

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 3월 10일 (10.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/036072 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/18 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
H01M 8/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009088
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 28일 (28.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0115597 2014년 9월 1일 (01.09.2014) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김호성 (KIM, Ho Sung); 62222 광주시 광산구 장덕로 95번길 15, 103-604, Gwangju (KR). 김민영 (KIM, Min Young); 61117 광주시 북구 비엔날레로 23-4, Gwangju (KR). 강병수 (KANG, Byeong Su); 57345 전라남도 담양군 담양읍 지침 4길 17, Jeollanam-do (KR). 양선우 (YANG, Sun Woo); 61183 광주시 북구 반룡로 58 유창하이리빙맨션 2차 101-610, Gwangju (KR). 노희숙 (NOH, Hee Sook); 62367 광주시 광산구 우산로 47 시영 1단지아파트 101동 707호, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 이수열 (LEE, Soo Yeol); 06657 서울시 서초구 반포대로 23길 13 아트스페이스빌딩 4층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

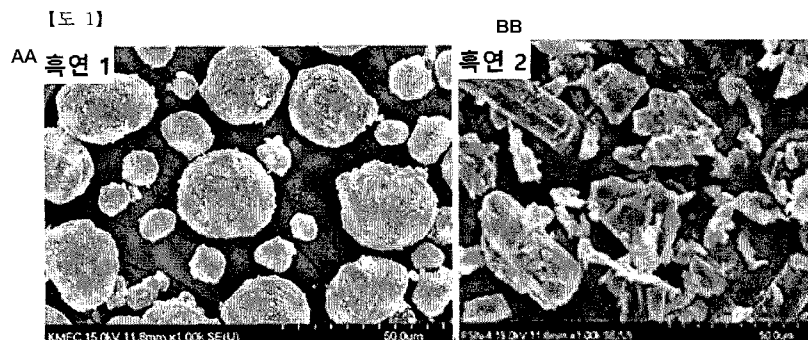
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR BIPOLAR PLATE FOR REDOX FLOW BATTERY

(54) 발명의 명칭: 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트 제조 방법



AA ... Graphite 1
BB ... Graphite 2

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for a bipolar plate for a redox flow battery. To this end, the present invention comprises the steps of: (a) preparing a mixture by mixing epoxy, a curing agent, and a conductive filler; and (b) preparing a bipolar plate comprising a conductive filler composite that has been prepared by compression molding the mixture.

(57) 요약서: 본 발명은 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 관한 것이다. 이를 위해, 본 발명은 (a)에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b)상기 혼합물을 압축성형하여 제조된 도전성 필러 복합체를 포함하는 바이폴라 플레이트를 제조하는 단계;를 포함한다.

WO 2016/036072 A1

명세서

발명의 명칭: 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 관한 것으로, 특히 전기전도성을 향상시키기 위해 도전성 필러인 흑연의 함량을 증대시킬 수 있고, 압축성형에 의해 흑연과 복합화된 수지가 표면으로 유동하여 저항이 크게 증가하는 문제점을 해결할 수 있으며, 대면적 바이폴라 플레이트 압축성형 시 별도의 취출기구 및 시스템이 없어도 제품의 손상 없이 성형 가능한 저가의 고효율 압축성형이 가능한 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 레독스 플로우 이차전지는 이온교환막(격막)의 양측에 다공성 전극(양극 및 음극)과 바이폴라 플레이트(Bipolar plate), 그리고 프레임으로 구성되어 있으며, 바이폴라 플레이트는 스택의 각 셀을 분리하는 판으로서 전지의 내부저항을 최소화하기 위해 도전성이 요구되고, 인접하는 셀로 전해액이 새지 않고 확실히 차단되는 특성이 요구된다. 또한, 바이폴라 플레이트는 전해액에 의한 압력과 온도변화에 의한 열 수축 등도 발생할 수 있기 때문에 높은 기계적 강도(인장강도) 및 다소의 변형에 의한 파손이 발생하지 않은 연신 특성도 요구된다.
- [3] 종래의 바이폴라 플레이트는 도전성 필러(카본 소재) 또는 구조체(카본 피)와 바인더 수지(열가소성 또는 열경화성), 그리고 기능성 첨가제로 구성된다. 종래에는 레독스 플로우전지의 분리판 또는 바이폴라 플레이트(이하, '바이폴라 플레이트'로 통칭함)를 제조함에 있어, 흑연 피를 절단 및 황삭가공에 의해 요구되는 치수로 절단 후 평면 연마를 실시하고, 최소 3회 이상 다수의 수지 함침 공정을 실시한 후 최종적으로 요구되는 제품규격으로 정밀 절삭가공 및 표면연마 가공 공정을 가진다. 그러나, 이러한 종래의 공정은 제품 제조 비용이 매우 고가이며, 또한 품질 및 치수의 균일성이 치공구 마모에 따라 변화하는 특성이 있다.
- [4] 한편, 이러한 문제점을 해결하기 위해 흑연 분말과 열가소성 또는 열경화성 바인더 수지의 분말을 건식 혼합하여 흑연 복합체를 제조하고 흑연 복합체를 프레스 금형으로 압축성형하거나 사출성형하여 복합 바이폴라 플레이트를 제조하고 있다.
- [5] 종래의 기술은 위의 구성을 가지고 있으며, 일반적으로는 고가의 절삭 가공에 의한 방법에 의해 제조된 제품을 사용하고 있으며, 제품 코스트 문제를 해결하기 위해 압축 및 사출 공정에 의한 방식으로 흑연과 수지의 복합체 바이폴라 플레이트 제조연구를 시도하고 있다.

- [6] 최근에 공지된 압축성형 또는 사출성형에 의한 복합 바이폴라 플레이트는 기존의 절삭가공 및 수지 함침에 의한 공정에 비해 코스트가 상당히 낮아졌지만 제품 성형성의 불균일로 인해 표면 연마와 같은 후처리 공정을 추가적으로 수행하고 있다. 따라서, 종래의 기술은 지속적인 원가절감에 한계가 있으며, 특히 유동성 및 분산성이 요구되는 압축 및 사출성형에 적합한 소재 선정 및 분산 기술이 요구된다.
- [7] 그리고, 상술한 종래의 기술은 연료전지용으로 바이폴라 플레이트의 크기가 100cm²로 비교적 작은 소형 기술에 기반하며, 레독스 플로우 전지와 같이 약 700cm² 이상의 바이폴라 플레이트에 대해서는 아직 확인되지 않고 있다.
- [8] 또한, 대면적 구조의 바이폴라 플레이트는 성형성의 불량률이 상대적으로 매우 높고, 금형의 성형 온도와 압력을 균일하게 유지하는데 추가적인 금형 설계와 제작비용이 예상되며, 압축성형 시 제품 표면으로 바인더 고분자가 유동하는 특성으로 인해 표면을 재가공 해야 하는 문제점과 제품의 부위별 성형성 불량률이 발생하는 문제점이 있다.
- [9] 그리고, 종래의 기술은 카본과 바인더의 복합수지 복합체를 제조하는 공정이 매우 길고, 복잡하며, 고온과 압력을 가해서 제조하기 때문에 카본과 고분자의 고유 물성이 변화될 가능성이 있고, 균일한 입자의 크기로 제어하는데 높은 비용의 공정기술이 필요한 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 흑연의 함량을 증대시켜 전기전도도 및 기계적 강도를 향상시키고, 압축성형 시 별도의 취출기구 없이도 제품의 손상없이 저가로 성형할 수 있는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [12] (a) 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물을 압축성형하여 바이폴라 플레이트를 제조하는 단계;를 포함하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법이 제공된다.
- [13] 단계 (b)의 압축성형이 상기 혼합물을 몰드에 충전시켜 가열 및 가압함으로써 수행될 수 있다.
- [14] 상기 에폭시는 EEW(Epoxy Equivalent Weight)가 184 내지 190g/eq이고, 점도가 11,500 내지 13,500cps이고, 비중이 0.8 내지 1.5일 수 있다.
- [15] 상기 도전성 필러가 흑연, 금속 및 세라믹 소재 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [16] 상기 흑연이 침상형 흑연 또는 구형 흑연일 수 있다.
- [17] 상기 흑연이 침상형 흑연일 수 있다.

- [18] 상기 도전성 필러는 입자저항률이 100 내지 $150\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 이고, 평균입경이 5 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, 비표면적이 0.3 내지 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 밀도가 1.5 내지 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 일 수 있다.
- [19] 상기 혼합물이, 에폭시 100 중량부; 경화제 25 내지 67 중량부; 및 도전성 필러 125 내지 1,510 중량부;를 포함할 수 있다.
- [20] 단계 (b)의 압축성형이 상기 혼합물을 두 개의 수지 필름 사이에 포함시켜 몰드에 충전시킨 후, 가열 및 가압함으로써 수행될 수 있다.
- [21] 상기 수지 필름은 폴리에스터(PET) 또는 폴리이미드(PI)를 사용할 수 있고, 바람직하게는 폴리에스터(PET)를 사용할 수 있다.
- [22] 단계 (b) 이전에 상기 혼합물을 체에 통과시켜 입자를 균일하게 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [23] 단계 (b)의 압축성형이 상이한 온도에서 두 단계로 수행될 수 있다.
- [24] 단계 (b)가, (b-1) 상기 혼합물을 80 내지 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력, 50 내지 70°C 의 온도에서 압축성형 하는 단계; 및 (b-2) 단계 (b-1)의 결과물을 80 내지 $200\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력, 100 내지 160°C 의 온도에서 압축성형 하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [25] 단계 (b-1) 및 단계 (b-2)의 압축성형이 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.
- [26] 상기 몰드를 이용하여 제조된 바이폴라 플레이트가 대면적일 수 있다.
- [27] 상기 바이폴라 플레이트는 면적이 600cm^2 이상일 수 있다.
- [28] 상기 바이폴라 플레이트는 면적이 600 내지 $3,500\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [29] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 상기 제조방법을 포함하는 레독스 플로우 전지의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [30] 상술한 바와 같이 본 발명은 종래 기술에서 흑연 또는 카본 덩어리(잉곳)를 일정한 두께로 절단 가공한 플레이트에 열경화성 수지 바인더를 함침시키는 공정에 비해 생산 원가를 약 1/10 수준으로 획기적으로 낮출 수 있고, 에폭시를 사용하여 2단계의 압축성형공정을 통해 바이폴라 플레이트를 제작하기 때문에 약 700cm^2 이상의 대면적 바이폴라 플레이트의 제작이 용이하며, 흑연과 수지의 복합화에 필요한 별도의 특수 열교반기의 사용이 불필요하므로 바이폴라 플레이트의 제조비용을 줄일 수 있다.
- [31] 또한, 본 발명은 CNT 등 도전성 향상을 위한 고가의 첨가제 없이도 흑연 필러의 양을 바이폴라 플레이트 전체의 90wt% 수준까지 용이하게 증가시킬 수 있기 때문에 바이폴라 플레이트의 전기전도도 및 기계적 강도를 쉽게 높일 수 있다.
- [32] 그리고, 본 발명은 몰드에 수지 필름을 간 후 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 포함하는 혼합물을 충전시켜 바이폴라 플레이트를 제조하기 때문에 별도의 취출장치 없이도 제품의 손상 없이 바이폴라 플레이트를 저가로 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명에 실시예에 사용된 도전성 필러의 형상을 나타낸 것이다.

- [34] 도 2는 본 발명에 따른 바이폴라 플레이트용 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 포함하는 혼합물의 분말 상태를 나타내는 도면이다.
- [35] 도 3은 본 발명에 따른 바이폴라 플레이트의 제조방법을 설명하기 위한 압축성형용 몰드의 개략도이다.
- [36] 도 4는 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트 시작품을 나타내는 도면이다.
- [37] 도 5는 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트 시작품의 표면 및 단면 상태에 대한 SEM 분석 결과도이다.
- [38] 도 6은 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트 시작품의 단면 상태에 대한 EPMA 분석 결과도이다.
- [39] 도 7은 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트의 전기저항 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- [40] 도 8은 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트의 굴곡강도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- [41] 도 9는 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 의해 제조된 바이폴라 플레이트의 가스투과도 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.
- [43] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용한다.
- [44] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [45] 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 부분이 다른 부분과 '연결'되어 있다고 할 때 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 다른 구성요소를 사이에 두고 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를

'포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[46]

[47] 이하, 본 발명의 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[48] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법은 원료로서 도전성 필러, 수지(에폭시 및 경화제) 및 첨가제 등을 준비한다.

[49] 이때, 에폭시는 EEW(Epoxy Equivalent Weight)가 184 내지 190g/eq이고, 점도가 11,500 내지 13,500cps이고, 비중이 1.0 내지 1.5일 수 있다.

[50] 상기 도전성 필러는 흑연, 금속, 세라믹 소재 등이 가능하다.

[51] 상기 도전성 필러는 입자저항율이 100 내지 150mΩ·cm이고, 평균입경이 5 내지 30μm이고, 비표면적이 0.3 내지 3.0m²/g이고, 밀도가 1.5 내지 3.0g/cm³일 수 있고, 바람직하게는 [표 1]과 같은 물성을 갖는다. 참고로, 하기 흑연 1(구형 흑연) 및 흑연 2(침상형 흑연)의 형상을 도 1에 나타내었다.

[52]

[53] [표 1]

항목	흑연 1	흑연 2
입자저항율(m·cm)	118	126
평균입경(μm)	10 ~ 15	20
비표면적(m ² /g)	0.59	1.8
밀도(g/cm ³)	1.9	1.0

[54]

[55] 먼저, 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 혼합하여 혼합물을 제조한다(단계 a).

[56] 상기 혼합물은 에폭시 100 중량부, 경화제 25 내지 67 중량부 및 도전성 필러 125 내지 1,510 중량부를 포함할 수 있다.

[57] 이때, 상기 경화제는 바람직하게는 30 내지 60 중량부, 더욱 바람직하게는 35 내지 55 중량부로 포함될 수 있다.

[58] 상기 도전성 필러는 바람직하게는 500 내지 1400 중량부, 더욱 바람직하게는 800 내지 1200 중량부로 포함될 수 있다.

[59] 상기 에폭시와 경화제는 혼합되어도 상온에서 액상으로 존재하기 때문에 도전성 필러인 흑연과 쉽게 혼합될 수 있다.

[60] 상기 혼합물의 흑연이 균일하게 분포되도록 상온에서 혼합 및 교반할 수 있다.

[61] 이와 같이 에폭시, 경화제 및 도전성 필러의 혼합 비율 구간 내에서 상온의 조건에서 혼합 및 교반을 실시하여도 균일한 분산이 가능하며, 압축성형 공정에 의한 유동성을 충족시킬 수 있는 범위이다.

- [62] 한편, 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 포함하는 상기 혼합물은 도 2에 도시된 분말 상태와 같이 상기 혼합물 분말의 입자를 균일하게 하기 위해 일정 크기의 직경(예를 들면, 1mm)을 갖는 체에 친다.
- [63] 다음으로, 상기 혼합물을 압축성형하여 바이폴라 플레이트를 제조한다(단계 b).
- [64] 상기 압축성형은 상기 혼합물을 몰드에 충전시켜 가열 및 가압함으로써 수행될 수 있다.
- [65] 이때, 몰드에는 별도의 취출장치가 없기 때문에 별도의 취출기구가 없더라도 제품에 손상 없이 성형할 수 있도록 충전 전에 몰드의 하부에 수지 필름을 깔 후 상기 혼합물을 충전할 수 있다. 상기 수지 필름은 폴리에스터(PET) 또는 폴리이미드(PI)를 사용할 수 있고, 바람직하게는 폴리에스터(PET)를 사용할 수 있다. 또한, 상기 압축성형 전에 상기 혼합물 상에 수지 필름을 위치시킨 후 압축성형을 수행할 수 있다.
- [66] 상기 압축성형은 상이한 온도에서 두 단계(단계 b-1 및 단계 b-2)로 수행될 수 있다.
- [67] 먼저, 첫 번째 압축성형은 80 내지 200kgf/cm²의 압력 및 50 내지 70°C의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다(단계 b-1).
- [68] 바람직하게는 100 내지 180kgf/cm²의 압력 및 52 내지 68°C의 온도에서 40분 내지 1시간 30분 동안 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 110 내지 160kgf/cm²의 압력 및 55 내지 65°C의 온도에서 45분 내지 1시간 15분 동안 수행될 수 있다.
- [69] 다음으로, 두 번째 압축성형은 80 내지 200kgf/cm²의 압력 및 100 내지 160°C의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다(단계 b-2).
- [70] 바람직하게는 100 내지 180kgf/cm²의 압력 및 110 내지 150°C의 온도에서 40분 내지 1시간 30분 동안 수행될 수 있고, 더욱 바람직하게는 110 내지 160kgf/cm²의 압력 및 120 내지 140°C의 온도에서 45분 내지 1시간 15분 동안 수행될 수 있다.
- [71] 여기에서 상기 혼합물에 대해 일정한 압력하에서 50°C ~ 70°C를 유지하는 것(단계 b-1)은 에폭시의 물성(용해도)에 기인하여 유동성(흐름성)이 가장 좋은 상태가 되어 몰드 내에서 수지간의 성형성을 증가시키는 조건이기 때문이며, 70°C 이상에서는 유동성이 중지되어 경화 반응이 시작되고, 동일한 압력으로 100°C ~ 160°C의 온도로 증가시키면 에폭시는 완전히 경화되어 성형공정이 완결된다.
- [72] 한편, 몰드는 일정한 온도와 압력에서 성형할 경우에도 제품의 성형 품질이 우수하며, 별도의 취출장치가 없어도 몰드에서 제품의 취출이 용이하도록 설계되었다. 다시 말해, 몰드는 도 3에 도시된 바와 같이 상판과 하판 및 상기 상판과 하판을 지지할 수 있는 중간부로 구성되고, 상판과 하판 사이에는 상기 혼합물이 충전되는 공간이 형성되며, 중간부의 양면에는 홈(예를 들면, 4각 홈)이 형성된다. 이때, 홈은 압축성형 공정 시 압축에 의해 상판과 하판 사이의 공간에서 넘어오는 잔류물이 이동할 수 있는 공간이고, 이 홈에 의해 압축성형

공정 시 상판과 하판이 접촉되지 않고 성형물이 쉽게 취출될 수 있다.

- [73] 그리고, 상기와 같은 몰드가 준비되면, 하판과 중간판을 먼저 조립한 후 중간부와 중간부 사이에 배치되는 하판 위에 수지 필름을 깔고, 그 위에 혼합물을 충전하여 골고루 펼친다. 이후, 상기 혼합물 위에 수지 필름을 올리고, 상판과 중간판을 조립한 후 핫 프레스에서 압축성형할 수 있다.
- [74] 이와 같은 조건에 의해 제작된 시작품은 도 4 내지 도 6에 도시된 바와 같이 단면과 표면에 흑연이 균일하게 분산되었음을 알 수 있고, 압축성형 후 취출 과정에서 파손 및 크랙 등의 품질의 문제없이 도전성이 우수한 바이폴라 플레이트를 제작할 수 있게 된다.
- [75] 상기 몰드를 이용하여 제조된 바이폴라 플레이트는 대면적일 수 있으며, 면적이 600 cm^2 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 바이폴라 플레이트는 면적이 600 내지 $3,500\text{ cm}^2$ 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 600 내지 $2,500\text{ cm}^2$ 일 수 있다.
- [76] 또한, 본 발명은 상술한 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법을 포함하는 레독스 플로우 전지의 제조방법을 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [77] 실시예 1
- [78] 출발 물질로 에폭시, 경화제 및 구형 흑연(표 1의 흑연 1)을 준비하고, 상기 에폭시와 경화제를 7:3의 비율로 혼합한 후 균일하게 교반하여 열경화성 에폭시를 제조하였다. 이후 상온에서 일반 교반기를 이용하여 구형 흑연 필러와 상기 열경화성 에폭시를 9:1의 비율로 혼합 및 교반하여 혼합물을 제조한 후 상기 혼합물을 직경 1mm의 체에 쳤다.
- [79] 이후, 금형 몰드 하부에 폴리에스터(PET) 필름을 1장 깔고 상기 혼합물을 금형 몰드의 직사각형 홀($32\text{cm} \times 23\text{cm}$)에 충전한 후 폴리에스터(PET) 필름으로 상기 혼합물을 덮고, 136kg/cm^2 의 압력과 60°C 의 성형온도에서 1시간 동안 제1 압축성형하고, 몰드 내의 가스를 유출시키기 위해 1분 동안 압력을 풀어주는 공정을 약 5회 실시하였다. 또한, 136kg/cm^2 의 압력을 유지한 상태에서 몰드의 온도를 130°C 로 올린 후 1시간 동안 제2 압축성형을 유지하여 바이폴라 플레이트를 제조하였다.

[80]

[81] 실시예 2

- [82] 도전성 필러인 흑연을 침상형(표 1의 흑연 2)으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 소재와 공정으로 바이폴라 플레이트를 제조하였다.

[83]

[84] [시험예]

[85]

[86] 시험예 1: 바이폴라 플레이트의 전기저항 특성 측정

- [87] 도 7은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 바이폴라 플레이트의 전기저항

특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

- [88] 도 7을 참조하면, 상기 실시예 1의 구형 흑연을 적용하여 제조된 바이폴라 플레이트의 전기저항 특성을 살펴보면, 약 30 내지 $45\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ (평균 $37\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)의 수준임을 알 수 있었다. 또한, 실시예 2의 침상형 흑연을 적용하여 제조된 바이폴라 플레이트의 전기저항은 약 27 내지 $33\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ (평균 $31\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$) 수준으로 실시예 1보다 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 2에 의해 제조된 바이폴라 플레이트는 실시예 1 보다 측정된 비저항 산포에서 보다 균일한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

[89]

[90] 시험예 2: 바이폴라 플레이트의 굴곡강도 및 가스투과도 측정

- [91] 도 8은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 바이폴라 플레이트의 굴곡강도를 측정하여 나타낸 결과이고, 도 9는 가스투과도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

- [92] 도 8을 참조하면, 실시예 1의 구형 흑연을 포함하는 바이폴라 플레이트는 굴곡강도가 대략 23 내지 33Mpa (평균 26MPa) 정도로 나타났고, 실시예 2의 침상형 흑연을 포함하는 바이폴라 플레이트는 굴곡 강도가 평균 33Mpa 수준으로 더 우수한 특성을 나타내는 것으로 나타났다.

- [93] 또한, 도 9를 참조하면, 실시예 1의 구형 흑연을 포함하는 바이폴라 플레이트는 측정 압력에 관계없이 가스투과도가 0을 유지함을 알 수 있다. 실시예 2의 침상형 흑연을 포함하는 바이폴라 플레이트 또한 측정 압력에 관계없이 가스투과도가 0을 유지함을 알 수 있다. 참고로 도 9에서 실시예 1의 그래프는 실시예 2의 그래프에 가려져 있다.

- [94] 시험예 1 및 시험예 2를 참조하면, 실시예 2에 따라 제조된 바이폴라 플레이트의 전기저항과 압축강도를 실시예 1과 동일한 방법으로 측정한 결과 전기저항은 평균 약 $31\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 로 더욱 낮고, 굴곡강도도 33Mpa 수준으로 더 우수한 특성을 나타낸다. 여기에서 침상형 흑연 소재가 자체의 전기저항은 높지만 성형된 제품의 전기저항이 구형보다 더 우수한 결과를 얻는 것은 침상형 구조가 구형 구조에 비해 비표면적이 약 3배 정도 많고, 침상형 구조가 구형 구조에 비해 전자 이동 경로를 확보하는 데 더 유리하기 때문이며, 이러한 이유로 압축강도 또한 구형보다 침상형에서 다소 증가하게 된다. 한편, 상기과 같은 2종류의 흑연 물질에 의해 얻어진 본 발명의 결과는 상용화 수준으로 매우 근접한 특성임을 알 수 있다.

- [95] 이와 같이 본 발명의 실시예에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법은 종래 기술에서 흑연 또는 카본 덩어리(잉곳)를 일정한 두께로 절단 가공한 플레이트에 열경화성 수지 바인더를 함침시키는 공정에 비해 생산 원가를 약 1/10 수준으로 획기적으로 낮출 수 있고, 에폭시를 사용하여 2단계의 압축성형공정을 통해 바이폴라 플레이트를 제작하기 때문에 약 700cm^2 이상의 대면적 바이폴라 플레이트의 제작이 용이하며, 흑연과 에폭시의

복합화에 필요한 별도의 특수 열교반기의 사용이 불필요하므로 바이폴라 플레이트의 제조비용을 줄일 수 있게 된다.

[96] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법은 CNT 등 도전성 향상을 위한 고가의 첨가제 없이도 도전성 필러의 양을 바이폴라 플레이트 전체의 90wt% 수준까지 용이하게 증가시킬 수 있기 때문에 바이폴라 플레이트의 전기전도도 및 기계적 강도를 용이하게 높일 수 있게 된다.

[97] 그리고, 본 발명의 실시예에 따른 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법은 몰드 하부에 수지 필름을 간 후 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 포함하는 혼합물을 충전시키고, 상기 혼합물 위에 다시 수지 필름을 올려 바이폴라 플레이트를 제조하기 때문에 별도의 취출장치 없이도 제품의 손상 없이 바이폴라 플레이트를 저가로 제작할 수 있다.

[98]

[99] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 상세한 설명에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 관해서 설명하였으나, 이는 본 발명의 가장 양호한 실시예를 예시적으로 설명한 것이지 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 본 발명의 기술사상의 범주를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변형 및 모방이 가능함은 물론이다. 따라서, 본 발명의 권리범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 청구범위뿐만 아니라 이와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

산업상 이용가능성

[100] 상술한 바와 같이 본 발명은 종래 기술에서 흑연 또는 카본 덩어리(잉곳)를 일정한 두께로 절단 가공한 플레이트에 열경화성 수지 바인더를 함침시키는 공정에 비해 생산 원가를 약 1/10 수준으로 획기적으로 낮출 수 있고, 에폭시를 사용하여 2단계의 압축성형공정을 통해 바이폴라 플레이트를 제조하기 때문에 약 700cm² 이상의 대면적 바이폴라 플레이트의 제작이 용이하며, 흑연과 수지의 복합화에 필요한 별도의 특수 열교반기의 사용이 불필요하므로 바이폴라 플레이트의 제조비용을 줄일 수 있다.

[101] 또한, 본 발명은 CNT 등 도전성 향상을 위한 고가의 첨가제 없이도 흑연 필러의 양을 바이폴라 플레이트 전체의 90wt% 수준까지 용이하게 증가시킬 수 있기 때문에 바이폴라 플레이트의 전기전도도 및 기계적 강도를 쉽게 높일 수 있다.

[102] 그리고, 본 발명은 몰드에 수지 필름을 간 후 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 포함하는 혼합물을 충전시켜 바이폴라 플레이트를 제조하기 때문에 별도의 취출장치 없이도 제품의 손상 없이 바이폴라 플레이트를 저가로 제작할 수 있다.

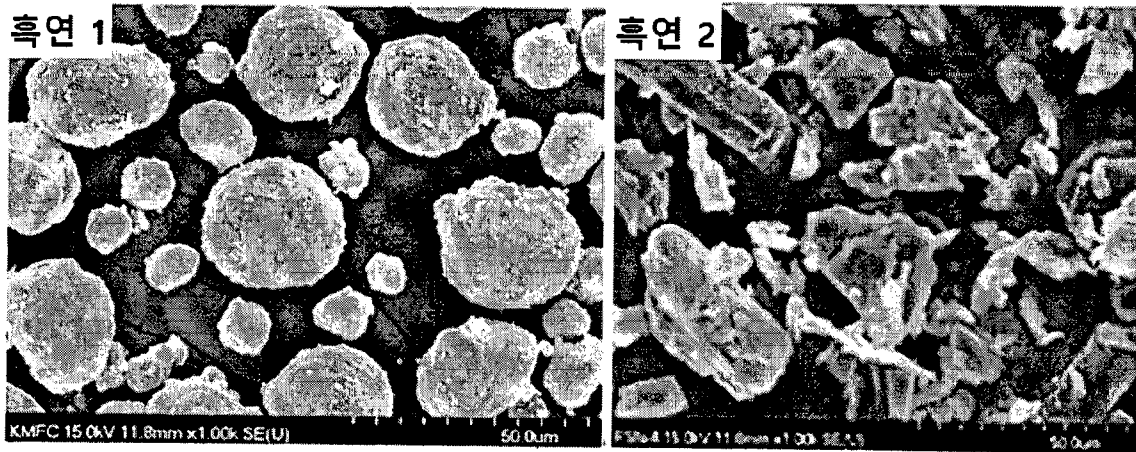
청구범위

- [청구항 1] (a) 에폭시, 경화제 및 도전성 필러를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
및
(b) 상기 혼합물을 압축성형하여 제조된 도전성 필러 복합체를 포함하는 바이폴라 플레이트를 제조하는 단계;를
포함하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
단계 (b)의 압축성형이 상기 혼합물을 몰드에 충전시켜 가열 및
가압함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용
바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 에폭시는 EEW(Epoxy Equivalent Weight)가 184 내지 190g/eq이고,
점도가 11,500 내지 13,500cps이고, 비중이 1.0 내지 1.5인 것을 특징으로
하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 도전성 필러가 흑연, 금속 및 세라믹 소재 중에서 선택된 1종 이상인
것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의
제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 흑연이 침상형 흑연 또는 구형 흑연인 것을 특징으로 하는 레독스
플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 흑연이 침상형 흑연인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용
바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 도전성 필러는 입자저항률이 100 내지 150m·cm이고, 평균입경이 5
내지 30 μ m이고, 비표면적이 0.3 내지 3.0m²/g이고, 밀도가 1.5 내지
3.0g/cm³인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라
플레이트의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 혼합물이,
에폭시 100 중량부;
경화제 25 내지 67 중량부; 및
도전성 필러 125 내지 1,510 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는
레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 9] 제2항에 있어서,
단계 (b)의 압축성형이 상기 혼합물을 두 개의 수지 필름 사이에 포함시켜
몰드에 충전시킨 후, 가열 및 가압함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는

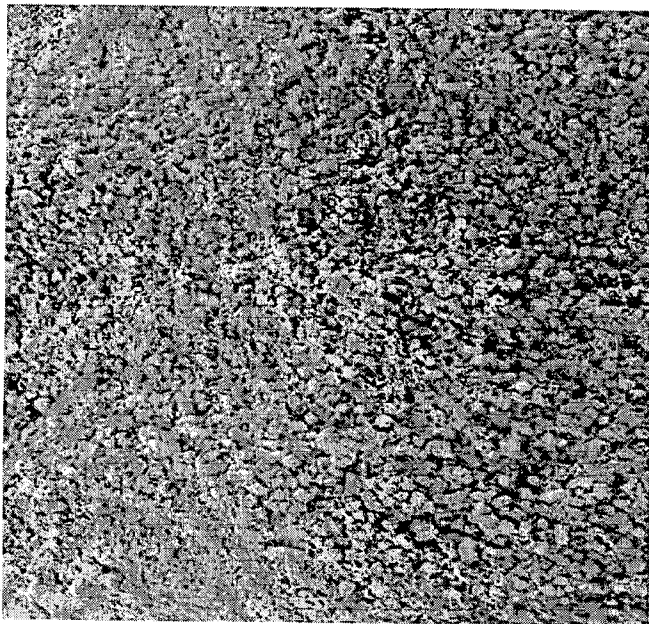
- 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
단계 (b) 이전에 상기 혼합물을 체에 통과시켜 입자를 균일하게 하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
단계 (b)의 압축성형이 상이한 온도에서 두 단계로 수행되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
단계 (b)가,
(b-1) 상기 혼합물을 80 내지 200kgf/cm²의 압력, 50 내지 70°C의 온도에서 압축성형 하는 단계; 및
(b-2) 단계 (b-1)의 결과물을 80 내지 200kgf/cm²의 압력, 100 내지 160°C의 온도에서 압축성형 하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
단계 (b-1) 및 단계 (b-2)의 압축성형이 30분 내지 2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 14] 제2항에 있어서,
상기 몰드를 이용하여 제조된 바이폴라 플레이트가 대면적인 것을 특징으로 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 바이폴라 플레이트는 면적이 600 cm² 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 바이폴라 플레이트는 면적이 600 내지 3,500 cm² 인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 바이폴라 플레이트의 제조방법.
- [청구항 17] 제1항의 제조방법을 포함하는 레독스 플로우 전지의 제조방법.

도면

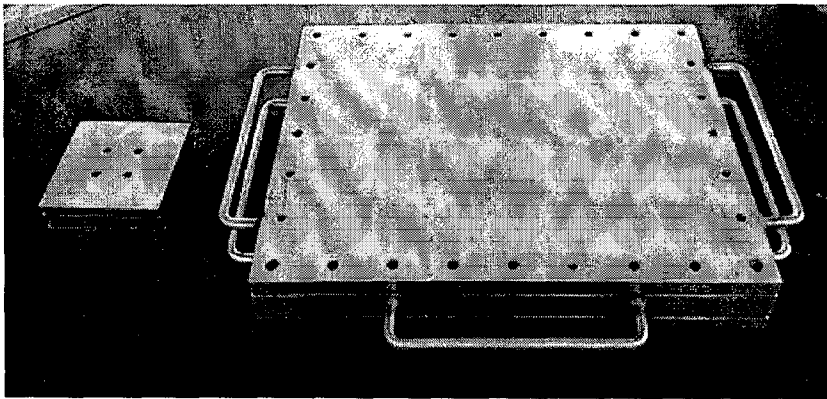
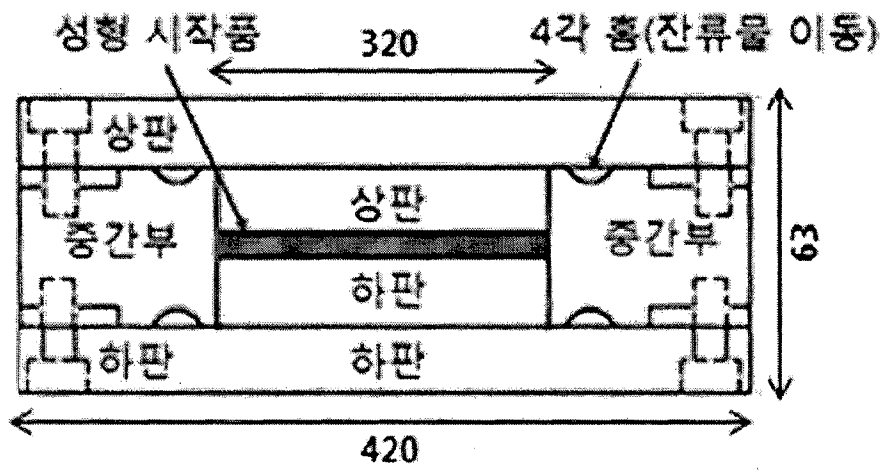
【도 1】



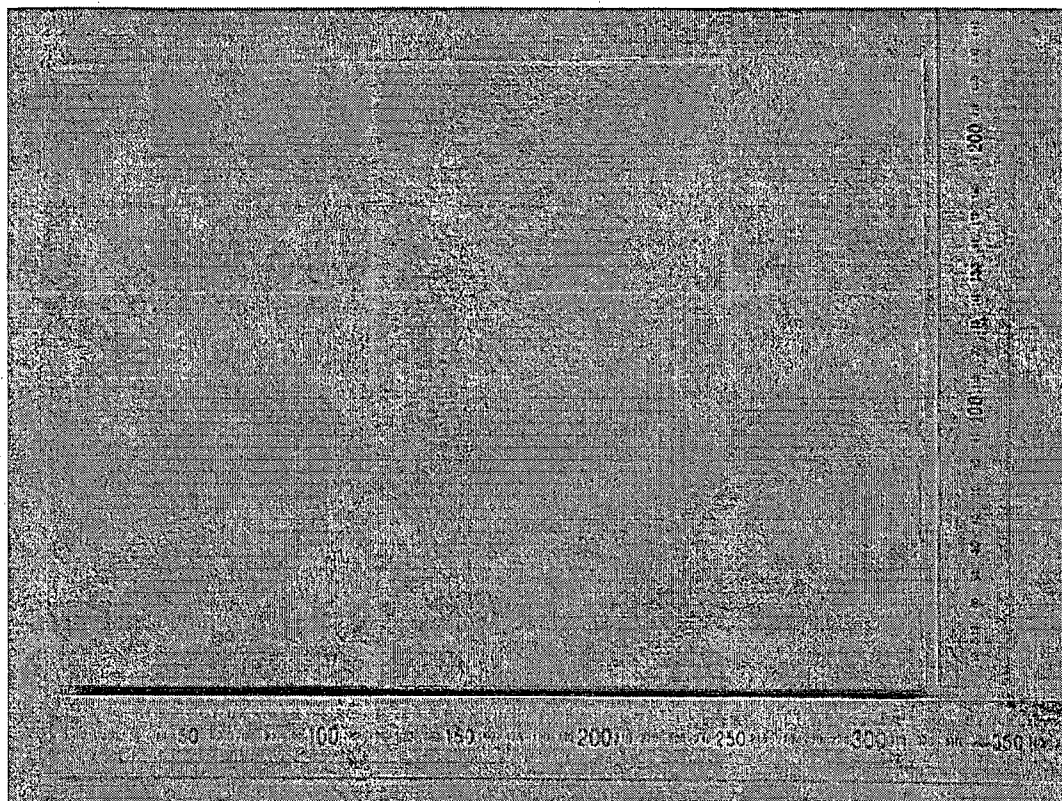
【도 2】



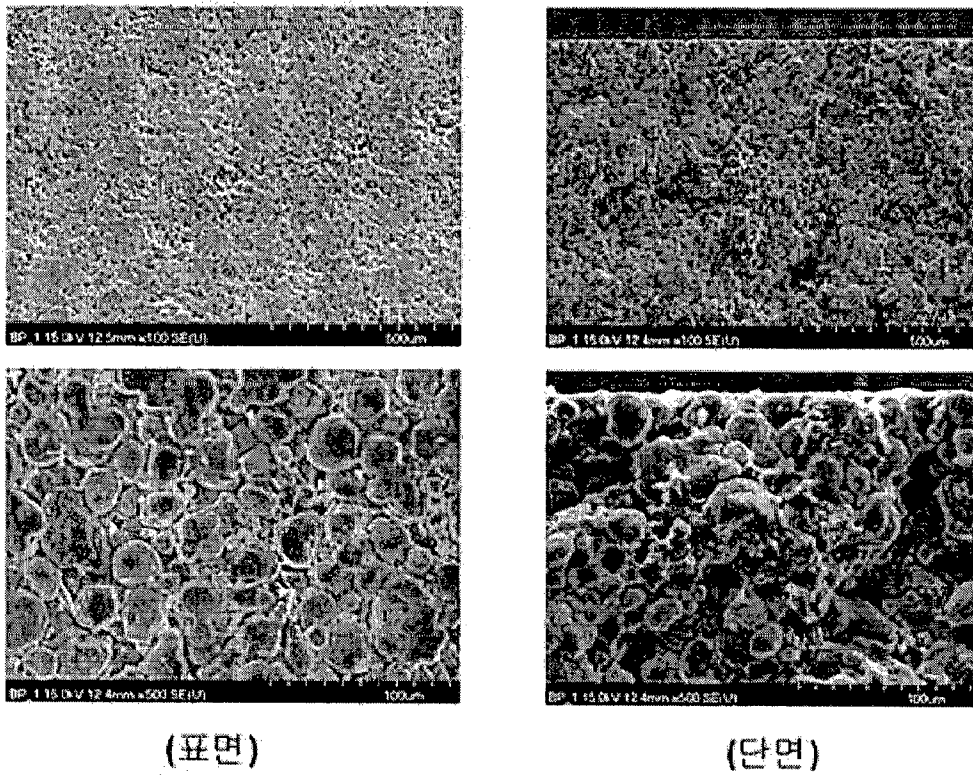
[도 3]



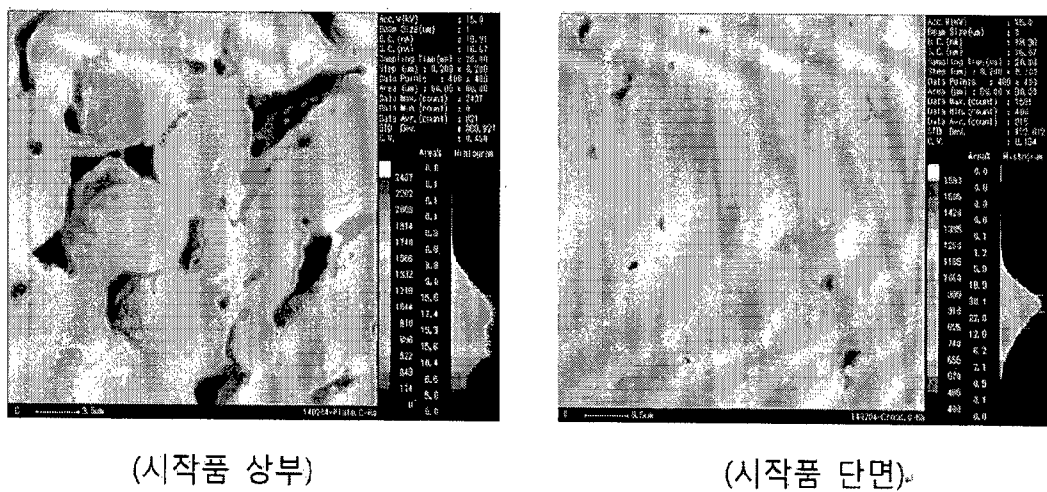
【도 4】



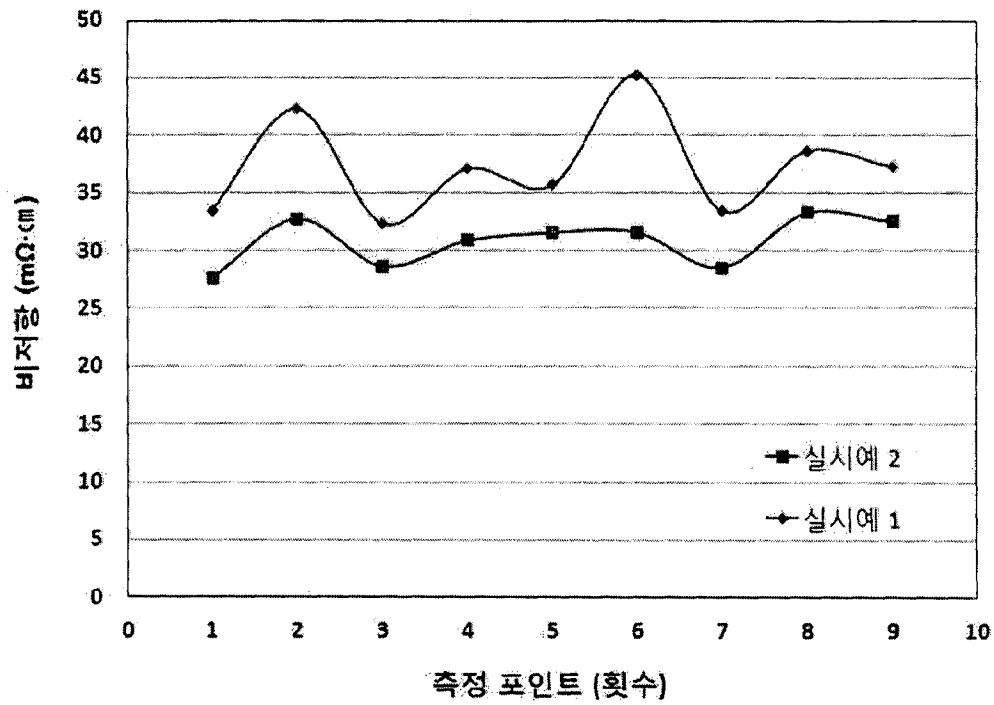
【도 5】



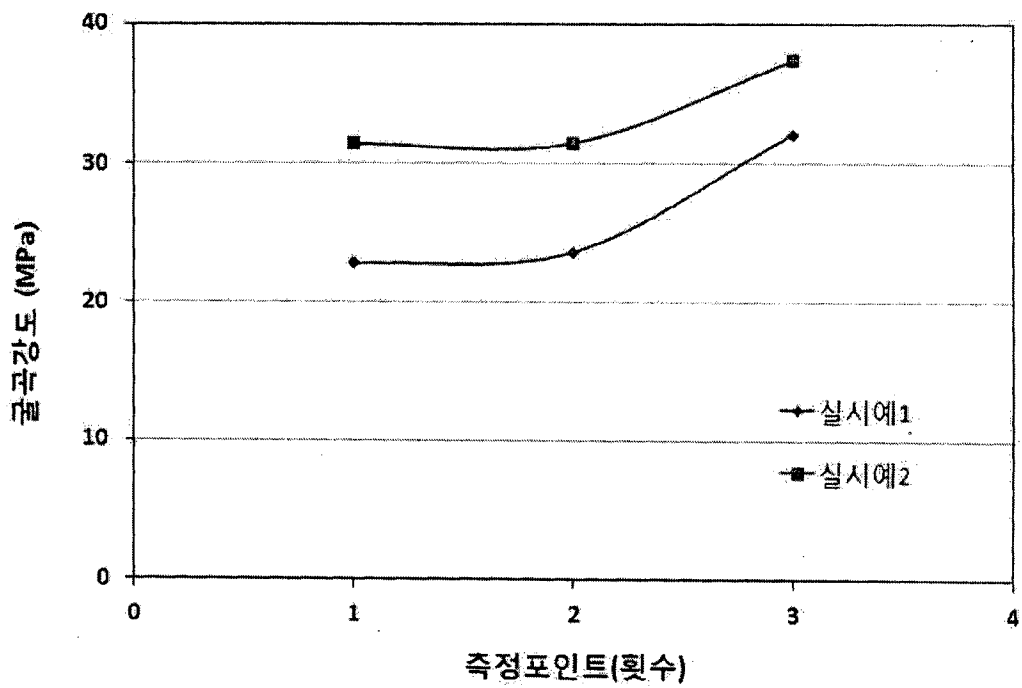
【도 6】



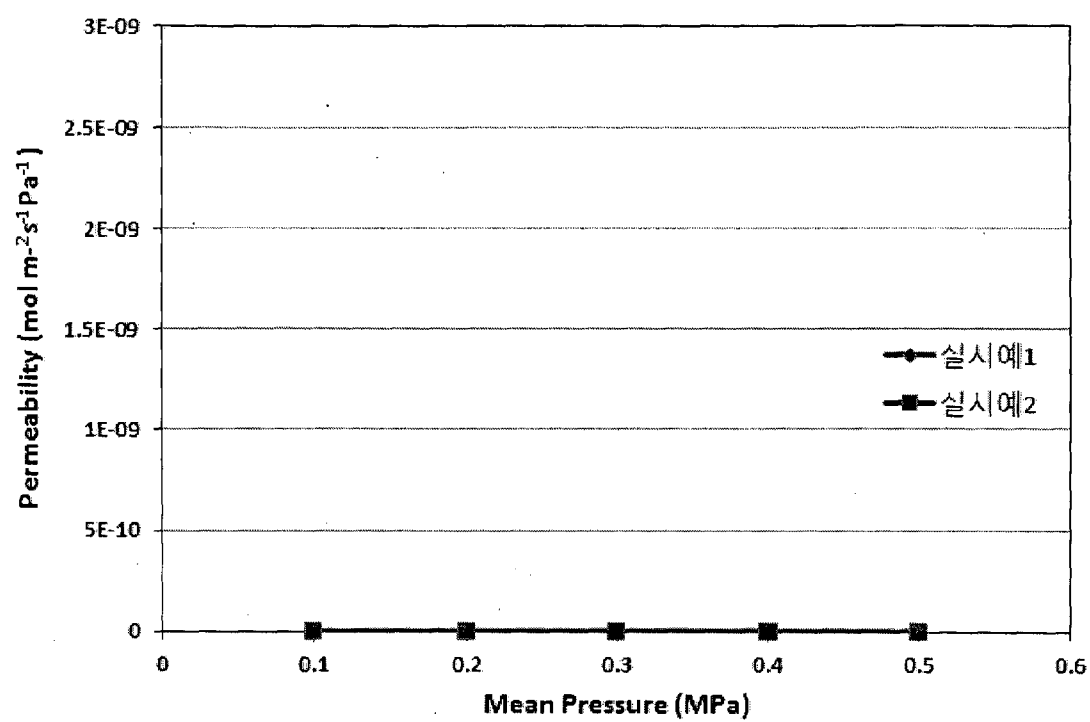
【도 7】



【도 8】



【표 9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009088**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/20(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/18; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: bipolar plate, redox, battery, epoxy, conductive filler, graphite, compression molding, pre-molding, mold, large area

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0118047 A (DONGWON ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 15 December 2005 See abstract; page 2, line 13 - page 5, line 40; and claims 1-6	1-10,14-17
Y		11-13
Y	KR 10-2014-0077480 A (HANKOOK TIRE CO., LTD.) 24 June 2014 See abstract; paragraphs [0007]-[0053]; and claims 1-11.	11-13
A	KR 10-2008-0074455 A (JAHWA ELECTRONICS CO., LTD.) 13 August 2008 See abstract; paragraphs [0031]-[0067]; and claims 1-10.	1-17
A	KR 10-2012-0121568 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 06 November 2012 See abstract; and paragraphs [0007]-[0037].	1-17
A	KIM, JONG WAN et al., "Synergy effects of hybrid carbon system on properties of composite bipolar plates for fuel cells", Journal of Power Sources, 01 April 2010 (online), vol. 195, no. 17, pages 5474-5480 See abstract; and page 5475, left column, lines 8-37.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 OCTOBER 2015 (28.10.2015)

Date of mailing of the international search report

28 OCTOBER 2015 (28.10.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/009088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0118047 A	15/12/2005	KR 10-0631146 B1	02/10/2006
KR 10-2014-0077480 A	24/06/2014	KR 10-1425562 B1	01/08/2014
KR 10-2008-0074455 A	13/08/2008	NONE	
KR 10-2012-0121568 A	06/11/2012	KR 10-1262664 B1	15/05/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 8/18(2006.01)i, H01M 8/20(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 8/18; H01M 8/02; H01M 8/10; H01M 8/20 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 바이폴라 플레이트, 레독스, 전지, 에폭시, 도전성 필러, 흑연, 압축성형, 예비 성형, 몰드, 대면적		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0118047 A (동원이엠 주식회사) 2005.12.15 요약; 페이지 2, 라인 13 - 페이지 5, 라인 40; 및 청구항 1-6 참조.	1-10,14-17
Y		11-13
Y	KR 10-2014-0077480 A (한국타이어 주식회사) 2014.06.24 요약; 단락 [0007]-[0053]; 및 청구항 1-11 참조.	11-13
A	KR 10-2008-0074455 A (자화전자 주식회사) 2008.08.13 요약; 단락 [0031]-[0067]; 및 청구항 1-10 참조.	1-17
A	KR 10-2012-0121568 A (전자부품연구원) 2012.11.06 요약; 및 단락 [0007]-[0037] 참조.	1-17
A	KIM, JONG WAN 등, 'Synergy effects of hybrid carbon system on properties of composite bipolar plates for fuel cells', Journal of Power Sources, 2010년 4월 1일(온라인), 195권, 17호, 페이지 5474-5480 요약; 및 페이지 5475, 왼쪽 컬럼, 라인 8-37 참조.	1-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2015년 10월 28일 (28.10.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 10월 28일 (28.10.2015)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/009088

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0118047 A	2005/12/15	KR 10-0631146 B1	2006/10/02
KR 10-2014-0077480 A	2014/06/24	KR 10-1425562 B1	2014/08/01
KR 10-2008-0074455 A	2008/08/13	없음	
KR 10-2012-0121568 A	2012/11/06	KR 10-1262664 B1	2013/05/15