

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6533306号
(P6533306)

(45) 発行日 令和1年6月19日(2019.6.19)

(24) 登録日 令和1年5月31日(2019.5.31)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	10/04	(2006.01)	HO 1 M	10/04
HO 1 M	10/052	(2010.01)	HO 1 M	10/052
HO 1 M	10/0565	(2010.01)	HO 1 M	10/0565
HO 1 M	10/058	(2010.01)	HO 1 M	10/058
HO 1 M	4/66	(2006.01)	HO 1 M	4/66

Z

A

請求項の数 17 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-560457 (P2017-560457)
(86) (22) 出願日	平成28年2月11日 (2016.2.11)
(65) 公表番号	特表2018-508966 (P2018-508966A)
(43) 公表日	平成30年3月29日 (2018.3.29)
(86) 國際出願番号	PCT/KR2016/001407
(87) 國際公開番号	W02016/129939
(87) 國際公開日	平成28年8月18日 (2016.8.18)
審査請求日	平成29年8月9日 (2017.8.9)
(31) 優先権主張番号	10-2015-0019709
(32) 優先日	平成27年2月9日 (2015.2.9)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)

(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポーク, ヨイデロ 128
(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(72) 発明者	インソン・オム 大韓民国・テジョン・34122・ユソン グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ケーブル型二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部電極支持体；

前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える内部電極；

前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含み、

前記第1内部電極は、第1内部集電体及び前記第1内部集電体の一面に形成された第1内部電極活物質層を含み、10

前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含み、

前記第2内部電極が、第2内部集電体及び前記第2内部集電体の両面に形成された第2内部電極活物質層を含むケーブル型二次電池。

【請求項 2】

前記内部電極支持体が、内部に空間が形成された開放構造である請求項1に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 3】

前記内部電極支持体が、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ、螺旋状に巻き取られ

10

20

た 1 つ以上のシート、捩られたワイヤ、線形のワイヤ、中空糸、またはメッシュ型支持体である請求項 1 または請求項 2 に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 4】

前記第 1 内部集電体の他面及び前記外部集電体の他面のうち 1 つ以上に形成された高分子フィルム層をさらに含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 5】

前記第 1 内部電極活物質層及び外部電極活物質層のうち 1 つ以上の表面に高分子支持層がさらに形成されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 6】

前記第 2 内部電極活物質層の表面に高分子支持層がさらに形成されている請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 7】

前記高分子支持層が、極性線形高分子、オキサイド系線形高分子またはこれらの混合物を含む請求項 5 又は 6 に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 8】

前記第 1 内部集電体、第 2 内部集電体及び前記外部集電体のうち少なくともいずれか 1 つが、導電材及びバインダーから構成されたプライマコーティング層をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 9】

前記第 1 内部集電体、第 2 内部集電体及び前記外部集電体のうち 1 種以上が、フィルム型集電体またはメッシュ型集電体である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 10】

前記内部電極支持体が、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた 2 つ以上のワイヤ型の内部電極支持体を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 11】

前記内部電極支持体の内部に形成されている空間に、内部電極集電体コア部、電解質を含むリチウムイオン供給コア部、または充填コア部が形成された請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 12】

前記リチウムイオン供給コア部が、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含む請求項 11 に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 13】

前記リチウムイオン供給コア部が、液体電解質及び多孔性担体を含む請求項 11 又は請求項 12 に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 14】

前記第 1 内部電極及び外部電極が正極であり、前記第 2 内部電極が負極であるか、または、前記第 1 内部電極及び外部電極が負極であり、前記第 2 内部電極が正極である請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 15】

前記第 2 内部電極と外部分離層との間にシート型の分離層及び電極がそれぞれ順次 1 個以上さらに巻き取られて形成された請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載されたケーブル型二次電池。

【請求項 16】

電解質を含むリチウムイオン供給コア部；

前記リチウムイオン供給コア部を囲んで形成された開放構造の内部電極支持体；

前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第 1 内部電極、前記第 1 内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及

10

20

30

40

50

び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える内部電極；

前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含み、

前記第1内部電極は、第1内部集電体及び前記第1内部集電体の一面に形成された第1内部電極活物質層を含み、

前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含み、

前記第2内部電極が、第2内部集電体及び前記第2内部集電体の両面に形成された第2内部電極活物質層を含むケーブル型二次電池。

10

【請求項17】

互いに平行に配置された2以上の内部電極支持体；

前記2以上の内部電極支持体のそれぞれの外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える2以上の内部電極；

前記2以上の内部電極の外側を一緒に囲み、螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含み、

前記第1内部電極は、第1内部集電体及び前記第1内部集電体の一面に形成された第1内部電極活物質層を含み、

20

前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含み、

前記第2内部電極が、第2内部集電体及び前記第2内部集電体の両面に形成された第2内部電極活物質層を含むケーブル型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケーブル型二次電池に関し、より詳しくは、高容量を具現し、変形が自由なケーブル型二次電池に関する。

30

【0002】

本出願は、2015年2月9日出願の韓国特許出願第10-2015-0019709号に基づく優先権を主張し、該当出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

二次電池は、外部の電気エネルギーを化学エネルギーの形態に変換して貯蔵しておき、必要なときに電気を作る装置である。充電を繰り返すことができるという意味で「充電式電池（rechargeable battery）」とも呼ばれる。広く使用される二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池（NiCd）、ニッケル水素蓄電池（NiMH）、リチウムイオン電池（Li-ion）、リチウムイオンポリマー電池（Li-ion polymer）がある。二次電池は使い捨ての一次電池に比べて経済的な利点と環境的な利点を共に提供する。

40

【0004】

現在、二次電池は低い電力を要する所に使用される。例えば、自動車の始動を補助する機器、携帯用装置、道具、無停電電源装置が挙げられる。近年の無線通信技術の発展は携帯用装置の大衆化を主導しており、従来の多くの装置が無線化される傾向もあるため、二次電池に対する需要が爆発的に伸びている。また、環境汚染防止の面でハイブリッド自動車、電気自動車が実用化されているが、これら次世代自動車は二次電池を使用することで、コストと重量を下げる、寿命を伸ばす技術を採用している。

50

【0005】

一般に、二次電池は円筒型、角形、またはパウチ型の電池が殆どである。二次電池が、負極、正極及び分離膜から構成された電極組立体を円筒型または角形の金属缶またはアルミニウムラミネートシートのパウチ型ケースの内部に収納し、前記電極組立体に電解質を注入して製造するためである。したがって、このような二次電池の装着には一定空間が必要とされるため、二次電池の円筒型、角形またはパウチ型の形態は多様な形態の携帯用装置の開発に制約となる。そこで、形態の変形が容易な新たな形態の二次電池が求められている。

【0006】

このような要求に応えて、断面の直径に対する長さの比が非常に大きい電池であるケーブル型電池が提案された。韓国特許公開第2005-99903号公報には、内部電極、外部電極、及びこれら電極の間に介在される電解質層から構成される可変型電池が開示されているが、可撓性が良くない。また、前記ケーブル型電池は、電解質層の形成にポリマー電解質を使用するため、電極活物質に電解質が流入し難くて、電池の抵抗が増加し、容量特性及びサイクル特性が低下するという問題点がある。

10

【0007】

また、ケーブル型二次電池を形成するとき、内部電極と外部電極との間に介在される分離層と、両電極との間に不均一な間隔が発生するが、このような間隔によって外部電極活物質層への電解液の流入が円滑に行われず、電池性能が悪化する恐れがある。

【0008】

20

さらに、ケーブル型二次電池にワイヤ型の集電体を使用する場合、一般に線抵抗が面抵抗より高いため、シート型集電体に比べてワイヤ型集電体の抵抗特性が高く、電池性能が悪化し得るという問題点がある。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、変形が容易であり、二次電池の安定性と優れた性能を維持でき、電極活物質への電解質の流入が容易である、高容量の新規した線型構造の二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、下記具現例のケーブル型二次電池が提供される。

【0011】

第1具現例は、内部電極支持体；

前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える内部電極；

前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

40

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含むケーブル型二次電池に関する。

【0012】

第2具現例は、第1具現例において、前記内部電極支持体が、内部に空間が形成された開放構造であるケーブル型二次電池に関する。

【0013】

第3具現例は、第1具現例または第2具現例において、前記内部電極支持体が、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ、螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート、捩られたワイヤ、線形のワイヤ、中空糸、またはメッシュ型支持体であるケーブル型二次電池に関する。

50

【0014】

第4具現例は、第3具現例において、前記中空糸が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、ポリエチレンテレフタート、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルスルホン及びポリスルホンからなる群より選択された1種以上から形成されるケーブル型二次電池に関する。

【0015】

第5具現例は、第1具現例～第4具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部電極は、第1内部集電体及び前記第1内部集電体の一面に形成された第1内部電極活物質層を含み、前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含むケーブル型二次電池に関する。
10

【0016】

第6具現例は、第5具現例において、前記第1内部集電体の他面及び前記外部集電体の他面のうち1つ以上に形成された高分子フィルム層をさらに含むケーブル型二次電池に関する。

【0017】

第7具現例は、第6具現例において、前記高分子フィルム層が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びポリアミドからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物から形成されるケーブル型二次電池に関する。

【0018】

第8具現例は、第5具現例～第7具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部電極活物質層及び外部電極活物質層のうち1つ以上の表面に高分子支持層がさらに形成されているケーブル型二次電池に関する。
20

【0019】

第9具現例は、第1具現例～第8具現例のうちいずれか一具現例において、前記第2内部電極が、第2内部集電体及び前記第2内部集電体の両面に形成された第2内部電極活物質層を含むケーブル型二次電池に関する。

【0020】

第10具現例は、第9具現例において、前記第2内部電極活物質層の表面に高分子支持層がさらに形成されているケーブル型二次電池に関する。
30

【0021】

第11具現例は、第8具現例～第10具現例のうちいずれか一具現例において、前記高分子支持層が、0.01μm～10μmの気孔の大きさ及び5～95%の気孔度を有する多孔性高分子層であるケーブル型二次電池に関する。

【0022】

第12具現例は、第8具現例～第11具現例のうちいずれか一具現例において、前記高分子支持層が、極性線形高分子、オキサイド系線形高分子またはこれらの混合物を含むケーブル型二次電池に関する。

【0023】

第13具現例は、第12具現例において、前記極性線形高分子が、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロブロピレン(PVdF-HFP)、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン(PVdF-TCF)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリブチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート(PVAc)、エチレンビニルアセテート共重合体(polyethylene co vinyl acetate)、ポリアリレート及びポリp-フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。
40

【0024】

第14具現例は、第12具現例において、前記オキサイド系線形高分子が、ポリエチレ
50

ンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリオキシメチレン及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。

【0025】

第15具現例は、第1具現例～第14具現例のうちいずれか一具現例において、前記内部分離層及び外部分離層の幅と長さが、それぞれ前記第1内部集電体、前記第2内部集電体、及び外部集電体の幅と長さより大きいケーブル型二次電池に関する。

【0026】

第16具現例は、第5具現例～第15具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部集電体、第2内部集電体及び前記外部集電体のうち少なくともいずれか1つが、導電材及びバインダーから構成されたプライマコーティング層をさらに含むケーブル型二次電池に関する。10

【0027】

第17具現例は、第16具現例において、前記導電材が、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素繊維、炭素ナノチューブ及びグラフェン(graphene)からなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物を含むケーブル型二次電池に関する。

【0028】

第18具現例は、第16具現例または第17具現例において、前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアリレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルフルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、フルラン、カルボキシルメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体(acrylonitrile styrene butadiene copolymer)及びポリイミドからなる群より選択された1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。20

【0029】

第19具現例は、第5具現例～第18具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部集電体、第2内部集電体及び前記外部集電体のうち少なくともいずれか1つの一面に、複数の陷入部が形成されたケーブル型二次電池に関する。30

【0030】

第20具現例は、第19具現例において、前記複数の陷入部が、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有するケーブル型二次電池に関する。

【0031】

第21具現例は、第20具現例において、前記連続的なパターンが、互いに離隔して長さ方向に形成されたケーブル型二次電池に関する。

【0032】

第22具現例は、第20具現例において、前記断続的なパターンが、複数の孔で形成されたケーブル型二次電池に関する。40

【0033】

第23具現例は、第22具現例において、前記複数の孔が、それぞれ円形または多角形であるケーブル型二次電池に関する。

【0034】

第24具現例は、第5具現例～第23具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部集電体、第2内部集電体及び前記外部集電体のうち1種以上が、フィルム型集電体またはメッシュ型集電体であるケーブル型二次電池に関する。

【0035】

10

20

30

40

50

第25具現例は、第5具現例～第24具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部集電体、第2内部集電体及び前記外部集電体のうち1種以上が、ステンレススチール；アルミニウム；ニッケル；チタン；焼成炭素；銅；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレススチール；アルミニウム カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Pd Ag、Cr、Ta、Cu、BaまたはITO(Indium Tin Oxide)である粉末を含むペースト；若しくは黒鉛、カーボンブラックまたは炭素ナノチューブである炭素粉末を含む炭素ペースト；から製造されたケーブル型二次電池に関する。

【0036】

第26具現例は、第25具現例において、前記導電材が、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ窒化硫黄、ITO、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。 10

【0037】

第27具現例は、第25具現例または第26具現例において、前記伝導性高分子が、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリ窒化硫黄からなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。

【0038】

第28具現例は、第1具現例～第27具現例のうちいずれか一具現例において、前記シート型の第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極が、一方に向に延びたストリップ構造であるケーブル型二次電池に関する。 20

【0039】

第29具現例は、第1具現例～第28具現例のうちいずれか一具現例において、前記シート型の第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極が、互いに重ならないように螺旋状に巻き取られて形成されるケーブル型二次電池に関する。

【0040】

第30具現例は、第29具現例において、前記シート型の第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極が、それぞれの幅の2倍以内の間隔を置いて互いに離隔して重ならないように螺旋状に巻き取られて形成されるケーブル型二次電池に関する。 30

【0041】

第31具現例は、第1具現例～第30具現例のうちいずれか一具現例において、前記シート型の第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極が、互いに重なるように螺旋状に巻き取られて形成されるケーブル型二次電池に関する。

【0042】

第32具現例は、第31具現例において、前記シート型の第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極が、前記互いに重なる部分の幅がそれ幅の0.9倍以内になるように螺旋状に巻き取られて形成されるケーブル型二次電池に関する。 40

【0043】

第33具現例は、第1具現例～第32具現例のうちいずれか一具現例において、前記内部電極支持体が、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた2つ以上のワイヤ型の内部電極支持体を含むケーブル型二次電池に関する。

【0044】

第34具現例は、第2具現例～第33具現例のうちいずれか一具現例において、前記内部電極支持体の内部に形成されている空間に、内部電極集電体コア部、電解質を含むリチウムイオン供給コア部、または充填コア部が形成されたケーブル型二次電池に関する。

【0045】

第35具現例は、第34具現例において、前記内部電極集電体コア部が、カーボンナノチューブ、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅； 50

カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレススチール；アルミニウム カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；若しくは伝導性高分子から製造されたケーブル型二次電池に関する。

【0046】

第36具現例は、第34具現例または第35具現例において、前記リチウムイオン供給コア部が、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含むケーブル型二次電池に関する。

【0047】

第37具現例は、第34具現例～第36具現例のうちいずれか一具現例において、前記リチウムイオン供給コア部が、液体電解質及び多孔性担体を含むケーブル型二次電池に関する。

10

【0048】

第38具現例は、第34具現例～第37具現例のうちいずれか一具現例において、前記電解質が、エチレンカーボネート(E C)、プロピレンカーボネート(P C)、ブチレンカーボネート(B C)、ビニレンカーボネート(V C)、ジエチルカーボネート(D E C)、ジメチルカーボネート(D M C)、エチルメチルカーボネート(E M C)、メチルホルメート(M F)、ブチロラクトン(B L)、スルホラン、メチルアセテート(M A)、またはメチルプロピオネート(M P)を使用した非水電解液；P E O、P V d F 、P V d F H F P 、P M M A 、P A N またはP V A c を使用したゲル型高分子電解質；及びP E O、P P O、P E I 、ポリエチレンスルファイド(P E S)またはP V A c を使用した固体電解質；から選択された電解質を含むケーブル型二次電池に関する。

20

【0049】

第39具現例は、第34具現例～第38具現例のうちいずれか一具現例において、前記電解質が、リチウム塩をさらに含むケーブル型二次電池に関する。

【0050】

第40具現例は、第39具現例において、前記リチウム塩が、L i C l 、L i B r 、L i I 、L i C l O₄ 、L i B F₄ 、L i B₁₀ C l₁₀ 、L i P F₆ 、L i C F₃ S O₃ 、L i C F₃ C O₂ 、L i A s F₆ 、L i S b F₆ 、L i A l C l₄ 、C H₃ S O₃ L i 、C F₃ S O₃ L i 、(C F₃ S O₂)₂ N L i 、クロロホウ酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム及びテトラフェニルホウ酸リチウムからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。

30

【0051】

第41具現例は、第34具現例～第40具現例のうちいずれか一具現例において、前記充填コア部が、ワイヤ、纖維状、粉末状、メッシュまたは発泡体形状を有する高分子樹脂、ゴム、または無機物を含むケーブル型二次電池に関する。

【0052】

第42具現例は、第1具現例～第41具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部電極及び外部電極が正極であり、前記第2内部電極が負極であるか、または、前記第1内部電極及び外部電極が負極であり、前記第2内部電極が正極であるケーブル型二次電池に関する。

【0053】

第43具現例は、第5具現例～第42具現例のうちいずれか一具現例において、前記第1内部電極及び外部電極が負極である場合、第1内部電極活物質及び外部電極活物質は、それぞれ独立して、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物(L T O)；S i 、S n 、L i 、Z n 、M g 、C d 、C e 、N i またはF e である金属類(M e)；前記金属類(M e)の合金類；前記金属類(M e)の酸化物(M e O x)；及び前記金属類(M e)と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含み、前記第1内部電極及び外部電極が正極である場合、第1内部電極活物質及び外部電極活物質は、それぞれ独立して、L i C o O₂ 、L i N i O₂ 、L i M n₂ O₄ 、L i C o P O₄ 、L i F e P O₄ 及びL i N i_{1-x-y-z} C o_x M 1_y M 2_z O₂ (M 1 及びM 2 は互いに独立して、A l 、N i 、C o 、

40

50

F e、M n、V、C r、T i、W、T a、M g及びM oからなる群より選択されたいずれか1つであり、x、y及びzは互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、0 $x < 0.5$ 、0 $y < 0.5$ 、0 $z < 0.5$ 、0 $x + y + z = 1$ である)からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含むケーブル型二次電池に関する。

【0054】

第44具現例は、第9具現例～第43具現例のうちいずれか一具現例において、前記第2内部電極が正極である場合、第2内部電極活物質は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄及びLiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1-y}M_{2-z}O₂(M₁及びM₂は互いに独立して、Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg及びMoからなる群より選択されたいずれか1つであり、x、y及びzは互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、0 $x < 0.5$ 、0 $y < 0.5$ 、0 $z < 0.5$ 、0 $x + y + z = 1$ である)からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含み、第2内部電極が負極である場合、第2内部電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物(LTO)；Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、NiまたはFeである金属類(Me)；前記金属類(Me)の合金類；前記金属類(Me)の酸化物(MeO_x)；及び前記金属類(Me)と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含むケーブル型二次電池に関する。

20

【0055】

第45具現例は、第1具現例～第44具現例のうちいずれか一具現例において、前記内部分離層及び外部分離層が、それぞれ電解質層またはセパレータであるケーブル型二次電池に関する。

【0056】

第46具現例は、第45具現例において、前記電解質層が、PEO、PVdF、PVdF-HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；及びPEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体電解質；から選択された電解質を含むケーブル型二次電池に関する。

30

【0057】

第47具現例は、第45具現例または第46具現例において、前記電解質層が、リチウム塩をさらに含むケーブル型二次電池に関する。

【0058】

第48具現例は、第47具現例において、前記リチウム塩が、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロホウ酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム及びテトラフェニルホウ酸リチウムからなる群より選択された1種またはこれらのうち2種以上の混合物であるケーブル型二次電池に関する。

【0059】

第49具現例は、第45具現例～第48具現例のうちいずれか一具現例において、前記セパレータが、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体及びエチレン-メタクリリート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から製造された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルファイド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から製造された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性コーティング層を備えたセパレータであるケーブル型二次電池に関する。

40

50

【 0 0 6 0 】

第50具現例は、第49具現例において、前記多孔性高分子基材が、多孔性高分子フィルム基材または多孔性不織布基材であるケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 1 】

第51具現例は、第1具現例～第50具現例のうちいずれか一具現例において、前記ケーブル型二次電池の外側を囲むように形成された保護被覆をさらに含むケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 2 】

第52具現例は、第51具現例において、前記保護被覆が、高分子樹脂から形成されたケーブル型二次電池に関する。

10

【 0 0 6 3 】

第53具現例は、第52具現例において、前記高分子樹脂が、P E T、P V C、H D P E 及びエポキシ樹脂からなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物を含むケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 4 】

第54具現例は、第51具現例～第53具現例のうちいずれか一具現例において、前記保護被覆が、水分遮断層をさらに含むケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 5 】

第55具現例は、第54具現例において、前記水分遮断層が、アルミニウムまたは液晶高分子から形成されたケーブル型二次電池に関する。

20

【 0 0 6 6 】

第56具現例は、第55具現例において、前記外部分離層と外部電極との間にシート型の電極及び分離層がそれぞれ順次1個以上さらに巻き取られて形成されたケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 7 】

第57具現例は、電解質を含むリチウムイオン供給コア部；
前記リチウムイオン供給コア部を囲んで形成された開放構造の内部電極支持体；
前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、
前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び
前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える内部電極；

30

前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び
前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含むケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 8 】

第58具現例は、互いに平行に配置された2以上の内部電極支持体；
前記2以上の内部電極支持体のそれぞれの外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える2以上の内部電極；

40

前記2以上の内部電極の外側を一緒に囲み、螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含むケーブル型二次電池に関する。

【 0 0 6 9 】

第59具現例は、電解質を含む2以上のリチウムイオン供給コア部；
前記2以上の内部電極支持体のそれぞれの外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える2以上の内部電極；

50

前記 2 以上の内部電極の外側を一緒に囲み、螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び

前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含むケーブル型二次電池に関する。

【発明の効果】

【0070】

本発明の一実施例によれば、抵抗の高いワイヤ型集電体を排除し、シート型の電極を備えることで、ケーブル型二次電池の抵抗を減少させて電池の性能を改善させることができる。

【0071】

また、本発明の一実施例によれば、内部電極が第1内部電極及び第2内部電極の多層型電極構造を成し、高容量のケーブル型二次電池を具現することができる。

10

【0072】

また、本発明の一実施例によれば、電解質を含むリチウムイオン供給コア部が内部電極支持体の内部に位置し、前記内部電極支持体が開放構造を有するため、このようなリチウムイオン供給コア部の電解質は電極活性物質への浸透が容易であり、リチウムイオンの供給及びリチウムイオンの交換を容易に行うことができる。そのため、電池の容量特性及びサイクル特性に優れる。

【0073】

さらに、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、開放構造の内部電極支持体を備え、シート型の電極及び分離層がバネ構造のような螺旋状に巻き取られているため、線形状を維持することができ、外力によるストレスを緩和することができる。

20

【0074】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の構造を示した図である。

【図2】本発明の一実施例によるシート型の第1内部電極の構造を示した図である。

30

【図3】本発明の一実施例によるシート型の外部電極の構造を示した図である。

【図4】本発明の一実施例による第2内部電極の構造を示した図である。

【図5】本発明の一実施例による第2内部電極の構造を示した図である。

【図6】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の構造を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0076】

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常的や辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に応する意味及び概念で解釈されねばならない。

40

【0077】

したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

【0078】

すなわち、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、内部電極支持体；前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える内部電

50

極；前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。

【0079】

集電体にワイヤ型を適用する場合、一般に線抵抗が面抵抗より高いため、ワイヤ型の集電体に作用する抵抗が電池に影響を及ぼして電池の性能を悪化させる原因になった。しかし、本発明によれば、第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、集電体としてシート型集電体を使用したシート型電極であるため、電池の抵抗を減少でき、それによって電池の性能を改善させることができる。

【0080】

ここで、前記螺旋状とは、英語でスパイラル(spiral)またはヘリックス(helix)と表され、一定範囲をねじれ曲がった形状であり、一般的なバネ状と類似する形状を通称する。

【0081】

このとき、前記シート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、一方向に延びたストリップ(strip、帯)構造であり得る。

【0082】

そして、前記シート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、互いに重ならないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。このとき、それぞれのシート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、電池の性能が低下しないように前記シート型の分離層-電極複合体幅の2倍以内の間隔を置いて互いに離隔して、重ならないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

【0083】

また、前記シート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、互いに重なるように螺旋状に巻き取られて形成され得る。このとき、それぞれのシート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、電池の内部抵抗の過度な上昇を抑制するため、互いに重なる部分の幅がそれぞれのシート型の第1内部電極、第2内部電極及び外部電極の幅の0.9倍以内になるように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

【0084】

図1を参照すれば、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、内部電極支持体100；前記内部電極支持体100の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極200、前記第1内部電極200の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層300、及び前記内部分離層300の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極400を備える内部電極；前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層500；及び前記外部分離層500の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極600を含む。

【0085】

前記内部電極支持体は、内部に空間が形成された開放構造、すなわち前記第1内部電極と対向する表面に電解質拡散チャネルが形成され得る。開放構造とは、その開放構造を境界面にして、このような境界面を通過して内部から外部への物質の移動が自在な形態の構造を称する。その結果、内部電極支持体の内部から第1内部電極に向かう方向及び第1内部電極から内部電極支持体の内部に向かう方向共に電解質の流入が容易にできる。

【0086】

このような開放構造の内部電極支持体は、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ、螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート、中空糸、またはメッシュ型支持体であり得、電解質が内部電極活物質及び外部電極活物質に自在に移動して円滑に潤滑(wetting)できる気孔を表面に有することもできる。

【0087】

前記開放構造の内部電極支持体は、ケーブル型二次電池の線形状を維持させ、外力による電池構造の変形を防止でき、電極構造の崩壊または変形を防止してケーブル型二次電池の可撓性を確保することができる。

10

20

30

40

50

【0088】

ここで、前記中空糸は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルスルホン及びポリスルホンからなる群より選択された1種以上の高分子を用いて、通常の中空糸形成方法によって得られる。

【0089】

そして、前記巻き取られたワイヤ型支持体は、高分子または金属から構成されたバネ構造のような形状であり得る。このとき、前記高分子は、電解液との反応性のない耐化学性に優れた材料からなり得、その例として上述した中空糸の材料または後述するバインダー用高分子の例と同様のものが挙げられる。また、前記金属は、後述する内部集電体または外部集電体を構成する金属と同じものを使用できる。10

【0090】

このとき、前記内部電極支持体の直径は0.1~10mmであり、表面に100nm~10μmの直径を有する気孔を有し得る。

【0091】

また、本発明の一実施例による内部電極支持体は、内部の空間がない構造であり得、その例として線形のワイヤまたは捩られたワイヤが挙げられる。このような線形のワイヤまたは捩られたワイヤも、上述した高分子または金属から形成できる。このとき、線形のワイヤとは、長さ方向に線形に延びたワイヤ形態を言い、捩られたワイヤとは、このような線形のワイヤが内部の空間を形成せず、それ自体が捩られたワイヤ形態を言う。20

【0092】

一方、図2は本発明の一実施例によるシート型の第1内部電極の構造を示し、図3は本発明の一実施例によるシート型の外部電極の構造を示している。

【0093】

前記第1内部電極は、第1内部集電体220及び前記第1内部集電体220の一面に形成された第1内部電極活物質層210を含み、前記外部電極は、外部集電体620及び前記外部集電体620の一面に形成された外部電極活物質層610を含む。

【0094】

このとき、前記第1内部集電体の他面に形成された高分子フィルム層230をさらに含むことができ、前記外部集電体の他面に形成された高分子フィルム層630をさらに含むことができる。このような高分子フィルム層は、第1内部集電体及び外部集電体を支持する役割をし、第1内部集電体及び外部集電体をそれぞれより薄い薄膜で形成することを可能にする。したがって、例えば、第1内部集電体及び外部集電体は、前記高分子フィルム層上に気相蒸着などの方法で形成することができる。30

【0095】

ここで、前記高分子フィルム層は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びポリアミドからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物から形成することができる。

【0096】

そして、前記第1内部集電体または前記外部集電体は、フィルム型集電体またはメッシュ型集電体であり得る。40

【0097】

本発明の一実施例によって、電極集電体が巻き取られたシート型または巻き取られたメッシュ型である場合は、電極集電体がワイヤ型である場合の、小さい表面積による抵抗要素が大きいこと、及び高率充放電時の電池抵抗による電池のレート特性が低下する恐れがあることを解決することができる。

【0098】

図4及び図5は、本発明の一実施例による第2内部電極の構造を示している。

【0099】

図4を参照すれば、前記第2内部電極は、第2内部集電体420及び前記第2内部集電体420の両面に形成された第2内部電極活物質層410、430を含むことができる。このとき、前記第2内部集電体も、フィルム型集電体またはメッシュー型集電体であり得る。

一方、前記第1内部電極、第2内部電極及び外部電極は、それぞれの活物質層の表面に形成された高分子支持層をさらに含むことができる。

【0100】

本発明の一実施例によってそれぞれの活物質層の表面に前記高分子支持層をさらに含むようになれば、ケーブル型二次電池が外力などによって曲げられても、活物質層の表面にクラックが生じる現象を防止することができる。これにより、活物質層の脱離現象がさらに防止され、電池の性能をさらに改善することができる。また、前記高分子支持層は、多孔性の構造を有し得、このとき、活物質層への電解液の流入を円滑にして電極抵抗の増加を防止することができる。10

【0101】

ここで、前記高分子支持層は、極性線形高分子、オキサイド系線形高分子またはこれらの混合物を含むことができる。

【0102】

このとき、前記極性線形高分子は、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデン トリクロロエチレン、ポリエチレンイミン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリアリレート及びポリ p フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。20

【0103】

また、前記オキサイド系線形高分子は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリオキシメチレン及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0104】

また、前記高分子支持層は、0.01 μm ~ 10 μm の気孔の大きさ及び5 ~ 95 % の気孔度を有する多孔性高分子層であり得る。30

【0105】

また、前記多孔性高分子層の多孔性構造は、その製造過程で非溶媒 (non-solvent) による相分離または相転換を通じて形成され得る。

【0106】

一例として、高分子であるポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレンを溶媒として作用するアセトンに添加し、10重量%の固形分含量になる溶液を用意する。その後、非溶媒として水またはエタノールを、用意した溶液に2 ~ 10重量%ほど添加して高分子溶液を製造することができる。

【0107】

このような高分子溶液がコーティングされた後、蒸発する過程で、相転換しながら非溶媒と高分子とが相分離した部分において、非溶媒が占めていた領域が気孔になる。したがって、非溶媒と高分子との溶解度程度、及び非溶媒の含量によって気孔の大きさを調節することができる。40

【0108】

図5によれば、前記第2内部電極は、第2内部集電体420、前記第2内部集電体420の両面に形成された第2内部電極活物質層410、430、及び前記第2内部電極活物質層の表面にそれぞれ形成された高分子支持層440、450を備えることができる。

一方、ケーブル型二次電池に曲げ又はねじれなどの外力が作用すれば、電極活物質層が電極集電体から脱離する現象が生じる恐れがある。したがって、電極の柔軟性のために電極活物質層に多量のバインダー成分が含まれるようになる。しかし、このような多量のバイ50

ンダーは電解液によって膨れ (swelling) 現象を起こして電極集電体から脱離し易くなり、電池性能の低下をもたらす恐れがある。

【0109】

したがって、電極活物質層と電極集電体との間の接着力を向上させるために、前記第1内部集電体及び前記外部集電体のうち少なくとも1つは、導電材及びバインダーからなるプライマコーティング層をさらに含むことができる。後述する第2内部集電体も同様の理由で導電材及びバインダーからなるプライマコーティング層をさらに含むことができる。このとき、前記導電材は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、炭素纖維、炭素ナノチューブ及びグラフェンからなる群より選択される1種またはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

10

【0110】

そして、前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアリレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、シアノエチルフルラン、シアノエチルポリビニルアルコール、シアノエチルセルロース、シアノエチルスクロース、フルラン、カルボキシルメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルスチレンブタジエン共重合体及びポリイミドからなる群より選択された1種またはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

20

【0111】

また、前記内部集電体及び前記外部集電体の表面積を増加させるため、少なくとも一面に、複数の陷入部を形成することができる。このとき、前記複数の陷入部は、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有し得る。すなわち、互いに離隔して長さ方向に形成された連続的なパターンの陷入部を有するか、または、複数の孔が形成された断続的なパターンを有し得る。前記複数の孔は円形でもよく、多角形であっても良い。

【0112】

一方、前記内部集電体としては、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；ステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたもの；アルミニウムカドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；若しくは伝導性高分子から製造されたものが望ましい。

30

【0113】

集電体は、活物質の電気化学反応によって生成された電子を集めるか、または電気化学反応に必要な電子を供給する役割をするものであって、一般に銅やアルミニウムなどの金属を使用する。特に、導電材で表面処理された非伝導性高分子または伝導性高分子からなる高分子伝導体を使用する場合は、銅やアルミニウムのような金属を使用した場合より相対的に可撓性に優れる。また、金属集電体を代替して高分子集電体を使用して電池の軽量化を達成することができる。

【0114】

このような導電材としては、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリ窒化硫黄、ITO、銀、パラジウム及びニッケルなどが使用可能であり、伝導性高分子としては、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリ窒化硫黄などが使用可能である。ただし、集電体に使用される非伝導性高分子は特に種類を限定しない。

40

【0115】

本発明の外部集電体としては、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレススチール；アルミニウムカドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Al、Pd、Ag、Cr、Ta、Cu、BaまたはITOの粉末を含むペースト；若しくは黒鉛、カーボンブラックまたは炭素ナノチューブ

50

ブなどの炭素粉末を含む炭素ペースト；から製造されたものを使用することができる。このとき、前記導電材及び伝導性高分子は、上述した内部集電体で使用されるものと同じものを使用できる。

【0116】

一方、前記内部電極支持体は、内部に空間が形成されている中空型構造であり得る。

【0117】

このとき、前記内部電極支持体は、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型の内部電極支持体、または螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート型の内部電極支持体を含むことができる。

【0118】

また、前記内部電極支持体は、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた2つ以上のワイヤ型の内部電極支持体を含むことができる。

【0119】

また、前記内部電極支持体の内部に形成されている空間に、内部電極集電体コア部を形成することができる。

【0120】

このとき、前記内部電極集電体コア部は、カーボンナノチューブ、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレススチール；アルミニウム カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；若しくは伝導性高分子から製造され得る。

【0121】

そして、前記内部電極支持体の内部に形成されている空間に、電解質を含むリチウムイオン供給コア部を形成することができる。

【0122】

従来のケーブル型二次電池は、内部電極と外部電極との間に電解質層を備え、この電解質層は、短絡を防止するために内部電極と外部電極とを隔離しなければならないため、一定水準の機械的物性を有するゲル型高分子電解質や固体高分子電解質を使用する必要がある。しかし、このようなゲル型高分子電解質や固体高分子電解質は、リチウムイオン源としての性能が良好ではなく、電極活性物質層にリチウムイオンを十分供給するためには電解質層の厚さが増加するしかない。このような電解質層の厚さ増加によって電極間の間隔が広がり、却って抵抗の増加による電池性能の低下をもたらすという問題がある。

【0123】

このような問題を解決するため、本発明の一実施例によれば、開放構造の内部電極支持体の内部に電解質を含むリチウムイオン供給コア部を備え、リチウムイオン供給コア部の電解質は内部電極支持体を通過することで内部電極活性物質層及び外部電極活性物質層に到達するようにした。

【0124】

このとき、前記リチウムイオン供給コア部は、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含むことができる。

【0125】

また、前記リチウムイオン供給コア部は、液体電解質及び多孔性担体を含むことができる。

【0126】

また、前記内部電極支持体の内部に形成されている空間に、充填コア部を形成することができる。

【0127】

前記充填コア部は、上述した内部電極集電体コア部及びリチウムイオン供給コア部を形成する材料の外に、ケーブル型二次電池において多様な性能を改善させるための材料、例えば、高分子樹脂、ゴム、無機物などを、ワイヤ型、繊維状、粉末状、メッシュ、発泡体などの多様な形状で形成することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、所定形状の水平断面を有し、水平断面に対する長さ方向に長く伸びた線型構造を有し得る。本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、可撓性を有するため、変形が自在である。ここで、所定の形状とは、特に形状を制限しないということであり、本発明の本質から逸脱しない如何なる形状も可能であるという意味である。

【0129】

一方、前記リチウムイオン供給コア部は、電解質を含む。このような電解質としては、その種類を特に限定しないが、エチレンカーボネート（E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ブチレンカーボネート（B C）、ビニレンカーボネート（V C）、ジエチルカーボネート（D E C）、ジメチルカーボネート（D M C）、エチルメチルカーボネート（E M C）、メチルホルムエート（M F）、ブチロラクトン（B L）、スルホラン、メチルアセテート（M A）、またはメチルプロピオネート（M P）を使用した非水電解液；P E O、P V d F、P V d F H F P、P M M A、P A NまたはP V A cを使用したゲル型高分子電解質；若しくはP E O、P P O、P E I、P E SまたはP V A cを使用した固体電解質；などを使用することができる。そして、このような電解質は、リチウム塩をさらに含むことができる。このようなリチウム塩としては、L i C l、L i B r、L i I、L i C l O₄、L i B F₄、L i B₁₀C l₁₀、L i P F₆、L i C F₃S O₃、L i C F₃C O₂、L i A s F₆、L i S b F₆、L i A l C l₄、C H₃S O₃L i、C F₃S O₃L i、(C F₃S O₂)₂N L i、クロロホウ酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム及びテトラフェニルホウ酸リチウムなどを使用することが望ましい。そして、このようなリチウムイオン供給コア部110、210、310は、電解質のみから構成されても良く、液状の電解液の場合には多孔質の担体を使用して構成されても良い。

【0130】

前記第1内部電極及び外部電極が正極であり、前記第2内部電極が負極であるか、または、前記第1内部電極及び外部電極が負極であり、前記第2内部電極が正極であり得る。本発明の電極活物質層は、集電体を通じてイオンを移動させる作用をし、これらイオンの移動は電解質層からのイオンの吸収及び電解質層へのイオンの放出を通じた相互作用による。

【0131】

このような電極活物質層は、負極活物質層と正極活物質層とに区分することができる。

【0132】

具体的に、前記第1内部電極及び外部電極が負極である場合、第1内部電極活物質及び外部電極活物質は、それぞれ独立して、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（L T O）；S i、S n、L i、Z n、M g、C d、C e、N iまたはF eである金属類（M e）；前記金属類（M e）の合金類；前記金属類（M e）の酸化物（M e O_x）；及び前記金属類（M e）と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができ、前記第1内部電極及び外部電極が正極である場合、第1内部電極活物質及び外部電極活物質は、それぞれ独立して、L i C o O₂、L i N i O₂、L i M n₂O₄、L i C o P O₄、L i F e P O₄及びL i N i_{1-x-y-z}C o_xM 1_yM 2_zO₂（M 1及びM 2は互いに独立して、A l、N i、C o、F e、M n、V、C r、T i、W、T a、M g及びM oからなる群より選択されたいずれか1つであり、x、y及びzは互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、0 < x < 0.5、0 < y < 0.5、0 < z < 0.5、0 < x + y + z < 1である）からなる群より選択されたいずれか1つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

【0133】

また、前記第1内部電極及び外部電極が正極であり、前記第2内部電極が負極の場合は、第1内部電極活物質層及び外部電極活物質層が正極活物質層になり、第2内部電極活物質層が負極活物質層になる。

10

20

30

40

50

【0134】

電極活物質層は、電極活物質、バインダー及び導電材を含み、集電体と結合して電極を構成する。電極が外力によって折られるか又は酷く曲げられるなどの変形が起きる場合、電極活物質の脱離が生じ、このような電極活物質の脱離によって電池性能及び電池容量が低下することがある。しかし、集電体が弾性を有し、外力による変形の際に力を分散する役割を果たすため、電極活物質層に対する変形を抑え、ゆえに活物質の脱離を予防することができる。

【0135】

本発明の内部分離層及び外部分離層は、電解質層またはセパレータを使用することができる。

10

【0136】

このようなイオンの通路になる電解質層としては、PEO、PVdF、PVdF-HF P、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；若しくはPEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体電解質；などを使用する。固体電解質のマトリクスは、高分子またはセラミックガラスを基本骨格にすることが望ましい。一般的な高分子電解質の場合は、イオン伝導度が満足されても、反応速度の面でイオンの移動が遅すぎることがあり得るため、固体よりはイオンの移動が容易なゲル型高分子電解質を使用することが望ましい。ゲル型高分子電解質は機械的特性が良好ではなく、それを補うために支持体を含むことができ、支持体としては気孔構造の支持体または架橋高分子を使用することができる。本発明の電解質層は分離膜の役割を果たせるため、別途の分離膜を使用しなくても良い。

20

【0137】

本発明の一実施例よれば、前記電解質層は、リチウム塩をさらに含むことができる。リチウム塩はイオン伝導度及び反応速度を向上させることができ、その非制限的な例としては、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロホウ酸リチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム及びテトラフェニルホウ酸リチウムなどが挙げられる。

【0138】

30

前記セパレータとしては、その種類を限定しないが、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体及びエチレン-メタクリレート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から製造された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルファイド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から製造された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性コーティング層を備えたセパレータなどを使用することができる。

40

【0139】

このとき、無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された前記多孔性コーティング層では、無機物粒子は充填され互いに接触した状態で前記バインダー高分子によって互いに結着され、それにより無機物粒子同士の間にインターフェシィアル・ボリューム (interstitial volume) が形成され、前記無機物粒子同士の間のインターフェシィアル・ボリュームは空き空間になって気孔を形成する。

【0140】

すなわち、バインダー高分子は無機物粒子同士が互いに結着した状態を維持できるようにこれらを互いに付着、例えば、バインダー高分子が無機物粒子同士の間を連結及び固定させている。また、前記多孔性コーティング層の気孔は無機物粒子同士の間のインターフ

50

ティシャル・ボリュームが空き空間になって形成された気孔であって、これは無機物粒子による充填構造 (closed packed or densely packed) で実質的に面接触する無機物粒子によって限定される空間である。このような多孔性コーティング層の気孔によって、電池を作動させるために必須なりチウムイオンが移動する経路を提供することができる。

【0141】

特に、リチウムイオン供給コア部のリチウムイオンが外部電極にも容易に伝達されるためには、前記ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルファイド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から製造された多孔性高分子基材に該当する不織布材質のセパレータを使用することが望ましい。10

【0142】

本発明の一実施例によれば、前記ケーブル型二次電池は保護被覆を備えるが、保護被覆は絶縁体であって、空気中の水分及び外部衝撃から電極を保護するために外部集電体の外側に形成する。

【0143】

前記保護被覆としては、水分遮断層を含む通常の高分子樹脂を使用することができる。このとき、前記水分遮断層として水分遮断性能に優れたアルミニウムや液晶高分子などを使用でき、前記高分子樹脂としては PET、PVC、HDPE またはエポキシ樹脂などを使用することができる。20

【0144】

図 6 を参照すれば、本発明の一実施例のケーブル型二次電池は、内部電極支持体 100；前記内部電極支持体 100 の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第 1 内部電極 200、前記第 1 内部電極 200 の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層 300、及び前記内部分離層 300 の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第 2 内部電極 400 を備える内部電極；前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層 500；前記外部分離層 500 の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極 600；前記外部電極の外側に形成されたアルミニウムパウチ層 700；及び前記アルミニウムパウチ層 700 の外側に形成された高分子保護被覆 800 を備える。30

【0145】

前記パウチ層は、アルミニウムなどの金属から形成される水分遮断層、前記水分遮断層の一面に設けられ、PET のようなポリエステルまたはナイロンのようなポリアミドから形成された絶縁層、及び前記水分遮断層の他面に設けられ、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンなどから形成された熱接着層を備えることができる。また、前記高分子保護被覆は、高分子材料のオーバーモールディングによるパッケージであり得る。

【0146】

以下、一実施例によるケーブル型二次電池及びその製造方法を簡略に説明する。

【0147】

一実施例による本発明のケーブル型二次電池は、電解質を含むリチウムイオン供給コア部；前記リチウムイオン供給コア部を囲んで形成された開放構造の内部電極支持体；前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第 1 内部電極、前記第 1 内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第 2 内部電極を備える内部電極；前記内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。40

【0148】

まず、高分子電解質を押出機などを使用してワイヤ状に形成してリチウムイオン供給コア部を用意する。または、中空の内部電極支持体を用意した後、内部電極支持体の中心部50

に非水電解液を注入してリチウムイオン供給コア部を形成することもでき、保護コーティングまで適用された電池組立体を用意した後、電池の内部電極支持体の中心部に非水電解液を注入して形成することもできる。さらに他の方法としてはスポンジ材質のワイヤ型の担体を用意した後、それに非水電解液を注入してリチウムイオン供給コア部を用意することもできる。

【0149】

その後、ワイヤ型の内部電極支持体を用意し、前記リチウムイオン供給コア部に巻き取る。

【0150】

次いで、高分子フィルム層上に第1内部集電体を形成し、前記第1内部集電体上に第1内部電極活物質層をコーティングしてシート型の第1内部電極を形成する。また、高分子フィルム層上に外部集電体を形成し、前記外部集電体上に外部電極活物質層をコーティングしてシート型の外部電極を形成する。前記高分子フィルム層に第1内部集電体及び外部集電体を形成する方法は、それぞれの集電体材料を公知のコーティング方式（例えば、気相蒸着法など）で形成することができる。

10

【0151】

第2内部電極は、第2内部集電体の両面に第2内部電極活物質層をそれぞれ形成する。このような活物質層のコーティング方法としては、一般的なコーティング方法が適用でき、具体的には電気メッキ（electroplating）または陽極酸化処理（anodic oxidation process）方法が使用可能であるが、活物質を含む電極スラリーをコンマコーティング（comma coater）またはスロットダイコーティング（slot die coater）を用いてコーティングする方法で製造することが望ましい。また、活物質を含む電極スラリーである場合は、ディップコーティング（dip coating）または押出機を使用して押出コーティングする方法で製造することもできる。

20

【0152】

多孔性基材から形成されたセパレータで内部分離層及び外部分離層を用意する。

【0153】

次いで、前記内部電極支持体の外側に、第1内部電極、内部分離層、第2内部電極、外部分離層及び外部電極を順次巻き取って電極組立体を製造した後、前記電極組立体の外側を囲むようにアルミニウムパウチ層を形成し、その上に高分子保護被覆を形成する。

30

【0154】

前記保護被覆は絶縁体であって、空気中の水分及び外部衝撃から電極を保護するために最外側に形成する。

【0155】

また、本発明の一実施例によれば、前記第2内部電極と外部分離層との間にシート型の分離層及び電極がそれぞれ順次1個以上さらに巻き取られて形成され得、さらに巻き取られるシート型の分離層及び電極の個数は特に制限されない。例えば、1～50個、1～20個、1～10個または1～3個のシート型の分離層及び電極がさらに巻き取られて形成され得る。

40

【0156】

例えば、さらに1個のシート型の分離層及び電極がそれぞれ順次交互に巻き取られて形成される場合のケーブル型二次電池は、内部電極支持体、前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部分離層、前記第1内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極、前記第2内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された第2内部分離層、前記第2内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第3内部電極、前記第3内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層、及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。

50

【0157】

また、さらに2個のシート型の電極及び分離層がそれぞれ順次交互に巻き取られて形成される場合のケーブル型二次電池は、内部電極支持体、前記内部電極支持体の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部分離層、前記第1内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極、前記第2内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部分離層、前記第2内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第3内部電極、前記第3内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第4内部電極、前記第4内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層、及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。

10

【0158】

以下、さらに他の可能な実施例を説明する。

【0159】

本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池は、互いに平行に配置された2以上の内部電極支持体；前記2以上の内部電極支持体のそれぞれの外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える2以上の内部電極；前記2以上の内部電極の外側と一緒に囲み、螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。

20

【0160】

本発明のさらに他の実施例によるケーブル型二次電池は、電解質を含む2以上のリチウマイオン供給コア部；前記2以上の内部電極支持体のそれぞれの外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第1内部電極、前記第1内部電極の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の内部分離層、及び前記内部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の第2内部電極を備える2以上の内部電極；前記2以上の内部電極の外側と一緒に囲み、螺旋状に巻き取られて形成された外部分離層；及び前記外部分離層の外側に螺旋状に巻き取られて形成された外部電極を含む。

30

【0161】

このようなケーブル型二次電池は、複数の電極からなる内部電極を備えるため、負極と正極とバランス調整が容易であり、複数の電極を備えることで断線の可能性を防止することができる。

【0162】

本発明の一実施例によれば、前記2以上の内部電極を備えたケーブル型二次電池の場合にも、上述したように、前記2以上の内部電極それぞれの最外側と外部分離層との間に追加的なシート型の分離層及び電極がそれぞれ順次1個以上さらに巻き取られて形成され得、さらに巻き取られるシート型の分離層及び電極の個数は特に制限されない。例えば、1～50個、1～20個、1～10個または1～3個のシート型の分離層及び電極がさらに巻き取られて形成され得る。

40

【符号の説明】

【0163】

100：内部電極支持体

200：第1内部電極

300：内部分離層

400：第2内部電極

500：外部分離層

600：外部電極

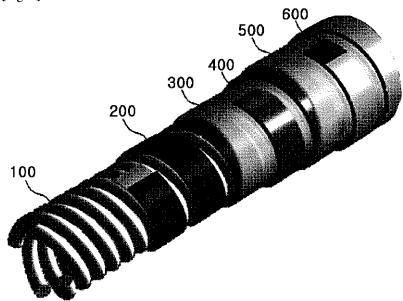
700：アルミニウムパウチ層

50

800：高分子保護被覆

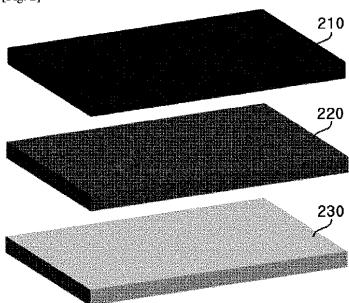
【図1】

[Fig. 1]



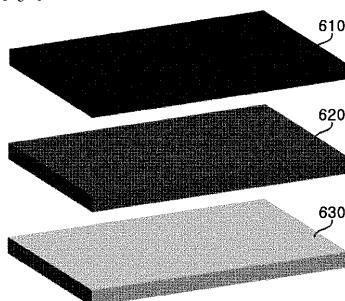
【図2】

[Fig. 2]



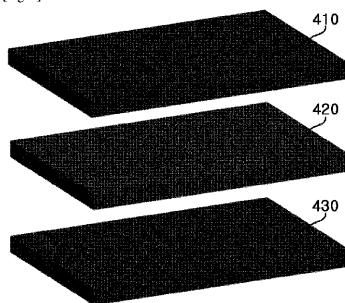
【図3】

[Fig. 3]



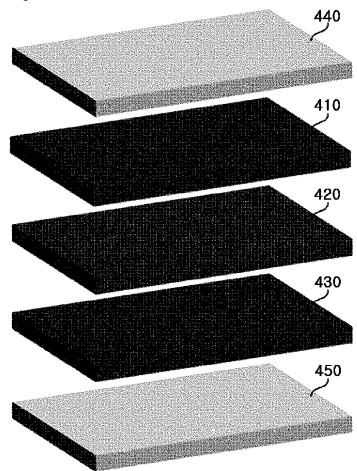
【図4】

[Fig. 4]



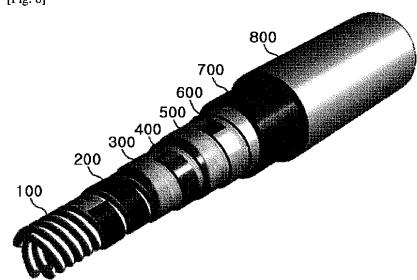
【図5】

[Fig. 5]



【図6】

[Fig. 6]



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 4/02 (2006.01) H 01M 4/02 Z
H 01M 10/0566 (2010.01) H 01M 10/0566

(72)発明者 ジエ - ヨン・キム
大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ - 口・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
(72)発明者 ヨ - ハン・クォン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン・グ・ムンジ - 口・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 國際公開第2014/182058 (WO, A1)
特開平10-069924 (JP, A)
特開昭52-031334 (JP, A)
國際公開第2013/038946 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 10 / 04
H 01M 10 / 05 - 10 / 0587
H 01M 4 / 02