

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6608049号
(P6608049)

(45) 発行日 令和1年11月20日 (2019. 11. 20)

(24) 登録日 令和1年11月1日 (2019. 11. 1)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 10/058	(2010. 01)	HO 1 M 10/058	
HO 1 M 10/04	(2006. 01)	HO 1 M 10/04	Z
HO 1 M 2/02	(2006. 01)	HO 1 M 2/02	Z
HO 1 M 4/13	(2010. 01)	HO 1 M 4/13	

請求項の数 19 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-517250 (P2018-517250)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年2月6日 (2017. 2. 6)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2018-530882 (P2018-530882A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	平成30年10月18日 (2018. 10. 18)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/001299	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02017/135793		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成29年8月10日 (2017. 8. 10)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成30年4月3日 (2018. 4. 3)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0015239	(72) 発明者	ヨーハン・クォン
(32) 優先日	平成28年2月5日 (2016. 2. 5)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケーブル型二次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つ以上の内部電極；前記内部電極の外周を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極；及び前記シート型の外部電極を囲んで形成された高分子電解質コーティング層；を含み、

前記外部電極は、外部集電体、前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層、及び前記外部集電体の他面に形成された第1支持層を含み、

前記シート型の外部電極は、互いに重畳しないように螺旋状に巻き取られて形成され、前記高分子電解質コーティング層の外周を囲むように形成された保護被覆をさらに含み

10

前記保護被覆は、水分遮断層及び高分子樹脂を含むケーブル型二次電池。

【請求項 2】

前記高分子電解質コーティング層は、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を特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 3】

前記極性線形高分子は、ポリイミド、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

20

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いずれか 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 4】

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いずれか 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5】

前記内部電極は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互平行に接触して配置されるか、又は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互擦られた形態で配置されたことを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

10

【請求項 6】

前記内部電極は、内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 7】

前記シート型の外部電極は、一方向に延びたストリップ構造であることを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 8】

前記シート型の外部電極は、前記シート型の外部電極の幅の 2 倍以内の間隔を置いて離隔して相互重畳しないように螺旋状に巻き取られて形成されることを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

20

【請求項 9】

前記第 1 支持層は、高分子フィルムであることを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 10】

前記外部電極は、前記外部電極活物質層上に形成された多孔性の第 2 支持層をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 11】

前記第 2 支持層上に、導電材及びバインダーを備える導電材コーティング層をさらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載のケーブル型二次電池。

30

【請求項 12】

前記導電材コーティング層は、導電材とバインダーとが 80 : 20 ~ 99 : 1 の重量比で混合されたものであることを特徴とする請求項 11 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 13】

前記第 2 支持層上に、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さらに含むことを特徴とする請求項 10 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 14】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極であるか、または、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極であることを特徴とする請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

40

【請求項 15】

2 つ以上の内部電極；前記内部電極の外周を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；及び前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極を含む電極組立体を用意し、前記シート型の外部電極を互いに重畳しないように螺旋状に巻き取って形成する段階；

前記電極組立体を電解液槽に浸漬して電解液を注入する段階；及び

前記電解液が注入された電極組立体の外部を高分子でコーティングして高分子コーティング層を形成する段階；を含むことを特徴とするケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 16】

50

前記高分子コーティング層は、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を特徴とする請求項 1 5 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 1 7】

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、ポリウレタン及びポリ 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いずれか 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 6 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

10

【請求項 1 8】

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いずれか 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 6 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 1 9】

前記内部電極は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互平行に接触して配置されるか、又は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互擦られた形態で配置されたことを特徴とする請求項 1 5 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、変形が自在なケーブル型二次電池に関し、より詳しくは、電解液の注入が容易なケーブル二次電池及びその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

本出願は、2 0 1 6 年 2 月 5 日出願の韓国特許出願第 1 0 - 2 0 1 6 - 0 0 1 5 2 3 9 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】

【0 0 0 3】

30

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。

【0 0 0 4】

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、寿命を伸ばす技術を採用している。

40

【0 0 0 5】

一般に、二次電池は殆どが円筒型、角形、またはパウチ型の電池である。二次電池は、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、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

50

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じて、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二次電池が提案された。このようなケーブル型二次電池を身につけられるウェアラブルアプリケーションやスマートファブリックなどに適用するための研究開発が行われており、このような製品に電力を供給できる装置に適した電池の開発も必要となっている。また、ケーブル型二次電池では電解質層を形成するため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。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ケーブル型二次電池の内部直径を最小化して、ケーブル電池を織製した形態、または、複数の電池を水平に連結してシート型の構造体を形成することで、スマートファブリックあるいはウェアラブルアプリケーションなどの電力供給源の役割を果たせるようにすることを目的とする。

【0008】

また、本発明は、内部直径を最小化したケーブル型二次電池に電解液の注入を容易にすることを他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、1つ以上の内部電極；前記内部電極の外面を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極；及び前記シート型の外部電極を囲んで形成された高分子電解質コーティング層；を含み、前記外部電極は、外部集電体、前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層、及び前記外部集電体の他面に形成された第1支持層を含み、前記シート型の外部電極は、互いに重畳し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が提供される。

【0010】

本発明の望ましい一実施例によれば、前記高分子電解質コーティング層は、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。

【0011】

より具体的な一実施例によれば、前記極性線形高分子は、ポリイミド、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン(PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン(PVdF-co-TCE)、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-vinylacetate)、ポリアリレート、ポリウレタン及びポリ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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。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(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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。

【0012】

本発明の他の望ましい実施例によれば、前記内部電極は2つ以上のワイヤ型内部電極が相互平行に接触して配置されるか、又は、2つ以上のワイヤ型内部電極が相互擦られた形態で配置され得る。

【0013】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記内部電極は内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を含むことができる。

10

20

30

40

50

【0014】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記シート型の外部電極は、一方向に延びたストリップ (s t r i p) 構造であり得る。

【0015】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記シート型の外部電極は、前記シート型の外部電極の幅の2倍以内の間隔を置いて離隔して相互重畳しないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

【0016】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記第1支持層は、高分子フィルムであり得る。

10

【0017】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記外部電極は、前記外部電極活物質層上に形成された多孔性の第2支持層をさらに含むことができる。

【0018】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記第2支持層上に、導電材及びバインダーを備える導電材コーティング層をさらに含むことができる。

【0019】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記導電材コーティング層は、導電材とバインダーとを80 : 20 ~ 99 : 1の重量比で混合することができる。

【0020】

20

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記第2支持層上に、無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成された多孔性コーティング層をさらに含むことができる。

【0021】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極であるか、または、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極であり得る。

【0022】

本発明のさらに他の望ましい実施例によれば、前記高分子電解質コーティング層の外表面を囲むように形成された保護被覆をさらに含むことができる。

【0023】

30

本発明の他の態様によれば、本発明は、1つ以上の内部電極；前記内部電極の外表面を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；及び前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極；を含む電極組立体を用意し、前記シート型の外部電極を互いに重畳しないように螺旋状に巻き取って形成する段階；前記電極組立体を電解液槽に浸漬して電解液を注入する段階；及び前記電解液が注入された電極組立体の外部を高分子でコーティングして、高分子コーティング層を形成する段階；を含むことを特徴とするケーブル二次電池の製造方法を提供する。

【0024】

本発明の望ましい一実施例によれば、前記高分子コーティング層は、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。

40

【0025】

より具体的な一実施例によれば、前記極性線形高分子は、ポリイミド、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 (P V d F)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン (P V d F c o H F P)、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン (P V d F c o T C E)、ポリエチレンイミン、ポリメチルメタクリレート (P M M A)、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 (P V A c)、エチレンビニルアセテート共重合体、ポリアリレート、ポリウレタン及びポリ 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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。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

50

らなる群より選択されるいずれか 1 種または 2 種以上の混合物であり得る。

【0026】

本発明の他の望ましい実施例によれば、前記内部電極は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互平行に接触して配置されるか、又は、2 つ以上のワイヤ型内部電極が相互擦られた形態で配置され得る。

【発明の効果】

【0027】

本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、ケーブル型二次電池の内部直径を最小化して、ケーブル電池を織製した形態、または、複数の電池を水平に連結してシート型の構造体を形成することで、スマートファブリックあるいはウェアラブルアプリケーションなどの電力供給源の役割を果たすことができる。

10

【0028】

また、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、内部直径を最小化したケーブル型二次電池に電解液を容易に注入できるため、電池の容量特性及びサイクル特性に優れる。

【0029】

また、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、シート型電極の少なくとも一面に支持層を取り入れることで、電極の柔軟性を一層向上させることができる。そして、電極が完全に折れるなどの甚だしい外力が作用するとき、電極活物質層のバインダー含量を増加させなくても、前記支持層が緩衝作用をするため、電極活物質層のクラック発生を緩和し、それにより、集電体から電極活物質層が脱離する現象を防止する。それによって、電池容量の減少を防止し、電池のサイクル寿命特性を向上させることができる。さらに、多孔性の支持層を備えることで電極活物質層への電解液の流入が円滑であり、前記多孔性支持層の気孔に電解液が含浸して電池内の抵抗増加を防止し、電池の性能低下を防止することができる。

20

【0030】

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】

30

【0031】

【図1】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の断面を示した断面図である。

【図2】本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池の断面を示した断面図である。

【図3】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池を概略的に示した斜視図である。

【図4】本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池を概略的に示した斜視図である。

【図5】本発明のさらに他の実施例によるケーブル型二次電池を概略的に示した斜視図である。

【図6】本発明の一実施例によるシート型外部電極の断面を示した図である。

【図7】本発明の他の実施例によるシート型外部電極の断面を示した図である。

【図8】本発明のさらに他の実施例によるシート型外部電極の断面を示した図である。

40

【図9】本発明のさらに他の実施例によるシート型外部電極の断面を示した図である。

【図10】本発明の一実施例によるシート型外部電極の高さに該当する側面を斜線で示した図である。

【図11】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の断面を示した断面図である。

【図12】本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池の断面を示した断面図である。

【図13】実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2によるケーブル型二次電池の寿命特性の評価結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明を詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使われた用語や単語は通常の

50

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必ずる意味及び概念で解釈されねばならない。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。

【0033】

本発明の一態様によれば、1つ以上の内部電極；前記内部電極の外周を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極；及び前記シート型の外部電極を囲んで形成された高分子電解質コーティング層；を含み、前記外部電極は、外部集電体、前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層、及び前記外部集電体の他面に形成された第1支持層を含み、前記シート型の外部電極は、互いに重畳し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が提供される。

10

【0034】

このとき、内部電極は、図1に示されたように、内部電極が複数個である場合、互いに稠密にパッキングされている形態を有することで、本発明によるケーブル型電池の直径を小さくすることができる。このようなケーブル型電池は、従来のケーブル型電池より細くすることができ、ケーブル型電池を織製した形態、または、複数の電池を水平に連結してシート型の構造体を形成することで、スマートファブリックあるいはウェアラブルアプリケーションに取り入れることができる。

20

【0035】

ただし、内部電極に中空がある構造であればニードルを用いて電解液を注入できるが、上記のように内部電極が中空なく稠密にパッキングされている構造では、上述した方法のようにニードルを用いて電解液を注入することが容易ではない。したがって、本発明は、内部電極が中空型でない場合、特に非中空型の内部電極が相互稠密にパッキングされている場合において、電解液注入の問題を解決するための方法を研究した。そのため、本発明者らは、電極組立体を電解液槽に通過させて電解液を電池の内部に吸収させ、電解液槽への浸漬の後、電解液が外部に抜け出ないように高分子コーティングを行って前記電極組立体をカプセル化する案を考案した。このとき、カプセル化に使用した高分子電解質層は、ポリマー電解質のように、電解液を吸収してイオン伝導性を有する。このような方法を通じて製造されたケーブル型二次電池は、非中空型の稠密にパッキングされている内部電極を備えるケーブル型二次電池において、電解液を容易に注入することができる。

30

【0036】

以下、各構成についてより具体的に説明する。

【0037】

前記高分子電解質コーティング層は、前記シート型の外部電極、すなわち、内部電極及び外部電極を含む電極組立体を囲んで形成されている。

【0038】

本発明の電極組立体の一実施例によれば、1つ以上の内部電極；前記内部電極の外周を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層；及び前記分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極を含む。他の電極組立体の実施例によれば、分離層の役割をする物質が前記外部電極上に積層されてシート型の分離層 - 外部電極複合体を形成し、前記シート型の分離層 - 外部電極複合体は、前記内部電極を囲むように螺旋状に巻き取られ得る。

40

【0039】

より具体的に、本発明によるケーブル型電池を見れば、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の断面図である図1は、1つ以上の内部電極10、前記内部電極の外周を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層20、及び前記分離層20を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極30を含む電極組立体、そして前記電極組立

50

体の外部を囲む高分子電解質コーティング層40を備えている。本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池の断面図である図2は、上述したように分離層の役割をする物質が前記外部電極上に積層された構造を有し、1つ以上の内部電極10、及び前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の分離層-外部電極複合体である外部電極30'を含む電極組立体、そして前記電極組立体の外部を囲む高分子電解質コーティング層40を備えている。

【0040】

前記高分子電解質コーティング層に使用される高分子は、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。

【0041】

このとき、前記極性線形高分子は、ポリイミド、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(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン(PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン(PVdF-co-TCE)、ポリエチレンイミン、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、ポリアリレート、ポリウレタン及びポリ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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。

【0042】

そのうち、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン(PVdF-HFP)の場合、HFPの置換率が5~20モル%である場合、電解液の吸収率をより改善することができる。そして、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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。

【0043】

前記高分子電解質コーティング層は、ポリマー電解質のように、電解液を吸収してイオン伝導性を有し得る。

【0044】

このとき、前記高分子電解質コーティング層は、蒸気圧が高くて素早く蒸発する物質、例えばアセトンまたはアクリロニトリルなどを溶媒にして低い温度、例えば10~60

【0045】

本発明の望ましい一実施例によれば、前記高分子電解質コーティング層の厚さは1~100µmであり得る。

【0046】

また、前記内部電極は、1つ以上の内部電極であって、1つ単独で、又は、2つ以上の内部電極が互いに接触してパッキングされている形態で、一実施例によれば、図3のように複数本のワイヤ型内部電極10が相互平行に接触して配置されるか、又は、図4のように複数本のワイヤ型内部電極10が相互擦られた形態で配置され得る。

【0047】

前記相互擦られた形態は、特定の擦られた形態に限定されないが、複数本の電極を相互平行に並べてから一緒に回して擦ることもでき、または、複数本の電極を1本ずつ交差させながら髪を編むように擦ることもできる。

【0048】

上述したように内部電極が互いに稠密にパッキングされている形態を有することで、本発明によるケーブル型電池の内部直径を小さくすることができる。

【0049】

前記内部電極は、内部集電体及び内部電極活物質層を含み、前記内部集電体は螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型内部集電体、または、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた2つ以上のワイヤ型内部集電体を含み得る。また、前記内部電極活物質層は、

10

20

30

40

50

前記内部集電体の全体表面に形成されるか、又は、巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成され得る。より具体的に、内部電極活物質層がワイヤ型内部集電体の全体表面に形成された構造において、ワイヤ型内部集電体の表面に内部電極活物質層が形成されたワイヤ型内部集電体を有する1つのワイヤ型内部電極を備えても良く、内部電極活物質層が表面に形成された2つ以上のワイヤ型内部集電体を有する2つ以上の内部電極が交差して巻き取られても良い。このように2つ以上のワイヤ型内部電極と一緒に巻き取られる場合、電池のレート特性の向上に有利である。

【0050】

そして、前記内部電極の内部電極活物質層が巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成された構造において、内部集電体を巻き取った後、前記巻き取られた内部集電体の外面を内部電極活物質層が囲むように形成され得る。

10

【0051】

また、前記内部電極は、前記内部電極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。

【0052】

本発明の一実施例によって、前記内部電極の内部電極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り曲げられても内部電極活物質層の表面にクラックが生じる現象が卓越に防止される。それによって、内部電極活物質層の脱離現象がさらに防止され、電池の性能が一層改善することができる。さらに、前記高分子支持層は、多孔性の構造を有し得、このとき、内部電極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。

20

【0053】

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。

【0054】

このとき、前記極性線形高分子は、ポリイミド、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(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン(PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデントリクロロエチレン(PVdF-co-TCE)、ポリエチレンイミン、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、ポリアリレート、ポリウレタン及びポリ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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。

30

【0055】

そして、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いずれか1種または2種以上の混合物であり得る。

【0056】

そして、前記高分子支持層は、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の気孔大きさ及び5~95%の気孔度を有する多孔性高分子層であり得る。

40

【0057】

そして、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。

【0058】

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。

【0059】

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

50

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。

【0060】

また、本発明による外部電極はシート型であって、図3～図5に示されたように、分離層または前記内部電極を囲んで螺旋状に巻き取られている。

【0061】

従来のワイヤ型外部電極の場合、活物質層がディップコーティングによって形成されたため、外部の曲げ/ねじれの条件で保護被覆によってその形態が保護されるにもかかわらず、外部電極活物質層の表面でクラックが生じる可能性があって、電極柔軟性の面で不利に作用した。そこで、本発明では分離層または内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極を取り入れた。

10

【0062】

本発明の一実施例によれば、前記シート型の外部電極は、図3及び図4のように、分離層20を囲んで螺旋状に巻き取られたシート型の外部電極30であっても良く、他の本発明の一実施例によって、電極の短絡を分離する分離層の役割をする構成と電極の役割をする構成とを合わせて一体化した構造になった場合、図5のように、内部電極10の外周を囲んで螺旋状に巻き取られて形成された分離層-外部電極複合体であるシート型の外部電極30'であっても良い。

【0063】

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。

20

【0064】

前記外部電極は、一方向に延びたストリップ(strip、帯)構造であり得る。

【0065】

そして、前記外部電極は、互いに重畳しないように螺旋状に巻き取られて形成される。このとき、前記外部電極は、電池の性能が低下しないように、前記外部電極の幅の2倍以内の間隔を置いて離隔して相互重畳しないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

【0066】

本発明の高分子電解質層は、外部電極の第1支持層の外側に位置するが、シート型の外部電極が重畳しないように巻き取られているため、螺旋状に巻き取られた隙間にも高分子電解質層が形成され、高分子電解質層が分離層と連結されることで、内部電極にまで電解液を伝達できるようになる。

30

【0067】

また、前記高分子電解質層がシート型の外部電極と分離層とを互いに一体化及び密着させる役割も担うようになって、分離層と外部電極とが互いに離隔又は脱離しないようにして、内部電極と外部電極との短絡を防止する安定性改善の効果も発揮することができる。このとき、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、このとき、前記外部集電体は、メッシュ型集電体であり得る。

40

【0068】

また、前記外部電極は、前記外部集電体の他面に形成された第1支持層をさらに含み、このとき前記第1支持層は、高分子フィルムであり得る。このような第1支持層は、集電体の断線を抑制して、集電体の柔軟性を一層向上させることができる。

【0069】

図6～図9は、外部電極の断面を概略的に示した断面図である。

【0070】

図6に示されたように、前記外部電極は、外部集電体31、前記外部集電体31の一面に形成された外部電極活物質層32、及び前記外部集電体31の他面に形成された第1支持層33を含む。このとき、前記第1支持層33は、外部集電体31の断線を抑制して、

50

外部集電体 31 の柔軟性を一層向上させることができる。

【0071】

また、本発明の一実施例による外部電極は、図7に示されたように、前記外部電極活物質層32上に形成された多孔性の第2支持層34をさらに含むことができる。

【0072】

前記多孔性の第2支持層34は、電極に曲げ又はねじれの外力が作用しても、外部電極活物質層32に作用する外力を緩和する緩衝作用を果たすことで、電極活物質層32の脱離現象を防止し、電極の柔軟性を向上させる。また、多孔性構造を有することで、電極活物質層への電解液の流入を円滑にし、望ましくは第2支持層自体でも電解液の含浸性が優れてイオン伝導性が確保され、電池内部の抵抗増加を防止して電池の性能低下を防止する。

10

【0073】

そして、図8に示されたように、追加的に前記外部電極活物質層32と第2支持層34との間に、導電材及びバインダーを備える導電材コーティング層35をさらに含み、電極活物質層の伝導性を向上させて電極の抵抗を減少させることで、電池の性能低下を防止することもできる。前記導電材コーティング層は、前記外部電極活物質層32と第2支持層34との間だけでなく、第2支持層34上に形成されても良い。

【0074】

さらに、図9に示されたように、前記第2支持層34上に、無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成された多孔性コーティング層36をさらに含むこともできる。

20

【0075】

また、無機物粒子とバインダー高分子との混合物で形成された前記有無機多孔性コーティング層36では、多数の無機物粒子は充填されて互いに接触した状態で前記バインダー高分子によって相互結着して、それにより無機物粒子同士の間インターstitial・ボリューム(interstitial volume)が形成され、前記無機物粒子同士の間インターstitial・ボリュームは空き空間になって気孔を形成する。

【0076】

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している。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インターstitial・ボリュームが空き空間になって形成された気孔であり、これは無機物粒子による充填構造(closed packed or densely packed)で実質的に面接する無機物粒子同士によって限定される空間である。

30

【0077】

前記有無機多孔性コーティング層は、前記無機物粒子と前記バインダー高分子とを20:80~95:5の重量比で混合して形成することができる。

【0078】

このとき、前記有無機多孔性コーティング層内の無機物粒子は、誘電率定数が5以上の無機物粒子、リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子またはこれらの混合物であり得る。ここで、前記誘電率定数が5以上の無機物粒子は、 $BaTiO_3$ 、 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ (PZT、 $0 < x < 1$)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)、 $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_{3-x}PbTiO_3$ (PMN-PT、 $0 < x < 1$)、ハフニア(HfO_2)、 $SrTiO_3$ 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 、 SiO_2 、 $AlOOH$ 、 $Al(OH)_3$ 及び TiO_2 からなる群より選択されたいずれか1種または2種以上の混合物であり得る。そして、前記リチウムイオン伝達能力を有する無機物粒子は、リチウムホスフェート(Li_3PO_4)、リチウムチタンホスフェート($Li_xTi_y(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムアルミニウムチタンホスフェート($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 3$)、 $(LiAlTiP)_xO_y$ 系列ガラス($0 < x < 4$ 、 $0 < y < 13$)、リチウ

40

50

ムランタンチタネート ($Li_x La_y TiO_3$ 、 $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 3$)、リチウムゲルマニウムチオホスフェート ($Li_x Ge_y P_z S_w$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < w < 5$)、リチウムナイトライド ($Li_x N_y$ 、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 2$)、 SiS_2 系列ガラス ($Li_x Si_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 4$) 及び P_2S_5 系列ガラス ($Li_x P_y S_z$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 < y < 3$ 、 $0 < z < 7$) からなる群より選択されたいずれか 1 種または 2 種以上の混合物であり得る。

【0079】

そして、前記有無機多孔性コーティング層内の無機物粒子の平均粒径は $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。

【0080】

一方、前記有無機多孔性コーティング層内のバインダー高分子は、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン (PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン トリクロロエチレン (PVdF-co-TCE)、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、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 (PVAc)、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、シアノエチルプルラン、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、プルラン、カルボキシメチルセルロース、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いずれか 1 種または 2 種以上の混合物であり得るが、これらに限定されることはない。

【0081】

特に、分離層と外部電極とが一体化した場合の外部電極 30' は、望ましい一実施例によれば、図 10 の斜線で示されたように (前方の 2 つの側面のみが斜線で示され、裏側の 2 つの側面は示されていない)、シート型外部電極の高さに該当する 4 つの側面が電気化学反応が起きない高分子層でさらに囲まれ得る。このような高分子層は、シート型外部電極の高さに該当する 4 つの側面をカプセル化した形態であって、シートの高さに該当する側面に露出し得る集電体層を絶縁物質で囲んで、内部短絡を防ぐことができる。

【0082】

前記電気化学反応が起きない高分子としては、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、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン (例えば、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE))、ポリウレタン、ポリエステル (例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET))、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリエチレンイミン (PEI)、スチレンブタジエンゴム (SBR) などがあり、最も望ましくは、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリフッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド (PEO)、スチレンブタジエンゴム (SBR) などが使用できるが、これらに限定されない。

【0083】

第 1 実施例によるシート型外部電極の製造方法によれば、まず、集電体の一面に、電極活物質スラリーを塗布する。このとき、予め前記集電体の他面に第 1 支持層を圧着して形成しても良く、それとも、前記電極活物質スラリーを塗布した後、前記集電体の他面に第 1 支持層を圧着して形成しても良い。ここで、前記第 1 支持層は、前記集電体の断線を抑制して、前記集電体の柔軟性を一層向上させる。(S1)。

【0084】

ここで、前記集電体は、電極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又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、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、Pd/Ag、

10

20

30

40

50

Cr、Ta、Cu、BaまたはITOである金属粉末を含む金属ペースト；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；から製造されたものであり得る。

【0085】

上述したように、二次電池に曲げまたはねじれなどの外力が作用すれば、電極活物質層が集電体から脱離する現象が発生することがある。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有させるようになる。しかし、このような多量のバインダーは、電解液によって膨潤 (swelling) して集電体から脱離し易く、それにより電池の性能低下が発生する恐れがある。

【0086】

したがって、電極活物質層と集電体との間の接着力を向上させるため、前記集電体は、導電材及びバインダーから構成されたプライマーコーティング層をさらに含むことができる。このとき、前記導電材及びバインダーは、後述する導電材コーティング層の形成に使用されるものと同じ種類のものを使用し得る。

【0087】

そして、前記集電体は、メッシュ型の集電体であり得、集電体の表面積をさらに増加させるため、少なくとも一面に、複数の凹部を形成することができる。このとき、前記複数の凹部は、連続的なパターンを有するか、又は、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凹部を有するか、又は、多数の孔が形成された断続的なパターンを有し得る。前記多数の孔は円形であっても良く、多角形であっても良い。

【0088】

次いで、選択的に、前記塗布された電極活物質スラリー上に多孔性の第2支持層を形成することができる (S2)。ここで、前記第2支持層は、メッシュ型多孔性膜または不織布であり得る。このように多孔性の構造を有することで、電極活物質層への電解液の流入を円滑にし、第2支持層自体でも電解液の含浸性に優れるため、イオン伝導性が確保されて電池内部の抵抗増加を防止し、電池の性能低下を防止する。

【0089】

前記第1支持層及び第2支持層は、それぞれ独立的に、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線形低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、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いずれか1種または2種以上の混合物から形成することができる。

【0090】

一方、前記第2支持層上に、導電材及びバインダーを備える導電材コーティング層をさらに含むことができる。前記導電材コーティング層は、電極活物質層の伝導性を向上させて電極の抵抗を減少させることで、電池の性能低下を防止する。

【0091】

負極の場合、負極活物質層の伝導性は比較的に優れるため、前記導電材コーティング層を含まなくても、一般的な負極を使用した場合と同様の性能を示すが、正極の場合は、正極活物質層の伝導性が低くて電極抵抗増加による性能低下が深刻になり得るため、電池内部の抵抗減少のために正極に適用されると特に有利である。

【0092】

このとき、前記導電材コーティング層は、前記導電材と前記バインダーとを80:20~99:1の重量比で混合したものであり得る。前記バインダーの含量が増加すれば、電極の抵抗が過度に増加する恐れがあるが、上述した数値範囲の含量を満足すれば、電極の抵抗が過度に増加することを防止することができる。さらに、上述したように、第1支持層が電極活物質層の脱離を防止する緩衝作用をするため、比較的少量のバインダーが含ま

10

20

30

40

50

れても、電極の柔軟性確保にはあまり差し支えない。

【0093】

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、ケッチェンブラック、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いずれか1種または2種以上の混合物を含むことができるが、これらに限定されることはない。

【0094】

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、シアノエチルプルラン、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、プルラン、カルボキシメチルセルロース、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いずれか1種または2種以上の混合物であり得るが、これらに限定されることはない。

【0095】

次いで、前記（S1）段階または（S2）段階の結果物を圧着し、前記集電体上に接着して一体化した電極活物質層を形成する（S3）。一方、前記電極活物質スラリーを前記集電体の一面にコーティングした後、乾燥させて電極活物質層を形成した後、その上に第2支持層をラミネートなどを通じて形成する場合には、前記電極活物質層と前記第2支持層とを互いに接着させる電極活物質スラリーのバインダー成分が硬化し、両層間の強い接着力が維持されないこともあり得る。

【0096】

また、上述した製造方法のように、予め製造された多孔性の第2支持層を使用せず、電極活物質層に高分子溶液をコーティングすることで多孔性の支持層を形成することもできる。しかし、高分子溶液をコーティングして形成した多孔性支持体は、本発明の望ましい製造方法によって製造された多孔性の第2支持層に比べて機械的物性が悪く、外力による電極活物質層の脱離現象を効果的に抑制することができない。

【0097】

しかし、本発明の望ましい製造方法によれば、前記バインダー成分が硬化する前に、塗布された電極活物質スラリーの上面に第2支持層を形成し、コーティングブレードにより共にコーティングすることで、前記集電体と前記第1支持層との間に接着し一体化した電極活物質層を形成することができる。

【0098】

また、前記分離層は、電極の短絡を防止する機能をする構成であって、内部電極の外周を囲んで形成されている。

【0099】

本発明の分離層は、電解質層またはセパレータを使用することができる。

【0100】

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/HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；またはPEO、PPO、PEI、ポリエチレンスルファイド（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。一般の高分子電解質の場合は、イオン伝導度が満足できても反応速度の面でイオンの移動が非常に遅い恐れがあるため、固体よりは、イオンの移動が容易なゲル型高分子の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、機械的特性に優れないため、それを補うために支持体を含むことができ、このような支持体としては気孔構造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

10

20

30

40

50

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よい。

【0101】

本発明の電解質層は、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、これらの非制限的な例としては、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、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。

【0102】

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。

【0103】

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、多数の無機物粒子は充填されて互いに接触した状態で前記バインダー高分子によって相互結着して、それにより無機物粒子同士の間インタースティシャル・ポリウムが形成され、前記無機物粒子同士の間インタースティシャル・ポリウムは空き空間になって気孔を形成する。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している。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インタースティシャル・ポリウムが空き空間になって形成された気孔であり、これは無機物粒子による充填構造(closed packed orderly packed)で実質的に面接する無機物粒子同士によって限定される空間である。

【0104】

また、本発明の一実施例によれば、前記セパレータは発泡分離膜に液体電解質が含浸した形態であり得る。

【0105】

前記発泡分離膜は、上述した多孔性基材を構成する高分子物質の液状に発泡剤を混合してコーティング液を用意し、これを内部電極の外面に塗布した後、乾燥及び発泡させて形成することができる。

【0106】

前記発泡剤としては、アゾ(-N=N-)系列化合物、カーボネート系列化合物、ヒドラジド系列化合物、ニトリル系列化合物、アミン系列化合物、アミド系列化合物及びカルバジド系列化合物からなる群より選択される1種以上の発泡剤を適用することができる。

【0107】

前記発泡分離膜は、発泡前にコーティング液中に発泡剤を均一に混合することで、30nm~200nmの大きさを有して互いに連結された微細気孔が生成され、このような気孔の毛細管効果によって液体電解質を発泡分離膜に注入することができる。すなわち、発泡分離膜に電解質が吸収されれば、電解質間の凝集力及び表面張力によって気孔に沿って電解質が注入されるシステムになる。その結果、内部直径を最小化したケーブル型二次電池において、内部電極への電解液の注入をさらに促進できるようになる。

【0108】

また、上述したように、シート型外部電極が重畳しないように巻き取られているため、この巻き取られた隙間を通じて高分子電解質層が分離層と連結でき、その結果、リチウムイオンが内部電極から外部電極と高分子電解質層にまで円滑に移動でき、電池の容量特性及びサイクル特性を改善することができる。

【0109】

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、変形が自由である。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。

【0110】

本発明において、前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極であるか、または、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極であり得る。

【0111】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極である場合、前記内部電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛のような炭素質材料；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み、前記外部電極活物質は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、及びLiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}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、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、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。

【0112】

そして、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である場合、前記内部電極活物質は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、及びLiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}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、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、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、前記外部電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛のような炭素質材料；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；前記金属類の合金類；前記金属類の酸化物；及び前記金属類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る。

【0113】

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蔵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。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。

【0114】

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れるか又は酷く曲がるなどの変形が起きる場合、電極活物質の脱離が発生する。このような電極活物質の脱離によって電池の性能及び電池容量の低下が生じるようになる。しかし、螺旋状に巻き取られたシート型外部集電体が弾性を有し、外力による変形時に力を分散する役割をするため、電極活物質層に対する変形が少な

10

20

30

40

50

く、それによって活物質の脱離を予防することができる。

【0115】

本発明のケーブル型二次電池の一実施例によれば、保護被覆50をさらに備えることができる。図11及び図12を参照すれば、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郭の外面に形成される。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は、水分遮断性能に優れたアルミニウムや液晶高分子(LCP、liquid crystal polymer)などが使用でき、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が使用できる。

【0116】

より具体的に、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の断面図である図11は、1つ以上のワイヤ型内部電極10、前記第1内部電極の外表面を囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層20、及び前記分離層を囲んで螺旋状に巻き取られて形成されたシート型の外部電極30を含む電極組立体；前記電極組立体を囲んで形成された高分子電解質コーティング層40；及び前記高分子電解質コーティング層の外表面を囲む保護被覆50を備えることができる。

【0117】

本発明の他の実施例によるケーブル型二次電池の断面図である図12は、1つ以上のワイヤ型内部電極10、前記第1内部電極の外表面を囲んで巻き取られて形成され、分離層の役割も兼ねる複合体としてのシート型の外部電極30'を含む電極組立体；前記電極組立体を囲んで形成された高分子電解質コーティング層40；及び前記高分子電解質コーティング層の外表面を囲む保護被覆50を備えることができる。

【0118】

本発明の実施例によるケーブル型二次電池の直径は、1.5mm以下、詳しくは0.5mm~1.5mm、より詳しくは0.5mm~1.3mmであり得る。

【0119】

以下、一実施例によるケーブル型二次電池の製造方法を簡単に説明する。

【0120】

まず、内部電極活物質層が表面に形成された複数のワイヤ型内部集電体を互いに稠密にパッキングして、パッキングされた形態の内部電極を用意する。

【0121】

前記ワイヤ型内部集電体の表面に内部電極活物質層を形成する方法としては、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ター(comma coater)またはスロットダイコーター(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)または押出機を用いて押出コーティングする方法で製造することもできる。

【0122】

次いで、電極の短絡を防止する分離層シートを前記内部電極の外表面にシートの半分が重なるように巻き取って形成する。もしシート型の外部電極が分離層の役割も果たせるなら、前記分離層シートの巻取段階は省略できる。

【0123】

その後、シート型外部電極を形成する。

【0124】

本発明の一実施例によれば、(S1)シート型の外部集電体の一面に、第1支持層を圧着して形成する段階；(S2)前記外部集電体の他面に、外部電極活物質スラリーを塗布し、乾燥して外部電極活物質層を形成する段階；を行うことでシート型外部電極を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0125】

本発明の他の実施例によれば、(S1)シート型の外部集電体の一面に、第1支持層を圧着して形成する段階；(S2)前記外部集電体の他面に、外部電極活物質スラリーを塗布し、乾燥して外部電極活物質層を形成する段階；(S3)前記外部電極活物質層上に、導電材及びバインダーを含む導電材スラリーを塗布し、前記導電材スラリー上に多孔性の第2支持層を形成する段階；及び(S4)前記(S3)段階の結果物を圧着して、前記外部電極活物質層と前記第2支持層との間に接着して一体化した導電層を形成する段階；を行うことでシート型外部電極を製造することができる。

【0126】

その後、前記シート型外部電極を前記分離層または内部電極の外面に螺旋状に巻き取って電極組立体を形成する。

10

【0127】

次いで、電解液注入段階として、前記電極組立体を電解液槽に浸漬して電解液を注入する。前記電解液は、従来の電解液であるリチウム塩を含む有機電解液を使用し、種類を特に限定しない。

【0128】

その後、前記電極組立体に高分子コーティング層を形成する。高分子は、溶媒として蒸気圧が高く素早く蒸発する物質としてアセトンまたはアセトニトリルに添加して溶液を用意し、これを低い温度、より具体的に10～60℃付近で、電極組立体の電解液が外部に抜け出ないようにポリマーコーティングを行う。このようなコーティング層は、ポリマー電解質のように、電解液を吸収してイオン伝導性を有する。

20

【0129】

次いで、望ましい一実施例によれば、高分子電解質コーティング層の外表面を囲むように保護被覆を形成する。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面に形成する。前記保護被覆としては、上述したように、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。

【0130】

その後、完全に密封してケーブル型二次電池を製造する。

【実施例】

【0131】

以下、本発明の理解を助けるために実施例などを挙げて詳しく説明する。しかし、本発明による実施例は多くの他の形態に変形されることができ、本発明の範囲が後述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は当業界で平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

30

【0132】

〔実施例1〕

まず、250µmの銅ワイヤに、球状化黒鉛(16µm)、アセチレンブラック、バインダーのKF1100(PVdF)を81:4:15(重量比)の組成で溶媒のNメチルピロリドン(NMP)とともに混合して製造したスラリーを、3.8mAh/cm²の容量(銅ワイヤを含む厚さが400µm)になるように押出型コーターでコーティングした。その後、PVdF/HFP(全体中のHFPが5重量%)を16.8%の濃度でアセトンに溶かしたバインダー溶液を、10µmの厚さになるようにコーティングして、厚さ410µmのワイヤ型負極を製造した。

40

【0133】

図3に示されたように、製造されたワイヤ型負極4本を配置した後、終端から長さ5mm付近まで活物質を除去してニッケルタブ(Ni tab)を連結し、内部電極を製造した。その後、電極の短絡を防止する分離層シートを前記内部電極の外表面にシートの半分が重なるように巻き取った。もしシート型外部電極が分離層の役割も果たせるなら、前記分離層シートの巻取段階は省略できる。

【0134】

50

その後、シート型外部電極を形成した。

【0135】

LiCoO₂、アセチレンブラック、バインダーのKF1100(PVdF)を90:4:6(重量比)の組成で溶媒のNメチルピロリドン(NMP)とともに混合したスラリーを、アルミニウムホイル(Al foil)(20μm)にPET(12μm)をラミネートしたホイルのPETが接合されていない面に塗布して、3.3mAh/cm²の容量密度を有する正極を製造した。このとき、正極活物質層の厚さは63μmであった。ここに導電材40%及びKF110060%の組成で溶媒のNメチルピロリドン(NMP)とともに混合したスラリーを3μmの厚さに塗布した後、乾燥前厚さ15μmの不織布(180nm直径のナノ繊維PET、気孔度47%、通気度15sec/100mL、気孔サイズ2μm)を貼り付けてマルチレイヤー(multilayer)形状の多層型正極を製造した。このような多層型正極を3mm幅に切断して得たシート型外部電極を、前記分離層または内部電極の外面に螺旋状に重畳しないように巻き取って電極組立体を形成し、終端から長さ5mm付近までの活物質を除去してアルミニウムタブを連結した。総10cmの長さで12mAh/cmの単位長さ当り容量を有する電池構造体を製造した。

10

【0136】

その後、電解液注入段階として、1MLiPF₆の濃度でEC:PC:DEC(w/w%)の電解液の電解液槽に前記電極組立体を浸漬して電解液を注入した。その後、前記電極組立体にポリイミドコーティング層を形成した。ポリイミド(分子量120万)をアセトニトリルに添加して、12%濃度の溶液を用意し、23付近で、電極組立体の電解液が外部に抜け出ないように高分子電解質コーティング層(厚さ50μm)を形成した。

20

【0137】

その後、前記高分子電解質コーティング層の外表面を囲むように保護被覆を形成した。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表面に形成される。前記保護被覆としては、アルミニウム層を水分遮断層として含むPET高分子樹脂を使用した。前記保護被覆の厚さは64μmであった。その後、完全に密封してケーブル型二次電池を製造した。得られたケーブル型二次電池の直径は約1.19mmであった。

【0138】

〔実施例2〕

図4に示されたようにワイヤ型負極4本が撚られた形態で内部電極を製造した点を除き、実施例1と同じ方法でケーブル型二次電池を製造した。

30

【0139】

〔比較例1〕

ワイヤ型負極1本を配置して内部電極を製造した点を除き、実施例1と同じ方法でケーブル型二次電池を製造した。

【0140】

〔比較例2〕

シート型外部電極を形成するとき、アルミニウムホイルにPET層を設けなかった点を除き、実施例1と同じくケーブル型二次電池を製造した。

40

【0141】

〔寿命特性の評価〕

寿命特性の評価は、電池を15R(曲率半径)で曲げた状態で充放電機に正極タブ及び負極タブをそれぞれ連結して評価した。実施例1、2及び比較例1、2のケーブル型二次電池を定電流/定電圧(CC/CV)条件で0.5Cで4.2Vまで、CV条件で0.05Cで充電容量カットオフし、0.5Cで3.0Vまで放電カットオフして、その放電容量を測定した。これを1~200サイクル繰り返して実施し、測定した各サイクルにおける放電容量の一回目サイクルの放電容量に対する容量維持率を図13に示した。

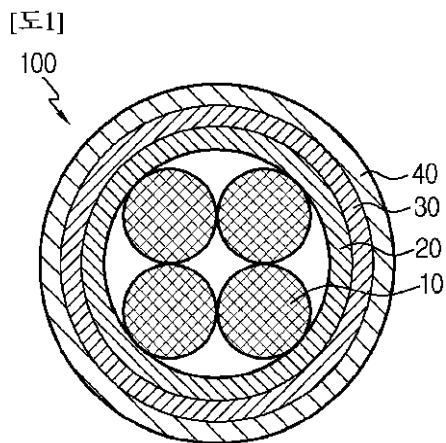
【符号の説明】

50

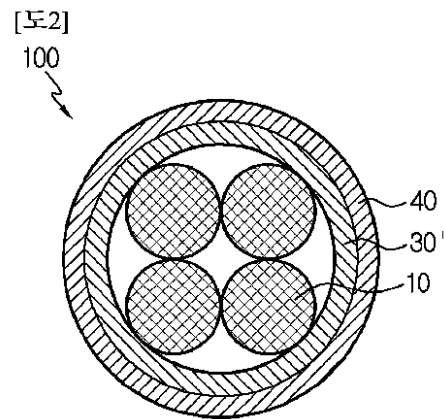
【 0 1 4 2 】

- 1 0 : 内部電極
- 2 0 : 分離層
- 3 0、3 0' : シート型外部電極
- 4 0 : 高分子電解質コーティング層
- 1 0 0 : ケーブル型二次電池
- 3 1 : 外部電極集電体
- 3 2 : 外部電極活物質層
- 3 3 : 第 1 支持層
- 3 4 : 第 2 支持層
- 3 5 : 導電層
- 3 6 : 有無機多孔性コーティング層
- 5 0 : 保護被覆

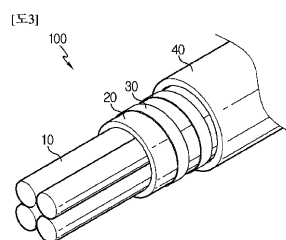
【 図 1 】



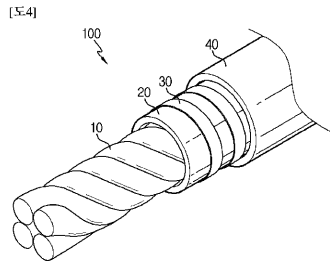
【 図 2 】



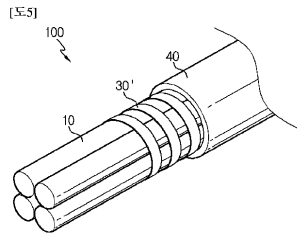
【 図 3 】



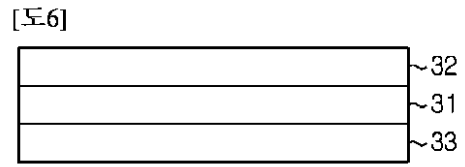
【図4】



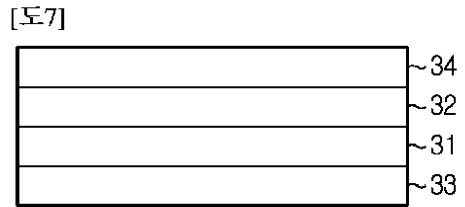
【図5】



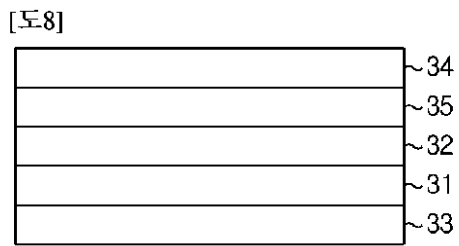
【図6】



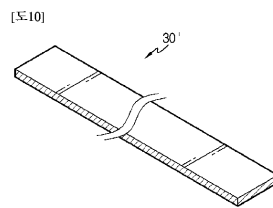
【図7】



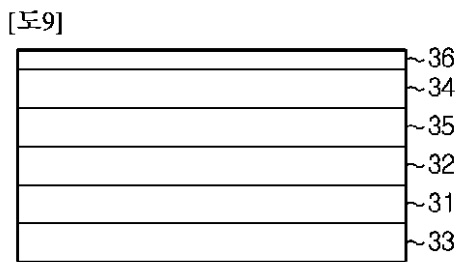
【図8】



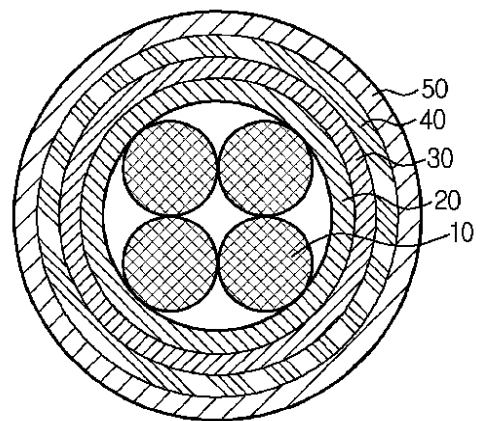
【図10】



【図9】

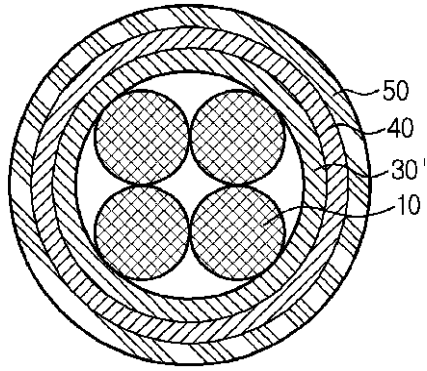


【図11】

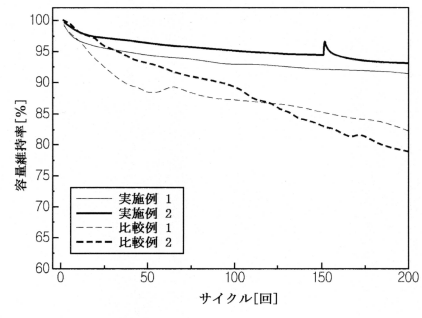


【図 1 2】

[図12]



【図 1 3】



フロントページの続き

- (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 - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ジェ - ヨン・キム
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ヨン - ジ・ユク
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 国際公開第2015/194909(WO, A1)
特表2015-518642(JP, A)
特表2014-519167(JP, A)
特表2015-502012(JP, A)
特開2015-135829(JP, A)
米国特許出願公開第2015/0340666(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/058
H01M 2/02
H01M 10/04
H01M 4/13