



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0124940
(43) 공개일자 2018년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
H01M 8/1004 (2016.01) *H01M 8/18* (2015.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/861 (2013.01)
H01M 4/8636 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7029902

(22) 출원일자(국제) 2017년03월15일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년10월16일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/022492

(87) 국제공개번호 WO 2017/160972
국제공개일자 2017년09월21일

(30) 우선권주장
62/309,721 2016년03월17일 미국(US)
62/373,628 2016년08월11일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자
웨버 브라이언 티
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

바틀링 브랜던 에이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 조유성, 김영

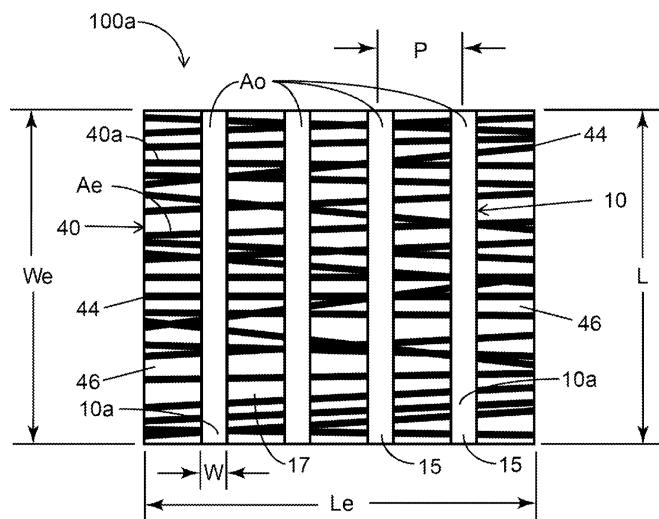
전체 청구항 수 : 총 57 항

(54) 빌명의 명칭 전국 조립체, 막-전국 조립체 및 그로부터의 전기화학 전지 및 액체 흐를 배터리

(57) 요약

본 발명은 전극 조립체, 막-전극 조립체 및 그로부터 생성되는 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리에 관한 것이다. 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 (i) 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극; (ii) 중합체를 포함하고, 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 갖는 불연속 수송 보호 층; 및 (iii) 계면 영역을 포함하며, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함하고; $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 불연속 수송 보호 층은 일체형 구조를 형성한다. 본 발명은 전극 조립체 및 막-전극 조립체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 4/96 (2013.01)

H01M 8/1004 (2013.01)

H01M 8/188 (2013.01)

(72) 발명자

요르网投 오누르 에스

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

존스턴 레이먼드 피

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

하우그 앤드루 티

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아블루 존 이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

하우겐 그레고리 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

노다 가즈키

일본 141-8684 도쿄 시나가와쿠 기타시나가와 6-7-29

스즈키 순스케

일본 141-8684 도쿄 시나가와쿠 기타시나가와 6-7-29

례 지미 엠

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

그리피스 블레이크 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

존슨 대니얼 이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아차르야 브하라트 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

이던 브래들리 더블유

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

로마노 마이클 디

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

피에르폰트 대니얼 웬

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

밀러 테이비드 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

아이버슨 에릭 제이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

전극 조립체로서,

제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극;

중합체를 포함하고, 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ap)을 갖는 불연속 수송 보호 층; 및

계면 영역을 포함하며, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함하고;

$0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 불연속 수송 보호 층은 일체형 구조를 형성하는 전극 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서, 복수의 공극은 다공성 전극의 제1 주 표면의 적어도 일부분과 반대편의 제2 주 표면의 적어도 일부분 사이의 유체 연통(fluid communication)을 가능하게 하는 전극 조립체.

청구항 3

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 전기 비전도성인 전극 조립체.

청구항 4

제1항에 있어서, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.5Ae$ 인 전극 조립체.

청구항 5

제1항에 있어서, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.3Ae$ 인 전극 조립체.

청구항 6

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 두께(Tp)를 가지며, 계면 영역은 두께(Ti)를 가지며, Ti/Tp 비는 약 0.005 내지 약 0.8인 전극 조립체.

청구항 7

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 복수의 이산된 구조체, 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나를 포함하는 전극 조립체.

청구항 8

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 복수의 이산된 구조체를 포함하는 전극 조립체.

청구항 9

제8항에 있어서, 복수의 이산된 구조체는 두께가 약 0.050 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터인 전극 조립체.

청구항 10

제8항에 있어서, 복수의 이산된 구조체는 일정 패턴 형태인 전극 조립체.

청구항 11

제8항에 있어서, 복수의 이산된 구조체는 복수의 비-교차 연속 라인을 포함하는 전극 조립체.

청구항 12

제11항에 있어서, 복수의 비-교차 연속 라인은 직선인 전극 조립체.

청구항 13

제11항에 있어서, 복수의 비-교차 연속 라인은 폐치(pitch)가 약 0.3 mm 내지 약 11 mm인 전극 조립체.

청구항 14

제11항에 있어서, 복수의 비-교차 연속 라인은 폭이 약 0.01 mm 내지 약 10 mm인 전극 조립체.

청구항 15

제11항에 있어서, 복수의 비-교차 연속 라인은 약 2 cm 내지 대략 다공성 전극의 길이의 길이의 스케일에 걸쳐 실질적으로 평행한 전극 조립체.

청구항 16

제8항에 있어서, 복수의 이산된 구조체는 최장 치수가 약 10 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터인 전극 조립체.

청구항 17

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나를 포함하는 전극 조립체.

청구항 18

제17항에 있어서, 직조 구조체, 부직 구조체 및 메시 구조체 중 적어도 하나는 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.10 내지 약 0.995인 전극 조립체.

청구항 19

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 전기 전도성 미립자 및 전기 비전도성 미립자 중 적어도 하나를 0 중량 % 내지 5 중량% 함유하는 전극 조립체.

청구항 20

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 열가소성 물질 및 B-스테이지(B-stage) 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함하는 전극 조립체.

청구항 21

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 25°C에서 비점착성인 전극 조립체.

청구항 22

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 연화 온도가 약 50°C 내지 약 400°C인 전극 조립체.

청구항 23

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 약 0 내지 약 5% 부피 다공도를 갖는 중실체(solid)인 전극 조립체.

청구항 24

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 약 5 중량% 내지 약 100 중량%의 친수성 중합체를 포함하는 전극 조립체.

청구항 25

제1항에 있어서, 불연속 수송 보호 층은 친수성 코팅을 추가로 포함하는 전극 조립체.

청구항 26

제1항에 있어서, 다공성 전극은 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나를 약 5 중량% 내지 약 100 중량% 포함하는 전극 조립체.

청구항 27

제1항에 있어서, 다공성 전극은 약 30 중량% 내지 약 100 중량%의 전기 전도성 탄소 미립자를 포함하는 전극 조립체.

청구항 28

제1항에 있어서, 전기 전도성 탄소 미립자는 탄소 입자, 탄소 플레이크, 탄소 텐드라이트, 탄소 나노튜브 및 분지형 탄소 나노튜브 중 적어도 하나인 전극 조립체.

청구항 29

제1항에 있어서, 전기 전도성 탄소 미립자는 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나인 전극 조립체.

청구항 30

제1항에 있어서, 다공성 전극은 약 50 중량% 내지 약 100 중량%의 탄소 섬유를 포함하는 전극 조립체.

청구항 31

전극 조립체의 제조 방법으로서,

제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극을 제공하는 단계;

불연속 수송 보호 층을 제1 주 표면 상에 배치하는 단계 - 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 가짐 -;

불연속 수송 보호 층의 일부분이 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설되거나, 다공성 전극의 일부분이 중합체의 일부분 내에 매설되거나, 또는 이들의 조합인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함하며,

$0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 중합체 층은 일체형 구조를 형성하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 배치하는 단계는 압출, 인쇄 및 전사 라미네이팅 중 적어도 하나를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 배치하는 단계는 중합체 용융물을 압출하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 형성하는 단계는 배치하는 단계에 포함되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 35

제31항에 있어서, 형성하는 단계는 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계는 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나가 적어도 한 세트의 닌 롤(nip roll)들 - 선택

적으로, 닙 룰들 중 적어도 하나는 가열됨 - 을 강제로 통과되게 함으로써 수행되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 37

제31항에 있어서, 형성하는 단계는 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계를 포함하는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계는 다공성 전극 및 중합체 층이 적어도 한 세트의 닙 룰들 - 선택적으로, 닙 룰들 중 적어도 하나는 가열됨 - 을 강제로 통과되게 함으로써 수행되는 전극 조립체의 제조 방법.

청구항 39

막-전극 조립체로서,

제1항에 따른 제1 전극 조립체; 및

이온 투과성 막을 포함하며, 이온 투과성 막은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며, 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면에 인접하게 또는 그 상에 배치되고;

제1 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하는 막-전극 조립체.

청구항 40

제39항에 있어서, 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된 제1 접착제 층을 추가로 포함하며, 제1 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 막-전극 조립체.

청구항 41

제40항에 있어서, 제1 접착제 층은 환(annulus)의 형상이거나, 또는 막-전극 조립체 주연부의 서로 반대편에 있는 2개의 이산된 접착제 라인인 막-전극 조립체.

청구항 42

제40항에 있어서, 제1 접착제 층은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층과 접촉하고 있는 막-전극 조립체.

청구항 43

제40항에 있어서, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하는 막-전극 조립체.

청구항 44

제40항에 있어서, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층과 접촉하고 있고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하는 막-전극 조립체.

청구항 45

제40항 또는 제43항에 있어서, 제1 개스킷을 추가로 포함하며, 제1 개스킷은 이온 투과성 막과 제1 접착제 층 사이에 배치되며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 막-전극 조립체.

청구항 46

제43항에 있어서, 제1 개스킷을 추가로 포함하며, 제1 개스킷은 이온 투과성 막과 제1 접착제 층 사이에 배치되며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되고; 제2 개스킷을 추가로 포함하며, 제2 개스킷은 이

온 투과성 막과 제2 접착제 층 사이에 배치되며, 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되고; 선택적으로, 제1 개스킷은 환의 형상이고, 제2 개스킷은 환의 형상인 막-전극 조립체.

청구항 47

제45항에 있어서, 제1 개스킷은 환의 형상인 막-전극 조립체.

청구항 48

제39항에 있어서, 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된 제1 접착제 층을 추가로 포함하며, 제1 접착제 층은 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만인 막-전극 조립체.

청구항 49

제48항에 있어서, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하는 막-전극 조립체.

청구항 50

제49항에 있어서, 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 막-전극 조립체.

청구항 51

제49항에 있어서, 제2 접착제 층은 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만인 막-전극 조립체.

청구항 52

제48항에 있어서, 제1 개스킷을 추가로 포함하며, 제1 개스킷은 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 막-전극 조립체.

청구항 53

제52항에 있어서, 제2 개스킷을 추가로 포함하며, 제2 개스킷은 이온 투과성 막과 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되며, 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 막-전극 조립체.

청구항 54

제1항의 전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 55

제39항의 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지.

청구항 56

제1항의 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리(liquid flow battery).

청구항 57

제39항의 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 전

극 조립체 및 막-전극 조립체 및 그로부터 생성되는 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리(liquid flow battery)에 관한 것이다. 본 발명은 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 전극 조립체를 제공하며, 본 전극 조립체는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극; 중합체를 포함하고, 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 갖는 불연속 수송 보호 층; 및 계면 영역을 포함하며, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함하고; $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 불연속 수송 보호 층은 일체형 구조를 형성한다.

[0004] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 전극 조립체의 제조 방법을 제공하며, 본 방법은 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극을 제공하는 단계; 불연속 수송 보호 층을 제1 주 표면 상에 배치하는 단계 - 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 가짐 -; 불연속 수송 보호 층의 일부분이 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설되거나, 다공성 전극의 일부분이 중합체의 일부분 내에 매설되거나, 또는 이들의 조합인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함하며, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 중합체 층은 일체형 구조를 형성한다.

[0005] 또 다른 실시 형태에서, 본 발명은 막-전극 조립체를 제공하며, 본 막-전극 조립체는 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 제1 전극 조립체 및 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면에 인접하게 또는 그 상에 배치된 이온 투과성 막을 포함하고, 제1 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체는 적어도 하나의 접착제 층 및/또는 적어도 하나의 개스킷을 추가로 포함할 수 있다.

[0006] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0007] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0008] 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 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

[0009] 도 1a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1a의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1c는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1d는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1c의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1e는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1f는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1e의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1g는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1h는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1g의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1i는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1j는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1i의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1k는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 11은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1k의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 1m은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이다.

도 1n은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 1m의 예시적인 전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 2a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 2b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 3은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지의 개략적인 측단면도이다.

도 4는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지 스택의 개략적인 측단면도이다.

도 5는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 단일 전지 액체 흐름 배터리의 개략도이다.

도 6은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 11은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 단면의 SEM 이미지이다.

도 12a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 12b의 선(12A)을 통한 것이다.

도 12b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 12a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접착제 층의 평면에서의 개략적인 평면도이다.

도 12c는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 12d는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 12e는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 12f는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 12g는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 12h는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 13b의 선(13A)을 통한 것이다.

도 13b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 13a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접착제 층의 평면에서의 개략적인 평면도이다.

도 13c는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13d는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13e는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13f는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13g는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 13h는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다.

도 14a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 14b의 선(14A)을 통한 것이다.

도 14b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 14a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접촉제 층의 평면에서의 개략적인 평면도이다.

본 명세서 및 도면에서 도면 부호의 반복되는 사용은 본 발명의 동일하거나 유사한 특징부 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 특징부 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, 기재 또는 기재의 표면이 제2 기재 또는 제2 기재의 표면에 "인접"하고 있는 경우, 두 기재의 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, 수계 용액은 용매가 적어도 50 중량% 물을 포함하는 용액으로 정의된다. 비수계 용액은 용매가 50 중량% 미만의 물을 포함하는 용액으로 정의된다.

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 연통(fluid communication)은 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.

연화 온도는 중합체의 유리 전이 온도 및/또는 용융 온도이다.

부피 다공도: 불연속 수송 보호 층의 개방 영역의 부피를 불연속 수송 보호 층의 총 부피, 즉 별크 부피로 나눈 값.

개방 면적 다공도: 개방 면적 다공도: 직조, 부직 또는 메시 구조체의 주 표면에 관하여, 주 표면에서의 개방 영역의 총 면적 대 주 표면, 즉 투영 표면의 총 표면적의 비.

일부 실시 형태에서, 일체형 구조는, 공간에서 임의의 배향으로 유지될 수 있고 중력으로 인해 적어도 2개의 구성요소로 분리되지 않는 구조를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 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. 이온 투과성 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 통과해서 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 애노드액에 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 막-전극 조립체들에 상응하는 흐름 플레이트를 비롯한 막-전극 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.

[0011] 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 상응하는 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.

[0012] 이온 투과성 막에 사용되는 재료는 우수한 전기 절연체가 되어야 하는 반면, 하나 이상의 선택 이온이 막을 통과할 수 있게 해야 한다. 이러한 재료들은 종종 종합체로 제조되고 이온 투과성 막을 통과하는 이온 전달을 용이하게 하는 이온성 화학종을 포함할 수 있다. 따라서, 이온 투과성 막을 구성하는 재료는 고가의 특수 종합체일 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 요건이 주어진 MEA의 크기 요건을 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 재료들이 더 얇은 막을 관통하여 반전지의 상응하는 전극과 접촉

할 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.

[0013] 본 발명은 전극의 주 표면 상에 배치된 적어도 하나의 불연속 수송 보호 층을 포함하는 전극 조립체를 제공한다. 불연속 수송 보호 층 및 전극은 일체형 구조를 형성하며, 전극 조립체로 지칭될 것이다. 전극 조립체는 막-전극 조립체, 전기화학 전지 및/또는 액체 흐름 배터리에서 사용될 수 있다. 사용 시에, 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층의 외측 표면이 이온 투과성 막에 인접하게 위치될 것이다. 불연속 수송 보호 층은 전극의 섬유에 의한 천공으로부터 이온 투과성 막을 보호하고, 이에 따라 다른 MEA, 전기화학 전지 및 액체 흐름 배터리 설계에서 문제인 것으로 밝혀진 국부적인 단락을 방지한다. 본 발명의 불연속 수송 보호 층은 또한 막-전극 조립체 내의 유체 흐름, 그리고 이어서 전기화학 전지 및/또는 배터리 내의 유체 흐름을 개선할 수 있다. 어구 "수송 보호 층"에서의 용어 "수송"은 보호 층 내에서의 그리고/또는 그를 통한 유체 수송을 지칭한다. 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 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체가 액체 흐름, 예를 들어 페독스 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. 불연속 수송 보호 층은 막-전극 조립체, 및/또는 MEA를 제조하는 데 사용되는 전극 조립체의 구성요소일 수 있다. 본 발명은 또한 적어도 하나의 불연속 수송 보호 층을 포함하는 전극 조립체 및/또는 MEA를 포함하는 액체 흐름 전기화학 전지 및 배터리를 포함한다. 본 발명은 액체 흐름 전기화학 전지 및 배터리의 제조에 유용한 전극 조립체 및 막-전극 조립체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

[0014] 본 발명은 전극 조립체를 제공하며, 본 전극 조립체는 (i) 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극; (ii) 중합체를 포함하고, 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ap)을 갖는 불연속 수송 보호 층; 및 (iii) 계면 영역을 포함하며, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함하고; $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 불연속 수송 보호 층은 일체형 구조를 형성한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극의 복수의 공극은 다공성 전극의 제1 주 표면의 적어도 일부분과 반대편의 제2 주 표면의 적어도 일부분 사이의 유체 연통을 가능하게 한다. 다공성 전극의 표면적은 투영 표면적으로 나타낼 수 있다. 계면 영역은 면적(AI)을 가질 수 있고, AI는 Ap와 동일할 수 있거나, 또는 AI는 Ap보다 작을 수 있다. 본 발명의 다공성 전극은 $0.01Ae \leq AI \leq 0.85Ae$ 인 경우를 포함할 수 있다. 계면 면적(AI)은, 다공성 전극 상에 배치된 불연속 수송 보호 층의 표면이 모두 다공성 전극과의 계면 영역을 형성한다면, 면적(Ap)과 동등할 수 있다. 불연속 수송 보호 층의 주 표면의 단지 일부분만이 계면 영역을 형성한다면, AI는 Ap보다 작을 것이며, AI는 계면 영역을 형성한 불연속 보호 층의 일부분들의 개별 면적(Ai)의 합계가 될 것이다. 불연속 수송 보호 층은 계면 영역의 반대편에 주 표면을 갖는다.

[0015] 도 1a 내지 도 1n은 본 발명의 전극 조립체의 다양한 비제한적인 실시 형태를 개시한다. 도 1a는 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1b는 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100a)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(46)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 다공성 전극(40)은 섬유(44), 예를 들어 탄소 섬유, 및 복수의 공극(46), 즉 섬유들 사이의 공극 영역을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 $Le \times We$ 로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ap), 및 두께(Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 복수의 이산된 구조체(15)(예를 들어, 별개의 비-교차 연속 라인; 이들은 인접한 라인들 사이의 중심-대-중심 거리, 즉 피치(pitch)(P)를 가짐)를 포함하며, 복수의 이산된 구조체는 폭(W) 및 길이(L)를 가지며, 개방 영역(17)에 의해 분리되어 있다. 각각의 개별적인 이산된 구조체는 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ao)(이러한 예시적인 실시 형태에서는 $W \times L$ 과 동등함)을 갖는다. Ao는 또한 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상으로의 이산된 구조체의 투영에 상응할 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)의 단면적(Ap)은 이산된 구조체(15)들의 단면적(Ao)의 합계로부터 결정될 수 있다. 본 발명의 임의의 불연속 수송 보호 층에 대하여, 이들 구조체, 예를 들어 이산된 구조체들의 단면적이 그의 두께를 통해 변동되는 경우, 면적(Ap)은 (i) 불연속 수송 보호 층의 구조체

(들)와 다공성 전극의 제1 주 표면의 교차부에서의 면적 또는 (ii) 다공성 전극의 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 평면에서의 구조체(들)의 최대 단면적, 예를 들어 각각의 개별적인 이산된 구조체의 최대 단면적에 기초할 수 있다. Ap의 결정은 계면 영역을 제외할 수 있다. 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100a)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극(46)의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분, 예를 들어 섬유(44)의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 봉입될 수 있다. 계면 영역(90)은 제1 주 표면(40a)과의 교차부에서 면적(AI)을 가질 수 있으며, 이는 각각의 이산된 구조체, 예를 들어 이산된 라인과 관련된 계면 영역 표면적(Ai)의 합계일 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0016] 도 1c는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1d는 상응하는 개략적인 측단면도이다. 도 1c 및 도 1d는 계면 영역을 제외하고는 각각 도 1a 및 도 1b와 동일하다. 도 1c 및 도 1d에서, 전극 조립체(100b)의 계면 영역(90)은 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극(40)의 일부분, 예를 들어 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극(40)의 섬유(44)의 일부분을 포함한다(도 1d). 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 두께(Tp)는 계면 영역의 두께(Ti)를 포함하는데, Tp는 일반적으로 다공성 전극의 제1 주 표면 위의 불연속 수송 보호 층의 높이이기 때문이다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0017] 도 1e 내지 도 1n은 본 발명의 추가적인 예시적 전극 조립체 실시 형태를 개시한다. 이들 도면에서는 단순화를 위하여, 다공성 전극(40)은 블록 다이어그램으로 표현되어 있고, 앞서의 도면들의 섬유(44)는 삭제되어 있다.

[0018] 도 1e는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1f는 도 1e의 라인(1F)을 통한 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100c)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(도시되지 않음)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 $Le \times We$ 로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ap), 및 두께(Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 개방 영역(17)에 의해 분리된 복수의 이산된 구조체(15)(원통으로, 원통의 축이 제1 주 표면(40a)과 실질적으로 수직임)를 포함하며, 복수의 이산된 구조체는 폭(W)(예를 들어, 직경) 및 두께(Tp)를 포함한다. 각각의 개별적인 이산된 구조체는 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ao)(이러한 예시적인 실시 형태에서는 $\pi [W/2]^2$ 과 동등함)을 갖는다. Ao는 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상으로의 이산된 구조체의 투영에 상응할 수 있다. 단면적(Ap)은 이산된 구조체(15)들의 단면적(Ao)의 합계로부터 결정될 수 있다. 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100c)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 갖는다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 봉입될 수 있다. 계면 영역(90)은 제1 주 표면(40a)과의 교차부에서 면적(AI)을 가질 수 있으며, 이는 각각의 이산된 구조체, 예를 들어 원통과 관련된 계면 영역 면적(Ai)의 합계일 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0019] 도 1g는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1h는 도 1g의 라인(1H)을 통한 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100d)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(도시되지 않음)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 $Le \times We$ 로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 면적(Ap), 및 두께(Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 제1 주 표면 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 개방 영역(17)(복수의 원통 구멍, 원형 형상의 원통으로서, 원통의 축은 제1 주 표면(40a)과 실질적으로 수직이며, 원통은 육각형 배열 패턴임)을 포함하는 메시 구조체(15a)이며, 개방 영역은 폭(Wh)(예를 들어, 직경), 두께(Tp), 및 면적(Ah)(π

[Wh/2]²과 등가임)을 갖는다. 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100d)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 가지며, 불연속 수송 보호 층의 개방 영역(17)(관통 구멍)은 계면 영역(90)을 통해 연장된다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 봉입될 수 있다. 계면 영역(90)은 면적(AI)을 가질 수 있으며, 이 면적은, 다공성 전극(40)에 인접한 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면이 모두 다공성 전극(40)과의 계면 영역을 형성한다면, 면적(Ap)과 동등할 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면의 단지 일부분만이 계면 영역을 형성한다면, AI는 Ap보다 작을 것이며, AI는 계면 영역을 형성한 수송 보호 층의 일부분들의 개별 면적(Ai)의 합계가 될 것이다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0020] 도 1i는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1j는 도 1i의 라인(1J)을 통한 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100e)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(도시되지 않음)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 Le × We로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP), 및 두께(Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 복수의 개방 영역(17)(예를 들어, 복수의 관통 구멍, 정사각형 형상의 원통으로서, 원통의 축은 제1 주 표면(40a)과 실질적으로 수직이며, 원통은 정사각형 그리드 배열 패턴임)을 포함하는 메시 구조체(15a)이며, 개방 영역은 폭(Wh) 및 두께(Tp)를 갖는다. 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100e)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 가지며, 불연속 수송 보호 층의 개방 영역(17)(관통 구멍)은 계면 영역(90)을 통해 연장된다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 봉입될 수 있다. 계면 영역(90)은 면적(AI)을 가질 수 있으며, 이 면적은, 다공성 전극(40)에 인접한 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면이 모두 다공성 전극(40)과의 계면 영역을 형성한다면, 면적(Ap)과 동등할 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면의 단지 일부분만이 계면 영역을 형성한다면, AI는 Ap보다 작을 것이며, AI는 계면 영역을 형성한 수송 보호 층의 일부분들의 개별 면적(Ai)의 합계가 될 것이다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0021] 도 1k는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1l은 도 1k의 라인(1L)을 통한 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100f)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(도시되지 않음)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 Le × We로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 면적(AP), 및 두께(2Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 복수의 개방 영역(17)(예를 들어, 복수의 관통 구멍, 정사각형 형상의 원통으로서, 원통의 축은 제1 주 표면(40a)과 실질적으로 수직이며, 원통은 정사각형 그리드 배열 패턴임)을 포함하는 직조 구조체(15b)이며, 개방 영역은 폭(Wh) 및 두께(2Tp)를 갖는다. 이러한 특정 실시 형태에서, 개방 영역의 높이는 직조 구조체(15b)를 구성하는 경사(warp) 및 위사(weft) 섬유의 두께의 합계와 동등하게 설정될 수 있음에 유의한다. 도 1k 및 도 1l에서, 경사 및 위사 섬유의 두께는 동일하지만, 필수 요건은 아닌 것으로 가정된다. 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100f)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 가지며, 불연속 수송 보호 층의 개방 영역(17)(관통 구멍)은 계면 영역(90)을 통해 연장된다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 봉입될 수 있다. 계면 영역(90)은 면적(AI)을 가질 수 있으며, 이 면적은, 다공성 전극(40)에 인접한 불연속 수송 보호 층(10)

(10)의 주 표면이 모두 다공성 전극(40)과의 계면 영역을 형성한다면, 면적(Ap)과 동등할 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면의 단지 일부분만이 계면 영역을 형성한다면, AI는 Ap보다 작을 것이며, AI는 계면 영역을 형성한 수송 보호 층의 일부분들의 개별 면적(Ai)의 합계가 될 것이다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0022] 도 1m은 본 발명의 일 실시 형태에 따른 예시적인 전극 조립체의 개략적인 평면도이고, 도 1n은 상응하는 개략적인 측단면도이다. 전극 조립체(100g)는 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면(40a), 반대편의 제2 주 표면(40b) 및 복수의 공극(도시되지 않음)을 갖는 다공성 전극(40)을 포함한다. 다공성 전극은 길이(Le), 폭(We) 및 두께(Te)를 갖는다. 제1 표면적(Ae)은 다공성 전극의 투영 표면적, 즉 $Le \times We$ 로 나타낼 수 있다. 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층(10)을 추가로 포함하며, 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 면적(Ap), 및 두께(Tp)를 갖는다. 불연속 수송 보호 층(10)은 다공성 전극(40)의 제1 주 표면(40a) 상에 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층(10)은 개방 영역(17)을 포함하는 부직 구조체(15c)이다. 랜덤한 구조로 인해, 부직포의 단면적(Ap)은 측정하기가 다소 모호하며, 후속으로, 계산값이 사용될 수 있다. 부직포의 단면적(Ap)에 대한 평균값은 하기 식으로부터 계산될 수 있다:

$$Ap = Mp / (Dp \times Tp)$$

[0024] 여기서,

[0025] Mp는 (주어진 영역 내의) 부직포의 중합체의 질량이고,

[0026] Dp는 부직포를 형성하는 데 사용되는 중합체의 밀도이고,

[0027] Tp는 (주어진 영역 내의) 부직포의 두께이다.

[0028] 부직포가 다수의 섬유 유형을 포함하는 경우, 밀도(Dp)는 부직포를 구성하는 섬유들의 평균 밀도에 기초할 것이며, 이러한 평균 밀도는 부직포 내에 존재하는 그들의 질량 분율에 대해 조정된 값이다. Dp는 또한 당업계에 알려진 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 두께(Tp)가 균일하지 않은 경우, 두께에 대한 평균값이 사용될 수 있다.

[0029] 본 발명의 임의의 불연속 수송 보호 층의 단면적(Ap)의 평균값을 계산하기 위하여 상기 식은 일반화될 수 있으며, 여기서 Mp는 불연속 수송 보호 층의 중합체의 질량이고, Dp는 불연속 수송 보호 층의 중합체의 밀도이고, Tp는 불연속 수송 보호 층의 두께이다. Dp는 당업계에 알려진 기술을 사용하여 측정될 수 있다. 두께(Tp)가 균일하지 않은 경우, 두께에 대한 평균값이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, Ap는 단면적에 대해 계산된 평균값일 수 있으며: $Ap = Mp / (Dp \times Tp)$, 여기서 파라미터는 상기에 정의된 바와 같다.

[0030] 전극 조립체는 계면 영역을 추가로 포함하는데, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 전극 조립체(100g)는 계면 영역(90)을 포함한다. 계면 영역(90)은 두께(Ti)를 갖는다. 계면 영역(90)은 다공성 전극(40)의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층(10)의 중합체의 일부분을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역에서는, 다공성 전극(40)을 포함하는 재료의 일부분이 불연속 수송 보호 층의 중합체에 의해 둘러싸이고/싸이거나 그와 접촉 상태일 수 있다. 계면 영역(90)은 표면적(AI)을 가질 수 있으며, 이 면적은, 다공성 전극(40)에 인접한 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면이 모두 다공성 전극(40)과의 계면 영역을 형성한다면, 면적(Ap)과 동등할 수 있다. 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면의 단지 일부분만이 계면 영역을 형성한다면, AI는 Ap보다 작을 것이며, AI는 계면 영역을 형성한 수송 보호 층의 일부분들의 개별 면적(Ai)의 합계가 될 것이다. 불연속 수송 보호 층(10)은 계면 영역(90)의 반대편에 주 표면(10a)을 갖는다.

[0031] 도 1n에 도시된 바와 같이, 전극 조립체(100g)는 하나 이상의 선택적 이형 라이너(30, 32)를 추가로 포함할 수 있다. 선택적 이형 라이너들(30, 32)은, 예를 들어 막-전극 조립체, 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리를 제조하는 데 사용되기 전까지 전극 조립체와 함께 남아서, 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극의 외측 표면을 먼지와 잔해물로부터 보호하도록 할 수 있다. 이형 라이너들은 또한 기계적 지지를 제공하고, 사용 전에 불연속 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. 선택적 이형 라이너(30, 32)는 도 1m에 도시되어 있지 않다.

[0032] 본 발명의 임의의 전극 조립체는 도 1n에 기재된 바와 같은 선택적 이형 라이너를 포함할 수 있다.

[0033]

본 발명의 전극 조립체는 불연속 수송 보호 층을 포함한다. "불연속"이란, 수송 보호 층이, 불연속 수송 보호 층의 제1 주 표면과 제2 주 표면 사이의 유체 연통을 가능하게 하는 적어도 하나의 개방 영역 및/또는 복수의 개방 영역을 포함함을 의미한다. 불연속 수송 보호 층은 복수의 이산된 구조체, 예를 들어 도 1a 내지 도 1f의 이산된 구조체(15), 메시 구조체, 예를 들어 도 1g 내지 도 1j의 메시 구조체(15a), 직조 구조체, 예를 들어 도 1k 및 도 1l의 직조 구조체(15b) 및 부직 구조체, 예를 들어 도 1m 및 도 1n의 부직 구조체(15c) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 불연속 수송 보호 층은 구조체들의 조합을 포함할 수 있다. 다공성 전극의 제1 표면적(Ae) 및 불연속 수송 보호 층의 단면적(Ap)에 대하여 하기의 관계가 만족되어야 하는 것을 제외하고는, 불연속 수송 보호 층의 구조체들의 크기 및 형상은 특별히 제한되지 않는다: $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극의 제1 표면적(Ae)과 불연속 수송 보호 층의 단면적(Ap) 사이의 관계는 $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.7Ae$, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.6Ae$, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.5Ae$, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.3Ae$, $0.05Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$, $0.05Ae \leq Ap \leq 0.7Ae$, $0.05Ae \leq Ap \leq 0.6Ae$, $0.05Ae \leq Ap \leq 0.5Ae$, $0.05Ae \leq Ap \leq 0.3Ae$, $0.10Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$, $0.10Ae \leq Ap \leq 0.7Ae$, $0.10Ae \leq Ap \leq 0.6Ae$, $0.10Ae \leq Ap \leq 0.5Ae$ 또는 심지어 $0.10Ae \leq Ap \leq 0.3Ae$ 일 수 있다.

[0034]

불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함한다. 불연속 수송 보호 층의 중합체는 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 사용 동안 노출될 수 있는 애노드액 및/또는 캐소드액 액체 중에서의 중합체의 장기간 안정성을 보장하기 위하여, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 애노드액 및/또는 캐소드액 - 관련 용매, 산화성/환원성 활성 화학종, 염 및/또는 그 안에 포함된 다른 첨가제를 포함함 -에 대한 우수한 내화학성을 갖도록 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열가소성 물질 및 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열가소성 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열경화성 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열가소성 물질로 본질적으로 이루어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열경화성 물질로 본질적으로 이루어질 수 있다. 열가소성 물질은 열가소성 탄성중합체를 포함할 수 있다. 열경화성 물질은 B-스테이지(B-stage) 열경화성 물질, 예를 들어 최종 경화 후의 B-스테이지 열경화성 물질을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 열가소성 물질 및 B-스테이지 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 B-스테이지 열경화성 물질로 본질적으로 이루어질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 애흑시 수지, 폐놀성 수지, 이온성 중합체, 폴리우레탄, 우레아-포름알데하이드 수지, 멜라민 수지, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리페닐린 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 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, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리페닐린 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나일 수 있다. 불연속 수송 보호 층의 중합체는 중합체 블렌드 또는 중합체 복합재일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 블렌드 및/또는 복합재는 본 발명의 중합체들로부터 선택되는 적어도 두 중합체를 포함할 수 있다.

[0035]

일부 실시 형태에서, 중합체를 포함하는 불연속 수송 보호 층은 무기 재료, 예를 들어 무기 직조 구조체 및/또는 무기 부직 구조체 - 이는 무기 섬유, 예를 들어 유리 섬유를 포함함 -를 포함할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 무기 직조 구조체 및 무기 부직 구조체는 중합체 코팅을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 중량 기준으로 약 5% 내지 약 100%, 약 10% 내지 약 100%, 약 20% 내지 약 100%, 약 30% 내지 약 100%, 약 40 내지 약 100%, 약 50 내지 약 100%, 약 60 내지 약 100%, 약 70% 내지 100% 또는 심지어 약 80 내지 약 100%의 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 더 낮은 비용, 더 낮은 중량 및 가공 용이성 중 적어도 하나로 인해, 중량 기준으로 적어도 약 70% 내지 100%의 중합체를 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0036]

일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 연화 온도가 약 50°C 내지 약 400°C, 약 50°C 내지 약 350°C, 약 50°C 내지 약 300°C 또는 심지어 약 50°C 내지 약 250°C이다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 25°C, 30°C, 40°C, 또는 심지어 50°C에서 비점착성이다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 중합체 블렌드 형태의 감압 접착제를 약 0 중량% 내지 약 15 중량%, 약 0 중량% 내지 약 10 중량%, 약

0 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0 중량% 내지 약 1 중량% 또는 심지어 실질적으로 0 중량% 함유한다. 낮은 모듈러스 및/또는 고점탄성 재료, 예컨대 감압 접착제는 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리 내에서 압축력으로 인해 사용 동안 유동할 수 있고, 전지 또는 배터리 구성요소들 사이에서 원하는 분리를 얻는 것이 어려워질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전극 조립체 및/또는 막-전극 조립체에는 감압 접착제 및/또는 감압 접착제 층이 실질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체의 모듈러스, 예를 들어 영률(Young's modulus)은 약 0.010 GPa 내지 약 10 GPa, 약 0.1 GPa 내지 약 10 GPa, 약 0.5 GPa 내지 약 10 GPa, 약 0.010 GPa 내지 약 5 GPa, 약 0.1 GPa 내지 약 5 GPa 또는 심지어 약 0.5 GPa 내지 약 5 GPa 일 수 있다.

[0037] 불연속 수송 보호 층의 중합체는 이온성 중합체일 수 있다. 이온성 중합체는 이온 교환 수지, 이오노머 수지 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온 교환 수지는 특히 유용할 수 있다. 불연속 수송 보호 층의 이온성 중합체는, 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기, 즉 이온성 반복 단위를 갖는 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온성 중합체는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.005 내지 약 1이다.

[0038] 이온성 중합체는, 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, 플루오로중합체, 예를 들어 퍼플루오르화 플루오로중합체 및 부분 플루오르화 플루오로중합체(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) - 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, 폴리우레탄, 우레아-포름알데하이드 수지 및 멜라민 수지 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 중합체는 이온 교환 수지, 이오노머 수지 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이온 교환 수지는 특히 유용할 수 있다.

[0039] 본 명세서에 정의된 바와 같이, 이온성 중합체는 반복 단위들 중 일부는 전기적으로 중성이고 반복 단위들 중 일부는 이온성 작용기를 갖는 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이온성 중합체는 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.005 내지 1이다. 일부 실시 형태에서, 이온성 중합체는 양이온성 수지인데, 즉 그것의 이온성 작용기가 음으로 하전되어 양이온, 예컨대 양성자의 전달을 용이하게 하고, 선택적으로, 양이온성 수지는 양성자 양이온성 수지이다. 일부 실시 형태에서, 이온성 중합체는 음이온성 교환 수지인데, 즉 그것의 이온성 작용기가 양으로 하전되어 음이온의 전달을 용이하게 한다. 이온성 중합체의 이온성 작용기는 카르복실레이트, 설포네이트, 설폰아미드, 4차 암모늄, 티우로늄(thiuronium), 구아니디늄, 이미다졸륨 및 피리디늄 기를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 이온성 작용기들의 조합이 이온성 중합체에 사용될 수 있다.

[0040] 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 0.03 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 피리디늄 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 나피온(NAFION); 벨기에 브뤼셀 소재의 솔베이(SOLVAY)로부터 입수가능한 퍼플루오로설폰산인 아퀴비온(AQIVION); 일본 도쿄 소재의 아사히 글라스(Asahi Glass)로부터의 플루오로중합체 이온 교환 수지인 플래미온(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.

[0041]

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 투파성 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, 설폰아미드, 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, 설폰화 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. 이온성 중합체는 이오노며 수지와 이온 교환 수지의 혼합물일 수 있다.

[0042]

불연속 수송 보호 층의 중합체는 친수성 중합체, 예를 들어, 이온성 작용기를 갖는 반복 단위들의 몰분율이 약 0.03 내지 약 1, 약 0.05 내지 약 1, 약 0.10 내지 1, 약 0.03 내지 약 0.8, 약 0.05 내지 0.80 또는 심지어 약 0.1 내지 0.80인 본 명세서에서 앞서 개시된 이온성 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 약 5 중량% 내지 약 100 중량%, 약 10 중량% 내지 100 중량%, 약 25 중량% 내지 약 100 중량%, 약 5 중량% 내지 약 80 중량%, 약 10 중량% 내지 80 중량%, 약 25 중량% 내지 약 80 중량%, 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 약 10 중량% 내지 60 중량% 또는 심지어 약 25 중량% 내지 약 60 중량%의 친수성 중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 친수성 중합체는 중합체 블렌드로서 중합체 내에 포함될 수 있거나, 중합체 코팅으로서 포함될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 친수성 중합체 코팅을 포함한다. 당업계에 알려진 친수성 중합체가 사용될 수 있으며, 이에는 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아크릴아미드, 말레산 무수물 중합체, 셀룰로스성 중합체, 주체 또는 측쇄 내에 아민 기를 갖는 고분자 전해질 및 중합체, 예를 들어 나일론 6, 6, 나일론 7, 7, 및 나일론 12, 폴리설폰, 에폭시, 폴리에스테르, 및 폴리카르보네이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0043]

일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 친수성 코팅을 포함한다. 친수성 코팅은 유기 재료 또는 무기 재료일 수 있다. 친수성 코팅은 고분자량 분자종(수평균 분자량이 10000 g/mol 초과), 올리고머 분자종(수평균 분자량이 1000 g/mol 초과 및 10000 g/mol 이하), 저분자량 분자종(수평균 분자량이 1000 g/mol 이하 및 20 g/mol 이상) 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 친수성 코팅은 하나 이상의 극성 작용기, 예를 들어 산, 하이드록실, 에스테르, 에테르 및/또는 아민을 포함하는 분자종을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 친수성 중합체 및/또는 친수성 코팅은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 90도 내지 0도, 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. 접촉각은 당업계에 알려진 기술에 의해 측정될 수 있으며, 이에는 후퇴 접촉각 측정 및 전진 접촉각 측정이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 친수성 중합체 및/또는 친수성 코팅은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 후퇴 접촉각이 약 90도 내지 0도, 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, 불연속 수송 보호 층의 친수성 중합체 및/또는 친수성 코팅은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 전진 접촉각이 약 90도 내지 0도, 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, 불연속 수송 보호 층은 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 전진 접촉각 및/또는 후퇴 접촉각이 약 90 내지 0도, 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. 불연속 수송 보호 층에 대한 친수성 중합체 및/또는 코팅의 사용은 층을 통한 액체 수송, 예를 들어 애

노드액 및/또는 캐소드액 흐름을 개선하고, 전기화학 전지 및/또는 액체 흐름 배터리 성능을 개선할 수 있다.

[0044] 불연속 수송 보호 층의 중합체는 중실체(solid)일 수 있으며, 이에는 어떠한 공극 또는 다공도도 실질적으로 없다. 예를 들어, 도 1a 및 도 1b의 이산된 구조체(15)들은 각각 중합체로부터 형성될 수 있고, 중합체는 중실체일 수 있으며, 이에는 어떠한 공극 또는 다공도도 실질적으로 없다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는 약 0 내지 약 5% 부피 다공도, 약 0% 내지 약 3% 부피 다공도 또는 심지어 약 0% 내지 약 1% 부피 다공도를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리에 사용될 때 존재하는 압축력에 우수하게 저항할 수 있는 더 높은 모듈러스 재료를 제공하기 위하여, 그리고/또는 구성요소들 사이에 원하는 공간을, 예를 들어 다공성 전극과 이온 투과성 막 사이에 원하는 공간을 유지하기 위하여, 불연속 수송 보호 층의 중합체 내에서 낮은 다공도를 유지하는 것이 요구될 수 있다.

[0045] 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 비전도성이다. 불연속 수송 보호 층은 소량의 전기 전도성 재료 또는 다른 충전체, 예를 들어 전기 비전도성 미립자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 전기 전도성 미립자 및 전기 비전도성 미립자 중 적어도 하나를 약 0 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0 내지 약 3 중량%, 약 0 내지 약 1 중량% 또는 심지어 실질적으로 0 중량% 함유한다.

[0046] 불연속 수송 보호 층의 두께(T_p)는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 두께, 예를 들어 복수의 이산된 구조체, 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 두께는 약 0.05 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 0.05 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 1 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 또는 심지어 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터이다.

[0047] 일부 실시 형태에서, (예를 들어, 이온 투과성 막의 탄소 섬유 침투와 관련된) 전지 또는 배터리의 단락에 대한 저항을 최대화하기 위하여, 더 두꺼운 불연속 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 두께는 전술된 두께의 범위들의 상단에 있을 수 있다. 예를 들어, 불연속 수송 보호 층의 두께는 약 25 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 또는 심지어 약 100 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터일 수 있다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 전지 저항 및/또는 단락 저항을 향상시키기 위하여, 다공성 보호 층의 두께는 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 또는 심지어 약 100 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터일 수 있다.

[0049] 일부 실시 형태에서, 전지 저항을 개선하기 (전지 저항을 낮추기) 위하여, 더 얇은 불연속 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 두께는 약 25 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 400 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 또는 심지어 약 100 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 75 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 또는 심지어 약 100 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터일 수 있다.

로미터의 전술된 두께의 범위들의 하단에 있을 수 있다.

[0050] 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 복수의 이산된 구조체, 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며; 구조체들의 조합이 사용될 수 있다. 이산된 구조체들은 서로 독립된 것으로 특징지어진다. 이들 사이에 상호연결 중합체 재료가 없으며, 예를 들어 이산된 구조체들을 연결하는 랜드 영역, 즉 중합체의 박막이 없다. 복수의 이산된 구조체의 형상은 특별히 제한되지 않는다. 복수의 이산된 구조체의 형상은 원통, 반구체, 정육면체, 직각 프리즘, 삼각 프리즘, 육각 프리즘, 삼각뿔, 사각뿔, 오각뿔 및 육각뿔, 각뿔대, 원뿔, 원뿔대, 선, 예를 들어 직선, 물결선, 비-교차선, 비-교차 직선, 비-교차물결선, 평행선, 평행 직선, 평행 물결선 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 이산된 구조체가 라인 형태인 경우, 라인의 단면은 임의의 형상일 수 있다. 복수의 이산된 구조체는 형상들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 복수의 이산된 구조체는 랜덤하게 배열될 수 있거나 일정 패턴, 예를 들어 반복 패턴으로 배열될 수 있다. 패턴은 정사각형 배열, 육각형 배열, 일정한 피치를 갖는 평행선들의 패턴 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 패턴들의 조합이 사용될 수 있다.

[0051] 불연속 수송 보호 층의 복수의 이산된 구조체의 크기는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 복수의 이산된 구조체는 최장 치수, 예를 들어 길이, 폭 또는 두께가 약 10 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터, 약 50 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 100 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 또는 심지어 약 100 마이크로미터 내지 약 500 마이크로미터이다.

[0052] 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 복수의 비-교차 연속 라인을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 복수의 비-교차 연속 라인은 약 2 cm 내지 약 100 cm, 약 5 cm 내지 약 100 cm, 약 10 cm 내지 약 100 cm, 약 2 cm 내지 대략 다공성 전극의 길이, 약 5 cm 내지 대략 다공성 전극의 길이 또는 심지어 약 10 cm 내지 대략 다공성 전극의 길이의 길이 스케일에 걸쳐 실질적으로 평행하다. 일부 실시 형태에서, 복수의 비-교차 연속 라인은 직선이다. 일부 실시 형태에서, 복수의 비-교차 연속 라인은 곡선이다. 일부 실시 형태에서, 복수의 비-교차 연속 라인은 피치가 약 0.3 mm 내지 약 11 mm, 약 0.5 mm 내지 약 11 mm, 약 1.0 mm 내지 약 11 mm, 0.3 mm 내지 약 9 mm, 약 0.5 mm 내지 약 9 mm, 약 1.0 mm 내지 약 9 mm 약 0.3 mm 내지 약 7 mm, 약 0.5 mm 내지 약 7 mm 또는 심지어 약 1.0 mm 내지 약 7 mm이다. 일부 실시 형태에서, 피치는 인접한 라인들 사이에서 동일할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 피치는 둘 이상의 인접한 라인들 사이에서 변동될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 복수의 비-교차 연속 라인은 폭이 약 0.01 mm 내지 약 10 mm, 0.025 mm 내지 약 10 mm, 0.05 mm 내지 약 10 mm, 0.1 mm 내지 약 10 mm, 약 0.3 내지 약 10 mm, 약 0.5 mm 내지 약 10 mm, 약 1 mm 내지 약 10 mm, 0.01 mm 내지 약 8 mm, 0.025 mm 내지 약 8 mm, 0.05 mm 내지 약 8 mm, 약 0.1 mm 내지 약 8 mm, 약 0.3 내지 약 8 mm, 약 0.5 mm 내지 약 8 mm, 약 1 mm 내지 약 8 mm, 0.01 mm 내지 약 6 mm, 0.025 mm 내지 약 6 mm, 0.05 mm 내지 약 6 mm, 약 0.1 mm 내지 약 6 mm, 약 0.3 내지 약 6 mm, 약 0.5 mm 내지 약 6 mm, 약 1 mm 내지 약 6 mm 또는 심지어 약 10 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터이다. 라인의 폭은 동일할 수 있거나 변동될 수 있다.

[0053] 압출, 3차원 인쇄, 세그먼트화된 전사 테이프를 사용한 전사 라미네이션, 미세복제 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는 당업계에 알려진 다양한 기술에 의해 이산된 구조체가 제조될 수 있다.

[0054] 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 메시 구조체 (도 1i 및 도 1j 참조)를 포함할 수 있다. 메시 구조체는 복수의 개방 영역, 예를 들어 복수의 관통 구멍을 갖는 연속 시트 또는 층을 포함한다. 메시 구조체는, 예를 들어 복수의 관통 구멍을 갖는 중합체 필름을 포함할 수 있다. 본 발명의 메시 구조체는 통상적인 직조 및 부직 구조체, 즉 직조 및 부직 기재를 포함하지 않는다. 메시 구조체의 복수의 개방 영역의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원형, 타원형, 불규칙 다각형 및 정다각형, 예를 들어 삼각형, 사변형(정사각형, 직사각형, 마름모꼴 및 사다리꼴), 오각형, 육각형 및 팔각형을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 형상들의 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 메시 구조체의 복수의 개방 영역은 길이 및/또는 폭이 약 10 마이크로미터 내지 약 10 mm, 50 마이크로미터 내지 약 10 mm, 100 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 1000 마이크로미터 내지 약 10 mm, 10 마이크로미터 내지 약 8 mm, 50 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 100 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 1000 마이크로미터 내지 약 8 mm, 10 마이크로미터 내지 약 6 mm, 50 마

이크로미터 내지 약 6 mm, 약 100 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 1000 마이크로미터 내지 약 6 mm 또는 심지어 약 10 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터일 수 있다. 복수의 개방 영역의 깊이는 앞서 기재된 바와 같이 불연속 수송 보호 층의 두께(T_p)에 상응할 수 있다. 각각의 개방 영역의 치수, 즉 길이, 폭 및/또는 깊이는 실질적으로 동일할 수 있거나 상이할 수 있다. 메시 구조체의 복수의 개방 영역은 랜덤할 수 있거나 일정 패턴 형태일 수 있다. 패턴은 정사각형 배열, 육각형 배열 등을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 패턴들의 조합이 사용될 수 있다.

메시 구조체는 당업계에 알려진 기술에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 중합체 필름이 압출 공정에 의해 제조될 수 있고, 당업계에 알려진 기술을 통해 중합체 필름 내에 복수의 개방 영역이 형성될 수 있는데, 이러한 기술에는 다이 커팅, 레이저 커팅, 워터 세트 커팅, 니들 펀칭, 에칭 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 메시 구조체는 또한 압출 공정에 의해 형성될 수 있는데, 여기서는 서로 실질적으로 평행한 제1 세트의 중합체 스트랜드가, 예를 들어, 다공성 전극 상에 한 방향으로 압출되고, 제1 세트의 스트랜드에 대해 각도, 세타만큼 오프-셋되어 있으면서 서로 실질적으로 평행한 제2 세트의 중합체 스트랜드가 다공성 전극 상에 압출되고, 그럼으로써 메시 구조체를 형성한다. 세타는 약 5도 내지 약 90도, 약 15도 내지 약 90도, 약 30도 내지 약 90도 또는 심지어 약 45도 내지 약 90도일 수 있다.

일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 복수의 개방 영역을 갖는 직조 구조체, 즉 직조 기재(도 1k 및 도 11 참조)를 포함할 수 있다. 당업계에 알려진 통상적인 직조 구조체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 직조 천 및 직조 직물이다. 일부 실시 형태에서, 직조 구조체의 복수의 개방 영역은 길이 및/또는 폭이 약 10 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 50 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 100 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 1000 마이크로미터 내지 약 10 mm, 약 10 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 50 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 100 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 1000 마이크로미터 내지 약 8 mm, 약 10 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 50 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 100 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 200 마이크로미터 내지 약 6 mm, 약 500 마이크로미터 내지 약 6 mm, 또는 심지어 약 1000 마이크로미터 내지 약 6 mm일 수 있다. 복수의 개방 영역의 깊이는 앞서 기재된 바와 같이 불연속 수송 보호 층의 두께(T_p)에 상응할 수 있다.

일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 개방 영역을 갖는 부직 구조체, 즉 부직 기재(도 1m 및 도 1n 참조)를 포함할 수 있으며, 이때 개방 영역은 실질적으로 상호연결될 수 있다. 당업계에 알려진 통상적인 부직 구조체가 사용될 수 있으며, 예를 들어 부직 종이, 부직 펠트 및 부직 웨브이다.

본 발명의 불연속 수송 보호 층의 직조 및 부직 구조체는 비전도성 구조체일 수 있다. 불연속 수송 보호 층의 직조 및 부직 구조체는 일반적으로 섬유를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 직조 비전도성 구조체를 포함하고 부직 비전도성 구조체는 없다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 부직 비전도성 구조체를 포함하고 직조 비전도성 구조체는 없다. 불연속 수송 보호 층의 직조 및 부직 비전도성 구조체는 중합체를 포함하며, 선택적으로 무기물을 포함할 수 있다. 직조 및 부직 구조체는 비전도성 중합체 재료, 그리고 선택적으로 비전도성 무기 재료를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재는 섬유, 예를 들어 복수의 섬유를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 구조체는 중합체 섬유, 예를 들어 비전도성 중합체 섬유, 그리고 선택적으로 무기 섬유, 예를 들어 비전도성 무기 섬유로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체는 중합체 섬유를 포함할 수 있고 무기 섬유를 배제할 수 있다.

일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체의 섬유는 길이 대 폭의 종횡비 및 길이 대 두께의 종횡비 둘 모두가 약 10 초과이고 폭 대 두께의 종횡비가 약 5 미만일 수 있다. 단면이 원형인 섬유의 경우, 폭 및 두께는 동일 할 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 심지어 약 20 내지 약 50일 수 있다. 섬유의 폭 및 두께는 각각 약 0.001 내지 약 500 마이크로미터, 약 0.001 내지 약 250 마이크로미터, 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 500 마이크로미터, 약 0.01 내지 약 250 마이크로미터, 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 500 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 250 마이크로미터, 약 0.05 내지 약 100 마이크로미터, 약 0.05 마

이크로미터 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 내지 약 500 마이크로미터, 약 0.1 내지 약 250 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 심지어 약 0.1 마이크로미터 내지 약 1 마이크로미터일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 두께 및 폭은 동일할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 더 작은 미세섬유들이 함께 직조 또는 본딩되어, 구성하는 개별 섬유보다 상당히 더 큰 치수, 예를 들어 폭 및/또는 두께를 갖는 거대섬유를 형성할 수 있다.

[0060] 섬유는 통상적인 기술을 사용하여 직조 및 부직 구조체로 제조될 수 있다. 부직 구조체는 멜트 블로운 섬유 (melt blown fiber) 공정, 스펀본드(spunbond) 공정, 카딩(carding) 공정 등에 의해 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 섬유의 길이 대 두께의 종횡비 및 길이 대 폭의 종횡비는 1000000 초과, 약 10000000 초과, 약 100000000 초과 또는 심지어 약 1000000000 초과일 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 100000000; 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.

[0061] 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나는 당업계에 알려진 통상적인 직조 및 부직 종이, 펠트, 매트 및 천(직물)을 포함할 수 있다. 직조 및 부직 구조체는 중합체 섬유, 그리고 선택적으로 세라믹 섬유를 포함할 수 있다. 직조 및 부직 비전도성 기재 중 적어도 하나를 형성하는 데 사용되는 유형, 즉 중합체 섬유 유형 및 세라믹 섬유 유형의 수는 특별히 제한되지 않는다. 중합체 섬유는 적어도 하나의 중합체, 예를 들어 중합체 조성물 또는 하나의 중합체 유형을 포함할 수 있다. 중합체 섬유는 적어도 두 중합체, 즉 두 중합체 조성물 또는 두 중합체 유형을 포함할 수 있다. 중합체 섬유는 적어도 2개의 상이한 중합체 유형으로 구성된 코어-시스(core-sheath) 중합체 섬유일 수 있다. 예를 들어, 중합체 섬유는 폴리에틸렌으로 구성된 섬유들의 하나의 세트 및 폴리프로필렌으로 구성된 섬유들의 다른 하나의 세트를 포함할 수 있다. 적어도 두 중합체가 사용되는 경우, 제1 중합체 섬유는, 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 중합체 섬유를 함께 융합시켜, 예를 들어 직조 및 부직 구조체의 기계적 특성을 개선하는 데 사용될 수 있다. 제1 중합체 섬유는 또한 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설될 수 있거나, 또는 다공성 전극의 일부분이 제1 중합체 섬유의 일부분 내에 매설될 수 있거나, 또는 이들의 조합일 수 있다. 선택적 세라믹 섬유는 적어도 하나의 세라믹, 예를 들어 하나의 세라믹 조성물 또는 하나의 세라믹 유형을 포함할 수 있다. 선택적 세라믹 섬유는 적어도 두 세라믹, 즉 두 세라믹 조성물 또는 두 세라믹 유형을 포함할 수 있다. 직조 및 부직 구조체는 적어도 하나의 중합체 섬유, 예를 들어 하나의 중합체 조성물 또는 중합체 유형, 및 적어도 하나의 세라믹 섬유, 예를 들어 하나의 세라믹 조성물 또는 하나의 세라믹 유형을 포함할 수 있다. 예를 들어, 직조 및 부직 비구조체 중 적어도 하나는 폴리에틸렌 섬유 및 유리 섬유를 포함할 수 있다.

[0062] 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 평량은 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 재료의 제곱미터 당 그램(gsm) 단위로 측정되는, 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 평량은 약 4 gsm 내지 약 60 gsm, 약 4 gsm 내지 약 50 gsm, 약 4 gsm 내지 약 40 gsm, 약 4 gsm 내지 약 32 gsm, 약 6 gsm 내지 약 60 gsm, 약 6 gsm 내지 약 50 gsm, 약 6 gsm 내지 약 40 gsm, 약 6 gsm 내지 약 32 gsm, 약 8 gsm 내지 약 60 gsm, 약 8 gsm 내지 약 50 gsm, 약 8 gsm 내지 약 40 gsm 또는 심지어 약 8 gsm 내지 약 32 gsm일 수 있다.

[0063] 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체는 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 구조체 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.

[0064] 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 중합체 섬유는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체 중 적어도 하나의 중합체 섬유는 비전도성이다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체의 중합체 섬유는 열가소성 물질 및 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 열가소성 물질은 열가소성 탄성 중합체를 포함할 수 있다. 열경화성 물질은 B-스테이지 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 직조 및 부직 구조체의 중합체 섬유는 에폭시 수지, 페놀성 수지, 폴리우레탄, 우레아-포름알데하이드 수지, 멜라민

수지, 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 및 플루오르화 중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌 중 적어도 하나를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체 섬유는 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 폴리비닐 클로라이드 및 플루오르화 중합체 중 적어도 하나를 포함한다.

[0065] 직조 및 부직 구조체의 선택적 세라믹 섬유는 특별히 제한되지 않는다. 세라믹 섬유의 세라믹은 금속 산화물, 예를 들어 산화규소, 예컨대 유리 및 도핑된 유리, 및 산화알루미늄을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0066] 불연속 수송 보호 층은 다층 구조체일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 적어도 하나의 층을 포함한다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 둘 이상의 층을 포함한다. 불연속 수송 보호 층의 층들은 동일한 조성물 및/또는 구조체일 수 있거나, 둘 이상의 상이한 조성물 및/또는 둘 이상의 상이한 구조체를 포함할 수 있다.

[0067] 본 발명의 불연속 수송 보호 층은 불연속 수송 보호 층의 적어도 일부분 위에 이온성 수지 코팅을 추가로 포함할 수 있다. 불연속 수송 보호 층의 이온성 수지 코팅은 전해질의 선택 이온(들)이 불연속 수송 보호 층을 통해 전달될 수 있게 해야 한다. 이는, 전해질이 주어진 불연속 수송 보호 층을 용이하게 습윤시키고 그 안으로 흡수하게 함으로써 달성될 수 있다. 재료 특성들, 특히 불연속 수송 보호 층의 표면 습윤 특성은 애노드액 및 캐소드액 용액의 유형에 기초하여, 즉 그것들이 수계인지 비수계인지에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온성 수지 코팅의 이온성 수지는 물, 캐소드액 및/또는 애노드액과의 표면 접촉각이 약 90도 및 0도, 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, 이온성 수지는 불연속 수송 보호 층의 표면적의 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. 습윤성의 개선이 일반적으로 이온성 수지 코팅의 커버리지의 면적에 따라 증가하기 때문에, 더 높은 면적 커버리지가 바람직 할 수 있다.

[0068] 이온성 수지 코팅은, 경화되어 이온성 수지 코팅을 형성할 수 있는 단량체 및 올리고머 중 하나 이상을 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. 이온성 수지는 이온성 수지 입자의 분산물로부터 형성될 수 있으며, 분산물의 용매를 제거하여 불연속 수송 보호 층의 이온성 수지 코팅을 형성한다. 이온성 수지 코팅은 용매 중에 분산 또는 용해될 수 있는 이온성 중합체를 포함할 수 있으며, 용매를 제거하여 불연속 수송 보호 층의 이온성 수지 코팅을 형성한다. 이온성 수지 코팅은, 본 명세서에서 앞서 기재된 바와 같이, 이온성 중합체, 이오노머 수지 및 이온 교환 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0069] 불연속 수송 보호 층의 총 중량에 대한 이온성 수지의 중량의 비는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 불연속 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.

[0070] 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 원하

는 첨가제를 포함하는 용액의 형태로 불연속 수송 보호 층의 섬유 표면의 적어도 일부분 상에 코팅된다. 이온성 수지 코팅 용액의 휘발성 성분, 예를 들어 용매를 건조에 의해 제거하여, 이온성 수지를 불연속 수송 보호 층의 표면의 적어도 일부분 상에 남긴다. 이온성 수지 코팅 용액은 용액 블렌딩에 의해 제조될 수 있으며, 용액 블렌딩은 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, 증점제, 습윤제 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 계면활성제, 분산제 및 증점제는 불연속 수송 보호 층의 표면을 습윤시키는 이온성 수지 코팅 용액의 능력을 촉진시키는 것을 도울 수 있다. 이들은 또한 점도 개질제로서의 역할을 할 수 있다. 코팅 용액을 제조하기 전에, 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, 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.

[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 80%, 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 초과의 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 불연속 수송 보호 층으로부터 제거될 수 있으며, 여기서 계면활성제는 열 처리의 온도에서 휘발되거나 또는 분해되고, 생성된 화합물을 열 처리의 온도에서 휘발된다. 일부 실시 형태에서, 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, 이온성 수지는 계면활성제를 함유하지 않는다. 계면활성제는 계면활성제의 용매로 세척 또는 행굼으로써 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] 불연속 수송 보호 층은 이온성 수지 코팅 용액을 라이너 또는 이형 라이너 상에 코팅함으로써 이온성 수지 코팅 용액으로 형성될 수 있다. 이어서, 불연속 수송 보호 층의 제1 주 표면, 예를 들어 직조 또는 부직 구조체의 제1 주 표면이 이온성 수지 코팅 용액과 접촉하여 배치될 수 있다. 불연속 수송 보호 층이 라이너로부터 제거되고, 불연속 수송 보호 층의 제1 주 표면의 적어도 일부분이 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅된다. 선택적으로, 세로운 라이너 또는 동일한 라이너가 동일하거나 상이한 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅될 수 있고, 이어서 불연속 수송 보호 층의 제2 주 표면이 이온성 수지 코팅 용액과 접촉하여 배치될 수 있다. 불연속 수송 보호 층이 라이너로부터 제거되고, 불연속 수송 보호 층의 제2 주 표면의 적어도 일부분이 이온성 수지 코팅 용액으로 코팅된다. 이어서, 불연속 수송 보호 층이 열 처리, 예를 들어 오븐으로부터의 열 또는 오븐을 통한 공기

흐름에 노출되어, 이온성 수지 코팅 용액으로부터 휘발성 화합물, 예를 들어 용매를 제거하여, 중합체 및 이온성 수지를 포함하는 불연속 수송 보호 층을 생성하며, 이때 이온성 수지는 불연속 수송 보호 층의 중합체의 표면의 적어도 일부분을 코팅한다. 불연속 수송 보호 층을 제조하기 위한 대안적인 접근법은 이온성 수지 코팅 용액을, 예를 들어 불연속 수송 보호 층의 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, 불연속 수송 보호 층을 생성하는 단계를 포함할 것이며, 불연속 수송 보호 층은 중합체 및 이온성 수지를 포함하며, 이때 이온성 수지는 불연속 수송 보호 층의 중합체 표면의 적어도 일부분을 코팅한다. 코팅 용액의 양이 코팅 후에 너무 많다면, 불연속 수송 보호 층은, 예를 들어 이온성 수지 코팅 용액의 일부를 제거하기 위하여, 열 처리 전에 2를 코팅의 낍(nip)을 통해 이동될 수 있다.

[0076] 이온성 수지가 전구체 이온성 수지의 형태인 경우, 중합체를 포함하는 불연속 수송 보호 층의 적어도 한쪽의 주 표면을 전구체 수지로 코팅함으로써 불연속 수송 보호 층이 형성될 수 있는데, 여기서는 불연속 수송 보호 층의 중합체 표면의 적어도 일부분이 전구체 이온성 수지로 코팅된다. 이어서, 불연속 수송 보호 층의 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 경화 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 중합체 및 이온성 수지를 포함하는 불연속 수송 보호 층을 생성하며, 이때 이온성 수지는 불연속 수송 보호 층의 중합체 표면의 적어도 일부분을 코팅한다.

[0077] 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.10 내지 약 0.995, 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 0.995, 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 0.995, 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 0.995, 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 0.995, 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 0.995, 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 0.995, 약 0.65 내지 약 0.95, 약 0.65 내지 약 0.90, 약 0.65 내지 약 0.85, 또는 심지어 약 0.65 내지 약 0.75일 수 있다.

[0078] 불연속 수송 보호 층의 부피 다공도는 불연속 수송 층의 공극 공간의 부피를 불연속 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:

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

[0079] 여기서,

[0080] Ds = 예를 들어 g/cm^3 단위의 기재의 밀도(벌크 밀도).

[0081] Dm = 예를 들어 g/cm^3 단위의 기재를 구성하는 재료의 밀도.

[0082] 기재가 하나 초과의 섬유 유형을 함유하는 직조 또는 부직 기재인 경우, Dm 은 가중 평균 밀도이다:

$$\text{가중 평균 밀도} = \text{D1} (\text{w1}/\text{w3}) + \text{D2} (\text{w2}/\text{w3})$$

[0083] 여기서,

[0084] D1 은 구성요소 1의 밀도이고,

[0085] D2 는 구성요소 2의 밀도이고,

[0086] w1 은 구성요소 1의 중량이고,

[0087] w2 는 구성요소 2의 중량이고,

[0088] w3 은 총 중량 ($\text{w3} = \text{w1} + \text{w2}$)이다.

[0089] 예를 들어, 밀도가 0.95 g/cm^3 인 폴리에틸렌 섬유로부터 제조된, 밀도, Ds 가 0.3 g/cm^3 인 부직 기재인 경우, 다공도는 $(1-0.3/0.95)$, 즉 0.684 일 것이다. 부피 다공도는 기재 내의 기공 또는 개방 부피의 부피 분율이다.

- [0092] 개방 면적 다공도는 불연속 수송 보호 층의 주 표면에서의 불연속 수송 보호 층의 표면의 총 면적(관통 구멍 및 상응하는 중합체의 면적)에 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, 1 및 폭, w의 직사각형 관통 구멍, 및 위사 섬유에 대한 섬유 폭 또는 직경, Dwe, 및 경사 섬유, Dwa를 갖는 메시에 대해 (구멍의 길이가 경사 섬유의 방향에 상응하고, 구멍의 폭이 위사 섬유의 방향에 상응한다는 것을 가정하여) 하기와 같이 계산될 수 있다:
- $$\text{개방 면적 다공도} = (1 \times w) / [(1 + Dwe)(w + Dwa)]$$
- [0093] [0094] 일부 실시 형태에서, (이온 투과성 막의 탄소 섬유 침투와 관련된) 전지 또는 배터리의 단락에 대한 저항을 최대화하기 위하여, 덜 다공성인 불연속 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 불연속 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, 불연속 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.
- [0095] 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 불연속 수송 보호 층을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 실시 형태에서, 불연속 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, 불연속 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.35 내지 약 0.995, 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 0.995, 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.
- [0096] 본 발명의 불연속 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 불연속 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. 이들 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나는 약 0.35 내지 약 0.995, 약 0.35 내지 약 0.95, 약 0.35 내지 약 0.90, 약 0.35 내지 약 0.85, 또는 심지어 약 0.35 내지 약 0.75일 수 있다.
- [0097] 본 발명은 또한 막-전극 조립체를 제공한다. 막-전극 조립체는 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체, 예를 들어 제1 전극 조립체를 포함할 수 있고, 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 갖는 이온 투과성 막, 예를 들어 이온 교환막을 추가로 포함할 수 있으며, 이온 투과성 막은 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면에 인접하게 또는 그 상에 배치된다. 전극 조립체 및 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면은 압력 및 열 중 적어도 하나를 포함할 수 있는 통상적인 라미네이션 기술을 사용하여 이온 투과성 막(예를 들어, 이온 교환막)의 제1 주 표면에 라미네이팅됨으로써 막-전극 조립체를 형성할 수 있다. 제2 불연속 수송 보호 층은 이온 투과성 막의 반대편의 제2 주 표면에 라미네이팅됨으로써 막-전극 조립체를 형성할 수 있다.
- [0098] 도 2a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도를 도시한다. 막-전극 조립체(200a)는 제1 주 표면(20a) 및 반대편의 제2 주 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 예를 들어 이온 교환막, 및 도 1a 및 도 1b에 대하여 앞서 기재된 바와 같은 제1 전극 조립체(100a)를 포함한다. 이온 투과성 막(20)은 계면 영역(90)의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면(10a) 상에 배치된다. 이온 투과성 막(20)의 제1 주 표면(20a)은 계면 영역(90)과 반대편에 있는 전극 조립체(100a)의 제1 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면과 접촉하고 있을 수 있다. 제1 전극 조립체(100a)는 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 도 1c 내지 도 1n에 개시된 것들에 의해 대체될 수 있다. 막-전극 조립체(200a)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.
- [0099] 도 2b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도를 도시한다. 도 2b는, 그것이 도 1d에 대하여 앞서 기재된 바와 같은 제2 전극 조립체(100b)를 포함하는 것을 제외하고는,

앞서 기재된 바와 같은 도 2a와 동일하다. 막-전극 조립체(200b)는 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20), 예를 들어 이온 교환막, 및 도 1b에 대하여 앞서 기재된 바와 같은 제1 전극 조립체(100a), 도 1d에 대하여 앞서 기재된 바와 같은 제2 전극 조립체(100b)를 포함한다. 이온 투과성 막(20)(표면(20b))은 계면 영역(90)의 반대편에 있는 제2 전극 조립체(100b)의 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면(10a) 상에 배치된다. 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20b)은 계면 영역(90)과 반대편에 있는 전극 조립체(100b)의 불연속 수송 보호 층(10)의 주 표면(10a)과 접촉하고 있을 수 있다. 제1 전극 조립체(100a) 및/또는 제2 전극 조립체(100b)는 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 도 1b, 도 1d, 도 1f, 도 1h, 도 1j, 도 11 및 도 1n에 개시된 것들에 의해 대체될 수 있다. 막-전극 조립체(200b)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.

[0100]

본 발명의 막-전극 조립체는 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된(예를 들어, 이온 투과성 막의 제1 표면과 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치된) 제1 접착제 층을 추가로 포함할 수 있으며, 제1 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되며, 예를 들어 제1 접착제 층의 적어도 일부분이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치된다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 다공성 전극 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 본 발명의 막-전극 조립체는 선택적으로 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 포함할 수 있으며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되고(예를 들어, 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되고), 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되며, 예를 들어 제2 접착제 층의 적어도 일부분이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치된다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 다공성 전극 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되지만, 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 주연 에지까지 연장되지는 않는다.

[0101]

제1 접착제 층 및/또는 제2 접착제 층은 환(annulus)의 형상일 수 있으며, 즉 환상 형상의 제1 접착제 층 및/또는 환상 형상의 제2 접착제 층일 수 있다. 용어 "환" 및/또는 환상"은 일반적으로 2개의 동심원에 의해 경계를 이룬 고리 형상의 물체를 설명하는 데 사용된다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되지만, 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 중심 부분 안까지 연장되지는 않는다. 그러나, 본 발명에서, 용어 "환" 및/또는 "환상"은 고리 형상 물체를 지칭할 것이다. 환의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원, 정사각형, 직사각형, 삼각형, 난형 및 다이아몬드를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층, 예를 들어 제1 접착제 층 및 제2 접착제 층 중 하나 이상이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치될 수 있으며, 일련의 불연속 라인 또는 스트라이프일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 접착제 층, 예를 들어 제1 접착제 층 및 제2 접착제 층 중 하나 이상이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치될 수 있으며, 두 접착제 영역, 예를 들어 막-전극 조립체 주연부의 서로 반대편에 있는 2개의 이산된 접착제 라인을 포함할 수 있다.

[0102]

일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 또는 그 부근에 환상 형상 영역으로 배치되며, 환상 형상 영역의 내측에는 각각 제1 및/또는 제2 접착제 층이 없다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 적어도 일부분 및/또는 제2 접착제 층의 적어도 일부분은 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 내에 매설될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 실질적으로 전체 및/또는 제2 접착제 층의 실질적으로 전체는 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 내에 매설될 수 있다. "실질적으로 전체"란, 제1 접착제 층의 부피의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99 또는 심지어 적어도 100%가 지시된 층 또는 층들 내에 매설됨을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 적어도 일부분 및/또는 제2 접착제 층의 적어도 일부분은 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 내에 매설될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 실질적으로 전체 및/또는 제2 접착제 층의 실질적으로 전체는 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 내에 매설될 수 있다. 제1 접착제 층 및/또는 제2 접착제 층은, 예를 들어 도 12b, 제1 접착제 층(1000)에 도시된 바와 같은 연속 접착제 층일 수 있다. 제1 접착제 층 및/또는 제2 접착제 층은, 예를 들어 도 13b, 제1 접착제 층(1000)에 도시된 바와 같은 불연속 접착제 층일 수 있

다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 위치된 두 접착제 영역, 즉 제1 접착제 영역 및 제2 접착제 영역을 포함하는 불연속 접착제 층일 수 있으며, 제1 접착제 영역은 제2 접착제 영역의 반대편에 있으며, 즉 제1 접착제 영역은 제2 접착제 영역이 위치된 주연부의 일부분의 반대편에 있는 주연부의 일부분을 따라 위치되어 있다. 막-전극 조립체는 일체형 구조일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성한다. 제1 접착제 층은 제1 전극 조립체를 이온 투과성 막에 접착하여, 제1 전극 조립체와 이온 투과성 막이 일체형 구조를 형성하도록 하는 데 사용될 수 있고; 존재하는 경우, 제2 접착제 층은 제2 전극 조립체를 이온 투과성 막에 접착하여, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막이 일체형 구조를 형성하도록 하는 데 사용될 수 있다. 제1 및 제2 전극 조립체는 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 도 1a 내지 도 1n의 전극 조립체(100a 내지 100g)일 수 있다.

[0103] 본 명세서에서, 접착제 층, 예를 들어 제1 접착제 층 및/또는 제2 접착제 층, 및 불연속 수송 보호 층, 예를 들어 제1 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층에 관하여, 어구 "이온 투과성 막과 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치된 접착제 층"은 접착제 층의 적어도 일부분 - 최대한으로는 접착제 층의 실질적으로 전부를 포함함 - 이 전극 조립체 (전극 조립체의 불연속 수송 보호 층, 또는 그의 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 둘 모두) 및/또는 이온 투과성 막 내에 매설되는 실시 형태를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막은 내부에 매설된 접착제 층이 없는 중실 필름이며, 즉 이온 투과성 막은 다공성을 포함하지 않으며, 이에 따라 접착제 층은 그 안에 매설될 수 없다.

[0104] 도 12a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 12b의 선(12A)을 통한 것이다. 도 12a는 막-전극 조립체(200c)를 도시하며, 이는 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40)을 포함하는 제1 전극 조립체(100); 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20); 및 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치된 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 연속 접착제 층이다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 환상 형상을 가지며, 즉 대략 정사각형 형상인 환의 형상이다. 환상 형상의 제1 접착제 층의 중심 부분은 막-전극 조립체 내에 캡(G)을 형성한다. 도 12b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 12a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접착제 층의 평면(도 12a에 대하여 그 페이지와 수직을 이루게 될 평면)에서의 개략적인 평면도이다. 도 12b는 막-전극 조립체(200c)의 주연부(P)를 따라 배치된 제1 접착제 층(1000)을 도시한다. 사용 동안, 전형적으로 압축 하에 있는 전기화학 전지에서, 캡(G)은 압축되거나 완전히 제거될 수 있거나, 또는 전극 조립체의 이온 투과성 막 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나로 적어도 부분적으로 충전될 수 있다.

[0105] 도 12c 내지 도 12f는 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다. 도 12c 내지 도 12f는, 하기에 논의된 바와 같은 접착제 층에 대한 변형을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 12a와 유사하다. 도 12c는 예시적인 막-전극 조립체(200d)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(200d)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 일부분이 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되기 때문에, 이러한 예시적인 실시 형태에 따르면, 캡(G)은 도 12a에 비하여 다소 감소된다. 도 12a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설된 접착제 층(1000)의 일부분에 대응하도록 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 도 12c에서는, 제1 접착제 층이 단지 불연속 수송 보호 층(10)의 두께의 일부분을 통해서만 매설되는 것으로 도해되어 있다. 그러나, 이는 특별한 제한은 아니며, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 12d 참조); 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 부분적으로 다공성 전극(40)의 두께를 통해(도 12e 참조) 또는 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 다공성 전극(40)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 12f 참조) 매설될 수 있다. 어구 "실질적으로 전체 두께를 통해 매설될 수 있다"란, 층의 두께의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99 또는 심지어 적어도 100%가 접착제로 매설된 것을 포함하는 것으로 의미된다.

[0106] 도 12d는 예시적인 막-전극 조립체(200e)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(200e)는 제1 접착제 층

(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 12a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 12a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 매설되어 있다. 예를 들어 도 12d의 실시 형태에서, 접착제 층은 개스킷으로서 작용하여 불연속 수송 보호 층의 주연부를 밀봉할 수 있다.

[0107]

대안적인 실시 형태에서, 수송 보호 층은, 그것이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 존재하지 않도록 설계될 수 있다. 이러한 실시 형태에서, 접착제 층은 이온 투과성 막과 전극 조립체의 다공성 전극 사이에 배치될 수 있고, 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 존재한다. 접착제 층의 내측 영역은 공극이며, 이 안에 수송 보호 층이 존재할 수 있다. 이러한 실시 형태는 도 12d에 도시되어 있으며, 이는, 접착제 층(1000)이 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되지 않는 별개의 층으로서 취해지고, 불연속 수송 보호 층(10)이 접착제 층의 내측 영역 내에 위치되어 있는 경우이다. 이러한 실시 형태에서, 접착제 층은 이온 투과성 막과 전극 조립체의 다공성 전극 사이에 배치될 것이다. 이러한 실시 형태에서, 접착제 층은 또한 개스킷으로서 작용하여 불연속 수송 보호 층의 주연부를 밀봉할 수 있다.

[0108]

도 12e는 예시적인 막-전극 조립체(200f)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(200f)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 12a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 12a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체(200f)의 주연부(P)를 따라 배치되어 있다. 그러나, 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체(200f)의 주연 에지까지 연장되지 않는다. 이러한 구성은 본 발명의 임의의 막-전극 조립체에 사용될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 부분적으로 다공성 전극(40)의 두께를 통해 매설되어 있다. 예를 들어 도 12e의 실시 형태에서, 접착제 층은 개스킷으로서 작용하여 불연속 수송 보호 층의 주연부를 밀봉할 수 있다.

[0109]

도 12f는 예시적인 막-전극 조립체(200g)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(200g)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 12a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 12a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 다공성 전극(40)의 실질적으로 전체 두께를 통해 매설되어 있다. 예를 들어 도 12f의 실시 형태에서, 접착제 층은 개스킷으로서 작용하여 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 적어도 하나 또는 둘 모두의 주연부를 밀봉할 수 있다.

[0110]

도 12g 및 도 12h는 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다. 도 12g의 막-전극 조립체(200h)는, 막-전극 조립체(200h)가 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)과 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10') 사이에 배치된 제2 접착제 층(1000')을 추가로 포함하고, 제2 접착제

층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 것을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 12f의 막-전극 조립체(200g)와 유사하다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 접착제 층(1000')은 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b) 및 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10') 둘 모두와 접촉하고 있다. 도 12h의 막-전극 조립체(200i)는, 막-전극 조립체(200i)가 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)과 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10') 사이에 배치된 제2 접착제 층(1000')을 추가로 포함하고, 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 것을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 12e의 막-전극 조립체(200f)와 유사하다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 접착제 층(1000')은 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b) 및 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10') 둘 모두와 접촉하고 있다. 단일 접착제 층을 포함하는 앞서 기재된 임의의 막-전극 조립체, 예를 들어 도 12a 내지 도 12f에 기재된 막-전극 조립체가 도 12g 및 도 12h에 도시된 것들과 유사한, 2개의 접착제 층 및 2개의 전극 조립체를 포함하는 막-전극 조립체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0111] 본 발명의 막-전극 조립체는 이온 투과성 막과 제1 접착제 층 사이에 배치된(즉, 이온 투과성 막의 제1 표면과 제1 접착제 층 사이에 배치된) 제1 개스킷을 추가로 포함할 수 있으며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치된다. 제1 개스킷은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 접착제 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 본 발명의 막-전극 조립체는 선택적으로, 이온 투과성 막과 제2 접착제 층 사이에 배치된(즉, 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 접착제 층 사이에 배치된) 제2 개스킷을 포함할 수 있으며, 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치된다. 제2 개스킷은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 접착제 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되지만, 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 주연 에지까지 연장되지는 않는다. 제1 및/또는 제2 개스킷은 환의 형상일 수 있으며, 즉 환상 형상의 제1 개스킷 및/또는 환상 형상의 제2 개스킷일 수 있다. 용어 "환" 및/또는 환상"은 일반적으로 2개의 동심원에 의해 경계를 이룬 고리 형상의 물체를 설명하는 데 사용된다. 그러나, 본 발명에서, 용어 "환" 및/또는 "환상"은 고리 형상 물체를 지칭할 것이다. 환의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원, 정사각형, 직사각형, 삼각형, 난형 및 다이아몬드를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0112] 도 13a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 13b의 선(13A)을 통한 것이다. 도 13a는 막-전극 조립체(300a)를 도시하며, 이는 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40)을 포함하는 제1 전극 조립체(100); 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20); 제1 접착제 층(1000); 및 제1 표면(1040a) 및 반대편의 제2 표면(1040b)을 가지며, 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)과 제1 접착제 층(1000) 사이에 배치된 제1 개스킷(1040)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 개스킷(1040)의 제1 표면(1040a)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)과 접촉하고 있고, 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b)은 제1 접착제 층(1000)과 접촉하고 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10)과 접촉하고 있다. 추가적으로, 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 접착제 층, 예를 들어 일련의 이산된 접착제 영역이다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 개스킷(1040)은 환상 형상을 가지며, 즉 그것은 대략 정사각형 형상인 환의 형상이다. 환상 형상의 제1 개스킷의 중심 부분은 막-전극 조립체 내에 캡(G)을 형성한다. 도 13b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 13a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접착제 층의 평면에서의 개략적인 평면도이다. 도 13b는 막-전극 조립체(300a)의 주연부(P)를 따라 배치된 제1 접착제 층(1000)을 도시한다. 정사각형 형상의 파선은 제1 개스킷(1040)의 내측 에지를 나타내는 가상선이며, 제1 개스킷(1040)의 위치 및 환상 형상의 사시도를 제공한다.

[0113] 도 13c 내지 도 13f는 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다. 도 13c 내지 도 13f는, 하기에 논의된 바와 같은 접착제 층에 대한 변형을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 13a와 유사하다. 도 13c는 예시적인 막-전극 조립체(300c)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(300c)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 일부분이 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되기 때문에, 이러한 예시적인 실시 형태에 따르면, 캡(G)은 도 13a에 비하여 다소 감소된다. 도 13a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설된 접착제 층(1000)의 일부분에 대응하도록 제1 접착

제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 도 13a에서는, 제1 접착제 층이 단지 불연속 수송 보호 층(10)의 두께의 일부분을 통해서만 매설되는 것으로 도해되어 있다. 그러나, 이는 특별한 제한은 아니며, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 13d 참조); 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 부분적으로 다공성 전극(40)의 두께를 통해(도 13e 참조) 또는 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 다공성 전극(40)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 13f 참조) 매설될 수 있다. 어구 "실질적으로 전체 두께를 통해 매설될 수 있다"란, 층의 두께의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99 또는 심지어 적어도 100%가 접착제로 매설된 것을 포함하는 것으로 의미된다.

[0114] 도 13d는 예시적인 막-전극 조립체(300d)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(300d)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(10) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 13a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 13a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 매설되어 있다.

[0115] 도 13e는 예시적인 막-전극 조립체(300e)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(300e)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 13a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 13a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체(300e)의 주연부(P)를 따라 배치되어 있다. 그러나, 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체(200f)의 주연 에지까지 연장되지 않는다. 이러한 구성은 본 발명의 임의의 막-전극 조립체에 사용될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 부분적으로 다공성 전극(40)의 두께를 통해 매설되어 있다.

[0116] 도 13f는 예시적인 막-전극 조립체(300f)의 개략적인 측단면도이다. 막-전극 조립체(300f)는 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 제1 개스킷(1040)의 제2 표면(1040b) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 제1 접착제 층(1000)의 적어도 일부분이 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서는, 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40) 내에 매설되어 있다. 제1 접착제 층(1000)의 실질적으로 전체가 불연속 수송 보호 층(100) 내에 매설되어 있기 때문에, 도 13a에 비하여 캡(G)은 매우 얇거나 더 이상 존재하지 않는다. 도 13a와 유사하게 캡(G)의 두께를 유지하기를 원한다면, 제1 접착제 층(1000)의 두께가 증가될 수 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 다공성 전극(40)의 실질적으로 전체 두께를 통해 매설되어 있다.

[0117] 도 13g 및 도 13h는 본 발명의 예시적인 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도이다. 도 13g의 막-전극 조립체(300g)는, 막-전극 조립체(200h)가 불연속 수송 보호 층(10') 및 다공성 전극(40')을 포함하는 제2 전극 조립체(100'); 제2 접착제 층(1000'); 및 제1 표면(1040a') 및 반대편의 제2 표면(1040b')을 가지며, 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)과 제2 접착제 층(1000') 사이에 배치된 제2 개스킷(1040')을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 13f의 막-전극 조립체(300f)와 유사하다. 제2 접착제 층(1000')은 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 개스킷(1040')의 제1 표면(1040a')은 이온 투과성 막(20)의 제2 표면(20b)과 접촉하고 있고, 제2 개스킷(1040')의 제

2 표면(1040b')은 제2 접착제 층(1000')과 접촉하고 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 접착제 층(1000')은 제2 개스킷(1040')의 제2 표면(1040b') 및 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10')과 접촉하고 있다.

[0118] 도 13h의 막-전극 조립체(300h)는, 막-전극 조립체(300h)가 불연속 수송 보호 층(10') 및 다공성 전극(40')을 포함하는 제2 전극 조립체(100'); 제2 접착제 층(1000'); 및 제1 표면(1040a') 및 반대편의 제2 표면(1040b')을 가지며, 이온 투파성 막(20)의 제2 표면(20b)과 제2 접착제 층(1000') 사이에 배치된 제2 개스킷(1040')을 추가로 포함하는 것을 제외하고는, 앞서 기재된 바와 같은 도 13e의 막-전극 조립체(300e)와 유사하다. 제2 접착제 층(1000')은 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 배치된다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 개스킷(1040')의 제1 표면(1040a')은 이온 투파성 막(20)의 제2 표면(20b)과 접촉하고 있고, 제2 개스킷(1040')의 제2 표면(1040b')은 제2 접착제 층(1000')과 접촉하고 있다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제2 접착제 층(1000')은 제2 개스킷(1040')의 제2 표면(1040b') 및 제2 전극 조립체(100')의 불연속 수송 보호 층(10')과 접촉하고 있다. 단일 접착제 층을 포함하는 앞서 기재된 임의의 막-전극 조립체, 예를 들어 도 13a 내지 도 13f에 기재된 막-전극 조립체가 도 13g 및 도 13h에 도시된 것들과 유사한, 2개의 접착제 층 및 2개의 전극 조립체를 포함하는 막-전극 조립체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

[0119] 본 명세서 전체에 걸쳐, 막-전극 조립체의 다양한 구성요소, 예를 들어 접착제 층 및 개스킷 층은 "캡"을 포함하였다. 실제로 사용하는 동안, 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리 내에서, 캡들 중 하나 이상 - 최대한으로는 모든 캡을 포함함 - 은 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리의 조립 동안 막-전극 조립체에 인가되는 힘, 예를 들어 압축력으로 인해 두께가 감소되거나 완전히 제거될 수 있다.

[0120] 이온 투파성 막과 접촉하고 있는 적어도 하나의 개스킷을 포함하는 막-전극 조립체, 예를 들어 도 13a 내지 도 13g에 기재된 막-전극 조립체는 일체형 구조일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개스킷은, 필요하다면 열 및/또는 압력 하에서, 이온 투파성 막에 라미네이팅되어, 전극 조립체와 이온 투파성 막이 일체형 구조를 형성하도록 할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개스킷은 제3 접착제 층(도 13a 내지 도 13h에 도시되지 않음)을 통해 막-전극 조립체에 접착되어, 전극 조립체와 이온 투파성 막이 일체형 구조를 형성하도록 할 수 있다.

[0121] 다른 실시 형태에서, 본 발명의 막-전극 조립체는 이온 투파성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된(예를 들어, 이온 투파성 막의 제1 표면과 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치된) 제1 접착제 층을 포함할 수 있으며, 제1 접착제 층은 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만, 적어도 40% 미만, 적어도 30% 미만, 적어도 20% 미만, 적어도 10% 미만 또는 심지어 적어도 5% 미만이다. "내측 내"란, 막-전극 조립체의 평면에 대하여 내측, 즉 주연부 영역과 대조되는 것으로서의 내측 영역을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층은 이온 투파성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층은 이온 투파성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 다공성 전극 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 본 발명의 막-전극 조립체는 선택적으로, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 포함할 수 있으며, 제2 접착제 층은 이온 투파성 막과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되며(예를 들어, 이온 투파성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되며), 제2 접착제 층은 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제2 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제2 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제2 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만, 적어도 40% 미만, 적어도 30% 미만, 적어도 20% 미만, 적어도 10% 미만 또는 심지어 적어도 5% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층은 도 12a 내지 도 12h 및 도 13a 내지 도 13h 중 어느 하나에 기재된 바와 같을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층은 이온 투파성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제2 접착제 층은 이온 투파성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 다공성 전극 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되지만, 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 주연 에지까지 연장되지는 않는다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 적어도 일부분 및/또는 제2 접착제 층의 적어도 일부분은 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 내에 매설될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 실질적으로 전체 및/또는 제2 접착제 층의 실

질적으로 전체는 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 내에 매설될 수 있다. "실질적으로 전체"란, 제1 접착제 층의 부피의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99 또는 심지어 적어도 100%가 지시된 층 또는 층들 내에 매설됨을 의미한다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 적어도 일부분 및/또는 제2 접착제 층의 적어도 일부분은 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 내에 매설될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 접착제 층의 실질적으로 전체 및/또는 제2 접착제 층의 실질적으로 전체는 각각 제1 전극 조립체 및/또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 내에 매설될 수 있다.

[0122]

적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역을 포함하는 제1 접착제 층을 포함하고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적이 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만인 막-전극 조립체는 도 13a 내지 도 13h에서 앞서 기재된 막-전극 조립체와 유사하게 제1 개스킷, 및 선택적으로 제2 개스킷을 추가로 포함할 수 있다. 막-전극 조립체는 이온 투과성 막과 제1 접착제 층 또는 불연속 수송 보호 층 사이에 배치된(즉, 이온 투과성 막의 제1 표면과 제1 접착제 층 사이에 배치된) 제1 개스킷을 추가로 포함할 수 있다. 제1 개스킷은 대체로 환상 형상이고 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 위치되기 때문에, 제1 접착제 층이 막-전극 조립체의 주연부까지 연장되고 그를 따라 배치되는 경우, 즉 제1 개스킷과 제1 접착제 층이 중첩되는 경우, 제1 개스킷은 이온 투과성 막의 제1 표면과 제1 접착제 층 사이에 배치될 수 있다. 제1 개스킷과 제1 접착제 층이 중첩되지 않는 경우, 제1 개스킷은 이온 투과성 막의 제1 표면과 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치될 수 있다. 제1 개스킷은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 제1 개스킷은 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 접착제 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 본 발명의 막-전극 조립체는 선택적으로, 이온 투과성 막과 제2 접착제 층 또는 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치된(즉, 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 접착제 층 사이에 배치된) 제2 개스킷을 추가로 포함할 수 있다. 제2 개스킷은 대체로 환상 형상이고 막-전극 조립체의 주연부(P)를 따라 위치되기 때문에, 제2 접착제 층이 막-전극 조립체의 주연부까지 연장되고 그를 따라 배치되는 경우, 즉 제2 개스킷과 제2 접착제 층이 중첩되는 경우, 제2 개스킷은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 접착제 층 사이에 배치될 수 있다. 제2 개스킷과 제2 접착제 층이 중첩되지 않는 경우, 제2 개스킷은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치될 수 있다. 제2 개스킷은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 제2 개스킷은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 접착제 층 중 적어도 하나 또는 둘 모두와 접촉하고 있을 수 있다. 제1 및/또는 제2 개스킷은 앞서 기재된 바와 같이 환의 형상일 수 있다. 제1 및 제2 전극 조립체는 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 도 1a 내지 도 1n의 전극 조립체(100a 내지 100g)일 수 있다.

[0123]

도 14a는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 막-전극 조립체의 개략적인 측단면도로서, 도 14b의 선(14A)을 통한 것이다. 도 14a는 막-전극 조립체(400a)를 도시하며, 이는 불연속 수송 보호 층(10) 및 다공성 전극(40)을 포함하는 제1 전극 조립체(100); 제1 표면(20a) 및 반대편의 제2 표면(20b)을 갖는 이온 투과성 막(20); 및 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a)과 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 사이에 배치된 제1 접착제 층(1000)을 포함한다. 제1 접착제 층(1000)은 막-전극 조립체(400a)의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역(1002)이며, 막-전극 조립체(400a)의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적(도 14b에 도시된 원의 총 면적)은 막-전극 조립체의 투영 면적(도 14b에 도시된 큰 정사각형의 면적)의 적어도 50% 미만이다. 이러한 예시적인 실시 형태에서, 제1 접착제 층(1000)은 이온 투과성 막(20)의 제1 표면(20a) 및 제1 전극 조립체(100)의 불연속 수송 보호 층(10) 둘 모두와 접촉하고 있다. 도 14b는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 도 14a의 예시적인 막-전극 조립체의, 접착제 층의 평면에서의 개략적인 평면도이다. 도 14b는 막-전극 조립체(400a)의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역(1002)을 포함하는 제1 접착제 층(1000)을 도시한다. 도 14a에서, 제1 접착제 층은 전극 조립체(100)의 수송 보호 층(10)과 접촉하고 있지만, 그 안에 매설되어 있지 않은 것으로 도해되어 있다. 그러나, 이는 특별한 제한은 아니며, 제1 접착제 층(1000)은 불연속 수송 보호 층(10)의 두께의 일부분을 통해(도 12c 참조); 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 12d 참조); 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 부분적으로 다공성 전극(40)의 두께를 통해(도 12e 참조) 또는 불연속 수송 보호 층(10)의 실질적으로 전체 두께를 통해 그리고 다공성 전극(40)의 실질적으로 전체 두께를 통해(도 12f 참조) 매설될 수 있다. 어구 "실질적으로 전체 두께를 통해 매설될 수 있다"란, 층의 두께의 적어도 80%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 99 또는 심지어 적어도 100%가 접착제로 매설된 것을 포함하는 것으로 의미된다. 막-전극 조립체(400a)는 예를 들어 도 12g 및 도 12h 및 도 13g 및 도 13h에서 앞서 기재된 바와 같은 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함할 수 있다. 제2 접착

제 층은 또한 도 14a 및 도 14b의 제1 접착제 층에 의해 기재된 것과 같을 수 있으며, 제2 접착제 층은 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제2 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제2 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만이다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제2 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만, 적어도 40% 미만, 적어도 30% 미만, 적어도 20% 미만, 적어도 10% 미만 또는 심지어 적어도 5% 미만이다. 접착제 영역의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 정육면체, 직방체, 원통, 구체, 회전타원체, 각뿔, 각뿔대, 원뿔 등을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 접착제 영역은 이산된 라인, 예를 들어 직방체 라인, 원통 라인 등일 수 있다.

[0124] 본 발명의 접착제 층은 감압 접착제, 핫 밸트 접착제 및 열경화성 접착제 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 발명의 접착제 층에 사용될 수 있는 감압 접착제는 아크릴레이트, 실리콘, 니트릴 고무, 부틸 고무, 천연 고무, 스티렌 블록 공중합체, 우레탄 등을 기재로 한 것들을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 폴리(메트)아크릴레이트를 기재로 한 감압 접착제가 특히 적합할 수 있다.

[0125] 열 활성화 접착제는, 액체와 유사하게 승온에서 유동하는 능력을 가지면서, 주위 또는 사용 온도에서 접착제, 예를 들어 감압 접착제 또는 구조용 접착제로서 작용할 수 있는 접착제이다. 열 활성화 접착제는 핫 밸트 접착제를 포함하며, 반결정질 또는 비정질인 접착제이며, 결정 용융 온도, T_m 보다 높고/높거나 유리 전이 온도, T_g 보다 높은 온도로 가열될 때 유동하는 능력을 갖는다. 일단 T_m 및/또는 T_g 보다 낮은 온도로 다시 냉각되면, 핫 밸트 접착제는 고화되고 접착 특성을 제공한다. 핫 밸트 접착제는 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리카르보네이트 및 에폭시 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 핫 밸트 접착제는 경화될 수 있다. 핫 밸트 접착제의 경화는 수분 경화, 열 경화 및 화학 방사선 경화 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 열 활성화 접착제는 미국 특히 출원 공개 제2012/0325402호(수와(Suwa) 등) 및 미국 특히 제7,008,680호(에버러츠(Everaerts) 등) 및 제5,905,099호(에버러츠 등)에 개시된 접착제를 포함할 수 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0126] 본 발명의 접착제는 라미네이션, 예를 들어 접착 전사 테이프의 사용을 통한 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층에 대한 접착제 층의 라미네이션; 및 다양한 코팅 및 인쇄 기술, 예를 들어 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 상에의 접착제의 스크린 인쇄를 포함한 당업계에 알려진 기술에 의해 막-전극 조립체에 적용될 수 있다.

[0127] 제1 및 제2 개스킷은 액체 흐름 배터리 분야에서 개스킷 재료로서 전형적으로 사용되는 재료로부터 제조될 수 있다. 개스킷에 사용되는 재료가 특별히 제한되지는 않지만, 일반적으로, 개스킷의 재료는 액체 흐름 배터리에 사용되는 애노드액 및/또는 캐소드액에 대해 우수한 내화학성을 갖는다. 제1 및/또는 제2 개스킷은 적어도 하나의 중합체를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 개스킷은 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리실론, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 스티렌 및 스티렌계 랜덤 및 블록 공중합체, 예컨대 스티렌-부타디엔-스티렌, 폴리비닐 클로라이드, 및 플루오르화 중합체, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌 중 적어도 하나를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0128] 본 명세서 전체에 걸쳐, 제1 및 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 폭과 동일한 폭을 갖는 것으로 도해되어 있지만 (예를 들어, 도 13c 내지 도 13h 참조), 이는 필수 요건은 아니다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 개스킷의 폭은 막-전극 조립체 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나의 폭보다 작을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 제1 및/또는 제2 개스킷의 폭은 막-전극 조립체 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나의 폭보다 클 수 있다. 제1 및/또는 제2 개스킷의 폭이 막-전극 조립체 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나의 폭보다 큰 경우, 개스킷은, 막-전극 조립체가 전기화학 전지 또는 액체 흐름 배터리 내에 포함될 때, 그것을 밀봉하는 데 사용될 수 있다.

[0129] 본 발명의 막-전극 조립체는 이온 투과성 막을 포함하며, 이온 교환막이 특히 유용하다. 당업계에 알려진 이온 투과성 막 및 이온 교환막이 사용될 수 있다. 이온 투과성 막, 예를 들어 이온 교환막은 종종 분리막으로 지칭되며, 이온성 중합체, 예를 들어 불연속 수송 보호 층의 이온성 중합체에 대해 앞서 논의된 것들로부터 제조될 수 있으며, 이에는 이온 교환 수지, 이오노머 수지 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 막, 예를 들어 이온 교환막은 플루오르화 이온 교환 수지를 포함할 수 있다. 본 발명의 실시 형태에 유용한 막, 예를 들어 이온 교환막은 당업계에 알려진 이온 교환 수지 및/또는 이오노머로 제조될 수 있거나 또는 막 필름으로서 구매가능할 수 있고, 미국 텔라웨어주 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 입수 가능한 플루오로중합체 이온 교환막인 플레이온 및 셀레미온; 독일 비티하임-베싱겐 소재의 푸마텍으로부터 입수 가능한 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 입수 가능한, 상표명 "3M825EW"로 입수 가능한, 825 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 쓰리엠 컴퍼니로부터 분말 또는 수용액으로서 입수 가능한, 상표명 "3M725EW"로 입수 가능한, 725 당량을 갖는 퍼플루오로설폰산 이오노머, 및 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,348,088호에 기재된 재료를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 이온 교환막은 플루오로중합체를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 이온 교환막의 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.

[0130] 본 발명의 막, 예를 들어 이온 투과성 막은 상업적 공급자로부터 독립형 필름으로 입수될 수 있거나, 또는 적절한 용매 중 적절한 막 수지, 예를 들어 이온 교환막 수지의 용액을 코팅하고, 이어서 가열하여 용매를 제거함으로써 제조될 수 있다. 막은 코팅 용액으로부터 이형 라이너 상에 용액을 코팅하고, 이어서 막 코팅 용액 코팅을 건조시켜 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다.

[0131] 임의의 적합한 코팅 방법을 사용하여 막 코팅 용액을 이형 라이너 상에 코팅할 수 있다. 전형적인 방법은 핸드 브러싱, 노치 바 코팅, 유체 베어링 다이 코팅, 권선 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.

[0132] 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 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.

[0133] 막 코팅 용액 내의 막 수지, 예를 들어 이온 교환 수지 및 이오노머 수지의 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 90%, 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.

[0134] 이온 투과성 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 10 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.

[0135] 본 명세서 전체에 걸쳐, 이온 투과성 막은 막-전극 조립체의 폭과 동일한 폭을 갖는 것으로 도해되어 있지만(예를 들어, 도 12a 내지 도 14b 참조), 이는 필수 요건은 아니다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막의 폭은 막-전극 조립체 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나의 폭보다 작을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이온 투과성 막의 폭은 막-전극 조립체 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나의 폭보다 클 수 있다.

[0136] 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 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. 다공성 전극은 직조 및 부직 섬유 매트, 직조 및 부직 섬유 종이, 펠트 및 천(직물) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 탄소 섬유를 포함한다. 다공성 전극의 탄소 섬유는 유리상 탄소, 비정질 탄소, 그래핀, 탄소 나노튜브 및 흑연을 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는다. 특히 유용한 다공성 전극 재료는 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천(직물)을 포

함한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 탄소 종이, 탄소 펠트 및 탄소 천 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 중량 기준으로 약 30% 내지 약 100%, 약 40% 내지 약 100%, 약 50% 내지 약 100%, 약 60% 내지 약 100%, 약 70% 내지 약 100%, 약 80% 내지 약 100%, 약 90% 내지 약 100% 또는 심지어 약 95% 내지 약 100%의 탄소 섬유를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 중량 기준으로 약 50% 내지 약 100%, 약 60% 내지 약 100%, 약 70% 내지 약 100%, 약 80% 내지 약 100%, 약 90% 내지 약 100%, 약 95% 내지 약 100% 또는 심지어 약 97% 내지 약 100%의 전기 전도성 탄소 미립자를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 전기 전도성 탄소 미립자는 탄소 입자, 탄소 플레이크, 탄소 섬유, 탄소 텐드라이트, 탄소 나노튜브 및 분지형 탄소 나노튜브 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며; 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전기 전도성 탄소 미립자는 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며; 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다공성 전극은 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나를 중량 기준으로 약 5% 내지 약 100%, 약 10% 내지 약 100%, 약 20% 내지 약 100%, 약 35% 내지 약 100% 또는 심지어 약 50% 내지 약 100% 포함한다.

[0137]

본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체에 유용한 다른 다공성 전극은 2015년 6월 23일자로 출원된 발명의 명칭이 "Porous Electrodes and Electrochemical Cells and Liquid Flow Batteries Therefrom"인 계류중인 미국 가특허 출원 제62/183429호; 2015년 6월 23일자로 출원된 발명의 명칭이 "Porous Electrodes and Electrochemical Cells and Liquid Flow Batteries Therefrom"인 미국 가특허 출원 제62/183441호; 2015년 12월 18일자로 출원된 발명의 명칭이 "Porous Electrodes, Membrane-Electrode Assemblies, Electrode Assemblies, and Electrochemical Cells and Liquid Flow Batteries Therefrom"인 미국 가특허 출원 제62/269227호; 및 2015년 12월 18일자로 출원된 발명의 명칭이 "Porous Electrodes and Electrochemical Cells and Liquid Flow Batteries Therefrom"인 미국 가특허 출원 제62/269239호에 포함된 것들이며, 이를 모두는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0138]

다공성 전극의 두께는 약 10 마이크로미터 내지 약 15000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 10000 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터, 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 15000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 10000 마이크로미터, 약 25 마이크로미터 내지 약 5000 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.

[0139]

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, 비용 및/또는 조립 단계의 수를 감소시키기 위하여 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체의 층의 수를 최소화하려는 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, 천, 및 품을 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.

[0140]

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 내지 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 0.1시간 및 48시간 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.

[0141] 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 내로 흡수는 액체 흐름 배터리의 최적 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 90도 내지 약 0도, 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.

[0142] 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체의 계면 영역은 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 불연속 수송 보호 층의 중합체의 일부분, 불연속 수송 보호 층의 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함한다. 계면 영역의 두께(Ti)는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역의 두께는 약 10 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 10 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 20 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 20 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 약 20 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터, 30 마이크로미터 내지 약 300 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 200 마이크로미터, 또는 심지어 약 30 마이크로미터 내지 약 150 마이크로미터이다. 일부 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층은 두께(Tp)를 가지며, 계면 영역은 두께 Ti를 가지며, Ti/Tp 비는 약 0.005 내지 약 0.8, 약 0.01 내지 약 0.8, 약 0.025 내지 약 0.8, 약 0.05 내지 약 0.8, 약 0.1 내지 약 0.8, 약 0.005 내지 약 0.65, 약 0.01 내지 약 0.65, 약 0.025 내지 약 0.65, 약 0.05 내지 약 0.65, 약 0.1 내지 약 0.65, 약 0.005 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.025 내지 약 0.5, 약 0.05 내지 약 0.5, 약 0.1 내지 약 0.5, 약 0.005 내지 약 0.4, 약 0.01 내지 약 0.4, 약 0.025 내지 약 0.4, 약 0.05 내지 약 0.4, 약 0.1 내지 약 0.4, 약 0.005 내지 약 0.3, 약 0.01 내지 약 0.3, 약 0.025 내지 약 0.3, 약 0.05 내지 약 0.3, 또는 심지어 약 0.1 내지 약 0.3이다. 계면 영역은 중합체와 다공성 전극 사이의 기계적 결합을 포함할 수 있다. 전극 조립체의 일체형 구조는 계면 영역 내의 불연속 수송 보호 층의 중합체와 다공성 전극 사이의 결합, 예를 들어 기계적 결합에 의해 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 계면 영역은 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시킴으로써 일체형 구조를 형성한다. 계면 영역은 전극 조립체 제조 공정 동안 형성될 수 있다.

[0143] 일 실시 형태에서, 불연속 수송 보호는 중합체의 용융 압출에 의해 형성될 수 있으며, 이때 중합체는 다공성 전극의 제1 주 표면 상에 배치된다. 용융된 중합체는 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내로 유입되고, 선택적으로 다공성 전극의 섬유(존재하는 경우)를 봉입하고, 냉각 시에 고화되고, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시켜, 예를 들어 기계적으로 결합시켜 일체형 구조를 형성할 수 있다. 압력 및/또는 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 용융된 중합체가 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다.

[0144] 다른 실시 형태에서는, 적절한 점도의 중합체 용액이 다공성 전극의 제1 주 표면 상에 원하는 패턴으로 스크린 인쇄될 수 있다. 중합체 용액은 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내로 유입되고, 선택적으로 다공성 전극의 섬유(존재하는 경우)를 봉입하고, 건조, 경화 및/또는 전단 응력의 제거 시에 고화되고, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시켜, 예를 들어 기계적으로 결합시켜 일체형 구조를 형성할 수 있다. 압력 및/또는 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 중합체 용액이 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다.

[0145] 또 다른 실시 형태에서는, 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질의 연속 필름이, 예를 들어 연속 필름 내로 원하는 개방 영역을 다이 커팅함으로써 불연속 수송 보호 층으로 형성되어, 메시 구조체를 형성할 수

있다. 불연속 수송 보호 층이 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질의 연화 온도보다 높은 적절한 온도에서 다공성 전극의 제1 주 표면에 라미네이팅되어, 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질이 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내로 유입되게 하고, 선택적으로는 다공성 전극의 섬유(존재하는 경우)를 봉입되게 하고, 이어서, 냉각 시에 고화되게 하거나 열 또는 화학 방사선 하에서 경화되게 하고(B-스테이지 열경화성 물질), 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시켜, 예를 들어 기계적으로 결합시켜, 일체형 구조를 형성할 수 있다. 압력 및/또는 추가적인 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질이 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다.

[0146] 다른 실시 형태에서는, 열가소성 섬유 또는 B-스테이지 열경화성 섬유의 직조 구조체 또는 부직 구조체가, 예를 들어 통상적인 기술을 사용하여 직조 구조체 또는 부직 구조체를 제조함으로써 불연속 수송 보호 층으로 형성될 수 있다. 불연속 수송 보호 층이 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질의 연화 온도보다 높은 적절한 온도에서 다공성 전극의 제1 주 표면에 라미네이팅되어, 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질이 다공성 전극의 복수의 공극의 적어도 일부분 내로 유입되게 하고, 선택적으로는 다공성 전극의 섬유(존재하는 경우)를 봉입되게 하고, 이어서, 냉각 시에 고화되게 하거나 열 또는 화학 방사선 하에서 경화되게 하고(B-스테이지 열경화성 물질), 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시켜, 예를 들어 기계적으로 결합시켜, 일체형 구조를 형성할 수 있다. 압력 및/또는 추가적인 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 열가소성 물질 또는 B-스테이지 열경화성 물질이 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다.

[0147] 일부 실시 형태에서, 다공성 전극의 표면은 거칠 수 있고 그의 표면 위로 돌출부를 포함할 수 있는데, 예를 들어 다공성 전극을 구성하는 섬유가 다공성 전극의 표면 위로 돌출될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 불연속 수송 보호 층의 중합체는, 그것이 그의 연화 온도보다 높고/높거나 유동성 용액의 형태인 경우, 흘러서 돌출부를 봉입할 수 있고, (예를 들어, 중합체 용융물, 예를 들어 열가소성 물질, 또는 B-스테이지 열경화성 물질의 경우) 냉각으로 인해 또는 (예를 들어, 중합체 용액의 경우) 건조로 인해 또는 (예를 들어, 중합체 용액 또는 B-스테이지화된 열경화성 물질의 경우) 경화로 인해 고화 시에, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 다공성 전극에 결합시켜, 예를 들어 기계적으로 결합시켜, 일체형 구조를 형성한다.

[0148] 일부 실시 형태에서, 계면 영역의 두께와 합한 다공성 전극의 두께, 즉 Te + Ti는 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.

[0149] 본 발명의 불연속 수송 보호 층, 다공성 전극, 막, 및 상응하는 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 적어도 하나의 전극 조립체 또는 적어도 하나의 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.

[0150] 도 3은 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지의 개략적인 측단면도를 도시한다. 전기화학 전지(300)는 다공성 전극들(40), 불연속 수송 보호 층들(10), 계면 영역들(90) 및 이온 투과성 막(20)을 포함하고, 이들 모두는 앞서 기재된 바와 같다. 전기화학 전지(300)는 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(300)는 또한 집전체들(60, 62)을 포함한다. 단부 플레이트들(50, 51)은, 각각 표면들(50a, 52a)을 통해 다공성 전극들(40)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(300)는 적어도 하나의 전극 조립체(100)를 포함하며, 전극 조립체는 다공성 전극(40), 불연속 수송 보호 층(10) 및 계면 영역(90)을 포함한다. 전극 조립체(100)는 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 전극 조립체(100a 내지 100g)(도 1a 내지 도 1n)일 수 있다. 도 3은 두 전극 조립체(100), 예를 들어 제1 전극 조립체 및 제2 전극 조립체를 도시한다. 두 전극 조립체는 동일할 수 있거나 상이할 수 있다. 예를 들어, 제1 전극 조립체는 전극 조립체(100a)(도 1a 및 도 1b)일 수 있으며, 한편 제2 전

극 조립체는 전극 조립체(100f)(도 1k 및 도 11)일 수 있다. 전기화학 전지(300)는 또한 막-전극 조립체(200 및/또는 200')를 포함할 수 있다. 막-전극 조립체(200)는 본 명세서에 기재된, 단일 다공성 전극을 갖는 임의의 막-전극 조립체, 예를 들어 막-전극 조립체(200a)(도 2a)일 수 있다. 막-전극 조립체(200')는 본 명세서에 기재된, 두 다공성 전극을 갖는 임의의 막-전극 조립체, 예를 들어 막-전극 조립체(200b)(도 2b)일 수 있다.

[0151]

개별 전기화학 전지들은 전기화학 전지 스택을 형성하도록 배열될 수 있다. 본 발명의 전기화학 전지 스택은 본 명세서에서 앞서 기재된 바와 같은 복수의 전극 조립체 및/또는 복수의 막-전극 조립체를 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 적어도 2개, 적어도 3개, 또는 심지어 적어도 4개 포함하는 전기화학 전지 스택을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 적어도 2개, 적어도 3개, 적어도 4개 포함하는 전기화학 전지 스택을 제공한다. 도 4는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 전기화학 전지 스택의 개략적인 측단면도를 도시한다. 전기화학 전지 스택(310)은 유동 채널들(55, 55')을 갖는 쌍극 플레이트들(50'') 및 단부 플레이트들(50, 50')에 의해 분리되는 막-전극 조립체들(200')을 포함한다. 쌍극 플레이트들(50'')은, 예를 들어, 애노드액이 하나의 세트의 채널들(55)을 통과하도록 하고, 캐소드액이 제2 세트의 채널들(55')을 통과하도록 한다. 전지 스택(310)은 다수의 전기화학 전지들을 포함하고, 각각의 전지는 막-전극 조립체 및 상응하는 인접한 쌍극 플레이트 및/또는 단부 플레이트들에 의해 표현된다. 막-전극 조립체(200')는 앞서 기재되어 있다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체들(200')은 각각 본 발명의 전극 조립체를 2개, 예를 들어 전극 조립체들(100a 내지 100g) 중 적어도 2개를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 막-전극 조립체(200')의 전극 조립체들 중 하나는 불연속 수송 보호 층을 포함하지 않는 전극 조립체로 대체될 수 있다. 전기화학 전지 스택 내에서, 막-전극 조립체들은 동일할 수 있거나 상이할 수 있다. 전기화학 전지 스택 내에서, 전극 조립체들은 동일할 수 있거나 상이할 수 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. 애노드액 및 캐소드액 입구 및 출구 포트 및 상응하는 유체 분배 시스템은 도시되어 있지 않다. 이 특징부들은 당업계에 알려진 바와 같이 제공될 수 있다.

[0152]

본 발명의 불연속 수송 보호 층, 다공성 전극 및 이온 투과성 막, 및 그들의 상응하는 전극 조립체 및 막-전극 조립체는 액체 흐름 배터리, 예를 들어 레독스 흐름 배터리를 제조하는 데 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 적어도 하나의 전극 조립체 및/또는 적어도 하나의 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 일 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체, 예를 들어 전극 조립체(100a 내지 100g)를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 다른 실시 형태에서, 본 발명은 본 발명의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체, 예를 들어 막-전극 조립체(200a 및 200b)를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다. 도 5는 본 발명의 예시적인 일 실시 형태에 따른 예시적인 단일 전지 액체 흐름 배터리의 개략도를 도시한다. 액체 흐름 배터리(400)는 다공성 전극들(40), 불연속 수송 보호 층들(10), 계면 영역들(90) 및 이온 투과성 막(20)을 포함하고, 이들 모두는 앞서 기재된 바와 같다. 다공성 전극들(40) 및 불연속 수송 보호 층들(10)은 전극 조립체들(100)로서 액체 흐름 배터리(400) 내에 포함될 수 있으며, 전극 조립체는 앞서 기재된 바와 같으며, 본 발명의 임의의 전극 조립체, 예를 들어 전극 조립체(100a 내지 100g)일 수 있다. 다공성 전극들(40), 불연속 수송 보호 층들(10) 및 막(20)은 막-전극 조립체들(200, 200')로서 액체 흐름 배터리(400) 내에 포함될 수 있으며, 막-전극 조립체는 앞서 기재된 바와 같으며, 본 발명의 임의의 막-전극 조립체, 예를 들어 전극 조립체(200a, 200b)일 수 있다. 액체 흐름 배터리(400)는 또한 유동 채널들(유동 채널들은 도시되지 않음)을 갖는 단부 플레이트들(50, 50'), 집전체들(60, 62), 애노드액 저장소(70) 및 애노드액 유체 분배 시스템(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. 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. 단일 전지 액체 흐름 배터리가 도시되어 있지만, 액체 흐름 배터리는 다수의 전기화학 전지, 즉 전지 스택을 포함할 수 있음이 당업계에 알려져 있다. 다수의 전지 스택들이 액체 흐름 배터리, 예컨대, 직렬로 연결된 다수의 전지 스택들을 형성하는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 불연속 수송 보호 층, 다공성 전극 및 이온 교환막, 및 그들의 상응하는 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, 이는 필수 요건은 아니다.

[0153]

본 발명의 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 섬유에 의해 막에 생긴 천공으로 인해 단락된 저항의 측

정치이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 적어도 하나를 포함하는, 본 발명의 실시예 부분에 기재된 바와 같은 시험 전지의 전지 단락 저항은 $1000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 초과, $5000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 초과 또는 심지어 $10000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 초과일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 전지 단락 저항은 약 $10000000 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 미만일 수 있다. 전지 저항은 도 3 또는 도 5에 도시된 막을 통해, 즉 전지를 측방향으로 가로지르는 전기화학 전지의 전기 저항의 측정치이다. 일부 실시 형태에서, 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체 중 적어도 하나를 포함하는, 본 발명의 실시예 부분에 기재된 바와 같은 시험 전지는 전지 저항이 약 0.01 내지 약 $10 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 0.01 내지 약 $5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.01 내지 약 $3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.01 내지 약 $1 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.04 내지 약 $5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.04 내지 약 $3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.04 내지 약 0.5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.07 내지 약 $5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$, 약 0.07 내지 약 $3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 또는 심지어 약 0.07 내지 약 $0.1 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$ 일 수 있다.

[0154] 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 $\text{Br}_2/\text{ClBr}_2$, 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/염기성 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 공개 제2014/0028260호, 제2014/0099569호, 및 제2014/0193687에 개시되어 있는 배위 화학물질 및 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2014/0370403호 및 특허 협력 조약에 의해 국제 출원 공개된 WO 2014/052682호의 유기 착물들을 포함하며, 이들 모두 전체적으로 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0155] 본 발명은 또한 전극 조립체의 제조 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 전극 조립체의 제조 방법은 (i) 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극을 제공하는 단계, (ii) 불연속 수송 보호 층을 제1 주 표면 상에 배치하는 단계 - 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(Ap)을 가짐 -; (iii) 불연속 수송 보호 층의 일부분이 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설되거나, 다공성 전극의 일부분이 중합체의 일부분 내에 매설되거나, 또는 이들의 조합인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함하며, $0.02\text{Ae} \leq \text{Ap} \leq 0.85\text{Ae}$ 이고, 다공성 전극과 중합체 층은 일체형 구조를 형성한다. 선택적으로, 본 방법은 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면 상에 이온 투과성 막을 배치함으로써 막-전극 조립체를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0156] 일부 실시 형태에서, 배치하는 단계는 압출, 예를 들어 중합체의 용융 압출; 중합체의 인쇄, 예를 들어 중합체의 3차원 인쇄 및 잉크젯 인쇄; 및 중합체의 전사 라미네이팅, 예를 들어 중합체의 세그먼트화된 전사 라미네이팅 중 적어도 하나를 포함한다. 압출 공정, 예를 들어 중합체 용융 압출, 및 중합체 인쇄는 당업계에 잘 알려져 있으며, 본 발명의 전극 조립체 및 막-전극 조립체의 제조에 통상적인 기술이 사용될 수 있다. 중합체의 전사 라미네이팅은 당업계에 또한 알려져 있으며, 예를 들어 세그먼트화된 전사 라미네이션, 및 통상적인 기술이 사용될 수 있다. 세그먼트화된 전사 라미네이션 방법의 한 예는 연속 중합체 필름을 이형 라이너 상에 형성하고; 중합체 필름을 키스 커팅(kiss cutting)하여, 전사하려는 세그먼트들의 원하는 패턴을 형성하고; 세그먼트화된 중합체 필름의 쓸모없는 부분을 제거하여, 즉 세그먼트화된 중합체 필름의 원치 않는 부분을 제거하여, 이형 라이너를 구비한 불연속 수송 보호 층을 형성하고; 다공성 전극을 제공하고; 불연속 수송 보호 층의 노출된 주 표면을 다공성 전극의 표면에 라미네이팅(예를 들어, 열 라미네이팅)함으로써 계면 영역을 형성하는 것이며, 여기서 다공성 전극과 중합체 층은 일체형 구조를 형성한다. 압력 및/또는 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 용융된 중합체가 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다. 압력 및/또는 열이 불연속 수송 보호 층 및 다공성 전극 중 하나 또는 둘 모두에 인가되어, 중합체가 복수의 공극 내로 강제로 진입되게 할 수 있다. 필요하다면, 이형 라이너가 제거될 수 있다.

[0157] 전극 조립체의 제조 방법의 일부 실시 형태에서, 계면 영역을 형성하는 단계는 배치하는 단계에 포함된다. 일부 실시 형태에서, 형성하는 단계는 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계를 포함한다. 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계는 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나가 적어도 한 세트의 닌 롤(nip roll)들 - 선택적으로, 닌 롤들 중 적어도 하나는 가열됨 - 을 강제로 통과되게 함으로써 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 형성하는 단계는 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계를 포함한다. 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계는 다공성 전극 및 중합체 층이 적어도 한 세트의 닌 롤들 - 선택적으로, 닌 롤들 중 적어도 하나는 가열됨 -

을 강제로 통과되게 함으로써 수행될 수 있다.

[0158] 본 발명의 선택된 실시 형태는 하기를 포함하지만 이로 한정되지 않는다:

[0159] 제1 실시 형태에서, 본 발명은 전극 조립체를 제공하며, 전극 조립체는

[0160] 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극;

[0161] 중합체를 포함하고, 제1 주 표면 상에 배치되고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 갖는 불연속 수송 보호 층; 및

[0162] 계면 영역을 포함하며, 계면 영역은 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설된 중합체의 일부분, 중합체의 일부분 내에 매설된 다공성 전극의 일부분 또는 이들의 조합을 포함하고; $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 불연속 수송 보호 층은 일체형 구조를 형성한다.

[0163] 제2 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 공극이 다공성 전극의 제1 주 표면의 적어도 일부분과 반대편의 제2 주 표면의 적어도 일부분 사이의 유체 연통을 가능하게 하는 제1 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0164] 제3 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 전기 비전도성인 제1 실시 형태 또는 제2 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0165] 제4 실시 형태에서, 본 발명은, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.5Ae$ 인 제1 실시 형태 내지 제3 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0166] 제5 실시 형태에서, 본 발명은, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.3Ae$ 인 제1 실시 형태 내지 제4 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0167] 제6 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 두께(Tp)를 가지며, 계면 영역은 두께(Ti)를 가지며, Ti/Tp 비는 약 0.005 내지 약 0.8인 제1 실시 형태 내지 제5 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0168] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 복수의 이산된 구조체, 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0169] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 복수의 이산된 구조체를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0170] 제9 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 이산된 구조체의 두께가 약 0.050 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터인 제8 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0171] 제10 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 이산된 구조체가 일정 폐턴 형태인 제8 실시 형태 또는 제9 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0172] 제11 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 이산된 구조체가 복수의 비-교차 연속 라인을 포함하는 제8 실시 형태 내지 제10 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0173] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 비-교차 연속 라인이 직선인 제11 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0174] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 비-교차 연속 라인의 피치가 약 0.3 mm 내지 약 11 mm인 제11 실시 형태 또는 제12 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0175] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 비-교차 연속 라인의 폭이 약 0.01 mm 내지 약 10 mm인 제11 실시 형태 내지 제13 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0176] 제15 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 비-교차 연속 라인이 약 2 cm 내지 대략 다공성 전극의 길이의 길이 스케일에 걸쳐 실질적으로 평행한 제11 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

[0177] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, 복수의 이산된 구조체의 최장 치수가 약 10 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터인 제8 실시 형태 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.

- [0178] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 메시 구조체, 직조 구조체 및 부직 구조체 중 적어도 하나를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제6 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0179] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, 직조 구조체, 부직 구조체 및 메시 구조체 중 적어도 하나의 부피 다공도 및 개방 면적 다공도 중 적어도 하나가 약 0.10 내지 약 0.995인 제17 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0180] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 전기 전도성 미립자 및 전기 비전도성 미립자 중 적어도 하나를 0 중량% 내지 5 중량% 함유하는 제1 실시 형태 내지 제18 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0181] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 열가소성 물질 및 B-스테이지 열경화성 물질 중 적어도 하나를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제19 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0182] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 25°C에서 비점착성인 제1 실시 형태 내지 제20 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0183] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층의 중합체의 연화 온도가 약 50°C 내지 약 400°C인 제1 실시 형태 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0184] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층의 중합체가 약 0 내지 약 5% 부피 다공도를 갖는 중실체인 제1 실시 형태 내지 제22 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0185] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 약 5 중량% 내지 약 100 중량%의 친수성 중합체를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제23 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0186] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 불연속 수송 보호 층이 친수성 코팅을 추가로 포함하는 제1 실시 형태 내지 제24 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0187] 제26 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나를 약 5 중량% 내지 약 100 중량% 포함하는 제1 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0188] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 약 30 중량% 내지 약 100 중량%의 전기 전도성 탄소 미립자를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0189] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 전기 전도성 탄소 미립자가 탄소 입자, 탄소 플레이크, 탄소 텐드라이트, 탄소 나노튜브 및 분지형 탄소 나노튜브 중 적어도 하나인 제27 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0190] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 전기 전도성 탄소 미립자가 흑연 입자, 흑연 플레이크, 흑연 섬유 및 흑연 텐드라이트 중 적어도 하나인 제27 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0191] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 다공성 전극이 약 50 중량% 내지 약 100 중량%의 탄소 섬유를 포함하는 제1 실시 형태 내지 제25 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0192] 제31 실시 형태에서, 본 발명은 전극 조립체의 제조 방법을 제공하며, 전극 조립체의 제조 방법은
- [0193] 제1 표면적(Ae)을 갖는 제1 주 표면, 반대편의 제2 주 표면 및 복수의 공극을 갖는 다공성 전극을 제공하는 단계;
- [0194] 불연속 수송 보호 층을 제1 주 표면 상에 배치하는 단계 - 불연속 수송 보호 층은 중합체를 포함하고, 제1 주 표면과 실질적으로 평행한 단면적(AP)을 가짐 -;
- [0195] 불연속 수송 보호 층의 일부분이 복수의 공극의 적어도 일부분 내에 매설되거나, 다공성 전극의 일부분이 중합체의 일부분 내에 매설되거나, 또는 이들의 조합인 계면 영역을 형성하는 단계를 포함하며, $0.02Ae \leq Ap \leq 0.85Ae$ 이고, 다공성 전극과 중합체 층은 일체형 구조를 형성한다.
- [0196] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 배치하는 단계가 압출, 인쇄 및 전사 라미네이팅 중 적어도 하나를 포함하는 제31 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0197] 제33 실시 형태에서, 본 발명은, 배치하는 단계가 중합체 용융물을 압출하는 단계를 포함하는 제31 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.

- [0198] 제34 실시 형태에서, 본 발명은, 형성하는 단계가 배치하는 단계에 포함되는 제31 실시 형태 내지 제33 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0199] 제35 실시 형태에서, 본 발명은, 형성하는 단계가 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계를 포함하는 제31 실시 형태 내지 제34 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0200] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나에 제공하는 단계가 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나가 적어도 한 세트의 닌 롤들 - 선택적으로, 닌 롤들 중 적어도 하나는 가열됨 - 을 강제로 통과되게 함으로써 수행되는 제35 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0201] 제37 실시 형태에서, 본 발명은, 형성하는 단계가 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계를 포함하는 제31 실시 형태 내지 제34 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0202] 제38 실시 형태에서, 본 발명은, 압력 및 열 중 적어도 하나를 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층에 제공하는 단계는 다공성 전극 및 중합체 층이 적어도 한 세트의 닌 롤들 - 선택적으로, 닌 롤들 중 적어도 하나는 가열됨 - 을 강제로 통과되게 함으로써 수행되는 제37 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0203] 제39 실시 형태에서, 본 발명은 막-전극 조립체를 제공하며, 막-전극 조립체는
- [0204] 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 제1 전극 조립체; 및
- [0205] 이온 투과성 막을 포함하며, 이온 투과성 막은 제1 표면 및 반대편의 제2 표면을 가지며, 계면 영역의 반대편에 있는 불연속 수송 보호 층의 주 표면에 인접하게 또는 그 상에 배치되고; 제1 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성한다.
- [0206] 제40 실시 형태에서, 본 발명은, 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된 제1 접착제 층을 추가로 포함하며, 제1 접착제 층은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 제39 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0207] 제41 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 접착제 층이 환의 형상이거나, 또는 막-전극 조립체 주연부의 서로 반대편에 있는 2개의 이산된 접착제 라인인 제40 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0208] 제42 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 접착제 층이 이온 투과성 막의 제1 표면 및 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층과 접촉하고 있는 제40 실시 형태 또는 제41 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0209] 제43 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하고, 선택적으로 제2 접착제 층은 환의 형상이거나, 또는 막-전극 조립체 주연부의 서로 반대편에 있는 2개의 이산된 접착제 라인인 제40 실시 형태 내지 제42 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0210] 제44 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면 및 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층과 접촉하고 있고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하고, 선택적으로 제2 접착제 층은 환의 형상이거나, 또는 막-전극 조립체 주연부의 서로 반대편에 있는 2개의 이산된 접착제 라인인 제40 실시 형태 내지 제42 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0211] 제45 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 개스킷을 추가로 포함하며, 제1 개스킷은 이온 투과성 막과 제1 접착제 층 사이에 배치되며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 제40 실시 형태, 제41 실시 형태, 제43 실시 형태 또는 제44 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0212] 제46 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 개스킷을 추가로 포함하며, 제2 개스킷은 이온 투과성 막과 제2 접착제 층 사이에 배치되며, 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되고, 선택적으로 제2 개스킷은 환의 형상인 제45 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0213] 제47 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 개스킷이 환의 형상인 제45 실시 형태 또는 제46 실시 형태에 따른 전극

조립체를 제공한다.

- [0214] 제48 실시 형태에서, 본 발명은, 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치된 제1 접착제 층을 추가로 포함하며, 제1 접착제 층은 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만인 제39 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0215] 제49 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 접착제 층 및 제2 전극 조립체를 추가로 포함하며, 제2 접착제 층은 이온 투과성 막의 제2 표면과 제2 전극 조립체의 다공성 전극 및 불연속 수송 보호 층 중 적어도 하나 사이에 배치되고, 제2 전극 조립체와 이온 투과성 막은 일체형 구조를 형성하는 제48 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0216] 제50 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 접착제 층이 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 제49 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0217] 제51 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 접착제 층이 적어도 막-전극 조립체의 내측 내에 배치된 복수의 제1 접착제 영역이고, 막-전극 조립체의 평면에서의 복수의 제1 접착제 영역의 면적은 막-전극 조립체의 투영 면적의 적어도 50% 미만인 제49 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0218] 제52 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 개스킷을 추가로 포함하며, 제1 개스킷은 이온 투과성 막과 제1 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되며, 제1 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 제48 실시 형태 내지 제51 실시 형태 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0219] 제53 실시 형태에서, 본 발명은, 제2 개스킷을 추가로 포함하며, 제2 개스킷은 이온 투과성 막과 제2 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층 사이에 배치되며, 제2 개스킷은 막-전극 조립체의 주연부를 따라 배치되는 제52 실시 형태에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [0220] 제54 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.
- [0221] 제55 실시 형태에서, 본 발명은 제39 실시 형태 내지 제53 실시 형태의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 전기화학 전지를 제공한다.
- [0222] 제56 실시 형태에서, 본 발명은 제1 실시 형태 내지 제30 실시 형태의 전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.
- [0223] 제57 실시 형태에서, 본 발명은 제39 실시 형태 내지 제53 실시 형태의 막-전극 조립체들 중 어느 하나에 따른 막-전극 조립체를 포함하는 액체 흐름 배터리를 제공한다.
- [0224] **실시예**
- | 재료 | 설명 |
|-----------------------------------|--|
| 약어 또는 상표명 | 설명 |
| 3M 825EW 비지지형(unsupported) PFSA 막 | 미국 특허 제 7,348,088 호의 실시에 부분에 기재된 막 제조 절차에 따라 3M825EW로부터 제조된 퍼플루오로설플산 막. |
| 3M 825EW 지지형 PFSA 막 | 일렉트로스핀(electrospun) 지지 층(4.3 g/m^2 평량)을 갖는 825 당량 3M PFSA 이오노머로부터 제조된 퍼플루오로설플산(PFSA) 막. 미국 특허 출원 공개 제 20140134518A1 호에 개략적으로 설명된 방법에 의해 막을 $20 \mu\text{m}$ 의 최종 두께로 용액 캐스팅하였다. 그러한 막은 이러한 설명을 이용하여 쓰리엔 컴퍼니로부터 입수 가능하다. |
| GDL 35AA | 독일 비스바덴 소재의 에스지엘 그룹(SGL Group)으로부터 상표명 “시그라세트(SIGRACET) GDL 35AA”로 입수 가능한, 5 PSI(34.5 kPa) 압력 하에서 280 +/-30 마이크로미터의 두께를 갖는 탄소 종이. |
| 인피아나(Infiana) 100 마이크로미터 HDPE | 독일 91301 포르하임 쯔바이브뤼켄스트라세 15-25 소재의 인피아나 저먼니 캐学期하 운트 컴퍼니, 카게(Infiana Germany GmbH & Co. KG)로부터 입수가능한 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 필름. 74325.100 마이크로미터 실리콘 처리된 1850. |
| 인피아나 100 마이크로미터 LDPE | 독일 91301 포르하임 쯔바이브뤼켄스트라세 15-25 소재의 인피아나 저먼니 캐学期하 운트 컴퍼니, 카게로부터 입수가능한 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 필름. 74000.100 마이크로미터. |
| 테오넥스(TEONEX) Q83 PEN 필름 | 미국 버지니아주 제스터 소재의 듀폰 테이진 필름즈(Dupont Teijin Films)로부터 입수 가능한 테오넥스 Q83 2 밀(mil)(0.051 mm) 폴리에틸렌 나프탈레이트 필름. |

- [0225]

[0226] 시험 절차/방법:

[0227] 전기화학 전지 시험 절차

[0228] 사용된 하드웨어는 퓨엘 셀 테크놀로지즈(Fuel Cell Technologies)(미국 뉴멕시코주 앤버커키 소재)에 의해 제조된 2개의 흑연 쌍극 플레이트, 2개의 금 도금 구리 접전체 및 알루미늄 단부 플레이트를 이용하는 변형된 연료 전지 시험 고정구였다. 흑연 쌍극 플레이트는 상부의 입구 포트 및 하부의 출구 포트를 갖는 5 cm³ 단일 사행 채널을 갖는다.

[0229] 시험 전지를 하기와 같이 조립하였다. 먼저, 중심으로부터 5 cm³ 면적이 제거된 (미국 미네소타주 아덴 힐스 소재의 노트 컴퍼니(Nott Company)로부터 입수가능한) 폴리테트라플루오로에틸렌 PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료의 3개의 5.2 밀(0.13 mm) 두께의 조각을 적층하고, 하나의 흑연 플레이트의 주 표면의 주연부를 따라 배치하였으며, 개스킷은 사행 채널을 갖는 플레이트 층에 있었다. 개스킷 개구의 크기로 절단된 GDL 35AA의 조각을 개스킷 개구에 그리고 흑연 플레이트의 사행 채널에 인접하게 배치하였다. 이어서, 전극 조립체의 전극이 GDL 35AA의 조각 옆에 오게 하여, 전극 조립체를 개스킷 공동 내로 배치하였다. 다음으로, 3M 825EW 막(전지 저항 결과에 명시된 바와 같음)을 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층(DTPL)에 인접하게 하여 개스킷/전극 조립체 위에 배치하였다. 다음으로, 공동을 갖는, 개스킷 재료의 3개의 5.2 밀(0.13 mm) 두께의 조각의 다른 한 세트를 막 위에 배치하였다. 제2 전극 조립체를, 이 전극 조립체의 불연속 수송 보호 층(DTPL)이 PFSA 막에 인접하게 하여 이 공동 내에 배치하였다. 개스킷 공동의 크기로 절단된 GDL 35AA의 제2 조각을 제2 전극 조립체의 전극에 인접하게 하여 개스킷 공동 내에 배치하였다. 제2 흑연 플레이트를, 이 흑연 플레이트의 사행 채널이 GDL 35AA의 제2 조각에 인접하게 하여 스택 상에 배치하여 시험 전지를 완성하였다. 이어서, 시험 전지를 접전체와 함께 두 알루미늄 단부 플레이트 사이에 배치하고 일련의 8개의 볼트로 고정하였는데, 이들 볼트는 110 in · lb(12.4 N · m)로 조여진다.

[0230] 시험 전지의 입구 포트 및 출구 포트에 대한 연결은 튜빙에 의해 행하였는데, 튜빙은 케이엔에프 뉴버거(KNF Neuberger) NFB5 다이아프램 펌프(미국 뉴저지주 트伦顿 소재의 케이엔에프 뉴버거 인크(KNF Neuberger Inc)로부터 입수가능함)에 의해 23 ml/min의 유량으로 전지의 사행 채널로의 전해질의 전달을 가능하게 한다. 하나의 탱크로부터 상부 입구 포트 내로, 하부 출구 포트 밖으로, 그리고 마지막으로 원래의 탱크 내로 다시 유체를 펌핑함으로써 전해질 전달을 수행하였다. 각각의 흑연 플레이트에 대해 펌핑 시스템을 셋업하였다. 이들 실시예에 사용된 전해질은 1.5 M VOSO₄, 2.6 M H₂SO₄였다. VOSO₄ * xH₂O 분말을 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 구매하고, 진한 H₂SO₄(95 내지 98%)를 시그마 알드리치로부터 구매하였다. VOSO₄ * xH₂O 중의 물의 양은 로트(lot)별로 달라지지만, 그것은 기지량이었으며, 이 물에 대응하도록 용액 농도를 조정하였다. 이들 성분을 언급된 몰비로 18 MΩ 탈이온수와 배합함으로써 최종 용액을 제조하였으며, 이를 사용 전에 2 내지 3시간 동안 교반 막대로 혼합하였다. V⁺⁵ 상태로 하전된, 2.6 M 황산 중 1.5 M VOSO₄를 함유하는 30 ml의 캐소드액 용액을 전지의 한쪽을 통해 펌핑하였다. 전지의 다른 한쪽에서는, V⁺² 상태로 하전된, 2.6 M 황산 중 1.5 M VOSO₄를 함유하는 30 ml의 애노드액 용액을 펌핑하였다. 이러한 셋업에서, 전지의 방전 동안 캐소드액은 V⁺⁵에서 V⁺⁴로 환원되고, 애노드액은 V⁺²에서 V⁺³로 산화되었다.

[0231] 전지의 전기화학 작동: 다음으로, 전지를 바이오로직(Biologic) MPG-205 포텐시오/갈바노스탯(potentio/galvanostat)에 연결하였으며, 이때 하나의 접전체는 애노드 역할을 하고 다른 접전체는 캐소드 역할을 한다. 시험을 수행하기 위하여 하기 단계들을 따랐다:

[0232] 1. 전해질이 전지를 통해 흐르고 있음을 보장하였다.

[0233] 2. 1.8 V의 전지 전압에 도달할 때까지 80 mA/cm³로 전지를 충전하였다.

[0234] 3. 전류가 5 mA/cm³로 감소될 때까지 1.8 V로 전지 전압을 유지하였다.

[0235] 4. 개방 회로 전압을 120초 동안 모니터링하였다.

[0236] 5. 120초 동안 160 mA/cm³로 전지를 방전시키고, 전압을 기록하였다.

[0237] 6. 개방 회로 전압을 120초 동안 모니터링하였다.

[0238] 7. 120초 동안 140 mA/cm³로 전지를 방전시키고, 전압을 기록하였다.

[0239] 8. 개방 회로 전압을 120초 동안 모니터링하였다.

[0240] 9. 120초 동안 120 mA/cm²로 전지를 방전시키고, 전압을 기록하였다.

[0241] 10. 개방 회로 전압을 120초 동안 모니터링하였다.

[0242] 11. 120초 동안 100 mA/cm²로 전지를 방전시키고, 전압을 기록하였다.

[0243] 12. 개방 회로 전압을 120초 동안 모니터링하였다.

[0244] 13. 120초 동안 80 mA/cm²로 전지를 방전시키고, 전압을 기록하였다.

[0245] 개방 회로에서의 전지 전압으로부터 하중 하에 있는 동안의 전지 전압을 감산하고, 작동 전류로 나눔으로써 전지 저항을 계산하였다.

전지 단락 시험 절차

[0247] 연료 전지 시험 표준물 및 포텐시오스탯을 사용하여 전자적 단락 저항(electronic short resistance)의 결정을 행하였다. 사용된 시험 고정구는 퓨엘 셀 테크놀로지즈(미국 뉴멕시코주 앤버커키 소재)에 의해 제조된 5 cm² 단일 사행 전지였다. 연료 전지 시험 표준물은, 질소 흐름을 위한, 2개의 질량 유량 제어기(미국 매사추세츠주 앤도버 소재의 엠페이지스 인스트루먼츠(MKS Instruments)), 습도 제어를 위한 2개의 사이언티픽 시스템즈 인크.(Scientific Systems Inc.)(미국 펜실베이니아주 스테이트 칼리지 소재) HPLC 펌프, 및 러브 컨트롤즈(Love Controls)(미국 인디애나주 미시간 시티 소재) 온도 제어기로 이루어진다. 시험 중인 전지를 2개의 흑연 블록 유동장(flowfield) 사이에 하기 순서로 조립하였다 - 개스킷, 탄소 종이, 서브개스킷, 막, 서브개스킷, 개스킷, 탄소 종이. 전지 볼트를 먼저 별 패턴으로 조여서 조여지게 하고, 이어서 토크 렌치를 사용하여 110 lbf · in(12.4 N · m)으로 토크를 가하였다. 개스킷은 5 cm² 개구를 위하여 다이 커팅된 PTFE 유리 섬유 복합재이다. 개스킷의 두께는, 그의 두께가 시험 두께 하에 있는 탄소 종이의 약간의 분율이 되도록 선택된다. 그러한 분율을 1에서 감산하고 100을 곱한 값이 % 압축률이다. 사용된 막은 20 마이크로미터 3M 825EW 비지지형 PFSA 막이었다. 전지를 시험 표준물에 연결하고, 하기 조건을 설정하였으며 - 한쪽당 분당 1000 표준 세제곱센티미터의 N₂, 한쪽당 0.4 cc/min의 물; 전지 설정점 온도는 50°C로 설정하였다. 솔라리트론(Solaritron) 1470 멀티스택(영국 레스터 소재)으로부터의 리드를 사용하여 전압을 인가하고 전류를 측정하였다. 시험에 사용된 시험 시퀀스는 하기와 같았다 - 15분 동안 OCV, 이어서 5 mV/s로 0 볼트에서 0.25 볼트까지의 2회 루프의 동전위 스캔(potentiodynamic scan) 후, 5 mV/s로 0.25 내지 0.5 볼트의 5회 순환 전압전류곡선, 이어서 루핑 백(looping back)에 앞서 5분 동안의 OCV 단계. 순환 전압전류곡선에 대한 전압 vs. 전류의 도표의 기울기는 전자 저항을 제공하였으며, 이어서 이것에 전지 면적을 곱하여 ohm-cm² 단위로 전자 저항을 산출하였다. 높은 전자 저항을 갖는 샘플은 소인 방향을 가지면서 전형적으로 히스테리시스를 보여주었다. 제한된 전압 스윙 및 증가하는 히스테리시스를 사용하여, 시험 정확도의 상한의 한계치를 50 kohm-cm²로 설정하였다. 단일 전극 또는 매설된 DTPL을 갖는 전극을 5 cm²로 절단하였다. DTPL을 갖는 샘플을, DTPL이 막을 대향하도록 하면서, 개스킷 내의 5 cm² 개구 내에 배치하였다. 샘플을 측정하여 두께를 결정하였다. 개스킷은, 측정된 샘플 두께에 기초하여, 약 30%의 % 압축률을 달성한 것으로 결정되었다.

주사 전자 현미경(SEM) 절차

[0249] 불연속 수송 보호 층 샘플을 가위로 절단하였다. 작은 섹션을 더 큰 샘플로부터 취출하고, 니신 엠 컴퍼니 리미티드(Nisshin Em Co. LTD.) NEM 탄소 테이프를 사용하여 금속 스터브에 접착하였다. 금속 스터브는 스터브 기부에 직교하는 표면을 가져서, 절단된 샘플의 에지 상에 단면이 이미지화될 수 있게 하였다. 금속 스터브에 접착된 샘플을 압축 공기를 사용하여 온화하게 불어내어서, 이미지화하려는 단면으로부터 어떠한 느슨한 잔해물도 제거하였다. 이어서, 샘플을 덴톤 배寤 테스크(Denton Vacuum Desk) IV(미국 뉴저지주 무어스타운 소재의 덴톤 배寤) 내에서 금-팔라듐 타깃으로 3분 동안 스퍼터 코팅하였다. 샘플의 단면을 히타치(Hitachi) TM 3030 테이블톱 주사 전자 현미경(SEM)에서 이미지화하였다.

선형 스트랜드 Ap 측정 절차

[0251] 라이카(Leica) DFC 320 카메라(영국 케임브리지 소재의 라이카 마이크로시스템즈 이미징 솔루션즈 리미티드(Leica Microsystems Imaging Solutions Ltd.)로부터 입수가능함)를 구비한 올림푸스(Olympus) BX60 광학 현미경(미국 펜실베이니아주 센터 벨리 소재의 올림푸스 아메리카 인크.(Olympus America Inc.)로부터 입수가능함)을 사용하여, 명시야에서 1.25x 대물렌즈(12.5x 배율)를 사용하여 GDL 35AA 상의 매설된 선형 폴리프로필렌 스

트랜드의 이미지를 캡처하였다. 이미지 프로 플러스(Image Pro Plus) 버전 6.3.0.512 소프트웨어(미국 메릴랜드주 록빌 소재의 미디어 사이버네틱스, 인크.(Media Cybernetics, Inc.)로부터 입수가능함)를 사용하여, 선형 폴리프로필렌 스트랜드에 대한 평균 선폭 및 피치를 측정하였다. 하나의 스트랜드의 선두 에지로부터 제3 스트랜드의 선두 에지까지의 길이를 측정하였다. 이 수를 3으로 나누어서 0.983 mm의 평균 피치를 얻었다. 스트랜드들 사이의 4회의 길이를 측정값을 합하고 4로 나누어서, 0.810 mm의 스트랜드들 사이의 평균 거리를 얻었다. 0.810 mm를 0.983 mm로 나눈 결과, 평균 개구 면적이 82.4%로 산출된다. 이로써, 17.6%의 커버 면적(covered area) 또는 0.176Ae의 Ap가 된다.

[0252] 교차 스트랜드 Ap 측정 절차

전술된 라이카 DFC 320 카메라를 구비한 올림푸스 BX60 광학 현미경을 사용하여, 명시야에서 1.25x 대물렌즈 (12.5x 배율)를 사용하여 GDL 35AA 상의 매설된 교차 폴리프로필렌 스트랜드의 이미지를 캡처하였다. 전술된 이미지 프로 플러스 버전 6.3.0.512 소프트웨어를 사용하여, 교차 폴리프로필렌 스트랜드에 대한 평균 선폭 및 피치를 측정하였다. 하나의 스트랜드의 선두 에지로부터 제4 스트랜드의 선두 에지까지의 길이를 측정하였다. 이 수를 4로 나누어서 0.990 mm의 평균 피치를 얻었다. 전체 정사각형 면적 반복 단위 = $0.990 \text{ mm} \times 0.990 \text{ mm} = 0.980 \text{ mm}^2$. 스트랜드들 사이의 3회의 길이 측정값을 합하고 3으로 나누어서, 0.754 mm의 스트랜드들 사이의 평균 거리를 얻었다. 0.754 mm의 정사각형은 0.569 mm²의 평균 개구 크기를 제공한다. 0.569 mm²를 0.980 mm²로 나눈 결과, 평균 개구 면적이 58.1%로 산출된다. 이로써, 41.9%의 커버 면적 또는 0.419Ae의 Ap가 된다.

[0254] 매설된 천공 필름 Ap 계산 절차

인피아나 100 마이크로미터 HDPE 천공 필름의 매설은 개구 면적을 현저하게 변화시키지 않았으며, 이에 따라 천공 전과 후의 평량의 변화를 사용하여 개구 면적을 결정할 수 있다. 16 cm² 다이(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 마티아스 다이 컴퍼니(Mathias Die Company)로부터 입수가능함)를 사용하여 인피아나 100 마이크로미터 HDPE 필름의 조각을 잘라내었다. 동일한 절차를 사용하여, 천공된 100 마이크로미터 HDPE 필름의 16 cm² 샘플을 개별화(singulate)하였다. 제공받은 그대로의 필름 및 천공 필름의 질량은 각각 0.1530 g 및 0.0636 g이었다. 천공 필름 질량 대 비천공 필름 질량의 비는 0.416Ae의 Ap 값을 제공한다.

[0256] 매설된 11 gsm 폴리프로필렌 부직포 Ap 계산

부직포의 단면적(Ap)에 대한 평균값을 하기 식으로부터 계산하였으며: $Ap = Mp / (Dp \times Tp)$, 여기서 Mp는 (주어진 면적 내의) 부직포의 중합체의 질량이고, Dp는 부직포를 형성하는 데 사용된 중합체의 밀도이고, Tp는 (주어진 면적 내의) 부직포의 두께이다.

[0258] 5.25 인치(13.34 cm) 외경의 원을 139.66 cm²의 면적, 13 밀(0.0330 cm)의 두께, 및 0.17 g의 질량을 갖는 11 gsm 폴리프로필렌 부직포로부터 잘라내었다. 폴리프로필렌의 밀도는 0.91 g/cm³이다. 상기 식을 사용하여, Ap는 139.66 cm²의 샘플에 대해 5.66 cm²인 것으로 계산되었으며, 0.041Ae의 Ap를 산출하였다.

[0259] 매설된 24 gsm 폴리프로필렌 부직포 Ap 계산

부직포의 단면적(Ap)에 대한 평균값을 하기 식으로부터 계산하였으며: $Ap = Mp / (Dp \times Tp)$, 여기서 Mp는 (주어진 면적 내의) 부직포의 중합체의 질량이고, Dp는 부직포를 형성하는 데 사용된 중합체의 밀도이고, Tp는 (주어진 면적 내의) 부직포의 두께이다.

[0261] 5.25 인치(13.34 cm) 외경의 원을 139.66 cm²의 면적, 23.5 밀(0.0597 cm)의 두께, 및 0.33 g의 질량을 갖는 24 gsm 폴리프로필렌 부직포로부터 잘라내었다. 폴리프로필렌의 밀도는 0.91 g/cm³이다. 상기 식을 사용하여, Ap는 139.66 cm²의 샘플에 대해 6.07 cm²인 것으로 계산되었으며, 0.043Ae의 Ap를 산출하였다.

[0262] 매설된 9.1 밀 와이어 직경 폴리프로필렌 직포 Ap 계산

9.1밀(0.23 mm) 와이어 직경 폴리프로필렌 직포의 매설은 개구 면적을 현저하게 변화시키지 않았으며, 이에 따라 벤더 맥마스터 카르(McMaster Carr)에 의해 제공된 개구 면적의 규격이 사용될 수 있다. 명시된 개구 면적은 41%였으며, 이는 59%의 커버 면적 또는 0.59Ae의 Ap에 상응한다.

[0264] 매설된 4.3 밀(0.11 mm) 와이어 직경 폴리프로필렌 직포 Ap 계산

4.3밀(0.11 mm) 와이어 직경 폴리프로필렌 직포의 매설은 개구 면적을 현저하게 변화시키지 않았으며, 이에 따라 벤더 맥마스터 카르에 의해 제공된 개구 면적의 규격이 사용될 수 있다. 명시된 개구 면적은 34%였으며, 이는 66%의 커버 면적 또는 0.66Ae의 Ap에 상응한다.

[0266] 실시예 1: 매설된 선형 폴리프로필렌 스트랜드

2개의 넓을 갖는 3개의 인접한 롤인 넓 롤 조립체와 함께 압출기를 사용하여 스트랜드를 이동 기재, 즉 다공성 전극 상에 압출하고 매설하여, 웨브 방향을 따라 선형 라인을 생성하였다. 단축 압출기를 사용하여, 평균 직경이 0.33 mm이고 평균 간격이 1.09 mm(중심 대 중심)인 원형 구멍들로 이루어진 다이 텁을 갖는 다이를 통해 폴리프로필렌 수지 3866(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 토플 페트로케미칼(Total Petrochemical)로부터 입수가능함)을 압출하였다. 기재 GDL 35AA 탄소 종이를 테이프를 사용하여 18 gsm(제곱미터당 그램) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 스펤본드 부직 캐리어 웨브(미국 오하이오주 신시내티 소재의 미드웨스트 필트레이션 엘엘씨(Midwest Filtration LLC)로부터 입수가능함) 내로 스플라이싱하여, 캐리어 웨브가 탄소 기재 아래로 지나가게 않게 하였다. 롤 1 및 롤 2를 450°F(232°C)로 가열하고 1/8 인치(3.2 mm) 고정 캡으로 설정하였으며, 이들은 압출기로부터의 폴리프로필렌 스트랜드를 침착하기 직전에 탄소 종이를 가열하였다. 스플라이싱된 GDL 35AA를 갖는 캐리어 웨브를 30 ft/min(9.1 m/min)으로 라인을 통해 공급하였다. 넓 롤 1 및 넓 롤 2를 통과한 후에, 용융된 스트랜드를 GDL 35AA 탄소 종이와 접촉된 다이 텁으로부터 압출하였다. 다음으로, 표면 상에 선형 스트랜드를 갖는 GDL 35AA가 12 밀(0.30 mm)의 고정 캡으로 설정된 넓 롤 2 및 넓 롤 3을 통과하였다. 롤 3을 45°F(7°C)로 설정하여, 용융된 스트랜드를 냉각 및 고화시켜, GDL 35AA의 상부 표면 상에 접합된, 고화된 스트랜드를 형성하였으며, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 1을 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 1의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 6에 도시되어 있다.

[0268] 실시예 2: 매설된 교차 폴리프로필렌 스트랜드

실시예 1에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 GDL 35AA 상에 폴리프로필렌 3866을 압출하였다. 이어서, 샘플을 90도 회전시키고, 18 gsm(제곱미터당 그램) 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 스펤본드 부직 캐리어 웨브(미국 오하이오주 신시내티 소재의 미드웨스트 필트레이션 엘엘씨로부터 입수가능함) 내로 스플라이싱하고, 제2통과를 위하여 실시예 1에 기재된 것과 동일한 조건을 사용하여 압출 라인을 통해 전송하여, 교차 선형 스트랜드들의 정사각형 패턴을 생성하고, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 2를 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 2의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 7에 도시되어 있다.

[0269] 실시예 3: 매설된 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 천공 필름

인피아나 100 마이크로미터 HDPE 폴리에틸렌 시트를 인피아나(독일 포르히하임 소재의 인피아나 저머니 게엠베하 운트 컴퍼니 카게)로부터 입수하였다. 8 인치(20 cm) × 11 인치(28 cm) × 100 마이크로미터 HDPE 필름에, 클리어 초이스(Clear Choice) AT75 용융 테이프(유에스커터.컴(USCutter.com)으로부터 입수가능함)를 핸드 롤러를 사용하여 라미네이팅하였다. 수마 커터(Summa Cutter) D75 커팅 유닛(미국 워싱턴주 시애틀 소재의 수마 인코포레이티드(Summa Incorporated))을 사용하여 육각형 패킹 패턴으로, 균일하게 이격된 60 밀(1.5 mm) 직경 구멍들의 패턴을 잘라내었다. 수마 커터는 6 인치/초(15 cm/sec), 60g K 나이프 압력으로 잘라서, 58.5%의 개구면적을 갖는 최종 100 마이크로미터 HDPE 천공 필름을 생성하였다.

카르버 래버리토리 프레스(Carver Laboratory Press) 모델 M, 일련 번호 20506-106(미국 위스콘신주 메노모니 폴즈 소재의 스텔링 인크(Sterling INC)의 자회사인 프레드 에스. 카르버 인크(Fred S. Carver Inc))을 사용하여, 천공 필름을 GDL 35AA에 열 접합하였다. 카르버 프레스 내의 하부 압반을 150°C로 가열하였으며, 상부 압반은 가열하지 않았고 이는 접합 시점에서 110°C의 온도에 있었다. 하부 압반 상에, 8 인치(20 cm) × 8 인치(20 cm) × 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트를 놓았다. 그 상부 상에, GDL 35AA 종이의 5 인치(13 cm) × 5 인치(13 cm) 조각을 놓은 후, 100 마이크로미터 HDPE 천공 필름의 3 인치(7.6 cm) × 4 인치(10 cm) 조각을 놓았다. 천공 필름의 상부 상에는 다른 8 인치(20 cm) × 8 인치(20 cm) × 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트가 있었다. 스택을 카르버 프레스 내에서 1500 파운드(680 kg)로 1.5분 동안 압축하였다. 탄소 종이 및 천공 HDPE 필름을 갖는 폴리싱된 강 시트를 꺼내고 2분 동안 냉각되게 하였다. 이어서, 강 시트를 벌려 열어서, GDL 35AA 종이 상에 매설된 100 마이크로미터 HDPE 천공 필름을 산출하여, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 3을 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 3의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 8에 도시되어 있다.

[0270] 실시예 4: 매설된 11 gsm(그램/제곱미터) 폴리프로필렌 부직포

드릴링된 오리피스 다이(Drilled Orifice Die)를 사용하여 부직 웨브를 형성하였다. 용융된 중합체가 다이로

진입함으로써 멜트블로운 섬유를 생성하였으며, 이때 유동은 다이 공동 내에서 다이의 폭을 가로질러 분포되었고, 중합체는 필라멘트로서 일련의 오리피스를 통해 다이를 빠져나갔다. 가열된 공기 스트림이, 다이 출구(팁)를 형성하는 일련의 중합체 오리피스에 인접한 공기 매니폴드 및 공기 나이프 조립체를 통과하였다. 이러한 가열된 공기 스트림을, 중합체 필라멘트를 원하는 섬유 직경으로 가늘게 하도록(인발하도록) 온도 및 속도 둘 모두에 대해 조정하였다. 멜트블로운 섬유들을, 이들이 수집되어 웨브를 형성하는 회전 표면을 향하여 이러한 난류 공기 스트림 내에서 이송하였다.

[0275] 대략 10 인치(25.4 cm) 폭의 부직 웨브의 를을 하기와 같은 조건 하에서 수집하였다: MF-650X 폴리프로필렌 중합체(네덜란드 로테르담 소재의 라이온엘바젤(LyondellBasell)에 의해 제조되고, 미국 텍사스주 더 우드랜즈 소재의 넥세오 솔루션즈(Nexeo Solutions)를 통해 구매가능함)를 10 인치(25.4 cm) 폭의 드릴링된 오리피스 다이(DOD)를 통해 10 lb/hr(4.5 kg/hr)로 압출하였다. 중합체 용융 온도는 357°F(181°C)였다. 다이-수집기 거리는 14 인치(35.6 cm)였다. 웨브의 샘플을 유니프로(Unipro) 200, 68 g/m² 스펜본드 스크립(미국 오하이오주 신시내티 소재의 미드웨스트 필트레이션 엘엘씨로부터 입수가능함) 상에 85 ft/min(25.9 m/min)으로 수집하고, 멜트블로운 웨브를 스크립으로부터 분리하고, 문헌[Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings 1B, 1952]에 언급된 방법에 따라 유효 섬유 직경(EFD)에 대해 평가하였다. 공기 온도 및 속도를 조정하여 29 마이크로미터의 유효 섬유 직경을 달성하였다. 웨브의 평량은 11 gsm(제곱미터당 그램)이었다.

[0276] 카르버 래버리토리 프레스 모델 M, 일련 번호 20506-106(미국 위스콘신주 메노모니 폴즈 소재의 스텔링 인크.의 자회사인 프레드 에스. 카르버 인크)을 사용하여, 폴리프로필렌 부직포를 에스지엘 시그라세트 GDL 35AA(독일 소재의 에스지엘 카본 게엠베하(SGL Carbon GmbH))에 열 접합하였다. 카르버 프레스 내의 하부 압반을 140°C로 가열하였으며, 상부 압반은 가열하지 않았고 이는 접합 시점에서 90°C의 온도에 있었다. 하부 압반 상에, 8 인치(20 cm) × 8 인치(20 cm) × 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트를 놓았다. 그 상부 상에, GDL 35AA 종이의 4 인치(10 cm) × 4 인치(10 cm) 조각을 놓은 후, 11 gsm 폴리프로필렌 부직포의 3 인치(7.6 cm) × 3.75 인치(9.5 cm) 조각을 놓았다. 천공 필름의 상부 상에는 다른 8 인치(20 cm) × 8 인치(20 cm) × 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트가 있었다. 스택을 카르버 프레스 내에서 1500 파운드(680 kg)로 30초 동안 압축하였다. 탄소 종이 및 폴리프로필렌 부직포가 사이에 개재된 폴리싱된 강 시트들을 프레스로부터 거냈다. 이어서, 강 시트를 벌려 열어서, GDL 35AA 종이 상에 매설된 11 gsm 폴리프로필렌 부직포를 산출하여, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 4를 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 4의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 9에 도시되어 있다.

실시예 5: 매설된 24 gsm(그램/제곱미터) 폴리프로필렌 부직포

[0278] 드릴링된 오리피스 다이를 사용하여 부직 웨브를 형성하였다. 용융된 중합체가 다이로 진입함으로써 멜트블로운 섬유를 생성하였으며, 이때 유동은 다이 공동 내에서 다이의 폭을 가로질러 분포되었고, 중합체는 필라멘트로서 일련의 오리피스를 통해 다이를 빠져나갔다. 가열된 공기 스트림이, 다이 출구(팁)를 형성하는 일련의 중합체 오리피스에 인접한 공기 매니폴드 및 공기 나이프 조립체를 통과하였다. 이러한 가열된 공기 스트림을, 중합체 필라멘트를 원하는 섬유 직경으로 가늘게 하도록(인발하도록) 온도 및 속도 둘 모두에 대해 조정하였다. 멜트블로운 섬유들을, 이들이 수집되어 웨브를 형성하는 회전 표면을 향하여 이러한 난류 공기 스트림 내에서 이송하였다.

[0279] 대략 10 인치(25.4 cm) 폭의 부직 웨브의 를을 하기와 같은 조건 하에서 수집하였다: MF-650X 폴리프로필렌 중합체(라이온엘바젤에 의해 제조되고, 넥세오 솔루션즈를 통해 더 적은 양으로 구매가능함)를 10 인치(25.4 cm) 폭의 드릴링된 오리피스 다이(DOD)(전술됨)를 통해 10 lb/hr(4.5 kg/hr)로 압출하였다. 중합체 용융 온도는 366°F(185°C)였다. 다이-수집기 거리는 14 인치(35.6 cm)였다. 웨브의 샘플을 유니프로 125, 42 g/m² 스펜본드 스크립(미국 오하이오주 신시내티 소재의 미드웨스트 필트레이션 엘엘씨로부터 입수가능함) 상에 40.5 ft/min(12.3 m/min)으로 수집하고, 멜트블로운 웨브를 스크립으로부터 분리하고, 문헌[Davies, C. N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings 1B, 1952]에 언급된 방법에 따라 유효 섬유 직경(EFD)에 대해 평가하였다. 공기 온도 및 속도를 조정하여 21 마이크로미터의 유효 섬유 직경을 달성하였다. 웨브의 평량은 24 gsm(제곱미터당 그램)이었다.

[0280] 실시예 4에 기재된 것과 동일한 절차를 사용하여 24 gsm 부직포를 GDL 35AA에 접합하여, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 5를 형성하였다. 부직포와 GDL 35AA 종이는 일체형 구조를 형성하였

으며, 중력에 의해 또는 전지 저항을 위한 개별화 동안 그리고 전지 저항 시험 동안 분리될 수 없었다.

[0281] 실시예 6: 매설된 9.1 밀 와이어 직경 폴리프로필렌 직조 메시

0.0091 인치(0.23 mm) 와이어 직경, 41% 개구 면적, 43×43 메시 크기 폴리프로필렌 직조 메시를 맥마스터 카르(미국 일리노이주 엘름하스트 소재)(파트 번호 9275T39)로부터 입수하였다. 폴리프로필렌 직포를 알루미늄 팬에 넣고 제2 알루미늄 팬으로 덮고, 이어서 블루 엠 일렉트릭(Blue M Electric) 146 시리즈 클래스 A 배치(batch) 오븐 내에서 100°C에서 15분 동안 어닐링하였다. 카르버 래버러토리 프레스 모델 M, 일련 번호 20506-106(미국 위스콘신주 메노모니 폴즈 소재의 스텀링 인크의 자회사인 프레드 에스. 카르버 인크)을 사용하여, 폴리프로필렌 직조 메시를 GDL 35AA에 열 접합하였다. 카르버 프레스 내의 하부 압반을 173°C로 가열하였으며, 상부 압반은 가열하지 않았고 이는 접합 시점에서 35°C의 온도에 있었다. 가열된 하부 압반 상에, 8 인치(20 cm) \times 8 인치(20 cm) \times 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트를 놓았다. 그 상부 상에, GDL 35AA 종이의 5 인치(13 cm) \times 5 인치(13 cm) 조각을 놓은 후, 어닐링된 폴리프로필렌 직조 메시의 3 인치(7.6 cm) \times 4 인치(10 cm) 조각을 놓았다. 어닐링된 직조 메시의 상부 상에는 다른 8 인치(20 cm) \times 8 인치(20 cm) \times 0.85 mm 두께의 폴리싱된 강 시트가 있었다. 스택을 카르버 프레스 내에서 1500 파운드(680 kg)로 1.5분 동안 압축하였다. 탄소 종이 및 폴리프로필렌 직조 메시가 사이에 개재된 폴리싱된 강 시트들을 꺼내고 2분 동안 냉각되게 하였다. 이어서, 강 시트를 벌려 열어서, 35AA 종이 상에 매설된 폴리프로필렌 직포를 산출하여, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 6을 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 6의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 10에 도시되어 있다.

[0283] 실시예 7: 매설된 4.3 밀 와이어 직경 폴리프로필렌 직조 메시

4.3 밀(0.11 mm) 와이어 직경, 8.0 밀(0.20 mm) 두께, 34% 개구 면적, 98×98 메시 크기 폴리프로필렌 직조 메시를 맥마스터 카르(미국 일리노이주 엘름하스트 소재)(파트 번호 9275T27)로부터 입수하였다. 폴리프로필렌 직포를 750°F로 설정된 웨일러(Weller) WSD 81 솔더 아이언(Solder Iron)을 사용하여 지점들에서 GDL 35AA에 접합하였다. 솔더 아이언 텁을 폴리프로필렌 직포를 통해 가압하여 그것을 평균 약 1 cm 간격으로 떨어진 스폿들에서 GDL 35AA 종이에 접합시키고, 그럼으로써 불연속 수송 보호 층을 갖는 전극 조립체인 실시예 7을 형성하였다. 상기에 열거된 주사 전자 현미경법(SEM) 절차에 의해 계면 영역이 확인되었다. 실시예 7의 전극 조립체의 획득된 단면 SEM 이미지가 도 11에 도시되어 있다.

[0285] 서브캐스킷 부착된 막 제조

하나의 라이너가 제거된 3M 8171 광학 투명 접착제(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠으로부터 입수 가능함)를 핸드 롤러를 사용하여 테오넥스 Q83 PEN 필름(미국 버지니아주 체스터 소재의 듀폰 테이진 필름즈로부터 입수 가능함)에 라미네이팅하였다. 마티아스 다이 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터의 핸드 다이를 사용하여 이 라미네이트로부터 2개의 조각을 다이 커팅하였다. 다이는 3 인치(7.6 cm) \times 3 인치(7.6 cm) 정사각형 외부 치수를 커팅하고, 2.7 cm \times 2.7 cm 내부 정사각형을 제거하였다. 제2 라이너가 제거된 8171 접착제/테오넥스 Q83 PEN 필름의 한 조각을 핸드 롤러를 사용하여 20 마이크로미터 3M 825EW 지지형 PFSA 막에 라미네이팅하였다. 3M 825EW 지지형 PFSA 막 /8171/테오넥스 Q83 PEN 필름 라미네이트를 한 변당 3 인치(7.6 cm)의 외부 정사각형 치수를 갖도록 트리밍하였다. 라이너가 제거된, (3 인치(7.6 cm) \times 3 인치(7.6 cm)의 외부 정사각형 치수 및 2.7 cm \times 2.7 cm 내부 정사각형 개구로 앞서 다이 커팅된) 제2 8171 접착제/테오넥스 Q83 PEN 필름을, 핸드 롤러를 사용함으로써 정합되게 3M 825EW 지지형 PFSA 막/8171/테오넥스 Q83 PEN 필름 라미네이트 상에 라미네이팅하여, 테오넥스 Q83 PEN 필름/8171/3M 825EW 지지형 PFSA 막/8171/테오넥스 Q83 PEN 필름으로 이루어진 서브캐스킷 부착된 막을 제공하였다.

[0287] 실시예 8: 주연부 접착제(Perimeter Adhesive)를 갖는 매설된 24 gsm(그램/제곱미터) 폴리프로필렌 부직포를 포함하는 막-전극 조립체

마티아스 다이 컴퍼니(미국 미네소타주 세인트 폴 소재)로부터의 핸드 다이를 사용하여 이하에서 레이업(1ayup) 내의 하기 재료를 절단하였다. 다이들은 활성 영역 외부에 정렬 펀을 위한 2개의 소구멍을 포함하였는데, 이때 하나는 다른 하나로부터 반대편에 있었다. 정렬 구멍을 사용하여 PTFE 유리 섬유 복합재 캐스킷, 인피아나 100 마이크로미터 LDPE, 및 서브캐스킷 부착된 막을 정렬하였다. 전극과 수송 보호 재료를 서브캐스킷 부착된 막 및 인피아나 100 마이크로미터 LDPE의 중심 절취 창에서 정렬하였다. 하기 레이업을 제조하였다:

- [0289] • 정렬 핀을 갖는 6 인치(15.2 cm) × 6 인치(15.2 cm) × 1/8 인치(0.32 cm) 강 시트.
- [0290] • 정렬 구멍을 갖는 4 인치(10.2 cm) × 4 인치(10.2 cm) 폴리이미드 시트 2 밀(0.051 mm) 듀폰 캡톤(DuPont Kapton) HN(미국 오하이오주 셔클빌 소재의 듀폰 하이 퍼포먼스 필름즈(DuPont High Performance Films)로부터 입수 가능함).
- [0291] • 8.2 밀(0.21 mm) PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료(미국 미네소타주 아덴 힐스 소재의 노트 컴퓨터로부터 입수 가능함)(외부 치수 3 인치(7.6 cm) 정사각형, 내부 치수 2.7 cm × 2.7 cm) 1 조각.
- [0292] • GDL 35AA 내에 매설된 24 gsm 폴리프로필렌 부직포 (실시예 5에 기재된 바와 같음) 2.7 cm × 2.7 cm 1 조각으로서, 서브개스킷 부착된 막의 절취 중심 내에, 부직포가 막을 대향하는 상태로 배치됨.
- [0293] • 인피아나 100 마이크로미터 LDPE(외부 치수 3 인치(7.6 cm) 정사각형, 내부 개구 2.25 cm × 2.25 cm) 1 조각.
- [0294] • 1개의 서브개스킷 부착된 막.
- [0295] • 인피아나 100 마이크로미터 LDPE(외부 치수 3 인치 정사각형, 내부 개구 2.25 cm × 2.25 cm) 1 조각.
- [0296] • GDL 35AA 내에 매설된 24 gsm 폴리프로필렌 부직포 (실시예 5에 기재된 바와 같음) 2.7 cm × 2.7 cm 1 조각으로서, 개스킷의 절취 중심 내에, 부직포가 막을 대향하는 상태로 배치됨.
- [0297] • 8.2 밀(0.21 mm) PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료(미국 미네소타주 아덴 힐스 소재의 노트 컴퓨터로부터 입수 가능함)(외부 치수 3 인치(7.6 cm) 정사각형, 내부 치수 2.7 cm × 2.7 cm) 1 조각.
- [0298] • 정렬 구멍을 갖는 4 인치(10.2 cm) × 4 인치(10.2 cm) × 2.0 밀(0.051 mm) 폴리이미드 시트.
- [0299] • 정렬 핀을 갖는 6 인치(15.2 cm) × 6 인치(15.2 cm) × 1/8 인치(0.32 cm) 강 시트.
- [0300] 이 레이업을 240°F(116°C)의 카르버 프레스 모델 2518(미국 인디애나주 와바시 소재의 프레드 에스. 카르버 인크로부터 입수 가능함) 내에 놓았다. 레이업을 1500 lb(680 kg) 하에 두었으며, 이것을 5분 유지 시간 동안 600 lb(272 kg)로 감소시켰다. 5분 후에, 샘플을 꺼내어서 실온에서 2분 동안 2개의 12 인치(30.5 cm) × 18 인치(45.7 cm) × 1 인치(2.5 cm) 금속 시트 사이에 놓아두어서 냉각시켰다. 강 플레이트를 냉각시킨 후에, 폴리이미드, 및 PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료를 레이업의 각각의 측으로부터 취출하였다. 이로써, 일체형 구조로서 주연부 접착제를 갖는 매설된 24 gsm(그램/제곱미터) 폴리프로필렌 부직포를 포함하는 막-전극 조립체가 산출되었다.
- [0301] 샘플을 전지 내에 넣고, 하기를 제외하고는 상기의 전기화학 전지 시험 절차에 의해 기재된 바와 같이 시험하였다: 시험 전지를 하기와 같이 조립하였다. 주연부 접착제를 갖는 매설된 24 gsm(그램/제곱미터) 폴리프로필렌 부직포를 포함하는 막-전극 조립체를 흑연 쌍극 플레이트 상에 배치하였다. 이어서, 시험 전지를 접전체와 함께 두 알루미늄 단부 플레이트 사이에 배치하고 일련의 8개의 볼트로 고정하였는데, 이를 볼트는 110 lbf · in(12.4 N · m)로 조여진다.
- [0302] 실시예 9: 주연부 접착제를 갖는 매설된 선형 폴리프로필렌 스트랜드를 포함하는 막-전극 조립체
- [0303] 하기의 변형을 가하면서, 실시예 8에 기재된 것과 동일한 레이업을 여기서도 사용하였다: 실시예 1에 기재된 매설된 선형 폴리프로필렌 스트랜드 샘플을 2.7 cm × 2.7 cm로 다이 커팅하고, GDL 35AA 내의 2.7 cm × 2.7 cm 매설된 24 gsm 폴리프로필렌 부직포를 대신하였다. GDL 35AA 내에 매설된 선형 폴리프로필렌 스트랜드를 레이업 내에, 폴리프로필렌 스트랜드가 막을 대향하도록 하면서, 막의 양측에 배치하였다.
- [0304] 이 레이업을 240°F(116°C)의 카르버 프레스 모델 2518(미국 인디애나주 와바시 소재의 프레드 에스. 카르버 인크로부터 입수 가능함) 내에 놓았다. 레이업을 1500 lb(680 N) 하에 두었으며, 이것을 5분 유지 시간 동안 600 lb(272 kg)로 감소시켰다. 5분 후에, 샘플을 꺼내어서 실온에서 2분 동안 2개의 12 인치(30.5 cm) × 18 인치(45.7 cm) × 1 인치(2.5 cm) 금속 시트 사이에 놓아두어서 냉각시켰다. 강 플레이트를 냉각시킨 후에, 폴리이미드, 및 PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료를 레이업의 각각의 측으로부터 취출하였다. 이로써, 일체형 구조

로서 주연부 접착제를 갖는 매설된 선형 폴리프로필렌 스트랜드를 포함하는 막-전극 조립체가 산출되었다.

[0305] 비교예 A(CE-A)

[0306] CE-A는 불연속 수송 보호 층이 없는 GDL 35AA였다.

[0307] 비교예 B(CE-B)

[0308] CE-B는 불연속 수송 보호 층이 없는 단일층 GDL 35AA였다. 하기 변형을 가하면서, 전기화학 전지 시험 절차를 사용하였다: 전지 조립체에서, PTFE 유리 섬유 복합재 개스킷 재료(미국 미네소타주 아덴 힐스 소재의 노트 컴퍼니로부터 입수 가능함)의 1.9 밀(0.048 mm) 및 5.2 밀(0.132 mm)(7.1 밀(0.180 mm) 총 두께) 두께 조각을 막의 각각의 측에 사용하였다. GDL 35AA의 단일층을 막의 각각의 측에 사용하였다. 나머지 절차는 동일하게 유지하여 표 1의 전지 저항 결과를 산출하였다.

[0309] 전지 저항 결과

[0310] 실시예 1 내지 실시예 5, 실시예 7 및 실시예 8의 전극 조립체를 사용하여, 전술된 전기화학 전지 절차에 따라 액체 흐름 전기화학 전지를 제조하였다(실시예 8 및 비교예 B의 경우에는 예외사항을 참조한다). 실시예 1 내지 실시예 5, 실시예 7, 및 CE-A의 경우, 50 마이크로미터 3M 825EW 비지지형 PFSA 막을 사용하였다. 실시예 8 및 CE-B의 경우, 20 마이크로미터 3M 825EW 지지형 PFSA 막을 사용하였다. CE-B 및 실시예 8은 막의 한 측당 1 개의 GDL 35AA를 사용하였으며, 한편 실시예 1 내지 실시예 5, 실시예 7, 및 CE-A는 막의 한 측당 2개의 GDL 35AA를 사용한다. 동일한 절차에서 개략적으로 설명된 바와 같이 전지 저항을 측정하였으며, 이는 하기 표 1에 제시되어 있다. 실시예 1의 경우, 선형 스트랜드들을, 이들 스트랜드를 막과 대향하도록 하면서, 사행 유동장과 직각으로 배향하였다.

[0311] [표 1]

전지 저항 결과.

샘플	총 전지 저항($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
CE-A	0.679
CE-B	1.695
실시예 1	1.335
실시예 2	1.212
실시예 3	2.2425
실시예 4	0.898
실시예 5	0.754
실시예 7	0.898
실시예 8	2.000

[0312]

[0313] 샘플 두께, 개스킷, 압축률, 및 단락 저항이 실시예 및 비교에 대하여 하기 표 2에 열거되어 있다. 실시예 1의 경우, 선형 스트랜드들을, 이들 스트랜드를 막과 대향하도록 하면서, 사행 유동장과 직각으로 배향하였다. Ap 값을 시험 방법에 기재된 바와 같이 결정하였으며, 이는 표 2에 열거되어 있다.

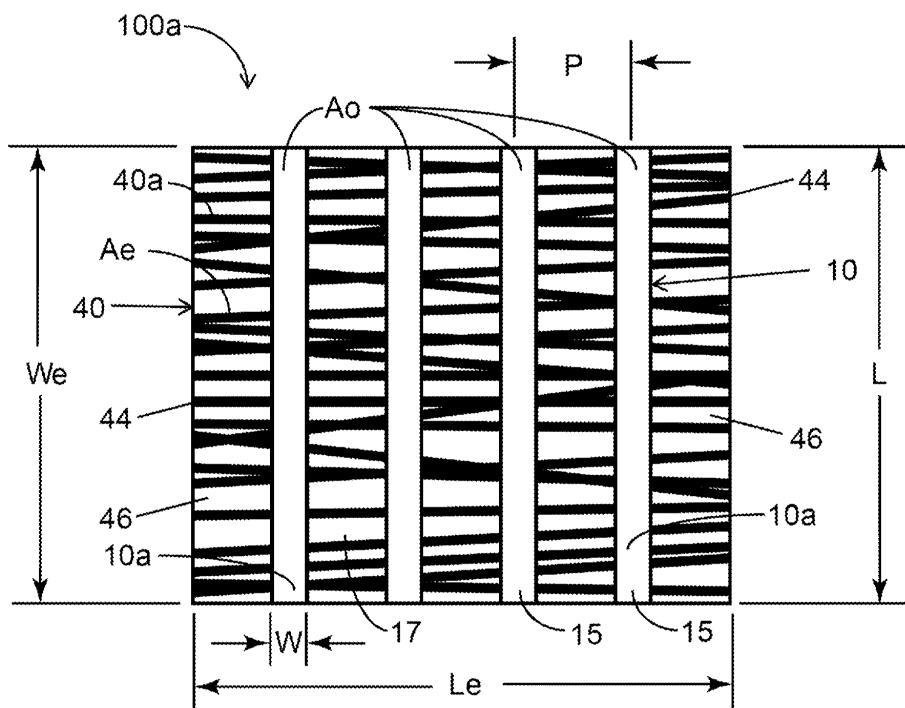
[0314]

[표 2]

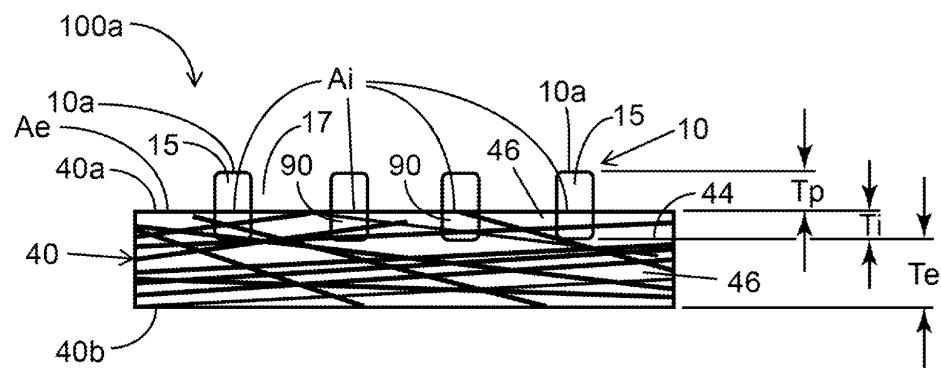
단락 저항 결과.

샘플	Ap	측정된 두께, 밀(mm)	캐스킷 두께, 밀(mm)	압축률(%)	단락 저항($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)
CE-A	-	9.8 (0.249)	6.3 (0.160)	35	129
실시 예 1	0.176Ae	11.4 (0.290)	8.1 (0.206)	29	> 50,000
실시 예 2	0.419Ae	11.4 (0.290)	8.1 (0.206)	29	> 50,000
실시 예 3	0.416Ae	12.3 (0.312)	9.2 (0.234)	25	> 50,000
실시 예 4	0.041Ae	9.8 (0.249)	7.2 (0.183)	27	> 50,000
실시 예 5	0.043Ae	10.8 (0.247)	8.2 (0.208)	24	> 50,000
실시 예 7	0.66Ae	16.9 (0.429)	12.4 (0.315)	27	> 50,000

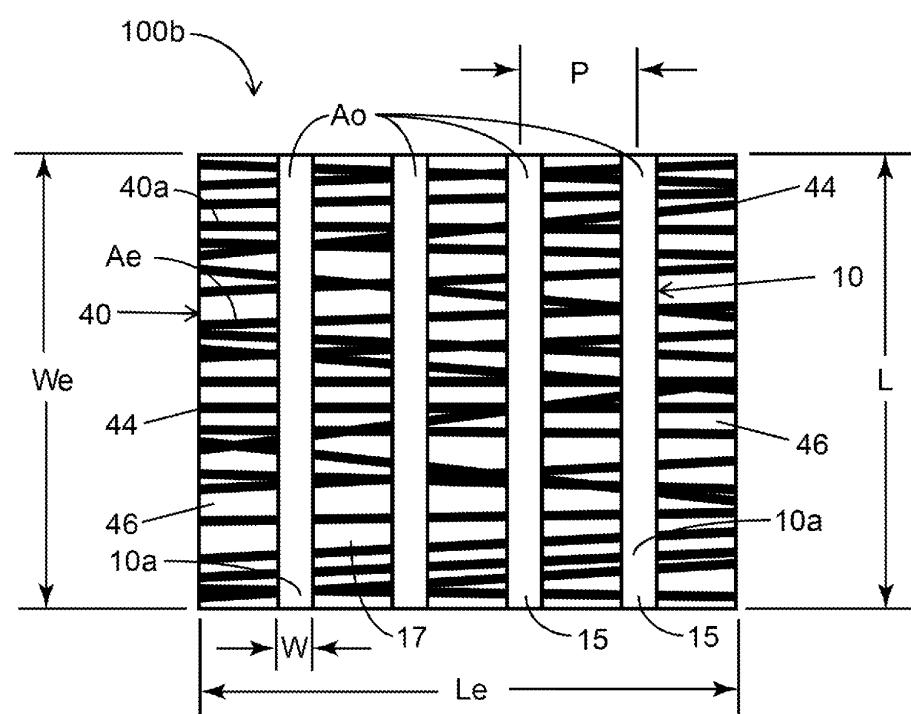
[0315]

도면**도면 1a**

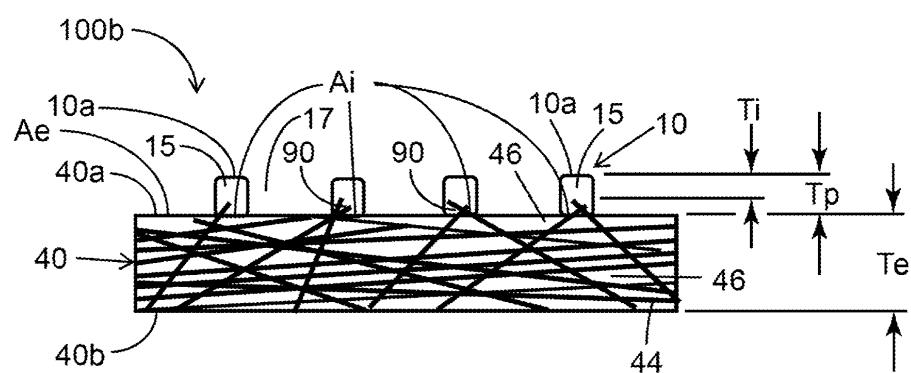
도면1b



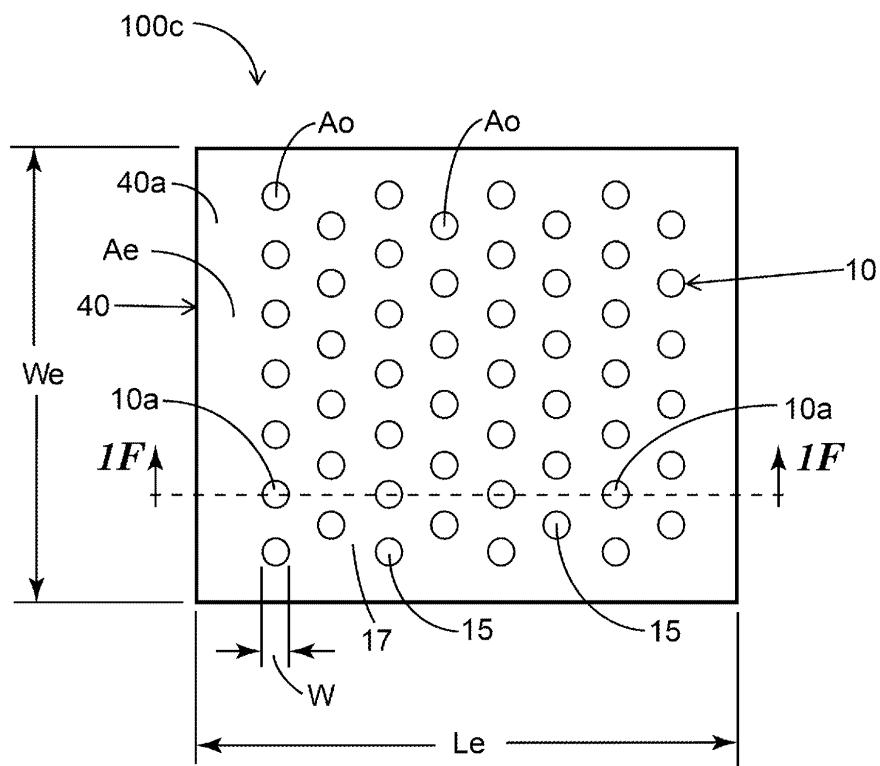
도면 1c



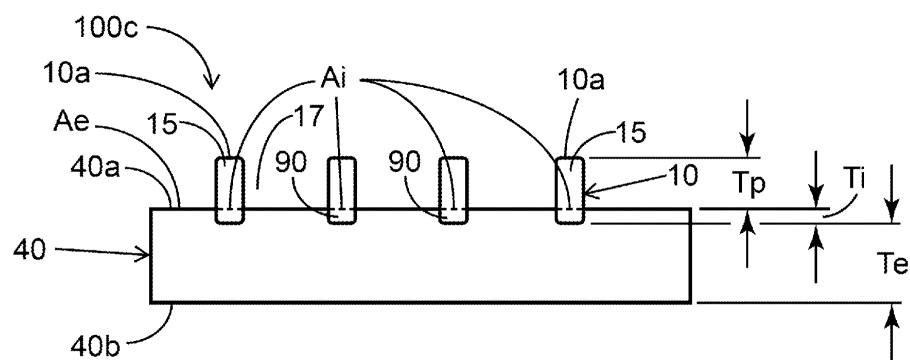
도면 1d



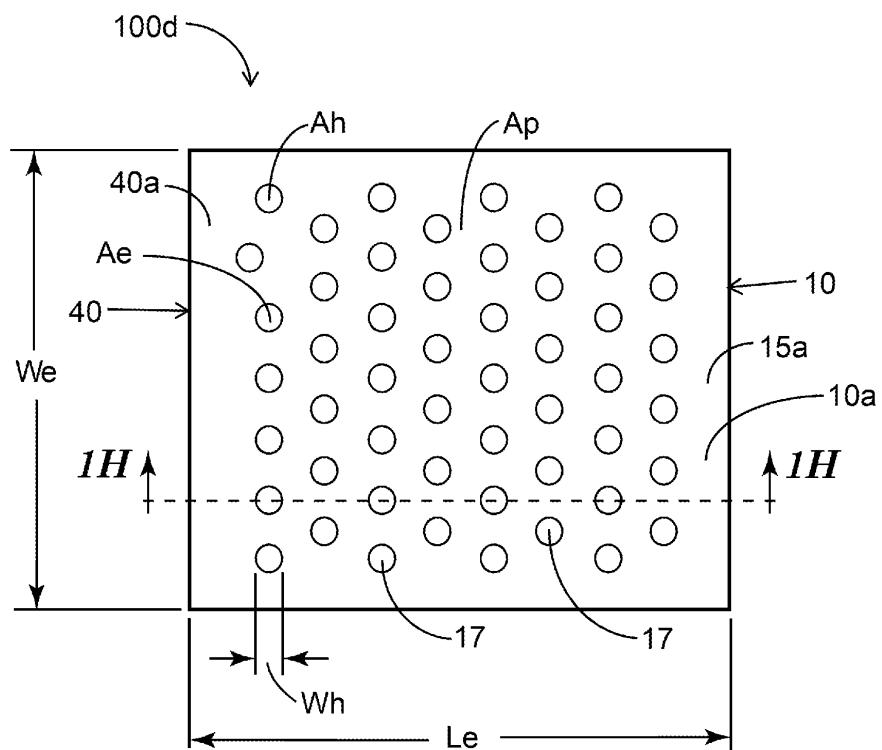
도면1e



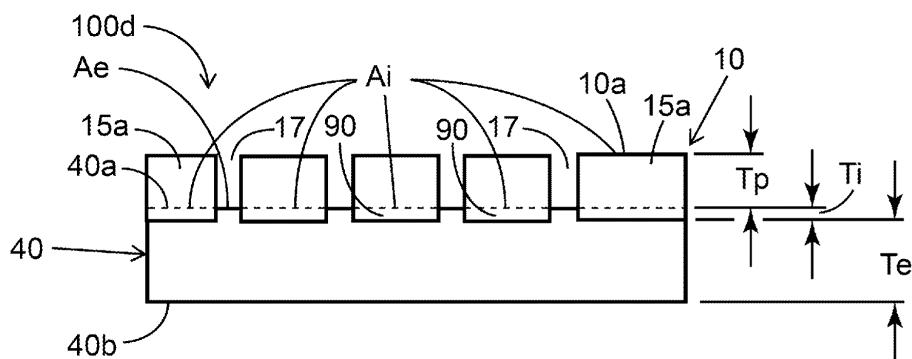
도면1f



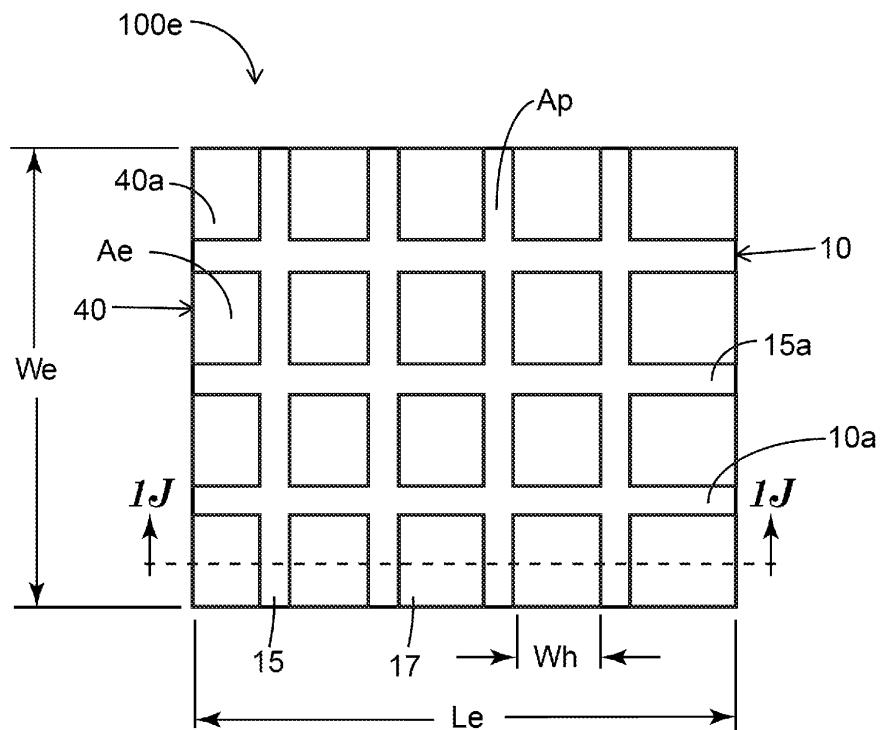
도면 1g



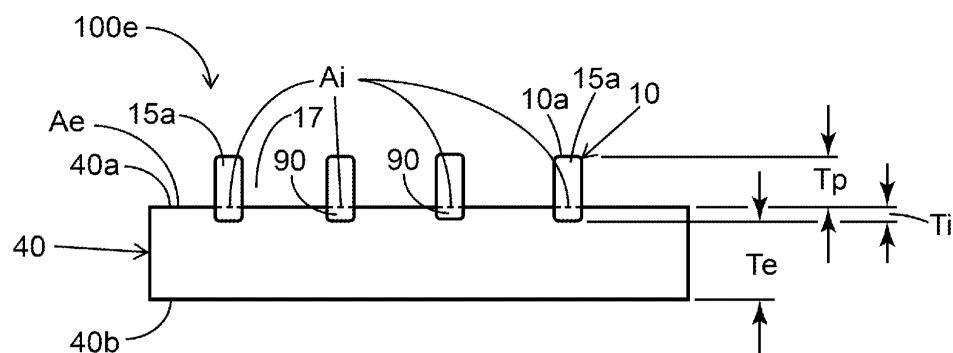
도면 1h



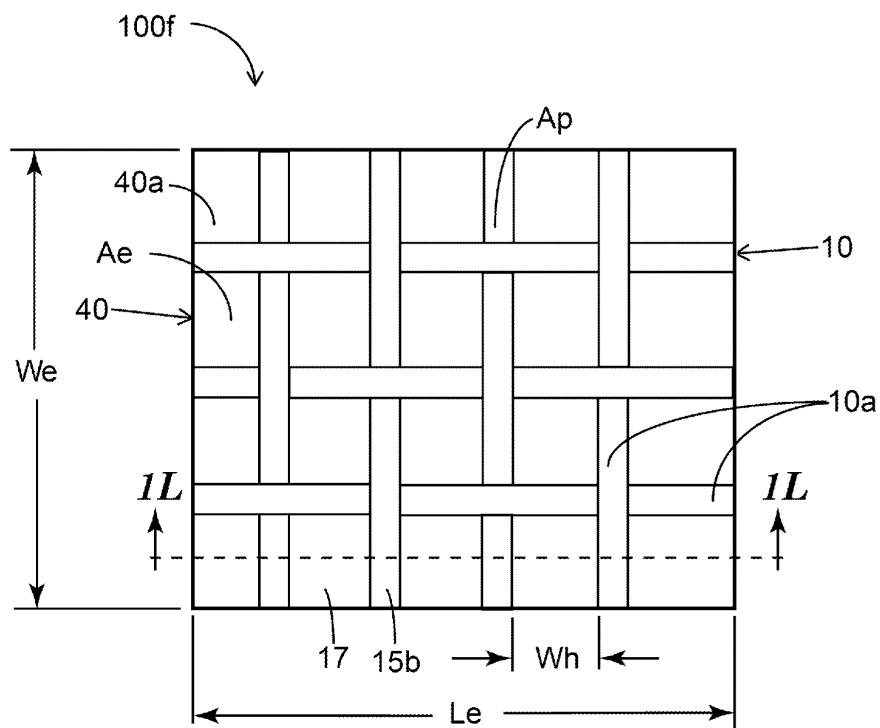
도면1i



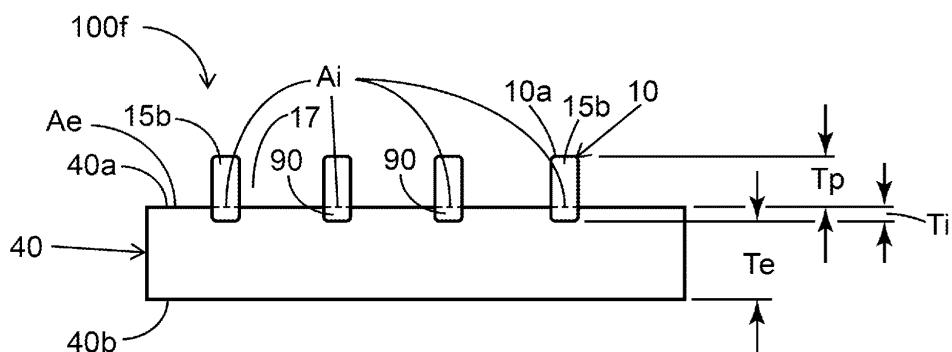
도면1j



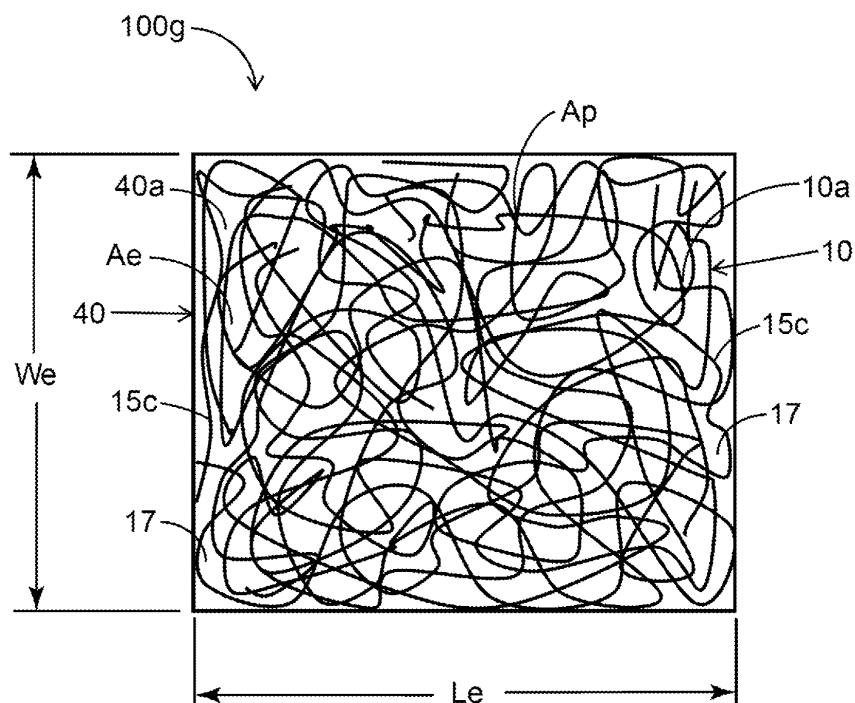
도면1k



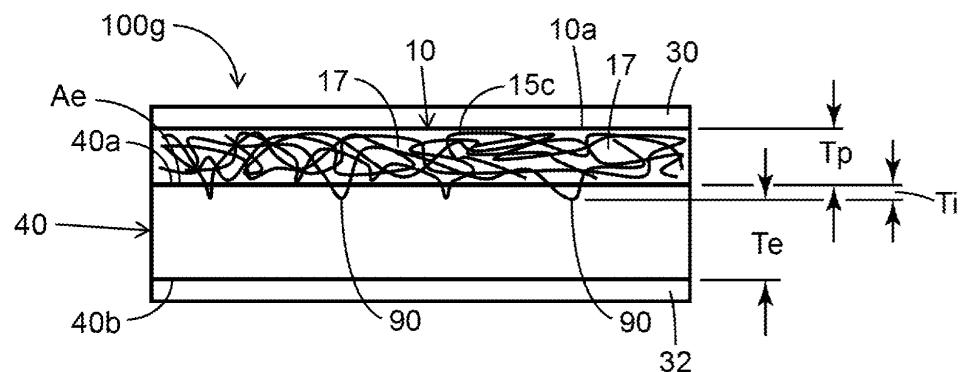
도면1l



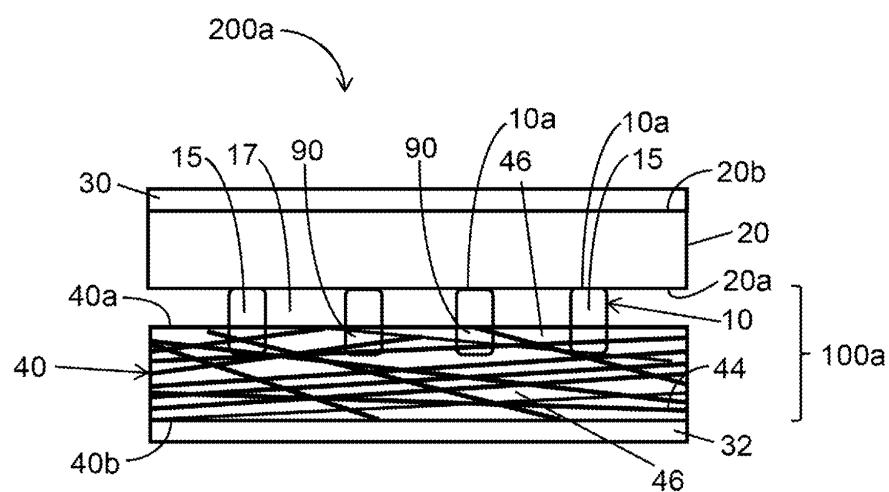
도면1m



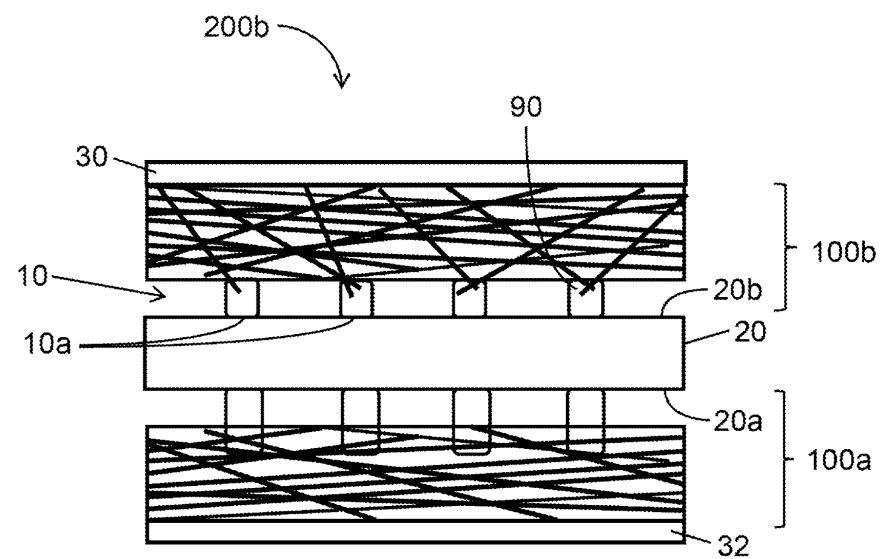
도면1n



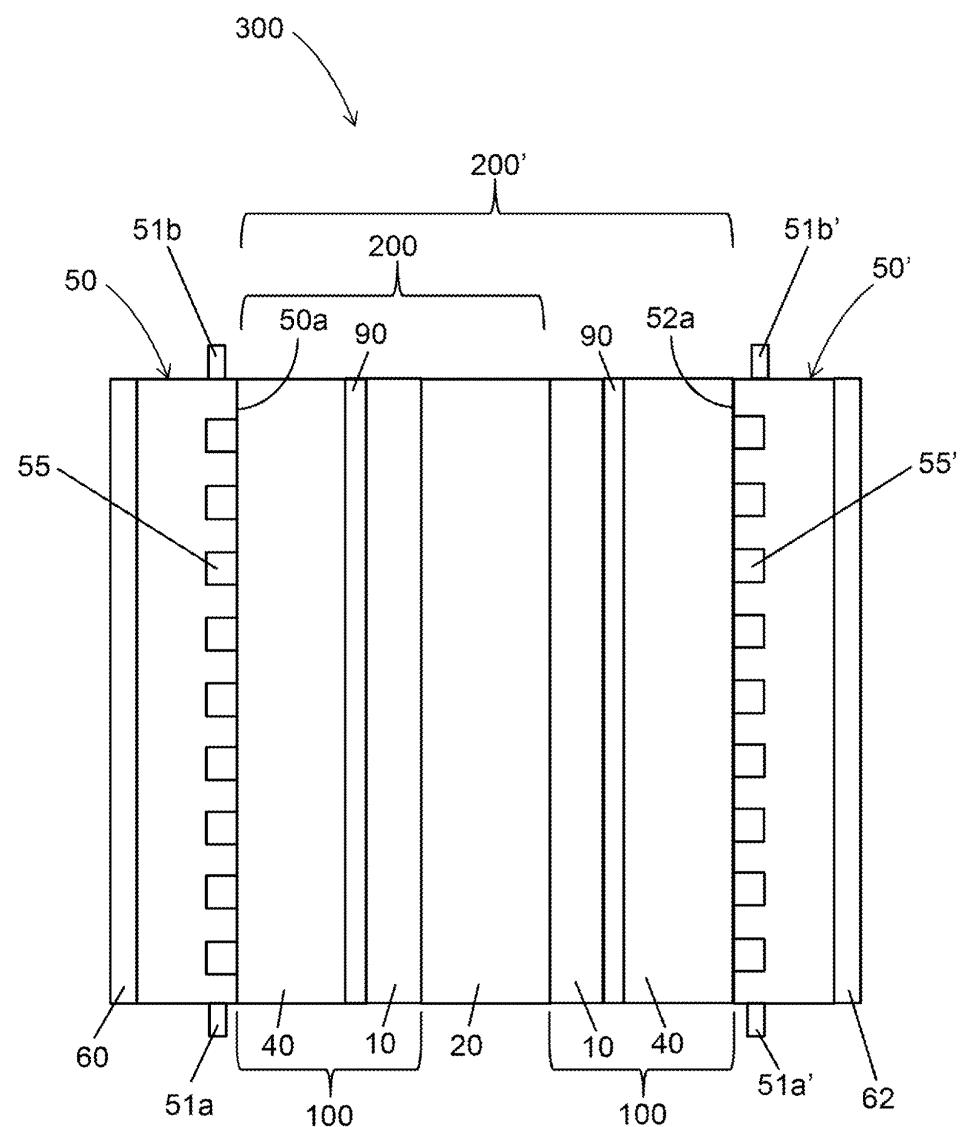
도면2a



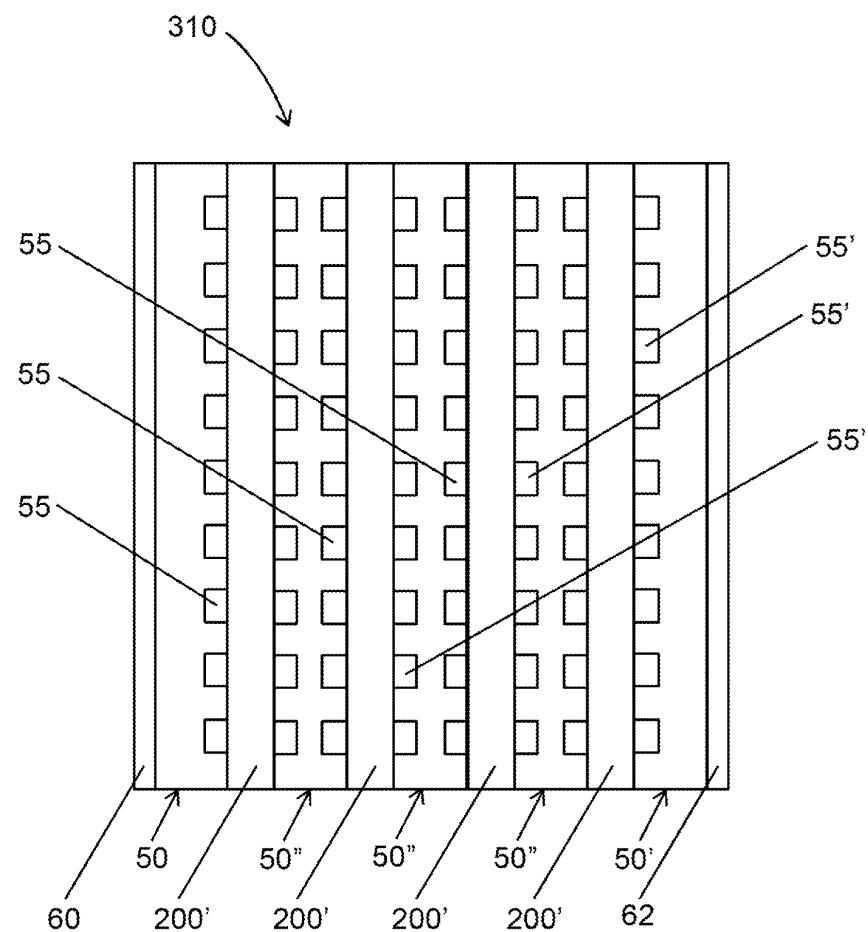
도면2b



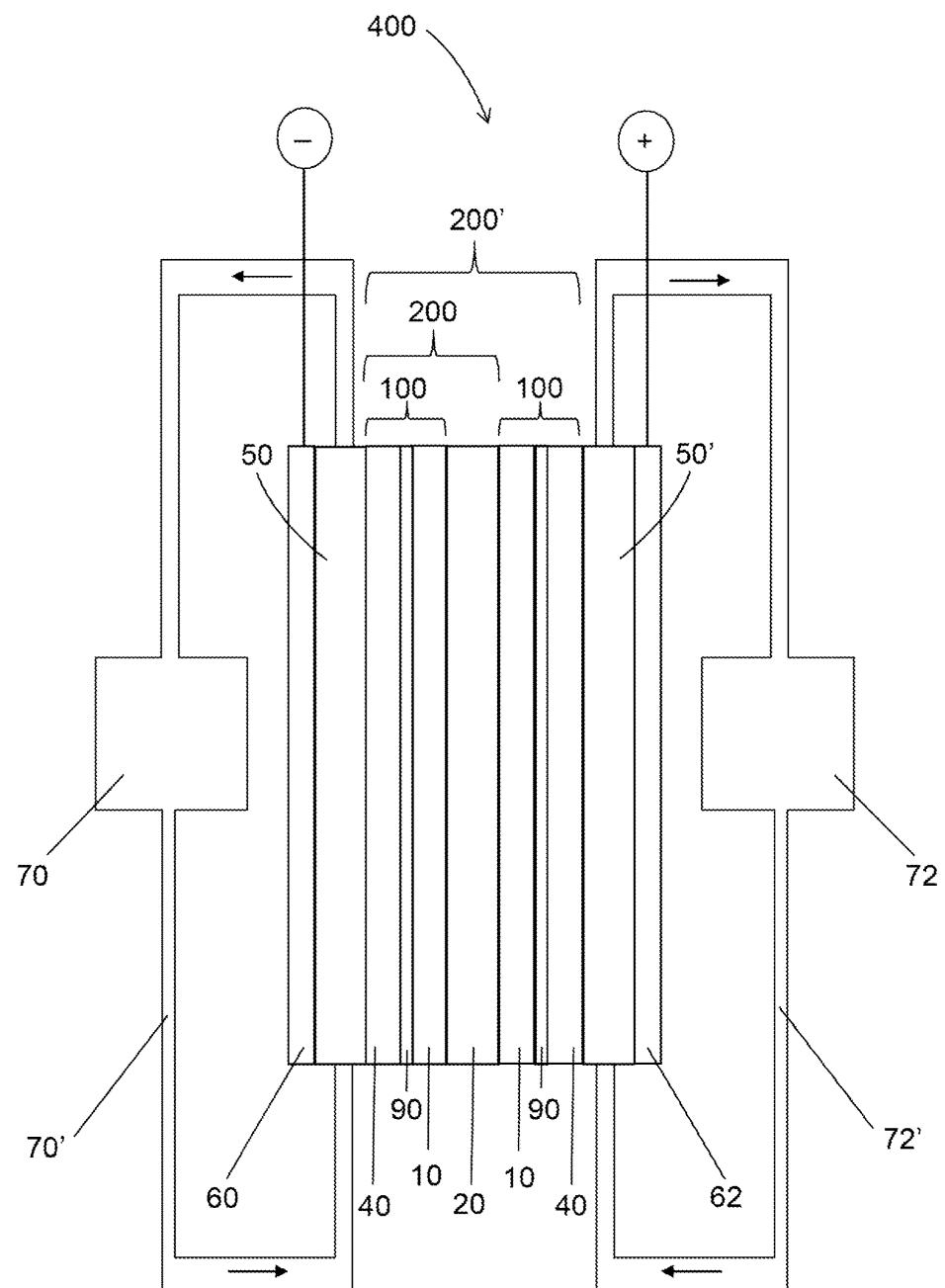
도면3



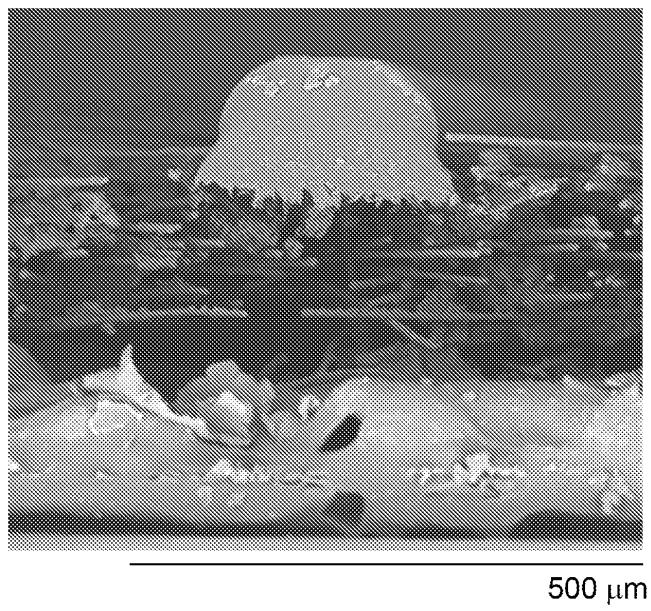
도면4



도면5

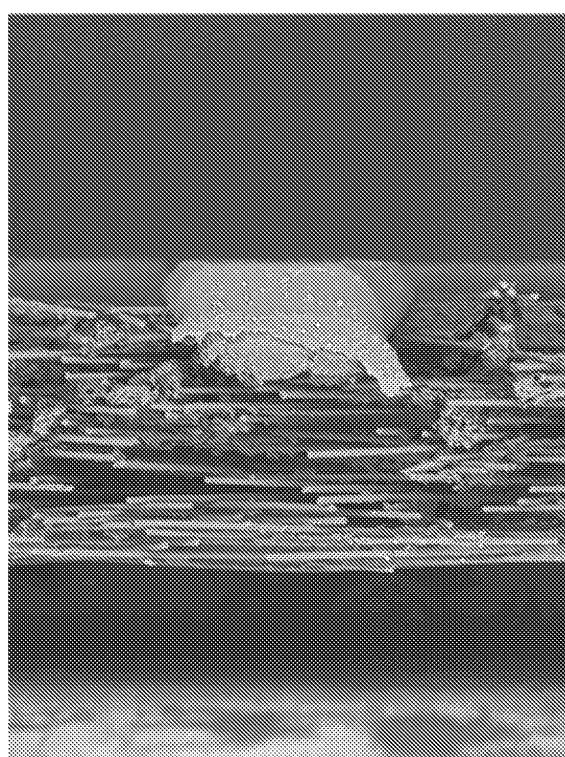


도면6



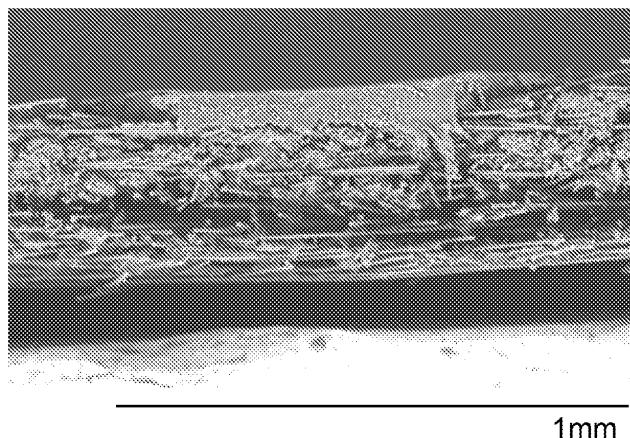
500 μm

도면7

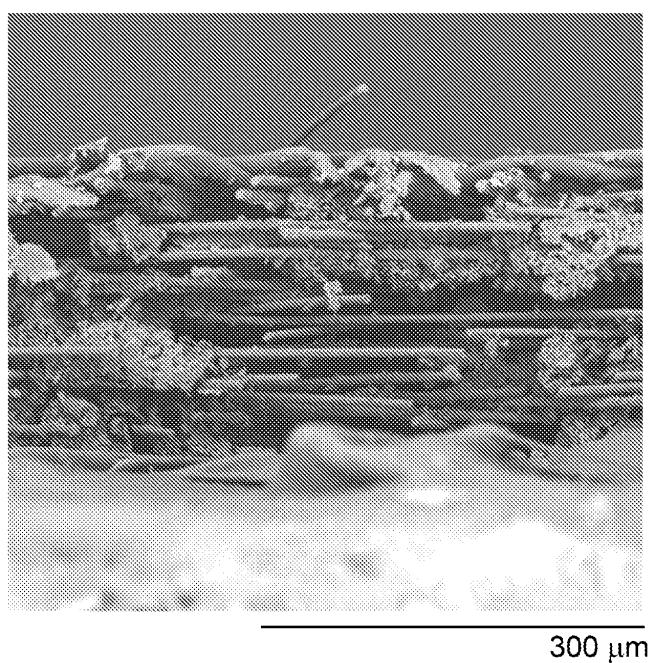


500 μm

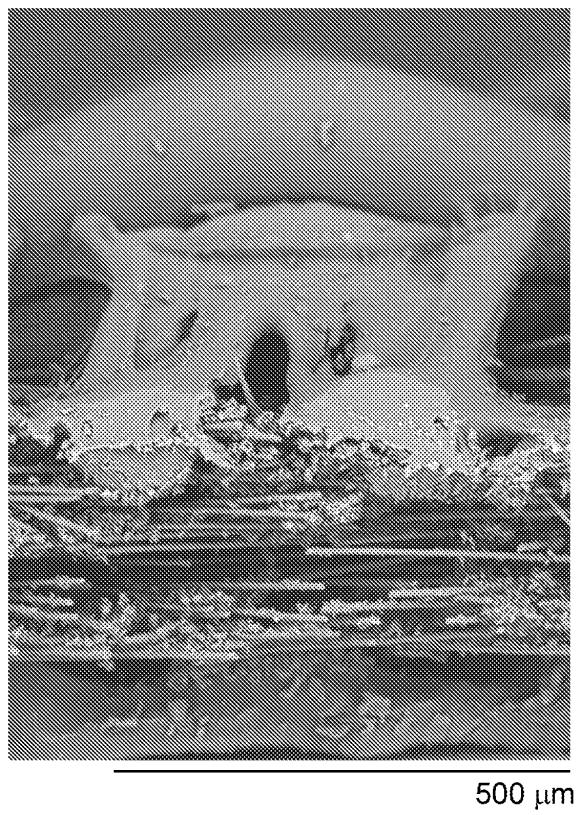
도면8



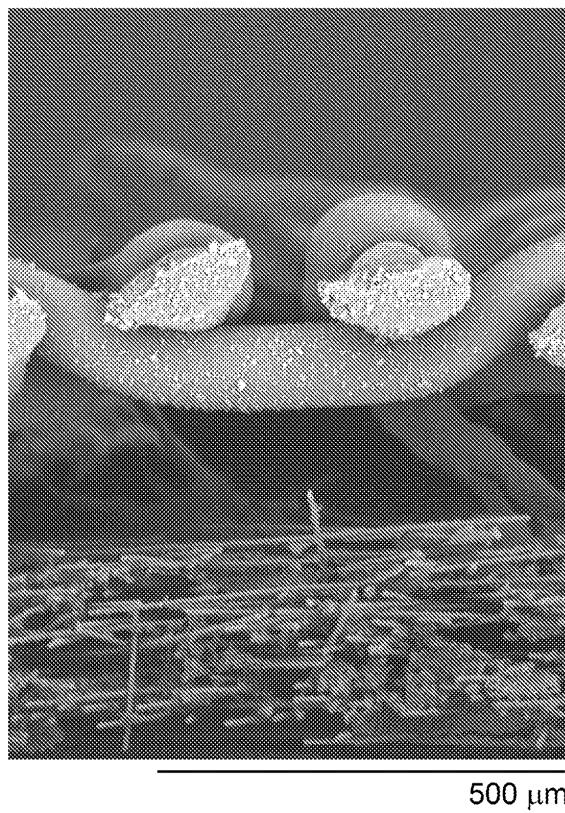
도면9



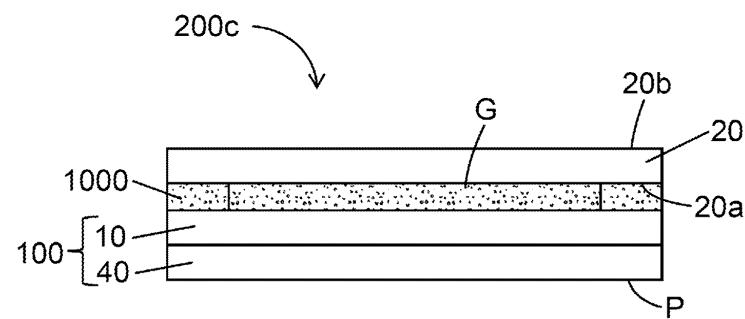
도면10



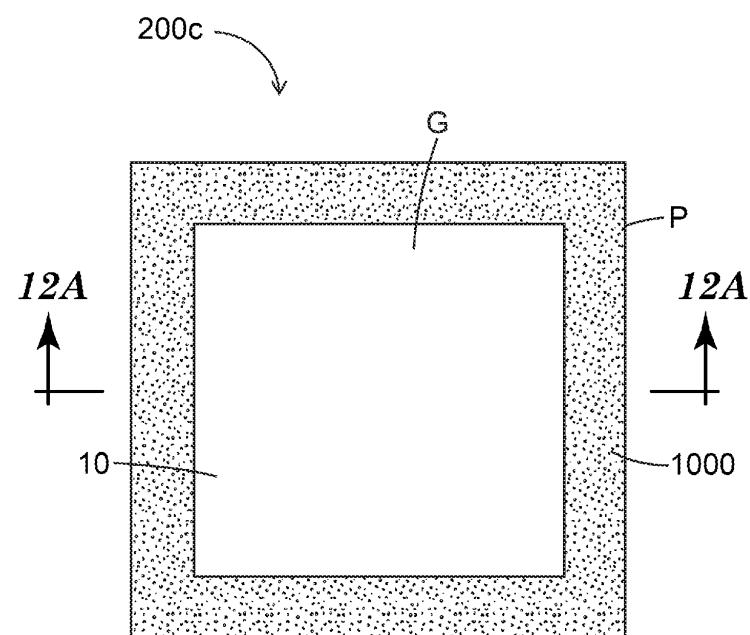
도면11



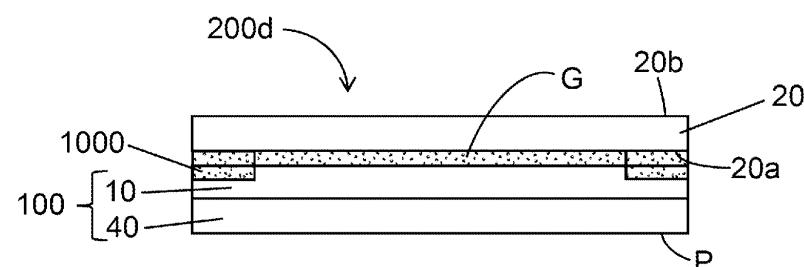
도면12a



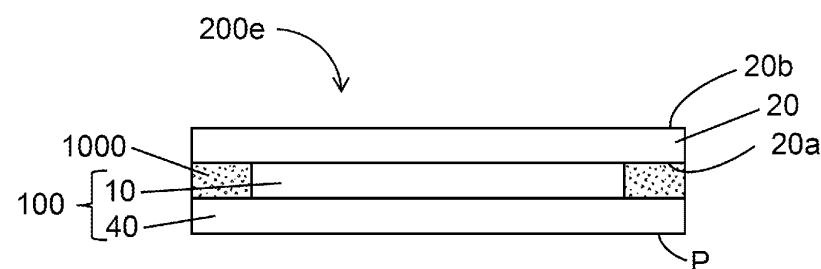
도면12b



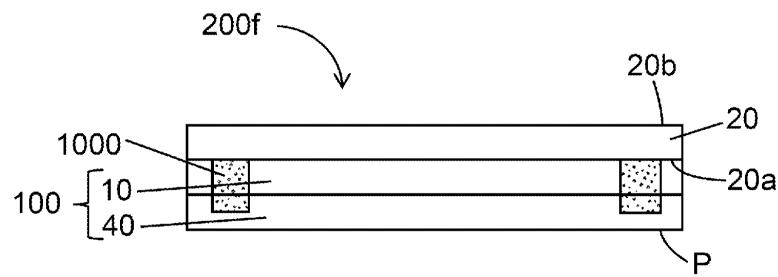
도면12c



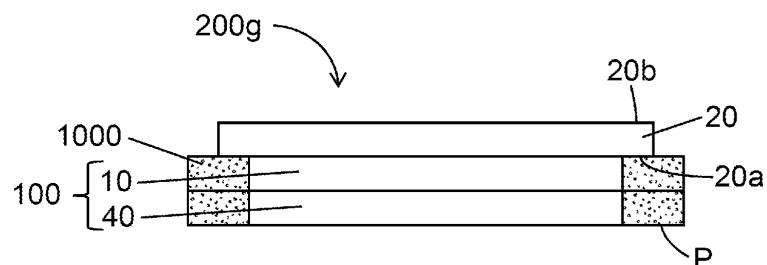
도면12d



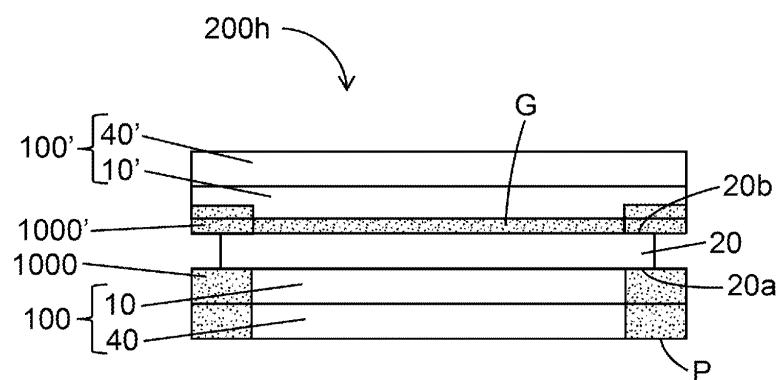
도면12e



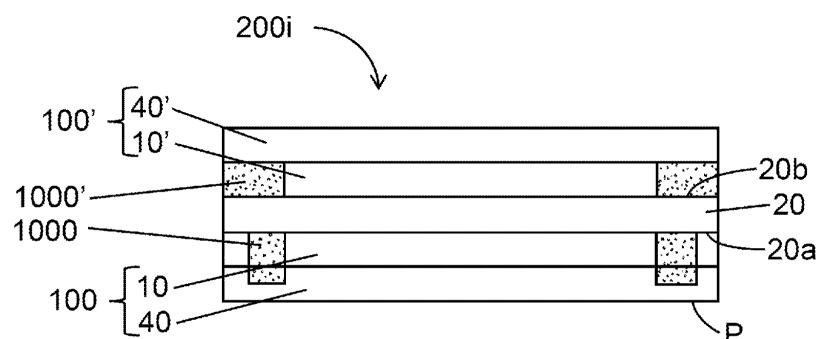
도면12f



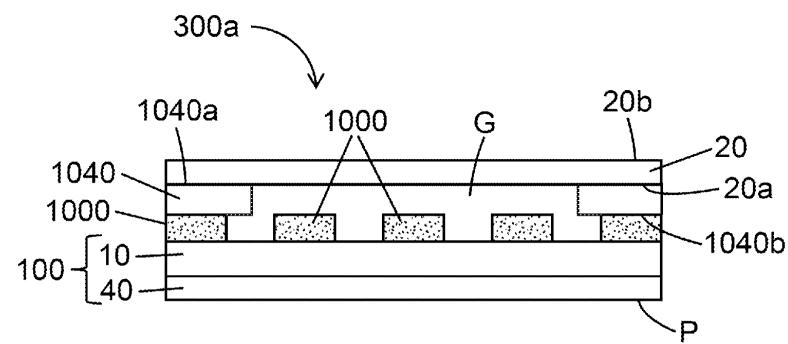
도면12g



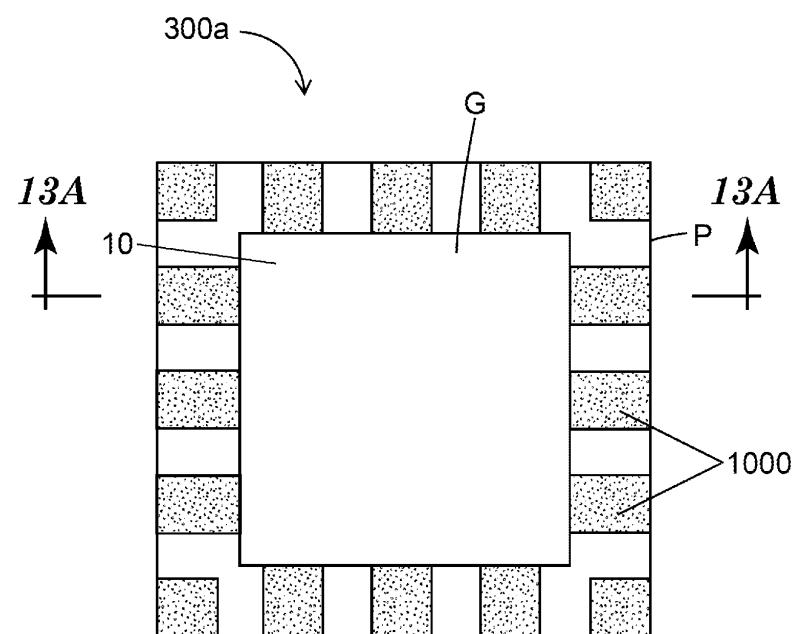
도면12h



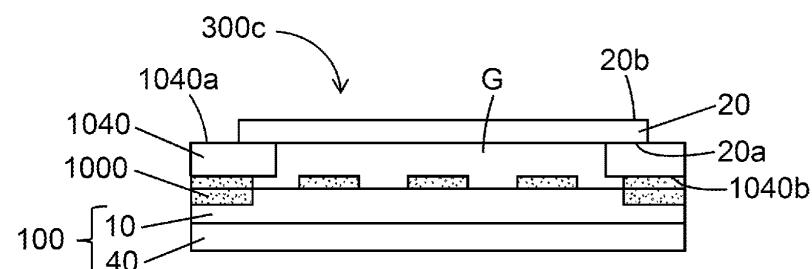
도면13a



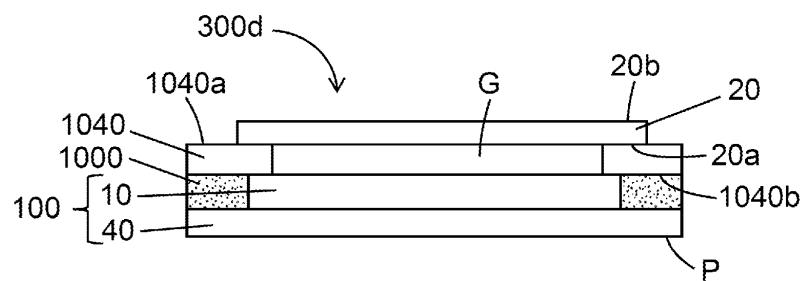
도면13b



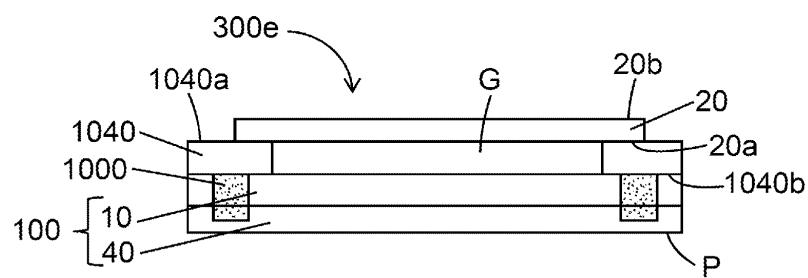
도면13c



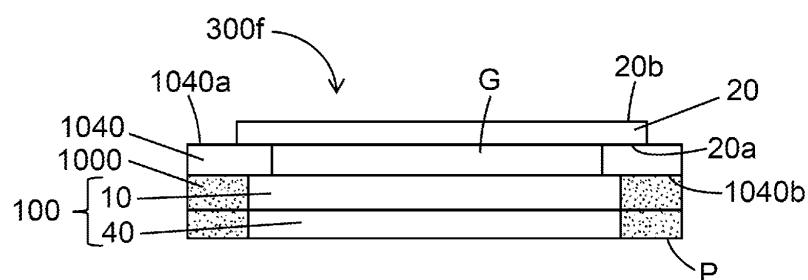
도면13d



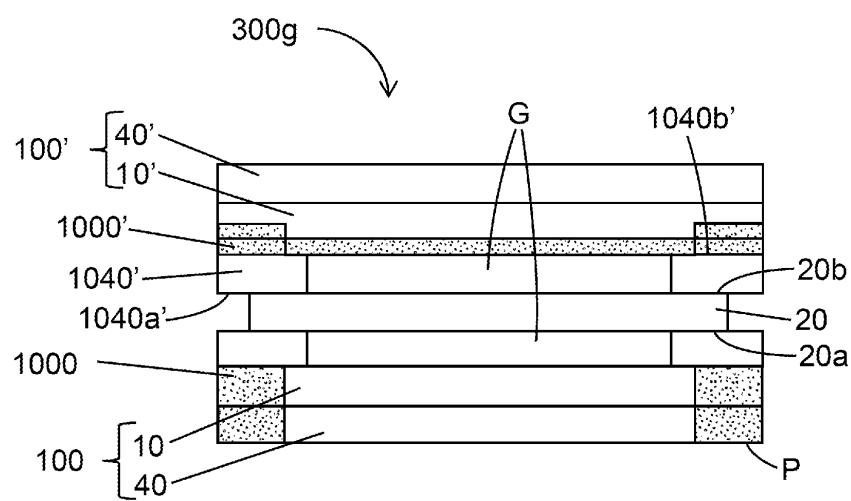
도면13e



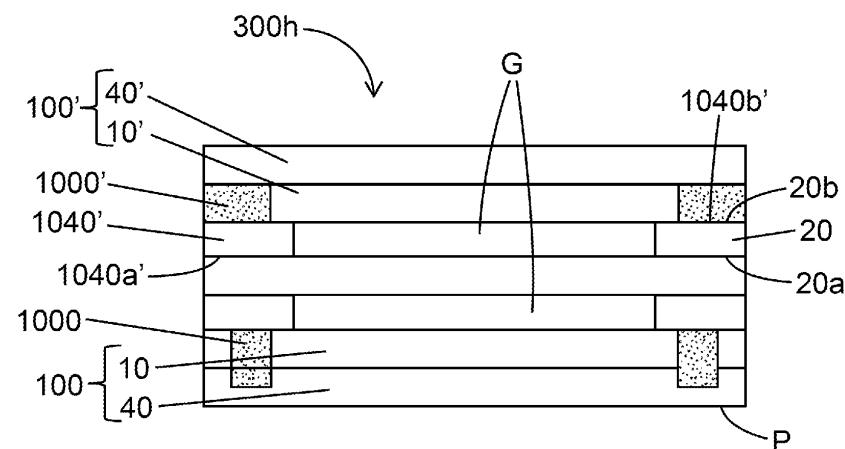
도면13f



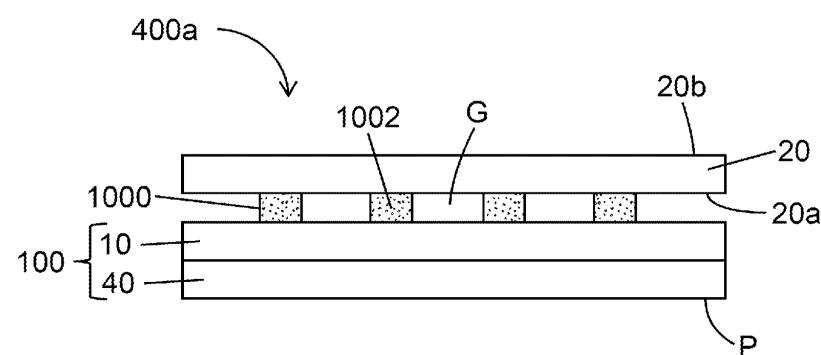
도면13g



도면13h



도면14a



도면14b

