



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0108945  
(43) 공개일자 2020년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/66* (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)  
*C08K 3/08* (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)  
*H01B 1/04* (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)  
*H01B 5/14* (2006.01) *H01G 11/68* (2013.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01)  
 (52) CPC특허분류  
*H01M 4/668* (2013.01)  
*H01B 3/30* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2019-0027439  
 (22) 출원일자 2019년03월11일  
 심사청구일자 2019년03월11일

(71) 출원인  
**연세대학교 산학협력단**  
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
**포항공과대학교 산학협력단**  
 경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
 (72) 발명자  
**김병수**  
 서울특별시 서대문구 수색로6길 43, 106동 403호  
 (남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)  
**구민수**  
 서울특별시 서대문구 연희로10가길 51-12, 304호  
 (연희동)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인다나**

전체 청구항 수 : 총 15 항

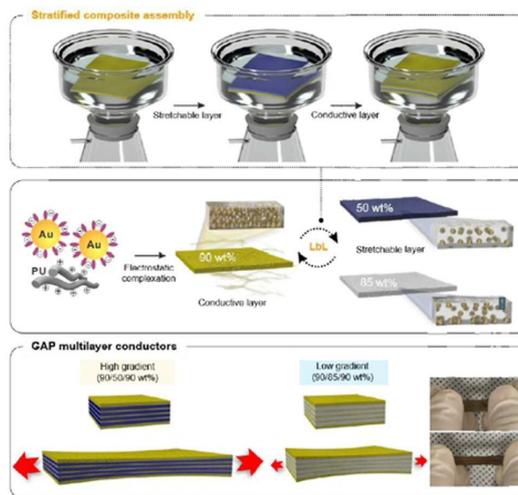
(54) 발명의 명칭 **적층된 밀도구배 신축성 전극 및 이에 기반한 고탄성 고효율 전지**

**(57) 요약**

본 발명은 전도성 물질 및 신축성 고분자를 포함하며, 다층으로 제조되어 구배를 가지는 전도성 복합체에 관한 것이다.

상기 전도성 복합체는 제조 공정이 단순하여 대량 생산에 용이하고, 연신성과 방향성에 제한을 받지 않으며, 다양한 사용 용도에 맞게 연신성 및 전도성의 조절이 가능하다. 또한, 다층의 구조는 여러 스케일(scales)에서 복합 내부 구조(composite internal architecture)를 제어할 수 있으므로, 최대 300%의 변형율에서 측면 및 횡-단면 모두에서 금속 전도성(metallic conductivity)을 유도할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

- H01B 5/14 (2020.05)
- H01G 11/28 (2013.01)
- H01G 11/68 (2013.01)
- H01M 10/052 (2013.01)
- H01M 10/054 (2013.01)
- H01M 10/36 (2013.01)
- H01M 4/02 (2013.01)
- H01M 4/13 (2013.01)
- H01M 4/667 (2013.01)

**송우진**

경기도 시흥시 신천로83번길 6, 301호(신천동, 풍남빌라)

(72) 발명자

**박수진**

울산광역시 남구 중앙로290번길 53, 104동 603호(신정동, 강변 센트럴하이츠)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018053117
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발사업-나노소재기술개발사업
연구과제명	자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.07.01 ~ 2022.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	CASE-2015M3A6A5072945
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	웨어러블 센서 플랫폼 및 인터랙션 기술 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2015.11.01 ~ 2020.08.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 전도성층; 및  
제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 신축성층을 포함하고,  
상기 전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 80 내지 95 중량%이며,  
상기 신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 90 중량%이고,  
상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가지며, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층되고, 최외부층 중 양층은 전도성층이며, 총 층수는 3층 이상인 전도성 복합체.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 85 내지 95 중량%이고,  
신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 60 중량%인 전도성 복합체.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 90 내지 95 중량%이고,  
신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 80 내지 90 중량%이며,  
상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가지는 것인 전도성 복합체.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
제 1 신축성 고분자 및 제 2 신축성 고분자는 각각 폴리우레탄(polyurethane), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리이소프렌(polyisoprene)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 전도성 복합체.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
제 1 전도성 물질 및 제 2 전도성 물질은 각각 금 나노입자, 은 나노입자, 구리 입자, 탄소나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것인 전도성 복합체.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 1 전도성 물질 및 제 2 전도성 물질은 각각 평균 직경이 1 내지 100 nm인 전도성 복합체.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

전도성 복합체에 포함되는 전도성층 및 신축성층의 총 층수는 3 내지 15인 전도성 복합체.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

전도성 복합체의 두께는 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 전도성 복합체.

#### 청구항 9

(S1) 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계;

(S2) 상기 전도성층 상에 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 제 2 혼합물을 사용하여 신축성층을 형성하는 단계; 및

(S3) 상기 신축성층 상에 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 단계 (S2) 및 단계 (S3)을 1회 이상 수행하여 총 층수가 3층 이상인 전도성 복합체를 제조하는 제 1 항에 따른 전도성 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

전도성 복합체에 포함되는 전도성층 및 신축성층의 총 층수는 3 내지 15인 전도성 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 9 항에 있어서,

전도성층 및 신축성층은 각각 제 1 혼합물 및 제 2 혼합물을 진공여과하여 필름형태로 제조하는 것인 전도성 복합체의 제조 방법.

#### 청구항 12

전도성 복합체; 및

상기 전도성 복합체 상에 위치하는 전극 활물질층을 포함하며,

상기 전도성 복합체는 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 전도성층; 및

제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 신축성층을 포함하고,

상기 전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 80 내지 95 중량%이며,

상기 신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 90 중량%이고,

상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가지며, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층

되고, 최외부층 중 양층은 전도성층이며, 총 층수는 3층 이상인 전기화학소자용 전극.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,  
전극 활물질층의 두께는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 전기화학소자용 전극.

**청구항 14**

양극;  
음극; 및  
상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며,  
상기 양극 및 음극 중 적어도 하나의 전극은 제 12 항에 따른 전기화학소자용 전극인 전기화학소자.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서,  
전기화학소자는 수계 이차 메탈 이온 전지, 리튬 이차 전지, 나트륨 이차 전지 또는 수퍼 캐패시터인 전기화학 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적층된 밀도구배 신축성 전극 및 이에 기반한 고탄성 고효율 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 신축성 전자 기기(stretchable electronics)의 급속한 발전은, 착용할 수 있는 건강 관리 장치(healthcare devices), 전자 피부(electronic skin), 인공 근육(artificial muscles) 및 신경보철 삽입물(neuroprosthetic implants)에 대한 수요가 증가함에 따라 가속화되었다. 이러한 장치의 스펙트럼을 넓히기 위한 기본 조건은, 큰 기계적 변형(mechanical strain)에서 안정적인 전기 전도성 유지하는 전도성 복합체를 개발하는 것이다.

[0004] 전도성 복합체를 설계하기 위해 가장 많이 사용되는 두 가지 전략이 있다.

[0005] 첫 번째 전략은, 전도성 물질을 탄성 기재(elastomeric substrate)의 표면에 증착하여, 변형(deformation)시 안정적인 전도성을 구현하는 방법이다. 이러한 전도성 복합체의 표면은 buckled, wrinkled, waved, crumpled 또는 island 구조를 가지며, 퍼콜레이션 네트워크(percolation network)를 유지하면서 기계적 응력(mechanical stress)을 수용한다. 상기 방법은 높은 신축에서 안정적인 전도성을 구현 할 수 있지만, 전도성층의 부피가 작고, 제조 공정이 복잡하므로, 상기 구조의 적용 가능성은 낮다.

[0006] 두 번째 전략은, 탄성 고분자(elastomeric polymers)에 분산된 전도성 필러(conductive fillers)를 통해 전도성을 얻는 고분자 나노 복합체를 제조하는 방법이다. 상기 방법은 다양한 나노입자(NPs), 나노와이어 및 나노튜브를 포함하는 복합체의 제조가 가능하고, 공정이 간단하여 제조 단가가 낮은 장점이 있다.

[0007] 그러나 고분자 나노 복합체는 신축성(stretchability)과 전도성(conductivity) 사이의 상충 관계로 (trade-off relation) 신축 시 안정적인 전도성 유지가 어렵다. 예를 들어, 탄성체(엘라스토머) 함량이 높은 복합체는 일반적으로 높은 변형(strain behavior)을 나타내지만, 낮은 전기 전도도(electrical conductivity)를 가진다. 반면에, 전도성 성분의 높은 로딩(loading)은 전기 전도도는 높으나, 기계적 결함(mechanical failure)이 발생하

여 낮은 신축성을 보인다.

[0008] 따라서, 높은 전도성과 신축성을 가지는 복합체를 어떻게 제작할 것인가의 문제는 여전히 존재한다.

[0009] 본 발명의 발명자들은 신축성 고분자와 전도성 필러의 자가 조립 성질을 이용하여 진공여과(vacuum-assisted filtration, VAF) 및 다층박막적층법(layer-by-layer assembly, LbL)을 통해 전도성 복합체를 제작하였다. LbL 적층법은 고도로 정연한 구조(architectures)를 제조할 수 있으므로, 연속 조립(sequential assembly)을 통해 높은 전도도(conductance)를 가능하게 하며, 두께에 대한 미세한 나노스케일 제어가 가능하다. 본 발명에 따른 재료공학 기술(material engineering techniques)을 통해 구조가 제어되고, 나노-, 마이크로- 및 매크로-스케일 구조를 포함하는 다중 스케일의 전도성 복합체를 제작 할 수 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 높은 신축성 및 안정적인 전기 전도도를 유지하기 위하여, 두 가지 타입의 고분자 복합체를 적층한 신개념의 전도성 복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 전도성층; 및

[0014] 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 신축성층을 포함하고,

[0015] 상기 전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 80 내지 95 중량%이며,

[0016] 상기 신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 90 중량%이고,

[0017] 상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가지며, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층되고, 최외부층 중 양층은 전도성층이며, 총 층수는 3층 이상인 전도성 복합체를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 (S1) 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계;

[0020] (S2) 상기 전도성층 상에 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 제 2 혼합물을 사용하여 신축성층을 형성하는 단계; 및

[0021] (S3) 상기 신축성층 상에 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계를 포함하며,

[0022] 상기 단계 (S2) 및 단계 (S3)을 1회 이상 수행하여 총 층수가 3층 이상인 전도성 복합체를 제조하는 전술한 전도성 복합체의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 전술한 전도성 복합체; 및

[0025] 상기 전도성 복합체 상에 위치하는 전극 활물질층을 포함하는 전기화학소자용 전극을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 양극;

[0028] 음극; 및

[0029] 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며,

[0030] 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나의 전극은 전술한 전기화학소자용 전극인 전기화학소자를 제공한다.

**발명의 효과**

[0032] 본 발명에서는 전도성 물질 및 신축성 고분자를 포함하며, 다층으로 제조되어 구배를 가지는 전도성 복합체를 제공할 수 있다. 상기 전도성 복합체는 제조 공정이 단순하여 대량 생산에 용이하고, 연신성(신축성)과 방향성에 제한을 받지 않으며, 다양한 사용 용도에 맞게 연신성 및 전도성의 조절이 가능하다. 또한, 다층의 구조는 여러 스케일(scales)에서 복합체 내부 구조(composite internal architecture)를 제어할 수 있으므로, 높은 변형률에서 수평(측면) 및 수직(횡-단면) 방향 모두에서 금속 전도성(metallic conductivity)을 유도할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 전도성 복합체는 매우 높은 변형률에서 안정적인 화학적 성능을 유지하는 리튬-이온 전지에 적용되어 신축성 에너지 저장 장치를 구성할 수 있다.

[0034] 또한, 전도성 복합체는 미래의 에너지 변환(energy conversion) 및 저장 장치(storage devices)는 물론 생체모방 전자공학(biomimetic electronics)을 위한 다양한 재료 설계에 적용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0036] 도 1은 전도성 복합체(GAP multilayer conductors)의 개략도로, 다양한 농도의 금 나노입자(AuNP)를 가지는 단일-층 AuPU 필름의 층상 조립을 나타낸다. 상기 도 1에서 사진은 이완되고(relaxed) 및 신장된(strained) 조건에서의 전도성 복합체를 나타낸다.

도 2는 단일-층 AuPU 필름의 물성 측정 결과를 나타낸다.

도 3은 전도성 복합체의 TGA(Thermogravimetric Analysis) 측정 결과를 나타낸다.

도 4는 구조-제어된(Architecture-controlled) 전도성 복합체를 나타낸다.

구체적으로, 도 4는 중간층의 층수가 증가하는 a) 고-구배 및 b) 저-구배 전도성 복합체를 도시하는 개략도 및 탄소 및 금(Au)의 원소 매핑 이미지(elemental mapping images)를 나타내는 단면(cross-sectional) SEM 이미지이다. 모든 이미지의 스케일 바는 20  $\mu\text{m}$ 이다.

도 5 및 6은 전도성 복합체의 기계적 특성을 나타낸다.

5a는 전도성 복합체의 응력-변형 곡선(Stress-strain curves)을 나타내고, 5b 및 c는 고-구배 및 저-구배 전도성 복합체의 영률(Young's modulus) 및 균열지점(rupture point)을 나타낸다.

또한, 50% 변형률에서 5L 및 9L 저-구배 전도성 복합체의 수평(6a) 및 수직(6b) 방향에서의 폰 미스세스 응력 분포(von Mises stress distribution) 유한 요소 분석(Finite element analysis) 결과를 나타낸다.

도 7 및 8은 전도성 복합체의 전기적 특성, 및 변형(strain)하에서 Pu 매트릭스에서 AuNP 여과 네트워크(percolation network)에 대한 SAXS 분석 결과를 나타낸다.

7a는 다양한 변형 조건(strain conditions)에서 3L 및 9L 고-구배 및 저-구배 전도성 복합체의 최외부층 상부면에서의 정규화된 저항을 나타내는 그래프이다.

7b는 층수가 증가하는 저-구배 전도성 복합체의 수직 전도도를 나타내는 그래프이다.

7c는 변형하에서 5L 및 9L 저-구배 전도성 복합체의 수직 전도도의 변화를 나타내는 그래프이다.

8a는 in-situ SAXS 측정 실험 설정을 나타내는 개략도이다.

8b는 순수 Pu 및 50 중량% AuPU 필름에 대해 0%, 50% 및 100%의 선택된 단축 변형률(uniaxial strains)에서 SAXS 패턴과, 매트릭스에서 AuNP(노란색 구체)의 거동 및 SAXS 분석에 의해 결정된 변형하에서 전기 경로(electrical pathway, 레드선)의 변화를 나타낸다.

8c는 순수 Pu 및 50 중량% AuPU 필름에 대한 계산된 Herman's orientation factor,  $f$ 를 나타낸다.

도 9는 전도성 복합체를 포함하는 신축성 수계 리튬 이온 전지의 전기화학적 성능을 나타낸다.

9a는 Pt 전극 및 Ag/AgCl 전극을 각각 상대 전극 및 기준 전극으로 사용하고 1M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 전해질로 사용하는 세 전극 시스템에서, 다양한 전류 밀도에서 GAP 양극(PI/CNT) 및 GAP 음극(LMO/CNT)의 순환 전압 전류 프로파일을 나타낸다.

9b, 9c는 각각 GAP 음극 및 GAP 양극의 정전형 충전-방전 곡선(Galvanostatic charge-discharge curves)을 나타낸다.

9d는 1,000 사이클 동안 1M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 0.0 내지 2.2 V에서 전류 밀도가 0.5 A/g인 풀셀(full cell)의 사이클링 성능을 나타낸다.

9e는 동일 평면 배열(coplanar layout)을 가지는 GAP 양극 및 음극을 사용하여 제조된 신축성 수계 충전식 리튬-이온 전지의 개략도이다.

9f는 100 사이클 동안 0-30%의 다양한 변형률에서 0.5 A/g의 전류 밀도에서 신축성 풀셀의 사이클 성능을 나타낸다.

9g는 0.5 A/g의 전류 밀도에서 사이클의 함수로서의 용량 유지를 나타낸다.

9h는 0% 및 30%의 변형률에서 신축성 수계 리튬-이온 전지를 사용하여 작동된 LED 전구의 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0037] 본 발명은 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 전도성층; 및
- [0038] 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 신축성층을 포함하는 전도성 복합체를 제공한다.
- [0039] 본 발명에 따른 전도성 복합체는 신축성 고분자 및 전도성 물질의 함량이 제어된 전도성층 및 신축성층을 포함하므로, 신축성 및 전도성이 모두 우수하며 연신과 수축 과정에서도 전기 전도도가 우수한 복합체를 제조할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서는 상기 전도성 복합체를 GAP(gradient assembled polyurethane) 다층 전도체 또는 GAP로 표현할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 전도성 복합체에 포함되는 각각의 층은 단일-층 AuPU 필름으로 표현할 수 있다. 상기 단일-층 AuPU 필름은 나노- 및 메조- 스케일 구조를 모두 제어할 수 있는 음으로 하전된 전도성 물질 및 양으로 하전된 신축성 고분자를 포함한다. 그리고, 상기 필름들을 사용하여 구배를 가지는 전도성 복합체를 설계할 수 있다(도 1). 구체적으로, 전도성 물질을 다양한 비율로 함유하는 각각의 단일-층 AuPU 필름을 적층하여 마이크로- 및 매크로- 스케일 구조를 제어할 수 있다.
- [0042] 후술할 본 발명의 실시예에 따르면, 전도성 복합체는 고-구배 구조에서 300% 이상의 변형률에 대한 기계적 신축성(mechanical stretchability)을 가질 수 있으며, 저-구배 구조에서 중간층의 수를 증가시킴으로써 전도체의 상부에서 하부면으로의 면을 통한 전도도(through-plane conductivity)를 향상시킬 수 있다.
- [0044] 이하, 본 발명에 따른 전도성 복합체를 보다 구체적으로 설명한다.
- [0045] 본 발명에서 전도성층은 전도성 복합체 내에서 전도성을 부여할 수 있다.
- [0046] 일 구체예에서, 전도성층은 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하며, 상기 전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 80 내지 95 중량%, 85 내지 92 중량%, 또는 90 중량%일 수 있다. 또한, 제 1 신축성 고분자의 함량은 5 내지 20 중량%, 8 내지 15 중량% 또는 10 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 전도성이 우수한 복합체를 제조할 수 있으며, 상기 함량 범위를 벗어나면 전기화학소자에의 적용이 어려울 우려가 있다.
- [0047] 또한, 본 발명에서 신축성층은 전도성 복합체 내에서 신축성을 부여할 수 있다.
- [0048] 일 구체예에서, 신축성층은 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하며, 상기 신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 90 중량%, 40 내지 60 중량% 또는 80 내지 90 중량%일 수 있다. 또한, 제 2 신축성 고분자의 함량은 10 내지 60 중량%, 40 내지 60 중량% 또는 10 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 제 2 전도성 물질의 함량은 제 1 전도성 물질의 함량보다 낮을 수 있다. 상기 범위에서 전도성과 함께 신축성이 우수한 복합체를 제조할 수 있으며, 상기 함량 범위를 벗어나면 전기화학소자에의 적용이 어려울 우려가 있다. 특히, 본 발명

에서는 상기 신축성층이 전도성 물질을 포함하므로, 수평 방향과 더불어 수직 방향에서도 전도성을 가지는 복합체를 제조할 수 있다.

- [0049] 예를 들어, 제 2 전도성 물질의 함량을 40 내지 60 중량%, 45 내지 55 중량%, 또는 48 내지 52 중량%로 조절할 수 있는데, 상기 함량 범위를 사용할 경우 고-구배 전도성 복합체의 형성이 가능하다. 이때, 제 1 전도성 물질의 함량은 85 내지 95 중량%일 수 있다.
- [0050] 또한, 예를 들어, 제 2 전도성 물질의 함량을 80 내지 90 중량, 82 내지 88 중량% 또는 85 중량%로 조절할 수 있는데, 상기 함량 범위를 사용할 경우 저-구배 전도성 복합체의 형성이 가능하다. 이때, 제 1 전도성 물질의 함량은 90 내지 95 중량%일 수 있으며, 상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가질 수 있다.
- [0051] 일 구체예에서, 신축성 고분자는 신축성을 가진다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 제 1 신축성 고분자 및 제 2 신축성 고분자로 각각 폴리우레탄(polyurethane, PU), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리부타디엔(polybutadiene), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리에틸렌(polyethylene) 및 폴리이소프렌(polyisoprene)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 제 1 신축성 고분자 및 제 2 신축성 고분자로 폴리우레탄(PU)을 사용하였다.
- [0052] 일 구체예에서, 제 1 전도성 물질 및 제 2 전도성 물질은 각각 금 나노입자, 은 나노입자, 구리 입자, 탄소나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 제 1 전도성 물질 및 제 2 전도성 물질로 금 나노입자(AuNP)를 사용하였다. 상기 금 나노입자는 변형이 있는 고분자 매트릭스 내에서 보다 큰 자유도를 나타낼 수 있으므로, 본 발명의 전도성 물질로 적합하다.
- [0053] 상기 제 1 전도성 물질 및 제 2 전도성 물질은 각각 평균 직경(나노입자일 경우 평균 입경)이 1 내지 100 nm, 10 내지 50 nm 또는 15 내지 30 nm일 수 있다. 상기 범위에서 신축성 고분자 내에서의 분산성이 우수하며, 높은 전기 전도도를 부여할 수 있다. 상기 전도성 물질은 시판되는 제품을 사용하거나 실험실 등에서 합성하여 사용할 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 전도성 복합체는 전술한 전도성층 및 신축성층을 포함하고, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층될 수 있다. 상기 전도성층 및 신축성층이 3층 이상 적층될 경우 최외부층 중 양층은 전도성층일 수 있다. 상기 전도성층을 최외부에 위치시킴으로써 전도성 복합체의 구조 안정성을 향상시킬 수 있으며, 외부로부터의 충격에 안정적일 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명에 따른 전도성 복합체의 총 층수는 3층 이상, 3층 내지 15층 또는 3층 내지 9층일 수 있다. 본 발명에서는 총 층수에 따라 전도성 복합체를 3L(3층으로 구성), 5L(5층으로 구성) 등으로 표현할 수 있다. 또한, 상기 전도성 복합체의 양쪽 최외부층은 전도성층으로 구성되므로, 상기 최외부층을 제외한 층을 중간층(interlayers)이라 표현할 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서, 전도성 복합체가 3L로 구성되면 전도성층/신축성층/전도성층의 구조를 가질 수 있으며, 5L로 구성되면 전도성층/신축성층/전도성층/신축성층/전도성층의 구조를 가질 수 있다. 특히, 본 발명에서는 중간층의 수를 증가시켜, 영률 등의 물성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0057] 일 구체예에서, 전도성 복합체가 신축성층을 2층 이상 포함할 경우, 상기 신축성층 각각은 동일한 조성을 가지거나, 서로 다른 조성을 가질 수 있다. 또한, 전도성층을 2층 이상 포함할 경우, 상기 전도성층 각각은 동일한 조성을 가지거나, 서로 다른 조성을 가질 수 있다.
- [0058] 또한, 일 구체예에서 전도성 복합체의 두께는 10 내지 100  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 상기 두께 범위에서 전기화학소자에 적용이 용이하다. 한편, 전도성 복합체의 최외부층의 두께는 2 내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 전도성 복합체의 총 층수가 증가할 경우, 상기 전도성 복합체의 총 두께는 증가시키지 않고, 중간층의 층수를 분할하는 방식으로 총 층수를 증가시킬 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명은 전술한 전도성 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0061] 본 발명에 따른 전도성 복합체의 제조 방법은 (S1) 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계;
- [0062] (S2) 상기 전도성층 상에 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 제 2 혼합물을 사용하여 신축성

층을 형성하는 단계; 및

- [0063] (S3) 상기 신축성층 상에 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 제 1 혼합물을 사용하여 전도성층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 단계 (S1) 내지 (S3)에서 신축성 고분자 및 전도성 물질은 전술한 신축성 고분자 및 전도성 물질을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0065] 일 구체예에서, 단계 (S1)을 통해 전도성층을 형성하고, 단계 (S2)를 통해 신축성층을 형성하며, 단계 (S3)을 통해 전도성층을 형성할 수 있다. 즉, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층될 수 있으며, 단계 (S2) 및 단계 (S3)을 1회 이상 수행하여 총 층수가 3층 이상인 전도성 복합체를 제조할 수 있다. 상기 전도성층 및 신축성층이 3층 이상 적층될 경우 최외부층 중 양층은 전도성층일 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에 의해 제조된 전도성 복합체의 총 층수는 3층 이상, 3층 내지 15층 또는 3층 내지 9층일 수 있다.
- [0067] 본 발명에서는 진공여과(vacuum-assisted filtration, VAF)를 통해 전도성층 또는 신축성층을 제조하며, 또한, 다층박막적층법(LbL)을 통해 상기 층들을 적층하여 전도성 복합체를 제조할 수 있다. 상기 진공여과를 통해 일정 수준의 나노스케일 구조를 제어할 수 있으며, 더 큰 변형률을 제공할 수 있다. 일 구체예에서, 진공 여과는 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 기공 크기를 가지는 여과 중이를 사용하여 수행할 수 있다. 또한, LbL 적층을 통해 고도로 정연한 구조를 구현할 수 있고, 연속 조립(sequential assembly)을 통해 높은 전도도(conductance)를 가능하게 하며, 미세한 두께의 제어가 가능하다.
- [0069] 또한, 본 발명은 전술한 전도성 복합체; 및
- [0070] 상기 전도성 복합체 상에 위치하는 전극 활물질층을 포함하는 전기화학소자용 전극에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명에 따른 전도성 복합체는 전술한 전도성 복합체를 사용할 수 있으며, 구체적으로, 제 1 신축성 고분자 및 제 1 전도성 물질을 포함하는 전도성층; 및 제 2 신축성 고분자 및 제 2 전도성 물질을 포함하는 신축성층을 포함하고, 상기 전도성층에서 제 1 전도성 물질의 함량은 80 내지 95 중량%이며, 상기 신축성층에서 제 2 전도성 물질의 함량은 40 내지 90 중량%이고, 상기 제 1 전도성 물질은 제 2 전도성 물질보다 높은 함량을 가지며, 상기 전도성층 및 신축성층은 교대로 적층되고, 최외부층 중 양층은 전도성층이며, 총 층수는 3층 이상인 전도성 복합체일 수 있다.
- [0072] 상기 전도성 복합체는 전극 내에서 집전체(current collector)의 역할을 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 전기화학소자용 전극은 전도성 복합체를 포함하므로, 연신과 수축이 가능한 유연성을 가지면서도, 우수한 강도를 가질 수 있다. 또한, 전도성 물질이 전도성층 및 신축성층 모두에 존재하여 수평 방향뿐만 아니라 수직 방향으로 전도성을 가질 수 있으며, 연신과 수축 전후로 전기 전도성이 유지될 수 있다. 이에 따라, 상기 전극을 적용한 전지는 유연성, 안전성 및 전기화학적 성능 등을 발휘할 수 있다.
- [0073] 또한, 일 구체예에서, 전극 활물질층은 전도성 복합체 상에 위치한다. 이러한 전극 활물질층은 상기 전도성 복합체 상에 직접 전극 활물질층을 형성할 수 있고, 별도의 도전성 필름 상에 전극 활물질층을 형성한 뒤 상기 전도성 복합체 상에 전사할 수 있다.
- [0074] 상기 전극 활물질층은, 평균 입경이 100 내지 500 nm인 전극 활물질을 포함할 수 있다. 이때, 상기 전극이 음극일 경우 그래파이트(Graphite), 실리콘(Si), 게르마늄(Ge),  $\text{TiO}_2$  및  $\text{L}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 음극 활물질을 포함할 수 있으며, 상기 전극이 양극일 경우  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 전극 활물질층의 두께는 0.1 내지 10  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0077] 또한, 본 발명은 양극;
- [0078] 음극; 및
- [0079] 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하며,

- [0080] 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나의 전극은 전술한 전기화학소자용 전극인 전기화학소자를 제공한다.
- [0081] 본 발명에서는 전술한 전극을 상기 양극 및 상기 음극 중 어느 하나의 전극에 적용함으로써, 얇은 두께로 구현할 수 있고, 우수한 유연성을 발현할 수 있으며, 안전하고, 수명 특성이 우수한 전기화학소자를 제공할 수 있다.
- [0082] 일 구체예에서, 전기화학소자는 수계 이차 메탈 이온 전지, 리튬 이차 전지, 나트륨 이차 전지 또는 슈퍼 캐패시터(super capacitor)일 수 있다.
- [0083] 또한, 전기화학소자는 이른바 "연신 가능 에너지 저장 시스템"으로, 웨어러블(wearable) 기기, 플렉서블(flexible) 기기 등에 적용되기에 적합하다.
- [0084] 전기화학소자에서 전해질은 당 업계에서 사용되는 전해질을 사용할 수 있다. 상기 전해질은 상기 양극과 음극을 분리하고, 금속 이온의 이동 통로를 제공하며 연신 및 수축 과정에서 그 형태를 유지시킬 수 있다.
- [0085] 일 구체예에서 전기화학소자의 패키징 소재로 PDMS(poly dimethylsiloxane) 등을 사용할 수 있다.
- [0087] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0089] **실시예**
- [0090] **제조예 1. 금 나노입자 합성**
- [0091] Gold(III) chloride trihydrate( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) 360.0 mg을 탈이온수 500 ml에 첨가하여 금 전구체 용액을 제조하였다. 상기 금 전구체 용액을 95°C에서 20 분 동안 격렬하게 교반하면서 가열하고, 이어서, 시트르산 용액 100 ml(34 mM)를 첨가하였다. 그 후, 20 분 동안 가열하고 실온에서 냉각시켰다.
- [0093] 상기 제조예 1에서 제조된 금 나노입자의 평균 직경은  $21.5 \pm 5.3$  nm였다.
- [0094] 본 발명에서는 시트레이트(citrate)에 의해 안정화된 음으로 하전된 금 나노입자(AuNP)를 제조할 수 있으며, 상기 금 나노입자는 전도성 복합체(stretchable conductors)의 전도성 물질로 사용될 수 있다. 나노와이어(nanowires)와 나노튜브(nanotubes)도 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지므로 전도성 복합체로 사용될 수 있으나, 제조예 1에서 제조된 나노입자(NP)는 변형이 있는 고분자 매트릭스 내에서 보다 큰 자유도를 나타낼 수 있으므로 바람직하다.
- [0096] **제조예 2. 단일-층 AuPU 필름 제조**
- [0097] 양으로 하전된 수-분산성 PU 현탁액을 전도성 복합체를 제조하기 위한 신축성 고분자(탄성 성분, elastomeric component)로 사용하였다.
- [0098] 1.0 vol% 폴리우레탄 수용액(Mw: 약 92,000, Hecce Chem, Korea) 0.50, 1.0 또는 4.0 mL를 제조예 1에서 제조된 금 나노입자(AuNP) 분산액 250 mL(금 나노입자 농도: 0.1 g/L 내지 1 g/L)에 교반하면서 천천히 첨가하여, 금 나노입자의 함량이 각각 90, 85, 또는 50 wt%인 혼합물(AuPU 혼합물)을 제조하였으며, 추가로 5분 동안 교반하였다.
- [0099] 각각의 혼합물을 기공 크기가 0.8  $\mu\text{m}$ 이고 직경이 47 mm인 여과지(filter paper)를 사용하여 진공여과하였다. 제조된 필름을 실온에서 1일 동안 완전히 건조시킨 후 상기 필름을 여과지로부터 박리하였다.
- [0100] 상기 제조된 단일-층 AuPU 필름은 AuPU로 표시될 수 있으며, 금 나노입자의 함량에 따라 ~ 중량%(wt%) AuPU 필름으로 표시될 수 있다.

- [0102] 한편, 1.0 vol% 폴리우레탄 수용액을 진공여과하여(진공여과 조건은 단일-층 AuPU 필름 제조와 동일) 순수(neat) PU 필름을 제조하였다.
- [0104] **실험예 1. 단일-층 AuPU 필름의 물성 측정**
- [0105] 제조예 2에서 제조된 단일-층 AuPU 필름의 물성을 측정하였다.
- [0106] 상기 측정 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0107] 순수(neat) PU 필름의 경우 615%의 신축성(stretchability)을 나타내었다. PU 매트릭스, 즉 단일-층 AuPU 필름의 경우, 필름 내의 금 나노입자(AuNP)의 함량을 50 중량%에서 85 중량% 및 90 중량%로 증가 시키면, AuPU 필름의 신축성이 각각 380%에서 140% 및 2%로 급격히 감소하였다. 대조적으로, 90 중량% AuPU 필름은 1 Ω 미만의 저항을 보이며, 이는 금속 전도체와 유사하였다. 또한 상기 필름은 100 회의 구부림 사이클(bending cycles)에서 저항 변화가 관찰되지 않았다.
- [0109] 따라서, 각각의 단일-층 AuPU 필름의 전도성(conductivity)과 신축성(stretchability)과 관련된 한계를 극복하기 위하여, 본 발명에서는 VAF 및 LbL 적층법을 사용하여 제조된 단일-층 AuPU 필름을 적층하여 다층을 가지는 새로운 구조적인 전도성 복합체를 설계하였다.
- [0111] **제조예 3. 전도성 복합체(GAP 다층 전도체) 제작**
- [0112] 90 중량% AuPU 필름을 상부 및 하부 최외부층 표면 모두에서 전도성층으로 사용하였고, 그 사이에 신축성층으로 50 중량% AuPU 필름 또는 85 중량% AuPU 필름을 사용하였다. 이 새로운 디자인은 전도체 전체에 금 나노입자가 분포된 고-구배(즉, 95 중량% AuPU 필름 및 50 중량% AuPU 필름) 및 저-구배(즉, 95 중량% AuPU 필름 및 85 중량% AuPU 필름) 다층 구조를 제공할 수 있다. 상기 다층 구조는 3개의 층으로 구성되며, 3-층 GAP 다층 전도체(3L)라 표현할 수 있다.
- [0114] **(1) 3L 고-구배 전도성 복합체 제작**
- [0115] 층화된 다층 구조는 진공하에서 단일-층 AuPU 필름의 물리적 트래핑을 교대로 수행하여 제조하였다.
- [0116] 먼저, 금 나노입자의 함량이 90 중량%인 AuPU 혼합물을 진공여과하여 전도성층을 제조한 다음, 금 나노입자의 함량이 50 중량%인 AuPU 혼합물을 진공여과하여 신축성층을 제조하였다.
- [0117] 최종적으로, 금 나노입자의 함량이 90 중량%인 AuPU 혼합물을 다시 진공여과하여 전도성층을 제조하여, 3L 고-구배(즉, 95/50/95 중량%) 전도성 복합체를 제조하였다.
- [0119] **(2) 3L 저-구배 전도성 복합체 제작**
- [0120] 먼저, 금 나노입자의 함량이 90 중량%인 AuPU 혼합물을 진공여과하여 전도성층을 제조한 다음, 금 나노입자의 함량이 85 중량%인 AuPU 혼합물을 진공여과하여 신축성층을 제조하였다.
- [0121] 최종적으로, 금 나노입자의 함량이 90 중량%인 AuPU 혼합물을 다시 진공여과하여 전도성층을 제조하여, 3L 저-구배(즉, 95/85/95 중량%) 전도성 복합체를 제조하였다.
- [0123] **(3) 3L 이상의 전도성 복합체 제작**
- [0124] 3L 보다 더 적층된 구조를 제조하기 위하여, 전도성층으로 사용되는 혼합물 및 신축성층으로 사용되는 혼합물을 교대로 추가 진공여과하여, 5L, 7L 및 9L 전도성 복합체를 제조하였다.
- [0125] 즉, 전도성 복합체의 중간층(interlayers)은 3L의 신축성층 사이에 추가 전도성층을 부가함으로써 다수의 층으로 균일하게 분할된 구조를 가진다.

- [0127] **실험예 2. 전도성 복합체(GAP 다층 전도체)의 수치 시뮬레이션(Numerical simulation)**
- [0128] 단일-층 AuPU 필름 및 전도성 복합체의 기계적 및 전기적 특성을 입증하기 위하여, ABAQUS/Standard 6.14 software(Dassault System)를 사용하여 유한 원소 시뮬레이션(finite element simulations)을 수행하였다.
- [0129] 층의 응력 분포(stress distribution)를 확인하기 위하여, 선형 탄성 분석(Linear elastic analysis)을 단축 인장(uniaxial tension)하에서 수행하였다. 또한, 전도성 복합체의 수직 전도도(vertical conductivity) 변화를 확인하기 위하여, 전기 전도도 분석(electrical conduction analysis)을 수행하였다. 정상상태 분석(Steady state analysis)은 두 분석에서 모두 수행되었다. 전도성층과 신축성층 사이의 접촉층(contact layer)은 접촉 1 대 1 비를 가정하여 고려되었다. 실험적으로 측정된 전도성 복합체의 각 층의 탄성 특성(elastic properties), 전도성 복합체의 치수(dimensions) 및 변형에 따른 전기적 특성은 모든 시뮬레이션에서 수행되었다.
- [0131] **(1) TGA 분석**
- [0132] 3L 내지 9L 고-구배 또는 저-구배 전도성 복합체에 대하여 TGA 분석을 수행하였다.
- [0133] 도 3에 나타난 바와 같이, TGA(Thermogravimetric Analysis) 결과, 고-구배 및 저-구배 전도성 복합체의 금 나노입자의 특정 함량은 75 중량% 및 88 중량%로 거의 동일하였다. 이러한 결과는 전도성 물질과 신축성 고분자의 조성비를 변화시키지 않으면서, 전도성 복합체의 층수 및 구배 분포(gradient distribution)를 정밀하게 제어할 수 있음을 시사한다.
- [0135] **(2) 전도성 복합체의 구조 분석**
- [0136] 제조예 3에서 제작된 전도성 복합체(GAP 다층 전도체)에 대하여 횡-단면 주사 전자 현미경(cross-sectional scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 구조를 확인하였다(도 4). 다층 구조는 각 층에서 금 나노입자 및 신축성 고분자(PU) 사이의 상대적인 대조를 통해 명확하게 관찰되었다.
- [0137] 이에 상응하는 에너지 분산 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 이미지는 금과 탄소의 구배 분포를 나타냈으며, 이는 금 나노입자와 폴리우레탄 모두가 전체 전도성 복합체에 분포되어 있으며, 농도 구배를 나타냄을 시사한다(도 4a 및 4b).
- [0139] **(3) 전도성 복합체의 신축성 및 영률 분석**
- [0140] 고-구배 전도성 복합체는 300% 이상의 신축성을 나타내나, 저-구배 전도성 복합체의 신축성은 100% 미만의 변형률을 나타내었다(도 5a). 고-구배, 저-구배 전도성 복합체의 균열점(rupture point)은 점차적으로 감소하였다. 중간층의 수가 증가하면, 영률이 증가하였다(도 5b 및 5c). 고-구배 전도성 복합체의 영률은 저-구배 전도성 복합체보다 낮았으며, 저-구배 전도성 복합체에서 폴리우레탄에 대한 금 나노입자의 비율이 높으면 딱딱하고 단단한 전도성 복합체가 생겨 낮은 신축성을 나타내었다.
- [0142] 한편, 본 발명에서는 SEM을 사용하여 변형하에서 전도성 복합체의 형태(morphology) 및 내부 구조(internal structure)의 변화를 확인하였다. 상부 표면 이미지는 AuNP-앵커된 폴리우레탄 사슬(Au NP-anchored PU chains)의 3D 상호 연결된 미세 다공성 네트워크(3D interconnected microporous networks)를 나타낸다. 변형에 따라 공극(voids) 및 균열(cracks)이 커져 공극률(porosity)이 증가하지만, 견고한 폴리우레탄에서 기인한 전도성 복합체의 양호한 구조 회복이 관찰되었다. 그러나, 9L 고-구배 전도성 복합체의 횡-단면 SEM 이미지에서 변형하에서 나노- 및 마이크로- 크랙으로 인한 전도성 복합체의 일부 응력 파괴(stress failure)가 확인되었다. 이 결과는 심한 균열없이 상부 및 하부의 최외부층에서 전도성층이 파열되는 것을 방지함으로써, 전기적 전도성 표면뿐만 아니라 뛰어난 구조적 회복을 가짐을 설명한다. 또한, 각각의 층에서 동일하고 균일한 성분의 높은 친화성(affinity) 및 상용성(compatibility)으로 인해, 하부층으로부터 층의 박리는 없었다.

[0144] (4) 응력 분포 측정

[0145] 중간층에서 시작되는 균열 전파(crack propagation)를 통한 전도성 복합체의 균열점(rupture point)을 확인하기 위하여, ABAQUS 소프트웨어 패키지(ABAQUS software package)를 사용하여 5L 및 9L 저-구배 전도성 복합체에서 수평(horizontal) 및 수직(vertical) 방향에서의 응력 분포(stress distribution)를 기계적으로 시뮬레이션하였다.

[0146] 9L 전도성 복합체의 연신 방향(stretching direction)에 따른 수평 응력(horizontal stress)인  $\sigma_x$ 는 5L 전도성 복합체보다 높았고(도 6a), 반면, 9L 전도성 복합체의 수직 응력(vertical stress)인  $\sigma_z$ 는 -40.5 kPa(즉, 압축)까지 현저하게 감소하였다(도 6b). 이는 GAP 전도체의 균열점이 중간층 수가 증가함에 따라 감소하였으며, 이는 도 5에 도시된 결과와 일치하였다. 또한, 최외부층에서보다 중간층에서 응력이 더 집중되었다. 결과적으로, 중간층의 집중 응력(concentrated stress)은 최외부층인 전도성층으로부터 시작하기보다는 전도성 복합체의 파열을 시작했으며, 이는 이전의 횡-단면 SEM 이미지와 일치하였다. 따라서, 이를 통해 다층의 구조가 연신(stretching)시 응력 집중(stress concentration)을 분산시키는데 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0148] 한편, 변형에서 중간층의 전기적 연결을 고려하는 것이 중요하다. 그러나, 고-구배 전도성 복합체는 종래의 구조적으로 설계된 도전체와 같이 상부 표면만이 종래의 전도성을 가지므로 한계가 있다. 대조적으로, 저-구배 전도성 복합체는 상부에서 하부 표면까지 완전히 도전성을 가지는데, 고-구배 전도성 복합체보다 훨씬 낮은 인장강도를 가지지만, 3L 저-구배 전도성 복합체는 ~ 50  $\Omega$ 의 낮은 수직(횡단) 방향 저항을 가진다.

[0150] (5) 수직 전도도(vertical conductivity) 변화 분석

[0151] 중간층의 수를 함수로서 신축성층을 통한 전도성 경로의 존재를 증명하기 위하여 저-구배 전도성 복합체의 수직 전도도(vertical conductivity)를 이론적으로 계산하였다(도 7).

[0152] 중간층의 수를 증가시킴으로써 수직 전도도가 증가하여, 상부면에서 바닥면으로의 관통-형 전기 전도(through-plane electrical conduction)가 용이한 것을 확인할 수 있었다.

[0153] 또한, 5L 및 9L의 저-구배 전도성 복합체에서 수직 전도도의 변화는 각 층의 변형-의존적 전도도를 고려하여 조사되었다(도 7c). 전도체의 최외부층의 수평 전도도(horizontal conductivity) 결과와 대조적으로, 수직 방향의 전도도는 중간층의 수가 증가함에 따라 증가하고, 중간층의 수를 증가시키는 것이 전기 전도성에 유리하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0155] (6) 전기 전도성(Electrical conductivity) 측정

[0156] 전기 전도성(Electrical conductivity)은 전도성 물질 사이의 연결성(connectivity)과 밀접한 관련이 있다. 전도성 복합체에서 안정한 전기 전도성을 유지하기 위하여, 변형시 전도성 물질의 거동이 중요하다.

[0157] 이와 관련하여, in-situ x-선 작은각 산란(small-angle X-ray scattering, SAXS)은 탄성 매트릭스에서 전도성 물질의 거동을 더 잘 이해할 수 있는 방법이다(도 8a-c). 샘플의 SAXS 분석은 0-100%의 변형 범위에서 80  $\mu\text{m/s}$ 의 일정한 연신 속도(stretching rate)로 수행되었다. 도 8b는 0%, 50% 및 100%의 단축 변형(uniaxial strains)에서 순수 PU 및 50 중량% AuPU 필름의 2D SAXS 패턴을 나타낸다. 초기 비-변형 상태에서, 순수 PU 및 AuPU 필름의 2D 패턴은 등방성 산란(isotropic scattering) 구조(geometry)를 나타내어, 폴리우레탄 및 금 나노입자의 경질 세그먼트(hard segments)의 랜덤 분산을 나타내었다.

[0158] 그러나, 두 샘플은 연신시 서로 다른 산란 패턴(scattering patterns)을 나타내기 시작한다. 순수 PU 필름의 패턴은 변형시 원형(circular)에서 타원형(elliptical shapes)으로 변화하여, PU의 경질 세그먼트가 연신 방향을 따라 정렬되었음을 나타낸다(도 8b). 대조적으로, AuPU 필름은 변형시 중합체 매트릭스에서 금 나노입자의 비-유사(affine) 상대 변위(relative displacements)로 인해, 연신시 나비 모양(butterfly-like)의 패턴을 나타냈다. 필름의 AuNP는 PU 매트릭스보다 높은 전자 밀도(electron density)를 가지며, 이는 필름의 SAXS 패턴이 AuNP로부터 유도된다는 것을 나타낸다. 변형이 증가함에 따라, 금 나노입자는 포아송 수축(Poisson contraction)으로 인해 변형축(strain axis)에 수직(perpendicular)인 래프트형 구조(raft-like structures)의 클러스터를 점차적으로 형성하여, 연신 방향으로 정렬된 밴드형 AuNP 클러스터(banded AuNP clusters)를 형성한

다. 이러한 현상은 단축 변형(uniaxial strain)하에서 금 나노입자의 정렬 및 증가된 상호 연결을 유도할 수 있으며, 변형시 전기 전도성(electrical conductivity)을 효과적으로 유지할 수 있다.

[0160] (7) Herman's orientation factor(f) 측정

[0161] 또한, AuPU 필름에서 AuPU가 연신 방향에 따라 전도성 밴드로 자기-조립(self-assembly)되는 정도를 정량적으로 확인하기 위하여, Herman's orientation factor(f)를 계산하였다.

[0162] 변형이 적용될 때, PU의 얼라이먼트의 질(alignment quality)은 세그먼트 도메인(segment domains)의 배향(orientation)으로 인해 연신 방향을 따라 증가한다(도 8c). 대조적으로, 금 나노입자의 배향 인자(orientation factor)는 80%의 변형률에서 연신 방향의 퍼콜레이션 네트워크가 붕괴(collapse)되기 시작하고, 이는 도 7a에 나타난 저항의 급격한 증가 지점과 일치한다.

[0164] 제조예 4. 전지 제작

[0165] (1) 활성 물질 합성

[0166] CNT(직경이 10-15 nm이고 길이가 ~ 200  $\mu\text{m}$ 인 다중-벽 CNT(한화 나노텍, korea) 100 mg와  $\text{KMnO}_4$ (Aldrich) 250 mg를 마노 절구(agate mortar)에서 함께 혼합하였다.

[0167] 혼합된 분말을 물 100 mL에 붓고 10 분 동안 교반하였다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95 %, Samchun) 0.5 mL를 30 분 동안 교반하면서 상기 혼합물에 첨가하였다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 교반하면서 80°C의 오일 베스에서 가열하였다. 침전 물을 여과하여 수집하고, 탈이온수 및 에탄올로 반복적으로 세척하였다. 그 다음 생성물을 60°C의 오븐에서 12 시간 동안 건조시켜  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$ 를 얻었다.

[0168] LMO/CNT를 제조하기 위하여, 상기 제조된  $\text{MnO}_2/\text{CNT}$  0.25g 및  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) 0.26g을 탈이온수 60 mL와 혼합하였다. 혼합물 80 mL를 오토 클레이브에 옮기고, 160°C에서 12 시간 동안 가열하였다. 열수 처리(hydrothermal treatment) 후, 생성된 침전물을 여과하고 증류수로 세척하였다. 오토 클레이브를 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 60°C의 오븐에서 12 시간 동안 건조시켰다. 최종적으로, 생성물을 공기 분위기 하에서 200°C의 로(furnace)에서 3 시간 동안 가열하였다. 이를 통해, LMO/CNT를 제조하였다.

[0169] PI/CNT 양극(anode) 물질은 이전에 보고된 프로토콜을 사용하여 합성되고 변형되었다. 추가적으로 1,4,5,8-나프탈렌테트라 카르복실산 2 무수물(1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride) 2.3 mmol 및 CNT 0.50 g을 4-클로로페놀(4-chlorophenol) 40 g과 혼합하였으며, 완전히 혼합될 때까지 55 °C에서 교반하였다.

[0170] 상기 혼합물에 에틸렌디아민 0.15 mL를 첨가하고, 200°C에서 6 시간 동안 가열 및 환류(refluxing)시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 고체 생성물을 에탄올로 헹군후, 진공여과하였다. 수득된 생성물을  $\text{N}_2$  대기하에서 8 시간 동안 300°C에서 건조시켜 잔류 용매를 제거하였다.

[0172] (2) 전지 제작

[0173] 전극은 활성물질(LMO/CNT 또는 PI/CNT), 전도성 물질(super P) 및 바인더(Nafion)(중량비: 8:1:1)로 구성된 혼합물을 60°C 핫 플레이트(hot plate)에서 스프레이 코팅(spray coating)하여 제조하였다. 상기 전극을 직사각형 모양(rectangular shapes)(30 mm x 10 mm)으로 잘랐다.

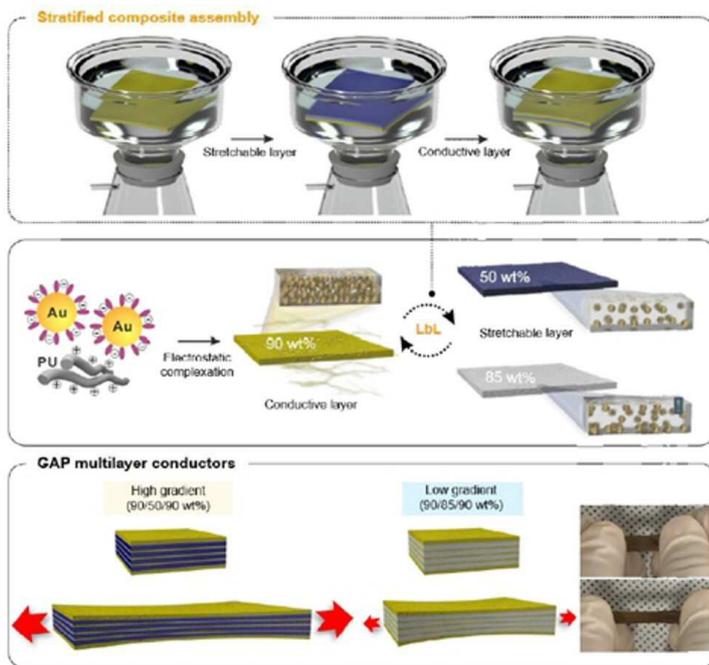
[0174] 하프셀 및 풀셀의 전기화학적 특성(electrochemical properties)은 1 M  $\text{LiSO}_4$  수계 전해질을 가지는 VSP(Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 측정되었다. Pt 전극 및  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  전극을 각각 상대 전극(counter electrode) 및 기준 전극(reference electrodes)으로 사용하였다. 활성물질의 로딩 밀도(loading density)는 0.5 mg/cm<sup>2</sup>였다. 풀셀은 실온에서 0.0 V와 2.2 V 사이에서 수행되었으며, 2 전극 시스템(two-electrode system)을 사용하여 측정되었다. 또한, 산소를 제거하기 위하여, 연속 버블링 질소(bubbling nitrogen)를 가지는 1M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 를 함유하는 비커 셀에서 풀셀을 테스트 하였다. 포장재(35 mm x 40 mm x 1 mm)와 신축성 풀셀의 스페이서로 PDMS가 사용되었다. 500  $\mu\text{m}$ 의 얇은 스페이서는 수계 전해질을 채우기에 충분한 공간을 제공했다.

- [0175] 신축성 음극 및 양극은 경화되지 않은 PDMS 용액을 사용하여 바닥층에 평행하게 부착되었다. 그 다음, 상부층, 스페이서 및 하부층을 O2 플라즈마(CUTE, Femto Science, Korea) 처리를 사용하여 조립하였다. 최종적으로, 준비된 수계 전해액을 주사기(syringe)를 사용하여 조심스럽게 주입하였다.
- [0177] **실험예 3. 전도성 복합체를 포함하는 전지의 전기화학적 성능 측정**
- [0178] 제작된 전극의 기계적 특성(mechanical properties)은 인장 강도 시험기(tensile strength tester)(DA-01, Petrol LAB, Korea)를 사용하여 측정하였다. 시험편을 도그-본 형태(dog-bone shape)로 절단하였고, 인장 강도 측정 속도는 10 mm/min였다.
- [0179] 전기 전도도(electrical conductivity)는 4 포인트 프로브 장치(four-point probe machine)(FPP-RS8, Dasol Eng, Korea)를 사용하여 측정하였다. 변형(strain) 및 이완(release) 동안 저항(resistance)의 변화는 멀티-미터(multi-meter)를 사용하여 측정하였다. LMO/CNT의 결정 구조는 2500 V에서 Rigaku D/MAX X-선 회절계(X-ray diffractomete, XRD)에 의해 특성화되었다. 전극 및 활성물질의 형태(morphology)는 필드 방사 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, 히타치 S-4800)을 사용하여 측정하였다. 투과전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 이미지는 JEM 2100(JEOL, Japan)을 사용하여 bright-field mode에서 촬영되었다. PI/CNT의 FT-IR 스펙트럼은 Varian 670 IR 분광기를 사용하여 측정하였다. LMO 및 PI의 질량 함량은 열중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA, TA instruments, Q50, USA)을 사용하여 계산하였다. In situ SAXS 측정은 한국 포항 가속기 연구소(Pohang Accelerator Laboratory)의 6D UNIST-PAL 빔 라인에서 수행되었다. X-선의 에너지는 11.6 keV(파장,  $\lambda=1.0668$  Å)이었다.
- [0180] GAP 전극의 전기화학적 성능은 1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  전해액을 가지는 3-전극 시스템을 사용하는 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 통해 측정하였다.
- [0182] 도 9a에서, 스캔 속도가 증가하는 GAP 양극 및 GAP 음극의 CV 곡선은 PI 및 LMO의 전형적인 산화 환원 피크(redox peaks)를 나타냈다. 전도성 복합체는 작동 전압 범위내에서 전기화학적 안정성을 명확히 나타내어, 상기 전도성 복합체가 전지 시스템의 집전체(current collector)로 사용될 수 있음을 보여준다.
- [0183] 도 5b는 다양한 전류 밀도(current densities)에서 0.0 및 1.2 V 사이의 GAP 음극 전압 프로파일을 나타낸다. 132 및 102 mA/h의 비용량(Specific capacities)이 각각 1 및 5 A/g에서 보였다. 0.0 내지 -1.0 V의 전압창(voltage window)에서 2 내지 15 A/g 범위의 다양한 전류 속도에서 GAP 양극의 속도 성능이 제시되었다(도 5c). GAP 양극은 15 A/g의 높은 전류 밀도에서도 95 mA/h를 전달할 수 있다.
- [0184] 또한, 수계 전해액을 가지는 GAP 양극 및 GAP 음극으로 구성된 풀셀의 전기화학적 성능을 변형없이 0.0 V 내지 2.2 V의 전압 범위에서 평가하였다. 풀셀의 방전 용량(discharge capacities)은 0.5 A/g의 전류 밀도에서 100 mA/h이었고; 방전 시간(discharge times)은 약 2 분였다. 또한, 풀셀의 장기 사이클 성능(long-term cycle performance)은 1000 사이클 후에도 0.5 A/g의 전류 밀도에서 96%의 매우 안정한 사이클 유지율을 보였다(그림 5d).
- [0185] 보다 구체적으로, 변형시의 전기화학적 성능을 입증하기 위하여, 신축성 수계 충전식 리튬-이온 전지를 변형가능한 전자 장치에 실제로 적용할 수 있도록 설계하였다(도 5e).
- [0186] 상기 신축성 수계 충전식 리튬-이온 전지는 0.5%/g의 전류 밀도에서 0% 및 30%의 변형률로 사이클링되었다(도 5f); 30% 변형에서, 신축성 수계 리튬-이온 전지는 비-변형된 조건과 비교하여 10 사이클 동안 72%의 뛰어난 용량 보유력(capacity retention)을 나타내었다. 변형을 해제한 후, 신축성 수계 이차 리튬-이온 전지의 비 용량(specific capacity)은 그 초기 값을 완전히 회복시켰다.
- [0187] 신축성 전지의 전기화학적 안정성을 확인하기 위하여, 20 사이클 당 30%의 변형률로 20 회의 신축 사이클(stretching cycles)을 수행하면서 0.5A/g의 전류 밀도에서 사이클링 성능(cycling performance)을 측정했다(도 5g). 도 5h는 30% 변형에서 연신하는 동안, 직렬(series)로 연결된 신축성 전지가 오렌지색 LED(light-emitting diodes)를 켤 수 있음을 보여준다.

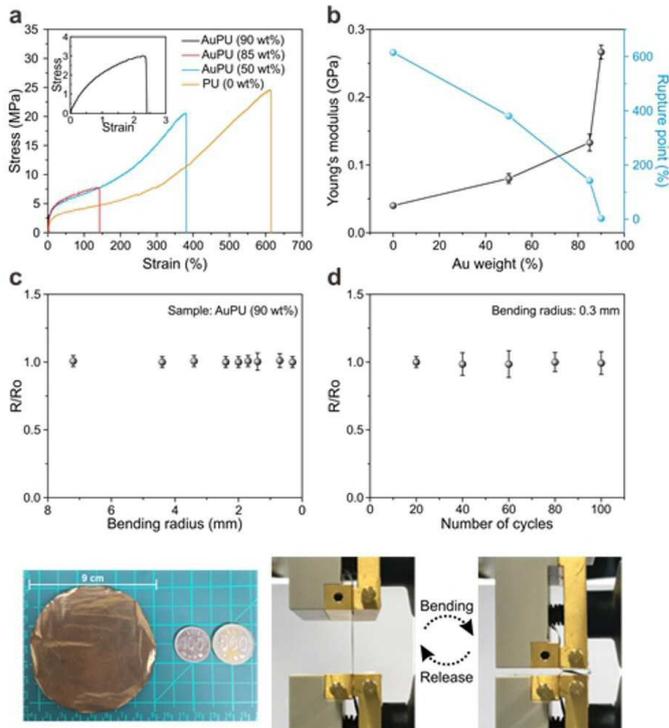
- [0190] 상기 전도성 복합체에서 나타나는 새로운 기능으로, 저-구배 및 고-구배 전도성 복합체의 1 차 전하 수송 경로 (charge transport pathways)의 변화에 의해 예시되는 것처럼, 전하 수송 경로의 공간 분포(spatial distribution)를 제어하는 것이 가능해진다.
- [0191] 또한, 본 발명에 따른 전도성 복합체는 신축성 수계 이차 리튬-이온 전지로 적용이 가능하며, 높은 변형률하에서 높은 방전 용량비(rate capability)로 안정적인 출력을 제공하는 것이 가능하다.
- [0192] 본 발명에 따른 전도성 복합체는 유연하고 착용할 수 있는 전자장치의 제조뿐만 아니라, 손상 방지 전지 (damage-resistant batteries)로 대표되는 전하 수송(charge transport) 및 기계적 특성(mechanical properties)의 도전적인 조합을 필요로하는 다른 장치에 대해서도 확장될 수 있다.

도면

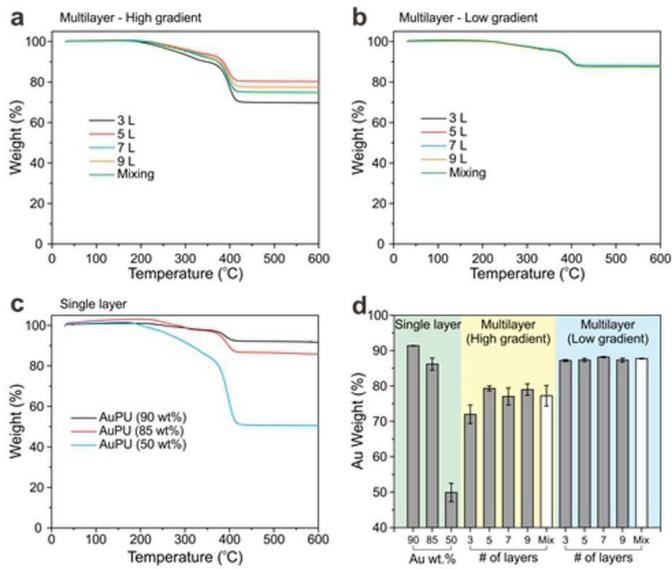
도면1



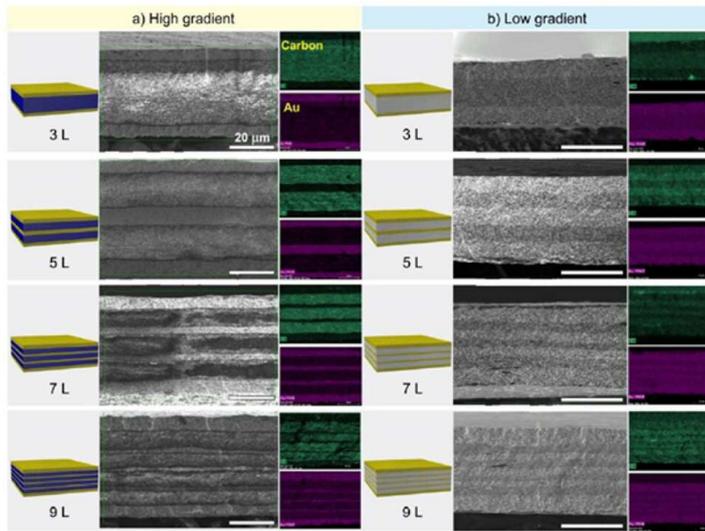
도면2



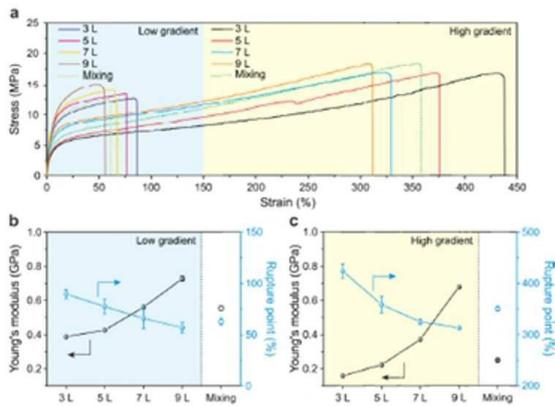
도면3



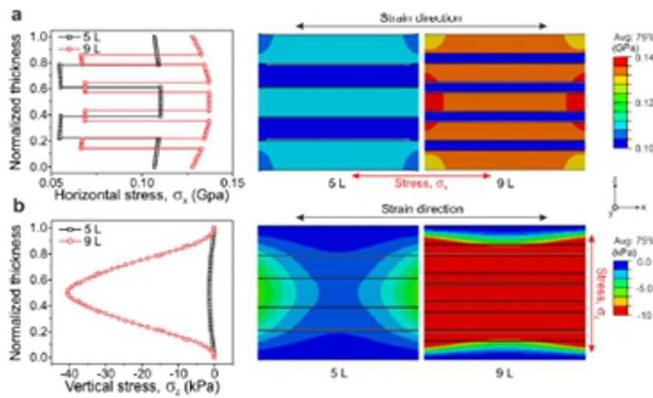
도면4



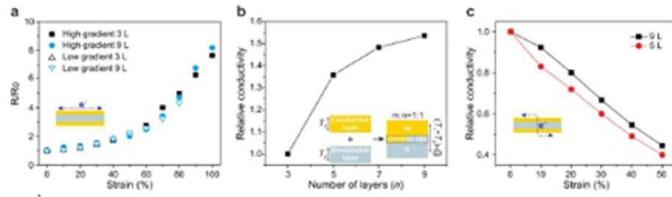
도면5



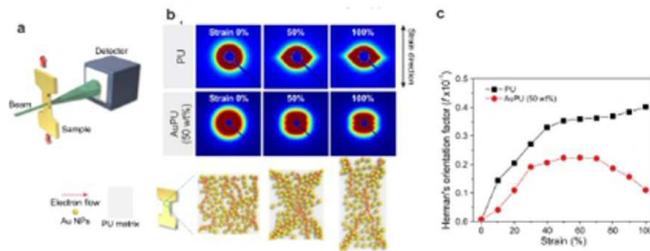
도면6



도면7



도면8



도면9

