(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0063175
(43) 공개일자 2023년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 23/2055 (2018.01) *G01N 23/20033* (2018.01)
(52) CPC특허분류
G01N 23/2055 (2013.01)
G01N 23/20033 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0148134
(22) 출원일자 2021년11월01일
심사청구일자 2021년11월01일

(71) 출원인
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
기초과학연구원
대전광역시 유성구 엑스포로 55(도룡동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
성영은
서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교 공과대학 화학생물공학부(신림동)
박정진
서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교 화학공정신기술연구소(신림동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

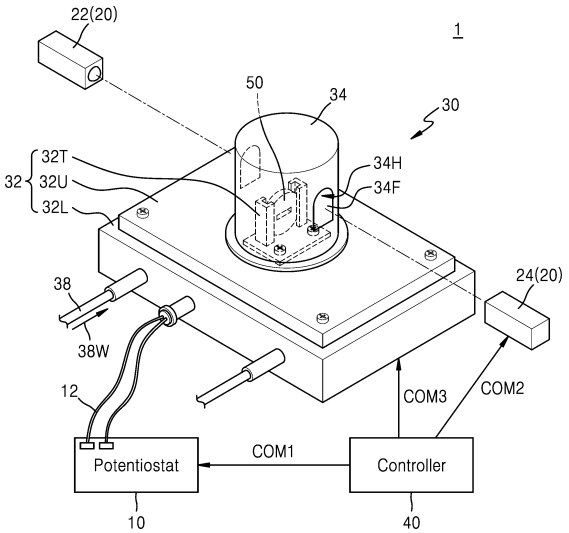
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **펠티어 타입 온도 조절 유닛을 포함하는 인시츄 X선 회절 분석 장치 및 이를 사용한 분석 방법**

(57) 요 약

인시츄 X선 분석장치는 인시츄 전기화학 셀에 연결되고, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압 및 전류를 조절하거나, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압 정보 및 전류 정보를 기록하도록 구성되는 일정 전위기(potentiostat); 상기 인시츄 전기화학 셀의 X선 회절 정보를 얻도록 구성되는 X선 분석 장치; 및 상기 X선 분석 장치 및 상기 일정 전위기에 연결되어, 상기 X선 분석 장치 및 상기 일정 전위기 각각으로부터 신호를 제공하거나 제공받도록 구성되는 컨트롤러;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 2223/0566 (2013.01)
G01N 2223/1016 (2013.01)
G01N 2223/31 (2013.01)

(72) 발명자
박재혁
서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교 공과대학 화학생물공학부(신림동)
이종식
경기도 안양시 동안구 관악대로106번길 29, 103동 1704호(비산동, 비산롯데캐슬)
김천중
대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 411동 404호(지족동, 열매마을아파트4단지)
김신영
서울특별시 관악구 관악로 1, 서울대학교 공과대학 화학생물공학부(신림동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711045947
과제번호 IBS-R006-D1-2016-A00
부처명 미래창조과학부
과제관리(전문)기관명 기초과학연구원
연구사업명 기초과학연구원연구운영비지원
연구과제명 나노입자의 합성과 의료, 에너지 분야 응용
기 여 율 91/100
과제수행기관명 기초과학연구원
연구기간 2016.01.01 ~ 2016.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415168142
과제번호 20172420108700
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 ESS기술개발사업(R&D)
연구과제명 미래 신재생에너지의 효율적 운용을 위한 단주기 ESS용 4C급 리튬 이차전지 탄소 복합체 음극소재 제조 및 공정기술 개발
기 여 율 4.5/100
과제수행기관명 한국기계연구원
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.11.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711104869
과제번호 2017M3D1A1039553
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명 생체 트랜스덕션 반응을 모사하는 카보-올가닉 기반 에너지 저장소재 설계
기 여 율 4.5/100
과제수행기관명 서울대학교
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

인시츄 전기화학 셀에 연결되고, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압, 전류 및 시간을 조절하거나, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압, 전류, 저항, 용량 및 시간 정보를 기록하도록 구성되는 일정 전위기(potentiostat);

상기 인시츄 전기화학 셀의 X선 회절 정보를 얻도록 구성되는 X선 분석 장치;

펠티어 타입 온도 조절 유닛으로서, 상기 인시츄 전기화학 셀을 그 상부에 장착할 수 있는 베이스 플레이트와, 상기 인시츄 전기화학 셀을 커버하고 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀을 투과하여 통과할 수 있는 한 쌍의 개구부를 갖는 캡부와, 상기 베이스 플레이트를 가열 또는 냉각시키기 위한 온도 조절부와, 상기 베이스 플레이트의 하부에 냉각수를 공급할 수 있는 유체 공급 라인을 포함하는, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛; 및

상기 일정 전위기, 상기 X선 분석 장치, 및 상기 온도 조절 유닛에 연결되어, 상기 일정 전위기, 상기 X선 분석 장치, 및 상기 온도 조절 유닛 각각으로부터 신호를 제공하거나 제공받도록 구성되는 컨트롤러;를 포함하는 인시츄 X선 분석장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 온도 조절부는 펠티어 타입 열전 소자를 포함하고,

상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 상기 인시츄 전기화학 셀의 온도를 유지할 수 있도록 구성되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인시츄 전기화학셀은,

상기 X선 분석 장치로부터 조사되는 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀 내부로 투과될 수 있는 복수의 홀들을 구비하는 셀 케이스,

상기 셀 케이스 내에 구비되는 양극 전극,

상기 셀 케이스 내에 구비되는 음극 전극,

상기 양극 전극 및 상기 음극 전극 사이에 개재되는 분리막, 및

상기 양극 전극, 상기 음극 전극, 및 상기 분리막의 적어도 표면 상에 적셔진 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은,

상기 캡부의 상기 한 쌍의 개구부 상에 부착되어 상기 인시츄 전기화학 셀이 밀폐된 환경 내에서 유지되는 동안 X선이 통과할 수 있는 커버 필름을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 커버 필름은 투명하고 X선을 흡수하지 않는 폴리머 물질로 형성된 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장

치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 일정 전위기는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 상기 컨트롤러에 제공하도록 구성되고,

상기 컨트롤러는 상기 일정 전위기에 의해 제공되는 상기 정보에 기초한 신호에 응답하여, 상기 X선 분석 장치가 상기 인시츄 전기화학 셀에 X선을 조사하도록 명령 신호를 제공하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 컨트롤러는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보에 기초하여 각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보를 도출하도록 구성되며,

상기 컨트롤러는 상기 과전압 정보에 따라 상기 X선 분석 장치에 명령 신호가 제공되는 지연 시간(delay time)을 결정하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보가 임계 과전압보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 컨트롤러는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보에 기초하여 각각의 상태에서의 확산도(diffusivity) 정보를 도출하도록 구성되며,

상기 컨트롤러는 상기 확산도 정보에 따라 상기 X선 분석 장치에 명령 신호가 제공되는 지연 시간(delay time)을 결정하도록 구성되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 확산도 정보가 임계 확산도보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 장치.

청구항 11

인시츄 전기화학 셀을 펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착하되, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은 컨트롤러에 연결되어 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 작동 가능한, 인시츄 전기화학 셀을 펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착하는 단계; 및

상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계로서,

상기 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들 각각은:

인시츄 전기화학 셀에 연결된 일정 전위기에 의해 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 얻는 단계;

상기 일정 전위기로부터 상기 인시츄 전기화학 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 상기 컨트롤러로 제공하는 단계;

상기 컨트롤러에 의해 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 기초로 하여, 상기 인시츄 전기화학 셀의

각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보 또는 확산도(diffusivity) 정보를 도출하는 단계;

상기 컨트롤러에 의해 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보에 기초하여 지연 시간(delay time)을 결정하는 단계;

상기 지연 시간이 경과한 후에 상기 컨트롤러로부터 상기 컨트롤러에 연결된 X선 분석 장치에 명령 신호를 제공하는 단계; 및

상기 X선 분석 장치가 상기 인시츄 전기화학 셀에 X선을 조사하고 X선 회절 패턴을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은,

상기 인시츄 전기화학 셀을 그 상부에 장착할 수 있는 베이스 플레이트;

상기 인시츄 전기화학 셀을 커버하고 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀을 투과하여 통과할 수 있는 한 쌍의 개구부를 갖는 캡부;

상기 베이스 플레이트를 가열 또는 냉각시키기 위한 온도 조절부;

상기 베이스 플레이트의 하부에 냉각수를 공급할 수 있는 유체 공급 라인을 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계는,

제1 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는 단계, 및

상기 제1 온도와 다른 제2 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1 온도와 상기 제2 온도는 인시츄 전기화학 셀의 사용 환경을 고려하여 결정되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 제1 온도 및 상기 제2 온도 중 적어도 하나는 -10 내지 10℃의 범위인 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계는,

복수의 제1 서브 사이클들을 수행하되, 상기 제1 서브 사이클들은 제1 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 및 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는, 복수의 제1 서브 사이클들을 수행하는 단계; 및

복수의 제2 서브 사이클들을 수행하되, 상기 제2 서브 사이클들은 상기 제1 온도와 다른 제2 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 및 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는, 복수의 제2 서브 사이클들을 수행하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보가 임계 과전압 또는 임계 확산도보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 지연 시간은 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보에 무관하게 일정한 값으로 결정되는 것을 특징으로 하는 인시츄 X선 분석 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 펠티어 타입 온도 조절 유닛을 포함하는 인시츄 X선 회절 분석 장치 및 이를 사용한 분석 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 펠티어 타입 온도 조절 유닛에 의해 조절된 환경에서 인시츄 X선 회절 분석이 가능한 인시츄 X선 회절 분석 장치 및 전기화학 분석 장치의 연동을 이용한 분석 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전기 자동차, 소형 모바일 기기, 에너지 저장 시스템, 등 다양한 응용 분야에 리튬 이온 전지를 사용하기 위한 요구가 증가함에 따라, 다양한 응용 분야를 위한 다양한 요구 조건에 따라 리튬 이온 전지의 성능을 최적화할 필요성이 대두되고 있다. 특히 전기 자동차의 배터리 시스템에서의 사용을 위하여, 대용량, 저가의 제조 바용, 고속 충전 가능성, 전기 자동차가 노출되는 다양한 온도 조건에서의 안정적 작동 가능성 등과 같은 다양한 요구 조건을 만족하는 새로운 양극 활물질 후보 물질 및 음극 활물질 후보 물질에 대한 전기화학적 특성 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 새로운 양극 활물질 및 음극 활물질 일부는 충전 및 방전에 따른 활물질의 미세 구조와 전기화학적 성능과의 관계가 명확하게 규명된 바 없거나, 특정한 온도 조건에서의 충전 및 방전에 따라 특정한 미세 구조 변화가 발생하는지에 대하여 명확하게 규명된 바 없어 이러한 후보 물질들의 성능 개선 및 상용화가 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 전기화학 셀의 미세 구조를 정밀하게 분석할 수 있는 인시츄 X선 분석 장치를 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 전기화학 셀의 충전 및 방전시 전압, 전류, 용량, 시간에 따른 재료의 미세 구조를 정밀하게 분석할 수 있는 인시츄 X선 분석 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 인시츄 X선 분석 장치는, 인시츄 전기화학 셀에 연결되고, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압, 전류 및 시간을 조절하거나, 상기 인시츄 전기화학 셀의 전압, 전류, 저항, 용량 및 시간 정보를 기록하도록 구성되는 일정 전위기(potentiostat); 상기 인시츄 전기화학 셀의 X선 회절 정보를 얻도록 구성되는 X선 분석 장치; 펠티어 타입 온도 조절 유닛으로서, 상기 인시츄 전기화학 셀을 그 상부에 장착할 수 있는 베이스 플레이트와, 상기 인시츄 전기화학 셀을 커버하고 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀을 투과하여 통과할 수 있는 한 쌍의 개구부를 갖는 캡부와, 상기 베이스 플레이트를 가열 또는 냉각시

키기 위한 온도 조절부와, 상기 베이스 플레이트의 하부에 냉각수를 공급할 수 있는 유체 공급 라인을 포함하는, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛; 및 상기 일정 전위기, 상기 X선 분석 장치, 및 상기 온도 조절 유닛에 연결되어, 상기 일정 전위기, 상기 X선 분석 장치, 및 상기 온도 조절 유닛 각각으로부터 신호를 제공하거나 제공받도록 구성되는 컨트롤러;를 포함한다.

[0007] 예시적인 실시예들에서, 상기 온도 조절부는 펠티어 타입 열전 소자를 포함하고, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 상기 인시츄 전기화학 셀의 온도를 유지할 수 있도록 구성될 수 있다.

[0008] 예시적인 실시예들에서, 상기 인시츄 전기화학셀은, 상기 X선 분석 장치로부터 조사되는 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀 내부로 투과될 수 있는 복수의 홀들을 구비하는 셀 케이스, 상기 셀 케이스 내에 구비되는 양극 전극, 상기 셀 케이스 내에 구비되는 음극 전극, 상기 양극 전극 및 상기 음극 전극 사이에 개재되는 분리막, 및 상기 양극 전극, 상기 음극 전극, 및 상기 분리막의 적어도 표면 상에 적셔진 전해액을 포함할 수 있다.

[0009] 예시적인 실시예들에서, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은, 상기 캡부의 상기 한 쌍의 개구부 상에 부착되어 상기 인시츄 전기화학 셀이 밀폐된 환경 내에서 유지되는 동안 X선이 통과할 수 있는 커버 필름을 더 포함할 수 있다.

[0010] 예시적인 실시예들에서, 상기 커버 필름은 투명하고 X선을 흡수하지 않는 폴리머 물질로 형성될 수 있다.

[0011] 예시적인 실시예들에서, 상기 일정 전위기는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 상기 컨트롤러에 제공하도록 구성되고, 상기 컨트롤러는 상기 일정 전위기에 의해 제공되는 상기 정보에 기초한 신호에 응답하여, 상기 X선 분석 장치가 상기 인시츄 전기화학 셀에 X선을 조사하도록 명령 신호를 제공하도록 구성될 수 있다.

[0012] 예시적인 실시예들에서, 상기 컨트롤러는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보에 기초하여 각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보를 도출하도록 구성되며, 상기 컨트롤러는 상기 과전압 정보에 따라 상기 X선 분석 장치에 명령 신호가 제공되는 지연 시간(delay time)을 결정하도록 구성될 수 있다.

[0013] 예시적인 실시예들에서, 상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보가 임계 과전압보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정될 수 있다.

[0014] 예시적인 실시예들에서, 상기 컨트롤러는 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보에 기초하여 각각의 상태에서의 확산도(diffusivity) 정보를 도출하도록 구성되며, 상기 컨트롤러는 상기 확산도 정보에 따라 상기 X선 분석 장치에 명령 신호가 제공되는 지연 시간(delay time)을 결정하도록 구성될 수 있다.

[0015] 예시적인 실시예들에서, 상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 확산도 정보가 임계 확산도보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정될 수 있다.

[0016] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 인시츄 X선 분석 방법은, 인시츄 전기화학 셀을 펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착하되, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은 컨트롤러에 연결되어 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 작동 가능한, 인시츄 전기화학 셀을 펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착하는 단계; 및 상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계로서, 상기 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들 각각은: 인시츄 전기화학 셀에 연결된 일정 전위기에 의해 상기 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 얻는 단계; 상기 일정 전위기로부터 상기 인시츄 전기화학 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 상기 컨트롤러로 제공하는 단계; 상기 컨트롤러에 의해 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 기초로 하여, 상기 인시츄 전기화학 셀의 각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보 또는 확산도(diffusivity) 정보를 도출하는 단계; 상기 컨트롤러에 의해 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보에 기초하여 지연 시간(delay time)을 결정하는 단계; 상기 지연 시간이 경과한 후에 상기 컨트롤러로부터 상기 컨트롤러에 연결된 X선 분석 장치에 명령 신호를 제공하는 단계; 및 상기 X선 분석 장치가 상기 인시츄 전기화학 셀에 X선을 조사하고 X선 회절 패턴을 얻는 단계;를 포함한다.

[0017] 예시적인 실시예들에서, 상기 펠티어 타입 온도 조절 유닛은, 상기 인시츄 전기화학 셀을 그 상부에 장착할 수 있는 베이스 플레이트; 상기 인시츄 전기화학 셀을 커버하고 X선이 상기 인시츄 전기화학 셀을 투과하여 통과할 수 있는 한 쌍의 개구부를 갖는 캡부; 상기 베이스 플레이트를 가열 또는 냉각시키기 위한 온도 조절부; 상기 베이스 플레이트의 하부에 냉각수를 공급할 수 있는 유체 공급 라인을 포함할 수 있다.

[0018] 예시적인 실시예들에서, 상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계는, 제1

온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는 단계, 및 상기 제1 온도와 다른 제2 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 예시적인 실시예들에서, 상기 제1 온도와 상기 제2 온도는 인시츄 전기화학 셀의 사용 환경을 고려하여 결정될 수 있다.

[0020] 예시적인 실시예들에서, 상기 제1 온도 및 상기 제2 온도 중 적어도 하나는 -10 내지 10℃의 범위일 수 있다.

[0021] 예시적인 실시예들에서, 상기 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행하는 단계는, 복수의 제1 서브 사이클들을 수행하되, 상기 제1 서브 사이클들은 제1 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 및 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는, 복수의 제1 서브 사이클들을 수행하는 단계; 및 복수의 제2 서브 사이클들을 수행하되, 상기 제2 서브 사이클들은 상기 제1 온도와 다른 제2 온도에서 상기 인시츄 전기화학 셀에 대한 충전 및 방전 과정에서 인시츄 X선 분석 사이클을 수행하는, 복수의 제2 서브 사이클들을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 예시적인 실시예들에서, 상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보가 임계 과전압 또는 임계 확산도보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정될 수 있다.

[0023] 예시적인 실시예들에서, 상기 지연 시간은 상기 과전압 정보 또는 상기 확산도 정보에 무관하게 일정한 값으로 결정될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 인시츄 X선 분석 장치는, 인시츄 전기화학 셀에 연결되어 인시츄 전기화학 셀의 전압 및 전류를 조절하는 일정 전위기와, 인시츄 전기화학 셀의 X선 회절 정보를 얻도록 구성되는 X선 분석 장치와, -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 인시츄 전기화학 셀을 유지할 수 있는 펠티어 타입 온도 조절 유닛과, 일정 전위기, X선 분석 장치, 및 온도 조절 유닛에 연결되어 각각으로부터 신호를 제공하거나 제공받도록 구성되는 컨트롤러를 포함할 수 있다. 상기 컨트롤러가 전기화학 셀의 각각의 상태에서의 과전압 정보 및 확산도 정보에 따라 지연 시간을 결정하여, 상기 지연 시간이 경과한 후에 X선 분석 장치에 명령 신호를 제공할 수 있으며, 상기 컨트롤러가 인시츄 전기화학 셀의 충전 및 방전 온도를 -10℃ 내지 80℃의 온도 범위 내에서 수행하도록 온도 조절 유닛을 조절할 수 있다. 따라서, 예를 들어 전기 자동차가 노출되는 다양한 온도 조건에서의 안정적 작동 가능성 등을 시뮬레이션하기 위하여, 예를 들어 저온을 포함하는 가변적이고 반복적인 온도 조건에서의 양극 활물질 또는 음극 활물질의 미세 구조를 정밀하게 분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 장치(1)의 대표적인 구성을 나타내는 개략도이다.

도 2는 도 1의 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)의 분해 사시도이다.

도 3은 도 1의 인시츄 전기화학 셀(50)의 분해 사시도이다.

도 4는 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 5는 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 X선 분석 사이클의 예시적인 플로우 차트이다.

도 6은 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 분석 사이클에 따른 온도 프로파일을 나타낸다.

도 7은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 8은 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 분석 사이클에 따른 온도 프로파일을 나타낸다.

도 9는 $LiCoO_2$를 포함하는 인시츄 전기화학 셀의 25℃, 45℃, 및 5℃에서의 전압-용량 프로파일을 나타낸다.

도 10은 25℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다.

도 11은 45℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다.

도 12는 5℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다.

도 13의 A와 D는 각각 60℃에서의 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$과 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$를 포함하는 인시츄 전

기화학 셀의 전압-용량 그래프이다. 도 13의 B와 C는 각각 25℃, 60℃ 에서의 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$의 최초 충전 과정의 인시츄 X선 분석 결과이고, E, F 는 각각 25℃, 60℃ 에서의 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$의 최초 충전 과정의 인시츄 X선 분석 결과이다.

도 14의 A와 B는 각각 상온(RT)과 60℃에서의 아나타제 TiO_2 음극 활물질의 포함하는 전기화학 셀의 전압-용량 그래프이고, 도 14의 C와 D는 각각 상온(RT)과 60℃에서의 CV (cyclic voltamogram) 그래프이다.

도 15의 A는 상온(RT)과 60℃에서 최초 사이클 동안의 전압 프로파일이며, 도 15의 B와 C는 상온(RT)과 60℃에서 최초 사이클 동안의 인시츄 X선 분석 결과이고, 도 15의 D는 아나타제 TiO_2의 리튬 삽입 모델의 개략도이다.

도 16의 A는 60℃에서 수행된 2회, 20회, 40회 사이클에서의 전압-용량 프로파일을 나타내고, 도 16의 B는 영역 1(Region 1)과 영역 2(Region 2)에서의 특정 용량을 개략적으로 도시한다.

도 17의 A는 10회 및 20회 사이클에서의 전압 프로파일을 나타내고, 도 17의 B 및 C는 10회 및 20회 사이클에서의 인시츄 X선 분석 결과이다.

도 18의 A, B, C는 60℃ 20회 사이클 이후의 나노입자의 Cs-보정된 주사 투과형 전자 현미경(Cs-STEM) 이미지이다. 도 18의 D는 전기화학 셀의 결정내 스트레스 생성에 기인한 열화 모드를 나타내는 개략도이다.

도 19의 A는 상온(RT), 60℃, 및 90℃에서의 사이클 특성을 나타내는 그래프이고, 도 19의 B는 60℃에서 20회 사이클을 수행하고 이후 상온(RT)에서 30회 사이클을 수행한 경우의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들에 대한 설명은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

[0027] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "상에" 있다거나 "접하여" 있다고 기재된 경우, 다른 구성 요소에 상에 직접 맞닿아 있거나 또는 연결되어 있을 수 있지만, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재할 수 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소의 "바로 위에" 있다거나 "직접 접하여" 있다고 기재된 경우에는, 중간에 또 다른 구성 요소가 존재하지 않는 것으로 이해될 수 있다. 구성 요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 예를 들면, "~사이에"와 "직접 ~사이에" 등도 마찬가지로 해석될 수 있다.

[0028] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0029] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 표현하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. "포함한다" 또는 "가진다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하기 위한 것으로, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들이 부가될 수 있는 것으로 해석될 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.

[0031] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 장치(1)의 대표적인 구성을 나타내는 개략도이다. 도 2는 도 1의 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)의 분해 사시도이다. 도 3은 도 1의 인시츄 전기화학 셀(50)의 분해 사시도이다.

[0033] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 인시츄 X선 분석 장치(1)는 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30), 및 컨트롤러(40)를 포함할 수 있다.

[0034] 인시츄 X선 분석 장치(1)는 인시츄 전기화학 셀(50)에 대한 전기화학적 성능을 분석할 수 있는 일정 전위기(10)와, 인시츄 전기화학 셀(50)에 대한 인시츄 X선 회절 정보를 분석할 수 있는 X선 분석 장치(20)와, 인시츄 전기화학 셀(50)을 그 내부에 장착할 수 있는 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)을 포함할 수 있다. 컨트롤러(40)는 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 및 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)에 연결되어 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 및 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)로부터 정보를 제공받고, 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 및 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)에 제어 신호를 제공하도록 구성될 수 있다.

[0035] 일정 전위기(10)는 인시츄 전기화학 셀(50)에 연결되어 인시츄 전기화학 셀(50)의 전압 및 전류를 조절하거나, 인시츄 전기화학 셀(50)의 전압 정보 및 전류 정보를 기록하도록 구성될 수 있다. 일정 전위기(10)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 양극 단자 및 음극 단자에 각각 연결되는 입출력 단자(12)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 컨트롤러(40)로부터 일정 전위기(10)에 명령 신호(COM1)가 제공되고, 명령 신호(COM1)에 응답하여 일정 전위기(10)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 컨트롤러(40)에 제공할 수 있다.

[0036] X선 분석 장치(20)는 컨트롤러(40)에 연결되어 인시츄 전기화학 셀(50)에 X선을 조사하고 인시츄 전기화학 셀(50)로부터 회절 광을 검출하도록 구성될 수 있다. X선 분석 장치(20)는 X선 조사 유닛(22) 및 X선 검출 유닛(24)을 포함할 수 있다. 예를 들어, X선 분석 장치(20)는 컨트롤러(40)에 의해 명령 신호(COM2)를 제공받을 수 있고, 명령 신호(COM2)에 응답하여 인시츄 전기화학 셀(50)에 X선을 조사하고 회절 광을 검출하도록 구성될 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, X선 분석 장치(20)는 투과형 X선 분석 장치일 수 있다. 다른 실시예들에 있어서, X선 분석 장치(20)는 반사형 X선 분석 장치일 수도 있다.

[0037] 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)은 그 내부에 인시츄 전기화학 셀(50)을 장착하고, 인시츄 전기화학 셀(50)이 조절된 온도 조건 내에서 유지되도록 구성될 수 있다. 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)은 컨트롤러(40)에 연결되어 명령 신호(COM3)를 제공받을 수 있고, 명령 신호(COM3)에 응답하여 인시츄 전기화학 셀(50)의 온도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)은 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 인시츄 전기화학 셀(50)의 온도를 유지할 수 있도록 구성될 수 있다. 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)은 인시츄 전기화학 셀(50)의 냉각 또는 가열을 통해 인시츄 전기화학 셀(50)의 온도를 정밀하게 제어할 수 있으며, 제어된 온도 조건 하에서 인시츄 전기화학 셀(50)에 대하여 인시츄 X선 분석을 수행하는 것을 가능하게 한다.

[0038] 예시적인 실시예들에서, 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)은 베이스 플레이트(32), 캡부(34), 온도 조절부(36), 및 유체 공급 라인(38)을 포함할 수 있다.

[0039] 베이스 플레이트(32)는 그 상부에 인시츄 전기화학 셀(50)을 장착할 수 있다. 베이스 플레이트(32)는 코인 타입의 인시츄 전기화학 셀(50)에 대하여 온도 조절이 가능한 동시에 X선 분석 장치(20)로부터 X선이 조사될 수 있는 각도로(예를 들어 베이스 플레이트(32)로부터 수직 방향으로) 인시츄 전기화학 셀(50)을 거치할 수 있는 셀 홀더 역할을 할 수 있다.

[0040] 일부 실시예들에서, 도 1에 도시된 것과 같이 베이스 플레이트(32)는 하부 플레이트(32L), 상부 플레이트(32U), 및 탑 홀더(32T)를 포함할 수 있다. 상부 플레이트(32U)는 하부 플레이트(32L) 상에 나사와 같은 체결 부재에 의해 결합할 수 있고, 상부 플레이트(32U)와 하부 플레이트(32L) 사이의 공간에 온도 조절부(36)가 배치될 수 있다. 탑 홀더(32T)는 온도 조절부(36) 상에 배치되고, 탑 홀더(32T)에 인시츄 전기화학 셀(50)이 거치될 수 있다. 탑 홀더(32T)는 양극 단자와 음극 단자를 추가로 구비하여, 탑 홀더(32T)의 양극 단자와 음극 단자에 의해 인시츄 전기화학 셀(50)에 전류가 인가될 수 있다. 상부 플레이트(32U)는 개구부(도시 생략)을 구비할 수 있고, 개구부를 통해 탑 홀더(32T) 및 인시츄 전기화학 셀(50)이 상부 플레이트(32U) 상으로 돌출할 수 있다.

[0041] 캡부(34)는 인시츄 전기화학 셀(50)을 커버하도록 베이스 플레이트(32) 상에 장착될 수 있다. 캡부(34)는 한 쌍의 개구부(34H)를 구비할 수 있고, X선 분석 장치(20)의 X선 조사 유닛(22)으로부터 조사된 X선이 한 쌍의 개구부(34H)를 통해 인시츄 전기화학 셀(50)을 투과하여 다시 X선 분석 장치(20)의 X선 검출 유닛(24)으로 입사될 수 있다.

[0042] 한 쌍의 개구부(34H) 상에는 커버 필름(34F)이 배치될 수 있다. 커버 필름(34F)은 한 쌍의 개구부(34H) 상에 부착되어 인시츄 전기화학 셀(50)이 밀폐된 환경 내에서 유지될 수 있도록 캡부(34) 내부의 공간을 캡부(34) 외부의 공간으로부터 격리시킬 수 있다. 또한 커버 필름(34F)은 이를 통해 X선이 투과할 수 있도록 얇고 투명할 수 있다. 예를 들어 커버 필름(34F)은 X선 흡수도가 상대적으로 낮은 폴리머 물질로 구성될 수 있다. 예를 들어, 커버 필름(34F)으로서 Chemplex Industries Inc.(미국)사로부터 입수 가능한 SpectroFilm®, Etnom® 등이 사용될 수도 있다.

[0043] 온도 조절부(36)는 베이스 플레이트(32)와 베이스 플레이트(32) 상에 장착된 인시츄 전기화학 셀(50)을 가열하거나 냉각하도록 구성될 수 있다. 예를 들어 온도 조절부(36)는 베이스 플레이트(32)를 가열하거나 냉각하도록 구성되는 써멀 플레이트일 수 있다. 일부 실시예들에서, 온도 조절부(36)는 베이스 플레이트(32)의 하부 플레이트(32L)와 상부 플레이트(32U) 사이의 공간에 배치될 수 있다.

[0044] 예시적인 실시예들에서, 온도 조절부(36)는 펠티어 타입 열전 소자를 포함할 수 있다. 펠티어 타입 열전 소자는 흐르는 전류의 방향에 따라 냉각 또는 가열하는 방식으로 펠티어 타입 열전 소자의 대상체의 온도를 조절할 수 있다. 특히 금속 전극 사이에 n형 반도체 소자와 p형 반도체 소자가 배치되어 전류 흐름 방향에 따라 금속 전극으로부터 열이 발산되거나 열이 흡수되는 원리로 동작한다. 예를 들어, 대상체의 현재 온도가 목표 온도보다 낮을 때 정방향의 전류가 흐름에 따라 금속 전극에서 열이 발산되어 대상체가 가열되고, 반대로 대상체의 현재 온도가 목표 온도보다 높을 때 역방향의 전류가 흐름에 따라 금속 전극에서 열이 흡수되어 대상체가 냉각된다. 펠티어 타입 열전 소자는 전류의 방향과 전류의 크기를 조절함에 따라 대상체의 온도를 빠르고 정밀하게 조절할 수 있다. 예를 들어, 온도 조절부(36)는 베이스 플레이트(32)의 온도를 -10℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 정밀하게 조절할 수 있다.

[0045] 유체 공급 라인(38)은 베이스 플레이트(32)의 하부에 냉각수(38W)를 공급하도록 구성될 수 있다. 유체 공급 라인(38)은 베이스 플레이트(32)의 하부 플레이트(32L)와 상부 플레이트(32U) 사이의 공간을 통해 통과하여 베이스 플레이트(32)를 빠르게 냉각시키도록 구성될 수 있다. 그러나 유체 공급 라인(38)의 배치는 필수적인 것은 아니며, 다른 실시예들에서, 유체 공급 라인(38)이 생략될 수도 있다.

[0046] 컨트롤러(40)는 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 및 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)과 전기적으로 연결될 수 있다. 컨트롤러(40)는 일정 전위기(10)로부터 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 제공받으며, 이러한 정보에 기초한 신호에 응답하여 X선 분석 장치(20)에 명령 신호(COM2)를 제공할 수 있다. 컨트롤러(40)는 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)에 명령 신호(COM3)를 제공하여 각각의 충전 및 방전 모드에서 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)의 온도를 설정 온도가 되도록 조절할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 컨트롤러(40)는 일정 전위기(10)로부터 제공받은 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보에 의해 각각의 상태에서의 과전압 정보 및 확산도 정보를 도출하도록 구성될 수 있다. 또한, 컨트롤러(40)는 과전압 정보 및 확산도 정보를 기초로 하여 지연 시간을 도출하고, 지연 시간이 경과한 후에 X선 분석 장치(20)에 명령 신호(COM2)를 제공할 수 있다. 컨트롤러(40)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 반응 속도에 따라 지연 시간을 조절함에 따라, 인시츄 전기화학 셀(50)의 준-평형 상태(quasi-equilibrium state)에서 X선 회절 분석을 수행할 수 있게 한다. 뿐만 아니라, 컨트롤러(40)는 설정된 온도의 충전 모드 및 설정된 온도의 방전 모드를 포함하는 사이클을 통해 인시츄 전기화학 셀(50)의 전기화학적 성능을 측정할 수 있도록 구성된다.

[0048] 도 3에 도시된 것과 같이, 인시츄 전기화학 셀(50)은 셀 케이스(52), 양극 전극(53), 음극 전극(54), 분리막(55), 보호 부재(56), 및 전해액(도시 생략)을 포함할 수 있다.

[0049] 셀 케이스(52)는 상면 및 하면에 적어도 하나의 홀(52H)을 구비할 수 있다. 셀 케이스(52)의 적어도 하나의 홀(52H)을 통해 X선 분석 장치(20)로부터 조사되는 X선이 인시츄 전기화학 셀(50) 내부로 투과될 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 셀 케이스(52)는 상면에 복수의 홀들(52H)이 형성된 코인 타입의 금속 케이스를 포함할 수 있다. 그러나, 셀 케이스(52)의 형상 및 재질이 이에 한정되는 것은 아니다. 도 3에 도시된 것과는 달리, 셀 케이스(52)는 상면에 적어도 하나의 홀(52H)이 형성된 직사각형 타입의 금속 케이스를 포함할 수 있다.

[0050] 예시적인 실시예들에서, 셀 케이스(52)의 복수의 홀들(52H) 상면을 덮는 보호 부재(56)가 형성될 수 있다. 보호 부재(56)는 예를 들어 투명 접착 테이프일 수 있다. 보호 부재(56)는 셀 케이스(52) 외부로 전해액이 누출되는 것을 방지할 수 있다.

[0051] 양극 전극(53)은 양극 집전체(53C)와 양극 활물질(53M)을 포함할 수 있다. 양극 집전체(53C)는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 탄소섬유 구조체, 얇은 전도성 메쉬(mesh) 또는 얇은 전도성 호일일 수 있다. 예를 들어, 양극 집전체(53C)는 카본 페이퍼 (carbon paper), 카본 클로스 (carbon cloth) 나, 알루미늄, 니켈, 구리, 금, 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 양극 활물질(53M)은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 양극 활물질(53M)은 일정 전위기(10) 및 X선 분석 장치(20)에 의해 충전 및 방전에 따른 상전이 특성을 분석하기 요구되는 활물질일 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 양극 활물질(53M)은 올리빈(olivine) 구조의 리튬 인산화물계 양극 활물질, 바나듐 산화물계 양극 활물질, 층상 구조의 리튬 금속 산화물들, 스피넬(spinel) 구조의 리튬 망간 산화물계 양극 활물질, 설퍼계 양극 활물질, 셀레늄계 양극 활물질 등을 포함할 수

있다. 예를 들어, 양극 활물질(53M)은 $LiFePO_4$, $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$, $LiFePO_4F$, V_2O_5, LiV_2O_5, $LiMnO_2$, $LiCoO_2$, $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$, $LiMn_2O_4$, S, Se 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$를 양극 활물질(53M)로 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)에 대하여 인시츄 X선 분석 장치(1)를 통해 전기화학 성능 및 미세 구조를 분석한 결과를 도 9 내지 도 13를 통해 상세히 설명하도록 한다. 또한 아나타제(anatase) TiO_2 를 음극 활물질(43M)로 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)에 대하여 인시츄 X선 분석 장치(1)를 통해 전기화학 성능 및 미세 구조를 분석한 결과를 도 14 내지 도 19을 통해 상세히 설명하도록 한다.

[0052] 도시되지는 않았지만, 양극 활물질(53M) 내부에는 바인더 또는 도전재가 더 포함될 수 있다. 바인더는 양극 활물질(53M)의 입자들을 서로 부착시키고 양극 활물질(53M)을 양극 집전체(53C)에 부착시키는 역할을 할 수 있다. 도전재는 양극 활물질(53M)에 전기 전도성을 제공할 수 있다.

[0053] 음극 전극(54)은 음극 집전체(54C)와 음극 활물질(54M)을 포함할 수 있다. 음극 집전체(54C)는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 탄소섬유 구조체, 얇은 전도성 메쉬(mesh) 또는 얇은 전도성 호일일 수 있다. 예를 들어, 음극 집전체(54C)는 카본 페이퍼 (carbon paper), 카본 클로스 (carbon cloth) 나, 구리, 니켈, 알루미늄, 금, 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 음극 활물질(54M)은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 음극 활물질(54M)은 일정 전위기(10) 및 X선 분석 장치(20)에 의해 충전 및 방전에 따른 상전이 특성을 분석하기 요구되는 활물질일 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 음극 활물질(54M)은 카본계 음극 활물질, 흑연계 음극 활물질, 실리콘계 음극 활물질, 주석계 음극 활물질, 복합재 음극 활물질, 리튬 금속 음극 활물질, 아나타제 티타늄 산화물, 바나듐 산화물 등을 포함할 수 있다.

[0054] 도시되지는 않았지만, 음극 활물질(54M) 내부에는 바인더 또는 도전재가 더 포함될 수 있다. 바인더는 음극 활물질(54M)의 입자들을 서로 부착시키고 음극 활물질(54M)을 음극 집전체(54C)에 부착시키는 역할을 할 수 있다. 도전재는 음극 활물질(54M)에 전기 전도성을 제공할 수 있다.

[0055] 분리막(55)은 다공성을 가질 수 있고, 단일막 또는 2층 이상의 다중막으로 구성될 수 있다. 분리막(55)은 폴리머 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리비닐리덴 플루오라이드계, 폴리올레핀계 폴리머 등의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0056] 전해액(도시 생략)은 양극 전극(53), 음극 전극(54), 및 분리막(55) 표면에 형성될 수 있고, 예를 들어 양극 전극(53), 음극 전극(54) 및 분리막(55)의 적층 구조가 상기 전해액에 적셔진 후 셀 케이스(52) 내에 배치될 수 있다. 상기 전해액은 비수성 용매(non-aqueous solvent)와 전해질 염을 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 통상적인 비수성 전해액용 비수성 용매로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 또는 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 상기 비수성 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 인시츄 X선 분석 장치(1)에 따르면, 일정 전위기(10), X선 분석 장치(20), 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30) 모두와 연결된 컨트롤러(40)에 의해 -10℃ 내지 80℃의 가변적인 온도 구간에서 인시츄 전기화학 셀(50)의 전기화학적 성능과 미세 구조를 정밀하게 분석할 수 있다.

[0058] 일반적으로 인시츄 X선 분석 장치는 전기화학셀에 대하여 일정한 시간 간격으로 복수 회 X선 회절 분석을 수행하여, 이러한 분석 데이터를 시간 순으로 정리함에 의해 활물질의 미세구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그러나, 일정한 시간 간격으로 X선 회절 분석을 수행하는 경우, 반응 속도가 느린 활물질을 포함하는 전기화학 셀에서는 평형 상태에 도달하지 않은 상태에서 X선 회절 분석 데이터가 얻어지므로 활물질의 실제 미세구조가 정밀하게 분석되기 어렵다.

[0059] 그러나, 본 발명에 따른 인시츄 X선 분석 장치(1)에 따르면, 컨트롤러(40)는 일정 전위기(10)로부터 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 제공받으며, 이러한 정보에 기초한 신호에 응답하여 과전압 정보 및 확산도 정보를 기초로 하여 지연 시간을 도출하고, 지연 시간이 경과한 후에 X선 분석 장치(20)에 명령 신호를 제공할 수 있다. 따라서, 인시츄 X선 분석 장치(1)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 준-평형 상태(quasi-equilibrium state)에서 X선 회절 분석을 수행할 수 있고, 이에 따라 인시츄 전기화학 셀(50)의 결정상, 격자상수, 부피, 등 미세구조 특성 및 상전이 특성을 정밀하게 분석할 수 있다.

[0060] 또한 일반적으로 모바일 기기 내에서 집적회로와 함께 조립되는 전기화학 셀은 집적회로의 구동에 의한 발열로 인해 상대적으로 높은 온도에서 반복적으로 사용되는 경향이 있다. 전기 자동차의 배터리 시스템에서 사용되는

전기화학 셀은 계절의 변화와 같은 외부 환경에 의하여 저온에서 또는 고온에서, 저온과 고온의 주기적인 반복과 같은 다양한 온도 조건에서 사용되는 경향이 있다. 그러나 전기화학 셀의 활물질 성능을 향상시키기 위한 연구는 실온에서 주로 수행되므로, 전기화학 셀의 사용 환경에서의 충전 및 방전에 따른 활물질의 미세 구조와 전기화학적 성능과의 관계가 명확하게 규명된 바 없거나, 특정한 온도 조건에서의 충전 및 방전에 따라 특정한 미세 구조 변화가 발생하는지에 대하여 명확하게 규명된 바 없어 이러한 후보 물질들의 성능 개선 및 상용화가 어려운 문제가 있다.

[0061] 본 발명에 따른 인시츄 X선 분석 장치는, 상기 컨트롤러가 인시츄 전기화학 셀의 충전 및 방전 온도를 -10℃ 내지 80℃의 온도 범위 내에서 수행하도록 온도 조절 유닛을 조절할 수 있다. 따라서 전기화학 셀의 어플리케이션에 따라 달라지는 다양한 온도 조건에서의 안정적 작동 가능성 등을 시뮬레이션하기 위하여, 예를 들어 저온을 포함하는 가변적이고 반복적인 온도 조건에서의 양극 활물질 또는 음극 활물질의 미세 구조를 정밀하게 분석할 수 있다.

[0062] 또한 본 발명에 따른 인시츄 X선 분석 장치는, 펠티어 타입의 온도 조절부(36)를 사용하여 인시츄 전기화학 셀(50)의 온도를 정밀하게 조절할 수 있으므로 상대적으로 컴팩트한 사이즈를 가질 수 있다. 특히 외부의 칠러(chiller)를 필요로 하는 냉각수 라인의 설치가 불필요하므로, 상대적으로 작은 사이즈의 벤치 탑 스케일의 X선 회절 장치와도 연동 사용 가능할 수 있다.

[0063] 도 4는 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다. 도 5는 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 X선 분석 사이클의 예시적인 플로우 차트이다. 도 6은 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 분석 사이클에 따른 온도 프로파일을 나타낸다.

[0064] 도 4 내지 도 6을 참조하면, 인시츄 전기화학 셀(50)을 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30) 내에 장착할 수 있다(S110 단계).

[0065] 예시적인 실시예들에서, 인시츄 전기화학 셀(50)은 베이스 플레이트(32)의 탑 홀더(32T) 내에 거치되고, 캡부(34)가 인시츄 전기화학 셀(50)을 커버하도록 상부 플레이트(32U) 상에 고정되어 설치될 수 있다. 인시츄 전기화학 셀(50)은 캡부(34)와 상부 플레이트(32U)에 의해 정의되는 공간 내에 배치될 수 있고, 이에 따라 외부 환경으로부터 밀폐된 분위기 내에서 유지될 수 있다.

[0066] 이후 인시츄 전기화학 셀에 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행할 수 있다(S120 단계).

[0067] 예시적인 실시예들에서, 복수의 인시츄 X선 분석 사이클들은 제1 온도(T1)에서 충전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S122 단계)와, 제1 온도와 다른 제2 온도(T2)에서 방전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S124 단계), 및 충전 모드 분석 사이클과 방전 모드 분석 사이클을 n회 반복하는 단계(S126 단계)를 포함할 수 있다.

[0068] 예를 들어, 도 6에 도시된 것과 같이 복수의 분석 사이클들(CYC1, CYC2, CYC3, ... CYCn-1, CYCn)은 제1 온도(T1)에서의 충전과 제2 온도(T2)에서의 방전을 반복적으로 수행하도록 설정될 수 있다. 일부 예시에서, 제1 온도(T1)는 10℃ 내지 30℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 -10℃ 내지 10℃의 온도 범위일 수 있다. 다른 예시에서, 제1 온도(T1)는 10℃ 내지 30℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위일 수 있다. 또 다른 예시에서, 제1 온도(T1)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위일 수 있다.

[0069] 제1 온도(T1)와 제2 온도(T2)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 어플리케이션에 따른 사용 환경을 고려하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 전기 자동차의 배터리 시스템에서의 사용을 위하여 10℃ 내지 30℃의 상온에서의 충전 모드와 -10℃ 내지 10℃의 저온에서의 방전 모드의 반복적인 분석이 수행될 수 있다. 예를 들어, 모바일 기기 내에서의 사용을 위하여 10℃ 내지 30℃의 상온에서의 충전 모드와 20℃ 내지 50℃의 고온에서의 방전 모드의 반복적인 분석이 수행될 수 있다.

[0070] 각각의 인시츄 X선 분석 사이클은 도 5에 개시된 플로우차트에 의해 설명된다. 도 5에 도시된 것과 같이, 인시츄 전기화학 셀(50)에 연결된 일정 전위기(10)에 의해 인시츄 전기화학 셀(50)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 얻을 수 있다(S10 단계).

[0071] 예시적인 실시예들에서, S10 단계에서 컨트롤러(40)에 미리 입력된 전류 밀도를 사용하여, 일정 전위기(10)를 통해 인시츄 전기화학 셀(50)에 상대적으로 낮은 전류 밀도를 사용한 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝이 수행될 수 있다. 예를 들어, $LiCoO_2$를 포함하는 양극 활물질(53M)과, 리튬 금속을 포함하는 음극 활물질(54M)을 사용하여 인시츄 전기화학 셀(50)을 준비하고, 상기 단위 충전 스텝 동안 인시츄 전기화학 셀(50)에 0.01 C의

전류 밀도를 사용하여 1 시간 동안 전류를 인가할 수 있다. 여기서, 1 C는 양극 활물질(53M) 전체 질량에 대하여 총 1 시간 동안 일정한 전류 밀도를 사용하여 100% 충전이 완료될 수 있는 전류 밀도를 가리키며, 0.01 C는 양극 활물질(53M) 전체 질량에 대하여 총 100 시간 동안 100% 충전이 완료될 수 있는 전류 밀도를 가리킨다.

[0072] 이후, 일정 전위기(10)로부터 인시츄 전기화학 셀(50)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 컨트롤러(40)에 제공할 수 있다(S20 단계).

[0073] 예시적인 실시예들에서, 일정 전위기(10)에 의해 인시츄 전기화학 셀(50)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 얻는 단계(S10)와, 일정 전위기(10)로부터의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 컨트롤러(40)에 제공하는 단계(S20 단계)는 실질적으로 동시에 수행될 수 있다.

[0074] 다른 실시예들에 있어서, 일정 전위기(10)에 의해 인시츄 전기화학 셀(50)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 얻는 단계(S10)가 수행되고, 소정의 제1 전송 지연 시간을 두고 일정 전위기(10)로부터의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 컨트롤러(40)에 제공하는 단계(S20 단계)가 순차적으로 수행될 수 있다. 여기서, 제1 전송 지연 시간은 약 0.01 초 내지 약 1 분의 범위일 수 있다. 예를 들어, S10 단계에서, 인시츄 전기화학 셀(50)에 0.01 C의 전류 밀도를 사용하여 일정한 전류를 인가하는 한편 매 0.1초 간격으로 인시츄 전기화학 셀(50)의 전압 정보를 검출하여 기록할 수 있으며, 제1 전송 지연 시간 이후에 인시츄 전기화학 셀(50)의 전압 정보를 컨트롤러(40)로 전달할 수 있다.

[0075] 이후, 컨트롤러(40)에 의해 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 기초로 하여, 인시츄 전기화학 셀(50)의 각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보 및 확산도(diffusivity) 정보를 도출할 수 있다(S30 단계).

[0076] 예시적인 실시예들에 있어서, 인시츄 전기화학 셀(50)의 과전압 정보는 컷오프 전압과 개방 전압 사이의 차이로 결정될 수 있다. 예를 들어, 과전압은 양극 전극의 전자 전도도보다 리튬 이온 확산도가 더 낮은 특징에 의해 양극 전극에 가해지는 분극 상태와 관련된 정보일 수 있다.

[0077] 또한 인시츄 전기화학 셀(50)의 확산도 정보는 아래의 수식 (1), 즉 Weppner 및 Huggins 수식으로부터 결정될 수 있다.

[0078]
$$D_{GITT} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{mV}{MS}\right)^2\left(\frac{\Delta E_S}{\tau(dE_\tau/d\sqrt{\tau})}\right)^2 ; \tau \ll L^2/D_{GITT} \quad -(1)$$

[0079] 수식 (1)에서, V는 화합물의 몰 부피(cm^3/mol)이며, τ는 전류 펄스의 기간(초)이며, M 및 m은 $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$의 분자량(g/mol) 및 질량(g)일 수 있다. 또한 S는 활물질과 전해액 사이의 계면 면적(cm^2)이고, L은 확산 길이(cm)일 수 있다. ΔE_τ 및 ΔE_s 은 iR drop이 가해진 이후의 전압 변화값이며, 유지 시간이 경과한 이후의 전압 변화값이다.

[0080] 예시적인 실시예들에서, S30 단계에서, 컨트롤러(40)에 의해 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 상기 정보를 기초로 하여, 인시츄 전기화학 셀(50)의 각각의 상태에서의 오믹 분극(ohmic polarization) 정보를 또한 도출할 수 있다. 오믹 분극은 각각의 단계 초기에서의 전압의 급격한 변화값과 관련되며, 예를 들어 인시츄 전기화학 셀(50) 내의 iR drop과 관련된 정보일 수 있다.

[0081] 이후, 컨트롤러(40)에 의해 상기 과전압 정보 및 상기 확산도 정보에 기초하여 지연 시간(delay time)을 결정할 수 있다(S40 단계).

[0082] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보 및 상기 확산도 정보가 임계 과전압 및 임계 확산도보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정될 수 있다. 예를 들어, 상기 지연 시간은 상기 과전압이 임계 과전압보다 낮아지는 시간으로 결정될 수 있다. 또는 상기 지연 시간은 상기 확산도 정보가 임계 확산도보다 낮아지는 시간으로 결정될 수 있다.

[0083] 다른 실시예들에 있어서, 상기 지연 시간은 각각의 상태에서의 상기 과전압 정보 및 상기 확산도 정보와 무관하게 일정한 시간으로 결정될 수 있다.

[0084] S40 단계에 따르면, 인시츄 전기화학 셀(50)의 양극 활물질 또는 음극 활물질의 반응 속도에 따라 지연 시간을 달리할 수 있다. 예를 들어, 인시츄 전기화학 셀(50)에서의 과전압이 임계 과전압보다 높은 경우, 지연 시간이

증가될 수 있다. 임계 과전압은 분석의 대상인 양극 활물질 또는 음극 활물질의 종류에 따라 미리 정해진 값일 수 있다.

[0085] 이후, 상기 지연 시간이 경과한 후에 컨트롤러(40)로부터 컨트롤러(40)에 연결된 X선 분석 장치(20)에 명령 신호를 제공할 수 있다(S50 단계).

[0086] 이후, X선 분석 장치(20)는 인시츄 전기화학 셀(50)에 X선을 조사하여 X선 회절 패턴을 얻을 수 있다(S60 단계). 예시적인 실시예들에서, X선 분석 장치(20)의 X선 조사 유닛(22)으로부터 인시츄 전기화학 셀(50)의 셀 케이스(52)에 구비된 적어도 하나의 홀(52H)을 통해 X선이 조사되고, X선 검출 유닛(24)에 의해 투과된 X선이 검출될 수 있다.

[0087] 이후, S10 내지 S60 단계를 반복할 수 있다(S70 단계).

[0088] 예를 들어, S10 내지 S60 단계를 순차적으로 수행하는 것이 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝을 구성할 수 있다. 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 방법은 총 10회 내지 총 수백회의 단위 충전 스텝 및/또는 총 10회 내지 총 수백회의 단위 방전 스텝을 포함할 수 있다.

[0089] 전술한 실시예에 따르면, 지연 시간 이후에 X선 회절 패턴을 얻음에 따라, 인시츄 전기화학 셀(50)의 전기화학적 데이터(즉, 용량 또는 전압과 관련된 항목)와 X선 회절 패턴(즉, 미세구조와 관련된 항목) 사이의 정밀한 매칭 및 분석이 가능할 수 있다.

[0090] 예를 들어, 상대적으로 반응 속도가 낮은 $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$를 포함하는 양극 활물질(53M)을 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)의 경우에, 일반적인 충방전 기기를 사용하여 충전 또는 방전을 수행하면서 일정한 시간 간격으로 X선 회절 분석을 수행하는 종래의 방법을 사용하는 경우 정확한 미세 구조 확인이 어려울 수 있다. 특히, $LiMn_xFe_{1-x}PO_4$를 포함하는 양극 활물질(53M)은 통상의 양극 활물질에 비하여 충전 및 방전에 따른 과전압이 상대적으로 높을 수 있고, 상기 높은 과전압에 의해 인시츄 전기화학 셀(50)의 외부 양 단자에서 검출되는 외부 전압과 인시츄 전기화학 셀(50) 내에서 양극 활물질(53M) 입자에 실제로 인가되는 내부 전압 사이의 차이가 상당할 수 있다. 이러한 경우에, 종래의 방법을 사용하여 X선 회절 분석을 하는 경우 양극 활물질(53M)의 전압에 따른 미세구조가 명확하게 매칭되기 어려울 수 있다.

[0091] 또한 아나타제 TiO_2와 같은 음극 활물질은 고속 충전이 가능한 물질로서 각광받고 있으나, 상온에서의 전기화학적 성능과 고온에서의 전기화학적 성능의 차이가 상대적으로 크거나 고온에서 심한 열화 현상이 발생하는 문제를 가질 수 있다. 따라서 종래의 방법을 사용하여 상온에서 X선 회절 분석을 하는 경우 고온에서의 상전이 특성에 대한 명확한 규명이 어려울 수 있다.

[0092] 반면, 본 발명에 따르면, 각각의 상태에서의 정보를 기초로 하여 컨트롤러(40)가 과전압 정보 및 확산도 정보를 도출하며, 이러한 정보들에 기초하여 지연 시간이 결정되고, 지연 시간이 경과한 이후에 X선 분석 장치에 명령 신호가 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 지연 시간은 과전압 정보가 임계 과전압보다 낮아질 때까지의 시간으로 결정될 수 있고, 예를 들어 상기 지연 시간은 각각의 상태에서 인시츄 전기화학 셀(50)의 외부 전압과 양극 활물질(53M)에 인가되는 내부 전압 사이의 차이가 임계 과전압보다 낮아질 때까지, 즉 인시츄 전기화학 셀(50)의 외부 전압과 양극 활물질(53M)에 인가되는 내부 전압 사이의 차이가 상당히 감소된 값을 가질 때까지의 시간일 수 있다.

[0093] 상기 지연 시간은 각각의 상태에서(즉, 서로 다른 전압 값에서 또는 각각의 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝에서) 서로 다르게 결정될 수 있다. 또는 상기 지연 시간은 각각의 상태에서 동일한 값으로 결정될 수 있다.

[0094] 또한, 본 발명에 따르면, 컨트롤러(40)와 연동된 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30)에 의해 충전 모드와 방전 모드 각각의 온도가 정밀하게 조절될 수 있으므로, 아나타제 TiO_2와 같은 특정한 온도에서 수명 저하 메커니즘을 갖는 활물질에 대하여, 특정한 온도에서의 전기화학적 성능과 상전이 특성에 대하여 정밀하게 분석할 수 있다.

[0095] 도 7은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 X선 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다. 도 8은 상기 분석 방법에서 예시적으로 적용되는 인시츄 분석 사이클에 따른 온도 프로파일을 나타낸다.

[0096] 도 7 및 도 8을 참조하면, 인시츄 전기화학 셀(50)을 펠티어 타입 온도 조절 유닛(30) 내에 장착할 수 있다(S110 단계).

[0097] 이후 인시츄 전기화학 셀에 인시츄 X선 분석의 제1 서브 사이클들을 수행할 수 있다(S130A 단계).

[0098] 예시적인 실시예들에서, 복수의 인시츄 X선 분석의 제1 서브 사이클들은 제1 온도(T1)에서 충전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S132A 단계)와, 제1 온도(T1)에서 방전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S134A 단계), 및 충전 모드 분석 사이클과 방전 모드 분석 사이클을 k회 반복하는 단계(S136A 단계)를 포함할 수 있다.

[0099] 이후 인시츄 전기화학 셀에 인시츄 X선 분석의 제2 서브 사이클들을 수행할 수 있다(S130B 단계).

[0100] 예시적인 실시예들에서, 복수의 인시츄 X선 분석의 제2 서브 사이클들은 제1 온도(T1)와 다른 제2 온도(T2)에서 충전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S132B 단계)와, 제2 온도(T2)에서 방전 모드 분석 사이클을 수행하는 단계(S134B 단계), 및 충전 모드 분석 사이클과 방전 모드 분석 사이클을 m회 반복하는 단계(S136B 단계)를 포함할 수 있다. 반복 회수 k와 m은 각각 1 내지 100의 범위일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0101] 예를 들어, 도 8에 도시된 것과 같이 제1 서브 사이클(CYC1, CYC2, CYC3, ... CYCk)은 제1 온도(T1)에서의 충전과 제1 온도(T1)에서의 방전을 반복적으로 수행하도록 설정될 수 있다. 제2 서브 사이클(CYCk+1, CYCk+2, ... CYCk+m)은 제2 온도(T2)에서의 충전과 제2 온도(T2)에서의 방전을 반복적으로 수행하도록 설정될 수 있다.

[0102] 일부 예시에서, 제1 온도(T1)는 10℃ 내지 30℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 -10℃ 내지 10℃의 온도 범위일 수 있다. 다른 예시에서, 제1 온도(T1)는 10℃ 내지 30℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위일 수 있다. 또 다른 예시에서, 제1 온도(T1)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위이고, 제2 온도(T2)는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위일 수 있다.

[0103] 제1 온도(T1)와 제2 온도(T2)는 인시츄 전기화학 셀(50)의 어플리케이션에 따른 사용 환경을 고려하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 전기 자동차의 배터리 시스템에서의 사용을 위하여 제1 서브 사이클 동안 10℃ 내지 30℃의 상온에서의 충전 모드와 방전 모드가 반복적으로 수행되고, 제2 서브 사이클 동안 -10℃ 내지 10℃의 저온에서의 충전 모드와 방전 모드가 반복적으로 수행될 수 있다.

[0104] 아래에서 도 9 내지 도 12를 참조로 하여 $LiCoO_2$를 양극 활물질로 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)의 인시츄 X선 분석 결과를 설명하도록 한다.

[0105] 도 9는 $LiCoO_2$ (도면에서 LCO로 표현됨) 포함하는 인시츄 전기화학 셀의 25℃, 45℃, 및 5℃에서의 전압-용량 프로파일을 나타낸다. 도 10은 25℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다. 도 11은 45℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다. 도 12는 5℃에서 수행된 충전 모드 및 방전 모드의 인시츄 X선 분석 결과를 나타낸다.

[0106] 도 9에 도시된 것과 같이, 45℃에서 2회의 방전 사이클에서 전압 플래토 구간이 상대적으로 작게 발달하는 것이 관찰되며, 이에 의해 2회의 방전 사이클에서의 방전 용량이 25℃에서의 방전 용량에 비하여 대략 10 %가량 감소됨을 확인할 수 있다. 또한 도 11에 도시된 것과 같이, 인시츄 X선 분석 결과에 따르면 방전 모드에서 (003) 피크의 숄더 피크가 관찰되고(또는 (003) 피크의 스플릿 현상이 관찰되고), 방전 모드에서 (104) 피크가 상대적으로 큰 강도로 관찰될 수 있다.

[0107] 반면 도 9에 도시된 것과 같이, 5℃에서 1회의 충전 사이클 초기에 전압 플래토 구간에 비정상적인 꺾임이 발생하는 것이 관찰되며, 이는 저온에서 초기의 상대적으로 낮은 리튬 이온 이동도에 기인한 것으로 추측된다. 또한 도 11에 도시된 것과 같이, 인시츄 X선 분석 결과에 따르면 방전 모드에서 (003) 피크와 (104) 피크의 거동은 25℃에서와 유사함을 확인할 수 있다.

[0108] 아래에서 도 13를 참조로 하여 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$과 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$를 양극 활물질로 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)의 인시츄 X선 분석 결과를 설명하도록 한다.

[0109] 도 13의 A와 D는 각각 60℃에서의 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$과 (도면에서 NCM로 표현됨) 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$를 (도면에서 NCMT0.03로 표현됨) 양극 활물질로 사용한 인시츄 전기화학 셀의 전압-용량 그래프이다. 도 13의 B와 C는 각각 25℃, 60℃ 에서의 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$의 최초 충전 과정의 인시츄 X선 분석 결과이고, E, F 는 각각 25℃, 60℃ 에서의 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$의 최초 충전 과정의 인시츄 X선 분석 결과이다.

[0110] 도 13를 참조하면, 카보네이트 공침 합성 방법을 이용하여 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$과 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 입자를 제조하였고, 이를 양극 활물질로 사용하여 테스트를 진행하였다. 60℃에서의 사이클 테

스트 결과, 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$를 양극 활물질로 사용한 셀의 안정성이 크게 감소하는 것을 확인하였고, 현상의 원인을 확인하고자 25℃, 60℃에서의 인시츄 X선 분석을 진행하였다.

[0111] 일반적으로 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 양극 활물질이 충전 과정 중에 나타나는 상변화는 다음과 같다. 첫 충전 과정에서 (003) 피크가 저각으로 시프트되면서 H1상에서 H2상으로 변하고, 다시 고각으로 시프트되면서 H2에서 H3상으로 변하는 두 번의 상변화가 일어나게 된다.

[0112] 티타늄이 도입되지 않은 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$과 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$의 상변화 거동의 차이는 고온에서 나타나는 H2상에서 H3상으로 변하는 두 번째 상변화에서 확인할 수 있다. 도 13의 B, E에 도시된 것과 같이, 상온에서의 상변화 거동을 살펴보면 충전 초기에는 저각으로 시프트되는 것과 충전 말기에는 고각으로 시프트되고 4.6 V 이상의 고전압에서는 숄더 피크가 생성되어 국부적인 결정 구조의 수축이 일어남을 확인할 수 있다. 하지만, 티타늄 도입 여부와 상관 없이 상온에서는 비슷한 상변화 거동을 보여주기 때문에 두 활물질의 차이를 확인하기 어렵다.

[0113] 반면 도 13의 C, F에 따르면, 60℃에서의 인시츄 X선 분석 결과, 티타늄이 도입되지 않은 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 양극 활물질은 상온에서의 상변화 거동과 비교하였을 때 큰 차이 없이 숄더 피크가 더 넓게 형성되는 모습 만을 보여주지만, 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 양극 활물질은 고온 및 고전압 구동 중에 숄더 피크보다 더 좁고 큰 피크가 나타나는 차이를 보여주었다. 이와 같은 결과를 통해, 티타늄이 도입된 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$에서 고온 및 고전압 구동 중에 다른 결정상이 형성되는 등 결정 구조에 큰 변화가 일어났음을 확인할 수 있고, 이러한 변화가 티타늄 도입에 의해 비가역적인 용량 감소가 나타나는 원인이 됐음을 추측할 수 있다. 해당 실시예는 고온 구동 중의 인시츄 X선 분석 결과를 통해 양극 활물질의 상변화 거동을 확인하여, 양극 활물질이 고온 구동 중에 안정성이 떨어지는 문제를 고온 인시츄 X선 분석 결과와 연관 지어 설명할 수 있음을 시사하고 있다.

[0114] 아래에서 도 14 내지 도 19을 참조로 하여 아나타제 TiO_2 나노 입자를 음극 활물질로 사용한 인시츄 전기화학 셀(50)의 인시츄 X선 분석 결과를 설명하도록 한다.

[0115] 도 14의 A와 B는 각각 상온(RT)과 60℃에서의 아나타제 TiO_2 음극 활물질의 포함하는 전기화학 셀의 전압-용량 그래프이고, 도 14의 C와 D는 각각 상온(RT)과 60℃에서의 CV (cyclic voltamogram) 그래프이다.

[0116] 도 14을 참조하면, 아나타제 TiO_2 음극 활물질로서, 희생 템플릿 방법에 의해 제조된 12 nm 사이즈를 갖는 나노 입자를 사용하여 전기화학 셀이 제조되었다. 상온 테스트 결과, 전기화학 셀은 180 mAh/g의 용량을 가지며 1.75 V에서 리튬의 삽입 반응에 기인한 제1 플래토가 나타난다.

[0117] $TiO_2 \rightarrow Li_{0.55}TiO_2$ - 수식 (2)

[0118] 60℃에서 전기화학 셀은 더 큰 용량(예를 들어 250 mAh/g)을 나타내며, 이는 저전압 슬로프 영역에서의 확장(extension)에 기인한 것으로 추측할 수 있다. 이와 같은 확장은 계면형 준-용량형 전하 저장(interfacial pseudo-capacitive charge storage)에 기인하거나, 또는 $Li_{0.55}TiO_2$로부터 Li_1TiO_2까지의 순차적 상전이를 통한 여분의 리튬 삽입에 기인한 것으로 추측된다. 또한 도 13의 B에서 점선 사각형에 의해 표시된 영역은 대략 1.5 V에서 준-플래토(pseudo-plateau)가 나타남을 명확하게 보여준다. 이에 의해, 상온에서와 대조적으로 고온에서 상승된 온도 환경에 의해 리튬 삽입 메커니즘에 상당한 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 도 15의 A는 상온(RT)과 60℃에서 최초 사이클 동안의 전압 프로파일이며, 도 15의 B와 C는 상온(RT)과 60℃에서 최초 사이클 동안의 인시츄 X선 분석 결과이고, 도 15의 D는 아나타제 TiO_2의 리튬 삽입 모델의 개략도이다.

[0120] 도 15의 A에 도시된 것과 같이, 아나타제 TiO_2는 상온에서 0.55 Li과 반응하는 것과 대비하여 60℃에서 0.75 Li과 반응하는 것을 확인할 수 있다. 상온에서 0.55Li 까지($TiO_2 \rightarrow Li_{0.55}TiO_2$) 사방정계(orthorhombic) 결정 구조가 유지되고, 이러한 상전이는 (011) 피크의 가역적인 발생과 (101) 피크의 시프트에 의해 확인될 수 있다. 반면, 60℃에서는 0.55Li 이후에 0.75 Li까지의 범위에서 정방정계(tetragonal) Li_1TiO_2로의 추가적인 상전이가 관찰된다. 따라서 60℃에서는 아래와 같은 순차적인 상전이가 발생할 수 있다.

[0121] $TiO_2 \rightarrow Li_{0.55}TiO_2 \rightarrow Li_1TiO_2$ - 수식 (3)

[0122] 또한 60℃에서 (101) 피크의 시프트에 기인하여, 0.75 Li 지점에서 3.61 Å의 증가된 격자상수가 계산되었다. 이는 상온에서 관찰되지 않으며 60℃에서만 관찰 가능한 특징으로서, 상승된 온도 조건에 의해 확장된 격자 상수가 추가적인 상 전이를 유발하는 경향을 가짐을 추측할 수 있다.

[0123] 도 16의 A는 60℃에서 수행된 2회, 20회, 40회 사이클에서의 전압-용량 프로파일을 나타내고, 도 16의 B는 영역 1(Region 1)과 영역 2(Region 2)에서의 특정 용량을 개략적으로 도시한다.

[0124] 영역 1은 전압-용량 프로파일에서 전압 플래토가 나타나는 지점까지의 전압 구간을 가리키고, 영역 2는 전압 플래토를 지난 후의 전압 구간을 나타낸다. 영역 1은 TiO_2 -> $Li_{0.55}Ti_{02}$의 리튬 삽입이 일어나는 구간이고, 영역 2는 저전압 슬로프 영역을 포함하여 Li_1TiO_2 로의 추가적인 상전이가 발생하는 구간이다. 사이클 횟수가 증가함에 따라 전체 용량에 대한 영역 1에서의 용량의 비중이 45.9%(2회 사이클)에서 5.5%(40회 사이클)까지 급격하게 감소함을 확인할 수 있다. 도시되지는 않았지만, 상온에서 이러한 현상은 전혀 관찰되지 않으며, 상온에서 사이클 횟수 증가에 따른 용량 감소의 경향이 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다. 상승된 온도 조건에서의 추가적인 상전이가 후속 사이클에서의 배터리 성능을 급격하게 저하시키는 것으로 추측할 수 있다.

[0125] 도 17의 A는 10회 및 20회 사이클에서의 전압 프로파일을 나타내고, 도 17의 B 및 C는 10회 및 20회 사이클에서의 인시츄 X선 분석 결과이다.

[0126] 10회 사이클에서 (101) 피크의 숄더 피크가 존재하고, 이는 전기화학 셀의 구동 이전에 이미 아나타제 TiO_2 뿐 아니라 $Li_{0.55}TiO_2$ 가 Li_1TiO_2와 공존한다는 것을 의미한다. 즉 리튬 이온들 일부가 결정 격자 내에 트랩되어 완전히 탈리될 수 없음을 나타낸다.

[0127] 20회 사이클에서, 24° 주위의 숄더 피크가 더욱 명확하게 관찰되며, 이는 불완전한 탈리가 축적되어 아나타제 TiO_2 내에서 리튬 삽입 경로를 서서히 차단한다는 것을 암시한다. 즉 상승된 온도에서 비가역적인 리튬 이온의 트랩핑이 사이클 특성 저하와 관련됨을 추측할 수 있다.

[0128] 도 18의 A, B, C는 60℃ 20회 사이클 이후의 나노입자의 Cs-보정된 주사 투과형 전자 현미경(Cs-STEM) 이미지이다. 도 18의 D는 전기화학 셀의 결정내 스트레스 생성에 기인한 열화 모드를 나타내는 개략도이다. 도 18의 A, B, C에서 각각의 스케일바는 200 nm, 20 nm, 10 nm에 해당한다.

[0129] 도 18의 A에 도시된 것과 같이, 아나타제 TiO_2는 12 nm의 균일한 사이즈를 가지며, 속이 빈 나노결정이 상호 연결된 구조가 사이클 테스트 수행 이후에도 잘 보존된다. 이는 상호 연결된 나노 결정 구조가 사이클 안정성을 향상시키는 기존 연구 결과와도 부합한다. 도 18의 B 및 C에 도시된 것과 같이, 고해상도 이미지에서 나노입자 결정 내에 불연속적인 계면을 갖는 더 작은 나노결정들의 조각들이 존재함을 확인할 수 있다. 이는 순차적인 상전이(TiO_2 → $Li_{0.55}TiO_2$ → Li_1TiO_2)가 아나타제 TiO_2 입자들의 사이즈를 7 nm 이하로 제한하기 때문에 상당한 결정 내부 스트레스를 유발하고, 이에 의해 나노 결정 입자 내에 크랙의 발생이 촉진되는 것으로 추측할 수 있다.

[0130] 도 19의 A는 상온(RT), 60℃, 및 90℃에서의 사이클 특성을 나타내는 그래프이고, 도 19의 B는 60℃에서 20회 사이클을 수행하고 이후 상온(RT)에서 30회 사이클을 수행한 경우의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다. 예를 들어, 도 19의 B는 도 7 및 도 8을 참조로 설명한 인시츄 X선 분석 방법, 즉 제1 온도(60℃)에서의 제1 서브 사이클과 제2 온도(상온)에서의 제2 서브 사이클을 순차적으로 수행한 실험 결과에 대응된다.

[0131] 초기 사이클에서, 상온(RT), 60℃, 및 90℃에서 218.6 mAh/g, 252.4 mAh/g, 및 443.6 mAh/g의 방전 용량이 얻어졌으며, 온도가 높을수록 더 높은 방전 용량을 갖는 것은 전술한 순차적 상전이에 기인함을 확인할 수 있다. 그러나 과도한 리튬 저장은 장기적 악영향을 가져오며, 이는 고온에서의 사이클 특성의 저하에 의해 입증될 수 있다.

[0132] 도 19의 B에 따르면, 고온 사이클에 의한 아나타제 TiO_2의 사이클 성능 저하가 회복 가능한지 여부가 확인된다. 우선, 상승된 온도 조건에서의 감소된 성능은 열이 제거된 이후에도 비가역적이며, 20회 사이클 이후에(열을 제거한 이후에) 급격한 용량의 감소가 관찰되는 것은 상온에서의 Li_1TiO_2로의 상전이가 억제되는 것에 기인함을 확인할 수 있다. 결과적으로, 순차적인 상전이는 상당한 결정 내부 스트레스와, 이로 인한 결정 크랙을 유발하며, 축적된 Li_1TiO_2 상과 함께 결정 크랙은 현저한 용량 감소, 비가역적 용량 감소를 유발하고, 배터리 열화를 가속시킴을 확인할 수 있다.

[0133] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

부호의 설명

[0134] 1: 인시츄 X선 분석 장치 10: 일정 전위기

20: X선 분석 장치 22: X선 조사 유닛

24: X선 검출 유닛 30: 펠티어 타입 온도 조절 유닛

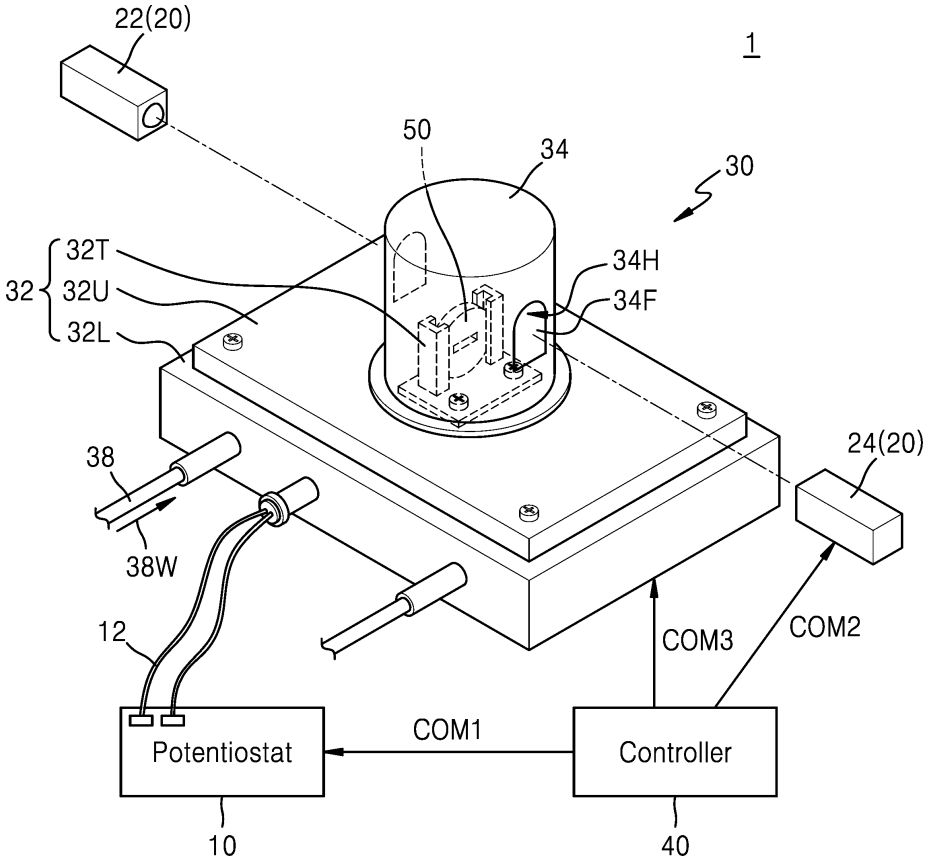
32: 베이스 플레이트 34: 캡부

36: 온도 조절부 38: 유체 공급 라인

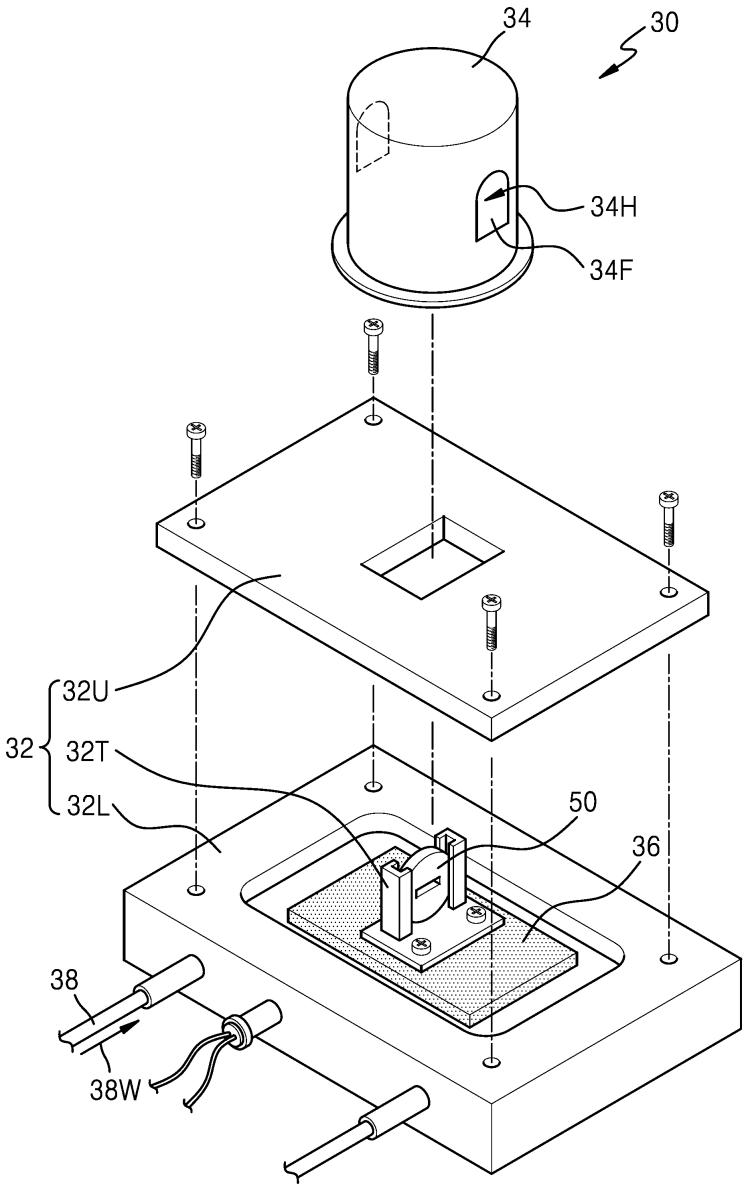
40: 컨트롤러 50: 인시츄 전기화학 셀

도면

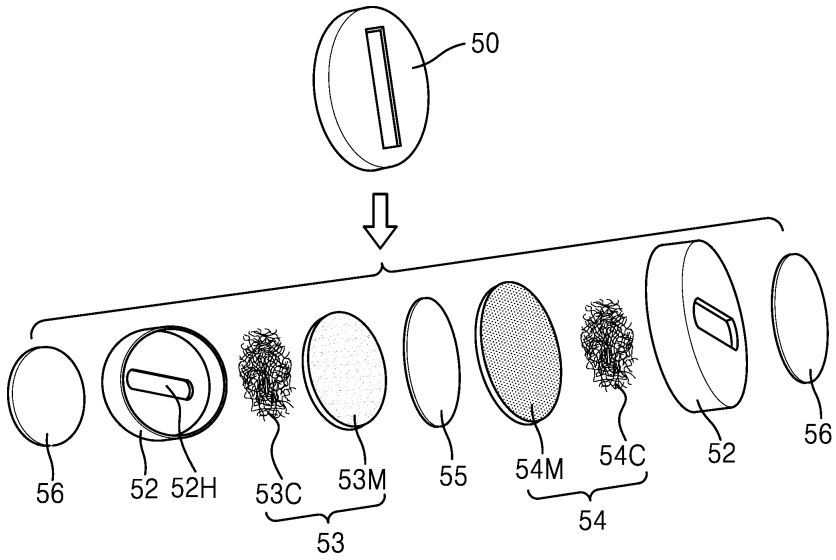
도면1



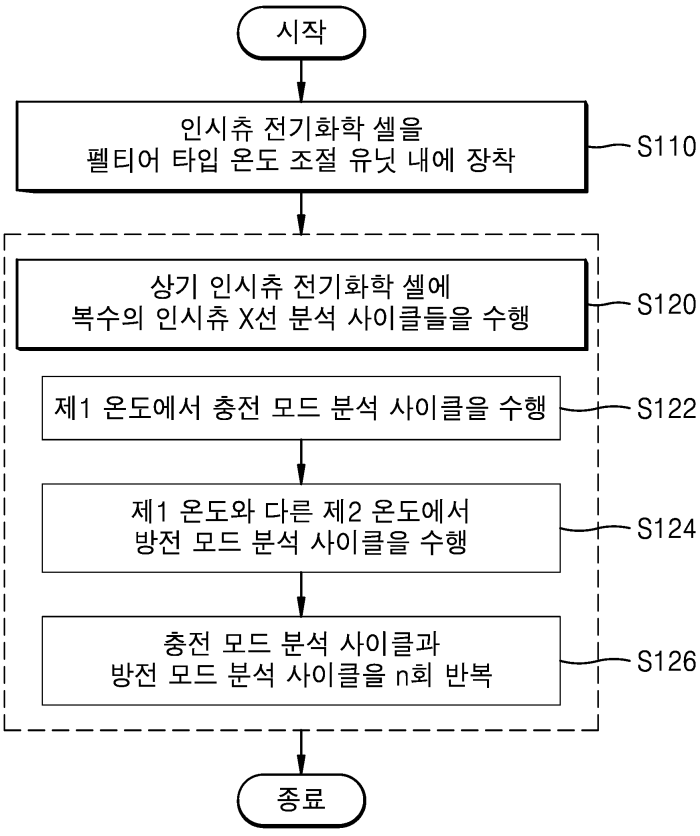
도면2



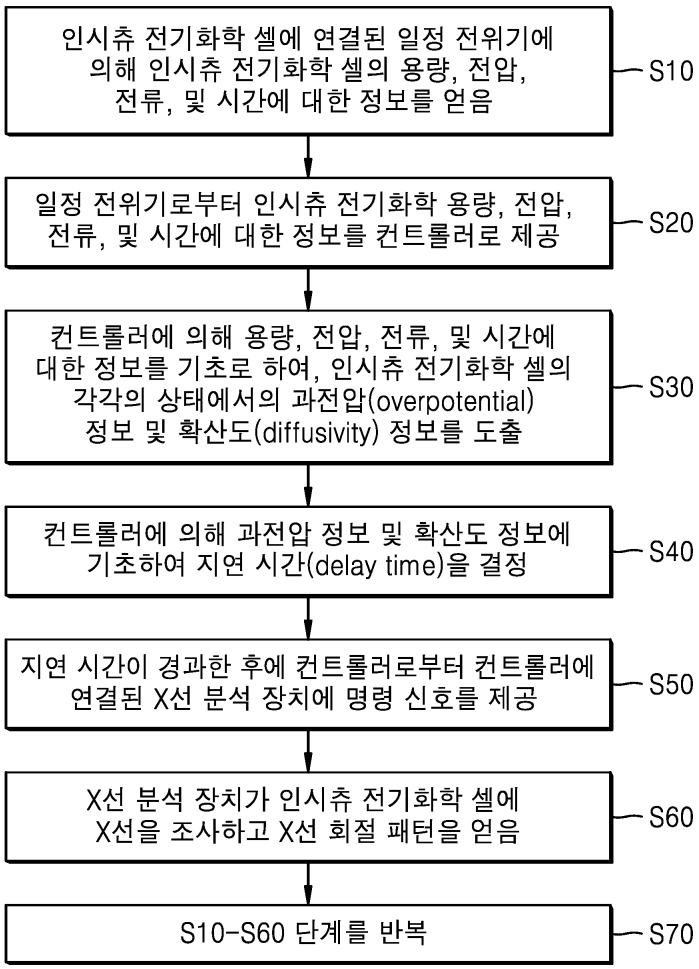
도면3


50
56
52
52H
53C
53M
53
55
54M
54C
54
52
56

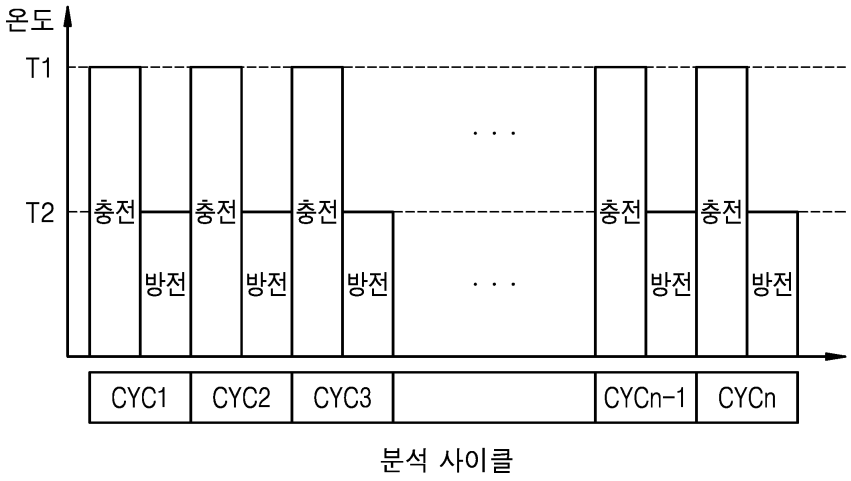
도면4


시작
인시츄 전기화학 셀을
펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착
S110
상기 인시츄 전기화학 셀에
복수의 인시츄 X선 분석 사이클들을 수행
S120
제1 온도에서 충전 모드 분석 사이클을 수행
S122
제1 온도와 다른 제2 온도에서
방전 모드 분석 사이클을 수행
S124
충전 모드 분석 사이클과
방전 모드 분석 사이클을 n회 반복
S126
종료

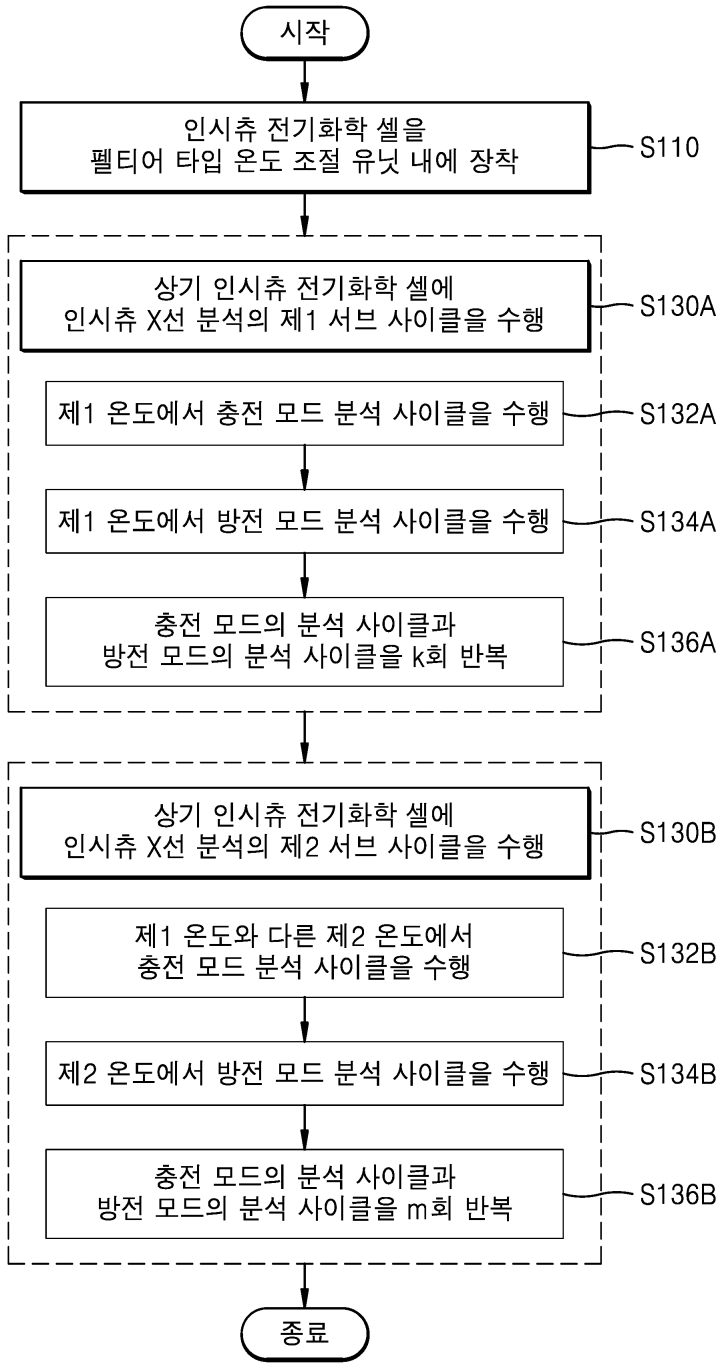
도면5


인시츄 전기화학 셀에 연결된 일정 전위기에 의해 인시츄 전기화학 셀의 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 얻음
S10
일정 전위기로부터 인시츄 전기화학 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 컨트롤러로 제공
S20
컨트롤러에 의해 용량, 전압, 전류, 및 시간에 대한 정보를 기초로 하여, 인시츄 전기화학 셀의 각각의 상태에서의 과전압(overpotential) 정보 및 확산도(diffusivity) 정보를 도출
S30
컨트롤러에 의해 과전압 정보 및 확산도 정보에 기초하여 지연 시간(delay time)을 결정
S40
지연 시간이 경과한 후에 컨트롤러로부터 컨트롤러에 연결된 X선 분석 장치에 명령 신호를 제공
S50
X선 분석 장치가 인시츄 전기화학 셀에 X선을 조사하고 X선 회절 패턴을 얻음
S60
S10-S60 단계를 반복
S70

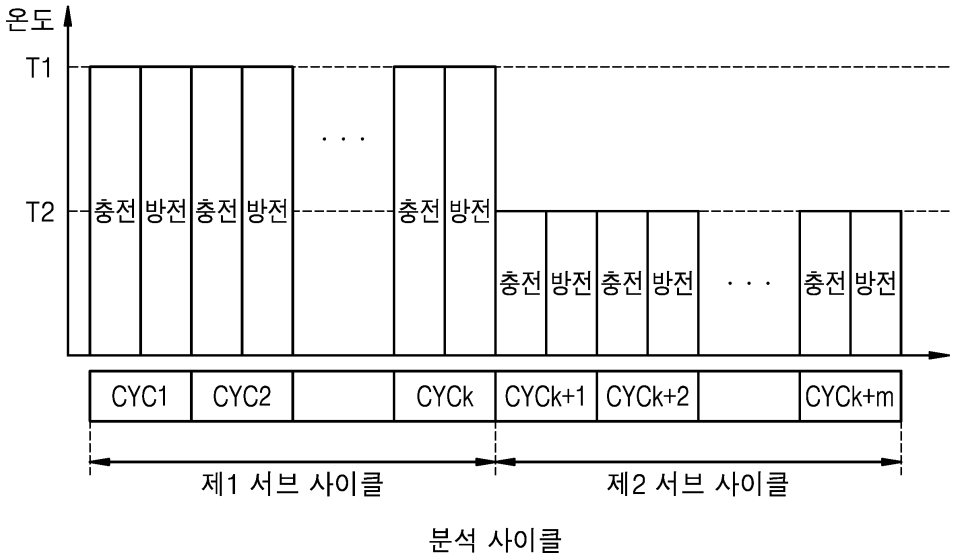
도면6


온도
T1
T2
충전
방전
충전
방전
충전
방전
충전
방전
충전
방전
CYC1
CYC2
CYC3
CYCn-1
CYCn
분석 사이클

도면7

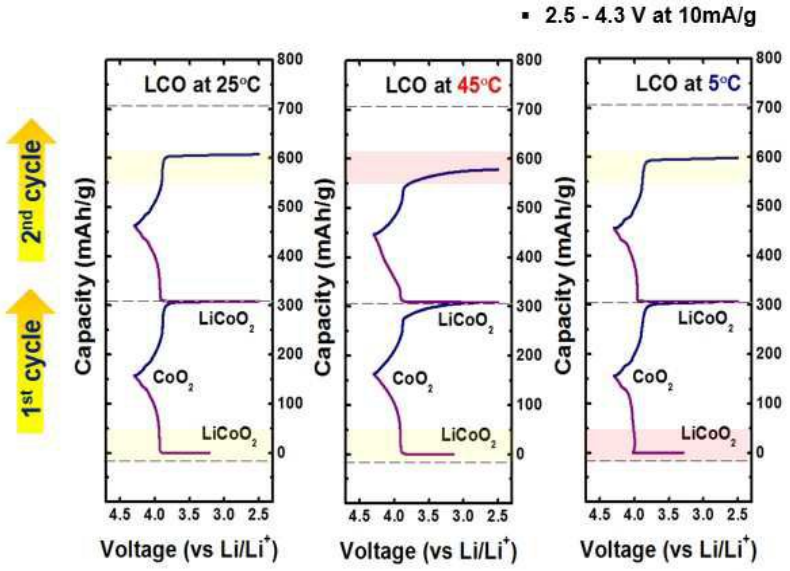

시작
인시츄 전기화학 셀을
펠티어 타입 온도 조절 유닛 내에 장착
S110
상기 인시츄 전기화학 셀에
인시츄 X선 분석의 제1 서브 사이클을 수행
S130A
제1 온도에서 충전 모드 분석 사이클을 수행
S132A
제1 온도에서 방전 모드 분석 사이클을 수행
S134A
충전 모드의 분석 사이클과
방전 모드의 분석 사이클을 k회 반복
S136A
상기 인시츄 전기화학 셀에
인시츄 X선 분석의 제2 서브 사이클을 수행
S130B
제1 온도와 다른 제2 온도에서
충전 모드 분석 사이클을 수행
S132B
제2 온도에서 방전 모드 분석 사이클을 수행
S134B
충전 모드의 분석 사이클과
방전 모드의 분석 사이클을 m회 반복
S136B
종료

도면8

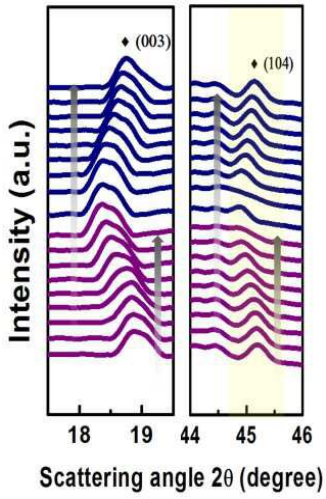


분석 사이클

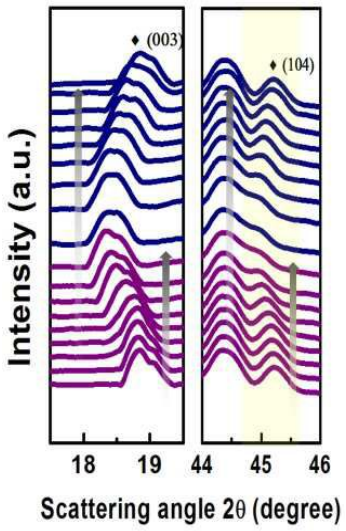
도면9



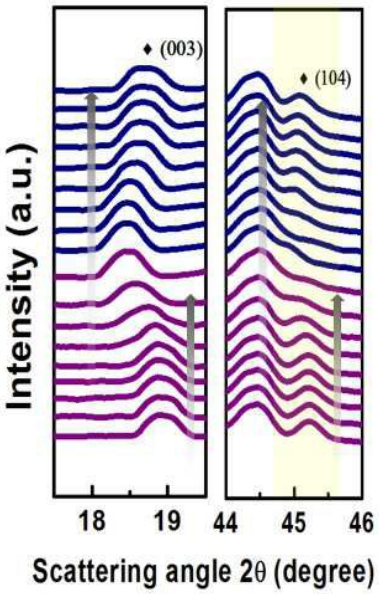
도면10


♦ (003)
♦ (104)
Intensity (a.u.)
18
19
44
45
46
Scattering angle 2θ (degree)

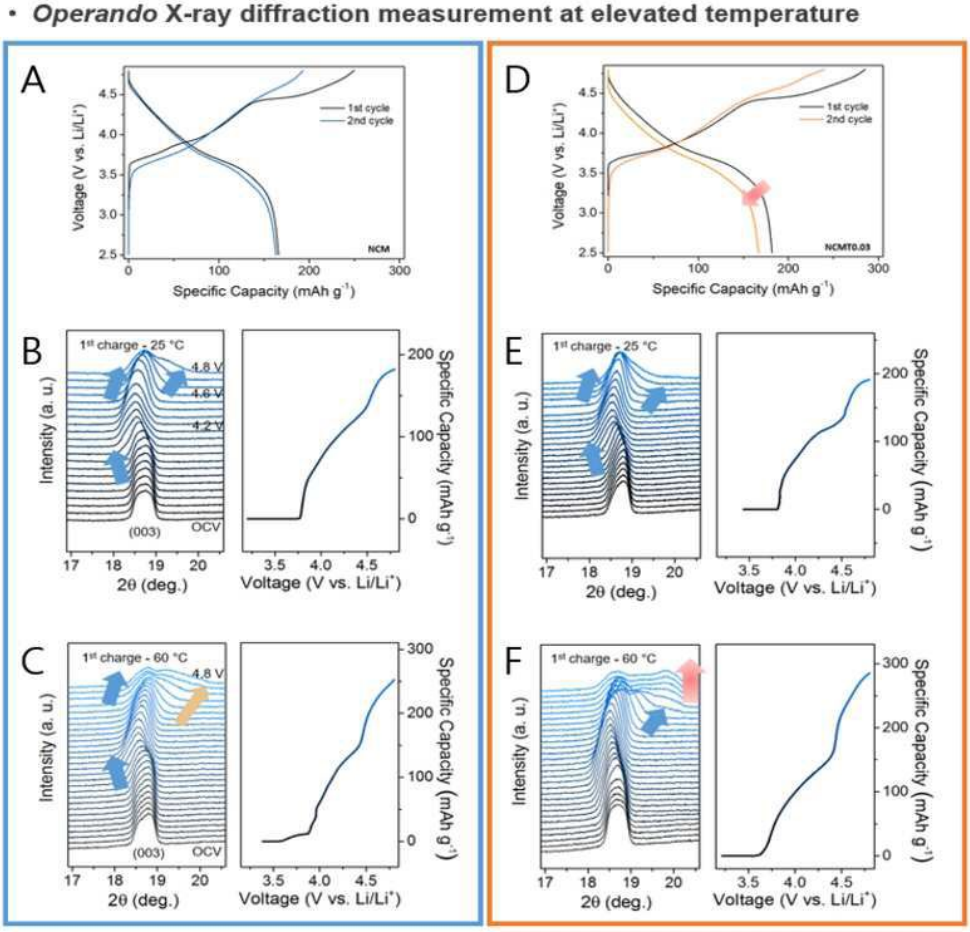
도면11


♦ (003)
♦ (104)
Intensity (a.u.)
18
19
44
45
46
Scattering angle 2θ (degree)

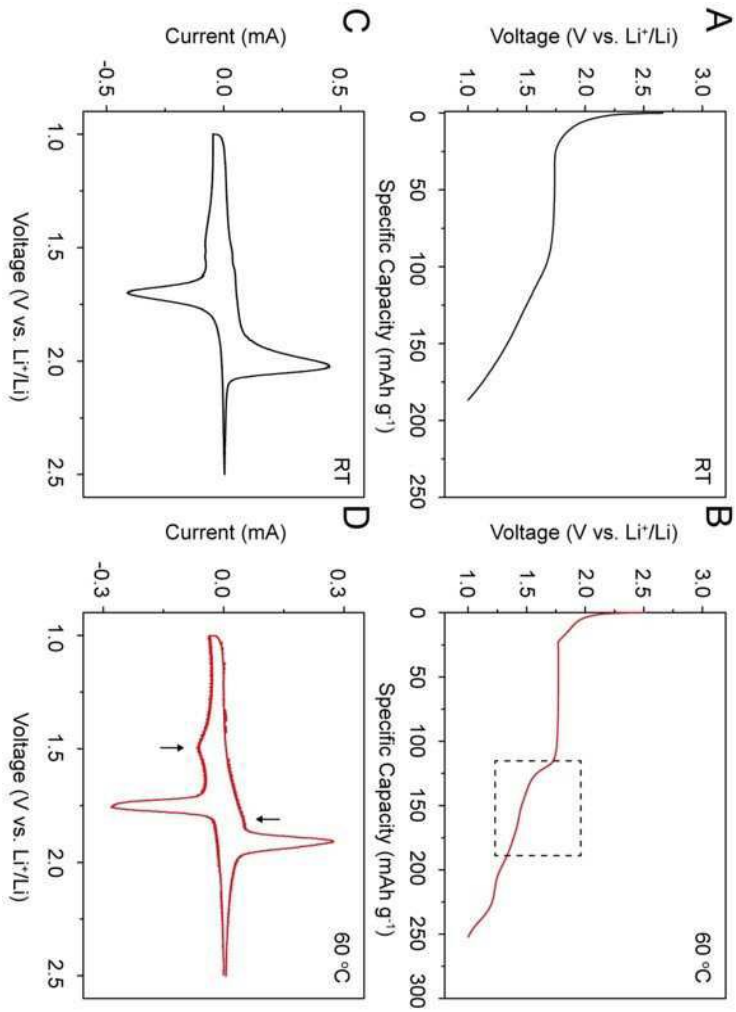
도면12


♦ (003)
♦ (104)
Intensity (a.u.)
18
19
44
45
46
Scattering angle 2θ (degree)

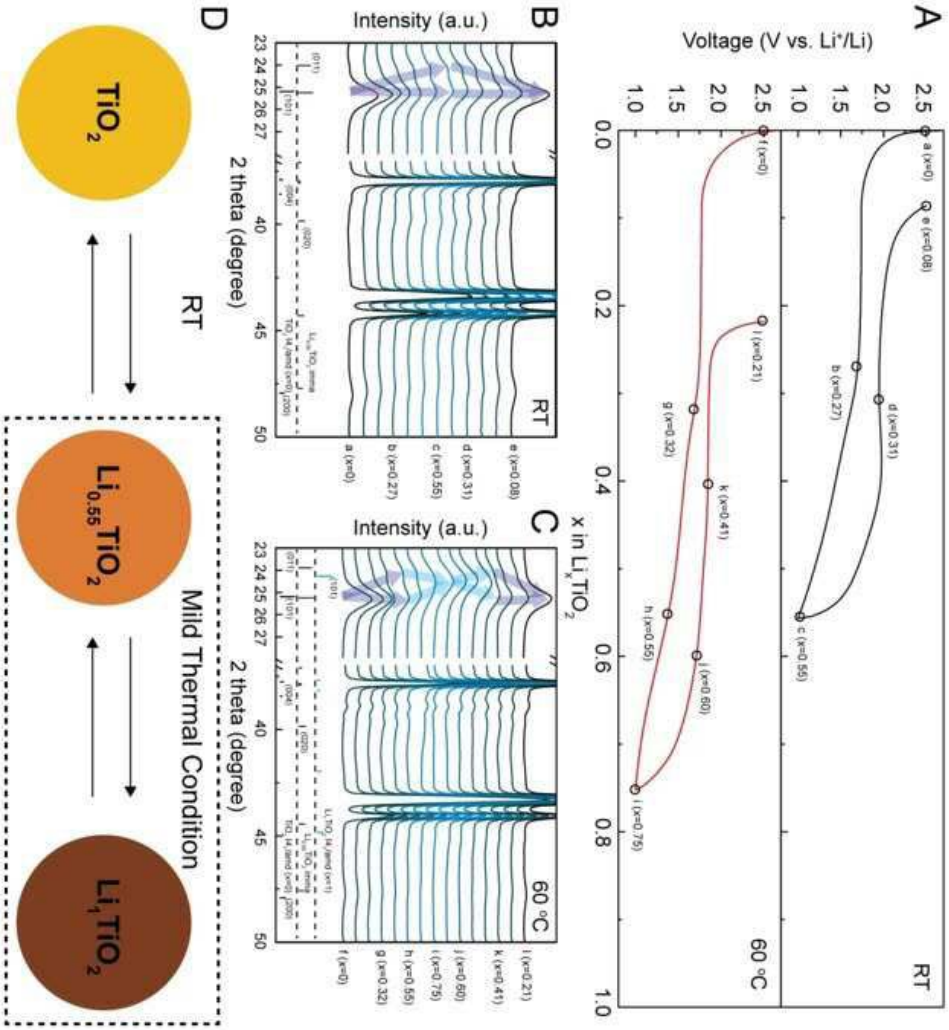
도면13


• Operando X-ray diffraction measurement at elevated temperature
A
D
B
E
C
F
1st cycle
2nd cycle
NCM
NCMT0.03
Voltage (V vs. Li/Li+)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st charge - 25 °C
1st charge - 60 °C
4.8 V
4.6 V
4.2 V
OCV
(003)
Intensity (a. u.)
2θ (deg.)
Voltage (V vs. Li/Li+)

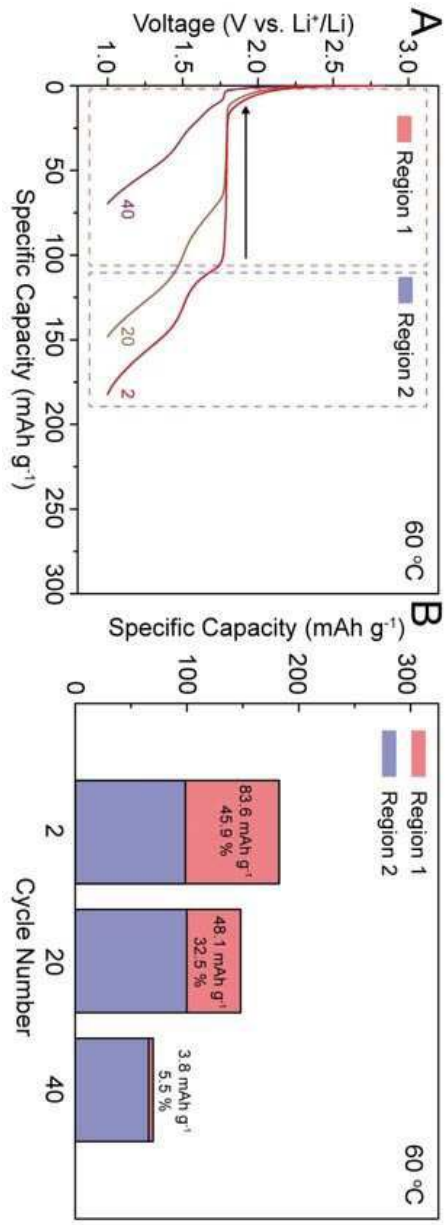
도면14


A
Voltage (V vs. Li+/Li)
Specific Capacity (mAh g-1)
RT
B
Voltage (V vs. Li+/Li)
Specific Capacity (mAh g-1)
60 °C
C
Current (mA)
Voltage (V vs. Li+/Li)
RT
D
Current (mA)
Voltage (V vs. Li+/Li)
60 °C

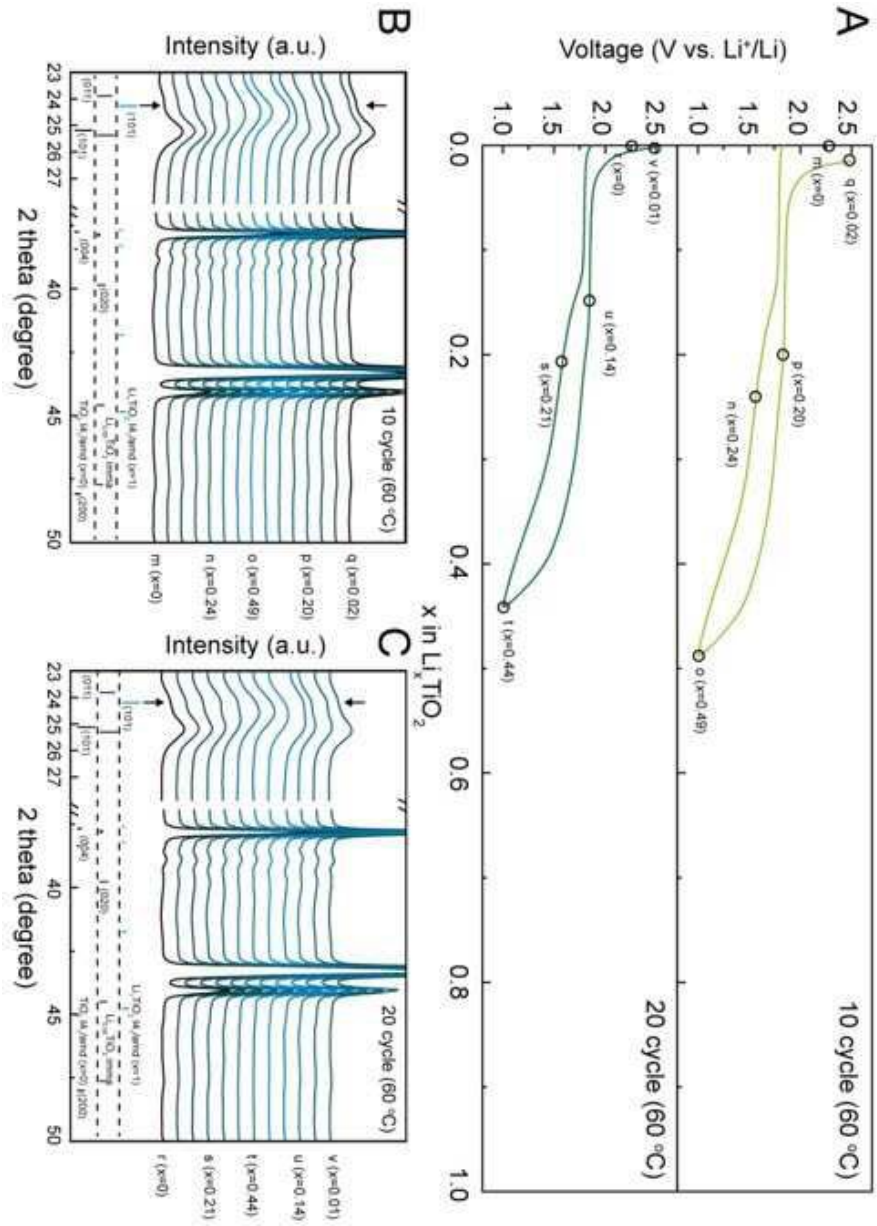
도면15


A
Voltage (V vs. Li+/Li)
x in LixTiO2
RT
60 °C
B
Intensity (a.u.)
2 theta (degree)
RT
C
Intensity (a.u.)
2 theta (degree)
60 °C
D
RT
Mild Thermal Condition
TiO2
Li0.55TiO2
LiTiO2

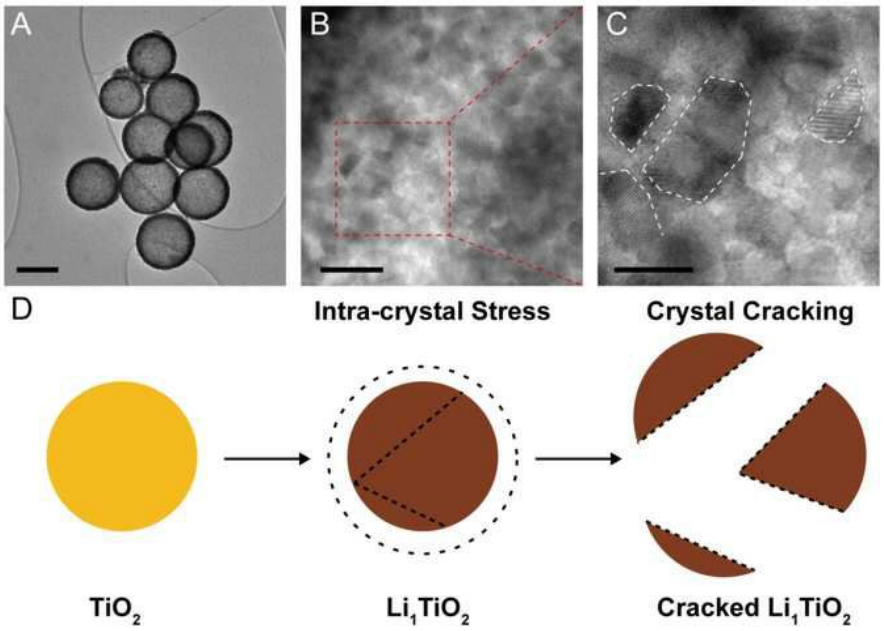
도면16


A
Voltage (V vs. Li+/Li)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0
50
100
150
200
250
300
Specific Capacity (mAh g-1)
Region 1
Region 2
40
20
2
60 °C
B
Specific Capacity (mAh g-1)
0
100
200
300
Region 1
Region 2
83.6 mAh g-1
45.9 %
48.1 mAh g-1
32.5 %
3.8 mAh g-1
5.5 %
2
20
40
Cycle Number
60 °C

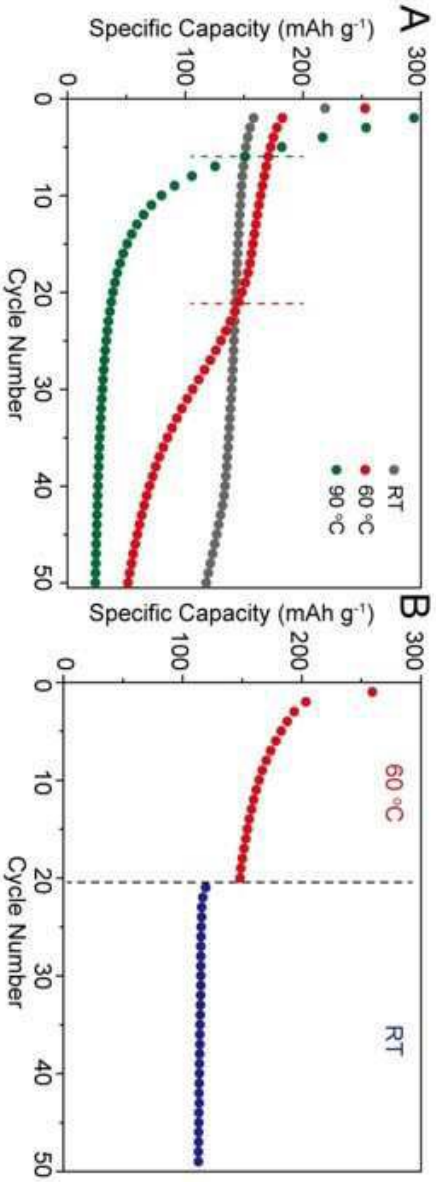
도면17


A
Voltage (V vs. Li+/Li)
10 cycle (60 °C)
20 cycle (60 °C)
x in LixTiO2
B
Intensity (a.u.)
10 cycle (60 °C)
2 theta (degree)
C
Intensity (a.u.)
20 cycle (60 °C)
2 theta (degree)

도면18


A
B
C
D
Intra-crystal Stress
Crystal Cracking
TiO2
Li1TiO2
Cracked Li1TiO2

도면19


A
Specific Capacity (mAh g-1)
0
100
200
300
Cycle Number
0
10
20
30
40
50
RT
60 °C
90 °C
B
Specific Capacity (mAh g-1)
0
100
200
300
Cycle Number
0
10
20
30
40
50
60 °C
RT