



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0124943
(43) 공개일자 2018년11월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/1004 (2016.01) **H01M 4/86** (2006.01)
H01M 8/1041 (2016.01) **H01M 8/1053** (2016.01)
H01M 8/106 (2016.01) **H01M 8/1062** (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01) **H01M 8/18** (2015.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 8/1004 (2013.01)
H01M 4/861 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7029918
- (22) 출원일자(국제) 2017년03월15일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년10월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/022480
- (87) 국제공개번호 WO 2017/160961
국제공개일자 2017년09월21일
- (30) 우선권주장
62/309,801 2016년03월17일 미국(US)
- (71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
노다 가주키
일본 141-8684 도쿄 시나가와쿠 기타시나가와 6-7-29
- 스즈키 슌스케
일본 141-8684 도쿄 시나가와쿠 기타시나가와 6-7-29
- (74) 대리인
양영준, 조윤성, 김영

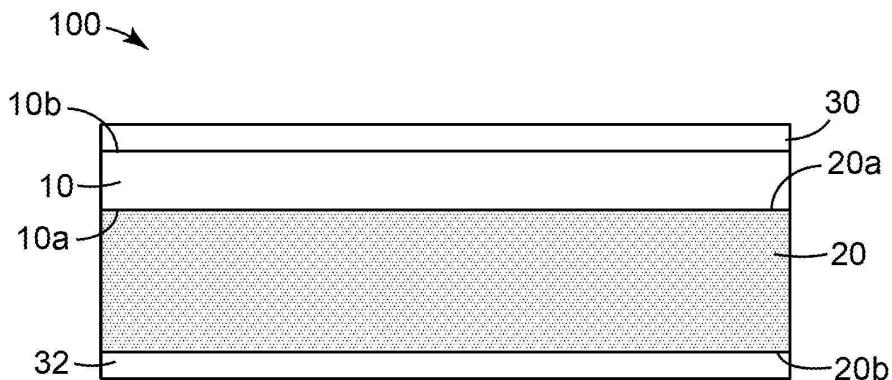
전체 청구항 수 : 총 38 항

(54) 발명의 명칭 막 조립체, 전극 조립체, 막-전극 조립체 및 그로부터의 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리

(57) 요약

본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 및 그로부터 생성되는 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리에 관한 것이다. 본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 막 조립체는 이온 투과성 막 및 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함한다. 전극 조립체는 다공성 전극 및 수송 보호 층을 포함한다. 막-전극 조립체는 이온 투과성 막, 적어도 하나의 수송 보호 층 및 적어도 하나의 다공성 전극을 포함한다. 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하고, 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 $100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 이상이다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 4/8636 (2013.01)

H01M 8/1053 (2013.01)

H01M 8/1055 (2013.01)

H01M 8/106 (2013.01)

H01M 8/1062 (2013.01)

H01M 8/1067 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

액체 흐름 배터리(liquid flow battery)를 위한 막 조립체로서,

제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막; 및

제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통(fluid communication)되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 수송 보호 층을 추가로 포함하며, 제2 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 6

제1항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 7

제6항에 있어서, 비전도성 중합체 섬유는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 8

제1항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 무기 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 9

제8항에 있어서, 비전도성 무기 섬유는 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암면(rock wool) 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 10

제1항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 두께는 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터인 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체.

청구항 11

액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체로서,

제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고 탄소 섬유를 포함하는 다공성 전극;

제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 12

제11항에 있어서, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 13

제11항에 있어서, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 14

제11항에 있어서, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 15

제11항에 있어서, 다공성 전극은 탄소 종이, 탄소 웨트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 16

제11항에 있어서, 다공성 전극은 친수성인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 17

제11항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 18

제17항에 있어서, 비전도성 중합체 섬유는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리실론, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 19

제11항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 무기 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 20

제19항에 있어서, 비전도성 무기 섬유는 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암면 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 21

제11항에 있어서, 제1 수송 보호 층의 두께는 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터인 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체.

청구항 22

액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체로서,

제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막;

제1 및 제2 수송 보호 층 - 각각의 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 및 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상임 -; 및

제1 및 제2 다공성 전극 - 각각의 다공성 전극은 탄소 섬유를 포함하고, 각각의 다공성 전극은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 포함하며, 제1 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면에 근접하고 있고, 제2 다공성 전극의 제1 표면은 제2 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있음 - 을 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 23

제22항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 이상인 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 24

제22항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 25

제22항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 200 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 26

제22항에 있어서, 다공성 전극은 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 27

제22항에 있어서, 다공성 전극은 친수성인 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 28

제22항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 29

제28항에 있어서, 비전도성 중합체 섬유는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리실론, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌

및 스티렌계 웬덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 30

제22항에 있어서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 무기 섬유를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 31

제30항에 있어서, 비전도성 무기 섬유는 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암면 중 적어도 하나를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 32

제22항에 있어서, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 두께는 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터인 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체.

청구항 33

제1항의 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지.

청구항 34

제11항의 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지.

청구항 35

제22항의 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지.

청구항 36

제1항의 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리.

청구항 37

제11항의 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리.

청구항 38

제22항의 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 전기화학 전지 및 배터리의 제조에 유용한 조립체에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체; 및 그로부터 생성되는 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리(liquid flow battery)에 관한 것이다. 본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

배경 기술

[0002] 전기화학 전지 및 레독스 흐름 배터리의 형성에 유용한 다양한 구성요소들이 당업계에 공개되어 왔다. 이러한 구성요소들은, 예를 들어, 미국 특히 제5,648,184호, 제8,518,572호 및 제8,882,057호에 기재되어 있다.

발명의 내용

[0003] 일 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체를 제공하고, 막 조립체는

[0004] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막;

- [0005] 제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통(fluid communication)되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상이다. 선택적으로, 하기 중 적어도 하나일 수 있다: (i) 수송 보호 층의 두께는 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터일 수 있고, (ii) 이온성 수지는 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅할 수 있다.
- [0006] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체를 제공하고, 막 조립체는
- [0007] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막; 및
- [0008] 제1 수송 보호 층 - 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상임 -; 및
- [0009] 제2 수송 보호 층 - 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상임 - 을 포함한다. 선택적으로, 하기 중 적어도 하나일 수 있다: (i) 제1 수송 보호 층 및/또는 제2 수송 보호 층의 두께는 약 50 마이크로미터 내지 130 마이크로미터일 수 있고, (ii) 이온성 수지는 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 층의 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅할 수 있다.
- [0010] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체를 제공하고, 전극 조립체는
- [0011] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고 탄소 섬유를 포함하는 다공성 전극;
- [0012] 제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 초과 및 약 0.98 미만이며, 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상이다. 선택적으로, 하기 중 적어도 하나일 수 있다: (i) 수송 보호 층의 두께는 약 50 마이크로미터 내지 130 마이크로미터일 수 있고, (ii) 이온성 수지는 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅할 수 있다.
- [0013] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공하고, 막-전극 조립체는
- [0014] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막;
- [0015] 제1 및 제2 수송 보호 층 - 각각의 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 초과 및 약 0.98 미만이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 및 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상임 -; 및
- [0016] 제1 및 제2 다공성 전극 - 각각의 다공성 전극은 탄소 섬유를 포함하고, 각각의 다공성 전극은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며, 제1 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면에 근접하고 있고, 제2 다공성 전극의 제1 표면은 제2 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있음 - 을 포함한다. 선택적으로, 하기 중 적어도 하나일 수 있다: (i) 제1 수송 보호 층 및/또는 제2 수송 보호 층의 두께는 약 50 마이크로미터 내지 130 마이크로미터일 수 있고, (ii) 이온성 수지는 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 층의 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅할 수 있다.
- [0017] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막 조립체들 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.

- [0018] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.
- [0019] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.
- [0020] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막 조립체들 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.
- [0021] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.
- [0022] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- 도 1a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막 조립체의 개략적인 측단면도이다.
- 도 1b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막 조립체의 개략적인 측단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지의 개략적인 측단면도이다.
- 도 5는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지 스택의 개략적인 측단면도이다.
- 도 6은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 단일 전지 액체 흐름 배터리의 개략도이다.
- 도 7a는 본 발명의 (U자형 개스킷 및 수송 보호 층의 평면을 통한) 평면내 수투파율 시험 장치의 개략적인 단면 평면도이다.
- 도 7b는 도 7a의 평면내 수투파율 시험 장치의 (도 7a에서의 표시선을 통한) 개략적인 측단면도이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복되는 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특정부 또는 요소를 나타내도록 의도된다. 도면들은 축척대로 그려지지 않을 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "내지"라는 단어는 수치 범위에 적용되는 것으로서, 달리 명시되지 않는 한, 범위의 종점(endpoint)을 포함한다. 종점에 의한 수치 범위의 언급은 그 범위 내의 모든 수(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함)와 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다. 달리 나타내지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특정부 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수치는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 나타내지 않는 한, 상기의 명세서 및 첨부된 청구범위에 기재된 수치 파라미터는 본 명세서에 개시된 교시 내용을 이용하는 당업자가 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.

본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 다수의 다른 변형 및 실시 형태가 당업자에 의해 안출될 수 있음을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 과학 및 기술 용어는, 달리 명시되지 않는 한, 당업계에서 통상적으로 사용되는 의미를 갖는다. 본 명세서에 제공된 정의는 본 명세서에 빈번하게 사용되는 소정 용어의 이해를 용이하게 하기 위한 것이며 본 발명의 범주를 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥상 달리 분명하게 명시되지 않는 한 복수의 지시 대상을 갖는 실시 형태를 포함한다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 바와 같이, 용어 "또는"은 문맥상 달리 분명하게 명시되지 않는 한 일반적으로 "및/또는"을 포함하는 그의 의미로 사용된다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 하나의 기재의 표면이 다른 기재의 표면과 "접촉"하고 있는 경우, 두 기재 사이에 개재하는 층(들)이 없고 두 기재의 표면들 중 적어도 일부분이 물리적으로 접촉하고 있다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 하나의 기재의 표면이 다른 하나의 기재의 표면에 "근접"하고 있는 경우, 두 표면은 서로 대면하고 있고 서로 매우 가까이 있는, 즉 500 마이크로미터 미만, 250 마이크로미터 미만, 100 마이크로미터 미만 내에 또는 심지어 서로 접촉하고 있는 것으로 간주된다. 그러나, 기재 표면들 사이에 하나 이상의 개

재 층이 존재할 수 있다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 층 또는 층의 표면이 제2 층 또는 제2 층의 표면에 "인접"하고 있는 경우, 두 층의 가장 가까운 두 표면은 서로 대면하고 있는 것으로 간주된다. 그것들은 서로 접촉하고 있거나 또는 서로 접촉하지 않고, 개재하는 제3 층(들) 또는 기재(들)가 그것들 사이에 배치될 수 있다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 어구 "비전도성"은 달리 언급되지 않는 한 전기적으로 비전도성인 재료 또는 기재를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 재료 또는 기재는 그의 전기 저항률이 약 1000 ohm·m 초과라면 전기적으로 비전도성이다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 달리 명시되지 않는 한, "섬유"라는 단어는 단수 및 복수 형태 둘 모두를 포함하는 것으로 의미된다.

본 명세서 전체에 걸쳐, 기재의 제1 표면과 제2 표면 사이의 유체 연통은 유체, 예를 들어 기체 및/또는 액체가 기재의 제1 표면으로부터 기재의 두께를 통해 기재의 제2 표면으로 흐를 수 있음을 의미한다. 이는, 기재의 제1 표면으로부터 기재의 두께를 통해 기재의 제2 표면으로 연장되는 연속 공극(void) 영역이 있음을 내재적으로 암시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024]

액체 흐름 배터리(예컨대, 레독스 흐름 배터리)의 제조에 사용될 수 있는 단일 전기화학 전지는 일반적으로, 두 다공성 전극, 애노드 및 캐소드; 두 전극 사이에 배치된 이온 투과성 막 - 전극들 사이에 전기 절연을 제공하고, 하나 이상의 선택 이온성 화학종이 애노드 반전지와 캐소드 반전지 사이에서 지나다니는 경로를 제공함 -; 애노드 흐름 플레이트 및 캐소드 흐름 플레이트 - 전자는 애노드에 인접하게 위치설정되고 후자는 캐소드에 인접하게 위치설정되어, 각각 애노드액 전해질 용액 및 캐소드액 전해질 용액이 각각 애노드 및 캐소드에 접촉하고 그 안으로 침투되게 하는 하나 이상의 채널을 포함함 - 를 포함한다. 막이 애노드 및 캐소드 중 적어도 하나와 함께 존재하는 경우, 이를 본 명세서에서는 막-전극 조립체(MEA)로 지칭될 것이다. 단일 전기화학 전지를 포함하는 레독스 흐름 배터리에서, 예를 들어, 전지는 또한 두 집전체를 포함할 수 있는데, 하나는 애노드 흐름 플레이트의 외측 표면에 인접하고 그와 접촉하고 있고 하나는 캐소드 흐름 플레이트의 외측 표면에 인접하고 그와 접촉하고 있다. 집전체는 전지 방전 동안 생성된 전자를 외부 회로에 연결시켜 유용한 일을 하게 한다. 기능성 레독스 흐름 배터리 또는 전기화학 전지는 또한 애노드액, 애노드액 저장소 및 애노드 반전지 내로의 애노드액의 유입을 용이하게 하는 상응하는 유체 분배 시스템(파이프 및 적어도 하나 이상의 펌프), 및 캐소드액, 캐소드액 저장소 및 캐소드 반전지 내로의 캐소드액의 유입을 용이하게 하는 상응하는 유체 분배 시스템을 포함한다. 펌프가 통상적으로 사용되지만, 중력 공급식 시스템도 이용될 수 있다. 방전 동안, 애노드액 내의 활성 화학종, 예컨대 양이온은 산화되고 상응하는 전자는 외측 회로를 통하여 캐소드에 로딩되어, 캐소드액 내의 활성 화학종을 환원시킨다. 전기화학적 산화 및 환원을 위한 활성 화학종이 애노드액 및 캐소드액에 포함되기 때문에, 레독스 흐름 전지 및 배터리는 그들의 에너지를 전기화학 전지의 메인 본체 외측, 즉 애노드 액에 저장할 수 있는 고유 특징을 갖는다. 저장 용량의 양은 주로 애노드액 및 캐소드액의 양 및 이를 용액 내의 활성 화학종의 농도에 의해 제한된다. 그와 같이, 레독스 흐름 배터리는 풍력 발전 단지 및 태양 에너지 발전소와 연관된 대규모 에너지 저장장치 수요를 위하여, 예를 들어, 그에 따라 저장 탱크의 크기 및 활성 화학종 농도를 스케일링함으로써 이용될 수 있다. 레독스 흐름 전지는 또한 그들의 저장 용량이 그들의 전력에 무관하다는 장점을 갖는다. 레독스 흐름 배터리 또는 전지의 전력은 일반적으로 배터리 내의 전극-막 조립체들에 상응하는 흐름 플레이트를 비롯한 전극-막 조립체(종종 종합하여 "스택"으로 지칭됨)의 크기 및 개수에 의해 결정된다. 추가적으로, 레독스 흐름 배터리는 전기 그리드 사용을 위해 설계되고 있기 때문에, 전압이 높아야 한다. 그러나, 단일 레독스 흐름 전기화학 전지의 전압은 일반적으로 3 볼트 미만(전지를 구성하는 반전지 반응의 전위차)이다. 그와 같이, 실용상 유용함을 갖기에 충분히 높은 전압을 생성하기 위해 수백 개의 전지가 직렬로 연결되어야 하므로, 전지 또는 배터리의 상당한 비용이 개별적인 전지를 만드는 구성요소들의 비용과 관련된다.

[0025]

레독스 흐름 전기화학 전지 및 배터리의 코어에는 막-전극 조립체(예를 들어, 애노드, 캐소드 및 그 사이에 배치된 이온 투과성 막)가 있다. MEA의 설계는 레독스 흐름 전지 및 배터리의 전력 출력에 매우 중요한 부분이다. 결과적으로, 이 구성요소들을 위해 선택된 재료들은 성능에 큰 영향을 미친다. 전극에 사용되는 재료는 탄소에 기반할 수 있는데, 탄소는 산화/환원 반응이 일어나는 데 바람직한 촉매 활성을 제공하고 흐름 플레이트에 전자 전달을 제공하도록 전기 전도성이다. 전극 재료는, 산화/환원 반응이 일어나는 표면적을 더 많이 제공하기 위하여, 다공성일 수 있다. 다공성 전극은 탄소 섬유 기반 종이, 펠트, 및 천을 포함할 수 있다.

다공성 전극이 사용되면, 전해질은 전극의 본체 내로 침투하여, 반응을 위한 추가 표면적에 접근하고, 따라서 전극의 단위 부피당 에너지 생성률을 증가시킬 수 있다. 또한, 애노드액 및 캐소드액 중 하나 또는 둘 모두는 수계(water based), 즉 수용액일 수 있기 때문에, 다공성 전극의 본체 안으로의 전해질 투과를 용이하게 하기 위하여 전극이 친수성 표면을 갖는 것이 필요할 수 있다. 표면 처리를 이용하여 레독스 흐름 전극의 친수성을 강화할 수 있다. 이는, 수분이 전극 및 상용하는 촉매 층/영역에 들어가는 것을 방지하고, 예를 들어, 수소/산소 기반 연료 전지에서 전극 영역으로부터 수분의 제거를 용이하게 하기 위하여 통상적으로 소수성으로 설계되는 연료 전지 전극과 대조적이다.

[0026] 이온 투과성 막에 사용되는 재료는 우수한 전기 절연체가 되어야 하는 반면, 하나 이상의 선택 이온이 막을 통과할 수 있게 해야 한다. 이러한 재료들은 종종 중합체로 제조되고 막을 통과하는 이온 전달을 용이하게 하는 이온성 화학종을 포함할 수 있다. 따라서, 이온 투과성 막을 구성하는 재료는 고가의 특수 중합체일 수 있다. 수백 개의 MEA가 전지 스택 및 배터리에 필요할 수 있기 때문에, 이온 투과성 막은 MEA의 전체 비용 및 전지 및 배터리의 전체 비용에 관련하여 중요한 비용 요소일 수 있다. MEA의 비용을 최소화하는 것이 바람직하기 때문에, 그 비용을 최소화하는 한 가지 접근법은 그 안에 사용되는 이온 투과성 막의 부피를 줄이는 것이다. 그러나, 전지의 전력 출력 요구가 주어진 MEA의 크기 요구를 정의하게 되고 그에 따라서 MEA의 길이 및 폭 치수에 대하여 막의 크기를 정의하기 때문에(일반적으로, 더 큰 길이 및 폭을 선호함), MEA의 비용을 줄이기 위하여 이온 투과성 막의 두께를 감소시키는 것만이 가능할 수 있다. 그러나, 이온 투과성 막의 두께를 감소시킴으로써, 문제점이 확인되었다. 막 두께가 감소됨에 따라, 다공성 전극을 제조하는 데 사용되는 탄소 섬유와 같은 상대적으로 강성(stiff)인 섬유들이 더 얇은 막을 관통하여 반대편 반전지의 상용하는 전극과 접촉할 수 있다는 사실이 밝혀졌다. 이는 전지의 유해한 국부적인 단락, 전지에 의해 생성되는 전력의 손실 및 전체 배터리의 전력의 손실을 야기한다. 따라서, 이러한 국부적인 단락을 방지하면서 막을 통과하는 필수 이온 수송을 유지할 수 있는 동시에 그로부터 제조된 전기화학 전지 및 배터리의 필수 산화/환원 반응을 저해하지 않는 개선된 막-전극 조립체가 필요하다.

[0027] 본 발명은 막과 전극 사이에 배치된 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함하는 새로운 설계를 갖는 MEA를 제공한다. 수송 보호 층은 전극의 섬유에 의한 천공으로부터 이온 투과성 막을 보호하고, 이에 따라 다른 MEA 설계에서 문제인 것으로 밝혀진 국부적인 단락을 방지한다. 본 발명의 수송 보호 층은 또한 막-전극 조립체 내의 유체 흐름, 그리고 이어서 전기화학 전지 및/또는 배터리 내의 유체 흐름을 개선할 수 있다. 이는 개선된, 즉 감소된, 또는 적어도 크게 변경되지 않은 전지 저항으로 이어질 수 있는데, 이는 막-전극 조립체 내에의 추가적인 층의 포함으로, 그리고 이어서 전기화학 전지 및/또는 배터리 내에의 추가적인 층의 포함으로 일어날 것으로 예측될 수 있는 것과는 대조적이다. 적어도 하나의 수송 보호 층을 갖는 MEA가 액체 흐름, 예를 들어 레독스 흐름, 전기화학 전지 및 배터리의 제조에 유용하다. 액체 흐름 전기화학 전지 및 배터리는 단일 반전지가 액체 흐름 타입이거나 양쪽 반전지가 액체 흐름 타입인 전지 및 배터리를 포함할 수 있다. 수송 보호 층은 MEA를 제조하는 데 사용되는 막 조립체(MA) 및/또는 전극 조립체(EA)의 구성요소일 수 있다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함하는 MEA를 포함하는 액체 흐름 전기화학 전지 및 배터리를 포함한다. 본 발명은 액체 흐름 전기화학 전지 및 배터리의 제조에 유용한 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0028] 도 1a, 도 1b, 도 2 및 도 3은 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함하는 막 조립체, 적어도 2개의 수송 보호 층을 포함하는 막 조립체, 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함하는 전극 조립체, 및 적어도 하나의 수송 보호 층을 포함하는 막-전극 조립체를 각각 개시한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 막 조립체는 제1 수송 보호 층을 포함한다. 도 1a는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10)을 포함하는 막 조립체(100)의 개략적인 측단면도를 도시한다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제1 표면(10a)과 접촉하고 있다. 막 조립체(100)는 하나 이상의 선택적 이형 라이너(30, 32)를 추가로 포함할 수 있다. 당업계에 알려진 종래의 이형 라이너들이 선택적 이형 라이너들(30, 32)에 사용될 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 막 조립체는 제1 및 제2 수송 보호 층을 포함한다. 도 1b는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10), 및 제1 표면(12a) 및 반대편의 제2 표면(12b)을 갖는 제2 수송 보호 층(12)을 포함하는 막 조립체(110)의 개략적인 측단면도를 도시한다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제1 표면(10a)과 접촉하고 있다. 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)은 제2 수송 보호 층(12)의 제1 표면(12a)과 접촉하고 있다. 막 조립체(110)는 하나 이상의 선택적 이형 라이너(30, 32)를 추가로 포함할 수 있다.

선택적 이형 라이너들(30, 32)은 막-전극 조립체를 제조하는 데 사용되기 전까지 막 조립체와 함께 남아서, 수송 보호 층의 외측 표면을 먼지와 잔해물로부터 보호하도록 할 수 있다. 이형 라이너들은 또한 기계적 지지를 제공하고, 막-전극 조립체의 제조 이전에 수송 보호 층이 찢어지고/찢어지거나 그것의 표면이 손상되는 것을 방지할 수 있다. 당업계에 알려진 종래의 이형 라이너들이 선택적 이형 라이너들(30, 32)에 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 실시 형태는 다공성 전극 및 제1 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체를 포함한다. 도 2는 탄소 섬유(도시되지 않음)를 포함하고 제1 표면(40a) 및 반대편의 제2 표면(40b)을 갖는 다공성 전극(40), 및 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10)을 포함하는 전극 조립체(200)의 개략적인 측 단면도를 도시한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)에 인접하고 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)에 근접하고 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)과 접촉하고 있다. 전극 조립체(200)는 하나 이상의 선택적 이형 라이너(30, 32)를 추가로 포함할 수 있다. 선택적 이형 라이너들(30, 32)은 막-전극 조립체를 제조하는 데 사용되기 전까지 전극 조립체와 함께 남아서, 수송 보호 층 및 다공성 전극의 외측 표면을 먼지와 잔해물로부터 보호하도록 할 수 있다. 이형 라이너들은 또한 기계적 지지를 제공하고, 막-전극 조립체의 제조 이전에 수송 보호 층 및 다공성 전극이 찢어지고/찢어지거나 그들의 표면이 손상되는 것을 방지할 수 있다. 당업계에 알려진 종래의 이형 라이너들이 선택적 이형 라이너들(30, 32)에 사용될 수 있다.

[0031] 본 발명의 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 일부 실시 형태에서는 또한 이온성 수지를 포함할 수 있으며, 이온성 수지는 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 30%, 적어도 40%, 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 75%, 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90%, 적어도 95% 또는 심지어 적어도 100%를 코팅한다. 수송 보호 층의 이온성 수지는 전해질의 선택 이온(들)이 수송 보호 층을 통해 전달될 수 있게 해야 한다. 이는, 전해질이 주어진 수송 보호 층을 용이하게 습윤시키고 그 안으로 흡수하게 함으로써 달성될 수 있다. 재료 특성, 특히 수송 보호 층의 표면 습윤 특성(직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나 및/또는 이온성 수지, 예를 들어 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅하는 이온성 수지 코팅의 표면 습윤 특성)은 애노드액 및 캐소드액 용액의 유형에 기초하여, 즉 그들이 수계 또는 비수계 어느 것인지에 기초하여 선택될 수 있다. 본 명세서에 개시된 바와 같이, 수계 용액은 용매가 적어도 50 중량% 물을 포함하는 용액으로 정의된다. 비수계 용액은 용매가 50 중량% 미만의 물을 포함하는 용액으로 정의된다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 친수성일 수 있다. 이는, 수송 보호 층이 수성 애노드액 및/또는 캐소드액 용액과 함께 사용될 때 특히 유익할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 90도 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 85도 내지 약 0도, 약 70도 내지 약 0도, 약 50도 내지 약 0도, 약 30도 내지 약 0도, 약 20도 내지 약 0도, 또는 심지어 약 10도 내지 약 0도일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 이온성 수지는 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 90도 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 이온성 수지는 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 85도 내지 약 0도, 약 70도 내지 약 0도, 약 50도 내지 약 0도, 약 30도 내지 약 0도, 약 20도 내지 약 0도, 또는 심지어 약 10도 내지 약 0도일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 이온성 수지는 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 90도 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재는 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 85도 내지 약 0도, 약 70도 내지 약 0도, 약 50도 내지 약 0도, 약 30도 내지 약 0도, 약 20도 내지 약 0도, 또는 심지어 약 10도 내지 약 0도일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 수송 보호 층과 제2 수송 보호 층은 동일한 조성물이다. 일부 실시 형태에서, 제1 수송 보호 층과 제2 수송 보호 층은 상이한 조성물이다.

[0032] 수송 보호 층의 선택적 이온성 수지는 이온 교환 수지, 이오노머 수지 및 이들의 조합을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이온 교환 수지는 특히 유용할 수 있다. 수송 보호 층의 선택적 이온성 수지는, 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기, 즉 이온성 반복 단위를 갖는 중합체 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수지는 이온성 수지이고, 이온성 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 물분율이 약 0.005 내지 약 1이다. 수송 보호 층의 선택적 이온성 수지는 열가소성 수지(열가소성 탄성 중합체 포함), 열경화성 수지(유리질 및 고무질 재료 포함) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 선택적 이온성 수지는, 경화되어 이온성 수지, 예를 들어 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅하는 이온성 수지를 형성할 수 있는 하나 이상의 단량체 및 올리고머를 함유하는 전구체 이온성

수지로부터 형성될 수 있다. 전구체 이온성 수지는 또한 용해된 중합체를 함유할 수 있다. 전구체 이온성 수지는 용매를 함유할 수 있으며, 이는 전구체 이온성 수지를 경화시키기 전이나 후에 제거된다. 선택적 이온성 수지는 이온성 수지 입자의 분산물로부터 형성될 수 있으며, 분산물의 용매를 제거하여, 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅하는 이온성 수지를 형성한다. 선택적 이온성 수지는 용매 중에 분산 또는 용해될 수 있으며, 용매를 제거하여, 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅하는 이온성 수지를 형성한다. 이온성 수지는, 이온성 작용기의 적어도 하나의 유형 - 예를 들어, 음이온성 및/또는 양이온성 - 을 포함하도록 종래의 기술에 의해 개질된 통상적인 열가소성 물질 및 열경화성 물질을 포함할 수 있다. 개질될 수 있는 유용한 열가소성 수지는 폴리에틸렌, 예를 들어 고분자량 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 예를 들어 고분자량 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어 알칼리 금속, 염소화 폴리비닐 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 예를 들어 고분자량 PTFE, 플루오로중합체, 예를 들어 퍼플루오르화 플루오로중합체 및 부분 플루오르화 플루오로중합체 - 이들 각각은 반결정질 및/또는 비정질일 수 있음 - 으로 교환되는 산 작용기를 가질 수 있는 아크릴산을 기반으로 하는 폴리아크릴레이트, 폴리에테르아미드 및 폴리케톤 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 유용한 열경화성 수지는 에폭시 수지, 폐놀성 수지, 폴리우레тан, 우레아-포름알데하이드 수지 및 멜라민 수지 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 수지는 이온 교환 수지, 이오노머 수지 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온 교환 수지는 특히 유용할 수 있다.

[0033]

본 명세서에서 광범위하게 정의된 바와 같이, 이온성 수지는 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기를 갖는 수지를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이온성 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.005 내지 1이다. 일부 실시 형태에서, 이온성 수지는 양이온성 수지인데, 즉 그것의 이온성 작용기가 음으로 하전되어 양이온, 예컨대 양성자의 전달을 용이하게 하고, 선택적으로, 양이온성 수지는 양성자 양이온성 수지이다. 일부 실시 형태에서, 이온성 수지는 음이온성 교환 수지인데, 즉 그것의 이온성 작용기가 양으로 하전되어 음이온의 전달을 용이하게 한다. 이온성 수지의 이온성 작용기는 카르복실레이트, 설포네이트, 설폰아미드, 4차 암모늄, 티우로늄(thiuronium), 구아니디늄, 이미다졸륨 및 페리디늄 기를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 작용기들의 조합이 이온성 수지에 사용될 수 있다.

[0034]

이오노머 수지는 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기를 갖는 수지를 포함한다. 본 명세서에 정의된 바와 같이, 이오노머 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.15 이하인 수지인 것으로 고려될 것이다. 일부 실시 형태에서, 이오노머 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.005 내지 약 0.15, 약 0.01 내지 약 0.15 또는 심지어 약 0.3 내지 약 0.15이다. 일부 실시 형태에서, 이오노머 수지는 애노드액과 캐소드액 중 적어도 하나에는 용해되지 않는다. 이오노머 수지의 이온성 작용기는 카르복실레이트, 설포네이트, 설폰아미드, 4차 암모늄, 티우로늄, 구아니디늄, 이미다졸륨 및 페리디늄 기를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 작용기들의 조합이 이오노머 수지에 사용될 수 있다. 이오노머 수지의 혼합물이 사용될 수 있다. 이오노머 수지는 양이온성 수지 또는 음이온성 수지일 수 있다. 유용한 이오노머 수지는, 미국 멜라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰으로부터 입수가능한 나파온(NAFION); 벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이(SOLVAY)로부터 입수가능한 퍼플루오로설폰산인 아퀴비온(AQUIVION); 일본 도쿄 소재의 아사히 글라스(Asahi Glass)로부터의 플루오로중합체 이온 교환 수지인 플레미온(FLEMION) 및 셀레미온(SELEMION); 독일 비티하임-베싱겐 소재의 푸마텍(Fumatek)으로부터 입수가능한 FKS, FKB, FKL, FKE 양이온 교환 수지 및 FAB, FAA, FAP 및 FAD 음이온성 교환 수지를 포함한 푸마셉(FUMASEP) 이온 교환 수지, 폴리벤즈이미다졸, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 분말 또는 수용액으로서 입수가능한, 상표명 "3M825EW"로 입수가능한, 825 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 쓰리엠 컴퍼니로부터 분말 또는 수용액으로서 입수가능한, 상표명 "3M725EW"로 입수가능한, 725 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 및 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 이온 교환 재료 및 막을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0035]

이온 교환 수지는, 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기를 갖는 수지를 포함한다. 본 명세서에 정의된 바와 같이, 이온 교환 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.15 초과 및 약 1.00 미만인 수지인 것으로 고려될 것이다. 일부 실시 형태에서, 이온 교환 수지는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.15 초과 및 약 0.90 미만, 약 0.15 초과 및 약 0.80 미만, 약 0.15 초과 및 약 0.70 미만, 약 0.30 초과 및 약 0.90 미만, 약 0.30 초과 및 약 0.80 미만, 약 0.30 초과 및 약 0.70 미만, 약 0.45 초과 및 약 0.90 미만, 약 0.45 초과 및 약 0.80 미만, 및 심지어 약 0.45 초과 및

약 0.70 미만이다. 이온 교환 수지는 양이온성 교환 수지일 수 있거나 또는 음이온성 교환 수지일 수 있다. 이온 교환 수지는, 선택적으로, 양성자 이온 교환 수지일 수 있다. 이온 교환 수지의 유형은 이온 투과성 막, 예를 들어 이온 교환 막을 통해 애노드액과 캐소드액 사이에서 수송될 필요가 있는 이온의 유형에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온 교환 수지는 애노드액과 캐소드액 중 적어도 하나에는 용해되지 않는다. 이온 교환 수지의 이온성 작용기는 카르복실레이트, 설포네이트, 살폰아미드, 4차 암모늄, 티우로늄, 구아니디늄, 이미다졸륨 및 피리디늄 기를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 작용기들의 조합이 이온 교환 수지에 사용될 수 있다. 이온 교환 수지 수지들의 혼합물이 사용될 수 있다. 유용한 이온 교환 수지는, 플루오르화 이온 교환 수지, 예컨대 퍼플루오로설폰산 공중합체 및 퍼플루오로설폰이미드 공중합체, 살폰화 폴리설폰, 4차 암모늄 기를 함유하는 중합체 또는 공중합체, 구아니디늄 기 또는 티우로늄 기 중 적어도 하나를 함유하는 중합체 또는 공중합체, 이미다졸륨 기를 함유하는 중합체 또는 공중합체, 피리디늄 기를 함유하는 중합체 또는 공중합체를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 선택적 이온성 수지는 이오노머 수지와 이온 교환 수지의 혼합물일 수 있다.

[0036] 본 발명의 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 기재 중 적어도 하나는 직조 및 부직 종이, 펠트, 매트 및 천, 즉 직물 중 적어도 하나일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 직조 비전도성 기재를 포함하고 부직 비전도성 기재는 없다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 부직 비전도성 기재를 포함하고 직조 비전도성 기재는 없다. 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재는 유기, 무기 또는 이들의 조합일 수 있다. 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재는 무기 직조 및 무기 부직 비전도성 기재, 예컨대, 무기 종이, 펠트, 매트 및/또는 천(직물) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 기재는 중합체 직조 및 중합체 부직 비전도성 기재, 예컨대, 중합체 종이, 펠트, 매트 및/또는 천(직물) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 중합체 재료 및 비전도성 무기 재료 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재는 섬유, 예를 들어 복수의 섬유를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 중합체 섬유 및 비전도성 무기 섬유 중 적어도 하나로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 중합체 섬유 및 비전도성 무기 섬유 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 중합체 섬유를 포함하고 비전도성 무기 섬유를 배제할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 무기 섬유를 포함하고 비전도성 중합체 섬유를 배제할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재는 비전도성 무기 섬유 및 비전도성 중합체 섬유 둘 모두를 배제할 수 있다.

[0037] 일부 실시 형태에서, 섬유를 포함하는 적어도 하나의 직조 및 부직 비전도성 기재의 섬유는 길이 대 폭의 종횡비 및 길이 대 두께의 종횡비 둘 모두가 약 10 초파이고 폭 대 두께의 종횡비가 약 5 미만일 수 있다. 단면이 원형인 섬유의 경우, 폭 및 두께는 동일할 수 있고 원형 단면의 직경과 동일할 수 있다. 섬유의 길이 대 폭의 종횡비 및 길이 대 두께의 종횡비에 대한 상한치는 특별히 없다. 섬유의 길이 대 두께의 종횡비 및 길이 대 폭의 종횡비는 약 10 내지 약 1000000, 10 내지 약 100000, 10 내지 약 1000, 10 내지 약 500, 10 내지 약 250, 10 내지 약 100, 약 10 내지 약 50, 약 20 내지 약 1000000, 20 내지 약 100000, 20 내지 약 1000, 20 내지 약 500, 20 내지 약 250, 20 내지 약 100 또는 짐지어 약 20 내지 약 50일 수 있다. 섬유의 폭 및 두께는 각각 약 0.001 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.001 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터, 약 0.001 내지 약 25 마이크로미터, 약 0.001 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 약 0.001 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터, 약 0.01 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.01 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터, 약 0.01 내지 약 25 마이크로미터, 약 0.01 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 약 0.01 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 25 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 25 마이크로미터, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 10 마이크로미터, 또는 짐지어 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 두께 및 폭은 동일할 수 있다.

[0038] 섬유는 종래의 기술을 사용하여 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나로 제조될 수 있다. 부직 비전도성 기재는 멜트 블로운 섬유(melt blown fiber) 공정, 스핀본드(spunbond) 공정, 카딩(carding) 공정 등에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 길이 대 두께의 종횡비 및 길이 대 폭의 종횡비는 1000000 초파, 약 10000000 초파, 약 100000000 초파 또는 짐지어 약 1000000000 초파일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 길이 대 두께의 종횡비 및 길이 대 폭의 종횡비는 약 10 내지 약 1000000000; 약 10 내지 약 100000000, 약 10 내지 약 10000000, 약 20 내지 약 1000000000; 약 20 내지 약 100000000, 약 20 내지 약 10000000, 약 50

내지 약 1000000000; 약 50 내지 약 100000000, 또는 심지어 약 50 내지 약 10000000일 수 있다.

[0039] 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 당업계에 알려진 통상적인 직조 및 부직 종이, 펠트, 매트 및 천(직물)을 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 비전도성 중합체 섬유 및 비전도성 무기 섬유 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 유형, 즉 비전도성 중합체 섬유 유형 및/또는 비전도성 무기 섬유 유형의 수는 특별히 제한되지 않는다. 비전도성 중합체 섬유는 적어도 하나의 비전도성 중합체, 예를 들어 하나의 비전도성 중합체 조성물 또는 하나의 비전도성 중합체 유형을 포함할 수 있다. 비전도성 중합체 섬유는 적어도 둘의 비전도성 중합체, 즉 두 비전도성 중합체 조성물 또는 두 비전도성 중합체 유형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 비전도성 중합체 섬유는 폴리에틸렌으로 구성된 섬유들의 하나의 세트 및 폴리프로필렌으로 구성된 섬유들의 다른 하나의 세트를 포함할 수 있다. 적어도 둘의 비전도성 중합체가 사용되는 경우, 제1 비전도성 중합체 섬유는 제2 비전도성 중합체 섬유보다 낮은 유리 전이 온도 및/또는 용융 온도를 가질 수 있다. 제1 비전도성 중합체 섬유는, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 중합체 섬유를 함께 융합시켜, 예를 들어 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 기계적 특성을 개선하는 데 사용될 수 있다. 비전도성 무기 섬유는 적어도 하나의 비전도성 무기물, 예를 들어 하나의 비전도성 무기 조성물 또는 하나의 비전도성 무기 유형을 포함할 수 있다. 비전도성 무기 섬유는 적어도 둘의 비전도성 무기물, 즉 두 비전도성 무기 조성물 또는 두 비전도성 무기 유형을 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 적어도 하나의 비전도성 중합체 섬유, 예를 들어 하나의 비전도성 중합체 조성물 또는 비전도성 중합체 유형, 및 적어도 하나의 비전도성 무기 섬유, 예컨대, 하나의 비전도성 무기 조성물 또는 하나의 비전도성 무기 유형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 폴리에틸렌 섬유 및 유리 섬유를 포함할 수 있다.

[0040] 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 전도성 재료가 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 전도성이 되게 변경시키지 않는 한, 소량의 하나 이상의 전도성 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나에는 전도성 재료가 실질적으로 없다. 이 경우에, "전도성 재료가 실질적으로 없는"은 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나는 약 25 중량% 미만, 약 20 중량% 미만, 약 15 중량% 미만, 약 10 중량% 미만, 약 5 중량% 미만, 약 3 중량% 미만, 약 2 중량% 미만, 약 1 중량% 미만, 약 0.5 중량% 미만, 약 0.25 중량% 미만, 약 0.1 중량% 미만, 또는 심지어 0.0 중량%의 전도성 재료를 포함함을 의미한다.

[0041] 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 중합체 섬유는, 그것이 비전도성이라는 점을 제외하면, 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 중합체 섬유는 열가소성 물질 및 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 열가소성 물질은 열가소성 탄성중합체를 포함할 수 있다. 열경화성 물질은 B-스테이지 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 중합체 섬유는 에폭시 수지, 폐놀성 수지, 폴리우레탄, 우레아-포름알데하이드 수지, 멜라민 수지, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리페닐린 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리울레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 및 플루오르화 중합체, 예컨대 폴리비닐리텐 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 비전도성 중합체 섬유는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리페닐린 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리울레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0042] 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 무기 섬유는, 그것이 비전도성이라는 점을 제외하면, 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 무기 섬유는 세라믹을 포함할 수 있다. 세라믹은 금속 산화물, 예를 들어, 실리콘 산화물, 예컨대 유리 및 도핑된 유리 및 알루미늄 산화물을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 비전도성 무기 섬유는 세라믹, 예를 들어 산화규소 및 산화알루미늄; 붕소; 실리콘; 규산마그네슘, 예를 들어 수소화 규산마그네슘; 월拉斯토나이트, 예를 들어 규산칼슘, 및 암면(rock wool) 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0043] 수송 보호 층의 총 중량에 대한 선택적 이온성 수지의 중량의 비는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 총 중량에 대한 이온성 수지의 중량의 비는 약 0.03 내지 약 0.95, 약 0.03 내지 약 0.90, 약 0.03 내지 약 0.85, 약 0.03 내지 약 0.80, 약 0.03 내지 약 0.70, 약 0.05 내지 약 0.95, 약 0.05 내지 약

0.90, 약 0.05 내지 약 0.85, 약 0.05 내지 약 0.80, 약 0.05 내지 약 0.70, 약 0.10 내지 약 0.95, 약 0.10 내지 약 0.90, 약 0.10 내지 약 0.85, 약 0.10 내지 약 0.80, 약 0.10 내지 약 0.70, 약 0.20 내지 약 0.95, 약 0.20 내지 약 0.90, 약 0.20 내지 약 0.85, 약 0.20 내지 약 0.80, 약 0.20 내지 약 0.70, 약 0.30 내지 약 0.95, 약 0.30 내지 약 0.90, 약 0.30 내지 약 0.85, 약 0.30 내지 약 0.80, 약 0.30 내지 약 0.70, 약 0.40 내지 약 0.95, 약 0.40 내지 약 0.90, 약 0.40 내지 약 0.85, 약 0.40 내지 약 0.80, 또는 심지어 약 0.40 내지 약 0.70이다.

[0044] 수송 보호 층의 유용한 두께는 약 5 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 또는 심지어 약 75 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터일 수 있다.

[0045] 일부 실시 형태에서, (이온 투과성 막의 탄소 섬유 침투와 관련된) 전지 또는 배터리의 단락에 대한 저항을 최대화하기 위하여, 더 두꺼운 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 수송 보호 층의 두께는 전술된 두께의 범위들의 상단에 있을 수 있다. 예를 들어, 수송 보호 층의 두께는 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 65 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 또는 심지어 약 75 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터일 수 있다.

[0046] 일부 실시 형태에서, 전지 저항 및/또는 단락 저항을 향상시키기 위하여, 수송 보호 층의 두께는 약 50 마이크로미터 내지 약 130 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 110 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 90 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 80 마이크로미터, 약 55 마이크로미터 내지 약 130 마이크로미터, 약 55 마이크로미터 내지 약 110 마이크로미터, 약 55 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 55 마이크로미터 내지 약 90 마이크로미터, 약 55 마이크로미터 내지 약 80 마이크로미터, 약 60 마이크로미터 내지 약 80 마이크로미터 또는 심지어 약 60 마이크로미터 내지 약 75 마이크로미터일 수 있다.

[0047] 일부 실시 형태에서, 전지 저항을 개선하기 (전지 저항을 낮추기) 위하여, 더 얇은 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 수송 보호 층의 두께는 전술된 두께의 범위들의 하단에 있을 수 있다. 예를 들어, 수송 보호 층의 두께는 5 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 또는 심지어 약 10 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터일 수 있다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.10 내지 약 0.98, 약 0.10 내지 약 0.95, 약 0.10 내지 약 0.90, 약 0.10 내지 약 0.85, 약 0.10 내지 약 0.75, 약 0.15 내지 약 0.98, 약 0.15 내지 약 0.95, 약 0.15 내지 약 0.90, 약 0.15 내지 약 0.85, 약 0.15 내지 약 0.75, 약 0.25 내지 약 0.98, 약 0.25 내지 약 0.95, 약 0.25 내지 약 0.90, 약 0.25 내지 약 0.85, 약 0.25 내지 약 0.75, 약 0.35 내지 약 0.98, 약 0.35 내지 약 0.95, 약 0.35 내지 약 0.90, 약 0.35 내지 약 0.85, 약 0.35 내지 약 0.75, 약 0.45 내지 약 0.98, 약 0.45 내지 약 0.95, 약 0.45 내지 약 0.90, 약 0.45 내지 약 0.85, 약 0.45 내지 약 0.75, 약 0.50 내지 약 0.98, 약 0.50 내지 약 0.95, 약 0.50 내지 약 0.90, 약 0.50 내지 약 0.85, 약 0.50 내지 약 0.75, 약 0.65 내지 약 0.98, 약 0.65 내지 약 0.95, 약 0.65 내지 약 0.90, 약 0.80

내지 약 0.98, 약 0.80 내지 약 0.95 또는 심지어 약 0.80 내지 약 0.90일 수 있다.

[0049] 수송 보호 층의 부피 다공도는 수송 보호 층의 공극 공간의 부피를 수송 보호 층의 총 부피, 즉 벌크 부피로 나눈 값으로 정의된다. 부피 다공도는 당업계에 알려진 종래의 기술, 예를 들어 직접 방법, 광학적 방법 및 기체 팽창 방법에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 부피 다공도는 하기 식으로부터 계산될 수 있다:

$$\text{부피 다공도} = 1 - (\text{Ds}/\text{Dm})$$

[0051] 여기서,

[0052] Ds = 예를 들어 g/cm^3 단위의 기재의 밀도(벌크 밀도).

[0053] Dm = 예를 들어 g/cm^3 단위의 기재를 구성하는 재료의 밀도.

[0054] 기재가 하나 초과의 섬유 유형을 함유하는 직조 또는 부직 기재인 경우, Dm 은 가중 평균 밀도이다:

$$\text{가중 평균 밀도} = \text{D}_1 (\text{w}_1/\text{w}_3) + \text{D}_2 (\text{w}_2/\text{w}_3)$$

[0056] 여기서,

[0057] D_1 은 구성요소 1의 밀도이고,

[0058] D_2 는 구성요소 2의 밀도이고,

[0059] w_1 은 구성요소 1의 중량이고,

[0060] w_2 는 구성요소 2의 중량이고,

[0061] w_3 은 총 중량 ($\text{w}_3 = \text{w}_1 + \text{w}_2$)이다.

[0062] 예를 들어, 밀도가 $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인 폴리에틸렌 섬유로부터 제조된, 밀도, Ds 가 $0.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ 인 부직 기재인 경우, 부피 다공도는 $1 - (0.3/0.95)$, 즉 0.684일 것이다. 부피 다공도는 기재 내의 기공 또는 개방 부피의 부피 분율이다.

[0063] 개방 면적 다공도는 수송 보호 층의 주 표면에서의 수송 보호 층의 표면의 총 면적에 대한 공극, 예를 들어 관통 구멍의 면적의 비이다. 개방 면적 다공도는 당업계에 알려진 종래의 기술에 의해 결정될 수 있다. 개방 면적 다공도는, 예를 들어, 길이, L 및 폭, W의 직사각형 구멍, 및 위사(weft) 섬유에 대한 섬유 폭 또는 직경, D_{we} , 및 경사(warp) 섬유, D_{wa} 를 갖는 메시에 대해 (구멍의 길이가 경사 섬유의 방향에 상응하고, 구멍의 폭이 위사 섬유의 방향에 상응한다는 것을 가정하여) 하기와 같이 계산될 수 있다:

$$\text{개방 면적 다공도} = (L \times W)/[(L + \text{D}_{\text{we}})(W + \text{D}_{\text{wa}})]$$

[0065] 일부 실시 형태에서, (이온 투과성 막의 탄소 섬유 침투와 관련된) 전지 또는 배터리의 단락에 대한 저항을 최대화하기 위하여, 덜 다공성인 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이를 실시 형태에서, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 전술된 부피 다공도 및/또는 개방 면적 다공도의 범위들의 하단에 있을 수 있다. 예를 들어, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.10 내지 약 0.65, 약 0.10 내지 약 0.55, 약 0.10 내지 약 0.45, 약 0.10 내지 약 0.35, 약 0.15 내지 약 0.65, 약 0.15 내지 약 0.55, 약 0.15 내지 약 0.45, 또는 심지어 약 0.15 내지 약 0.35일 수 있다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 전지 저항을 최대화하기 (전지 저항을 낮추기) 위하여 전지 또는 배터리에서 유체 흐름, 즉 애노드액 및/또는 캐소드액의 흐름을 증가시키기 위하여, 더 다공성인 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이를 실시 형태에서, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 전술된 부피 다공도 및/또는 개방 면적 다공도의 범위들의 상단에 있을 수 있다. 예를 들어, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.35 내지 약 0.98, 약 0.35 내지 약 0.95, 약 0.35 내지 약 0.90, 약 0.35 내지 약 0.85, 약 0.35 내지 약 0.75, 약 0.35 내지 약 0.98, 약 0.45 내지 약 0.95, 약 0.45 내지 약 0.90, 약 0.45 내지 약 0.85, 또는 심지어 약 0.45 내지 약 0.75일 수 있다.

[0067] 본 발명의 수송 보호 층을 포함하는 전기화학 전지 또는 배터리의 단락 저항 및 전지 저항을 개선하는 것에 대하여, 다공도에 있어서의 증가 또는 감소로의 변화는 일반적으로 파라미터들 중 하나를 개선하겠지만, 반면 다른 파라미터에 불리한 영향을 줄 것이다. 그러나, 본 발명의 수송 보호 층을 포함하는 전기화학 전지의 전지 저항을 적어도 크게 변화시키지 않으면서, 그리고 일부 경우에는 그것을 개선하면서, 전기화학 전지의 (이온 투과성 막의 탄소 섬유 침투와 관련된) 단락에 대한 저항이 개선될 수 있는 것으로 의외로 밝혀졌다. 이를 실시

형태에서, 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.45 내지 약 0.98, 약 0.45 내지 약 0.95, 약 0.45 내지 약 0.90, 약 0.45 내지 약 0.85, 약 0.45 내지 약 0.75, 약 0.55 내지 약 0.98, 약 0.55 내지 약 0.95, 약 0.55 내지 약 0.90, 약 0.55 내지 약 0.85, 약 0.55 내지 약 0.80, 약 0.55 내지 약 0.75, 또는 심지어 약 0.60 내지 약 0.75일 수 있다.

[0068] 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 친수성일 수 있다. 이는, 수송 보호 층이 수성 애노드액 및/또는 캐소드 액 용액과 함께 사용될 때 특히 유익할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 90도 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 85도 내지 약 0도, 약 70도 내지 약 0도, 약 50도 내지 약 0도, 약 30도 내지 약 0도, 약 20도 내지 약 0도, 또는 심지어 약 10도 내지 약 0도일 수 있다. 액체, 예컨대 물, 캐소드액 및/또는 애노드액의 수송 보호 층의 기공 내로의 흡수는 액체 흐름 배터리의 최적 작동을 위한 핵심 특성으로서 고려될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 기공의 100%가 액체로 충전될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 수송 보호 층의 기공의 약 30% 내지 약 100%, 약 50% 내지 약 100%, 약 70% 내지 약 100% 또는 심지어 약 80% 내지 100%가 액체로 충전될 수 있다.

[0069] 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 80 ml/(cm² min) 이상, 100 ml/(cm² min) 이상, 약 150 ml/(cm² min) 이상 또는 심지어 약 200 ml/(cm² min) 이상이다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 내지 약 1000 ml/(cm² min), 약 100 ml/(cm² min) 내지 약 600 ml/(cm² min), 약 100 ml/(cm² min) 내지 약 500 ml/(cm² min), 약 100 ml/(cm² min) 내지 약 400 ml/(cm² min), 약 150 ml/(cm² min) 내지 약 1000 ml/(cm² min), 약 150 ml/(cm² min) 내지 약 600 ml/(cm² min), 약 150 ml/(cm² min) 내지 약 500 ml/(cm² min), 약 150 ml/(cm² min) 내지 약 400 ml/(cm² min), 약 200 ml/(cm² min) 내지 약 1000 ml/(cm² min), 약 200 ml/(cm² min) 내지 약 600 ml/(cm² min), 약 200 ml/(cm² min) 내지 약 500 ml/(cm² min) 또는 심지어 약 200 ml/(cm² min) 내지 약 400 ml/(cm² min)이다. 5 kPa에서의 수투과율은 본 발명의 "실시예" 부분에 기재된 "평면내 수투과율 시험 방법"을 사용하여 측정된다. 5 kPa에서의 수투과율의 값이 더 클수록, 주어진 압력에서 수송 보호 층을 통해 흐를 수 있는 유체, 예를 들어 물, 애노드액 및 캐소드액의 양이 더 크다. 더 높은 유체 흐름 속도는 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리 성능을 개선할 수 있다.

[0070] 선택적 이온성 수지가 사용되는 경우, 본 발명의 수송 보호 층은 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분 상에 이온성 수지를 코팅함으로써 제조될 수 있다. 당업계에 알려진 코팅 기술이 사용될 수 있으며, 이에는 브러시 코팅, 딥(dip) 코팅, 분무 코팅, 나이프 코팅, 예를 들어 슬롯-공급식 나이프 코팅, 노치 바(notch bar) 코팅, 정량 로드 코팅, 예를 들어 메이어 바(Meyer bar) 코팅, 다이 코팅, 예를 들어 유체 베어링 다이 코팅, 롤 코팅, 예를 들어 3롤 코팅, 커튼 코팅 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0071] 일부 실시 형태에서, 이온성 수지는 이온성 수지 코팅 용액, 예를 들어 이온성 수지, 용매 및 임의의 다른 원하는 첨가제를 포함하는 용액의 형태로 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분 상에 코팅된다. 이온성 수지 코팅 용액은 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분 상에 코팅될 수 있다. 이온성 수지 코팅 용액의 휘발성 성분, 예를 들어 용매를 건조에 의해 제거하여, 이온성 수지를 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면의 적어도 일부분 상에 남긴다. 이온성 수지 코팅 용액은 용액 블렌딩에 의해 제조될 수 있으며, 용액 블렌딩은 이온성 수지, 적절한 용매 및 임의의 다른 원하는 첨가제를 배합한 후, 원하는 전단율로 혼합하는 것을 포함한다. 혼합은 블레이드 막서 및 통상적인 밀링, 예를 들어 볼 밀링을 포함한 당업계에 알려진 임의의 기술을 사용하는 것을 포함할 수 있다. 이온성 수지 코팅 용액에 대한 다른 첨가제는 계면활성제, 분산제, 중점제, 습윤제 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 계면활성제, 분산제 및 중점제는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 섬유 표면을 습윤시키는 이온성 수지 코팅 용액의 능력을 촉진시키는 것을 도울 수 있다. 이들은 또한 점도 개질제로서의 역할을 할 수 있다. 코팅 용액을 제조하기 전에, 선택적 이온성 수지는 분산물 또는 혼탁액의 형태일 수 있는데, 이는, 예를 들어 유화 중합 기술 또는 혼탁 중합 기술을 통해 이온성 수지를 제조하였다면 생성되었을 바와 같다. 첨가제, 예컨대 계면활성제가 용매 중에서의 이온성 수지 분산물 또는 혼탁액을 안정화하기 위하여 사용될 수 있다.

[0072] 이온성 수지 코팅 용액에 유용한 용매는 이온성 수지 유형에 기초하여 선택될 수 있다. 이온성 수지 코팅 용액에 유용한 용매는 물, 알코올(예컨대, 메탄올, 에탄올 및 프로판올), 아세톤, 에틸 아세테이트, 알킬 용매(예컨대, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헬탄 및 옥탄), 메틸 에틸 케톤, 에틸 에틸 케톤, 다이메틸 에테르, 석유 에테르, 툴루엔, 벤젠, 자일렌, 다이메틸포름아미드, 다이메틸설포사이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 및

이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0073] 이온성 수지 코팅 용액 내의 용매의 양은, 중량 기준으로, 약 5 내지 약 95%, 약 10 내지 약 95%, 약 20 내지 약 95%, 약 30 내지 약 95%, 약 40 내지 약 95%, 약 50 내지 약 95%, 약 60 내지 약 95%, 약 5 내지 약 90%, 약 10 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 90%, 약 30 내지 약 90%, 약 40 내지 약 90%, 약 50 내지 약 90%, 약 60 내지 약 90%, 약 5 내지 약 80%, 약 10 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 80%, 약 30 내지 약 80%, 약 40 내지 약 80%, 약 50 내지 약 80%, 약 60 내지 약 80%, 약 5% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 70%, 약 30 내지 약 70%, 약 40 내지 약 70%, 또는 심지어 약 50 내지 약 70%일 수 있다.

[0074] 계면활성제는, 예를 들어 습윤을 개선하기 위하여, 이온성 수지 코팅 용액에 사용될 수 있다. 계면활성제는 양 이온성, 음이온성 및 비이온성 계면활성제를 포함할 수 있다. 이온성 수지 코팅 용액에 유용한 계면활성제는 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수가능한 트리톤(TRITON) X-100; 독일 베젤 소재의 비와이케이 케미 게엠베하(BYK Chemie GMBH)로부터 입수가능한 디스퍼스비와이케이 (DISPERSBYK) 190; 아민, 예컨대 올레일아민 및 도데실아민; 골격에 8개 초파의 탄소를 갖는 아민, 예컨대 3-(N, N-다이메틸도데실암모니오) 프로판설포네이트(SB12); 미국 펜실베이니아주 엑스턴 소재의 크레이 밸리 유에스에이, 엘엘씨(Cray Valley USA, LLC)로부터 입수가능한 SMA 1000; 1,2-프로판다이올, 트라이에탄올아민, 다이메틸아미노에탄올; 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2013/0011764호에 개시된 4차 아민 및 계면활성제를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 하나 이상의 계면활성제가 이온성 수지 코팅 용액에 사용되는 경우, 계면활성제는 열 공정에 의해 수송 보호 층으로부터 제거될 수 있으며, 여기서 계면활성제는 열 처리의 온도에서 휘발되거나 또는 분해되고, 생성된 화합물은 열 처리의 온도에서 휘발된다. 일부 실시 형태에서, 선택적 이온성 수지에는 계면활성제가 실질적으로 없다. "실질적으로 없는"이라 함은, 이온성 수지가 중량 기준으로 0% 내지 0.5%, 0% 내지 0.1%, 0% 내지 0.05% 또는 심지어 0% 내지 0.01%의 계면활성제를 함유함을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 선택적 이온성 수지는 계면활성제를 함유하지 않는다. 계면활성제는 계면활성제의 용매로 세척 또는 행굼으로써 선택적 이온성 수지로부터 제거될 수 있다. 용매는 물, 알코올(예컨대, 메탄올, 에탄올 및 프로판올), 아세톤, 에틸 아세테이트, 알킬 용매(예컨대, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄 및 옥탄), 메틸 에틸 케톤, 에틸 에틸 케톤, 다이메틸 에테르, 석유 에테르, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 다이메틸포름아미드, 다이메틸설폴사이드, 클로로포름, 사염화탄소, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0075] 수지 보호 층은 이온성 수지 코팅 용액을 라이너 또는 이형 라이너 상에 코팅함으로써 이온성 수지 코팅 용액으로부터 형성될 수 있다. 이어서, 직조 또는 부직 비전도성 기재의 제1 주 표면이 이온성 수지 코팅 용액과 접촉하여 배치될 수 있다. 직조 또는 부직 비전도성 기재는 라이너로부터 제거되고, 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분이 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅된다. 선택적으로, 새로운 라이너 또는 동일한 라이너가 동일하거나 상이한 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅될 수 있고, 이어서 직조 또는 부직 비전도성 기재의 제2 주 표면이 이온성 수지 코팅 용액과 접촉하여 배치될 수 있다. 직조 또는 부직 비전도성 기재는 라이너로부터 제거되고, 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분이 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅된다. 이어서, 직조 또는 부직 비전도성 기재가 열 처리, 예를 들어 오븐으로부터의 열 또는 오븐을 통한 공기 흐름에 노출되어, 이온성 수지 코팅 용액으로부터 휘발성 화합물, 예를 들어 용매를 제거하여, 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나, 및 이온성 수지를 갖는 수송 보호 층을 생성하며, 이온성 수지는 적어도 하나의 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅한다. 수송 보호 층을 제조하기 위한 대안적인 접근법은 이온성 수지 코팅 용액을 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나의 제1 및/또는 제2 주 표면 상에 직접 코팅한 후, 열 처리 - 예를 들어, 오븐으로부터의 열 또는 오븐을 통한 공기 흐름 - 를 수행하여, 이온성 수지 코팅 용액으로부터 휘발성 화합물, 예를 들어 용매를 제거하여, 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나, 및 이온성 수지를 갖는 수송 보호 층을 생성하는 단계를 포함할 것이며, 이온성 수지는 적어도 하나의 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅한다. 코팅 용액의 양이 코팅 후에 너무 많다면, 직조 또는 부직 비전도성 기재는, 예를 들어 이온성 수지 코팅 용액의 일부를 제거하기 위하여, 열 처리 전에 2를 코터의 납(nip)을 통해 이동될 수 있다.

[0076] 선택적 이온성 수지가 전구체 이온성 수지의 형태인 경우, 섬유를 포함하는 직조 또는 부직 비전도성 기재의 적어도 한쪽의 주 표면을 전구체 수지로 코팅함으로써 수송 보호 층이 형성될 수 있는데, 여기서는 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분이 전구체 이온성 수지로 코팅된다. 이어서, 직조 또는 부직 비전도성 기재의 전구체 이온성 수지 코팅은 열 경화, 화학 방사선 경화 및 e-빔 경화를 포함하지만 이로 한정되지 않는 당업계에 알려진 임의의 기술에 의해 경화될 수 있다. 전구체 이온성 수지는 전구체 이온성 수지의 경

화학 및 이온성 수지의 원하는 최종 특성에 따라 경화제, 촉매, 사슬 전달제, 사슬 연장제 등 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 이온성 수지 전구체의 경화는 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나, 및 이온성 수지를 갖는 수송 보호 층을 생성하며, 이온성 수지는 적어도 하나의 직조 또는 부직 비전도성 기재의 섬유 표면의 적어도 일부분을 코팅한다.

[0077] 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 압력 및 열 중 적어도 하나를 포함할 수 있는 종래의 라미네이션 기술을 사용하여 이온 투과성 막의 표면에 라미네이팅됨으로써, (선택적 이형 라이너(32)를 갖지 않는 상태의) 도 1a에 도시된 바와 같은 막 조립체를 형성할 수 있다. 제2 수송 보호 층이 이온 투과성 막의 반대편 표면에 라미네이팅됨으로써, 도 1b에 도시된 바와 같은 막 조립체를 형성할 수 있다. 라미네이션은 직접 접합, 예를 들어 수송 보호 층과 이온 투과성 막의 용융 접합을 포함할 수 있다. 용융 접합이 사용되는 경우, 적어도 수송 보호 층 및 이온 투과성 막 중 적어도 하나의 표면이 용융 또는 가열되어 흐를 수 있게 하고, 이어서 함께 라미네이팅된 후, 냉각시켜 수송 보호 층과 이온 투과성 막을 함께 융합시킨다.

[0078] 수송 보호 층은 다수의 층을 가질 수 있다. 수송 보호 층을 형성하는 층들의 개수는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 적어도 하나의 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 수송 보호 층은 둘 이상의 층을 포함한다. 수송 보호 층의 층들은 동일한 조성물일 수 있거나, 둘 이상의 상이한 조성물을 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명의 막 조립체 및 막-전극 조립체는 이온 투과성 막(도 1a, 도 1b 및 도 3의 요소(20))을 포함한다. 당업계에 알려진 이온 투과성 막이 사용될 수 있다. 이온 투과성 막은 종종 분리막으로 지칭되며, 이온 교환 수지, 예를 들어, 수송 보호 층의 선택적 이온성 수지에 대해 앞서 논의된 것들로 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막은 플루오르화 이온 교환 수지를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 유용한 이온 투과성 막은 당업계에 알려진 이온 교환 수지 및/또는 이오노머로 제조되거나 또는 막 필름으로서 구매 가능할 수 있고, 미국 엘라웨어주 월밍تون 소재의 듀폰으로부터 입수가능한 나파온 PFSA 막(NAFION PFSA MEMBRANE); 벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이(SOLVAY)로부터 입수가능한 퍼플루오로설폰산인 아퀴비온 PFSA; 일본 도쿄 소재의 아사히 글라스로부터 입수가능한 플루오로중합체 이온 교환막인 플래미온 및 셀레미온; 독일 비티하임-베싱겐 소재의 푸마텍으로부터 입수가능한 FKS, FKB, FKL, FKE 양이온 교환막 및 FAB, FAA, FAP 및 FAD 음이온 교환막을 포함한 푸마셉 이온 교환막, 및 이온 교환막인 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 분말 또는 수용액으로서 입수가능한, 상표명 "3M825EW"로 입수가능한, 825 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 쓰리엠 컴퍼니로부터 분말 또는 수용액으로서 입수가능한, 상표명 "3M725EW"로 입수가능한, 725 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 및 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 재료를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온 투과성 막의 제조에 유용한 이온 교환 수지는 수송 보호 층과 관련하여 본 명세서에서 앞서 개시된 이온 교환 수지 및/또는 이오노머 수지일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막은 플루오로중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막의 플루오로중합체는 중량 기준으로 약 10% 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 90%, 약 30% 내지 약 90% 또는 심지어 40% 내지 약 90%의 불소를 함유할 수 있다.

[0080] 본 발명의 이온 투과성 막은 상업적 공급자로부터 독립형 필름으로 입수될 수 있거나, 또는 적절한 용매 중 적절한 이온 투과성 막 수지의 용액을 코팅하고, 이어서 가열하여 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 이온 투과성 막은 이온 투과성 막 코팅 용액으로부터 이형 라이너 상에 용액을 코팅하고, 이어서 이온 투과성 막 코팅 용액 코팅을 건조시켜 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다.

[0081] 임의의 적합한 코팅 방법을 사용하여 이온 투과성 막 코팅 용액을 이형 라이너 상에 코팅할 수 있다. 전형적인 방법은 핸드 브러싱, 노치 바 코팅, 유체 베어링 다이 코팅, 퀸션 로드 코팅, 유체 베어링 코팅, 슬롯-공급식 나이프 코팅, 및 3롤 코팅을 비롯한, 수동적 방법 및 기계적 방법 둘 모두를 포함한다. 가장 통상적으로 3롤 코팅이 사용된다. 코팅은 1회 통과 또는 다회 통과로 달성될 수 있다. 다회 통과의 코팅은 코팅 중량을, 이온 투과성 막의 균열에 있어서의 상응하는 증가 없이, 증가시키는 데 유용할 수 있다.

[0082] 이온 투과성 막 코팅 용액 내의 용매의 양은, 중량 기준으로, 약 5 내지 약 95%, 약 10 내지 약 95%, 약 20 내지 약 95%, 약 30 내지 약 95%, 약 40 내지 약 95%, 약 50 내지 약 95%, 약 60 내지 약 95%, 약 5 내지 약 90%, 약 10 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 90%, 약 30 내지 약 90%, 약 40 내지 약 90%, 약 50 내지 약 90%, 약 60 내지 약 90%, 약 5 내지 약 80%, 약 10 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 80%, 약 30 내지 약 80%, 약 40 내지 약 80%, 약 50 내지 약 80%, 약 60 내지 약 80%, 약 5% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 70%, 약 30 내지 약 70%, 약 40 내지 약 70%, 또는 심지어 약 50 내지 약 70%일 수 있다.

- [0083] 이온 투파성 막 코팅 용액 내의 이온 투파성 수지(예를 들어, 이온 교환 수지 및 이오노머 수지를 포함한 이온 성 수지)의 양은, 중량 기준으로, 약 5 내지 약 95%, 약 5 내지 약 90%, 약 5 내지 약 80%, 약 5 내지 약 70%, 약 5 내지 약 60%, 약 5 내지 약 50%, 약 5 내지 약 40%, 약 10 내지 약 95%, 약 10 내지 약 90%, 약 10 내지 약 80%, 약 10 내지 약 70%, 약 10 내지 약 60%, 약 10 내지 약 50%, 약 10 내지 약 40%, 약 20 내지 약 95%, 약 20 내지 약 80%, 약 20 내지 약 70%, 약 20 내지 약 60%, 약 20 내지 약 50%, 약 20 내지 약 40%, 약 30 내지 약 95%, 약 30 내지 약 90%, 약 30 내지 약 80%, 약 30 내지 약 70%, 약 30 내지 약 60%, 또는 심지어 약 30 내지 약 50%일 수 있다.
- [0084] 이온 투파성 막의 두께는 약 5 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 15 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 약 15 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 15 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 또는 심지어 약 15 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 탄소 섬유를 포함하는 적어도 하나의 다공성 전극을 포함한다. 본 발명의 다공성 전극은 전기 전도성이 있고, 다공성은 전극의 단위 부피당 일어나는 반응에 대한 활성 표면적의 양을 증가시킴으로써, 그리고 애노드액 및 캐소드액이 다공성 영역 내로 투과하여 이러한 추가적인 표면적에 접근할 수 있게 함으로써 거기서 일어나는 산화/환원 반응을 촉진시킨다. 탄소 섬유를 포함하는 다공성 전극은 직조 및 부직 섬유 매트, 직조 및 부직 섬유 종이, 펠트 및 천(직물) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 다공성 전극의 탄소 섬유는 유리상 탄소, 비정질 탄소, 그레핀, 탄소 나노튜브 및 흑연을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 특히 유용한 다공성 전극 재료는 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천(직물)을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0086] 다공성 전극의 두께는 약 10 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 250 마이크로미터, 또는 심지어 약 25 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터일 수 있다. 다공성 전극의 다공도는, 부피 기준으로, 약 5% 내지 약 95%, 약 5% 내지 약 90%, 약 5% 내지 약 80%, 약 5% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 95%, 약 10% 내지 90%, 약 10% 내지 약 80%, 약 10% 내지 약 70%, 약 10% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 95%, 약 20% 내지 약 90%, 약 20% 내지 약 80%, 약 20% 내지 약 70%, 약 20% 내지 약 70%, 약 30% 내지 약 95%, 약 30% 내지 약 90%, 약 30% 내지 약 80%, 또는 심지어 약 30% 내지 약 70%일 수 있다.
- [0087] 다공성 전극 내의 탄소 섬유의 양은, 중량 기준으로, 적어도 약 30%, 적어도 약 40%, 적어도 약 50%, 적어도 약 60%, 적어도 약 70%, 적어도 약 80%, 적어도 약 90% 또는 심지어 적어도 약 95%일 수 있다.
- [0088] 다공성 전극은 직조 및 부직 섬유 매트 및 직조 및 부직 섬유 종이, 펠트, 및 천의 단일 층 또는 다수의 층, 특별한 유용성을 갖는 다층 종이 및 펠트일 수 있다. 다공성 전극이 다수의 층을 포함하는 경우, 사용될 수 있는 층들의 수에는 특별한 제한이 없다. 그러나, 본 발명의 전극 조립체 및 막 조립체의 두께를 가능한 얇게 유지하려는 일반적인 바람이 있기 때문에, 다공성 전극은 약 2 내지 약 20개의 층, 약 2 내지 약 10개의 층, 약 2 내지 약 8개의 층, 약 2 내지 약 5개의 층, 약 3 내지 약 20개의 층, 약 3 내지 약 10개의 층, 약 3 내지 약 8개의 층, 또는 심지어 약 3 내지 약 5개의 층의 직조 및 부직 섬유 매트 및 직조 및 부직 섬유 종이, 펠트, 및 천을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 약 2 내지 약 20개의 층, 약 2 내지 약 10개의 층, 약 2 내지 약 8개의 층, 약 2 내지 약 5개의 층, 약 3 내지 약 20개의 층, 약 3 내지 약 10개의 층, 약 3 내지 약 8개의 층, 또는 심지어 약 3 내지 약 5개의 층의 탄소 종이, 탄소 펠트 및/또는 탄소 천을 포함한다.
- [0089] 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 표면 처리되어 주어진 애노드액 또는 캐소드액에 대하여 다공성 전극의 습윤성을 강화하거나 또는 주어진 애노드액 또는 캐소드액의 화학 조성과 관련된 산화-환원 반응에 대한 다공성 전극의 전기화학적 활성을 제공하거나 강화할 수 있다. 표면 처리는 화학적 처리, 열 처리 및 플라즈마 처리 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 다공성 전극의 열 처리는 산화성 대기, 예를 들어 산소 및 공기 중에서의 승온으로의 가열을 포함할 수 있다. 열 처리는 약 100 내지 약 1000°C, 약 100 내지 약 850°C, 약 100 내지 약 700°C, 200 내지 약 1000°C, 약 200 내지 약 850°C, 약 200 내지 약 700°C, 약 300 내지 약 1000°C, 약 300 내지 약 850°C, 또는 심지어 약 300 내지 약 700°C의 온도에서 수행될 수 있다. 열 처리의 지속시간은 약 0.1시간 내지 약 60시간, 약 0.25시간 내지 약 60시간, 약 0.5시간 내지 약 60시간, 약 1시간 내

지 약 60시간, 약 3시간 내지 약 60시간, 약 0.1시간 내지 약 48시간, 약 0.25시간 내지 약 48시간, 약 0.5시간 내지 약 48시간, 약 1시간 내지 약 48시간, 약 3시간 내지 약 48시간, 약 0.1시간 내지 약 24시간, 약 0.25시간 내지 약 24시간, 약 0.5시간 내지 약 24시간, 약 1시간 내지 약 24시간, 약 3시간 내지 약 24시간, 약 0.1시간 내지 약 12시간, 약 0.25시간 내지 약 12시간, 약 0.5시간 내지 약 12시간, 약 1시간 내지 약 12시간, 또는 심지어 약 3시간 내지 약 48시간일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 약 300°C 내지 약 700°C의 온도에서 약 0.01시간 및 12시간 동안 공기, 산소, 수소, 질소, 아르곤 및 암모니아 분위기 중 적어도 하나에서 열적으로 처리된 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함한다.

[0090] 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 친수성일 수 있다. 이것은 다공성 전극이 수용성 애노드액 및/또는 캐소드 액 용액과 함께 사용될 때 특히 유익할 수 있다. 액체, 예컨대 물, 캐소드액 및/또는 애노드액의 액체 흐름 배터리 전극의 기공 내로의 흡수는 액체 흐름 배터리의 촉적 작동을 위한 핵심 특성으로서 고려될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전극의 기공의 100%가 액체로 충전되어, 액체와 전극 표면 사이의 최대 계면을 생성할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 전극의 기공의 약 30% 내지 약 100%, 약 50% 내지 약 100%, 약 70% 내지 약 100% 또는 심지어 약 80% 내지 100%가 액체로 충전될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 90도 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 85도 내지 약 0도, 약 70도 내지 약 0도, 약 50도 내지 약 0도, 약 30도 내지 약 0도, 약 20도 내지 약 0도, 또는 심지어 약 10도 내지 약 0도일 수 있다.

[0091] 전극 조립체는, 이온 투과성 막이 다공성 전극으로 대체되는 것을 제외하고는, 막 조립체의 제조와 유사하게 제조될 수 있다. 다공성 전극을 앞서 형성된 수송 보호 층의 제2 표면에 라미네이팅함으로써 (도 2에서, 선택적 이형 라이너들(30, 32)을 갖지 않는 상태의) 전극 조립체가 형성될 수 있다. 라미네이션은 직접 접합, 예를 들어 다공성 전극에 대한 수송 보호 층의 용융 접합을 포함할 수 있다. 용융 접합이 사용되는 경우, 적어도 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 적어도 하나의 표면이 용융 또는 가열되어 흐를 수 있게 하고, 이어서 함께 라미네이팅된 후, 냉각시켜 수송 보호 층과 다공성 전극을 함께 융합시킨다.

[0092] 일부 실시 형태에서, 본 발명은 또한 막-전극 조립체를 제공한다. 본 발명의 수송 보호 층, 이온 투과성 막, 다공성 전극 및 그들의 상응하는 막 조립체 및 전극 조립체는 막-전극 조립체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 도 3은 막-전극 조립체(300)의 개략적인 측단면도를 도시한다. 막-전극 조립체(300)는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20); 각각 제1 및 제2 수송 보호 층(10, 12) - 각각의 수송 보호 층은 각각 제1 표면(10a, 12a), 및 각각 반대편의 제2 표면(10b, 12b)을 가짐 - 을 포함한다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제1 표면(10a)과 접촉하고 있고, 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)은 제2 수송 보호 층의 제1 표면(12a)과 접촉하고 있다. 막-전극 조립체(300)는 각각 제1 및 제2 다공성 전극(40, 42)을 추가로 포함하며, 각각의 다공성 전극은 각각 제1 표면(40a, 42a), 및 각각 반대편의 제2 표면(40b, 42b)을 가지며; 제1 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)과 인접, 근접 또는 접촉하고 있고, 제2 다공성 전극(42)의 제1 표면(42a)은 제2 수송 보호 층(12)의 제2 표면(12b)과 인접, 근접 또는 접촉하고 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)에 인접하고 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 다공성 전극(42)의 제1 표면(42a)은 제2 수송 보호 층(12)의 제2 표면(12b)에 인접하고 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)에 근접하고 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 다공성 전극(42)의 제1 표면(42a)은 제2 수송 보호 층(12)의 제2 표면(12b)에 근접하고 있다. 다른 실시 형태에서, 제1 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)과 접촉하고 있다. 다른 실시 형태에서, 제2 다공성 전극(42)의 제1 표면(42a)은 제2 수송 보호 층(12)의 제2 표면(12b)과 접촉하고 있다. 막-전극 조립체(300)는 하나 이상의 선택적 이형 라이너들(30, 32)을 추가로 포함할 수 있다.

[0093] 본 발명의 수송 보호 층, 이온 투과성 막, 다공성 전극 및 그들의 상응하는 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체는, 예를 들어 액체 흐름 배터리, 예를 들어 레독스 흐름 배터리에 사용하기 위한 전기화학 전지를 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 하나 이상을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막 조립체들 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 도 4는 전기화학 전지(400)의 개략적인 측단면도를 도시하며, 전기화학 전지는 막-전극 조립체(300), 단부 플레이트들(50, 50')을 포함하며, 단부 플레이트들은 각각 유체 입구 포트들(51a, 51a'), 및 각각

유체 출구 포트들(51b, 51b'), 각각 유동 채널들(55, 55') 및 각각 제1 표면(50a, 52a)을 갖는다. 전기화학 전지(400)는 또한 집전체들(60, 62)을 포함한다. 막-전극 조립체(300)는 도 3에 나타나 있다. 전기화학 전지(400)는 다공성 전극들(40, 42), 수송 보호 층들(10, 12) 및 이온 투과성 막(20)을 포함하고, 이를 모두는 앞서 기재된 바와 같다. 단부 플레이트들(50, 51)은, 각각 표면들(50a, 52a)을 통해 각각 다공성 전극들(40, 42)과 전기 통신하고 있다. 지지 플레이트들은 도시되어 있지 않지만, 집전체들(60, 62)의 외측 표면에 인접하게 배치될 수 있다. 지지 플레이트는 집전체로부터 전기적으로 격리되고 기계적 강도를 제공하고 전지 조립의 압착을 용이하게 하도록 지지한다. 일부 실시 형태에서, 전기화학 전지(400)는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10)을 포함하는 막 조립체(100)를 포함한다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제1 표면(10a)과 접촉하고 있다(도 1a 참조). 일부 실시 형태에서, 전기화학 전지(400)는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10), 및 제1 표면(12a) 및 반대편의 제2 표면(12b)을 갖는 제2 수송 보호 층(12)을 포함하는 막 조립체(110)를 포함한다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제1 표면(10a)과 접촉하고 있다. 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)은 제2 수송 보호 층(12)의 제1 표면(12a)과 접촉하고 있다(도 1b 참조). 일부 실시 형태에서, 전기화학 전지(400)는 제1 표면(40a) 및 반대편의 제2 표면(40b)을 갖는 다공성 전극(40), 및 제1 표면(10a) 및 반대편의 제2 표면(10b)을 갖는 제1 수송 보호 층(10)을 포함하는 전극 조립체(200)를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)과 인접, 근접 또는 접촉하고 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극(40)의 제1 표면(40a)은 제1 수송 보호 층(10)의 제2 표면(10b)과 접촉하고 있다(도 2 참조). 단부 플레이트들(50, 50')은 유체 입구 및 출구 포트, 그리고 애노드액 및 캐소드액 용액이 전기화학 전지를 통해 순환되도록 하는 유동 채널들을 포함한다. 애노드액은 플레이트(50)를 통과하고 캐소드액은 플레이트(50')를 통과한다고 가정하면, 유동 채널들(55)은 애노드액이 다공성 전극(40)과 접촉하고 그 안으로 유입되도록 하여, 전지의 산화-환원 반응이 용이하게 한다. 유사하게, 캐소드액의 경우에, 유동 채널들(55')은 캐소드액이 다공성 전극(42)과 접촉하고 그 안으로 유입되도록 하여, 전지의 산화-환원 반응이 용이하게 한다. 집전체는 외부 회로에 전기적으로 연결될 수 있다.

[0094] 본 발명의 전기화학 전지는 본 명세서에 개시된 막 조립체, 전극 조립체, 수송 보호 층, 다공성 전극 및 이온 투과성 막 중 적어도 하나로부터 제조되는 다수의 전극-막 조립체를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 명세서에 기재된 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른, 적어도 둘의 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지가 제공된다. 도 5는 유동 채널들(55, 55')을 갖는 쌍극 플레이트들(50'') 및 단부 플레이트들(50, 50')에 의해 분리되는 막-전극 조립체들(300)을 포함하는 전기화학 전지 스택(410)의 개략적인 측단면도를 도시한다. 쌍극 플레이트들(50'')은, 예를 들어, 애노드액이 하나의 세트의 채널들(55)을 통과하도록 하고, 캐소드 액이 제2 세트의 채널들(55')을 통과하도록 한다. 전지 스택(410)은 다수의 전기화학 전지들을 포함하고, 각각의 전지는 막-전극 조립체 및 상응하는 인접한 쌍극 플레이트 및/또는 단부 플레이트들에 의해 표현된다. 지지 플레이트들은 도시되어 있지 않지만, 집전체들(60, 62)의 외측 표면에 인접하게 배치될 수 있다. 지지 플레이트는 집전체로부터 전기적으로 격리되고 기계적 강도를 제공하고 전지 조립의 압착을 용이하게 하도록 지지한다. 애노드액 및 캐소드액 입구 및 출구 포트 및 상응하는 유체 분배 시스템은 도시되어 있지 않다. 이 특징부들은 당업계에 알려진 바와 같이 제공될 수 있다.

[0095] 본 발명의 수송 보호 층, 이온 투과성 막, 다공성 전극 및 그들의 상응하는 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 액체 흐름 배터리, 예를 들어 레독스 흐름 배터리를 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 하나 이상을 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 일 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막 조립체들 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 도 6은 막-전극 조립체(300)를 포함하는 예시적인 단일 전지 액체 흐름 배터리(500)의 개략도를 도시하고, 단일 전지 액체 흐름 배터리는 수송 보호 층들(10, 12), 이온 투과성 막(20) 및 다공성 전극들(40, 42), 집전체들(60, 62), 애노드액 저장소(70) 및 애노드액 유체 분배(70'), 및 캐소드액 저장소(72) 및 캐소드액 유체 분배 시스템(72')을 포함한다. 유체 분배 시스템을 위한 펌프는 도시되어 있지 않다. 집전체들(60, 62)은 전기 부하(도시되지 않음)를 포함하는 외부 회로에 연결될 수 있다. 단일 전지 액체 흐름 배터리가 도시되어 있지만, 액체 흐름 배터리는 다수의 전기화학 전지, 즉 전지 스택을 포함할 수 있음이 당업계에 알려져 있다. 추가적으로, 다수의 전지 스택들이 액체 흐름 배터리, 예컨대, 직렬로 연결된 다수의 전지 스택들을 형성하는 데 사용될 수 있다. 본

발명의 수송 보호 층, 이온 투과성 막, 다공성 전극 및 그들의 상응하는 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 다수의 전지들을 갖는 액체 흐름 배터리, 예를 들어, 도 5의 다중 전지 스택을 제조하는 데 사용될 수 있다. 유동장이 제시되지만, 필수 요건은 아니다.

[0096] 본 발명의 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 개선된 전지 단락 저항 및 전지 저항을 제공할 수 있다. 전지 단락 저항은 전기화학 전지가, 예를 들어, 전극의 전도성 섭유에 의해 막에 생긴 천공으로 인해 단락된 저항의 측정치이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 적어도 하나를 포함하는, 본 발명의 실시예 부분에 기재된 바와 같은 시험 전지의 전지 단락 저항은 1000 ohm-cm^2 초과, 5000 ohm-cm^2 초과 또는 심지어 10000 ohm-cm^2 초과일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전지 단락 저항은 약 $10000000 \text{ ohm-cm}^2$ 미만일 수 있다. 전지 저항은 도 4에 도시된 막 조립체를 통해, 즉 전지를 측방향으로 가로지르는 전기화학 전지의 전기 저항의 측정치이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 적어도 하나를 포함하는, 본 발명의 실시예 부분에 기재된 바와 같은 시험 전지의 전지 저항은 약 0.01 내지 약 10 ohm-cm^2 , 0.01 내지 약 5 ohm-cm^2 , 약 0.01 내지 약 1 ohm-cm^2 , 약 0.04 내지 약 0.5 ohm-cm^2 또는 심지어 약 0.07 내지 약 0.1 ohm-cm^2 일 수 있다.

[0097] 본 발명의 일부 실시 형태에서, 액체 흐름 배터리는 레독스 흐름 배터리, 예를 들어, 바나듐 레독스 흐름 배터리(VRFB)일 수 있고, V^{3+}/V^{2+} 황산염 용액은 음의 전해질("애노드액")의 역할을 하고 V^{5+}/V^{4+} 황산염 용액은 양의 전해질("캐소드액")의 역할을 한다. 그러나, V^{2+}/V^{3+} 대 $\text{Br}^-/\text{ClBr}_2$, Br_2/Br^- 대 S/S^{2-} , Br^-/Br_2 대 Zn^{2+}/Zn , $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 대 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 대 Br_2/Br^- , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 대 Br_2/Br^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 대 $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 및 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, 산성/염기 성 화학물질을 포함하지만 이로 한정되지 않는 기타 레독스 화학물질이 고려되고, 본 발명의 범주 내에 있음을 이해할 것이다. 액체 흐름 배터리에 유용한 다른 화학물질은, 예를 들어, 미국 특허 출원 제2014/028260호, 제2014/0099569호, 및 제2014/0193687에 개시되어 있는 배위 화학물질 및 예를 들어, 미국 특허 공개 제2014/370403호 및 특허 협력 조약에 의해 국제 출원 공개된 WO 2014/052682호의 유기 착물들을 포함하며, 이들 모두 전체적으로 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0098] 막-전극 조립체의 제조 방법은 막 조립체의 수송 보호 층의 노출된 표면, 예를 들어 도 1a 및 도 1b의 제2 표면(10b) 및/또는 제2 표면(12b) 각각을 다공성 전극의 표면, 즉 도 3의 표면(40a 및/또는 42a)에 라미네이팅하는 단계를 포함한다. 막-전극 조립체의 다른 제조 방법에서는, 전극 조립체의 수송 보호 층의 노출된 표면, 예를 들어 도 2의 제2 표면(10a)이 이온 투과성 막의 표면, 즉 도 1a 및 도 1b의 표면(20a 및/또는 20b)에 라미네이팅된다. 이는 손으로 또는 열 및/또는 압력 하에 종래의 라미네이션 장비를 이용하여 수행될 수 있다. 막-전극 조립체의 제조 방법은 수송 보호 층과 다공성 전극 및/또는 수송 보호 층과 이온 투과성 막을 직접 접합하는 단계, 예를 들어 용융 접합하는 단계를 포함할 수 있다. 용융 접합이 사용되는 경우, 막 조립체 및 전극 조립체를 제조하기 위한 앞서 기재된 용융 접합 기술이 막-전극 조립체의 다양한 구성요소들을 접합하는 데 사용될 수 있다.

[0099] 막 조립체, 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 어느 하나가 전기화학 전지 또는 배터리의 제조 동안 형성될 수 있다. 조립체의 구성요소들은 전지 또는 배터리에서 원하는 순서대로 서로 상하로 적층될 수 있으며, 이에 따라 전지 그 자체의 기계적 양태는 조립체를 함께 유지할 수 있다. 예를 들어, 막-전극 조립체의 구성요소인 제1 다공성 전극, 제1 수송 보호 층, 이온 투과성 막, 제2 수송 보호 층 및 제2 다공성 전극이 이 순서대로 적층될 수 있다. 이어서, 적층된 구성요소들은, 예를 들어, 단일 전지의 단부 플레이트들 또는 다수의 전지들을 갖는 스택의 쌍극 플레이트들 및 단부 플레이트들 사이에, 임의의 기타 필요한 개스킷/밀봉 재료와 함께 조립된다. 이어서, 플레이트들은, 그 사이에 있는 막-전극 조립체와 함께, 보통 기계적 수단, 예컨대 볼트, 클램프 등에 의해 서로 결합되며, 플레이트들은 막-전극 조립체를 전지 내의 위치에 함께 유지하기 위한 수단을 제공한다. 이러한 방식으로 함께 유지되는 막-전극 조립체는 고유적으로 막 조립체(이온 투과성 막 및 수송 보호 층) 및 전극 조립체(다공성 전극 및 수송 보호 층)를 포함한다.

[0100] 본 발명의 선택된 실시 형태는 하기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다:

[0101] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 막 조립체를 제공하고, 막 조립체는

[0102] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막; 및

[0103] 제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온

투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상이다.

[0104] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 수송 보호 층을 추가로 포함하며, 제2 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상인 제1 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0105] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 200 ml/(cm² min) 이상인 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0106] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 100 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0107] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 200 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0108] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0109] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 중합체 섬유가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아이미드, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 제6 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0110] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 무기 섬유를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0111] 제9 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 무기 섬유가 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암면 중 적어도 하나를 포함하는 제8 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0112] 제10 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 두께가 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터인 제1 실시 형태 내지 제9 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0113] 제11 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 전극 조립체를 제공하고, 전극 조립체는

[0114] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고 탄소 섬유를 포함하는 다공성 전극;

[0115] 제1 수송 보호 층을 포함하며, 제1 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있고, 제1 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율은 약 100 ml/(cm² min) 이상이다.

[0116] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 200 ml/(cm² min) 이상인 제11 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0117] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 100 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 제11 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0118] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 수송 보호 층의 5 kPa에서의 수투과율이 약 200 ml/(cm² min) 내지 1000 ml/(cm² min)인 제11 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0119] 제15 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함하는 제11 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.

[0120] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 친수성인 제11 실시 형태 내지 제15 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.

- [0121] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 제11 실시 형태 내지 제16 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.
- [0122] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 중합체 섬유가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리실폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 제17 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.
- [0123] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 무기 섬유를 포함하는 제11 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.
- [0124] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 무기 섬유가 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암면 중 적어도 하나를 포함하는 제19 실시 형태에 따른 막 조립체를 제공한다.
- [0125] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 수송 보호 층의 두께가 약 55 마이크로미터 내지 약 100 마이크로미터인 제11 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 제공한다.
- [0126] 제22 실시 형태에서, 본 발명은 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공하고, 막-전극 조립체는
- [0127] 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막;
- [0128] 제1 및 제2 수송 보호 층 - 각각의 수송 보호 층은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖고, 제1 표면과 제2 표면 사이가 유체 연통되고, 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.80 내지 약 0.98이며, 이온 투과성 막의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 이온 투과성 막의 제2 표면은 제2 수송 보호 층의 제1 표면과 접촉하고 있고, 제1 및 제2 수송 보호 층은 섬유를 포함하는 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 포함하며, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율은 약 $100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 이상임 -; 및
- [0129] 제1 및 제2 다공성 전극 - 각각의 다공성 전극은 탄소 섬유를 포함하고, 각각의 다공성 전극은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 포함하며, 제1 다공성 전극의 제1 표면은 제1 수송 보호 층의 제2 표면에 근접하고 있고, 제2 다공성 전극의 제1 표면은 제2 수송 보호 층의 제2 표면과 근접하고 있음 - 을 포함한다.
- [0130] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율이 약 $200 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 이상인 제22 실시 형태에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0131] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율이 약 $100 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 내지 $1000 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 인 제22 실시 형태에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0132] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 5 kPa에서의 수투과율이 약 $200 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 내지 $1000 \text{ ml}/(\text{cm}^2 \text{ min})$ 인 제22 실시 형태에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0133] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함하는 제22 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0134] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 친수성인 제22 실시 형태 내지 제26 실시 형태 중 어느 하나에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0135] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 중합체 섬유를 포함하는 제22 실시 형태 내지 제27 실시 형태 중 어느 하나에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0136] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 중합체 섬유가 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리실폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 제28 실시 형태에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.
- [0137] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나가 비전도성 무기 섬유를 포함하는

제22 실시 형태 내지 제29 실시 형태 중 어느 하나에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.

[0138] 제31 실시 형태에서, 본 발명은, 비전도성 무기 섬유가 세라믹, 봉소, 규소, 규산마그네슘, 규산칼슘 및 암연 중 적어도 하나를 포함하는 제30 실시 형태에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.

[0139] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 및 제2 수송 보호 층 중 적어도 하나의 두께가 약 55 마이크로미터 내지 100 마이크로미터인 제22 실시 형태 내지 제31 실시 형태 중 어느 하나에 따른 액체 흐름 배터리를 위한 막-전극 조립체를 제공한다.

[0140] 제33 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.

[0141] 제34 실시 형태에서, 본 발명은 제11 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.

[0142] 제35 실시 형태에서, 본 발명은 제22 실시 형태 내지 제32 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 위한 전기화학 전지를 제공한다.

[0143] 제36 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.

[0144] 제37 실시 형태에서, 본 발명은 제11 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.

[0145] 제38 실시 형태에서, 본 발명은 제22 실시 형태 내지 제32 실시 형태 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.

실시예

[0147] 이들 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 달리 나타내지 않는 한, 사용한 용매 및 다른 시약은 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 입수하였다.

재료	
약어 또는 상표명	설명
쓰리엠 PFSA PEM	미국 특허 제 7,348,088 호의 실시예 부분에 기재된 막 제조 절차에 따라 3M825EW로부터 제조된 20 마이크로미터 두께의 막.
GDL H2315	독일 바인하임 소재의 프로이텐베르크 퓨엘 셀 컴포넌트 테크놀로지스 에스아운트코.카(Freudenberg Fuel Cell Component Technologies SE&CO.KG)로부터 상표명 “프로이텐베르크 GDL H2315”로 입수 가능한, 0.025 MPa에서 210 마이크로미터의 두께, 95 g/m ² 의 면적 중량, 400 l/m ³ s의 공기 투과율 및 1 MPa에서 4.5 mOhm/cm ² 의 관통 평면 전기 저항을 갖는 탄소 종이(기체 확산 층).
GDL 39AA	독일 비스바덴 소재의 에스지엘 그룹(SGL Group)으로부터 상표명 “시그라세트(SIGRACET) GDL 39AA”로 입수 가능한, 280 마이크로미터의 두께, 50 g/m ² 의 평량 및 5 mOhm/cm ² 의 전기 저항률을 갖는 탄소 종이.
3M825EW	미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 “3M825EW”로 입수 가능한, 825 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머의 수용액.
3M725EW	쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 “3M725EW”로 입수 가능한, 725 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머의 수용액.
825EW 쓰리엠 이오노머 분말	3M825EW의 분무 건조된 분말
725EW 쓰리엠 이오노머 분말	3M725EW의 분무 건조된 분말
825EW 쓰리엠 이오노머 분산물	에탄올과 탈이온수의 70/30 중량/중량 혼합물 중 825EW 쓰리엠 이오노머 분말의 20% 고형물 분산물.
725EW 쓰리엠 이오노머 분산물	에탄올과 탈이온수의 70/30 중량/중량 혼합물 중 725EW 쓰리엠 이오노머 분말의 3% 고형물 분산물.
황산산화바나듐(IV) n-수화물, 99.9%	일본 오사카 소재의 와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)로부터의 황산산화바나듐(IV) n-수화물, 99.9%.
콜코트(COLCOAT) PX	콜코트 컴퍼니, 리미티드(COLCOAT CO., LTD.)로부터 상표명 콜코트 PX로 입수 가능한 에틸-실리케이트의 축합물.(일본 도쿄 소재)
200 모쿠(200Moku)	일본 도쿄 히노 소재의 엔비씨 메시텍 인크.(NBC Meshtec Inc.)로부터 상표명 200 모쿠로 입수 가능한 폴리프로필렌 메시 천.
75(65)-49PTNW	일본 도쿄 주오구 소재의 디오 케미칼즈, 리미티드(DIO CHEMICALS, LTD.)로부터 상표명 “75(65)-49PTNW”로 입수 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천.
T-NO.90T	일본 도쿄 히노 소재의 엔비씨 메시텍 인크.로부터 상표명 “T-NO.90T”로부터의 “75(65)-49PTNW”로 입수 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천.
세파르(SEFAR) PET 07-64/45	일본 오사카 소재의 유통업체 세미텍 컴퍼니,

	리미티드(Semitec Co., Ltd.)를 통해 스위스 하이덴 소재의 세파르 아게(Sefar AG)로부터 상표명 “세파르 PET 07-64/45”로 입수 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천.
세파르 PET 07-30/21	일본 오사카 소재의 유통업체 세미텍 컴퍼니, 리미티드를 통해 스위스 하이덴 소재의 세파르 아게로부터 상표명 “세파르 PET 07-30/21”로 입수 가능한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천.
엘타스(ELTAS) 폴리프로필렌 PO3015	일본 도쿄 지요다구 소재의 아사히 카세이 컴퍼니, 리미티드(Asahi Kasei Co., Ltd.)로부터 상표명 “엘타스 폴리프로필렌 PO3015”로 입수 가능한 폴리프로필렌 부직포.
그레이드 8000111 유리	미국 매사추세츠주 소재의 홀링스워스 앤드 보스(Hollingsworth & Vose)로부터 상표명 “그레이드 8000111 글라스”로 입수 가능한 미세 유리 섬유 부직포.
포레플론(POREFLON) 막 HPW-045-30	일본 오사카 소재의 스미토모 일렉트릭 인더스트리즈, 리미티드(Sumitomo Electric Industries, Ltd.)로부터 상표명 “포레플론 막 HPW-045-30”으로 입수 가능한 PTFE 부직포.

[0149]

시험 방법 및 절차

[0150]

전지 단락 저항 시험 방법

[0152]

홍콩 소재의 프리시전 마스테크 엔터프라이즈 컴퍼니 리미티드(Precision Mastech Enterprise Co., Ltd)로부터 입수 가능한 디지털 멀티미터 MAS-344를 사용하여 전자적 단락(electronic short) 측정을 수행하였다. 테스터의 단자를 케이블을 사용하여 전지 조립체의 접전기 플레이트에 접속함으로써 단락 저항 측정을 수행하였다(전지 조립체의 설명에 대한 하기의 “전기화학 전지 제조 절차(일반적)” 참조). __전지 조립체 내로의 어떠한 기체 또는 액체 스트림 없이 주위 조건에서 모든 측정을 행하였다. 결과는 ohm-cm² 단위로 기록되어 있다.

[0153]

전지 저항 시험 방법

[0154]

양성 및 음성 전해질 저장 용기로서 2개의 플라스틱 병(100 ml 부피)을 준비하였다. 30 ml의 V4 용액(실시예의 제조 절차에 기재된 바와 같이 제조됨)을 양성 전해질 저장 용기 내로 첨가하고, 30 ml의 V3 용액(실시예의 제조 절차에 기재된 바와 같이 제조됨)을 음성 전해질 저장 용기 내로 첨가하였다. 병으로부터 펌프 및 전지까지 튜빙 연결부를 부착하였다. (전지 조립체의 설명에 대한 하기의 전기화학 전지 제조 절차 (일반적) 참조). 미국 일리노이주 버넌 힐스 소재의 콜-파머 인스트루먼트 컴퍼니(Cole-Parmer Instrument Company)로부터 상표명 “마스터 플렉스(Master Flex)”로 입수 가능한 연동 펌프를 사용함으로써 12 ml/min으로 전해질 저장 용기로부터 전해질을 펌핑하였다. 전기 케이블 연결부를 부착하였다.

[0155]

네덜란드 에인트호번 소재의 이비움 테크놀로지즈(Ivium Technologies)로부터 이비움스탯으로서 입수 가능한 포텐시오스탯(potentiostat)을 사용함으로써 전기화학 측정을 통해 전지 저항을 제공하였다. 레독스 흐름 배터리의 방전 시에 인가된 전류 밀도 및 전지 전압으로 옴의 법칙에 의해 주어지는 총 저항으로서 전지 저항을 정의하였으며, 그것은 옴 저항 및 전하 물질 이동 저항(charge mass transport resistance)으로 구성되었다. 일본 오사카부 오사카시 스미요시구 미나미스미요시 1-3-23 소재의 쓰루가 일렉트릭 코포레이션(TSURUGA ELECTRIC CORPORATION)으로부터 입수 가능한, 모델 3569로서 입수 가능한 임피던스 미터를 사용함으로써 1 kΩ에서의 옴 저항을 직접 측정하였다. 그럼으로써, 계산된 전지 저항으로부터 측정된 옴 저항을 감산하여 전하 물질 이동 저항을 얻었다. 결과는 ohm-cm² 단위로 기록되어 있다.

[0156]

방전을 통한 전지 저항 측정에 대한 프로토콜을 하기에 예시하였다.

[0157]

단계 1: 초기 충전

[0158]

1-1) 80 mA/cm²에서 1.8 V의 전압으로 전지를 충전한다.

[0159]

1-2) 전류가 5 mA/cm² 미만으로 하강할 때까지 1.6 V에서 유지한다.

[0160]

1-3) 개방 회로 전압(OCV)을 30분 동안 유지한다.

[0161]

단계 2: 방전 시의 전지 분극

[0162]

2-1) 160 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.

- [0163] 2-2) OCV에서 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0164] 2-1 및 2-2를 17회 반복한다.
- [0165] 2-3) 140 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.
- [0166] 2-4) 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0167] 2-5) 120 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.
- [0168] 2-6) 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0169] 2-7) 100 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.
- [0170] 2-8) 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0171] 2-9) 80 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.
- [0172] 2-10) 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0173] 2-11) 60 mA/cm²에서 45초 동안 전지를 방전시킨다.
- [0174] 2-12) 180초 동안 휴지 상태에 둔다.
- [0175] 각각의 방전 사이에는, 180초 휴지 기간을 이용하여 다음 펠스 전에 전지가 안정 상태로 회복되도록 하였다. 전압 및 전류 값을 시간의 함수로서 기록하였다. 방전 동안 휴지 전압과 최소 전압 사이의 차이를 얻고 그것을 인가된 전류로 나눔으로써 전지 저항 값을 계산하였다.
- [0176] 두께 시험 방법
- [0177] 일본 가나가와 소재의 미츠토요 코포레이션(Mitsutoyo Corporation)으로부터 입수 가능한 ID-S112 디지매틱 인디케이터(Digimatic Indicator)를 사용하여 1 mm 미만의 모든 두께 값을 측정하였다. 팁(17 mm)을 통해 수직 방향으로 샘플에 인가된 압력은 200 kPa이었다. 결과는 마이크로미터로 기록되어 있다.
- [0178] 직조 매트 개구(x/y) 시험 방법
- [0179] 일본 도쿄 소재의 올림푸스 코포레이션(OLYMPUS CORPORATION)으로부터 상표명 "BX51"로 입수 가능한 통상적인 현미경을 사용하여 직조 매트의 개구의 치수를 측정하였다. 현미경은 CCD 카메라를 구비하고 있으며, 획득된 이미지를 일본 도쿄 소재의 플로벨 컴퍼니, 리미티드(FLOVEL CO., LTD.)로부터 상표명 "플로벨 필링 시스템 (FLOVEL Filing System)"으로 입수 가능한 특정 소프트웨어를 사용함으로써 분석하였다. 개구 창이 직사각형 형상으로 나타났을 때, 더 짧은 변은 x축으로 나타났고 더 긴 변은 y축으로 나타났다. 결과는 5회 측정의 평균(단위: 마이크로미터)으로서 기록되어 있다.
- [0180] 평면내 수투과율 시험 방법(도 7a 및 도 7b 참조)
- [0181] 평면내 수투과율 시험을 위하여, 수송 보호 층(TPL)을 통상적인 다이를 사용하여 5 cm × 1 cm 조각으로 수동으로 다이 커팅하였다. 수투과율 시험 장치(1000)가 도 7a 및 도 7b에 도시되어 있다. 도 7a는 (U자형 개스킷(1020) 및 수송 보호 층(1010)의 평면을 통한) 개략적인 단면 평면도를 나타내고, 도 7b는 수투과율 시험 장치(1000)의 (도 7a에 표시된 선을 통한) 개략적인 측단면도를 나타낸다. 수투과율 시험 장치(1000)는 상기에 나타낸 크기의 시트의 형태로 커팅된 수송 보호 층(1010), U자형 개스킷(1020), 상부 흑연 블록(1030a) 및 하부 흑연 블록(1030b), 상부 스테인리스 강 플레이트(1040a) 및 하부 스테인리스 강 플레이트(1040b), 연동 펌프(도 시되지 않음)를 통해 장치에 물을 공급하기 위한 유체 입구 튜브(1050), 및 U자형 개스킷(1020)을 통해 탄소 플레이트를 사이에 형성된 채널(1060)을 포함한다. 채널(1060)은 수송 보호 층(1010)으로의 유체 흐름, 예를 들어 물 흐름을 가능하게 한다. U자형 개스킷(1020)을 하부 흑연 블록(1030b)의 상부 주 표면 상의 주연부를 따라 배치한다. 수송 보호 층(1010)을 또한 하부 흑연 블록(1030b)의 상부 주 표면 상에 배치하고, 도 7a에 도시된 바와 같이 위치설정한다. 이어서, 도 7b에 도시된 바와 같이, 상부 흑연 블록(1030a)을 U자형 개스킷(1020) 및 수송 보호 층(1010)의 상부 상에 배치하였다. U자형 개스킷(1020)을 수송 보호 층(1010)의 두께보다 수 마이크로미터 더 얇도록 선택하였다. U자형 개스킷(1020)은 실리콘 보강 유리 섬유 메시 및/또는 폴리이미드 광학 등급 필름이었으며, 이들은 TPL 두께에 대해 목표 두께에 이르도록 조합될 수 있다. 상부 흑연 블록(1030a), 하부 흑연 블록(1030b), U자형 개스킷(1020) 및 수송 보호 층(1010)을 포함한 스택을 상부 스테인리스 강 플레이트(1040a)와 하부 스테인리스 강 플레이트(1040b) 사이에 개재시키고, 볼트 및 너트(도시되지 않음)에

의해 정위치에 고정하였다. 볼트를 죄는 동안, U자형 개스킷(1020)은 물이 수투과율 시험 장치(1000)의 외부로 누설되는 것을 방지하기에 충분한 압력을 받았지만, U자형 개스킷(1020)은 2% 초과로 압축되지 않았다. 상부 스테인리스 강 플레이트(1040a) 및 상부 흑연 블록(1030a) 둘 모두는, 그들의 두께를 통해 커팅되고 서로 정렬되어, 2 mm 내경을 갖는 유체 입구 투브(1050)가 그 안에 장착될 수 있게 한 구멍을 포함하였다. 유체 입구 투브(1050)는 압력 변환기(P)를 포함한다.

[0182] 미국 일리노이주 베년 힐스 소재의 콜-파머 인스트루먼트 컴퍼니로부터 상표명 "마스터 플렉스"로 입수 가능한 연동 펌프를 통해, 탈이온수를 유체 입구 투브(1050)를 통해 수투과율 시험 장치(1000) 내로 주입하였다. 물이 채널(1060) 내로 유입되었으며, 수송 보호 층(1010)을 통해 장치 밖으로 유출된다. 물의 3개의 상이한 유량 (34.3, 68.3 및 103.4 ml/min)에서 일본 도쿄 소재의 나가노 케이키 컴퍼니, 리미티드(Nagano Keiki Co., Ltd.)로부터 상표명 "KL60-173"으로 입수 가능한 압력 변환기(P)에 의해 입구 압력을 측정하였으며, 이어서 입구 압력과 유량 사이의 선형 회귀 표현을 최소 제곱 접근법을 사용하여 계산하였다. 이 식(유량 vs. 압력)에 기초하여, 일정 압력, 5 kPa에서의 탈이온수의 유량을 결정하였다. 이어서, 이 값을 물이 장치 밖으로 유출되는 데 이용 가능한 면적(수송 보호 층(1010)의 두께 × 수송 보호 층의 길이, 5 cm)으로 나누고, 이어서 평면내 수투과율을 나타내기 위한 측정기준으로서 사용하였다. 5 kPa에서의 수투과율로 불리는 이 파라미터의 단위는 ml/(cm² min)이었다.

[0183] 부피 다공도 계산

[0184] 주어진 수송 보호 층의 부피 다공도를 앞서 논의된 식으로부터 계산하였다: 부피 다공도 = 1 - (Ds/Dm).

[0185] 실시예 제조 절차

[0186] 20% 고형물 825EW 이오노머 용액의 제조 방법

[0187] 336 g의 에탄올 및 144 g의 탈이온수를 교반 막대를 구비한 1 L 유리병에 첨가하였다. 120 g의 분말형 825EW 이온-전도성 중합체(3M 825EW 이오노머)를 첨가하고, 균일하게 분산될 때까지 수 시간 동안 교반하였다.

[0188] 3% 고형물 725EW 이오노머 용액의 제조 방법

[0189] 135.8 g의 에탄올 및 58.2 g의 탈이온수를 첨가하고, 교반 막대를 구비한 500 mL 유리병에 첨가하였다. 6 g의 분말형 725EW 이온-전도성 중합체(3M 725EW 이오노머)를 첨가하고, 균일하게 분산될 때까지 수 시간 동안 교반하였다.

[0190] 이온 교환막의 제조 방법

[0191] 다이네온 컴퍼니(Dyneon Co.)로부터 입수 가능한 40% 고형물 분산물의 825EW 이온-전도성 중합체(3M 825EW 이오노머)(설폰산 기 당량: 825)를 다이 코터를 사용함으로써 폴리이미드 기재(50 마이크로미터 두께) 상에 코팅하고, 이어서 200°C에서 3분 동안 어닐링하였다. PEM의 두께를 20 μm로 조정하였다.

[0192] 전극의 제조 방법

[0193] 탄소 종이, 39AA(에스지엘 카본 컴퍼니, 리미티드(SGL Carbon Co., LTD.)로부터 입수 가능함)를 주위 조건 하에서 400°C에서 24시간 동안 열 처리하여 친수성 표면을 생성하였다. 이러한 방식으로, 전극을 제조하였다.

[0194] 팽창된 폴리프로필렌 메시 구성요소의 제조 방법

[0195] 구매 가능한 폴리프로필렌 메시는 전형적으로 150 마이크로미터보다 더 두꺼우며, 이에 따라 구매 가능한 메시 천의 2축-연신에 의해 더 얇은 폴리프로필렌 메시 천을 생성하였다. 원래의 직물(메시)을 일본 교토 소재의 이모토 머시너리 컴퍼니, 리미티드(IMOTO MACHINERY CO., LTD.)로부터 입수 가능한, 가열 챔버 내에 위치된 2축-연신 기 상에 처킹(chucking)에 의해 고정시키고, 목표 구조물에 따라 명시된 기간 동안 10 mm/min으로 140°C에서 팽창시켰다. 팽창된 폴리프로필렌 메시는 더 얇았으며, 원래의 것보다 더 큰 개구를 가졌다.

[0196] 이오노머 코팅으로 덮인 수송 보호 층(TPL)의 제조 방법

[0197] 메시 천 또는 부직 구성요소를 에탄올/물(=70%/30%) 중 3% 고형물 이오노머(725EW) 분산물 내로 딥핑하고 인출하였다. 이어서, 과량의 분산물을 공기 제트류로 날려 보내고, 수송 보호 구성요소를 120°C에서 5분 동안 건조시켰다. 이러한 방식으로, 이오노머 코팅으로 덮인 수송 보호 층을 제조하였다.

[0198] 에틸-실리케이트의 축합물 코팅으로 덮인 수송 보호 층(TPL)의 제조 방법

- [0199] 3% 고형물 이오노머(725EW) 분산물을 2% 에틸-실리케이트의 축합물 분산물로 대체한 것을 제외하고는, 에틸-실리케이트의 축합물 코팅으로 덮인 수송 보호 층(TPL)을 이오노머 코팅으로 덮인 TPL과 유사하게 제조하였다.
- [0200] V02 -V4 용액(양극용 전해질)의 제조 방법
- [0201] 704.3 g의 탈이온수를 측정하고, 플라스틱 병에 첨가하였다. 후드에서, 임의의 반응의 열을 모니터링하면서, 528.5 g의 9S-98%(평균 96.5%) 황산을 상기 플라스틱 병에 서서히 부었다. 이러한 방식으로, 1 리터의 5.2 M 황산 용액을 제조하였다. 1 L 메스 유리 플라스크의 질량을 저울 영점 조정하고, 이어서 673.2 g의 반딜(IV) 설피릭(Vandyl (IV) sulfuric) 3.4 수화물($\text{VOSO}_4 \cdot 3.4 \text{H}_2\text{O}$, 3 몰, 3 몰에서 50.94 g/mol) 탈이온수를 메스 플라스크에 있는 1 리터 표시선에 도달하도록, 혼합하면서 서서히 첨가하였다. 메스 플라스크의 내용물을 2 리터 플라스틱 병에 부었다. 플라스크를 5.2 황산 용액으로 채우고, 이어서 그것을 플라스틱 병에 첨가하였다. 이러한 방식으로, 양성 전해질용으로 2 리터의 1.5 M VOSO_4 , 2.6 M H_2SO_4 -V4 용액을 제조하였다.
- [0202] V02 -V3 용액(음극용 전해질)의 제조 방법
- [0203] 양성 및 음성 전해질을 위하여 2개의 플라스틱 병(100 ml 부피)을 준비하였다. 30 ml의 V4 용액을 각각의 플라스틱 병에 첨가하였다. 병으로부터 펌프 및 전지까지 투빙 연결부를 부착하였다. 펌프를 통한 유체 펌핑을 시작하고, 전기 케이블 연결부를 부착하였다. 용액의 유량을 12 ml/min으로 설정하였다.
- [0204] OCV를 검사하여, 연결부가 형성되었고 용액이 펌핑되고 있음을 확보하였다. 이어서, 전지 전압이 1.8 V에 도달 할 때까지 80 mA/cm²의 충전 전류를 인가하였다. 전류가 2 mA/cm² 미만으로 감소될 때까지 전지 전압을 1.8 V로 유지하였다. 이 시점에서, 상이한 상태의 두 용액이 2개의 플라스틱 병에 있었다. 양성 전해질에 대한 병에는 V5 용액(황색을 띤 색을 가짐)이, 그리고 음성 전해질에 대한 다른 병에는 V3 용액(녹색을 띤 색을 가짐)이 존재하였다. 이러한 방식으로, 음성 전해질용 V3 용액을 제조하였다.
- [0205] 전기화학 전지 제조 절차(일반적)
- [0206] 전극 재료 및 수송 보호 층(TPL)을 통상적인 다이를 사용하여 5 cm² 조각으로 수동으로 다이 커팅하였다. 5 cm²의 다이-커팅된 TPL 조각을 20 µm 3M 825EW 막의 각각의 변에 배치하였다. 5 cm²의 다이-커팅된 전극 재료 두 조각을 TPL에 인접하게 배치하였다. 시험 전지의 흐름 플레이트들은 구매가능한 5 cm² 활성 영역을 갖는 단일 사행 유동 채널로서, 미국 뉴멕시코주 앤버커키 소재의 퓨얼 셀 테크놀로지즈(Fuel Cell Technologies)로부터 입수 가능하였다. 시험된 실시예들을 도 4에 도시된 것과 같은 일반적 구성으로 전지 내에 조립하였는데, 이때 실시예의 5 cm² 면적이 흐름 플레이트들의 5 cm² 면적과 정렬되게 하였다. 전지 조립체는 2개의 픽처 프레임 개스킷을, 각각이 플레이트들 중 하나에 인접하게 하여, 추가로 포함하였다. 개스킷 개구의 크기는 탄소 종이(전극) 및 TPL이 개스킷 프레임과 정렬될 수 있게 구성되어, 개스킷이 이온 교환막 상에서 밀봉할 수 있게 하였다. 전지 내에 조립한 후에, 110 in lbf 토크로 별모양 패턴으로 전지의 볼트를 죄었다. 픽처 프레임 개스킷을 스페이서로서 또한 사용하였다. 픽처 프레임 개스킷을 사용하여, 각각의 탄소 종이(전극)의 압축에 대한 하드 스톱(hard stop)을 설정하였다. 픽처 프레임 개스킷들은 실리콘 보강 유리 섬유 메시 및/또는 폴리아미드 광학 등급 필름이었으며, 이들을 50% 압축률에 대한 하드 스톱에 상응하는 목표 두께에 이르도록 조합하였다. 압축률은 하기 식으로서 정의하였다:
- $$\text{압축률 (\%)} = [(T_p + T_e - T_g)/T_e] \times 100$$
- [0207] 여기서,
- [0208] T_p는 수송 보호 층의 두께였다.
- [0209] T_e는 전극의 두께였다.
- [0210] T_g는 개스킷의 두께였다.
- [0211] 실시예 1의 제조 절차: (막-전극 조립체)
- [0212] 폴리프로필렌 메시 천, 200모쿠를 9 cm × 9 cm 조각으로 다이 커팅하고, 가열 챔버 내에 위치된 2축-연신기 상에 처킹에 의해 고정시켰다. 이어서, 그것을 10 mm/min으로 140°C에서 11분 30초 동안 팽창시켰다. 실시예 1(Ex. 1)의 TPL인 팽창된 메시 천을 5 cm² 조각으로 수동으로 다이 커팅하고, 이어서 "전기화학 전지 제조 절차(일반적)"에 기재된 방법으로 전극 및 막과 조립하였다. 기재된 바와 같이, 막-전극 조립체의 형성 시에, 막 조립체 및 전극 조립체를 마찬가지로 고유적으로 형성하였다.

[0214] 실시예 2의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0215] 폴리프로필렌 메시 천, 200모쿠를 $9\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 조각으로 다이 커팅하고, 가열 챔버 내에 위치된 2축-연신기 상에 쳐킹에 의해 고정시켰다. 이어서, 그것을 10 mm/min으로 140°C에서 11분 30초 동안 팽창시켰다. 팽창된 메시 천을 에탄올/물(=70%/30%) 중 3% 고형물 이오노머(725EW) 분산물 내로 딥핑하고 인출하였다. 이어서, 과량의 분산물을 공기 제트류로 날려 보내고, 이어서 메시 천을 120°C에서 5분 동안 건조시켰다. 실시예 2(Ex.2)의 TPL인 얹어진 메시 천을 5 cm^2 조각으로 수동으로 다이 커팅하고, 이어서 "전기화학 전지 제조 절차(일반적)"에 전술된 방법으로 전극 및 막과 조립하였다.

[0216] 실시예 3의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0217] 연신 공정에서 11분 30초를 14분으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 실시예 3(Ex. 3)을 제조하였다.

[0218] 비교예 4의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0219] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천, 75(65)-49PTNW로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 비교예 4(CE-4)를 제조하였다.

[0220] 비교예 5의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0221] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천, 75(65)-49PTNW로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 비교예 5(CE-5)를 제조하였다.

[0222] 비교예 6의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0223] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천, T-NO.90T로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 비교예 6(CE-6)을 제조하였다.

[0224] 비교예 7의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0225] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천, 세파르 PET 07-64/45로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 비교예 7(CE-7)을 제조하였다.

[0226] 비교예 8의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0227] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 메시 천, 세파르 PET 07-30/21로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 비교예 8(CE-8)을 제조하였다.

[0228] 비교예 9의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0229] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 폴리프로필렌 부직포인, 제공받은 그대로의 엘타스 폴리프로필렌 P03015로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 비교예 9(CE-9)를 제조하였다.

[0230] 비교예 10의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0231] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 폴리프로필렌 부직포인, 제공받은 그대로의 엘타스 폴리프로필렌 P03015로 대체하고, 725EW 이오노머 분산물을 제공받은 그대로의 콜코트 PX로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2와 유사하게 비교예 10(CE-10)을 제조하였다.

[0232] 비교예 11의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0233] 미세 유리 섬유 부직포, 그레이드 8000111 글라스를 $10\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ 조각으로 커팅하고, 일본 도쿄 소재의 야마토 사이언티픽 컴퍼니, 리미티드(Yamato Scientific Co., Ltd.)로부터 입수 가능한 머플로(Muffle Furnace) FC310 내에 넣었다. 이어서, 온도를 350°C로 상승시키고, 10분 동안 유지하였다. 처리된 부직포를 에탄올/물(=70%/30%) 중 3% 고형물 이오노머(725EW) 분산물 내로 딥핑하고 편평한 PTFE 시트로 인출하였다. 이어서, 그 것을 실온에서 10분 동안 그리고 120°C에서 5분 동안 건조시켰다.

[0234] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 상기 방법으로 처리된 미세 유리 섬유 부직포로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 비교예 11(CE-11)을 제조하였다.

[0235] 비교예 12의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0236] 팽창된 폴리프로필렌 메시 천을 제공받은 그대로의 PTFE 부직포, 포레플론 막 HPW-045-30으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 1과 유사하게 비교예 12(CE-12)를 제조하였다.

[0237] 비교예 13의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0238] 각각의 면에 PTFE 부직포의 이중 시트를 적용한 것을 제외하고는, 비교예 12와 유사하게 비교예 13(CE-13)을 제조하였다.

[0239] 비교예 14의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0240] TPL 없이 "전기화학 전지 제조 절차(일반적)"에서 전술된 방식으로 비교예 14(CE-14)를 제조하였다.

[0241] 비교예 15의 제조 절차: (막-전극 조립체)

[0242] TPL 없이 50 마이크로미터 두께의 3M 825EW 막을 사용하여 "전기화학 전지 제조 절차(일반적)"에서 전술된 방식으로 비교예 15(CE-15)를 제조하였다.

[0243] 전술된 시험 방법을 사용하여 실시예 및 비교예를 시험하였다. 결과가 하기 표 1 및 표 2에 나타나 있다. 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 대하여 개구 치수를 측정하였다. 비교예는 공급자가 표기한 개구 값을 사용하였다.

[0244] [표 1]

예	TPL	TPL 표면 개질제	TPL 유형	TPL 개구 치수 (x/y) (마이크로미터)	TPL 두께 (마이크로미 터)	5 kPa 에서의 수투과율 (mL/cm ² min)	부피 다공도	막 두께 (마이크로미터)
Ex. 1	PP	PP	직조 매트	350/530	75	212.8	0.842	20
Ex. 2	PP	이오노머	직조 매트	350/530	75	220.0	0.838	20
Ex. 3	PP	이오노머	직조 매트	445/800	60	203.9	0.857	20
CE-4	PET	이오노머	직조 매트	290/340	74	83.0	0.838	20
CE-5	PET	PET	직조 매트	290/340	74	92.3	0.860	20
CE-6	PET	이오노노머	직조 매트	202/202	130	95.5	0.700	20
CE-7	PET	이오노노머	직조 매트	64/64	50	65.4	0.688	20
CE-8	PET	이오노노머	직조 매트	30/30	50	40.8	0.506	20
CE-9	pp	PP	부직포	-	70	29.8	0.77.9	20
CE-10	pp	PX	부직포	-	70	26.9	0.76.9	20
CE-11	GF	이오노노머	부직포	-	120	31.4	0.828	20
CE-12	PTFE	PTFE	부직포	-	25	2.9	0.787	20
CE-13	PTFE	PTFE	부직포	-	50	2.9	0.787	20
CE-14	-	-	-	-	-	-	-	20
CE-15	-	-	-	-	-	-	-	50

PP: 폴리프로필렌.

PET: 폴리에틸렌 테레프탈레이트

PX: 쿨코트 PX

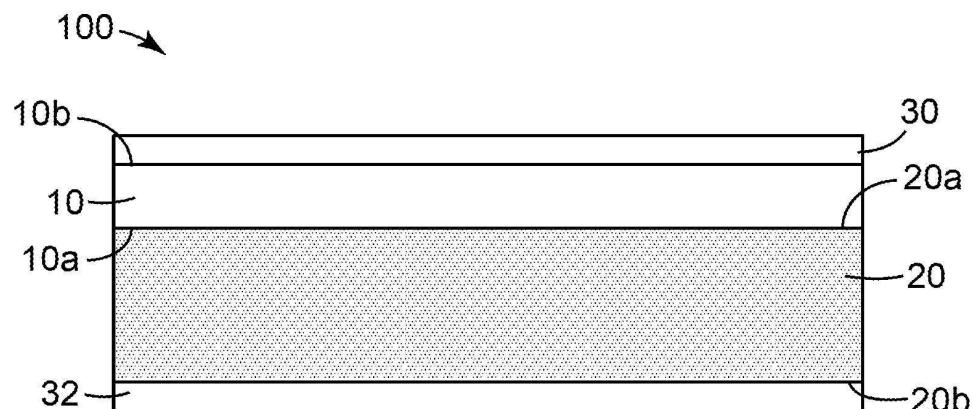
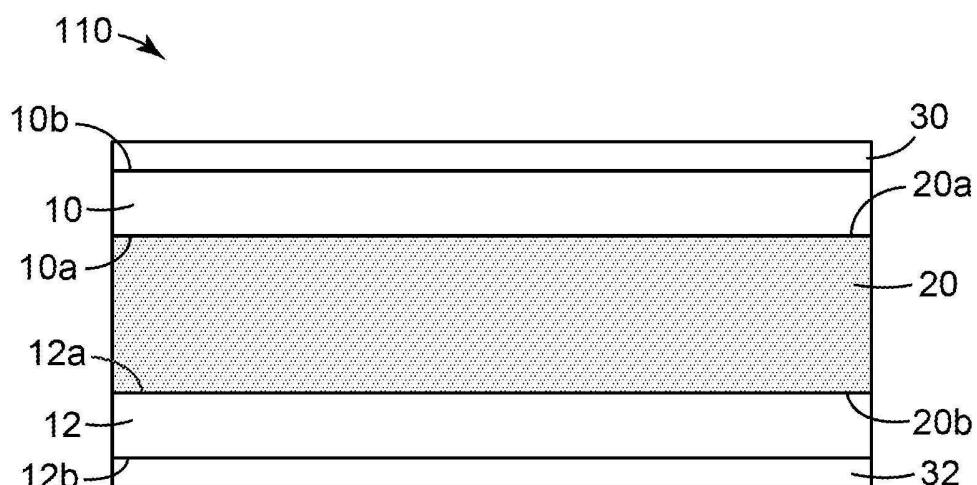
[0245]

[0246]

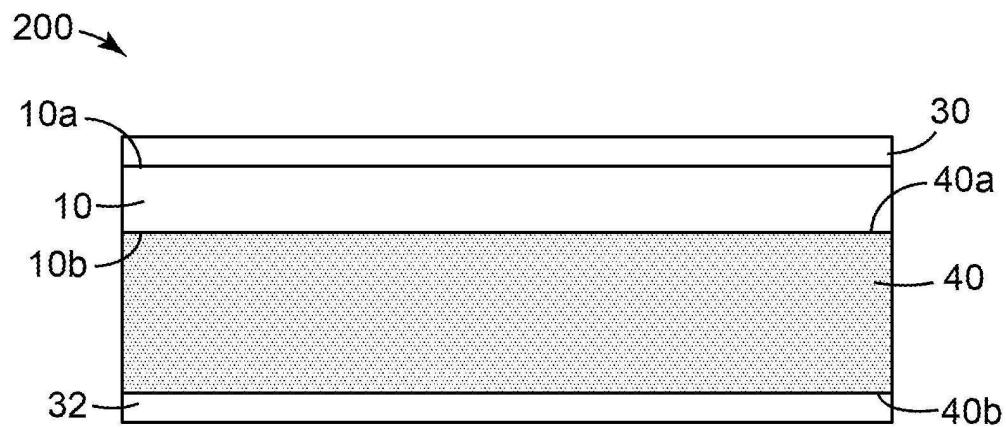
[표 2]

예	단락 저항 (ohm-cm ²)	방전 시의 전지 저항		
		총계 (ohm-cm ²)	옴 저항 (ohm-cm ²)	물질 이동 저항 (ohm-cm ²)
Ex. 1	>10 k	0.563	0.205	0.359
Ex. 2	>10 k	0.561	0.195	0.365
Ex. 3	>10 k	0.542	0.173	0.370
CE-4	>10 k	0.611	0.259	0.352
CE-5	>10 k	0.657	0.301	0.356
CE-6	>10 k	0.676	0.300	0.376
CE-7	>10 k	0.666	0.306	0.360
CE-8	>10 k	0.686	0.238	0.448
CE-9	>10 k	0.765	0.298	0.467
CE-10	7k	0.759	0.274	0.485
CE-11	>10 k	0.674	0.285	0.390
CE-12	500	0.687	0.295	0.392
CE-13	>10 k	0.683	0.277	0.406
CE-14	40	해당 없음	해당 없음	해당 없음
CE-15	>10 k	0.863	0.312	0.550

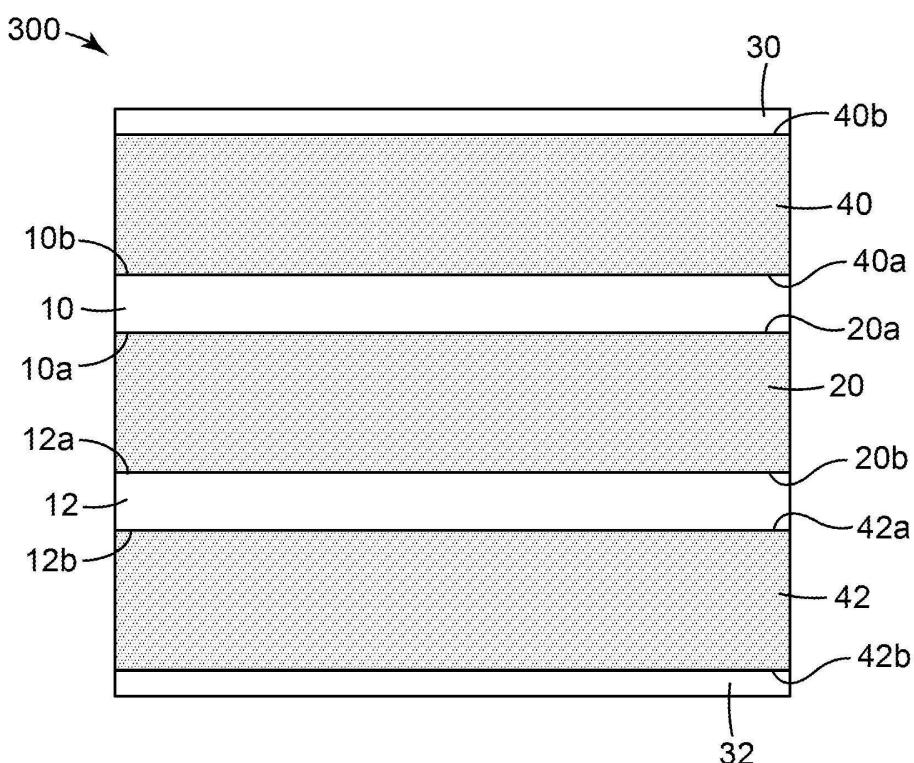
[0247]

도면**도면1a****도면1b**

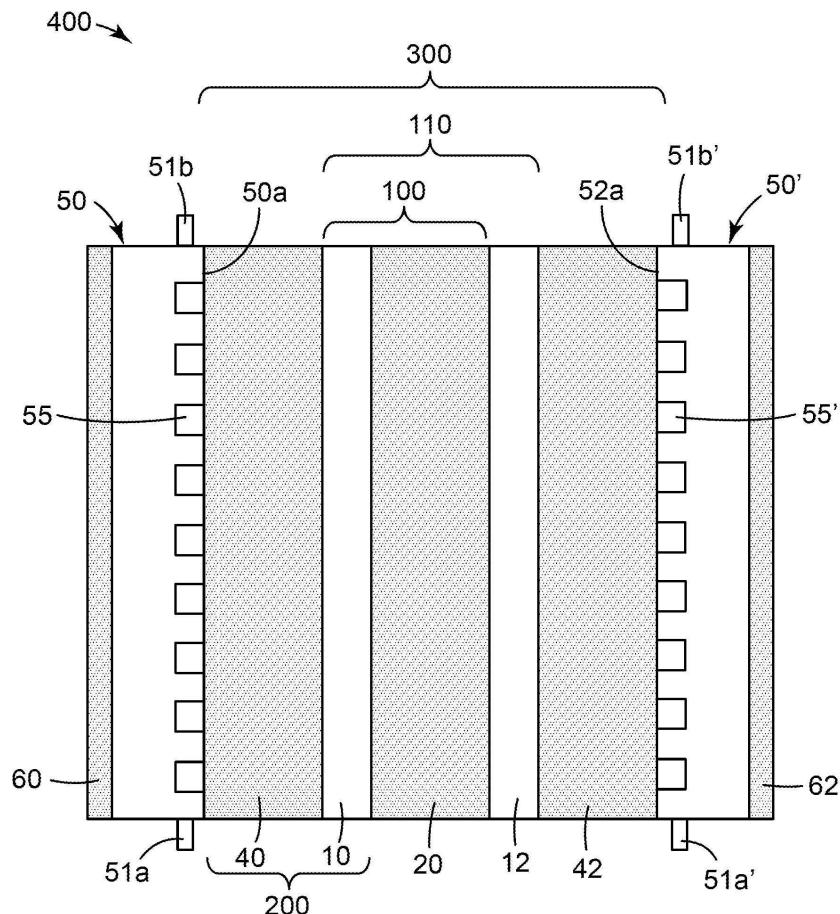
도면2



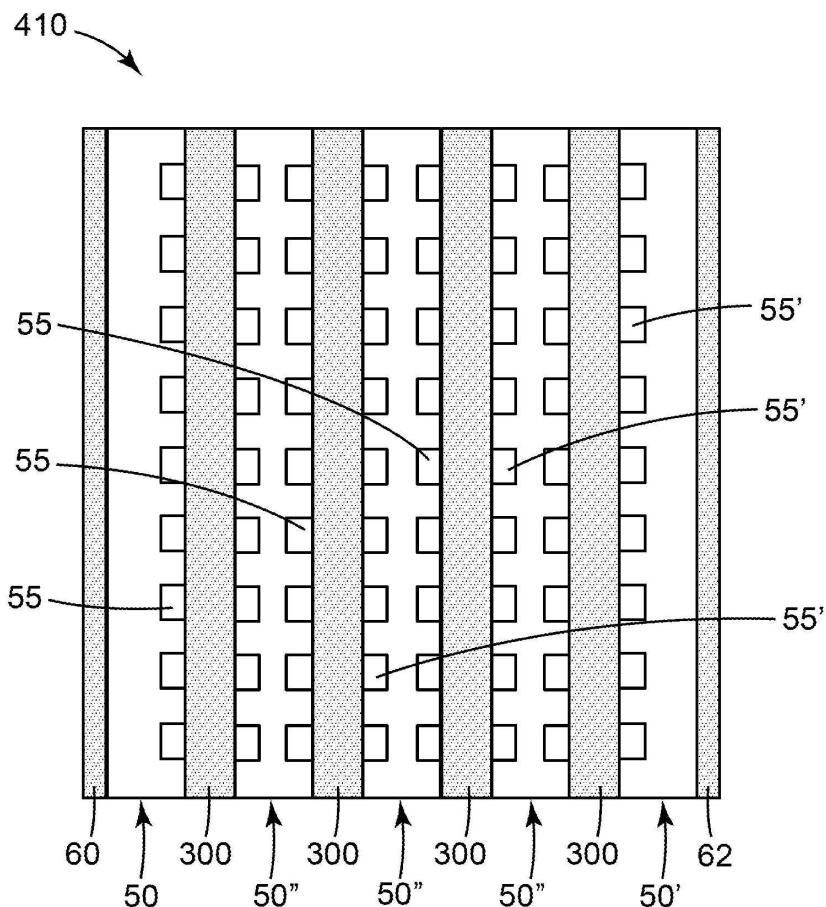
도면3



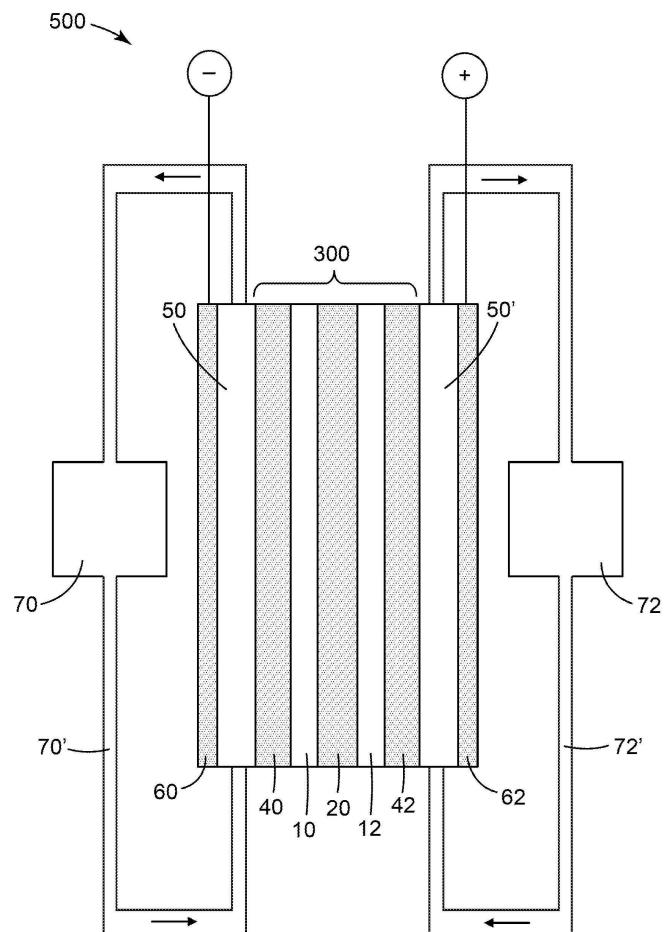
도면4



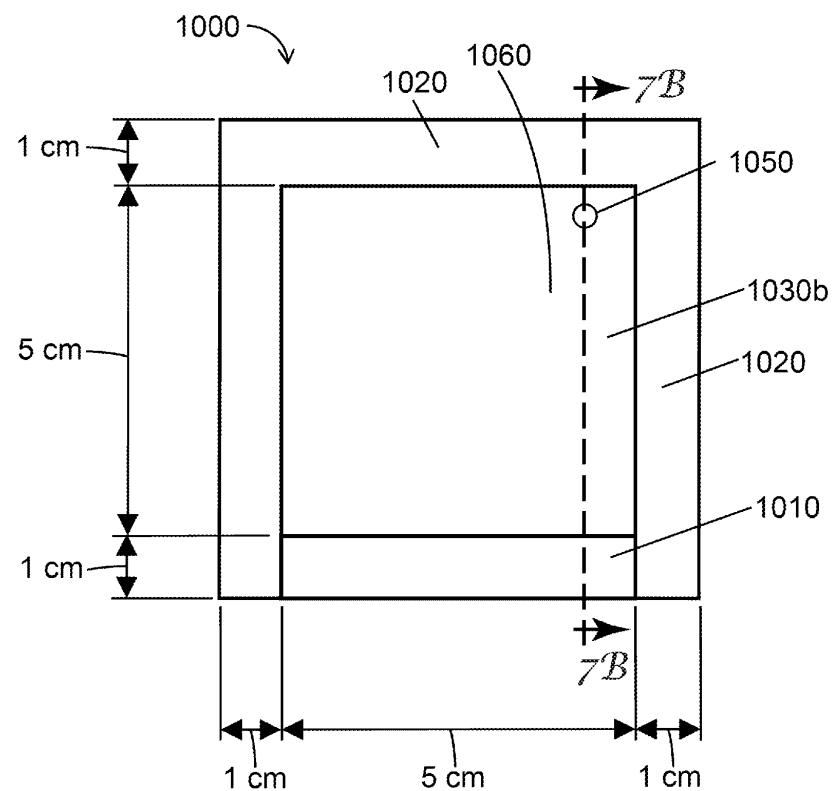
도면5



도면6



도면7a



도면7b

