

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-545240

(P2013-545240A)

(43) 公表日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/058 (2010.01)	H01M 10/058	5H011
H01M 2/02 (2006.01)	H01M 2/02 Z	5H017
H01M 4/70 (2006.01)	H01M 4/70 A	5H029
H01M 4/66 (2006.01)	H01M 4/66 A	5H050
H01M 4/583 (2010.01)	H01M 4/583	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-537598 (P2013-537598)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成23年10月18日 (2011.10.18)		大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ イーデロ・128
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月2日 (2013.5.2)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/007756		
(87) 国際公開番号	W02012/060561	(72) 発明者	クォン、ヨーハン 大韓民国、302-740 テジョン、ソ ーグ、マニョンドン、チョウォン アパ ートメント、105-104
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012.5.10)	(72) 発明者	キム、ジェーヨン 大韓民国、305-761 テジョン、ユ ソング、ジョンミンードン、エキスポ アパートメント、103-1708
(31) 優先権主張番号	10-2010-0109196		最終頁に続く
(32) 優先日	平成22年11月4日 (2010.11.4)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

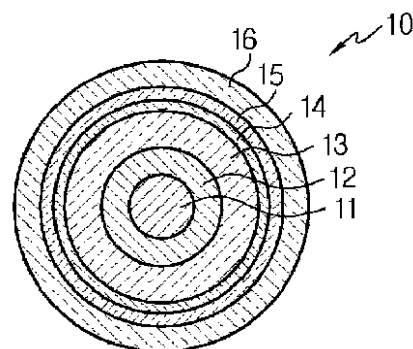
(54) 【発明の名称】 ケーブル型二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】本発明は、内部集電体、負極活物質層及び正極活物質層、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する段階；熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する段階；及び前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱して電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させる段階を含むケーブル型二次電池の製造方法及びその製造方法によるケーブル型二次電池に関する。本発明の製造方法は、乾燥過程のような後処理工程を必要としないので、製造方法を単純化でき、連続的な工程も可能である。また、熱収縮性チューブの内部に外部集電体を付着することで、活物質層と外部集電体との密着性を高めて電池性能の低下を防止することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部集電体、負極活物質層、正極活物質層、及び前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する段階と、

熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する段階と、

前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱して前記電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させる段階と、を含むケーブル型二次電池の製造方法。

10

【請求項 2】

前記外部集電体薄膜がハーフパイプ状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の製造方法。

【請求項 3】

前記外部集電体薄膜がメッシュ状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の製造方法。

【請求項 4】

前記外部集電体薄膜が金属ペースト層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の製造方法。

【請求項 5】

前記金属ペースト層が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅または銀を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

20

【請求項 6】

前記内部集電体が、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、もしくは銅；カーボン、ニッケル、チタンもしく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；または伝導性高分子から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の製造方法。

【請求項 7】

前記外部集電体が、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、もしくは銅；カーボン、ニッケル、チタンもしく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；または伝導性高分子から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の製造方法。

30

【請求項 8】

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、酸化インジウムスズ（ITO）、銅、銀、パラジウム、及びニッケルから選択された 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 6 または請求項 7 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 9】

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選択された 1 種の化合物または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 6 または請求項 7 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

40

【請求項 10】

前記負極活物質層が、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（MeOx）；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 つの活物質粒子、又は、これらのうち 2 種以上の混合物を含む活物質から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の製造方法。

50

【請求項 1 1】

前記正極活物質層が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 及び M_2 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、互いに独立して、酸化物組成元素の原子分率であって $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $x + y + z \leq 1$ である) からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質粒子またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む活物質から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の製造方法。

【請求項 1 2】

前記電解質層が、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリアクリロニトリル (PAN) もしくはポリ酢酸ビニル (PVAc) のゲル型高分子電解質；および PEO、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリエチレンイミン (PEI)、ポリエチレンスルフィド (PES) または PVAc の固体電解質のうち選択された電解質から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の製造方法。

【請求項 1 3】

前記電解質層が、リチウム塩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の製造方法。

【請求項 1 4】

前記リチウム塩が、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、及び 4 フェニルホウ酸リチウムのうち選択された 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 3 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 1 5】

内部集電体、負極活物質層、正極活物質層、および前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体；及び前記電極集合体を囲んで密着し、その内面に外部集電体薄膜を有する熱収縮性保護被覆を備えるケーブル型二次電池。

【請求項 1 6】

前記外部集電体薄膜がハーフパイプ状である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。

【請求項 1 7】

前記外部集電体薄膜がメッシュ状である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。

【請求項 1 8】

前記外部集電体薄膜が金属ペースト層である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。

【請求項 1 9】

前記金属ペースト層が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅または銀を含むことを特徴とする請求項 1 8 に記載の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、変形自在なケーブル型二次電池の製造方法に関し、より詳しくは、ケーブル型二次電池の保護被覆の形成方法に関する。

【0002】

本出願は、2010 年 11 月 04 日出願の韓国特許出願第 10-2010-01091

10

20

30

40

50

９６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えて貯蔵しておき、必要な時に電気を作り出す装置である。繰り返して充電できるという意味で「充電式電池（rechargeable battery）」とも称される。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且つ親環境的である。

10

【０００４】

現在、二次電池は低い電力を要する所に主に使用される。例えば、自動車の始動を補助する機器、携帯用装置、器具、無停電電源装置が挙げられる。近年、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、従来の多種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増加している。また、環境汚染などの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つつあるが、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さを低減し寿命を伸ばす技術を採用している。

【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大半である。これは、負極、正極、及びセパレータで構成された電極集合体を円筒型または角形の金属缶や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入れ、電極集合体に電解質を注入することで、二次電池が製造されるためである。したがって、二次電池を装着するための一定空間が必須に求められるので、このような二次電池の円筒型、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は制約として作用するという問題点がある。

20

【０００６】

このような問題を解決するため、断面積直径に対する長さの比が非常に大きい電池である線形電池が提案された。韓国特許登録第０８０４４１１号（特許文献１）には、負極と正極との間にセパレータが介在された複数の電極で構成されている線形電池が開示されている。また、韓国特許登録第０７４２７３９号（特許文献２）には、糸状の正極糸及び負極糸で構成される可変型電池が開示されている。しかし、これらには線形電池に好適な保護被覆の具体的な製造方法が開示されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】韓国登録特許第０８０４４１１号公報

【特許文献２】韓国登録特許第０７４２７３９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、長さ方向に延びる線形構造を有するケーブル型二次電池の製造に好適な保護被覆の形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記の目的を達成するため、内部集電体、負極活物質層及び正極活物質層、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する段階；熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する段階；及び前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱して電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させる段階を含むケーブル型二次電池の製造方法を提供する。

50

【0010】

このような外部集電体薄膜は、ハーフパイプ状またはメッシュ (mesh) 状であり得る。また、前記外部集電体薄膜は金属ペースト (paste) 層であり、このような金属ペースト層はアルミニウム、ニッケル、チタン、銅または銀などを含むことができる。

【0011】

このとき、集電体は、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、銅；またはカーボン、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；または伝導性高分子を使用して製造されたものが望ましい。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、ポリチオフェン及びポリ窒化硫黄 (polysulfur nitride)、ITO (Indium Thin Oxide)、銅、銀、パラジウム、及びニッケルなどが使用でき、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できる。

10

【0012】

負極活物質層としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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) から構成された合金類；前記金属類 (Me) の酸化物 (MeOx)；及び前記金属類 (Me) と炭素との複合体などからなるものが使用できる。また、正極活物質層としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_2\text{O}_2$ (M1及びM2は、相互独立して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、相互独立して酸化物組成元素の原子分率であって $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $x+y+z \leq 1$ である) が使用できる。

20

【0013】

電解質層は、PEO (polyethylene oxide)、PVdF (polyvinylidene fluoride)、PMMA (polymethylmethacrylate)、PAN (polyacrylonitrile) またはPVAc (polyvinylacetate) を使用したゲル型高分子電解質、或いは、PEO、PPO (polypropylene oxide)、PEI (polyethylene imine)、PES (polyethylene sulphide) またはPVAcを使用した固体高分子電解質などを使用することができる。

30

【0014】

本発明のケーブル型二次電池の製造方法において、電解質層はリチウム塩をさらに含む得る。リチウム塩としては、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、及び4フェニルホウ酸リチウムなどを使用することができる。

【0015】

また、上記の製造方法によるケーブル型二次電池は、内部集電体、負極活物質層及び正極活物質層、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体；及び前記電極集合体を包んで密着し、その内面に外部集電体薄膜が形成される熱収縮した保護被覆を備える。

40

【発明の効果】

【0016】

熱収縮性チューブを使用してケーブル型二次電池の保護被覆を形成する本発明の製造方法は、乾燥過程のような後処理工程を必要としないため、製造方法の単純化が可能であり、連続的な工程も可能である。また、このような製造方法は、熱収縮性チューブの内部に外部集電体を付着して活物質層と外部集電体との密着性を高め、電池性能の低下を防止す

50

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

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1】図1は、一実施例によるケーブル型二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、添付された図面を参照して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必ず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。

【0019】

本発明の製造方法は、(S1)内部集電体、負極活物質層及び正極活物質層、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する段階；(S2)熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する段階；及び(S3)前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱して電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させる段階を含む。

【0020】

ここで、(S1)段階及び(S2)段階の順は重要ではないので、(S2)段階を(S1)段階前に行っても良い。また、ここで所定形状とは、特に形状を制限しないということで、本発明の本質から逸脱しない如何なる形状も採用できるという意味である。本発明の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延びた線形構造であって、可撓性を有するため、変形自在である。

【0021】

本発明の電極集合体は、特にその形態を限定しないが、一般的な電気化学作用ができるように、電極、及び正極と負極との間にイオンの通路になる電解質層を備える場合を意味し、内部集電体は正極活物質層または負極活物質層と結合して内部電極を構成する。ただし、外部電極を構成するために外部集電体と接触する電極集合体の最外面は活物質層でなければならない。

【0022】

内部集電体、負極活物質層及び正極活物質層、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する(S1段階)。

【0023】

このような電極集合体は一般的な電池の製造方法で製造することができる。例えば、内部集電体に圧出コーティングなどの方法を使用して活物質層をコーティングし、それを乾燥して内部電極を形成し、このような内部電極を包む電解質層をコーティングして形成する。電解質層には主にゲル型高分子電解質または固体高分子電解質を使用し、前記電解質層の外面に活物質層をコーティングして電極集合体を用意することができる。前記電極及び電解質のコーティング方法としては、溶融メッキ、スパッタリング、及び化学的気相蒸着法などを使用でき、圧出コーティング方法を使用することが望ましい。

【0024】

熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する(S2段階)。

10

20

30

40

50

【0025】

熱収縮性チューブは、加熱すれば収縮するチューブであって、端子または形態や大きさの異なる物質を隙間無く包むが、主に高分子樹脂で製造され、絶縁やその他の用途として用いられる。このような熱収縮性チューブは多様な材質及び形態の熱収縮性チューブが商用化されているため、本発明の目的に適合するものを容易に入手して使用することができる。

【0026】

このような熱収縮性チューブの内面に金属材質の外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する。このとき、外部集電体薄膜の形態は特に制限されない。

【0027】

ハーフパイプ状の集電体を使用する場合は、前記電極集合体の外面を完全に包めるように2個または3個を前記熱収縮性チューブに接着して使用することができる。ただし、このとき、チューブが熱収縮するときに備えて一定間隔を保持するように配置する。

【0028】

メッシュ状の集電体を使用する場合は、ある程度の伸縮性が保障されるので、前記電極集合体の外面を完全に包めるように裁断して使用することができる。

【0029】

また、金属ペーストを使用する場合は、熱収縮性チューブの内面にコーティングして使用することができる。

【0030】

熱収縮性チューブは、自動被覆加工機を用いてリチウムイオン電池に熱収縮性チューブを挿入し、熱収縮させる作業を行うため、熱収縮性チューブはその入口が開かれた状態で起立(supporting itself)できる程度の剛性を有する必要がある。また、リチウム電池に熱的損傷を与えないように、収縮加工の温度を低温にする必要があり、通常は120℃以下の温度で収縮が完了することが求められる。

【0031】

前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱することで、電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させてケーブル型二次電池を製造する(S3段階)。

【0032】

熱収縮性チューブを使用してケーブル型二次電池の保護被覆を形成する本発明の製造方法は、乾燥過程のような後処理工程を必要としないので、製造方法が単純化でき、連続的な工程も可能である。また、簡単に挿入によって保護被覆を形成できるので、製造が容易である。

【0033】

ケーブル型二次電池の外部集電体には主に金属材質を使用するため、活物質層をコーティングした後、その外面に外部集電体を形成する場合は、活物質層との接合性が低下し、二次電池の性能低下につながる可能性がある。また、金属材質のパイプに電極集合体を挿入する場合も、隙間が生じるようになり、活物質層との接合性が低下する。しかし、本発明は、熱収縮性チューブ内に外部集電体薄膜が形成され、熱収縮時に活物質層と外部集電体とが密着して結合することができるため、電池性能の低下を防止することができる。

【0034】

加熱により、熱収縮性チューブが収縮して前記電極集合体に密着するようになり、熱収縮性チューブの内面に形成されている外部集電体薄膜は電極集合体の活物質層を包みながら密着して外部電極を構成する。このときの加熱温度は、リチウム電池に熱的損傷を与えないように120℃を超えないことが望ましい。

【0035】

図1は、本発明の製造方法によるケーブル型二次電池10の一実施例を示した概略断面図である。しかし、以下、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、本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的思想の全てを代弁するものではない

10

20

30

40

50

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。

【0036】

図1を参照すれば、このような製造方法によるケーブル型二次電池10は、内部集電体11、負極活物質層12及び正極活物質層14、前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層13を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体；及び前記電極集合体を包んで密着し、その内面に外部集電体薄膜15が形成される熱収縮した保護被覆16を備える。

【0037】

外部集電体薄膜15としては、ハーフパイプ状の集電体、メッシュ状の集電体、または金属ペーストコーティング層を使用することができる。

10

【0038】

ハーフパイプ状の集電体を使用する場合は、前記電極集合体の外面を完全に包めるように2個または3個を前記熱収縮性チューブに接着して使用することができる。ただし、このとき、チューブが熱収縮するときに備えて一定間隔を保持するように配置する。

【0039】

メッシュ状の集電体を使用する場合は、ある程度の伸縮性が保障されるので、前記電極集合体の外面を完全に包めるように裁断して使用することができる。

【0040】

また、金属ペーストを使用する場合は、熱収縮性チューブの内面にコーティングして使用することができる。

20

【0041】

このとき、集電体は、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、銅；またはカーボン、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；または伝導性高分子を使用して製造されたものが望ましい。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、ポリチオフェン及びポリ窒化硫黄、ITO、銅、銀、パラジウム、及びニッケルなどが使用でき、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できる。

【0042】

負極活物質層としては、天然黒鉛、人造黒鉛、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)から構成された合金類；前記金属類(Me)の酸化物(MeO_x)；及び前記金属類(Me)と炭素との複合体などからなるものが使用できる。また、正極活物質層としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂、及びLiNi_{1-x-y-z}Co_xM_{1y}M_{2z}O₂ (M₁及びM₂は、相互独立して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、相互独立して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)が使用できる。

30

40

【0043】

電解質層は、PEO、PVdF、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質、或いは、PEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体高分子電解質などを使用することができる。

【0044】

本発明のケーブル型二次電池の製造方法において、電解質層はリチウム塩をさらに含み得る。リチウム塩としては、LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、及び4フェニルホウ酸リチウムなどを

50

使用することができる。

【実施例】

【0045】

以下、本発明を具体的な実施例を挙げて説明する。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。

【0046】

内部集電体、負極活物質層、電解質層及び正極活物質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を製造した。

10

【0047】

PET系列の熱収縮性チューブを用意した。

【0048】

熱収縮性チューブの内面に2個のアルミニウムハーフパイプ状の外部集電体を接着剤を使用して付着した。

【0049】

前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、80℃の温度で3分間加熱して電極集合体の外面に保護被覆を形成し、ケーブル型二次電池を製造した。

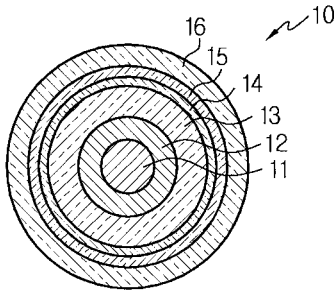
【符号の説明】

【0050】

20

- 10 ケーブル型二次電池
- 11 内部集電体
- 12 負極活物質層
- 13 電解質層
- 14 正極活物質層
- 15 外部集電体薄膜
- 16 熱収縮した保護被覆

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成25年5月2日(2013.5.2)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内部集電体、負極活物質層、正極活物質層、及び前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体を用意する段階と、

熱収縮性チューブの内面に外部集電体薄膜を形成し、熱収縮性保護被覆を用意する段階と、

前記熱収縮性保護被覆に前記電極集合体を挿入した後、収縮するように加熱して前記電極集合体の外面に熱収縮した保護被覆を密着させる段階と、を含むケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 2】

前記外部集電体薄膜がハーフパイプ状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の製造方法。

【請求項 3】

前記外部集電体薄膜がメッシュ状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の製造方法。

【請求項 4】

前記外部集電体薄膜が金属ペースト層であることを特徴とする請求項 1 に記載のケーブ

ル型二次電池の製造方法。

【請求項 5】

前記金属ペースト層が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅または銀を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 6】

前記内部集電体が、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、もしくは銅；カーボン、ニッケル、チタンもしく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；または伝導性高分子から形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 7】

前記外部集電体が、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、もしくは銅；カーボン、ニッケル、チタンもしく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；または伝導性高分子から形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 8】

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、酸化インジウムスズ（ITO）、銅、銀、パラジウム、及びニッケルから選択された 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 6 または請求項 7 に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 9】

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選択された 1 種の化合物または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 10】

前記負極活物質層が、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（MeOx）；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 つの活物質粒子、又は、これらのうち 2 種以上の混合物を含む活物質から形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 11】

前記正極活物質層が、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ （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、互いに独立して、酸化物組成元素の原子分率であって $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 、 $x + y + z \leq 1$ である）からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質粒子またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む活物質から形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 12】

前記電解質層が、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリアクリロニトリル（PAN）もしくはポリ酢酸ビニル（PVAc）のゲル型高分子電解質；および PEO、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリエチレンスルフィド（PES）または PVAc の固体電解質のうち選択された電解質から形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 13】

前記電解質層が、リチウム塩をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれか

1項に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項14】

前記リチウム塩が、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、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のうち選択された1種または2種以上であることを特徴とする請求項13に記載のケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項15】

内部集電体、負極活物質層、正極活物質層、および前記負極活物質層と前記正極活物質層との間に介在された電解質層を備え、所定形状の水平断面を有し、長さ方向に延びた電極集合体；及び前記電極集合体を囲んで密着し、その内面に外部集電体薄膜を有する熱収縮性保護被覆を備えるケーブル型二次電池。

【請求項16】

前記外部集電体薄膜がハーフパイプ状であることを特徴とする請求項15に記載のケーブル型二次電池。

【請求項17】

前記外部集電体薄膜がメッシュ状であることを特徴とする請求項15に記載のケーブル型二次電池。

【請求項18】

前記外部集電体薄膜が金属ペースト層であることを特徴とする請求項15に記載のケーブル型二次電池。

【請求項19】

前記金属ペースト層が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅または銀を含むことを特徴とする請求項18に記載のケーブル型二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明のケーブル型二次電池の製造方法において、電解質層はリチウム塩をさらに含み得る。リチウム塩としては、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、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できる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

本発明のケーブル型二次電池の製造方法において、電解質層はリチウム塩をさらに含み得る。リチウム塩としては、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロボランリチウム、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できる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/007756**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 10/04(2006.01)i, H01M 2/02(2006.01)i, H01M 4/64(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/04; H01M 2/10; H01M 4/78; H01M 2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cable battery, internal collector, cylindrical collector, external collector, cylindrical cable, battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2005-0099903 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 17 October 2005 See abstract, claims 1 to 6, figure 2	1,2,3-15,16,17-19
A	JP 09-007629 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 10 January 1997 See abstract, claims 1 to 4, figure 1	1-19
A	JP 08-088019 A (SONY CORP) 02 April 1996 See abstract, claims 1,2, figure 1	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 MAY 2012 (02.05.2012)

Date of mailing of the international search report

07 MAY 2012 (07.05.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/007756

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0099903 A	17.10.2005	JP 2007-533098 A US 2007-0243456 A1 WO 2005-098994 A1	15.11.2007 18.10.2007 20.10.2005
JP 09-007629 A	10.01.1997	JP 3047778 B2	05.06.2000
JP 08-088019 A	02.04.1996	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2011/007756

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01M 10/04(2006.01)i, H01M 2/02(2006.01)i, H01M 4/64(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/04; H01M 2/10; H01M 4/78; H01M 2/02		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 케이블전지, 내부집전체, 원형집전체, 외부집전체, 원형케이블, 전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0099903 A (경상대학교산학협력단) 2005.10.17 요약, 청구항 제1항 내지 제6항, 도면 2	1,2,3-15,16,17-19
A	JP 09-007629 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 1997.01.10 요약, 청구항 제1항 내지 제4항, 도면 1	1-19
A	JP 08-088019 A (SONY CORP) 1996.04.02 요약, 청구항 제1항, 제2항, 도면 1	1-19
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 외문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 05월 02일 (02.05.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 05월 07일 (07.05.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 박상호 전화번호 82-42-481-8709

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2011/007756

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0099903 A	2005.10.17	JP 2007-533098 A US 2007-0243456 A1 WO 2005-098994 A1	2007.11.15 2007.10.18 2005.10.20
JP 09-007629 A	1997.01.10	JP 3047778 B2	2000.06.05
JP 08-088019 A	1996.04.02	없음	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>4/485</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 4/485	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M 4/38	Z
<i>H O 1 M</i>	<i>4/48</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 4/48	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/505</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 4/505	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/525</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 4/525	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0565</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 10/0565	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/0568</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 10/0568	
<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	H O 1 M 10/052	
<i>H O 1 M</i>	<i>4/74</i>	<i>(2006.01)</i>	H O 1 M 4/74	C

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 アン、ヒュンージュ

大韓民国、302-792 テジョン、ソグ、ウォルピョン 3ードン、ファンシル アパート
メント、115-909

Fターム(参考) 5H011 AA09 BB03 CC02 DD23

5H017 AA03 AS01 CC05 EE01 EE04 EE05 EE06 EE07 EE10
5H029 AJ14 AK01 AK03 AL01 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12
AM07 AM16 BJ01 BJ16 CJ02 CJ21 DJ02 DJ07 EJ01 EJ03
EJ04 EJ05 EJ07 EJ12 EJ13 HJ02
5H050 AA19 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CA29 CB01 CB02 CB03
CB07 CB08 CB11 CB12 CB29 DA04 EA02 EA03 EA04 EA08
EA23 FA07 FA18 GA01 GA21 HA02