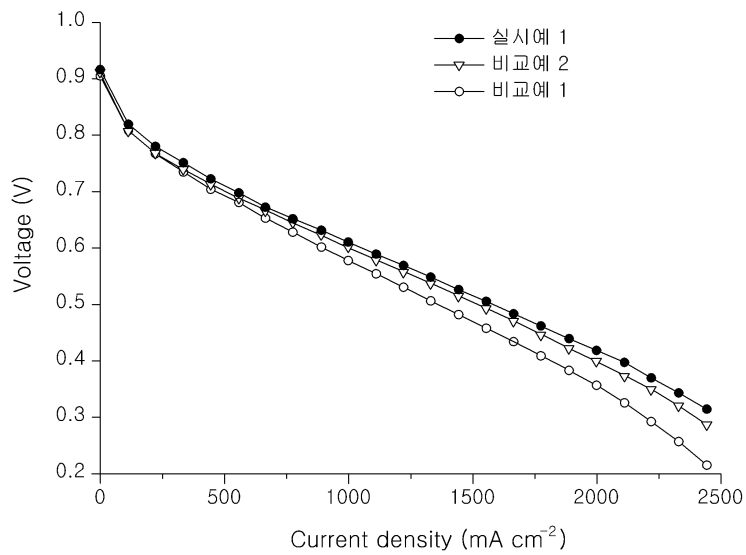
도면6



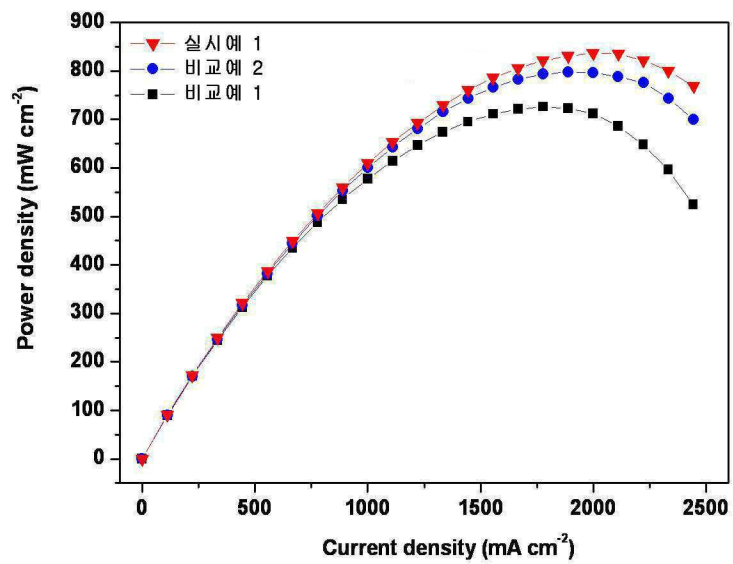
도면7



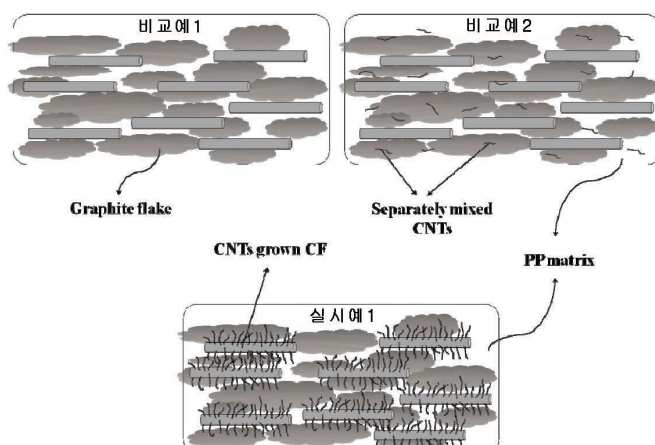
도면8



도면9



도면10



도면11

