(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월12일
(11) 등록번호 10-1735035
(24) 등록일자 2017년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/056* (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/056 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0069809(분할)
(22) 출원일자 2015년05월19일
심사청구일자 2016년09월02일
(65) 공개번호 10-2015-0063340
(43) 공개일자 2015년06월09일
(62) 원출원 특허 10-2014-0079836
원출원일자 2014년06월27일
심사청구일자 2015년01월09일
(30) 우선권주장
1020130051564 2013년05월07일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110038038 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 64 항

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
권요한
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
정혜란
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

심사관 : 김은진

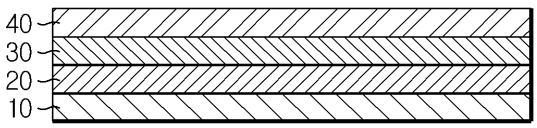
(54) 발명의 명칭 **이차전지용 전극, 그의 제조방법, 그를 포함하는 이차전지 및 케이블형 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은, 집전체; 상기 집전체의 일면에 형성된 전극 활물질층; 상기 전극 활물질층상에 형성되며, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층; 및 상기 도전층상에 형성된 다공성의 제1 지지층;을 포함하는 시트형 이차전지용 전극, 그의 제조방법, 그를 포함하는 이차전지 및 케이블형 이차전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 시트형 전극의 적어도 일면에 지지층을 도입함으로써 전극의 유연성을 크게 향상시킬 수 있고, 전지에 극심한 외력이 작용하더라도 집전체에서 전극 활물질층이 탈리되는 현상을 방지해 줌으로써, 전지의 용량 감소를 방지하고, 전지의 사이클 수명특성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 다공성의 지지층을 구비함으로써 전극 활물질층으로의 전해액 유입이 원활하고, 상기 다공성 지지층의 기공으로 전해액이 함침됨으로써 전지 내의 저항증가를 방지하여, 전지의 성능저하를 방지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 4/74 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자
김은경
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
김제영
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
김효미
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020130040160 A*
KR1020120000708 A*
KR1020120014542 A*
KR1020080010166 A*
KR1020130045219 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

집전체;

상기 집전체의 일면에 형성된 전극 활물질층;

상기 전극 활물질층상에 형성되며, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층; 및

상기 도전층상에 형성된 다공성의 제1 지지층;을 포함하는 시트형 이차전지용 전극으로,

상기 시트형 이차전지용 전극은 헬릭스형인 것을 특징으로 하는 시트형 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 집전체는, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 전도성 고분자; Ni, Al, Au, Ag, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba 또는 ITO인 금속분말을 포함하는 금속 페이스트; 또는 흑연, 카본블랙 또는 탄소나노튜브인 탄소분말을 포함하는 탄소 페이스트;로 제조된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 집전체는, 메쉬형 집전체인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 집전체는, 도전재와 바인더로 구성된 프라이머 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티

렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 집전체의 적어도 일면에, 복수의 함입부가 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 복수의 함입부는, 연속적인 패턴을 갖거나, 또는 단속적인 패턴을 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 연속적인 패턴은, 서로 이격되어 길이방향으로 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 단속적인 패턴은, 복수개의 구멍들이 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 복수개의 구멍들은, 각각 원형 또는 다각형인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 제1 지지층은, 메쉬형 다공성 막 또는 부직포인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제1 지지층은, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제1 지지층상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 도전재 코팅층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합된 것을 특징으로 하는

이차전지용 전극.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 도전층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 1:10 내지 8:10의 중량비로 혼합되어 형성된 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 도전층에 형성된 기공의 크기가, 0.01 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 기공도가 5 내지 70 %인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루

란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 제1 지지층상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 집전체의 타면에 형성된 제2 지지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 제2 지지층은, 고분자 필름인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 고분자 필름은, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드 및 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 26

제1항에 있어서,

상기 이차전지용 전극이 음극인 경우, 상기 전극 활물질층은, 천연흑연, 인조흑연 또는 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하고,

상기 이차전지용 전극이 양극인 경우, 상기 전극 활물질층은, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$ 및 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO_2$(M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 27

(S1) 집전체의 일면에, 전극 활물질 슬러리를 도포하고, 건조하여 전극 활물질층을 형성하는 단계;

(S2) 상기 전극 활물질층상에, 도전재와 바인더를 포함하는 도전재 슬러리를 도포하는 단계;

(S3) 상기 도포된 도전재 슬러리상에 다공성의 제1 지지층을 형성하는 단계; 및

(S4) 상기 (S3) 단계의 결과물을 압착하여, 상기 전극 활물질층과 상기 제1 지지층 사이에 접착하여 일체화된 도전층을 형성하는 단계;를 포함하는 제1항의 시트형 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 (S3) 단계는, 상기 바인더가 경화되기 전에, 상기 도포된 도전재 슬러리상에 상기 다공성의 제1 지지층을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 29

제27항에 있어서,

상기 (S4) 단계는, 상기 바인더가 경화되기 전에, 상기 (S3) 단계의 결과물을 코팅 블레이트를 통해 압착하여, 상기 전극 활물질층과 상기 제1 지지층 사이에 접착하여 일체화된 도전층을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 30

제27항에 있어서,

상기 (S1) 단계 이전 또는 상기 (S4) 단계 이후, 상기 집전체의 타면에, 제2 지지층을 압착하여 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 31

양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 개재되는 세퍼레이터, 및 전해질을 포함하는 이차전지에 있어서,

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 어느 하나는, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극인 이차전지.

청구항 32

제31항에 있어서,

상기 이차전지는, 케이블형인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 33

내부전극;

상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및

상기 분리층의 외면을 둘러싸며 헬릭스형으로 형성된 외부전극;을 포함하되,

상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지.

청구항 34

제33항에 있어서,

상기 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립 구조인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 35

제33항에 있어서,

상기 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 헬릭스형으로 형성되는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 외부전극은, 상기 외부전극 폭의 2 배 이내의 간격을 두고 서로 이격되어 겹치지 않도록 헬릭스형으로 형성되는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 37

제33항에 있어서,

상기 외부전극은, 서로 겹치도록 헬릭스형으로 형성되는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 38

제37항에 있어서,

상기 외부전극은, 상기 서로 겹치는 부분의 폭이 상기 외부전극 폭의 0.9 배 이내가 되도록 헬릭스형으로 형성되는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 39

제33항에 있어서,

상기 내부전극은, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형 구조인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 40

제39항에 있어서,

상기 내부전극은, 나선형으로 권선된 하나 이상의 상기 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 41

제39항에 있어서,

상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부, 또는 충진 코어부가 형성된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 42

제41항에 있어서,

상기 내부전극 집전체 코어부는, 카본나노튜브, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자로 제조된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 43

제41항에 있어서,

상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 44

제41항에 있어서,

상기 리튬이온 공급 코어부는, 액체 전해질 및 다공성 담체를 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 45

제41항에 있어서,

상기 전해질은, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸포르메이트(MF), 감마-부티로락톤(γ-BL;butyrolactone), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(MA; methylacetate), 또는 메틸프로피오네이트(MP; methylpropionate)를 사용한 비수전해액; PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 중에서 선택된 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 46

제41항에 있어서,

상기 전해질은, 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 47

제46항에 있어서,

상기 리튬염은, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 48

제41항에 있어서,

상기 충진 코어부는 와이어, 섬유상, 분말상, 메쉬, 또는 발포체 형상을 갖는 고분자 수지, 고무, 또는 무기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 49

제33항에 있어서,

상기 내부전극은, 음극 또는 양극이고, 상기 외부전극은, 상기 내부전극에 상응하는 양극 또는 음극인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 50

제33항에 있어서,

상기 분리층은, 전해질층 또는 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 51

제50항에 있어서,

상기 전해질층은, PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는

PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 중에서 선택된 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 52

제50항에 있어서,

상기 전해질층은, 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 53

제52항에 있어서,

상기 리튬염은, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 54

제50항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재; 또는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 55

제54항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는, 다공성 고분자 필름 기재, 또는 다공성 부직포 기재인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 56

제33항에 있어서,

상기 외부전극의 외면을 둘러싸도록 형성된 보호피복을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 57

제56항에 있어서,

상기 보호피복은, 고분자 수지로 형성된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 58

제57항에 있어서,

상기 고분자 수지는, PET, PVC, HDPE 및 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 59

제57항에 있어서,

상기 보호피복은, 수분 차단층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 60

제59항에 있어서,

상기 수분 차단층은, 알루미늄 또는 액정 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

청구항 61

전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부;

상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 내부전극;

상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및

상기 분리층의 외면을 둘러싸며 헬릭스형으로 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되,

상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지.

청구항 62

서로 평행하게 배치된 2 이상의 내부전극;

상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및

상기 분리층의 외면을 둘러싸며 헬릭스형으로 형성된 외부전극;을 포함하되,

상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지.

청구항 63

전해질을 포함하는 2 이상의 리튬이온 공급 코어부;

각각의 상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하며 서로 평행하게 배치되는 2 이상의 내부전극;

상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및

상기 분리층의 외면을 둘러싸며 헬릭스형으로 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되,

상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지.

청구항 64

제63항에 있어서,

상기 내부전극은, 나선형으로 권선된 하나 이상의 상기 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전극, 그의 제조방법, 그를 포함하는 이차전지 및 케이블형 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 전극 활물질층의 탈리 현상을 방지하고, 전극의 유연성을 향상시킨 이차전지용 전극, 그의 제조방법, 그를 포함하는 이차전지 및 케이블형 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 이차 전지는 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 장치를 말한다. 여러 번 충전할 수 있다는 뜻으로 "충전식 전지"(rechargeable battery)라는 명칭도 쓰인다. 흔히 쓰이는 이차전지로는 납 축전지, 니켈 카드뮴 전지(NiCd), 니켈 수소 축전지(NiMH), 리튬 이온 전지(Li-ion), 리튬 이온 폴리머 전지(Li-ion polymer)가 있다. 이차 전지는 한 번 쓰고 버리는 일차 전지에 비해 경제적인 이점과 환경적인 이점을 모두 제공한다.

[0003] 이차 전지는 현재 낮은 전력을 사용하는 곳에 쓰인다. 이를테면 자동차의 시동을 돕는 기기, 휴대용 장치, 도구, 무정전 전원 장치를 들 수 있다. 최근 무선통신 기술의 발전은 휴대용 장치의 대중화를 주도하고 있으며, 종래의 많은 종류의 장치들을 무선화하는 경향도 있어, 이차전지에 대한 수요가 폭발하고 있다. 또한, 환경오염 등의 방지 측면에서 하이브리드 자동차, 전기 자동차가 실용화되고 있는데, 이들 차세대 자동차들은 이차전지를 사용하여 값과 무게를 줄이고 수명을 늘리는 기술을 채용하고 있다.

[0004] 일반적으로 이차전지는 원통형, 각형 또는 파우치형의 전지가 대부분이다. 이는 이차전지는 음극, 양극 및 분리막으로 구성된 전극조립체를 원통형 또는 각형의 금속캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극 조립체에 전해질을 주입시켜 제조하기 때문이다. 따라서, 이차전지 장착을 위한 일정한 공간이 필수적으로 요구되므로, 이러한 이차전지의 원통형, 각형 또는 파우치형의 형태는 다양한 형태의 휴대용 장치의 개발에 대한 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있다. 이에, 형태의 변형이 용이한 신규한 형태의 이차전지가 요구되고 있다.

[0005] 이러한 요구에 대하여, 단면적 직경에 대해 길이의 비가 매우 큰 전지인 케이블형 이차전지가 제안되었다. 이러한 케이블형 이차전지는 형태의 변형에 따른 외력에 의한 스트레스 또는 충방전시 전극 활물질층의 급격한 부피

팽창 등으로 인해 전극 활물질층의 탈리 현상이 일어나 용량 감소 및 사이클 수명특성 열화 현상이 발생할 수 있다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전극 활물질층에 포함되는 바인더 함량을 증가시키게 되면 구부림이나 비틀림에 대한 유연성을 가질 수 있다. 하지만 전극 활물질층의 바인더 함량 증가는 전극 저항을 증가시켜 전지 성능 저하의 원인이 된다. 그리고, 전극이 완전히 접히게 되는 등의 극심한 외력이 작용하게 되면, 바인더 함량을 증가시키더라도 전극 활물질층이 탈리되는 것을 방지할 수 없어, 적절한 해결방법이 될 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전극 활물질층에 외력이 작용하더라도 전극 활물질층에 크랙이 발생하는 것을 완화시켜주고, 크랙이 심하게 발생하더라도 집전체로부터 탈리되는 것을 방지할 수 있는 이차전지용 전극, 그의 제조방법, 그를 포함하는 이차전지 및 케이블형 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 집전체; 상기 집전체의 일면에 형성된 전극 활물질층; 상기 전극 활물질층상에 형성되며, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층; 및 상기 도전층상에 형성된 다공성의 제1 지지층;을 포함하는 시트형 이차전지용 전극이 제공된다.

[0009] 이때, 상기 집전체는, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 전도성 고분자; Ni, Al, Au, Ag, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba 또는 ITO인 금속분말을 포함하는 금속 페이스트; 또는 흑연, 카본블랙 또는 탄소나노튜브인 탄소분말을 포함하는 탄소 페이스트;로 제조된 것일 수 있다.

[0010] 그리고, 상기 집전체는, 메쉬형 집전체일 수 있다.

[0011] 그리고, 상기 집전체는, 도전재와 바인더로 구성된 프라이머 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0012] 여기서, 상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0014] 그리고, 상기 집전체의 적어도 일면에, 복수의 함입부가 형성될 수 있다.

[0015] 이때, 상기 복수의 함입부는, 연속적인 패턴을 갖거나, 또는 단속적인 패턴을 가질 수 있다.

[0016] 그리고, 상기 제1 지지층은, 메쉬형 다공성 막 또는 부직포일 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 제1 지지층은, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에

테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.

[0018] 그리고, 상기 제1 지지층상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0019] 이때, 상기 도전재 코팅층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다.

[0020] 한편, 상기 도전층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 1:10 내지 8:10의 중량비로 혼합되어 형성된 것일 수 있다.

[0021] 그리고, 상기 도전층에 형성된 기공의 크기가, 0.01 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 기공도가 5 내지 70 %일 수 있다.

[0022] 그리고, 상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 그리고, 상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 제1 지지층상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0025] 그리고, 상기 집전체의 타면에 형성된 제2 지지층을 더 포함할 수 있다.

[0026] 이때, 상기 제2 지지층은, 고분자 필름일 수 있으며, 상기 고분자 필름은, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드 및 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성되는 것일 수 있다.

[0027] 한편, 상기 이차전지용 전극이 음극인 경우, 상기 전극 활물질층은, 천연흑연, 인조흑연 또는 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하고, 상기 이차전지용 전극이 양극인 경우, 상기 전극 활물질층은, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$ 및 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO_2$(M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0028] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, (S1) 집전체의 일면에, 전극 활물질 슬러리를 도포하고, 건조하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; (S2) 상기 전극 활물질층상에, 도전재와 바인더를 포함하는 도전재 슬러리를 도포하는 단계; (S3) 상기 도포된 도전재 슬러리상에 다공성의 제1 지지층을 형성하는 단계; 및 (S4) 상기 (S3) 단계의 결과물을 압착하여, 상기 전극 활물질층과 상기 제1 지지층 사이에 접착하여 일체화된 도전층을 형성하는 단계;를 포함하는 시트형 이차전지용 전극의 제조방법이 제공된다.

[0029] 이때, 상기 (S3) 단계는, 상기 바인더가 경화되기 전에, 상기 도포된 도전재 슬러리상에 상기 다공성의 제1 지지층을 형성할 수 있다.

[0030] 그리고, 상기 (S4) 단계는, 상기 바인더가 경화되기 전에, 상기 (S3) 단계의 결과물을 코팅 블레이트를 통해 압

착하여, 상기 전극 활물질층과 상기 제1 지지층 사이에 접착하여 일체화된 도전층을 형성할 수 있다.

[0031] 그리고, 상기 (S1) 단계 이전 또는 상기 (S4) 단계 이후, 상기 집전체의 타면에, 제2 지지층을 압착하여 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0032] 그리고, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 개재되는 세퍼레이터, 및 전해질을 포함하는 이차전지에 있어서, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 어느 하나는, 본 발명의 이차전지용 전극인 이차전지가 제공된다.

[0033] 한편, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 내부전극; 상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성된 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지가 제공된다.

[0034] 이때, 상기 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립 구조일 수 있다.

[0035] 그리고, 상기 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 나선형으로 권선되어 형성되거나 또는 서로 겹치도록 나선형으로 권선되어 형성될 수 있다.

[0036] 그리고, 상기 내부전극은, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형 구조일 수 있다.

[0037] 이때, 상기 내부전극은, 나선형으로 권선된 하나 이상의 상기 이차전지용 전극을 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 그리고, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부, 또는 충진 코어부가 형성될 수 있다.

[0039] 이때, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 더 포함할 수 있고, 액체 전해질 및 다공성 담체를 더 포함할 수 있다.

[0040] 한편, 상기 전해질은, 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸포르메이트(MF), 감마-부티로락톤(γ-BL;butyrolactone), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(MA; methylacetate), 또는 메틸프로피오네이트(MP; methylpropionate)를 사용한 비수전해액; PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 중에서 선택된 전해질을 포함할 수 있다.

[0041] 그리고, 상기 전해질은, 리튬염을 더 포함할 수 있고, 이때, 상기 리튬염은, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0042] 한편, 상기 내부전극은, 음극 또는 양극이고, 상기 외부전극은, 상기 내부전극에 상응하는 양극 또는 음극일 수 있다.

[0043] 그리고, 상기 분리층은, 전해질층 또는 세퍼레이터일 수 있다.

[0044] 이때, 상기 전해질층은, PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 중에서 선택된 전해질을 포함할 수 있다.

[0045] 그리고, 상기 전해질층은, 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 상기 리튬염은, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0046] 그리고, 상기 세퍼레이터는, 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고

분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 또는 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재; 또는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터일 수 있다.

[0047] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부; 상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 내부전극; 상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지가 제공된다.

[0048] 한편, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 서로 평행하게 배치된 2 이상의 내부전극; 상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성된 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지가 제공된다.

[0049] 그리고, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전해질을 포함하는 2 이상의 리튬이온 공급 코어부; 각각의 상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하며 서로 평행하게 배치되는 2 이상의 내부전극; 상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성되는 케이블형 이차전지가 제공된다.

[0050] 이때, 상기 내부전극은, 나선형으로 권선된 하나 이상의 상기 이차전지용 전극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따르면, 시트형 전극의 적어도 일면에 지지층을 도입함으로써 전극의 유연성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0052] 그리고, 전극이 완전히 접히게 되는 등의 극심한 외력이 작용할 때, 전극 활물질층의 바인더 함량 증가가 없더라도 상기 지지층이 완충작용을 함으로써, 전극 활물질층의 크랙발생을 완화시켜주며, 이로 인해, 집전체에서 전극 활물질층이 탈리되는 현상을 방지해 준다.

[0053] 이로써, 전지의 용량 감소를 방지하고, 전지의 사이클 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 그리고, 전극 활물질층의 상면에 도전층을 구비함으로써, 전극의 도전성을 증가시킬 수 있고, 도전층의 기공 구조를 통해 전해액의 이동이 자유롭다.

[0055] 나아가, 다공성의 지지층을 구비함으로써 전극 활물질층으로의 전해액 유입이 원활하고, 상기 다공성 지지층의 기공으로 전해액이 함침됨으로써 전지 내의 저항증가를 방지하여, 전지의 성능저하를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른, 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른, 시트형 이차전지용 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른, 메쉬형 집전체의 표면을 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른, 복수의 함입부가 형성된 집전체의 표면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른, 복수의 함입부가 형성된 집전체의 표면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시트형 이차전지용 전극을 보여주는 사진이다.

도 8은 본 발명의 케이블형 이차전지 중, 시트형 내부전극이 리튬이온 공급 코어부의 외면에 권선되어 형성되는

것을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 내부를 개략적으로 나타낸 분해 사시도이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 복수의 내부전극을 구비하는 케이블형 이차전지의 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 시트형 전극을 반으로 접은 후의 모습을 보여주는 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 비교예에 따라 제조된 시트형 전극을 반으로 접은 후의 모습을 보여주는 사진이다.

도 13은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 전극을 구비하는 코인형 반쪽 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0058] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0059] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 시트형 이차전지용 전극의 바람직한 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0060] 이하, 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 시트형 이차전지용 전극은, 집전체(10); 상기 집전체(10)의 일면에 형성된 전극 활물질층(20); 상기 전극 활물질층(20)상에 형성되며, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층(30); 및 상기 도전층(30)상에 형성된 다공성의 제1 지지층(40);을 포함한다.

[0061] 그리고, 추가적으로, 상기 집전체(10)의 타면에 형성된 제2 지지층(50)을 더 포함할 수도 있다.

[0062] 가요성의 전지를 제작하려면 전극의 가요성이 충분히 확보되어야 한다. 그러나 가요성 전지의 일 예로서 종래의 케이블형 이차전지는, 형태의 변형에 따른 외력에 의한 스트레스 또는 Si, Sn계의 고용량 음극 활물질 적용시 충방전 과정 중에, 전극 활물질층의 급격한 부피 팽창 등으로 인해 전극 활물질층의 탈리 현상이 일어나 전지의 용량 감소 및 사이클 수명특성 열화 현상이 발생하였다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 일환으로, 전극 활물질층에 포함되는 바인더 함량을 증가시키게 되면 구부림이나 비틀림에 대한 유연성을 가질 수 있다.

[0063] 그러나 전극 활물질층의 바인더 함량 증가는 전극 저항을 증가시켜 전지 성능 저하의 원인이 되었고, 전극이 완전히 접히게 되는 등의 극심한 외력이 작용하게 되면, 바인더 함량을 증가시키더라도 전극 활물질층이 탈리되는 것을 방지할 수 없어, 적절한 해결방법이 될 수 없었다.

[0064] 이에 본 발명에서는, 전극의 외면에 형성된 다공성의 제1 지지층(40)과, 이에 추가적으로 집전체(10)의 타면에 형성될 수 있는 제2 지지층(50)을 포함함으로써 전술한 문제점을 해결하였다.

[0065] 즉, 상기 다공성의 제1 지지층(40)은, 전극에 구부림 또는 비틀림의 외력이 작용하더라도, 전극 활물질층(20)에 작용하는 외력을 완화시켜주는 완충작용을 함으로써, 전극 활물질층(20)의 탈리현상을 방지하여, 전극의 유연성을 향상시켜 준다. 그리고, 이에 추가적으로 더 형성될 수 있는 상기 제2 지지층(50)은, 집전체(10)의 단선을 억제하여, 집전체(10)의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0066] 나아가, 본 발명은 상기 다공성의 제1 지지층(40)과 전극 활물질층(20)이 서로 접착하여 일체화될 수 있도록, 그 사이에 접착물로서, 도전재와 바인더를 포함하는 도전재 슬러리의 건조 결과물인 도전층(30)을 포함한다.

[0067] 상기 접착물로서, 일반적인 바인더를 적용하게 되면, 전극의 저항으로 작용하여 전지의 성능 열화가 발생할 수 있지만, 상기 도전층(30)을 포함하게 되면 전극의 도전성을 향상시킴으로써 이러한 문제점을 극복할 수 있다.

[0068] 도 1 내지 도 3을 참조하여, 시트형 이차전지용 전극의 제조방법에 대해 살펴본다. 참고로 도 3은 집전체(10)의 하면에 제2 지지층(50)이 미리 형성되어 있는 상태에서 도전층을 형성하는 경우에 대해 나타내고 있지만, 이는 본 발명의 일 실시예에 해당할 뿐이며, 후술하는 바와 같이 제2 지지층(50)이 미리 형성되지 않은 상태에서 도

전층을 형성할 수 있다.

[0069] 우선, 집전체(10)의 일면에, 전극 활물질 슬러리를 도포하고, 건조하여 전극 활물질층(20)을 형성한다(S1).

[0070] 여기서, 상기 집전체(10)는, 전극 활물질의 전기화학 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하는 것으로, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 전도성 고분자; Ni, Al, Au, Ag, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba 또는 ITO인 금속분말을 포함하는 금속 페이스트; 또는 흑연, 카본블랙 또는 탄소나노튜브인 탄소분말을 포함하는 탄소 페이스트;로 제조된 것일 수 있다.

[0071] 전술한 바와 같이 이차전지에 구부림 또는 비틀림 등의 외력이 작용하게 되면, 전극 활물질층이 집전체에서 탈리하는 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 전극 유연성을 위해 전극 활물질층에 다량의 바인더 성분이 들어가게 된다. 하지만, 이러한 다량의 바인더는 전해액에 의해 스웰링(swelling) 현상이 발생하여, 집전체에서 쉽게 떨어져 나갈 수 있어, 이로 인해 전지 성능 저하가 발생할 수 있다.

[0072] 따라서, 전극 활물질층과 집전체간의 접착력 향상을 위해, 상기 집전체(10)는, 도전재와 바인더로 구성된 프라이머 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 도전재와 바인더는 후술하는 도전재 코팅층의 형성에 사용되는 것과 동일한 종류의 것이 사용될 수 있다.

[0073] 그리고, 도 4 내지 도 6을 참조하면, 상기 집전체(10)는 메쉬형의 집전체일 수 있으며, 집전체의 표면적을 더욱 증가시키기 위해, 적어도 일면에, 복수의 함입부가 형성될 수 있다. 이때, 상기 복수의 함입부는, 연속적인 패턴을 갖거나, 또는 단속적인 패턴을 가질 수 있다. 즉, 서로 이격되어 길이방향으로 형성된 연속적인 패턴의 함입부를 가지거나, 또는 복수개의 구멍들이 형성된 단속적인 패턴을 가질 수 있다. 상기 복수개의 구멍들은 원형일 수도 있고, 다각형일 수도 있다.

[0074] 한편, 상기 이차전지용 전극이 음극인 경우, 상기 전극 활물질층(20)은, 천연흑연, 인조흑연 또는 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하고, 상기 이차전지용 전극이 양극인 경우, 상기 전극 활물질층은, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$ 및 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO_2$(M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0075] 이어서, 상기 전극 활물질층상(20)에, 도전재와 바인더를 포함하는 도전재 슬러리(30`)를 도포한다(S2).

[0076] 이때, 상기 도전재 슬러리(30`)는 접착물로 사용되는데, 일반적인 바인더만을 사용하게 되면, 기공이 형성되지 않아 전극 활물질층으로의 전해액 유입이 어려우며, 이는 결국 저항으로 작용하여 전지 성능의 열화를 발생시킬 수 있다.

[0077] 여기서, 상기 도전재 슬러리(30`)는 추후 도전층(30)을 형성하게 되며, 상기 도전재와 상기 바인더가 1:10 내지 8:10의 중량비로 혼합되어 형성될 수 있다.

[0078] 이때, 상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케쳰 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에만 한정하는 것은 아니다.

[0079] 그리고, 상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스

(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있지만 이에만 한정하는 것은 아니다.

[0080] 이어서, 상기 도포된 도전재 슬러리상(30`)에 다공성의 제1 지지층(40)을 형성한다(S3).

[0081] 여기서, 상기 제1 지지층(40)은, 메쉬형 다공성 막 또는 부직포일 수 있다. 이와 같이 다공성의 구조를 가짐으로써, 전극 활물질층(20)으로의 전해액 유입을 원활하게 하며, 제1 지지층(40) 그 자체로도 전해액의 함침성이 뛰어나 이온 전도성이 확보되어 전지 내부의 저항증가를 방지하여 전지의 성능저하를 방지한다.

[0082] 그리고, 상기 제1 지지층(40)은, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.

[0083] 한편, 상기 제1 지지층(40)상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재 코팅층은, 전극 활물질층의 전도성을 향상시켜 전극의 저항을 감소시킴으로써 전지의 성능 저하를 방지한다.

[0084] 이때, 상기 도전재와 바인더는 전술한 도전재 슬러리에 사용되었던 것과 동일한 것들이 사용될 수 있다.

[0085] 음극의 경우 음극 활물질층의 전도성은 비교적 우수하기 때문에 상기 도전재 코팅층을 포함하지 않더라도, 일반적인 음극이 사용된 경우와 유사한 성능을 나타내지만, 양극의 경우에는 양극 활물질층의 전도성이 낮아 전극 저항 증가에 따른 성능 저하 현상이 심화될 수 있기 때문에, 전지 내부의 저항 감소를 위해 양극에 적용될 때 특히 유리하다.

[0086] 이때, 상기 도전재 코팅층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 증가하게 되면, 전극의 저항이 과도하게 증가될 수 있지만, 전술한 수치범위의 함량을 만족하게 되면, 전극의 저항이 과도하게 증가하는 것을 방지하게 된다. 나아가 전술한 바와 같이 제1 지지층이 전극 활물질층의 탈리현상을 방지해 주는 완충작용을 하기 때문에, 비교적 소량의 바인더가 포함되더라도, 전극의 유연성 확보에는 크게 지장을 받지 않게 된다.

[0087] 이어서, 상기 (S3) 단계의 결과물을 압착하여, 상기 전극 활물질층(20)과 상기 제1 지지층(40) 사이에 접착하여 일체화된 도전층(30)을 형성한다(S4).

[0088] 상기 도전층(30)은, 전극의 도전성을 향상시켜 전지의 성능 열화를 방지해 준다.

[0089] 이때, 상기 도전층은 전극 활물질층으로의 전해액 유입을 원활하도록 하기 위해 다공성 구조를 형성할 수 있으며, 이때, 상기 도전층에 형성된 기공의 크기가, 0.01 ㎛ 내지 5 ㎛이고, 기공도가 5 내지 70 %일 수 있다.

[0090] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 이차전지용 전극을 보여주는 사진이다.

[0091] 한편, 상기 도전재 슬러리(30`)를 상기 전극 활물질층(20)의 일면에 코팅한 후, 건조시켜 도전층(30)을 형성시킨 다음, 그 위에 제1 지지층(40)을 라미네이션 등을 통해 형성시키게 되면, 상기 전극 활물질층(20)과 상기 제1 지지층(40)이 서로 접착하도록 해주는 도전재 슬러리(30`)의 바인더 성분이 경화됨으로써 상기 두 층간에 강한 접착력이 유지되지 않을 수도 있다.

[0092] 또한, 본 발명의 바람직한 제조방법에서와 같이 미리 제조된 다공성의 제1 지지층을 사용하지 않고, 도전층에 고분자 용액을 코팅함으로써 다공성의 지지층을 형성할 수도 있다. 하지만, 고분자 용액을 코팅하여 형성시킨 다공성 지지체는 본 발명의 바람직한 제조방법에 의해 제조된 다공성 제1 지지층에 비해 기계적 물성이 열악하여, 외부 힘에 의한 전극활물질층의 탈리 현상을 효과적으로 억제할 수 없다.

[0093] 하지만, 본 발명의 바람직한 제조방법에 따르면, 상기 바인더 성분이 경화되기 전에, 도포된 도전재 슬러리(30`)의 상부면에 제1 지지층(40)을 형성하여, 코팅 블레이드(60)를 통해 함께 코팅함으로써, 상기 전극 활물질층(20)과 상기 제1 지지층(40) 사이에 접착하여 일체화된 도전층(30)을 형성시킬 수 있다.

[0094] 한편, 상기 (S1) 단계 이전 또는 상기 (S4) 단계 이후, 상기 집전체(10)의 타면에, 제2 지지층(50)을 압착하여 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 제2 지지층(50)은, 상기 집전체(10)의 단선을 억제하여, 상기 집전체(10)의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0095] 이때, 상기 제2 지지층(50)은, 고분자 필름일 수 있고, 이때, 상기 고분자 필름은, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드 및 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성되는 것일 수 있다.

[0096] 한편, 본 발명의 이차전지는, 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극의 사이에 개재되는 세퍼레이터, 및 전해질을 포함하는 것으로서, 상기 양극 및 음극 중 적어도 어느 하나는, 전술한 본 발명의 이차전지용 전극이다.

[0097] 여기서 본 발명의 이차전지는, 스택형, 권취형, 스택/폴딩형의 일반적인 형태의 이차전지뿐만 아니라, 케이블형 이차전지 등의 특수한 형태의 이차전지일 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명에 따른 케이블형 이차전지는, 내부전극; 상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성된 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 전술한 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성된다.

[0099] 여기서, 상기 나선형이란 영문상으로 스파이럴(spiral) 또는 헬릭스(helix)로 표현되며, 일정 범위를 비틀려 돌아간 모양으로, 일반적인 스프링의 형상과 유사한 형상을 통칭한다.

[0100] 이때, 상기 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립(strip, 띠) 구조일 수 있다.

[0101] 그리고, 상기 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 나선형으로 권선되어 형성될 수 있다. 이때, 상기 외부전극은, 전지의 성능이 저하되지 않도록 상기 외부전극 폭의 2 배 이내의 간격을 두고 서로 이격되어 겹치지 않도록 나선형으로 권선되어 형성될 수 있다.

[0102] 또한, 상기 외부전극은, 서로 겹치도록 나선형으로 권선되어 형성될 수 있다. 이때, 상기 외부전극은, 전지의 내부저항의 과도한 상승을 억제하기 위해, 상기 서로 겹치는 부분의 폭이 상기 외부전극 폭의 0.9 배 이내가 되도록 나선형으로 권선되어 형성될 수 있다.

[0103] 한편, 상기 내부전극은, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형 구조일 수 있다.

[0104] 이때, 상기 내부전극은, 나선형으로 권선된 하나 이상의 상기 이차전지용 전극을 포함할 수 있다.

[0105] 그리고, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부가 형성될 수 있다.

[0106] 이때, 상기 내부전극 집전체 코어부는, 카본나노튜브, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자로 제조될 수 있다.

[0107] 그리고, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부가 형성될 수 있다.

[0108] 이때, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 포함할 수 있다.

[0109] 그리고, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 액체 전해질 및 다공성 담체를 포함할 수 있다.

[0110] 또한, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 충진 코어부가 형성될 수 있다.

[0111] 상기 충진 코어부는, 전술한 내부전극 집전체 코어부 및 리튬이온 공급 코어부를 형성하는 재료 이외에, 케이블형 이차전지에 있어 다양한 성능을 개선시키기 위한 재료들, 예를 들어, 고분자 수지, 고무, 무기물 등이, 와이어형, 섬유상, 분말상, 메쉬, 발포체 등의 다양한 형상으로 형성될 수 있다.

[0112] 한편, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지로서, 시트형 내부전극이 리튬이온 공급 코어부(110)의 외면에 권선되어 형성되는 것을 개략적으로 나타낸 도면으로서, 시트형의 내부전극이 케이블형 이차전지에 적용되는 모습을 나타내며, 후술하는 시트형의 외부전극이 분리층의 외면에 권선되어 형성되는 방법도 이와 같다.

[0113] 이러한 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지는, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부; 상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 내부전극; 상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권

선되어 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성된다.

[0114] 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지는 소정 형상의 수평 단면을 가지며, 수평 단면에 대한 길이방향으로 길게 늘어진 선형구조를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지는, 가요성을 가질 수 있어, 변형이 자유로울 수 있다. 여기서, 소정의 형상이라 함은 특별히 형상을 제한하지 않는다는 것으로, 본 발명의 본질을 훼손하지 않는 어떠한 형상도 가능하다는 의미이다.

[0115] 상기 케이블형 이차전지 중에서, 도 9는 내부전극에 전술한 본 발명의 이차전지용 전극이 도입된 케이블형 이차전지(100)를 나타낸다.

[0116] 도 9를 참조하면, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부(110); 상기 리튬이온 공급 코어부(110)의 외면을 둘러싸며 권선되어 형성되는 내부전극; 상기 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층(170); 및 상기 분리층(170)의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성되고, 외부집전체(190) 및 외부전극 활물질층(180)을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극은, 내부집전체(120), 상기 내부집전체(120)의 일면에 형성된 내부전극 활물질층(130), 상기 내부전극 활물질층(130)의 상면에 형성되고, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층(140), 상기 도전층(140)의 상면에 형성된 다공성의 제1 지지층(150), 및 상기 내부집전체(120)의 타면에 형성된 제2 지지층(160)을 포함한다.

[0117] 상기한 바와 같이, 내부전극이 아닌 외부전극이 전술한 본 발명의 시트형의 이차전지용 전극일 수도 있고, 내부전극과 외부전극 모두 본 발명의 시트형의 이차전지용 전극을 포함할 수도 있다.

[0118] 여기서, 상기 리튬이온 공급 코어부(110)는, 전해질을 포함하는데, 이러한 전해질로는 그 종류를 특별히 한정하는 것은 아니지만 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 비닐렌카보네이트(VC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸포르메이트(MF), 감마-부티로락톤(γ-BL;butyrolactone), 설포레인(sulfolane), 메틸아세테이트(MA; methylacetate), 또는 메틸프로피오네이트(MP; methylpropionate)를 사용한 비수전해액; PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 등을 사용할 수 있다. 그리고, 이러한 전해질은, 리튬염을 더 포함할 수 있는데, 이러한 리튬염으로는 LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 등을 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 이러한 리튬 이온 공급 코어부(110)는 전해질로만 구성될 수 있으며, 액상의 전해액의 경우에는 다공질의 담체를 사용하여 구성될 수도 있다.

[0119] 한편, 상기 내부전극은, 음극 또는 양극일 수 있고, 상기 외부전극은, 상기 내부전극에 상응하는 양극 또는 음극일 수 있다.

[0120] 상기 음극 또는 양극에 사용되는 전극 활물질은 전술한 바와 같다.

[0121] 그리고, 본 발명의 분리층(170)은, 전해질층 또는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

[0122] 이온의 통로가 되는 전해질층으로는 PEO, PVdF, PVdF-HFP, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 등을 사용한다. 고체 전해질의 매트릭스(matrix)는 고분자 또는 세라믹 글라스를 기본골격으로 하는 것이 바람직하다. 일반적인 고분자 전해질의 경우에는 이온전도도가 충족되더라도 반응속도적 측면에서 이온이 매우 느리게 이동할 수 있으므로, 고체인 경우보다 이온의 이동이 용이한 겔형 고분자의 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 겔형 고분자 전해질은 기계적 특성이 우수하지 않으므로 이를 보완하기 위해서 지지체를 포함할 수 있고, 이러한 지지체로는 기공구조 지지체 또는 가교 고분자가 사용될 수 있다. 본 발명의 전해질층은 세퍼레이터의 역할이 가능하므로 별도의 세퍼레이터를 사용하지 않을 수 있다.

[0123] 본 발명의 전해질층은, 리튬염을 더 포함할 수 있다. 리튬염은 이온 전도도 및 반응속도를 향상시킬 수 있는데, 이들의 비제한적인 예로는, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.

[0124] 상기 세퍼레이터로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재; 또는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터 등을 사용할 수 있다.

[0125] 이때, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 상기 다공성 코팅층에서는, 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결착된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더에 의해 상기 다공성 고분자 기재와 결착된 상태를 유지한다. 이러한 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 상기 다공성 코팅층의 기공이 된다.

[0126] 특히, 리튬이온 공급 코어부의 리튬이온이 외부전극에도 쉽게 전달되기 위해서는 상기 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재에 해당하는 부직포 재질의 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다.

[0127] 그리고, 본 발명은 보호피복(195)을 구비하는데, 보호피복(195)은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 외부집전체의 외면에 형성한다. 상기 보호피복으로는 수분 차단층을 포함하는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 상기 수분 차단층으로 수분 차단 성능이 우수한 알루미늄이나 액정고분자 등이 사용될 수 있고, 상기 고분자 수지로는 PET, PVC, HDPE 또는 에폭시 수지 등이 사용될 수 있다.

[0128] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따른 2 이상의 내부전극을 포함하는 케이블형 이차전지는, 서로 평행하게 배치된 2 이상의 내부전극; 상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성된 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 전술한 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성된다.

[0129] 나아가, 본 발명의 또 다른 측면에 따른 2 이상의 내부전극을 포함하는 케이블형 이차전지는, 전해질을 포함하는 2 이상의 리튬이온 공급 코어부; 각각의 상기 리튬이온 공급 코어부의 외면을 둘러싸며 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하며 서로 평행하게 배치되는 2 이상의 내부전극; 상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층; 및 상기 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성되고, 집전체 및 전극 활물질층을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극 및 상기 외부전극 중 1종 이상이 전술한 본 발명의 이차전지용 전극으로 형성된다.

[0130] 상기 2 이상의 내부전극을 포함하는 케이블형 이차전지 중에서, 도 10은 내부전극에 전술한 본 발명의 이차전지용 전극이 도입된 케이블형 이차전지(200)를 나타낸다.

[0131] 도 10을 참조하면, 전해질을 포함하는 2 이상의 리튬이온 공급 코어부(210); 각각의 상기 리튬이온 공급 코어부(210)의 외면을 둘러싸며 권선되어 형성되며, 서로 평행하게 배치되는 2 이상의 내부전극; 상기 내부전극들의 외면을 함께 둘러싸며 형성된 전극의 단락을 방지하는 분리층(270); 및 상기 분리층(270)의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권선되어 형성되고, 외부집전체(290) 및 외부전극 활물질층(280)을 구비하는 외부전극;을 포함하되, 상기 내부전극은, 내부집전체(220), 상기 내부집전체(220)의 일면에 형성된 내부전극 활물질층(230), 상기 내부전극 활물질층(230)의 상면에 형성되고, 도전재와 바인더를 포함하는 도전층(240), 상기 도전층(240)의 상면에 형성된 다공성의 제1 지지층(250), 및 상기 내부집전체(220)의 타면에 형성된 제2 지지층(260)을 포함한다.

[0132] 상기한 바와 같이, 내부전극이 아닌 외부전극이 전술한 본 발명의 시트형의 이차전지용 전극일 수도 있고, 내부전극과 외부전극 모두 본 발명의 시트형의 이차전지용 전극을 포함할 수도 있다.

[0133] 이러한 케이블형 이차전지(200)는 복수의 전극으로 이루어진 내부전극을 구비하므로, 내부전극의 개수를 조절함으로써 전극 활물질층의 로딩량 및 전지 용량의 조정이 용이하고, 다수의 전극을 구비하므로 단선의 가능성을 방지할 수 있다.

[0134] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른

실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0135] **실시예**

[0136] (1) 양극의 제조

[0137] 알루미늄 포일인 시트형의 집전체의 일면에, 폴리에틸렌 필름으로 이루어진 제2 지지층을 압착하여 형성시켰다.

[0138] 그 후, 양극 활물질로서 $LiCoO_2$, 도전재로서 덴카블랙 및 바인더로서 PVdF가 각각 80 중량%, 5 중량% 및 15 중량%가 NMP용매에 분산된 양극 활물질 슬러리를 상기 시트형의 집전체의 타면에 코팅하고, 건조하여 양극 활물질층을 형성시켰다.

[0139] 이어서, 덴카블랙과 PVdF가 40:60의 중량비로 혼합되어 있는 도전재 슬러리를 상기 양극 활물질층의 상면에 도포하고, 그 위에 PET 부직포로 이루어진 제1 지지층을 형성한 후, 상기 제2 지지층, 집전체, 양극 활물질층, 도전재 슬러리 및 제1 지지층이 차례로 적층된 기재를 압착함으로써 시트형의 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0140] (2) 코인형 반쪽 전지의 제조

[0141] 상기 실시예 (1)에서 제조된 시트형의 이차전지용 양극과, 리튬 포일로 이루어진 음극 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재함으로써 전극조립체를 제조하였다. 상기 전극조립체를 전지케이스에 넣은 후, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트를 1:2의 부피비로 혼합된 비수 용매에 1M $LiPF_6$가 첨가된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[0142] **비교예 1**

[0143] (1) 양극의 제조

[0144] 알루미늄 포일인 시트형의 집전체의 일면에, 양극 활물질로서 $LiCoO_2$, 도전재로서 덴카블랙 및 바인더로서 PVdF가 각각 80 중량%, 5 중량% 및 15 중량%가 NMP용매에 분산된 양극 활물질 슬러리를 도포하여 건조시킴으로써 양극을 제조하였다.

[0145] (2) 코인형 반쪽 전지의 제조

[0146] 비교예 1의 (1)에서 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 (2)와 동일한 방법으로 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[0147] **비교예 2**

[0148] (1) 양극의 제조

[0149] 덴카블랙이 포함된 도전재 슬러리 대신, PVdF 바인더만을 포함하는 슬러리르 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 (1)과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0150] (2) 코인형 반쪽 전지의 제조

[0151] 비교예 2의 (1)에서 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 (2)와 동일한 방법으로 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

[0152] **전극 구부림 실험**

[0153] 실시예와 비교예 1에서 제조된 양극을 반으로 접은 후, 그 모양을 관찰하였다.

[0154] 도 11 및 도 12는 각각 실시예 및 비교예에 따라 제조된 시트형 전극을 반으로 접은 후의 모습을 보여주는 사진이다.

[0155] 비교예의 경우 전극이 부러지면서 크랙이 심하게 발생하였으나, 실시예의 경우 크랙이 발생하지 않았으며, 제1 지지층인 PET 부직포가 전극 활물질층을 잘 고정하고 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 볼 때 전극의 유연성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[0156] **충방전 특성 평가**

[0157] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 코인형 반쪽 전지를 이용하여 충방전 특성을 평가하였다. 충전시 0.5 C의 전류밀도로 4.25 V까지 정전류 충전 후, 정전압으로 4.25 V로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.005 C가 되면 충전을 종료하였다. 방전시 0.5 C의 전류밀도로 3.0 V까지 정전류 모드로 방전을 완료하였다. 동일한 조건으로 충방전을 20회 반복하였다.

[0158] 도 13은 실시예와 비교예에 따른 반쪽 전지의 수명 특성을 나타낸다. 실시예의 경우 비교예 1과 비교해 볼 때, 거의 유사한 수명 특성을 나타내는 반면, 비교예 2의 경우 전지의 성능이 매우 취약하다. 비교예 2의 경우에는 도전재를 포함하지 않음으로써 기공이 형성되지 않아 전극 활물질층으로의 전해액 유입이 어려워진 결과, 저항으로 작용하여 전지 성능이 악화되었음을 알 수 있다.

[0159] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

[0160] 10: 집전체 20: 전극 활물질층

30: 도전층 30`: 도전재 슬러리

40: 제1 지지층 50: 제2 지지층

60: 코팅 블레이드

100, 200: 케이블형 이차전지

110, 210: 리튬이온 공급 코어부

120, 220: 내부집전체

130, 230: 내부전극 활물질층

140, 240: 도전층

150, 250: 제1 지지층

160, 260: 제2 지지층

170, 270: 분리층

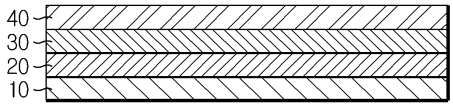
180, 280: 외부전극 활물질층

190, 290: 외부집전체

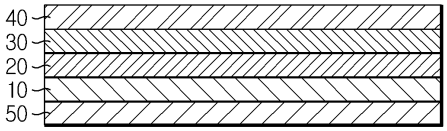
195, 295: 보호피복

도면

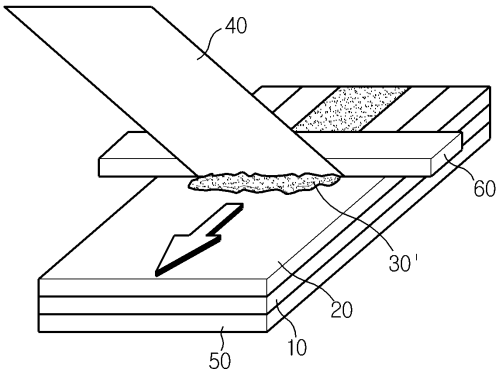
도면1



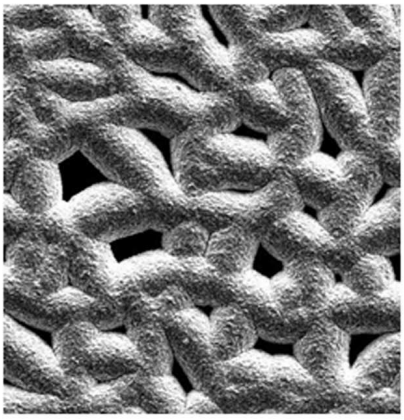
도면2



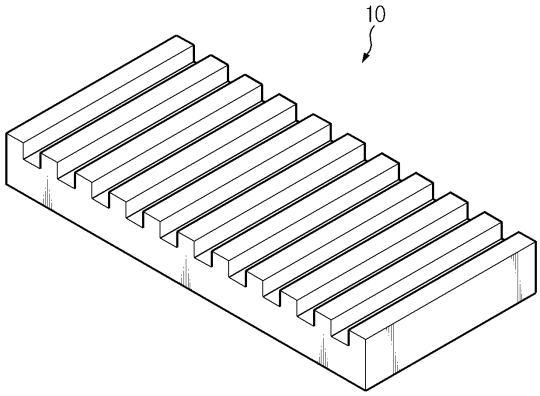
도면3



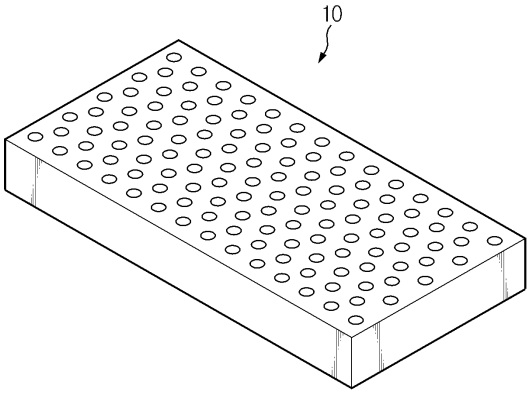
도면4



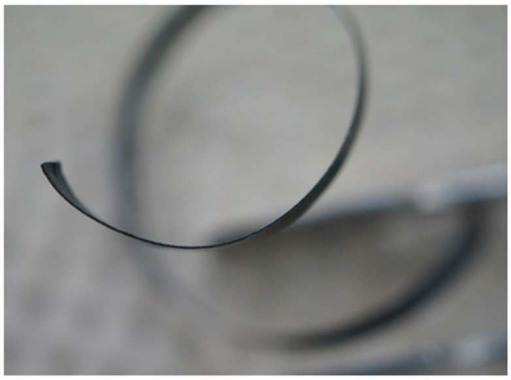
도면5



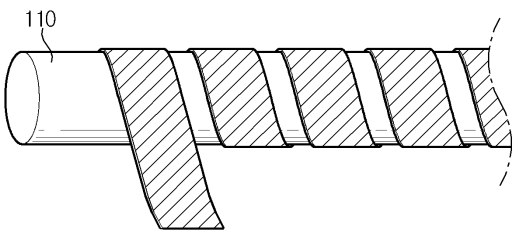
도면6



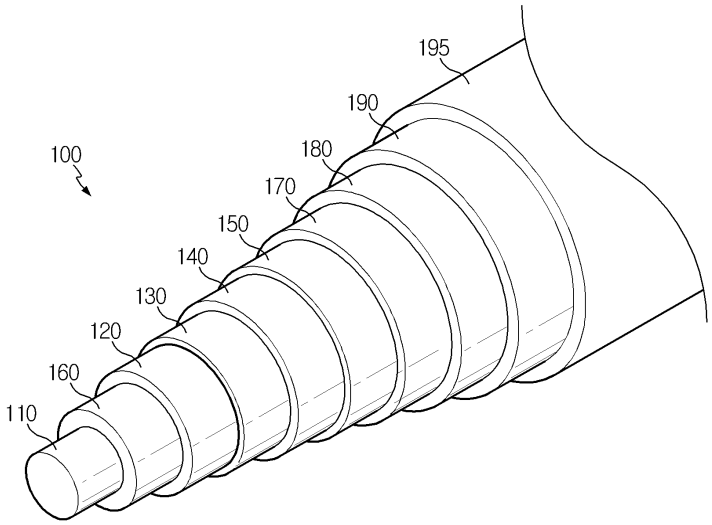
도면7



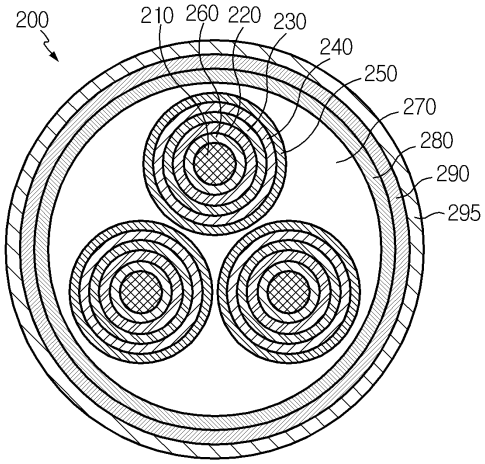
도면8



도면9

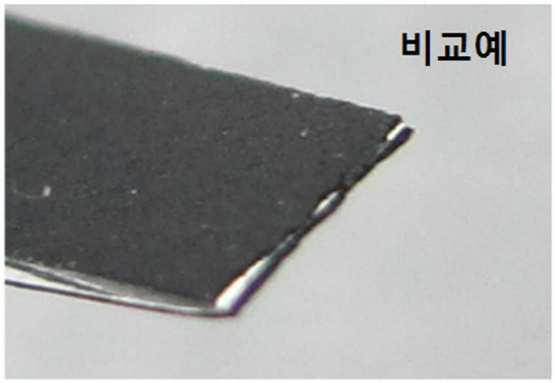


도면10

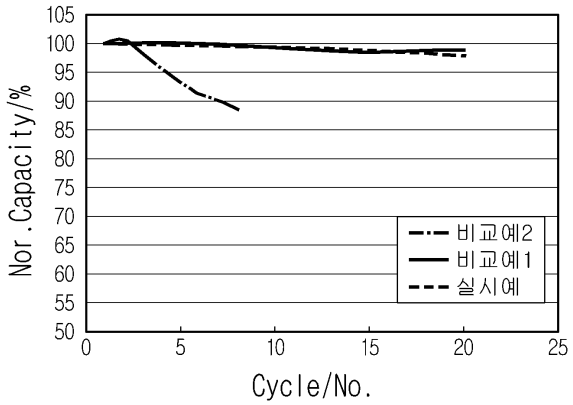


도면11

도면12


비교예

도면13


105
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
Nor.Capacity/%
0
5
10
15
20
25
Cycle/No.
비교예2
비교예1
실시예