

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124960 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/64 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001789
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 12일 (12.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0021950 2011년 3월 11일 (11.03.2011) KR
10-2012-0024988 2012년 3월 12일 (12.03.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의대로 128, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **권요한 (KWON, Yo-Han)** [KR/KR]; 대전 유성구 배울 2로 6, 107동 401호, 305-741 Daejeon (KR). **김계영 (KIM, Je-Young)** [KR/KR]; 대전 유성구 엑스포로 448, 102동 1704호, 305-761 Daejeon (KR). **우상욱 (WOO, Sang-Wook)** [KR/KR]; 대전 중구 보문산로 369번길 144, 301-812 Daejeon (KR). **신현철 (SHIN, Heon-Cheol)** [KR/KR]; 부산 해운대구 반여로 67, 102동 1404호, 612-900 Busan (KR). **김은지 (KIM, Eun-Ji)** [KR/KR]; 부산 북구 모분

재로 149번길 35, 1206호, 616-093 Busan (KR). **박수진 (PARK, Su-Jin)** [KR/KR]; 부산 사상구 학감대로 105-21, 105동 1205호, 617-771 Busan (KR). **최우성 (CHOI, Woo-Sung)** [KR/KR]; 부산 금정구 금강로 446번길 13, 609-847 Busan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 서울 서초구 반포대로 63, 8층, 137-872 Seoul (KR).

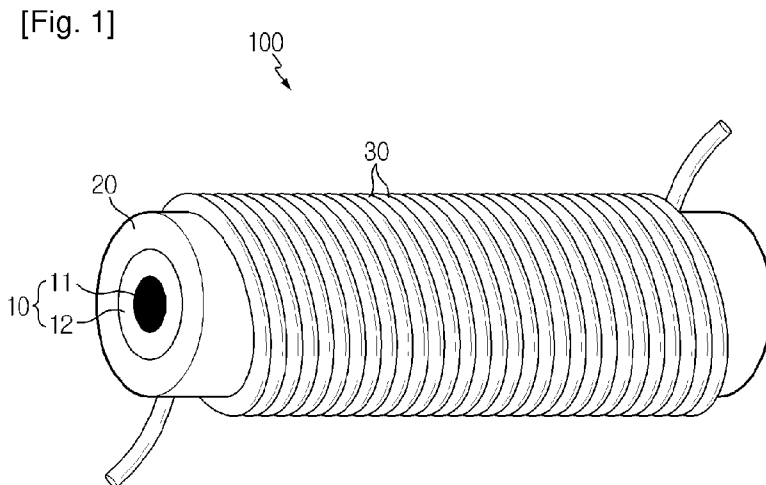
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CABLE-TYPE SECONDARY BATTERY

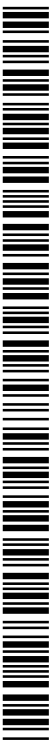
(54) 발명의 명칭 : 케이블형 이차전지



(57) Abstract: The cable-type secondary battery of the present invention comprises: an inner electrode including a thin and long first polar current collector having a cross section in the shape of a circle, an oval, or a polygon when crossing at a right angle therewith in the direction of the length thereof, a first polar electrode active material layer formed on the outer surface of the first polar current collector, and a first polar electrode having an electrolyte layer filled so as to surround the first polar electrode active material layer; and one or more wire-type second polar electrodes, enshruding the whole inner electrode, and wound on the outer surface thereof. The cable-type secondary battery having the wound outer electrode of the present invention has an excellent fusibility and prevents the abscission of the active material.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2012/124960 A2



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명의 케이블형 이차전지는, 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 타원형 또는 다각형 형태의 가늘고 긴 제 1 극성 집전체, 상기 제 1 극성 집전체의 외면에 형성된 제 1 극성 전극 활물질층, 및 상기 제 1 극성 전극 활물질층을 둘러싸도록 충전된 전해질층을 구비하는 제 1 극성 전극을 하나 이상 포함하는 내부전극; 및 상기 내부전극 전체를 감싸며 그 외면에 권선되는 하나 이상의 와이어형 제 2 극성 전극을 구비한다. 와인딩된 외부전극을 구비하는 케이블형 이차전지인 본 발명은 가요성이 우수하고, 활물질의 탈리를 예방할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 케이블형 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 변형이 자유로운 케이블형 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2011년 3월 11일에 출원된 한국특허출원 제10-2011-0021950호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2012년 3월 12일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0024988호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 최근, 무선 통신 기술의 발전은 모바일 디바이스의 대중화를 주도하고 있으며, 이러한 무선화 기술의 발달에 부응하여 이차 전지가 디바이스의 전원으로 필수적으로 사용되는 경향이 강하다. 한편, 환경오염 등의 방지 측면에서 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등이 개발되고 있는데, 이러한 차량들의 동력원 역시 이차 전지이다.
- [5] 이와 같이, 이차 전지는 많은 산업 분야에서 그 사용 빈도가 급증하고 있으며, 사용되는 분야의 특성에 따라 이차 전지의 출력, 용량, 구조 등이 다양화되고 있다.
- [6] 일반적으로, 이차 전지는 판상형의 집전체의 표면에 활물질을 도포하여 양극과 음극을 구성하고, 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 형태의 전극 조립체를 구비한다. 이러한 전극 조립체는 주로 액체 전해질 또는 고체 전해질과 함께 원통형 또는 각형의 금속 캔 또는 알루미늄 라미네이트 시트로 구성된 파우치형 케이스의 내부에 수납된다. 또한, 이러한 전극 조립체는 이차 전지의 용량을 증대시킬 수 있도록 쉬트(sheet) 형태의 양극/분리막/음극이 권취된 쉘리-롤 형태 또는 얇은 플레이트 형태의 다수의 단위 전극들이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 따라서, 전극 조립체에서 전극(양극 및 음극)의 구조는 본질적으로 판상형이다.
- [7] 이러한 종래의 판상형 전극 구조는 전극 조립체의 권취 또는 적층시, 높은 집적도를 구현할 수 있는 장점은 있으나, 산업 필드의 필요에 따라 그 구조적 변형이 어려운 한계를 가진다. 또한, 판상형 전극 구조는 충,방전시 전극의 부피 변화에 민감하고, 셀 내부에서 발생하는 가스가 외부로 용이하게 배출되지 못하며, 전극들 사이의 전위차가 클 수 있는 등 여러 가지 문제점들을 보이고 있다.
- [8] 특히, 수요자들의 다양한 욕구에 부응하여 이차 전지가 사용되는 디바이스들의 종류가 다양화되고 디바이스의 디자인이 중요시 되고 있는 추세에 비해, 그러한

특수한 형태의 디바이스들에 전통적인 구조 및/또는 형태(원통형, 각형 또는 파우치형)의 이차 전지를 장착할 수 있는 별도의 부위 또는 공간을 할애해야 하는 것은 무선기술의 확장 또는 디자인의 한계 측면에서 큰 장애 요인이라 할 수 있다. 예를 들어, 새롭게 개발된 디바이스에 있어서, 이차 전지가 장착될 수 있는 공간이 좁고 긴 부분일 경우, 현재와 같이 판상형 전극을 기본으로 하는 전극 조립체를 구비하는 이차 전지를 구조적으로 변화시켜 장착한다는 것은 본질적으로 불가능하거나 매우 비효율적이다. 즉, 종래의 원통형 전지, 동전형 전지, 각형 전지는 특정한 형태를 가지고 있으므로, 변형이 자유롭지 못하고 사용에 있어 제한적인 문제점이 있었고, 전지의 사용처에 맞게 임의로 비틀거나 구부리는 등의 변형이 자유롭지 못한 문제점이 있었다.

[9] 이러한 문제점들을 해소하기 위해, 본 출원인은 인용에 의해 그 전체 내용이 본 명세서에 함체되는, 2006.1.17.자로 출원되어 2008.2.12.자로 등록된 한국 특허 등록 제10-0804411호의 '신규한 구조의 전극조립체 및 이를 포함하는 이차 전지'를 개시한 바 있다.

[10] 그런데, 이러한 이차 전지(이하, '케이블형 이차 전지'라 함)는 가요성이 충분치 않다. 또한, 외부에서 가해지는 힘에 의해서 케이블형 이차전지에 과도한 변형이 일어나는 경우에는 활물질의 탈리가 발생할 수 있는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 변형이 용이하며, 이차전지의 안정성과 우수한 성능을 유지할 수 있도록 구조가 개선된 케이블형 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 케이블형 이차전지는, 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 타원형 또는 다각형 형태의 가늘고 긴 제1 극성 집전체, 상기 제1 극성 집전체의 외면에 형성된 제1 극성 전극 활물질층, 및 상기 제1 극성 전극 활물질층을 둘러싸도록 충전된 전해질층을 구비하는 제1 극성 전극을 하나 이상 포함하는 내부전극; 및 상기 내부전극 전체를 감싸며 그 외면에 권선되는 하나 이상의 와이어형 제2 극성 전극을 구비한다.

[13] 상기 제1 극성 집전체의 외면에 형성된 제1 극성 전극 활물질층은 길이 방향으로 미리 결정된 간격으로 서로 이격되도록 형성된 적어도 두 개 이상의 제1 극성 전극 활물질층인 것을 사용할 수 있다.

[14] 이때, 집전체로는 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴합금, 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자를 사용하여 제조된 것이 바람직하다. 이러한 도전재로는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피나이드, ITO(Indium Thin

Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 등이 가능하며, 전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피드 등이 사용가능하다.

- [15] 활물질층은, 음극활물질층으로는 천연흑연, 인조흑연, 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 복합체 등으로 이루어진 것이 사용 가능하다. 또한, 양극활물질층으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (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 비율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$ 임)을 사용 가능하다.
- [16] 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 및 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 고분자 전해질 등이 사용 가능하다.
- [17] 본 발명의 케이블형 이차전지에 있어서, 전해질층은 리튬염을 더 포함할 수 있다. 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.
- [18] 상기 제1 극성은 양극이고, 상기 제2 극성은 음극일 수 있으며, 반대로 제1 극성은 음극이고, 상기 제2 극성은 양극일 수 있다.

발명의 효과

- [19] 와인딩된 외부전극을 구비하는 케이블형 이차전지인 본 발명은 와인딩된 전극을 사용하여 가요성을 향상시킬 수 있으며, 변형에 의하여 날카로운 부분이 형성되어 단락의 가능성이 있는 호일형(foil type) 전극과는 달리 변형에 의한 단락의 위험을 감소시킬 수 있다. 또한, 와인딩된 전극은 변형이 용이하며, 이때에 와인딩된 전극의 활물질층에 가해지는 힘은 분산되어 활물질층의 탈리 방지에 기여할 수 있다. 그리고, 와인형 전극을 사용에 의하여 전극 간의 접촉면이 증대되어 전지 저항 감소 및 레이트(rate) 특성의 향상이 가능하여 전지성능의 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 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.
- [21] 도 1은 일 실시예에 따른 1개의 와인딩 전극을 구비하는 케이블형 이차전지의 입체도이다.

- [22] 도 2는 일 실시예에 따른 2개의 와인딩 전극을 구비하는 케이블형 이차전지의 단면도이다.
- [23] 도 3은 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 제조방법을 나타낸 것이다.
- [24] 도 4는 일 실시예에 따른 2개의 제1 극성 전극을 구비하는 케이블형 이차전지의 단면도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서에 기재된 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.
- [26] 도 1 및 도 2에는 본 발명에 따른 이차전지의 일 실시예가 개략적으로 도시되어 있다. 각 도면 중에서 동일 부호는 동일 또는 동등한 구성요소를 나타내고 있다.
- [27] 도 1을 참조하면, 본 발명의 케이블형 이차전지(100)는 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 타원형 또는 다각형 형태의 가늘고 긴 제1 극성 집전체(11), 상기 제1 극성 집전체의 외면에 형성된 제1 극성 전극 활물질층(12), 및 상기 제1 극성 전극 활물질층을 둘러싸도록 충전된 전해질층(20)을 구비하는 제1 극성 전극을 하나 이상 포함하는 내부전극; 및 상기 내부전극 전체를 감싸며 그 외면에 권선되는 하나 이상의 와이어형 제2 극성 전극(30)을 구비한다.
- [28] 본 발명의 케이블형 이차전지는 길이방향으로 길게 늘어진 선형구조를 갖고, 가요성을 가지므로 변형이 자유롭다. 상기 제1 극성 집전체의 단면은 특별히 그 형태를 한정하는 것은 아니지만, 원형, 타원형 또는 다각형 형태를 가질 수 있으며, 다각형 형태로는 예를 들면, 삼각형, 사각형 또는 육각형의 형태를 가질 수 있다.
- [29] 본 발명의 내부전극은 하나 이상의 제1 극성 전극을 포함할 수 있으므로, 전지의 밸런스의 조절이 용이하고, 변형에 의해서 1개의 제1 극성 전극에 단선이 일어나는 경우에도 복수개의 제1 극성 전극을 사용할 수 있으므로, 단선에 의한 전지의 작동 정지를 방지할 수 있다. 도 4는 2개의 제1 극성 전극(10, 10')을 구비하는 본 발명의 케이블형 이차전지(300)를 나타낸 것이다. 그리고, 상기 전해질층(20)은 제1 극성 전극의 외면에 형성되며, 이온의 통로가 된다. 다만, 선택적으로 상기 전해질층(20) 대신에 분리막을 사용할 수도 있으며, 다만 이때에는 전지 조립과정에서 전해액에 함침시키는 추가공정이 필요하다.
- [30] 본 발명의 케이블형 이차전지는 하나 이상의 와이어형 제2 극성 전극(30)을 구비할 수 있는데, 와이어형 집전체의 표면에 전극 활물질을 형성한 것을 사용할 수 있다. 와이어형 제2 극성 전극(30)은 변형이 자유롭고, 일정한 수준의 탄성을 가지고 있으므로 가요성이 매우 우수하여, 전체 케이블형 전지의 가요성 향상에 기여할 수 있다. 또한, 일반적으로 사용되는 호일형(foil type) 전극은 변형에

의하여 날카로운 부분이 형성되어 전해질층을 침투하여 단락을 일으킬 가능성이 있는 반면에 본 발명의 와이어형 제2 극성 전극(30)은 구겨지거나 꺾여지기가 쉽기 않아 변형에 의한 날카로운 부분이 형성될 염려가 적어 전해질층을 침투하여 단락을 일으킬 가능성이 적다. 그리고, 본 발명의 와이어형 제2 극성 전극(30)은 내부전극의 외면을 촘촘히 감고 있으므로, 전극 간의 접촉면이 증대되어 전지 저항 감소 및 레이트(rate) 특성의 향상이 가능하여 전지성능의 향상시킬 수 있다.

[31] 이러한 와이어형 제2 극성 전극(30)은 하나 이상 사용할 수 있으며, 도 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 케이블형 이차전지(200)는 2개의 와이어형 제2 극성 전극(30,30')을 사용하여 단선에 대한 위험성을 감소시킬 수 있다.

[32] 또한, 본 발명의 제1 극성 전극 활물질층은 미리 결정된 간격으로 서로 이격되어 형성된 두 개 이상의 제1 극성 전극 활물질층인 것을 사용할 수 있는데, 도 3에서 보는 바와 같이 제1 극성 전극 활물질층(12)이 일정한 간격의 패턴층을 형성하며 코팅될 수 있다. 이 때에는 전극 활물질층이 형성되지 아니한 무지부의 가요성이 매우 우수하므로, 전체적인 케이블형 이차전지의 가용성도 향상되며, 제1 극성 전극 활물질층(12)의 탈리방지에 기여할 수 있다. 특히, 상기 전극활물질층이 형성된 부분에만 와이어형 제2 극성 전극(30)을 권선하고 전극활물질층이 형성되지 아니한 무지부에는 권선하지 아니한 것을 사용하여 가용성을 극대화할 수도 있다.

[33] 본 발명의 전극 활물질층은 전극 활물질, 바인더 및 도전제를 포함하며 집전체와 결합하여 전극을 구성하는데, 전극이 외부의 힘에 의해서 접히거나 심하게 구부러지는 등의 변형이 일어나는 경우에는, 전극 활물질층에서 전극 활물질의 탈리가 발생하게 된다. 이러한 전극 활물질의 탈리로 인하여 전지의 성능 및 전지 용량의 저하가 발생하게 된다. 그러나 본 발명의 케이블형 이차전지는 와인딩된 외부전극(30)이 형성되어 있어, 외부에서 과도한 힘이 본 발명의 케이블형 이차전지에 가해지는 경우에도 와인딩된 외부전극(30)은 와인딩된 전극의 활물질층에 가해지는 힘을 골고루 분산시킬 수 있으므로 활물질층의 탈리 방지에 기여할 수 있다.

[34] 본 발명의 전극활물질층은 집전체를 통해서 이온을 이동시키는 작용을 하고, 이들 이온의 이동은 전해질층(20)으로부터의 이온의 흡장 및 전해질층으로의 이온의 방출을 통한 상호작용에 의한다.

[35] 상기 집전체로는 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴합금, 도전제로 표면처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자를 사용하여 제조된 것이 바람직하다.

[36] 집전체는 활물질의 전기화학 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하는 것으로, 일반적으로 구리나 알루미늄 등의 금속을 사용한다. 특히, 도전제로 표면처리된 비전도성 고분자

또는 전도성 고분자로 이루어진 고분자 전도체를 사용하는 경우에는 구리나 알루미늄과 같은 금속을 사용한 경우보다 상대적으로 가요성이 우수하다. 또한, 금속 집전체를 대체하여 고분자 집전체를 사용하여 전지의 경량성을 달성할 수 있다.

- [37] 이러한 도전체로는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피드, ITO(Indium Thin Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 등이 가능하며, 전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피드 등이 사용가능하다. 다만, 집전체에 사용되는 비전도성 고분자는 특별히 종류를 한정하지는 않는다.
- [38] 상기 제1 극성은 양극이고, 상기 제2 극성은 음극일 수 있으며, 반대로 상기 제1 극성은 음극이고, 상기 제2 극성은 양극일 수 있다.
- [39] 음극 활물질층의 비제한적인 예로는, 천연흑연, 인조흑연, 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 복합체 등으로 이루어진 것이 사용 가능하다.
- [40] 양극 활물질층의 비제한적인 예로는, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiCoPO₄, LiFePO₄, LiNiMnCoO₂ 및 LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}O₂(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 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$) 등으로 이루어진 것이 사용 가능하다.
- [41] 또한, 본 발명의 케이블형 이차전지에 있어서, 전해질층(20)은 제1 극성 전극 활물질층을 둘러싸며 충전되어 있는데, 이러한 이온의 통로가 되는 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 및 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 고분자 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 겔형 고분자 전해질은 기계적 특성이 우수하지 않으므로 이를 보완하기 위해서 기공구조 지지체 또는 가교 고분자를 포함할 수 있다. 본 발명의 전해질층은 분리막의 역할이 가능하므로 별도의 분리막을 사용하지 않을 수 있다.
- [42] 본 발명의 전해질층(20)은, 리튬염을 더 포함할 수 있다. 리튬염은 이온 전도도 및 반응속도를 향상시킬 수 있는데, 이들의 비제한적인 예로는, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃

SO_3Li , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬을 사용할 수 있다.

[43] 본 발명은 커버부재를 구비할 수 있는데, 커버부재는 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 전극 조립체를 둘러싸며 형성된다. 커버부재로는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 일례로 PVC, HDPE 또는 에폭시 수지가 사용 가능하다.

[44] 이하에서는 상술한 구조의 케이블형 이차전지의 제조방법을 도 3을 참조하여 간략하게 살펴본다.

[45] 먼저, 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 타원형 또는 다각형 형태의 가늘고 긴 와이어 형태의 제1 극성 집전체의 표면에 활물질층을 형성한다(a 단계).

[46] 제1 극성 전극 활물질층들을 형성하는 코팅방법으로는 일반적인 코팅방법이 적용될 수 있으며, 구체적으로는 활물질을 포함하는 전극슬러리를 압출기를 통하여 연속적으로 또는 불연속적으로 압출코팅하는 방법을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 이때의 상기 활물질층은 간헐코팅되어 일정한 간격을 유지하도록 형성될 수도 있다.

[47] 이후에, 상기 제1 극성 전극 활물질층을 둘러싸도록 전해질층을 형성한다(b 단계).

[48] 전해질층을 형성하는 방법도 특별히 한정되지는 않지만, 선형인 케이블형 이차전지의 특성상 압출코팅하는 방법을 사용하는 것이 제조하기가 용이하다.

[49] 그리고 나서, 상기 전해질층의 외면을 제2 극성 전극으로 둘러싼다(c 단계).

[50] 제2 극성 전극은 미리 와인딩하여 상기 전해질층이 코팅된 제1 극성 전극을 삽입하여 제조할 수도 있다. 상기 제2 극성 전극도 집전체의 표면에 활물질을 코팅하여 제2 극성 전극의 활물질층, 즉 제2 극성 전극 활물질층을 준비하게 되는 데, 이러한 제2 극성 전극 활물질층들을 형성하는 코팅방법으로는 일반적인 코팅방법이 적용될 수 있다. 구체적으로는 전기도금(electroplating) 또는 양극산화처리(anodic oxidation process) 방법이 사용가능하며, 또한, 활물질을 포함하는 전극 슬러리를 압출기를 통하여 연속적으로 압출코팅하는 방법을 사용하여 제조할 수도 있다.

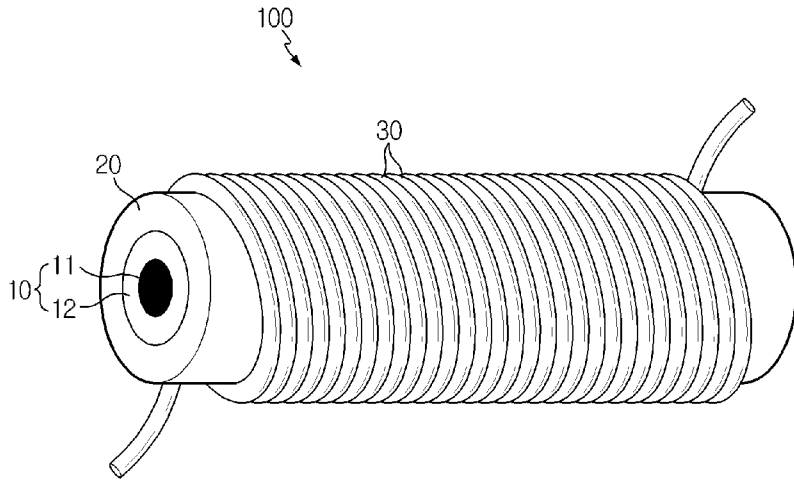
[51] 이렇게 제조된 전극 조립체를 커버부재로 둘러싸서 케이블형 이차전지를 제조할 수 있다. 상기 커버부재는 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외면에 형성한다. 커버부재로는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 일례로 PVC, HDPE 또는 에폭시 수지가 사용 가능하다.

청구범위

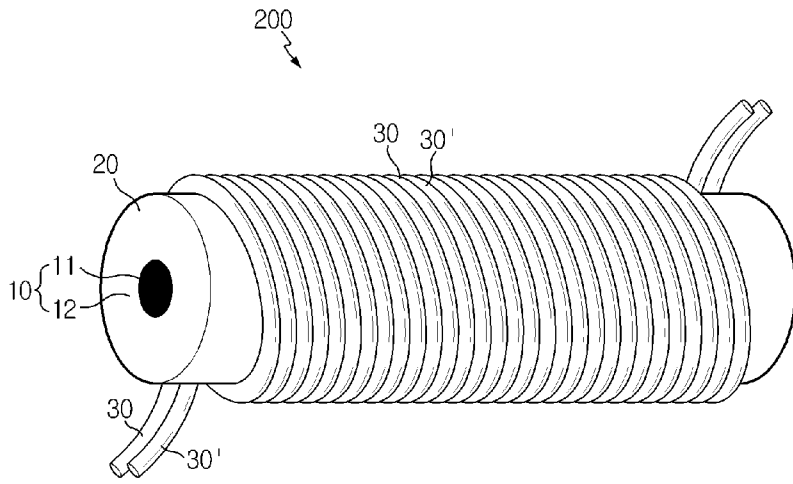
- [청구항 1] 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 타원형 또는 다각형 형태의 가늘고 긴 제1 극성 집전체, 상기 제1 극성 집전체의 외면에 형성된 제1 극성 전극 활물질층, 및 상기 제1 극성 전극 활물질층을 둘러싸도록 충전된 전해질층을 구비하는 제1 극성 전극을 하나 이상 포함하는 내부전극; 및
상기 내부전극 전체를 감싸며 그 외면에 권선되는 하나 이상의 와이어형 제2 극성 전극을 구비하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 극성 집전체의 외면에 형성된 제1 극성 전극 활물질층은 길이 방향으로 미리 결정된 간격으로 서로 이격되도록 형성된 적어도 두 개 이상의 제1 극성 전극 활물질층들을 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 극성 전극 활물질층은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (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 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제2 극성 전극의 활물질층은 천연흑연, 인조흑연, 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 혼합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 극성 집전체 및 제2 극성 전극의 집전체는 각각 독립적으로 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리한 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자 또는 전도성 고분자로 제조된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 도전재는 서로 독립적으로 각각 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설퍼니트리드, ITO(Indium Thin Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 전도성 고분자는 서로 독립적으로 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설퍼니트리드 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 고분자인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 및 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine) PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질 중에서 선택된 전해질로 이루어진 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 전해질층은 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제1 극성은 양극이고, 상기 제2 극성은 음극인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

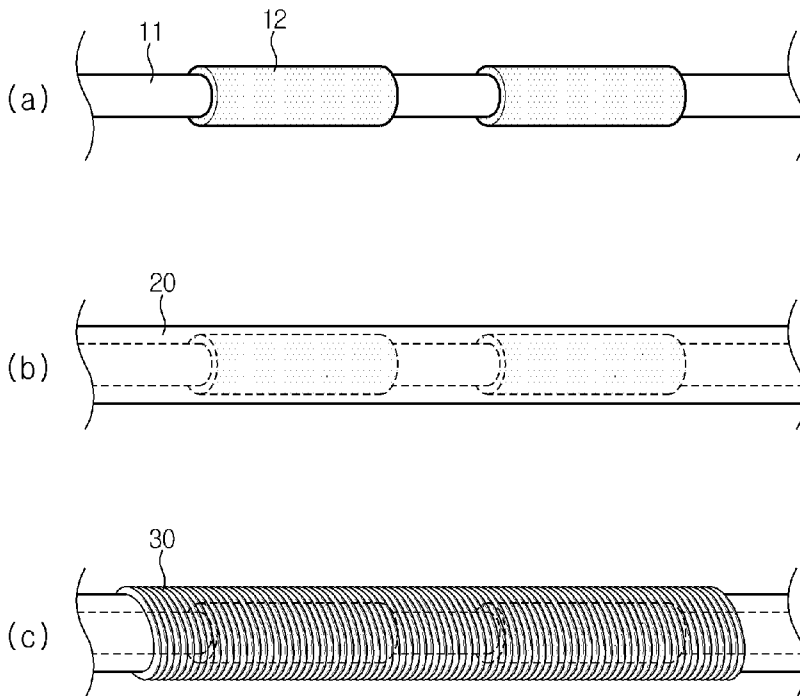
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

