



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167787  
(43) 공개일자 2024년11월28일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 8/0241 (2016.01) H01M 8/0234 (2016.01) H01M 8/0239 (2016.01) H01M 8/0254 (2016.01) H01M 8/18 (2015.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 8/0241 (2013.01) H01M 8/0234 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7026901</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년03월30일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년08월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/058382</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/187103 국제공개일자 2023년10월05일</p> <p>(30) 우선권주장 FR2202914 2022년03월31일 프랑스(FR)</p>	<p>(71) 출원인 하이코 프랑스, 31400 툴루즈 디디에 도라 애비뉴 3</p> <p>(72) 발명자 디 코스탄조, 로메인 프랑스, 31400 툴루즈 두 페레트라 임파스 13 폰테인, 알라인 프랑스, 31400 툴루즈 루 데 네그레니즈 165 누리, 비비안 프랑스, 31650 세인트 오렌즈 드 게이빌 플레이스 드 라 포스테 4</p> <p>(74) 대리인 정영수</p>
--	--

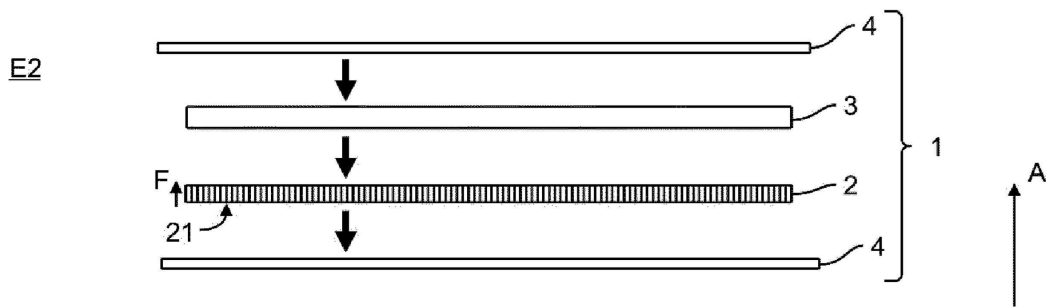
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 탄소 섬유들로 만든 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법

(57) 요약

바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법은 스택 축(A)을 따라, 제1 이형 필름(4), 적어도 하나의 탄소 보강 필름(2), 적어도 하나의 열경화성 수지 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)을 중첩하여, 스택(1)을 형성하는 단계, 및 압축 시스템에서 스택(1)을 가압하는 단계를 포함하며, 가압 단계는 미리 결정된 성형 압력 및 미리 결정된 성형 온도에서 제2 미리 결정된 시간 동안 수행된다. 탄소 보강 필름(2)은 복수의 보강 섬유(21)를 포함하는 부직포 보강 필름(2)이며, 각각의 보강 섬유(21)는 배향 축(F)을 따라 연장되고, 보강 섬유들(21)의 적어도 10% 내지 60%의 배향 축(F)은 스택 축(A)을 따라 배향된다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

*H01M 8/0239* (2013.01)

*H01M 8/0254* (2013.01)

*H01M 8/188* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

바이폴라 플레이트(B)를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 바이폴라 플레이트(B)는 전기화학 디바이스 내에 장착되도록 구성되며, 상기 전기화학 디바이스는 전기화학 반응을 구현하도록 구성되고, 상기 방법은,

- 스택 축(Z)을 따라, 제1 이형 필름(4), 적어도 하나의 보강 필름(2), 적어도 하나의 열가소성 수지 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)을 중첩하여, 스택(1)을 형성하는 단계(E2),
- 압축 시스템(M) 내에 상기 스택(1)을 위치시키는 단계(E3),
- 상기 압축 시스템(M)에서 상기 스택(1)을 가압하는 단계(E4)를 포함하며, 상기 가압 단계(E4)는 미리 결정된 성형 압력(Pm) 및 미리 결정된 성형 온도(Tm)에서 제2 미리 결정된 시간( $\Delta t2$ ) 동안 수행되어, 상기 열가소성 수지 필름(3)의 열가소성 수지(31)를 용융시키고 상기 열가소성 수지(31)로 상기 보강 필름(2)을 함침시켜 바이폴라 플레이트(B)를 형성하고,
- 상기 보강 필름(2)은 복수의 보강 섬유(21)를 포함하는 부직포 탄소 보강 필름(2)이며, 각각의 보강 섬유(21)는 배향 축(F)을 따라 연장되고, 상기 스택 축(Z)을 따라 배향된 보강 섬유들(21)의 비율은 10% 내지 60%인 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 스택 축(Z)을 따라 배향된 보강 섬유들의 비율은 15% 내지 45%인, 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 부직포 탄소 보강 필름(2)은 탄소 펠트인, 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 한 항에 있어서, 상기 부직포 탄소 보강 필름(2)은 개방 공극들을 포함하며, 상기 부직포 탄소 보강 필름(2)은 상기 가압 단계(E4) 전에 60% 초과인 개방 공극 비율을 갖는, 제조 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 개방 공극들은 1  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는, 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 한 항에 있어서, 상기 성형 온도(Tm)는 140 내지 400°C인, 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 한 항에 있어서, 상기 미리 결정된 성형 압력(Pm)은 6 내지 12 MPa인, 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 한 항에 있어서, 상기 가압 단계(E4)에 후속하여, 제3 미리 결정된 시간 기간( $\Delta t3$ ) 동안, 상기 형성된 바이폴라 플레이트(B)를 냉각하는 단계(E5)를 포함하는, 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 냉각 속도는 40 내지 90°C/min인, 제조 방법.

#### 청구항 10

전기화학 디바이스 내에 장착되도록 구성된 바이폴라 플레이트(B)로서, 상기 바이폴라 플레이트(B)는 제1항 내

지 제9항 중 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조되는, 바이폴라 플레이트(B)

**청구항 11**

제10항에 있어서, 0.5 mm 이하의 두께(Ep)를 갖는, 바이폴라 플레이트(B)

**청구항 12**

제10항 또는 제11항에 있어서,  $12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  미만의 전기 표면 비저항을 갖는, 바이폴라 플레이트(B)

**청구항 13**

제10항 내지 제12항 한 항에 있어서, 1% 미만의 다공성 비율을 갖는, 바이폴라 플레이트(B)

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기화학 디바이스들의 분야에 관한 것으로, 특히 전기화학 디바이스 내에 장착되도록 구성된, 복합 재료로 만든 바이폴라 플레이트들을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전기화학 디바이스는 레독스 반응으로부터 전기 에너지 또는 수소를 각각 발생시키는 것을 허용하는, 연료 전지 또는 양성자 교환 멤브레인 전해조와 같은, 전기화학 반응을 구현하는 것을 허용하는 임의의 디바이스이다. "전기화학 디바이스"라는 용어는 또한 배터리에 저장된 퍼텐셜 에너지로부터 전기 에너지를 발생시키는 데 사용되는 레독스 플로우 배터리를 지칭한다.

[0003] 공지된 방식으로, 전기화학 디바이스는 스택 축을 따라 연장된 복수의 전지의 스택 및 스택의 단부들에 배치된 2개의 엔드 플레이트를 포함한다. 엔드 플레이트들은 전지들을 압축하고 전기화학 디바이스의 밀봉을 보장하는 것을 허용하는 압축 부재들에 의해 연결된다.

[0004] 전기화학 디바이스(100)를 표현하는 도 1과 관련하여, 각각의 전지(110)는 공지된 방식으로, 멤브레인 전극 조립체(120) 및 또한 분리기 플레이트들로 지칭되는 2개의 바이폴라 플레이트(130)를 포함하며, 이들은 멤브레인 전극 조립체(120)를 샌드위치하고 전지(110) 내에 유체들의 분배를 허용한다. 전기화학 디바이스 내에 전기화학 반응을 형성하기 위해, 각각의 전지(110)에는 산화 유체 및 환원 유체, 예를 들어 이산화수소 및 이산화탄소가 공급되며, 이들은 멤브레인의 어느 하나의 측면 상에서 순환하고 촉매에 의해 반응한다. 각각의 전지(110)에는 또한 전기화학 디바이스의 온도를 조절하는 데 사용되는 열 전달 유체가 공급된다. 실제로, 2개의 인접한 전지(110A, 110B)의 2개의 인접한 바이폴라 플레이트(130A, 130B)는 열 전달 유체가 전지들(110) 사이에서 오고가는 것을 허용하는 몇 개의 내부 채널들(140)을 형성하기 위해 함께 고정된다.

[0005] 도 2 및 도 3과 관련하여, 바이폴라 플레이트(130)는 공지된 방식으로, 산화 및 환원 유체들의 진입 및 진출을 허용하는 복수의 개구부(131), 및 열 전달 유체를 위한 2개의 유입구 및 유출구 개구부(132)를 포함한다. 각각의 바이폴라 플레이트(130)는 또한 멤브레인 전극 조립체와 접촉하고 레독스 반응이 발생하는 활성 중심 부분(133), 및 2개의 바이폴라 플레이트(130)가 함께 고정되는 것을 허용하는 주변 부분(134)을 포함한다.

[0006] 활성 부분(133)은 유체들이 다양한 유입구/유출구 개구부들(131, 132) 사이에서 흐르는 것을 허용하는 오목한 부분들(135) 및 볼록한 부분들(136)([도 2]에 도시된 평면 A:A에서 바이폴라 플레이트(130)의 단면도를 제시하는 도 3에 도시됨)을 포함한다. 2개의 바이폴라 플레이트(130)의 오목한 부분들(135)은 볼록한 부분들(136)이 열 전달 유체의 순환을 위해 내부 채널들(140)(도 1에 도시됨)을 형성하도록 함께 고정된다.

[0007] 선행 기술에서, 전기화학 디바이스에 의해 야기된 부식의 영향을 제한하도록 보호 코팅으로 커버되는 그래파이트 또는 금속(예를 들어, 스테인레스 스틸, 인코넬, 알루미늄 또는 티타늄)으로 만든 바이폴라 플레이트들이 공지되어 있다. 그러나, 그러한 바이폴라 플레이트들은 다수의 단점을 갖는다. 그래파이트 바이폴라 플레이트들은 일반적으로 2 mm보다 더 두껍기 때문에 무겁고 중요한 전체 치수를 갖는다. 금속 바이폴라 플레이트들은 사용된 보호 코팅에도 불구하고, 그들이 장착되는 전기화학 디바이스들의 산성 및 부식성 환경을 고려하면, 높은 질량 및 제한된 서비스 수명을 갖는다.

- [0008] 그 결과, 바이폴라 플레이트들은 점점 더 복잡 재료들로 제조된다. 수지에 분산된 전도성 요소들을 포함하는 바이폴라 플레이트는 이러한 목적을 위해 공지되어 있다. 전도성 요소들은 카본 블랙, 그라운드 탄소 섬유, 그래파이트, 팽창 그래파이트, 탄소 나노튜브 또는 그래핀을 포함한다. 수지는 일반적으로 열가소성 또는 열경화성 중합체이다. 그러한 바이폴라 플레이트를 형성할 때, 점성 상태의 수지는 매우 많은 수의 전도성 요소들(일반적으로 높은 전도성을 보장하기 위해, 전적으로 바이폴라 플레이트에 대한 85% 초과 전도성 요소들)과 혼합된다. 바이폴라 플레이트는 전도성 요소들로 로딩된 수지를 몰드 내로 주입함으로써 형성되거나 열압축 프레스로 프레스함으로써 몰딩된다.
- [0009] 그러나, 전도성 요소들의 대량 추가는 열경화성 또는 열가소성 수지의 점도를 상당히 증가시켜, 혼합물을 더 두껍게 한다. 전술된 제조 방법들은 얇은 바이폴라 플레이트들을 제조하는 것을 허용하지 않고 바이폴라 플레이트는 종종 매우 두꺼우며, 일반적으로 2 mm 초과이며, 이는 전기화학 디바이스의 전체 치수 및 중량을 증가시킨다. 이것은 예를 들어, 항공기 또는 임의의 다른 이동성 적용으로 통합되도록 구성된 전기화학 디바이스에 대한 단점이다. 추가적으로, 사출 성형 또는 열압축 성형은 수지 표면 층을 남기며, 수지 표면 층은 예를 들어 이형 제품들의 사용에 의해 야기될 수 있고, 전기 접촉 저항을 증가시키며, 전기 접촉 저항은 이러한 값이 최소화되어야 하는 전기화학 변환 디바이스 적용에 불리하다. 전기 접촉 저항을 감소시키기 위해, 바이폴라 플레이트는 화학적 또는 기계적 처리에 의해, 예를 들어 연마에 의해 후처리될 필요가 있다.
- [0010] 열가소성 또는 열경화성 중합체 수지로 함침된 보강 섬유들(예를 들어, 탄소 섬유들)을 포함하는 복합 재료로 만든 바이폴라 플레이트는 선행 기술에 공지되어 있다. 그러한 바이폴라 플레이트는 더 얇은(1 mm 두께 미만인) 장점을 가지며, 이는 그의 전체 치수 및 그의 중량을 제한하는 것을 허용한다.
- [0011] 그러나, 그러한 바이폴라 플레이트에서, 열가소성 수지는 절연성 스킨과 유사한 표면 상에 잔류 층을 형성하며, 이는 전기 전도성에 영향을 미칠 수 있다. 그 다음, 바이폴라 플레이트의 표면 상에 보강 섬유들의 노출로 진행되는 것이 필요하다. 예를 들어 플라즈마 조사에 의한 샌딩 또는 용매로 수행되는 그러한 처리는 보강 섬유들을 손상시키고 바이폴라 플레이트의 기계적 성질들에 영향을 미칠 수 있으며, 이는 상당한 단점이다. 또한 보강 섬유들을 손상시키지 않고 바이폴라 플레이트의 표면 상에 보강 섬유들을 노출시키는 것을 허용하는 희생 필름의 사용은 문서 WO2016182131A1로부터 공지되어 있다. 그 다음, 바이폴라 플레이트들은 열압축을 사용하여 제조되어, 얇은 경량 바이폴라 플레이트들이 제조되는 것을 허용한다. 그러나, 문서 WO2016182131A1에서, 제조 방법은 탄소 섬유 보강을 사용하는 바이폴라 플레이트가 간단히 그리고 빠르게 생산되는 것을 허용하지 않는다.
- [0012] 추가적으로, 보강 섬유들의 사용은 매우 높은 성형 압력(일반적으로 15MPa 초과)을 필요로 하여, 섬유들이 적절히 함침되는 것을 허용하고, 공극들을 감소시키고 표면 상에 섬유들을 노출하여 양호한 전기 전도성을 허용한다. 상당한 압력은 보강의 초기 직조를 변형시키고 바이폴라 플레이트들의 가스 불침투성을 변경할 수 있는 다공성 공동들의 형성을 초래할 수 있다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 얇고 경량의 바이폴라 플레이트의 형성을 허용하는, 간단하고, 빠르며 비싼 산업 기계의 사용을 필요로 하지 않는 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법을 제안함으로써 이들 단점들의 적어도 일부를 제거하는 것을 목표로 한다.

**발명의 내용**

- [0014] 본 발명은 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것이며, 바이폴라 플레이트는 전기화학 디바이스 내에 장착되도록 구성되고, 전기화학 디바이스는 전기화학 반응을 구현하도록 구성되고, 방법은,
- [0015] - 스택 축(Z)을 따라, 제1 이형 필름, 적어도 하나의 보강 필름, 적어도 하나의 열가소성 수지 필름 및 제2 이형 필름을 중첩하여, 스택을 형성하는 단계,
- [0016] - 압축 시스템 내에 스택을 위치시키는 단계,
- [0017] - 압축 시스템에서 스택을 가압하는 단계를 포함하며, 가압 단계는 미리 결정된 성형 압력 및 미리 결정된 성형 온도에서 제2 미리 결정된 시간 기간 동안 수행되어, 열가소성 수지 필름의 열가소성 수지를 용융시키고 열가소성 수지로 보강 필름을 함침시켜 바이폴라 플레이트를 형성한다.
- [0018] 제조 방법은 보강 필름이 복수의 보강 섬유를 포함하는 부직포 탄소 보강 필름이며, 각각의 보강 섬유가 배향 축을 따라 연장되고, 스택 축(Z)을 따라 배향된 보강 섬유들의 비율이 10% 내지 60%라는 점에서 주목할 만하다.
- [0019] 유리하게는, 부직포 탄소 보강 필름은 직조 보강 필름에 사용되는 압력보다 더 낮은 성형 압력이 인가되는 것을

허용하며, 이는 산업 기계의 사용을 덜 비싸게 허용하여, 더 간단하고 더 빠른 제조 방법을 허용한다. 더 낮은 성형 압력은 또한 보강의 초기 직조의 변형 및 바이폴라 플레이트들의 가스 불침투성에 영향을 미칠 수 있는 다공성 공동들의 형성을 제한하는 것을 허용한다.

- [0020] 스택 축을 따라 보강 섬유들을 배향하는 것은 이러한 축을 따라 재료의 전기 전도성을 증가시키는 것을 허용하여, 전기화학 디바이스들에서의 사용을 위해 바이폴라 플레이트의 면들 사이에 최적 전기적 수송을 보장한다.
- [0021] 10% 내지 60%의 스택 축을 따라 배향된 보강 섬유들의 비율은 바이폴라 플레이트가 높은 기계적 저항을 갖는 것을 보장하면서 바이폴라 플레이트 내에 양호한 전도성을 제공한다. 스택 축(Z)을 따라 배향된 그러한 높은 비율의 보강 섬유들은 기계 및 전기 전도성의 이중 기능을 이행하는 것을 허용한다.
- [0022] 바람직하게는, 보강 섬유들은 스티칭에 의해 배향된다. 보강 섬유들의 일부는 스티칭에 의해 스택 축(Z)을 따라 기계적으로 배향될 수 있으며, 이는 바이폴라 플레이트에서 전기 전도성을 개선하여, 바이폴라 플레이트가 전기화학 디바이스 내에 장착될 때 바이폴라 플레이트에 인전합 전지들에서 더 좋은 전기적 교환들을 허용한다.
- [0023] 대안적으로, 보강 섬유들의 배향은 상이한 방법에 의해, 예를 들어 수류결합에 의해 수행될 수 있다.
- [0024] 바람직한 실시예에서, 스택 축(Z)을 따라 배향된 보강 섬유들의 비율은 바이폴라 플레이트에서 최적 전도성을 허용하는 15 내지 45%이다. 이러한 비율은 또한 비배향된 보강 섬유들의 비율이 바이폴라 플레이트의 최적 기계적 강도를 보장하기에 충분히 높게 유지되는 것을 의미한다.
- [0025] 바람직하게는, 부직포 탄소 보강 필름이 개방 공극들을 포함하므로, 부직포 탄소 보강 필름은 가압 단계 전에 60% 초과인 개방 공극 비율을 포함한다. "개방 공극"이라는 용어는 나중에 더 상세 설명될 것이다.
- [0026] 일 실시예에서, 부직포 탄소 보강 필름은 60% 내지 70%의 개방 공극 비율을 포함한다. 연구들은 얇고 강하고 경량의 바이폴라 플레이트를 제조하는 데 특히 효과적인, 카본 페이퍼들 또는 가스 확산 층들과 같은, 특정 재료들이 이러한 비율의 개방 공극을 가질 수 있는 것을 나타냈다.
- [0027] 바람직하게는, 부직포 탄소 보강 필름은 탄소 펠트이다. 탄소 펠트는 보강 필름에서 높은 비율의 개방 공극, 바람직하게는 70% 초과인 개방 공극을 포함하여, 보강 필름 내에 그리고 더 구체적으로 보강 섬유들 사이에 열 가소성 수지의 최적 흐름을 허용한다. 이러한 방식으로, 보강 섬유들은 열가소성 수지로 최적으로 함침되어, 높은 레벨의 강화 및 소수의 기공들을 갖는 바이폴라 플레이트를 초래한다. "개방 공극"이라는 것은 보강 필름의 외부로 향해 개방된 공동들 또는 다공성 채널들을 의미한다. 개방 공극들은 외부로부터 접근가능하고 중합체 수지로 충전될 수 있어 바이폴라 플레이트의 기계적 강도를 보장한다. 탄소 펠트는 또한 전통적으로 열 절연체로서 또는 레독스 플로우 배터리의 경우에 액체 전해질의 확산을 허용하는 매체로서 사용되는, 공지된 재료의 사용을 허용한다.
- [0028] 바람직하게는, 부직포 탄소 보강 필름이 개방 공극들을 포함하므로, 부직포 탄소 보강 필름은 가압 단계 전에 80% 초과인 개방 공극 비율을 포함한다. 이러한 비율의 개방 공극은 또한 보강 필름의 최적 변형을 허용하여, 높은 압축성 및 복잡한 형태들에 대한 보강 필름의 적응을 허용한다. 훨씬 더 바람직하게는, 부직포 탄소 보강 필름은 90% 초과인 개방 공극의 비율을 포함한다. 이후에, 간결성을 위해, "개방 공극 비율"은 "개방 공극"으로 지칭될 수 있다.
- [0029] 스택 축(Z)을 따라 배향된 최적 비율의 보강 섬유들과 조합된 보강 필름 내의 높은 개방 공극은 전기화학 시스템 내의 바이폴라 플레이트의 사용을 위해 최적 성능을 제공하는 장점을 갖는다. 특히, 스택 축(Z)을 따라 배향된 높은 비율의 보강 섬유들과 조합된 높은 레벨의 개방 공극은 최적 방식으로 전도성 요소로서의 역할을 이용하는 것을 허용하는 바이폴라 플레이트의 높은 전도성, 및 낮은 압력에서 보강의 양호한 함침 및 상당한 변형을 허용하여 바이폴라 플레이트의 채널들을 정확히 형성하고, 수소에 대한 무시가능한 공극들을 갖는 복합체를 획득하여 유체 분리기로서의 역할을 이행하는 보강의 높은 다공성 둘 다를 허용한다.
- [0030] 바람직하게는, 상기 개방 공극들은 1  $\mu\text{m}$  내지 250  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는다. 바람직하게는, 보강 필름 내의 개방 공극들의 적어도 50%는 125  $\mu\text{m}$  초과인 직경을 갖는다. 훨씬 더 바람직하게는, 보강 필름 내의 개방 공극들의 적어도 50%는 150  $\mu\text{m}$  초과인 직경을 갖는다. 그러한 공극들은 바이폴라 플레이트의 기계적 강도에 영향을 미치지 않고 중합체 수지에 의해 용이하게 충전될 수 있다. 공극들의 크기는 또한 조립체가 높게 압축가능하여, 얇은 바이폴라 플레이트들을 제조하는 것을 허용한다는 점을 의미한다. "개방 공극들의 직경"이라는 표현은 등가 원의 직경, 즉 공극의 표면적에 등가인 표면적을 갖는 원의 직경을 의미한다. 유사한 방식으로, 바람직하게는, 보강 필름의 개방 공극들의 표면적의 적어도 50%는 등가 원 직경이 125  $\mu\text{m}$  초과인 공극들에 의해 점유된다는 점

이 여기서 더 정확히 설명된다.

- [0031] 바람직하게는, 상기 개방 공극들은 1  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ 의 등가 원 직경을 갖는다. 일 실시예에서, 보강 필름의 개방 공극들의 표면적의 적어도 50%는 30  $\mu\text{m}$  초과와 등가 원 직경을 갖는 공극들에 의해 점유된다. 훨씬 더 바람직하게는, 보강 필름의 개방 공극들의 표면적의 적어도 50%는 등가 원 직경이 80  $\mu\text{m}$  초과, 바람직하게는 90  $\mu\text{m}$  초과인 공극들에 의해 점유된다.
- [0032] 바람직한 성형 온도는 광범위한 열가소성 중합체 계열들이 구현될 수 있는 것을 허용하는 140 내지 400°C이다.
- [0033] 일 실시예에서, 성형 온도는 폴리페닐렌 설파이드 PPS 또는 폴리페닐 술폰 PPSU 유형의 중합체들이 형성되는 것을 허용하는 240 내지 360°C이다.
- [0034] 일 실시예에서, 성형 온도는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 폴리아미드 유형 중합체들이 형성되는 것을 허용하는 200 내지 260°C이다.
- [0035] 일 실시예에서, 성형 온도는 폴리올레핀 유형 중합체들이 형성되는 것을 허용하는 140 내지 200°C이다.
- [0036] 일 실시예에서, 성형 온도는 폴리아릴 에테르 케톤 유형(PEEK, PEK, PEKK 등)의 중합체들이 형성되는 것을 허용하는 350 내지 400°C이다.
- [0037] 바람직하게는, 미리 결정된 성형 압력은 6 내지 12 MPa이다. 부직포 탄소 때문에, 그러한 성형 압력은 보강 필름 내에 보강 섬유들을 최적으로 함침하고 높은 레벨의 강화 및 따라서 전기화학 디바이스에서 수소에 대한 바이폴라 플레이트들의 상당한 불침투성을 갖는 바이폴라 플레이트로부터 이익을 얻기에 충분하다.
- [0038] 바람직하게는, 미리 결정된 성형 압력은 8 내지 10 MPa이다. 본 발명 때문에, 성형 압력을 너무 높은 압력으로 상승시키는 것이 필요하지 않다. 이것은 특히 비싼 산업 기계에 대한 요구를 제거한다. 제조 방법은 높은 제조 속도들을 허용하면서, 구현하기 위해 더 빠르고 더 간단하다. 이러한 성형 압력은 또한 초기 보강 필름에서 보강 섬유들의 변형을 제한하며, 이는 바이폴라 플레이트에서 다공성 공동들을 발생시킬 수 있으며, 이에 따라 임의의 오기능 위험을 제한함으로써 바이폴라 플레이트의 유효성을 보장한다.
- [0039] 바람직하게는, 보강 필름은 5 mm 두께 미만이다. 보강 필름은 높은 기계적 저항을 갖는 바이폴라 플레이트를 생산하기에 충분히 두껍지만, 보강 필름이 복잡한 기하학적 구조들에 적응하는 것을 허용하기에 충분히 가요성이다. 바람직하게는, 보강 필름의 초기 두께(즉, 스택 전의 두께는 바이폴라 플레이트를 형성하기 위해 압축됨)는 스택의 압축 후에 0.5 mm 미만의 두께를 갖는 바이폴라 플레이트들의 형성을 허용하기 위해, 0.5 내지 3.4 mm이다.
- [0040] 바람직하게는, 보강 필름은 500  $\text{g}/\text{m}^2$  이하의 단위 면적당 질량을 가져서, 경량 바이폴라 플레이트를 형성하는 것을 허용한다. 바람직하게는, 단위 면적당 질량은 50 내지 400  $\text{g}/\text{m}^2$ 이다. 훨씬 더 바람직하게는, 단위 면적당 질량은 형성된 바이폴라 플레이트가 예를 들어 항공기 또는 다른 차량 내의 전기화학 디바이스로 통합되는 것을 허용하는 50 내지 300  $\text{g}/\text{m}^2$ 이며, 여기서 제약들은 중요하다.
- [0041] 일 실시예에서, 제조 방법은 가압 단계에 후속하여, 제3 미리 결정된 시간 기간 동안 형성된 바이폴라 플레이트를 냉각하는 단계를 포함한다.
- [0042] 제1 실시예에서, 냉각 단계는 10 내지 100°C/min의 냉각 속도로 수행된다. 그러한 높은 냉각 속도는 반결정질 중합체들의 결정질 부분이 전개되는 것을 허용하여, 제조된 바이폴라 플레이트는 전기화학 디바이스에서의 에너지 변환을 위해 사용된 유체에 대한 양호한 불침투성을 갖는다. 이러한 냉각 속도에서, 일반적으로 40 내지 55%의 영역에 사용된 열가소성 수지들로 달성될 수 있는 최대 결정화 비율에 가까운 결정화 비율에 대응하는, 43 내지 47%의 결정화 비율이 달성될 수 있다. 연구들은 다른 유형의 열가소성 수지, 예를 들어 폴리아릴 에테르 케톤들로 달성될 수 있는 결정화의 최대 비율이 20 내지 40%인 것을 나타냈다. 유사하게, 폴리올레핀들과 같은 상이한 유형의 열가소성 수지들로 달성될 수 있는 결정화의 최대 비율은 55 내지 80%이다.
- [0043] 대안적으로, "비정질" 중합체들로 지칭된 중합체들, 즉, 결정질 부분들을 포함하지 않는 중합체들에 대해, 냉각 단계는 80°C/min 초과와 냉각 속도로 수행되어, 바이폴라 플레이트를 빠르게 냉각하여, 더 빠른 생산 속도들을 허용한다.
- [0044] 바람직하게는, 냉각 속도는 40 내지 90°C/min이다. 그러한 냉각 속도는 스택의 결정질 부분의 최적 전개를 허용하면서, 바이폴라 플레이트의 냉각 시간을 최소화하여 제조 사이클들을 감소시키고 높은 생산 속도들을 허용

하는 빠른 방법을 허용한다.

- [0045] 본 발명은 또한 전기화학 디바이스 내에 장착되도록 구성된 바이폴라 플레이트에 관한 것이며, 바이폴라 플레이트는 이전에 설명된 바와 같은 제조 방법에 의해 제조된다.
- [0046] 일 양태에 따르면, 바이폴라 플레이트는 복수의 보강 섬유를 포함하는 부직포 탄소 보강 필름을 포함하며, 각각의 보강 섬유는 배향 축을 따라 연장되고, 스택 축(Z)을 따라 배향된 보강 섬유들의 비율은 10% 내지 60%이다.
- [0047] 바람직하게는, 바이폴라 플레이트는 0.5 mm 이하의 두께를 가지며, 이는 유리하게는 전기화학 디바이스의 질량 및 전체 치수를 제한한 것 및 그의 전력 밀도(kW/kg의 수)를 증가시키는 것 둘 다를 허용한다. 따라서, 전기화학 디바이스는 항공기와 같은 차량 내에 용이하게 장착될 수 있다.
- [0048] 훨씬 더 바람직하게는, 바이폴라 플레이트는 0.4 mm 두께 미만이다.
- [0049] 바람직하게는, 바이폴라 플레이트는  $12 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  미만의 전기 표면 비저항을 갖는다.
- [0050] 바람직하게는, 바이폴라 플레이트는 1% 미만의 다공성 비율을 가져서, 바이폴라 플레이트에 대한 최적 투과성을 보장한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0051] 본 발명은 동일한 참조들이 유사한 객체들에 주어지는, 비제한적인 예들로서 주어진 이하의 도면들을 참조하여, 예로서 주어진 이하의 설명을 읽을 시에 더 잘 이해될 것이다.
  - 도 1은 전기화학 디바이스 내의 멤브레인 전극 조립체들 및 바이폴라 플레이트들의 스택의 개략도이다.
  - 도 2는 도 1로부터의 바이폴라 플레이트의 개략도이다.
  - 도 3은 도 2에서의 바이폴라 플레이트의 단면도의 개략도이다.
  - 도 4는 본 발명에 따른 바이폴라 플레이트의 제조를 위한 부직포 탄소 보강 필름, 열가소성 수지 필름 및 2개의 이형 필름의 스택의 개략도이다.
  - 도 5는 도 4의 부직포 보강 필름의 클로즈업 도면이다.
  - 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제1 단계의 개략도이다.
  - 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제2 단계의 개략도이다.
  - 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제3 단계의 개략도이다.
  - 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제4 단계의 개략도이다.
  - 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제5 단계의 개략도이다.
  - 도 11은 본 발명에 따른 제조 방법 동안 온도 및 압력의 진화를 표현하는 그래프이다.
  - 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 제조 방법의 제6 단계의 개략도이다.
  - 도 13은 본 발명에 따른 제조 방법을 사용하여 제조된 바이폴라 플레이트의 개략도이다.
  - 도 14는 보강 필름의 단층촬영 특징화에서 기인하는 이미지의 개략도이다.
  - 도 15는 도 14에 도시된 보강 필름의 보강 섬유들의 골격화의 개략도이다.
- 도면들은 본 발명을 구현하기 위해 본 발명을 상세히 제시하며, 상기 도면들은 물론 필요한 경우 본 발명을 더 잘 정의하는 데 사용될 수 있다는 점이 주목되어야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0052] 본 발명은 전기화학 디바이스를 위해 복합 재료로 만든 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0053] 이후에, 전술된 바와 같이, "전기화학 디바이스"라는 용어는 전기화학 반응을 구현하는 것을 허용하는 연료 전지, 양성자 교환 멤브레인 전해조, 레독스 플로우 배터리 또는 임의의 다른 디바이스를 동일하게 지칭한다.

- [0054] 이전에 설명된 바와 같이, 전기화학 디바이스는 멤브레인 전극 조립체 및 2개의 바이폴라 플레이트를 각각 포함하는, 복수의 전지의 스택을 포함하며, 이 플레이트들은 또한 분리기 플레이트들로 지칭되고, 이들은 멤브레인 전극 조립체를 샌드위치하고 전지 내에 유체들의 분배를 허용한다. 전기화학 디바이스 내에 전기화학 반응을 형성하기 위해, 각각의 전지에는 공지된 방식으로, 산화 유체 및 환원 유체, 예를 들어 이수소 및 이산화탄소가 공급되며, 이들은 레독스 반응과 접촉될 때 반응한다. 각각의 전지에는 또한 전기화학 디바이스의 온도를 조절하는 데 사용되는 열 전달 유체가 공급된다. 유체들이 통과하는 것을 허용하기 위해, 바이폴라 플레이트는 순환 채널들을 형성하기 위해 오목한 부분들 및 볼록한 부분들을 포함한다.
- [0055] 도 4와 관련하여, 본 발명에 따른 바이폴라 플레이트(B)(도 13에 도시됨)는 적어도 하나의 부직포 탄소 보강 필름(2) 및 적어도 하나의 열가소성 수지 필름(3)으로 형성된다. 이러한 예에서, 바이폴라 플레이트(B)는 부직포 탄소 보강 필름(2) 및 열가소성 수지 필름(3)으로 형성된다. 이러한 문서는 단일 부직포 탄소 보강 필름(2) 및 단일 열가소성 수지 필름(3)의 예를 설명하지만, 필름들의 수가 상이할 수 있는 것은 말할 것도 없다. 특히, 바이폴라 플레이트(B)가 몇 개의 부직포 탄소 보강 필름들(2) 및/또는 몇 개의 열가소성 수지 필름들(3)로 형성될 수 있는 말할 것도 없다. 이후에, 간결성을 위해, 부직포 탄소 보강 필름은 보강 필름(2)으로 지칭될 것이다.
- [0056] 도 5와 관련하여, 보강 필름(2)은 바람직하게는 평면(X, Y)에서 연장되고 2개의 실질적으로 평행하고 평행한 외부 표면(2A 및 2B), 즉 하부 표면(2A) 및 상부 표면(2B)을 갖는다. 보강 필름(2)은 또한 복수의 보강 섬유(21)를 포함한다. 바람직하게는, 보강 섬유들(21)은 탄소 섬유들로 형성된다. 보강 필름(2)의 두께(Ep2)는 평면(X, Y)에 직교하는 수직 축(Z)을 따라 정의된다.
- [0057] 각각의 보강 섬유(21)는 제1 단부(21a) 및 제2 단부(21b)를 포함한다. 보강 필름(2)의 보강 섬유들(21) 중 적어도 일부는 실질적으로, 제1 단부(21a)에서 제2 단부(21b)까지, 배향 축(F)을 따라 연장된다. 배향 축(F)은 이러한 예에서, 하부 표면(2A)에서 상부 표면(2B)까지 연장된다. 다시 말해, 보강 섬유들(21)의 제1 단부(21a)는 실질적으로 하부 표면(2A)의 표면 상에 있고 제2 단부(21b)는 실질적으로 상부 표면(2B)의 표면 상에 있으며, 각각의 보강 섬유(21)는 보강 필름(2)의 두께(Ep2)를 통해 연장된다. 도 5를 여전히 참조하면, 배향 축(F)은 투영 평면(X, Y)에서, 수직 축(Z)에 각도 세타( $\theta$ )를 형성하고 축(X)에 각도 파이( $\phi$ )를 형성함으로써 정의된다. 바람직하게는, 배향 축(F)은 각도 세타( $\theta$ )가 45° 미만 또는 135° 초과이고 각도 파이( $\phi$ )가 45° 내지 135° 이도록 연장된다. 명료성을 위해, 보강 섬유들(21)이 상기 조건들을 충족할 때, 보강 섬유들(21)은 스택 축(Z)을 따라 연장되는 것으로 간주된다.
- [0058] 더 구체적으로, 배향 축(F)은 각도 세타( $\theta$ )가 0° 내지 45° 또는 135° 내지 180° 이고 각도 파이( $\phi$ )가 45° 내지 135° 이도록 연장된다.
- [0059] 바람직하게는, 보강 필름(2)의 보강 섬유들(21)의 10% 내지 60%는 도 5에 도시된 바와 같이, 보강 필름(2)의 하부 표면(2A)과 상부 표면(2B) 사이에서 스택 축(Z)을 따라 연장된다. 보강 섬유들(21)의 그러한 배향은 전기 전도성을 증가시키고 따라서, 제조되면, 바이폴라 플레이트(B)에서 상당한 기계적 특성들을 보유하는 것을 허용한다. 보강 필름(2)의 두께에서의, 즉, 스택 축(Z)을 따르는 높은 전도성은 나중에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 바이폴라 플레이트(B)의 두께로 양호한 전도성을 보장하기 때문에 유리하다. 일 실시예에서, 보강 섬유들(21)은 니들링, 스티칭 또는 소잉(sewing)과 같은 방법에 의해 스택 축(Z)을 따라 배향된다. 그러한 방법들은 당업자에게 공지되어 있고 이러한 문서에서 더 상세히 설명되지 않을 것이다. 대안적으로, 보강 섬유들(21)의 배향은 상이한 방법에 의해, 예를 들어 수류결합에 의해 수행될 수 있다.
- [0060] 예로서, 보강 필름(2) 내의 보강 섬유들(21)의 배향은 X 선 토모그래피에 의해 획득된 이미지들을 분석함으로써 결정될 수 있다. 그러한 방법은 보강 필름(2)의 3차원 3D 이미지를 획득하고 보강 섬유들(21)을 서로 독립적으로 분석하여, 보강 필름(2) 내에 그들의 배향들을 정의하는 것을 허용한다.
- [0061] 더 구체적으로, 이러한 예에서, 보강 섬유들(21)은 그레이 레벨 임계화에 의해 정의되어 그들을 공극들과 구별한다. 그것은 보강 섬유들(21)을 강조하는 콘트라스트 범위에서 3D 이미지를 필터링하는 것을 수반한다. "형태 연산자" 유형 이미지 처리는 이미지에서 보강 섬유들(21)의 3차원 구조를 식별하는 데 사용된다. 바람직하게는, 한국어로 "형태 골격" 또는 "골격화"로 지칭된, "골격화" 유형의 이미지 처리가 선택된다. 그러한 방법은 당업자에게 공지되어 있고 이러한 문서에서 더 상세히 설명되지 않을 것이다.
- [0062] 일 예에서, 보강 필름(2)에서 보강 섬유들(21)의 배향을 결정하기 위해, 보강 필름은 마이크로토모그래피에 의해 브랜드 RX Solutions™, 예를 들어 EasyTom 230 모델로부터 분석된다. 분석은 60 kV의 가속 전압, 80  $\mu$ A의

전압 및 텅스텐 타겟으로 수행되었다. 노출 시간은 10 s, 1120 X 선 투영들을 통해 평균화된 0.4 s이다. X 선 들은 X 액트 소프트웨어(RX Solutions™)를 사용하여 취득되고 "산업 검사용 아비조" 소프트웨어(Thermo Fisher Scientific™)를 사용하여 3개의 차원에 재구성된다.

[0063] 특히, 이하의 단계들이 수행된다:

[0064] - X 선 토모그래피 특징화로부터의 보강 필름(2)의 이미지들은 Thermo Scientific™ 소프트웨어("아비조 소프트웨어")로 이입되며, 그 개략도는 도 14에 도시되고,

[0065] - 임계화는 보강 섬유들(21)을 강조하기 위해 콘트라스트들의 범위에 걸쳐 수행되고,

[0066] - 각각의 보강 섬유(21)의 3차원 필라멘트 구조는 소프트웨어의 "오토 스켈레톤" 모듈에 의해 식별되며, 그 일 예는 도 15에 도시된다.

[0067] 그 다음, 배향과 같은, 보강 필름(2)의 각각의 보강 섬유(21)의 성질들이 연구될 수 있다. 예로서, 도 15에서, 유사한 배향을 갖는 보강 섬유들(21)은 동일한 실선 또는 점선에 의해 표현된다.

[0068] 이전에 설명된 바와 같이, 각각의 보강 섬유(21)의 배향 축(F)은 수직 축(Z)에 형성하는 각도 세타( $\theta$ ) 및 참조 프레임(X, Y, Z)의 축(X)에 형성하는 각도 파이( $\phi$ )에 의해 정의된다. 이러한 참조 프레임에서, 각도 세타( $\theta$ ) 및 각도 파이( $\phi$ )는  $0^\circ$  와  $180^\circ$  사이에서 변화된다. 더 정확히, 참조 프레임(X, Y, Z)에서, 공간은 정점이 참조 프레임의 원점이고 축들(X, Y 및 Z) 상에 센터링되는 각도  $45^\circ$  의 3개의 별개의 원뿔에 의해 한정된다. 따라서, 3개의 원뿔은 이하의 세타( $\theta$ ) 및 파이( $\phi$ ) 쌍들에 의해 정의될 수 있다:

[0069] - Z 상에 배향된 원뿔:  $45^\circ < \phi < 135^\circ$  및  $0^\circ < \phi < 45^\circ$  또는  $135^\circ < \phi < 180^\circ$

[0070] - Y 상에 배향된 원뿔:  $45^\circ < \phi < 135^\circ$  및  $45^\circ < \phi < 135^\circ$

[0071] - X 상에 배향된 원뿔:  $0^\circ < \phi < 45^\circ$  또는  $135^\circ < \phi < 180^\circ$  및  $0^\circ < \phi < 180^\circ$

[0072] 보강 섬유들(21)은 이들 3개의 원뿔 사이의 배향들( $\theta$  및  $\phi$ )에 따라 분류되며, 보강 섬유들(21)(2개의 원뿔 사이의 경계에서의 섬유들)은 분류되지 않는 2개의 원뿔에 속한다. 그 다음, 보강 필름(2)의 각각의 축(X, Y 및 Z)을 따라 배향된 보강 섬유들(21)의 비율이 계산될 수 있다.

[0073] 바람직한 실시예에서, 보강 필름(2)은 또한 "탄소 매트"로 지칭되는 탄소 펠트이다. 탄소 펠트는 높은 비율의 개방 공극을 갖는 재료의 사용을 허용하여, 전기화학 디바이스의 바이폴라 플레이트와 액체 전해액 사이의 효율적인 교환을 허용한다. "개방 공극"이라는 표현은 개방 공동, 즉, 탄소 보강 섬유들(21)의 배열에 의해 그리고/또는 그의 사이징에 의해 폐쇄되지 않은 것을 의미한다. 바람직하게는, 보강 필름(2) 내의 개방 공극의 비율은 70% 초과이다. 훨씬 더 바람직하게는, 개방 공극 비율은 80% 초과이며, 이는 보강 필름(2) 내에 열가소성 수지의 최적 흐름을 허용하여, 보강 섬유들(21)의 양호한 함침을 허용한다. 보강 필름(2)의 높은 개방 공극 비율 때문에, 제조 방법 후에, 높은 레벨의 강화를 갖는 바이폴라 플레이트(B)를 획득하는 것이 가능하다(나머지 공극들의 백분율은 일반적으로 1% 미만임). 탄소 펠트는 또한 변형되기 용이한 장점을 가져서, 보강 필름(2)이 복잡한 형태들에 적응되는 것을 허용한다. 탄소 펠트는 또한 직조 보강에 필요한 성형 압력(통상적으로 15 MPa 초과)보다 더 낮은 성형 압력(일반적으로 6 내지 10 MPa)을 필요로 하는 장점을 갖는다. 훨씬 더 바람직하게는, 부직포 탄소 보강 필름(2)은 90% 초과인 개방 공극 비율을 포함하여, 최적 기계적 성질들을 갖는 바이폴라 플레이트(B)의 제조를 허용한다.

[0074] 바람직하게는, 보강 필름(2)은 60% 초과인 개방 공극 비율을 포함한다. 일 실시예에서, 보강 필름(2)은 60% 내지 70%의 개방 공극 비율을 포함한다. 실제로, 그러한 개방 공극 비율을 갖는, 카본 페이퍼들 또는 가스 확산 층들과 같은 특정 재료들은 얇은 두께의 가볍고 저항하는 바이폴라 플레이트를 제조하는 것을 허용한다.

[0075] 바람직한 실시예에서, 보강 필름(2)은 1  $\mu\text{m}$  내지 250  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 공극들을 가져서, 보강 섬유들(21)을 효과적으로 함침하고 제조된 바이폴라 플레이트(B)에서 높은 레벨의 강화를 보장하는 것을 허용한다. 바람직하게는, 공극들의 적어도 50%는 125  $\mu\text{m}$  초과, 및 훨씬 더 바람직하게는 150  $\mu\text{m}$  초과인 직경을 갖는다.

[0076] "공극들의 직경"은 공극들의 등가 원의 직경, 즉, 공극의 표면적에 등가인 표면적을 갖는 원의 직경을 지칭한다. 일 실시예에서, 보강 필름(2)은 1  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$ 의 등가 원 직경을 갖는 공극들을 갖는다.

[0077] 일 실시예에서, 보강 필름(2)의 개방 공극들의 표면적의 적어도 50%는 등가 원 직경이 30  $\mu\text{m}$  초과, 바람직하게는 80  $\mu\text{m}$  초과, 훨씬 더 바람직하게는 90  $\mu\text{m}$  초과인 공극들에 의해 점유된다.

- [0078] 예를 들어, 보강 필름(2)에서 공극들을 특징화하기 위해, 하나의 방법은 X 선 토모그래피에 의해 획득된 이미지들을 사용하고 3개의 또는 2개의 차원에서 그들을 분석하는 것이다. 예를 들어, 2차원 커트는 원하는 방향으로 이루어질 수 있다. 전술된 바와 같이, 보강 섬유들(21)은 그레이 레벨 임계화에 의해 정의되어 그들을 공극들과 구별한다. 그 다음, 이미지는 보강 섬유들(21)을 강조하는 것을 허용하는 콘트라스트들의 범위를 사용하여 필터링된다. 그 다음, "형태 연산자" 유형 이미지 처리(예를 들어, "형태 경사")는 이미지에서 공극들의 2차원 구조를 식별하는 데 사용된다.
- [0079] 실제로, 일 예에서, X 선 토모그래피로부터의 3차원 이미지 슬라이스들은 2차원 이미지들을 획득하기 위해 취해진다. 이들 2차원 이미지들은 이러한 예에서, 소프트웨어 ImageJ™으로 이입된다. 그 다음, 임계화는 120 내지 255의 그레이 레벨들의 범위 상에("다크 백그라운드" 모드로 지칭된 모드에서) 수행된다. 그 다음, 소프트웨어(이러한 예에서 "Watershed")에서의 형태 경사 연산자는 공극들의 2차원 구조를 강조하는 데 사용될 수 있다.
- [0080] 공극들이 식별되었으면, 각각의 공극의 구역이 측정되고 등가 원 직경이 측정된 구역으로부터 계산된다. 그 다음, 공극들은 그들의 등가 원 직경에 따라 특징화되고 분류된다. 예를 들어, 공극들은 그들의 등가 원 직경이 모든 공극들에 대한 비율에 대한 직경 임계치 미만 또는 초과인지에 따라 분류된다.
- [0081] 바람직하게는, 보강 필름(2)은 높게 압축가능하여, 바이폴라 플레이트의 유체 순환 채널들의 복잡한 기하학적 구조들에 적응한다. 또한 1 mm 미만의 두께를 갖는 바이폴라 플레이트(B)를 형성하는 것이 가능하다. 바람직하게는, 형성된 바이폴라 플레이트(B)는 아래에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 0.5 mm 미만의 두께를 갖는다.
- [0082] 도 5를 여전히 참조하면, 보강 필름(2)의 두께는 축(Z)을 따라 Ep2이며, 바람직하게는 5 mm 이하이다. 바람직하게는, 두께(Ep2)는 0.5 내지 2.5 mm이다. 그러한 두께(Ep2)는 유리하게는 바이폴라 플레이트가 제조되었으면 바이폴라 플레이트(B)의 전체 치수를 제한하는 것을 허용한다.
- [0083] 바람직한 실시예에서, 보강 필름(2)은 500 g/m<sup>2</sup> 이하의 단위 면적당 질량을 갖는다. 바람직하게는, 단위 면적당 질량은 제한된 질량을 갖는 보강 필름(2)의 사용을 허용하는 50 내지 300 g/m<sup>2</sup>이며, 이는 보강 필름(2)이 사용되는 바이폴라 플레이트(B)의 질량을 제한하는 것을 허용한다. 그 다음, 바이폴라 플레이트(B)는 제한된 질량을 가져서, 그것이 예를 들어, 항공기 또는 임의의 다른 차량 내에 장착되도록 구성된 전기화학 디바이스에 통합되는 것을 허용한다.
- [0084] 열가소성 수지 필름(3)(도 4에 도시됨)은 제조 후에 바이폴라 플레이트(B)의 열가소성 매트릭스를 형성하기 위해, 열가소성 수지(31)로 지정된 중합체를 포함한다. 간결성을 위해, 열가소성 수지 필름(3)은 이하 열가소성 필름(3)으로 지칭될 것이다.
- [0085] 바람직하게는, 도 4와 관련하여, 열가소성 필름(3)은 50 내지 600 μm의 두께(Ep3)를 갖는다. 이러한 두께는 충분한 양의 열가소성 수지(31)가 바이폴라 플레이트(B)의 열가소성 매트릭스를 형성하는 것을 허용하면서, 바이폴라 플레이트(B)의 부피 및 질량을 제한한다.
- [0086] 일 실시예에서, 열가소성 필름(3)의 열가소성 수지는 유체들, 특히 수소에 대한 높은 불침투성을 바이폴라 플레이트(B)에 제공하는 것을 허용하는 반결정질 유형이다. 반결정질 열가소성 수지는 또한 상당한 기계 및 화학 저항, 특히 부식 저항을 제공한다. 일 실시예에서, 열가소성 필름(3)의 열가소성 수지는 냉각 단계 동안 더 큰 연성 및 낮은 비율의 치수 수축을 허용하는 비정질 유형이다.
- [0087] 열가소성 수지는 바이폴라 플레이트(B)가 장착되는 전기화학 디바이스의 화학 환경에 적합하도록 적응될 수 있다. 이 점에 있어서, 저온 양성자 교환 멤브레인(두문자어 "PEM"에 의해 지칭됨) 내에 바이폴라 플레이트(B)를 장착하기 위해, 열가소성 수지는 바람직하게는 폴리페닐렌 설파이드 유형(두문자어 "PPS"에 의해 지칭됨), 폴리페닐술폰(두문자어 "PPSU"에 의해 지칭됨), 폴리비닐리덴 플루오라이드(두문자어 "PVDF"에 의해 지칭됨), 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌(두문자어 "ECTFE"에 의해 지칭됨) 또는 폴리올레핀, 폴리알릴 에테르 케톤 또는 폴리아미드 유형이다.
- [0088] 고온 양성자 교환 멤브레인 내에 바이폴라 플레이트(B)를 장착하기 위해, 열가소성 수지는 바람직하게는 폴리페닐렌 설파이드(PPS), 폴리페닐 술폰(PPSU), 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE) 또는 폴리알릴 에테르 케톤 유형이다.
- [0089] 바나듐 또는 수소 브로마이드 전해액, 또는 임의의 액체 전해액(예를 들어, 유기)을 갖는 레독스 플로우 배터리

내에 바이폴라 플레이트(B)를 장착하기 위해, 열가소성 수지는 바람직하게는 전해액이 기본 유형이면 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 및 폴리페닐술폰(PPSU) 유형이고, 전해액이 산 유형, 또는 폴리아릴 에테르 케톤 유형이면 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 또는 에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE) 유형이다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이폴라 플레이트(B)를 제조하기 위한 방법은 이제 설명될 것이다.

[0091] 도 4와 관련하여, 바이폴라 플레이트(B)는 이러한 예에서, 보강 필름(2), 열가소성 수지 필름(3) 및 2개의 이형 필름(4)의 스택(1)으로 제조된다. 스택(1)은 아래에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 스택 축(A)을 따라 연장된다. 이형 필름들(4)의 사용은 형성된 바이폴라 플레이트(B)의 표면 상에 보강 섬유들(21)을 노출하는 것을 허용하고 그것을 전기 전도성있게 한다. 바람직하게는, 보강 필름(2), 열가소성 필름(3) 및 이형 필름(4)은 롤 형태이어서, 그들을 저장하고 취급하기 용이하게 한다.

[0092] 도 6에 도시된 바와 같이, 방법은 보강 필름(2), 열가소성 수지 필름(3) 및 2개의 이형 필름(4)을 절단하는 제1 단계(E1)를 포함한다(보강 필름(2)만이 도 6에 도시됨). 절단은 예를 들어, 절단 테이블 상에서 수동으로 수행되고, 다양한 필름들이 요구된 최종 바이폴라 플레이트(B)의 치수들로 절단되는 것을 허용한다. 보강 필름(2) 및 열가소성 필름(3)은 바람직하게는 유사한 치수들을 갖는다. 훨씬 더 바람직하게는, 각각의 이형 필름(4)은 보강 필름(2) 및 열가소성 필름(3)의 치수들보다 더 큰 치수들을 가져서, 그것은 바이폴라 플레이트(B)가 형성되었던 후에 더 용이하게 제거되기 위해 스택(1)으로부터 돌출된다. 절단은 또한 상이한 방식으로, 예를 들어 펀치 또는 로봇 팔을 사용하여 수행될 수 있는 것은 말할 것도 없다.

[0093] 그 다음, 방법은 도 7과 관련하여, 스택 축(A)을 따라, 제1 이형 필름(4), 보강 필름(2), 열가소성 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)을 중첩하여, 스택(1)을 형성하는 제2 단계(E2)를 포함한다. 그러한 위치결정은 스택 축(A)을 따라 보강 필름(2)의 보강 섬유들(21)의 배향 축(F)을 배향하는 것을 허용하며, 이는 단부들(21a, 21b)이 제조된 바이폴라 플레이트(B)의 2개의 대향 면 상에 노출되도록 보강 섬유들(21)을 배향하는 것을 허용한다. 따라서, 보강 섬유들(21)은 전기를 바이폴라 플레이트(B) 내로 및 따라서 이 플레이트가 장착될 전기화학 디바이스 내로 취적으로 전도한다. 이러한 예에서, 스택(1)은 제1 이형 필름(4), 보강 필름(2), 열가소성 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)을 연속적으로 위치시킴으로써, 또는 제1 이형 필름(4), 열가소성 필름(3), 보강 필름(2) 및 제2 이형 필름(4)을 연속적으로 위치시킴으로써 형성될 수 있다.

[0094] 대안적으로, 2개의 열가소성 수지 필름(3)을 포함하는 스택(1)의 경우에, 이러한 단계에서, 조작자는 제1 이형 필름(4), 제1 열가소성 필름(3), 보강 필름(2), 제2 열가소성 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)을 연속적으로 정확하게 용이하게 중첩할 수 있다. 보강 필름(2)의 어느 하나의 측면 상에 위치한 2개의 열가소성 필름(3)의 사용은 보강 필름(2)을 통해 열가소성 수지의 이송을 최소화하는 것을 허용하고 그의 함침을 용이하게 한다.

[0095] 제1 이형 필름(4), 보강 필름(2), 열가소성 필름(3) 및 제2 이형 필름(4)은 예를 들어, 수동으로 또는 로봇 팔에 의해 중첩될 수 있다.

[0096] 일 실시예에서, 스택(1)은 예를 들어, 필름들 중 하나가 다른 하나에 대해 시프트될 위험들을 제한하기 위해 강화된다. 그러한 강화는 예를 들어, 용접 지점들의 적용(예컨대, 초음파 또는 국부적 가열)에 의해 또는 모든 필름들을 함께 고정하는 소잉에 의해 달성될 수 있다. 이러한 방식의 강화는 예를 들어 그립 수단을 포함하는 로봇 팔을 사용하여, 전체 스택(1)을 수송하는 것을 더 용이하게 한다.

[0097] 그 다음, 도 8과 관련하여, 방법은 압축 시스템 내에, 이러한 예에서 몰드(M) 내에 스택(1)을 위치시키는 단계(E3)를 포함한다. 몰드(M)는 이러한 예에서, 압입부(G)를 갖는 내부 표면을 각각 포함하는, 하부 부재 및 상부 부재를 포함한다. 압입부(G)는 바이폴라 플레이트(B) 내에 유체 흐름 채널들을 형성하는 데 사용된다. 일 실시예에서, 스택(1)이 몰드(M) 내에 위치되기 전에, 후자는 이형제, 예를 들어 각각의 하부 및 상부 부재의 내부 표면 위로 분무될 수 있는 액체로 코팅되어, 후속 이형을 용이하게 한다. 바람직하게는, 몰드(M)는 초기 온도(Ti)에 있다. 바람직하게는, 초기 온도(Ti)는 20 내지 210°C이다.

[0098] 몰드(M)가 폐쇄되어, 스택(1)을 트래핑할 때, 온도는 초기 온도(Ti)에서 미리 결정된 성형 온도(Tm)까지 점진적으로 증가된다. 바람직하게는, 성형 온도(Tm)는 140 내지 400°C이다. 예로서, PPS 유형의 열가소성 수지들에 대해, 성형 온도(Tm)는 바람직하게는 305 내지 340°C이다. PVDF 유형 열가소성 수지들에 대해, 성형 온도(Tm)는 200 내지 260°C, 바람직하게는 210 내지 240°C이다. PPSU 유형의 열가소성 수지들에 대해, 성형 온도(Tm)는 240 내지 360°C, 바람직하게는 290 내지 330°C이다. 온도는 초기 온도(Ti)에서 제1 미리 결정된 시간( $\Delta t_1$ ) 동안 수행된 미리 결정된 성형 온도(Tm)까지 상승된다(도 11에 그래프로 도시됨). 바람직하게는, 제1 시간( $\Delta t_1$ )은 10 분 미만, 바람직하게는 3 분 이하이어서, 몰드(M)를 빠르게 가열하여 생산 시간을 절약하고 높은 출력

속도들을 달성한다.

- [0099] 그 다음, 도 9를 참조하면, 방법은 압축 몰드(M) 내에 스택(1)을 가압하는 단계(E4)를 포함한다. 가압 단계(E4)는 성형 온도(Tm)에서, 미리 결정된 성형 압력(Pm)에서, 제2 미리 결정된 시간( $\Delta t_2$ ) 동안 수행된다(도 11에 그래프 도시됨). 가압 단계(E4)는 열가소성 필름(3) 내의 열가소성 수지를 용융시켜 보강 필름(2)을 함침하고 바이폴라 플레이트(B)를 형성하는 것을 허용한다.
- [0100] 바람직하게는, 성형 압력(Pm)은 6 내지 12 MPa이다. 훨씬 더 바람직하게는, 성형 압력(Pm)은 8 내지 10 MPa이며, 이는 바이폴라 플레이트(B) 내에 다공성 공동들을 발생시킬 수 있는, 초기 보강 필름(2) 내에 보강 섬유들(21)의 변형을 제한하는 것, 및 압력을 간단히 적용하는 것 둘 다를 허용한다. 바람직하게는, 제2 시간( $\Delta t_2$ )은 2 분 미만, 바람직하게는 1 분 미만이어서, 보강 섬유들(21)이 열가소성 수지(31)로 함침되는 것을 보장하고 따라서 바이폴라 플레이트(B)의 공극을 제한한다.
- [0101] 그 다음, 방법은 제3 미리 결정된 시간( $\Delta t_3$ )(도 11에 그래프로 도시됨) 동안, 형성된 바이폴라 플레이트(B)의, 도 10에 도시된 냉각 단계(E5)를 포함하여, 그것을 강화한다. 온도는 성형 온도(Tm)에서 가압이 정지되는 방출 온도(Tr)까지 강해진다. 바람직하게는, 방출 온도(Tr)는 초기 온도(Ti)와 동일하다. 제3 미리 결정된 시간( $\Delta t_3$ )은 반결정질 중합체들의 경우에, 10 내지 100°C/min의 냉각 속도를 획득하기 위해 설정되어, 충분히 느린 냉각을 허용하여 열가소성 수지의 결정질 부분이 전개되는 것을 허용하며, 이에 따라 제조된 바이폴라 플레이트가 제조 사이클들을 감소시키기 위해 냉각 시간들을 최소화하면서, 에너지 변환 시스템에 사용되는 수소 또는 임의의 다른 유체에 대한 낮은 투과성을 갖는 것을 보장한다. 이러한 냉각 속도에서, 43 내지 47%의 결정도 비율이 획득된다. 훨씬 더 바람직하게는, 냉각 속도는 40 내지 90°C/min이며, 이는 강화 위상 동안 열가소성 수지의 최적 결정을 보장한다. 비결정질 중합체들의 경우에, 냉각 속도는 바람직하게는 80°C/min보다 더 커서, 바이폴라 플레이트(B) 및 몰드(M)를 빠르게 냉각하고 생산 속도들을 가속한다.
- [0102] 형성 사이클(즉, 온도 상승, 형성 단계 및 냉각 단계)은 도 11에 도시되며, 도 11은 전술된 바와 같이, 완전한 형성 사이클 동안 시간(t)의 함수로서 온도(T) 및 압력(P)의 진화의 그래프를 도시한다.
- [0103] 방출 온도(Tr)에 도달될 때, 몰드(M)가 개방되고, 형성된 바이폴라 복합 플레이트(B)가 제거된다.
- [0104] 그 다음, 도 12에 도시된 바와 같이, 이형 필름들(4)은 단계(E6)에서, 제조되었던 바이폴라 플레이트(B)의 어느 하나의 측면 상에서 제거되어, 바이폴라 플레이트(B)의 표면 상에 보강 섬유들(21)을 노출한다. 이형 필름들(4)의 제거는 예를 들어, 몰드를 남기자마자 이형 필름(4)을 권취함으로써 수동으로 또는 자동으로 수행될 수 있다.
- [0105] 구현의 일 예에서, 방법은 예를 들어, 제조 결함들을 갖는 바이폴라 플레이트의 주변 부분을 제거하기 위해 바이폴라 플레이트(B)를 절단하는 단계를 포함한다. 이것은 예를 들어, 워터 제트 절단, 밀링에 의해 또는 펀치를 사용하여 수행될 수 있다. 바람직하게는, 센터링은 바이폴라 플레이트의 정확한 절단(0.1 mm 이하의 절단 오차)을 보장하기 위해 고려된다.
- [0106] 도 13은 전술된 제조 방법에 의해 형성되는 바이폴라 플레이트(B)를 도시한다. 바이폴라 플레이트(B)는 평면(X, Y)에서 연장된다. 유리하게는, 그러한 방법은 (평면(X, Y)에 직교하는 축(Z)을 따라) 1 mm 미만의 두께(Ep)를 갖는 바이폴라 플레이트(B)를 형성하는 것을 허용한다. 바람직하게는, 형성된 바이폴라 플레이트(B)는 0.5 mm 미만의 두께(Ep)를 갖는다.
- [0107] 바람직하게는, 최종 바이폴라 플레이트(B) 내의 보강 섬유들(21) 및 열가소성 수지(31)의 양 사이의 비율들은 바이폴라 플레이트(B)의 전기적, 열적 및 기계적 성질들이 전기화학 디바이스들의 적용들의 요건들을 충족하게 된다. 따라서, 최종 바이폴라 플레이트(B)는 바람직하게는 20 내지 60%의 보강 섬유들(21)의 부피 비율, 및 40 내지 80%의 열가소성 매트릭스(31)의 부피 비율을 갖는다. 바람직하게는, 보강 섬유들(21)의 부피 비율은 30 내지 50%이고, 열가소성 매트릭스(31)의 부피 비율은 50 내지 70%이다. 이러한 방식으로 생성된 매우 얇은 바이폴라 플레이트는 선행 기술의 제조 방법들에서보다 더 낮은 비율의 전도성 요소들을 보상하는 것을 허용하며, 전도성 요소들의 비율은 최적 전도성을 보장하면서, 80% 초과이다. 제조된 바이폴라 플레이트의 질량이 또한 감소되어, 바이폴라 플레이트가 장착될 전기화학 디바이스의 질량을 제한하는 것을 허용한다.
- [0108] 예를 들어, 제조 후에 바이폴라 플레이트(B)에 존재하는 보강 섬유들(21)의 부피 비율은 열가소성 매트릭스(31)의 분리 후에 결정될 수 있다. 이러한 분리는 예를 들어, 열가소성 매트릭스(31)의 산 용해에 의해 또는 소성에 의해 달성될 수 있다. 그 다음, 전도성 보강 섬유들(21)의 질량은 칭량에 의해 측정되고 재료의 초기 질

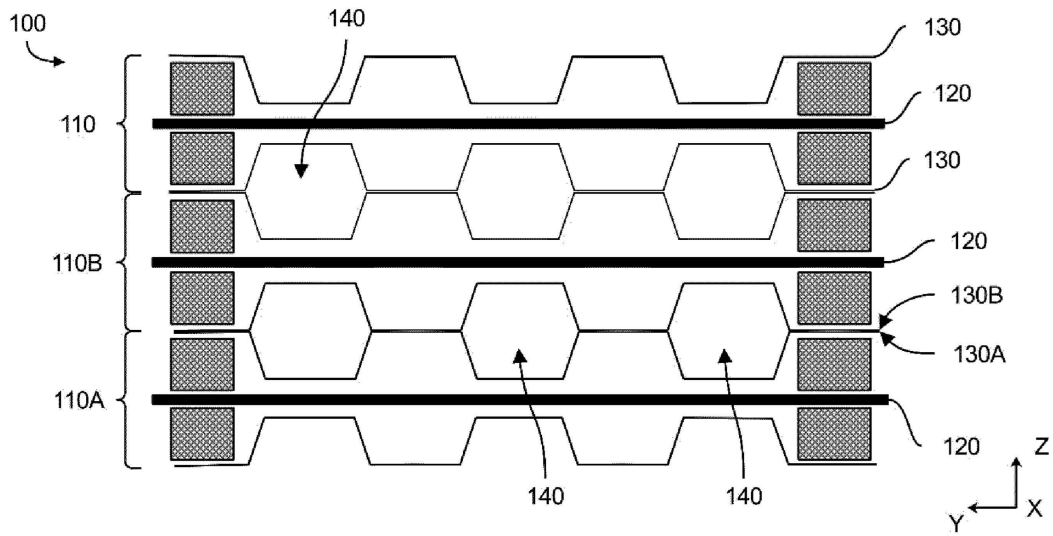
량과 관련된다. 재료들의 부피 비율은 부피 질량으로 변환하는 데 사용된다.

- [0109] 본 발명에 따른 방법은 얇은 경량 바이폴라 플레이트의 형성을 허용하면서, 간단하고 빠르며 비싼 산업 기계의 사용을 필요로 하지 않는 바이폴라 플레이트를 제조하기 위한 방법을 제공하기 위해, 적절한 유형의 탄소 보강 및 연관된 제조 사이클들을 설명한다.
- [0110] 바람직하게는, 바이폴라 플레이트는 0.4 mm 이하의 두께를 가지며, 이는 유리하게는 전기 전도성을 증가시키기 위해 재료의 표면을 후처리할 필요 없이, 전기화학 디바이스의 질량 및 전체 치수를 제한하는 것 및 그의 전력 밀도(kW/kg)를 증가시키는 것 둘 다를 허용한다. 따라서, 전기화학 디바이스는 항공기와 차량 내에 용이하게 장착될 수 있다.
- [0111] 바람직한 제조 예에서, 본 발명은  $12 \text{ mQ}\cdot\text{cm}^2$  미만의 전기 표면 비저항(ASR, 면적 비저항에 대한 두문자어) 및 1% 미만의 다공성 비율을 갖는 가요성 바이폴라 플레이트(B)를 제조하는 것을 허용한다. 유리하게는, 이들 특성들은  $110^\circ$  초과와 접촉 각도들과 함께,  $5 \times 10^{-8} \text{ mol/m/s/MPa}$  미만의 투과성 및 바이폴라 플레이트(B)의 표면의 높은 소수성을 보장한다.
- [0112] 제조된 바이폴라 플레이트(B)의 다공성 비율은 당업자에게 공지된 다양한 방식으로 측정될 수 있다.
- [0113] 예를 들어, 아르키메데스 또는 피크노미터 분석을 푸시하는 방법은 바이폴라 플레이트(B)의 실제 밀도를 측정하고 이러한 실제 밀도를 이론 밀도와 비교하는 데 사용될 수 있다. 이들 2개의 방법은 샘플의 정확한 부피를 정확히 결정하고, 그의 질량을 알면, 그의 부피 질량을 추론하는 것을 허용한다.
- [0114] 제2 예에서, 상이한 이미지 분석 방법들은 바이폴라 플레이트(B) 내의 공극들을 구별하는 데 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 공극들의 부피는 보강 필름(2)에 대해 전술된 방법과 유사한 방식으로, 3차원 이미지(또는 2차원 이미지 상의 표면) 상에 식별된다.
- [0115] 제3 예에서, X 선 토모그래피 또는 초음파 사용과 같은 파 흡수 방법들은 또한 최종 바이폴라 플레이트(B)의 다공성 비율을 결정하는 데 사용될 수 있다.
- [0116] 이들 방법들 다음에 통상적으로 관심 샘플의 정확한 조성의 측정이 이어진다. 이것을 수행하기 위해, 보강 섬유들(21)은 열가소성 매트릭스(31)와 독립적으로 분리되고 칭량된다. 이러한 분리는 매트릭스의 용해에 의해 또는 그의 열적 저하(소성 또는 연소) 또는 화학적 저하(산 용해)에 의해 달성될 수 있다. 바이폴라 플레이트(B)의 초기 요소들의 질량들 및 부피 질량들을 인식하면, 대응하는 부피들을 추론하는 것이 가능하다. 이들 부피들은 샘플의 정확한 부피와 비교되고 나머지 부피는 공극들의 부피에 대응한다.
- [0117] 공극들의 부피 비율( $Tv_p$ )은 이하의 식에 따라 계산되며,  $m_t$ 는 예를 들어, 열가소성 매트릭스(31)의 산 용해 후에 획득된 보강 섬유(21)의 질량에 대응하고,  $\rho_f$ 는 보강 섬유(21)의 부피 질량에 대응하고,  $\rho_r$ 은 열가소성 매트릭스(31)의 부피 질량에 대응한다:

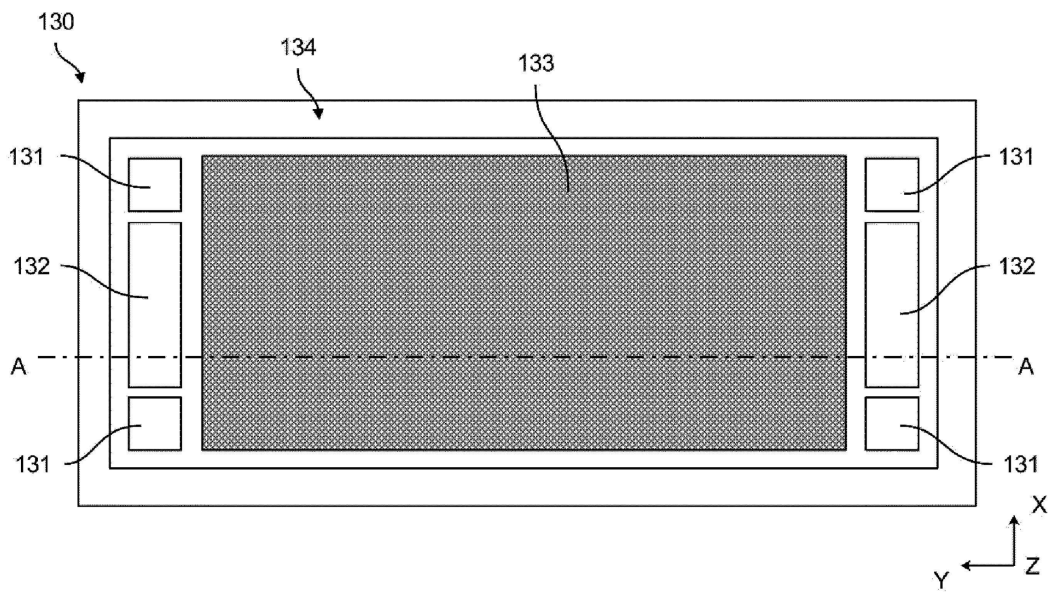
[0118] 
$$Tv_p = \frac{V_p}{V_t} = 1 - \frac{m_f}{\rho_f \times V_t} - \frac{m_t - m_f}{\rho_r \times V_t}$$

도면

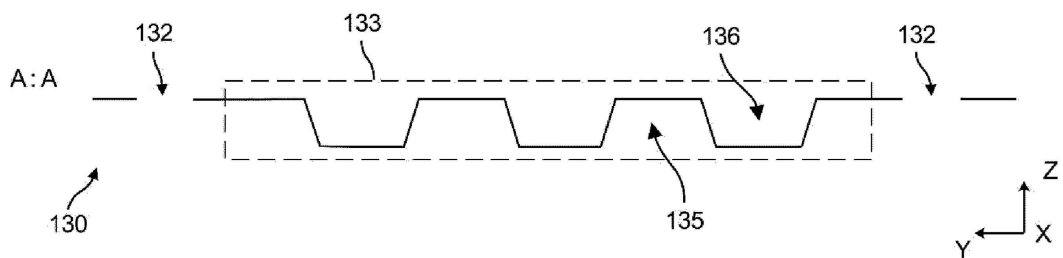
도면1



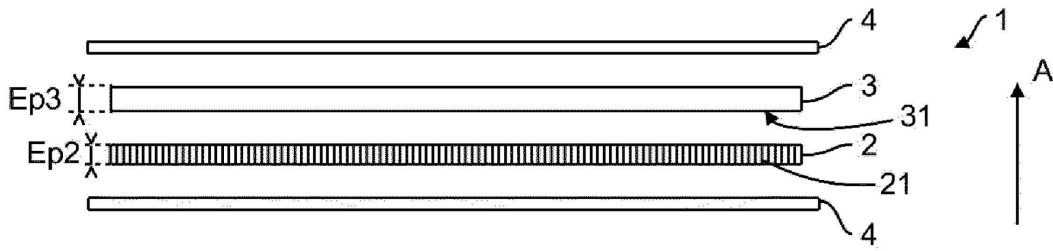
도면2



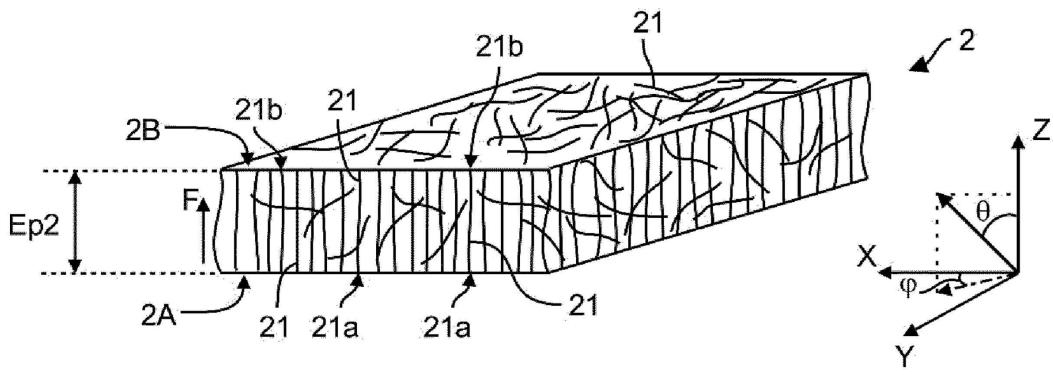
도면3



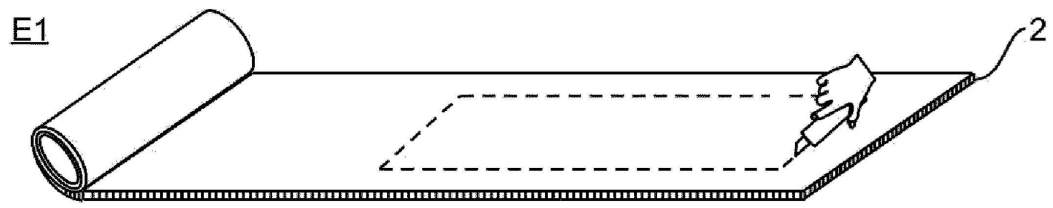
도면4



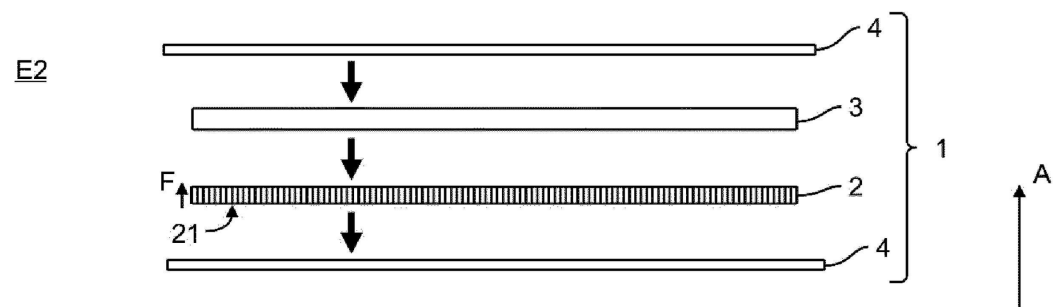
도면5



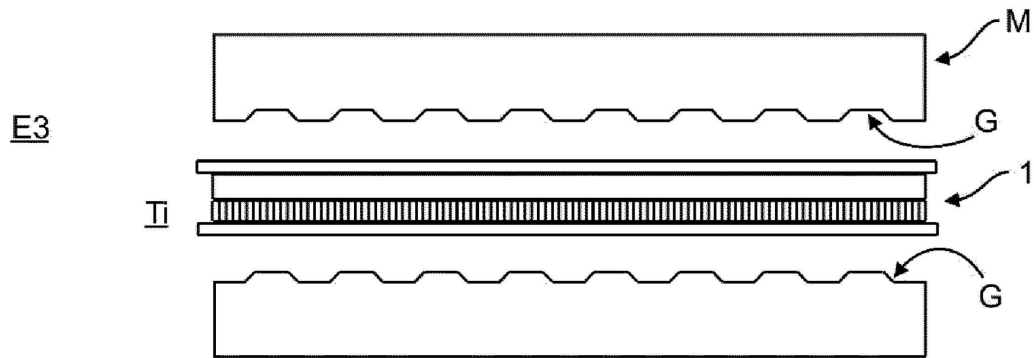
도면6



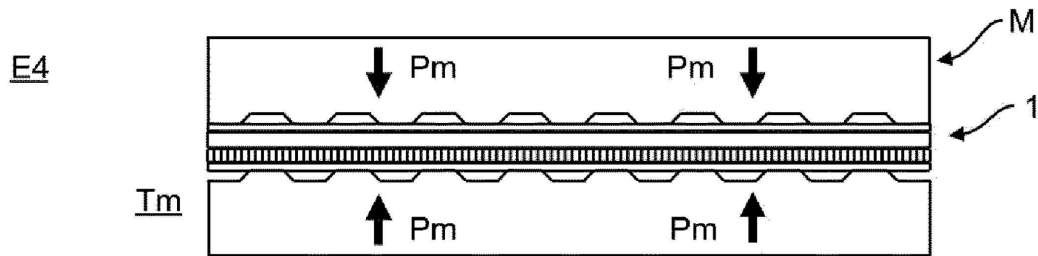
도면7



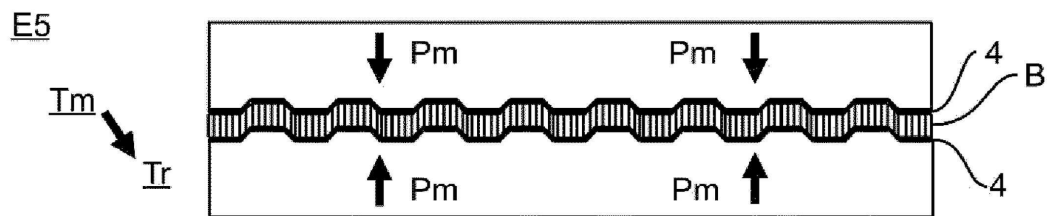
도면8



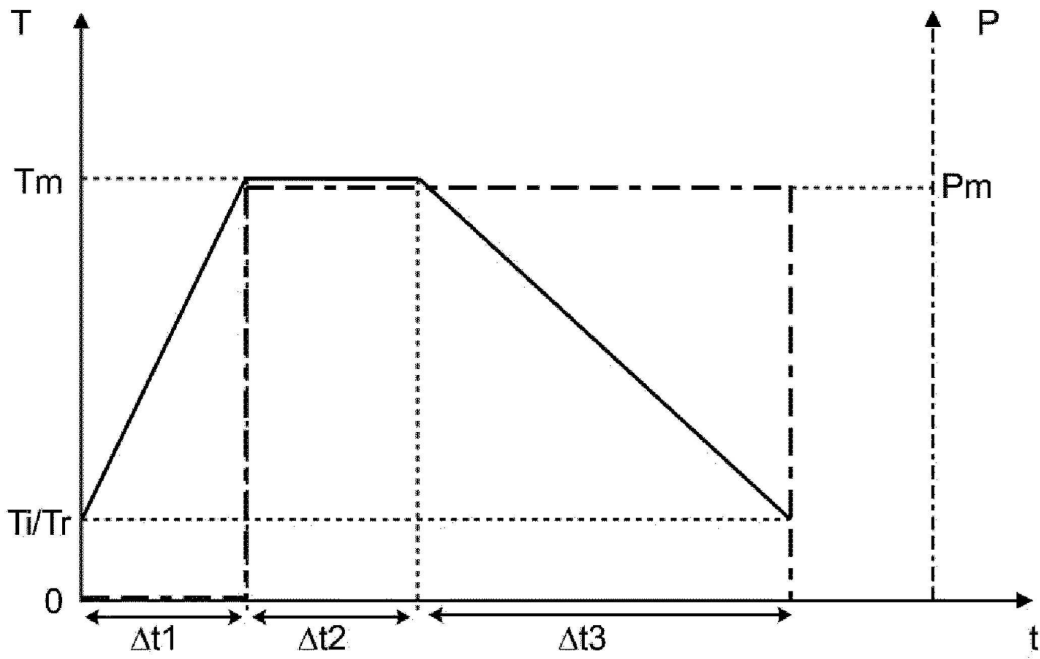
도면9



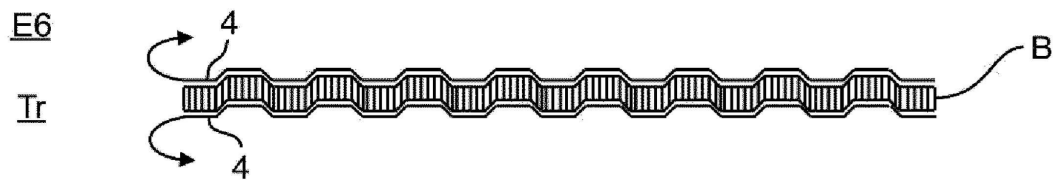
도면10



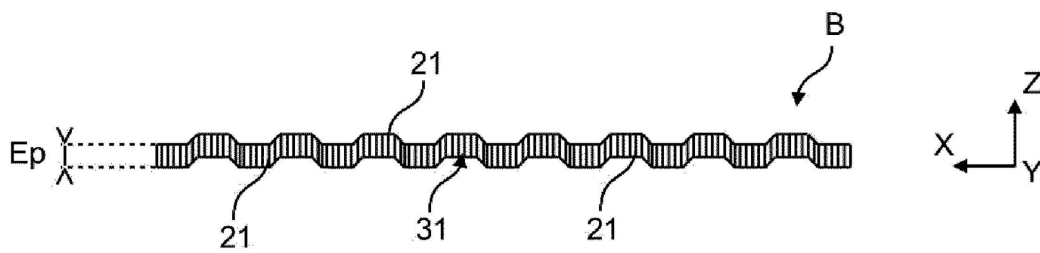
도면11



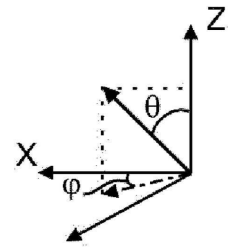
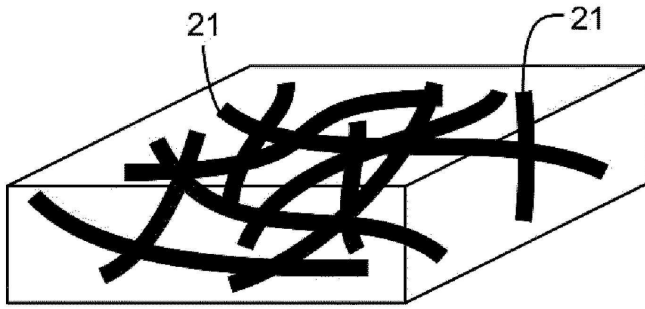
도면12



도면13



도면14



도면15

