

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 5월 3일 (03.05.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/057426 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/05 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004144
- (22) 국제출원일: 2011년 6월 7일 (07.06.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0104644 2010년 10월 26일 (26.10.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 권요한 (KWON, Yo-Han) [KR/KR]; 대전 서구 만년동 조원아파트 105동 104호, 302-740 Daejeon (KR). 김계영 (KIM, Je-Young) [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 1708호, 305-761 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 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, RO, RS, RU, 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, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

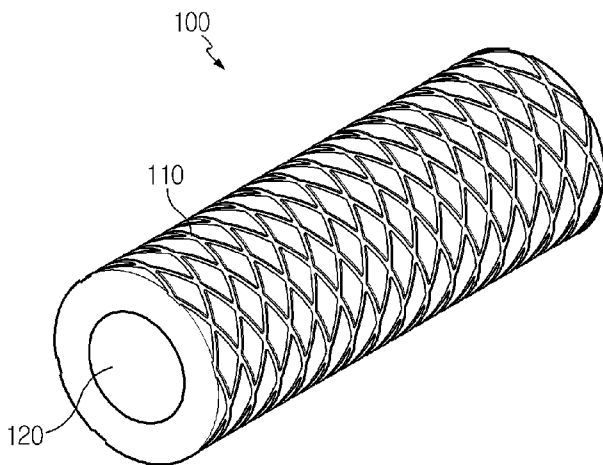
공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: CABLE-TYPE SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 케이블형 이차전지

[Fig. 1]



(57) Abstract: According to the present invention, a cable-type secondary battery comprises: first and second polarity electrodes having a thin and elongate shape, wherein an electrode active material is coated on the surface of a current collector, having a section which is perpendicular to a length direction and which has a circular, asymmetrical oval, or polygonal shape; an electrode assembly including an isolation layer or electrolyte layer interposed between the first and second polarity electrodes; and a cover member for surrounding the electrode assembly, wherein the cover member has continuous or discontinuous scratch grooves of a predetermined shape on the surface thereof. The cable-type secondary battery according to the present invention can enable an electrode assembly to be protected and/or coated with an improved cover member having scratches formed thereon, thereby increasing the flexibility of the cable-type secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 비대칭형 타원 또는 다각형 형태의 집전체 표면에 전극 활물질이 도포된 가늘고 길게 각각 구성된 제 1 극성 전극과 제 2 극성 전극, 및 상기 제 1 극성 전극과 상기 제 2 극성 전극 사이에 개재된 분리막 또는 전해질층을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 감쌀 수 있는 커버부재를 구비하는 케이블형 이차전지에 있어서, 상기 커버부재는 표면에 미리 결정된 형태의 연속 또는 불연속의 스크래치(scratch) 홈을 구비하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 케이블형 이차전지는 스크래치 형태의 개선된 커버부재를 이용하여 전극 조립체를 보호 및/또는 피복함으로써, 케이블형 이차전지의 가요성을 증대시킬 수 있다.

WO 2012/057426 A1

명세서

발명의 명칭: 케이블형 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 변형이 자유로운 케이블형 이차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 케이블형 전극 조립체를 감싸는 피복재(커버부재)의 구조가 개선된 케이블형 이차전지에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 본 출원은 2010년 10월 26일에 출원된 한국특허출원 제10-2010-0104644호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 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.
- [4] 이와 같이, 이차 전지는 많은 산업 분야에서 그 사용 빈도가 급증하고 있으며, 사용되는 분야의 특성에 따라 이차 전지의 출력, 용량, 구조 등이 다양화되고 있다.
- [5] 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 젤리-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.
- [6] 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.
- [7] 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.

[8] 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.

[9] 그런데, 이러한 이차 전지(이하, ‘케이블형 이차 전지’라 함)는 가요성이 충분치 않은 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 착상된 것으로서, 변형이 용이하며, 이차전지의 안정성과 우수한 성능을 유지할 수 있도록 구조가 개선된 케이블형 이차전지를 제공하는 것을 그 기술적 과제로 한다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 비대칭형 타원 또는 다각형 형태의 집전체 표면에 전극 활물질이 도포된 가늘고 길게 각각 구성된 제1 극성 전극과 제2 극성 전극, 및 상기 제1 극성 전극과 상기 제2 극성 전극 사이에 개재된 분리막 또는 전해질층을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 감쌀 수 있는 커버부재를 구비하는 케이블형 이차전지에 있어서, 상기 커버부재는 표면에 미리 결정된 형태의 스크래치(scratch) 홈을 구비하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지를 제공한다.

[12] 이러한 스크래치 홈의 깊이는 커버부재의 두께 대비 10 내지 30%인 것이 바람직하다.

[13] 상기 스크래치 홈은 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 선형 패턴인 것을 사용할 수 있으며, 또한 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 물결 무늬 패턴인 것을 사용할 수 있다.

[14] 또한, 상기 스크래치 홈은 격자무늬 패턴인 것을 사용할 수 있으며, 상기 스크래치 홈은 불규칙적인 다수의 홈인 것을 사용할 수 있다.

[15] 이때, 상기 제1 극성과 제2 극성은 서로 대응하는 극으로 서로 음극 또는 양극일 수 있으며, 바람직하게는 상기 제1 극성은 음극이고, 상기 제2 극성은 양극일 수

있다.

- [16] 이러한 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 폴리설피니트리드, ITO(Indium Thin Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 등이 가능하며, 전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피니트리드 등이 사용가능하다.
- [17] 활물질은, 음극활물질으로 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, 양극활물질으로 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 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)을 사용 가능하다.
- [18] 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 고분자 전해질 등이 사용 가능하다.
- [19] 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 4페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.
- [20] 그리고, 분리막으로는 미세 다공을 포함하는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 또는 이들 필름들의 조합에 의해서 제조되는 다층 필름, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오르프로필렌 공중합체의 고분자 전해질용 고분자 필름으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 사용할 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 케이블형 이차전지는 스크래치 형태의 개선된 커버부재를 이용하여 전극 조립체를 보호 또는 피복함으로써, 케이블형 이차 전지의 가요성을 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 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 아니된다.

- [23] 도 1은 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [24] 도 2는 스크래치 홈이 커버부재의 길이 방향에 수직인 선형 패턴을 가지는 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [25] 도 3은 스크래치 홈이 커버부재의 길이 방향에 경사진 선형 패턴을 가지는 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [26] 도 4는 스크래치 홈이 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 물결무늬 패턴을 가지는 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [27] 도 5는 스크래치 홈이 격자무늬 패턴을 가지는 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [28] 도 6는 스크래치 홈이 불규칙적인 다수의 홈인 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지의 도면이다.
- [29] [부호의 설명]
- [30] 100: 케이블형 이차전지 110: 커버부재
- [31] 120: 전극조립체 111: 수직 패턴의 커버부재
- [32] 112: 기울어진 패턴의 커버부재 113: 격자무늬 패턴의 커버부재
- [33] 114: 불규칙적인 다수의 홈의 커버부재
- [34] 115: 물결무늬를 가지는 커버부재

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [36] 도 1에는 본 발명에 따른 케이블형 이차전지의 일 실시예가 개략적으로 도시되어 있다. 하지만, 이하 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [37] 도 1을 참조하면, 본 발명의 케이블형 이차전지(100)는 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 비대칭형 타원 또는 다각형 형태의 집전체 표면에 전극 활물질이 도포된 가늘고 길게 각각 구성된 제1 극성 전극과 제2 극성 전극, 및 상기 제1 극성 전극과 상기 제2 극성 전극 사이에 개재된 분리막 또는 전해질을 포함하는 전극 조립체(120); 및 상기 전극 조립체를 감쌀 수 있는 커버부재(110)를 구비하는 케이블형 이차전지에 있어서, 상기 커버부재는

표면에 미리 결정된 형태의 연속 또는 불연속의 스크래치(scratch) 홈을 구비한다.

- [38] 그리고, 본 발명의 케이블형 이차전지는 길이방향으로 길게 늘어진 선형구조를 갖고, 가요성을 가지므로 변형이 자유롭다. 여기서 미리 결정된 형태의 스크래치 홈이란, 특별히 그 형태를 한정하는 것은 아니며, 본 발명의 목적을 달성하기에 적합하도록 변형된 것이라면 반복된 패턴의 형태 및 불규칙적인 패턴을 가지는 것을 모두 포함하는 것을 의미한다. 또한, 연속 또는 불연속이라는 표현에 있어서, 연속이라 함은 단절되지 아니한 길게 이어진 스크래치 홈을 의미하는 것으로 본 발명의 케이블형 이차전지의 지름의 3배 이상의 길이를 가지는 홈인 것으로 정의하며, 3배 미만의 길이를 가지는 홈인 경우에는 불연속이라고 한다.
- [39] 본 발명의 전극 조립체(120)는 특별히 그 형태를 한정하는 것은 아니고 일반적인 전기화학작용이 가능하도록 전극 및 양극과 음극의 전극간에 이온의 통로가 되는 분리막 또는 전해질을 구비하는 경우를 의미하며, 양극 집전체는 양극활물질층과 결합하여 양극을 구성하고, 음극 집전체는 음극활물질층과 결합하여 음극을 구성한다. 또한, 이러한 양극과 음극은 복수 개의 음극 또는 양극을 사용하여 전지성능의 향상을 도모할 수 있다.
- [40] 이러한 전극 조립체(120)를 감싸는 본 발명의 커버부재(110)는 표면에 미리 결정된 형태의 스크래치(scratch) 홈을 구비하므로 케이블형 이차전지의 가요성이 향상된다. 이는 커버부재에 구비되어 있는 스크래치(scratch) 홈은 케이블형 이차전지에 외부의 힘이 가해지는 경우에, 커버부재가 휘어지는 것에 대한 저항성을 줄여서 좀더 쉽게 휘어지기 때문이다. 또한, 과도한 외부의 힘에 의해서 커버부재에 변형이 일어나는 경우에는 스크래치 홈이 특정 부분에 집중되는 힘을 분산시키는 역할을 하게 하여, 비가역적인 변형이 일어나는 것을 방지해 준다.
- [41] 이러한 스크래치 홈의 깊이는 커버부재의 두께 대비 10 내지 30%인 것이 바람직한데, 스크래치 홈의 깊이가 너무 깊으면 커버부재 내부의 전극 집전체가 노출될 염려가 있으며, 스크래치 홈의 깊이가 너무 낮으면 가요성 향상의 효과가 미미하게 된다. 이러한 스크래치 홈의 단면은 사각형이거나 반원일 수 있으며, 삼각형의 형태를 가질 수 있으며, 이는 제조방법에 따라 다양한 형태를 가지게 된다.
- [42] 이들 스크래치 홈은 커버부재(110)의 형성 후에 사포를 이용하여 문지르거나 패턴을 가지는 조각칼 등을 이용하여 깎아내는 것과 같은 후가공 처리하여 형성할 수도 있고, 내부에 스크래치 홈을 가지는 성형틀을 통하여 커버부재(110)를 제조하여 형성할 수도 있다.
- [43] 본 발명의 커버부재(110)은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 외부집전체의 외면에 형성한다. 커버부재로는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 일례로 PVC, HDPE 또는 에폭시 수지가 사용 가능하다.

- [44] 상기 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 폴리설피니트리드, ITO(Indium Thin Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 등이 가능하며, 전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리설피니트리드 등이 사용가능하다.
- [45] 활물질은, 음극활물질으로 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, 양극활물질으로 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 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z \leq 1$)을 사용 가능하다.
- [46] 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 고분자 전해질 등이 사용 가능하다.
- [47] 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, 저급지방족카르보산리튬 및 4페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.
- [48] 그리고, 분리막으로는 미세 다공을 포함하는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 또는 이들 필름들의 조합에 의해서 제조되는 다층 필름, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플로오르프로필렌 공중합체의 고분자 전해질용 고분자 필름으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 사용할 수 있다. 분리막을 사용하는 경우에는 이온의 전달을 위해서 전해액에 함침시킬 필요가 있다. 이러한 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B⁻는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤

(g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

- [49] 이때, 상기 제1 극성과 제2 극성은 서로 대응하는 극으로서 서로 음극 또는 양극일 수 있으며, 바람직하게는 상기 제1 극성은 음극이고, 상기 제2 극성은 양극일 수 있다.
- [50] 이하에서는 상술한 구조의 케이블형 이차전지의 제조방법을 간략하게 살펴본다.
- [51] 일시에에 따른 케이블형 이차전지(100)는 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 비대칭형 타원 또는 다각형 형태의 집전체 표면에 전극 활물질이 도포된 가늘고 길게 각각 구성된 음극과 양극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 또는 전해질층을 포함하는 전극 조립체(120); 및 상기 전극 조립체를 감쌀 수 있는 커버부재(110)를 구비하는 케이블형 이차전지에 있어서, 상기 커버부재(110)는 표면에 미리 결정된 형태의 스크래치(scratch) 홈을 구비한다.
- [52] 먼저, 선형의 와이어 형태의 음극 집전체를 준비하고, 그 음극 집전체의 표면에 음극활물질층을 코팅한다. 이러한 코팅방법으로는 일반적인 코팅방법이 적용될 수 있으며, 구체적으로는 전기도금(electroplating) 또는 양극산화처리(anodic oxidation process) 방법이 사용가능하며, 또한 활물질을 포함하는 전극슬러리를 압출기를 통하여 압출코팅하는 방법을 사용하여 제조할 수 있지만 이들 코팅방법에 한정하는 것은 아니다.
- [53] 이어서, 상기 음극활물질층을 둘러싸도록 전해질층을 코팅한다. 전해질층을 코팅하는 방법도 특별히 한정되지는 않지만, 선형인 케이블형 이차전지의 특성상 압출코팅하는 방법을 사용하는 것이 제조하기가 용이하다.
- [54] 상기 코팅된 전해질층의 표면에 양극활물질층을 코팅하여 형성한다. 음극활물질층의 코팅방법이 양극활물질층의 코팅에도 동일하게 적용될 수 있다. 그 후에, 상기 양극활물질층의 외면에 파이프형의 양극집전체를 형성한다.
- [55] 마지막으로, 상기 파이프형의 양극집전체의 외면에 커버부재를 형성한다. 상기 커버부재는 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외면에 형성한다. 보호피복으로는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 일례로 PVC, HDPE 또는 에폭시 수지가 사용 가능하다. 특히 본 발명의 커버부재에 형성되는 스크래치 홈은 커버부재의 형성 후에 추가적인 가공을 통하여 생성할 수 있으며, 또는 커버부재 형성 시에 스크래치 홈의 형상을 가지는 성형틀을 사용하여 생성할 수도 있다.
- [56] 도 2 및 도 3을 참조하면, 상기 스크래치 홈(111,112)은 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 선형 패턴인 것을 사용할 수 있다. 여기서 소정 기울기라 함은 케이블형 이차전지의 길이방향에 수직 또는 수평인 것을 포함하며 다양한 기울기를 가지는 것이 모두 가능하다.

- [57] 도 4를 참조하면, 상기 스크래치 홈(115)은 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 물결무늬 패턴인 것을 사용할 수 있다. 여기서 소정 기울기라 함은 길이방향에 수직 또는 수평인 것을 포함하며 다양한 기울기를 가지는 것이 모두 가능하다.
- [58] 또한, 도 5를 참조하면, 상기 스크래치 홈(113)은 격자무늬 패턴인 것을 사용할 수 있다. 도 6을 참조하면, 상기 스크래치 홈(114)은 불규칙적인 다수의 홈인 것을 사용할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 그 길이 방향에 직교하는 단면이 원형, 비대칭형 타원 또는 다각형 형태의 집전체 표면에 전극 활물질이 도포된 가늘고 길게 각각 구성된 제1 극성 전극과 제2 극성 전극, 및 상기 제1 극성 전극과 상기 제2 극성 전극 사이에 개재된 분리막 또는 전해질층을 포함하는 전극 조립체; 및 상기 전극 조립체를 감쌀 수 있는 커버부재를 구비하는 케이블형 이차전지에 있어서, 상기 커버부재는 표면에 미리 결정된 형태의 연속 또는 불연속의 스크래치(scratch) 홈을 구비하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 스크래치 홈의 깊이는 커버부재의 두께 대비 10 내지 30%인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 스크래치 홈은 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 선형 패턴인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 스크래치 홈은 커버부재의 길이 방향에 소정 기울기를 가지는 물결 무늬 패턴인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 스크래치 홈은 격자무늬 패턴인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 스크래치 홈은 불규칙적인 다수의 홈인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제1 극성은 음극이고, 상기 제2 극성은 양극인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1 극성 활물질은 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 9] 제1항에 있어서,

상기 제2 극성 활물질은 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 10]

제1항에 있어서,

상기 제1 극성 집전체는 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리한 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자;로 제조된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 제2 극성 집전체는 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리한 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자;로 제조된 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

[청구항 12]

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 도전재는 서로 독립적으로 각각 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리셀페니트리드, ITO(Indium Thin Oxide), 구리, 은, 팔라듐 및 니켈 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

[청구항 13]

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 서로 독립적으로 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 및 폴리셀페니트리드 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 고분자인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

[청구항 14]

제1항에 있어서,

상기 전해질층은 PEO, PVdF, PMMA, PAN 또는 PVAc를 사용한 겔형 고분자 전해질; 또는 PEO, PPO(polypropylene oxide), PEI(polyethylene imine), PES(polyethylene sulphide) 또는 PVAc(polyvinyl acetate)를 사용한 고체 전해질; 중에서 선택된 전해질로 이루어진 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

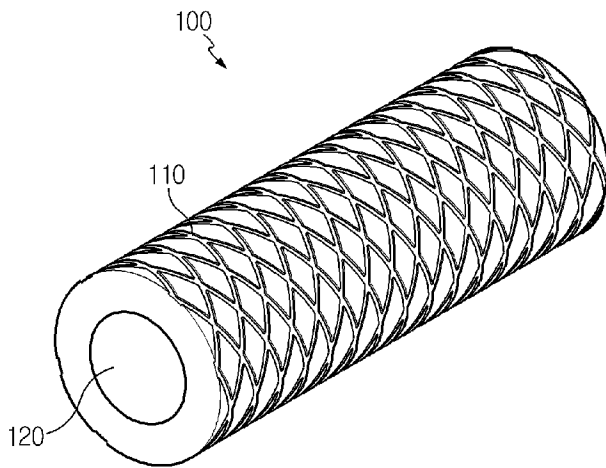
[청구항 15]

제1항에 있어서,

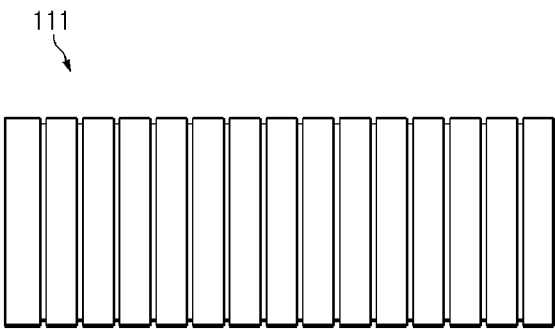
상기 전해질층은 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

- 케이블형 이차전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 4페닐붕산리튬 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.
- [청구항 17] 제1항에 있어서,
 상기 분리막은 미세 다공을 포함하는 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 또는 이들 필름들의 조합에 의해서 제조되는 다층 필름, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플로오르프로필렌 공중합체의 고분자 전해질용 고분자 필름으로 구성된 그룹으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 케이블형 이차전지.

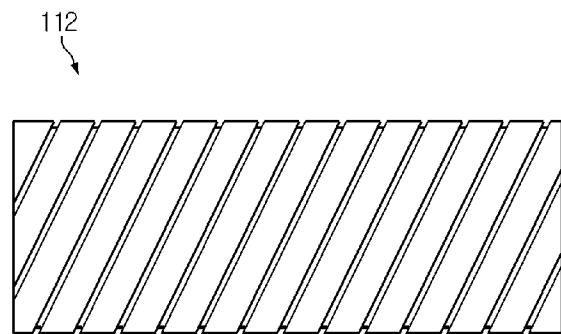
[Fig. 1]



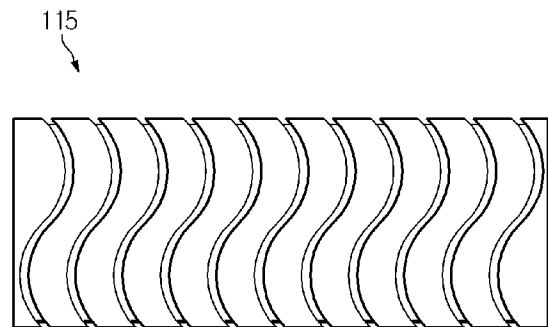
[Fig. 2]



[Fig. 3]

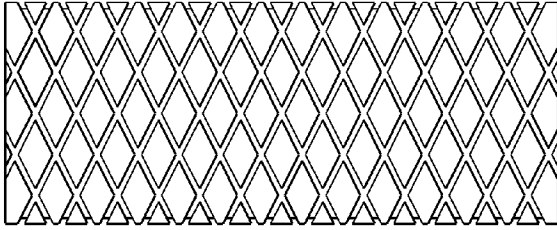


[Fig. 4]



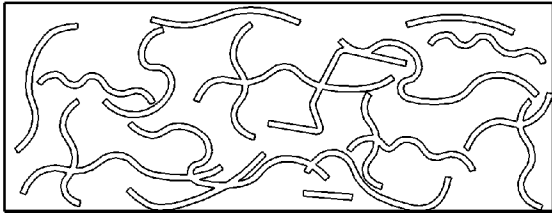
[Fig. 5]

113
↙



[Fig. 6]

114
↙



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/004144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/02(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/66(2006.01)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 10/05; H01M 6/10; H01M 10/44; H01M 2/00; H01M 6/42

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cover member, surface, consecutive, discontinuity, scratch, scratch, groove, cable type, linear, wire, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0009598 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) 23 January 2009 See abstract, pages 1-8 and claims 1-5	1-17
A	US 6210827 B1 (DOPP; ROBERT BRIAN et al.) 03 April 2001 See abstract, columns 1-73 and claims 1-43	1-17
A	US 2003-0162086 A1 (ALFRED J. LONGHI et al.) 28 August 2003 See abstract, columns 1-7 and claims 1-87	1-17

 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

"I" 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

10 FEBRUARY 2012 (10.02.2012)

Date of mailing of the international search report

15 FEBRUARY 2012 (15.02.2012)

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/KR2011/004144

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0009598 A	23.01.2009	JP 2010-534389 A	04.11.2010
		US 2010-0203372 A1	12.08.2010
		WO 2009-014299 A1	29.01.2009
US 6210827 B1	03.04.2001	EP 0940866 A2	08.09.1999
		EP 0940866 A3	29.06.2005
		EP 0940869 A2	08.09.1999
		EP 0940869 A3	29.06.2005
		EP 0940870 A2	08.09.1999
		EP 0940870 A3	06.12.2000
		EP 0940872 A2	08.09.1999
		EP 0940873 A2	08.09.1999
		EP 0940874 A2	08.09.1999
		EP 0940875 A2	08.09.1999
		EP 0940875 A3	24.07.2002
		US 6197445 B1	06.03.2001
		US 6203940 B1	20.03.2001
		US 6210826 B1	03.04.2001
		US 6296961 B1	02.10.2001
		US 6436571 B1	20.08.2002
US 6461761 B1	08.10.2002		
US 2003-0162086 A1	28.08.2003	US 2005-0214598 A1	29.09.2005
		US 6923837 B2	02.08.2005
		US 7481852 B2	27.01.2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/02(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/66(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/05; H01M 6/10; H01M 10/44; H01M 2/00; H01M 6/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 커버부재, 표면, 연속, 불연속, 스크래치, scratch, 홈, 케이블형, 선형, wire, 이차 전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0009598 A (경상대학교산학협력단) 2009.01.23 Abstract, pages 1~8 and claims 1~5, 참조	1-17
A	US 6210827 B1 (DOPP; ROBERT BRIAN 외 2명) 2001.04.03 Abstract, columns 1~73 and claims 1~43, 참조	1-17
A	US 2003-0162086 A1 (ALFRED J. LONGHI 외 1명) 2003.08.28 Abstract, columns 1~7 and claims 1~87, 참조	1-17

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 의문을 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 02월 10일 (10.02.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 02월 15일 (15.02.2012)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 조준배 전화번호 82-42-481-8292
--	---



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0009598 A	2009.01.23	JP 2010-534389 A	2010.11.04
		US 2010-0203372 A1	2010.08.12
		WO 2009-014299 A1	2009.01.29
US 6210827 B1	2001.04.03	EP 0940866 A2	1999.09.08
		EP 0940866 A3	2005.06.29
		EP 0940869 A2	1999.09.08
		EP 0940869 A3	2005.06.29
		EP 0940870 A2	1999.09.08
		EP 0940870 A3	2000.12.06
		EP 0940872 A2	1999.09.08
		EP 0940873 A2	1999.09.08
		EP 0940874 A2	1999.09.08
		EP 0940875 A2	1999.09.08
		EP 0940875 A3	2002.07.24
		US 6197445 B1	2001.03.06
		US 6203940 B1	2001.03.20
		US 6210826 B1	2001.04.03
		US 6296961 B1	2001.10.02
		US 6436571 B1	2002.08.20
US 6461761 B1	2002.10.08		
US 2003-0162086 A1	2003.08.28	US 2005-0214598 A1	2005.09.29
		US 6923837 B2	2005.08.02
		US 7481852 B2	2009.01.27