



2017 년 11 월 2 일 (02.11.2017) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 4/74 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

C09J 189/00 (2006.01)

H01M 10/056 (2010.01)

C07K 7/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/004180

(22) 국제출원일:

2017 년 4 월 19 일 (19.04.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0050116 2016 년 4 월 25 일 (25.04.2016) KR

10-2017-0048530 2017 년 4 월 14 일 (14.04.2017) KR

(71) 출원인: 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 02792 서울시 성북구 화랑로 14길 5, Seoul (KR). 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

TY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

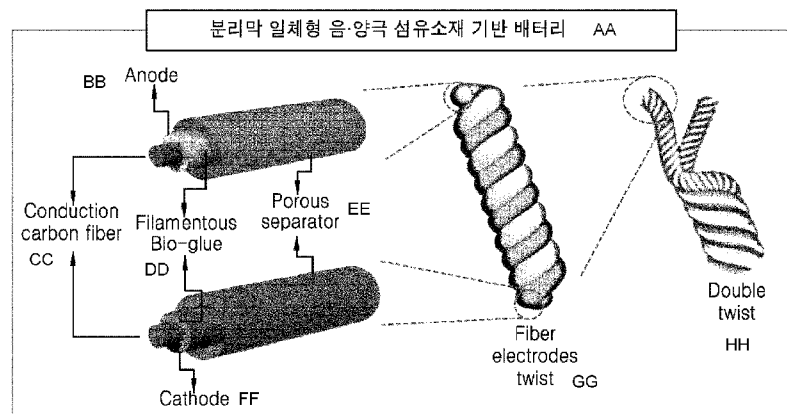
(72) 발명자: 이현정 (YI, Hyun Jung); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR). 임정아 (LIM, Jung Ah); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR). 이기영 (LEE, Ki Young); 02792 서울시 성북구 화랑로14길 5, Seoul (KR). 이윤정 (LEE, Yun Jung); 02792 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(74) 대리인: 리앤록 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA,

(54) Title: MEMBRANE-INTEGRATED FIBROUS ELECTRODE STRUCTURE, FIBROUS BATTERY COMPRISING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME FIBROUS ELECTRODE STRUCTURE

(54) 발명의 명칭: 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체, 이를 포함하는 섬유상 전지, 및 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법



AA ... Membrane-integrated cathode and anode fiber material-based battery
BB ... Anode
CC ... Conduction carbon fiber
DD ... Filamentous bio-glue
EE ... Porous separator
FF ... Cathode
GG ... Fiber electrodes twist
HH ... Double twist

(57) Abstract: The present invention relates to a membrane-integrated fibrous electrode structure, a fibrous battery comprising the same, and a method for manufacturing the same fibrous electrode structure, the membrane-integrated fibrous electrode structure comprising: a conductive fiber including a carbon component; an active material layer covering the outer surface of the conductive fiber; and a membrane formed on the active material layer.

LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 명세서의 서열목록 부분과 함께 (규칙 5.2(a))

(57) 요약서: 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유, 전도성 섬유의 외면을 덮는 활물질층, 활물질층 상에 형성된 분리막을 포함하
는 분리막 일체형인 섬유상 전극 구조체, 이를 포함하는 섬유상 전지, 및 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체, 이를 포함하는 섬유상 전지, 및 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법

기술분야

- [1] 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유, 전도성 섬유의 외면을 덮는 활물질층, 활물질층 상에 형성된 분리막을 포함하는 분리막 일체형인 섬유상 전극 구조체, 이를 포함하는 섬유상 전지, 및 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 웰니스 지향의 헬스케어, 원격진료기반 의료, 최첨단 군사 시스템, 휴대용 스마트 전자 기기 등 새로운 응용 분야 출현에 따라 웨어러블 스마트 전자소자에 대한 수요가 증대되고 있다. 이러한 웨어러블 전자소자는 이를 구동할 수 있는 웨어러블 에너지 저장장치와 집적되어야 실현되는 것이나, 스마트 글래스, 센서 등의 전자소자가 이미 제품 개발 단계인 것에 비해 웨어러블 배터리의 개발은 지연되고 있다. 현재 웨어러블 디바이스는 유연, 부착가능한 단계이며 섬유화 또는 섬유의 고차원 형태인 패브릭 형태의 소자까지 나아가야 진정한 웨어러블 디바이스가 실현된다고 할 수 있다.
- [3] 한편, 패브릭 배터리는 웨어러블/휴대용 소자를 구동할 수 있는 웨어러블 에너지 저장장치 용도로서 스마트 글래스 등의 웨어러블 전자소자, 휴대용 전자기기 등 스마트 웨어러블 디바이스에 폭넓게 적용 가능하다. 웨어러블 패브릭 배터리는 기존의 전기화학적 성능에 초점을 맞췄던 전통 전지 연구와는 달리 전지의 다양한 지표가 요구되면서, 맞춤형 기술 개발이 요구되고 있다. 웨어러블 패브릭 배터리는 물리적 유연성 (구부림, *bending*), 연신-수축 가능성 (*stretchable*)과 함께 안전성 및 고에너지 밀도 달성에 초점이 맞추어졌다.
- [4] 기존의 패브릭 배터리로 개발된 케이블 형의 경우 양-음극을 하나의 케이블 와이어에 형성하여 그 접착 면적이 제한되므로 고에너지 밀도의 달성이 어려웠다. 또한, 메탈 케이블의 사용으로 무겁고, 섬유로서의 드레이프성이 좋지 않았다. 또한, CNT 시트에 활물질을 코팅하고 섬유형태로 꼬아 전극을 형성한 양극, 음극 섬유 기반 웨어러블 전지가 보고된 바 있으나, CNT 시트 합성 시 고가의 장비가 사용되어 공정비용이 발생한다. 또한 섬유형 전지는 도 2에서 보는 바와 같이 음극 섬유와 양극 섬유를 일정 간격을 두고 감는 방법으로 제작되었으나, 두 전극 사이의 거리가 멀어 에너지 밀도를 높이기 어려운 단점이 있었다.
- [5] 따라서, 고에너지 밀도를 달성하면서, 각 물질간의 계면 제어에 의한 접착력이 개선된 섬유상 전극의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 측면은 고에너지 밀도를 구현할 수 있고 계면 특성이 개선된 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 측면은 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 섬유상 전지를 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면에서는,
- [10] 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유;
- [11] 상기 전도성 섬유의 외면을 덮는 활물질층; 및
- [12] 상기 활물질층의 외면을 덮는 분리막;
- [13] 을 포함하는 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체가 제공된다.
- [14] 본 발명의 다른 측면에서는,
- [15] 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과 상기 분리막 사이, 및 상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에 바이오 접착제가 도입되고,
- [16] 상기 바이오 접착제는 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지를 포함하는 섬유상 전극 구조체가 제공된다.
- [17] 일 실시예에 따르면, 상기 파지는 탄소 물질에 대한 결합능을 갖도록 유전적으로 조작된 파지일 수 있다.
- [18] 일 실시예에 따르면, 상기 바이오 접착제는 시트 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [19] 일 실시예에 따르면, 상기 시트의 내부 구조는 퍼콜레이트 네트워크(percolated network) 구조를 가질 수 있다.
- [20] 일 실시예에 따르면, 상기 파지는 필라멘트성(filamentous) 파지일 수 있다.
- [21] 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 섬유상 전지가 제공된다.
- [22] 일 실시예에 따르면, 상기 섬유상 전지는 하나 이상의 상기 섬유상 전극 구조체를 포함하는 양극 전극; 및 하나 이상의 상기 섬유상 전극 구조체를 포함하는 음극 전극;을 포함하고, 상기 양극 전극과 음극 전극은 서로 꼬아지거나 겹쳐지거나 직조된 것일 수 있다.
- [23] 본 발명의 다른 측면에서는,
- [24] 탄소 물질을 포함하는 전도성 섬유를 제공하는 단계;
- [25] 상기 전도성 섬유의 외면에 활물질층을 형성하는 단계; 및
- [26] 상기 활물질층의 외면에 분리막을 형성하는 단계;
- [27] 를 포함하는 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체의 제조 방법이 제공된다.
- [28] 또한,
- [29] 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과 상기 분리막 사이, 및

상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에, 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 표지를 포함하는 바이오 접착제를 도입하는 단계를 더 포함하는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법이 제공된다.

- [30] 일 실시예에 따르면, 상기 활물질 층을 형성하는 단계 및 상기 분리막을 형성하는 단계는, 전도성 섬유를 활물질 함유 용기 및 분리막 함유 용기를 연속적으로 통과하도록 하는 연속 공정으로 이루어질 수 있다.

- [31] 일 실시예에 따르면, 상기 섬유상 분리막 형성 후 프레싱 하는 공정을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [32] 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체는 고에너지 밀도를 구현할 수 있고 계면 특성을 개선시킬 수 있다.

- [33] 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체의 제조방법은 활물질을 용매에 분산시켜 전도성 섬유에 연속적으로 코팅이 가능하다.

- [34] 또한, 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법은 활물질 상에 분리막을 코팅 후 건조함으로써 전도성 섬유와 활물질 간의 계면, 및 활물질과 분리막 간의 계면 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [35] 도 1은 일 구체예에 따른 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체 및 이를 포함하는 섬유상 전지의 개념도이다.

- [36] 도 2는 종래의 섬유상 전지의 개략도이다.

- [37] 도 3은 일 구체예에 따른 탄소섬유-활물질-분리막 단계별 코팅 공정 모식도이다.

- [38] 도 4는 일 구체예에 따른 프레싱 공정에 대한 개념도이다.

- [39] 도 5는 일 구체예에 따른 프레싱 공정을 포함하는 섬유상 전지의 개념도이다.

- [40] 도 6은 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 적용하여 탄소나노튜브 필름의 기관에서의 접착특성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

- [41] 도 7은 일 구체예에 따른 바이오 접착제의 유/무에 따른 활물질 코팅 특성 변화 및 활물질이 코팅된 섬유상 전극 구조체의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

- [42] 도 8은 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 사용한 양극 섬유상 전극 구조체의 충방전 특성을 나타낸 도면이다.

- [43] 도 9는 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 사용한 양극 섬유상 전극 구조체의 구부림 후 충방전 특성을 나타낸 도면이다.

- [44] 도 10은 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 사용한 음극 섬유상 전극 구조체의 충방전 특성을 나타낸 도면이다.

- [45] 도 11은 일 구체예에 따른 분리막 일체형 섬유상 완전 전지 (Full-cell)의 충방전 특성을 나타낸 도면이다.

- [46] 도 12는 일 구체예에 따른 분리막 일체형 섬유상 완전 전지 (Full-cell)의 1000회

구부림 시 전압 유지율을 나타낸 도면이다.

- [47] 도 13a는 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 사용한 섬유상 완전 전지(Full-cell)의 구부림 평가 사진이고, 도 13b는 상기 섬유상 완전 전지의 구부림 후 충방전 특성을 나타낸 도면이다.
- [48] 도 14a 및 도 14b는 일 구체예에 따른 바이오 접착제를 사용하여 양극 활물질이 코팅된 섬유상 전극 구조체의 계면 특성이 개선된 효과를 나타낸 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- [49] 도 15a 및 도 15b는 각각 일 구체예에 따른 프레싱 전후의 섬유상 전극 구조체의 단면을 나타낸 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- [50] 도 16a 및 도 16b는 각각 일 구체예에 따른 프레싱 공정 적용 전후에 따른 양극 섬유상 전극 구조체의 충방전 개선 특성을 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [51] 이하, 도면을 참조하여 일 구체예에 따른 섬유상 전극 구조체, 이를 포함하는 섬유상 전지, 및 이들의 제조방법에 대해 상세히 설명하고자 한다.
- [52] 일 구체예에 따른 섬유상 전극 구조체는,
- [53] 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유; 상기 전도성 섬유의 외면을 덮는 활물질층; 및 상기 활물질층의 외면을 덮는 분리막;을 포함한다.
- [54] 또한, 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과 상기 분리막 사이, 및 상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에 바이오 접착제가 도입되고, 상기 바이오 접착제는 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지를 포함할 수 있다.
- [55] 도 1은 일 구체예에 따른 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체 및 이를 포함하는 섬유상 전지의 개념도를 나타낸 것으로, 전도성 섬유-활물질층 상에 분리막을 코팅함으로써 양극과 음극 각각의 단일 전극실(monolith electrode thread)이 가능하여, 단락 우려 없이 직접 접촉 가능한 효과가 있다. 이와 같은 분리막 일체형 구조에서는 양극실-음극실의 직접 접촉으로 전극간 간격이 좁아서 고에너지 밀도에 유리하다.
- [56] 또한 도 1은 일 구체예에 따른 상기 섬유상 전극 구조체에서 바이오 접착제는 일 예로서 전도성 섬유와 활물질층 사이에 도입되어 있다.
- [57] 도 4 및 도 15를 참조하며 설명하면, 상기 섬유상 전극은 프레싱 공정을 거쳐 납작한 형태일 수 있다.
- [58] 상기 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유는 섬유상 전극 구조체의 코어에서 집전체 역할을 하는 것으로서, 예를 들어 전도성 탄소 섬유, 탄소 성분 함유 전도성 고분자 섬유, 또는 탄소 성분 함유 전도성 금속 섬유일 수 있다. 상기 전도성 섬유가 전도성 고분자 섬유, 또는 전도성 금속 섬유인 경우, 상기 섬유의 표면은 탄소물질에 결합능을 갖거나, 또는 탄소 물질과 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지와 결합능을 갖는 것일 수 있다.

- [59] 상기 전도성 금속 섬유는 예를 들어 SUS 섬유, Al, Cu, 또는 Ni 섬유일 수 있다. 또한, 상기 "전도성 고분자"는 전기를 통할 수 있는 도전성 고분자로서 그 중에서도 섬유의 구조를 형성할 수 있는 분자이다. 상기 전도성 고분자는 도전성이 있으면서 섬유 제조가 가능한 분자로서, 예를 들면 용매에 용해시킨 후 전기 방사(electrospinning), 습식 방사(wet spinning), 복합 방사(conjugate spinning), 멜트 블로운 방사(melt blown spinning) 또는 플래쉬 방사(flash spinning) 등을 포함하는 통상의 방사 방법으로 방사하였을 때 섬유를 제조할 수 있는 분자를 의미할 수 있다. 상기 전도성 고분자는 예를 들어 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리에틸렌디옥시티오펜, 폴리페닐렌비닐렌, 폴리페닐렌, 폴리실란, 폴리플루오렌, 폴리아닐린 및 폴리 설퍼 니트리드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [60] 상기 활물질층은 활물질을 포함한다.
- [61] 일 구체예에 있어서, 상기 활물질층은 활물질과 그래피틱 물질의 복합체를 포함할 수 있다. 활물질이 나노미터 크기를 가지도록 하며, 그래핀 등의 이차원 유연 소재와의 하이브리드를 통하여 외부 물리적 변형에 의한 스트레인을 최소화할 수 있다.
- [62] 상기 활물질층이 양극인 경우, 예를 들어 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 단 $x+y+z=1$), FeF_3 , FeOF , BiF_3 , BiOF , 폴리이미드 (PI), 퀴논 (예: benzoquinone), 및 피로멜리틱 디이미드(pyromellitic diimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 활물질층이 음극인 경우, 예를 들어 카본, Si, SiO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), MoS_2 , 활성탄, 그래핀, 도핑된 그래핀, 탄소나노튜브, 및 변형된 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [63] 상기 전해질층은 젤 전해질, 고체 전해질, 액체 전해질 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전해질층은 리튬염이 용해되어 있는 것일 수 있다. 상기 젤 전해질은 예를 들어 PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN, PVAc 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 고체 전해질은 예를 들어 PEO, PVdF, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide), PVAc(polyvinyl acetate) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 예를 들어 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬, 테트라페닐붕산리튬, 또는 이들이 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전해질층은 물리적 변형 특성을 제어하기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [64] 상기 분리막은 상기의 젤 전해질 혹은 고체 전해질 층으로 대체될 수 있다. 젤 전해질 혹은 고체 전해질 층은 그 자체로 free-standing한 분리막 기능을 할 수 있기 때문이다.

- [65] 상기 액체 전해질은 예를 들어, 에틸렌 카보네이트 (EC): 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸렌 카르보네이트 (DEC), EC-DEC, EC-DEC-DMC, propylene carbonate (PC), 부틸렌 카르보네이트, 디메톡시 에탄 (DME), 1,2-디메톡시 에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸렌 에테르 (DEGDME), 아세토니트릴, 디메틸 설펝사이드 (DMSO), 메틸 아세테이트 (MA), 메틸 포메이트 (MF), 테트라하이드로퓨란 (THF), N-메틸-2-피롤리디논, 감마-부티로 락톤, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 디메틸설펝사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 니트로메탄, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펝란, 메틸 설펝란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로퓨란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [66] 상기 액체 전해질로는, 예를 들어, ethylene carbonate (EC): dimethyl carbonate (DMC), EC-DEC, EC-DEC-DMC 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [67] 상기 바이오 접착제는 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지, 및 탄소 물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [68] 상기 바이오 접착제를 사용한 전기화학소자(예를 들면, 전도성 섬유)와의 결합은 상기 파지의 외피 단백질 또는 그 단편에 디스플레이된 펩티드와 탄소 물질을 포함하는 전기화학소자(예를 들면, 전도성 섬유) 사이에 이루어진 것을 포함할 수 있다.
- [69] 다른 구체예에 있어서, 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지는 탄소 물질과 특이적으로 결합하므로, 이들 탄소 물질의 특성을 손상시키지 않는 비파괴적인 방법으로 추가적인 기능 부여를 할 수 있으며, 전기화학소자의 각 구성의 계면에 도입되어 접착 특성 또는 계면 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 바이오 접착제가 전도성 섬유와 활물질층 사이에 도입되는 경우, 활물질이 전도성 섬유에 더욱 부착되어 활물질이 두껍게 코팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 바이오 접착제가 활물질층 내부에 도입되는 경우, 활물질층의 계면 박리를 방지할 수 있다. 이와 같이, 상기 바이오 접착제는 섬유상 전극 구조체의 전도성 섬유와 활물질층 사이, 활물질층과 분리막 사이의 접착 특성을 향상시키거나, 또는 활물질층의 계면 특성을 향상시키는 것일 수 있다.
- [70] 상기 탄소 물질은 그래피틱 물질을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 용어 "그래피틱 물질(graphitic materials)"은, 탄소원자가 육각형 모양으로 배열되어 있는 표면, 즉 그래피틱 표면(graphitic surface)을 지니는 물질을 의미하는 것으로서, 그래피틱 표면을 포함하는 물질이라면 물리적, 화학적 성질, 구조적 특성에 상관없이 그래피틱 물질에 포함될 수 있다. 상기 그래피틱 물질은 예를 들면 그래핀(graphene) 시트, 고배향성 열분해흑연(Highly oriented pyrolytic graphite; HOPG) 시트, 단벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube), 이벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotubes), 다벽탄소나노튜브(multi-walled

carbon nanotube) 등의 탄소나노튜브, 풀러린(fullerene) 또는 이들이 조합을 포함할 수 있다. 상기 그래피틱 물질은 금속성, 반도체성 혹은 혼성되어 있는 물질일 수 있으며, 예를 들면 그래핀(graphene) 시트 및 단점 탄소나노튜브의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [71] 상기 탄소 물질에 결합하는 펩티드는 탄소 물질과 비파괴적으로 결합하는 물질일 수 있다. 상기 펩티드는 펩티드의 라이브러리를 통해 선별될 수 있으며, 예를 들면, 파지 디스플레이 기법을 통해 선별될 수 있다. 파지 디스플레이 기법을 통해 펩티드가 유전적으로 파지의 외피 단백질에 연결, 삽입 또는 치환되어 파지의 외부에 디스플레이되고, 펩티드는 비리온 내의 유전 정보에 의해 암호화될 수 있다. 디스플레이된 단백질 및 그를 암호화하는 DNA에 의해 다양한 변이체의 단백질을 스크리닝하여 선별할 수 있으며, 그를 "바이오패닝(biopanning)"이라고 부른다. 요약하여 바이오패닝 기법은 다양한 변이체가 디스플레이된 파지를 고정화된 타겟(예를 들면, 탄소 물질)과 반응시키고, 결합하지 않은 파지를 세척한 후, 파지와 타겟 사이의 결합 상호작용을 파괴하여 특이적으로 결합된 파지를 용리(elution)하는 방법을 포함한다. 용리된 파지의 일부는 DNA 시퀀싱 및 펩티드 식별을 위하여 남겨두고, 나머지는 인 비보(in vivo)상에서 증폭하고 다음 라운드를 위한 서브 라이브러리를 만들어 상기 과정을 반복할 수 있다.
- [72] 용어 "파지(phage)" 또는 "박테리오파지(bacteriophage)"는 호환적으로 사용되며, 박테리아를 감염시키고, 박테리아 내에서 복제되는 바이러스를 의미할 수 있다. 파지 또는 박테리오파지는 탄소 물질과 선택적 또는 특이적으로 결합하는 펩티드를 디스플레이(display)하기 위해 사용될 수 있다. 상기 파지는 탄소 물질에 결합능을 갖는 펩티드가 파지의 외피 단백질 또는 그의 단편에 디스플레이되도록 유전적으로 조작된 것일 수 있다. 본 발명에서 용어 "유전적 조작 (genetic engineering)" 또는 "유전적으로 조작된 (genetically engineered)"은 탄소 물질에 결합능을 갖는 펩티드를 파지의 외피 단백질 또는 그의 단편에 디스플레이하기 위해 파지에 대하여 하나 이상의 유전적 변형 (genetic modification)을 도입하는 행위 또는 그에 의하여 만들어진 파지를 의미할 수 있다. 상기 유전적 변형은 상기 펩티드를 코딩하는 외래 유전자가 도입되는 것을 포함한다. 또한, 상기 파지는 필라멘트성 파지(Filamentous phage)일 수 있으며, 예를 들면, M13 파지, F1 파지, Fd 파지, If1 파지, Ike 파지, Zj/Z 파지, Ff 파지, Xf 파지, Pf1 파지 또는 Pf3 파지일 수 있다.
- [73] 본 발명에서 용어 "파지 디스플레이(phage display)" 또는 "펩티드가 디스플레이된 파지"는 파지 또는 파지미드(phagemid) 입자의 표면에 기능적 외래 펩티드 또는 단백질의 표시(display)를 의미할 수 있다. 상기 파지의 표면은 파지의 외피 단백질 또는 그의 단편을 의미할 수 있다.
- [74] 상기 기능적 외래 펩티드는 상기 파지의 외피 단백질의 N-말단에 결합하여 존재하거나, 또는 외피 단백질 내에 삽입되어 존재할 수 있다. 또한 상기 파지는

상기 기능적 외래 펩티드의 C-말단이 파지의 외피 단백질의 N-말단에 연결되거나, 또는 상기 펩티드가 파지의 외피 단백질의 연속되는 아미노산 서열 사이에 삽입되거나 또는 외피 단백질의 연속되는 아미노산 서열의 일 부분을 치환한 것인 파지일 수 있다. 상기 펩티드가 외피 단백질에 삽입 또는 치환되는 연속되는 아미노산 서열의 위치는 외피 단백질의 N-말단으로부터 1 내지 50번 위치, 1 내지 40번 위치, 1 내지 30번 위치, 1 내지 20번 위치, 1 내지 10번 위치, 2 내지 8번 위치, 2 내지 4번 위치, 2 내지 3번 위치, 3 내지 4번 위치, 또는 2번 위치일 수 있다. 또한, 상기 외피 단백질은 p3, p6, p8 또는 p9 일 수 있다.

[75] 상기 탄소 물질에 특이적으로 결합능을 갖는 펩티드는 $X_2SX_1AAX_2X_3$ P(서열번호 1), $X_2X_2PX_3X_2AX_3P$ (서열번호 2), $SX_1AAX_2X_3P$ (서열번호 3) 및 $X_2PX_3X_2AX_3P$ (서열번호 4)의 아미노산 서열로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 펩티드 또는 펩티드 세트일 수 있다. 또한, 상기 펩티드 또는 펩티드 세트는 서열번호 5 내지 8의 아미노산 서열로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 펩티드 또는 펩티드 세트 일 수 있다. 상기 펩티드 또는 펩티드 세트의 아미노산 서열의 N-말단 또는 C-말단에는 파지의 외피 단백질의 연속되는 아미노산 서열이 연결될 수 있다. 따라서, 예를 들면, 상기 펩티드 또는 펩티드 세트는 길이가 5 내지 60 개의 아미노산 서열, 7 내지 55개의 아미노산 서열, 7 내지 40 개의 아미노산 서열, 7 내지 30개의 아미노산 서열, 7 내지 20개의 아미노산 서열, 또는 7 내지 10개의 아미노산 서열일 수 있다.

[76] 상기 펩티드는 개시된 펩티드의 보존적 치환(conservative substitution)을 포함하는 것일 수 있다. 본 발명에서 용어 "보존적 치환(conservative substitution)"이란 단백질 또는 펩티드의 생물물리학적 특성을 변화시키지 않으면서 제1 아미노산 잔기가 제2의 상이한 아미노산 잔기로 치환되는 것으로서, 여기서, 제1 및 제2 아미노산 잔기는 생물물리학적 특징이 유사한 결사슬을 가지는 것을 의미할 수 있다. 유사한 생물물리학적 특징으로는 소수성, 전하, 극성, 또는 수소 결합을 제공 또는 수용할 수 있는 능력을 포함할 수 있다. 보존적 치환의 예들은 염기성 아미노산(아르기닌, 리신 및 히스티딘), 산성 아미노산(글루탐산 및 아스파르트산), 극성 아미노산(글루타민 및 아스파라긴), 소수성 아미노산(루신, 이소로이신, 발린 및 메티오닌), 친수성 아미노산(아스파르트산, 글루탐산, 아스파라긴 및 글루타민), 방향족 아미노산(페닐알라닌, 트립토판, 티로신 및 히스티딘), 및 작은 아미노산(글리신, 알라닌, 세린 및 트레오닌)의 군의 범위 내에 있을 수 있다. 일반적으로 특이적 활성을 변경시키지 않는 아미노산 치환은 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 따라서, 예를 들면, 상기 펩티드에서 X_1 은 W, Y, F 또는 H이고, X_2 는 D, E, N 또는 Q이고, X_3 는 I, L 또는 V일 수 있다.

[77] 따라서, 예를 들면, 상기 서열번호 1 내지 서열번호 8 중 어느 하나의 펩티드의 C-말단이 M13 파지의 몸통, 즉, 파지의 끝이 아닌, 길이 방향의 몸체에 존재하는 50개의 아미노산 길이의 p8(서열번호 19)의 N-말단에 연결된 것일 수 있다. 또한, 예를 들면, 상기 서열번호 1 내지 서열번호 8 중 어느 하나의 펩티드가 M13

파지의 외피 단백질 p8의 2 내지 4번 위치의 아미노산 서열(즉, EGD), 2 내지 3번 위치, 3 내지 4번 위치, 또는 2번 위치의 아미노산 서열을 대신하여 연결된 것일 수 있다.

- [78] 다른 구체예에 있어서, 상기 파지는 파지 자체의 필라멘트성 형태의 구조를 이용하여 탄소 물질의 표면상에 방향성을 갖고 배열될 수 있다. 예를 들면 특정 방향으로 일렬로 배열될 수 있으며, 이 경우 파지의 외피 단백질에 위치한 펩티드와 탄소 물질 표면과의 결합력이 상승함과 동시에 일자로 정렬될 수 있다. 일자로 정렬된 파지는 탄소 물질 표면에 비등방적 (anisotropic) 기능화를 부여할 수 있으며, 이는 펩티드만을 사용했을 경우에는 등방적(isotropic), 또는 랜덤한 기능화만 가능한 것과는 차별화된다. 상기와 같은 일자 정렬구조 외에도 스멕틱(smectic)구조와 같은 층상구조, 네마틱(nematic) 구조, 나선구조, 격자구조 등 특정 방향성을 갖는 구조를 형성할 수 있으므로, 파지의 배열 구조에 따라 탄소 물질 표면상에 다양한 기능을 부여할 수 있다.
- [79] 다른 구체예에 있어서, 상기 바이오 접착제는 시트의 형태를 갖는 것일 수 있다. 본 명세서에서 용어 "시트"라 함은 일정한 폭과 두께를 갖는 물질을 의미할 수 있으며, 예를 들면, 필름, 웹, 막, 또는 이들의 복합 구성체를 포함하는 개념으로 이해될 수 있다. 상기 시트의 면적은 예를 들면, 0.0001 내지 1000 cm², 0.0001 내지 100 cm², 또는 1 내지 20 cm²일 수 있으며, 두께는 예를 들면, 20 내지 400 nm, 40 내지 200, 또는 40 내지 100 nm 일 수 있다. 또한 상기 시트의 내부 구조는 퍼콜레이트 네트워크(percolated network) 구조를 갖는 것일 수 있다. 본 명세서에서 용어 "퍼콜레이트 네트워크(percolated network)"는 무작위적 전도성 또는 비전도성 연결로 구성된 격자 구조를 의미할 수 있다.
- [80] 상기 바이오 접착제는 전도성 섬유 상에 활물질의 코팅을 용이하게 하고, 각 층 계면에서의 활물질의 박리를 방지하며, 활물질 입자 사이의 접착특성을 개선하여, 패브릭 배터리의 외부 변형에 의한 성능 안정성을 향상시키는 효과가 있다.
- [81] 이에 따라, 상기 섬유상 전극 구조체는 전도성 섬유와 활물질 또는 활물질과 분리막, 그리고 활물질층 내부 활물질 입자간 계면에 1차원 와이어 구조를 가지는 바이오 접착제가 도입됨으로써 계면 특성을 개선하여 각 층 계면에서의 활물질의 박리가 방지되는 효과가 있다.
- [82] 일 실시예에 따르면, 상기 섬유상 전극 구조체는 분리막 일체형이다. 상기 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용하는 공지의 것으로서, polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP), 미공성 폴리테트라플루오로에틸렌, 미공성 폴리에틸렌옥사이드, 미공성 폴리에스테르, 미공성 폴리에틸렌, 미공성 폴리프로필렌, 미공성 에틸렌-프로필렌 공중합체, 미공성 2층 구조의 폴리프로필렌/폴리에틸렌, 미공성 3층 구조의 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌막 등을 들 수 있다. 또한, 상기 분리막에 아라미드 수지를 도포한 분리막 혹은 폴리아미드이미드 및 알루미늄 필러를

포함하는 수지를 도포한 분리막 등도 사용할 수 있다. 상기 전도성 섬유-활물질층 상에 분리막을 코팅함으로써 양극과 음극 각각의 단일 전극실(monolith electrode thread)이 가능하며, 단락 우려 없이 직접 접촉 가능한 효과가 있다. 또한, 이와 같은 구조에서는 양극실-음극실의 직접 접촉으로 전극간 거리를 좁히고, 다중 직조방법으로 높은 선 에너지밀도를 달성할 수 있다.

- [83] 또한, 분리막 일체형 섬유상 전극의 경우 활물질 상에 분리막을 코팅하고 건조시키는 과정에서 전도성 섬유와 활물질 간, 활물질과 분리막 간의 물리적 접촉을 좋게 하는 효과가 있다.
- [84] 상기 분리막 일체형 섬유상 전극을 추가로 프레싱 공정을 거쳐 납작한 모양일 수 있다. 납작한 모양의 경우, 전극과 활물질 간의 접촉 특성이 좋아져 고에너지 밀도를 달성할 수 있다. 또한, 납작한 형태의 실은 복수의 음극과 양극을 겹쳐서 쌓을 수 있어 높은 선 에너지밀도를 달성할 수 있다.
- [85] 다른 측면에 따른 섬유상 전지는 상술한 섬유상 전극 구조체를 포함한다.
- [86] 도 1을 참조하여 설명하면, 상기 섬유상 전지는 하나 이상의 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 양극 전극, 및 하나 이상의 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 음극 전극을 포함하고, 상기 양극 전극과 음극 전극은 서로 꼬아지거나 직조된 것일 수 있다.
- [87] 도 5를 참조하여 설명하면, 상기 섬유상 전지는 하나 이상의 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 양극 전극, 및 하나 이상의 상기 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 음극 전극을 포함하고, 복수의 음극과 복수의 양극 전극을 쌓아서 전지를 형성할 수도 있다. 이러한 경우, 섬유상 전극의 선 에너지 밀도를 증가시키는 효과가 있다.
- [88] 상기 섬유상 전극 구조체에 대해서는 상기한 바와 같다.
- [89] 상기 섬유상 전지는 하나의 양극 전극 및 하나의 음극 전극을 하나의 단위 전지로 하여, 상기 단위 전지 여러 개를 같이 꼬아 전지를 형성할 수 있고, 복수의 음극과 복수의 양극 전극을 동시에 꼬아 전지를 형성할 수도 있다.
- [90] 일 구체예에 있어서, 상기 섬유상 전지는 전도성 섬유-활물질층 구조 표면에 박막형 분리막이 코팅됨으로써 양극 전극과 음극 전극의 직접 접촉이 가능하게 함으로써 고에너지밀도를 달성할 수 있다.
- [91] 또한, 상기 섬유상 전지는 이차 전지, 예를 들면 리튬 이차 전지일 수 있다. 리튬 이차 전지로 구성하기 위한 활물질층, 전해질층, 및 분리막의 구성에 대해서는 상술한 바와 같다.
- [92] 또 다른 측면은 상기 섬유상 전극 구조체의 제조 방법을 제공한다.
- [93] 상기 섬유상 전극 구조체의 제조방법은, 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유를 제공하는 단계; 상기 전도성 섬유의 외면에 활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 활물질층의 외면에 분리막 형성하는 단계;를 포함한다.
- [94] 일 구체예에 있어서, 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과

상기 분리막 사이, 및 상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에, 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지를 포함하는 바이오 접착제를 도입하는 단계를 더 포함한다.

- [95] 일 구체예에 있어서, 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이에 상기 바이오 접착제를 도입하는 경우, 상기 바이오 접착제를 용매에 분산시킨 용액을 이용하여 상기 전도성 섬유의 외면에 코팅할 수 있다. 코팅은 공지된 코팅 방법을 제한없이 사용할 수 있다.
- [96] 또 다른 구체예에 있어서, 상기 활물질층 내부에 상기 바이오 접착제를 도입하는 경우, 활물질을 용매에 분산시켜 상기 활물질층을 형성하기 위한 조성물을 준비할 때 상기 바이오 접착제를 함께 분산시킬 수 있다.
- [97] 한편, 도 3을 참조하여 설명하면, 상기 활물질층을 형성하는 단계 및 상기 분리막을 형성하는 단계는, 전도성 섬유를 활물질 함유 용기 및 전해질 함유 용기를 연속적으로 통과하도록 하는 연속 공정으로 이루어질 수 있다.
- [98] 일 실시예에 따르면, 도 4 및 5에서 보는 바와 같이, 상기 분리막을 형성하는 단계 후 프레싱하는 공정을 더 포함할 수 있다. 이러한 공정을 통하여 복수의 섬유상 전극을 겹쳐 쌓는 것이 가능하다.
- [99] 일 구체예에 따른 섬유상 전극 구조체를 제조하는 방법에 의하면, 활물질을 용매에 분산시켜 전도성 섬유에 연속적으로 코팅이 가능하다.
- [100] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예 및 비교예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [101]
- [102] 실시예 1. 전기화학소자용 바이오 접착제의 제작 및 그의 접착 및 계면 활성 향상능 분석
- [103] **1.1. 바이오 접착제 (탄소 물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지)의 제조**
- [104] 바이오 접착제인 탄소 물질과 강한 결합력을 갖는 펩티드인 DSWAADIP(서열번호 5)이 디스플레이된 파지(P8GB#1), DNPIQAVP(서열번호 6)가 디스플레이된 파지(p8GB#5), SWAADIP(서열번호 7), 및 NPIQAVP(서열번호 8)이 디스플레이된 파지를 하기의 방법으로 제조하였다.
- [105] 우선, M13KE 벡터(NEB, product#N0316S)(서열번호 9)의 1381번째 염기쌍(base pair)인 C의 G로의 부위특이적 변이(site-directed mutation)를 위하여, 서열번호 10 및 11의 올리고뉴클레오티드를 사용하여 M13HK 벡터를 제작하였다. 상기 제작된 M13HK 벡터는 제한효소 BspHI (NEB, product# R0517S) 및 BamHI 제한효소(NEB, product#R3136T)를 사용하여 이중 절단(double-digested)되었고, 남극 포스파타아제(Antarctic phosphatase)를 사용하여 탈인산화시켰다. 탈인산화된 벡터를 이중-절단 DNA 두플렉스(duplex)로 16에서 하룻밤 동안 인큐베이션하여 연결시켰다. 이후 산물을 정제하고, 농축하였다. 전기컴피턴트

세포(electrocompetent cell) (XL-1 Blue, Stratagene)를 18 kV/cm에서 2 μ l의 농축된 연결된 벡터 용액으로 전기천공법으로 형질전환하였고, 총 5개의 형질전환을 라이브러리 구축을 위해 수행하였다. 이후, 형질전환된 세포는 60분 동안 배양되었고, 다수의 형질전환체의 분획은 X-갈/이소프로필- β -D-1-티오갈락토피라노사이드(IPTG)/테트라사이클린(Tet)을 함유하는 아가 플레이트에 플레이팅되어 라이브러리의 다양성을 결정하였다. 남아있는 세포는 진탕 배양기에서 8시간 동안 증폭되었다. 상기 파지 디스플레이 p8 펩티드 라이브러리의 제작에는 서열번호 12 및 13의 올리고뉴클레오티드를 사용하였다.

[106] 일 구체예에 따라 제조된 파지 디스플레이 p8 펩티드 라이브러리의 염기서열은 4.8×10^7 pfu(plaque form unit)가지의 다양성을 가지며 각각의 서열당 1.3×10^5 개 정도의 복제수(copy number)를 지녔다.

[107] 그 다음, 직경이 1cm 인 HOPG (highly ordered pyrolytic graphite) 기판(제조사: SPI product#439HP-AB)을 준비하였다. 이때 HOPG 기판은 입자크기(grain size)가 100 μ m 이하의 비교적 큰 HOPG 기판을 사용하였다. HOPG를 실험 전에 기판으로부터 테이프를 떼어내어 깨끗한(fresh) 표면을 얻어 샘플 표면의 산화 등으로 인한 결함을 최소화시켰다. 그 다음, 상기에서 제조한 4.8×10^{10} pfu(4.8×10^7 가지 다양성, 각 서열마다 복제수 1000개)의 파지 디스플레이 p8 펩티드 라이브러리를 100 μ L의 TBS(Tris-Buffered Saline) 완충액에 준비한 다음 HOPG 표면과 1시간 동안 100 rpm으로 진탕배양기에서 반응(conjugating)시켰다. 1 시간 후 용액을 제거한 다음, TBS에서 10번 반복 세척하였다. 세척된 HOPG 표면에 산성 완충액으로서 pH 2.2의 트리스-HCl을 8분 동안 반응시켜 비선택적으로 반응하는 펩티드를 제거(elution)한 후, 미드-로그(mid-log) 상태인 XL-1 blue E. coli 배양물(culture)로 30분 동안 용리시켰다. 용리된 배양물의 일부는 DNA 시퀀싱(DNA sequencing) 및 펩티드 식별(peptide identification)을 위하여 남겨두고 나머지는 증폭(amplification)해서 다음 라운드를 위한 서브 라이브러리(sub-library)를 만들었다. 이때 만들어진 서브 라이브러리를 이용하여 상기의 과정을 반복하였다. 한편, 남겨둔 플라크는 DNA를 분석하여 p8 펩티드 서열을 구하고, 이때 얻어진 서열을 분석하여 탄소 물질에 강한 결합능을 갖는 서열번호 5 내지 8 중 어느 하나의 펩티드가 디스플레이된 파지를 얻었다.

[108]

[109] **1.2 바이오 접착제에 의한 계면접착특성 향상 분석**

[110] 일 구체예에 따른 바이오 접착제는 1차원 선형 구조를 가지는 박테리오파지(bacteriophage)로, 특히 탄소소재에 부착특성이 우수한 특징을 가지고 있다. 이에, 본 실시예에서는 P8GB#1 M13 박테리오파지를 사용하여 그의 접착특성을 분석하였다.

[111] 구체적으로, 상기 바이오 접착제의 접착특성을 테스트하기 위하여 1.3 mg 탄소나노튜브(CNT)에 5×10^{12} 개의 M13 파지를 혼합하여 물에 분산시켜 혼합

용액을 제조하였다. 이후에, 상기 혼합 용액을 플라스틱 기판인 PET에 일정량 떨어뜨려 필름을 제작하였다. 비교예로서는 M13 파지 없이, PET 상에 CNT를 포함하는 용액을 일정량 떨어뜨려 필름을 제작하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

- [112] 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 1.1에 따른 바이오접착제를 첨가하지 않은 경우 PET 기판에서 CNT 필름이 박리되는 반면, 실시예 1.1에 따른 바이오접착제가 첨가된 경우는 PET 기판에 CNT 필름이 잘 접착되어 있음을 확인할 수 있었다. 상기의 결과로 일 구체예에 따른 바이오 접착제가 전기화학소자용 바이오 접착제에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[113]

[114] **1.3. 전도성 섬유에 바이오 접착제 코팅 방법.**

- [115] 전도성 섬유와 활물질 간의 기계적, 전기적 접착 특성 향상을 위하여 단결탄소나노튜브와 P8GB#1 파지 용액이 혼합된 용액을 전도성 섬유에 코팅을 하였다.

- [116] 이를 위하여, 먼저, 증류수에 계면 활성제인 소듐 콜레이트(sodium-cholate)를 2% w/v의 농도로 첨가한 수용액을 제조한 다음, 탄소나노튜브(제조사: Nanointegris, SuperPure SWNTs, solution 형태, 농도: 1 mg/mL)를 48시간 동안 투석하여 단결탄소나노튜브를 소듐 콜레이트로 안정화시킨 콜로이드 용액을 제조하였다. 이때 단결탄소나노튜브(CNT)의 평균 길이를 1 μ m, 평균 지름을 1.4 nm로 가정했을 때, 단결탄소나노튜브 개수의 농도는 다음과 같다.

[117] [수학식 1]

- [118] 단결탄소나노튜브 개수(개/ml) = 농도 μ g/ml $\times$ 3 $\times$ 10¹¹ CNT

- [119] 상기 수학식에 의하면 상기 콜로이드 용액에 포함된 단결탄소나노튜브 개수는 (3 $\times$ 10¹⁴)개/ml임을 알 수 있다. 상기 단결탄소나노튜브의 0.2 mL 용액 (3 $\times$ 10¹⁴ /mL)과 상기의 p8GB#1 파지 용액 0.15 mL (1 $\times$ 10¹⁴/mL)를 1% w/v sodium cholate 용액 10 mL에 혼합한 후 탄소섬유를 24 시간 동안 담근 후 꺼내 공기 중에서 건조시켰다.

[120]

- [121] **실시예 2. 바이오 접착제를 포함하는 섬유상 전극 구조체의 제조 및 특성**

[122] **2.1 바이오 접착제 도입 후 활물질의 코팅 특성 향상**

- [123] 코어 집전체로 사용하는 전도성 섬유에 양극 활물질을 코팅하는 과정에 있어서 상기 바이오 접착제의 도입 유무에 따른 코팅 특성 차이를 아래와 같이 살펴보았다. 본 실시예에서는 탄소섬유다발을 코어 집전체로 사용하였으며, 활물질의 유연성을 강화하기 위해 2차원의 지지체인 그래핀 (reduced graphene oxide, rGO) 을 사용하여 LiFePO₄-rGO 하이브리드 복합체를 활물질로 사용하였다. 그래핀과의 하이브리드화는 활물질의 유연성을 강화하는 동시에 LiFePO₄의 나노입자화를 돕고, 양극의 전도도를 향상시켰다. 전도성 섬유 상에 활물질 코팅은 die-coating 방법을 사용하여, 일정 크기의 지름을 가지는 유리관

안에 활물질 잉크가 채워져 있으며, 전도성 섬유가 유리판을 일정 속도로 통과함으로써 활물질 코팅이 이루어졌다. 이때, 도 3에 나타난 바와 같이 활물질 코팅 후 분리막 코팅이 연속적으로 진행될 수 있다.

[124] 여기서, 활물질 잉크는 상기 LiFePO_4 -rGO 입자 70 wt%와 전도성 탄소 첨가제인 Super P carbon (SP) 20 wt에 고분자 바인더인 polyvinylidene fluoride (PVDF) 10 wt%를 혼합하여 용매 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) 에 분산시켜 제조하였다. 바이오 접착제는 탄소섬유다발에 활물질을 코팅하기 전 탄소섬유에 먼저 코팅하며, 상기 실시예 1.3 과 같은 방법으로 코팅하였다. 이 때 바이오 접착제 사용 유무에 따른 활물질의 코팅 특성 차이를 비교하였다.

[125] 도 7에서 보는 바와 같이, 같은 die-coating 조건하에서 상기 바이오 접착제가 있는 경우, 활물질이 전도성 섬유에 더욱 부착되어 두껍게 코팅됨을 알 수 있다. 이는 바이오 접착제 사용에 의해 활물질 잉크의 섬유에의 젖음성(wettability) 및 접착성(adhesion)이 향상됨으로써 나타나는 결과이다.

[126]

[127] 2.2 섬유상 양극 전극 구조체의 제조 및 특성

[128] 위에서 바이오 접착제가 코팅된 전도성 섬유에 활물질층을 코팅한 다음 분리막을 코팅하여 양극 섬유상 전극 구조체의 특성을 살펴보았다. 본 실시예에서 사용된 분리막은 젤 전해질로 대체될 수 있다. 또한 젤 전해질은 섬유상 음극에도 코팅하여 적용 가능하다. 젤 전해질은 Poly(ethylene oxide)(PEO) 에 Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI) 가 포함되어 있는 형태로 succinonitrile (SN)이 가소제로 추가되어 있다. 젤 전해질은 상기 die-coating 방법으로 코팅하였다.

[129] 그 결과, 도 8에서 보는 바와 같이, 양극 섬유상 전극 구조체의 두께가 100 μm 일 때 선밀도 0.107 mAhcm^{-1} 을 가짐을 확인하였으며, 반복 측정에서도 안정적인 충방전 특성을 가짐을 확인하였다. 여기서 충방전은 4 cm 길이의 양극 섬유 전극에 0.68 mA의 전류를 가하여 실시하였다. 또한, 도 9에서 보는 바와 같이, 상기 양극 섬유상 전극 구조체를 구부림 반경 1 cm 를 가지도록 구부린 상태에서도 충방전이 가능함을 보여주었다.

[130] 여기서, 충방전 조건은 6.5 cm 길이의 양극 섬유에 0.27 mA 의 전류를 가하여 실시하였다.

[131]

[132] 2.3 섬유상 음극 전극 구조체의 제조 및 특성

[133] 위에서 바이오 접착제가 코팅된 전도성 섬유에 활물질층을 코팅한 다음 다공성 분리막을 코팅하여 음극 섬유상 전극 구조체의 특성을 살펴보았다. 다공성 분리막은 섬유상 양극에도 코팅하여 적용 가능하다. 본 실시예에서 사용된 다공성 분리막은 polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP)-아세톤-물로 이루어진 용액에서 phase inversion 현상을 이용하여 형성된다. 다공성 분리막은 상기 die-coating 방법으로 코팅하였다.

[134] 그 결과, 도 10에서 보는 바와 같이, 음극 활물질 코팅 관 지름이 1.8 mm 일 때 선밀도 0.72 mAhcm^{-1} 을 가짐을 확인하였으며, 반복 측정에서도 안정적 충방전 특성을 가짐을 확인하였다. 여기서 충방전은 3 cm 길이의 양극 섬유 전극에 0.3 mA의 전류를 가하여 실시하였다.

[135]

[136] **2.4 섬유상 완전 전지의 제조 및 특성**

[137] 섬유상 완전전지는 위에서 제작된 PVDF-HFP 기반 다공성 분리막이 코팅된 양극 섬유상 구조체와 음극 섬유상 구조체를 이용하여 제조하였다. 양극 섬유상 구조체와 음극 섬유상 구조체의 물리적 접촉을 추가적으로 강화시키기 위하여 섬유상 양, 음극 구조체를 인접하여 접촉 한 후 PVDF-HFP 다공성 분리막을 추가로 코팅하여 섬유상 양극-음극-분리막 일체형 구조체를 형성하였다. 액체 전해질로 1 M 농도의 LiTFSI 가 녹은 ethylene carbonate (EC): dimethyl carbonate (DMC)= 1:1 부피비의 전해액을 사용하였다. 이 섬유상 배터리 구조체를 비이커셀, 파우치셀, 튜브셀 등의 형태로 조립하였다. 그 결과 도 11에서 보는 바와 같이 양, 음극 활물질 코팅 관 2.0 mm 일 때 섬유상 완전전지 선밀도 1.45 mAhcm^{-1} 을 가짐을 확인하였으며, 반복 측정에서도 안정적 충방전 특성을 가짐을 확인하였다. 여기서 충방전은 4 cm 길이의 섬유상 배터리에 0.4 mA의 전류를 가하여 실시하였다. 또한 양, 음극 활물질 코팅 관 1.4 mm 일 때의 섬유상 완전전지의 1000회 반복 구부림 평가 시 도 12에서 나타내는 바와 같이 매우 안정정인 전압 유지율을 보임을 확인하였다. 도 13a 및 도 13b에서는 도 12에서 사용된 것과 동일한 섬유상 완전전지가 구부림 직경 10 mm에서 안정적인 충-방전 특성을 보임을 나타내고 있다.

[138]

[139] **실시예 3. 활물질 박리 방지를 위한 바이오 접착제 기반 계면강화막 코팅**

[140] 일 구체예에서 제안하는 상기 바이오 접착제는 1차 나노와이어 형태로, 이를 자기조립하여 형성한 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 상기 자기조립 네트워크는 나노크기의 기공을 가지고 있어 Li 이온은 빠져나갈 수 있으나, 활물질은 통과할 수 없어, Li 이온의 이동을 방해하지 않으면서도 활물질의 박리를 방지할 수 있는 계면 강화막 역할을 할 수 있다.

[141] 상기 실시예 1.3에 따른 단결탄소나노튜브의 0.2 mL용액 ($3 \times 10^{14}/\text{mL}$)과 상기의 p8GB#1 파지 용액 0.15 mL ($1 \times 10^{14}/\text{mL}$)를 1% w/v 소듐 콜레이트(sodium cholate) 용액 10 mL에 혼합한 후, 반투과성 멤브레인(semipermeable dialysis membrane; SpectrumLab, MWCO 12,000~14,000, product # 132 700) 튜브 안에 상기 혼합물을 넣은 다음, 상기 멤브레인 튜브를 3차 증류수에 대하여 투석을 진행하였다. 투석 시작 후 약 16시간이 지나자 상기 멤브레인 튜브 면을 따라서 얇은 전자 시트가 형성되었다. 그 다음, 상기 멤브레인 튜브를 3차 증류수에 옮겨 넣고 멤브레인 튜브를 비틀어 물속에서 전자 시트를 얻었다. 상기 전자 시트는 바이오접착제와 전도성 탄소나노튜브로 이루어진 네트워크 구조를 가짐으로써

탄소소재를 포함한 활물질 상에 코팅하면 계면 강화막 역할을 할 수 있다.

- [142] 물속에서 얻은 상기 전자시트를 양극 활물질이 코팅된 탄소 섬유로 들어올린 후 공기 중에서 건조시켜 계면 강화막을 형성하였다. 도 14a 및 도 14b는 전도성 섬유 상에 코팅된 양극 활물질 위에 바이오접착제 기반 계면 강화막이 코팅된 모습으로, 양극활물질이 쉽게 떨어져 나오지 않음을 확인할 수 있다.

[143]

- [144] 실시예 4. 섬유상 전극의 선에너지 밀도 증가를 위한 섬유상 전극의 프레스싱 공정

- [145] 탄소 섬유에 활물질 및 분리막이 코팅된 상기 전극 섬유를 롤 프레스 장치에 통과시켰다. 롤 프레스 장치의 상부 또는 하부 롤 중에 적어도 한 부분은 탄성을 가지는 소재 (예, 고무)로 쌓여있는 형태를 가지며, 이는 균일한 압력 분산 효과 및 섬유 전극의 파괴를 최소화 하는 효과가 있다. 도 15a 및 도 15b는 프레스싱 전후의 전극섬유의 단면을 보여준다. 본 실시예에서 적용한 프레스싱 압력은 대략 100 N 이었으나, 상기 압력은 절대적인 값이 아니며, 전극실의 제조 조건에 따라 달라질 수 있다. 도 16a 및 도 16b는 각각 프레스싱 공정 적용 전후에 따른 양극 섬유상 전극 구조체의 충방전 개선 특성을 나타낸 도면이다.

[146]

- [147] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

청구범위

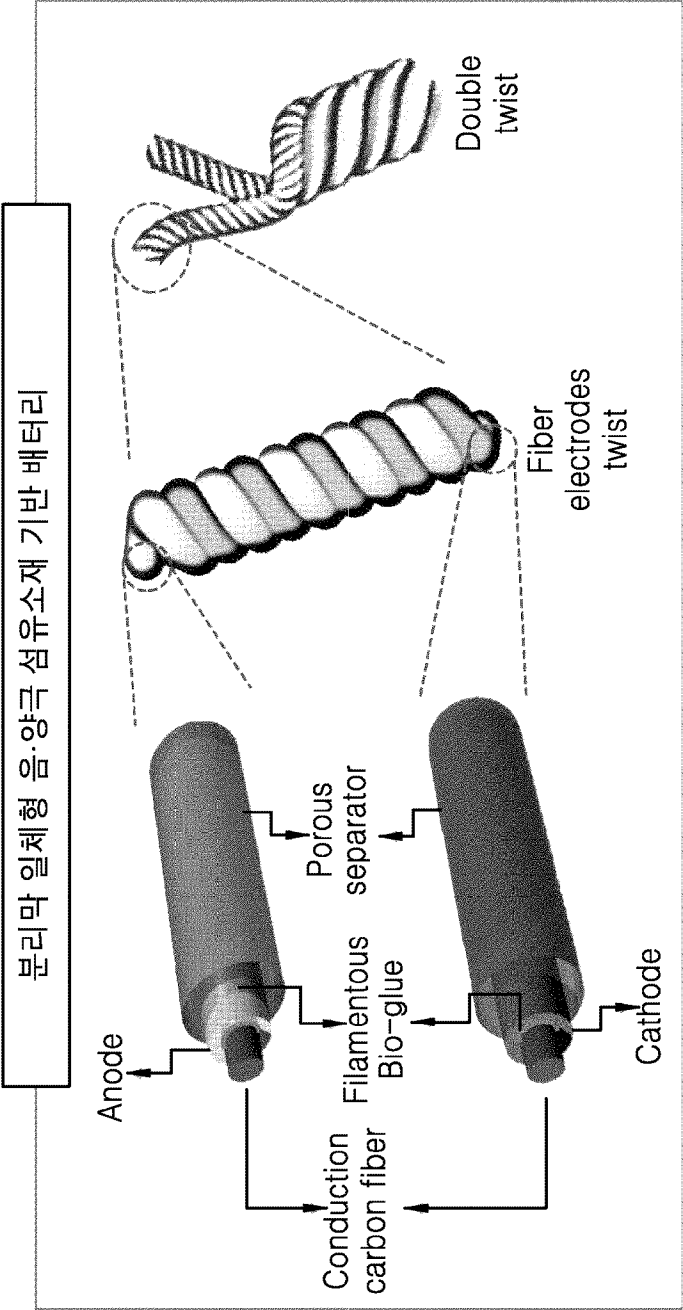
- [청구항 1] 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유;
상기 전도성 섬유의 외면을 덮는 활물질층; 및
상기 활물질층 상에 형성된 분리막;
을 포함하는 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과 상기 분리막 사이, 및 상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에 바이오 접착제가 도입되고,
상기 바이오 접착제는 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지를 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유는 전도성 탄소 섬유, 탄소 성분 함유 전도성 고분자 섬유, 및 탄소 성분 함유 전도성 금속 섬유 중 적어도 하나를 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 전도성 금속 섬유는 SUS, Al, Cu, Ni 또는 이들의 조합으로 이루어진 섬유인 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 활물질층은 활물질과 그래피틱 물질의 복합체를 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 활물질층은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, 단 $x+y+z=1$), FeF_3 , BiF_3 , BiOF , FeOF 폴리이미드 (PI), 퀴논, 및 피로멜리틱 디이미드(pyromellitic dimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 활물질층은 카본, Si, SiO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), MoS_2 , 활성탄, 그래핀, 도핑된 그래핀, 탄소나노튜브, 및 변형된 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 분리막은 전해질을 포함하는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 전해질은 리튬염이 용해되어 있는 것인 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 10] 제2항에 있어서,

- 상기 파지는 탄소 물질에 대한 결합능을 갖도록 유전적으로 조작된 파지인 것인 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 11] 제2항에 있어서,
상기 바이오 접착제는 시트 형태를 갖는 것인 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 시트의 내부 구조는 퍼콜레이트 네트워크(percolated network) 구조를 갖는 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 13] 제2항에 있어서,
상기 파지는 필라멘트성(filamentous) 파지인 것인 섬유상 전극 구조체.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 섬유상 전지.
- [청구항 15] 하나 이상의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 양극 전극; 및 하나 이상의 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체를 포함하는 음극 전극;을 포함하고,
상기 양극 전극과 음극 전극은 서로 꼬아지거나 겹쳐지거나 직조된 것인 섬유상 전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 섬유상 전지는 리튬 이차 전지인 것인 섬유상 전지.
- [청구항 17] 탄소 성분을 포함하는 전도성 섬유를 제공하는 단계;
상기 전도성 섬유의 외면에 활물질층을 형성하는 단계; 및
상기 활물질층의 외면에 분리막을 형성하는 단계;
를 포함하는 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체의 제조 방법,
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이, 상기 활물질층과 상기 분리막 사이, 및 상기 활물질층 내부 중 적어도 한 곳에, 탄소물질에 결합능을 갖는 펩티드가 디스플레이된 파지를 포함하는 바이오 접착제를 도입하는 단계를 더 포함하는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 바이오 접착제를 용매에 분산시킨 용액을 이용하여 상기 전도성 섬유를 코팅함으로써, 상기 바이오 접착제를 상기 전도성 섬유와 상기 활물질층 사이에 도입하는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법.
- [청구항 20] 제17항에 있어서,
상기 활물질층을 형성하기 위한 조성물에 상기 바이오 접착제를 함께 분산시킴으로써 상기 바이오 접착제를 상기 활물질층 내부에 도입하는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법.
- [청구항 21] 제17항에 있어서,
상기 활물질층을 형성하는 단계 및 상기 분리막을 형성하는 단계는,

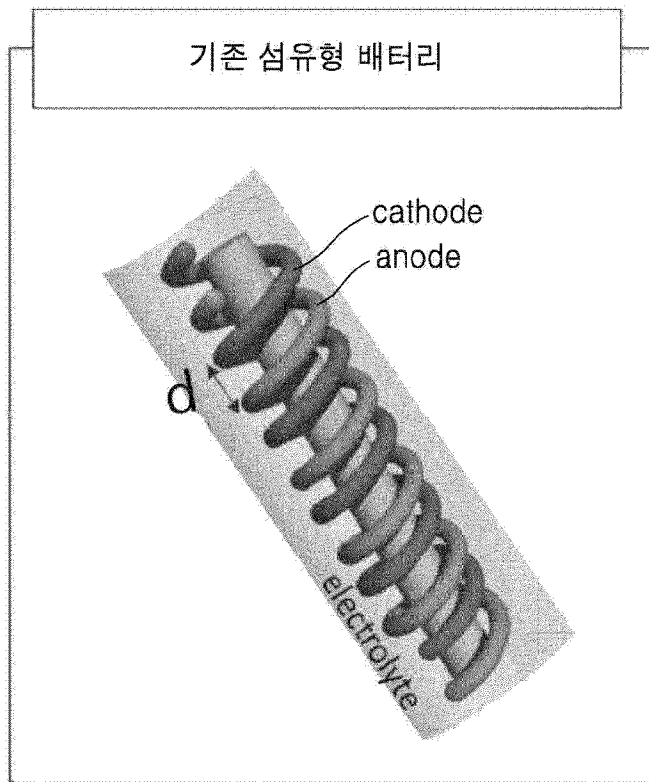
전도성 섬유를 활물질 함유 용기 및 분리막 함유 용기를 연속적으로 통과하도록 하는 연속 공정으로 이루어지는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법.

- [청구항 22] 제 17항에 있어서,
상기 분리막을 형성하는 단계 후 프레싱하는 단계를 더 포함하는 섬유상 전극 구조체의 제조 방법.

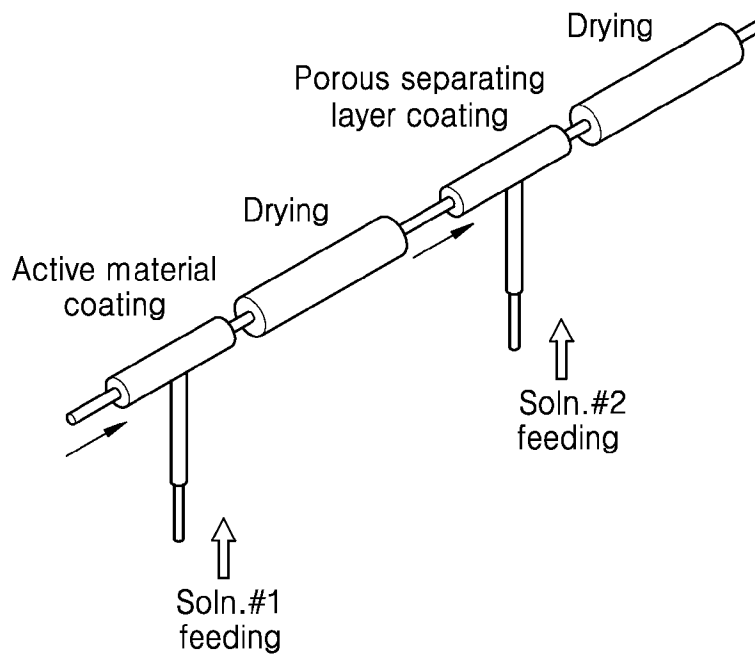
[도1]



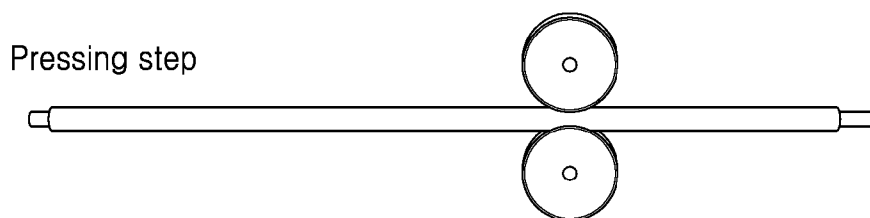
[도2]



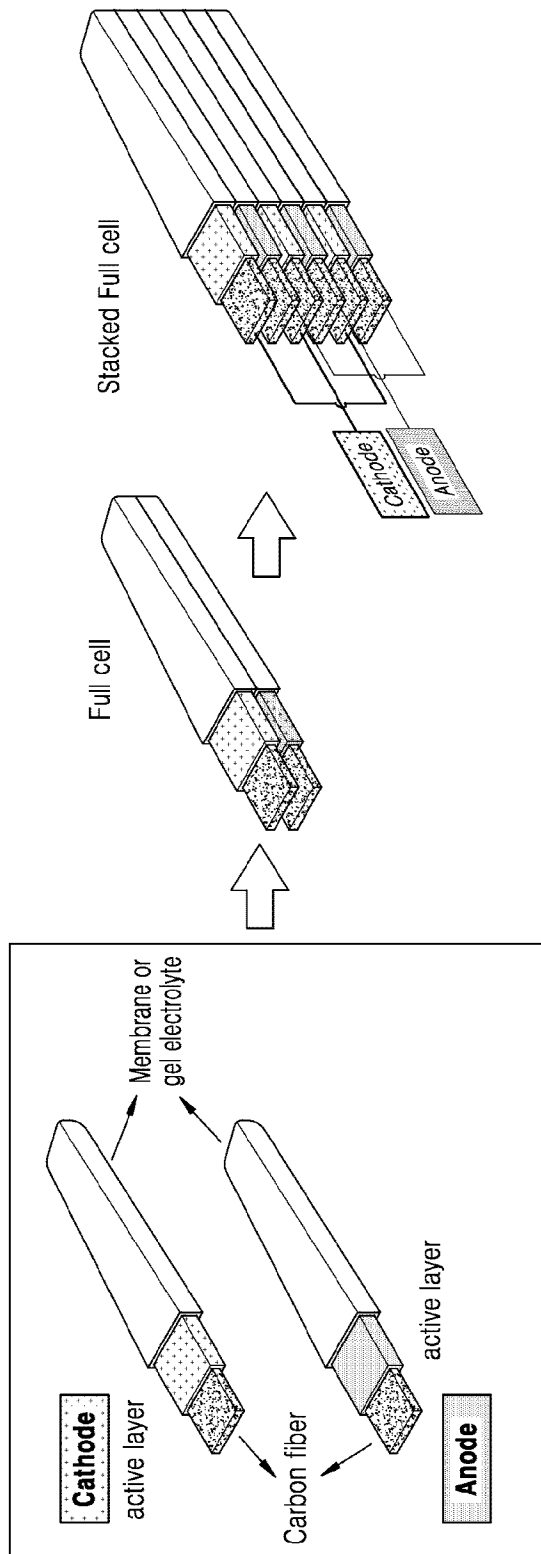
[도3]



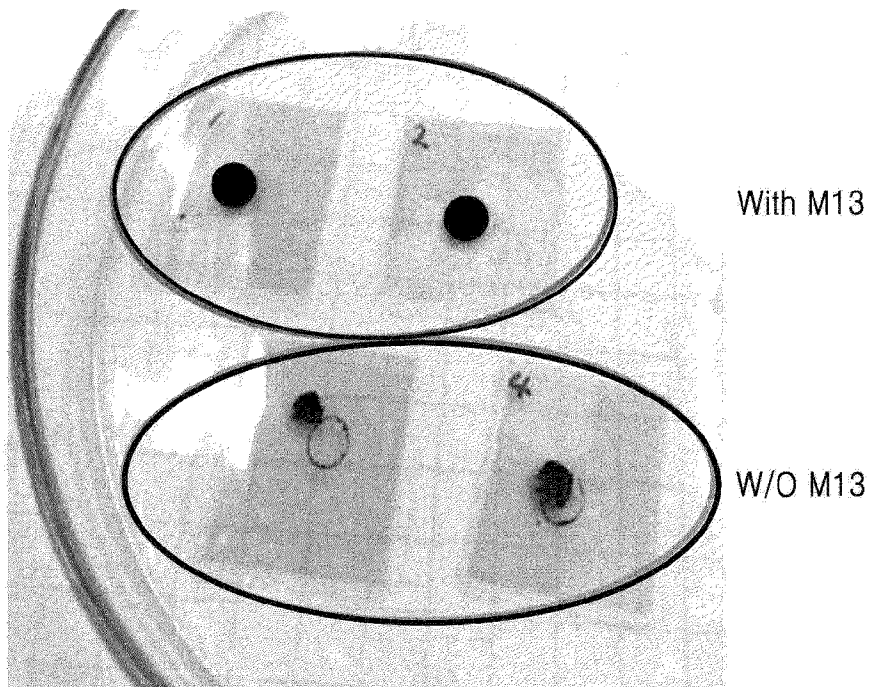
[도4]



[도5]



[도6]



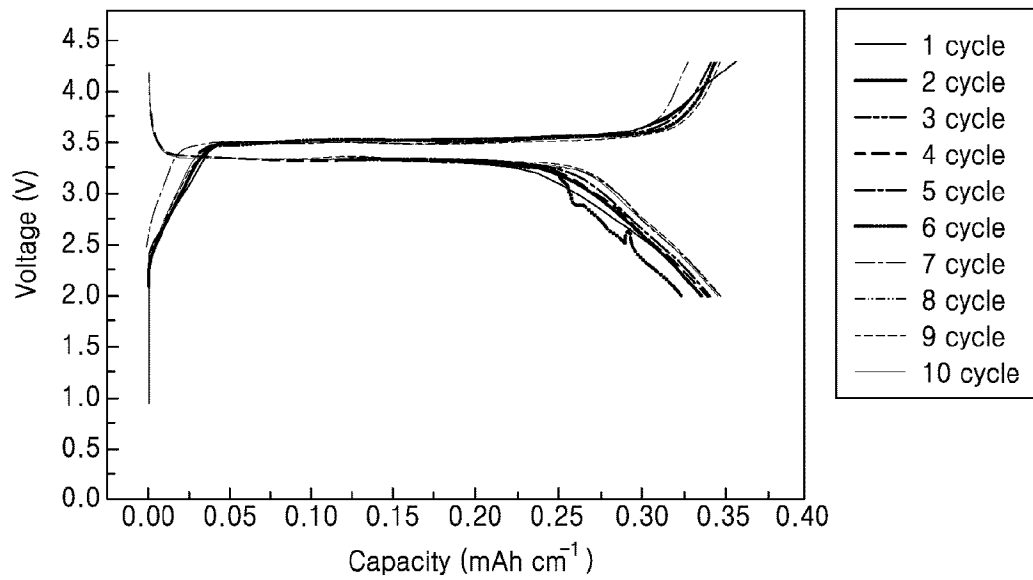
[도7]

(a) 바이오 접착제 코팅 없음

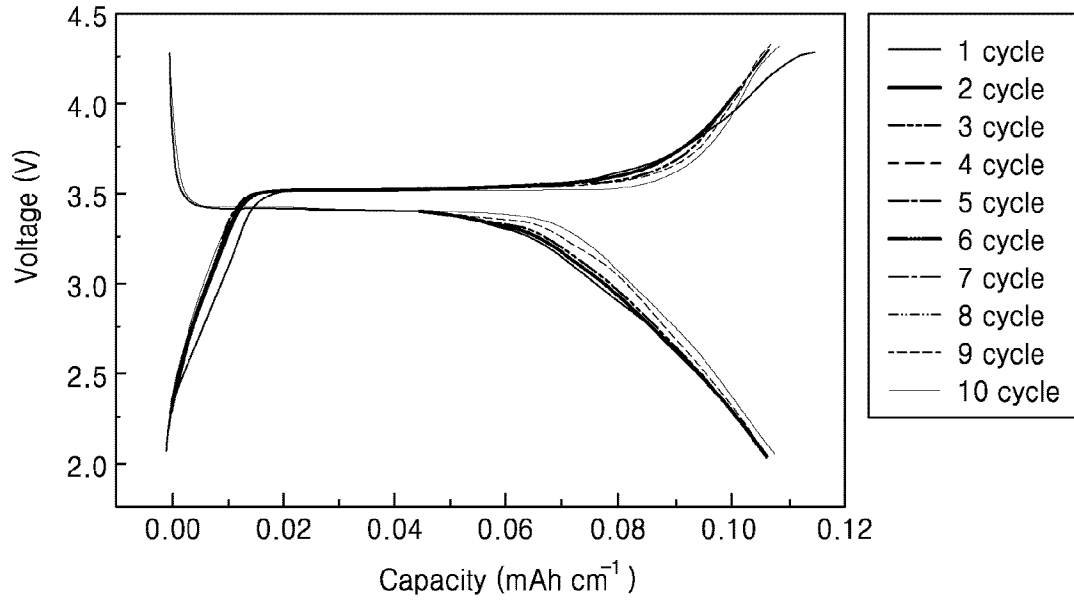
(b) 바이오 접착제 코팅 있음



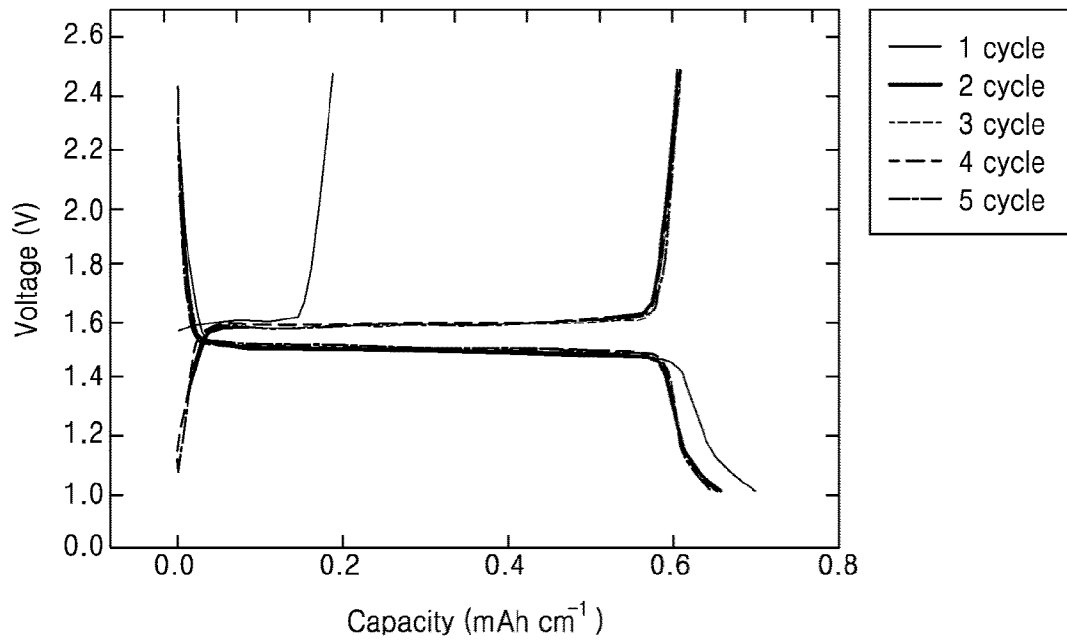
[도8]



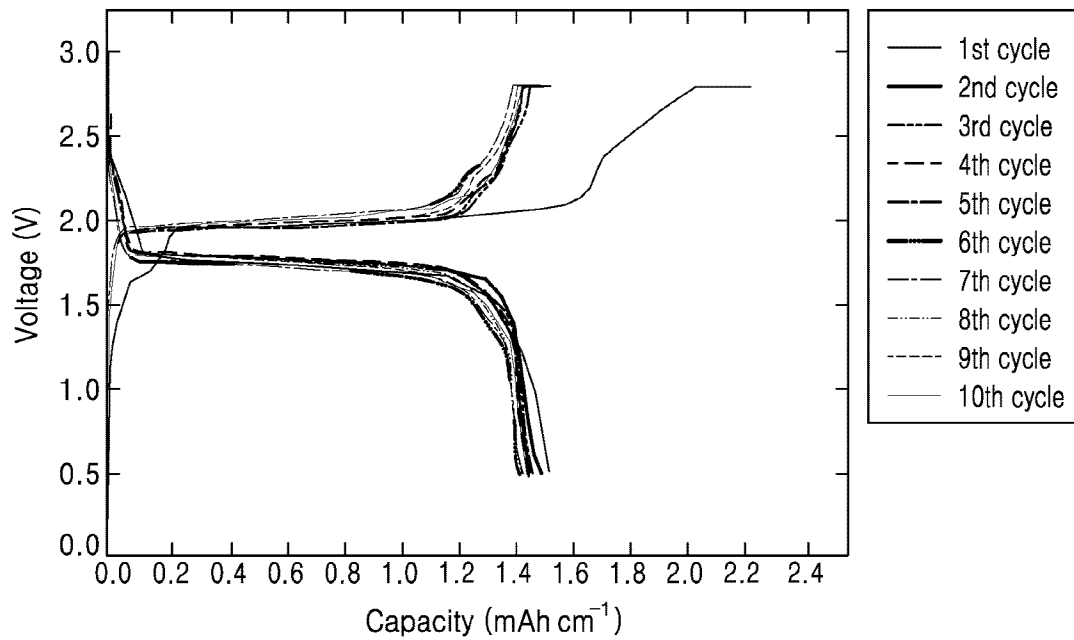
[도9]



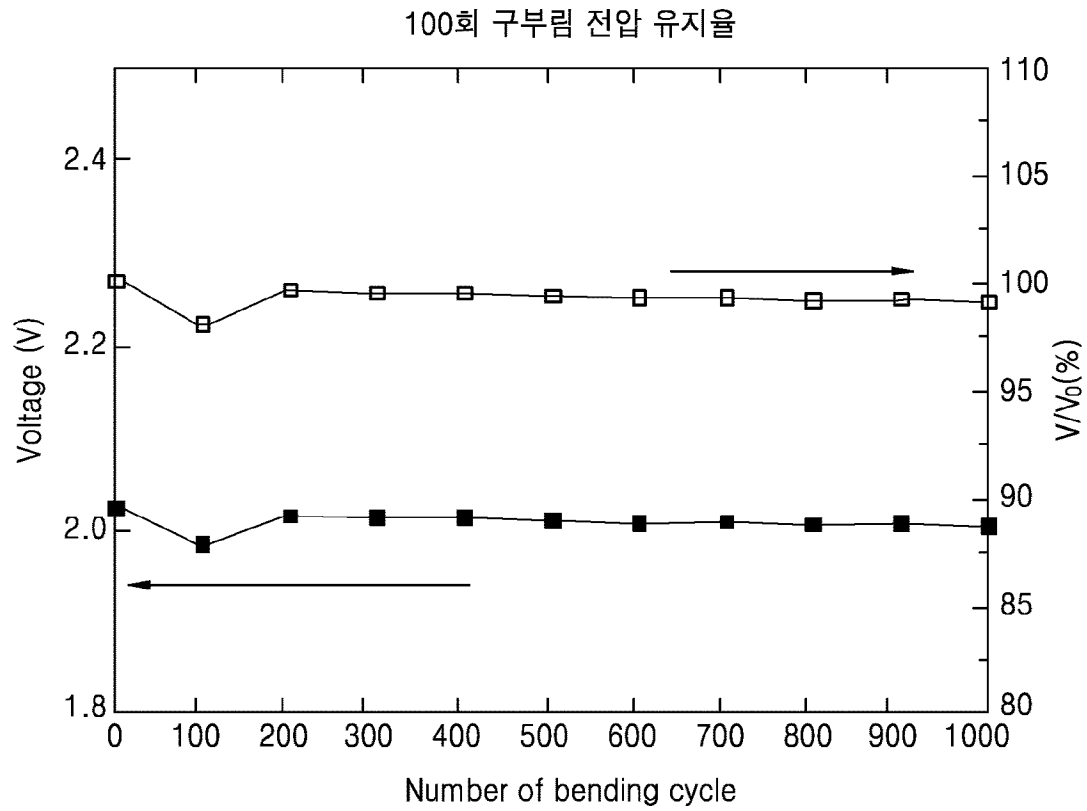
[도10]



[도11]

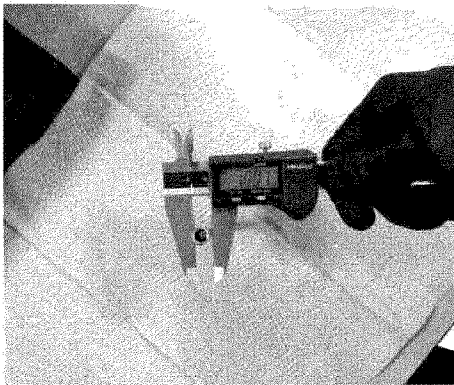


[도12]

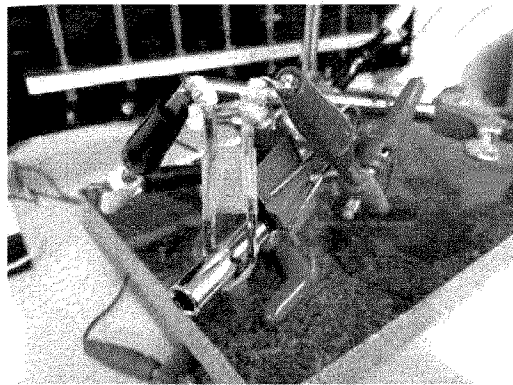


[도13a]

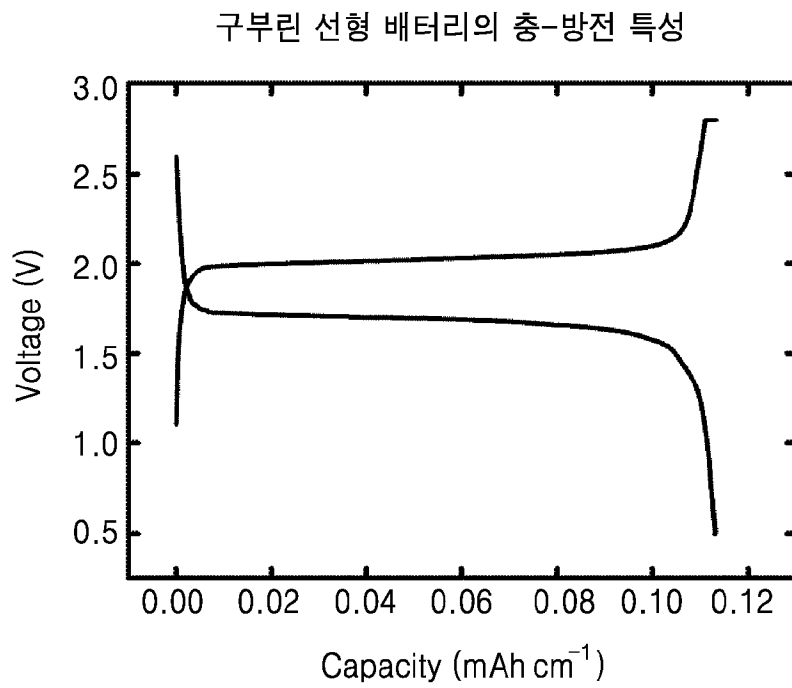
구부림 반경 10mm



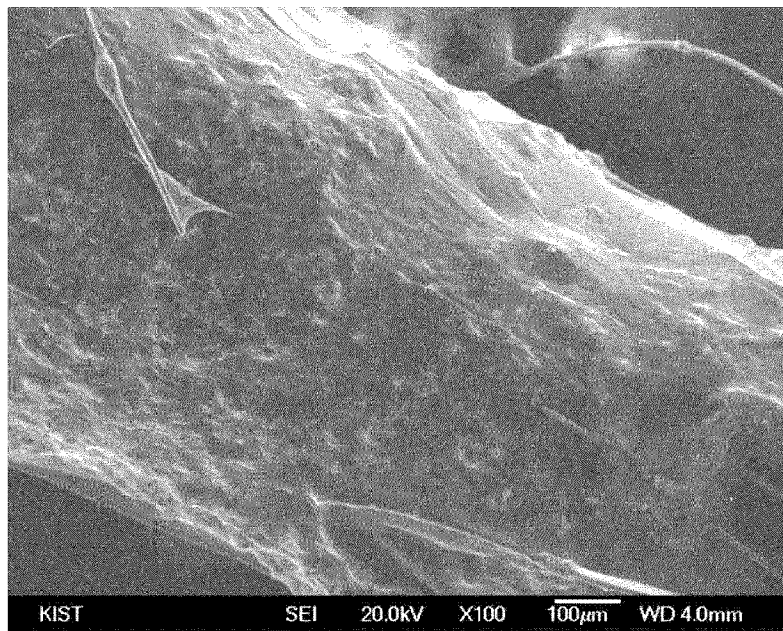
구부림 평가 사진



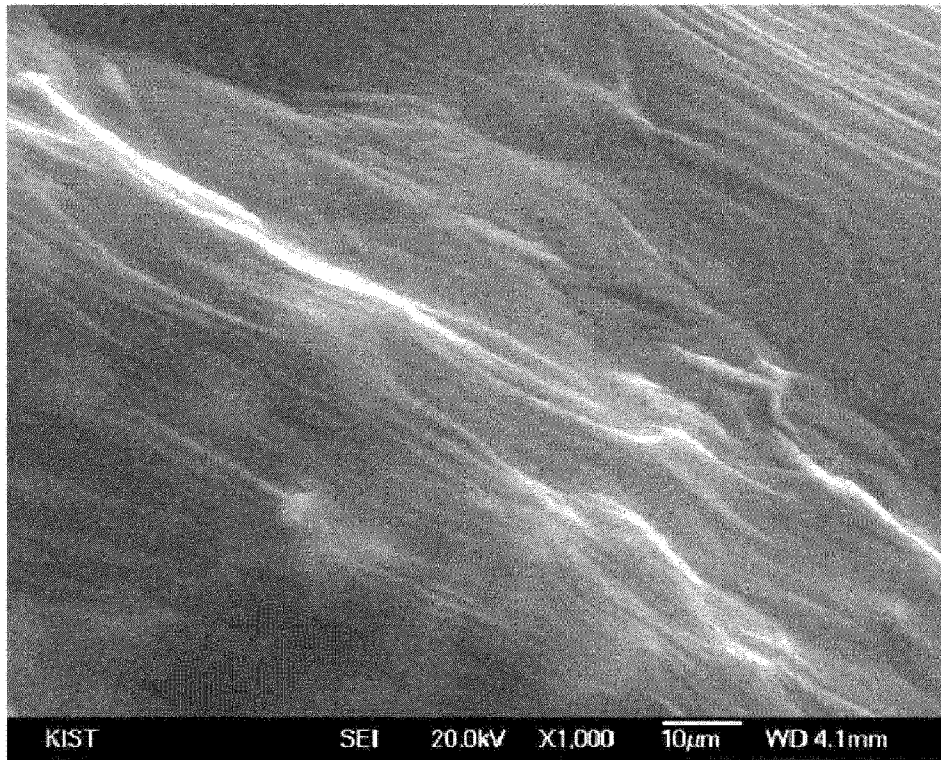
[도13b]



[도14a]

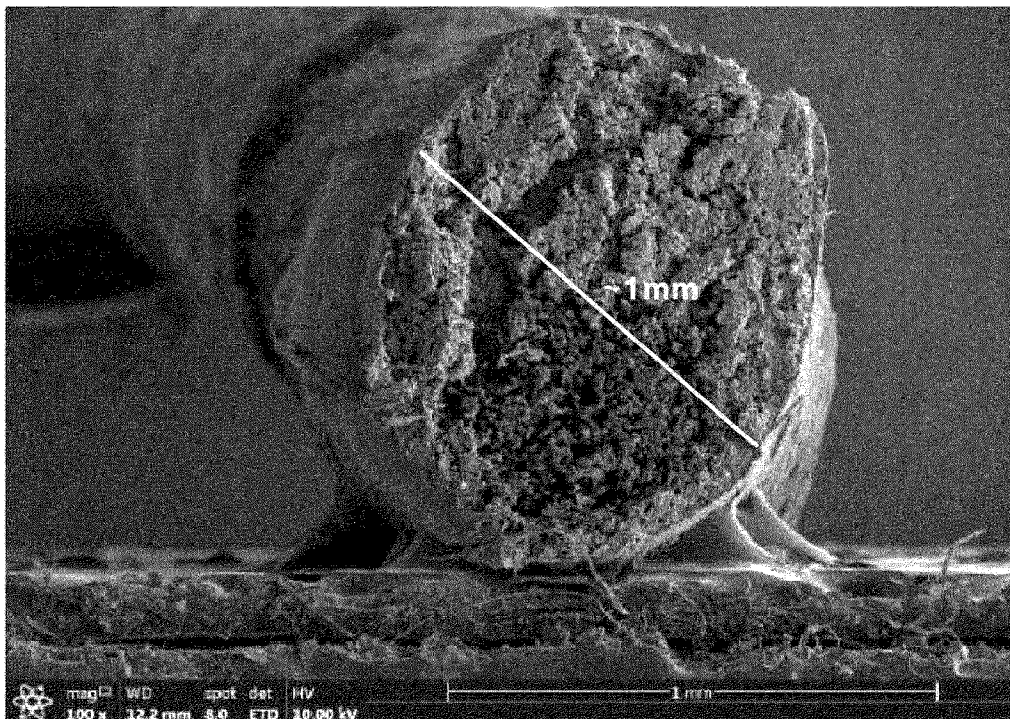


[도14b]



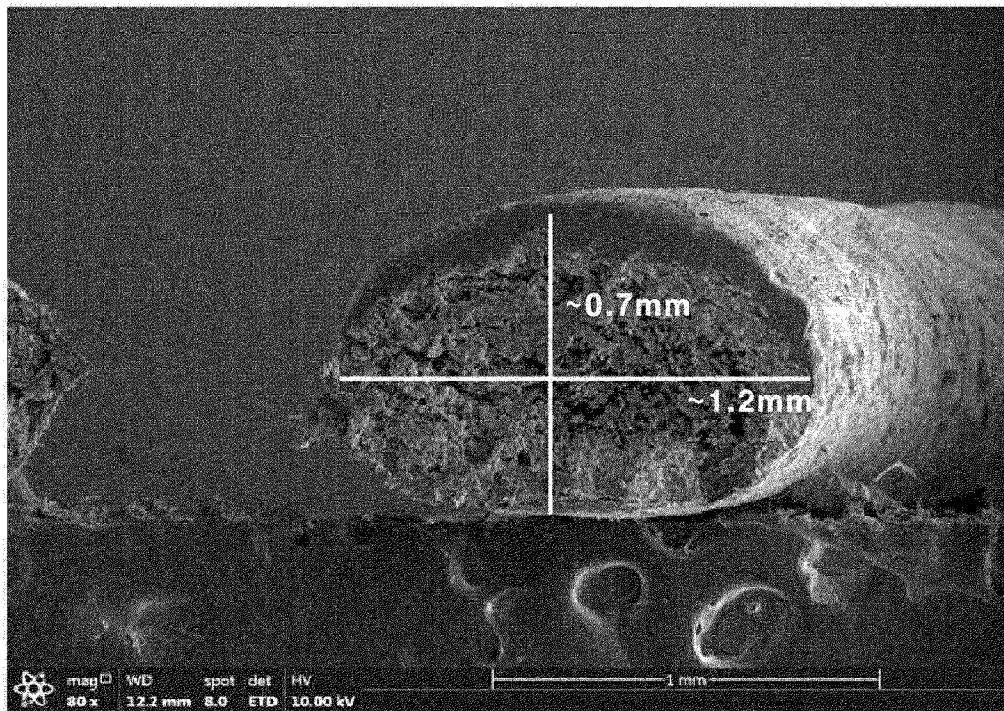
[도15a]

(a) before pressing



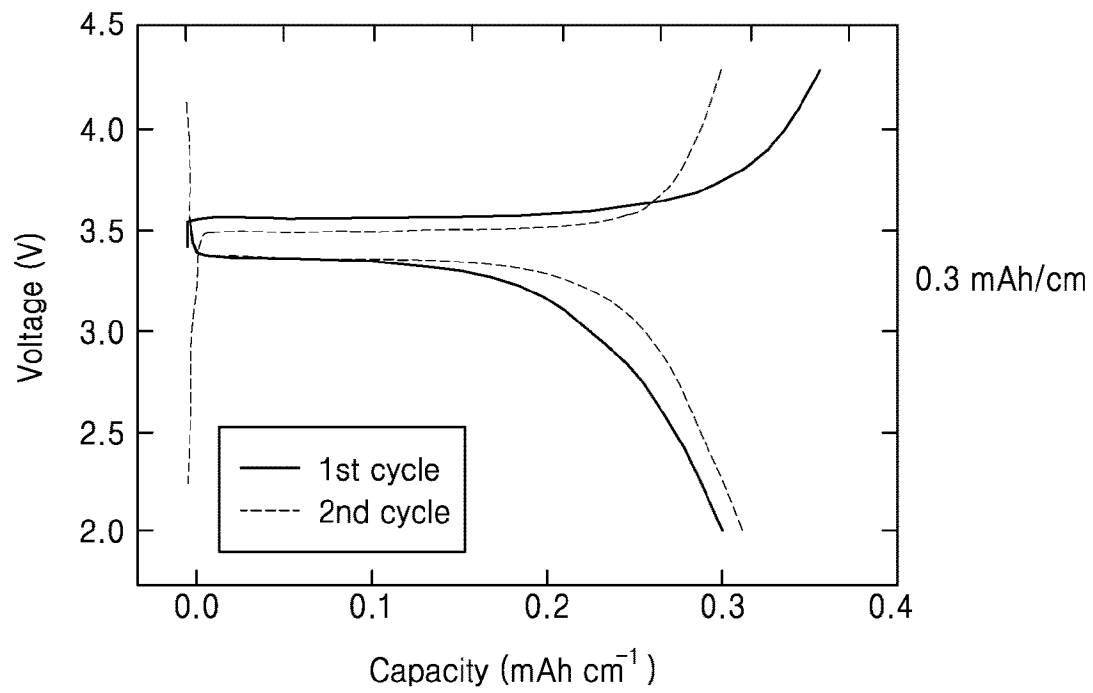
[도15b]

(b) after pressing

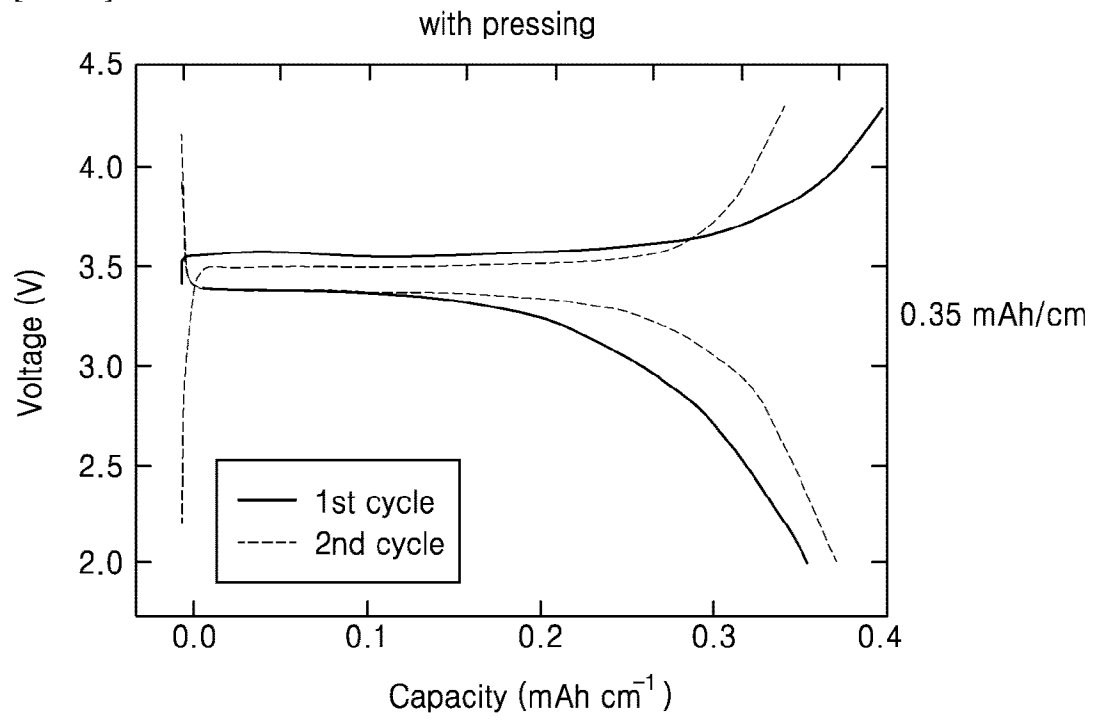


[도16a]

without pressing



[도16b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/004180**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/74(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C09J 189/00(2006.01)i, C07K 7/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13; H01G 11/22; H01L 51/00; H01L 29/16; H01M 4/80; H01M 10/04; H01M 2/02; H01M 4/74; H01M 4/36; H01M 10/056; H01M 10/058; H01M 10/052; C09J 189/00; C07K 7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: separation membrane integrated fibrous electrode structure, conductive fiber, bio adhesive, peptide, fabric battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0100461 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 September 2015 See paragraphs [0020], [0029], [0034]-[0043], [0083]-[0085]; claims 1-13; and figure 16.	1-22
Y	KR 10-2011-0107196 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 30 September 2011 See paragraphs [0010]-[0024], [0052], [0053]; claims 1-23; and figures 8, 9.	1-22
Y	KR 10-2015-0122053 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 October 2015 See paragraphs [0009]-[0031]; and claims 1-23.	2,10-13,18-20
A	KR 10-2008-0010166 A (LG CHEM, LTD.) 30 January 2008 See the entire document.	1-22
A	KR 10-1538754 B1 (ORANGE POWER LTD.) 30 July 2015 See the entire document.	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 JULY 2017 (20.07.2017)

Date of mailing of the international search report

20 JULY 2017 (20.07.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/004180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0100461 A	02/09/2015	KR 10-1632109 B1	20/06/2016
KR 10-2011-0107196 A	30/09/2011	KR 10-1652404 B1	30/08/2016
		US 2011-0235241 A1	29/09/2011
		US 9607771 B2	28/03/2017
KR 10-2015-0122053 A	30/10/2015	KR 10-1684580 B1	09/12/2016
		US 2015-0305163 A1	22/10/2015
		US 2015-0376596 A1	31/12/2015
		US 9226403 B2	29/12/2015
		US 9493764 B2	15/11/2016
KR 10-2008-0010166 A	30/01/2008	KR 10-0918751 B1	24/09/2009
KR 10-1538754 B1	30/07/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/74(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/056(2010.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C09J 189/00(2006.01)i, C07K 7/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13; H01G 11/22; H01L 51/00; H01L 29/16; H01M 4/80; H01M 10/04; H01M 2/02; H01M 4/74; H01M 4/36; H01M 10/056; H01M 10/058; H01M 10/052; C09J 189/00; C07K 7/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막 일체형 섬유상 전극 구조체, 전도성 섬유, 바이오 접착제, 펄티드, 패브릭 배터리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0100461 A (한국과학기술원) 2015.09.02 단락 [0020], [0029], [0034]-[0043], [0083]-[0085]; 청구항 1-13; 및 도 16 참조.	1-22
Y	KR 10-2011-0107196 A (삼성전자주식회사 등) 2011.09.30 단락 [0010]-[0024], [0052], [0053]; 청구항 1-23; 및 도 8, 9 참조.	1-22
Y	KR 10-2015-0122053 A (한국과학기술연구원) 2015.10.30 단락 [0009]-[0031]; 및 청구항 1-23 참조.	2, 10-13, 18-20
A	KR 10-2008-0010166 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.30 전체 문헌 참조.	1-22
A	KR 10-1538754 B1 ((주)오렌지파워) 2015.07.30 전체 문헌 참조.	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 20일 (20.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 20일 (20.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



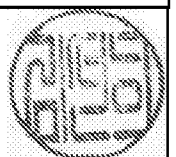
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0100461 A	2015/09/02	KR 10-1632109 B1	2016/06/20
KR 10-2011-0107196 A	2011/09/30	KR 10-1652404 B1	2016/08/30
		US 2011-0235241 A1	2011/09/29
		US 9607771 B2	2017/03/28
KR 10-2015-0122053 A	2015/10/30	KR 10-1684580 B1	2016/12/09
		US 2015-0305163 A1	2015/10/22
		US 2015-0376596 A1	2015/12/31
		US 9226403 B2	2015/12/29
		US 9493764 B2	2016/11/15
KR 10-2008-0010166 A	2008/01/30	KR 10-0918751 B1	2009/09/24
KR 10-1538754 B1	2015/07/30	없음	