

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 6월 14일 (14.06.2018)

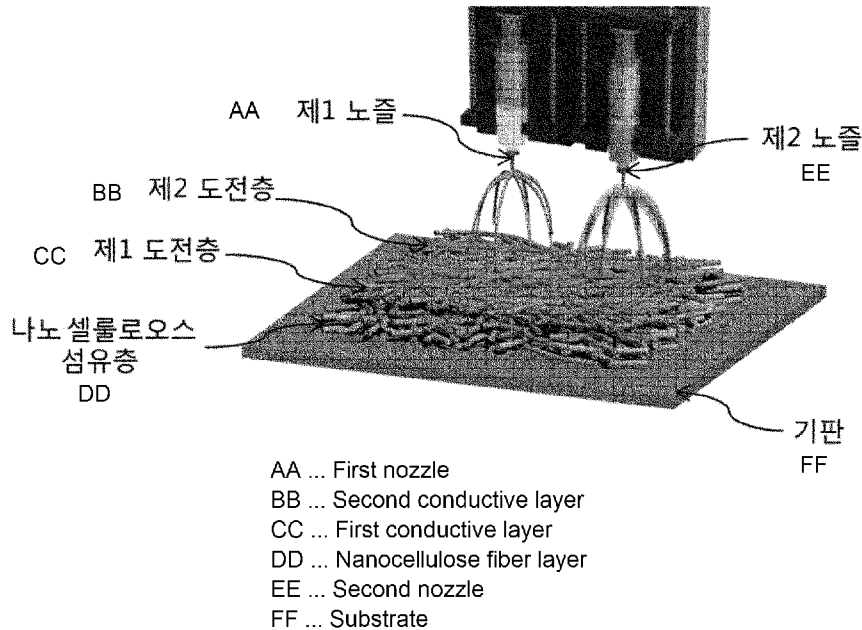


(10) 국제공개번호
WO 2018/105767 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/66* (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/74 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014242
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 6일 (06.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0164894 2016년 12월 6일 (06.12.2016) KR
- (71) 출원인: 대한민국(산림청 국립산림과학원장) (NATIONAL INSTITUTE OF FOREST SCIENCE) [KR/KR]; 02455 서울시 동대문구 회기로 57, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이선영 (LEE, Sun Young); 03303 서울시 은평구 진관4로 47, 707동 305호(진관동, 은평뉴타운상림마을), Seoul (KR). 이상영 (LEE, Sang Young); 48076 부산시 해운대구 세실로 174, 109동 1602호(좌동, 삼성아파트), Busan (KR). 김정환 (KIM, Jung Hwan); 44919 울산시 울주군 유니스트길50, 308동 1703호(울산과학기술원 학생기숙사), Ulsan (KR). 전상진 (CHUN, Sang Jin); 12144 경기도 남양주시 늘을2로 90-39, 1203동 1401호(호평동, 호평마을대주파크빌), Gyeonggi-do (KR). 박상범 (PARK, Sang Bum); 04711 서울시 성동구 난계로 114-31, 107동 902호(하왕십리동, 금호 베스트빌), Seoul (KR). 최돈하 (CHOL, Don Ha); 06090 서울시 강남구 학동로68길 29, 103동 103호(삼성동, 삼성동힐스테이트1단지아파트), Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11 광성빌딩 신관 5층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,

(54) Title: PAPER CURRENT COLLECTOR, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING PAPER CURRENT COLLECTOR

(54) 발명의 명칭: 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention relates to a paper current collector, a method for manufacturing same, and an electrochemical device comprising a paper current collector. The paper current collector, according to the present invention, is provided with, on top of a fiber layer containing the nanocellulose fiber, conductive layers comprising a conductive material forming a conductive network with the nanocellulose fiber, and thereby provides the advantages of being lightweight, allowing high energy density for an electrode when manufacturing the electrode, having excellent mechanical flexibility, and of securing electrical physical properties and transparency of the material.



WO 2018/105767 A1

ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, 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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크를 이루는 도전재가 포함된 도전층을 구비함으로써 무게가 가볍고, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높으며, 기계적 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 소재의 전기적 물성과 투명성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.

명세서

발명의 명칭: 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

[1] 본 발명은 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근 롤-업 디스플레이, 웨어러블 전자소자 등 다양한 디자인이 가능한 플렉서블 리튬이온이차전지(flexible lithium-ion batteries)와 같은 플렉서블 전기화학소자에 대한 중요성과 디자인 다양성에 대한 요구가 높아지고 있는 가운데, 이를 구성하는 유연한 재료에 대한 관심이 집중되고 있다.

[4] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제2015-0131505호는 정형화된 케이스 내에 양극/분리막/음극을 순차적으로 적층한 후, 전해액을 주입하여 제조된 리튬이온 이차전지를 개시하고 있다. 그러나 이와 같은 구조의 전지는 물리적 유연성이 부족하기 때문에 플렉서블 전기화학소자에서 요구되는 디자인 다양성을 충족시키기에 많은 한계점을 갖고 있다. 특히, 리튬이온 이차전지 구성요소 중에서 양극이나 음극과 같은 전극은 전극활물질을 입자 형태의 도전재, 바인더 및 용매에 분산시킨 전극 혼합물을 금속 기반의 집전체에 도포하여 제조한다. 그러나, 상기 금속 기반의 집전체는 가격이 높고 무게가 무거워 전지의 에너지 밀도를 감소시킬 뿐만 아니라, 기계적 유연성이 낮으며 표면에 도포된 전극 혼합물로 이루어지는 전극활성층이 쉽게 탈리되므로 사용 수명이 짧은 한계가 있다.

[5] 이와 더불어, 소재의 디자인 다양성 확보를 위하여 차세대 태양전지나 디스플레이 등에 직접화가 가능하고 디자인 제약이 상대적으로 자유로운 투명소재에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있다. 그러나, 일반적으로 소재의 투명성과 전기 전도도 등의 전기적 물성은 서로 상충관계를 가지므로 전기적 물성과 투명성을 모두 만족시키는 소재를 개발하는데 많은 어려움이 있다.

[6] 따라서, 원료가격이 저렴하여 경제적이고, 무게가 가벼우며, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높고, 기계적 유연성이 높을 뿐만 아니라, 집전체의 전기 물성과 투명성을 용이하게 조절할 수 있는 집전체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 목적은 무게가 가볍고, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높으며,

기계적 유연성이 우수할 뿐만 아니라 전기적 물성과 소재의 투명성을 모두 확보할 수 있는 집전체를 제공하는데 있다.

[9]

과제 해결 수단

[10] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일실시예에서,

[11] 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층; 및

[12] 상기 섬유층 상에 형성되고 1종 이상의 도전재를 포함하는 도전층을 포함하고,

[13] 상기 도전재는 나노 셀룰로오스 섬유 100 중량부에 대하여 5 내지 1,000 중량부인 것을 특징으로 하는 종이 집전체를 제공한다.

[14] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 상기 종이 집전체의 제조방법을 제공한다.

[15] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 종이 집전체를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[16]

발명의 효과

[17] 본 발명에 따른 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크를 이루는 도전재가 포함된 도전층을 구비함으로써 무게가 가볍고, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높으며, 기계적 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 소재의 전기적 물성과 투명성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.

[18]

도면의 간단한 설명

[19] 도 1은 본 발명에서 사용되는 연속 전기방사법을 개략적으로 나타낸 이미지이다.

[20] 도 2는 본 발명에서 사용되는 이중 전기방사법을 개략적으로 나타낸 이미지이다.

[21] 도 3은 본 발명에 따라 제조된 집전체의 표면을 주사전자현미경(SEM, 가속 전압: 15kV)으로 분석한 이미지이다.

[22] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 2의 집전체의 절연저항을 측정한 이미지이다.

[23] 도 5는 본 발명에 따라 제조된 집전체의 (a) 표면 저항 및 (b) 전기 전도도를 나타낸 그래프이다.

[24] 도 6은 본 발명에 따라 제조된 집전체의 550nm 파장의 광에 대한 투과도를 나타낸 그래프이다.

[25] 도 7은 실시예 2에서 제조된 집전체의 밴딩 직경에 따른 저항값을 나타낸 그래프이다.

[26] 도 8은 실시예 2에서 제조된 집전체의 5mm 간격, 5,000회 반복굽힘 시험 수행 시 초기 저항값 변화율을 나타낸 그래프이다.

[27] 도 9는 실시예 2에서 제조된 집전체의 5mm 간격, 5,000회 반복굽힘 시험 수행 후 (a) 주자전자현미경(SEM, 가속 전압: 15kV) 및 (b) 에너지분산형 분광(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 분석한 이미지이다.

[28] 도 10은 본 발명에 따라 제조된 집전체를 포함하는 전지의 초기 방전 용량을 나타낸 그래프이다.

[29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[31] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[32] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[33] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[34]

[35] 본 발명은 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

[36] 최근 롤-업 디스플레이, 웨어러블 전자소자 등 다양한 디자인이 가능한 플렉서블 리튬이온이차전지(flexible lithium-ion batteries)와 같은 플렉서블 전기화학소자에 대한 중요성과 디자인 다양성에 대한 요구가 높아지고 있는 가운데, 이를 구성하는 유연한 재료에 대한 관심이 집중되고 있다.

[37] 예를 들어, 리튬이온 이차전지는 정형화된 케이스 내에 양극/분리막/음극을 순차적으로 적층한 후, 전해액을 주입하여 제조한다. 그러나 이와 같은 구조의 전지는 물리적 유연성이 부족하기 때문에 플렉서블 전기화학소자에서 요구되는 디자인 다양성을 충족시키기에 많은 한계점을 갖고 있다. 특히 리튬이온 이차전지 구성요소 중에서 양극이나 음극과 같은 전극은, 전극활물질을 입자 형태의 도전재, 바인더 및 용매에 분산시킨 전극 혼합물을 금속 기반의 집전체에 도포하여 제조한다. 그러나, 상기 금속 기반의 집전체는 가격이 높고 무게가 무거워 전지의 에너지 밀도를 감소시킬 뿐만 아니라, 기계적 유연성이 낮으며 표면에 도포된 전극 혼합물로 이루어지는 전극활성층이 쉽게 탈리되므로 사용 수명이 짧은 한계가 있다.

[38] 이와 더불어, 소재의 디자인 다양성 확보를 위하여 차세대 태양전지나

디스플레이 등에 직접화가 가능하고 디자인 제약이 상대적으로 자유로운 투명소재에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있다. 그러나, 일반적으로 소재의 투명성과 전기 전도도 등의 전기적 물성은 서로 상충관계를 가지므로 전기적 물성과 투명성을 모두 만족시키는 소재를 개발하는데 많은 어려움이 있다.

[39] 이에, 본 발명은 종이 집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[40] 본 발명에 따른 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크를 이루는 도전재가 포함된 도전층을 구비함으로써 무게가 가볍고, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높으며, 기계적 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 소재의 전기적 물성과 투명성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.

[41]

[42] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[43]

[44] 본 발명은 일실시예에서, 나노 셀룰로오스 섬유와 도전재를 포함하는 종이 집전체를 제공한다.

[45] 본 발명에 따른 상기 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크를 이루는 1종 이상의 도전재를 포함하는 도전층이 형성된 구조를 가질 수 있다.

[46] 하나의 예로서, 상기 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층; 및 상기 섬유층 상에 형성되고 1종 이상의 도전재를 포함하는 도전층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

[47] 다른 하나의 예로서, 상기 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층; 상기 섬유층 상에 형성되고 제1 도전재를 포함하는 제1 도전층; 및 제2 도전재를 포함하는 제2 도전층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

[48] 본 발명에 따른 상기 종이 집전체는 기재로서 나노 셀룰로오스 섬유로 구성되는 섬유층을 포함하고, 상기 섬유층 표면에서 섬유층의 나노 셀룰로오스 섬유와 네트워크 구조를 이루는 도전재를 포함하는 도전층을 포함하는 구조를 가짐으로써 종래 일반적인 전기화학소자에 사용되고 있는 금속 집전체와 대비하여 가볍고, 기계적 유연성이 우수하여 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높을 뿐만 아니라 전기 전도도와 같은 전기적 물성과 투명성이 뛰어나다.

[49] 이때, 상기 섬유층은 중량이 가볍고 유연성이 높은 섬유 형태의 나노 셀룰로오스가 서로 엉켜 기공을 형성하는 그물 구조를 가질 수 있고, 이러한 섬유층에 포함된 나노 셀룰로오스 섬유는 나노 크기의 목질 재료로부터 분리된 셀룰로오스 나노 섬유, 해조류 나노섬유, 균을 배양하여 얻은 박테리아 셀룰로오스, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 나노 셀룰로오스 섬유층은 식물성 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이일 수 있다. 상기 종이의 경우, 나노 셀룰로오스 섬유를 알칼리로

처리한 후 결합제와 혼합하고, 결합제와 혼합된 섬유를 초지한 다음 건조시켜 제조될 수 있다.

[50] 또한, 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 평균 직경이 10nm 내지 1,000nm일 수 있고, 평균 길이는 10nm 내지 100,000nm일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 평균 직경이 50nm 내지 500nm 또는 50nm 내지 200nm일 수 있고, 평균 길이는 10nm 내지 10,000nm 또는 50nm 내지 1,000nm일 수 있다. 본 발명은 셀룰로오스 섬유의 평균 직경과 평균 길이의 범위를 상기 범위로 제어함으로써 섬유상 형성이 용이하고, 제조된 그물 구조의 표면이 균일해져 계면 특성이 향상시킬 수 있다.

[51] 아울러, 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 수산화기 (hydroxyl group), 카르복시기 (carboxyl group), 아세틸기 (acetyl group), 실란기 (silane group), 아크릴기 (acryl group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기로 작용기로 개질된 것일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 나노 셀룰로오스 섬유는 식물성 셀룰로오스 나노섬유를 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)로 산화 처리되어 카르복시기가 도입된 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이일 수 있다.

[52] 이와 더불어, 상기 도전층은 섬유 형태의 도전재가 서로 엉켜 전도성 네트워크를 형성하는 그물 구조를 가질 수 있다. 여기서, 상기 도전재는 섬유 형태를 가져 평균 직경이 10nm 내지 100 μ m일 수 있고, 평균 직경 대비 평균 길이의 비율(L/D)이 평균 50 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 평균 직경이 10nm 내지 10 μ m, 10nm 내지 1 μ m, 50nm 내지 500 μ m, 500nm 내지 1 μ m, 1 μ m 내지 10 μ m, 1 μ m 내지 100 μ m 또는 1 μ m 내지 50 μ m일 수 있고, 평균 직경 대비 평균 길이의 비율(L/D)이 50 이상, 100 이상, 50 내지 10,000, 50 내지 5,000, 50 내지 1,000 또는 50 내지 500일 수 있다. 본 발명은 섬유 형태를 갖는 도전재의 평균 직경과, 평균 직경 대비 평균 길이의 비율(L/D)을 상기 범위로 제어함으로써 단축 대비 장축의 길이가 긴 형태를 유지하여 나노 셀룰로오스 섬유와 복합화가 유리하고, 도전재간 접촉 저항이 감소하여 효과적으로 전도성 네트워크를 형성할 수 있으며, 도전층의 기계적 유연성을 동시에 향상시킬 수 있다. 종래 기계적 물성을 확보하기 위하여 집전체에 사용되는 지지체와 전자 전도성을 확보하기 위하여 사용되는 도전재는 혼합성이 떨어지므로 충분한 전기 전도도가 구현되지 않는 문제가 있었다. 이를 해결하기 위해서는 도전재의 분산을 돕는 계면활성제의 첨가가 필수적인데, 첨가되는 대부분의 계면활성제는 비전도성을 가지므로 전기 전도도의 하락이 야기된다. 그러나, 본 발명의 집전체는 별도의 첨가제 사용 없이 섬유층에 포함된 나노 셀룰로오스 섬유와 도전층에 포함된 도전재의 복합화가 용이하므로 전도성 네트워크 구조를 효과적으로 구현할 수 있다.

[53] 또한, 상기 도전층은 2종 이상의 도전재를 포함하는 경우, 각 도전재를 각각

별도의 층으로 적층된 형태로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 도전층은 제1 도전재를 포함하는 제1 도전층; 및 제2 도전재를 포함하는 제2 도전층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.

- [54] 이와 더불어, 상기 도전층에 포함된 도전재는 전기화학소자에 통상적으로 사용되는 도전재라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 도전재로는 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 및 탄소리본 중 1종 이상의 탄소계 물질; 구리, 은, 니켈 및 알루미늄 중 1종 이상의 금속; 및 폴리페닐렌 및 폴리페닐렌 유도체 중 1종 이상의 도전성 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상일 수 있다. 아울러, 상기 도전재는 제1 도전층과 제2 도전층에 포함되는 각 도전재가 상이할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 도전층은 제1 도전층 및 제2 도전층에 포함되는 경우, 제1 및 제2 도전층 중 어느 하나의 층은 탄소계 물질의 도전재를 포함하고, 나머지 하나의 층은 금속 도전재가 포함될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 도전층은 제1 도전층에 은(Ag)을 포함하고, 제2 도전층에는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [55] 나아가, 본 발명의 도전층의 함량비는 나노 셀룰로오스 섬유층 100 중량부를 기준으로 5 내지 1,000 중량부일 수 있고, 구체적으로는 나노 셀룰로오스 섬유층 100 중량부에 대하여 5 내지 700 중량부, 5 내지 500 중량부, 5 내지 200 중량부, 5 내지 100 중량부, 5 내지 50 중량부, 5 내지 30 중량부, 5 내지 25 중량부, 5 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 5 내지 10 중량부, 10 내지 30 중량부, 15 내지 25 중량부, 8 내지 12 중량부, 18 내지 22 중량부, 50 내지 1,000 중량부, 10 내지 800 중량부, 50 내지 800 중량부, 50 내지 600 중량부, 50 내지 500 중량부, 50 내지 300 중량부, 50 내지 200 중량부, 50 내지 100 중량부, 100 내지 300 중량부, 200 내지 500 중량부, 400 내지 700 중량부, 500 내지 900 중량부, 700 내지 1,000 중량부, 100 내지 300 중량부, 150 내지 250 중량부 또는 180 내지 220 중량부일 수 있다. 본 발명은 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층과 도전층의 함량비를 상기와 같이 조절함으로써 집전체의 무게를 줄이면서 집전체의 전기 전도도와 기계적 유연성을 향상시킬 수 있다.
- [56] 한편, 본 발명에 따른 종이 집전체는 투명성이 우수하여 550nm 파장의 광에 대한 투과도가 50% 이상일 수 있고, 구체적으로는 50% 내지 99%, 60% 내지 99%, 70% 내지 99%, 70% 내지 90%, 70% 내지 80%, 70% 내지 75%, 73% 내지 75%, 80% 내지 99%, 90% 내지 99%, 95% 내지 99% 또는 96% 내지 98%일 수 있다.
- [57] 나아가, 상기 종이 집전체는 기계적 유연성이 우수하여 5 mm 직경의 로드(rod)에 감거나 5,000회의 반복 굽힘 시험 이후에도 도전층의 탈리되거나 손상되지 않아 초기 표면 저항값의 변화율이 5% 이하, 구체적으로는 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하, 또는 0.01 내지 2%일 수 있다.
- [58]
- [59] 또한, 본 발명은 일실시예에서, 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 도전재를 포함하는 방사액을 전기방사하는 단계를 포함하는 종이 집전체의

제조방법을 제공한다.

- [60] 본 발명에 따른 종이 집전체의 제조방법은 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 도전층을 도입할 때 전기방사를 이용함으로써 도전층을 구성하는 도전재를 섬유층 상에 균일하게 분산시킬 수 있을 뿐만 아니라 섬유층의 나노 셀룰로오스 섬유와 효과적으로 전도성 네트워크를 형성할 수 있고, 2종 이상의 도전재가 각각의 도전층을 형성하는 경우 각 도전층에 포함된 도전재간의 전도성 네트워크를 용이하게 형성할 수 있는 이점이 있다.
- [61] 이때, 상기 전기방사는 연속 전기방사법(sequential electrospinning) 또는 이중 전기방사법(dual electrospinning)일 수 있다.
- [62] 연속 전기방사법이란 도 1에 나타낸 바와 같이 나노 셀룰로스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 제1 도전재와 제2 도전재를 함께 포함하는 방사액을 하나의 노즐로 전기방사하여 제1 도전재와 제2 도전재가 섬유층의 표면에서 분산 혼합되는 방식을 말한다. 또한, 이중 전기방사법이란 도 2에 나타낸 바와 같이 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 도전층 형성 시 전기방사기에 구비된 제1 노즐과 제2 노즐에서 연속적으로 제1 도전층을 구성하는 제1 도전재와 제2 도전층을 구성하는 제2 도전재를 방사하여 각각의 도전재가 섬유 형태로 섬유층 상에 순차적으로 적층되도록 하는 방식을 말한다.
- [63] 이때, 도전재가 방사되는 전기방사 속도는 0.1 ml/h 내지 100 ml/h일 수 있고, 구체적으로는 0.1 ml/h 내지 5 ml/h, 1 ml/h 내지 10 ml/h, 5 ml/h 내지 50 ml/h, 10 ml/h 내지 40 ml/h, 15 ml/h 내지 30 ml/h 또는 18 ml/h 내지 22 ml/h일 수 있다.
- [64] 또한, 전기방사는 5kV 내지 50kV의 전압 조건에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 5kV 내지 20kV, 20kV 내지 50kV, 10kV 내지 30kV, 30kV 내지 50kV, 15kV 내지 25kV, 15kV 내지 21kV, 16kV 내지 20kV, 15kV 내지 17kV, 17kV 내지 19kV 또는 19kV 내지 21kV의 전압 조건에서 수행될 수 있다.
- [65] 나아가, 전기방사 시 방사액의 사용량은 단위면적(1cm²) 당 0.01ml 내지 10ml일 수 있고, 구체적으로는 단위면적(1cm²) 당 0.01ml 내지 5ml, 0.1ml 내지 2ml, 0.1ml 내지 1ml, 1ml 내지 5ml, 5ml 내지 10ml, 3ml 내지 7ml, 0.2ml 내지 0.8ml, 0.4ml 내지 0.6ml 또는 0.5ml 내지 1.5ml일 수 있다.
- [66] 본 발명은 전기방사 시 전기방사 속도, 전압 조건 및 방사액의 사용량을 상기 범위로 제어함으로써 도전층에 포함되는 도전재의 함량, 도전재의 형태, 도전층의 기공도 등의 조절이 용이하므로 제조되는 집전체의 전기적 물성과 투명성을 용이하게 조절할 수 있다.
- [67]
- [68] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상기 종이 집전체 및 전극활물질을 포함하는 전극 및 이를 포함하여 제조되는 전기화학소자를 제공한다.
- [69] 본 발명에 따른 전극은 앞서 설명한 종이 집전체를 포함하여 기계적 유연성 및 전기 전도성이 뛰어나므로 에너지 밀도가 높고, 집전체 상에 형성된 전극활물질층의 탈리가 억제되므로 플렉서블 리튬이온 이차전지와 같은

플렉서블(flexible) 전기화학소자에 유용하게 사용될 수 있다.

[70]

발명의 실시를 위한 형태

[71] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[72] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[73]

[74] **제조예 1.**

[75] 셀룰로오스(cellulose) 섬유를 물에 넣어 얻은 셀룰로오스 0.5% 농도 현탁액을 20분간 교반기로 교반한 후, 20,000 psi 압력의 호모게나이저(homogenizer)를 이용하여 50 내지 200 μ m 직경의 노즐로 각각 20회 통과시켜 섬유의 직경이 10 내지 100nm 크기의 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 분산액을 제조하였다.

[76]

[77] **실시예 1.**

[78] 제조예 1에서 제조된 분산액을 전기방사기의 연속 전기방사 노즐에 장착시키고, 전기방사하여 나노 셀룰로오스 종이를 제조하였다. 이때, 인가 전압은 20 \pm 1kV로 조절하였고, 방사액을 20 ml/hr의 방사속도로 단위면적(1cm²)당 1ml씩 방사하였다. 다음으로 1 중량%의 은 나노와이어(Ag nanowire)가 분산된 이소프로필알코올 용액을 연속 전기방사 노즐에 장착하여 제조된 나노 셀룰로오스 종이 위에 전기방사하여 종이 집전체를 제조하였다. 이때, 인가 전압은 15 \pm 1kV로 조절하였고, 방사액을 20 ml/hr의 방사속도로 단위면적(1cm²)당 0.5ml씩 방사하였으며, 종이 집전체에 포함된 은 나노와이어 층의 함량은 나노 셀룰로오스 종이 100 중량부 기준 10 \pm 5 중량부가 되도록 조절하였다.

[79]

[80] **실시예 2.**

[81] 제조예 1에서 제조된 분산액을 사용하여 실시예 1에서 제조된 것과 동일한 방법으로 나노셀룰로오스 종이를 제조하였다. 그런 다음 이중 전기방사기의 제1 노즐에 1 중량%의 은 나노와이어(Ag nanowire)가 분산된 이소프로필알코올 용액을 주입하고, 제2 노즐에는 0.01 중량%의 카본나노튜브가 분산된 수용액을 주입한 후, 앞서 준비된 나노 셀룰로오스 종이 위에 이중 전기방사하여 제1 도전체를 포함하는 제1 도전층과 제2 도전체를 포함하는 제2 도전층이 순차적으로 적층된 종이 집전체를 제조하였다. 이때, 제1 및 제2 노즐에서의 인가 전압은 각각 15 \pm 1kV 및 18 \pm 1kV으로 조절하였고, 방사속도는 각각 20 \pm 1 ml/hr 및 10 \pm 1 ml/hr이었으며, 단위면적(1cm²)당 방사량은 각각 0.5ml로 제어되었다. 또한, 종이 집전체에 포함된 제1 및 제2 도전층의 함량은 나노 셀룰로오스 종이 100 중량부 기준 20 \pm 10 중량부가 되도록 조절하였다.

[82]

[83] **비교예 1.**

[84] 셀룰로오스(cellulose) 섬유를 증류수에 첨가하여 얻은 0.5 중량%의 셀룰로오스 현탁액을 20분간 교반기로 교반하고, 20,000psi 압력의 호모게나이저(homogenizer)를 이용하여 50 내지 200 μ m 직경의 노즐에 각각 20회 통과시켜 직경 10 내지 100nm의 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 분산액을 제조하였다. 그 후, 상기 분산액에 1 중량%의 은 나노와이어(Ag nanowire)가 분산된 이소프로필알코올 용액을 혼합하고, 이렇게 얻은 혼합용액의 용매를 휘발시켜 나노 셀룰로오스 섬유와 도전재를 포함하는 집전체를 제조하였다. 이때, 집전체에 포함된 은 나노와이어 층의 함량은 나노 셀룰로오스 100 중량부 기준 20 \pm 10 중량부가 되도록 조절하였다.

[85]

[86] **실험예 1. 종이 집전체의 성능 평가**

[87] 본 발명에 따른 종이 집전체의 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[88]

[89] **가. 모폴로지 분석**

[90] 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 제조된 집전체를 대상으로 주사전자현미경(SEM) 분석을 수행하였다. 이때, 가속 전압은 15kV였으며, 측정된 결과는 도 3에 나타내었다.

[91] 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 섬유 형태의 도전재들이 균일하게 분산되어 있으며, 분산된 도전재는 그물 구조의 네트워크를 형성하는 것을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 1의 집전체는 표면에서 도전재의 확인 어려운 것을 알 수 있다.

[92] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 종이 집전체는 표면에 도전재의 전도성 네트워크가 형성되어 있음을 알 수 있다.

[93]

[94] **나. 전기 전도도 분석**

[95] 절연저항 측정기를 이용하여 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 제조된 종이 집전체(가로 3 cm 및 세로 2 cm)를 대상으로 절연저항을 측정하였다.

[96] 또한, 4점 탐침법(4 point probe)을 이용하여 종이 집전체들의 표면저항과 전기 전도도를 측정하였으며, 그 결과는 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[97] 도 4 및 도 5를 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 2의 집전체는 전기적 물성이 우수하여 11.5 \pm 0.1 m Ω 의 절연저항을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한, 실시예 1 및 2의 종이 집전체는 각각 12.5 \pm 0.5 Ohm/sq 및 3 \pm 0.5 Ohm/sq의 표면 저항과 163 \pm 5 S/cm 및 375 \pm 5 S/cm의 전기 전도도를 갖는 것으로 나타났다. 이에 반해, 비교예 1의 집전체는 비절연체와 같이 절연저항이 0 m Ω 인 것으로 나타났으며, 표면 저항 및 전기 전도도가 각각 25,000 Ohm/sq 및 \approx 0 S/cm인 것으로

확인되었다.

[98] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 종이 집전체는 표면에 도전재의 전도성 네트워크가 형성되어 표면저항, 전기 전도도 등의 전기적 물성이 우수함을 알 수 있다.

[99]

[100] 다. 광 투과도 분석

[101] 적외선-가시광선 분광분석기(UV-Vis spectrophotometer)를 이용하여 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 제조된 종이 집전체(가로 3 cm 및 세로 2 cm)를 대상으로 550nm 파장을 갖는 광에 대한 투과도를 측정하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[102] 도 6을 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 집전체는 550nm 파장을 갖는 광에 대하여 각각 $97\pm 1\%$ 및 $74\pm 1\%$ 의 광 투과도를 갖는 것으로 나타났다. 반면, 비교예 1의 집전체는 $35\pm 1\%$ 의 광 투과도를 갖는 것으로 확인되었다.

[103] 이는 본 발명에 따른 집전체가 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크 구조를 형성하는 도전재를 포함하는 도전층이 구비됨으로써 전기적 물성은 물론 광학적 물성도 함께 향상되었음을 의미한다.

[104]

[105] 라. 기계적 유연성 분석

[106] 본 발명에 따른 집전체의 기계적 유연성을 확인하기 위하여 먼저, 실시예 2에서 제조된 집전체의 초기 저항을 측정하고 0 내지 20mm의 직경을 갖는 아크릴 막대에 감은 후의 저항을 측정하여 저항값의 변화를 관찰하였다.

[107] 또한, 실시예 2에서 제조된 집전체의 초기 저항을 측정하고, 5mm 간격으로 5,000회 반복굽힘 시험을 수행하면서 저항을 측정하여 저항값 변화를 관찰하였다. 아울러, 5,000회 반복굽힘 시험을 수행한 이후의 집전체의 모폴로지를 주사전자현미경(SEM, 가속 전압: 15 kV)과 제1 도전층에 포함된 은 나노와이어에 대한 에너지분산형 분광(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 분석하였으며, 측정된 결과들은 도 7 내지 9에 나타내었다.

[108] 도 7 내지 9를 살펴보면, 본 발명에 따른 집전체는 기계적 유연성이 우수하여 밴딩 정도에 따른 초기 저항값 변화는 나타나지 않았으며, 5,000회 밴딩 이후에도 초기 저항값이 일정하게 유지되고 도전층의 탈리되거나 손상이 발생하지 않는 것을 확인되었다.

[109] 이러한 결과는 본 발명에 따른 종이 집전체가 전기방사 공정을 통하여 제조됨으로써 섬유층의 나노 셀룰로오스 섬유와 도전층의 도전재가 전도성 네트워크가 효과적으로 이뤄졌음을 알 수 있다.

[110]

[111] 실험예 2. 전극 및 전지 성능 평가

[112] 본 발명에 따라 종이 집전체를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 전지의

성능을 평가하기 위하여 상기 전극을 포함하는 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

- [113] 구체적으로, 양극활물질인 리튬 망간 복합산화물(LiMn_2O_4 , 95 중량%), 도전제인 카본 블랙(2 중량%), 및 결합제인 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, 3 중량%)를 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 양극 제조용 슬러리를 제조하였다. 마찬가지로 음극활물질인 리튬 티타늄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 88 중량%), 결합제인 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, 10 중량%) 및 도전제인 카본 블랙(2 중량%)을 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하고 혼합하여 음극 제조용 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 각 슬러리를 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 각각 제조된 집전체에 도포하고 건조하여 양극 및 음극을 제조하였다. 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC):디에틸 카보네이트(DEC) = 1:1(v:v))에 의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하고 앞서 제조된 양극 및 음극과 상업적으로 입수된 분리막(셀가드 3501, Celgard3501, 두께 = 25 μm)을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 비수성 전해액을 주입하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다. 제조된 각 리튬 이차 전지를 대상으로 초기 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [114] 도 10에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 집전체를 포함하는 전지는 각각 약 100 ± 1 mAh/g 및 104 ± 1 mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 나타났으나, 비교예 2의 집전체를 포함하는 전지의 경우 약 12 ± 1 mAh/g의 초기 용량을 갖는 것으로 확인되었다.
- [115] 이는 본 발명에 따른 종이 집전체를 포함하는 전지는 전기적 물성이 우수함을 의미한다.

[116]

산업상 이용가능성

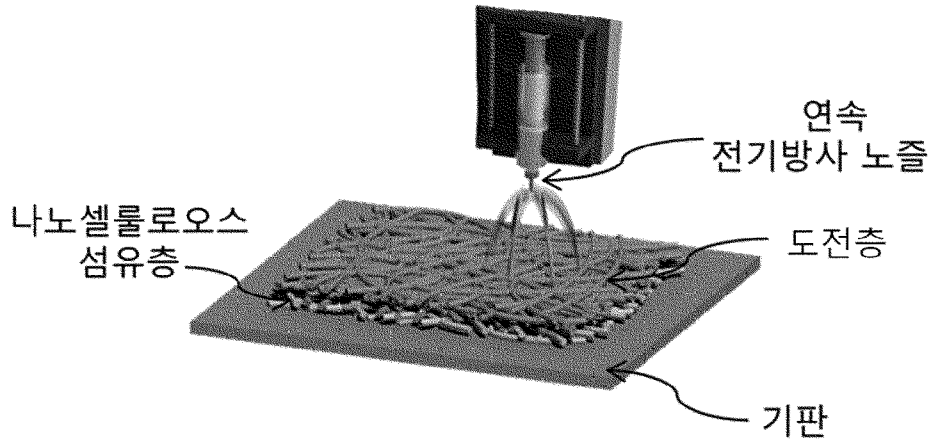
- [117] 본 발명에 따른 종이 집전체는 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 나노 셀룰로오스 섬유와 전도성 네트워크를 이루는 도전제가 포함된 도전층을 구비함으로써 무게가 가볍고, 전극 제조 시 전극의 에너지 밀도가 높으며, 기계적 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 소재의 전기적 물성과 투명성을 모두 확보할 수 있으므로 전기화학소자의 전극 집전체로 유용하게 사용될 수 있다.
- [118]
- [119]

청구범위

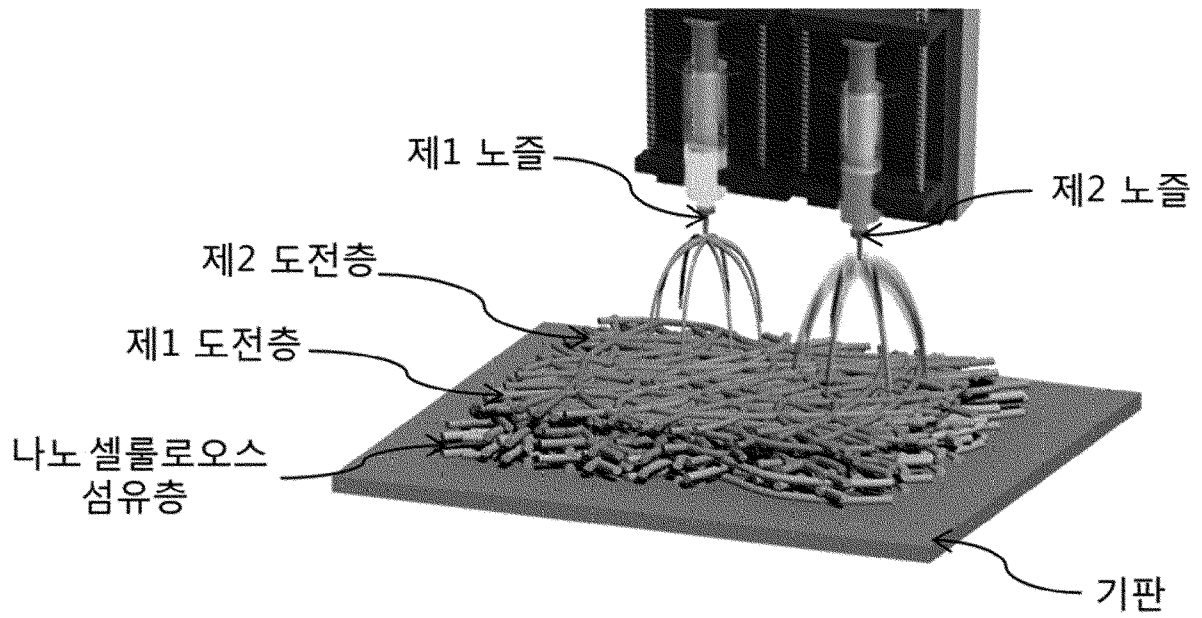
- [청구항 1] 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층; 및
상기 섬유층 상에 형성되고 1종 이상의 도전재를 포함하는 도전층을 포함하고,
상기 도전재는 나노 셀룰로오스 섬유 100 중량부에 대하여 5 내지 1,000 중량부인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
종이 집전체는,
나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층;
제1 도전재를 포함하는 제1 도전층; 및
제2 도전재를 포함하는 제2 도전층;
을 포함하는 구조인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
나노 셀룰로오스 섬유는 수산화기(hydroxyl group), 아세틸기(acetyl group), 실란기(silane group) 및 아크릴기(acryl group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 작용기로 개질된 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
나노 셀룰로오스 섬유는 평균 직경이 10nm 내지 1,000nm인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
나노 셀룰로오스 섬유는 식물성 셀룰로오스 섬유를 포함하는 종이인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
도전재는,
탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 및 탄소리본 중 1종 이상의 탄소계 물질;
구리, 은, 니켈 및 알루미늄 중 1종 이상의 금속; 및
폴리페닐렌 및 폴리페닐렌 유도체 중 1종 이상의 도전성 폴리머,
로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 종이 집전체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
도전재는 평균 직경이 10nm 내지 100 μ m이고,
도전재의 평균 직경 대비 길이의 비율(L/D)가 평균 50 이상인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
종이 집전체는 550nm에서의 광 투과도가 50% 내지 99%인 것을 특징으로 하는 종이 집전체.

- [청구항 9] 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하는 섬유층 상에 1종 이상의 도전재를 포함하는 방사액을 전기방사하는 단계를 포함하는 종이 집전체의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
전기방사는 연속전기방사(sequential electrospinning) 또는 이중전기방사(dual electrospinning)인 것을 특징으로 하는 종이 집전체의 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
전기방사 속도는 0.1 ml/h 내지 100 ml/h인 것을 특징으로 하는 종이 집전체의 제조방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
방사액의 사용량은 단위면적(1cm²) 당 0.01ml 내지 10ml인 것을 특징으로 하는 종이 집전체의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 따른 종이 집전체; 및 전극활물질을 포함하는 전극.
- [청구항 14] 제13항에 따른 전극을 포함하는 전기화학소자.

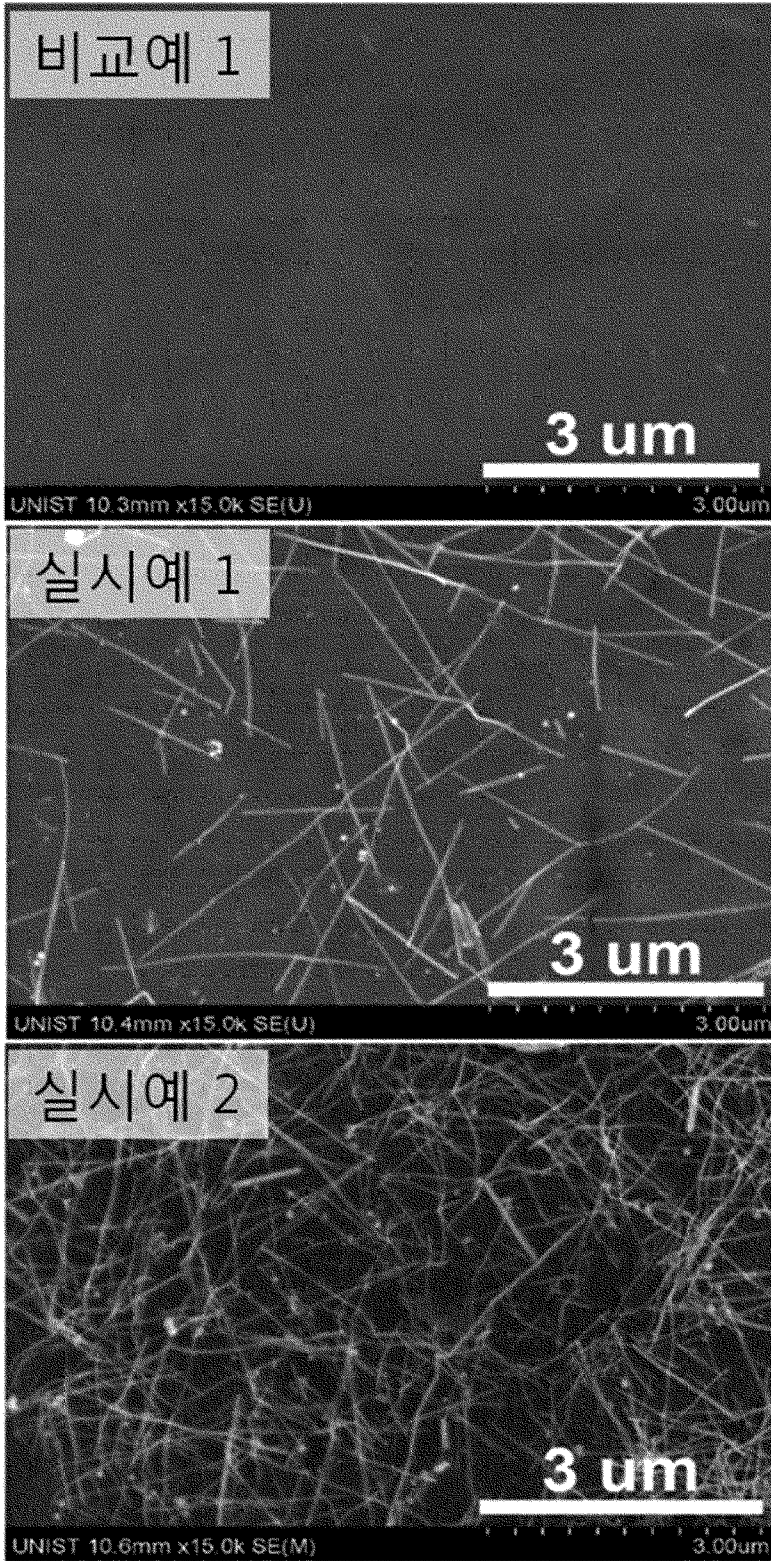
[도1]



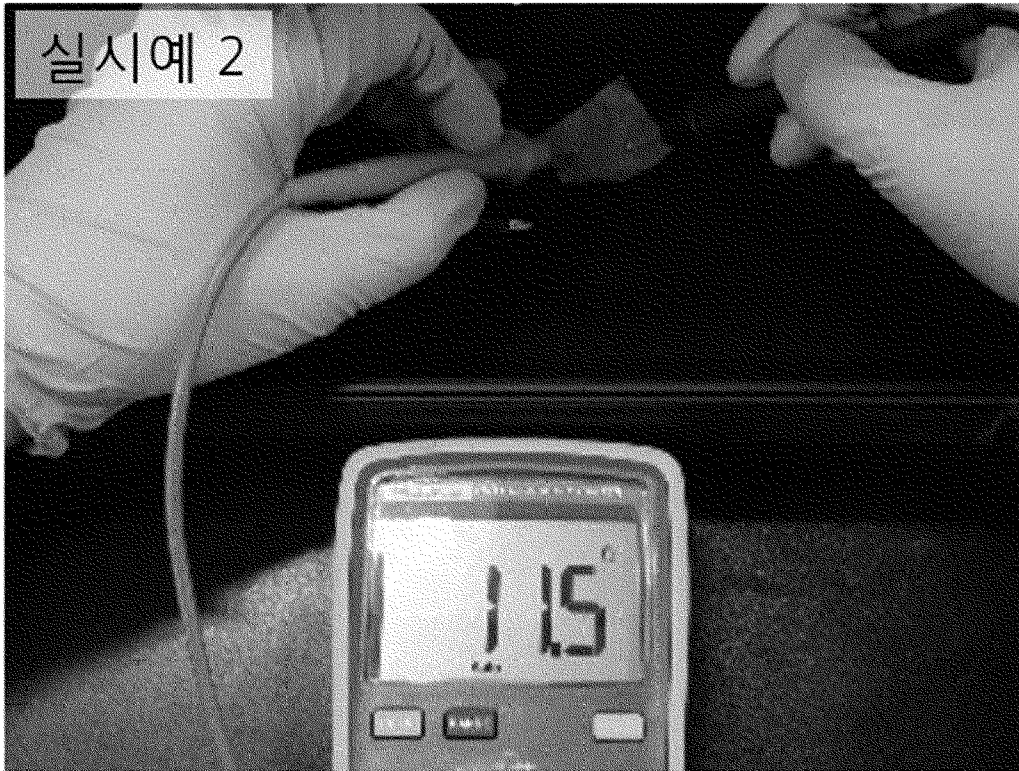
[도2]



[도3]

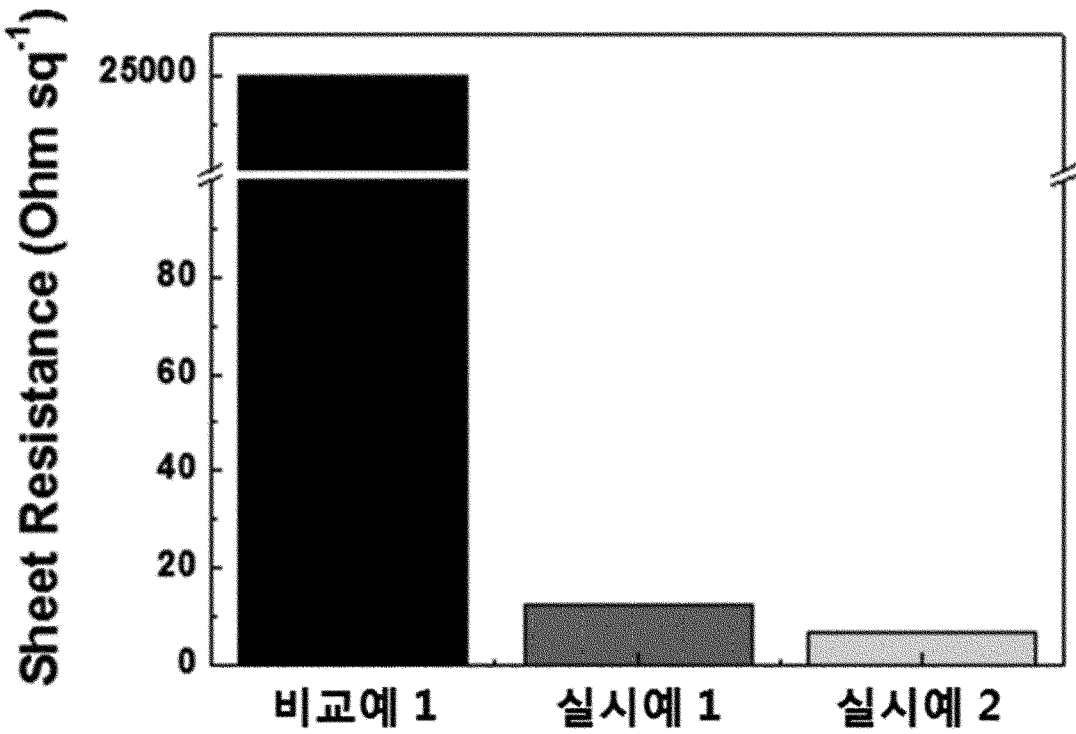


[도4]

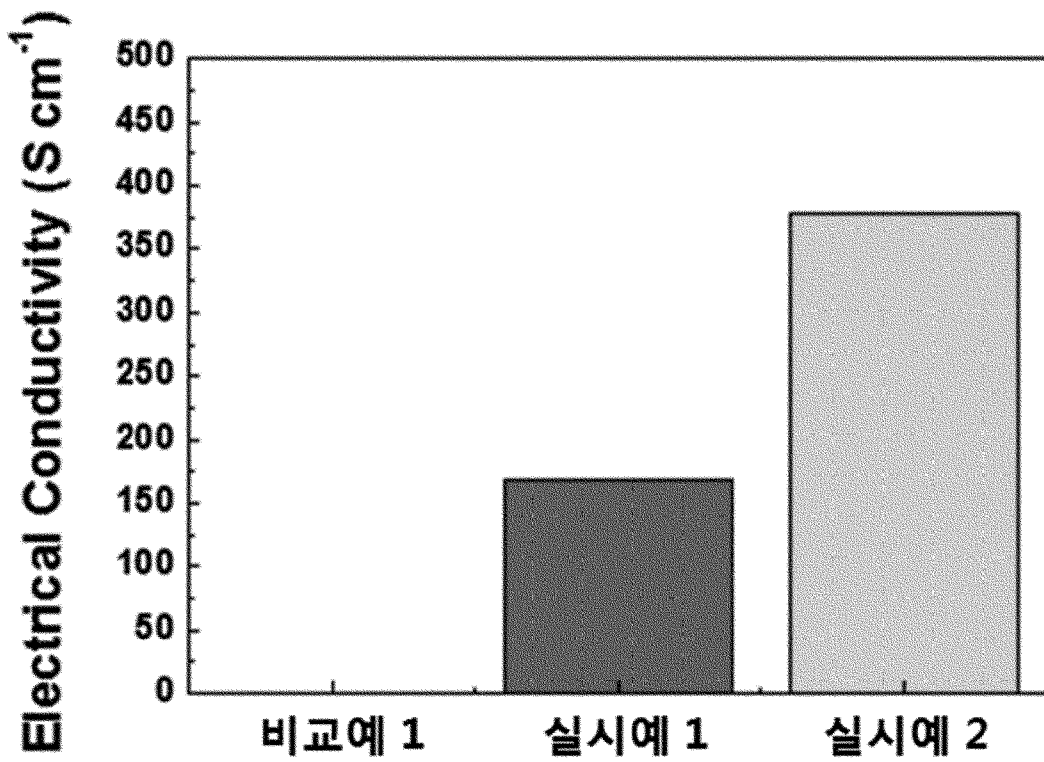


[도5]

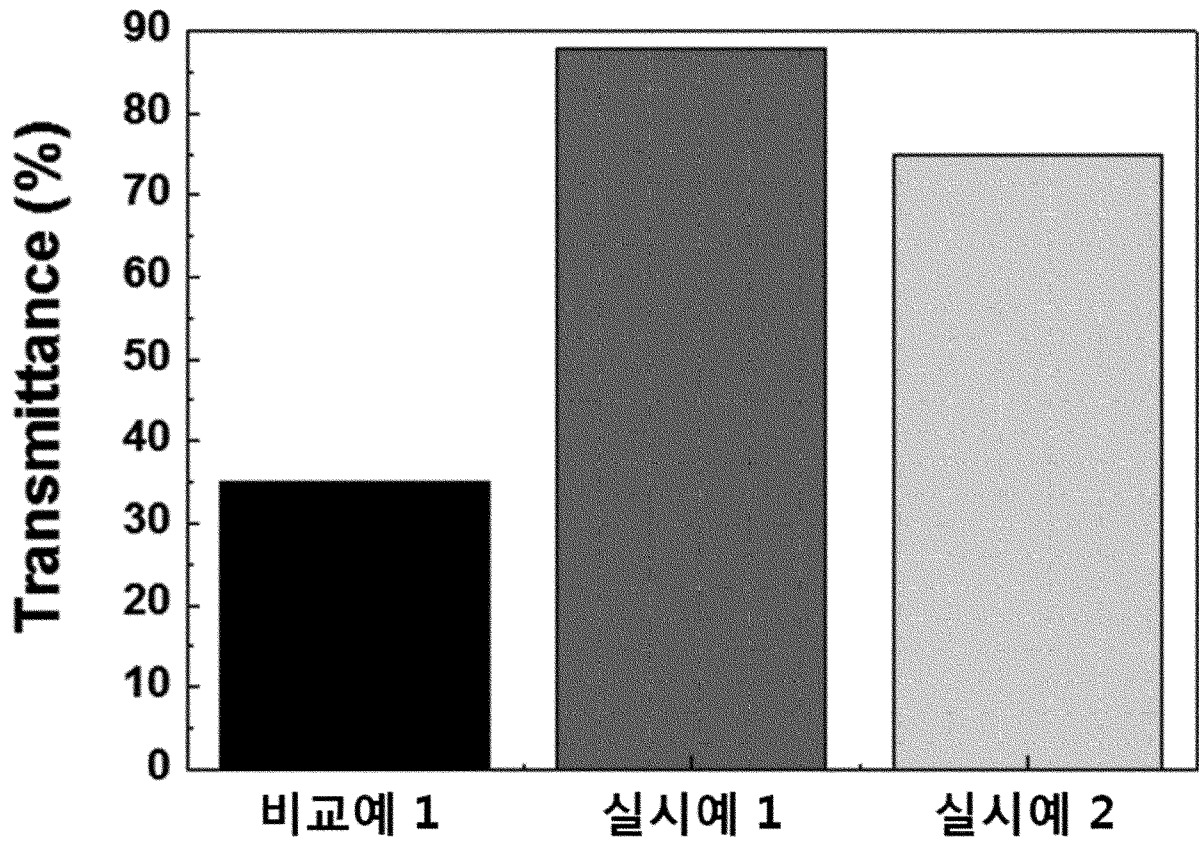
(a)



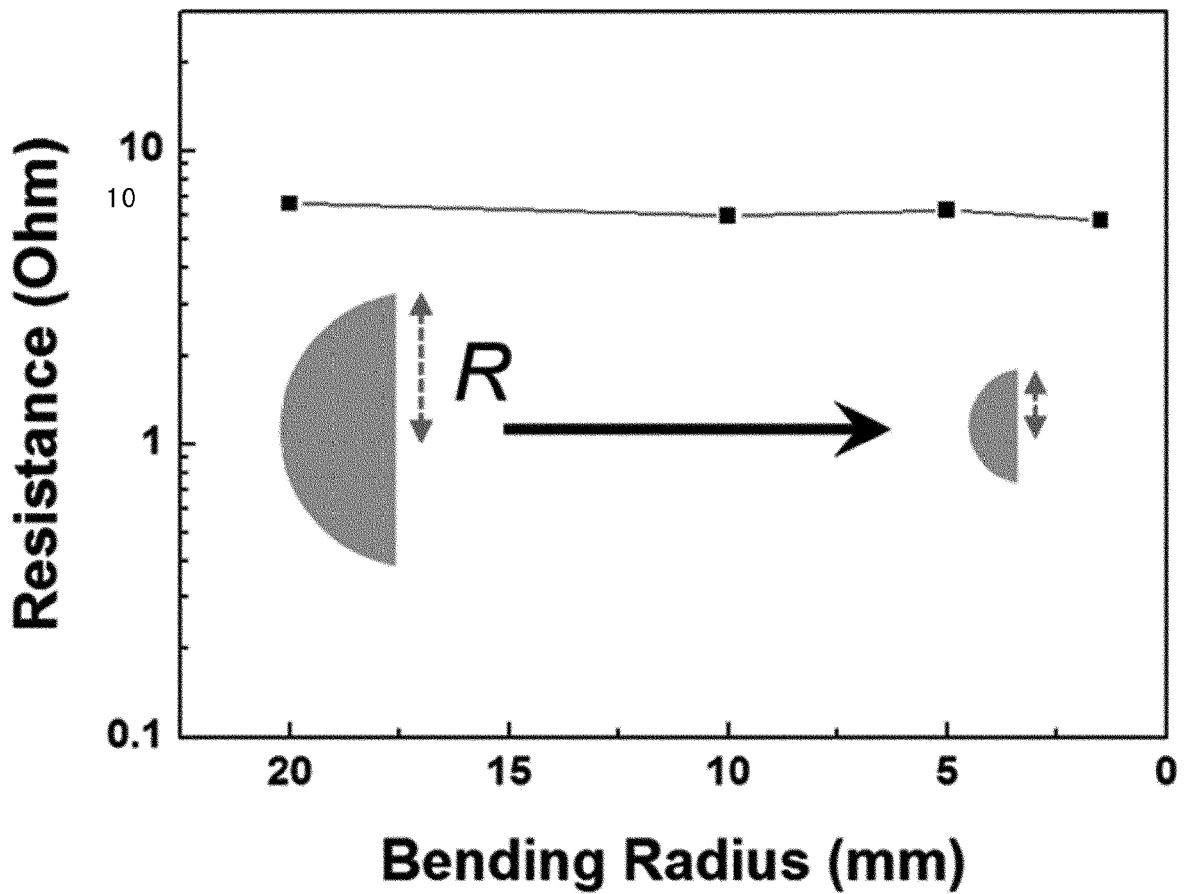
(b)



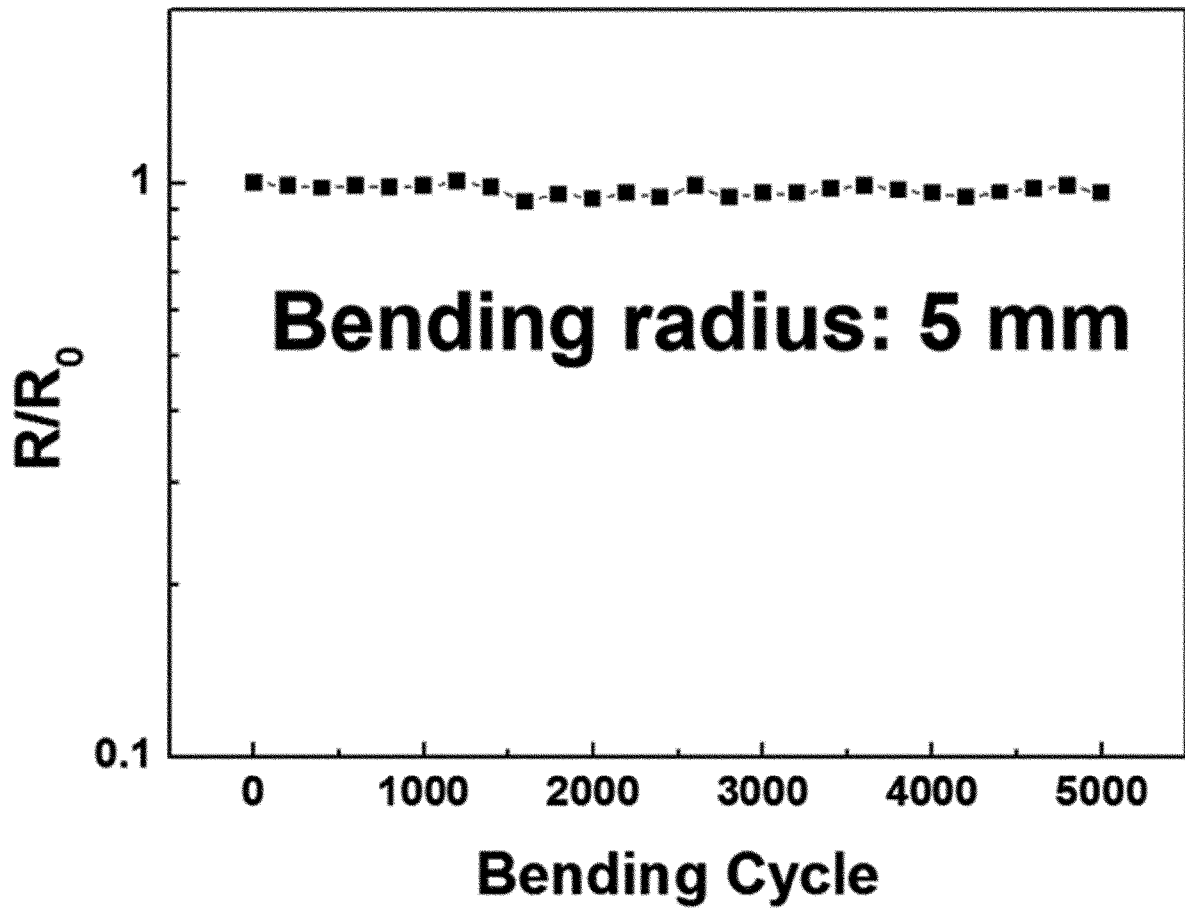
[도6]



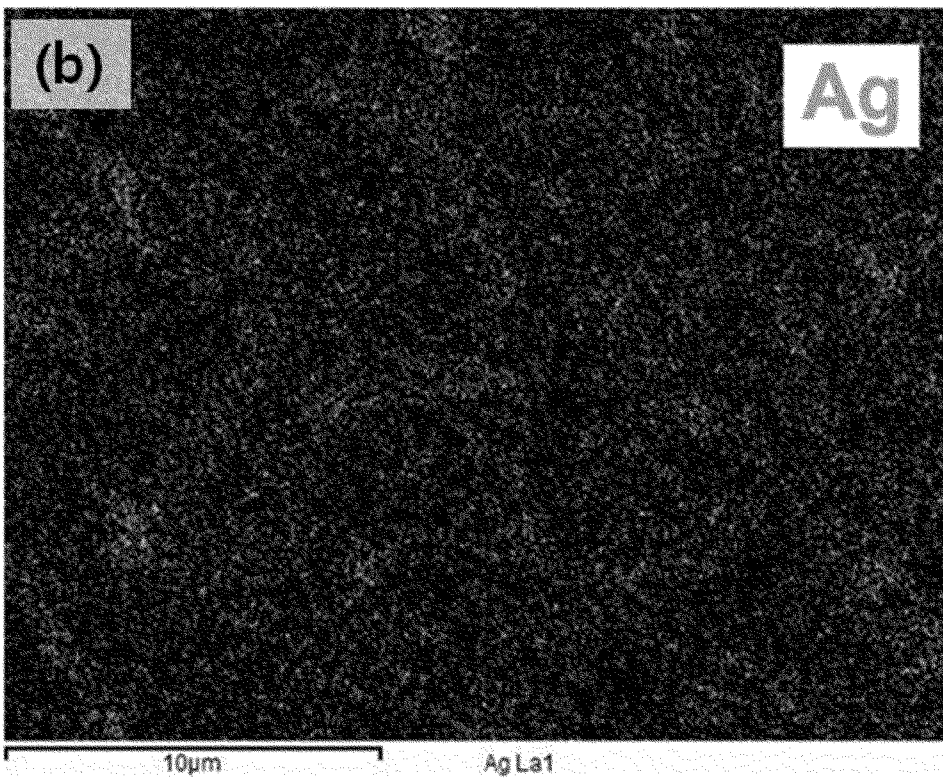
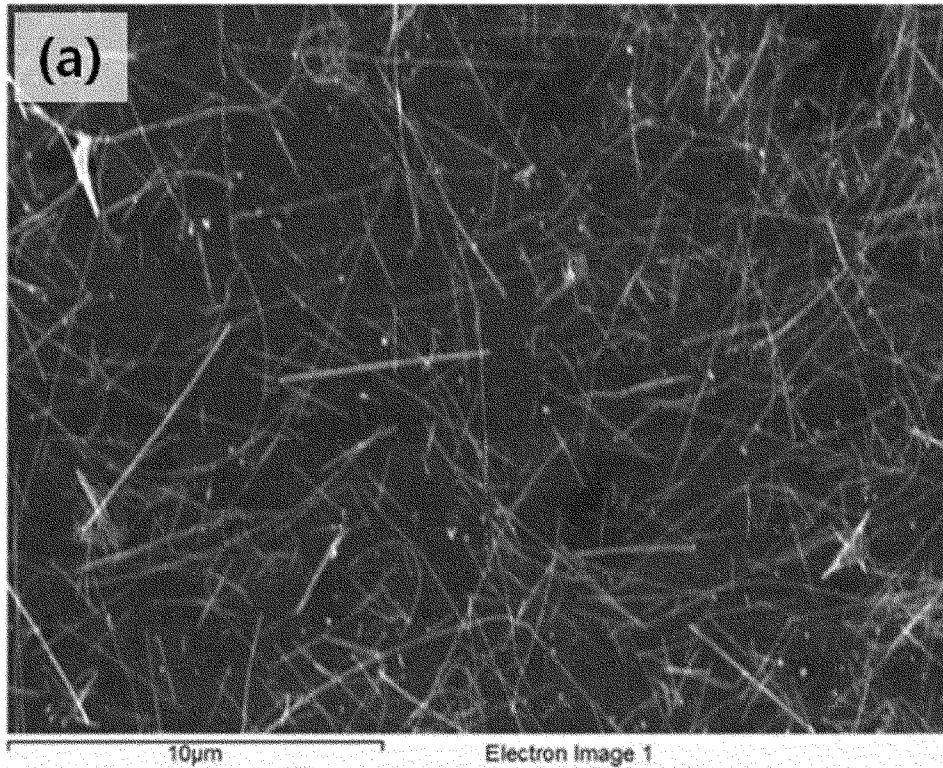
[도7]



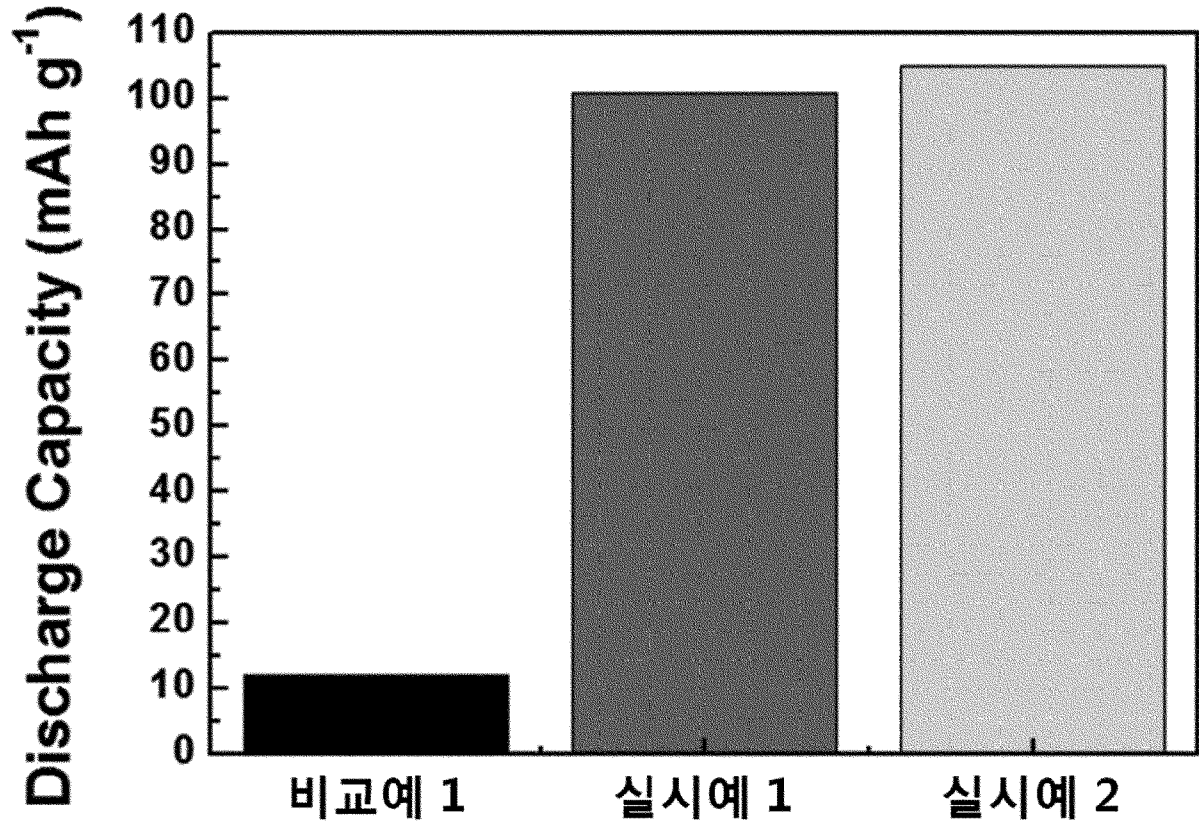
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/74(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)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 4/66; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/02; B82Y 30/00; H01M 4/04; H01L 31/042; H01M 10/04; H01M 4/74; H01M 10/0525

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: cellulose fiber, conductive material, collector, electrode, active material, electro spinning

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1588313 B1 (REPUBLIC OF KOREA) 01 February 2016 See paragraphs [0015], [0021], [0022], [0025]-[0028], claims 1, 8, 10, table 1, and figure 1.	1-7,13-14
Y		8-12
Y	KR 10-2010-0046557 A (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 07 May 2010 See paragraph [0078] and figure 6.	8
Y	KR 10-2016-0043769 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 April 2016 See paragraphs [0039], [0040] and claim 19.	9-12
X	KR 10-2016-0037380 A (NATIONAL INSTITUTE OF FOREST SCIENCE) 06 April 2016 See claims 1, 6, 12.	1
A	KR 10-2012-0114117 A (SHINE CO., LTD.) 16 October 2012 See claims 1-4.	1-14



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

04 SEPTEMBER 2017 (04.09.2017)

Date of mailing of the international search report

05 SEPTEMBER 2017 (05.09.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1588313 B1	01/02/2016	WO 2016-182100 A1	17/11/2016
KR 10-2010-0046557 A	07/05/2010	KR 10-1079918 B1	04/11/2011
KR 10-2016-0043769 A	22/04/2016	KR 10-1622354 B1	18/05/2016
		KR 10-1728828 B1	20/04/2017
KR 10-2016-0037380 A	06/04/2016	KR 10-1618218 B1	09/05/2016
		WO 2016-047835 A1	31/03/2016
KR 10-2012-0114117 A	16/10/2012	CN 103620828 A	05/03/2014
		CN 103620828 B	25/01/2017
		EP 2696399 A2	12/02/2014
		JP 2014-510386 A	24/04/2014
		JP 6053751 B2	27/12/2016
		US 2014-0030605 A1	30/01/2014
		WO 2012-138115 A2	11/10/2012
		WO 2012-138115 A3	10/01/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/74(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 4/66; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/02; B82Y 30/00; H01M 4/04; H01L 31/042; H01M 10/04; H01M 4/74; H01M 10/0525

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: 셀룰로오스 섬유, 도전재, 집전체, 전극, 활물질, 전기방사

C. 관련 문헌

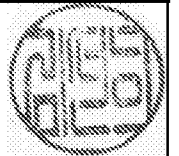
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1588313 B1 (대한민국) 2016.02.01 단락 [0015], [0021], [0022], [0025]-[0028], 청구항 1, 8, 10, 표 1, 및 도면 1 참조.	1-7,13-14
Y		8-12
Y	KR 10-2010-0046557 A (경북대학교 산학협력단) 2010.05.07 단락 [0078] 및 도면 6 참조.	8
Y	KR 10-2016-0043769 A (울산과학기술원) 2016.04.22 단락 [0039], [0040] 및 청구항 19 참조.	9-12
X	KR 10-2016-0037380 A (대한민국(산림청 국립산림과학원장)) 2016.04.06 청구항 1, 6, 12 참조.	1
A	KR 10-2012-0114117 A (주식회사 샤인) 2012.10.16 청구항 1-4 참조.	1-14

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 신규성 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 2017년 09월 04일 (04.09.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 09월 05일 (05.09.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1588313 B1	2016/02/01	WO 2016-182100 A1	2016/11/17
KR 10-2010-0046557 A	2010/05/07	KR 10-1079918 B1	2011/11/04
KR 10-2016-0043769 A	2016/04/22	KR 10-1622354 B1 KR 10-1728828 B1	2016/05/18 2017/04/20
KR 10-2016-0037380 A	2016/04/06	KR 10-1618218 B1 WO 2016-047835 A1	2016/05/09 2016/03/31
KR 10-2012-0114117 A	2012/10/16	CN 103620828 A CN 103620828 B EP 2696399 A2 JP 2014-510386 A JP 6053751 B2 US 2014-0030605 A1 WO 2012-138115 A2 WO 2012-138115 A3	2014/03/05 2017/01/25 2014/02/12 2014/04/24 2016/12/27 2014/01/30 2012/10/11 2013/01/10