

(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2015-518640  
(P2015-518640A)

(43) 公表日 平成27年7月2日(2015.7.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5HO17
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5HO21
HO 1 M 4/70 (2006.01)	HO 1 M 4/70 A	5HO28
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5HO29
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18 Z	5HO50

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-515969 (P2015-515969)  
 (86) (22) 出願日 平成26年5月7日 (2014.5.7)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年7月15日 (2014.7.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/004039  
 (87) 国際公開番号 W02014/182056  
 (87) 国際公開日 平成26年11月13日 (2014.11.13)  
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0051560  
 (32) 優先日 平成25年5月7日 (2013.5.7)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)  
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0054273  
 (32) 優先日 平成26年5月7日 (2014.5.7)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500239823  
 エルジー・ケム・リミテッド  
 大韓民国・ソウル・ヨンドゥンポグ・ヨ  
 イーデロ・128  
 (74) 代理人 110000040  
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ  
 (72) 発明者 クォン、ヨーハン  
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ  
 ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク  
 (72) 発明者 オ、ビュンフン  
 大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ  
 ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
 ・パーク

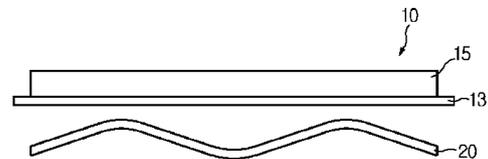
最終頁に続く

(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】

本発明は、内部電極；及び前記内部電極の外表面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池及びその製造方法を提供する。本発明によれば、外部電極と分離層とを接合して一体化することで、外部電極と分離層との間の間隔を最小化でき、最終的には電池の厚さを減少させ、電池内の抵抗を減少させイオン伝導度を向上させると共に、外部電極と密着した分離層が微細孔を通じて電解液を吸収して外部電極活物質層への均一な電解液の供給を誘導することで、ケーブル型二次電池の安定性及び性能を向上させることができる。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

内部電極；及び

前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られており、電極の短絡を防止する分離層と、外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

## 【請求項 2】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、一方向に延びたストリップ構造である請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 3】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、幅方向に重ならないように螺旋状に巻き取られている請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

10

## 【請求項 4】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、前記シート型の分離層 - 外部電極積層体の幅の 2 倍以内の間隔を置いて互いに離隔し、重ならないように螺旋状に巻き取られている請求項 3 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 5】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、幅方向に重なるように螺旋状に巻き取られている請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 6】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、重なる部分の幅が前記シート型の分離層 - 外部電極積層体の幅の 0.9 倍以内になるように螺旋状に巻き取られている請求項 5 に記載のケーブル型二次電池。

20

## 【請求項 7】

前記分離層 - 外部電極積層体が、前記圧縮の間に、前記分離層と前記外部電極との間に 15 ないし 300 N/m の剥離強度を維持することにより形成される請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 8】

前記外部電極が、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含む請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

30

## 【請求項 9】

前記分離層 - 外部電極積層体において、前記分離層と前記外部電極活物質層とが互いに当接している請求項 8 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 10】

前記分離層 - 外部電極積層体が、前記外部集電体の他面に形成された高分子フィルム層をさらに含む請求項 9 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 11】

前記高分子フィルム層が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びポリアミドからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物から形成されている請求項 10 に記載のケーブル型二次電池。

40

## 【請求項 12】

前記外部集電体が、メッシュ型集電体である請求項 8 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 13】

前記分離層の幅と長さが、前記外部集電体の幅と長さより大きい請求項 8 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 14】

前記外部集電体が、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含む請求項 8 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 15】

前記導電材が、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、炭素織

50

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つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む請求項14に記載のケーブル型二次電池。

【請求項16】

前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-co-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、ポリエチレンオキシド、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つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項14に記載のケーブル型二次電池。

10

【請求項17】

前記外部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部が形成された請求項8に記載のケーブル型二次電池。

【請求項18】

前記複数の凹部が、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有する請求項17に記載のケーブル型二次電池。

【請求項19】

前記連続的なパターンが、長さ方向に互いに離隔している請求項18に記載のケーブル型二次電池。

20

【請求項20】

前記断続的なパターンが、複数の孔により形成されている請求項18に記載のケーブル型二次電池。

【請求項21】

前記複数の孔が、円形または多角形である請求項20に記載のケーブル型二次電池。

【請求項22】

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；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Pd/Ag、Cr、Ta、Cu、BaもしくはITOである金属粉末を含む金属ペースト；または黒鉛、カーボンブラックもしく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8に記載のケーブル型二次電池。

30

【請求項23】

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)、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項22に記載のケーブル型二次電池。

40

【請求項24】

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なる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項22に記載のケーブル型二次電池。

【請求項25】

前記内部電極が、1つ以上の内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備える請求項1に記載のケーブル型二次電池。

【請求項26】

前記内部集電体が、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含む請求項25に記載のケーブル型二次電池。

50

## 【請求項 27】

前記導電材が、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つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む請求項26に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 28】

前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-co-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つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項26に記載のケーブル型二次電池。

10

## 【請求項 29】

前記内部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部が形成された請求項25に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 30】

前記複数の凹部が、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有する請求項29に記載のケーブル型二次電池。

20

## 【請求項 31】

前記連続的なパターンが、長さ方向に互いに離隔している請求項30に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 32】

前記断続的なパターンが、複数の孔により形成されている請求項30に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 33】

前記複数の孔が、円形または多角形である請求項32に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 34】

前記内部電極は、前記内部電極活物質層が前記内部集電体の全体表面に形成されるか、または、前記内部電極活物質層が巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成される構造を有する請求項25に記載のケーブル型二次電池。

30

## 【請求項 35】

前記内部電極は、前記内部電極活物質層の表面に形成された高分子支持層をさらに含む請求項25に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 36】

前記高分子支持層は、孔の大きさが0.01μmないし10μm、及び孔度が5ないし95%の多孔性高分子層である請求項35に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 37】

前記高分子支持層が、極性線状高分子、オキサイド系線状高分子またはこれらの混合物を含む請求項35に記載のケーブル型二次電池。

40

## 【請求項 38】

前記極性線状高分子が、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(PVDF)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-co-トリクロロエチレン、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、ポリアリレート及びポリ-p-フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項37に記載のケーブル型二次電池。

50

## 【請求項 39】

前記オキサイド系線状高分子が、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及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項37に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 40】

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た請求項25に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 41】

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）、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項40に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 42】

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なる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項40に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 43】

前記内部電極が、中心部に空間が形成されている中空型構造である請求項1に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 44】

前記内部電極が、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型の内部集電体、または螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート型の内部集電体を含む請求項43に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 45】

前記内部電極が、螺旋状に互いに交差した2個以上のワイヤ型の内部集電体を含む請求項43に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 46】

前記内部電極が、内部電極集電体コア部、電解質を含むリチウムイオン供給コア部、または充填コア部を備える請求項43に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 47】

前記内部電極集電体コア部が、カーボンナノチューブ、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た請求項46に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 48】

前記リチウムイオン供給コア部が、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 49】

前記リチウムイオン供給コア部が、液体電解質及び多孔性担体を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 50】

前記電解質が、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルホルメート（MF）、ブチロラクトン（BL）、スルホラン、メチルアセテート（MA）、またはメチルプロピオネート（MP）を使用した非水電解液；PEO、PVdF、PVdF HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電

10

20

30

40

50

解質；およびPEO、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリエーテルイミン(PEI)、ポリエチレンスルフィド(PES)またはポリビニルアセテート(PVAc)を使用した固体電解質；から選択された電解質を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項51】

前記電解質が、リチウム塩をさらに含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項52】

前記リチウム塩が、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項51に記載のケーブル型二次電池。

10

【請求項53】

前記充填コア部が、ワイヤ、繊維状、粉末状、メッシュ、または発泡体の形状を有する高分子樹脂、ゴム、または無機物から形成される請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項54】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極であるか、または、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である請求項1に記載のケーブル型二次電池。

【請求項55】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極である場合、  
前記内部電極活物質は、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<sub>x</sub>)；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、

20

前記外部電極活物質は、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、及びLiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1y</sub>M<sub>2z</sub>O<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>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、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、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に記載のケーブル型二次電池。

30

【請求項56】

前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である場合、

前記内部電極活物質は、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、及びLiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1y</sub>M<sub>2z</sub>O<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>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、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、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

前記外部電極活物質は、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<sub>x</sub>)；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む請求項1に記載のケーブル型二次電池。

【請求項57】

前記分離層が、電解質層またはセパレータである請求項1に記載のケーブル型二次電池

50

。

## 【請求項 58】

前記電解質層が、PEO、PVdF、PVdF HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用した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）、ポリエーテルイミン（PEI）、ポリエチレンスルフィド（PES）またはポリビニルアセテート（PVAc）を使用した固体電解質；から選択された電解質を含む請求項 57 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 59】

前記電解質層が、リチウム塩をさらに含む請求項 57 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 60】

前記リチウム塩が、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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からなる群より選択されたいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 59 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 61】

前記セパレータが、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン ブテン共重合体、エチレン ヘキセン共重合体及びエチレン メタクリレート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から形成された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から形成された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に形成され、かつ無機物粒子とバインダー高分子との混合物を含む多孔性コーティング層を備えたセパレータである請求項 57 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 62】

前記多孔性高分子基材が、多孔性高分子フィルム基材または多孔性不織布基材である請求項 61 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 63】

前記外部電極の外表面を囲んでいる保護被覆をさらに含む請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 64】

前記保護被覆が、高分子樹脂から形成された請求項 63 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 65】

前記高分子樹脂が、PET、PVC、HDPE 及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む請求項 64 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 66】

前記保護被覆が、水分遮断層をさらに含む請求項 64 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 67】

前記水分遮断層が、アルミニウムまたは液晶高分子から形成された請求項 66 に記載のケーブル型二次電池。

## 【請求項 68】

電解質を含むリチウムイオン供給コア部；

前記リチウムイオン供給コア部の外表面を囲んで巻き取られた 1 つ以上のワイヤ型内部集電体、及び前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備える内部電極；並びに

前記内部電極の外表面を囲んで螺旋状に巻き取られており、電極の短絡を防止する分離層

10

20

30

40

50

と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項 69】

互いに平行に配置された 2 以上の内部電極；及び

前記内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られ、電極の短絡を防止する分離層と外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項 70】

電解質を含む 2 以上のリチウムイオン供給コア部；

前記リチウムイオン供給コア部の外周を囲んで巻き取られた 1 つ以上の内部集電体、及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層をそれぞれ備え、互いに平行に配置された 2 以上の内部電極；並びに

前記内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られ、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項 71】

(S1) ワイヤ型内部集電体と、前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層とを一緒に巻き取って中空の内部電極を得る工程；

(S2) 電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体を得る工程；

(S3) 前記内部電極の外周に、前記分離層 - 外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を得る工程；

(S4) 前記電極組立体の外周に保護被覆を形成する工程；並びに

(S5) 前記内部電極の中空部に電解質溶液を注入してリチウムイオン供給コア部を形成する工程；を含むケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 72】

(S1) リチウムイオン供給コア部を形成する工程；

(S2) 前記リチウムイオン供給コア部の外周に、ワイヤ型内部集電体と、前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層とを一緒に巻き取って内部電極を得る工程；

(S3) 電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体を得る工程；

(S4) 前記内部電極の外周に、前記分離層 - 外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を得る工程；並びに

(S5) 前記電極組立体の外周に保護被覆を形成する工程；を含むケーブル型二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変形が自在なケーブル型二次電池及びその製造方法に関し、より詳しくは、外部電極と分離層とを互いに接合して一体化した分離層 - 外部電極積層体を含むケーブル型二次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

本出願は、2013年5月7日出願の韓国特許出願第10-2013-0051560号、及び2014年5月7日出願の韓国特許出願第10-2014-0054273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

10

20

30

40

50

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換して貯蔵しておき、必要なときに電気を作る装置である。充電を繰り返すことができるという意味で「充電式電池 (rechargeable battery)」とも呼ばれる。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な利点と環境的な利点を共に提供する。

10

【0004】

現在、二次電池は低い電力を要する所に使用されている。例えば、自動車の始動を補助する機器、携帯用装置、道具、無停電電源装置が挙げられる。近年の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、従来多く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伸びている。また、環境汚染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ているが、これら次世代自動車は二次電池を使用することで、コストと重量を下げ、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殆どである。二次電池が、負極、正極及び分離膜から構成された電極組立体を円筒型または角形の金属缶または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収納し、前記電極組立体に電解質を注入して製造されるためである。したがって、このような二次電池の装着には一定空間が必要となるため、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制約となる。そこで、形態の変形が容易な新たな形態の二次電池が求められている。

20

【0006】

このような要求に応じて、断面の直径に対する長さの比が非常に大きい電池である線型電池が提案された。韓国特許公開第2005-99903号は、内部電極、外部電極、及びこれら電極の間に介在された電解質層から構成される可変型電池を開示しているが、可撓性が良くない。また、前記線型電池は、電解質層の形成にポリマー電解質を使用するため、電極の活物質に電解質が流入し難くて電池の抵抗が増加し、容量特性及びサイクル特性が低下する問題がある。

30

【0007】

また、ケーブル型二次電池を形成するとき、内部電極と外部電極との間に介在された分離層と前記外部電極との間に不均一な間隔が発生するが、このような間隔によって外部電極活物質層に電解液が円滑に流入できず、電池性能が悪化し得る問題がある。

【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、変形が容易であり、二次電池の安定性及び優れた性能を維持できるように外部電極と分離層とが一体化するように圧縮することで、分離層と外部電極との間の不均一な間隔を最小化すると共に、外部電極と密着した分離層が電解液を吸収して外部電極活物質層への均一な電解液の供給を誘導するケーブル型二次電池及びその製造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】

上記の課題を達成するため、本発明の一態様によれば、内部電極；及び前記内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層-外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池が提供される。

50

## 【0010】

このとき、前記シート型の分離層 - 外部電極積層体は、一方向に延びたストリップ構造であり得る。

## 【0011】

また、前記シート型の分離層 - 外部電極積層体は、互いに重ならないように螺旋状に巻き取られて形成されるか、または、互いに重なるように螺旋状に巻き取られて形成される。

## 【0012】

また、前記分離層 - 外部電極積層体は、前記分離層と前記外部電極とが15ないし300 N/mの剥離強度 (peel strength) を有して一体化するように圧縮して形成することができる。

10

## 【0013】

また、前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含むことができる。

## 【0014】

このとき、前記分離層 - 外部電極積層体は、前記分離層と前記外部電極活物質層とが互いに当接して形成され得る。

## 【0015】

ここで、前記分離層 - 外部電極積層体は、前記外部集電体の他面に形成された高分子フィルム層をさらに含むことができる。

20

## 【0016】

このとき、前記高分子フィルム層は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリアミドからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物から形成することができる。

## 【0017】

また、前記外部集電体は、メッシュ型集電体であり得る。

## 【0018】

また、前記分離層の幅と長さは、前記外部集電体の幅と長さより大きくなり得る。

## 【0019】

一方、前記外部集電体は、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含むことができる。

30

## 【0020】

このとき、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 (graphene) からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

## 【0021】

また、前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVdF-co-HFP)、ポリフッ化ビニリデン-co-トリクロロエチレン (PVdF-co-TCE)、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート (PVAc)、エチレンビニルアセテート共重合体 (polyethylene-co-vinyl acetate)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、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 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 及びポリアミドからなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

40

## 【0022】

50

また、前記外部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部を形成することができる。

【0023】

このとき、前記複数の凹部は、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有し得る。

【0024】

また、前記外部集電体は、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；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；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Pd/Ag、Cr、Ta、Cu、BaまたはITO (Indium Tin Oxide) 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；から製造することができる。

10

【0025】

このとき、前記導電材は、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、ポリ窒化硫黄、ITO、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0026】

また、前記伝導性高分子は、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からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

20

【0027】

一方、前記内部電極は、1つ以上の内部集電体、及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備えるものであり得る。

【0028】

ここで、前記内部集電体は、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含むことができる。

【0029】

また、前記内部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部を形成することができる。このとき、前記複数の凹部は、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有し得る。

30

【0030】

一方、前記内部電極は、前記内部電極活物質層が前記内部集電体の全体表面に形成されるか、または、前記内部電極活物質層が巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成され得る。

【0031】

また、前記内部電極は、前記内部電極活物質層の表面に形成された高分子支持層をさらに含むことができる。

【0032】

このとき、前記高分子支持層は、孔の大きさが0.01  $\mu\text{m}$  ないし10  $\mu\text{m}$ 、及び孔度が5ないし95%の多孔性高分子層であり得る。

40

【0033】

また、前記高分子支持層は、極性線状高分子、オキサイド系線状高分子またはこれらの混合物を含むことができる。

【0034】

このとき、前記極性線状高分子は、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン co-トリクロロエチレン、ポリエチレンイミン(PEI)、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、ポリアリレート及びポリ p フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混

50

合物であり得る。

【0035】

また、前記オキサイド系線状高分子は、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリオキシメチレン及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0036】

また、前記内部集電体は、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；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；若しくは伝導性高分子から製造されたものであり得る。

10

【0037】

このとき、前記導電材は、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、ポリ窒化硫黄、ITO、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0038】

また、前記伝導性高分子は、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からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0039】

一方、前記内部電極は、中心部に空間が形成されている中空型構造であり得る。

20

【0040】

このとき、前記内部電極は、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型の内部集電体、または螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート型の内部集電体を含むことができ、前記内部電極は、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた2個以上のワイヤ型の内部集電体を含むことができる。

【0041】

また、前記内部電極の内部に形成されている空間に、内部電極集電体コア部、電解質を含むリチウムイオン供給コア部、または充填コア部を形成することができる。

【0042】

このとき、前記リチウムイオン供給コア部は、ゲル型ポリマー電解質及び支持体をさらに含むことができ、液体電解質及び多孔性担体をさらに含むことができる。

30

【0043】

一方、前記電解質は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、メチルホルメート（MF）、ブチロラクトン（BL）、スルホラン、メチルアセテート（MA）、またはメチルプロピオネート（MP）を使用した非水電解液；PEO、PVdF、PVdF HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；若しくはPEO、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンスルファイド（PES）またはPVAcを使用した固体電解質；から選択された電解質を含むことができる。

40

【0044】

また、前記電解質は、リチウム塩をさらに含むことができる。

【0045】

このとき、前記リチウム塩は、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi、ククロウ酸リチウム、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からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

50

## 【0046】

一方、前記内部電極が負極であり、外部電極が正極であるか、または、内部電極が正極であり、外部電極が負極であり得る。

## 【0047】

このとき、前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極である場合、内部電極活物質は、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）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つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含み、外部電極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ （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、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、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ 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ことができる。

10

## 【0048】

また、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である場合、内部電極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiMnCoO}_2$ 、及び $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ （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、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、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $x + y + z = 1$ 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、外部電極活物質は、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）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つの活物質またはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

20

## 【0049】

一方、前記分離層は、電解質層またはセパレータであり得る。

30

## 【0050】

このとき、前記電解質層は、PEO、PVdF、PVdF/HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；若しくはPEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体電解質；から選択された電解質を含むことができる。

## 【0051】

また、前記電解質層は、リチウム塩をさらに含むことができる。

## 【0052】

このとき、前記リチウム塩は、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、ク口口ホウ酸リチウム、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からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

40

## 【0053】

また、前記セパレータは、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/ヘキセン共重合体及びエチレン/メタクリレート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から製造された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスル

50

フィド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である高分子から製造された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性コーティング層を備えたセパレータであり得る。

【0054】

このとき、前記多孔性高分子基材は、多孔性高分子フィルム基材または多孔性不織布基材であり得る。

【0055】

一方、前記ケーブル型二次電池は、前記分離層 - 外部電極積層体の外面を囲むように形成された保護被覆をさらに含むことができる。

10

【0056】

ここで、前記保護被覆は、高分子樹脂から形成することができる。

【0057】

このとき、前記高分子樹脂は、PET、PVC、HDPE及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

【0058】

また、前記保護被覆は、水分遮断層をさらに含むことができる。

【0059】

このとき、前記水分遮断層は、アルミニウムまたは液晶高分子から形成することができる。

20

【0060】

一方、本発明の他の態様によれば、電解質を含むリチウムイオン供給コア部；前記リチウムイオン供給コア部の外面を囲んで巻き取られた1つ以上のワイヤ型内部集電体及び前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備える内部電極；並びに前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池が提供される。

【0061】

一方、本発明のさらに他の態様によれば、互いに平行に配置された2以上の内部電極；及び前記内部電極の外面を一緒に囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池が提供される。

30

【0062】

また、本発明のさらに他の態様によれば、電解質を含む2以上のリチウムイオン供給コア部；それぞれの前記リチウムイオン供給コア部の外面を囲んで巻き取られた1つ以上の内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備え、互いに平行に配置された2以上の内部電極；並びに前記内部電極の外面を一緒に囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池が提供される。

40

【0063】

また、本発明のさらに他の態様によれば、(S1)内部電極活物質層が表面に形成されたワイヤ型内部集電体を巻き取って中空の内部電極を用意する段階；(S2)電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体を用意する段階；(S3)前記内部電極の外面に、前記分離層 - 外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を形成する段階；(S4)前記電極組立体の外面に保護被覆を形成する段階；及び(S5)前記内部電極の中空部に電解質を注入してリチウムイオン供給

50

コア部を形成する段階；を含むケーブル型二次電池の製造方法が提供される。

【0064】

また、本発明のさらに他の態様によれば、(S1)リチウムイオン供給コア部を形成する段階；(S2)前記リチウムイオン供給コア部の外面に、内部電極活物質層が表面に形成されたワイヤ型内部集電体を巻き取って内部電極を形成する段階；(S3)電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層-外部電極積層体を用意する段階；(S4)前記内部電極の外面に、前記分離層-外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を形成する段階；及び(S5)前記電極組立体の外面に保護被覆を形成する段階；を含むケーブル型二次電池の製造方法が提供される。

10

【発明の効果】

【0065】

本発明によれば、外部電極と分離層とを接合して一体化することで、外部電極と分離層との間の間隔を最小化することができ、最終的には電池の厚さを減少させて、電池内の抵抗を減少させイオン伝導度を向上させる。

【0066】

また、外部電極と密着した分離層が微細孔を通じて電解液を吸収し、外部電極活物質層への均一な電解液の供給を誘導することで、ケーブル型二次電池の安定性及び性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0067】

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】一般的な内部集電体を備えるケーブル型二次電池の概略的な断面図であって、内部電極、分離層及び外部電極を示した図である。

【図2】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の概略的な断面図であって、内部電極及び分離層-外部電極積層体を示した図である。

【図3】本発明の一実施例によるケーブル型二次電池の概略的な断面図であって、内部電極及び分離層-外部電極積層体を示した図である。

30

【図4】本発明の一実施例による1つの巻き取られたワイヤ型内部集電体を有するケーブル型二次電池を示した図である。

【図5】本発明の一実施例による2つ以上の巻き取られたワイヤ型内部集電体を有するケーブル型二次電池を示した図である。

【図6】本発明の他の実施例による1つの巻き取られたワイヤ型内部集電体を有するケーブル型二次電池を示した図である。

【図7】本発明の一実施例による分離層-外部電極積層体を示した図である。

【図8】本発明の一実施例により、内部電極の外面にシート型の分離層-外部電極積層体が巻き取られた様子を概略的に示した図である。

【図9】本発明の一実施例による複数の内部電極を有するケーブル型二次電池の断面を概略的に示した図である。

40

【図10】本発明の実施例及び比較例によって製造されたケーブル型二次電池の充電時、正規化した容量に対する電圧プロファイルを示したグラフである。

【図11】本発明の実施例及び比較例によって製造されたケーブル型二次電池の放電時、正規化した容量に対する電圧プロファイルを示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0068】

以下、本発明を図面に基づいて詳しく説明する。本明細書及び請求範囲に使用さ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

50

術的な思想に応ずる意味及び概念で解釈されねばならない。

【0069】

したがって、本明細書に記載された構成は、本発明の最も望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想の全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。

【0070】

従来のケーブル型二次電池は、内部電極と外部電極との間に電解質層を備え、これら電解質層は短絡を防止するために内部電極と外部電極とを隔離させねばならないため、一定水準の機械的物性を有するゲル型高分子電解質や固体高分子電解質を使用する必要がある。しかし、このようなゲル型高分子電解質や固体高分子電解質は、リチウムイオン源としての性能が優れないため、電極活物質層にリチウムイオンを十分供給するためには電解質層の厚さが増加するしかなく、電解質層の厚さの増加によって電極間の間隔が広がり、かえって抵抗が増加し電池性能の低下をもたらすという問題があった。

10

【0071】

このような問題を解決するため、開放構造の内部集電体の内部に電解質を含むリチウムイオン供給コア部を備え、リチウムイオン供給コア部の電解質が内部集電体を通過して内部電極活物質層及び外部電極活物質層に到達するようにした。

【0072】

一方、図1ないし図8を参照すれば、従来の開放構造の内部集電体4を備えるケーブル型二次電池の場合、内部集電体4の凹凸によって分離層3と外部電極1、2との間に間隔が存在するしかなく、分離層3と外部電極1、2との間に存在する不均一な間隔は、電解液を注入するとき、外部電極活物質層2への電解液の伝達に妨害となる。このような問題のため、二次電池は充放電のとき不規則な充放電挙動を見せ、結局、所望の電池性能を具現できない。

20

【0073】

しかし、本発明によれば、外部電極15と分離層13とを予め接合して一体化させた分離層-外部電極積層体10を備えることで、分離層13と外部電極15との間の間隔を一定に維持でき、外部電極活物質層12に密着した分離層13が内部電極20から電解液を吸収して外部電極活物質層12に均一な電解液の供給を誘導することができる。

【0074】

すなわち、本発明によるケーブル型二次電池は、内部電極；及び前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層-外部電極積層体；を含む。

30

【0075】

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。

【0076】

このとき、前記シート型の分離層-外部電極積層体は、一方向に延びたストリップ(strip、帯)構造であり得る。

40

【0077】

また、前記シート型の分離層-外部電極積層体は、互いに重ならないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。このとき、前記シート型の分離層-外部電極積層体は、電池の性能が低下しないように前記シート型の分離層-外部電極積層体の幅の2倍以内の間隔を置いて互いに離隔し、重ならないように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

【0078】

また、前記シート型の分離層-外部電極積層体は、互いに重なるように螺旋状に巻き取られて形成され得る。このとき、前記シート型の分離層-外部電極積層体は、電池の内部抵抗の過度な上昇を抑制するため、互いに重なる部分の幅が前記シート型の分離層-外部電極積層体の幅の0.9倍以内になるように螺旋状に巻き取られて形成され得る。

50

## 【0079】

また、前記外部電極は、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含むことができる。

## 【0080】

また、前記内部電極は、1つ以上の内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備えることができる。

## 【0081】

また、前記分離層 - 外部電極積層体10は、分離層13と外部電極15とを接合して一体化するが、一例として、シート型の分離層 - 外部電極積層体10は、分離層13と外部電極15とをロールプレス方法を用いたラミネート工程で接合して一体化することで形成され得る。

10

## 【0082】

このとき、前記外部電極活物質層に含まれたバインダー、または、分離層としての無機物粒子及びバインダーからなるセパレータから溶出したバインダーが、前記分離層と外部電極との界面にさらに強い接着力を与える。

## 【0083】

ここで、前記分離層 - 外部電極積層体10は、前記分離層13と前記外部電極15とが15ないし300N/mの剥離強度を有して一体化するように圧縮して形成することができる。このような数値範囲の剥離強度を満足すれば、分離層と外部電極とが互いに離隔しない適切な程度の接着力が形成されることで、分離層と外部電極とを接着して一体化することができる。

20

## 【0084】

一方、前記分離層13は、前記外部電極11、12より幅と長さをより大きく設計することで、内部電極20に巻き取るとき、外部電極11、12と内部電極20との短絡を防止することができる。より詳しくは、分離層13と外部電極11、12との幅の差 $w_1$ 及び長さの差 $w_2$ を0.1mm以上になるように設計することができる。

## 【0085】

また、前記分離層 - 外部電極積層体10は、前記分離層13と前記外部電極活物質層12とが互いに当接して形成されたものであり得る。

## 【0086】

さらに、図示していないが、前記分離層 - 外部電極積層体10は、外部電極活物質層12が形成されていない外部集電体11の他面に高分子フィルム層をさらに形成することができる。

30

## 【0087】

このような高分子フィルム層は、シート型の外部集電体が金属である場合、外部の曲げ又はねじれなどのストレスから電極の断線を防止し、ケーブル型二次電池の柔軟性を向上させる。

## 【0088】

このとき、前記高分子フィルム層は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びポリアミドからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物から形成されるものであり得るが、これに限定されない。

40

## 【0089】

一方、ケーブル型二次電池に分離層が適用される場合、内部電極の外面にシート型の分離層が巻き取られて形成されるため、分離層同士が重なる部分と互いに重ならない部分が生じる。

## 【0090】

従来は、分離層が互いに重ならない部分の場合、ケーブル型二次電池を曲げたりねじれるとき、分離層間の境界部分が広がり、このとき内部電極と外部電極とが互いに接触して内部短絡が生じる恐れがあった。このような現象を防止するために分離層同士が重なるように巻き取ると、分離層が厚くなって電池のイオン伝導度が低下するという他の問題が生

50

じた。

【0091】

しかし、本発明のように分離層13と外部電極15とを予め接合して一体化した分離層-外部電極積層体10を適用すれば、ケーブル型二次電池が曲げられても、分離層と外部電極とが一体的に動くため、内部電極と外部電極との接触による内部短絡の発生を防止することができる。その結果、電池の柔軟性向上に望ましく働き、分離層が互いに重なることを最小化できるため、電池のイオン伝導度の面でも望ましく働いて電池性能の向上に寄与するようになる。

【0092】

さらに、外部電極に過酷な曲げ(extreme bending stress)のようなストレスが加えられたとき、外部電極活物質層が外部集電体から脱離することがあるが、本発明では分離層と外部電極とが一体化しているため、前記分離層が外部電極活物質層に作用する外部ストレスに対する緩衝作用を果たすようになる。

10

【0093】

一方、ケーブル型二次電池に曲げ又はねじれなどの外力が作用すれば、電極活物質層が電極集電体から脱離する現象が生じる恐れがある。したがって、電極の柔軟性のために電極活物質層に多量のバインダー成分が含まれるようになるが、このような多量のバインダーは電解液によって膨れ(swelling)現象を起こして電極集電体から脱離し易くなり、電池性能の低下をもたらす恐れがある。

【0094】

したがって、電極活物質層と電極集電体との間の接着力を向上させるために、前記内部集電体及び前記外部集電体の少なくとも1つは、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含むことができる。

20

【0095】

このとき、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つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含むことができる。

【0096】

また、前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンco-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つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

30

【0097】

また、前記内部集電体及び前記外部集電体の表面積を増加させるため、少なくとも一面に、複数の凹部を形成することができる。このとき、前記複数の凹部は、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有し得る。すなわち、互いに離隔して長さ方向に形成された連続的なパターンの凹部を有するか、または、複数の孔が形成された断続的なパターンを有し得る。前記複数の孔は円形であってもよく、多角形であってもよい。

40

【0098】

一方、前記内部電極は、内部に空間が形成されている中空型構造であり得る。

【0099】

このとき、前記内部電極は、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型の内部集電体、または螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート型の内部集電体を含むことができる。

【0100】

50

また、前記内部電極は、互いに交差するように螺旋状に巻き取られた2個以上のワイヤ型の内部集電体を含むことができる。

【0101】

また、前記内部電極の内部に形成されている空間に、内部電極集電体コア部が形成され得る。

【0102】

このとき、前記内部電極集電体コア部は、カーボンナノチューブ、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；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；若しくは伝導性高分子から製造することができる。

10

【0103】

また、前記内部電極の内部に形成されている空間に、電解質を含むリチウムイオン供給コア部が形成され得る。

【0104】

このとき、前記リチウムイオン供給コア部は、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含むことができる。

【0105】

また、前記リチウムイオン供給コア部は、液体電解質及び多孔性担体を含むことができる。

【0106】

また、前記内部電極の内部に形成されている空間に、充填コア部を形成することができる。

20

【0107】

前記充填コア部は、上述した内部電極集電体コア部及びリチウムイオン供給コア部を形成する材料の外に、ケーブル型二次電池において多様な性能を改善させるための材料、例えば、高分子樹脂、ゴム、無機物などを、ワイヤ型、繊維状、粉末状、メッシュ、発泡体などの多様な形状で形成することができる。

【0108】

一方、本発明の一実施例によるケーブル型二次電池100、200、300は、電解質を含むリチウムイオン供給コア部110、210、310；前記リチウムイオン供給コア部110、210、310の外面を囲んで巻き取られた1つ以上のワイヤ型内部集電体120、220、320、及び前記ワイヤ型内部集電体の表面120、220、320に形成された内部電極活物質層130、230、330を備える内部電極；並びに前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層-外部電極積層体140、240、340；を含む。

30

【0109】

本発明の一実施例による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伸びた線型構造を有し得る。本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、可撓性を有するため、変形が自在である。ここで、所定の形状とは、特に形状を制限しないということであり、本発明の本質から逸脱しない如何なる形状も可能であるという意味である。

40

【0110】

このとき、前記内部電極は、前記内部電極活物質層が前記内部集電体の全体表面に形成されるか、または、前記内部電極活物質層が巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成され得る。

【0111】

そのうち、前記内部電極活物質層がワイヤ型内部集電体の全体表面に形成された構造は、図4に示されたように、1つのワイヤ型内部集電体120がリチウムイオン供給コア部

50

110の外面に巻き取られる前に、予めワイヤ型内部集電体120の表面に内部電極活物質層130が形成されても良く、図5に示されたように、内部電極活物質層230が表面に形成された2つ以上のワイヤ型内部集電体220が交差して巻き取られても良い。このように2つ以上のワイヤ型内部集電体220と一緒に巻き取られる場合、電池のレート特性の向上に適する。

【0112】

また、前記内部電極活物質層が、巻き取られたワイヤ型内部集電体の外面を囲んで形成された構造は、図6に示されたように、リチウムイオン供給コア部310の外面にワイヤ型内部集電体320を巻き取った後、巻き取られたワイヤ型内部集電体320の外面を内部電極活物質層330で囲むように形成することもできる。

10

【0113】

このとき、前記内部電極は、前記内部電極活物質層の表面に形成された高分子支持層をさらに含むことができる。

【0114】

本発明の一実施例によって前記内部電極活物質層の表面に前記高分子支持層をさらに含めば、前記内部電極としてワイヤ型内部電極が巻き取られた形態で採用される場合や、ケーブル型二次電池が外力などにより曲げられても、内部電極活物質層の表面にクラック(c r a c k)が生じる現象が著しく防止される。それにより、内部電極活物質層の脱離現象が一層防止され、電池の性能をさらに改善することができる。さらに、前記高分子支持層は多孔性の構造を有し得、このとき、内部電極活物質層への電解液の流入を円滑にして電極抵抗の増加を防止することができる。

20

【0115】

ここで、前記高分子支持層は、極性線状高分子、オキサイド系線状高分子またはこれらの混合物を含むことができる。

【0116】

このとき、前記極性線状高分子は、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、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-co-トリクロロエチレン、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、ポリアリレート及びポリ-p-フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

30

【0117】

また、前記オキサイド系線状高分子は、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及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物であり得る。

【0118】

また、前記高分子支持層は、孔の大きさが0.01 $\mu$ mないし10 $\mu$ mであり、及び気孔度が5ないし95%の多孔性高分子層であり得る。

【0119】

また、前記多孔性高分子層の多孔性構造は、その製造過程で、非溶媒(non-solvent)による相分離または相転換を通じて形成され得る。

40

【0120】

一例として、高分子であるフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を溶媒として作用するアセトンに添加し、10重量%の固形分含量になる溶液を用意する。その後、非溶媒として水またはエタノールを、用意した溶液に2ないし10重量%ほど添加して高分子溶液を製造することができる。

【0121】

このような高分子溶液がコーティングされた後、蒸発する過程で、相転換しながら非溶媒と高分子とが相分離した部分において、非溶媒が占める領域が孔になる。したがって、非溶媒と高分子との溶解度程度、及び非溶媒の含量によって孔の大きさを調節することが

50

できる。

【0122】

一方、本発明のワイヤ型内部集電体120、220、320としては、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；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；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。

【0123】

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、または電気化学反応に必要な電子を供給する役割をするものであって、一般に銅や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、銅や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に優れる。また、金属集電体に代替して高分子集電体を使用して電池の軽量化を達成することができる。

10

【0124】

このような導電材としては、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、ポリ窒化硫黄、ITO、銀、パラジウム及びニッケルなどが使用可能であり、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

【0125】

本発明の外部集電体として、メッシュ型集電体を使用することができる。

【0126】

また、このような外部集電体としては、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素または銅；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；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、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；から製造されたものを使用することができる。

30

【0127】

一方、前記リチウムイオン供給コア部110は、電解質を含む。このような電解質としては、その種類を特に限定しないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、ブチロラクトン、スルホラン、メチルアセテート、またはメチルプロピオネートを使用した非水電解液；PEO、PVdF、PVdF HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；若しくはPEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体電解質；などを使用することができる。また、このような電解質は、リチウム塩をさらに含むことができるが、このようなりチウム塩としては、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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などを使用することが望ましい。また、このようなりチウムイオン供給コア部110は電解質のみから構成でき、液相の電解液である場合は、多孔質の担体を使用して構成することもできる。

40

【0128】

前記内部電極が負極であり、外部電極が正極であるか、または、内部電極が正極であり、外部電極が負極であり得る。

【0129】

50

本発明の電極活物質層は集電体を通じてイオンを移動させる作用をし、これらイオンの移動は電解質層からのイオンの吸蔵及び電解質層へのイオンの放出を通じた相互作用による。

【0130】

このような電極活物質層は、負極活物質層と正極活物質層とに区分することができる。

【0131】

具体的に、前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極である場合、前記内部電極活物質層は負極活物質として、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<sub>x</sub>)；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むことができ、前記外部電極活物質層は正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、及びLiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1y</sub>M<sub>2z</sub>O<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>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、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、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ことができる。

10

【0132】

また、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である場合は、内部電極活物質層が正極活物質層になり、外部電極活物質層が負極活物質層になる。

20

【0133】

電極活物質層は、電極活物質、バインダー及び導電材を含み、集電体と結合して電極を構成する。電極に、外部の力によって折られるか又は酷く曲げられるなどの変形が起きる場合、電極活物質の脱離が生じ、このような電極活物質の脱離によって電池性能及び電池容量が低下することがある。しかし、螺旋状に巻き取られたシート型外部集電体または巻き取られたメッシュ型外部集電体が弾性を有し、外部の力による変形の際に力を分散する役割を果たすため、電極活物質層に対する変形を抑え、それにより活物質の脱離を予防することができる。

30

【0134】

本発明の分離層は、電解質層またはセパレータを使用することができる。

【0135】

このようなイオンの通路になる電解質層としては、PEO、PVdF、PVdF/HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用したゲル型高分子電解質；若しくはPEO、PPO、PEI、PESまたはPVAcを使用した固体電解質；などを使用する。固体電解質のマトリクスは、高分子またはセラミックガラスを基本骨格にすることが望ましい。一般的な高分子電解質の場合は、イオン伝導度が満足されても、反応速度の面でイオンの移動が遅すぎることがあり得るため、固体よりはイオンの移動が容易なゲル型高分子電解質を使用することが望ましい。しかし、ゲル型高分子電解質は機械的特性が良好ではなく、それを補うために支持体を含むことができ、支持体としては孔構造の支持体または架橋高分子を使用することができる。本発明の電解質層はセパレータの役割を果たせるため、別途のセパレータを使用しなくても良い。

40

【0136】

本発明の電解質層は、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、その非制限的な例としては、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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などが挙げられる。

50

## 【0137】

前記セパレータとしては、その種類を限定しないが、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン ブテン共重合体、エチレン ヘキセン共重合体及びエチレン メタクリレート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から製造された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から製造された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性コーティング層を備えたセパレータなどを使用することができる。

10

## 【0138】

このとき、無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された前記多孔性コーティング層では、無機物粒子同士が互いに結着した状態を維持できるように、バインダー高分子がこれらを互いに付着（すなわち、バインダー高分子が無機物粒子同士の間を連結及び固定）しており、また、前記多孔性コーティング層は高分子バインダーによって前記多孔性高分子基材と結着した状態を維持する。このような多孔性コーティング層の無機物粒子は、実質的に互いに接触した状態で最密充填された構造で存在し、無機物粒子同士が接触した状態で生じるインタースティシャル・ボリューム（interstitial volume）が前記多孔性コーティング層の孔になる。

20

## 【0139】

特に、リチウムイオン供給コア部のリチウムイオンが外部電極にも容易に伝達されるためには、前記ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から製造された多孔性高分子基材に該当する不織布材質のセパレータを使用することが望ましい。

## 【0140】

本発明は、保護被覆150、250、350を備える。保護被覆は、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外部集電体の外面に形成する。前記保護被覆150、250、350としては、水分遮断層を含む通常の高分子樹脂を使用することができる。このとき、前記水分遮断層としては、水分遮断性能に優れたアルミニウムや液晶高分子などが使用でき、前記高分子樹脂としては、PET、PVC、HDPEまたはエポキシ樹脂などが使用できる。

30

## 【0141】

以下、一実施例によるケーブル型二次電池及びその製造方法を図4を参照して説明する。

## 【0142】

一実施例による本発明のケーブル型二次電池100は、電解質を含むリチウムイオン供給コア部110；前記リチウムイオン供給コア部110の外面を囲んで巻き取られた1つのワイヤ型内部集電体120、及び前記ワイヤ型内部集電体120の表面に形成された内部電極活物質層130を備える内部電極；並びに前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが接合して一体化した分離層-外部電極積層体140；を備える。

40

## 【0143】

まず、内部電極活物質層130が表面に形成されたワイヤ型内部集電体120を巻き取って中空の内部電極を用意する（S1）。

## 【0144】

前記ワイヤ型内部集電体120の表面に内部電極活物質層130を形成する方法として

50

は一般的なコーティング方法が適用でき、具体的には電気メッキ (electroplating) または陽極酸化処理 (anodic oxidation process) 法が使用可能であるが、活物質を含む電極スラリーをコンマコーター (comma coater) またはスロットダイコーター (slot die coater) を用いてコーティングする方法で製造することが望ましい。また、活物質を含む電極スラリーである場合は、ディップコーティング (dip coating) または押出機を使用する押出コーティング法で製造することもできる。

【0145】

次いで、電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体 140 を用意する (S2)。

10

【0146】

このとき、前記外部電極活物質層を外部集電体に形成する方法としては、上述した内部電極活物質層のコーティング方法が適用でき、前記外部電極シートに高分子電解質層からなる分離層を形成した後、ロールプレスを用いたラミネート処理を通じて分離層 - 外部電極積層体 140 を製造する。

【0147】

次いで、前記内部電極の外面に、前記分離層 - 外部電極積層体 140 を螺旋状に巻き取って電極組立体を形成する (S3)。

【0148】

次いで、前記電極組立体の外表面を囲むように保護被覆 150 を形成する (S4)。

20

【0149】

前記保護被覆 150 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。前記保護被覆 150 としては、上述したように水分遮断層を含む通常の高分子樹脂を使用することができる。

【0150】

次いで、前記内部電極の中空部に電解質を注入してリチウムイオン供給コア部 110 を形成する (S5)。

【0151】

このように、前記リチウムイオン供給コア部 110 は、電極組立体の外表面に保護被覆 150 まで形成された後に電解液を注入することで形成することもできるが、巻き取られたワイヤ型内部電極を形成する前に、高分子電解質を押出機などを使用してワイヤ状に予め形成するか、または、スポンジ材質のワイヤ状の担体を用意した後、それに非水電解液を注入して予め形成することもでき、または、内部電極を用意した後、内部電極の中空部に非水電解液を注入することでリチウムイオン供給コア部 110 を形成することもできる。

30

【0152】

次いで、電解液注入部を完全に密封してケーブル型二次電池を製造する。

【0153】

以下、さらに他の可能な実施例を説明する。

【0154】

本発明の一実施例によるケーブル型二次電池は、互いに平行に配置された2以上の内部電極；及び前記内部電極の外表面を一緒に囲んで螺旋状に巻き取られて形成され、電極の短絡を防止する分離層と外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含む。

40

【0155】

さらに、図9を参照すれば、本発明のさらに他の実施例による本発明のケーブル型二次電池 400 は、電解質を含む2以上のリチウムイオン供給コア部 410；それぞれの前記リチウムイオン供給コア部 410 の外表面を囲んで巻き取られた1つ以上のワイヤ型内部集電体 420、及び前記ワイヤ型内部集電体 420 の表面に形成された内部電極活物質層 430 を備え、互いに平行に配置された2以上の内部電極；並びに前記内部電極の外表面を

50

緒に囲んで形成され、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成された分離層 - 外部電極積層体 440 ; を含む。

【0156】

このようなケーブル型二次電池 400 は、複数の電極からなる内部電極を備えるため、負極と正極とのバランス調整が容易であり、複数の電極を備えることで断線の可能性を防止することができる。

【実施例】

【0157】

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。

10

【0158】

< 実施例 >

負極活物質として黒鉛、導電材としてデンカブラック及びバインダーとして P V d F がそれぞれ 70 重量%、5 重量% 及び 2.5 重量% で含まれた負極活物質スラリーを製造した後、前記負極活物質スラリーを直径 250  $\mu$ m の銅のワイヤ型集電体の外面にコーティングしてワイヤ型内部電極を製造した。

20

【0159】

製造されたワイヤ型内部電極 4 本を交差するように巻き取ることで、中空のパネ状であって、リチウムイオン供給コア部を備えることができる内部電極を形成した。

【0160】

正極活物質として L i C o O<sub>2</sub>、導電材としてデンカブラック及びバインダーとして P V d F がそれぞれ 80 重量%、5 重量% 及び 1.5 重量% で含まれた正極活物質スラリーを製造した後、前記正極活物質スラリーをアルミニウムホイル上に塗布し、幅 2 mm のシート型外部電極を製造した。

【0161】

その後、無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材からなるシート型セパレータと、前記シート型外部電極とを互いに付着させた後、ロールプレスを用いたラミネート工程を経て前記外部電極と前記セパレータとを接合して一体化したシート型の分離層 - 外部電極積層体を製造した。

30

【0162】

このように製造された分離層 - 外部電極積層体を上述した内部電極の外面に巻き取った。その後、巻き取られた分離層 - 外部電極積層体の外面に、水分遮断層が形成された熱収縮チューブを形成した後、熱を加えて収縮させることで保護被覆層を形成した。

【0163】

その後、非水電解液 ( 1 M L i P F<sub>6</sub>、E C : P C = 1 : 1 ( 体積比 ) ) を、注射器を用いて内部電極の中空部に注入することでリチウムイオン供給コア部を形成し、その後完全に密封することでケーブル型二次電池を製造した。

40

【0164】

< 比較例 >

内部電極の外面に分離層 - 外部電極積層体を巻き取る方法の代わりに、内部電極の外面にセパレータを巻き取って形成した後、その外面にシート型外部電極を巻き取る方法を使用することを除いて、実施例と同様の方法でケーブル型二次電池を製造した。

【0165】

< 電池性能の評価 >

上述した実施例及び比較例によって製造されたケーブル型二次電池に対し、それぞれ 0.2 C の電流密度、4.2 ~ 3.0 V の電圧条件で 100 回充放電実験を行った。

【0166】

50

サイクルによる容量維持率を表 1 に示した。

【 0 1 6 7 】

【 表 1 】

種類	50サイクル後の 容量維持率	100サイクル後の 容量維持率
実施例	88%	85%
比較例	83%	72%

10

【 0 1 6 8 】

表 1 によれば、実施例の容量維持率が比較例の場合より大きく向上したことが分かり、このことから実施例のサイクル寿命特性が一層優れるということが分かる。

【 0 1 6 9 】

また、実施例及び比較例によって製造されたケーブル型二次電池に対し、正規化した容量に対する電圧プロファイルを確認した。

【 0 1 7 0 】

図 10 及び図 11 は、それぞれ本発明の実施例及び比較例によって製造されたケーブル型二次電池の充電時及び放電時、正規化した容量に対する電圧プロファイルを示したグラフである。実施例によって製造されたケーブル型二次電池が比較例の場合より、抵抗が減少したことを確認できる。

20

【 0 1 7 1 】

上記のような結果から、分離層 - 外部電極複合層が適用されることで、電極と分離層との間の間隔を最小化させ、外部電極と密着した分離層の微細孔によって電解液の含浸性が向上し、これにより、ケーブル型二次電池の抵抗が減少し、寿命特性が向上したと考えられる。

【 0 1 7 2 】

以上の説明は本発明の技術思想を例示的に説明したものに過ぎず、本発明が属する技術分野で通常の知識を持つ者であれば、本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で多様な修正及び変形が可能であろう。したがって、本発明に開示された実施例は、本発明の技術思想を限定するものではなく、説明するためのものであり、このような実施例によって本発明の技術思想の範囲が限定されてはならない。本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって解釈されねばならず、それと同等な範囲内の全ての技術思想は本発明の権利範囲に含まれると解釈されねばならない。

30

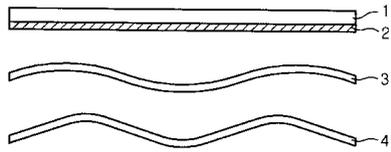
【 符号の説明 】

【 0 1 7 3 】

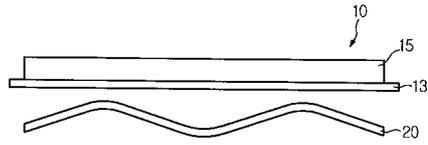
- 1、11：外部集電体
- 2、12：外部電極活物質層
- 3、13：分離層
- 4、20：内部電極
- 10：分離層 - 外部電極積層体
- 15：外部電極
- 100、200、300、400：ケーブル型二次電池
- 110、210、310、410：リチウムイオン供給コア部
- 120、220、320、420：ワイヤ型内部集電体
- 130、230、330、430：内部電極活物質層
- 140、240、340、440：分離層 - 外部電極積層体
- 150、250、350、450：保護被覆

40

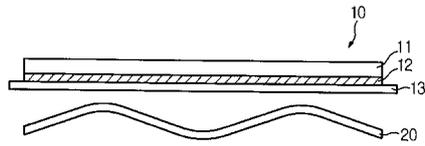
【図1】



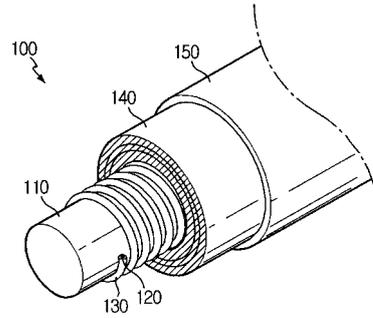
【図2】



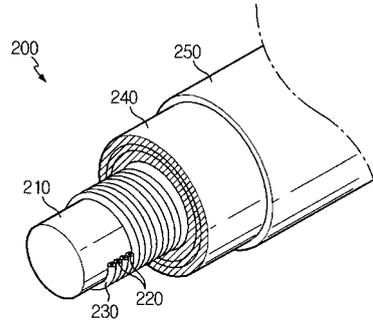
【図3】



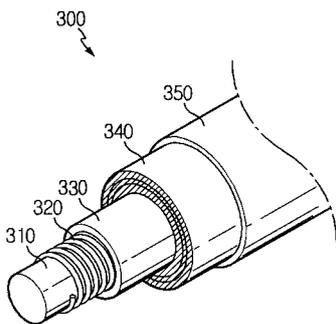
【図4】



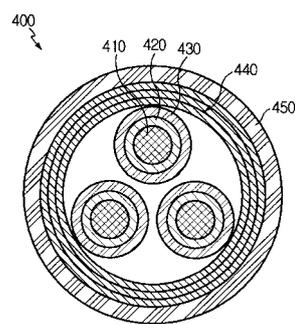
【図5】



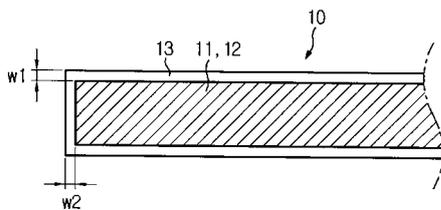
【図6】



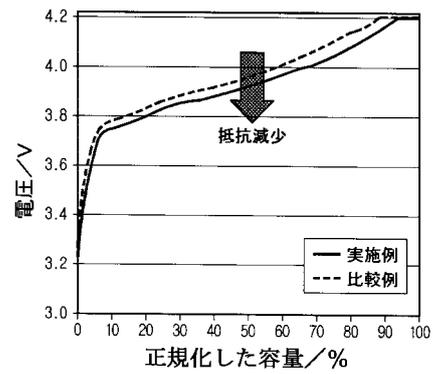
【図9】



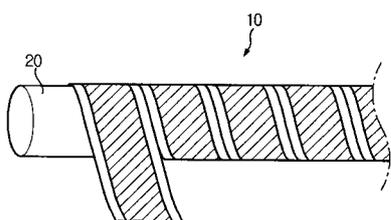
【図7】



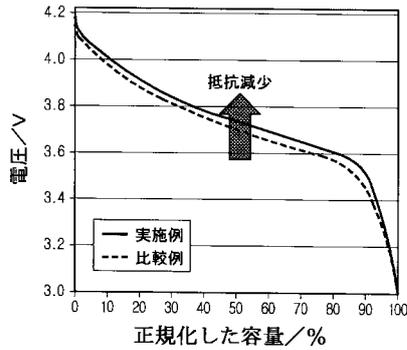
【図10】



【図8】



【図 1 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成26年7月15日(2014.7.15)

## 【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】

内部電極；及び

前記内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られており、電極の短絡を防止する分離層と、外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項 2】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、一方向に延びたストリップ構造である請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 3】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、幅方向に重ならないように螺旋状に巻き取られている請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 4】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、前記シート型の分離層 - 外部電極積層体の幅の 2 倍以内の間隔を置いて互いに離隔し、重ならないように螺旋状に巻き取られている請求項 3 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、幅方向に重なるように螺旋状に巻き取られ

ている請求項 1 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 6】

前記シート型の分離層 - 外部電極積層体が、重なる部分の幅が前記シート型の分離層 - 外部電極積層体の幅の 0.9 倍以内になるように螺旋状に巻き取られている請求項 5 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 7】

前記分離層 - 外部電極積層体が、前記圧縮の間に、前記分離層と前記外部電極との間に 15 ないし 300 N/m の剥離強度を維持することにより形成される請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 8】

前記外部電極が、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 9】

前記分離層 - 外部電極積層体において、前記分離層と前記外部電極活物質層とが互いに当接している請求項 8 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 10】

前記分離層 - 外部電極積層体が、前記外部集電体の他面に形成された高分子フィルム層をさらに含む請求項 9 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 11】

前記高分子フィルム層が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びポリアミドからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物から形成されている請求項 10 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 12】

前記外部集電体が、メッシュ型集電体である請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 13】

前記分離層の幅と長さが、前記外部集電体の幅と長さより大きい請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 14】

前記外部集電体が、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含む請求項 8 ~ 13 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 15】

前記導電材が、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 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む請求項 14 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 16】

前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン *c*o-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ライド、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 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 14 または 15に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 17】

前記外部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部が形成された請求項 8 ~ 16 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 18】

前記複数の凹部が、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有する請求項 17 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 19】

前記連続的なパターンが、長さ方向に互いに離隔している請求項 18 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 20】

前記断続的なパターンが、複数の孔により形成されている請求項 18 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 21】

前記複数の孔が、円形または多角形である請求項 20 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 22】

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；伝導性高分子；Ni、Al、Au、Ag、Pd/Ag、Cr、Ta、Cu、BaもしくはITOである金属粉末を含む金属ペースト；または黒鉛、カーボンブラックもしく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 8 ~ 21 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 23】

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）、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 22 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 24】

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なる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 22 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 25】

前記内部電極が、1 つ以上の内部集電体及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備える請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 26】

前記内部集電体が、導電材及びバインダーからなる下塗層をさらに含む請求項 25 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 27】

前記導電材が、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 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物を含む請求項 26 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 28】

前記バインダーが、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン co-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ライド、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 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 26 または 27に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 29】

前記内部集電体の少なくとも一面に、複数の凹部が形成された請求項 25 ~ 28 のい

れか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 30】

前記複数の凹部が、連続的なパターンを有するか、または、断続的なパターンを有する請求項 29 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 31】

前記連続的なパターンが、長さ方向に互いに離隔している請求項 30 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 32】

前記断続的なパターンが、複数の孔により形成されている請求項 30 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 33】

前記複数の孔が、円形または多角形である請求項 32 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 34】

前記内部電極は、前記内部電極活物質層が前記内部集電体の全体表面に形成されるか、または、前記内部電極活物質層が巻き取られた内部集電体の外面を囲んで形成される構造を有する請求項 25 ~ 33 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 35】

前記内部電極は、前記内部電極活物質層の表面に形成された高分子支持層をさらに含む請求項 25 ~ 34 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 36】

前記高分子支持層は、孔の大きさが  $0.01 \mu\text{m}$  ないし  $10 \mu\text{m}$ 、及び孔度が 5 ないし 95% の多孔性高分子層である請求項 35 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 37】

前記高分子支持層が、極性線状高分子、オキサイド系線状高分子またはこれらの混合物を含む請求項 35 または 36 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 38】

前記極性線状高分子が、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 (PVDF)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン *c*o-トリクロロエチレン、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、ポリアリレート及びポリ *p* フェニレンテレフタルアミドからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 37 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 39】

前記オキサイド系線状高分子が、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及びポリジメチルシロキサンからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 37 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 40】

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た請求項 25 ~ 39 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 41】

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)、銀、パラジウム及びニッケルからなる群より選択されるいずれか 1 つまたはこれらのうち 2 種以上の混合物である請求項 40 に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 42】

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なる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項40に記載のケーブル型二次電池。

【請求項43】

前記内部電極が、中心部に空間が形成されている中空型構造である請求項1～42のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項44】

前記内部電極が、螺旋状に巻き取られた1つ以上のワイヤ型の内部集電体、または螺旋状に巻き取られた1つ以上のシート型の内部集電体を含む請求項43に記載のケーブル型二次電池。

【請求項45】

前記内部電極が、螺旋状に互いに交差した2個以上のワイヤ型の内部集電体を含む請求項43に記載のケーブル型二次電池。

【請求項46】

前記内部電極が、内部電極集電体コア部、電解質を含むリチウムイオン供給コア部、または充填コア部を備える請求項43～45のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項47】

前記内部電極集電体コア部が、カーボンナノチューブ、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た請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項48】

前記リチウムイオン供給コア部が、ゲル型ポリマー電解質及び支持体を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項49】

前記リチウムイオン供給コア部が、液体電解質及び多孔性担体を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項50】

前記電解質が、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルホルメート(MF)、ブチロラクトン(-BL)、スルホラン、メチルアセテート(MA)、またはメチルプロピオネート(MP)を使用した非水電解液；PEO、PVdF、PVdF/HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用した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)、ポリエーテルイミン(PEI)、ポリエチレンスルフィド(PES)またはポリビニルアセテート(PVAc)を使用した固体電解質；から選択された電解質を含む請求項46に記載のケーブル型二次電池。

【請求項51】

前記電解質が、リチウム塩をさらに含む請求項46または50に記載のケーブル型二次電池。

【請求項52】

前記リチウム塩が、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項51に記載のケーブル型二次電池。

【請求項53】

前記充填コア部が、ワイヤ、繊維状、粉末状、メッシュ、または発泡体の形状を有する高分子樹脂、ゴム、または無機物から形成される請求項46または47に記載のケーブル

型二次電池。

【請求項 5 4】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極であるか、または、前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である請求項 1 ~ 5 3 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5 5】

前記内部電極が負極であり、前記外部電極が正極である場合、

前記内部電極活物質は、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<sub>x</sub>）；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、

前記外部電極活物質は、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、及びLiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>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、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、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 ~ 5 4 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5 6】

前記内部電極が正極であり、前記外部電極が負極である場合、

前記内部電極活物質は、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoPO<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、LiNiMnCoO<sub>2</sub>、及びLiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>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、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、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、

前記外部電極活物質は、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<sub>x</sub>）；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む請求項 1 ~ 5 4 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5 7】

前記分離層が、電解質層またはセパレータである請求項 1 ~ 5 6 のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5 8】

前記電解質層が、PEO、PVdF、PVdF/HFP、PMMA、PANまたはPVAcを使用した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）、ポリエーテルイミン（PEI）、ポリエチレンスルフィド（PES）またはポリビニルアセテート（PVAc）を使用した固体電解質；から選択された電解質を含む請求項 5 7に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 5 9】

前記電解質層が、リチウム塩をさらに含む請求項 5 7 または 5 8に記載のケーブル型二次電池。

【請求項 6 0】

前記リチウム塩が、LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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からなる群より選択されたいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物である請求項59に記載のケーブル型二次電池。

【請求項61】

前記セパレータが、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体及びエチレン-メタクリレート共重合体からなる群より選択されたポリオレフィン系高分子から形成された多孔性高分子基材；ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択された高分子から形成された多孔性高分子基材；無機物粒子とバインダー高分子との混合物から形成された多孔性基材；または前記多孔性高分子基材の少なくとも一面上に形成され、かつ無機物粒子とバインダー高分子との混合物を含む多孔性コーティング層を備えたセパレータである請求項57～60のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項62】

前記多孔性高分子基材が、多孔性高分子フィルム基材または多孔性不織布基材である請求項61に記載のケーブル型二次電池。

【請求項63】

前記外部電極の外面を囲んでいる保護被覆をさらに含む請求項1～62のいずれか一項に記載のケーブル型二次電池。

【請求項64】

前記保護被覆が、高分子樹脂から形成された請求項63に記載のケーブル型二次電池。

【請求項65】

前記高分子樹脂が、PET、PVC、HDPE及びエポキシ樹脂からなる群より選択されるいずれか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物を含む請求項64に記載のケーブル型二次電池。

【請求項66】

前記保護被覆が、水分遮断層をさらに含む請求項64または65に記載のケーブル型二次電池。

【請求項67】

前記水分遮断層が、アルミニウムまたは液晶高分子から形成された請求項66に記載のケーブル型二次電池。

【請求項68】

電解質を含むリチウムイオン供給コア部；

前記リチウムイオン供給コア部の外面を囲んで巻き取られた1つ以上のワイヤ型内部集電体、及び前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層を備える内部電極；並びに

前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られており、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層-外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項69】

互いに平行に配置された2以上の内部電極；及び

前記内部電極の外面を囲んで螺旋状に巻き取られ、電極の短絡を防止する分離層と外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層-外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項70】

電解質を含む2以上のリチウムイオン供給コア部；

前記リチウムイオン供給コア部の外面を囲んで巻き取られた1つ以上の内部集電体、及び前記内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層をそれぞれ備え、互いに平行に配

置された 2 以上の内部電極；並びに

前記内部電極の外周を囲んで螺旋状に巻き取られ、電極の短絡を防止する分離層と、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極とが一体化するように圧縮して形成されたシート型の分離層 - 外部電極積層体；を含むケーブル型二次電池。

【請求項 7 1】

(S 1) ワイヤ型内部集電体と、前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層とを一緒に巻き取って中空の内部電極を得る工程；

(S 2) 電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体を得る工程；

(S 3) 前記内部電極の外周に、前記分離層 - 外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を得る工程；

(S 4) 前記電極組立体の外周に保護被覆を形成する工程；並びに

(S 5) 前記内部電極の中空部に電解質溶液を注入してリチウムイオン供給コア部を形成する工程；を含むケーブル型二次電池の製造方法。

【請求項 7 2】

(S 1) リチウムイオン供給コア部を形成する工程；

(S 2) 前記リチウムイオン供給コア部の外周に、ワイヤ型内部集電体と、前記ワイヤ型内部集電体の表面に形成された内部電極活物質層とを一緒に巻き取って内部電極を得る工程；

(S 3) 電極の短絡を防止する分離層シートと、外部集電体及び前記外部集電体の一面に形成された外部電極活物質層を備える外部電極シートとを一体化するように圧縮して分離層 - 外部電極積層体を得る工程；

(S 4) 前記内部電極の外周に、前記分離層 - 外部電極積層体を螺旋状に巻き取って電極組立体を得る工程；並びに

(S 5) 前記電極組立体の外周に保護被覆を形成する工程；を含むケーブル型二次電池の製造方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/004039**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 10/058(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/64(2006.01); H01M 2/14(2006.01); H01M 10/04(2006.01);</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/058; H01M 10/40; H01M 4/13; H01G 9/058; H01M 4/80; H01M 4/70; H01M 10/04; H01M 4/02; H01M 4/64; H01M 2/14  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, secondary battery, original form, cylindrical, lithium, electrolyte, separation layer, separate, coating, electronic material, complex, integration		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0040160 A (LG CHEM. LTD.) 23 April 2013 See the claims and columns 2-31, 57-74	1-72
Y	JP 11-297360A (TDK CORP) 29 October 1999 See the claims	1-72
Y	KR 10-0582557 B1 (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 22 May 2006 See the claims and pages 3, 4, figures 1, 2	17-21,29-33
Y	KR 10-2008-0010166 A (LG CHEM. LTD.) 30 January 2008 See the claims	35-39
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>04 SEPTEMBER 2014 (04.09.2014)</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 SEPTEMBER 2014 (11.09.2014)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-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/KR2014/004039**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0040160 A	23/04/2013	US 2014-0178726 A1 WO 2013-055188 A1	26/06/2014 18/04/2013
JP 11-297360A	29/10/1999	JP 3260319 B2 JP H112-97360-97360	25/02/2002 29/10/1999
KR 10-0582557 B1	22/05/2006	CN1780036 A CN1780036 C0 JP 2006-156351A US 2006-0110661 A1 US 7427455 B2	31/05/2006 23/07/2008 15/06/2006 25/05/2006 23/09/2008
KR 10-2008-0010166 A	30/01/2008	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호  
PCT/KR2014/004039

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 10/058(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/64(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/058; H01M 10/40; H01M 4/13; H01G 9/058; H01M 4/80; H01M 4/70; H01M 10/04; H01M 4/02; H01M 4/64; H01M 2/14 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: 케이블, 이차전지, 원형, 원통형, 리튬, 전해질, 분리층, 세퍼레이트, 코팅, 도전재, 복합, 일체화		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0040160 A (주식회사 엘지화학) 2013.04.23 청구의 범위 및 컬럼 2-31, 57-74 참조	1-72
Y	JP 11-297360A (TDK CORP) 1999.10.29 청구의 범위 참조	1-72
Y	KR 10-0582557 B1 (한국전자통신연구원) 2006.05.22 청구의 범위 및 페이지 3, 4, 도면 1, 2 참조	17-21, 29-33
Y	KR 10-2008-0010166 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.30 청구의 범위 참조	35-39
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2014년 09월 04일 (04.09.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 09월 11일 (11.09.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 최준영 전화번호 +82-42-481-8391	

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2014/004039**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0040160 A	2013/04/23	US 2014-0178726 A1 WO 2013-055188 A1	2014/06/26 2013/04/18
JP 11-297360A	1999/10/29	JP 3260319 B2 JP H112-97360-97360	2002/02/25 1999/10/29
KR 10-0582557 B1	2006/05/22	CN1780036 A CN1780036 C0 JP 2006-156351A US 2006-0110661 A1 US 7427455 B2	2006/05/31 2008/07/23 2006/06/15 2006/05/25 2008/09/23
KR 10-2008-0010166 A	2008/01/30	없음	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13	
H 0 1 M 4/02 (2006.01)	H 0 1 M 4/02	Z
H 0 1 M 4/75 (2006.01)	H 0 1 M 4/75	Z
H 0 1 M 10/0569 (2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 10/0565 (2010.01)	H 0 1 M 10/0565	
H 0 1 M 10/0568 (2010.01)	H 0 1 M 10/0568	
H 0 1 M 4/505 (2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/525 (2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	P
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 2/16	M
	H 0 1 M 2/16	L
	H 0 1 M 10/052	

(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, RU, TJ, T M), 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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 チュン、ヘ - ラン

大韓民国・テジョン・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 キム、ジェ - ヨン

大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 5H017 AA01 AA02 AA03 AA04 CC03 CC18 EE01 EE04 EE05 EE06  
 5H021 AA06 CC04 CC15 EE02 EE04 EE21 HH10  
 5H028 AA05 BB04 BB07 CC17 HH05  
 5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11  
 AM01 AM02 AM03 AM04 AM06 AM07 AM16 BJ01 BJ16 CJ03  
 CJ07 DJ04 DJ07 HJ00 HJ02 HJ04 HJ06  
 5H050 AA07 AA08 AA12 BA08 BA16 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02  
 CB03 CB07 CB08 CB11 DA04 DA19 FA07 GA03 GA09 GA22  
 HA00 HA04 HA06