



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0070352
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/058 (2010.01) D03D 1/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 50/116 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2022.05)
D03D 1/0088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0156664

(22) 출원일자 2020년11월20일

심사청구일자 2020년11월20일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)

프라빈 세카

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공과대학 278호(서천동)

(74) 대리인

특허법인 하나

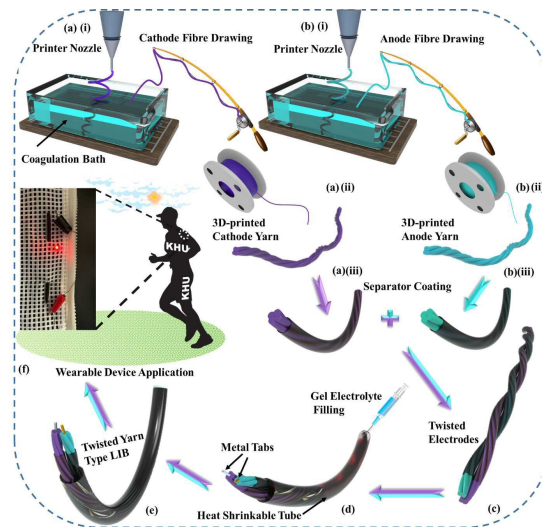
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 응고조에 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물을 각각 연속적으로 가압인쇄 후 건조하여 하나 이상의 전극 사를 제조하는 단계; (b) 상기 전극 사를 가열(加熱)하여 전극조립체를 제조하는 단계; (c) 상기 전극조립체를 분리막 조성물로 코팅하는 단계; 및 (d) 하나 이상의 상기 전극조립체를 열수축 튜브 내에 위치시키고, 겔 전해질을 투입하는 단계를 포함하고, 상기 (d) 단계의 전극조립체는 적어도 하나의 양극조립체 및 적어도 하나의 음극조립체를 포함하는, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 4/0411 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 50/116 (2021.01)
D10B 2401/18 (2013.01)
H01M 2004/022 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116659
과제번호	2017H1D8A2031138
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 공학연구자 육성사업
연구과제명	미래청정 SMART 에너지 플랫폼연구 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2017.05.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

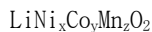
- (a) 응고 조에 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물을 각각 연속적으로 가압인쇄 후 건조하여 하나 이상의 전극 사를 제조하는 단계;
- (b) 상기 전극 사를 가연(加燃)하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- (c) 상기 전극조립체를 분리막 조성물로 코팅하는 단계; 및
- (d) 하나 이상의 상기 전극조립체를 열수축 튜브 내에 위치시키고, 겔 전해질을 투입하는 단계를 포함하고, 상기 (d) 단계의 전극조립체는 적어도 하나의 양극조립체 및 적어도 하나의 음극조립체를 포함하는, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 잉크 조성물은 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬계 산화물 입자인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 x, y, 및 z는 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z < 1$ 을 만족하는 실수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 잉크 조성물은 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 음극 활물질은 천연 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 액정피치, 석유계 코크스, 석탄계 코크스, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘-금속 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌고무, 스티렌-부티렌고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 펄니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 기상성장탄소섬유(VGCFs), 금속섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,
상기 양극 활물질 100중량부에 대하여,
상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고,
상기 도전재의 함량은 10~30중량부인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,
상기 음극 활물질 100중량부에 대하여,
상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고,
상기 도전재의 함량은 10~30중량부인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 전극 사의 직경이 100~400 μm 인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 인쇄 압력이 10~150 psi 인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 (a) 단계에서 인쇄 속도가 1~100 mm/s인, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 (d) 단계에서 상기 하나 이상의 전극조립체는 가연 사 형태로 열수축 튜브 내에 위치하는, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법.

청구항 12

제1항에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법에 의거하여 제조된, 스마트 직물용 리튬이온전지.

청구항 13

제12항에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지를 포함하는, 스마트 직물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 유연성이 우수한 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트 직물은 스마트 웨어, 스마트 인테리어 등에 사용될 수 있는 첨단 직물을 통칭한다. 특히 스마트 웨어는 정보기술(IT), 나노기술(NT), 바이오기술(BT), 환경기술(ET) 등이 결합된 새로운 개념의 미래형 의류를 일컫는 것으로, 섬유나 의복 자체가 외부 자극을 감지하고 반응할 수 있어 '입는 컴퓨터'로도 불린다. 그러나, 스마트 직물에 수반되는 디스플레이 및 감각 구성 요소들의 지속적인 작업을 위한 배터리 문제를 포함한 몇 가지 과제

들이 해결되지 않고 있다.

[0003] 이에 따라, 리튬이온전지를 스마트 직물에 적용시키는 방법이 제안되었다. 종래의 리튬이온전지는 기타 전지에 비해 고에너지밀도, 높은 안정성, 높은 수명사이클의 우수한 특성을 가진 배터리이다. 다만, 스마트 직물에 적용하기 위해서는 유연성이 우수한 1차원 섬유 형태로 제조되어야만 하며, 섬유 형태에서 우수한 성능을 유지할 것이 요구된다.

[0004] 그러나, 종래의 리튬이온전지는 코인형, 원통형, 파우치형으로 그 형태가 제한되어 있어 직물에 적용하기 어려운 문제점이 존재한다. 또한, 리튬이온전지에 사용되는 액체 전해질의 낮은 인화점은 눈, 귀와 같이 민감한 부위의 가까이 위치할 때 안정성 문제를 야기할 수 있다.

[0005] 이에 따라, 3D(three dimensional) 프린팅 기술을 이용한 리튬이온전지의 제조 방법이 제안되었다. 상기 3D 프린팅 기술은 높은 효율과 낮은 비용으로 미래 제조 기술로 여겨지는 적층 제조 기술로, 특히, 압출 기반 3D 프린팅은 상처치유를 위한 기능성 하이드로겔, 세포 성장을 위한 3D-스캐폴드, 열전, 에너지 저장, 및 나노제네레이터 및 슈퍼캐패시터와 같은 수확 장치를 포함하는 많은 분야에서 사용되고 있다. 따라서, 3D 프린팅 기술을 이용하여 스마트 직물에 적용될 수 있는 리튬이온전지 제조 기술 분야의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서의 기재사항은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 명세서의 일 목적은 전기화학 적 성능 및 유연성이 우수한 스마트 직물용 리튬이온전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따르면 (a) 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물을 각각 연속적으로 가압인쇄 후 건조하여 하나 이상의 전극 사를 제조하는 단계; (b) 상기 전극 사를 가열(加熱)하여 전극조립체를 제조하는 단계; (c) 상기 전극조립체를 분리막 조성물로 코팅하는 단계; 및 (d) 하나 이상의 상기 전극조립체를 열수축 튜브 내에 위치시키고, 겔 전해질을 투입하는 단계를 포함하고, 상기 (d) 단계의 전극조립체는 적어도 하나의 양극조립체 및 적어도 하나의 음극조립체를 포함하는, 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법을 제공한다.

[0008] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 잉크 조성물은 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬계 산화물 입자일 수 있다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

[0011] 상기 화학식 1에서, 상기 x, y, 및 z는 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z < 1$ 을 만족하는 실수이다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 잉크 조성물은 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 음극 활물질은 천연 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 액정피치, 석유계 코크스, 석탄계 코크스, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘-금속 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌고무, 스티렌-부티렌고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 기상성장탄소섬유(VGCFs), 금속섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 100중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고, 상기 도전재의 함량은 10~30중량부일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질 100중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고, 상기 도전

재의 함량은 10~30중량부일 수 있다.

- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 전극 사의 직경이 100~400 μm 일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 인쇄 압력이 10~150 psi일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 인쇄 속도가 1~100 mm/s일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (d) 단계에서 상기 하나 이상의 전극조립체는 가연 사 형태로 열수축 튜브 내에 위치할 수 있다.
- [0021] 다른 일 측면에 따르면 상기 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법에 의거하여 제조된, 스마트 직물용 리튬이온전지를 제공한다.
- [0022] 또 다른 일 측면에 따르면 상기 스마트 직물용 리튬이온전지를 포함하는, 스마트 직물을 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 명세서의 일 측면에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법은 리튬이온전지를 1차원 섬유 형태로 제조할 수 있어, 유연성을 필요로 하는 스마트 직물에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [0024] 또한 본 명세서의 일 측면에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지는 전기화학적 성능 및 내구성이 우수하여 스마트 직물뿐만 아니라 다양한 스마트 웨어러블 전자장치에 적용될 수 있다.
- [0025] 본 명세서의 일 측면의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 명세서의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법 및 이를 포함하는 스마트 직물의 적용 예를 도식화한 것이다.
- 도 2는 본 명세서의 일 실시예에 의한 전극 잉크 조성물의 유변학적 거동 분석 결과이다.
- 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 의한 인쇄된 전극 사 및 가연 사 형태의 전극조립체의 HR FE-SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 명세서의 일 실시예에 의한 전극 사의 골격 배열 및 활성 물질 분포 분석 결과이다.
- 도 5는 본 명세서의 일 실시예에 의한 전극 사의 전기화학적 성능 평가 결과이다.
- 도 6은 본 명세서의 일 실시예에 의한 리튬이온전지의 전기화학적 성능 및 내구성 평가 결과 및 스마트 직물에 적용된 사례 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 명세서의 일 측면을 설명하기로 한다. 그러나 본 명세서의 기재사항은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 명세서의 일 측면을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0029] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.
- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 명세서의 일 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법
- [0032] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 의한 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법 및 이를 포함하는 스마트 직물의

적용 예를 도식화한 것이다.

- [0033] 도 1을 참고하면, 본 명세서의 일 측면에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법은 (a) 응고조에 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물을 각각 연속적으로 가압인쇄 후 건조하여 하나 이상의 전극 사를 제조하는 단계; (b) 상기 전극 사를 가연(加燃)하여 전극조립체를 제조하는 단계; (c) 상기 전극조립체를 분리막 조성물로 코팅하는 단계; 및 (d) 하나 이상의 상기 전극조립체를 열수축 튜브 내에 위치시키고, 겔 전해질을 투입하는 단계를 포함하고, 상기 (d) 단계의 전극조립체는 적어도 하나의 양극조립체 및 적어도 하나의 음극조립체를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 (a) 단계는 양극 잉크 조성물 또는 음극 잉크 조성물을 응고조에 연속적으로 가압인쇄 후 건조함으로써 사(絲) 형태의 전극을 제조하는 것으로, 이러한 전극 사를 이용하면 이차원 평면 구조의 기존 리튬이온전지와 상이한 폼 팩터(form factor)인 1차원 섬유 형태의 전지를 제조할 수 있다.
- [0035] 상기 응고조는 인쇄된 상기 양극 잉크 조성물 또는 음극 잉크 조성물과 접촉하여 이들을 응고시키는 응고액을 포함하며, 상기 응고액은 순수, 헥산, 펜탄, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 글리세린과 같은 다가 알콜, 사염화탄소, o-디클로로벤젠, 폴리에틸렌글리콜 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 양극 잉크 조성물은 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬계 산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [0039] 상기 화학식 1에서, 상기 x, y, 및 z는 $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z < 1$ 을 만족하는 실수이다. 예를 들어, 상기 x, y, z는 각각 독립적으로 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00(y) 또는 이들 사이의 값일 수 있다.
- [0040] 상기 리튬계 산화물의 일 예시는 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0041] 상기 양극 잉크 조성물의 겔보기 점도는 10^{-3} s^{-1} 의 전단속도에서 100~10,000 Pa·s일 수 있고, 상기 겔보기 점도는 전단속도가 증가함에 따라 감소할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 잉크 조성물의 겔보기 점도는 10^{-3} s^{-1} 의 전단속도에서 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 또는 800 Pa·s 이상이고, 10,000, 9,000, 8,000, 7,000, 6,000, 5,000, 4,000, 3,000, 2,000, 또는 1,000 Pa·s 이하일 수 있다. 또한, 상기 양극 잉크 조성물은 점탄성 겔 전단박화 거동을 나타낼 수 있다.
- [0042] 상기 음극 잉크 조성물은 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하며, 상기 음극 활물질은 천연 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 액정피치, 석유계 코크스, 석탄계 코크스, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘-금속 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.
- [0043] 상기 음극 활물질은 충전 시 전자를 내보내고 리튬 이온을 받아들이고, 방전 시 전자를 받아들이고 리튬 이온을 양극으로 보내는 역할을 수행할 수 있다. 상기 천연 흑연은 층상 구조의 육각고리 내에 리튬 이온을 하나 삽입하는 방식이며, 일반적으로 널리 사용되는 음극 활물질이다.
- [0044] 상기 음극 잉크 조성물의 겔보기 점도는 10^{-3} s^{-1} 의 전단속도에서 100~10,000 Pa·s일 수 있고, 상기 겔보기 점도는 전단속도가 증가함에 따라 감소할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 잉크 조성물의 겔보기 점도는 10^{-3} s^{-1} 의 전단속도에서 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 또는 800 Pa·s 이상이고, 10,000, 9,000, 8,000, 7,000, 6,000, 5,000, 또는 4,000 Pa·s 이하일 수 있다. 또한 상기 음극 잉크 조성물은 점탄성 겔 전단박화 거동을 나타낼 수 있다.
- [0045] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌고무, 스티렌-부티렌고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.
- [0046] 상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 기상성장탄소섬유(VGCFs), 금속섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다. 이러한 도전재는 전지에 화

학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 상기 기상성장탄소섬유(VGCFs, vapour grown carbon fibres)는 탄소를 포함하는 기체상의 화합물에 촉매를 노출시켜 화학적 방법으로 제조한 섬유 형태의 탄소재료일 수 있다.
- [0048] 상기 양극 활물질 100중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고, 상기 도전재의 함량은 10~30중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더의 함량은 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50중량부 또는 이들 사이의 값일 수 있고, 상기 도전재의 함량은 10, 15, 20, 25, 30중량부 또는 이들 사이의 값일 수 있다.
- [0049] 상기 음극 활물질 100중량부에 대하여, 상기 바인더의 함량은 10~50중량부이고, 상기 도전재의 함량은 10~30중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더의 함량은 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50중량부 또는 이들 사이의 값일 수 있고, 상기 도전재의 함량은 10, 15, 20, 25, 30중량부 또는 이들 사이의 값일 수 있다.
- [0050] 상기 잉크 조성물의 유변학적 특성은 인쇄에 있어서 중요한 역할을 한다. 따라서, 종래의 리튬이온전지의 성능을 유지하려면 상기 잉크 조성물의 특성에 대한 미세조정이 필요하다. 상기 잉크 조성물은 활물질, 도전재, 바인더와 그들의 균질한 분산을 위한 용매로 구성될 수 있다. 상기 잉크 조성물에 포함된 넓은 입경 범위를 가지는 각각의 상이한 입자는 응집에 의한 노즐 막힘을 초래할 수 있으므로, 상기 입자의 균질성이 높여 응집을 최소화시키는 것이 바람직하다. 또한, 상기 잉크 조성물에 포함된 용매의 양은 인쇄 시 연속적인 잉크 흐름을 구현하고, 인쇄 층의 병합 없이 인쇄 후 안정성을 향상시키기 위해 최적화되어야 한다.
- [0051] 상기 전극 사의 직경이 100~400 μm 일 수 있다. 이 때 전극 사의 직경은 100 μm , 110 μm , 120 μm , 130 μm , 140 μm , 150 μm , 160 μm , 170 μm , 180 μm , 190 μm , 200 μm , 210 μm , 220 μm , 230 μm , 240 μm , 250 μm , 260 μm , 270 μm , 280 μm , 290 μm , 300 μm , 310 μm , 320 μm , 330 μm , 340 μm , 350 μm , 360 μm , 370 μm , 380 μm , 390 μm , 400 μm 또는 이들 중 두 값의 사이값일 수 있다. 상기 전극 사의 직경이 100 μm 미만이면 전극 사의 내구성이 저하될 수 있고, 400 μm 초과이면 유연성이 저하될 수 있다.
- [0052] 상기 가압인쇄는 잉크에 압력을 가하여 노즐을 통해 사출시키는 3D 프린팅 기술로써, 노즐을 이용하는 특성상 가압인쇄를 통해 제작된 3D 구조물은 사용되는 잉크의 밀도, 점도 등의 영향을 받을 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 가압인쇄는 액체나 용융상태의 잉크를 그대로 적층하여 고체화시키는 DIW(direct ink writing) 방식을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 (a) 단계에서 인쇄 압력이 10~150 psi일 수 있다. 예를 들어, 상기 인쇄 압력은 10 psi, 15 psi, 20 psi, 25 psi, 30 psi, 35 psi, 40 psi, 45 psi, 50 psi, 55 psi, 60 psi, 65 psi, 70 psi, 75 psi, 80 psi, 85 psi, 90 psi, 95 psi, 100 psi, 105 psi, 110 psi, 115 psi, 120 psi, 125 psi, 130 psi, 135 psi, 140 psi, 145 psi, 150 psi 또는 이들 중 두 값의 사이값일 수 있다. 상기 인쇄 압력이 10 psi 미만이면 인쇄성이 저하될 수 있고, 150 psi 초과이면 전극 사의 크랙 및 결함이 발생할 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 (a) 단계에서 인쇄 속도가 1~100 mm/s일 수 있다. 예를 들어, 상기 인쇄 속도는 1 mm/s, 5 mm/s, 10 mm/s, 15 mm/s, 20 mm/s, 25 mm/s, 30 mm/s, 35 mm/s, 40 mm/s, 45 mm/s, 50 mm/s, 55 mm/s, 60 mm/s, 65 mm/s, 70 mm/s, 75 mm/s, 80 mm/s, 85 mm/s, 90 mm/s, 95 mm/s, 100 mm/s 또는 이들 중 두 값의 사이값일 수 있다. 상기 인쇄 속도가 1 mm/s 미만이면 인쇄성이 저하될 수 있고, 100 mm/s 초과이면 전극 사의 크랙 및 결함이 발생할 수 있다.
- [0055] 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계를 통해 제조된 하나 이상의 전극 사를 가연하여 가연 사(加燃絲) 형태의 전극 조립체를 제조하는 것으로, 상기 가연 사 형태의 전극조립체는 유연성 및 가요성이 우수하고, 상기 전극 사에 비해 내구성이 우수하여 이를 포함하는 리튬이온전지의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한 전극조립체에 포함된 전극 사의 개수를 조절함으로써 상기 전극조립체 및 전극조립체를 포함하는 리튬이온전지를 다양한 두께로 제작할 수 있다.
- [0056] 상기 전극조립체는 외부 장치와의 연결을 위한 금속 탭을 추가로 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 (c) 단계는 분리막 조성물을 상기 (b) 단계를 통해 제조된 전극조립체에 브러싱, 분사, 침지 등의 방법으로 코팅하는 것으로, 분리막 조성물을 전극조립체에 직접 코팅함으로써 종래 시트 형태로 제조한 막을 사용하는 경우에 비해 가요성이 우수한 리튬이온전지를 제조할 수 있다.
- [0058] 상기 (d) 단계는 열수축 튜브에 상기 (c) 단계를 통해 제조된 분리막 코팅된 하나 이상의 전극조립체 및 겔 전해질을 투입하는 것으로, 상기 하나 이상의 전극조립체를 상기 열수축 튜브 내부에 위치시킴으로써 1차원 섬유 형태의 리튬이온전지를 다양한 두께로 제조할 수 있다. 또한, 상기 (d) 단계는 상기 겔 전해질을 투입한 후 상

기 열수축 튜브를 밀봉하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 이를 통해 전해질의 유출을 방지할 수 있다.

- [0059] 상기 (d) 단계에서 상기 하나 이상의 전극조립체는 평행 구조, 가연 사 구조, 동축 구조 등으로 열수축 튜브 내에 위치할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 하나 이상의 전극조립체는 가연 사 형태로 열수축 튜브 내에 위치함으로써 일반 직물과 유사한 형태를 가져 일반 직물, 또는 다른 종류의 스마트 직물 등과 함께 직조될 수 있고, 유연성 및 가요성이 우수한 스마트 직물을 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 (d) 단계에서 상기 겔 전해질은 리튬염 및 용매를 포함하며, 선택적으로 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 전해질의 용매는 수계 또는 비수계일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트, 터셔리-디플루오로에틸렌카보네이트, 비닐카보네이트, 에틸렌설파이트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , SiSbF_6 , SiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬, 4페닐붕산리튬, 이미드 등을 들 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 용매는 비수계 유기용매일 수 있으며, 이러한 비수계 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 프로피온산에틸 등을 들 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 스마트 직물용 리튬이온전지 및 스마트 직물
- [0064] 본 명세서의 다른 일 측면에 따른 스마트 직물용 리튬이온전지는, 상기 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법에 의거하여 제조될 수 있다.
- [0065] 상기 스마트 직물용 리튬이온전지는 2.7~4.3 V의 전압 범위 및 0.1 C 전류 밀도에서 100~300 mAh g^{-1} 의 비방전 용량을 나타낼 수 있고, 30 사이클 후 용량 유지율이 90 % 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 스마트 직물용 리튬이온전지는 2.7~4.3 V의 전압 범위 및 0.1 C 전류 밀도에서 100 mAh g^{-1} 이상, 110 mAh g^{-1} 이상, 120 mAh g^{-1} 이상, 130 mAh g^{-1} 이상, 140 mAh g^{-1} 이상, 또는 150 mAh g^{-1} 이상이고, 300 mAh g^{-1} 이하인 비방전 용량을 나타낼 수 있다.
- [0066] 상기 스마트 직물용 리튬이온전지는 30 도 이상, 60 도 이상, 90 도 이상, 120 도 이상, 150 도 이상 구부러진 상태 또는 완전한 접힘 상태에 해당하는 180도 구부러진 상태에서 리튬이온전지로서 전기화학적 성능을 유지할 수 있으며, 구부러진 지점이 하나 이상인 상태에서 리튬이온전지로서 전기화학적 성능을 유지할 수 있어, 이러한 스마트 직물용 리튬이온전지를 이용하면 내구성 및 가요성이 우수한 스마트 직물을 제조할 수 있다.
- [0067] 상기 스마트 직물용 리튬이온전지는 금속 집전체 또는 기타 골격재를 포함하지 않아 얇은 두께 또는 작은 부피로 제작 가능하며, 가요성 및 유연성이 우수하고 부식되지 않아, 스마트 직물뿐만 아니라 다양한 스마트 웨어러블 전자장치에 적용될 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 양극 및 음극 잉크 조성물에 포함된 도전재가 집전체 또는 골격재를 대체하는 전도성 매트릭스로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 및 음극 잉크 조성물에 포함된 도전재는 VGCFs일 수 있다.
- [0068] 본 명세서의 다른 일 측면에 따른 스마트 직물은, 상기 스마트 직물용 리튬이온전지의 제조방법의 (a) 단계를 통해 제조된 전극 사 또는 (b) 단계를 통해 제조된 전극조립체를 포함할 수 있다.
- [0069] 본 명세서의 또다른 일 측면에 따른 스마트 직물은, 상기 스마트 직물용 리튬이온전지를 포함할 수 있다.
- [0070] 이하, 본 명세서의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 명세서의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 명세서의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다. 아래 실험 결과는 별도의 조건이 기재되어 있지 않는 한 상온(25℃), 상압(1 atm)에서 수행되었다. 예를 들어, 각 성분의 점도는 상온, 상압 조건에서 측정된 것이다.

[0071] 시료 및 분석기기

[0072] 시판 중인 NCM 622($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 3~8 μm , L&F 社) 및 천연 흑연(BTR New Energy Materials 社)을 각각 전극 활물질로 사용하였다. 기상성장탄소섬유(VGCFs, Showa Denko 社)를 도전재료, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, $M_w \sim 600,000$, Solvay Chemicals 社)를 고분자 바인더로 사용하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP, 99.5%, Daejung Chemicals and Metals 社)를 용매로 사용하였다. 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플로로프로필렌)(PVdF-co-HFP, $M_w \sim 400,000$, Sigma Aldrich 社) 및 카복시메틸 셀룰로오스(CMC, $M_w \sim 90,000$, Sigma Aldrich 社)를 분리막 제조에 사용하였다.

[0073] 고해상도 전계방출 주사전자현미경(HR FE-SEM, Merlin, Carl Zeiss 社)으로 미세구조 이미지 및 샘플 모폴로지를 분석하였으며, 에너지분산형 X선 분광계(EDS, Oxford Instruments 社)로 샘플의 원소 조성을 확인하였다. LCR 미터(HP 4263B, Hewlett Packard 社)를 사용하여 전기 전도도를 측정하였으며, 응력조절레오미터(VT 550, Thermo electron GmbH, Haake Mars 社)로 전극 잉크 조성물의 유연학적 성질을 확인하였다.

[0074] 제조예 1 : 전극 사

[0075] NCM 622, VGCFs 및 PVdF를 각각 표 1에 기재된 중량비로 NMP에 용해시켜 양극 잉크 조성물을 제조하였다. 구체적으로, PVdF를 2.5 ml의 NMP 용매에 완전히 용해시키고, VGCFs 및 NCM 622를 순차적으로 첨가한 후, 폼 후드에서 30분 동안 균질화하여 양극 잉크 조성물을 제조하였다. 상기 양극 잉크 조성물을 10 ml 시린지 배럴에 주입한 후, 인쇄에 적합한 카트리지 피스톤으로 단아주었다. 음극 잉크 조성물은 양극 잉크 조성물과 유사한 방법으로 제조되되, NCM 622 대신 천연 흑연(Graphite)을 활물질로 사용하였다. DIW 기반 3D 프린팅에 적합한 점도를 얻기 위하여 상기 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물의 고형물 적재 비율(solid loading ratio)은 400 mg/ml로 설정하였다.

[0076] 전극 사의 3D 프린팅은 3D 프로그래밍(Teach Motion) 소프트웨어를 갖춘 다축 프린팅/디스펜싱 시스템(Nordson EFD)을 사용하여 수행되었다. 잉크 조성물로 채워진 카트리지를 확장된 27 GA 원활한 흐름 테이퍼 노즐 팁이 구비된 유체 본체 시트 어셈블리에 장착한 후, CCNT-25S Pro 압축기로 상기 시린지 배럴을 가압하였다. 양극 잉크 조성물 및 음극 잉크 조성물의 압력은 30 psi로 유지하였으며, 연속적인 전극 사를 얻기 위하여 인쇄 속도를 5 mm/s로 설정하였다. 상기 노즐 팁을 에탄올을 포함하는 응고조에 담그고, 전극 잉크 조성물이 에탄올 용액과 접촉하여 PVdF에 싸인 마이크로 및 나노 입자가 포함된 섬유질 겔이 되면, 충분한 강성을 얻게 하기 위하여 인쇄된 실을 응고조에 1분 동안 침지시켜 NMP 용매를 제거한 후, 실온에서 건조시켰다. 그 후, 상기 전극 사를 가연(加燃)하여 가연 사(加燃絲) 형태의 전극조립체를 제조하였다.

표 1

[0077]

구분	조성	비율	σ (S cm^{-1})	방전용량@0.1 C (mAh g^{-1})
CF-424	NCM:VGCF:PVdF	40:20:40	5.57	160
CF-523	NCM:VGCF:PVdF	50:20:30	7.18	164
CF-622	NCM:VGCF:PVdF	60:20:20	7.96	180
AF-424	Graphite:VGCF:PVdF	40:20:40	5.38	292
AF-523	Graphite:VGCF:PVdF	50:20:30	8.12	323
AF-622	Graphite:VGCF:PVdF	60:20:20	8.77	320

[0078] 제조예 2 : 분리막 조성물 및 겔 전해질

[0079] 10중량%의 PVdF-co-HFP를 아세톤에 용해시킨 후, 25℃에서 3시간 동안 300 rpm으로 일정하게 교반하여 분리막 조성물을 제조하였다.

[0080] 겔 전해질 용액은 PVdF-co-HFP 및 CMC를 DMSO 용매에 17.5 : 7.5 : 75의 중량비로 혼합하여 제조하였다. 혼합 용액을 완전히 균질화시킨 후, 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸렌카보네이트(DEC)를 각각 1 : 1의 부피비로 혼합한 후 1.0 M의 리튬 헥사-플루오로포스페이트(LiPF_6)를 주입한 액체 전해질을 고분자 중량 대비 600중량%로 첨가하고 30분 동안 500 rpm에서 완전히 혼합하여 가역적인 요변성 겔 전해질을 수득하였다.

[0081] 실험예 1 : 잉크 조성물의 유연학적 특성 분석

- [0082] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 전극 잉크 조성물의 유변학적 거동 분석 결과이다.
- [0083] 구체적으로, 전극 잉크 조성물을 이용한 실험은 용매 증발을 방지하는 용매 트랩이 구비된 25℃, 20 mm의 철판 평판에서 수행하였으며, 각 샘플에 대하여 평행한 평판 사이에 1 mm의 일정한 간격을 두고 전극 잉크 조성물을 철판 평판에 로딩하였다. 전단속도 증가에 따른 겔보기 점도의 거동을 분석하기 위해 10^{-3} ~ 10^2 s⁻¹의 전단속도 범위에서 회전 램프 시험을 수행하였다. 또한, 전단응력의 변화에 따른 양극 및 음극 잉크 조성물의 저장(G') 및 손실(G'') 탄성률을 측정하기 위하여 10^{-2} ~ 10^3 Pa의 전단응력 범위에서 진동 진폭 스위프(oscillatory amplitude sweep) 시험을 수행하였다. 이 때 진동수는 1 Hz로 설정하였다.
- [0084] 도 2(a)를 참고하면, 세 가지 양극 잉크 조성물 모두 전단속도가 증가함에 따라 겔보기 점도가 감소하였다. 특히, CF-622는 10^{-3} s⁻¹의 전단속도에서 854 Pa·s의 가장 높은 겔보기 점도를 나타내어, 명확한 점탄성 겔 전단 박화(shear thinning) 거동을 나타내었다. 이와 대조적으로, CF-523 및 CF-424의 겔보기 점도는 각각 10^{-3} s⁻¹의 전단 속도에서 190 및 163 Pa·s를 나타냈으며, 낮은 전단속도에서 일정하거나 최소한으로 감소하였고, 높은 전단속도에서 급격히 감소하여, 점탄성 액체형 전단박화 거동을 나타내었다.
- [0085] 도 2(b)를 참고하면, 동일한 전단속도에서 모든 음극 잉크 조성물은 양극 잉크 조성물 대비 약 10배 정도 높은 겔보기 점도를 나타내었다. AF-622의 겔보기 점도는 10^{-3} s⁻¹의 전단속도에서 3,800 Pa·s로, 동일한 전단속도에서 각각 2,488 및 896 Pa·s를 나타낸 AF-523 및 AF-424보다 높은 겔보기 점도를 나타내었다. 모든 음극 잉크 조성물은 전단 속도가 증가함에 따라 겔보기 점도가 현저히 감소하여, 점탄성 겔 전단박화 거동을 나타내었다.
- [0086] 회전 램프 시험 결과, 모든 양극 및 음극 잉크 조성물이 DIW 기반 3D 프린팅에 적합하며, 양극 및 음극 잉크 조성물의 활성물질 농도가 증가함에 따라 겔보기 점도가 증가함을 알 수 있다.
- [0087] 도 2(c)를 참고하면, 전단응력의 변화에 따른 양극 잉크 조성물의 탄성 또는 고체-유사(G') 거동 및 점성 또는 액체-유사(G'') 거동을 각각 확인할 수 있다. 모든 양극 잉크 조성물은 저 전단응력 구간에서 저장 탄성률 및 손실 탄성률이 10^3 Pa에 근접한 수치를 나타내었으며, 저장 탄성률과 손실 탄성률 간의 차이는 매우 작게 나타났다. CF-523 및 CF-424는 모든 전단응력 구간에서 손실 탄성률이 저장 탄성률에 비해 높게 나타나(G''>G') 액체 유사 거동을 보였다. 이를 통해 상기 두 가지 잉크 조성물은 적은 힘으로도 노즐을 통해 쉽게 방출되고, 레벨링 저항이 낮음을 알 수 있다. 반면 CF-622의 진동 진폭 스위프는 곡선 내 세 가지로 구분되는 영역에서 현저히 대조되는 거동을 나타내었다. 저 전단응력 영역에서는 저장 탄성률이 손실 탄성률에 비해 높게 나타나(G'>G'') 고체-유사 또는 탄성 거동을 보였으며, 이를 통해 높은 레벨링 저항으로 인쇄된 패턴의 구조적 무결성을 유지할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 전단응력이 증가함에 따라, 특정 지점에서 저장 및 점성 탄성률이 교차하여 탄성 변형의 시작을 나타내는 항복점(yield point)을 형성하였으며, 고 전단응력 영역에서 손실 탄성률이 저장 탄성률에 비해 높게 나타나(G''>G') 노즐을 통한 잉크 조성물의 원활한 흐름에 필요한 액체-유사 또는 점성 거동으로의 전환이 관찰되었다.
- [0088] 도 2(d)를 참고하면, 전단응력의 변화에 따른 음극 잉크 조성물의 진동 진폭 스위프를 확인할 수 있다. 저 전단응력 영역에서 약 10^4 Pa의 저장 탄성률 플레토(안정적 상태) 및 10^4 Pa보다 약간 낮은 손실 탄성률 플레토가 관찰되었으며, 모든 음극 잉크 조성물의 저장 탄성률 및 손실 탄성률은 양극 잉크 조성물 대비 약 10배 더 높게 나타났다. 음극 잉크 조성물은 CF-622와 유사하게 저장 및 점성 탄성률이 교차되는 항복점보다 낮은 전단응력 영역에서 G'>G'', 높은 전단응력 영역에서 G''>G'를 나타내어 3D 프린팅용 잉크로 적합함을 알 수 있다.
- [0089] 도 2(e)는 실험예의 전극 사 인쇄에 사용된 양극 및 음극 잉크 조성물을 나타낸 사진이다.
- [0090] 도 2(f)는 DIW 기반 3D 프린팅을 통한 전극 사의 제조 과정을 나타낸 사진이다. 제조된 전극 사는 도 2(g)에 나타낸 바와 같이 핀셋으로 수득하였으며, 도 2(h)에 나타낸 바와 같이 원통형 스펀들에 감아 실온에서 수 분 동안 건조하였다.
- [0091] 도 2(i)는 55 cm 길이의 건조된 단일 전극 사로, 이는 DIW 기반 3D 프린팅 기술을 통해 전극 사를 용이하게 대량 생산할 수 있음을 나타낸다.
- [0092] 도 2(j)는 다수의 전극 사를 축 방향으로 가연하여 제작한 가연 사 형태의 전극조립체를 나타낸 사진이다.
- [0093] 실험예 2 : 전극 사의 구조적 형태 분석

- [0094] 도 3은 HR FE-SEM을 사용하여 인쇄된 전극 사 및 가연 사 형태의 전극조립체 각각의 미세 구조를 이미징하고 형태학적 특성을 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0095] 도 3(a) 및 3(d)는 인쇄된 양극 및 음극 사의 HR FE-SEM 이미지를 도시한 것으로, 축 방향을 따라 균일한 관형 구조를 나타낸다. 도 3(b) 및 3(e)는 상기 양극 및 음극 사의 단면 이미지를 도시한 것으로, 거시 수준의 공극이 없는 치밀한 형태를 나타내고, 상기 양극 및 음극 사의 직경은 각각 242 μm 및 260 μm 로 확인되었다. NMP 용매와 응고 조 사이의 표면장력으로 인하여 표면이 전체적으로 거칠고 다공성의 형태를 나타낸다. 전극 잉크 조성물이 응고 조와 접촉하면 전극 잉크 조성물의 NMP 용매가 응고 조보다 높은 농도를 가지며, 농도 구배에 따라 NMP 용매가 전극 표면에서 응고 조로 이동하면서 인쇄된 전극 사가 빠르게 응고된다. 이 과정에서 전극 구조에 다수의 마이크로 채널이 형성되어 전해질 흡수 및 이온 전달 경로를 향상시킨다.
- [0096] 도 3(c) 및 3(f)는 상기 인쇄된 전극 사를 가연하여 만든 가연 사 형태의 양극 및 음극조립체의 HR FE-SEM 이미지를 도시한 것이다.
- [0097] 상기 가연 사 형태의 전극조립체를 PVdF-HFP 고분자를 포함하는 용액에 통과시켜 도 3(g)(i)에 나타난 바와 같이 분리막 층으로 코팅하였으며, 도 3(g)(ii)에 나타난 바와 같이 표면이 다공성인 것을 확인하였다.
- [0098] 도 3(h)(i), 3(h)(ii), 3(i)(i) 및 3(i)(ii)는 가연 사 형태의 양극 및 음극조립체의 PVdF-HFP 분리막과 접촉하는 영역의 단면 이미지를 도시한 것이다. 코팅된 PVdF-HFP 분리막은 6~12 μm 의 두께를 가지고 있어, 양극 사와 음극 사 간의 단락 형성을 물리적으로 방지함으로써 양극 사와 음극 사가 축 방향으로 쉽게 가연되도록 하며, 전극 사와 분리막은 서로 친밀하여 전해질 투과성 및 흡수를 촉진시킨다.
- [0099] 실험예 3 : 전극 사의 원소 구성 분석
- [0100] 도 4는 HR FE-SEM을 사용하여 고해상도 이미지를 촬영하고, 골격 배열 및 전극 사의 활성 물질 분포를 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0101] 도 4(a) 내지 4(c)를 참고하면, 양극 사의 고해상도 이미지를 통해 NCM 622 활성 물질이 VGCFs와 PVdF 바인더 사이에 균일하게 싸여 있음을 알 수 있다. VGCFs는 통합 전도성 매트릭스로서 전극 사에서 효과적인 전하 수송을 가능하게 하는 역할을 수행한다.
- [0102] 도 4d(i) 내지 4d(vi)를 참고하면, 양극 사의 원소 매핑을 수행한 결과, 양극 사 표면에 Ni, Co, Mn, C 및 F 원소가 균일하게 분포하고 있는 것을 확인하였으며, 이는 불순물 없이 존재함을 확인한 도 4(e)의 EDS 스펙트럼에 의해 뒷받침된다. 이 때 EDS 스펙트럼에서 추가로 확인된 백금 원소(Pt)는 샘플 준비 중에 수행된 스퍼터링(sputtering)으로 인한 것이다.
- [0103] 도 4(f) 내지 4(h)를 참고하면, 음극 사 표면의 고해상도 이미지를 통해 흑연 활성 물질이 VGCFs와 PVdF 바인더 사이에 균일하게 싸여 있고, 표면이 전체적으로 거칠고 다공성 형태가 관찰됨을 알 수 있다.
- [0104] 도 4(i)를 참고하면, 음극 사의 EDS 스펙트럼은 C 및 F 원소의 존재를 나타내며, 도 4(j)(i) 내지 4(j)(iv)는 음극 사의 원소 매핑 결과 흑연 활성 물질, VGCFs 도전제 및 PVDF 바인더가 스캔 영역에 균일하게 분포되어 있음을 나타낸다.
- [0105] 실험예 4 : 전극 사의 전기화학적 성능 평가
- [0106] 모든 양극 및 음극 잉크 조성물에 대해 투과 임계값보다 높은 일정한 VGCF를 로딩하여 각 전극 사의 전기전도도를 측정하였다. 양극 사 및 음극 사의 전기화학적 성능은 리튬 금속을 기준 전극으로 사용하는 CR 2032형 코인형 전지 어셈블리를 사용하여 개별적으로 평가하였으며, 삼중층 Celgard 2340을 분리막으로 사용하였다.
- [0107] 도 5(a)를 참고하면, 모든 양극 및 음극 사의 전기전도도는 5~9 S cm^{-1} 를 나타냈으며, 이는 리튬이온전지를 제작하기 위한 전극 사에서 효과적인 전하 수송을 제공하기에 충분한 값이다.
- [0108] 세 가지 양극 사의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 3.0~4.3 V의 전압 범위에서 전기화학 순환기(ETH cycler)를 사용하여 전류 밀도가 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 C 인 경우의 속도 성능을 순차적으로 5회 반복하여 평가하였다.
- [0109] 도 5(b)를 참고하면, 모든 양극 사가 0.1 C의 낮은 전류 밀도에서 NCM 622 활성 물질 방전 용량의 80% 이상을 전달함으로써 합리적으로 작용함을 알 수 있다. 또한 세 가지 양극 사 모두 전류 밀도에 따른 방전 용량 차이가 관찰되었다. 고분자 비율이 가장 낮은 CF-622는 낮은 전류 밀도(0.1~0.5 C) 및 높은 전류 밀도(1~2 C)에서

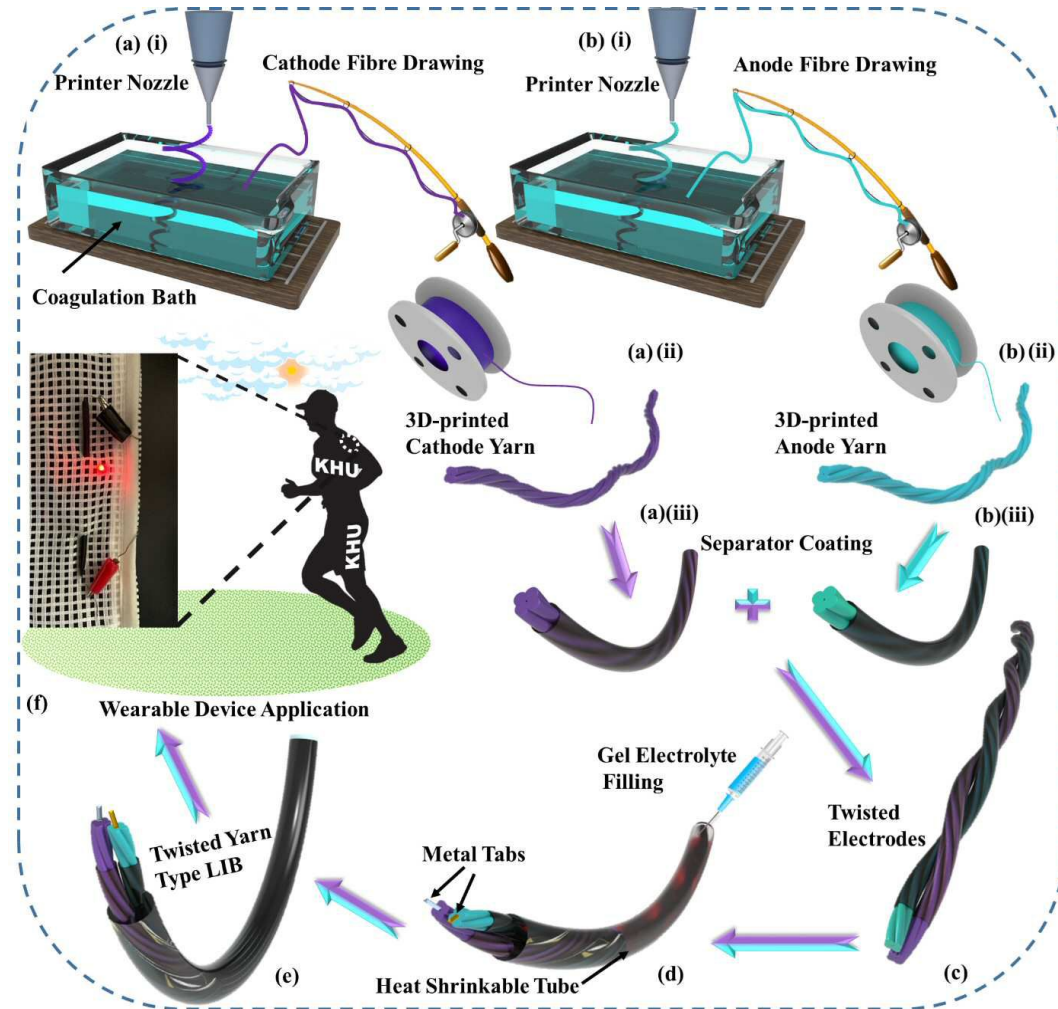
우수한 성능을 나타냈고, 고분자 비율이 가장 높은 CF-424는 높은 전류 밀도에서 전기화학적 성능을 저하시키는 데 있어 고분자 함량의 영향을 가장 적게 받는 것으로 나타났다.

- [0110] 세 가지 음극 사의 전기화학적 성능을 0.1 C의 전류 밀도에서 분석하였다.
- [0111] 도 5(c)를 참고하면, AF-622 및 AF-523이 15사이클 후 350 mAh g⁻¹에 가까운 일정한 방전 용량을 제공함으로써 유사한 성능을 나타낸 반면, AF-424는 다소 열등한 성능을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0112] 세 가지 양극 잉크 조성물 중 CF-622가 인쇄성, 전기전도성 및 전기화학적 성능 측면에서 가장 우수한 성능을 나타내어 양극 사 제조에 가장 적합한 양극 잉크 조성물로 채택하였으며, CF-622로 제조한 양극 사의 전기화학적 성능은 실온에서 3.0~4.3 V의 전압 범위 및 0.1 C 전류 밀도에서 반전지 구성으로 평가하였다.
- [0113] 도 5(d)는 10 사이클 간격의 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 양극 사 CF-622는 약 208 mAh g⁻¹의 초기 비충전 용량 및 181 mAh g⁻¹의 초기 비방전 용량을 나타냈으며, 방전 곡선의 약 3.7 V에서 플레토가 관찰되었다. 또한, 10, 20, 30 사이클의 충방전 플레토가 겹치는 것을 확인하였으며, 이는 CF-622 양극 사의 안정성이 우수함을 나타낸다.
- [0114] 도 5(e)를 참고하면, 반전지가 86.9%의 초기 쿨롱 효율을 나타낸 후 안정화되어, 30사이클이 끝날 때까지 99% 이상을 유지하였다. 또한, 30사이클 후 손실된 용량은 각각 2 mAh g⁻¹ 미만으로, 용량유지율은 99 % 이상을 나타냈다.
- [0115] 양극 잉크 조성물과 유사하게, 인쇄성, 전기전도성 및 전기화학적 성능 측면에서 가장 우수한 성능을 나타내는 AF-523을 음극 사 제조를 위한 음극 잉크 조성물로 채택하였다. AF-523으로 제조한 음극 사의 전기화학적 성능은 실온에서 0.01~3.0 V의 전압 범위 및 0.1 C 전류 밀도에서 반전지 구성으로 평가하였다.
- [0116] 도 5(f)는 10 사이클 간격의 충방전 곡선을 나타낸 것으로, 약 350 mAh g⁻¹의 초기 비방전 용량 및 324 mAh g⁻¹의 초기 비충전 용량을 나타냈다. 첫 번째 방전 사이클의 전위 플레토는 약 850 mV에서 관찰되었으며, 이는 유기 전해질 존재 하의 흑연 박리에 해당한다. 10, 20, 30사이클 후 각각 316, 349, 350 mAh g⁻¹의 방전 용량을 나타냈다.
- [0117] 도 5(g)를 참고하면, 반전지가 92%의 초기 쿨롱 효율을 나타낸 후 안정화되어, 30사이클이 끝날 때까지 약 99.6%를 유지하였다.
- [0118] 상기 실험예를 통해 채택된 반전지 AF-523 및 CF-622를 포함하는 코인형 전지를 제조하여 2.7~4.3 V의 전압 범위 및 0.1 C 전류 밀도에서 전기화학적 성능을 평가하였다.
- [0119] 도 5(h)는 10사이클 간격의 충방전 곡선을 나타낸 것으로, 모든 사이클의 평균 방전 전위 플레토는 약 3.5 V에서 관찰되었으며, 210 mAh g⁻¹의 초기 비충전 용량 및 172 mAh g⁻¹의 초기 비방전 용량을 나타냈다. 초기 비가역적 손실 용량은 38 mAh g⁻¹였으며, 10, 20, 30 사이클 후 각각 171, 166, 162 mAh g⁻¹의 비방전 용량을 나타냈다.
- [0120] 도 5(i)를 참고하면, 전지는 82%의 초기 쿨롱 효율을 나타낸 후 안정화되어, 99% 이상을 유지하였다. 30사이클 후 손실된 용량은 12 mAh g⁻¹ 미만으로, 용량유지율은 94%를 나타냈다.
- [0121] 실험예 5 : 가연 사 형태의 리튬이온전지 제작 및 평가
- [0122] 상기 실험예를 통해 채택한 CF-622 양극 사 및 AF-523 음극 사를 사용하여 가연 사 형태의 리튬이온전지를 제작하였다.
- [0123] CF-622 양극 사 및 AF-523 음극 사를 각각 가연하여 가연 사 형태의 전극조립체를 제조하였다. 양극조립체 및 음극조립체 각각을 PVdF-HFP 분리막 조성물에 담가 분리막 코팅을 한 후, 이들을 수분 및 산소 수준이 1.0 ppm 미만인 고순도 Ar 충전 글로브 박스 내에서 조립하였다. 얇은 금속 와이어를 각 전극조립체의 끝에 묶어 외부 장치와 연결하기 위한 금속 탭을 제작하였다. 분리막으로 코팅된 전극조립체를 가연하여 열수축 튜브에 넣고 가역적인 요변성 겔 전해질을 주입한 후 튜브의 가장자리를 밀봉하였다. 상기 방법으로 제작된 가연 사 형태의 리튬이온전지는 양극 및 음극 사에 대해 각각 11.7 mg cm⁻¹ 및 7.8 mg cm⁻¹의 질량부하를 나타냈다.

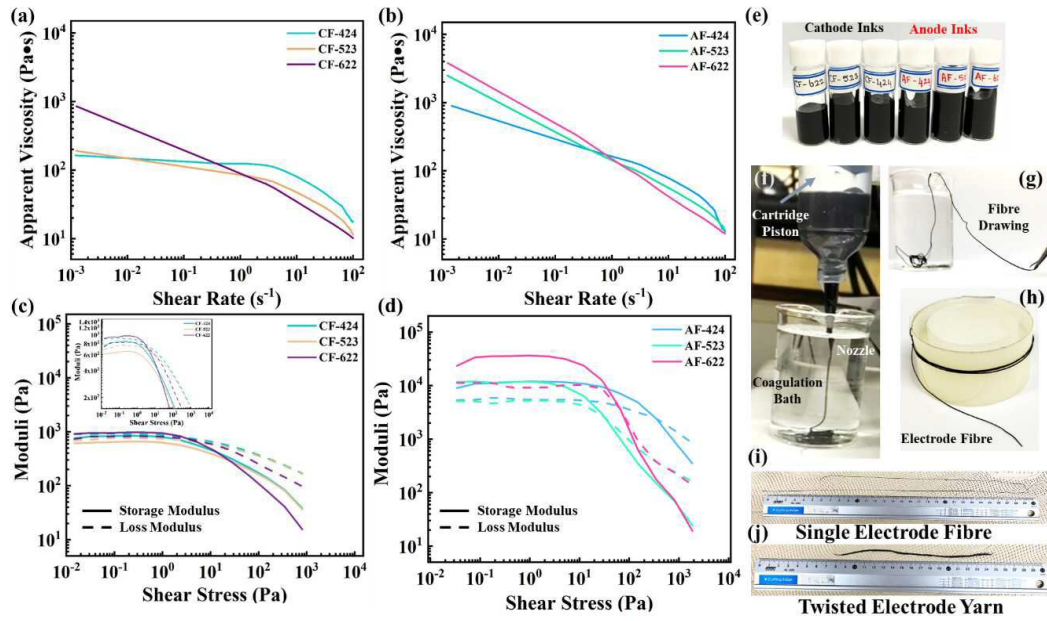
- [0124] 도 6(a)은 상기 방법으로 제작한 가연 사 형태의 리튬이온전지를 나타낸 사진이다.
- [0125] 가연 사 형태의 리튬이온전지의 내구성을 평가하기 위해 글로브 박스에서 상기 전지를 꺼내어 2.7~4.3 V의 전압 범위 및 0.1 C의 전류 밀도에서 ETH cycler를 사용하여 전기화학적 성능을 평가하였다.
- [0126] 도 6(b)는 10 사이클 간격의 충방전 곡선을 나타낸 것으로, 206 mAh g⁻¹의 초기 비충전 용량 및 166 mAh g⁻¹의 초기 비방전 용량을 나타냈다. 초기 비가역적 손실 용량은 40 mAh g⁻¹였으나, 이후 사이클에서 감소하였으며, 10, 20, 30사이클 후 각각 161, 157, 153 mAh g⁻¹의 비방전용량을 나타냈다.
- [0127] 도 6(c)를 참고하면, 80.5%의 초기 쿨롱 효율을 나타낸 후, 두 번째 사이클에서 96.3%로 증가하고, 이후 사이클에서는 99% 이상을 유지하였다. 30사이클 후 손실된 용량은 14 mAh g⁻¹ 미만으로, 용량유지율은 92%를 나타냈다. 이는 웨어러블 장치에 에너지를 공급하기에 적합한 값이다.
- [0128] 전기화학적 성능 외에도 웨어러블 장치에 사용되는 전지는 장기간 사용시 반복적으로 구부러지므로, 구부러짐에 대한 내구성을 평가하였다.
- [0129] 도 6(d)는 다양한 구부러짐 형태에서의 가연 사 형태의 리튬이온전지를 나타낸 것으로, 적색 LED를 연결하여 평가한 결과, 다양한 구부러짐 형태에서 LED 밝기의 변화가 관찰되지 않아 구부러짐에 대한 내구성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0130] 도 6(e)는 상기 전지를 상용 직물에 적용한 개략도를 나타낸 것이다. 도 6(f)(i) 및 6(f)(ii)는 인쇄된 전극사를 장갑에 엮어 섬유 직물에 적용한 예를 나타낸 것이다. 도 6(g)(i) 내지 6(g)(iii)는 전지를 섬유 직물에 적용한 예를 나타낸 것으로, 적색 LED를 연결하여 평가한 결과, 수 분 동안 발광하는 것을 확인하였다.
- [0131] 전술한 본 명세서의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 명세서의 일 측면이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 명세서에 기재된 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0132] 본 명세서의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 명세서의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

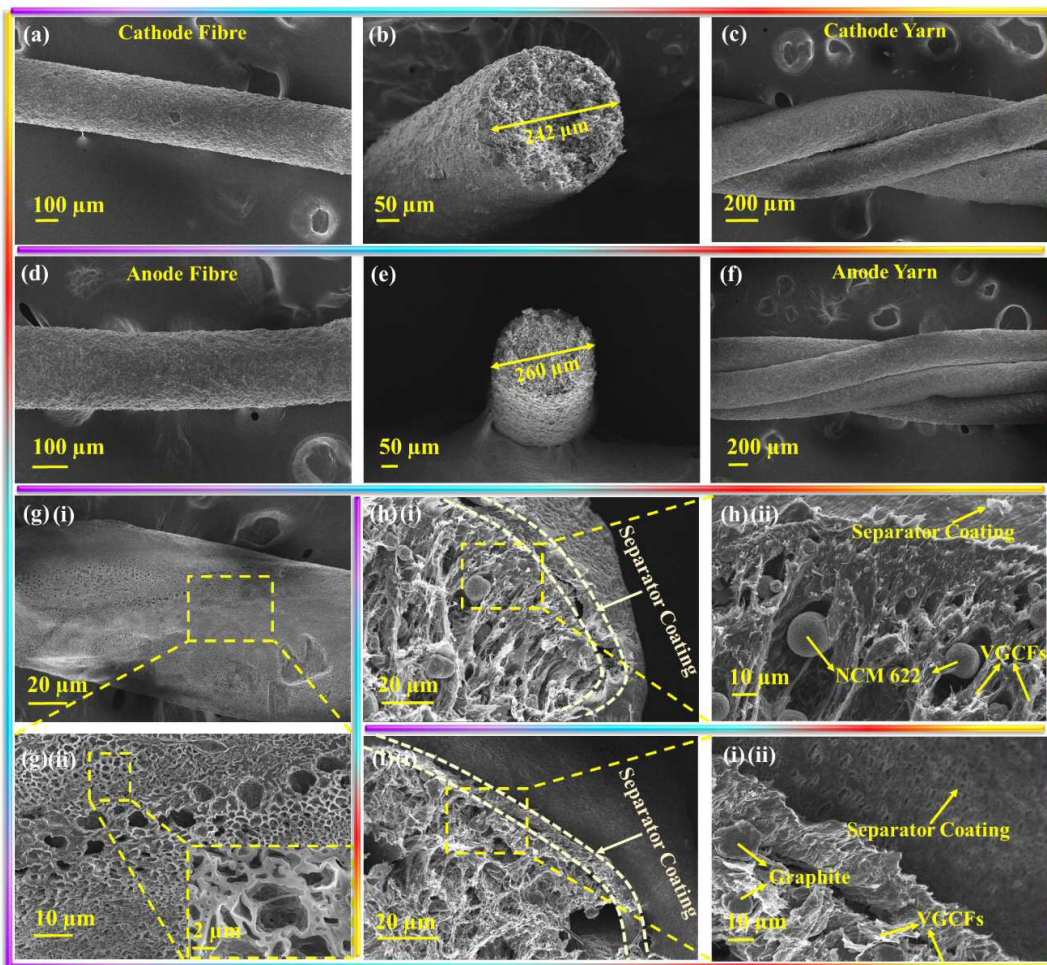
도면1



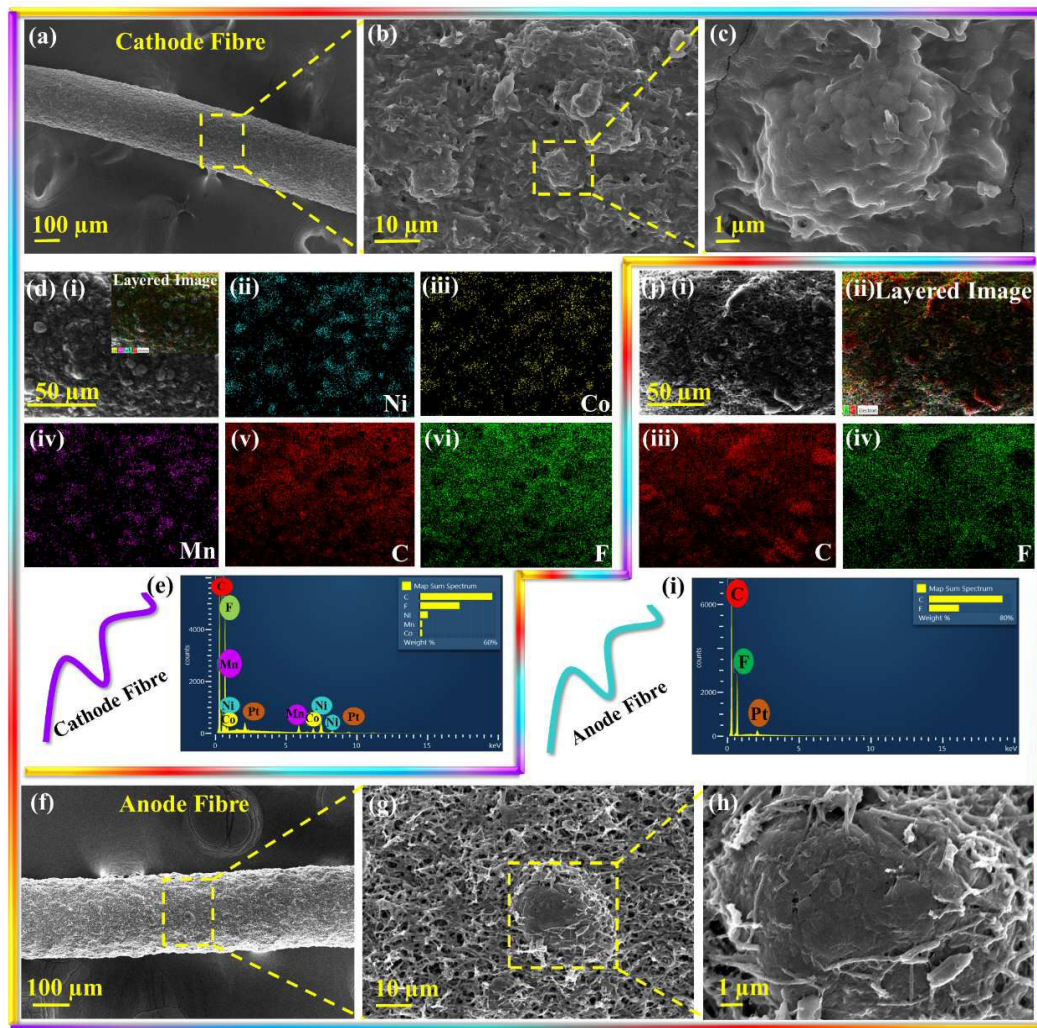
도면2



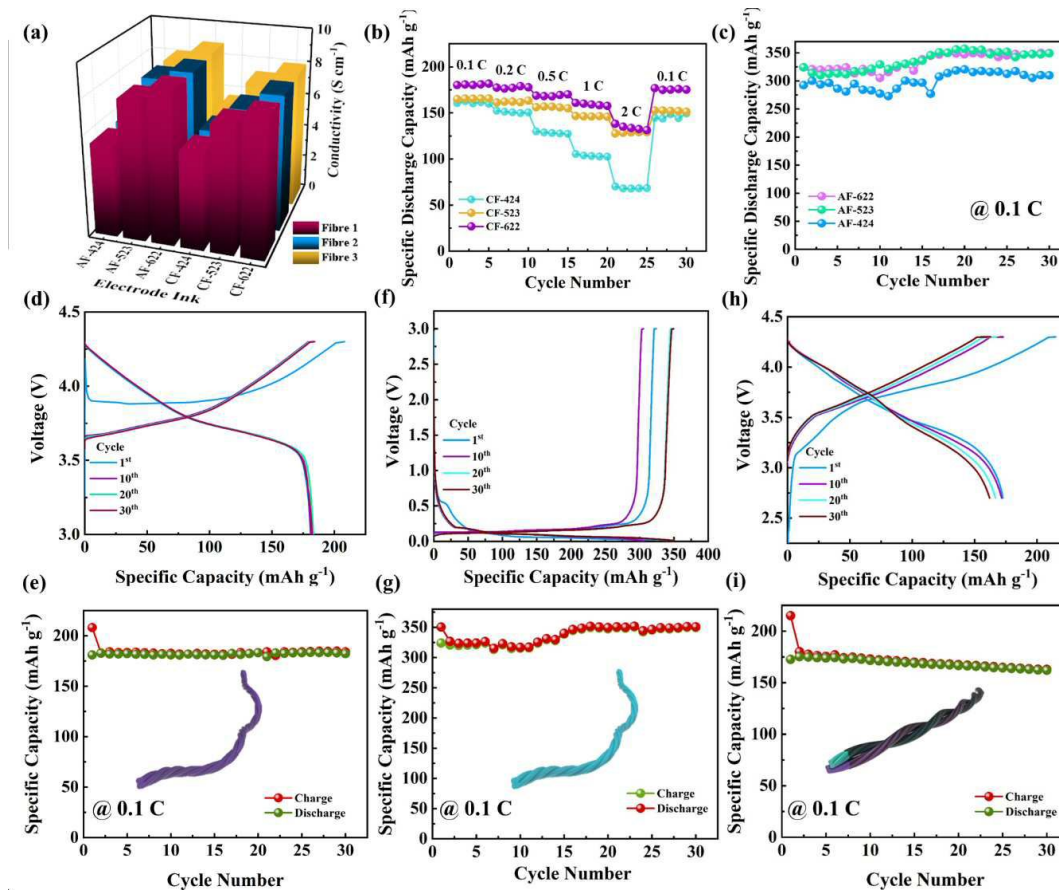
도면3



도면4



도면5



도면6

