



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0051667
 (43) 공개일자 2016년05월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/04 (2015.01)
 H01M 2/02 (2015.01) H01M 2/14 (2006.01)
 H01M 2/18 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 H01M 10/0585 (2013.01)
 H01M 10/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0153451
 (22) 출원일자 2015년11월02일
 심사청구일자 2015년11월02일
- (30) 우선권주장
 1020140150761 2014년10월31일 대한민국(KR)
 1020140150764 2014년10월31일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
권요한
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
- 엄인성**
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
- 김계영**
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
- (74) 대리인
특허법인필앤은지

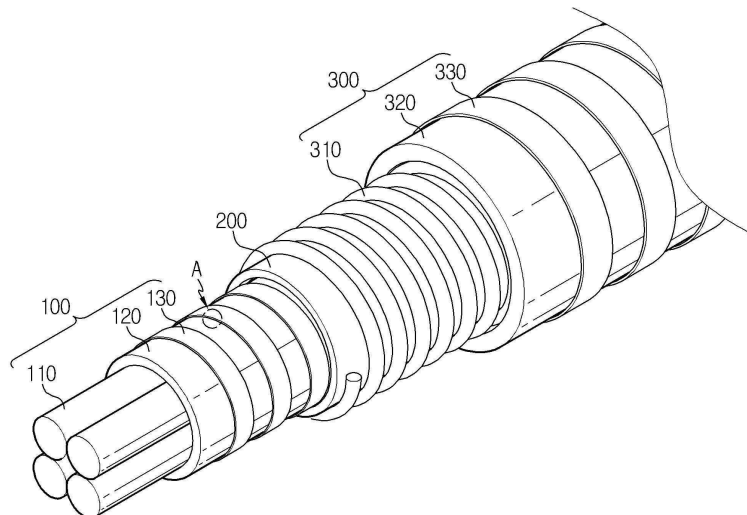
전체 청구항 수 : 총 28 항

(54) 발명의 명칭 **다층형 케이블형 이차전지**

(57) 요약

1개 이상의 제1 내부전극, 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층, 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층; 및 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 1개 이상의 제2 내부전극, 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층, 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극을 포함하는 제2 전극 조립체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지가 제시된다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 2/0292 (2013.01)

H01M 2/14 (2013.01)

H01M 2/18 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/70 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

1개 이상의 제1 내부전극, 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층, 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극을 포함하는 제1 전극 조립체;

상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층; 및

상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 1개 이상의 제2 내부전극, 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층, 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극을 포함하는 제2 전극 조립체;를 포함하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 내부전극은 1개 이상의 와이어형 내부전극이 서로 평행하게 배치되거나, 2개 이상의 와이어형 내부전극이 서로 꼬여진 형태로 배치된 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 내부전극은 1개 이상의 와이어형 내부전극이 상기 제3 분리층의 외면을 나선형으로 권취하여 둘러싸며 형성된 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 내부전극은 내부집전체 및 상기 내부집전체 표면에 형성된 내부전극 활물질층을 포함한 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 시트형의 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립 구조인 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 시트형의 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성되는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 시트형의 외부전극은, 상기 시트형의 외부전극 폭의 2 배 이내의 간격을 두고 서로 이격되어 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성되는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 시트형의 외부전극은, 서로 겹치도록 나선형으로 권취되어 형성되는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 시트형의 외부전극은, 상기 서로 겹치는 부분의 폭이 상기 시트형의 외부전극 폭의 0.9 배 이내가 되도록 나선형으로 권취되어 형성되는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 외부전극은, 외부집전체 및 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 외부전극은, 상기 외부전극 활물질층상에 형성된 다공성의 제1 지지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 지지층상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 제1 지지층상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 외부전극은, 상기 외부집전체의 타면에 형성된 제2 지지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 분리층은 권취된 구조인 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 내부전극은, 음극 또는 양극이고, 상기 외부전극은, 상기 내부전극에 상응하는 양극 또는 음극인 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 제2 전극 조립체의 외면을 둘러싸도록 형성된 보호피복을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 다층형 케이블형 이차전지는, 1개 이상의 제1 내부전극 및 1개 이상의 제2 내부전극을 포함하고, 상기 제1 내부전극이 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형인 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 각각 독립적으로 나선형으로 권취된 하나 이상의 와이어형의 내부집전체, 또는 나선형으로 권취된 하나 이상의 시트형의 내부집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 서로 교차하도록 나선형으로 권취된 2개 이상의 와이어형의 내부집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 21

제18항에 있어서,

상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 각각 독립적으로 내부전극 활물질층이 내부집전체의 전 표면에 형성되거나, 또는 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체 외부를 둘러싸며 형성된 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 22

제18항에 있어서,

상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 내부전극 활물질층의 표면에 형성된 고분자 지지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 23

제18항에 있어서,

상기 제1 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부, 또는 충전 코어부가 형성된 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 내부전극 집전체 코어부는, 카본나노튜브, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자로 제조된 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 리튬이온 공급 코어부는, 액체 전해질 및 다공성 담체를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 27

제23항에 있어서,

상기 충전 코어부는 와이어, 섬유상, 분말상, 메쉬, 또는 발포체 형상을 갖는 고분자 수지, 고무, 또는 무기물을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

청구항 28

제1항에 있어서,

상기 외부전극은, 외부집전체, 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층, 및 상기 외부집전체의 타면에 형성된 다공성의 지지층을 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 변형이 자유로운 케이블형 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 케이블 전지의 길이당 전지의 용량을 향상시킨 케이블형 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 이차 전지는 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 장치를 말한다. 여러 번 충전할 수 있다는 뜻으로 "충전식 전지"(rechargeable battery)라는 명칭도 쓰인다. 흔히 쓰이는 이차전지로는 납 축전지, 니켈 카드뮴 전지(NiCd), 니켈 수소 축전지(NiMH), 리튬 이온 전지(Li-ion), 리튬 이온 폴리머 전지(Li-ion polymer)가 있다. 이차 전지는 한 번 쓰고 버리는 일차 전지에 비해 경제적인 이점과 환경적인 이점을 모두 제공한다.

[0003] 이차 전지는 현재 낮은 전력을 사용하는 곳에 쓰인다. 이를테면 자동차의 시동을 돕는 기기, 휴대용 장치, 도구, 무정전 전원 장치를 들 수 있다. 최근 무선통신 기술의 발전은 휴대용 장치의 대중화를 주도하고 있으며, 종래의 많은 종류의 장치들을 무선화하는 경향도 있어, 이차전지에 대한 수요가 폭발하고 있다. 또한, 환경오염 등의 방지 측면에서 하이브리드 자동차, 전기 자동차가 실용화되고 있는데, 이들 차세대 자동차들은 이차전지를 사용하여 값과 무게를 줄이고 수명을 늘리는 기술을 채용하고 있다.

[0004] 일반적으로 이차전지는 원통형, 각형 또는 파우치형의 전지가 대부분이다. 이는 이차전지는 음극, 양극 및 분리막으로 구성된 전극 조립체를 원통형 또는 각형의 금속캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극 조립체에 전해질을 주입시켜 제조하기 때문이다. 따라서, 이차전지 장착을 위한 일정한 공간이 필수적으로 요구되므로, 이러한 이차전지의 원통형, 각형 또는 파우치형의 형태는 다양한 형태의 휴대용 장치의 개발에 대한 제약으로 작용하게 되는 문제점이 있다. 이에, 형태의 변형이 용이한 신규한 형태의 이차전지가 요구되고 있다.

[0005] 이러한 요구에 대하여, 단면적 직경에 대해 길이의 비가 매우 큰 전지인 케이블형 이차전지가 제안되었다. 하지만 케이블형 전지에 단위 길이당 전지 용량을 향상시키기 위하여, 케이블형 전지에 사용하는 활물질을 일정 두께 혹은 일정 로딩량 이상 코팅하는 경우, 활물질층 두께 증가에 따른 전극 저항의 저항 및 이에 따른 전지 성능, 수명, 출력 특성 등의 저하의 문제가 있는 바, 전지 용량을 향상시키는 데에 한계점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 케이블 전지에서 단위 길이당 전지 용량을 향상시키기 위하여, 음극

과 양극이 교대로 형성된 다층형의 케이블형 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 1개 이상의 제1 내부전극, 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층, 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층; 및 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 1개 이상의 제2 내부전극, 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층, 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극을 포함하는 제2 전극 조립체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지를 제공한다.
- [0008] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극은 1개 이상의 와이어형 내부전극이 서로 평행하게 배치되거나, 2개 이상의 와이어형 내부전극이 서로 꼬여진 형태로 배치될 수 있다.
- [0009] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제2 내부전극은 1개 이상의 와이어형 내부전극이 제3 분리층의 외면을 나선형으로 권취하여 둘러싸며 형성될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 바람직한 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극은 내부집전체 및 상기 내부집전체 표면에 형성된 내부전극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 시트형의 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립 구조일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 시트형의 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있으며, 또한 상기 시트형의 외부전극은, 상기 시트형의 외부전극 폭의 2 배 이내의 간격을 두고 서로 이격되어 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 시트형의 외부전극은, 서로 겹치도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있으며, 또한 상기 시트형의 외부전극은, 상기 서로 겹치는 부분의 폭이 상기 시트형의 외부전극 폭의 0.9 배 이내가 되도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 외부전극은, 외부집전체 및 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 외부전극은, 상기 외부전극 활물질층상에 형성된 다공성의 제1 지지층을 더 포함할 수 있다. 또한 상기 제1 지지층상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함할 수 있으며, 또한 상기 제1 지지층상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 외부전극은, 상기 외부집전체의 타면에 형성된 제2 지지층을 더 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 분리층은 권취된 구조일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극은, 음극 또는 양극이고, 상기 외부전극은, 상기 내부전극에 상응하는 양극 또는 음극일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제2 전극 조립체의 외면을 둘러싸도록 형성된 보호피복을 더 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 다층형 케이블형 이차전지는, 1개 이상의 제1 내부전극 및 1개 이상의 제2 내부전극을 포함하고, 상기 제1 내부전극이 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 각각 독립적으로 나선형으로 권취된 하나 이상의 와이어형의 내부집전체, 또는 나선형으로 권취된 하나 이상의 시트형의 내부집전체를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 서로 교차하도록 나선형으로 권취된 2개 이상의 와이어형의 내부집전체를 포함할 수 있다.

- [0023] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 각각 독립적으로 내부전극 활물질층이 내부집전체의 전 표면에 형성되거나, 또는 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체 외부면을 둘러싸며 형성될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 내부전극 활물질층의 표면에 형성된 고분자 지지층을 더 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 제1 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부, 또는 충전 코어부가 형성될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극 집전체 코어부는, 카본나노튜브, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자로 제조된 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 액체 전해질 및 다공성 담체를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 충전 코어부는 와이어, 섬유상, 분말상, 메쉬, 또는 발포체 형상을 갖는 고분자 수지, 고무, 또는 무기물을 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 외부전극은, 외부집전체, 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층, 및 상기 외부집전체의 타면에 형성된 다공성의 지지층을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명은 유연성이 향상된 케이블형 전지를 제공함과 동시에, 단위 길이당 전지의 용량을 극대화시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 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.

- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지에서 제1 전극 조립체의 단면을 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지에서 제1 전극 조립체 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지에서 제1 전극 조립체 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지를 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지를 제조하는 순서를 개략적으로 나타낸 순서도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.
- 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지의 단면을 나타낸 단면도이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지에서 제1 전극 조립체를 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지를 개략적으로 나타낸 사시도이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지를 제조하는 순서를 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 13은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 다층형 케이블형 이차전지의 전극 조립체를 개략적으로 나타낸 사시도이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.

도 15는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.

도 16은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 시트형 이차전지용 전극의 단면을 나타낸 도면이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따르는 한 개의 내부전극을 가지는 다층형 케이블형 이차전지의 단면을 나타낸 단면도이다.

도 18은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르는 두 개 이상의 내부전극을 가지는 다층형 케이블형 이차전지의 단면을 나타낸 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명을 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 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.

[0034] 본 발명은 1개 이상의 제1 내부전극, 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층, 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층; 및 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 1개 이상의 제2 내부전극, 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층, 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극을 포함하는 제2 전극 조립체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층형 케이블형 이차전지에 관한 것이다.

[0035] 종래의 케이블형 전지에서 전지 용량을 높이기 위하여 전극 활물질을 일정 두께 또는 일정 로딩량 이상으로 코팅하게 되면 두께 증가에 따른 전극의 저항 증가와 이에 따른 전지 성능, 수명 출력 특성 등이 나타나는 문제점이 있어, 활물질층의 두께를 두껍게 하여 전지의 용량을 높이는 것에 한계가 있었다. 본 발명은 이러한 문제점을 해소하기 위하여, 음극과 양극이 교대로 예를 들어, 음극/양극/음극/양극과 같이 다층으로 형성된 전지를 제조하여, 케이블 전지의 단위 길이당 전지의 용량을 향상시키고자 한 발명이다.

[0036] 이하, 음극과 양극이 교대로 다층으로 형성시킨 본 발명의 케이블형 전지에 대하여 도 1, 도 4 및 도 5를 통하여 보다 자세히 설명한다.

[0037] 도 1을 참조하면, 도 1은 제1 전극 조립체의 단면을 나타낸 단면도로서, 1개 이상의 제1 내부전극(110), 상기 제1 내부전극들(110)의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층(120), 및 상기 제1 분리층(120)을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극(130)을 포함하는 제1 전극 조립체(100)를 구비하고 있다. 또한, 도 4를 참조하면, 앞서 도 1의 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층(200)을 구비하고 있다. 또한, 상기 제3 분리층(200)의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 제2 내부전극(310), 상기 제2 내부전극(310)의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층(320), 및 상기 제2 분리층(320)을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극(330)을 포함하는 제2 전극 조립체(300)을 구비한다.

[0038] 이와 같이, 본 발명은 케이블형 이차전지에 있어서, 제1 전극 조립체, 제2 전극 조립체를 다층으로 구성하여, 예를 들어 음극/양극/음극/양극의 구성을 포함하여 케이블형 전지의 단위길이당 용량을 더 향상하고자 하였으며, 본 발명은 도 4와 같이 제1 전극 조립체 및 제2 전극 조립체를 다층으로 가진 구조 뿐만 아니라, 그 위에 추가의 전극 조립체를 더 포함할 수 있는 다층 케이블형 전지도 모두 포함한다.

- [0039] 도 4에 따른 본 발명에 따른 다층형 케이블형 이차전지를 제조하는 방법은 개략적으로 도 5에 나타내었다. 도 5을 참고하면, 1개 이상의 와이어형 제1 내부전극(110)을 서로 평행하게 맞붙여서 배치한 후, 그 이후 제1 내부전극(110)의 외면을 둘러싸도록 제1 분리층(120)을 권취하고, 그 이후 제1 분리층(120)을 둘러싸며 나선형으로 권취되도록 시트형의 제1 외부전극(130)을 권취하여 제1 전극 조립체(100)를 형성한다. 그 이후 제1 전극 조립체를 둘러싸도록 제3 분리층(200)을 권취시킨다. 그 이후, 제3 분리층(200) 외면을 둘러싸도록 와이어형 제2 내부전극(310)을 권취 한 후, 그 이후 제2 내부전극(310)의 외면을 둘러싸도록 제2 분리층(320)을 권취하고, 그 이후 제2 분리층(320)을 둘러싸며 나선형으로 권취되도록 시트형의 제2 외부전극(330)을 권취하여 제2 전극 조립체(300)를 형성한다.
- [0040] 이하 보다 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 기재한다.
- [0041] 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극을 모두 포함한 개념인 내부전극은, 내부 집전체와 내부전극 활물질층을 포함하며, 보다 구체적으로 하나 이상의 내부집전체와 상기 내부집전체의 표면에 형성된 내부전극 활물질층을 구비할 수 있다.
- [0042] 특히 상기 제1 내부전극은 1개 이상의 내부전극이 서로 접촉하여 패키징되어 있는 형태로, 일 실시예에 따르면 도 2와 같이 2개 이상의 와이어형 내부전극(110)이 서로 평행하게 배치되거나, 도 3과 같이 2개 이상의 와이어형 내부전극(110)이 서로 꼬여진 형태로 배치될 수 있다.
- [0043] 상기 서로 꼬여진 형태는, 특정의 꼬인 형태로 한정하는 것은 아니지만, 여러 가닥의 음극을 서로 평행이 되도록 나란히 놓은 다음에 함께 비틀어서 꼰 수도 있고, 또는 여러 가닥의 음극을 서로 하나씩 엇갈려 놓으면서, 마치 긴 머리를 땋듯이 꼰 것을 사용할 수도 있다.
- [0044] 상기와 같이 제1 내부전극이 서로 조밀하게 패키징되어 있는 형태를 가짐으로써, 본 발명에 따른 다층형 케이블형 전지의 내부 직경을 작게 만들 수 있다.
- [0045] 또한, 제2 내부전극은 이하 후술할 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있으며, 보다 구체적으로 제2 내부전극은 와이어형으로 제3 분리층의 외면을 권취하여 둘러싸며 형성될 수 있다.
- [0046] 상기 제2 내부전극은 나선형으로 권취된 하나 이상의 와이어형의 내부집전체, 서로 교차하도록 나선형으로 권취된 2개 이상의 와이어형 내부 집전체, 또는 나선형으로 권취된 하나 이상의 시트형의 내부집전체를 포함할 수 있다. 또한, 상기 내부전극 활물질층이 상기 내부집전체의 전 표면에 형성되거나, 또는 상기 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체의 외부면을 둘러싸며 형성될 수 있다. 보다 구체적으로 내부전극 활물질층이 와이어형 내부집전체 전표면에 형성된 구조와 관련하여, 와이어형 내부집전체의 표면에 내부전극 활물질층이 형성된 와이어형 내부집전체를 가지는 하나의 와이어형 내부전극을 가질 수 있고, 내부전극 활물질층이 표면에 형성된 둘 이상의 와이어형 내부집전체를 가지는 둘 이상의 내부전극이 교차하며 권취될 수 있으며, 이와 같이 둘 이상의 와이어형 내부전극이 함께 권취될 경우, 전지의 레이트 특성 향상에 유리하다.
- [0047] 그리고, 상기 제2 내부전극의 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체의 외부면을 둘러싸며 형성된 구조와 관련하여, 내부집전체를 권취한 후, 상기 권취된 내부집전체의 외부면을 내부전극 활물질층이 둘러싸도록 형성될 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 제2 내부전극은, 상기 내부전극 활물질층의 표면에 형성된 고분자 지지층을 더 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 제 2 내부전극의 내부전극 활물질층의 표면에 상기 고분자 지지층을 더 포함하게 되면, 상기 제2 내부전극으로 와이어형 내부전극이 권취된 형태로 채용되는 경우나, 케이블형 이차전지가 외력 등으로 굽힘이 일어나더라도 내부전극 활물질층의 표면에 크랙이 발생하는 현상이 탁월하게 방지된다. 이로써 내부전극 활물질층의 탈리 현상이 더욱 방지되어, 전지의 성능이 더 개선될 수 있다. 나아가, 상기 고분자 지지층은 다공성의 구조를 가질 수 있고, 이때, 내부전극 활물질층으로의 전해액 유입을 원활하도록 하여, 전극 저항의 증가를 방지할 수 있다.
- [0050] 여기서, 상기 고분자 지지층은, 극성 선형 고분자, 옥사이드계 선형 고분자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0051] 이때, 상기 극성 선형 고분자는, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐 클로라이드 (polyvinyl chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리에틸렌이민 (polyethylene imine), 폴리메틸 메

타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리아릴레이트 (polyarylate) 및 폴리-p-페닐렌 테레프탈아미드 (Poly-p-phenylene terephthalamide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [0052] 그리고, 상기 옥사이드계 선형 고분자는, 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide), 폴리옥시메틸렌 (polyoxymethylene) 및 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0053] 그리고, 상기 고분자 지지층은, 0.01 μm 내지 10 μm 의 기공 크기 및 5 내지 95 %의 기공도를 갖는 다공성 고분자층일 수 있다.
- [0054] 그리고, 상기 다공성 고분자층의 다공성 구조는, 그 제조과정에서 비용매(non-solvent)에 의한 상분리 또는 상전환을 통해 형성될 수 있다.
- [0055] 일 예로, 고분자인 폴리비닐리덴 폴루오라이드-헥사플루오로프로필렌을, 용매로서 작용하는 아세톤에 첨가하여, 10 중량%의 고형분 함량이 되는 용액을 준비한다. 그 후, 비용매로서 물 또는 에탄올을 상기 준비된 용액에 2 내지 10 중량%만큼 첨가하여 고분자 용액을 제조할 수 있다.
- [0056] 이러한 고분자 용액이 코팅된 후 증발되는 과정에서, 상전환이 되면서 비용매와 고분자의 상분리된 부분 중, 비용매가 차지하는 영역이 기공이 된다. 따라서, 비용매와 고분자의 용해도 정도와 비용매의 함량에 따라 기공의 크기를 조절할 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 내부전극이 나선형으로 권취된 시트형으로서, 내부집전체, 상기 내부집전체의 일면 상에 형성된 내부전극활물질층, 및 상기 내부집전체의 타면 상에 형성된 다공성의 지지층을 포함할 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 제1 외부전극 및 제2 외부전극을 포함한 개념인 외부전극은 시트형으로 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되며, 특히 제1 외부전극은 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되며, 제2 외부전극은 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취된다.
- [0059] 본 발명에 따른 종래의 와이어형 외부전극의 경우 활물질층이 딥코팅에 의해 형성되었기 때문에, 외부 구부림/비틀림 조건에서 보호 피복에 의해 그 형태가 보호받음에도 불구하고, 외부전극 활물질층의 표면에서 크랙이 발생할 가능성이 있어, 전극 유연성 측면에서 불리하게 작용하는 바, 본 발명에서는 분리층의 외면을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 외부전극을 도입한다.
- [0060] 여기서, 상기 나선형이란 영문상으로 스파이럴(spiral) 또는 헬릭스(helix)로 표현되며, 일정 범위를 비틀려 돌아간 모양으로, 일반적인 스프링의 형상과 유사한 형상을 통칭한다.
- [0061] 상기 외부전극은, 일측 방향으로 연장된 스트립(strip, 띠) 구조일 수 있다.
- [0062] 그리고, 상기 외부전극은, 서로 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다. 이때, 상기 외부전극은, 전지의 성능이 저하되지 않도록 상기 외부전극 폭의 2 배 이내의 간격을 두고 서로 이격되어 겹치지 않도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 외부전극은, 서로 겹치도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다. 이때, 상기 외부전극은, 전지의 내부저항의 과도한 상승을 억제하기 위해, 상기 서로 겹치는 부분의 폭이 상기 외부전극 폭의 0.9 배 이내가 되도록 나선형으로 권취되어 형성될 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 외부전극은, 외부집전체(31) 및 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층(32)을 포함할 수 있고, 이때, 상기 외부집전체는, 메쉬형 집전체일 수 있다.
- [0065] 도 6 내지 도 8은 도 4의 외부전극의 A부분의 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0066] 도 6와 같이 상기 외부전극은 상기 외부전극 활물질층상(32)에 형성된 다공성의 제1 지지층(33)을 더 포함할 수 있으며, 상기 다공성의 제1 지지층(33)은, 전극에 구부림 또는 비틀림의 외력이 작용하더라도, 전극 활물질층(32)에 작용하는 외력을 완화시켜주는 완충작용을 함으로써, 전극 활물질층(32)의 탈리현상을 방지하여, 전극의 유연성을 향상시켜 준다. 그리고, 도 7과 같이 추가적으로 더 형성될 수 있는 상기 제2 지지층(34)은, 집전체

(31)의 단선을 억제하여, 집전체(31)의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 외부전극은, 외부집전체, 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층 및 외부집전체의 타면에 형성된 다공성의 지지층을 포함할 수 있다.
- [0068] 즉, 상기 외부전극은 외부전극 활물질층상에 전술한 제1 지지층의 구비 없이, 외부집전체의 타면에 형성된 다공성의 지지층을 포함할 수 있다.
- [0069] 그리고, 도 8과 같이 추가적으로 상기 제1 지지층(33)상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층(35)을 더 포함할 수도 있고, 상기 제1 지지층(33)상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함할 수도 있다.
- [0070] 이때, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 상기 다공성 코팅층에서는, 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더에 의해 상기 제1 지지층과 결합된 상태를 유지한다. 이러한 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 상기 다공성 코팅층의 기공이 된다.
- [0071] 제1 실시예에 따른 시트형 이차전지의 제조방법에 따르면, 우선, 집전체의 일면에, 전극 활물질 슬러리를 도포한다(S1). 여기서, 상기 집전체는, 전극 활물질의 전기화학 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하는 것으로, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 전도성 고분자; Ni, Al, Au, Ag, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba 또는 ITO인 금속분말을 포함하는 금속 페이스트; 또는 흑연, 카본블랙 또는 탄소나노튜브인 탄소분말을 포함하는 탄소 페이스트;로 제조된 것일 수 있다.
- [0072] 전술한 바와 같이 이차전지에 구부림 또는 비틀림 등의 외력이 작용하게 되면, 전극 활물질층이 집전체에서 탈리하는 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 전극 유연성을 위해 전극 활물질층에 다량의 바인더 성분이 들어가게 된다. 하지만, 이러한 다량의 바인더는 전해액에 의해 스웰링(swelling) 현상이 발생하여, 집전체에서 쉽게 떨어져 나갈 수 있어, 이로 인해 전지 성능 저하가 발생할 수 있다.
- [0073] 따라서, 전극 활물질층과 집전체간의 접착력 향상을 위해, 상기 집전체는, 도전재와 바인더로 구성된 프라이머 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 도전재와 바인더는 후술하는 도전재 코팅층의 형성에 사용되는 것과 동일한 종류의 것이 사용될 수 있다.
- [0074] 그리고, 상기 집전체는 메쉬형의 집전체일 수 있으며, 집전체의 표면적을 더욱 증가시키기 위해, 적어도 일면에, 복수의 함입부가 형성될 수 있다. 이때, 상기 복수의 함입부는, 연속적인 패턴을 갖거나, 또는 단속적인 패턴을 가질 수 있다. 즉, 서로 이격되어 길이방향으로 형성된 연속적인 패턴의 함입부를 가지거나, 또는 복수개의 구멍들이 형성된 단속적인 패턴을 가질 수 있다. 상기 복수개의 구멍들은 원형일 수도 있고, 다각형일 수도 있다.
- [0075] 이어서, 상기 도포된 전극 활물질 슬러리상에 다공성의 제1 지지층을 형성한다(S2). 여기서, 상기 제1 지지층은, 메쉬형 다공성 막 또는 부직포일 수 있다. 이와 같이 다공성의 구조를 가짐으로써, 전극 활물질층으로의 전해액 유입을 원활하게 하며, 제1 지지층 그 자체로도 전해액의 함침성이 뛰어나 이온 전도성이 확보되어 전지 내부의 저항증가를 방지하여 전지의 성능저하를 방지한다.
- [0076] 그리고, 상기 제1 지지층은, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.
- [0077] 한편, 상기 제1 지지층상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 도전재 코팅층은, 전극 활물질층의 전도성을 향상시켜 전극의 저항을 감소시킴으로써 전지의 성능 저하를 방지한다.

- [0078] 음극의 경우 음극 활물질층의 전도성은 비교적 우수하기 때문에 상기 도전재 코팅층을 포함하지 않더라도, 일반적인 음극이 사용된 경우와 유사한 성능을 나타내지만, 양극의 경우에는 양극 활물질층의 전도성이 낮아 전극 저항 증가에 따른 성능 저하 현상이 심화될 수 있기 때문에, 전지 내부의 저항 감소를 위해 양극에 적용될 때 특히 유리하다.
- [0079] 이때, 상기 도전재 코팅층은, 상기 도전재와 상기 바인더가 80:20 내지 99:1의 중량비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 증가하게 되면, 전극의 저항이 과도하게 증가될 수 있지만, 전술한 수치범위의 함량을 만족하게 되면, 전극의 저항이 과도하게 증가하는 것을 방지하게 된다. 나아가 전술한 바와 같이 제1 지지층이 전극 활물질층의 탈리현상을 방지해 주는 완충작용을 하기 때문에, 비교적 소량의 바인더가 포함되더라도, 전극의 유연성 확보에는 크게 지장을 받지 않게 된다.
- [0080] 이때, 상기 도전재는, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에만 한정하는 것은 아니다.
- [0081] 그리고, 상기 바인더는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있지만 이에만 한정하는 것은 아니다.
- [0082] 이어서, 상기 (S2) 단계의 결과물을 압착하여, 상기 집전체와 상기 제1 지지층 사이에 접촉하여 일체화된 전극 활물질층을 형성한다(S3). 한편, 상기 전극 활물질 슬러리를 상기 집전체의 일면에 코팅한 후, 건조시켜 전극 활물질층을 형성시킨 다음, 그 위에 제1 지지층을 라미네이션 등을 통해 형성시키게 되면, 상기 전극 활물질층과 상기 제1 지지층이 서로 접촉하도록 해주는 전극 활물질 슬러리 바인더 성분이 경화됨으로써 상기 두 층간에 강한 접착력이 유지되지 않을 수도 있다.
- [0083] 또한, 상기 제조방법에서와 같이 미리 제조된 다공성의 제1 지지층을 사용하지 않고, 전극 활물질층에 고분자 용액을 코팅함으로써 다공성의 지지층을 형성할 수도 있다. 하지만, 고분자 용액을 코팅하여 형성시킨 다공성 지지체는 본 발명의 바람직한 제조방법에 의해 제조된 다공성 제1 지지층에 비해 기계적 물성이 열악하여, 외부 힘에 의한 전극활물질층의 탈리 현상을 효과적으로 억제할 수 없다.
- [0084] 하지만, 본 발명의 바람직한 제조방법에 따르면, 상기 바인더 성분이 경화되기 전에, 도포된 전극 활물질 슬러리의 상부면에 제1 지지층(형성하여, 코팅 블레이드를 통해 함께 코팅함으로써, 상기 집전체와 상기 제1 지지층 사이에 접촉하여 일체화된 전극 활물질층을 형성시킬 수 있다.
- [0085] 한편, 상기 (S1) 단계 이전 또는 상기 (S3) 단계 이후, 상기 집전체의 타면에, 제2 지지층을 압착하여 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 제2 지지층은, 상기 집전체의 단선을 억제하여, 상기 집전체의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0086] 이때, 상기 제2 지지층은, 고분자 필름일 수 있고, 이때, 상기 고분자 필름은, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리이미드 및 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성되는 것일 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 제1 분리층, 제2 분리층 및 제3 분리층을 모두 포함하는 개념인 분리층은 전극의 단락을 방지하는 기능을 하는 구성으로, 보다 구체적으로 본 발명에서는 제1 내부전극과 제1 외부전극 사이에 형성되는 제1 분리층, 제2 내부전극과 제2 외부전극 사이에 형성되는 제2 분리층 및 제1 전극 조립체 및 제2 전극 조립체 사이에 형성되는 제3 분리층을 구비하고 있다.

- [0088] 본 발명의 분리층은 전해질층 또는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0089] 이러한 이온의 통로가 되는 전해질층으로는 PEO, PVdF, PVdF-HFP, 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; 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 고분자의 전해질을 사용하는 것이 바람직하다. 겔형 고분자 전해질은 기계적 특성이 우수하지 않으므로 이를 보완하기 위해서 지지체를 포함할 수 있고, 이러한 지지체로는 기공구조 지지체 또는 가교 고분자가 사용될 수 있다. 본 발명의 전해질층은 분리막의 역할이 가능하므로 별도의 분리막을 사용하지 않을 수 있다.
- [0090] 본 발명의 전해질층은, 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, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 테트라페닐붕산리튬 등을 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 세퍼레이터로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재; 또는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 이때, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 상기 다공성 코팅층에서는, 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더에 의해 상기 다공성 고분자 기재와 결합된 상태를 유지한다. 이러한 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 상기 다공성 코팅층의 기공이 된다.
- [0093] 또한, 본 발명의 분리층은 권취된 구조인 것이 바람직하다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지는 소정 형상의 수평 단면을 가지며, 수평 단면에 대한 길이방향으로 길게 늘어진 선형구조를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 케이블형 이차전지는, 가요성을 가질 수 있어, 변형이 자유로울 수 있다. 여기서, 소정의 형상이라 함은 특별히 형상을 제한하지 않는다는 것으로, 본 발명의 본질을 훼손하지 않는 어떠한 형상도 가능하다는 의미이다.
- [0095] 본 발명에서 상기 내부전극은, 음극 또는 양극일 수 있으며, 상기 외부전극은, 상기 내부전극과 상응하는 양극 또는 음극일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 전극 활물질층은 집전체를 통해서 이온을 이동시키는 작용을 하고, 이들 이온의 이동은 전해질층으로부터의 이온의 흡장 및 전해질층으로의 이온의 방출을 통한 상호작용에 의한다.
- [0097] 이러한 전극 활물질층은 음극 활물질층과 양극 활물질층으로 구분할 수 있다.
- [0098] 구체적으로, 상기 내부전극이 음극이고, 상기 외부전극이 양극인 경우, 상기 내부전극 활물질층은 음극 활물질로서, 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(MeO_x); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 상기 외부전극 활물질층은 양극 활물질로서, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiCoPO₄, LiFePO₄, LiNiMnCoO₂ 및 LiNi_{1-x-y-z}Co_xM₁M₂O₂(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 원자분율로서 0 ≤ x < 0.5, 0 ≤ y < 0.5, 0 ≤ z < 0.5, x+y+z ≤ 1임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0099] 또한, 상기 내부전극이 양극이고, 상기 외부전극이 음극인 경우에는 내부전극 활물질층은 양극 활물질층이 되고, 외부전극 활물질층은 음극 활물질층이 될 수 있다.
- [0100] 전극 활물질층은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하며 집전체와 결합하여 전극을 구성한다. 전극이 외부의 힘에 의해서 접히거나 심하게 구부러지는 등의 변형이 일어나는 경우에는, 전극 활물질의 탈리가 발생하게 된다. 이러한 전극 활물질의 탈리로 인하여 전지의 성능 및 전지 용량의 저하가 발생하게 된다. 하지만, 나선형으로 권취된 시트형 외부집전체가 탄성을 가지므로 외부의 힘에 따른 변형시에 힘을 분산하는 역할을 하므로 전극 활물질층에 대한 변형이 적게 일어나고 따라서 활물질의 탈리를 예방할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 케이בל형 이차전지 일 실시예에 따르면, 보호피복(400)을 구비하며, 도 9를 참고하면, 보호피복은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외각 전극조립체의 외면에 형성한다. 상기 보호피복으로는 수분 차단층을 포함하는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 상기 수분 차단층으로 수분 차단 성능이 우수한 알루미늄이나 액정고분자 등이 사용될 수 있고, 상기 고분자 수지로는 PET, PVC, HDPE 또는 에폭시 수지 등이 사용될 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 케이블형 이차전지의 일 실시예에 따르면, 도 9과 같이 1개 이상의 와이어형 내부전극(110), 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층(120), 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극(130)을 포함하는 제1 전극 조립체;
- [0103] 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층(200);
- [0104] 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 제2 내부전극(310), 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층(320), 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극(330)을 포함하는 제2 전극 조립체; 및
- [0105] 제2 전극 조립체의 외면을 둘러싸는 보호피복(400)을 구비할 수 있다.
- [0106] 상기 케이블형 이차전지들의 제조방법을 개략적으로 설명하면, 제1 전극 조립체, 제3 분리층 및 제2 전극 조립체를 구성하고, 이어서 상기 제2 전극 조립체의 외면을 감싸도록 보호피복을 형성한다.
- [0107] 상기 보호피복은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외면에 형성한다. 상기 보호피복으로는 전술한 바와 같이 수분 차단층을 포함하는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있다.
- [0108] 이어 비수전해액을 주입하고, 완전히 밀봉하여 케이블형 이차전지를 제조한다.
- [0109] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 다층형 케이블형 이차전지는, 전술한 바와 같이 1개 이상의 제1 내부전극 및 1개 이상의 제2 내부전극을 포함하되, 상기 제1 내부전극이 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형일 수 있다.
- [0110] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 다층형 케이블형 이차전지는, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형의 1개 이상의 제1 내부전극, 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층, 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층; 및 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 1개 이상의 제2 내부전극, 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층, 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극을 포함하는 제2 전극 조립체;를 포함할 수 있다.
- [0111] 도 10를 참조하면, 도 10은 제1 전극 조립체를 개략적으로 나타낸 도면으로서, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형의 제1 내부전극(110a), 상기 제1 내부전극(110a)의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층(120), 및 상기 제1 분리층(120)을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극(130)을 포함하는 제1 전극 조립체(100a)를 구비하고 있다. 또한, 도 11를 참조하면, 앞서 도 10의 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층(200a)을 구비하고 있다. 또한, 상기 제3 분리층(200a)의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 제2 내부전극(310a), 상기 제2 내부전극(310a)의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층(320a), 및 상기 제2 분리층(320a)을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극(330a)을 포함하는 제2 전극 조립체(300a)를 구비한다.
- [0112] 이와 같이, 본 발명은 케이블형 이차전지에 있어서, 제1 전극 조립체, 제2 전극 조립체를 다층으로 구성하여, 예를 들어 음극/양극/음극/양극의 구성을 포함하여 케이블형 전지의 단위길이당 용량을 더 향상하고자

하였으며, 본 발명은 도 11와 같이 제1 전극 조립체 및 제2 전극 조립체를 다층으로 가진 구조 뿐만 아니라, 그 위에 추가의 전극 조립체를 더 포함할 수 있는 다층 케이블형 전지도 모두 포함한다.

- [0113] 도 11에 따른 본 발명에 따른 다층형 케이블형 이차전지를 제조하는 방법은 개략적으로 도 12에 나타내었다. 도 12를 참고하면, 와이어형 제1 내부전극(110a)을 내부에 공간이 형성되도록 권취한 후, 그 이후 제1 내부전극(110a)의 외면을 둘러싸도록 제1 분리층(120a)을 권취하고, 그 이후 제1 분리층(120a)을 둘러싸며 나선형으로 권취되도록 시트형의 제1 외부전극(130a)을 권취하여 제1 전극 조립체(100a)를 형성한다. 그 이후 제1 전극 조립체를 둘러싸도록 제3 분리층(200a)을 권취시킨다. 그 이후, 제3 분리층(200a) 외면을 둘러싸도록 와이어형 제2 내부전극(310a)을 권취 한 후, 그 이후 제2 내부전극(310a)의 외면을 둘러싸도록 제2 분리층(320a)을 권취하고, 그 이후 제2 분리층(320a)을 둘러싸며 나선형으로 권취되도록 시트형의 제2 외부전극을 권취하여 제2 전극 조립체(300a)를 형성한다.
- [0114] 이하 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 기재한다.
- [0115] 상기 제1 내부전극 및 제2 내부전극을 모두 포함한 개념인 내부전극은, 내부 집전체와 내부전극 활물질층을 포함하며, 보다 구체적으로 하나 이상의 내부집전체와 상기 내부집전체의 표면에 형성된 내부전극 활물질층을 구비할 수 있다.
- [0116] 또한, 나선형으로 권취된 하나 이상의 와이어형의 내부집전체, 서로 교차하도록 나선형으로 권취된 2개 이상의 와이어형 내부 집전체, 또는 나선형으로 권취된 하나 이상의 시트형의 내부집전체를 포함할 수 있다.
- [0117] 또한, 상기 내부전극 활물질층이 상기 내부집전체의 전 표면에 형성되거나, 또는 상기 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체의 외부면을 둘러싸며 형성될 수 있다.
- [0118] 보다 구체적으로 내부전극 활물질층이 와이어형 내부집전체 전표면에 형성된 구조와 관련하여, 도 11에 도시된 바와 같이 와이어형 내부집전체의 표면에 내부전극 활물질층이 형성된 와이어형 내부집전체를 가지는 하나의 와이어형 내부전극을 가질 수 있고, 도 13에 도시된 바와 같이 내부전극 활물질층이 표면에 형성된 둘 이상의 와이어형 내부집전체를 가지는 둘 이상의 내부전극(10a)이 교차하며 권취될 수 있으며, 이와 같이 둘 이상의 와이어형 내부전극이 함께 권취될 경우, 전지의 레이트 특성 향상에 유리하다.
- [0119] 그리고, 상기 내부전극 활물질층이 권취된 내부집전체의 외부면을 둘러싸며 형성된 구조와 관련하여, 내부집전체를 권취한 후, 상기 권취된 내부집전체의 외부면을 내부전극 활물질층이 둘러싸도록 형성될 수 있다.
- [0120] 이때, 상기 내부전극, 즉 제1 내부전극 및 제2 내부전극은, 상기 내부전극 활물질층의 표면에 형성된 고분자 지지층을 더 포함할 수 있다.
- [0121] 상기 고분자 지지층의 역할, 구성 물질, 기공 크기, 및 기공도, 형성 방법 등은 전술한 바와 같다.
- [0122] 이때, 특히 상기 제1 내부전극은, 내부에 공간이 형성되어 있는 중공형 구조이다.
- [0123] 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 내부전극 집전체 코어부가 형성될 수 있다. 상기 내부전극 집전체 코어부는, 카본나노튜브, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소 또는 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전제로 표면처리된 비전도성 고분자; 또는 전도성 고분자로 제조될 수 있다.
- [0124] 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 전해질을 포함하는 리튬이온 공급 코어부가 형성될 수 있다. 상기 리튬이온 공급 코어부는, 겔형 폴리머 전해질 및 지지체를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 액체 전해질 및 다공성 담체를 포함할 수 있다.
- [0125] 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 내부전극의 내부에 형성되어 있는 공간에, 충전 코어부가 형성될 수 있다. 상기 충전 코어부는, 전술한 내부전극 집전체 코어부 및 리튬이온 공급 코어부를 형성하는 재료 이외에, 케이블형 이차전지에 있어 다양한 성능을 개선시키기 위한 재료들, 예를 들어, 고분자 수지, 고무, 무기물 등이, 와이어형, 섬유상, 분말상, 메쉬, 발포체 등의 다양한 형상으로 형성될 수 있다.
- [0126] 또한, 제2 내부전극은 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있으며, 보다 구체적으로 제2 내부전극은 와이어형으로 분리층의 외면을 권취하여 둘러싸며 형성될 수 있다.
- [0127] 이때, 상기 외부전극은, 외부집전체(31a) 및 상기 외부집전체의 일면에 형성된 외부전극 활물질층(32a)을 포함할 수 있고, 이때, 상기 외부집전체는, 메쉬형 집전체일 수 있다.

- [0128] 도 14 내지 도 16은 도 11의 외부전극의 B부분의 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0129] 도 14와 같이 상기 외부전극은 상기 외부전극 활물질층상(32a)에 형성된 다공성의 제1 지지층(33a)을 더 포함할 수 있으며, 상기 다공성의 제1 지지층(33a)은, 전극에 구부림 또는 비틀림의 외력이 작용하더라도, 전극 활물질층(32a)에 작용하는 외력을 완화시켜주는 완충작용을 함으로써, 전극 활물질층(32a)의 탈리현상을 방지하여, 전극의 유연성을 향상시켜 준다. 그리고, 도 15과 같이 추가적으로 더 형성될 수 있는 상기 제2 지지층(34a)은, 집전체(31a)의 단선을 억제하여, 집전체(31a)의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0130] 그리고, 도 16과 같이 추가적으로 상기 제1 지지층(33a)상에, 도전재와 바인더를 구비하는 도전재 코팅층(35a)을 더 포함할 수도 있고, 상기 제1 지지층(33a)상에, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 더 포함할 수도 있다.
- [0131] 또한, 상기 세퍼레이터로는 그 종류를 한정하는 것은 아니지만 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재; 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 기재; 또는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면상에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터 등을 사용할 수 있다.
- [0132] 이때, 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 상기 다공성 코팅층에서는, 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더에 의해 상기 다공성 고분자 기재와 결합된 상태를 유지한다. 이러한 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 상기 다공성 코팅층의 기공이 된다.
- [0133] 특히, 리튬이온 공급 코어부의 리튬이온이 외부전극에도 쉽게 전달되기 위해서는 상기 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 군에서 선택된 고분자로 제조한 다공성 고분자 기재에 해당하는 부직포 재질의 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 케이블형 이차전지 일 실시예에 따르면, 보호피복(500a)을 구비하며, 도 17 및 도 18를 참고하면, 보호피복은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외각 전극조립체의 외면에 형성한다. 상기 보호피복으로는 수분 차단층을 포함하는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 상기 수분 차단층으로 수분 차단 성능이 우수한 알루미늄이나 액정고분자 등이 사용될 수 있고, 상기 고분자 수지로는 PET, PVC, HDPE 또는 에폭시 수지 등이 사용될 수 있다.
- [0135] 본 발명에 따른 케이블형 이차전지의 일 실시예에 따르면, 도 17과 같이 내부에 공간에 리튬이온 공급 코어부(400a)을 포함하는 하나의 제1 내부전극(110a), 상기 제1 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층(120a), 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극(130a)을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층(200a); 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 제2 내부전극(310a), 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층(320a), 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극(330a)을 포함하는 제2 전극 조립체; 및 제2 전극 조립체의 외면을 둘러싸는 보호피복(500a)을 구비할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 따른 케이블형 이차전지의 또 다른 일 예를 따르면, 도 18와 같이 내부에 공간에 리튬이온 공급 코어부(400a)을 포함하는 둘 이상의 제1 내부전극(110a), 상기 둘 이상의 제1 내부전극들의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제1 분리층(120a), 및 상기 제1 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제1 외부전극(130a)을 포함하는 제1 전극 조립체; 상기 제1 전극 조립체를 둘러싸며 형성되며, 전극의 단락을 방지하는 제3 분리층(200a); 상기 제3 분리층의 외면을 둘러싸며 형성되어 있는 제2 내부전극(310a), 상기 제2 내부전극의 외면을 둘러싸며 형성되고, 전극의 단락을 방지하는 제2 분리층(320a), 및 상기 제2 분리층을 둘러싸며 나선형으로 권취되어 형성된 시트형의 제2 외부전극(330a)을 포함하는 제2 전극 조립체; 및 제2 전극 조립체의 외면을 둘러싸는 보호피복(500a)을 구비할 수 있다.

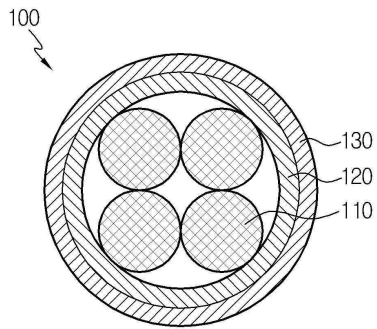
- [0137] 상기 케이블형 이차전지들의 제조방법을 개략적으로 설명하면, 제1 전극 조립체, 제3 분리층 및 제2 전극 조립체를 구성하고, 이어서 상기 제2 전극 조립체의 외면을 감싸도록 보호피복을 형성한다.
- [0138] 상기 보호피복은 절연체로서 공기 중의 수분 및 외부충격에 대하여 전극을 보호하기 위해 최외면에 형성한다. 상기 보호피복으로는 전술한 바와 같이 수분 차단층을 포함하는 통상의 고분자 수지를 사용할 수 있다.
- [0139] 이어서, 상기 내부전극의 중심부에 형성된 빈 공간에 전해질을 주입하여 리튬이온 공급 코어부를 형성한다.
- [0140] 이와 같이, 상기 리튬이온 공급 코어부는, 전극 조립체의 외면에 보호피복까지 형성된 후에 전해액이 주입됨으로써 형성될 수도 있지만, 권취된 와이어형 내부전극을 형성하기 전에, 고분자 전해질을 압출기 등을 사용하여 와이어 형태로 미리 형성하거나, 스폰지 재료의 와이어 형태의 담체를 준비한 후에 이에 비수전해액을 주입함으로써 미리 형성할 수도 있고, 또는, 내부전극을 준비한 후에, 내부전극 중심부의 빈 공간에 비수전해액을 주입함으로써 리튬이온 공급 코어부를 형성할 수도 있다.
- [0141] 이어서, 전해액 주입부를 완전히 밀봉하여 케이블형 이차전지를 제조한다.

부호의 설명

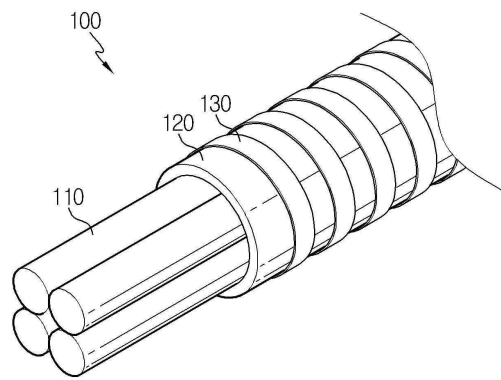
- [0142] 110, 110a: 제1 내부전극
- 120, 120a: 제1 분리층
- 130, 130a: 제1 외부전극
- 100, 100a: 제1 전극 조립체
- 200, 200a: 제3 분리층
- 310, 310a: 제2 내부전극
- 320, 320a: 제2 분리층
- 330, 330a: 제2: 외부전극
- 300, 300a: 제2 전극 조립체
- 10a: 내부전극
- 20a: 분리층
- 30a: 외부전극
- 31, 31a: 외부전극 집전체
- 32, 32a: 외부전극 활물질층
- 33, 33a: 제1 지지층
- 34, 34a: 제2 지지층
- 35, 35a: 도전층
- 400, 500a: 보호피복
- 400a: 리튬이온 공급부

도면

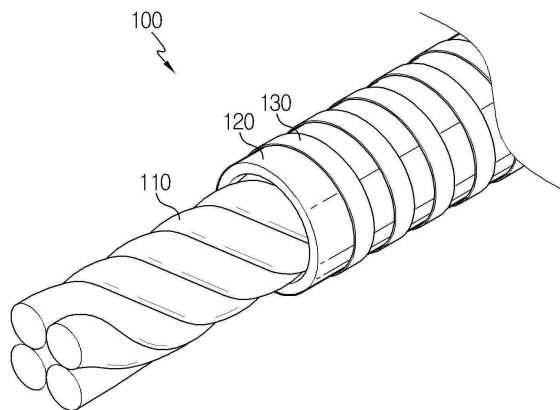
도면1



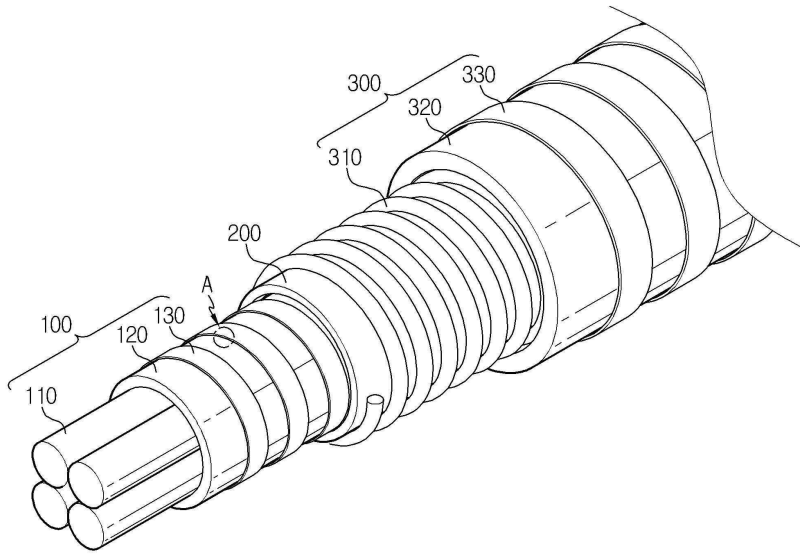
도면2



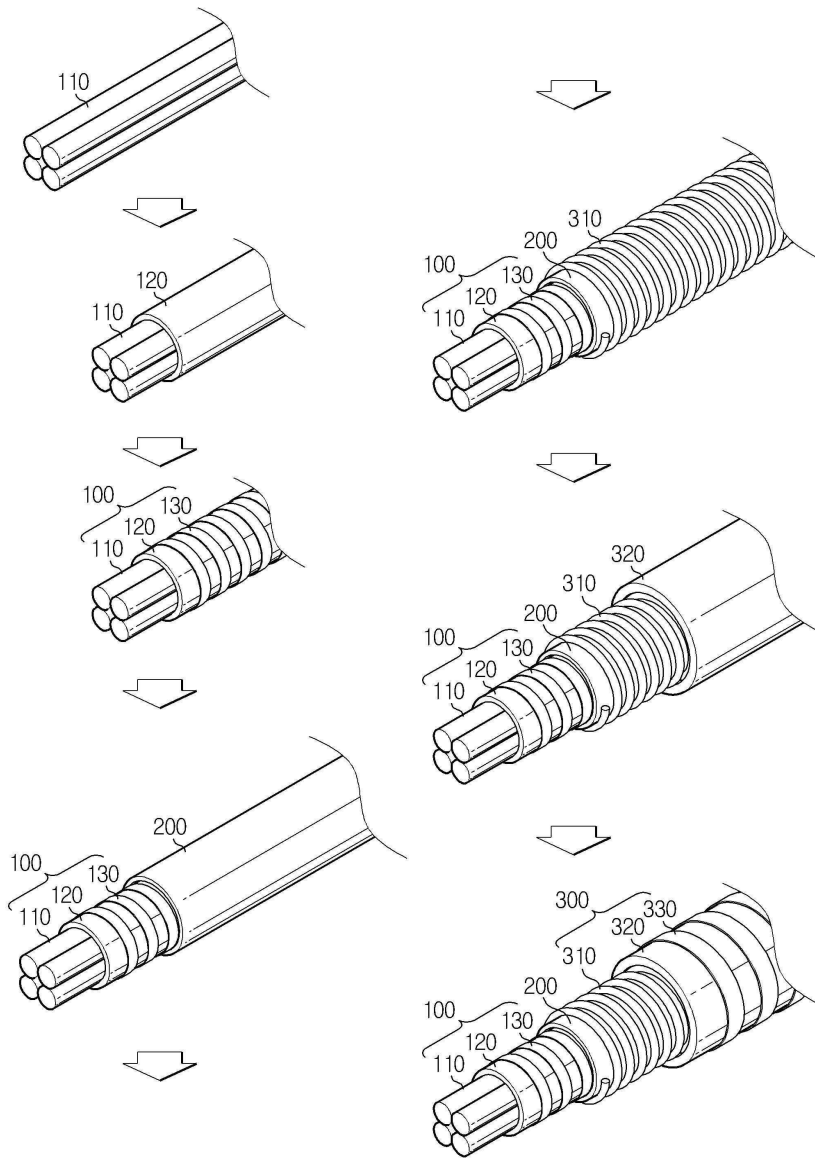
도면3



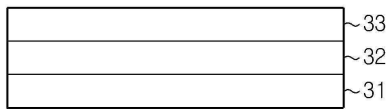
도면4



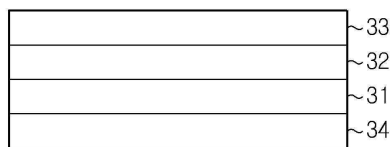
도면5



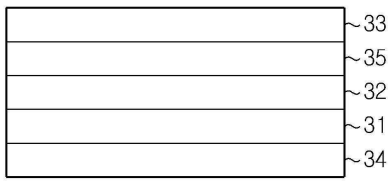
도면6



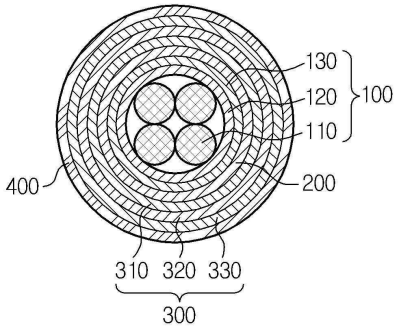
도면7



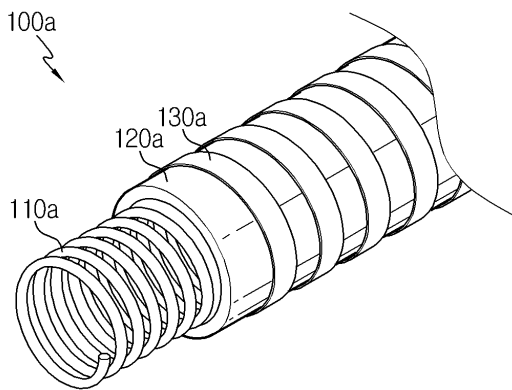
도면8



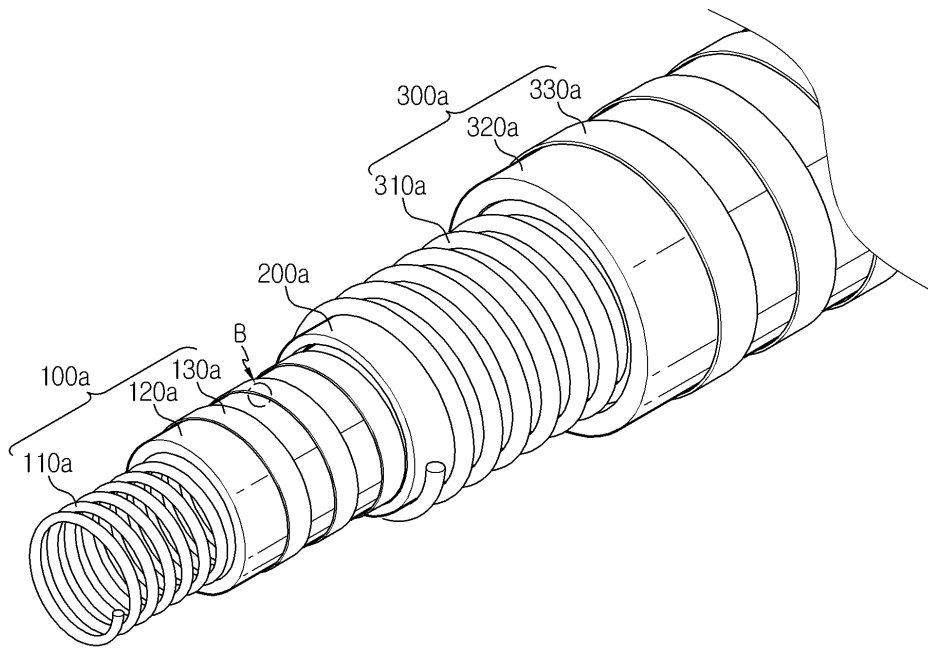
도면9



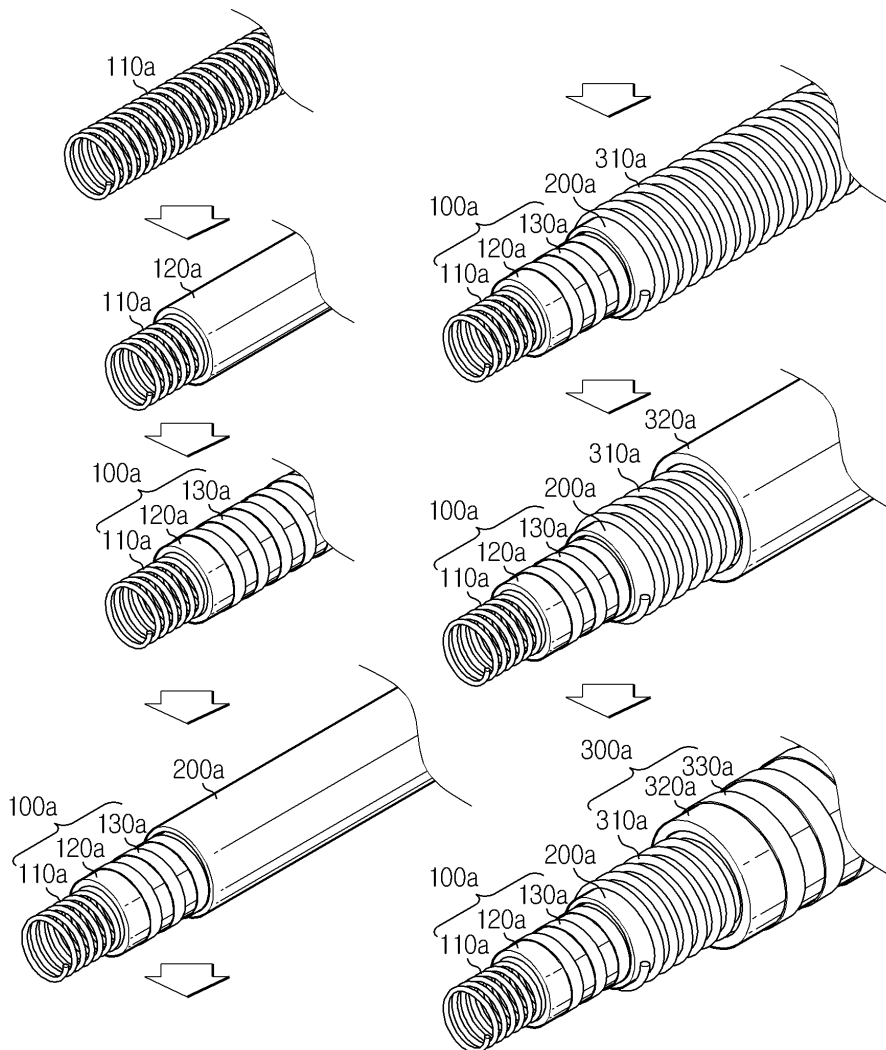
도면10



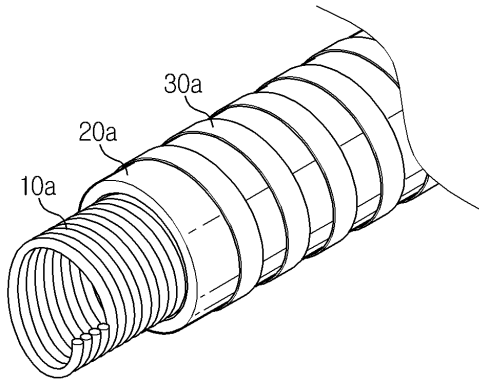
도면11



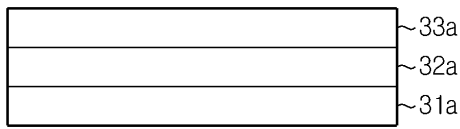
도면12



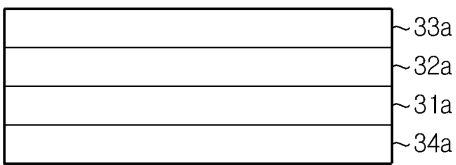
도면13



도면14



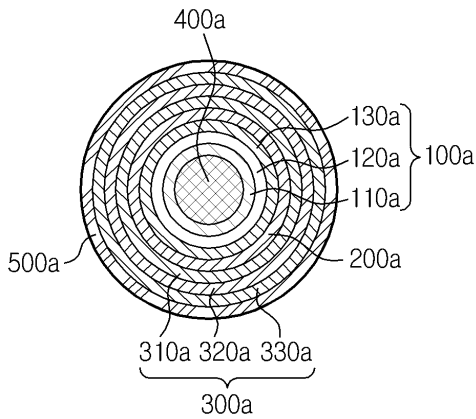
도면15



도면16



도면17



도면18

