



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월24일
(11) 등록번호 10-0865401
(24) 등록일자 2008년10월20일

(51) Int. Cl.

H01M 10/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0050849

(22) 출원일자 2007년05월25일

심사청구일자 2007년05월25일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002305036 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자

장석균

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

김중석

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

임오찬

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(74) 대리인

서경민, 서만규

전체 청구항 수 : 총 11 항

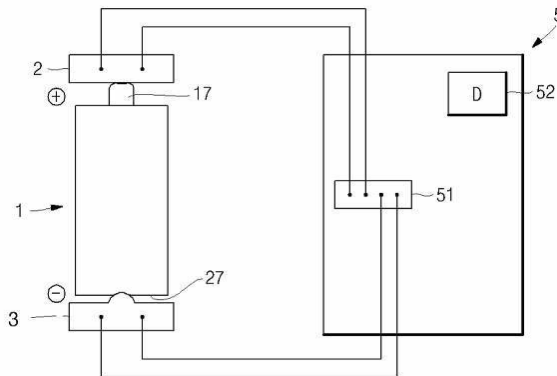
심사관 : 최병철

(54) 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법 및 그에 적합한 장치

(57) 요약

전극 조립체를 케이스에 실장하고 전극 조립체가 실장된 케이스 내에 전해액을 주입하는 전해액 주입 단계, 전해액 주입 단계 후 일정 시간을 경과시키는 전해액 함침 단계, 전해액 함침 단계에 이어 전극 조립체의 양극과 음극에 캐퍼시턴스 측정장치의 측정 단자를 전기적으로 연결하여 양극과 음극 사이의 캐퍼시턴스 값을 측정하는 캐퍼시턴스 측정 단계, 측정된 캐퍼시턴스 값을 통해 상기 전해액의 상기 전극 조립체 내 함침 정도를 판단하는 평가 단계를 구비하여 이루어지는 비수계전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법 및 그에 적합한 장치가 개시된다.

대표도 - 도6



(56) 선행기술조사문헌

KR100477719 B1

JP08096855 A

JP05135806 A

JP59051486 A

특허청구의 범위

청구항 1

전극 조립체를 케이스에 실장하고 상기 전극 조립체가 실장된 상기 케이스 내에 전해액을 주입하는 전해액 주입 단계,

상기 전해액 주입 단계 후 일정 시간을 경과시키는 전해액 함침 단계,

상기 전해액 함침 단계에 이어 상기 전극 조립체의 양극과 음극에 커패시턴스 측정장치의 측정 단자를 전기적으로 연결하여 상기 양극과 상기 음극 사이의 커패시턴스 값을 측정하는 커패시턴스 측정 단계,

측정된 상기 커패시턴스 값을 통해 상기 전해액의 상기 전극 조립체 내 함침정도를 판단하는 평가 단계를 구비하여 이루어지는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 커패시턴스 측정 단계는

상기 측정 단자를 통해 상기 양극과 상기 음극에 특정 주파수의 전기신호를인가하면서 상기 양극과 상기 음극 사이의 임피던스를 측정하는 단계와;

측정된 상기 임피던스 값을 이용하여 상기 커패시턴스의 값을 산출하는 커패시턴스 산출단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 커패시턴스의 산출 단계는 상기 임피던스 측정 단계에서 상기 측정 단자를 통해 서로 다른 적어도 두개의 주파수의 전기신호를 인가하여 각각의 경우에 얻어지는 임피던스 값들을 함께 이용하여 상기 커패시턴스의 값을 산출하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 4

제 2항 또는 제3항에 있어서,

상기 측정 단자를 통해 인가되는 상기 전기신호의 주파수는 100mHz 내지 500kHz의 주파수 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전기신호의 주파수는 100mHz 내지 300mHz의 주파수 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 평가 단계에서는 목표로 하는 함침도에 따른 임계 커패시턴스값을 설정하고, 측정된 상기 커패시턴스 값과 비교하여 극판의 함침도를 평가하는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법.

청구항 7

전지의 음극 단자 및 양극 단자에 각각 접하게 되는 두 전기 단자,

상기 두 전기 단자 사이에 접속되는 물체의 커패시턴스를 측정할 수 있도록 이루어지는 임피던스 측정기(EIS:Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 구비하여 이루어지는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도

측정 장치.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 회로 장치는 2 이상의 서로 다른 주파수를 가지는 전기신호를 발생시켜상기 두 전기 단자를 통해 상기 두 전기 단자 사이에 접속된 물체에 인가할 수 있도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 회로장치는 시간의 경과와 함께 상기 두 전기 단자에 접속된 물체의 캐퍼시턴스 변화를 측정하고 기록할 수 있도록 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 회로장치를 통해 측정된 캐퍼시턴스 값을 표시하는 디스플레이를 더 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치.

청구항 12

제 7항에 있어서,

임계 캐퍼시턴스 값을 저장할 수 있는 기억장치와,

상기 측정된 캐퍼시턴스 값을 상기 기억장치에 저장된 상기 임계 캐퍼시턴스 값과 비교하는 비교기 및 비교결과에 따라 측정된 전지를 취사하는 선별기를 더 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <16> 본 발명은 비수계 전해질 전지에 관한 것으로 보다 상세하게는 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법 및 장치에 관한 것이다.
- <17> 일반적으로 비디오 카메라, 휴대형 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동전원으로 사용되는 이차전지에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 이차전지는, 예를 들면, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-아연 전지, 리튬 이차전지 등이 있다. 이들 중에서 리튬 이차전지는 재충전이 가능하고 소형 및 대용량화가 가능한 것으로서, 작동 전압이 높고 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있다.
- <18> 최근 리튬 이온전지 등 비수계 전해질 전지의 연구 방향은 고용량 및 고출력을 지향하는 방향으로 이루어지고 있다. 한편, 비수계 전해질 전지의 특성상 전해질 내의 이온 이동성이 떨어지고, 전해액의 함침이 신속히 이루어지지 않는 경우가 많다. 리튬 이차전지 등 비수계 전해질 전지에서 전해액이 극판에 빠른 시간내에 충분히 함침되는 것이 중요하다. 전해액의 함침성이 떨어질 경우 극판의 활물질 입자에 전해액이 도달하지 못하여 리튬 이온의 이동이 원활하지 못하게 될 뿐만 아니라, 그에 따라 전류도 감소하게 되기 때문이다. 또한, 전해액의 함침 속도가 떨어지면 리튬 이차전지의 생산성이 저하된다. 더불어, 전지 특성의 종합적인 밸런스 유지를 위해서

도 함침성의 개선이 필요하다. 따라서, 전지의 함침성 개선을 위한 노력이 필요할 뿐만 아니라, 제조된 전지의 함침성을 정확히 측정하여 일정 수준에 이르지 못하는 것들은 미리 제외하여 고품질의 전지를 양산할 수 있는 시스템을 정비할 필요가 있다.

- <19> 리튬 이차전지의 함침도를 측정하는 방법으로는 화성공정에서 평가하는 방법과 극판 제조후 평가하는 방법 등이 있다. 전자는 이미 조립이 완료된 베어셀에 초기 충방전을 실시하면서 무부하전압(OCR)과 전압강하(IR) 등을 측정하여 함침도를 간접적으로 측정하는 방법이다. 이 방법은 간접측정법이므로 정확도가 떨어지고, 함침도가 떨어진다고 판단되면 베어셀 전체를 폐기해야 하므로 베어셀 조립에 드는 노력과 비용이 무위로 돌아가게 된다는 문제점이 있다.
- <20> 후자의 경우에는 전해액을 극판에 떨어뜨리고 그 접촉각을 측정하는 접촉각 측정법과, 극판을 전해액에 담그고 일정 시간이 경과한 후 무게를 측정하는 무게측정법 등이 있다. 접촉각 측정법은 전해액이 극판 표면에서 퍼지는 정도와 전해액이 극판 내부로 침투하는 정도가 반드시 연관관계에 있다고 단정하기 어렵다는 문제가 있다. 또한, 실험 도중 전해액이 대기중으로 비산하는 양이 적지 않으므로 함침도를 대변하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 접촉각 측정법은 전극 두께에 따른 영향을 파악하기 어려우며, 접촉각은 다만 표면 특성에 불과하다는 문제점이 있다.
- <21> 한편, 상기 무게측정법은 시간 경과에 따른 변화량이 극히 미미하여 정밀도가 떨어지며, 이를 수치화하기 어렵다는 문제점이 있다.
- <22> 따라서, 극판 제조 후 극판의 함침도를 평가할 수 있는 방법으로서, 함침성을 충분히 대변할 수 있으면서도 정밀도를 향상시킬 수 있는 방법 개발의 필요성이 절실히 대두된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <23> 본 발명은 상술한 종래 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정상의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 두 전극과 전해질의 기본 구성을 갖춘 상태의 전지에 대해, 주입된 전해액의 함침도를 빠르고 쉽게 그리고 정확하게 측정할 수 있는 함침도 측정 방법 및 그에 적합한 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <24> 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위한 것으로, 본 발명의 방법은
- <25> 전극 조립체를 케이스에 실장하고 전극 조립체가 실장된 케이스 내에 전해액을 주입하는 전해액 주입 단계,
- <26> 전해액 주입 단계 후 일정 시간을 경과시키는 전해액 함침 단계,
- <27> 전해액 함침 단계에 이어 전극 조립체의 양극과 음극에 커패시턴스 측정장치의 측정 단자를 전기적으로 연결하여 양극과 음극 사이의 커패시턴스 값을 측정하는 커패시턴스 측정 단계,
- <28> 측정된 커패시턴스 값을 통해 상기 전해액의 상기 전극 조립체 내 함침 정도를 판단하는 평가 단계를 구비하여 이루어진다.
- <29> 이때, 커패시턴스 측정 단계는 측정 단자를 통해 상기 양극과 상기 음극에 특정 주파수의 전기신호를 인가하면서 양극과 음극 사이의 임피던스를 측정하는 단계와, 측정된 임피던스 값을 이용하여 커패시턴스의 값을 산출하는 커패시턴스 산출단계를 포함하여 이루어질 수 있다.
- <30> 그리고, 커패시턴스의 산출 단계는 임피던스 측정 단계에서 측정 단자를 통해 서로 다른 적어도 두개의 주파수의 전기신호를 인가하여 각각의 경우에 얻어지는 임피던스 값들을 함께 이용하여 커패시턴스의 값을 산출하는 것일 수 있다.
- <31> 본 발명의 장치는, 전지의 음극 단자 및 양극 단자에 각각 접하게 되는 두 전기 단자, 이들 두 전기 단자 사이에 접속되는 물체의 커패시턴스를 측정할 수 있도록 이루어지는 회로장치를 구비하여 이루어진다.
- <32> 이때, 회로장치는 전기화학적 임피던스 측정기(EIS:Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 포함하여 이루어질 수 있고, 2 이상의 서로 다른 주파수를 가지는 전기신호, 가령 교류 전압을 발생시켜 두 전기 단자를 통해 이들 두 전기 단자 사이에 접속된 물체에 전기신호를 인가하도록 이루어지는 것일 수 있다.
- <33> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

- <34> 먼저, 본 발명의 실시예를 설명하기 전에 본 발명의 방법을 설명하기 위한 예시적 도구로 리튬 이차전지의 함침도 측정 시스템에 대하여 상세히 설명한다.
- <35> 도 1은 리튬 이차전지의 함침도 측정 시스템의 사시도를 나타낸다.
- <36> 리튬 이차전지의 함침도 측정 시스템(100)은, 한 쌍의 음극판(110)과, 세퍼레이터(120)와, 한 쌍의 압착판(130)과, 한 쌍의 고정수단(140)과, 전해액(150) 및 전기화학 임피던스 측정기(160)를 포함하여 이루어진다. 또한, 리튬 이차전지의 함침도 측정 시스템(100)은 케이블(170)과 전해액 용기(180)을 더 포함하여 이루어질 수 있다. 리튬 이차전지의 함침도 측정 시스템(100)을 하나의 유닛(unit)으로 정의하면 단기간내에 대량의 테스트를 위해 상기 유닛이 복수개 형성되어 리튬 이차전지의 함침도 측정이 이루어질 수도 있다. 하나의 유닛에 의해 리튬 이차전지의 함침도 측정이 이루어질 수도 있다.
- <37> 시스템 내에 한쌍의 음극판(110)은 서로 마주보도록 형성된다. 음극판(110)은 음극집전체, 음극활물질층 및 음극무지부를 구비하도록 형성된다. 음극집전체는 음극활물질층으로부터 전자를 모아서 외부회로로 이동시킬 수 있도록 도전성있는 금속재질로 형성된다. 음극활물질층은 음극활물질과 도전재 및 바인더를 혼합하여 제조되며, 음극집전체 상에 소정의 두께로 코팅되어 형성된다. 음극무지부는 음극집전체 중 음극활물질층이 형성되지 않은 부분으로, 음극무지부의 일측에는 케이블(170)이 전기적으로 연결된다. 음극판(110)의 음극활물질은 탄소계 소재를 사용할 수 있으며, 이는 전기이중층커패시터의 재질인 활성탄과 유사하므로 충전이 되기 전의 배터리는 전기이중층커패시터와 그 구조가 유사하다고 볼 수 있다. 따라서, 전기이중층커패시터의 커패시턴스 측정 개념을 리튬 이차전지에 도입하여 함침도를 평가할 수 있게 된다.
- <38> 세퍼레이터(120)는 한 쌍의 음극판(110) 사이에 개재되며, 리튬 이온을 통과시킬 수 있도록 다공막 고분자물질로 형성된다. 세퍼레이터(120)는 전기이중층커패시터(EDLC:Electric Double Layer Capacitor)에 사용되는 세퍼레이터를 사용하는 것이 바람직하다. 전기이중층커패시터에 사용되는 세퍼레이터 중에서 특히 레이온 재질로 된 것이 바람직하다. 레이온 재질의 세퍼레이터는 함침성이 매우 좋아 세퍼레이터가 함침성에 미치는 영향을 최소화할 수 있다. 따라서, 레이온 재질의 세퍼레이터는 극판 자체만의 함침속도를 측정하기에 적합하다.
- <39> 한 쌍의 압착판(130)은 각 음극판(110)의 양측에서 마주보도록 위치하게 된다. 즉, 압착판(130)은 세퍼레이터(120)를 사이에 두고 마주보고 있는 한 쌍의 음극판(110)의 외면을 덮도록 형성된다. 압착판(130)은 음극판(110)과 세퍼레이터(120)를 고른 압력으로 서로 압착하는 역할을 수행하게 된다. 압착판(130)으로는 유리판 또는 플라스틱 판 등이 사용될 수 있으며, 특히 유리판을 사용하는 것이 바람직하다.
- <40> 고정수단(140)은 압착판(130)이 음극판(110)과 세퍼레이터(120)를 압착할 수 있도록 각 압착판(130)의 양측에서 마주보도록 위치하게 된다. 고정수단(140)으로는 자석이 사용될 수 있다. 고정수단(140)은 압착판(130) 전체에 고르게 압력을 가해줄 수 있어야 하므로, 납작하고 면적이 넓은 것이 좋다.
- <41> 전해액(150)은 음극판(110)을 비롯하여 세퍼레이터(120), 압착판(130) 및 고정수단(140) 등의 표면을 둘러쌀 수 있도록 형성된다. 전해액(150)은 벌크(bulk) 형태로 음극판(110)과 접촉하는 것이 바람직하다. 전해액(150)은 드랍릿(droplet) 형태로 음극판(110)의 일부와 접촉할 수도 있으나, 이 경우에는 전해액량이 테스트마다 달라질 수 있고 또한 음극판(110)의 표면에서 전해액이 일부 비산하게 되므로 정확한 측정이 어렵다. 전해액(150)은 비수계 전해질로 이루어진다.
- <42> 전기화학 임피던스 측정기(160)는 한 쌍의 음극판(110)에 각각 전기적으로 연결된다. 전기화학 임피던스 측정기(160)는 케이블(170)에 의해 음극판(110)에 연결될 수 있다. 전기화학 임피던스 측정기(160)는 실험실 등에서 일반적으로 사용되는 것이 적용될 수 있다.
- <43> 케이블(170)은 한 쌍의 음극판(110)과 전기화학 임피던스 측정기(160)의 전기단자를 상호 전기적으로 연결하는 부분이다. 케이블(170)은 BNC(Bayonet Neil-Concelman) 케이블이 사용되는 것이 바람직하다. BNC 케이블은 동축케이블의 일종으로, 시스템 또는 컴퓨터에서 모니터에 제공되는 비디오 신호의 감쇄현상을 최소화하기 위하여 사용되는 시스템 커넥터(Signal Connector)의 일종으로, 고해상도 AV 신호를 전송할 수 있도록 해 준다.
- <44> 전해액 용기(180)는 음극판(110)의 표면에 벌크(bulk) 형태의 전해액(150)이 함침될 수 있도록 하기 위해 전해액(150)을 비롯하여 음극판(110), 세퍼레이터(120) 등이 담겨진다. 전해액 용기(180)로는 날진(nalgene) 병이 사용될 수 있다.
- <45> 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법에 대해 설명한다.
- <46> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 함침도 측정 방법의 흐름도를 나타낸다. 도 3은 본 발명에

따른 리튬 이차전지의 함침도 측정 방법의 실시예의 실험결과를 도시한 나이퀴스트(Nyquist) 선도를 나타낸다. 도 4는 도 3의 보드(Bode) 선도를 나타낸다. 도 5a 및 도 5b는 다양한 주파수에서 실험대상의 커패시턴스를 산출한 그래프를 나타낸다.

- <47> 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 함침도 측정방법은, 도 2를 참조하면, 극판 제조단계(S10)와, 시스템 셋팅 단계(S20)와, 임피던스 측정단계(S30)와, 커패시턴스 산출단계(S40) 및 함침도 평가단계(판단 단계:S50)를 포함하여 이루어진다.
- <48> 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 함침도 측정방법은 상기에서 언급한 바와 같은 함침도 측정 시스템을 통해 간접적으로 구현될 수도 있다. 이상의 함침도 측정 시스템과 같은 실험적 장치 외에 측정 대상으로 공정 과정에서 있는 전지를 사용하여 실제 전지 구성 상태에서의 전해액의 함침도를 측정하는 직접적인 전해액 함침도 측정 장치를 이용할 수도 있다.
- <49> 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른 직접적인 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치이다.
- <50> 원리적인 측면에서는 도1의 함침도 측정 시스템과 유사하며, 현실적으로 보다 간략한 형태를 가지고, 공정 중에 케이스에 전극 조립체가 실장되고, 전해액이 주입된 상태의 전지에서 함침도를 측정할 수 있다.
- <51> 도6의 장치는 전지(1)의 양극 단자(17) 및 음극 단자(27)와 각각 접속되는 두 전기 단자(2,3)을 가지며, 두 전기 단자는 장치 본체(5)에 설치된 배전판(51)의 전기 단자들과 케이블을 통해 연결된다. 도면부호 52는 측정 결과를 나타내는 디스플레이 화면이다. 이때, 전지는 초기 충방전을 하지 않고, 전해액만 주입한 초기 상태이며, 이런 상태에서 전지는 하나의 커패시터와 동등한 구성을 가지고 있다고 생각될 수 있다.
- <52> 이하에서는 본 발명을 설명하기 위해 도입된 함침도 측정 시스템을 통해 본발명 방법을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- <53> 도1과 같이 세팅된 시스템에서 극판의 함침도가 증가할수록 활물질층의 활물질 입자에 접하는 리튬 이온의 개수가 증가하게 된다. 활물질 입자에 접하는 리튬 이온의 개수가 증가하면 극판의 커패시턴스가 증가하게 된다. 따라서, 극판의 함침도는 극판의 커패시턴스를 측정함으로써 정확히 평가될 수 있으며, 커패시턴스는 측정된 임피던스값에 의해서 산출될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 함침도 측정방법은 극판의 임피던스값을 측정하여 극판의 함침도를 평가하게 된다.
- <54> 상기 극판 제조단계(S10)는 양극집전체의 적어도 일면에 양극활물질층을 형성하여 양극판을 제조하고, 음극집전체의 적어도 일면에 음극활물질층을 형성하여 음극판을 제조하는 단계이다. 상기 극판 제조단계(S10)는 일반적인 리튬 이차전지용 극판의 제조 단계와 유사하므로, 여기서 상세한 설명은 생략한다.
- <55> 상기 시스템 셋팅 단계(S20)는 상기 극판 제조단계(S10)에서 제조된 극판과 전기화학 임피던스 측정기를 포함하는 함침도 측정 시스템을 셋팅하는 단계이다. 상기 시스템 셋팅 단계(S20)는, 도 1을 참조하면, 한 쌍의 음극판(110) 사이에 세퍼레이터(120)를 개재하고, 상기 양측 음극판(110)의 외면에 한 쌍의 압착판(130)을 서로 마주 보도록 위치시킨 후 한 쌍의 고정수단(140)으로 고정시키며, 상기 한 쌍의 음극판(110)과 전기화학 임피던스 측정기(160)를 전기적으로 연결하는 과정을 포함하여 이루어진다. 이 때, 상기 고정수단(140)은 자석이 바람직하며, 상기 한 쌍의 음극판(110)과 전기화학 임피던스 측정기(160)는 BNC 케이블에 의해 상호 전기적으로 연결되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 음극판(110)과 세퍼레이터(120)와 압착판(130) 및 고정수단(140)은 전해액(150)으로 둘러싸이며, 상기 전해액(150)은 날진 병에 담겨지는 것이 바람직함은 상기에서 언급한 바와 같다. 상기 시스템 셋팅 단계(S20)에서 전기화학 임피던스 측정기(160)는 100mHz 내지 500kHz의 주파수 범위로 설정될 수 있다.
- <56> 상기 임피던스 측정 단계(S30)는 특정 주파수에서 함침이 진행되는 시간에 따라 임피던스를 측정하는 단계이다. 상기 임피던스 측정단계(S30)에서 상기 특정 주파수는 100mHz 내지 300mHz인 것이 바람직하다. 하기할 실시예에서 실험한 바에 따르면 상기 임피던스 측정단계(S30)에서 측정된 임피던스로 커패시턴스를 산출한 결과 낮은 주파수에서 분해능이 우수한 것으로 나타났다. 더욱 바람직하게는 상기 임피던스 측정단계(S30)는 100mHz에서 이루어질 수 있다. 도 3을 참조하면, 좌측에 전체적인 나이퀴스트 선도가 도시되어 있고 우측에는 좌측 그래프의 원 내부에 있는 부분의 확대 그래프가 도시되어 있다. 가로축은 임피던스의 실수값(Z_{re})을 나타내며, 세로축은 임피던스의 허수값(Z_{im})을 나타낸다. 또한, 정사각형 점들을 이은 그래프는 최초값을, 원형 점들을 이은 그래프는 10분 경과 후의 값을, 정삼각형 점들을 이은 그래프는 20분 경과 후의 값을, 역삼각형 점들을 이은 그래프는 30분 경과 후의 값을 각각 나타낸다. 그래프에 따르면, 시간이 경과할수록 기울기가 증가하고 있으며 이는 커패시턴스가 증가하는 것이므로 함침도가 증가하게 된다. 도 4는 도 3의 나이퀴스트 선도를 보드 선도로 나타낸 그

래프이다. 도 4를 참조하면, 가로축은 주파수(Hz)를 나타내며 세로축은 임피던스의 절대값(|Z|)을 나타낸다. 또한, 가로축의 10kHz와 100kHz 사이에 그래프가 가로축과 접하는 부분은 커패시턴스(C)와 인덕턴스(L)의 합이 0이 되는 지점이다(공명 지점). 상기 공명 지점을 중심으로 좌측은 커패시턴스가 현저한 부분(Capacitance Dominant)이고, 우측은 인덕턴스가 현저한 부분(Inductance Dominant)이다.

<57> 상기 커패시턴스 산출단계(S40)는 상기 임피던스 측정단계(S30)를 통해 측정된 임피던스값을 이용하여 커패시턴스를 산출하는 단계이다. 상기 임피던스 측정단계(S30)로부터 측정된 임피던스값(Z)의 절대값 |Z|와 1/(2πf)의 그래프에서의 기울기는 1/C이 된다. 따라서, 상기 그래프에서의 기울기를 산출함으로써 커패시턴스값이 도출될 수 있다. 대략 100mHz에서 10kHz의 저주파수 범위에서는 임피던스를 구성하는 커패시턴스(C), 레지스턴스(R) 및 인덕턴스(L) 중 커패시턴스(C)가 현저하게 된다(Capacitance Dominant). 그러므로 상기 저주파수 범위에서 임피던스의 절대값은 수학적 식 1과 같이 산출되며, 커패시턴스는 수학적 식 2와 같이 산출된다.

<58> [수학적 식 1]

<59> $|Z| = X_c = (j \times 2\pi f C)^{-1}$ (단, j는 복소수, Xc는 용량 리액턴스)

<60> [수학적 식 2]

<61> $C = 1/(2\pi f X_c)$

<62> 도 5a는 2200mAh 용량의 극판에 대하여 여러 주파수에서 커패시턴스를 산출한 그래프이며, 도 5b는 2400mAh 용량의 극판에 대하여 여러 주파수에서 커패시턴스를 산출한 그래프이다. 도 5a와 도 5b의 각 합제두께와 합제밀도는 표 1에 나타나 있다. 다만, 이는 하나의 실시예에 불과함을 밝혀 둔다.

<63> [표1]

<64>

	용량(mAh)	합제두께(cm)	합제밀도(g/cm ³)
실시예1	2200	0.0136	1.625
실시예2	2400	0.0126	1.651

<65> 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 합제밀도가 낮은 도 5a의 경우가 커패시턴스값이 높게 측정됨을 알 수 있다. 따라서, 본 실험방법은 합제밀도가 낮을수록 전해액의 함침도가 증가한다는 일반적인 상식을 뒷받침하게 된다. 또한, 도 5a를 참조하면, 3개의 그래프로 이루어져 있다. 좌측은 대략 1.5Hz의 주파수에서 측정된 것이고, 중앙은 대략 777.3mHz의 주파수에서 측정된 것이며, 우측은 대략 100.0mHz의 주파수에서 측정된 것이다. 한편, 최우측의 기호들은 상부 방향으로 갈수록 경과시간이 큰 것을 나타낸다. 좌측과 중앙의 경우 특정 커패시턴스 영역에 대부분의 값이 집중되어 있어 분해능이 떨어짐에 반해, 우측의 저주파수의 경우에는 시간에 따라 커패시턴스값이 구별될 수 있을 정도의 분해능을 가지고 있어 함침도를 측정하기에 적합하다. 따라서, 상기 임피던스 측정단계(S30)에서 주파수는 100mHz 내지 300mHz의 저주파수 영역에서 이루어지는 것이 분해능의 측면에서 바람직하다.

<66> 상기 함침도 평가단계(S50)는 상기 커패시턴스 산출단계(S40)를 통해 도출된 커패시턴스값을 이용하여 극판의 함침도를 평가하는 단계이다. 상기 함침도 평가단계(S50)는 목표로 하는 함침도를 정하고 그 함침도에 해당하는 커패시턴스값을 측정 후, 이를 임계 커패시턴스값으로 하여 개별 측정된 극판의 함침도를 평가하는 방식으로 이루어질 수 있다. 즉, 상기 함침도 측정 시스템을 이용하여 극판의 임피던스를 측정 후 커패시턴스를 산출하고 이를 임계 커패시턴스값과 상호 비교함으로써 원하는 함침도를 구비하고 있는지 평가하게 된다.

<67> 리튬 이차전지의 함침도 측정방법은 이와 같이 하여 극판 제조공정 이후에 함침도 측정 시스템을 이용하여 극판의 임피던스를 측정함으로써 극판의 함침도를 정확하게 측정할 수 있게 된다.

<68> 이하, 본 발명의 실시예를 기재한다.

<69> <실시예 1>

<70> 음극 활물질인 인조흑연, 바인더인 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 96:2:2의 중량비로 혼합한 후 물에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 두께 15μm의 구리 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤 프레스로 압연하여 음극판을 제조하였다. 상기 음극판의 합제두께는 136μm, 합제밀도는 1.625g/cm³ 이 되도록 하여 용량이 2200mAh가 되도록 하였다.

- <71> 상기 음극판의 규격은 음극활물질층의 코팅면의 넓이가 25mm(W)×75mm(L)가 되도록 하고, 음극무지부는 7mm(W)×25mm(L)이 되도록 한다(W:폭, L:길이). 음극판 두 장 사이에 레이온(rayon) 다공성 필름(두께:50 μ m)으로 만든 세퍼레이터를 개재시키고, 유리판을 양측에 댄 후 등글납작 자석으로 고정시켰다. 상기 음극판, 세퍼레이터, 유리판 및 자석 조립체를 LiPF₆가 1.3M 용해된 VC 1%/FEC 5% 혼합 용액으로 만든 전해액에 담구고, BNC 케이블로 음극판의 무지부와 전기화학 임피던스 측정기를 서로 전기적으로 연결하였다. 온도와 습도는 드라이 룸(dry room) 상태로 유지하였다. 상기 전기화학 임피던스 측정기로는 Zhaner IM6 Impedance analyzer를 사용하였다. 또한, 측정 시스템의 지그(jig)는 자체적으로 별도 제작한 것을 사용하였다. 상기 전기화학 임피던스 측정기는 100mHz ~ 500kHz의 주파수 범위와 0V 전압으로 설정하였으며, 프로그램된 자동 스캐닝(programmed auto scanning)을 사용하여 5분 간격으로 3시간 동안 측정하였다. 측정된 임피던스값을 커패시턴스로 변환하여 경과 시간에 따른 다양한 주파수에 대응되는 커패시턴스값이 도 5a에 도시되어 있다.
- <72> <실시에 2>
- <73> 음극판의 합제두께가 126 μ m, 합제밀도가 1.651g/cm³ 가 되도록 음극판을 형성하여 용량이 2400mAh가 되도록 한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 실험하였다. 마찬가지로 측정된 임피던스값을 커패시턴스로 변환하고, 경과 시간에 따른 다양한 주파수에 대응되는 커패시턴스값이 도 5b에 도시되어 있다.
- <74> < 실시예 1,2의 함침도 비교 >
- <75> 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2 공히 고주파수의 경우보다 100.0mHz 정도의 저주파수 영역에서 분해능이 우수한 것으로 나타났다. 또한, 합제밀도가 높은 실시예 2의 경우가 합제밀도가 상대적으로 낮은 실시예 1의 경우보다 커패시턴스값이 작게 나오는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 실시예는 합제밀도가 낮을수록 극판의 함침도가 증가한다는 사실을 뒷받침하게 된다.
- <76> 본 발명은 분해능이 우수한 저주파수 영역(예를 들면, 100mHz ~ 300mHz)에서 임피던스를 측정하여 커패시턴스로 변환하고, 목표로 하는 함침도에 따라 미리 결정된 커패시턴스값과 비교함으로써, 화성공정에서 무부하전압(OCV)과 전압강하(IR)와 같은 값들을 별도로 측정하지 않고도 극판 제조공정 이후에 극판의 함침도를 측정할 수 있게 된다.
- <77> 한편, 본 발명에서 전해액의 함침도는 일 측면에서 전해액의 주액성을 포함한다고 생각하고, 본 발명을 통해 전해액이 전극 조립체 내에서 전극 및 세퍼레이터 사이에 얼마나 빠르게 채워지는가를 측정할 수 있다. 주액성은 전지에 전해액을 주입하여 초기 충방전을 할 수 있는 상태로 가는 시간에 대한 결정 요인이 되며, 공정 애로를 이루는 부분이다.
- <78> 도7은 본 실시예에서의 전극 조립체의 상태를 설명하기 위한 개략적인 전지 구성도이다. 양극(20)은 양극 집전체(21), 양극 활물질층(23), 양극 탭(25)을 구비하며, 음극(10)은 음극 집전체(11), 음극 활물질층(13), 음극 탭(15)을 구비한다. 양극 탭 및 음극 탭은 외부 전원과 연결되어 있다. 여기서는 전원은 단순히 직류전원으로 표시하고 있으나, 다양한 주파수를 낼 수 있는 교류 전원일 수 있다. 두 전극 사이에는 단락 방지를 위한 세퍼레이터(30)가 위치한다. 두 활물질층(23,13)과 세퍼레이터(30) 사이에는 틈(40,50)이 있고, 전해액이 채워지지 않은 상태에는 이 틈에 공기가, 전해액이 원활히 주액된 상태에서는 이 틈에는 전해액이 채워진다.
- <79> 두 전극 사이의 커패시턴스는 두 전극 사이의 거리, 두 전극 사이를 채우는 물질의 유전율, 두 전극 대향면 면적에 따라 차이가 나고, 도7과 같은 상태에서 대향면 면적, 두 전극 사이 거리는 정해진 것이므로 채우는 물질에 따라 유전율이 차이가 난다.
- <80> 따라서, 활물질층이나 세퍼레이터에 전해액이 함침된 상태에 따라서도 두 전극 사이의 커패시턴스 값이 달라지고, 위 틈에 전해액이 채워진 상태인가 여부에 따라서도 커패시턴스 값이 달라진다.
- <81> 전극 조립체를 실장한 케이스 내에 전해액을 투입하고 일정 시간을 기다려 전해액이 전극조립체 사이의 틈으로 채워지도록 한 뒤 두 전극 사이에 제 1 주파수 및 제2 주파수의 교류를 짧은 시간 내에 차례로 인가하면서 임피던스를 측정한다. 임피던스는 리액티브 성분을 무시할 때 오믹 저항의 제공과 용량 리액티브에 의한 저항의 제공을 더한 값의 제공근이 되고, 용량 리액티브는 커패시턴스와 주파수에 의해 결정된다. 짧은 기간 동안 도7과 같은 구성에서 오믹 저항은 일정하다고 할 수 있고, 임피던스는 측정할 수 있으며, 주파수는 실험자가 결정하여 인가하는 값이다. 저항은 직접 측정하기 어려우므로 일정한 상수값으로 놓고, 짧은 시간동안 두 주파수의 전기 신호에 대해 두 전극 사이의 임피던스를 측정하면 저항값과 상관없이 현재 전지의 커패시턴스 값을 산출 할 수 있다.

<82> 전해액이 모두 채워진 상태의 커패시턴스 값과 전혀 채워지지 않은 상태에서의 커패시턴스 값을 통해 공정 중인 대상 전지에 대해 측정된 커패시턴스를 통해 전해액 주입성을 판단하고, 넓은 의미의 전해액 함침도를 판단할 수 있다.

<83> 한편, 본 발명에서 측정은 전해액이 주입된 후이면서 초기 충방전이 이루어지기 전에 전지의 커패시턴스 값을 측정하게 된다. 따라서, 통상의 각종 리튬이온전지에서는 외관상 완성된 베어셀에서 두 전극 단자를 본 발명의 측정 장치에 연결하게 되는 경우가 많다. 원통형 리튬 이온전지에서는 캡 조립체를 결합시키기 전에도 전극 조립체의 전극 탭과 원통 캔에 전해액 함침도 측정장치의 두 전기 단자를 연결하여 함침도를 측정할 수 있으며, 도6과 같이 전해액 함침도 측정장치의 두 전기 단자가 외관적으로 완성된 베어셀의 두 전극 단자와 연결될 수도 있다.

<84> 또한, 본 발명의 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치는 함침도 기준이 되는 임계 커패시턴스 값을 저장할 수 있는 기억장치와, 측정된 커패시턴스 값을 기억장치에 저장된 임계 커패시턴스 값과 비교하는 비교기 및 비교결과에 따라 측정된 전지를 취사하는 선별기를 더 구비하여 이루어질 수 있다.

<85> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형의 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 특허청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

발명의 효과

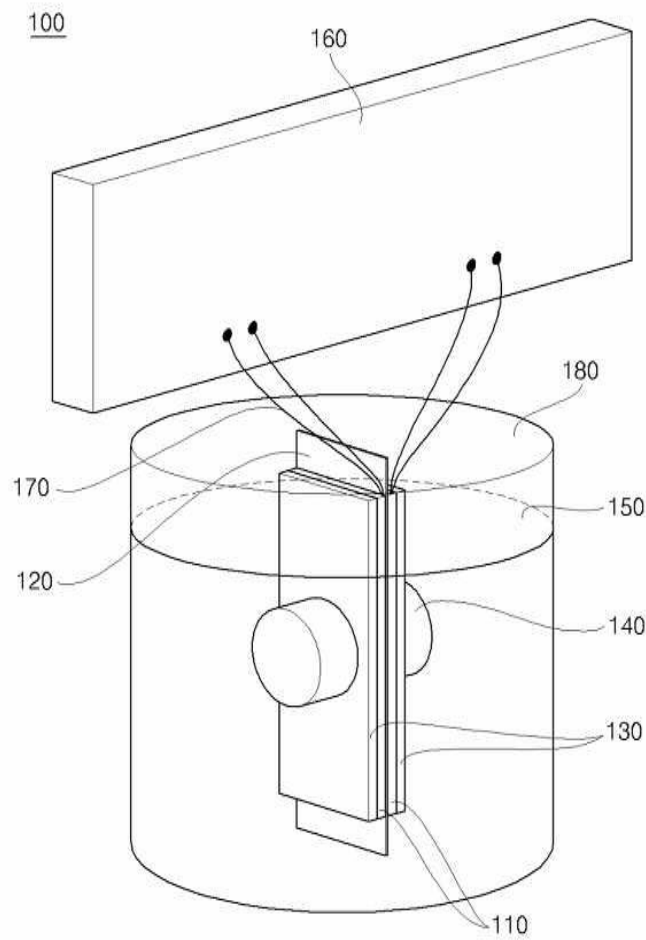
<86> 본 발명에 따른 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 방법 및 장치에 의하면, 극판 제조공정 후 전기화학 임피던스 측정기 등의 측정기를 이용하여 임피던스를 측정하고 이를 커패시턴스로 변환함으로써, 완성된 베어셀의 분해없이 극판 제조공정 이후에 극판의 함침도를 정확하게 측정하여 함침도가 높은 전지를 생산할 수 있고, 함침 불량 전지를 간단히 적은 비용으로 선별할 수 있으며, 초기 충방전 전에 전해액이 전극 및 세퍼레이터층 사이에 충분히 주입되어 채워졌는지를 판단할 수 있다.

도면의 간단한 설명

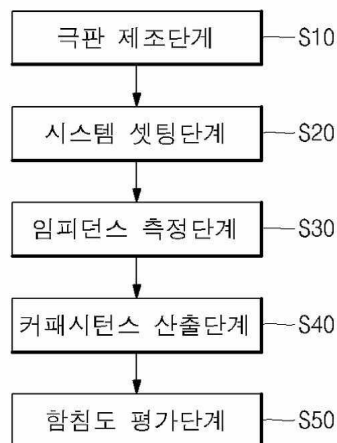
- <1> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 비수계 전해질 전지의 함침도 측정 시스템의 사시도.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 비수계 전해질 전지의 함침도 측정 방법의 흐름도.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 비수계 전해질 전지의 함침도 측정 방법의 실시예의 실험결과를 도시한 나이퀴스트(Nyquist) 선도.
- <4> 도 4는 도 3의 보드(Bode) 선도.
- <5> 도 5a 및 도 5b는 다양한 주파수에서 커패시턴스를 산출한 그래프.
- <6> 도6은 본 발명의 일 실시예에 따른 직접적인 비수계 전해질 전지의 전해액 함침도 측정 장치이다.
- <7> 도7은 본 실시예에서의 전극 조립체의 상태를 설명하기 위한 개략적인 전지 구성도이다.
- <8> < 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >
- <9> 100 - 함침도 측정 시스템 110 - 음극판
- <10> 120 - 세퍼레이터 130 - 압착판
- <11> 140 - 고정수단 150 - 전해액
- <12> 160 - 전기화학 임피던스 측정기 170 - 케이בל
- <13> 180 - 전해액 용기 S10 - 극판 제조단계
- <14> S20 - 시스템 셋팅 단계 S30 - 임피던스 측정단계
- <15> S40 - 커패시턴스 산출단계 S50 - 함침도 평가단계

도면

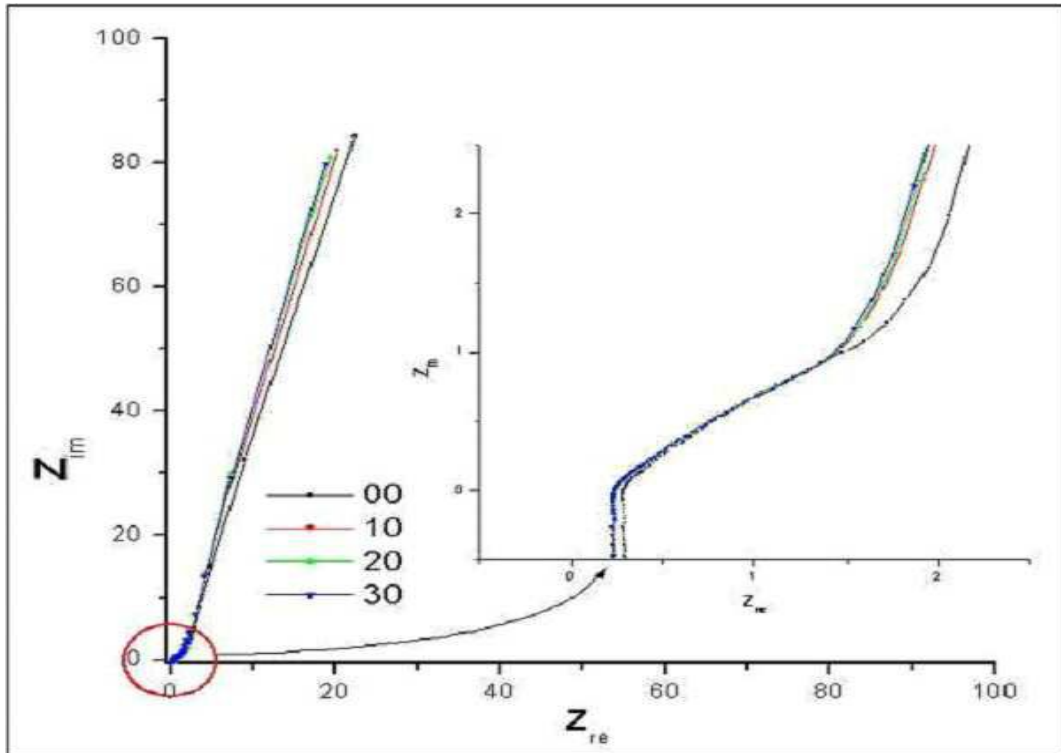
도면1



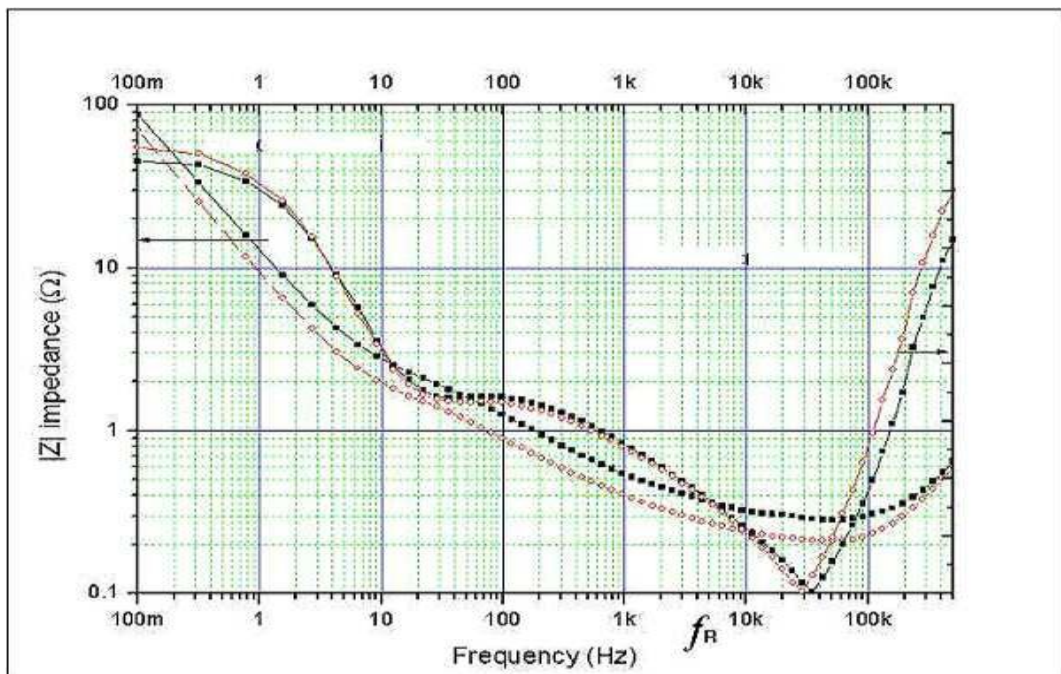
도면2



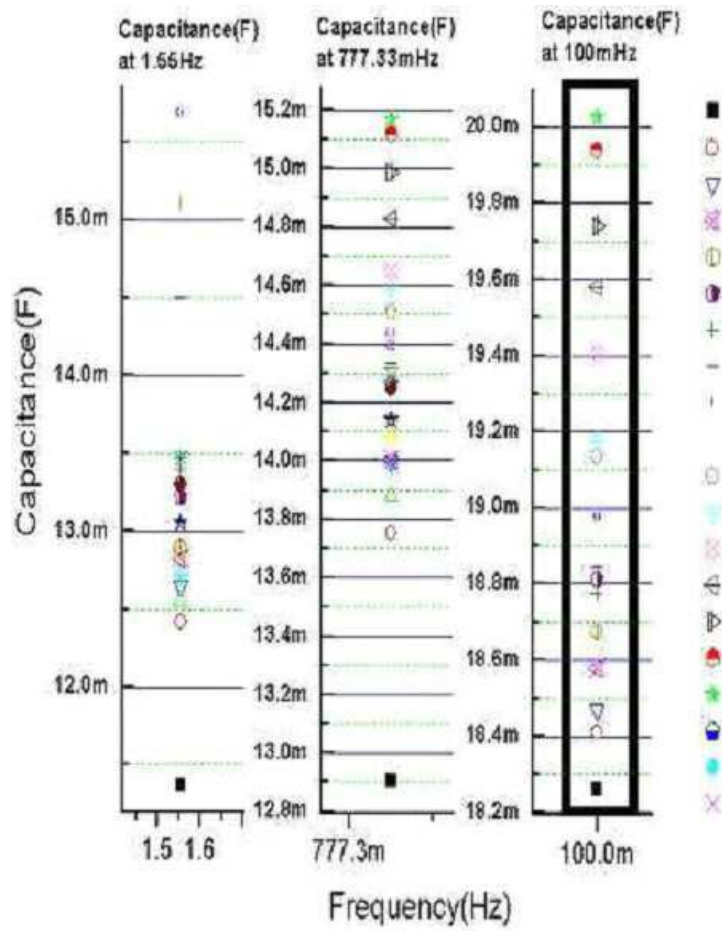
도면3



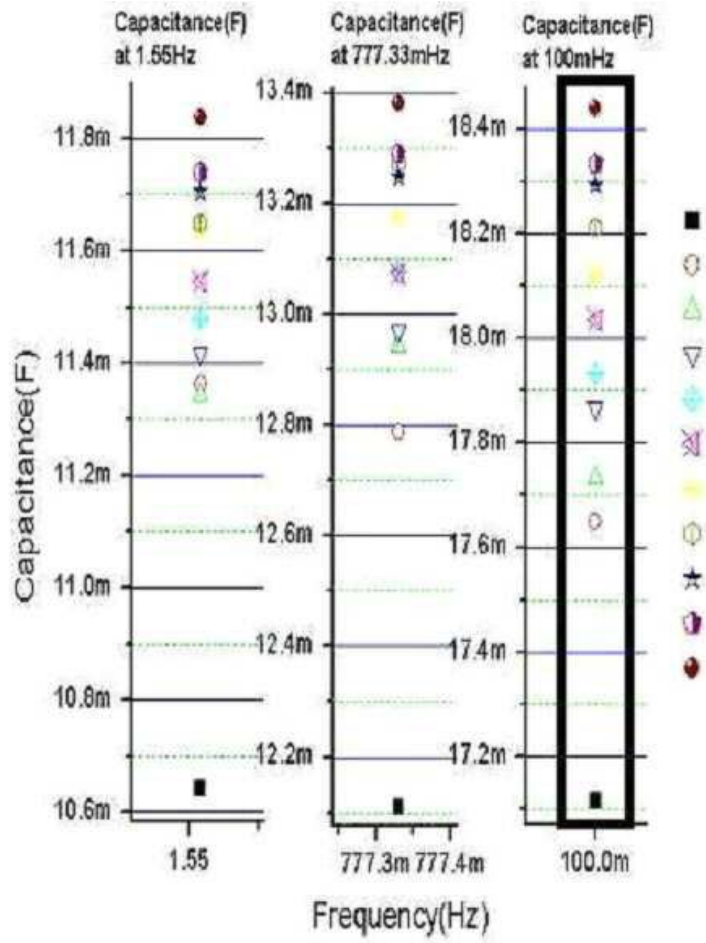
도면4



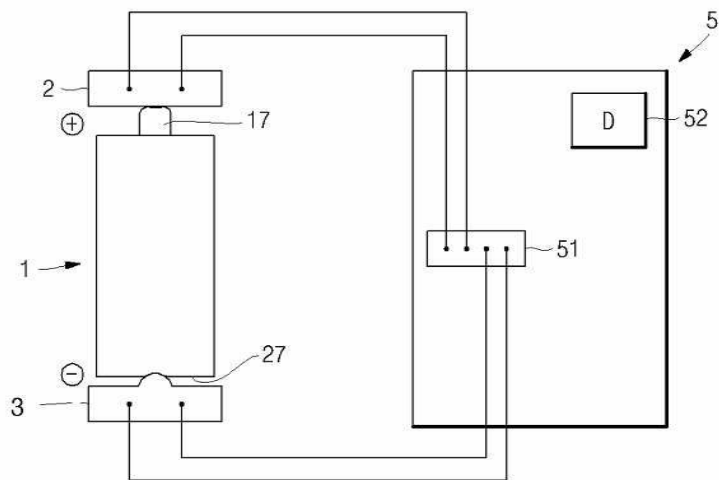
도면5a



도면5b



도면6



도면7

