(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0012508
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/058 (2010.01) *H01G 11/06* (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0008048(분할)
(22) 출원일자 2017년01월17일
심사청구일자 2017년01월17일
(62) 원출원 특허 10-2015-0103275
원출원일자 2015년07월21일
심사청구일자 2015년07월21일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박창훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

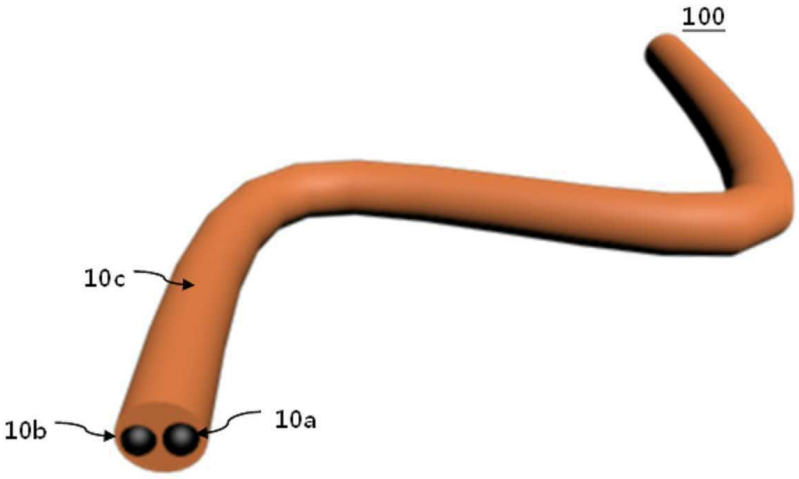
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **섬유 형상 전지**

(57) 요 약

섬유 형상 전지에 관한 것이며, 구체적으로 상기 섬유 형상 전지는 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내 복수의 홀(hole)이 형성되어 있고, 상기 복수의 홀 중 일부의 홀에는 양극 페이스트(paste)가 위치하고, 나머지 일부의 홀에는 음극 페이스트(paste)가 위치하는 형태이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 8/02 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
Y02E 60/50 (2013.01)
(72) 발명자
최근호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

백지현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711013789
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 아연금속-공기 2차전지용 음이온 선택투과 복합 분리막 개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01 ~ 2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

1차원 섬유 형상의 고체 전해질;

상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내부에 형성된 복수의 홀(hole);

상기 복수의 홀 중 일부의 홀에 위치하는 양극 페이스트(paste); 및

상기 복수의 홀 중 나머지 일부의 홀에 위치하는 음극 페이스트(paste);를 포함하고,

상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트는 각각, 전극 활물질 및 제1 유기 용매를 포함하는 무정형 물질이며, 유동성을 가지는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 홀은 각각,

이격적으로 위치하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 복수의 홀은 각각,

면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복수의 홀의 개수는,

1 내지 100개인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 직경은,

1 ㎜ 내지 100 ㎝인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트는 각각, 각각의 전극 페이스트의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 전극 활물질은 1 내지 90 중량%로 포함되고, 상기 제1 유기 용매는 잔부로 포함되는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 용매는,

카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질은,

리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전극 활물질의 평균 직경은,

0.001 내지 20 ㎛인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는,

제1 해리 가능한 염을 더 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제1 해리 가능한 염은,

$LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는,

도전재를 더 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 도전재는,

탄소계 물질, 금속계 물질, 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 도전재의 평균 직경은,

0.001 내지 100 ㎛인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 1차원 형상의 고체 전해질은,

가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 1차원 형상의 고체 전해질에서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하고,

상기 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내 상기 무기 입자, 상기 제2 해리 가능한 염, 및 상기 제2 유기 용매가 분포된 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 가교 가능한 모노머는,

광가교 모노머, 열가교 모노머, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 가교 가능한 모노머는,

아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 가교 가능한 모노머는,

폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 1차원 형상의 고체 전해질은,

선형 고분자를 더 포함하여,

반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 선형 고분자는,

폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 22

제15항에 있어서,

상기 제2 유기 용매에 대한 상기 제2 해리 가능한 염의 몰 농도는,

0.1 내지 5.0 M인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 23

제15항에 있어서,

상기 무기 입자는,

SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, SiC, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 24

제15항에 있어서,

상기 제2 해리 가능한 염은,

$LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인,

섬유 형상 전지.

청구항 25

제1항에 있어서,

상기 섬유 형상 전지는,

리튬 이차 전지, 수퍼 커패시터, 연료 감응형 연료 전지, 또는 플렉서블(flexible) 전지인 것인,

섬유 형상 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 섬유 형상 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 스마트 전자 기기인 웨어러블 일렉트로닉스(wearable electronics) 시대의 도래에 따라, 웨어러블(wearable) 및 전자 섬유(E-Textile) 디바이스(device)에 직접 도입될 수 있는 전원 기술의 중요성이 부각되고 있는 상황이다.

[0004] 그러나 현재 상용화된 전지의 형태는 원통형, 각형, 파우치형 등의 형태로 정형화되어 있어 디자인의 다양성을 추구하기에는 한계가 있고, 위와 같은 시대적 요구에 부합하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예 및 다른 일 구현예에서는, 현재 상용화된 전지의 형태에서 벗어난 섬유 형상 전지, 및 이의 제조 방법을 제시하는 바이다.

[0007] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내 복수의 홀(hole)이 형성되어 있고, 상기 복수의 홀 중 일부의 홀에는 양극 페이스트(paste)가 위치하고, 나머지 일부의 홀에는 음극 페이스트(paste)가 위치하는 형태인, 섬유 형상 전지가 제공될 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 페이스트(paste) 상태인 전지 구성 요소(구체적으로, 양극, 음극 및 전해질)을 하나의 압출기에 포함된 각각의 노즐에 투입하고 각각의 사출구를 통해 동시에 압출시킨 뒤, 압출된 물질에 빛 또는 열을 조사하는 일련의 공정을 포함하는, 섬유 형상 전지의 제조 방법이 제공될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] **[섬유 형상 전지]**

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 1차원 섬유 형상의 고체 전해질; 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내부에 형성된 복수의 홀(hole); 상기 복수의 홀 중 일부의 홀에 위치하는 양극 페이스트(paste); 및 상기 복수의 홀 중 나머지 일부의 홀에 위치하는 음극 페이스트(paste);를 포함하는, 섬유 형상 전지를 제공한다.

[0012] 이하, 상기 섬유 형상 전지를 구성하는 각 요소에 관한 설명은 다음과 같다.

[0014] **복수의 홀**

[0015] 상기 복수의 홀은 각각, 이격적으로 위치하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 복수의 홀은 각각, 면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것일 수 있다.

[0017] 상기 복수의 홀의 개수는, 1 내지 100개인 것일 수 있다.

[0019] **양극 페이스트 및 음극 페이스트**

[0020] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 전극 활물질 및 제1 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 이 경우, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 전극 활물질은 1 내지 90 중량%로 포함되고, 상기 제1 유기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0022] 구체적으로, 상기 제1 유기 용매는, 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 또한, 상기 전극 활물질은, 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션

/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 전극 활물질의 평균 직경은, 0.001 내지 20 ㎛인 것일 수 있다.

[0025] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 제1 해리 가능한 염을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 상기 제1 해리 가능한 염은, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 제1 유기 용매에 대한 상기 제1 해리 가능한 염의 몰 농도는, 0.1 내지 2.0 M일 수 있다.

[0028] 이와 독립적으로, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 상기 도전재는, 탄소계 물질, 금속계 물질, 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 도전재의 평균 직경은, 0.001 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0032] **1차원 섬유 형상의 고체 전해질**

[0033] 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 직경은, 1 ㎜ 내지 100 ㎝일 수 있다.

[0034] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 구체적으로, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하고, 상기 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내 상기 무기 입자, 상기 제2 해리 가능한 염, 및 상기 제2 유기 용매가 분포된 것일 수 있다.

[0037] **가교 고분자 매트릭스**

[0038] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0039] 상기 가교 가능한 모노머는, 광가교 모노머, 열가교 모노머, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0040] 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0041] 보다 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0042] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 선형 고분자를 더 포함하여, 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다.

[0043] 상기 선형 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리아크릴로나이트릴, 폴레에틸렌옥사이드, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[0044] 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 선형 고분자는 1 내지 90 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 80 중량%, 1 중량% 내지 70 중량%, 1 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0046] **무기 입자**

[0047] 상기 무기 입자는, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, SiC, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0048] 상기 무기 입자는 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 이를 포함하는 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 상기 무기 입자의 평균 직경은 0.001 ㎛ 내지 10 ㎛, 예컨대 0.01 ㎛ 내지 10㎛, 0.1 ㎛ 내지 10㎛, 0.001 ㎛ 내지 5㎛, 0.001 ㎛ 내지 1㎛, 0.001 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.01 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.1 ㎛ 내지 0.5㎛일 수 있다.

[0050] 또한 상기 무기 입자는 균일한 입경을 가진 것들을 사용할 수 있다.

[0051] 상기 무기 입자는, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 10 중량% 내지 90 중량%, 20 중량% 내지 90 중량%, 30 중량% 내지 90 중량%, 40 중량% 내지 90 중량%, 50 중량% 내지 90 중량%, 60 중량% 내지 90 중량%일 수 있다.

[0053] **제2 유기 용매 및 제2 해리 가능한 염**

[0054] 상기 제2 유기 용매에 대한 상기 제2 해리 가능한 염의 몰 농도는, 0.1 내지 5.0 M인 것일 수 있다.

[0055] 상기 제2 해리 가능한 염은, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(LiBOB), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0057] 한편, 상기 섬유 형상 전지는, 리튬 이차 전지, 수퍼 커패시터, 연료 감응형 연료 전지, 또는 플렉서블(flexible) 전지일 수 있다.

[0059] **[섬유 형상 전지의 제조 방법]**

[0060] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극 사출구가 연결된 양극 노즐, 음극 사출구가 연결된 음극 노즐, 및 전해질 사출구가 연결된 전해질 노즐을 포함하는 압출기를 준비하는 단계; 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 각각 준비하는 단계; 상기 압출기에 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각 독립적으로 투입하는 단계; 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계; 및 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 압출기에 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각 독립적으로 투입하는 단계;는, 상기 압출기 내 양극 노즐에 상기 양극 페이스트를 투입하고, 상기 음극 노즐에 상기 음극 페이스트를 투입하고, 상기 전해질 노즐에 상기 전해질 페이스트를 투입하는 단계이고, 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계;는, 상기 압출기 내 상기 양극 페이스트가 투입된 양극 노즐, 상기 음극 페이스트가 투입된 음극 노즐, 상기 전해질 페이스트가 투입된 전해질 노즐에서, 상기 양극 사출구 및 음극 사출구, 및 상기 전해질 사출구를 통해 상기 각 페이스트를 동시에 압출시키는 단계인 것인, 섬유 형상 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0061] 이하, 상기 섬유 형상 전지의 제조 방법과 관련하여, 전술한 것과 중복되는 내용을 제외한 각 구성 요소 및 각 단계를 설명한다.

[0063] **상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및** 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계

[0064] 상기 압출기에서, 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐은 각각, 상기 전해질 노즐의 내부에 위치하는 것일 수 있

다.

[0065] 이를 만족하는 경우, 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계;에서, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트가 이격적으로 압출되고, 상기 전해질 페이스트는 상기 이격적으로 압출된 양극 페이스트 및 음극 페이스트의 외부에 위치하도록 압출되는 것일 수 있다.

[0066] 상기 양극 노즐, 상기 음극 노즐, 및 상기 전해질 노즐은 각각, 직경이 1 ㎜ 내지 50 ㎝인 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전해질 노즐은 직경이 1 ㎜ 내지 50 ㎝인 것이고, 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐은 각각 직경이 1 ㎜ 내지 25 ㎝인 것이며, 앞서 언급한 바와 같이 상기 전해질 노즐의 내부에 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐이 각각 위치하는 것일 수 있다.

[0067] 한편, 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구는 각각, 면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구는 각각, 1 내지 100개인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질 사출구는 1개일 수 있다.

[0069] 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구 각각의 모양은 한정되지 않는다.

[0071] **상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계**

[0072] 상기 전해질 페이스트는, 가교 가능한 모노머, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 이를 만족하는 경우, 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;에서, 상기 전해질 페이스트가 1차원 형상의 고체 전해질로 전환되고, 상기 1차원 형상의 고체 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 구체적으로, 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;에서, 상기 조사된 빛(light) 또는 열(heat)에 의해, 상기 전해질 페이스트 내 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 상기 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0076] 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지는, 양극 및 음극이 페이스트(paste) 상태이며, 이들은 1차원 섬유 형상의 고체 전해질에 포함된 복수의 홀에 독립적으로 위치하는 것인 바, 전지의 각 구성 요소들이 요변성(thixotropy)을 가져 다양한 모양으로 쉽게 변형 가능한 이점이 있다.

[0077] 또한, 이처럼 유연성을 가지더라도 상기 전지 구성 요소들의 손상이 없고, 궁극적으로는 성능 또한 우수하게 발현될 수 있다.

[0078] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지의 제조 방법은, 압출기를 통해 전지의 각 구성 요소들을 페이스트(paste) 상태로 동시에 압출한 뒤, 빛 또는 열을 조사하는 간단한 공정에 의하여, 앞서 제시한 섬유 형상 전지를 양산하는 데 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지의 가능한 형태를 예시한 도면이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지의 제조 방법에 대해, 개략적인 순서도를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지의 제조 시 사용되는 압출기를 예시한 도면이다.

도 4는, 상기 압출기 내 포함되는 사출구를 다양하게 예시한 도면이다.

도 5는, 본 발명의 실시예 1(Extrusion batteries로 표시) 및 비교예 1(Ref.로 표시)에서 각각 제조된 전지에

대한 초기 충방전 그래프를 각각 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예 1(Extrusion batteries로 표시) 및 비교예 1(Ref.로 표시)에서 각각 제조된 전지에 대한 충방전 사이클을 각각 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0082] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0083] 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.

[0085] **[섬유 형상 전지]**

[0086] 본 발명의 일 구현예에서는, 1차원 섬유 형상의 고체 전해질; 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내부에 형성된 복수의 홀(hole); 상기 복수의 홀 중 일부의 홀에 위치하는 양극 페이스트(paste); 및 상기 복수의 홀 중 나머지 일부의 홀에 위치하는 음극 페이스트(paste);를 포함하는, 섬유 형상 전지를 제공한다.

[0087] 도 1은 상기 섬유 형상 전지의 가능한 형태를 예시한 도면으로, 이를 참고하면, 상기 섬유 형상 전지(100)가 1) 유연성을 가지면서도 2) 구조적 안정성이 보장될 수 있음을 파악할 수 있다.

[0088] 구체적으로, 상기 1차원 섬유 형상인 고체 전해질(10c) 내부에 형성된 2개의 홀이 형성되고 있고, 상기 2개의 홀 중 1개의 홀에 상기 양극 페이스트(10a)가 위치하고, 나머지 1개의 홀에 상기 음극 페이스트(10b)가 위치하는 경우에 관한 것이다.

[0089] 1) 현재 상용화된 전지와는 달리, 상기 섬유 형상 전지(100)는 양극 및 음극이 각각 페이스트(paste) 상태(10a, 10b)이고, 고체 전해질이 1차원 섬유 형상(10c)으로, 각 구성 요소들이 요변성(thixotropy)을 가지는 것이므로, 다양한 모양으로 쉽게 변형 가능한 이점이 있다.

[0090] 2) 상기 섬유 형상 전지(100)에서, 양극 및 음극이 각각 페이스트(paste) 상태(10a, 10b)로 존재함에도 불구하고, 이들은 고체 상태인 전해질(10c)에 의하여 둘러싸여 있으므로, 구조적 안정성이 보장될 수 있다.

[0091] 이하, 상기 섬유 형상 전지(100)를 구성하는 각 요소에 관한 설명은 다음과 같다.

[0093] **복수의 홀**

[0094] 후술하겠지만, 상기 복수의 홀의 위치, 면적, 개수 등은, 상기 섬유 형상 전지(100)의 제조 시 사용되는 압출기 내 사출구의 위치, 면적, 개수 등에 각각 상응하는 것일 수 있다.

[0095] 이와 관련하여, 상기 복수의 홀은 각각, 이격적으로 위치하는 것일 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 양극 페이스트(10a) 및 상기 음극 페이스트(10b)가 상기 이격적으로 위치한 각각의 홀에 위치함으로써, 페이스트 상태인 양극 물질과 음극 물질이 서로 혼합되지 않을 수 있다.

[0096] 상기 복수의 홀은 각각, 면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것일 수 있다. 앞서 간단히 언급한 바와 같이, 상기 홀의 면적은 상기 사출구의 면적에 상응하는 것일 수 있다.

[0097] 상기 복수의 홀의 개수는, 도 1에서 2개인 것으로 예시하였으나, 1 내지 100개인 것일 수 있다. 또한, 앞서 간단히 언급한 바와 같이, 상기 홀의 개수는 상기 사출구의 개수에 상응하는 것이다.

[0099] **양극 페이스트 및 음극 페이스트**

[0100] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 전극 활물질 및 제1 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 이처럼, 상기 섬유 형상 전지(100)는, 전지 구동에 필요한 최소한의 전극 구성 요소로 구성된 전극을 포함할 수 있다.

[0101] 이 경우, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 전극 활물질은 1 내지 90 중량%로 포함되고, 상기 제1 유기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0103] **제1 유기 용매**

[0104] 한편, 상기 제1 유기 용매는 비수성 유기 용매, 예를 들어 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 등을 단독, 또는 이들 중 하나 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 상기 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0105] 상기 비수성 유기 용매는, 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 바, 이를 포함하는 전극 페이스트는 우수한 이온 전도도를 가지는 것일 수 있다.

[0106] 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.

[0107] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0108] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[0109] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0110] 상기 제1 유기 용매는 구체적으로, 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonate), 감마-부틸로락톤(g-butylrolactone) 등과 같은 환형의 카보네이트계 용매일 수 있다. 또한 상기 유기 용매는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether) 등과 같은 글림(glyme) 용매일 수 있다.

[0111] 상기 비수성 유기 용매를 대신하여, 폴리머 전해질, 무기 고체 전해질, 폴리머 전해질 및 무기 고체 전해질과의 복합 재료 등이 상기 제1 유기 용매로 사용될 수 있다.

[0113] **제1 해리 가능한 염**

[0114] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 제1 해리 가능한 염을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0115] 이 경우, 상기 제1 유기 용매에 대한 상기 제1 해리 가능한 염의 몰 농도는, 0.1 내지 2.0 M일 수 있고, 이를 만족하는 전극 페이스트는 적절한 이온 전도도 및 점도를 가지며 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0116] 구체적으로, 상기 제1 해리 가능한 염은 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하

게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0117] 상기 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0119] **전극 활물질**

[0120] 또한, 상기 전극 활물질은, 리튬메탈계 산화물, 카본계물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S) 등을 포함하는 물질, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0121] 상기 예시된 전극 활물질 중, 리튬메탈계 산화물은 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬타이타늄계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬인산망간계, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0122] 즉, 상기 전극 활물질로는, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0123] $Li_aA_{1-b}R_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiTO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); 및 $LiFePO_4$.

[0124] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0125] 상기 전극 활물질 중, 음극 활물질로 적용 가능한 산화물은 철계 산화물, 코발트계 산화물, 주석계 산화물, 타이타늄계 산화물, 니켈계 산화물, 징크계산화물, 망간계산화물, 실리콘계산화물, 바나듐계산화물, 구리계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0126] 즉, 상기 전극 활물질 중, 음극 활물질로 적용 가능한 산화물은 Fe_xO_y , Co_xO_y, S_nO_y, TiO_y, NiO, Mn_xO_y, Si_xO_y, V_xO_y, Cu_xO_y일 수 있다(상기 식에서, $0.90 \leq x \leq 2.2$ 및 $0.9 \leq y \leq 6$이다.).

[0127] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다.

[0128] 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0129] 상기 전극 활물질의 평균 직경은, 0.001 내지 20 ㎛인 것일 수 있다.

[0131] **도전재**

[0132] 이와 독립적으로, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0133] 상기 도전재는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 카본나노튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어(silver nanowire), 니켈 나노와이어(nickel nanowire), 금 나노와이어(gold nanowire), 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide), 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly 3,4-ethylene dioxythiophene), 폴리아닐린(polyaniline) 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0134] 상기 도전재의 평균 직경은, 0.001 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0136] **1차원 섬유 형상의 고체 전해질**

[0137] 도 1에 예시된 섬유 형상 전지(100)의 형태를 참고하면, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질(10c)의 직경 및 길이는 각각, 상기 섬유 형상 전지(100) 자체의 직경 및 길이와 동일한 것이다.

[0138] 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 직경은, 1 ㎜ 내지 100 ㎝일 수 있고, 이는 상기 섬유 형상 전지(100)의 제조 시 사용되는 전해질 사출구의 직경에 상응하는 것일 수 있다. 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질(10c)의 길이는 특별히 한정되지 않으며, 상기 섬유 형상 전지(100)의 용도에 따라 적절히 제어될 수 있다.

[0139] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0140] 구체적으로, 상기 1차원 형상의 고체 전해질에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하고, 상기 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내 상기 무기 입자, 상기 제2 해리 가능한 염, 및 상기 제2 유기 용매가 분포된 것일 수 있다.

[0142] **가교 고분자 매트릭스**

[0143] 상기 섬유 형상 전지는 가교 고분자 매트릭스를 포함함으로써 우수한 기계적 물성을 보유할 수 있으며, 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.

[0144] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 상기 가교 고분자 매트릭스가 상기 범위로 포함될 경우, 전기화학소자의 성능과 제조 과정의 용이성이 도모될 수 있다.

[0145] 구체적으로, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질은, 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구

조의 고분자를 포함하는 것일 수 있다. 후술하겠지만, 상기 가교 결합은 광가교 또는 열가교에 의한 것일 수 있다.

[0146] 보다 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 광가교 모노머, 열가교 모노머, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있고,

[0147] 보다 더 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0148] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 선형 고분자를 더 포함하여, 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다. 이 경우 전해질은 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 유연성이 개선된 고체 고분자 복합 전해질은 전지에 도입하였을 때 굽힘 (bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동시킬 수 있다.

[0149] 상기 가교 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조인 경우, 가교 고분자 매트릭스 내 "광/열중합 가교고분자" : "선형 고분자"의 조성은 예컨대, 99 : 1 내지 10 : 90 의 중량비 범위일 수 있다. 광/열중합 가교고분자 함량이 상기 범위보다 적게 되면 연속적으로 연결되어 3차원 망상구조 함량이 적게 되어 복합 전해질의 기계적 강도가 저하되고, 광/열중합 가교고분자 함량이 상기 범위보다 많아지면 제조한 전해질이 매우 딱딱해진다.

[0150] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 모노머와 혼합이 쉽고 액체 전해질을 함유할 수 있는 능력이 큰 고분자일 수 있고, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Poly(vinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌 (Poy(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacryalte, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트 (Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로나이트릴 (Polyacrylonitrile, PAN), 폴레에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 또는 이들의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.

[0151] 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 선형 고분자는 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 80 중량%, 1 중량% 내지 70 중량%, 1 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0152] 즉, 상기 가교 고분자 매트릭스와 상기 선형 고분자는 99:1 내지 10:90의 범위로 혼합될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다.

[0154] **무기 입자**

[0155] 상기 무기 입자는 상기 전해질의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 압출이 가능하도록 할 수 있다.

[0156] 상기 무기 입자는 구체적으로 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, SiC, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 일 예로 상기 무기 입자는 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, ZrO_2,또는 이들의 조합일 수 있다.

[0157] 상기 무기 입자는 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 이를 포함하는 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0158] 상기 무기 입자의 평균 직경은 0.001 ㎛ 내지 10 ㎛, 예컨대 0.01 ㎛ 내지 10㎛, 0.1 ㎛ 내지 10㎛, 0.001 ㎛ 내지 5㎛, 0.001 ㎛ 내지 1㎛, 0.001 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.01 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.1 ㎛ 내지 0.5㎛일 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 상기 섬유 형상 전지는 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.

[0159] 또한 상기 무기 입자는 균일한 입경을 가진 것들을 사용할 수 있다.

[0160] 상기 무기 입자는 상기 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 10 중량% 내지 90 중량%, 20 중량% 내지 90 중량%, 30 중량% 내지 90 중량%, 40 중량% 내지 90 중량%, 50 중량% 내지 90 중량%, 60 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 상기 무기 입자가 상기 범위만큼 포함될 경우 상기 고체 고분자 전해질은 적절한 점도를 가질 수 있고 압출 가능하며 우수한 분산도를 가질 수 있다.

[0162] **제2 해리 가능한 염 및 제2 유기 용매**

[0163] 상기 제2 해리 가능한 염은, 상기 제1 해리 가능한 염으로 예시된 것과 동일한 염을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우에 관한 설명은 전술한 것과 중복되므로, 생략하기로 한다.

[0164] 한편, 상기 제2 유기 용매는, 가교 고분자 매트릭스와 상기 무기 입자 사이의 공극에 함침되어 존재할 수 있다. 상기 제2 유기 용매는 고비점(hign boiling point) 액체 전해질일 수 있으며, 소자의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0165] 이때, 상기 제2 유기 용매는, 상기 제1 유기 용매로 예시된 것과 동일한 비수 전해질 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 이 경우에 관한 설명은 전술한 것과 중복되므로, 생략하기로 한다.

[0166] 상기 제2 해리 가능한 염의 상기 제2 유기 용매에 대한 몰 농도는 0.1 내지 2.0M일 수 있다. 이 경우 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질은 적절한 이온 전도도 및 점도를 가질 수 있고 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0168] 한편, 상기 섬유 형상 전지는, 리튬 이차 전지, 수퍼 커패시터, 연료 감응형 연료 전지, 또는 플렉서블(flexible) 전지일 수 있다.

[0169] 특히, 상기 섬유 형상 전지는 플렉서블 전지로서, 웨어러블(wearable) 및 전자 섬유(E-Textile) 디바이스(device)에 직접 도입될 수 있다.

[0171] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0172] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0173] 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.

[0175] **[섬유 형상 전지]**

[0176] 본 발명의 일 구현예에서는, 1차원 섬유 형상의 고체 전해질; 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질 내부에 형성된 복수의 홀(hole); 상기 복수의 홀 중 일부의 홀에 위치하는 양극 페이스트(paste); 및 상기 복수의 홀 중 나머지 일부의 홀에 위치하는 음극 페이스트(paste);를 포함하는, 섬유 형상 전지를 제공한다.

[0177] 도 1은 상기 섬유 형상 전지의 가능한 형태를 예시한 도면으로, 이를 참고하면, 상기 섬유 형상 전지(100)가 1) 유연성을 가지면서도 2) 구조적 안정성이 보장될 수 있음을 파악할 수 있다.

[0178] 구체적으로, 상기 1차원 섬유 형상인 고체 전해질(10c) 내부에 형성된 2개의 홀이 형성되고 있고, 상기 2개의 홀 중 1개의 홀에 상기 양극 페이스트(10a)가 위치하고, 나머지 1개의 홀에 상기 음극 페이스트(10b)가 위치하는 경우에 관한 것이다.

[0179] 1) 현재 상용화된 전지와는 달리, 상기 섬유 형상 전지(100)는 양극 및 음극이 각각 페이스트(paste) 상태(10a, 10b)이고, 고체 전해질이 1차원 섬유 형상(10c)으로, 각 구성 요소들이 요변성(thixotropy)을 가지는 것이므로, 다양한 모양으로 쉽게 변형 가능한 이점이 있다.

[0180] 2) 상기 섬유 형상 전지(100)에서, 양극 및 음극이 각각 페이스트(paste) 상태(10a, 10b)로 존재함에도 불구하고, 이들은 고체 상태인 전해질(10c)에 의하여 둘러싸여 있으므로, 구조적 안정성이 보장될 수 있다.

[0181] 이하, 상기 섬유 형상 전지(100)를 구성하는 각 요소에 관한 설명은 다음과 같다.

[0183] **복수의 홀**

[0184] 후술하겠지만, 상기 복수의 홀의 위치, 면적, 개수 등은, 상기 섬유 형상 전지(100)의 제조 시 사용되는 압출기 내 사출구의 위치, 면적, 개수 등에 각각 상응하는 것일 수 있다.

[0185] 이와 관련하여, 상기 복수의 홀은 각각, 이격적으로 위치하는 것일 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 양극 페이스트(10a) 및 상기 음극 페이스트(10b)가 상기 이격적으로 위치한 각각의 홀에 위치함으로써, 페이스트 상태인 양극 물질과 음극 물질이 서로 혼합되지 않을 수 있다.

[0186] 상기 복수의 홀은 각각, 면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것일 수 있다. 앞서 간단히 언급한 바와 같이, 상기 홀의 면적은 상기 사출구의 면적에 상응하는 것일 수 있다.

[0187] 상기 복수의 홀의 개수는, 도 1에서 2개인 것으로 예시하였으나, 1 내지 100개인 것일 수 있다. 또한, 앞서 간단히 언급한 바와 같이, 상기 홀의 개수는 상기 사출구의 개수에 상응하는 것이다.

[0189] **양극 페이스트 및 음극 페이스트**

[0190] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 전극 활물질 및 제1 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 이처럼, 상기 섬유 형상 전지(100)는, 전지 구동에 필요한 최소한의 전극 구성 요소로 구성된 전극을 포함할 수 있다.

[0191] 이 경우, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 전극 활물질은 1 내지 90 중량%로 포함되고, 상기 제1 유기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0193] **제1 유기 용매**

[0194] 한편, 상기 제1 유기 용매는 비수성 유기 용매, 예를 들어 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 등을 단독, 또는 이들 중 하나 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 상기 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0195] 상기 비수성 유기 용매는, 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 바, 이를 포함하는 전극 페이스트는 우수한 이온 전도도를 가지는 것일 수 있다.

[0196] 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.

[0197] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0198] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트

라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[0199] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0200] 상기 제1 유기 용매는 구체적으로, 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트 (propylene carbonate), 감마-부틸로락톤(g-butylrolactone) 등과 같은 환형의 카보네이트계 용매일 수 있다. 또한 상기 유기 용매는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르(ethylene glycol dimethyl ether) 등과 같은 글림(glyme) 용매일 수 있다.

[0201] 상기 비수성 유기 용매를 대신하여, 폴리머 전해질, 무기 고체 전해질, 폴리머 전해질 및 무기 고체 전해질과의 복합 재료 등이 상기 제1 유기 용매로 사용될 수 있다.

[0203] **제1 해리 가능한 염**

[0204] 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 제1 해리 가능한 염을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0205] 이 경우, 상기 제1 유기 용매에 대한 상기 제1 해리 가능한 염의 몰 농도는, 0.1 내지 2.0 M일 수 있고, 이를 만족하는 전극 페이스트는 적절한 이온 전도도 및 점도를 가지며 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0206] 구체적으로, 상기 제1 해리 가능한 염은 리튬염을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0207] 상기 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0209] **전극 활물질**

[0210] 또한, 상기 전극 활물질은, 리튬메탈계 산화물, 카본계물질, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S) 등을 포함하는 물질, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0211] 상기 예시된 전극 활물질 중, 리튬메탈계 산화물은 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬타이타늄계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬인산망간계, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0212] 즉, 상기 전극 활물질로는, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0213] $Li_aA_{1-b}R_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$이다); Li_aNi_{1-}

$_{b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-\alpha}Z_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiTO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); 및 $LiFePO_4$.

[0214] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0215] 상기 전극 활물질 중, 음극 활물질로 적용 가능한 산화물은 철계 산화물, 코발트계 산화물, 주석계 산화물, 타이타늄계 산화물, 니켈계 산화물, 징크계산화물, 망간계산화물, 실리콘계산화물, 바나듐계산화물, 구리계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0216] 즉, 상기 전극 활물질 중, 음극 활물질로 적용 가능한 산화물은 Fe_xO_y , Co_xO_y, S_nO_y, TiO_y, NiO, Mn_xO_y, Si_xO_y, V_xO_y, Cu_xO_y일 수 있다(상기 식에서, $0.90 \leq x \leq 2.2$ 및 $0.9 \leq y \leq 6$이다.).

[0217] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다.

[0218] 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0219] 상기 전극 활물질의 평균 직경은, 0.001 내지 20 ㎛인 것일 수 있다.

[0221] **도전재**

[0222] 이와 독립적으로, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트 중 어느 하나의 전극 페이스트는, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0223] 상기 도전재는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 카본나노튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어(silver nanowire), 니켈 나노와이어(nickel nanowire), 금 나노와이어(gold nanowire), 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide), 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly 3,4-ethylene dioxythiophene), 폴리아닐린(polyaniline) 이들의 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0224] 상기 도전재의 평균 직경은, 0.001 내지 100 ㎛인 것일 수 있다.

[0226] **1차원 섬유 형상의 고체 전해질**

[0227] 도 1에 예시된 섬유 형상 전지(100)의 형태를 참고하면, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질(10c)의 직경 및 길이는 각각, 상기 섬유 형상 전지(100) 자체의 직경 및 길이와 동일한 것이다.

[0228] 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 직경은, 1 ㎜ 내지 100 ㎝일 수 있고, 이는 상기 섬유 형상 전지(100)의 제조 시 사용되는 전해질 사출구의 직경에 상응하는 것일 수 있다. 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질(10c)의 길이는 특별히 한정되지 않으며, 상기 섬유 형상 전지(100)의 용도에 따라 적절히 제어될 수 있다.

[0229] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0230] 구체적으로, 상기 1차원 형상의 고체 전해질에서, 상기 가교 고분자 매트릭스는 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하고, 상기 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내 상기 무기 입자, 상기 제2 해리 가능한 염, 및 상기 제2 유기 용매가 분포된 것일 수 있다.

[0232] **가교 고분자 매트릭스**

[0233] 상기 섬유 형상 전지는 가교 고분자 매트릭스를 포함함으로써 우수한 기계적 물성을 보유할 수 있으며, 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.

[0234] 상기 가교 고분자 매트릭스는, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 80 중량%, 예컨대 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 상기 가교 고분자 매트릭스가 상기 범위로 포함될 경우, 전기화학소자의 성능과 제조 과정의 용이성이 도모될 수 있다.

[0235] 구체적으로, 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질은, 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 형성된 그물 구조의 고분자를 포함하는 것일 수 있다. 후술하겠지만, 상기 가교 결합은 광가교 또는 열가교에 의한 것일 수 있다.

[0236] 보다 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 광가교 모노머, 열가교 모노머, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있고,

[0237] 보다 더 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머는, 아크릴레이트계 광가교 모노머, 이의 유도체, 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것일 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethyleneglycol diacrylate), 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(triethyleneglycol diacrylate), 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropaneethoxylate triacrylate), 비스페놀에이에톡시레이트 디메타아크릴레이트(Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0238] 상기 1차원 형상의 고체 전해질은, 선형 고분자를 더 포함하여, 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조를 가지는 것일 수 있다. 이 경우 전해질은 우수한 유연성을 확보할 수 있다. 유연성이 개선된 고체 고분자 복합 전해질은 전지에 도입하였을 때 굽힘 (bending) 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동시킬 수 있다.

[0239] 상기 가교 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상 (semi-IPN) 구조인 경우, 가교 고분자 매트릭스 내 "광/열중합 가교고분자" : "선형 고분자"의 조성은 예컨대, 99 : 1 내지 10 : 90 의 중량비 범위일 수 있다. 광/열중합 가교고분자 함량이 상기 범위보다 적게 되면 연속적으로 연결되어 3차원 망상구조 함량이 적게 되어 복합 전해질의 기계적 강도가 저하되고, 광/열중합 가교고분자 함량이 상기 범위보다 많아지면 제조한 전해질이 매우 딱딱해진다.

[0240] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 모노머와 혼합이 쉽고 액체 전해질을 함유할 수 있는 능력이 큰 고분자일 수 있고, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Poly(vinylidene fluoride, PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌 (Poy(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacryalte, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트 (Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로나이트릴 (Polyacrylonitrile, PAN), 폴레에틸렌옥사이드 (Polyethylene oxide, PEO), 또는 이들의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.

[0241] 상기 가교 고분자 매트릭스 및 상기 선형 고분자의 총 중량(100 중량%)에 대해, 상기 선형 고분자는 1 중량% 내

지 90 중량%, 예컨대 1 중량% 내지 80 중량%, 1 중량% 내지 70 중량%, 1 중량% 내지 60 중량%, 1 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 또는 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0242] 즉, 상기 가교 고분자 매트릭스와 상기 선형 고분자는 99:1 내지 10:90의 범위로 혼합될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다.

[0244] **무기 입자**

[0245] 상기 무기 입자는 상기 전해질의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 압출이 가능하도록 할 수 있다.

[0246] 상기 무기 입자는 구체적으로 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, Li_2O, LiF, LiOH, Li_3N, BaO, Na_2O, Li_2CO_3, $CaCO_3$, $LiAlO_2$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, SiC, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 일 예로 상기 무기 입자는 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, $BaTiO_3$, ZrO_2,또는 이들의 조합일 수 있다.

[0247] 상기 무기 입자는 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 이를 포함하는 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0248] 상기 무기 입자의 평균 직경은 0.001 ㎛ 내지 10 ㎛, 예컨대 0.01 ㎛ 내지 10㎛, 0.1 ㎛ 내지 10㎛, 0.001 ㎛ 내지 5㎛, 0.001 ㎛ 내지 1㎛, 0.001 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.01 ㎛ 내지 0.5㎛, 0.1 ㎛ 내지 0.5㎛일 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 상기 섬유 형상 전지는 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.

[0249] 또한 상기 무기 입자는 균일한 입경을 가진 것들을 사용할 수 있다.

[0250] 상기 무기 입자는 상기 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질의 총 중량(100 중량%)에 대하여 1 중량% 내지 90 중량%, 예컨대 10 중량% 내지 90 중량%, 20 중량% 내지 90 중량%, 30 중량% 내지 90 중량%, 40 중량% 내지 90 중량%, 50 중량% 내지 90 중량%, 60 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 상기 무기 입자가 상기 범위만큼 포함될 경우 상기 고체 고분자 전해질은 적절한 점도를 가질 수 있고 압출 가능하며 우수한 분산도를 가질 수 있다.

[0252] **제2 해리 가능한 염 및 제2 유기 용매**

[0253] 상기 제2 해리 가능한 염은, 상기 제1 해리 가능한 염으로 예시된 것과 동일한 염을 포함하는 것일 수 있다. 이 경우에 관한 설명은 전술한 것과 중복되므로, 생략하기로 한다.

[0254] 한편, 상기 제2 유기 용매는, 가교 고분자 매트릭스와 상기 무기 입자 사이의 공극에 함침되어 존재할 수 있다. 상기 제2 유기 용매는 고비점(hign boiling point) 액체 전해질일 수 있으며, 소자의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0255] 이때, 상기 제2 유기 용매는, 상기 제1 유기 용매로 예시된 것과 동일한 비수 전해질 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다. 이 경우에 관한 설명은 전술한 것과 중복되므로, 생략하기로 한다.

[0256] 상기 제2 해리 가능한 염의 상기 제2 유기 용매에 대한 몰 농도는 0.1 내지 2.0M일 수 있다. 이 경우 상기 1차원 섬유 형상의 고체 전해질은 적절한 이온 전도도 및 점도를 가질 수 있고 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0258] 한편, 상기 섬유 형상 전지는, 리튬 이차 전지, 수퍼 커패시터, 연료 감응형 연료 전지, 또는 플렉서블(flexible) 전지일 수 있다.

[0259] 특히, 상기 섬유 형상 전지는 플렉서블 전지로서, 웨어러블(wearable) 및 전자 섬유(E-Textile) 디바이스(device)에 직접 도입될 수 있다.

[0261] **[섬유 형상 전지의 제조 방법]**

[0262] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극 사출구가 연결된 양극 노즐, 음극 사출구가 연결된 음극 노즐, 및 전해질 사출구가 연결된 전해질 노즐을 포함하는 압출기를 준비하는 단계; 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 각각 준비하는 단계; 상기 압출기에 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각 독립적으로 투입하는 단계; 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계; 및 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;를 포함하고, 상기 압출기에 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각 독립적으로 투입하는 단계;는, 상기 압출기 내 양극 노즐에 상기 양극 페이스트를 투입하고, 상기 음극 노즐에 상기 음극 페이스트를 투입하고, 상기 전해질 노즐에 상기 전해질 페이스트를 투입하는 단계이고, 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계;는, 상기 압출기 내 상기 양극 페이스트가 투입된 양극 노즐, 상기 음극 페이스트가 투입된 음극 노즐, 상기 전해질 페이스트가 투입된 전해질 노즐에서, 상기 양극 사출구 및 음극 사출구, 및 상기 전해질 사출구를 통해 상기 각 페이스트를 동시에 압출시키는 단계인 것인, 섬유 형상 전지의 제조 방법이 제공된다.

[0263] 도 2는, 상기 섬유 형상 전지의 제조 방법에 대한 개략적인 순서도를 나타낸 것이다.

[0264] 도 2를 참고하면, 다중 노즐 형태의 압출기를 준비하고(S10), 전지의 각 구성 요소들을 페이스트(paste) 상태로 준비하여(S20), 상기 압출기에 상기 페이스트 상태인 전지의 각 구성 요소들을 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입한 뒤(S30), 이들 페이스트를 동시에 압출시킨 뒤 (S40), 상기 압출된 물질에 빛 또는 열을 조사하는 간단한 공정에 의하여, 앞서 제시한 섬유 형상 전지를 양산할 수 있다.

[0265] 구체적으로, 상기 압출된 물질은 양극 페이스트 및 음극 페이스트의 외부에 전해질 페이스트가 위치하는 구조이며, 상기 열 또는 빛에 의해 상기 전해질 페이스트 내 특정 물질이 경화되어, 일정한 형태를 유지하는 섬유 형상 전지가 최종적으로 수득될 수 있다.

[0266] 이하, 상기 섬유 형상 전지의 제조 방법과 관련하여, 전술한 것과 중복되는 내용을 제외한 각 구성 요소 및 각 단계를 설명한다.

[0268] **상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및** 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계

[0269] 도 3은, 상기 압출기를 예시한 도면이다. 구체적으로, 상기 압출기(200)는, 복수의 노즐(20) 및 각각의 노즐에 연결된 사출구들(30)을 포함한다.

[0270] 여기서, 복수의 노즐(20)은 양극 노즐(20a), 음극 노즐(20b), 및 전해질 노즐(20c)을 총괄하며, 각각의 노즐에 연결된 사출구들(30)은 양극 사출구(30a), 음극 사출구(30b), 및 전해질 사출구(30c)를 총괄하는 것이다.

[0271] 상기 압출기에서, 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐은 각각, 상기 전해질 노즐의 내부에 위치하는 것일 수 있다.

[0272] 이를 만족하는 경우, 상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계;에서, 상기 양극 페이스트 및 상기 음극 페이스트가 이격적으로 압출되고, 상기 전해질 페이스트는 상기 이격적으로 압출된 양극 페이스트 및 음극 페이스트의 외부에 위치하도록 압출되는 것일 수 있다.

[0273] 상기 양극 노즐, 상기 음극 노즐, 및 상기 전해질 노즐은 각각, 직경이 1 ㎜ 내지 50 ㎝인 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전해질 노즐은 직경이 1 ㎜ 내지 50 ㎝인 것이고, 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐은 각각 직경이 1 ㎜ 내지 25 ㎝인 것이며, 앞서 언급한 바와 같이 상기 전해질 노즐의 내부에 상기 양극 노즐 및 상기 음극 노즐이 각각 위치하는 것일 수 있다.

[0274] 한편, 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구는 각각, 면적이 0.25pi ㎟ 내지 625pi ㎠인 것일 수 있다. 상기 한정된 면적 범위의 상한을 초과하는 경우 전지의 유연성이 떨어질 뿐만 아니라, 구부렸을 경우 전극 페이스트가 끊어질 수 있다. 한편, 하한 미만인 경우에는 압출된 전극 페이스트가 너무 가늘어 전해질 가교 전(즉, 압출 후 전해질 가교까지의)에 가공 가능한 충분한 물성이 나오지 않으며, 가교된 전해질 내부에서

도 페이스트가 끊어지는 문제가 있다. 이를 고려하여, 상기와 같이 면적 범위를 한정하는 바이다.

[0275] 도 4는 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구 각각의 개수 및 모양을 예시한 것이나, 이에 한정되지 않는다.

[0276] 구체적으로, 상기 양극 사출구, 상기 음극 사출구, 상기 전해질 사출구는 각각, 1 내지 100개인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 전해질 사출구는 1개일 수 있다.

[0278] **상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계**

[0279] 상기 전해질 페이스트는, 가교 가능한 모노머, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0280] 이를 만족하는 경우, 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;에서, 상기 전해질 페이스트가 1차원 섬유 형상의 고체 전해질로 전환되고, 상기 1차원 형상의 고체 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 무기 입자, 제2 해리 가능한 염, 및 제2 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[0281] 즉, 상기 압출된 물질에서는 전지의 각 구성 요소가 모두 페이스트 상태로 존재하나, 상기 빛(light) 또는 열(heat)을 조사함에 따라 전해질 페이스트가 차원 섬유 형상의 고체 전해질로 전환되며, 전술한 섬유 형상의 전지가 최종적으로 수득되는 것일 수 있다.

[0282] 구체적으로, 상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계;에서, 상기 조사된 빛(light) 또는 열(heat)에 의해, 상기 전해질 페이스트 내 가교 가능한 모노머가 서로 가교 결합되어 상기 가교 고분자 매트릭스를 형성하는 것일 수 있다.

[0284] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 상기 섬유 형상 전지의 제조 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0286] **실시예 1: 섬유 형상 전지 제조**

[0287] 본 발명의 일 구현예에 따라, 전지의 각 구성 요소들(즉, 음극, 양극, 및 전해질)을 페이스트(paste) 상태로 제조하여, 이들 페이스트를 압출기를 통해 동시에 압출한 뒤, 빛을 조사하는 간단한 공정에 의하여, 앞서 제시한 섬유 형상 전지를 수득하였다. 그 구체적인 공정은 다음과 같다.

[0288] **(1) 음극 페이스트의 제조**

[0289] 음극 활물질, 도전재, 제1 유기 용매 및 제1 해리 가능한 염을 혼합하여, 양극 페이스트를 제조하였다.

[0290] 이때, 상기 음극 페이스트 전체 100 중량%에 대해, 상기 음극 활물질은 75 중량% 포함되고, 상기 도전재는 15 중량% 포함되고, 잔부로 상기 제1 유기 용매 및 상기 제1 해리 가능한 염이 포함되도록 제조하였다.

[0291] 구체적으로, 상기 음극 활물질로는 평균 직경이 500 ㎚인 $LiFePO_4$, 상기 도전재로는 평균 직경이 40 ㎚인 Super-P를 각각 사용하여, 이들을 볼-밀링(ball-milling) 방법으로 5분간 혼합시켰다.

[0292] 또한, 상기 제1 유기 용매로는 환형 카보네이트계 유기 용매 (ethylene carbonate(EC)/propylene carbonate(PC) = 1/1 (v/v))를 사용하고, 여기에 제1 해리 가능한 염인 $LiPF_6$가 1M가 되도록 용해시켜, 고비점(hign boiling point) 액체 전해질로 형성하였다. 이러한 고비점 액체 전해질에, 상기 음극 활물질 및 도전재의 혼합물을 첨가한 뒤, 볼-밀링 방법으로 10 분간 분산시켰다.

[0293] 그 결과, 상기 조성의 양극 페이스트가 수득되었다.

[0294] **(2) 양극 페이스트 제조**

[0295] 상기 음극 활물질 대신 평균 직경이 200 ㎚인 $Li_4Ti_5O_{12}$를 양극 활물질로 사용한 점을 제외하고, 상기 음극 페이스트와 동일한 제조 과정으로 음극 페이스트를 제조하였다.

[0296] **(3) 전해질 페이스트 제조**

[0297] 가교 가능한 모노머, 무기 입자, 제2 유기 용매, 및 제2 해리 가능한 염을 혼합하여, 전해질 페이스트를 제조하였다.

[0298] 이때, 상기 전해질 페이스트 전체 100 중량%에 대해, 상기 가교 가능한 모노머는 20 중량% 포함되고, 상기 무기 입자는 40 중량% 포함되고, 잔부로 상기 제2 유기 용매 및 제2 해리 가능한 염이 포함되도록 제조하였다.

[0299] 구체적으로, 상기 가교 가능한 모노머로는 광가교 모노머의 일종인 트리메틸올프로판에톡시레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropaneethoxylate triacrylate)를 사용하고, 상기 무기 입자로는 평균 입도 300 nm 크기의 Al_2O_3 를 사용하였다.

[0300] 또한, 상기 제2 유기 용매 및 상기 제2 해리 가능한 염의 혼합물은, 상기 양극 페이스트의 제조 시 사용된 고비점 액체 전해질을 사용하였다.

[0301] 상기 고비점 액체 전해질에 상기 광가교 모노머를 투입하여 20분 동안 상온에서 교반하였다. 이때, 고비점 액체 전해질:광가교 모노머를 85:15의 중량 비율로 하였다.

[0302] 여기에, 무기 입자를 투입한 뒤, 볼-밀링 방법으로 5분간 분산시켰다.

[0303] 그 결과, 상기 조성의 전해질 페이스트가 수득되었다.

[0304] **(4) 섬유 형상 전지 제조**

[0305] 압출기를 준비하여, 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각의 노즐에 주입한 뒤, 각각의 노즐에 연결된 각각의 사출구를 통해 동시에 압출시켜, 길이가 50 ㎝로 압출된 물질을 수득하였다.

[0306] 이때 사용된 압출기는, 도 2에 예시된 것과 동일한 형태로, 양극 노즐(직경: 1 ㎝) 및 음극 노즐(직경: 1 ㎝)은 각각 전해질 노즐(직경: 3 ㎝) 의 내부에 위치하고, 전해질 사출구(면적: 1.5pi $㎝^2$)의 개수는 1개이며, 양극 사출구(면적: 0.5 pi $㎝^2$) 및 음극 사출구(면적: 0.5 pi $㎝^2$)의 개수는 각각 1개를 만족하도록 자체 제작한 것이다.

[0307] 상기 압출된 물질에 빛(구체적으로, 자외선)을 조사하여, 전해질 페이스트 내 광가교 모노머의 광중합 반응을 유도한 결과, 도 1에 예시된 것과 동일한 형태로, 1차원 섬유 형상의 고체 전해질(직경: 3 ㎝) 내부에 2개의 홀(면적: 0.5pi $㎝^2$)이 위치하고, 그 중 1개의 홀에는 양극 페이스트가 위치하고, 나머지 1개의 홀에는 음극 페이스트가 위치하며, 길이가 50㎝)인 섬유 형상 전지가 수득되었다. 상기 섬유 형상 전지는 전선 형태이며, 자유자재로 구부러지는 유연성을 가지고 있었다.

[0308] 상기 섬유 형상 전지 내 양극 페이스트가 위치한 홀에는 알루미늄 와이어(Al wire)를 삽입하고, 음극 페이스트가 위치한 홀에는 구리 와이어(Cu wire)를 삽입하여, 외부 도선을 연결 할 수 있게끔 한 뒤, 알루미늄 파우치에 넣어 밀봉하여, 파우치 셀(Pouch cell) 형태의 리튬 이온 이차 전지로 형성하였다.

[0310] **비교예 1: 상용 전지 제조**

[0311] 본 발명의 일 구현예와 달리, 통상적으로 알려진 방법에 의하여 전지의 각 구성 요소를 제작하고, 이들을 조립하여 상용화된 형태의 전지를 제조하였다.

[0312] **(1) 음극 제조**

[0313] 실시예 1과는 달리, 음극 활물질, 도전재, 바인더, 및 용매가 포함된 전극 페이스트를 제조하고, 이를 음극 집전체 위에 도포한 뒤, 용매를 건조하는 과정을 거쳐 음극을 제조하였다. 그 구체적인 과정은 다음과 같다.

[0314] 음극 활물질로는 평균 직경이 500 ㎚인 $LiFePO_4$, 도전재로는 평균 직경이 40 ㎚인 Super-P, 그리고 바인더로 폴리 비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF)를 80:10:10의 중량비로 혼합하고, N-메틸 피롤리돈(NMP) 용매를 이용하여 음극 혼합물을 제조하였다.

[0315] 상기 음극 혼합물을 알루미늄 호일에 도포하고, 120℃에서 12시간 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스를 실

시하였다.

[0316] 그 결과, 총 두께 약 40 ㎛의 필름 형태의 음극을 수득할 수 있었다.

[0317] **(2) 양극 제조**

[0318] 상기 음극 활물질 대신 평균 직경이 200 ㎚인 $Li_4Ti_5O_{12}$를 양극 활물질로 사용한 점을 제외하고, 상기 음극과 동일한 제조 과정을 거쳐 양극을 제조하였다.

[0319] **(3) 상용 전지 제조**

[0320] 상기 양극 및 상기 음극으로 사용하여, 일반적으로 알려진 방식에 의하여, 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0321] 구체적으로, 분리막(separator)으로는 다공성 분리막(도넨사, F20BHE, 두께 20um)을 사용하며, 전해질로는 1몰의 $LiPF_6$, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC) (EC:DEC = 1:1 부피비)를 사용하여, 통상적인 제조 방법에 따라 파우치 셀(Pouch cell) 형태의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[0322] 이는 널리 알려진 바와 같이, 구부릴 경우 전극이 쉽게 손상될 정도로 유연성이 거의 없는 형태이다.

[0324] **평가예 1: 전지의 초기 충방전 성능 평가**

[0325] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 전지에 대해, 충전 시 0.2 C 및 방전 시 0.2 C를 부과하는 조건으로 1회 충방전을 실시하여, 초기 충방전 성능을 확인하였다.

[0326] 구체적으로, 도 5는 실시예 1(Extrusion batteries로 표시) 및 비교예 1(Ref.로 표시)에서 각각 제조된 전지에 대한 초기 충방전 그래프를 각각 나타낸 것이다.

[0327] 도 5를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지(실시예 1)의 경우, 상용 전지(비교예 1)와 대비하여 유사한 초기 충방전 성능을 나타내는 것으로 확인된다.

[0328] 다시 말해, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지(실시예 1)는, 상용 전지(비교예 1)의 제조 시 사용되는 액체 전해질 및 분리막을 사용하지 않고도, 상용 전지(비교예 1)에 견줄만한 수준의 전기 화학적 특성을 나타내는 것이다.

[0330] **평가예 2: 전지의 충방전 사이클 안정성 평가**

[0331] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 전지에 대해, 충전 시 0.5 C 및 방전 시 0.5 C를 부과하는 조건으로 50 충방전을 사이클을 지속하여, 충방정 사이클의 안정성 확인하였다.

[0332] 구체적으로, 도 6은 실시예 1(Extrusion batteries로 표시) 및 비교예 1(Ref.로 표시)에서 각각 제조된 전지에 대한 충방전 사이클을 각각 나타낸 것이다.

[0333] 도 6을 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지(실시예 1)의 경우, 상용 전지(비교예 1)와 대비하여 유사한 충방전 수명 성능을 나타내는 것으로 확인된다.

[0334] 종합적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 섬유 형상 전지(실시예 1)는, 상용 전지(비교예 1)의 제조 시 사용되는 액체 전해질 및 분리막을 사용하지 않고도, 상용 전지(비교예 1)에 견줄만한 수준의 초기 충방정 성능 및 사이클 안정성을 나타내는 것이다.

[0336] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0338] 100: 섬유 형상 전지

10: 섬유 형상 전지의 각 구성 요소

10a: 양극 페이스트 10b: 음극 페이스트

10c: 1차원 섬유 형상의 고체 전해질

200: 압출기

20: 노즐

20a: 양극 노즐 20b: 음극 노즐

20c: 전해질 노즐

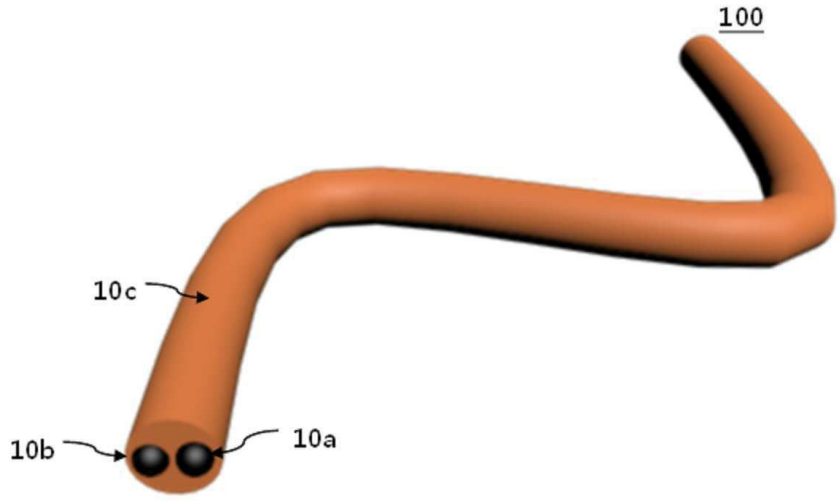
30: 사출구

30a: 양극 사출구 30b: 음극 사출구

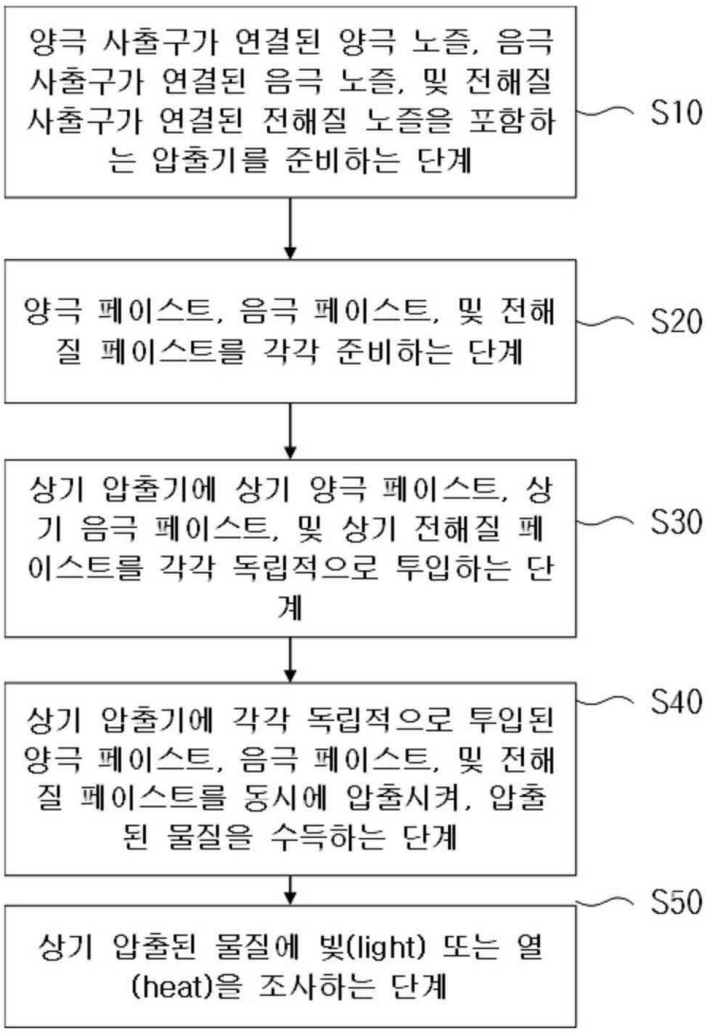
30c: 전해질 사출구

도면

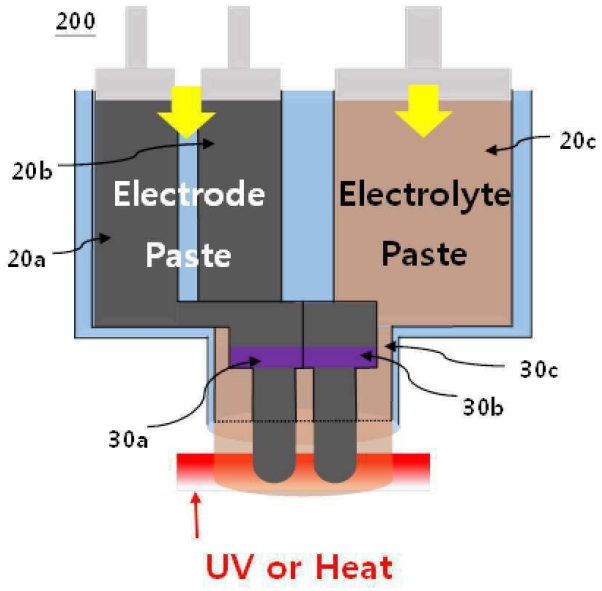
도면1



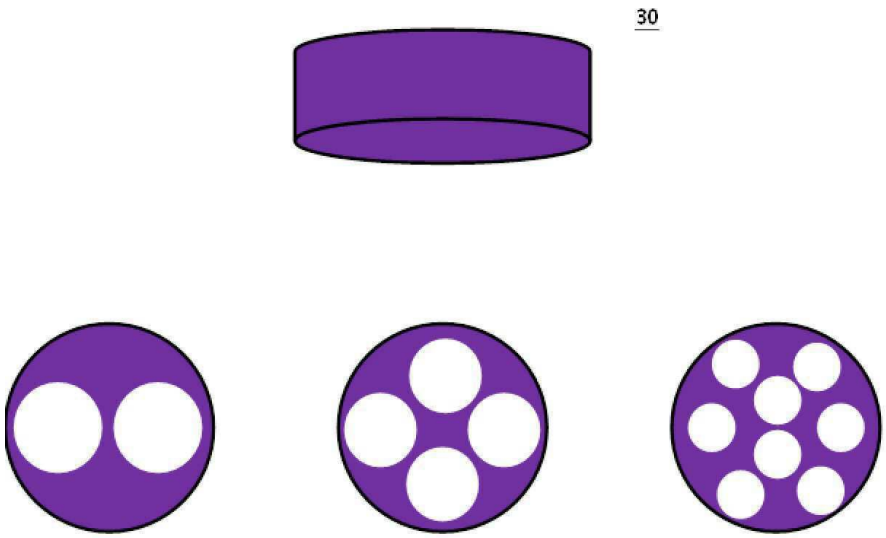
도면2


양극 사출구가 연결된 양극 노즐, 음극 사출구가 연결된 음극 노즐, 및 전해질 사출구가 연결된 전해질 노즐을 포함하는 압출기를 준비하는 단계
S10
양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 각각 준비하는 단계
S20
상기 압출기에 상기 양극 페이스트, 상기 음극 페이스트, 및 상기 전해질 페이스트를 각각 독립적으로 투입하는 단계
S30
상기 압출기에 각각 독립적으로 투입된 양극 페이스트, 음극 페이스트, 및 전해질 페이스트를 동시에 압출시켜, 압출된 물질을 수득하는 단계
S40
상기 압출된 물질에 빛(light) 또는 열(heat)을 조사하는 단계
S50

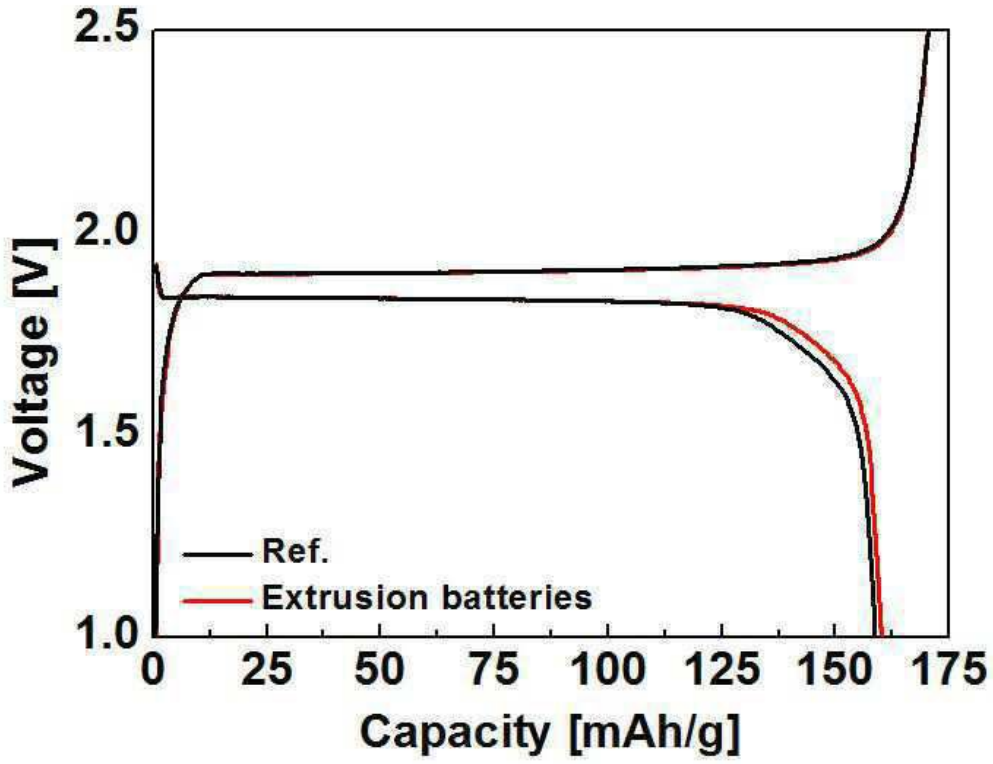
도면3


200
20b
Electrode
Paste
20a
Electrolyte
Paste
20c
30c
30b
30a
UV or Heat

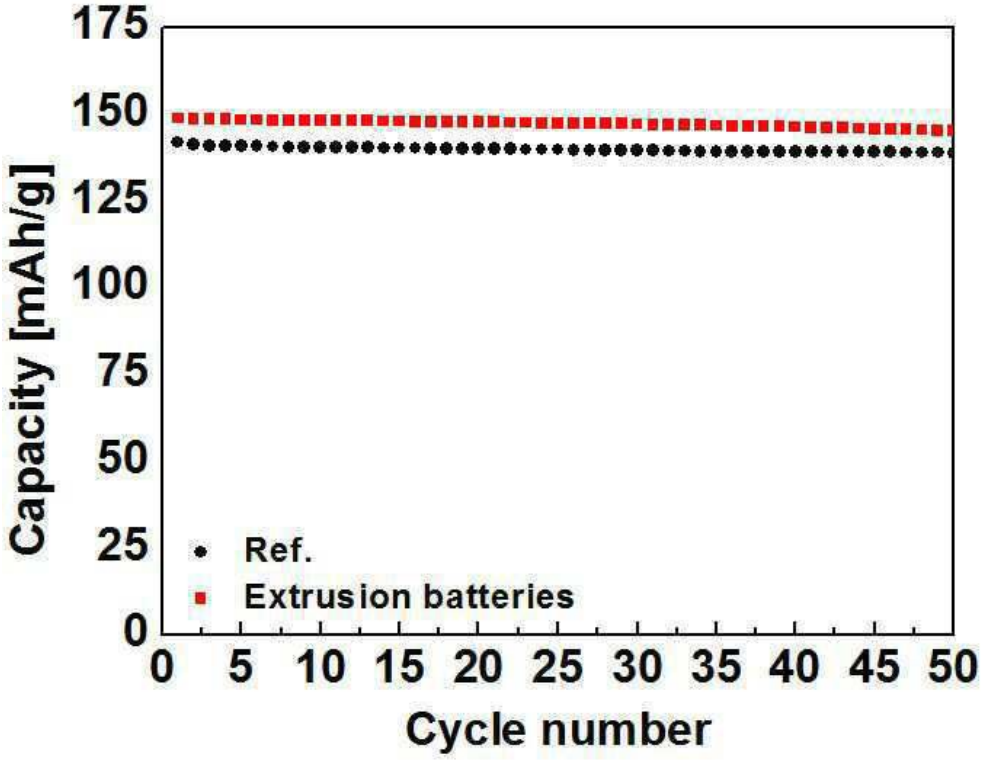
도면4


30

도면5


2.5
2.0
1.5
1.0
Voltage [V]
Ref.
Extrusion batteries
0
25
50
75
100
125
150
175
Capacity [mAh/g]

도면6


175
150
125
100
75
50
25
0
Capacity [mAh/g]
Ref.
Extrusion batteries
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Cycle number