

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7034412号

(P7034412)

(45)発行日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(24)登録日 令和4年3月4日(2022.3.4)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/058(2010.01)

H 0 1 M 10/058

H 0 1 M 10/052(2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/04 (2006.01)

H 0 1 M 10/04

W

H 0 1 M 4/75 (2006.01)

H 0 1 M 4/75

Z

H 0 1 M 4/485(2010.01)

H 0 1 M 4/485

請求項の数 12 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-520850(P2019-520850)

(86)(22)出願日 平成29年12月11日(2017.12.11)

(65)公表番号 特表2019-537207(P2019-537207

A)

(43)公表日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(86)国際出願番号 PCT/KR2017/014489

(87)国際公開番号 WO2018/106093

(87)国際公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

審査請求日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(31)優先権主張番号 10-2016-0167907

(32)優先日 平成28年12月9日(2016.12.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(73)特許権者 521065355

エルジー エナジー ソリューション リ

ミテッド

大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ

イ - デロ 1 0 8 タワー 1

(74)代理人 100188558

弁理士 飯田 雅人

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ジェ - ヒョン・イ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イン - ソン・オム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシブル二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

長さ方向に延びた第 1 電極集電体、前記第 1 電極集電体の外側に囲むように形成された第 1 電極活物質層、及び前記第 1 電極活物質層の外側に囲むように形成された第 1 絶縁性コーティング層を備える第 1 電極；

長さ方向に延びた第 2 電極集電体、前記第 2 電極集電体の外側に囲むように形成された第 2 電極活物質層、及び前記第 2 電極活物質層の外側に囲むように形成された第 2 絶縁性コーティング層を備える第 2 電極；並びに

前記第 1 電極と第 2 電極とを全て囲む第 3 絶縁性コーティング層を備え、

前記第 3 絶縁性コーティング層が形成された第 1 電極と第 2 電極とが螺旋状に巻き取られており、

前記第 1 電極と第 2 電極とが同一円周上で交互に並んで配置されるように互いに接触しているフレキシブル二次電池。

【請求項 2】

前記第 1 電極集電体及び第 2 電極集電体が、それぞれ独立して、ステンレス鋼；アルミニウム；ニッケル；チタン；焼成炭素；銅；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレス鋼；アルミニウム - カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Al、Pd / Ag、Cr、Ta、Cu、BaまたはITO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；から形成された請求項

1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 3】

前記第 1 電極がカソードであり、前記第 2 電極がアノードであるか、または、前記第 1 電極がアノードであり、前記第 2 電極がカソードであることを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 4】

前記第 1 電極がアノードであって、前記第 2 電極がカソードである場合、第 1 電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（ LTO ）； Si 、 Sn 、 Li 、 Zn 、 Mg 、 Cd 、 Ce 、 Ni または Fe である金属類（ Me ）；前記金属類（ Me ）の合金類；前記金属類（ Me ）の酸化物（ MeO_x ）；及び前記金属類（ Me ）と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含み、第 2 電極活物質は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$ （ 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 は互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < x + y + z < 1$ である）からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 5】

前記第 1 絶縁性コーティング層及び第 2 絶縁性コーティング層が、それぞれ独立して、多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層、またはポリオレフィン発泡分離膜である請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 6】

前記第 3 絶縁性コーティング層が、多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層、またはポリオレフィン発泡分離膜である請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 7】

前記第 3 絶縁性コーティング層の断面の形態が、楕円形、長方形またはピーナッツ型である請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 8】

前記フレキシブル二次電池が曲げられるとき、前記第 1 電極と第 2 電極とが同じ曲げ半径内で動く請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 9】

前記フレキシブル二次電池が、前記第 1 電極と第 2 電極との間にセパレータ又は電解質層を含まない請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 10】

前記第 3 絶縁性コーティング層の外側を囲むカバー部材をさらに含む請求項 1 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 11】

前記第 1 絶縁性コーティング層及び第 2 絶縁性コーティング層の少なくとも 1 つが多孔性ポリマーコーティング層である請求項 5 に記載のフレキシブル二次電池。

【請求項 12】

前記第 1 絶縁性コーティング層及び第 2 絶縁性コーティング層の少なくとも 1 つがポリオレフィン発泡分離膜である請求項 5 に記載のフレキシブル二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシブル二次電池に関し、より詳しくは、変形が自在であって電池の柔軟

10

20

30

40

50

性が向上したフレキシブル二次電池に関する。

本出願は、2016年12月9日出願の韓国特許出願第10-2016-0167907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】

【0002】

近年の無線通信技術の発展はモバイルデバイスの大衆化を主導しており、このような無線化技術の発達とともに、二次電池が装置の電源として必須に適用される傾向が強くなっている。一方、環境汚染防止などの面から電気自動車、ハイブリッド自動車などが開発されているが、このような車両の動力源も二次電池である。

10

【0003】

このように、二次電池は多くの産業分野でその使用頻度が急増し、適用される分野の特性に合わせて二次電池の出力、容量、構造などが多様化している。

【0004】

一般に、二次電池は板状の集電体の表面に活物質を塗布してカソードとアノードを構成し、カソードとアノードとの間に分離膜が介在された形態の電極組立体を備える。このような電極組立体は、主に、液体電解質または固体電解質とともに、円筒型または角形の金属缶、若しくは、アルミニウムラミネートシートで構成されたパウチ型ケースの内部に収納される。また、このような電極組立体は、二次電池の容量増大のため、シート状のカソード/分離膜/アノードが巻き取られたゼリーロール状、または、薄板状の多数の単位電極が順次積層された構造を有し得る。したがって、電極組立体における電極（カソード及びアノード）の構造は本質的に板状である。

20

【0005】

このような板状電極構造は、電極組立体の巻取または積層の際、高い集積度を具現可能であるという長所はあるが、産業分野の必要に応じた構造的な変形が困難であるとの限界を有する。また、板状電極構造は、充放電の際、電極の体積変化に敏感であり、セル内部で発生するガスを外部に排出し難く、電極同士の電位差が大きくなり易いなどの様々な問題を有している。

【0006】

特に、需要者の多様な要求に応じて二次電池を使用するデバイスの種類が多様化し、デバイスのデザインが重視されている中、特殊な形態のデバイスには伝統的な構造及び/または形態（円筒型、角形またはパウチ型）の二次電池を装着するための別途の部位または空間を設けなければならず、無線技術の拡張またはデザインの限界の面から大きい障害要因になっている。例えば、新たに開発されたデバイスにおいて、二次電池を装着する空間が狭くて長い部分である場合、板状電極を基本にする従来の電極組立体を備える二次電池を構造的に変化させて装着することは本質的に不可能であるか又は効率的ではない。すなわち、円筒型電池、コイン型電池、角形電池は特定の形態を有しているため、変形が自在ではなくて使用が制限的であり、電池の使用先に合わせて任意に挟んだり曲げるなどの変形が自在ではないという問題があった。

30

【発明の概要】

40

【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、変形が容易であって、二次電池の安定性と優れた性能を維持できるように構造が改善されたフレキシブル二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様によれば、下記具現例のフレキシブル二次電池が提供される。

第1具現例は、

長さ方向に延びた第1電極集電体、前記第1電極集電体の外側に形成された第1電極活物

50

質層、及び前記第 1 電極活物質層の外側に形成された第 1 絶縁性コーティング層を備える第 1 電極；並びに

長さ方向に延びた第 2 電極集電体、前記第 2 電極集電体の外側に形成された第 2 電極活物質層、及び前記第 2 電極活物質層の外側に形成された第 2 絶縁性コーティング層を備える第 2 電極を備え、

前記第 1 電極と第 2 電極とが互いに接触して交互に配置されるように巻き取られているフレキシブル二次電池に関する。

【0009】

第 2 具現例は、第 1 具現例において、

前記第 1 電極集電体及び第 2 電極集電体が、それぞれ独立して、ステンレス鋼；アルミニウム；ニッケル；チタン；焼成炭素；銅；カーボン、ニッケル、チタンまたは銀で表面処理されたステンレス鋼；アルミニウム - カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Al、Pd/Ag、Cr、Ta、Cu、BaまたはITO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；から形成されたフレキシブル二次電池に関する。

10

【0010】

第 3 具現例は、第 1 具現例または第 2 具現例において、

前記第 1 電極がカソードであり、前記第 2 電極がアノードであるか、または、前記第 1 電極がアノードであり、前記第 2 電極がカソードであることを特徴とするフレキシブル二次電池に関する。

20

【0011】

第 4 具現例は、第 1 具現例～第 3 具現例のうちいずれか一具現例において、

前記第 1 電極がアノードであって、前記第 2 電極がカソードである場合、第 1 電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（LTO）；Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、NiまたはFeである金属類（Me）；前記金属類（Me）の合金類；前記金属類（Me）の酸化物（MeO_x）；及び前記金属類（Me）と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含み、

前記第 2 電極活物質は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂ 及び $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_1yM_2zO_2$ （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 は互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < x + y + z < 1$ である）からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含むフレキシブル二次電池に関する。

30

【0012】

第 5 具現例は、第 1 具現例～第 4 具現例のうちいずれか一具現例において、

前記第 1 電極がカソードであって、前記第 2 電極がアノードである場合、前記第 1 電極活物質は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂ 及び $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM_1yM_2zO_2$ （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 は互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < x + y + z = 1$ である）からなる群より選択されたいずれか 1 つの活物質またはこれらのうち 2 種以上の混合物を含み、

40

前記第 2 電極活物質は、天然黒鉛、人造黒鉛または炭素質材料；リチウム含有チタン複合酸化物（LTO）；Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、NiまたはFeである金属類（Me）；前記金属類（Me）の合金類；前記金属類（Me）の酸化物（MeO_x）；及び前記金属類（Me）と炭素との複合体からなる群より選択されたいずれか 1 つの

50

活物質またはこれらのうち２種以上の混合物を含むフレキシブル二次電池に関する。

【００１３】

第６具現例は、第１具現例～第５具現例のうちいずれか一具現例において、前記第１絶縁性コーティング層及び第２絶縁性コーティング層が、それぞれ独立して、多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層、またはポリオレフィン発泡分離膜であるフレキシブル二次電池に関する。

【００１４】

第７具現例は、第１具現例～第６具現例のうちいずれか一具現例において、前記第１電極と第２電極とを全て囲む第３絶縁性コーティング層を備えるフレキシブル二次電池に関する。

10

【００１５】

第８具現例は、第１具現例～第７具現例のうちいずれか一具現例において、前記第３絶縁性コーティング層が多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層、またはポリオレフィン発泡分離膜であるフレキシブル二次電池に関する。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池は、第１電極と第２電極が長さ方向に延びた形態であって、これら電極が互いに接触して交互に配置されるように巻き取られることで電池の可撓性を向上させることができるため、変形によって鋭い部分が形成されて短絡を引き起こし得るホイル型電極と異なって、変形による短絡の危険を減少させることができる。

20

【００１７】

また、本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池において、巻き取られた電極は変形が容易であるため、電極の活物質層に加えられる力を分散して集電体から活物質層が脱離することを防止することができる。

【００１８】

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。

30

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】本発明の一実施例による電極の模式図である。

【図２】本発明の一実施例による２つの電極を備えるフレキシブル二次電池の製造前の形態を示した模式図である。

【図３】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図４】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図５】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図６】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図７】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

40

【図８】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図９】本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池を示した模式図である。

【図１０】押出機の概略図である。

【図１１】Ｏ－ダイを使用したワイヤ形態の押出コーティング過程を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、図面を参照して本発明を詳しく説明する。本明細書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を全て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。

50

【 0 0 2 1 】

本発明の一態様によるフレキシブル二次電池は、長さ方向に延びた第 1 電極集電体、前記第 1 電極集電体の外側に形成された第 1 電極活物質層、及び前記第 1 電極活物質層の外側に形成された第 1 絶縁性コーティング層を備える第 1 電極；並びに、長さ方向に延びた第 2 電極集電体、前記第 2 電極集電体の外側に形成された第 2 電極活物質層、及び前記第 2 電極活物質層の外側に形成された第 2 絶縁性コーティング層を備える第 2 電極を備え、前記第 1 電極と第 2 電極とが交互に配置されるように巻き取られている。

【 0 0 2 2 】

図 1 を参照すれば、本発明のフレキシブル二次電池の電極（第 1 電極及び第 2 電極）は、長さ方向に延びた電極集電体 2 1、前記電極集電体 2 1 の外側に形成された電極活物質層 2 2、及び前記電極活物質層 2 2 の外側に形成された絶縁性コーティング層 2 3 を備えている。

10

【 0 0 2 3 】

図 2 及び図 3 を参照すれば、長さ方向に延びた第 1 電極集電体 3 1、前記第 1 電極集電体 3 1 の外側に形成された第 1 電極活物質層 3 2、及び前記第 1 電極活物質層 3 2 の外側に形成された第 1 絶縁性コーティング層 3 3 を備える第 1 電極 3 0；並びに、長さ方向に延びた第 2 電極集電体 4 1、前記第 2 電極集電体 4 1 の外側に形成された第 2 電極活物質層 4 2、及び前記第 2 電極活物質層 4 2 の外側に形成された第 2 絶縁性コーティング層 4 3 を備える第 2 電極 4 0 を用意し、このような第 1 電極 3 0、1 1 0 と第 2 電極 4 0、1 2 0 とを互いに接触させた状態で交互に配置されるように巻き取ることで、本発明のフレキシブル二次電池 1 0 0 を形成することができる。

20

【 0 0 2 4 】

本発明のフレキシブル二次電池において、前記第 1 電極と第 2 電極とは、長さ方向に延びて、互いに接して交互に配置されるように螺旋状に巻き取られた構造を有する。ここで、螺旋状とは、英語でスパイラル（spiral）またはヘリックス（helix）であって、一定範囲をねじれ曲がった形状であり、一般にバネ状と類似する形状を通称する。

【 0 0 2 5 】

本発明のフレキシブル二次電池は、第 1 電極及び第 2 電極のうち一方は内側に配置し、他方は外側に配置して、内側の電極を外側の電極が囲む同心円状ではなく、第 1 電極及び第 2 電極が同一円周上で交差して並んで配列された形態を有する。

30

【 0 0 2 6 】

内側電極とそれを囲む外側電極とを備える従来の電池構造では、内側電極と外側電極との間に分離層（セパレータ、電解質層など）を配置して両電極間の絶縁性を与えようとする。しかし、外側電極が内側電極を囲みながら一部離隔する部分が存在し、特に電池に外力が加えられて曲げ現象が繰り返される場合、内側電極と外側電極との曲げ半径が異なることから引張／収縮される範囲が相異なって、応力解消のために離隔する間に摩擦が生じて分離膜の損傷または電極活物質の脱離現象が起き、それによって離隔部分で電極間の短絡現象が生じる問題がある。

【 0 0 2 7 】

また、直線状または螺旋状の第 1 電極構造体の外側を螺旋状に囲む第 2 電極構造体を備えた従来の電池の場合は、本発明と異なり、第 2 電極構造体が螺旋状に囲みながら第 1 電極構造体と接する部分が柔軟性を低下させ、また繰り返して曲げられれば、その部分の摩擦による分離膜の損傷または電極活物質の脱離による電極構造体の損傷のような問題が生じる。

40

【 0 0 2 8 】

一方、本発明のフレキシブル二次電池は、第 1 電極と第 2 電極との巻き取られる面（巻取面）が同じ円周面上に配置され、電池が曲げられるとき同じ曲げ半径内で動くため、垂直方向の刺激が全く発生しなくなる。また、本発明のフレキシブル二次電池は、第 1 電極と第 2 電極とが互いに接触した状態で配列されることで可撓性が大きく改善され、電池が繰り返して曲げられても、第 1 絶縁性コーティング層と第 2 絶縁性コーティング層とが摩擦

50

して絶縁性コーティング層が損傷される問題がなく、上述した従来の電池構造で生じる電極間の短絡現象などを防止することができる。

【0029】

前記第1電極集電体及び第2電極集電体の断面は、特にその形態を限定しないが、円形、楕円形または多角形の形態であり得、多角形としては三角形、四角形または六角形の形態が挙げられる。

【0030】

前記第1電極集電体及び第2電極集電体としては、ステンレス鋼；アルミニウム；ニッケル；チタン；焼成炭素；銅；ステンレス鋼の表面をカーボン、ニッケル、チタン、銀で表面処理したもの；アルミニウム-カドミウム合金；導電材で表面処理された非伝導性高分子；若しくは伝導性高分子を使用して製造されたものが望ましい。

10

【0031】

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

【0032】

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

20

【0033】

前記第1電極がカソードであって、前記第2電極がアノードであり得、逆に前記第1電極がアノードであって、前記第2電極がカソードであり得る。したがって、前記第1電極集電体及び第2電極集電体の材質は、各電極の種類によって適切に選択可能である。

【0034】

前記第1電極がアノードであって、前記第2電極がカソードである場合、前記第1電極活物質層はアノード活物質層になり、非制限的な例として、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) の合金類；前記金属類 (Me) の酸化物 (MeOx)；及び前記金属類 (Me) と炭素との複合体などが挙げられ、前記第2電極活物質層はカソード活物質層になり、非制限的な例として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiMnCoO_2 及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$ (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は互いに独立した酸化物組成元素の原子分率であって、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < x + y + z < 1$ である) などが挙げられる。

30

40

【0035】

また、前記第1電極がカソードであって、前記第2電極がアノードである場合は、第1電極活物質層がカソード活物質層になり、第2電極活物質層がアノード活物質層になり得る。

【0036】

前記電極活物質層は、電極活物質の外に、バインダー及び導電材をさらに含み、集電体と結合して電極を構成することができる。このようなバインダーは、外力によって折れるか又は酷く曲がるなどの電極の変形が起きる場合、電極活物質を集電体と結着させて脱離の発生を防止することができる。

【0037】

50

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。

【００３８】

前記バインダーは、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、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。

【００３９】

また、本発明のフレキシブル二次電池の第１電極及び第２電極は、それぞれ、電極活物質層の外側に絶縁性コーティング層（第１絶縁性コーティング層、第２絶縁性コーティング層）を備える。

【００４０】

このような絶縁性コーティング層は、第１電極と第２電極とが接触した状態で交互に配置されていても、電極間に短絡が起きることを防止する電氣的絶縁層の役割を果たすと共に、電極同士の間でリチウムイオンが移動可能な通路を形成する役割を果たすことができる。

【００４１】

さらに、前記絶縁性コーティング層は、電極が過度に曲げられても、電極に可撓性を与えながら、電極集電体の外側に形成された活物質層から活物質が脱離することを防止する保護コーティング層の役割も果たすことができる。

【００４２】

その結果、本発明のフレキシブル二次電池によれば、内側電極及びそれを囲む外側電極を有する従来の電池構造で内側電極と外側電極との間に必ず介在された分離層（セパレータまたは電解質）を省略することができる。

【００４３】

また、このような絶縁性コーティング層の存在によって本発明のフレキシブル二次電池は、変形が自在であって、一定レベルの弾性を有するようになるため、可撓性に非常に優れる。また、一般に使用されるホイル型電極では、変形によって鋭い部分が形成されて電解質層を突き刺して短絡を起こし得るが、本発明のフレキシブル二次電池は容易に曲げられたり折れないため、変形によって鋭い部分が形成されて短絡を起こす恐れがない。

【００４４】

本発明の一実施例によれば、前記第１絶縁性コーティング層及び第２絶縁性コーティング層は、それぞれ独立して、多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層、またはポリオレフィン発泡分離膜であり得る。

【００４５】

前記多孔性ポリマーコーティング層は、ポリマーの相分離現象を用いて気孔を形成したポリマー膜であり、このようなポリマー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、ポリフッ化ビニリデン－トリクロロエチレンなどが適用可能である。

【００４６】

前記無機系全固体電解質コーティング層は、無機固体電解質及び高分子バインダーを有する固体電解質組成物を塗布して形成するコーティング層である。前記無機固体電解質は、周期律表の第１族または第２族に属する金属を含み、該金属イオン（望ましくは、リチウムイオン）の伝導性を有するものの、電子伝導性を有しないことが一般的である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

本発明の一実施例において前記無機固体電解質は、全固体二次電池に適用される固体電解質材料を適切に選定して使用でき、詳しくは、硫化物系無機固体電解質、酸化物系無機固体電解質などを使用することができる。

【 0 0 4 8 】

硫化物系無機固体電解質は、硫黄 (S) を含み、また、周期律表の第 1 族または第 2 族に属する金属を含み、イオン伝導性を有し、電子絶縁性を有することが望ましい。例えば、下記式 (1) で表される組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質を有し得る。

【 0 0 4 9 】



10

式 (1) において、MはB、Zn、Si、Cu、Ga及びGeから選択される元素を示し、a ~ dは各元素の組成比を示し、a : b : c : dはそれぞれ1 ~ 12 : 0 ~ 0.2 : 1 : 2 ~ 9を満たす。

式 (1) において、Li、M、P及びSの組成比は、望ましくはbが0である。より望ましくは、bが0であって、a、c及びdの組成比がa : c : d = 1 ~ 9 : 1 : 3 ~ 7である。さらに望ましくは、bが0であって、a : c : d = 1.5 ~ 4 : 1 : 3.25 ~ 4.5である。各元素の組成比は、後述するように、硫化物系固体電解質を製造するときの原料化合物の配合量を調整することで制御することができる。

【 0 0 5 0 】

硫化物系無機固体電解質は、非結晶 (ガラス) であっても良く、結晶化 (ガラスセラミックス化) されていても良く、一部のみが結晶化されていても良い。Li - P - S系ガラス及びLi - P - S系ガラスセラミックにおけるLi₂SとP₂S₅との比率は、Li₂S : P₂S₅のモル比で、望ましくは65 : 35 ~ 85 : 15、より望ましくは68 : 32 ~ 75 : 25である。Li₂SとP₂S₅との比率を上記の範囲にすることで、リチウムイオン伝導度を高めることができる。リチウムイオン伝導度は、1 × 10⁻⁴ S / cm以上が望ましく、1 × 10⁻³ S / cm以上がより望ましい。

20

【 0 0 5 1 】

このような化合物としては、例えばLi₂Sと第13族 ~ 第15族元素の硫化物とを含む原料組成物からなるものが挙げられる。

【 0 0 5 2 】

30

具体的には、例えば、Li₂S - P₂S₅、Li₂S - GeS₂、Li₂S - GeS₂ - ZnS、Li₂S - Ga₂S₃、Li₂S - GeS₂ - Ga₂S₃、Li₂S - GeS₂ - P₂S₅、Li₂S - GeS₂ - Sb₂S₅、Li₂S - GeS₂ - Al₂S₃、Li₂S - SiS₂、Li₂S - Al₂S₃、Li₂S - SiS₂ - Al₂S₃、Li₂S - SiS₂ - P₂S₅、Li₂S - SiS₂ - LiI、Li₂S - SiS₂ - Li₄SiO₄、Li₂S - SiS₂ - Li₃PO₄、Li₁₀GeP₂S₁₂などが挙げられる。中でも、Li₂S - P₂S₅、Li₂S - GeS₂ - Ga₂S₃、Li₂S - GeS₂ - P₂S₅、Li₂S - SiS₂ - P₂S₅、Li₂S - SiS₂ - Li₄SiO₄、Li₂S - SiS₂ - Li₃PO₄からなる結晶質及び / または非晶質の原料組成物が、高いリチウムイオン伝導性を有することから望ましい。

40

【 0 0 5 3 】

このような原料組成物を用いて硫化物系固体電解質材料を合成する方法としては、例えば非晶質化法が挙げられる。非晶質化法は、例えば、機械粉碎 (mechanical milling) 法及び熔融急冷 (melt quenching) 法が挙げられる。中でも、常温での処理が可能であり、製造工程を簡略化できることから、機械粉碎法が望ましい。

【 0 0 5 4 】

酸化物系無機固体電解質は、酸素原子 (O) を含み、また周期律表の第 1 族又は第 2 族に属する金属を含み、イオン伝導性を有して電子絶縁性をさらに有するものが望ましい。

【 0 0 5 5 】

具体的には、例えば、Li_xAl_yTiO₃ (x a = 0.3 ~ 0.7、y a = 0.3

50

~0.7} (LLT)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、LISICON (Lithium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$ 、NASICON (Sodium super ionic conductor) 型結晶構造を有する $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{b}+\text{yb}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{b}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{bSi}_y\text{bP}_{3-y}\text{bO}_{12}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$)、ガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が挙げられる。

【0056】

また、Li、P及びOを含むリン化合物も望ましい。例えば、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リン酸リチウムの酸素の一部を窒素で置換したLiPON、LiPOD (DはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、Pt、Auなどから選択される少なくとも1種) が挙げられる。また、LiAON (AはSi、B、Ge、Al、C、Gaなどから選択される少なくとも1種) なども望ましく使用可能である。

10

【0057】

中でも、 $\text{Li}_{1+x}\text{b}+\text{yb}(\text{Al}, \text{Ga})_x\text{b}(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{bSi}_y\text{bP}_{3-y}\text{bO}_{12}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) は、高いリチウムイオン伝導性を有し、化学的に安定して取り扱いが容易であるため、望ましい。これらは単独で使用しても良く、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0058】

酸化物系固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上が望ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上がより望ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上がさらに望ましい。

20

【0059】

前記無機系全固体電解質コーティング層に使用される高分子バインダーとしては、アミド結合を有するポリマーとしてポリアミド、ポリアクリルアミドなど；イミド結合を有するポリマーとしてポリイミドなど；ウレタン結合を有するポリマーとしてポリウレタンなど；ニトリルブタジエンゴム (NBR)、ブタジエンゴム、ブチレンゴムなどのゴム；ポリアクリレート系；SBS (poly (styrene - butadiene - styrene)) などが挙げられる。

【0060】

また、有機系全固体コーティング層は、例えば、極性非架橋高分子、オキサイド系非架橋高分子、高分子架橋構造体、またはこれらのうち2以上の混合物を含むことができる。

30

【0061】

前記極性非架橋高分子としては、特にその種類を限定しないが、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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、ポリビニルアルコール、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、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (agitation lysine)、イオン性解離基を含む重合剤、またはこれらのうち2以上の混合物を使用することができる。

【0062】

前記オキサイド系非架橋高分子としては、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、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレンスルファイド、これらの誘導体、またはこれらのうち2以上の混合物を使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

40

【0063】

前記高分子架橋構造体は、2つ以上の官能基を有する単量体の重合体、または、2つ以上の官能基を有する単量体と1つの官能基を有する極性単量体との共重合体を使用することができる。

【0064】

前記2つ以上の官能基を有する単量体としては、その種類を特に限定しないが、トリメチ

50

ロールプロパンエトキシレートトリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、ポリエステルジメタクリレート、ジビニルエーテル、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、またはこれらのうち2以上の混合物を使用できるが、これらに限定されることはない。

【0065】

前記1つの官能基を有する極性単量体は、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチレングリコールメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、塩化ビニル、フッ化ビニル、またはこれらのうち2以上の混合物を使用できるが、これらに限定されることはない。

10

【0066】

前記ポリオレフィン発泡分離膜は、ポリオレフィンの液相に発泡剤を添加したコーティング液を電極活物質層の外側に塗布した後、乾燥及び発泡させて発泡分離膜層に形成することができる。このようなポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが適用可能であり、前記発泡剤としては、アゾ(- N = N -)系化合物、カーボネート系化合物、ヒドラジド系化合物、ニトリル系化合物、アミン系化合物、アミド系化合物及びカルバジド系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可能である。

【0067】

本発明の絶縁性コーティング層は、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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、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が挙げられる。

20

【0068】

図4を参照すれば、本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池は、長さ方向に延びた第1電極集電体210、前記第1電極集電体の外側に形成された第1電極活物質層220、及び前記第1電極活物質層の外側に形成された第1絶縁性コーティング層230を備える第1電極200；並びに長さ方向に延びた第2電極集電体310、前記第2電極集電体の外側に形成された第2電極活物質層320、及び前記第2電極活物質層の外側に形成された第2絶縁性コーティング層330を備える第2電極300を備え、前記第1電極と第2電極とが互いに接触して交互に配置されるように巻き取られており、これら第1電極及び第2電極の外側を囲むカバー部材400を備えることができる。

30

【0069】

前記カバー部材は、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電極組立体を囲んで形成される。カバー部材としては通常の高分子樹脂を使用でき、一例として、PVC、HDPEまたはエポキシ樹脂が使用可能である。

【0070】

本発明の一実施例によれば、前記第1電極と第2電極とを全て囲む第3絶縁性コーティング層をさらに備えることができる。前記第3絶縁性コーティング層も、上述した第1絶縁性コーティング層及び第2絶縁性コーティング層と同様に、多孔性ポリマーコーティング層、無機系全固体電解質コーティング層、有機系全固体コーティング層またはポリオレフィン発泡分離膜であり得、これらそれぞれの内容は上述したようである。

40

【0071】

このような第3絶縁性コーティング層を備えたフレキシブル二次電池は、第1電極と第2電極とが隣接して構成され、これらを囲む別途の絶縁性コーティング層がないフレキシブル二次電池に比べて、フレキシブル二次電池の連続的な曲げによっても第1電極と第2電極とが互いに離隔せず、最初配列された位置を一对でそのまま維持するようになって、そ

50

の結果、曲げによって第 1 電極と第 2 電極とが離隔するか、第 1 電極と第 2 電極との外側に備えられた第 1 絶縁性コーティング層と第 2 絶縁性コーティング層との摩擦などによって絶縁性コーティング層が損傷されるか、または、電極が短絡する問題をさらに防止することができる。

【 0 0 7 2 】

図 5 ~ 図 8 を参照すれば、長さ方向に延びた第 1 電極集電体 3 1、前記第 1 電極集電体 3 1 の外側に形成された第 1 電極活物質層 3 2、及び前記第 1 電極活物質層 3 2 の外側に形成された第 1 絶縁性コーティング層 3 3 を備える第 1 電極 3 0；並びに長さ方向に延びた第 2 電極集電体 4 1、前記第 2 電極集電体 4 1 の外側に形成された第 2 電極活物質層 4 2、及び前記第 2 電極活物質層 4 2 の外側に形成された第 2 絶縁性コーティング層 4 3 を備える第 2 電極 4 0 を用意し、このような第 1 電極 3 0、1 1 0 と第 2 電極 4 0、1 2 0 とを所定間隔で配置した後、これらを全て囲む第 3 絶縁性コーティング層 5 0、1 3 0 を形成する。その後、第 3 絶縁性コーティング層 5 0、1 3 0 が形成された第 1 電極 3 0、1 1 0 と第 2 電極 4 0、1 2 0 とを螺旋状に巻き取って、第 1 電極 3 0、1 1 0 と第 2 電極 4 0、1 2 0 とが交互に配置された本発明の一実施例によるフレキシブル二次電池 1 0 0 を形成することができる。

10

【 0 0 7 3 】

特に、図 5 ~ 図 7 を参照すれば、前記第 3 絶縁性コーティング層 5 0、1 3 0 の断面の形態は、楕円形、長方形、ピーナッツ型などが可能であり、外にも、円形、正方形、三角形などの多様な多角形の形態も適用可能である。

20

【 0 0 7 4 】

図 9 を参照すれば、前記第 3 絶縁性コーティング層 5 0、1 3 0 の外側を囲むカバー部材 4 0 0 を備えることができる。

【 0 0 7 5 】

以下、上述した構造のフレキシブル二次電池の製造方法について簡略に説明する。

【 0 0 7 6 】

まず、その長さ方向に直交する断面が円形、楕円形または多角形の形態である細長いワイヤ状の第 1 電極集電体の表面に活物質層を形成する。

【 0 0 7 7 】

第 1 電極活物質層を形成するコーティング方法としては、一般的なコーティング方法を適用でき、具体的には活物質を含む電極スラリーを押出機を用いて連続的または不連続的に押出コーティングする方法で製造することが望ましい。このとき、前記活物質層は間歇コーティングされて一定間隔を維持するように形成されても良い。

30

【 0 0 7 8 】

その後、前記第 1 電極活物質層を囲むように第 1 絶縁性コーティング層を形成する。

【 0 0 7 9 】

第 1 絶縁性コーティング層を形成する方法も特に限定されず、絶縁性コーティング層を形成する材料を含む絶縁性コーティング層組成物（コーティング液）を用いて当業界で適用可能な多様な方法でコーティングできる。例えば、ディップコーティング、押出コーティングなどを適用できるが、線形であるとのフレキシブル二次電池の特性上、押出コーティング方法などが製造の容易性の面から望ましい。

40

【 0 0 8 0 】

例えば、押出コーティング方法は、コーティング液を押出機を通じて基材の外面に押出して連続的にコーティングする方法であって、コーティング基材の長さに制限が少なく、均一な形状の基材に連続的なコーティングが可能である。図 1 0 を参照すれば、一般に、押出機はホッパー 1、シリンダー 2 及びダイ 5 からなっている。一般的な押出コーティング方法は、コーティング原料を押出機のホッパーに入れ、シリンダーを一定温度に維持してコーティング原料を溶かしながら、シリンダー 2 内のスクリュウ 3 を回転させてコーティング液を押し出し、シリンダーの前方に設けられたダイ 5 を通過させて基材にコーティングする。フレキシブル二次電池は、水平断面より長さ方向に長く延びて、一定な所定の水

50

平断面を有する形態的特性を有しているため、押出コーティングによる連続的なコーティング方法を使用することが望ましい。

【 0 0 8 1 】

電極スラリーを押出機のホッパー 1 に注入し、シリンダー内のスクリー 3 を回転させて混合して、シリンダー 2 の前方に設けられたダイ 5 を通過させて押出機に供給される集電体に電極スラリーを押し出してコーティングすることで、長さ方向に延びる第 1 電極（アノードまたはカソード）及び第 2 電極（カソードまたはアノード）を製造する。電極を形成する集電体はワイヤ状であり得る。集電体の形態によるダイの種類は特に限定されないが、集電体がワイヤ状である場合は、パイプ型の O - ダイ（図 1 1 を参照）に集電体を通過させながら外面に電極スラリーをコーティングすることができる。押出機に注入された電極スラリーは、コーティング材料供給部 1 1 を通じて供給され、O - ダイ 1 0 を通じて排出されて、O - ダイの側面から挿入されたワイヤ状の集電体 1 2 に排出された電極スラリーを押出コーティングする。このとき、電極スラリーの濃度または押出速度を調整するか、若しくは、押出機に供給される速度である集電体の線速を調整することで、コーティング層の厚さを容易に調節することができる。

10

【 0 0 8 2 】

その後、前記活物質の電極層と反対電極の活物質を使用する点を除き、第 1 電極を製造する方法と同様に、第 2 絶縁性コーティング層が備えられた第 2 電極を用意する、このとき、第 1 絶縁性コーティング層及び第 2 絶縁性コーティング層の厚さは、例えば、5 ~ 1 5 0 μm であり得る。

20

【 0 0 8 3 】

その後、用意した第 1 電極と第 2 電極とを互いに接触させた状態で、螺旋状に長さ方向に巻き取ることで、前記第 1 電極と第 2 電極とが交互に同じ円周面に配置される電極組立体を形成することができる。

【 0 0 8 4 】

このように製造された電極組立体をカバー部材で囲んでフレキシブル二次電池を製造することができる。前記カバー部材は絶縁体であって、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。カバー部材としては、通常の高分子樹脂を使用でき、例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、高密度ポリエチレン（HDPE）またはエポキシ樹脂が使用可能である。

30

【 0 0 8 5 】

また、本発明の一実施例によれば、前記第 1 電極と第 2 電極とを全て囲む第 3 絶縁性コーティング層をさらに備えることができる。このとき、第 3 絶縁性コーティング層は、図 1 1 のような押出機において、ダイに 2 つの孔を設けて 2 つのコーティング基材を注入可能にし、それぞれの孔に第 1 電極と第 2 電極を供給し、コーティング材料として第 3 絶縁性コーティング層材料を注入して形成することができる。

【 0 0 8 6 】

以下、本発明の理解を助けるために実施例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得、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持つ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。

40

【 0 0 8 7 】

実施例 1

天然黒鉛 / アセチレンブラック / PVdF = 7 0 / 5 / 2 5 の混合物を N - メチルピロリドン（NMP）溶媒と混合してアノード活物質スラリーを製造した後、前記スラリーを直径 1 2 5 μm の銅からなるワイヤ状の集電体にコーティングしてアノード活物質層を形成した。

【 0 0 8 8 】

LiCoO₂ / アセチレンブラック / PVdF = 7 0 / 5 / 2 5 の混合物を N - メチルピロリドン（NMP）溶媒と混合してカソード活物質スラリーを製造した後、前記スラリー

50

を直径 $125\ \mu\text{m}$ のアルミニウムからなるワイヤ状の集電体にコーティングしてカソード活物質層を形成した。

【0089】

アセトニトリル (AN) 溶媒にポリエチレンオキサイド (PEO) (重量平均分子量 (Mw) = 4,000,000 g/mol) を溶かして 4 wt% の PEO 溶液を用意し、そこにリチウム塩としてリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$) を $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20/1$ (モル比) になるように添加した。その後、PEO 溶液で PEO とリチウム塩とが十分溶解するように 70 で一晩中撹拌した。

【0090】

また、高分子架橋構造体を製造するため、2つの官能基を有するポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA) (重量平均分子量 (Mw) = 575)、開始剤として過酸化ベンゾイル (BPO) を、PEO とリチウム塩の溶液に投入し、十分撹拌させて絶縁性コーティング層用組成物を用意した。このとき、PEGDA は PEO の 100 重量部に対して 20 重量部を、BPO は PEGDA の 100 重量部に対して 1 重量部の含量で使用した。

【0091】

その後、用意した絶縁性コーティング層用組成物を上記のように用意したアノード活物質層とカソード活物質層上にそれぞれコーティングした。コーティング方式は押出方式を用いた。

【0092】

具体的に、用意した絶縁性コーティング層用組成物を押出機のホッパーに注入した。押出機シリンダーの温度は 50 に維持し、スクリーンの回転速度は 60 ~ 70 rpm に維持した。上記のように製造されたアノード活物質層が形成された集電体を押出機の O - ダイ (図 11 参照) に 1 分当たり 3 m の速度で供給し、アノード活物質層の外面に絶縁性コーティング層用組成物を押出コーティングした後、乾燥機のチャンバ内で 100 条件で乾燥して、同一温度条件で 12 時間真空乾燥して水分を除去して第 1 絶縁性コーティング層を備えるアノード (第 1 電極) を製造した。このとき、形成された第 1 絶縁性コーティング層の厚さは約 $20\ \mu\text{m}$ であった。

【0093】

上記のように製造されたアノード活物質層が形成された集電体を使用した点を除き、アノードを製造する方法と同じ方法で、第 2 絶縁性コーティング層が外面に形成されたカソード (第 2 電極) を製造した。

【0094】

その後、用意したアノードとカソードとを互いに接触させた状態で螺旋状に長さ方向に巻き取ることで、前記アノードとカソードとが交互に同じ円周面に配置されるバネ状の電極組立体を形成した。このように製造された電極組立体をポリ塩化ビニル (PVC) 樹脂のカバー部材で囲んでフレキシブル二次電池を製造した。

【0095】

実施例 2

天然黒鉛 / アセチレンブラック / PVdF = 70 / 5 / 25 の混合物を N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒と混合してアノード活物質スラリーを製造した後、前記スラリーを直径 $125\ \mu\text{m}$ の銅からなるワイヤ状の集電体にコーティングしてアノード活物質層を形成した。

【0096】

LiCoO₂ / アセチレンブラック / PVdF = 70 / 5 / 25 の混合物を N - メチルピロリドン (NMP) 溶媒と混合してカソード活物質スラリーを製造した後、前記スラリーを直径 $125\ \mu\text{m}$ のアルミニウムからなるワイヤ状の集電体にコーティングしてカソード活物質層を形成した。

【0097】

アセトニトリル (AN) 溶媒にポリエチレンオキサイド (PEO) (重量平均分子量 (M

10

20

30

40

50

w) = 4, 000, 000 g/mol) を溶かして 4 wt% の PEO 溶液を用意し、そこにリチウム塩としてリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI、(FSO₂)₂NLi)を[EO]/[Li⁺] = 20/1(モル比)になるように添加した。その後、PEO 溶液で PEO とリチウム塩とが十分溶解するように 70 で一晩中撹拌した。
【0098】

また、高分子架橋構造体を製造するため、2つの官能基を有するポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)(重量平均分子量(Mw) = 575)、開始剤として過酸化ベンゾイル(BPO)を、PEO とリチウム塩の溶液に投入し、十分撹拌させて絶縁性コーティング層用組成物を用意した。このとき、PEGDA は PEO の 100 重量部に対して 20 重量部を、BPO は PEGDA の 100 重量部に対して 1 重量部の含量で使用した。

10

【0099】

その後、用意した絶縁性コーティング層用組成物を上記のように用意したアノード活物質層とカソード活物質層上にそれぞれコーティングした。コーティング方式は押出方式を用いた。

【0100】

具体的に、用意した絶縁性コーティング層用組成物を押出機のホッパーに注入した。押出機シリンダーの温度は 50 に維持し、スクリュウの回転速度は 60 ~ 70 rpm に維持した。上記のように製造されたアノード活物質層が形成された集電体を押出機の O - ダイに 1 分当り 3 m の速度で供給し、アノード活物質層の外面に絶縁性コーティング層用組成物を押出コーティングした後、乾燥機のチャンバ内で 100 条件で乾燥して、同一温度条件で 12 時間真空乾燥して水分を除去して第 1 絶縁性コーティング層を備えるアノード(第 1 電極)を製造した。このとき、形成された第 1 絶縁性コーティング層の厚さは約 20 μm であった。

20

【0101】

上記のように製造されたアノード活物質層が形成された集電体を使用した点を除き、アノードを製造する方法と同じ方法で、第 2 絶縁性コーティング層が外面に形成されたカソード(第 2 電極)を製造した。

【0102】

その後、用意したアノードとカソードとを所定間隔を維持するように配置した状態で、これらアノードとカソードを全て囲む第 3 絶縁性コーティング層を押出コーティング方式で形成した。

30

【0103】

具体的に、用意した絶縁性コーティング層用組成物を押出機のホッパーに注入し、押出機シリンダーの温度は 50 に維持し、スクリュウの回転速度は 60 ~ 70 rpm に維持した。所定間隔で離隔した 2 つの孔(注入口)を有する押出機の O - ダイに上記のように用意したアノードとカソードをそれぞれ 1 分当り 3 m の速度で供給し、アノードとカソードの外面を全て囲むように絶縁性コーティング層用組成物を押出コーティングした後、乾燥機のチャンバ内で 100 条件で乾燥して、同一温度条件で 12 時間真空乾燥して水分を除去してアノードとカソードを全て囲む第 3 絶縁性コーティング層を形成した。

40

【0104】

その後、第 3 絶縁性コーティング層が形成されたアノードとカソードと一緒に螺旋状に長さ方向に巻き取ることで、アノードとカソードとが交互に同じ円周面に配置されるバネ状の電極組立体を形成した。このように製造された電極組立体をポリ塩化ビニル(PVC)樹脂のカバー部材で囲んでフレキシブル二次電池を製造した。

【符号の説明】

【0105】

30、110 第 1 電極

31 第 1 電極集電体

32 第 1 電極活物質層

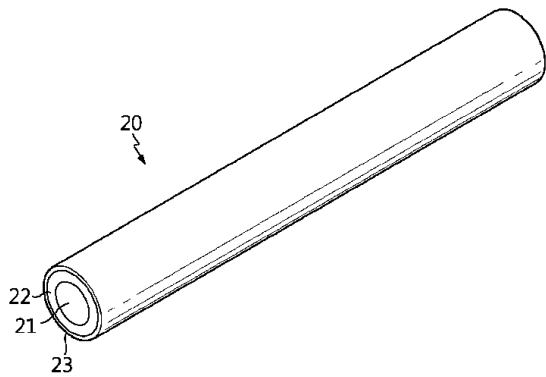
50

3 3 第 1 絶縁性コーティング層
4 0、1 2 0 第 2 電極
4 1 第 2 電極集電体
4 2 第 2 電極活物質層
4 3 第 2 絶縁性コーティング層
1 0 0 フレキシブル二次電池

【図面】

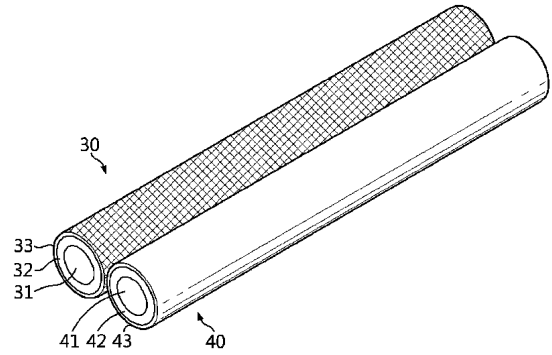
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]

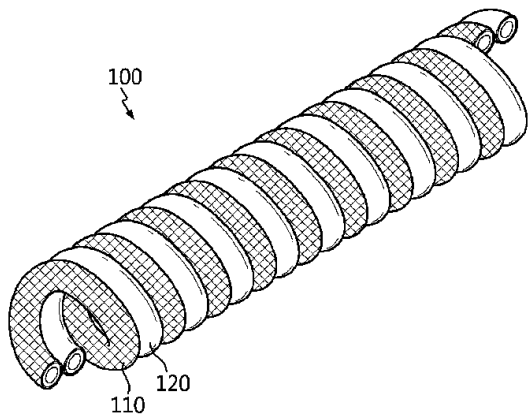


10

20

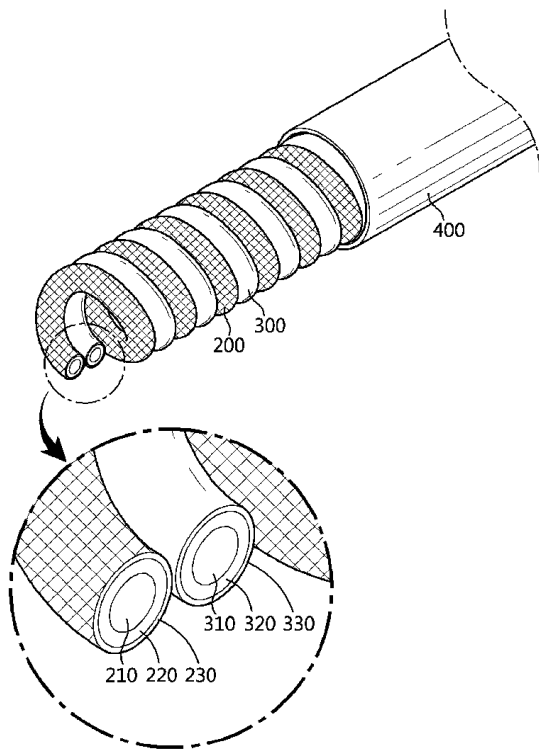
【図 3】

[図3]



【図 4】

[図4]



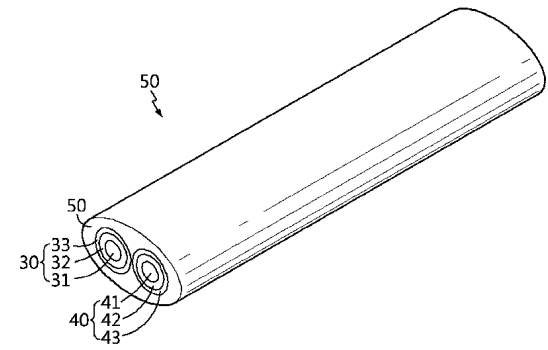
30

40

50

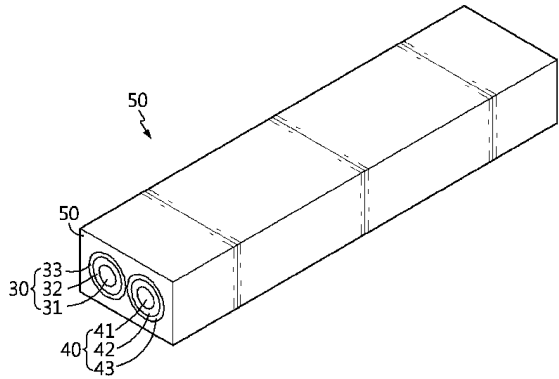
【図 5】

[図5]



【図 6】

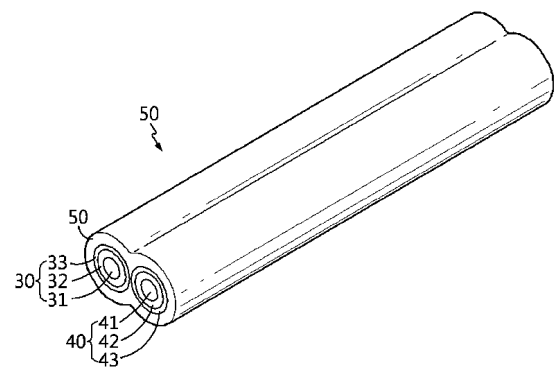
[図6]



10

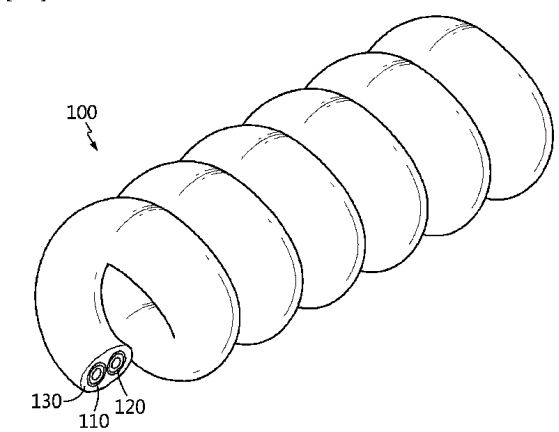
【図 7】

[図7]



【図 8】

[図8]



20

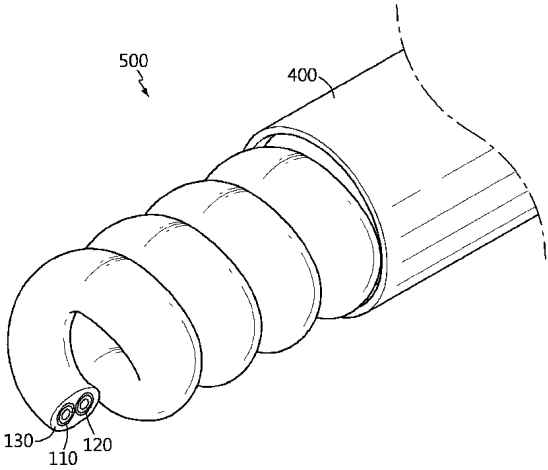
30

40

50

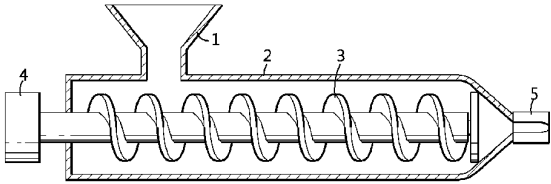
【図 9】

[図9]



【図 10】

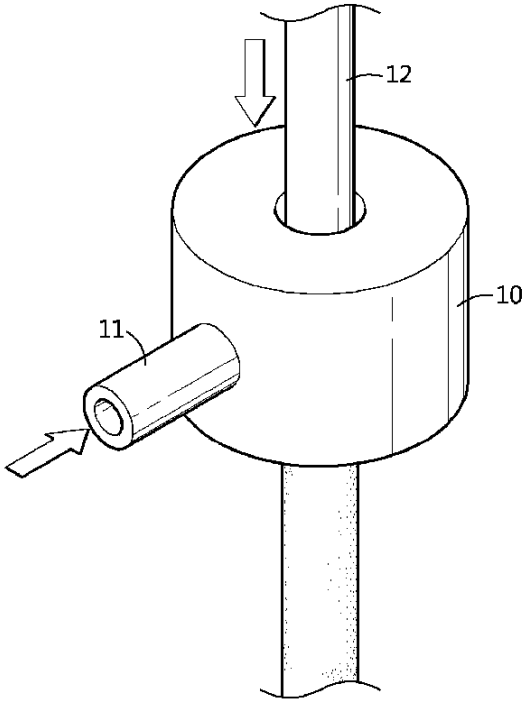
[図10]



10

【図 11】

[図11]



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525	
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505	
H 0 1 M	4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562	
H 0 1 M	50/409(2021.01)	H 0 1 M	2/16	M
		H 0 1 M	2/16	P

ン - グ・ムンジ - ロ・１８８・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者

ソン - ジュン・カン

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

ドン - チャン・イ

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 井原 純

(56)参考文献

韓国公開特許第１０ - ２００７ - ０００９２３１ (K R , A)
 特表２０１３ - ５３５８０２ (J P , A)
 特開２０１６ - ０９１８５８ (J P , A)
 特開２００１ - ３２５９５１ (J P , A)
 特開２００３ - ２０８９１８ (J P , A)
 韓国公開特許第１０ - ２０１６ - ００５５７５５ (K R , A)
 特開２００６ - ２４４９２１ (J P , A)
 特開平１０ - ２４７５２０ (J P , A)
 米国特許出願公開第２０１６ / ００２０４８３ (U S , A 1)
 韓国登録特許第１０ - １５３０６７８ (K R , B 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M １０ / ０５ - １０ / ０５ ８ ７
 H 0 1 M ４ / ６ ４ - ４ / ８ ４
 H 0 1 M １０ / ００ - １０ / ０ ４
 H 0 1 M １０ / ０ ６ - １０ / ３ ４
 H 0 1 M ４ / ０ ０ - ４ / ６ ２
 H 0 1 M ２ / １ ４ - ２ / １ ８