



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0051965
(43) 공개일자 2016년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/48 (2015.01) H01M 10/056 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0149419
(22) 출원일자 2014년10월30일
심사청구일자 2016년01월06일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김효미
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
이혁무
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
오송택
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 7 항

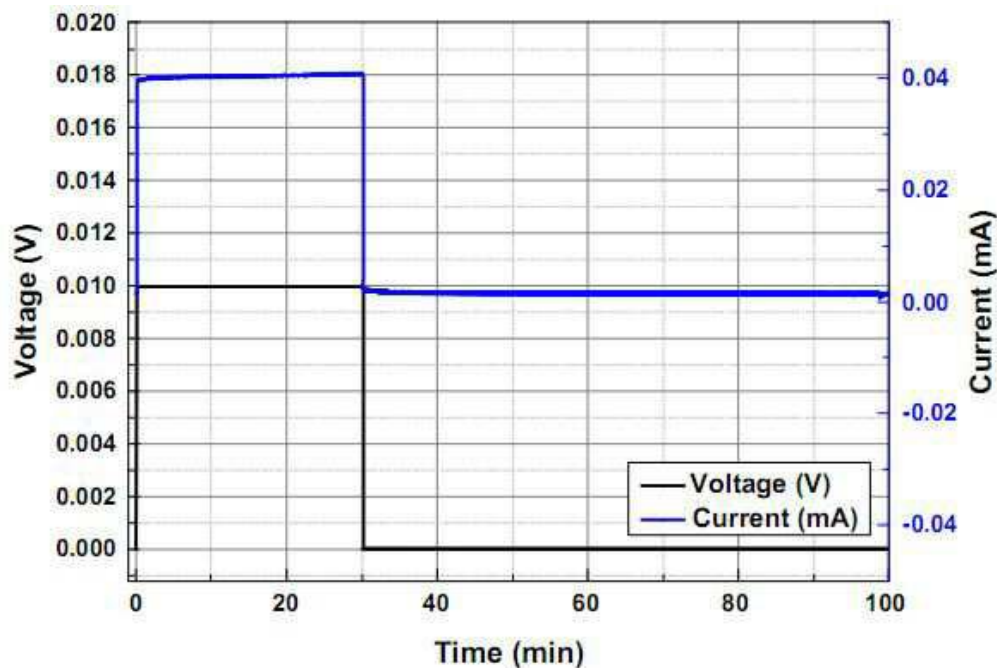
(54) 발명의 명칭 전해액의 확산계수 측정방법 및 측정장치

(57) 요약

본 발명은 (S1) 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell)을 준비하는 단계; (S2) 상기 두 전극들을 전해액에 침지시키는 단계; (S3) 상기 대칭셀에 전류를 공급하여, 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 형성시키는 단계; 및 (S4) 상기 대칭셀에 공급되

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 전류를 차단한 후, 시간에 따른 전압 프로파일을 측정하는 단계;를 포함하는 전해액의 확산계수 측정방법 및 측정장치에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 'W'형태인 휴대용의 대칭셀은 전극간의 직선거리 조절이 가능하여, 전해액의 확산계수 측정시 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 명확하게 형성시킬 수 있기 때문에, 시간에 따른 전압 프로파일의 변화를 확인할 수 있고, 나아가, 상기 대칭셀은 휴대하기 간편한 크기로 제작되어, 챔버에서 측정이 가능하기 때문에, 다양한 온도에서 전해액의 확산계수를 측정할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀 (symmetric cell)을 준비하는 단계;

(S2) 상기 두 전극들을 전해액에 침지시키는 단계;

(S3) 상기 대칭셀에 전류를 공급하여, 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 형성시키는 단계; 및

(S4) 상기 대칭셀에 공급되는 전류를 차단한 후, 시간에 따른 전압 프로파일을 측정하는 단계;를 포함하는 전해액의 확산계수 측정방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극들 간의 직선거리가 5 내지 15 cm로 조절되는 것을 특징으로 하는 전해액의 확산계수 측정방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극들은 각각 리튬 금속으로 이루어진 것을 특징으로 하는 전해액의 확산계수 측정방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계에서, 상기 대칭셀에 공급하는 전류는 0.01 내지 0.3 mAh/cm^2 인 것을 특징으로 하는 전해액의 확산계수 측정방법.

청구항 5

양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀 (symmetric cell);

상기 두 전극들을 침지시키는 전해액을 수용하는 챔버;

상기 대칭셀에 전류를 공급하는 전류 공급 수단; 및

상기 대칭셀의 전압을 측정하는 전압 측정 수단;을 포함하는 전해액의 확산계수 측정장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전극들 간의 직선거리가 5 내지 15 cm로 조절되는 것을 특징으로 하는 전해액의 확산계수 측정장치.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전극들은 각각 리튬 금속으로 이루어진 것을 특징으로 하는 전해액의 확산계수 측정장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해액의 확산계수 측정방법 및 측정장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 종래에 사용되던 PFG-NMR(Pulse Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance) 대신 정전류 분극(Galvanostatic Polarization)법을 사용하여 다양한 조건에서의 측정이 가능한 전해액의 확산계수 측정방법 및 측정장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등의 애노드, 리튬 함유 산화물 등의 캐소드, 애노드와 캐소드의 사이에 개재되는 분리막 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 전해액이 전지 케이스 내에 구비됨으로써 제조된다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지의 구성요소 중, 전해액은 캐소드와 애노드에 리튬 이온을 전달하는 매개체 역할을 하는 주요 구성요소로서, 전해액을 이루는 성분 및 조성에 따라 리튬 이온의 전달 능력이 달라진다. 따라서 전해액의 성능을 개선하기 위해서는 전해액을 이루는 성분 및 조성에 따른 분석이 선행되어야 한다.

[0005] 한편, 종래에는 온도와 전해액의 종류에 따른 전해액의 확산계수(diffusion coefficient)는 PFG-NMR을 이용하는 방법으로 한정되어 있었다. 하지만, 측정온도를 다양화하기가 어렵고, PFG-NMR을 이용하여 측정하게 되면, 이온화되지 못한 중성 상태의 염으로 인하여 측정 값과 실제 값 사이에 오차가 발생하는 한계점을 가지고 있다.

[0006]
$$D_{\text{NMR}}^{+} = \alpha D^{+} + (1 - \alpha) D_{\text{pair}}$$

[0007]
$$D_{\text{NMR}}^{-} = \alpha D^{-} + (1 - \alpha) D_{\text{pair}}$$

[0008] (D^{+} : 양이온에 의한 확산계수(self diffusion coefficient of the cation), D^{-} : 음이온에 의한 확산계수(self diffusion coefficient of the anion), α : 염이 양이온과 음이온으로 분리되는 정도(degree of salt dissociation), D_{pair} : 중성 이온쌍의 확산계수(diffusion coefficient of neutral ion pair))

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 실제의 전지 구동과 유사한 조건에서 전해액의 확산계수를 측정하기 위하여, 종래에 사용되어 오던 PFG-NMR이 아닌, 정전류 분극법을 사용하여 다양한 조건에서의 측정이 가능한 전해액의 확산계수 측정방법 및 측정장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, (S1) 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell)을 준비하는 단계; (S2) 상기 두 전극들을 전해액에 침지시키는 단계; (S3) 상기 대칭셀에 전류를 공급하여, 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 형성시키는 단계; 및 (S4) 상기 대칭셀에 공급되는 전류를 차단한 후, 시간에 따른 전압 프로파일을 측정하는 단계;를 포함하는 전해액의 확산계수 측정방법이 제공된다.

[0011] 이때, 상기 전극들 간의 직선거리가 5 내지 15 cm로 조절될 수 있다.

[0012] 그리고, 상기 전극들은 각각 리튬 금속으로 이루어질 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 (S3) 단계에서, 상기 대칭셀에 공급하는 전류는 0.01 내지 0.3 mAh/cm²일 수 있다.

[0014] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell); 상기 두 전극들을 침지시키는 전해액을 수용하는 챔버; 상기 대칭셀에 전류를 공급하는 전류 공급 수단; 및 상기 대칭셀의 전압을 측정하는 전압 측정 수단;을 포함하는 전

해액의 확산계수 측정장치가 제공된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 'W'형태인 휴대용의 대칭셀은 전극간의 직선거리 조절이 가능하여, 전해액의 확산계수 측정시 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 명확하게 형성시킬 수 있기 때문에, 시간에 따른 전압 프로파일의 변화를 확인할 수 있다.
- [0016] 나아가, 상기 대칭셀은 휴대하기 간편한 크기로 제작되어, 챔버에서 측정이 가능하기 때문에, 다양한 온도에서 전해액의 확산계수를 측정할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 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 따른 방법으로 측정한 대칭셀의 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예에 따른 방법으로 측정한 대칭셀의 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 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.
- [0019] 본 발명의 일 측면에 따르면, (S1) 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell)을 준비하는 단계; (S2) 상기 두 전극들을 전해액에 침지시키는 단계; (S3) 상기 대칭셀에 전류를 공급하여, 상기 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 형성시키는 단계; 및 (S4) 상기 대칭셀에 공급되는 전류를 차단한 후, 시간에 따른 전압 프로파일을 측정하는 단계;를 포함하는 전해액의 확산계수 측정방법이 제공된다.
- [0020] 종래에는 PFG-NMR을 이용하는 방법으로 전해액의 확산계수를 측정하여 왔다. 하지만, PFG-NMR 방법을 이용하면, 전해액의 측정온도를 다양화하기가 어려웠고, 이온화되지 못한 중성 상태의 염으로 인하여 측정 값과 실제 값 사이에 오차가 발생하는 한계가 있었다.
- [0021] 하지만, 본 발명에 따르면, 정전류 분극법(Galvanostatic Polarization)을 사용하여 다양한 조건에서의 전해액의 확산계수 측정이 가능하다.
- [0022] 정전류 분극법은, 대칭셀에 이온 이동(migration)이 형성되지 않도록 매우 작은 전류를 공급하여, 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배를 형성시킨 후, 전류를 차단한 후, 시간에 따른 전압 프로파일(voltage profile)을 측정하여, 전해액의 확산계수를 측정하는 방법이다. 그러나, 이때 두 전극간 거리가 가까우면 전류를 공급하는 동안 충분한 리튬 이온의 농도 구배가 형성되지 않기 때문에 정확한 측정이 어렵다.
- [0023] 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명에서는 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell)을 사용한다.
- [0024] 이로써, 두 전극간 리튬 이온의 농도 구배가 명확하게 형성되도록 전극들 간의 직선거리를 5 내지 15 cm로 적절히 조절할 수 있다.
- [0025] 이때, 상기 대칭셀을 구성하는 전해액과, 전극은 수분과 공기 중에 노출되면 쉽게 오염되는 성분이기 때문에, 이를 방지하기 위해 대칭셀의 제조시, 먼저 양 끝단에 전극을 형성시키고, 양 끝단을 완벽히 실링하게 된다. 그 후, 아직 실링되지 않은 대칭셀의 중단 부부를 통해 전해액을 주입한 후, 중단 부분을 실링함으로써 대칭셀의 제작을 완성하게 된다. 이로써 전극과 전해액의 오염을 방지하여 대칭셀의 안정성을 확보할 수 있다.
- [0026] 반면, 'V'형태 또는 'U'형태의 대칭셀의 경우는, 'W'형태의 대칭셀처럼 실링되지 아니한 중단 부분이 존재하지 않기 때문에, 양 끝단에 전극을 형성시킨 후에는 전해액의 주입이 불가능하고, 미리 전해액을 주입한 후, 전극을 형성시키게 되면, 전극 또는 전해액이 오염되는 것을 방지할 수 없어, 대칭셀의 안정성을 확보할 수 없게 되

는 문제점이 있다.

[0027] 이때, 상기 대칭셀에 공급하는 전류는, 대칭셀에 이온 영동(migration)이 형성되지 않도록 0.01 내지 0.3 mAh/cm² 일 수 있다.

[0028] 한편, 상기 전극을 전해액에 충분히 젖도록 함으로써, 전극을 안정화시킨 후, 전류를 공급하여 한다.

[0029] 이때, 상기 전극으로는 리튬 금속이 사용될 수 있는데, 전극으로서 리튬 금속 대신에 다른 전극을 사용하게 되면, 전극 자체에서 발생된 이온의 확산으로 인하여 전해액만의 확산계수를 명확히 측정할 수 없기 때문이다.

[0030] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양 끝단에 전극이 각각 형성되며, 상기 전극들 간의 직선거리 조절이 가능한 'W'형태인 휴대용의 대칭셀(symmetric cell); 상기 두 전극들을 침지시키는 전해액을 수용하는 챔버; 상기 대칭셀에 전류를 공급하는 전류 공급 수단; 및 상기 대칭셀의 전압을 측정하는 전압 측정 수단;을 포함하는 전해액의 확산계수 측정장치가 제공된다.

[0031] 이때, 상기 대칭셀은 휴대하기 간편한 크기로 제작되어, 챔버에서 측정이 가능하기 때문에, 다양한 온도에서 전해액의 확산계수를 측정할 수 있는 이점이 있다.

[0032] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0033] 실시예

[0034] 양 끝단에 전극이 형성되어 있는 'W'형태인 대칭셀을 제작하였다. 대칭셀의 양 끝단에 형성된 전극은 1 cm² 크기의 리튬 금속으로 이루어져 있으며, 이때 상기 양 전극들 간의 직선거리는 약 10 내지 15 cm가 되도록 조절하였다.

[0035] 그 후, 챔버에 마련된 전해액에, 상기 두 전극들을 침지시켰다. 이때, 상기 두 전극들을 안정화시키기 위해 전해액에 충분히 적시도록 하였다. 그리고, 상기 리튬 금속 전극을 고정하는 집게 부분과 전해액과의 부반응을 방지하기 위해, 상기 집게 부분이 리튬 금속 전극의 일측에 길게 마련된 연장부를 파지하도록 하였다.

[0036] 비교예

[0037] 2016 사이즈의 코인셀로서, 1.4875 cm² 크기의 전극들을 구비하는 대칭셀을 제작하였다.

[0038] 그 후, 챔버에 마련된 전해액에, 상기 두 전극들을 침지시켰다. 이때, 상기 두 전극들을 안정화시키기 위해 전해액에 충분히 적시도록 하였다.

[0039] 시험예: 정전류 분극법을 사용한 대칭셀의 전압 프로파일 확인

[0040] 도 1 및 도 2는 각각 실시예와 비교예에 따른 방법으로 측정한 대칭셀의 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[0041] 먼저 도 2를 참조하면, 비교예의 경우 전극들 간의 거리가 짧기 때문에, 전류를 공급해준 구간에서 충분한 리튬 이온의 농도 구배가 형성되지 않기 때문에, 전류를 가해준 구간과 이후 구간에서 전압 프로파일(voltage profile)의 변화를 확인할 수 없었다.

[0042] 반면 실시예의 경우, 도 1을 참조하면 전류를 가해준 구간에서 리튬 이온의 농도 구배가 명확히 형성됨으로써 전압 프로파일과, 전류를 가한 이후, 확산으로 인하여 생기는 전압 프로파일을 명확히 확인할 수 있었다.

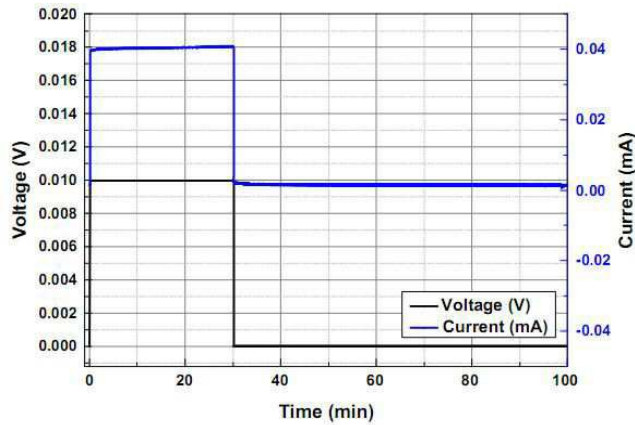
[0043] 실시예의 'W'형태인 대칭셀로 측정한 전압 프로파일에서 계산한 전해액의 확산계수는 종래 PFG-NMR을 이용하여 측정된 값과 매우 유사하게 나타났다.

[0044]

이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

