



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0115344
(43) 공개일자 2017년10월17일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/13</i> (2010.01) <i>H01G 11/06</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2010.01) <i>H01M 10/054</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/13</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0042880
 (22) 출원일자 2016년04월07일
 심사청구일자 2016년04월07일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 포항공과대학교 산학협력단
 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)</p> <p>(72) 발명자
 박수진
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 송우진
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 유미특허법인</p> |
|--|--|

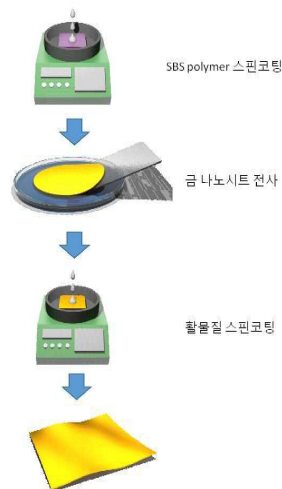
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

연신과 수축 과정에서도 전기 전도도가 유지되는 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/626 (2013.01)

H01M 2220/30 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

배소현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

정운룡

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동, 포항공과대학교 신소재공학과)

송준혁

서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 10동 303호 (서초동, 삼풍아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3A6A5072945

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프론티어사업

연구과제명 신축성 피부부착형 투명 심장질환 모니터링 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 포항공과대학교

연구기간 2015.11.01~2016.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D1A1069203

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래기반기술개발(미래소재디스커버리사업)

연구과제명 시각계 진단 및 기능 증강용 광소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 포항공과대학교

연구기간 2015.12.04 ~ 2016.04.03

명세서

청구범위

청구항 1

신축성 고분자 매트릭스 및 신축성 고분자 매트릭스 내부에 임베디드(embedded)된 제1 도전재를 포함하는, 복합막;

상기 복합막 상에 위치하고, 제2 도전재를 포함하는 도전성 필름; 및

상기 도전성 필름 상에 위치하는, 전극 활물질 층;을 포함하고,

상기 제1 도전재 및 상기 제2 도전재는 각각, 금 나노시트인 것인,

전기화학소자용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금 나노시트는,

직경이 10 내지 20 μm 인 것인,

전기화학소자용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금 나노시트는,

두께가 2 내지 5 nm인 것인,

전기화학소자용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 신축성 고분자 매트릭스는,

하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 블록 공중합체를 포함하는 것인,

전기화학소자용 전극:

[화학식 1]

A-block-B

[화학식 2]

A-block-B-block-C

[화학식 3]

A-block-B-block-C-block-D

상기 화학식 1 내지 3에서, A, B, C, 및 D는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 폴리스티렌

(polystyrene), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리이소프렌(polyisoprene), 또는 이들의 유도체 중 어느 하나이다.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 제1 도전재는,
상기 고분자 매트릭스 내부에 균일하게 분산된 상태로 임베디드된 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 복합막 내 제1 도전재/고분자 매트릭스의 중량 비율은,
10/100 내지 20/100인 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 도전성 필름은,
상기 복합막의 일면 또는 양면 상에 위치하는 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 전극 활물질 층은,
상기 도전성 필름의 어느 일면 상에 위치하는 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 전극 활물질 층은,
입경이 100 내지 200 nm인 전극 활물질을 포함하는 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 복합막의 두께는,
20 내지 40 μm 인 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 도전성 필름의 두께는,
1 내지 10 μm 인 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 활물질 층의 두께는,
1 내지 5 μm 인 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 전극의 총량 100 중량%에 대해,
상기 제1 도전재는 10 내지 20 중량% 포함되고, 상기 제2 도전재는 30 내지 40 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질 층은 10 내지 15 중량% 포함되고, 상기 고분자 매트릭스는 잔부로 포함되는 것인,
전기화학소자용 전극.

청구항 14

기관 상에, 제1 도전재를 전사하여 제1 도전성 필름을 형성하는 단계;
상기 제1 도전성 필름 상에 신축성 고분자 용액을 스핀코팅(spin-coating) 하여, 상기 제1 도전성 필름 내부 및 외부에 상기 신축성 고분자 용액을 분산시키는 단계;
상기 분산된 신축성 고분자 용액을 건조하여 신축성 고분자 매트릭스로 전환시키고, 상기 신축성 고분자 매트릭스 내부에 제1 도전재가 임베디드(embedded)된 복합막을 수득하는 단계;
상기 복합막 상에, 제2 도전재를 전사하여 제2 도전성 필름을 형성하는 단계; 및
상기 제2 도전성 필름 상에, 활물질 층을 형성하는 단계;를 포함하고,
상기 제1 도전재 및 상기 제2 도전재는 각각 금 나노시트인 것인,
전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1 도전성 필름 상에 신축성 고분자 용액을 스핀코팅(spin-coating) 하여, 상기 제1 도전성 필름 내부 및 외부에 상기 신축성 고분자 용액을 분산시키는 단계;는,

1000 내지 2000 rpm의 회전 속도로 수행되는 것인,

전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 분산된 신축성 고분자 용액을 건조하여 신축성 고분자 매트릭스로 전환시키고, 상기 신축성 고분자 매트릭스 내부에 제1 도전재가 임베디드(embedded)된 복합막을 수득하는 단계;는,

70 내지 80 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 복합막 상에, 제2 도전재를 전사하여 제2 도전성 필름을 형성하는 단계;에서,

상기 복합막의 일면 또는 양면 상에, 상기 제2 도전재를 2회 이상 전사하는 것인,

전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 제2 도전성 필름 상에, 활물질 층을 형성하는 단계;는,

스핀코팅(spin-coating), 전사(transfer), 스프레이(spray), 전기방사(electro-spinning), 수열 합성법, 폴리올 합성법, 또는 고상법을 이용하여 수행되는 것인,

전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 19

제14항에서,

상기 기판 상에, 제1 도전재를 전사하여 제1 도전성 필름을 형성하는 단계;에서,

상기 기판의 일면 상에, 상기 제1 도전재를 2회 이상 전사하는 것인,

전기화학소자용 전극의 제조 방법.

청구항 20

양극;

음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 전해질;을 포함하며,

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 어느 하나의 전극은, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 전극인 것인,

전기화학소자.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 전해질은,

겔 고분자 전해질인 것인,

전기화학소자.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 전기화학소자는,

PDMS (poly dimethylsiloxane)로 패키징된 것인,

전기화학소자.

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 전기화학소자는,

리튬 이차 전지, 나트륨 이차 전지, 또는 슈퍼 캐패시터(super capacitor)인 것인,

전기화학소자.

청구항 24

제20항에 있어서,

상기 전기화학소자는,

웨어러블(wearable) 기기, 또는 플렉서블(flexible) 기기의 구동 전원으로 적용되는 것인,

전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 전기화학소자용 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 웨어러블(wearable) 기기, 플렉서블(flexible) 기기 등에 대한 대중적인 관심이 높아지고 있다.

[0004] 이러한 기기에 적용되는 소자는, 각각의 구성 요소가 유연성을 가지면서도, 안전성(safety)와 전기화학적 성능 또한 확보되어야 한다.

[0005] 그런데, 일반적으로 알려진 제조 방법으로는, 각각의 구성 요소가 달성할 수 있는 유연성에 한계가 있다. 특히 전극의 경우, 유연성을 가지도록 제조되더라도, 안전성과, 전기화학적 성능은 보장되지 못하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 구현예들은, 앞서 지적된 문제를 해소하기 위해, 연신과 수축 과정에서도 전기 전도도가 유지되는 전극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0011] 전기화학소자용 전극

[0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 신축성 고분자 매트릭스 및 신축성 고분자 매트릭스 내부에 임베디드(embedded)된 제1 도전재를 포함하는, 복합막; 상기 복합막 상에 위치하고, 제2 도전재를 포함하는 도전성 필름; 및 상기 도전성 필름 상에 위치하는, 전극 활물질 층;을 포함하며, 상기 상기 제1 도전재 및 상기 제2 도전재가 각각 금 나노시트인 전기화학소자용 전극을 제공한다.

[0013] 상기 전극은, 1) 상기 신축성 고분자 매트릭스를 기반으로 하여, 연신과 수축이 가능한 유연성(flexibility)을 가지면서도, 우수한 강도를 발현하며, 2) 나노 단위의 도전재가 상기 신축성 고분자 매트릭스의 내부와 외부에 존재하여, 바인더 없이도, 연신과 수축 전후로 전기 전도성이 유지되는 것이다. 이에 따라, 상기 전극을 적용한 전지는 유연성, 안전성, 전기화학적 성능 등을 두루 우수하게 발현할 수 있다.

[0014] 참고로, 상기 제1 도전재 및 상기 제2 도전재는, 모두 직경이 10 내지 20 μm 이고, 두께가 2 내지 5 nm인 금 나노시트이며, 편의상 그 위치에 따라 제1, 및 제2로 구별한 것이다.

[0016] 복합막

[0017] 구체적으로, 상기 신축성 고분자 매트릭스의 내부에 위치하는 금 나노시트는, 인접하는 고분자 사이에 임베디드되어 복합막을 이룬다. 한편, 상기 신축성 고분자 매트릭스의 외부에 위치하는 금 나노시트는, 상기 신축성 고분자 매트릭스와 상기 전극 활물질 층 사이에 필름 형태로 삽입되어 있다.

[0018] 이에 따라, 상기 신축성 고분자 매트릭스 내부 및 외부에서 고밀도의 전도성 퍼콜레이션 네트워크(percolation network)를 균일하게 형성되고, 연신과 수축 과정에서도 그러한 네트워크가 유지될 수 있다.

[0019] 보다 구체적으로, 상기 복합막 내 제1 도전재/고분자 매트릭스의 중량 비율은, 10/100 내지 20/100일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 때 전기 전도성과 유연성을 동시에 추구할 수 있고, 상기 범위보다 제1 도전재가 과량 포함될 경우 상대적으로 유연성이 저하되고, 상기 범위보다 고분자 매트릭스가 과량 포함될 경우 상대적으로 전기 전도성이 저하될 수 있다.

[0020] 한편, 상기 신축성 고분자 매트릭스는, 하기 화학식 1 내지 4 중 어느 하나의 화학식으로 표시되는 블록 공중합체를 포함하는 것일 수 있다. 이러한 블록 공중합체는, 연신과 수축이 가능한 유연성(flexibility)을 가지면서도, 인접하는 금 나노시트(즉, 제1 도전재)와 우수한 접촉되어, 우수한 강도를 발현할 수 있다. 이에, 상기 전극이 연신되거나 수축되는 과정에서도 상기 전극의 구조가 안정적으로 유지될 수 있다.

[0021] [화학식 1] A-block-B

- [0022] [화학식 2] A-block-B-block-C
- [0023] [화학식 3] A-block-B-block-C-block-D
- [0024] 상기 화학식 1 내지 3에서, A, B, C, 및 D는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 폴리스티렌(polystyrene), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리우레탄(polyurethane), 폴리이소프렌(polyisoprene), 또는 이들의 유도체 중 어느 하나이다.
- [0025] 상기 신축성 고분자 매트릭스의 기계적, 전기적, 광학적인 특성 등은, 이를 이루는 블록 공중합체 고유의 성질과 화학적 구조에 의존한다. 구체적으로, 상기 블록 공중합체로 경화 처리되지 않은 고무를 사용할 경우, 폴리(디메틸실록세인)(PDMS)계의 경화된 고분자와 비교하여 신축성이 더욱 크다.
- [0026] 예를 들어, 폴리부타디엔(PB), 폴리(스티렌-부타디엔)(PS-b-PB, PS-co-PB), 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS), 폴리(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌)(SEBS), 에틸렌 프로필렌 디엔 고무(EPDM), 아크릴 고무, 폴리클로로프렌 고무(CR), 폴리우레탄(PU), 불소 고무, 부틸 고무 등의 합성 고무, 혹은 폴리이소프렌 등의 천연 고무를 상기 블록 공중합체로 사용할 수 있다.
- [0028] 도전성 필름 및 전극 활물질 층
- [0029] 상기 복합막의 일면 또는 양면 상에 상기 도전성 필름이 위치하고, 상기 도전성 필름의 어느 일면 상에 상기 활물질 층이 위치할 수 있는데, 이러한 위치 관계는 상기 전극의 제조 방법과 관계된다.
- [0030] 보다 구체적인 내용은 후술하겠지만, 하나의 기판 상에 금 나노시트(즉, 제1 도전재)를 전사하여 도전성 필름(이하, 제1 도전성 필름)을 형성한 뒤, 신축성 고분자 용액을 스핀코팅하면, 상기 복합막을 수득할 수 있다. 상기 복합막 상에 금 나노시트(즉, 제2 도전재)를 전사하면, 상기 제2 도전재를 포함하는 도전성 필름(이하, 제2 도전성 필름)이 형성된다.
- [0031] 이후, 상기 제2 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성하는데, 상기 전극 활물질 층의 형성 방법은 제한되지 않는다.
- [0032] 예를 들어, 상기 제2 도전성 필름 상에 직접 전극 활물질 층을 형성할 수 도 있고, 별도의 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성한 뒤 상기 제2 도전성 필름 상에 전사할 수도 있다. 이러한 각 방법에 대한 자세한 설명은 후술한다.
- [0033] 상기 전극 활물질 층의 형성 방법과 무관하게, 상기 전극 활물질 층의 형성 공정을 마치면 전극이 수득된다. 이때 수득된 전극은 기판 상에 존재하는 것이므로, 기판을 제거하여 전기화학적 소자에 적용할 수 있다.
- [0034] 한편, 상기 전극 활물질 층은, 입경이 100 내지 200 nm인 전극 활물질을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 전극을 음극으로 적용하고자 한다면 그래파이트(Graphite), 실리콘 (Si), 게르마늄 (Ge), TiO₂, L₄Ti₅O₁₂ 등의 음극 활물질을 이용하고, 상기 전극을 적용하고자 한다면 LiCoO₂, LiMnO₂, LiFePO₄ 등의 양극 활물질을 이용할 수 있다.
- [0036] 두께, 조성 등의 특성
- [0037] 상기 복합막의 두께는, 20 내지 40 μm 일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 도전성 필름의 두께는, 1 내지 10 μm , 구체적으로 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 도전성 필름의 두께 범위를 만족할 경우, 전극의 연신 과정에서 전도도 유지에 도움을 줄 수 있다. 한편, 상기 도전성 필름의 두께가 5 μm 이상으로 두꺼워질 경우, 상기 복합막에서 탈리가 일어날 수 있다.
- [0039] 상기 활물질 층의 두께는, 1 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0040] 한편, 상기 전극의 총량 100 중량%에 대해, 상기 제1 도전재는 10 내지 20 중량% 포함되고, 상기 제2 도전재는 30 내지 40 중량% 포함되고, 상기 전극 활물질 층은 10 내지 15 중량% 포함되고, 상기 고분자 매트릭스는 잔부로 포함되는 것일 수 있다. 이를 만족할 때, 유연성, 안전성, 전기화학 특성이 골고루 우수한 전극이 될 수 있다.

[0042] 전기화학소자용 전극의 제조 방법

[0043] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 기판 상에, 제1 도전재를 전사하여 제1 도전성 필름을 형성하는 단계; 상기 제1 도전성 필름 상에 신축성 고분자 용액을 스핀코팅(spin-coating) 하여, 상기 제1 도전성 필름 내부 및 외부에 상기 신축성 고분자 용액을 분산시키는 단계; 상기 분산된 신축성 고분자 용액을 건조하여 신축성 고분자 매트릭스로 전환시키고, 상기 신축성 고분자 매트릭스 내부에 제1 도전재가 임베디드(embedded)된 복합막을 수득하는 단계; 상기 복합막 상에, 제2 도전재를 전사하여 제2 도전성 필름을 형성하는 단계; 다른 기판 상에, 제3 도전재를 전사하여 제3 도전성 필름을 형성하는 단계; 상기 제3 도전성 필름 상에 활물질을 성장시켜, 활물질 층을 형성하는 단계; 상기 제2 도전성 필름 상에, 상기 활물질 층이 형성된 제3 도전성 필름을 전사하는 단계;를 포함하는, 전기화학소자용 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 여기서, 상기 제1 도전재, 상기 제2 도전재, 및 상기 제3 도전재는, 모두 금 나노시트이며, 편의상 구분한 것임은 전술한 바와 같다.

[0045] 한편, 상기 제조 방법에서 금 나노시트를 전사하는 방법은, 금 나노시트가 용매에 분산된 용액을 제조하고, 이를 물 표면에 떨어뜨려 박막을 형성한 뒤, 형성된 박막을 기판에 전사하는 일반적인 방법에 따른다.

[0046] 상기 금 나노시트를 분산시킬 수 있는 용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알코올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 디메틸포름아미드, (DMF), 테트라하이드로퓨란(THF) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0047] 이하, 상기 각 단계를 포함하는 일련의 공정을 상세히 설명한다.

[0049] 기판 상에 복합막을 형성하는 공정

[0050] 상기 제1 도전성 필름, 나아가 상기 복합막을 형성하기 위한 기판으로는, PDMS (Polydimethylsiloxane), 실리콘 웨이퍼 또는 실리콘으로 이루어진 기판을 선택한다.

[0051] 이러한 기판 상에, 금 나노시트(즉, 제1 도전재)를 2회 이상, 구체적으로 7 내지 8회 전사하여, 500 nm 내지 1 μm 의 두께를 가지는 필름 형태를 형성할 수 있다. 이를 제1 도전성 필름으로 지칭하였으며, 금 나노시트가 3차원적으로 집합된 집합체로 볼 수 있다.

[0052] 이후, 상기 제1 도전성 필름 상에 신축성 고분자 용액을 스핀코팅(spin-coating) 하여, 상기 제1 도전성 필름 내부 및 외부에 상기 신축성 고분자 용액을 분산시킨다.

[0053] 상기 분산된 신축성 고분자 용액을 건조하면, 신축성 고분자 매트릭스가 형성되고, 상기 신축성 고분자 매트릭스 내부에 제1 도전재가 임베디드(embedded)된 복합막을 수득할 수 있다.

[0054] 이와 관련하여, 상기 복합막의 두께는, 고분자 물질의 농도, 그리고 이를 사용한 스핀코팅 공정 조건(예를 들어, 속도, 시간 등)에 의하여 조절할 수 있다.

[0055] 상기 신축성 고분자 용액은, 앞서 언급한 블록 공중합체를 용매에 녹여, 적당한 점도가 형성된 것을 사용할 수 있다. 상기 용매로는 클로로포름, 클로로벤젠, 톨루엔, 디메틸포름알데하이드, 테트라하이드로퓨란, 디메틸 설폭사이드, N-메틸피롤리돈 또는 플루오리너트를 사용할 수 있다.

[0056] 상기 신축성 고분자 용액의 점도는, 10 내지 15 poise일 수 있고, 이는 상기 신축성 고분자 용액의 총량(100 중량%)에 대한 블록 공중합체의 농도를 10 내지 15 중량%로 조절함으로써 가능한 범위이다.

[0057] 이러한 점도와 농도 범위를 만족할 때, 상기 제1 도전성 필름의 내부 및 외부에 모두 균일하게 분산될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 도전성 필름은 금 나노시트의 집합체이므로, 상기 신축성 고분자 용액 중 일부가 상기 집합체(즉, 제1 도전성 필름) 내 빈 공간에 함침되어 분산되고, 상기 신축성 고분자 용액 중 나머지 일부는 상기 집합체 외부에 분산될 수 있다.

[0058] 그런데, 상기 점도와 농도 범위의 하한 미만일 경우에는, 고분자 매트릭스의 두께가 얇아지고, 유연성에 한계를 보일 수 있다. 그에 반면, 상기 점도와 농도 범위의 상한 초과일 경우에는, 상기 제1 도전성 필름의 내부에 함침되는 양에는 한계가 있고, 외부에 두꺼운 고분자 매트릭스가 형성될 수 있으며, 상대적으로 전도성이 낮아질

수 있다.

[0059] 한편, 상기 점도와 농도 범위를 만족하는 고분자 용액을, 1000 rpm 내지 2000 rpm의 속도로, 30 내지 60초 동안 스핀코팅할 수 있다. 이에 따라 상기 제1 도전성 필름의 내부 및 외부에 분산된 신축성 고분자 용액을 건조하면, 20 내지 40 μm 두께의 복합막을 수득할 수 있다. 이는, 상기 신축성 고분자 매트릭스 및 그 내부에 임베디드된 금 나노시트를 포함하는 복합막 전체 두께의 범위이다.

[0060] 상기 건조는, 70 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서, 1 내지 5 분 동안 수행될 수 있다. 이는, 상기 분산된 신축성 고분자 용액 내 용매를 제거할 수 있는 조건이다.

[0062] 상기 복합막 상에 제2 도전성 필름을 형성하는 공정

[0063] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 복합막의 일면 또는 양면 상에, 상기 제2 도전재를 2회 이상 전사하여 제2 도전성 필름을 형성할 수 있다.

[0064] 구체적으로, 이전 공정에서 형성된 복합막 상에, 상기 제2 도전재를 2 회 이상 전사하여, 상기 복합막의 일면에 만 금 나노시트의 집합체(즉, 제2 도전성 필름)을 형성할 수 있다.

[0065] 한편, 상기 복합막의 다른 일면에도 제2 도전성 필름을 형성하고자 한다면, 상기 제2 도전성 필름이 일면에만 형성된 복합막에서 기판을 제거하고, 제2 도전성 필름에 기판을 접합하여 복합막이 다른 일면이 노출되게끔 한다. 노출된 복합막 상에 상기 제2 도전재를 2 회 이상 전사하면, 상기 복합막의 양면에 금 나노시트의 집합체(즉, 제2 도전성 필름)을 형성할 수 있다.

[0067] 상기 제2 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성하는 공정

[0068] 상기 제2 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성하는데, 상기 전극 활물질 층의 형성 방법은 제한되지 않음은 앞서 설명한 바와 같다.

[0069] 예를 들어, 상기 제2 도전성 필름 상에 직접 전극 활물질 층을 형성하는 방법으로, 이를 위해 스핀코팅(spin-coating), 스프레이(spray), 전기방사(electro-spinning), 수열 합성법, 폴리올 합성법, 고상법 등의 방법을 사용할 있다. 후술되는 실시예에서는 스핀코팅을 사용하였으며, 이는 일반적으로 전지 분야에 알려진 바와 같이 전극 활물질 층을 형성하는 방법이다.

[0070] 이와 달리, 별도의 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성한 뒤 상기 제2 도전성 필름 상에 전사하는 방법을 사용할 수 있다. 이 경우, 다른 하나의 기판 상에 금 나노시트(즉, 제3 도전재)를 전사하여 도전성 필름(이하, 제3 도전성 필름)을 형성한 뒤, 그 위에 전극 활물질을 성장시키면, 전극 활물질 층이 형성된 제3 도전성 필름을 수득할 수 있다. 상기 전극 활물질 층이 형성된 제3 도전성 필름을 상기 제2 도전성 필름 상에 전사하면, 상기 전극을 수득할 수 있다.

[0071] 이때, 상기 전극을 음극으로 적용하고자 한다면 그래파이트(Graphite), 실리콘 (Si), 게르마늄 (Ge), TiO_2 , $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 등의 음극 활물질을 사용하고, 상기 전극을 적용하고자 한다면 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiFePO_4 등의 양극 활물질을 사용할 수 있다.

[0072] 이후, 상기 전극 활물질에 대해, 400 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여, 결정화하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0074] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 전극 활물질 층의 형성 방법과 무관하게, 상기 전극 활물질 층의 형성 공정을 마치면 전극이 수득된다. 이때 수득된 전극은 전자의 기판 상에 존재하는 것이므로, 기판을 제거하여 전기화학적 소자에 적용할 수 있다.

[0076] 전기화학적소자

[0077] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 겔 고분자 전해질;을 포함하며, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 어느 하나의 전극으로 전술한 전극을 사용하는 전기화학적소

자를 제공한다.

- [0078] 이는, 전술한 전극을 상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극에 적용하고, 전해질로는 겔 고분자 전해질을 적용함으로써, 얇은 두께로 구현할 수 있으며, 우수한 유연성을 발현할 수 있고, 안전하며, 수명 특성이 우수한 것이다.
- [0079] 구체적으로, 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지, 나트륨 이차 전지, 또는 슈퍼 캐패시터(super capacitor)일 수 있다. 예를 들어, 리튬 이차 전지인 경우, 초기 효율이 80% 이상일 수 있다.
- [0080] 이에, 상기 전기화학소자는 이른바 "연신 가능 에너지 저장 시스템"으로, 웨어블(wearable) 기기, 플렉서블(flexible) 기기 등에 적용되기에 적합하다.
- [0081] 상기 전해질은, 상기 양극과 음극을 분리하고, 금속 이온의 이동 통로를 제공하며 연신 및 수축 과정에서 그 형태를 유지할 수 있다. 즉 겔 전해질은 이온 이동에 대하여 저저항이면서 연신성을 확보된 것을 사용할 수 있다.
- [0082] 예를 들어, 상기 겔 전해질은 리튬염을 포함하며, 겔 상태인 것을 사용할 수 있다. 상기 리튬염은 상기 겔 전해질에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전기화학소자의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0083] 상기 전기화학소자의 패키징 소재로는, PDMS (poly dimethylsiloxane)를 사용할 수 있다.
- [0084] 이 외, 상기 전기화학소자의 구성 요소는 일반적으로 알려진 바와 같아, 그 상세한 설명을 생략한다.

발명의 효과

- [0086] 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 전극은, 유연성, 안전성, 전도성 등을 모두 갖춘 것이다.
- [0087] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따라, 상기 전기화학소자용 전극을 제조할 수 있다.
- [0088] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 전기화학소자는, 양극 및 음극 중 적어도 하나의 전극으로 상기 전기화학소자용 전극을 적용함으로써, 우수한 유연성을 발현하면서도, 안전하며, 수명 특성이 우수한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0090] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 전극을 제조하는 과정을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2 및 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 제1 도전성 필름(도 2) 및 복합막(도 3)을 각각 촬영한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- 도 4는 상기 도 3를 확대한 사진이다.
- 도 5는 상기 도 4의 단면 사진이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예 1에 따라 제3 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성하고, 이를 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 7은, 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 전극에 대하여, 연신 하면서 전기 전도도를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극에 대하여, 연신하면서 인장강도를 측정하고 그 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 음극 전압 프로파일을 평가하여 그 결과를 나타

낸 것이다.

도 10은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 양극 전압양극 전압 프로파일을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 11은, 본 발명의 일 비교예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 음극 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 12은, 본 발명의 일 비교예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 양극 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 13은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 15% 연신 후의 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

도 14은, 본 발명의 일 비교예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여, 15% 연신 후의 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0091] 이하 본 발명의 실시예, 이에 대비되는 비교예, 및 이들의 평가예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 실시예 1

[0094] (1) 음극의 제조

[0095] 도 1에 개략적으로 도시된 공정을 참고하여, 전극을 제조하였다.

[0096] 1) 기판 상에서, 복합막을 형성하는 공정

[0097] 금 나노시트(가로: 10 μm , 세로: 15 μm , 두께: 5 nm)가 부탄올에 분산된 용액(농도: 5 중량%)을 제조하고, 이를 물 표면에 떨어뜨려 박막을 형성하고, 상기 형성된 박막을 PDMS (Polydimethylsiloxane) 기판에 전사하였다. 이와 같은 과정을 7 내지 8회 반복하여, 상기 기판 상에 가로 2 cm, 세로 2 cm, 및 두께 1 μm 의 제1 도전성 필름을 형성하였다.

[0098] 상기 제1 도전성 필름 상에, SBS 블록 공중합체 용액(농도: 10 중량%), 점도: (10 poise)을 스핀코팅하였다. 이때 스핀코팅의 조건은, 회전 속도: 2000 rpm, 시간: 60 초이다.

[0099] 이에 따라, 상기 기판 상에 형성된, 가로 2 cm, 세로 2 cm, 및 두께 40 μm 의 복합막을 수득하였다. 상기 복합막은, SBS 블록 공중합체로 이루어진 신축성 고분자 매트릭스 및 그 내부에 금 나노시트가 임베디드된 구조이고, 금 나노시트/신축성 고분자 매트릭스의 중량 비율이 10/100이며, 총 두께가 40 μm 인 것이다.

[0100] 2) 상기 복합막 상에 제2 도전성 필름을 형성하는 공정

[0101] 앞서와 동일한 방식으로, 상기 복합막 상에 금 나노시트를 전사하여 제2 도전성 필름의 형성하였다.

[0102] 다만, 상기 제2 도전성 필름이 상기 복합막의 양면에 형성되도록, 상기 제2 도전재를 7 회 전사하여 상기 복합막의 일면에만 금 나노시트의 집합체(즉, 제2 도전성 필름)을 형성한 다음, 상기 복합막의 다른 일면에도 제2 도전성 필름을 형성하였다.

[0103] 이후, 기판을 제거하고, 제2 도전성 필름에 기판을 접합하여 복합막이 다른 일면이 노출되게끔 하였다. 상기 노출된 복합막 상에 상기 제2 도전재를 7 회 전사하여, 상기 복합막의 양면에 각각 두께 1 μm 의 제2 도전성 필름이 형성된 것을 확인하였다. 즉, 제2 도전성 필름/복합막/제2 도전성 복합막의 구조인 것을 수득한 것이다.

[0104] 3) 상기 제2 도전성 필름 상에 음극 활물질 층을 형성하는 공정

[0105] 스핀 코팅 방법을 이용하여, 상기 제2 도전성 필름 상에 음극 활물질을 코팅하였다.

[0106] 구체적으로, 음극 활물질로 $\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (평균 입경: 200nm)를 사용하여, 전극 활물질 슬러리를 제조하고, 상기 제2 도전성 필름 상에 전극 활물질 층을 형성하였다.

- [0107] 보다 구체적으로, 상기 음극 활물질: 카본 블랙 (평균 입경 : 20 nm) : CMC(Carboxylmethyl cellulose)를 8 : 1 : 1 의 중량비로 혼합하고, 용매(Deionized water)로 슬러리 상을 조정하여, 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0108] 상기 음극 활물질 슬러리는, 상기 제2 도전성 필름 위에 2000 rpm의 회전속도로 60 초 동안 스핀코팅한 뒤, 100 °C에서 열처리하여 건조시켰다.
- [0109] 이로써, 음극 활물질 층(로딩량: $0.0018\text{g}/\text{cm}^2$)이 형성된 제2 도전성 필름을 얻었다. 즉, 도전성 필름/복합막/도전성 필름/음극 활물질의 구조인 음극을 수득하였다.
- [0110] (2) 양극의 제조
- [0111] 상기 음극의 제조 공정에서 사용된 음극 활물질 대신, 양극 활물질로 LiFePO_4 (평균 입경: 150nm)을 사용한 점만 달리하였다.
- [0112] 이에 따라, 도전성 필름/복합막/도전성 필름/양극 활물질의 구조인 양극을 수득하였다.
- [0113] (3) 리튬 이차 전지(half-cell)의 제조
- [0114] 상기 실시예 1의 (1)에서 수득된 음극을 사용하고, 대극으로는 Li-metal을 사용하여 코인 하프셀(coin half-cell) 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0115] 이와 별도로, 상기 실시예 1의 (5)에서 수득된 음극을 사용하고, 대극으로는 Li-metal을 사용하여 파우치 하프셀(pouch half-cell) 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0116] 상기 각각의 전지에서, 젤 전해질로는 용매로는 sebaconitrile를 사용 하였으며, 리튬염으로 LiTFSi (lithium bis-trifluoromethanesulphonimide)를 사용 하였다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 농도 범위에 포함되면, 연신 과정에서 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있다.
- [0117] 패키징 소재로는 PDMS (poly dimethylsiloxane)를 사용하여, 통상적으로 알려진 방법에 따라 파우치 하프셀 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0119] **비교예 1**
- [0120] (1) 전극의 제조
- [0121] 실시예 1과 달리, 기판 상에 제1 도전성 필름을 형성하지 않은 상태에서, SBS 블록 공중합체 용액을 스핀 코팅하였다. 이에 따라, 기판 상에는 가로 2 cm, 세로 2 cm, 및 두께 40 μm 의 신축성 고분자 매트릭스만 형성되었다.
- [0122] (2) 리튬 이차 전지의 제조
- [0123] 상기 비교예 1의 전극을 사용하여, 실시예 1과 동일한 방식으로 코인 하프셀(coin half-cell) 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0125] **평가예 1: 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 관찰**
- [0126] 1) 도 2는, 실시예 1에서 형성된 제1 도전성 필름을 촬영한 SEM 사진이다.
- [0127] 도 2을 참고하면, 가로 10 μm , 세로 15 μm , 및 두께 2 nm의 금 나노시트가 3차원적으로 집합되어, 필름 형태를 이룬 것을 확인할 수 있다.
- [0128] 2) 도 3은 실시예 1에서 형성된 복합막을 촬영한 SEM 사진이고, 도 4는 도 3를 확대한 사진이고, 도 5는 도 4의 단면 사진이다.
- [0129] 도 3 내지 5를 참고하면, 신축성 고분자 매트릭스 내부에 금 나노시트가 고밀도로 균일하게 임베디드된 것을 확인할 수 있고, 이러한 구조의 형성은 스핀코팅에 의한 것임을 알 수 있다.
- [0130] 3) 도 6은, 실시예 1에서 음극 활물질 층이 코팅된 도전성 필름을 촬영한 SEM 사진이다.

[0131] 도 6을 참고하면, 평균 입경이 100 nm인 음극 활물질과 10 nm인 도전재가 균일하게 코팅되어, 총 두께 5 μm 인 음극 활물질 층을 이룬 것을 확인할 수 있다.

[0133] **평가예 2: 전극의 연신 상태에서 전기 전도도 및 인장 강도 측정**

[0134] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 음극을 연신하면서 전기 전도도를 및 인장강도 측정 하였다. 그 결과 그래프를 도 7 및 8에 나타내었다.

[0135] 도 7을 참고하면, 실시예 1의 음극은, 2 배 연신된 상태(즉, x축이 100%인 경우)에서도 연신 전(즉, x축이 0인 경우) 대비 저항 값이 거의 증가하지 않은 것을 확인할 수 있다. 비교예 1의 전극은 2 배 연신된 상태에서 연신 전(즉, x축이 0인 경우) 대비 100배 이상 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0136] 도 8을 참고 하면, 실시예 1의 음극은, 900% 이상 연신된 이후에서야 비로소 끊어지는 것을 확인할 수 있다.

[0138] **평가예 3: 초기 전압 프로파일 평가**

[0139] 실시예 1의 리튬 이차 전지에 대하여, 음극, 양극 초기 전압 프로파일 평가하여 그 결과를 도9(음극) 및 도10(양극)에 나타내었다. 전압 프로파일 평가 시, 음극은 0.1 C rate에서 전압 범위는 1V 에서 3.0V까지, 양극은 2.5V 에서 4V까지 측정하였다. 도 9에서 하강 곡선은 방전 용량이고, 상승 곡선을 충전 용량을 의미하는 바, 도 9를 참고함으로써 전기화학적 특성을 확인할 수 있다.

[0140] 도 9에서, 상기 실시예 1의 (1)에서 수득된 음극을 사용한 경우는, 초기 방전 용량이 170 mAh/g 이며, 충전 용량이 165 mAh/g 이며, 초기 쿨롱 효율이 97% 인 것을 확인 하였다. 또한, 도 10에서, 상기 실시예 1의 (1)에서 수득된 양극을 사용한 경우는, 초기 방전 용량이 181 mAh/g 이며, 충전 용량이 172 mAh/g인 것을 확인 하였다.

[0141] 이를 통하여, 실시예 1의 각 전극은 모두, 리튬 이온 배터리가 구동하는 전위에서 전기 화학전 안전성이 확보된 것임을 확인할 수 있다.

[0143] **평가예 4: 사이클 특성 평가**

[0144] 실시예 1의 리튬 이차 전지에 대하여, 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 도 11 및 12에 나타내었다. 도 11 및 12에서, 하단의 그래프는 충전 용량을 의미하고, 상단의 그래프는 쿨롱 효율을 의미한다. 사이클 특성 평가 시, 충 방전은 1C rate로 평가 하였으며, 전압 범위는 평가예 3과 같다.

[0145] 도 11을 참고하면, 상기 실시예 1의 (1)에서 수득된 음극을 사용한 경우는, 50 사이클 이후에도 155 mAh/g의 용량을 발휘하며, 99.5% 이상의 용량이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 12를 참고하면, 상기 실시예 1의 (1)에서 수득된 양극을 사용한 경우는, 15 사이클 이후에도 165 mAh/g의 용량을 발휘하는 것을 확인할 수 있다.

[0146]

[0147] **평가예 5: 연신에 따른 용량 변화 평가**

[0148] 실시예 1 및 비교예 1의 각 음극 활물질을 이용한 리튬 이차 전지에 대하여, 연신에 따른 용량 변화를 평가하여 그 결과를 도 13 및 도 14에 나타내었다. 이와 별도로, 비교예 1의 연신에 따른 용량 변화를 평가하여 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0149] 도 13을 참고하면, 전극의 15% 연신 상태에서도 안정한 사이클 성능을 보여주고 있으며, 99.5% 이상의 쿨롱 효율을 나타내는 것이 확인된다. 그에 반해 도 14에 비교예 1의 전극은 5 사이클 이후 용량이 30 mAh/g으로, 초기 용량 대비 5배 감소한 것을 확인할 수 있다.

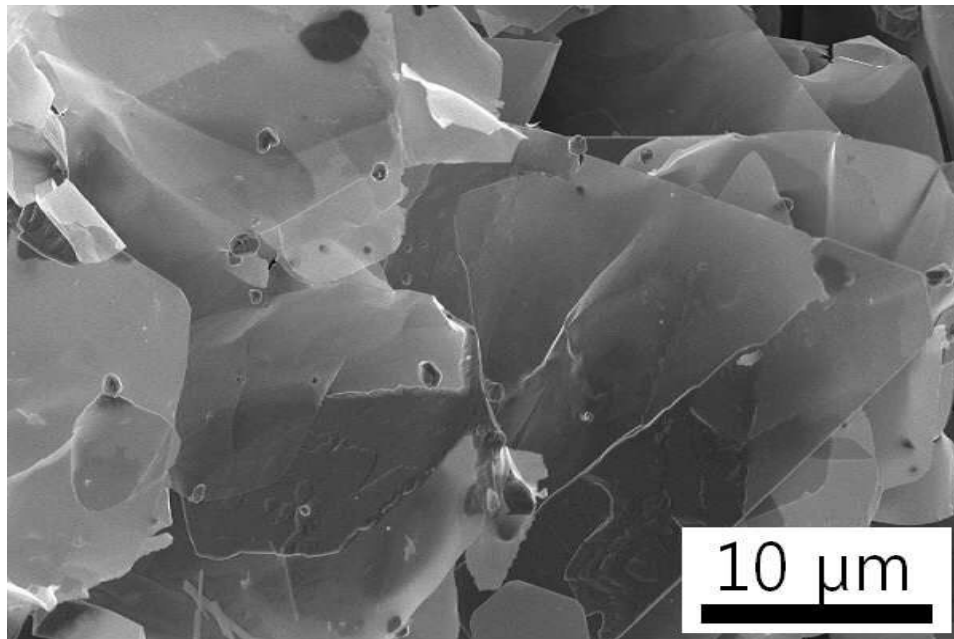
[0151] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

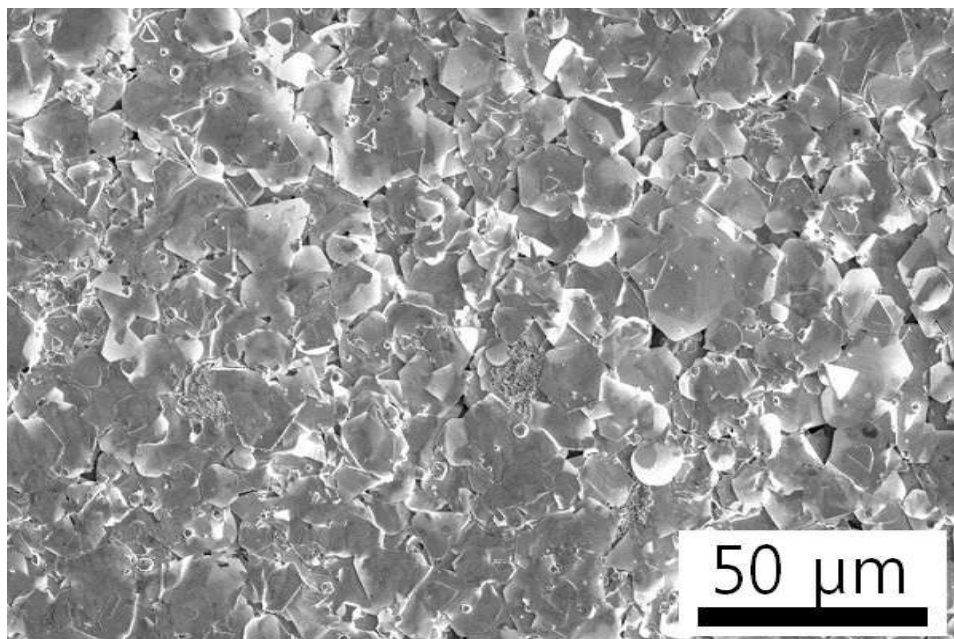
도면1



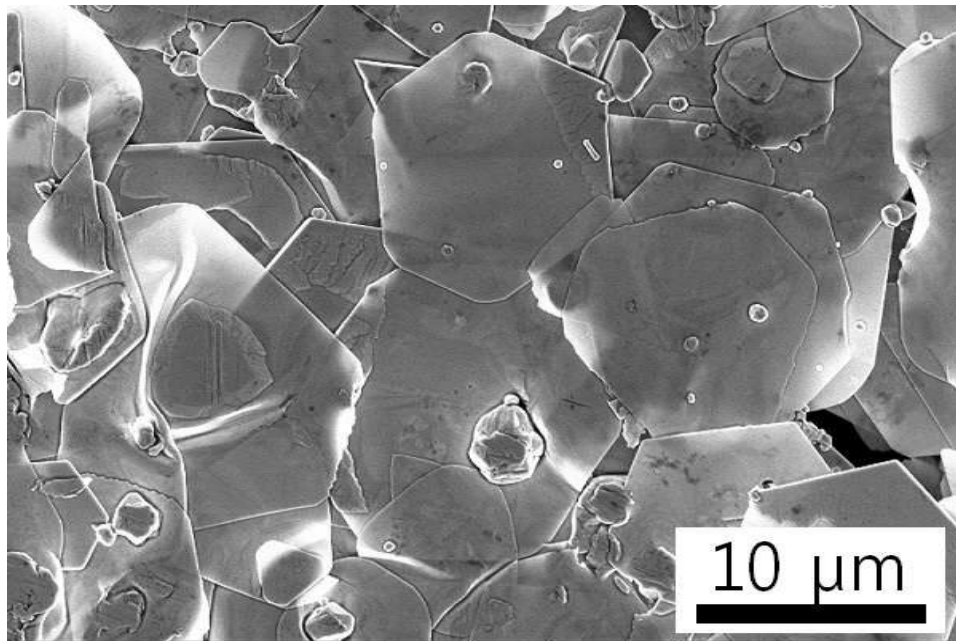
도면2



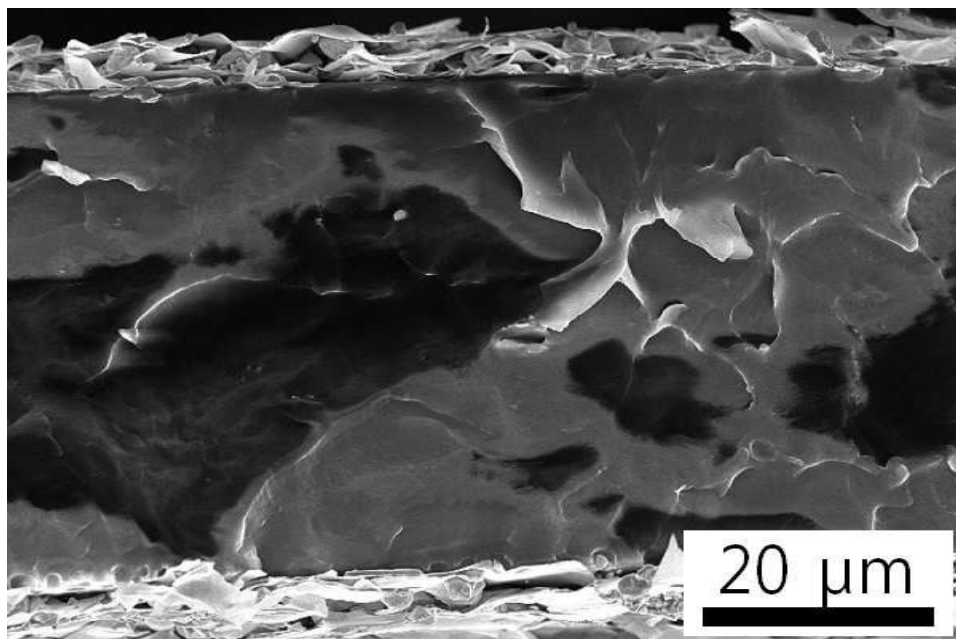
도면3



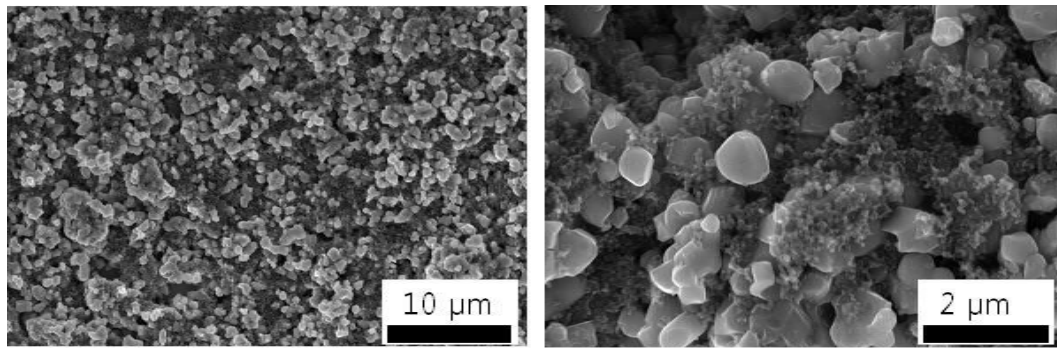
도면4



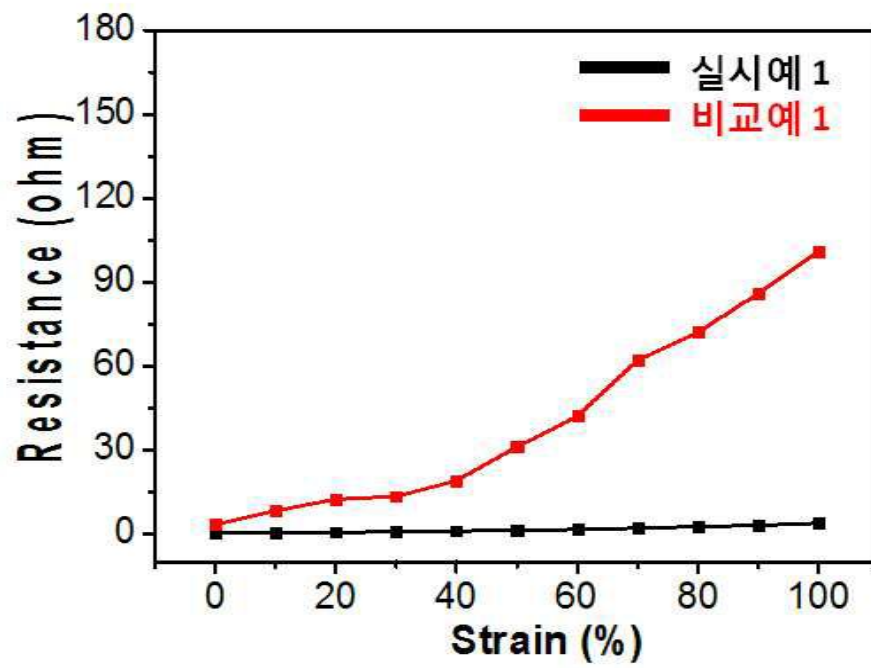
도면5



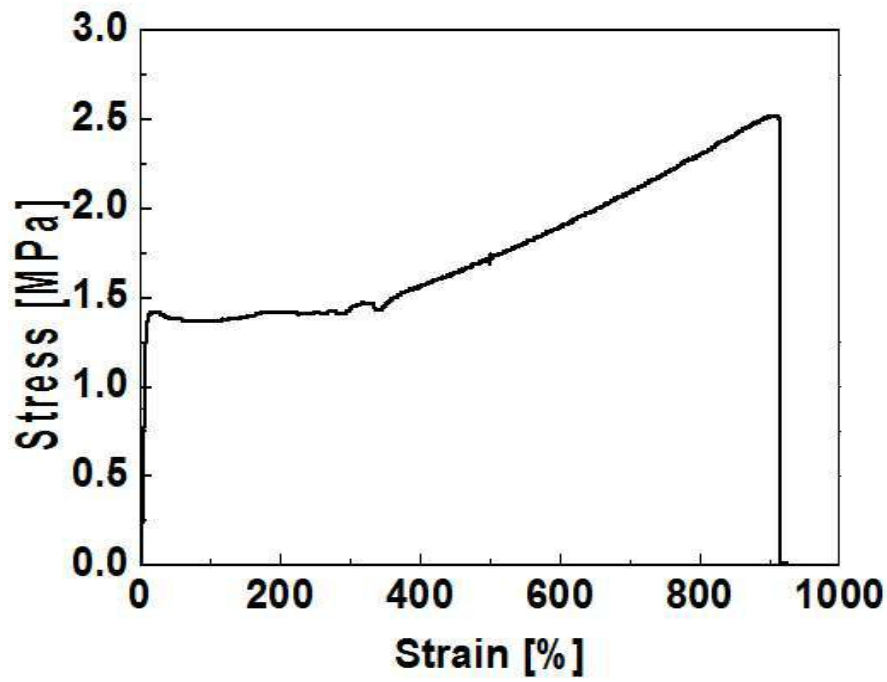
도면6



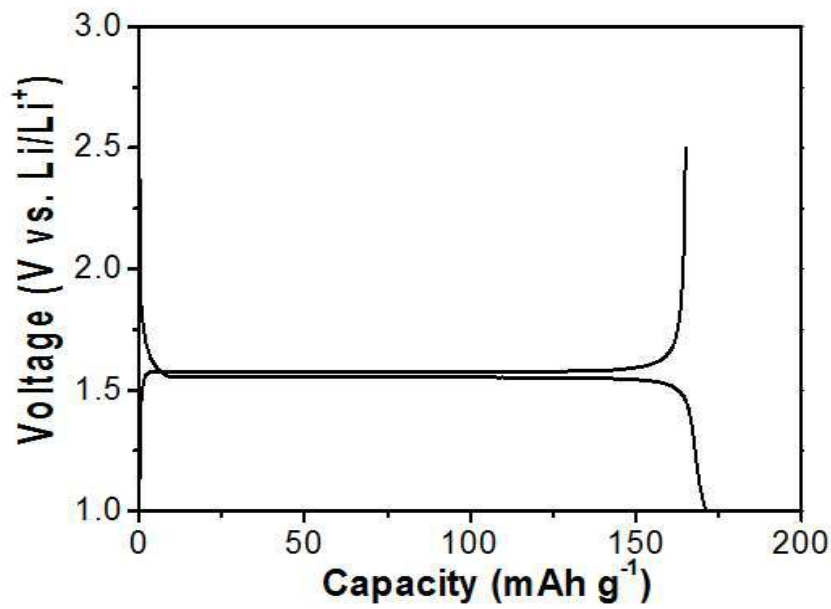
도면7



도면8

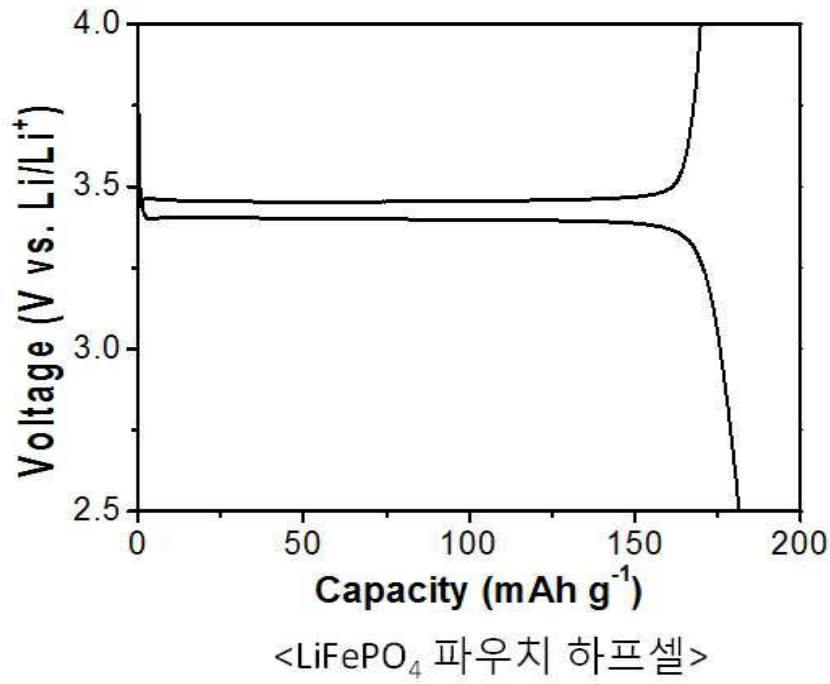


도면9

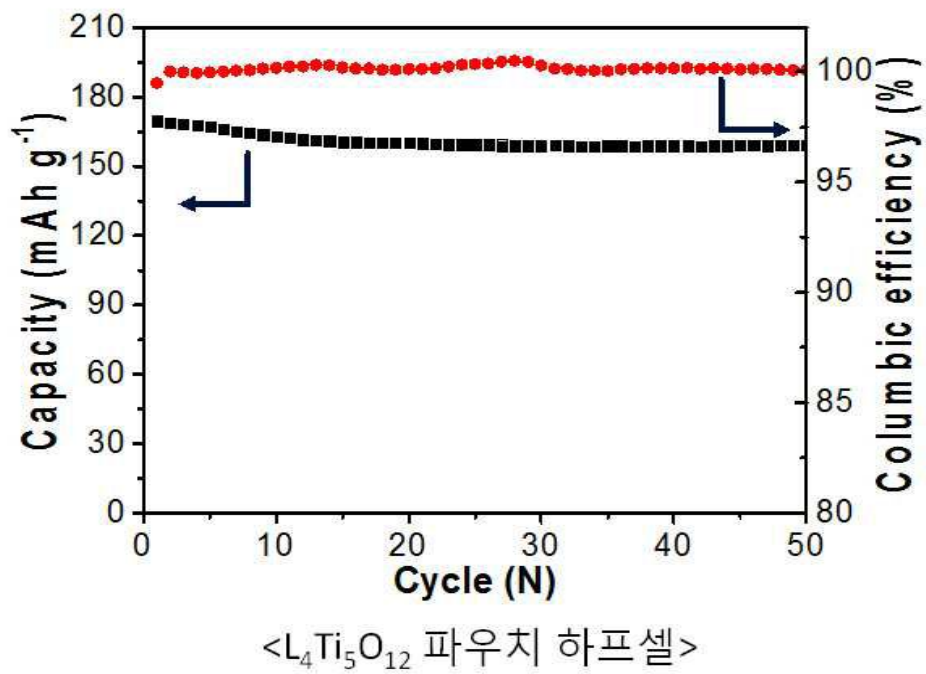


<Li₄Ti₅O₁₂ 파우치 하프셀>

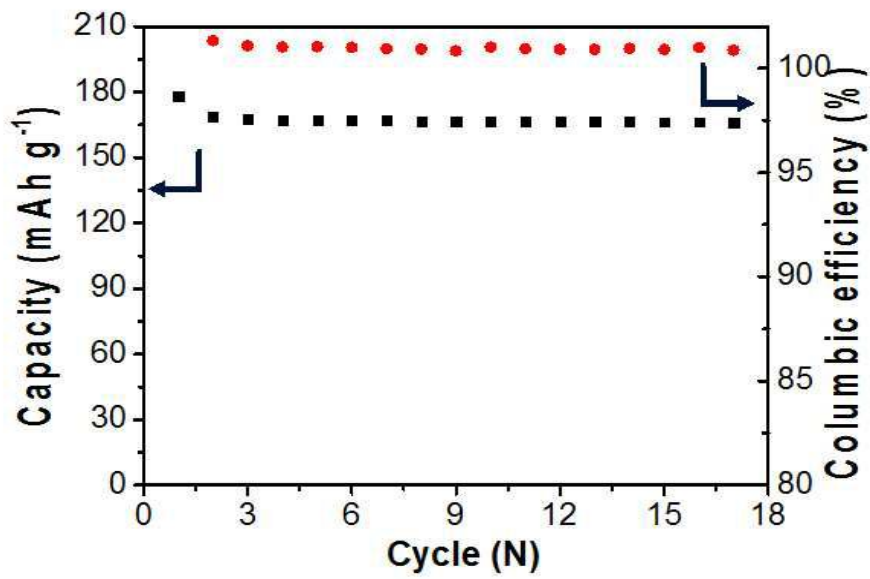
도면10



도면11

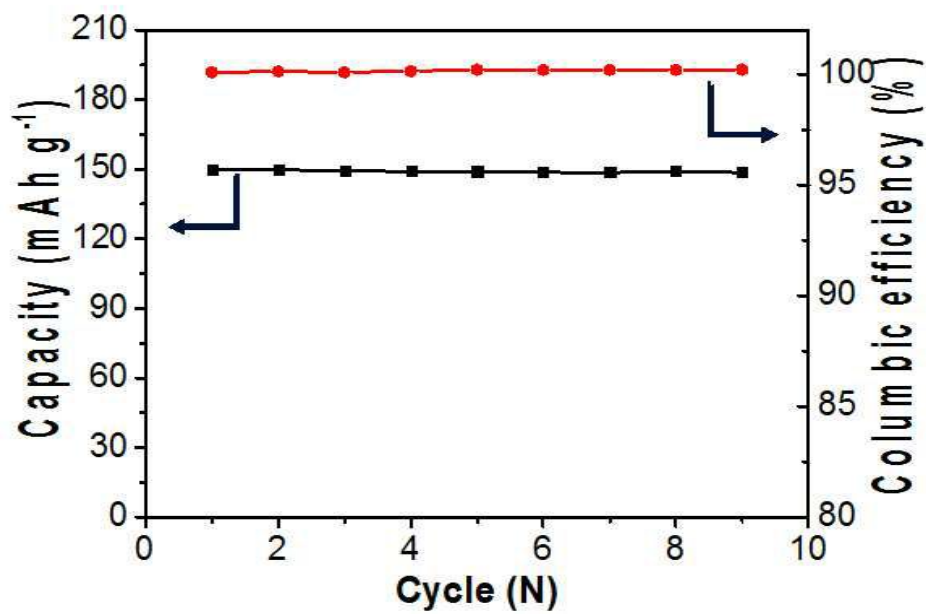


도면12



<LiFePO₄ 파우치 하프 셀>

도면13



도면14

