(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0076432
(43) 공개일자 2020년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 27/403 (2006.01) *G01N 21/47* (2006.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
G01N 27/403 (2013.01)
G01N 21/47 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0165533
(22) 출원일자 2018년12월19일
심사청구일자 2018년12월19일

(71) 출원인
한국기초과학지원연구원
대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)
한국표준과학연구원
대전 유성구 가정로 267(가정동, 한국표준과학연구원)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
문준희
대전광역시 유성구 계룡로52번길 11, 435호(봉명동, 유성세움펠리피아 주상복합아파트)
전철호
세종특별자치시 남세종로 469(보람동, 호려울마을4단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

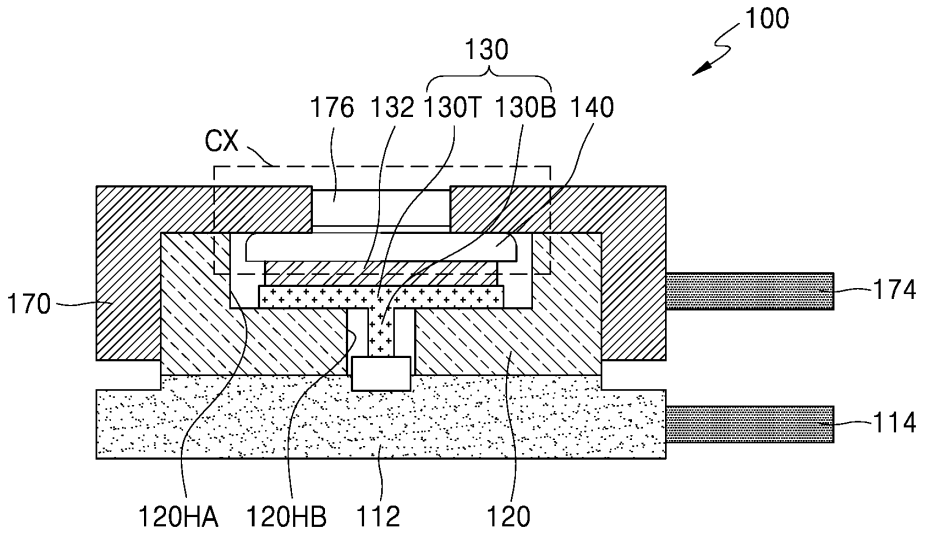
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법 및 이를 위한 전지 셀 측정 모듈**

(57) 요 약

인시츄 광학 및 전기화학 분석용 전지 셀 측정 모듈은, 상부에 결합부가 형성된 하부 하우징; 상기 하부 하우징 상에 결합되고, 상부에 전지 셀이 수용되는 전지 셀 수용 공간이 형성되며, 상기 전지 셀 수용 공간과 연통되어 상기 결합부가 내부에 배치되는 결합 홀을 포함하는 고정부; 상기 고정부의 전지 셀 수용 공간으로부터 상기 결합 홀을 통해 상기 결합부까지 연결되는 높이 제어부; 상기 하부 하우징에 착탈 가능하게 부착되고, 상기 고정부, 상기 높이 제어부를 감싸도록 배치되며, 투명창이 구비된 상부 하우징; 상면에 개구부를 포함하는 전지 셀로서, 상기 개구부가 상기 투명창과 수직 오버랩되는 위치에 배치되도록 상기 전지 셀 수용 공간 내에 안착되는 상기 전지 셀을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 10/4285 (2013.01)
(72) 발명자
이주한
대전광역시 유성구 상대로 17, 303동 1204호(상대동, 도안신도시 한라비발디 아파트)
최경순
대전광역시 서구 구봉산북로 165, 301동 904호(관저동, 다온숲3단지)
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99, 충남대학교 공학 1호관 241호(궁동)
송재용
대전광역시 유성구 송림로 20, 206동 1802호(하기동, 송림마을아파트2단지)
신호선
대전광역시 유성구 반석로142번길 15-37(반석동)
박선화
서울특별시 용산구 우사단로2길 30(보광동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017M3A7B4049176
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원천기술개발사업
연구과제명 에너지·환경 나노소재의 복합물성 오페란도 평가기술 개발
기 여 율 24/100
주관기관 고려대학교
연구기간 2018.04.01 ~ 2019.01.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 T38606
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국기초과학지원연구원
연구사업명 출연연구기관 주요사업
연구과제명 In-situ Raman 분광기를 이용한 삼성분계 배터리 양극재의 반응메커니즘 분석
기 여 율 23/100
주관기관 한국기초과학지원연구원
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2018R1A5A 1025224
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공분야 기초연구사업
연구과제명 인공지능 활용 이오닉스 기반 소재개발 플랫폼 연구센터
기 여 율 23/100
주관기관 전남대학교
연구기간 2018.08.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017M3D1A1039561
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리사업
연구과제명 카보-올가닉 기반 전극소재 및 전지 평가기술 개발
기 여 율 30/100
주관기관 한국표준과학연구원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

상부에 결합부가 형성된 하부 하우징;

상기 하부 하우징 상에 결합되고, 상부에 전지 셀이 수용되는 전지 셀 수용 공간이 형성되며, 상기 전지 셀 수용 공간과 연통되어 상기 결합부가 내부에 배치되는 결합 홀을 포함하는 고정부;

상기 고정부의 전지 셀 수용 공간으로부터 상기 결합 홀을 통해 상기 결합부까지 연결되는 높이 제어부;

상기 하부 하우징에 착탈 가능하게 부착되고, 상기 고정부, 상기 높이 제어부를 감싸도록 배치되며, 투명창이 구비된 상부 하우징;

상면에 개구부를 포함하는 전지 셀로서, 상기 개구부가 상기 투명창과 수직 오버랩되는 위치에 배치되도록 상기 전지 셀 수용 공간 내에 안착되는 상기 전지 셀을 포함하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 높이 제어부는,

상부에 전지 셀이 배치되는 상판 몸체와,

상기 상판 몸체의 하부에 형성되며, 상기 결합부에 결합되도록 형성되는 고정 기둥부를 포함하고,

상기 고정 기둥부를 통해 상기 높이 제어부의 높이 조절이 가능한 것을 특징으로 하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전지 셀은,

전지 적층체 수용 공간을 포함하는 하부 케이스,

상기 전지 적층체 수용 공간 내에 배치되며, 양극 활물질이 부착된 양극 집전부,

상기 전지 적층체 수용 공간 내에 배치되며, 음극 활물질이 부착된 음극 집전부,

상기 양극 활물질과 상기 음극 활물질 사이에 배치되는 분리막(separator), 및

상기 전지 적층체 수용 공간을 커버하며, 상기 개구부가 구비된 상부 케이스를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 하부 하우징에 연결되는 하부 접속부; 및

상기 상부 하우징에 연결되는 상부 접속부를 더 포함하고,

상기 전지 셀의 상기 하부 케이스는 상기 높이 제어부, 상기 결합부, 및 상기 하부 하우징에 의해 상기 하부 접속부와 전기적으로 연결되고,

상기 전지 셀의 상기 상부 케이스는 상기 상부 하우징을 통해 상기 상부 접속부에 전기적으로 연결되는 것을 특징으로 하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 양극 집전부는 상기 개구부와 오버랩되는 위치에 관통 홀을 포함하고,

상기 양극 활물질의 상면이 상기 관통 홀과 상기 개구부에 의해 노출되어 상기 투명창에 의해 상기 양극 활물질의 상기 상면이 관찰될 수 있도록 배치되는 것을 특징으로 하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 양극 집전부, 상기 양극 활물질, 및 상기 분리막은 상기 개구부와 오버랩되는 위치에 관통 홀을 포함하고,

상기 음극 활물질의 상면이 상기 관통 홀과 상기 개구부에 의해 노출되어 상기 투명창에 의해 상기 음극 활물질의 상기 상면이 관찰될 수 있도록 배치되는 것을 특징으로 하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 높이 제어부와 상기 전지 셀 사이에 배치되는 스페이서를 더 포함하는 전지 셀 측정 모듈.

청구항 8

전지 셀 측정 모듈을 사용한 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법으로서,

상기 전지 셀 측정 모듈은,

상부에 결합부가 형성된 하부 하우징;

상기 하부 하우징 상에 결합되고, 상부에 전지 셀이 수용되는 전지 셀 수용 공간이 형성되며, 상기 전지 셀 수용 공간과 연통되어 상기 결합부가 내부에 배치되는 결합 홀을 포함하는 고정부;

상기 고정부의 전지 셀 수용 공간으로부터 상기 결합 홀을 통해 상기 결합부까지 연결되는 높이 제어부;

상기 하부 하우징에 착탈 가능하게 부착되고, 상기 고정부, 상기 높이 제어부를 감싸도록 배치되며, 투명창이 구비된 상부 하우징;

상면에 개구부를 포함하는 전지 셀로서, 상기 개구부가 상기 투명창과 수직 오버랩되는 위치에 배치되도록 상기 전지 셀 수용 공간 내에 안착되는 상기 전지 셀을 포함하고,

상기 전지 셀 측정 모듈에 충전 및 방전 동작을 수행하는 단계; 및

상기 전지 셀 측정 모듈에 광 측정 사이클을 복수 회 수행하는 단계를 포함하며,

상기 광 측정 사이클은,

상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 제1 부분에 제1 광을 조사하는 단계;

상기 전지 셀로부터 산란되는 제1 광을 검출하는 단계;

상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 상기 제1 부분에 상기 제1 광과는 다른 파장을 갖는 제2 광을 조사하는 단계; 및

상기 전지 셀로부터 산란되는 제2 광을 검출하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제2 광을 조사하는 단계는,

상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 상면을 따라 제1 스캔 폭만큼 연속적으로 상기 제2 광을 조사하는 단계를 포함하는 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 기술적 사상은 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법 및 이를 위한 전지 셀 측정 모듈에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 충전 및 방전이 수행되는 동안의 전지 셀 내부의 관찰을 통한 전기화학적 거동 분석이 가능한 전지 셀 측정 모듈과 이를 이용한 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 소형 모바일 기기, 전기 자동차 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 대용량을 가지며 저가인 새로운 양극 활물질 후보 물질 및 음극 활물질 후보 물질에 대한 전기화학적 특성 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 새로운 양극 활물질 및 음극 활물질 일부는 충전 및 방전에 따른 상전이 특성과 전기화학적 성능과의 관계가 명확하게 규명된 바 없어 이러한 후보 물질들의 성능 개선 및 상용화가 어려운 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 충전 및 방전이 수행되는 동안의 전지 셀 내부의 관찰을 통한 전기화학적 거동의 정밀한 분석이 가능한 전지 셀 측정 모듈을 제공하는 것이다.

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 전지 셀 측정 모듈을 이용하여 충전 및 방전이 수행되는 동안의 전지 셀 내부의 관찰을 통한 전기화학적 거동의 정밀한 분석이 가능한 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 인시츄 광학 및 전기화학 분석용 전지 셀 측정 모듈은, 상부에 결합부가 형성된 하부 하우징; 상기 하부 하우징 상에 결합되고, 상부에 전지 셀이 수용되는 전지 셀 수용 공간이 형성되며, 상기 전지 셀 수용 공간과 연통되어 상기 결합부가 내부에 배치되는 결합 홀을 포함하는 고정부; 상기 고정부의 전지 셀 수용 공간으로부터 상기 결합 홀을 통해 상기 결합부까지 연결되는 높이 제어부; 상기 하부 하우징에 착탈 가능하게 부착되고, 상기 고정부, 상기 높이 제어부를 감싸도록 배치되며, 투명창이 구비된 상부 하우징; 상면에 개구부를 포함하는 전지 셀로서, 상기 개구부가 상기 투명창과 수직 오버랩되는 위치에 배치되도록 상기 전지 셀 수용 공간 내에 안착되는 상기 전지 셀을 포함한다.

[0006] 예시적인 실시예들에서, 상기 높이 제어부는, 상부에 전지 셀이 배치되는 상판 몸체와, 상기 상판 몸체의 하부에 형성되며, 상기 결합부에 결합되도록 형성되는 고정 기둥부를 포함하고, 상기 고정 기둥부를 통해 상기 높이 제어부의 높이 조절이 가능할 수 있다.

[0007] 예시적인 실시예들에서, 상기 전지 셀은, 전지 적층체 수용 공간을 포함하는 하부 케이스, 상기 전지 적층체 수용 공간 내에 배치되며, 양극 활물질이 부착된 양극 집전부, 상기 전지 적층체 수용 공간 내에 배치되며, 음극 활물질이 부착된 음극 집전부, 상기 양극 활물질과 상기 음극 활물질 사이에 배치되는 분리막(separator), 및 상기 전지 적층체 수용 공간을 커버하며, 상기 개구부가 구비된 상부 케이스를 포함할 수 있다.

[0008] 예시적인 실시예들에서, 상기 하부 하우징에 연결되는 하부 접속부; 및 상기 상부 하우징에 연결되는 상부 접속부를 더 포함하고, 상기 전지 셀의 상기 하부 케이스는 상기 높이 제어부, 상기 결합부, 및 상기 하부 하우징에 의해 상기 하부 접속부와 전기적으로 연결되고, 상기 전지 셀의 상기 상부 케이스는 상기 상부 하우징을 통해 상기 상부 접속부에 전기적으로 연결될 수 있다.

[0009] 예시적인 실시예들에서, 상기 양극 집전부는 상기 개구부와 오버랩되는 위치에 관통 홀을 포함하고, 상기 양극 활물질의 상면이 상기 관통 홀과 상기 개구부에 의해 노출되어 상기 투명창에 의해 상기 양극 활물질의 상기 상면이 관찰될 수 있도록 배치될 수 있다.

[0010] 예시적인 실시예들에서, 상기 양극 집전부, 상기 양극 활물질, 및 상기 분리막은 상기 개구부와 오버랩되는 위

치에 관통 홀을 포함하고, 상기 음극 활물질의 상면이 상기 관통 홀과 상기 개구부에 의해 노출되어 상기 투명창에 의해 상기 음극 활물질의 상기 상면이 관찰될 수 있도록 배치될 수 있다.

[0011] 예시적인 실시예들에서, 상기 높이 제어부와 상기 전지 셀 사이에 배치되는 스페이서를 더 포함할 수 있다.

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 기술적 사상에 따른 전지 셀 측정 모듈을 사용한 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법에서, 상기 전지 셀 측정 모듈은, 상부에 결합부가 형성된 하부 하우징; 상기 하부 하우징 상에 결합되고, 상부에 전지 셀이 수용되는 전지 셀 수용 공간이 형성되며, 상기 전지 셀 수용 공간과 연통되어 상기 결합부가 내부에 배치되는 결합 홀을 포함하는 고정부; 상기 고정부의 전지 셀 수용 공간으로부터 상기 결합 홀을 통해 상기 결합부까지 연결되는 높이 제어부; 상기 하부 하우징에 착탈 가능하게 부착되고, 상기 고정부, 상기 높이 제어부를 감싸도록 배치되며, 투명창이 구비된 상부 하우징; 상면에 개구부를 포함하는 전지 셀로서, 상기 개구부가 상기 투명창과 수직 오버랩되는 위치에 배치되도록 상기 전지 셀 수용 공간 내에 안착되는 상기 전지 셀을 포함하고, 상기 전지 셀 측정 모듈에 충전 및 방전 동작을 수행하는 단계; 및 상기 전지 셀 측정 모듈에 광 측정 사이클을 복수 회 수행하는 단계를 포함하며, 상기 광 측정 사이클은, 상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 제1 부분에 제1 광을 조사하는 단계; 상기 전지 셀로부터 산란되는 제1 광을 검출하는 단계; 상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 상기 제1 부분에 상기 제1 광과는 다른 파장을 갖는 제2 광을 조사하는 단계; 및 상기 전지 셀로부터 산란되는 제2 광을 검출하는 단계를 포함한다.

[0013] 예시적인 실시예들에서, 상기 제2 광을 조사하는 단계는, 상기 투명창을 통해 관찰되는 상기 전지 셀의 상면을 따라 제1 스캔 폭만큼 연속적으로 상기 제2 광을 조사하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 전지 셀 측정 모듈은, 예를 들어 글로브 박스 등의 조절된 환경에서 코인 타입의 전지 셀을 먼저 형성한 후에 전지 셀 측정 모듈의 전지 셀 수용 공간 내에 전지 셀을 배치시키고, 높이 제어부를 통해 높이를 조절함으로써 하부 하우징과 상부 하우징 모두와 전지 셀이 밀착 고정되도록 전지 셀 측정 모듈을 용이하게 형성할 수 있다.

[0015] 따라서 전지 셀의 조립 과정에서의 활물질 또는 전해액 손상이 방지될 수 있고, 전지 셀은 전기적 단락 등의 위험성 없이 상대적으로 작은 저항을 가지도록 용이하게 형성될 수 있다. 전지 셀 측정 모듈의 저항이 감소됨에 의해 다양한 전류 조건에서 원하는 전기화학 테스트(예를 들어 높은 전류 속도에서의 충전 및 방전)를 수행하기에 적합하거나, 상용 전지 셀 내에서의 전기화학적 거동과 전지 셀 측정 모듈 내에서의 전기화학적 거동 사이의 편차가 감소될 수 있다(즉, 상용 전지 셀에서의 전기화학적 거동을 정밀하게 모사할(simulate) 수 있다).

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 측정 시스템을 나타내는 개략도이다.

도 2는 예시적인 실시예들에 따른 전지 셀 측정 모듈을 나타내는 단면도이다.

도 3은 도 2의 CX 부분의 확대도이다.

도 4는 예시적인 실시예들에 따른 전지 셀 측정 모듈을 나타내는 단면도이다.

도 5는 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 6은 양극 활물질의 1회 충전 및 1회 방전에서의 전압 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 7은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 광학 이미지이다.

도 8은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 시프트 그래프이다.

도 9는 음극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 이미지 분석 그래프이다.

도 10은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 이미지 분석 그래프이다.

도 11은 양극 활물질의 조성 변화에 따른 라만 이미지 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 설

명한다. 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0020] 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.

[0021] 본 발명의 실시예들에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.

[0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세히 설명한다.

[0023] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 측정 시스템(1)을 나타내는 개략도이다. 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 전지 셀 측정 모듈(100)을 나타내는 단면도이고, 도 3은 도 2의 CX 부분의 확대도이다.

[0024] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 인시츄 광학 측정 시스템(1)은 광학 분석 유닛(OMU)(10), 전기화학 분석 유닛(ECU)(20), 및 전지 셀 측정 모듈(100)을 포함할 수 있다.

[0025] 광학 분석 유닛(10)은 전지 셀 측정 모듈(100) 내에 포함되는 전지 셀(140)에 대하여 광학 특성을 분석할 수 있는 측정 장치로 구성될 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 광학 분석 유닛(10)은 광학 이미지 분석 및 라만 시프트 분석을 수행하도록 구성될 수 있다. 다른 실시예들에서, 광학 분석 유닛(10)은 각각 광학 이미지 분석, 라만 시프트 분석, PL(photoluminescence) 특성 분석이 가능한 복수의 분석 유닛으로 구성될 수 있다.

[0026] 예를 들어, 광학 분석 유닛(10)은 레이저를 광원으로 하여 전지 셀(140)에 광을 조사하고, 전지 셀(140)을 통해 반사되는 광을 수광하여 감지할 수 있는 라만 분광기를 포함할 수 있다. 또한 광학 분석 유닛(10)은 광학 현미경을 더 포함할 수 있다. 광학 현미경은 전지 셀(140)에 광을 조사하고, 전지 셀(140)을 통해 반사되는 광을 수광하여 CCD 카메라(도시 생략)를 통해 전지 셀(140)의 이미지 정보를 저장할 수 있다.

[0027] 예를 들어, 광학 분석 유닛(10)은 광원(12), 광 스플리터(14), 렌즈(16), 및 검출기(18)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 광원(12)은 레이저 소스를 포함할 수 있고, 광원(12)으로부터 레이저가 방출될 수 있다. 광 스플리터(14)는 광원(12)으로부터 방출된 광을 반사시켜 렌즈(16)로 입사시킬 수 있다. 렌즈(16)로 입사한 광이 전지 셀 측정 모듈(100) 내의 전지 셀(140)로 입사될 수 있다. 전지 셀(140)로부터 산란되는 광이 렌즈(16) 및 광 스플리터(14)를 통과하여 검출기(18)에서 수광될 수 있다. 검출기(18)는 카메라 또는 분광계를 포함할 수 있다.

[0028] 예시적인 실시예들에서, 광학 현미경이 전지 셀 측정 모듈(100)의 측정 영역(즉, 도 3의 SCAN WIDTH로 표시된 영역)에 광을 조사하여 상기 측정 영역의 이미지를 저장할 수 있고, 라만 분광기가 상기 측정 영역 내의 복수의 고정된 측정 위치에 광을 조사하여 복수의 고정된 측정 위치로부터의 라만 시프트 측정 결과를 획득할 수 있다. 또한, 라만 분광기는 상기 측정 영역 내의 제1 스캔 폭을 갖는 측정 라인을 따라 연속적으로 배치되는 측정 위치에 광을 조사하여 상기 측정 라인으로부터의 라만 시프트 측정 결과를 획득할 수도 있다.

[0029] 전기화학 분석 유닛(20)은 전지 셀 측정 모듈(100) 내에 포함되는 전지 셀(140)에 대한 전기화학적 성능을 분석할 수 있는 측정 장치로 구성될 수 있다. 예를 들어, 전기화학 분석 유닛(20)은 전지 셀(140)에 전기적으로 연결되어, 전지 셀(140)의 전압 및 전류를 조절하거나, 전지 셀(140)의 전압 정보 및 전류 정보를 기록하도록 구

성될 수 있다.

[0030] 예를 들어, 전기화학 분석 유닛(20)은 전지 셀(140)에 대한 충전 및 방전을 포함하는 전기화학 사이클을 복수회 구동하도록 구성될 수 있다. 전지 셀(140)에 대한 충전 사이클에서, 전지 셀(140)에 미리 결정된 전류 속도로 전류를 인가할 수 있고, 전류 인가에 따른 전지 셀(140)의 전압을 측정하여 기록할 수 있다. 전지 셀(140)의 전압이 미리 결정된 오프 전압에 도달할 때, 전지 셀(140)에 대한 방전 사이클이 개시될 수 있고, 미리 결정된 전류 속도로 방전 전류가 흐를 때의 전지 셀(140)의 전압을 측정하여 기록할 수 있다.

[0031] 전지 셀 측정 모듈(100)은 투명창(176)을 포함하며, 투명창(176)을 통해 전지 셀(140)에 광을 조사하고 전지 셀(140)로부터 반사되는 광을 감지하도록 구성될 수 있다. 전지 셀(140)은 코인 타입의 상용 전지와 같이 내부에 양극 집전부(142F), 양극 활물질(142AM), 분리막(146), 음극 활물질(144AM), 및 음극 집전부(144F)를 포함하도록 먼저 형성될 수 있고, 이후 전지 셀(140)이 전지 셀 측정 모듈(100) 내에 조립될 수 있다. 전지 셀(140)은 투명창(176)과 오버랩되는 위치에 배치되는 개구부(148UH)를 포함할 수 있다. 전지 셀 측정 모듈(100)은 투명창(176)을 통해 관찰 가능한 측정 영역(즉, SCAN WIDTH로 표시된 영역) 내에서, 투명창(176)과 오버랩되는 위치에 배치되는 개구부(148UH)를 통해 노출되는 양극 활물질(142AM)의 상면을 관찰하도록 구성될 수 있다. 개구부(148UH)를 통해 노출되는 양극 활물질(142AM)의 상면 중 일부분의 영역을 연속적으로 스캔함에 의해, 측정 영역 내의 복수의 고정된 위치 또는 연속적인 측정 라인에서의 광학 이미지 분석 및 라만 분석을 용이하게 할 수 있다.

[0032] 예시적인 실시예들에 따르면, 전기화학 분석 유닛(20)을 통해 전지 셀(140)에 대한 전기화학 특성 분석을 수행하는 동안, 광학 분석 유닛(10)을 통해 전지 셀(140)의 부분에 대한 이미지 및 라만 분석을 동시에 수행할 수 있다. 이에 따라 관심의 대상인 양극 활물질(142AM)에 대하여 충전 및 방전 동안에 발생하는 상기 활물질의 전기화학적 반응의 규명, 결정상(crystalline phase) 또는 결정 구조 변화 관찰, 국부적 영역의 반응 속도 분석 등 전지 셀(140)의 전기화학적 거동에 대한 종합적인 분석이 가능하다.

[0033] 종래의 인시츄 전기화학 셀에서는, 광학 장비에 고정된 측정 모듈 내에 양극 전극, 분리막, 및 음극 전극을 순차적으로 적층하고 이들의 적층체를 동시에 나사 방식으로 고정하는 측정 모듈이 사용되거나, 또는 메시 타입의 전용 전극과 전용 분리막을 사용하는 전용 측정 키트가 사용되었다.

[0034] 나사 방식의 측정 모듈의 경우에, 글로브 박스 등의 조절된 환경(예를 들어, 질소 분위기)에서 상기 적층체를 형성하기 어려운 문제가 있어 활물질 및 전해액의 산화 또는 손상이 발생할 수 있다. 또는 적층체를 나사 방식으로 고정하는 단계에서 전기적 단락이 발생하기 쉽고, 나사 방식으로 적층체를 고정하더라도 광학 장비와의 완전한 전기적 연결이 제공되기 어려워 적층체 측정 모듈의 저항이 상대적으로 높을 수 있다. 따라서 높은 전류 밀도에서 전기화학적 테스트를 수행하기에 적합하지 않고, 테스트 조건 및 테스트 가능한 활물질 종류가 제한되는 문제점이 존재한다.

[0035] 또한 전용 측정 키트의 경우 메시 타입의 전극을 사용할 필요가 있어, 새로운 양극 활물질 및 음극 활물질 일부, 예를 들어 메시 타입의 전극이 불필요한 독립형(stand-alone type)의 카보오가닉 양극 활물질 등의 경우에 전용 측정 키트에 적용하기 어려운 문제가 있다. 또한 전용 측정 키트의 경우 높이 조절이 어렵고, 전용 측정 키트의 저항이 상대적으로 높아 높은 전류 밀도에서 전기화학적 테스트를 수행하기 적합하지 않다. 따라서 테스트 조건 및 테스트 가능한 활물질 종류가 제한되는 문제점이 존재한다.

[0036] 그러나 본 발명에 따르면, 코인 타입의 전지 셀(140)을 먼저 형성한 후에 전지 셀 측정 모듈(100) 내에 전지 셀(140)을 조립시키고 투명창(176)과 개구부(148UH)를 통해 양극 활물질(142AM)을 관찰하거나 측정할 수 있다. 따라서 글로브 박스 등의 조절된 환경에서 전지 셀(140)을 조립할 수 있으므로 활물질 또는 전해액의 손상이 방지될 수 있다. 또한 전지 셀(140)은 상대적으로 작은 저항을 가질 수 있으므로, 높은 전류 밀도에서의 전기화학 테스트를 포함하여 다양한 조건에서 전기화학 테스트를 수행할 수 있다. 따라서 전지 셀(140)의 충전 및 방전 단계에서 발생하는 전지 셀(140)의 전기화학적 거동에 대하여 정밀하게 측정하거나 분석할 수 있다.

[0037] 이하에서는 도 2 및 도 3을 참조하여 전지 셀 측정 모듈(100)의 세부 구조를 상세하게 설명한다.

[0038] 전지 셀 측정 모듈(100)은 하부 하우징(110)과, 하부 하우징(110)에 탈착 가능하도록 부착되는 상부 하우징(170)을 포함할 수 있다.

[0039] 하부 하우징(110)은 강성을 갖는 금속 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하부 하우징(110)은 부식이 발생하지 않도록 SUS 재질로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 하부 하우징(110)의 상면 중심부에는 결합부(112)가 배치될 수 있다. 결합부(112)는 하부 하우징(110)의 상면보다 위측으로 돌출되도록 배치될 수 있다. 예시적인 실시예들에서 결합부(112)는 하부 하우징(110)과 일체로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 실시예들에서, 하부 하우징(110)과 결합부(112)는 나사 결합될 수 있다. 이러한 경우에 결합부(112)의 외주면에 나사산(도시 생략)을 더 포함할 수 있고, 하부 하우징(110)의 결합부(112)와 접하는 내측벽 상에 나사산(도시 생략)이 더 형성되어 하부 하우징(110)과 결합부(112)가 나사 결합될 수 있다.

[0041] 하부 하우징(110) 상에는 전지 셀 수용 공간(120HA)과 결합 홀(120HB)을 포함하는 고정부(120)가 배치될 수 있다. 고정부(120)는 결합 홀(120HB) 내부에 결합부(112)가 배치되도록 하부 하우징(110) 상에 결합될 수 있다. 결합 홀(120HB)의 상부에서 전지 셀 수용 공간(120HA)은 결합 홀(120HB)과 연통되도록 배치될 수 있다. 전지 셀 수용 공간(120HA)은 결합 홀(120HB)보다 수평 방향의 폭이 더 크게 형성될 수 있다. 전지 셀 수용 공간(120HA)의 수평 방향 폭은 전지 셀(140)의 수평 방향 폭보다 더 크게 형성될 수 있다. 고정부(120)는 하부 하우징(110)과 상부 하우징(170) 사이의 전기적 절연을 위하여 강성을 갖는 절연 물질, 예를 들어 세라믹 물질, 에폭시 등의 플라스틱 물질을 사용하여 형성될 수 있다.

[0042] 고정부(120) 상에는 높이 제어부(130)가 배치될 수 있다. 높이 제어부(130)는 상판 몸체(130T)와 고정 기둥부(130B)를 포함할 수 있다. 상판 몸체(130T) 상에는 전지 셀(140)이 배치될 수 있고, 고정 기둥부(130B)가 상판 몸체(130T) 하부에서 수직 방향(즉 하부 하우징(110)의 상면에 수직한 방향)으로 연장될 수 있다. 고정 기둥부(130B)는 고정부(120)의 결합 홀(120HB) 내부에 배치될 수 있고, 결합 홀(120HB) 내부에서 결합부(112)에 결합될 수 있다. 고정 기둥부(130B)는 결합부(112)와 나사 결합될 수 있고, 이러한 경우에 결합부(112)의 내주면과 고정 기둥부(130B)의 외주면에 나사산(도시 생략)이 각각 배치될 수 있다. 예를 들어 고정 기둥부(130B)는 결합부(112)와의 결합 정도에 따라 높이 조절이 가능할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 높이 제어부(130)는 부식이 발생하지 않고 전기 전도성을 갖도록 SUS 재질로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다

[0043] 선택적으로, 스페이서(132)가 높이 제어부(130)의 상판 몸체(130T) 상에 배치될 수 있다. 높이 제어부(130) 상에 놓이는 전지 셀(140)의 두께가 상대적으로 얇은 경우, 하부 하우징(110)과 상부 하우징(170) 사이에 전지 셀(140)을 고정 밀착하기 위하여 스페이서(132)가 상판 몸체(130T) 상에 선택적으로 배치될 수 있다. 스페이서(132)는 부식이 발생하지 않고 전기 전도성을 갖도록 SUS 재질로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 높이 제어부(130) 상에는(선택적으로, 스페이서(132) 상에는) 전지 셀(140)이 배치될 수 있다. 전지 셀(140)은 코인 타입의 전지 셀일 수 있다. 예를 들어, 전지 셀(140)은 폭 20 ㎜, 두께 16 ㎜의 2016 타입 상용 코인 셀 또는 폭 20 ㎜, 두께 32 ㎜의 2032 타입 상용 코인 셀과 동일한 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 전지 셀(140)이 2016 타입 상용 코인 셀과 동일한 크기를 가질 때 스페이서(132)가 높이 제어부(130)와 전지 셀(140) 사이에 배치될 수 있다.

[0045] 전지 셀(140)은 양극 집전부(142F), 양극 활물질(142AM), 분리막(146), 음극 활물질(144AM), 및 음극 집전부(144F)의 전지 적층체를 포함할 수 있고, 상기 전지 적층체가 하부 케이스(148L)의 전지 적층체 수용 공간(도시 생략) 내에 배치되고, 상부 케이스(148U)가 하부 케이스(148L)를 커버할 수 있다.

[0046] 상부 케이스(148U)는 중앙 영역에 개구부(148UH)가 구비될 수 있고, 개구부(148UH)는 상부 하우징(170)의 투명창(176)에 오버랩되는 위치에 배치될 수 있다.

[0047] 상부 케이스(148U)와 하부 케이스(148L) 사이에는 밀봉재(149)가 배치되어 상부 케이스(148U)와 하부 케이스(148L) 사이의 전기적 단락을 방지할 수 있다. 양극 집전부(142F)는 상부 케이스(148U)와 접촉하고, 음극 집전부(144F)는 하부 케이스(148L)와 접촉하도록 배치될 수 있다. 도시되지는 않았지만 양극 활물질(142AM), 분리막(146), 및 음극 활물질(144AM)은 전해액에 의해 적셔진 상태일 수 있다.

[0048] 양극 집전부(142F)는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 얇은 전도성 호일 또는 얇은 전도성 메쉬(mesh)일 수 있다. 예를 들어, 양극 집전부(142F)는 알루미늄, 니켈, 구리, 금, 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0049] 양극 활물질(142AM)은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 양극 활물질(142AM)은 광학 분석 유닛(10) 및 전기화학 분석 유닛(20)에 의해 충전 및 방전에 따른 상전이 특성을 분석하기 요구되는 활물질일 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 양극 활물질(43M)은 카보오가닉계(carboorganic-based) 양극 활물질, 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 등을 포함할

수 있다. 예를 들어, 디메틸페나진(dimethyl phenazine)과 리튬 금속 산화물을 양극 활물질(142AM)로 사용한 전지 셀(140)에 대하여 인시츄 광학 측정 시스템(1)을 통해 전기화학 성능 및 상전이 특성을 분석한 결과를 도 6 내지 도 11을 통해 상세히 설명하도록 한다.

[0050] 도시되지는 않았지만, 양극 활물질(142AM) 내부에는 바인더 또는 도전재가 더 포함될 수 있다. 바인더는 양극 활물질(142AM)의 입자들을 서로 부착시키고 양극 활물질(142AM)을 양극 집전부(142F)에 부착시키는 역할을 할 수 있다. 도전재는 양극 활물질(142AM)에 전기 전도성을 제공할 수 있다.

[0051] 음극 집전부(144F)는 전도성 물질을 포함할 수 있고, 얇은 전도성 호일 또는 얇은 전도성 메쉬일 수 있다. 예를 들어, 음극 집전부(144F)는 구리, 니켈, 알루미늄, 금, 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 음극 활물질(144AM)은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다. 음극 활물질(144AM)은 광학 분석 유닛(10) 및 전기화학 분석 유닛(20)에 의해 충전 및 방전에 따른 상전이 특성을 분석하기 요구되는 활물질일 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 음극 활물질(144AM)은 카본계 음극 활물질, 흑연계 음극 활물질, 실리콘계 음극 활물질, 주석계 음극 활물질, 복합재 음극 활물질, 리튬 금속 음극 활물질 등을 포함할 수 있다.

[0052] 도시되지는 않았지만, 음극 활물질(144AM) 내부에는 바인더 또는 도전재가 더 포함될 수 있다. 바인더는 음극 활물질(144AM)의 입자들을 서로 부착시키고 음극 활물질(144AM)을 음극 집전부(144F)에 부착시키는 역할을 할 수 있다. 도전재는 음극 활물질(144AM)에 전기 전도성을 제공할 수 있다.

[0053] 분리막(146)은 다공성을 가질 수 있고, 단일막 또는 2층 이상의 다중막으로 구성될 수 있다. 분리막(146)은 폴리머 물질을 포함할 수 있고, 예를 들어 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리비닐리덴 플루오라이드계, 폴리올레핀계 폴리머 등의 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0054] 상기 전지 적층체는 중앙 영역에 관통 홀(140SH)을 구비할 수 있다. 예를 들어, 관통 홀(140SH)은 양극 집전부(142F)를 관통하고, 관통 홀(140SH)의 바닥부에 양극 활물질(142AM)의 상면이 노출될 수 있다. 관통 홀(140SH)은 상부 케이스(148U)의 개구부(148UH)와 오버랩되는 위치에 형성될 수 있고, 투명창(176)과 개구부(148UH)를 통해 관통 홀(140SH)의 바닥부에 노출되는 양극 활물질(142AM) 상면에서 적어도 하나의 고정된 위치에서의 물질의 조성 또는 이미지의 연속적인 관찰이 가능할 수 있다.

[0055] 상부 하우징(170)은 강성을 갖는 금속 또는 절연 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상부 하우징(170)는 부식이 발생하지 않도록 SUS 재질로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상부 하우징(170)은 고정부(120)의 외측면을 둘러싸는 형상으로 하부 하우징(110) 상에 결합될 수 있다. 예를 들어 상부 하우징(170)은 하부 하우징(110)에 나사 결합될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상부 하우징(170)은 중앙 영역에 개구부(176H)를 구비하며, 개구부(176H) 내에 투명창(176)이 배치될 수 있다. 투명창(176)은 투명한 절연 물질로 형성될 수 있다. 예를 들어 투명창(176)은 쿼츠 또는 베릴륨 글래스를 포함할 수 있다. 도시되지 않았지만, 투명창(176)의 에지 부분에는 오링(o-ring) 등의 실링 부재(sealing member)가 더 형성될 수 있다.

[0057] 투명창(176)에 인접한 상부 하우징(170)의 바닥면은 전지 셀(140)의 상면(즉, 상부 케이스(148U))와 밀착 고정될 수 있다.

[0058] 하부 접속부(114)는 하부 하우징(110)의 외측벽에 연결될 수 있고, 상부 접속부(174)는 상부 하우징(170)의 외측벽에 연결될 수 있다. 하부 접속부(114)는 하부 하우징(110), 결합부(112), 높이 제어부(130) 및 선택적으로 스페이서(132)를 통해 전지 셀(140)의 하부 케이스(148L)와 전기적으로 연결되도록 배치될 수 있다. 상부 접속부(174)는 상부 하우징(170)을 통해 전지 셀(140)의 상부 케이스(148U)와 전기적으로 연결되도록 배치될 수 있다. 하부 접속부(114)는 전지 셀(140)의 음극 활물질(144AM)에 전기화학 분석 유닛(20)으로부터 전류를 공급할 수 있는 접속 단자일 수 있고, 상부 접속부(174)는 전지 셀(140)의 양극 활물질(142AM)에 전기화학 분석 유닛(20)으로부터 전류를 공급할 수 있는 접속 단자일 수 있다.

[0059] 종래의 인시츄 전기화학 셀에서는, 광학 장비에 고정된 측정 모듈 내에 양극 전극, 분리막, 및 음극 전극을 순차적으로 적층하고 이들의 적층체를 동시에 나사 방식으로 고정하는 측정 모듈이 사용되거나, 또는 메시 타입의 전용 전극과 전용 분리막을 사용하는 전용 측정 키트가 사용되었다.

[0060] 나사 방식의 측정 모듈의 경우에, 글로브 박스 등의 조절된 환경에서 상기 적층체를 형성하기 어려운 문제가 있어 활물질 및 전해액의 산화 또는 손상이 발생할 수 있다. 또는 적층체를 나사 방식으로 고정하는 단계에서 전기적 단락이 발생하기 쉽고, 나사 방식으로 적층체를 고정하더라도 광학 장비와의 완전한 전기적 연결이 제공되

기 어려워 적층체 측정 모듈의 저항이 상대적으로 높을 수 있다. 따라서 높은 전류 밀도에서 전기화학적 테스트를 수행하기에 적합하지 않고, 테스트 조건 및 테스트 가능한 활물질 종류가 제한되는 문제점이 존재한다.

[0061] 또한 전용 측정 키트의 경우 메시 타입의 전극을 사용할 필요가 있어, 새로운 양극 활물질 및 음극 활물질 일부, 예를 들어 메시 타입의 전극이 불필요한 독립형(stand-alone type)의 카보오가닉 양극 활물질 등의 경우에 전용 측정 키트에 적용하기 어려운 문제가 있다. 또한 전용 측정 키트의 경우 높이 조절이 어렵고, 전용 측정 키트의 저항이 상대적으로 높아 높은 전류 밀도에서 전기화학적 테스트를 수행하기 적합하지 않다. 따라서 테스트 조건 및 테스트 가능한 활물질 종류가 제한되는 문제점이 존재한다.

[0062] 그러나 본 발명에 따르면, 예를 들어 글로브 박스 등의 조절된 환경에서 코인 타입의 전지 셀(140)을 먼저 형성한 후에 전지 셀 측정 모듈(100)의 전지 셀 수용 공간(120HA) 내에 전지 셀(140)을 배치시키고, 높이 제어부(130)를 통해 높이를 조절함으로써 하부 하우징(110)과 상부 하우징(170) 모두와 전지 셀(140)이 밀착 고정되도록 전지 셀 측정 모듈(100)을 용이하게 형성할 수 있다. 따라서 전지 셀(140)의 조립 과정에서의 활물질 또는 전해액 손상이 방지될 수 있고, 전지 셀(140)은 전기적 단락 등의 위험성 없이 상대적으로 작은 저항을 가지도록 용이하게 형성될 수 있다.

[0063] 또한 전지 셀 측정 모듈(100) 내에 전지 셀(140)을 배치시키고, 높이 제어부(130)에 의해 전지 셀(140)이 상부 하우징(110) 및 하부 하우징(170) 모두와 밀착 고정되도록 조절함에 따라 전지 셀 측정 모듈(100)은 상대적으로 작은 저항을 가질 수 있다. 전지 셀 측정 모듈(100)의 저항이 감소됨에 의해 다양한 전류 조건에서 원하는 전기화학 테스트(예를 들어 높은 전류 속도에서의 충전 및 방전)를 수행하기에 적합하거나, 상용 전지 셀 내에서의 전기화학적 거동과 전지 셀 측정 모듈(100) 내에서의 전기화학적 거동 사이의 편차가 감소될 수 있다(즉, 상용 전지 셀에서의 전기화학적 거동을 정밀하게 모사할(simulate) 수 있다).

[0064] 도 4는 예시적인 실시예들에 따른 전지 셀 측정 모듈(100A)을 나타내는 단면도이다. 도 4에서, 도 1 내지 도 3에서와 동일한 참조부호는 동일한 구성요소를 의미한다.

[0065] 도 4를 참조하면, 전지 셀(140)은 양극 집전부(142F), 양극 활물질(142AM), 분리막(146), 음극 활물질(144AM), 및 음극 집전부(144F)의 전지 적층체를 포함할 수 있고, 상기 전지 적층체가 하부 케이스(148L)의 전지 적층체 수용 공간(도시 생략) 내에 배치되고, 상부 케이스(148U)가 하부 케이스(148L)를 커버할 수 있다.

[0066] 상기 전지 적층체는 중앙 영역에 관통 홀(140SH)을 구비할 수 있다. 예를 들어, 관통 홀(140SH)은 양극 집전부(142F), 양극 활물질(142AM), 및 분리막(146)을 관통하고, 관통 홀(140SH)의 바닥부에 음극 활물질(144AM)의 상면이 노출될 수 있다. 관통 홀(140SH)은 상부 케이스(148U)의 개구부(148UH)와 오버랩되는 위치에 형성될 수 있고, 투명창(176)과 개구부(148UH)를 통해 관통 홀(140SH)의 바닥부에 노출되는 음극 활물질(144AM) 상면에서 적어도 하나의 고정된 위치에서의 물질의 조성 또는 이미지의 연속적인 관찰이 가능할 수 있다.

[0067] 한편, 도 3을 참조로 양극 활물질(142AM)의 상면을 관찰하는 경우와 도 4를 참조로 음극 활물질(144AM)의 상면을 관찰하는 경우에 대하여 설명하였으나, 이와는 달리 관통홀(140SH)의 깊이를 조절함에 의해 분리막(146)의 상면, 양극 집전부(142F)의 상면 또는 음극 집전부(144F)의 상면이 관찰될 수도 있다.

[0068] 도 5는 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

[0069] 도 5를 참조하면, 양극 전극, 분리막, 및 음극 전극을 포함하는 전지 적층체를 준비한다(S210 단계).

[0070] 전지 적층체는 양극 집전부(142F) 상에 양극 활물질(142AM)을 코팅 및 건조하여 형성된 양극 전극과, 음극 집전부(144F) 상에 음극 활물질(144AM)을 코팅 및 건조하여 형성된 음극 전극과, 상기 양극 전극과 상기 음극 전극 사이에 개재된 분리막(146)을 포함할 수 있다. 전지 적층체는 전해액에 소정 시간 동안 적셔질 수 있다.

[0071] 전지 적층체를 형성하는 과정에서, 전지 적층체의 일부분을 제거하여 관통 홀(140SH)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질(142AM)의 표면을 관찰하기 위하여 양극 집전부(142F)의 중앙 영역을 관통하는 관통 홀(140SH)을 형성할 수 있다.

[0072] 이후, 하부 케이스 내에 전지 적층체를 배치시키고 개구부를 구비하는 상부 케이스를 결합시켜 전지 셀을 형성할 수 있다(S220 단계).

[0073] 상부 케이스(148U)는 중앙 영역에 개구부(148UH)를 구비할 수 있고, 개구부(148UH)와 관통 홀(140SH)이 오버랩되도록 배치될 수 있다. 전지 셀(140)은 개구부(148UH)에 의해 관통 홀(140SH)의 바닥부에 노출되는 양극 활물질(142AM)의 표면을 관찰할 수 있도록 배치될 수 있다. 상부 케이스(148U)와 하부 케이스(148L)는 가압 방식에

의해 각각 양극 집전부(142F) 및 음극 집전부(144F)와 접촉하도록 형성될 수 있고, 이에 따라 전지 셀(140) 내부의 저항이 상대적으로 작아질 수 있다. 예를 들어 전지 셀(140)을 형성하는 단계는 글로브 박스 등의 조절된 환경 내에서 수행될 수 있다. 상기 조절된 환경은 예를 들어 질소 분위기일 수 있고, 전해액 또는 활물질의 대기 분위기의 노출에 의한 산화 등이 방지될 수 있다.

[0074] 이후, 전지 셀 측정 모듈 내의 전지 셀에 대한 충전 및 방전 동작을 수행할 수 있다(S230 단계).

[0075] 전지 셀 측정 모듈(100)에 연결된 전기화학 분석 유닛(20)에 의해 전지 셀(140)의 용량, 전압, 전류 및 시간에 대한 정보를 얻을 수 있다. 예를 들어, 전기화학 분석 유닛(20)을 통해 전지 셀(140)에 미리 설정된 전류 밀도를 사용한 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝이 수행될 수 있다.

[0076] 투명창을 통해 전지 셀 측정 모듈 내의 전지 셀의 상면에 제1 광을 조사할 수 있다(S240 단계).

[0077] 전지 셀 측정 모듈로부터 반사되는 광(또는 산란되는 광)을 감지하여 광학 이미지를 획득할 수 있다(S250 단계).

[0078] 투명창을 통해 전지 셀 측정 모듈 내의 전지 셀의 상면에 제2 광을 조사할 수 있다(S260 단계). 제2 광은 제1 광과는 다른 파장을 갖는 광일 수 있다.

[0079] 전지 셀 측정 모듈로부터 반사되는 광(또는 산란되는 광)을 감지하여 분석할 수 있다(S270 단계).

[0080] 예를 들어, 전지 셀(140)의 전압이 미리 설정된 제1 측정 전압에 도달할 때, 제1 광을 조사하는 S240 단계, 제1 광의 산란 광을 감지하여 광학 이미지를 획득하는 S250 단계, 제2 광을 조사하는 S260 단계, 제2 광의 산란 광을 감지하여 분석하는 S270 단계가 순차적으로 수행될 수 있다. S240 단계 내지 S270 단계를 하나의 광 측정 사이클로 지칭할 수 있다. 광 측정 사이클 동안 전지 셀(140)에 일정한 전압이 유지되거나 또는 전류의 흐름이 중단되도록 전기화학 분석 유닛(20)이 프로그래밍될 수 있다.

[0081] 예를 들어, 제2 광을 조사하는 S260 단계와, 제2 광의 산란 광을 감지하여 분석하는 S270 단계는 라만 시프트 특성 또는 PL 특성을 획득하는 단계일 수 있다.

[0082] 예시적인 실시예들에서, 제2 광을 조사하는 S260 단계에서 투명창(176)을 통해 관찰되는 전지 셀(140)의 상면(예를 들어, 관통 홀(140SH)의 바닥부에 노출된 양극 활물질(142AM) 또는 음극 활물질(144AM)의 상면)에 제1 스캔 폭만큼 연속적으로 제2 광을 조사할 수 있다. 다른 실시예들에서, 제2 광을 조사하는 S260 단계에서 투명창(176)을 통해 관찰되는 전지 셀(140)의 상면(예를 들어, 관통 홀(140SH)의 바닥부에 노출된 양극 활물질(142AM) 또는 음극 활물질(144AM)의 상면)에 대하여 복수의 측정 위치에 제2 광을 순차적으로 조사할 수 있다.

[0083] 이후, S210 단계 내지 S270 단계를 반복할 수 있다.

[0084] 구체적으로, 하나의 광 측정 사이클이 수행된 이후, 다시 전기화학 분석 유닛(20)을 통해 전지 셀(140)에 미리 설정된 전류 밀도를 사용한 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝이 수행될 수 있다. 제2 회의 광 측정 사이클에서는, 제1 회의 광 측정 사이클에서 제2 광을 조사한 측정 위치와 동일한 측정 위치에 제2 광을 조사할 수 있다. 이에 따라 동일한 측정 위치에 배치되는 양극 활물질(142AM), 또는 음극 활물질(144AM)의 시간에 따른, 또는 전압 변화에 따른 라만 시프트 정보를 제공할 수 있고, 이에 따라 양극 활물질(142AM), 또는 음극 활물질(144AM)의 상전이 특성, 계면 특성, 및/또는 결정 구조에 대한 정밀한 분석이 수행될 수 있다.

[0085] 예를 들어, S210 단계 내지 S270 단계를 순차적으로 수행하는 것이 단위 충전 스텝 또는 단위 방전 스텝을 구성할 수 있다. 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법은 총 5회 내지 총 수십회의 단위 충전 스텝 및/또는 총 5회 내지 총 수십회의 단위 방전 스텝을 포함할 수 있다.

[0086] 일반적으로, 종래의 인시츄 전기화학 셀에서는, 인시츄 전기화학 셀의 조립 과정에서 활물질 및/또는 전해액의 손상이 발생하거나 인시츄 전기화학 셀의 단락이 발생하거나 전기화학 셀의 저항이 상대적으로 크므로, 인시츄 전기화학 셀의 전기화학적 거동에 대한 정밀한 분석이 어려울 수 있다.

[0087] 그러나 본 발명에 따르면, 예를 들어 글로브 박스 등의 조절된 환경에서 코인 타입의 전지 셀(140)을 먼저 형성한 후에 전지 셀 측정 모듈(100)을 형성할 수 있다. 따라서 전지 셀(140)의 조립 과정에서의 활물질 또는 전해액 손상이 방지될 수 있고, 전지 셀(140)은 전기적 단락 등의 위험성 없이 상대적으로 작은 저항을 가지도록 용이하게 형성될 수 있다. 전지 셀 측정 모듈(100)이 작은 저항을 가지므로, 다양한 전류 조건에서 원하는 전기화학 테스트(예를 들어 높은 전류 속도에서의 충전 및 방전)를 수행할 수 있거나, 상용 전지 셀 내에서의 전기화학적 거동과 전지 셀 측정 모듈(100) 내에서의 전기화학적 거동 사이의 편차가 감소될 수 있다(즉, 상용 전지

셀에서의 전기화학적 거동을 정밀하게 모사할(simulate) 수 있다).

[0088] 이하에서는 도 6 내지 도 11을 통해, 예시적인 실시예들에 따른 전지 셀 측정 모듈을 사용하여 예시적인 실시예들에 따른 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 수행하여 획득한 분석 결과를 설명하도록 한다. 도 6 내지 도 8에서는 양극 활물질로서 카보오가닉 양극 물질 중 하나인 디메틸페나진(DMPZ)을 사용하고, 음극 활물질로서 리튬 메탈을 사용한 전지 셀에 대하여 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 수행하였다. 도 9 내지 도 11에서는 양극 활물질로서 리튬코발트니켈 산화물($LiCo_xNi_{1-x}O_2$, $0 \leq x \leq 1$)을 사용하고, 음극 활물질로서 흑연 전극을 사용한 전지 셀에 대하여 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 수행하였다.

[0089] 도 6은 DMPZ 양극 활물질의 1회 충전 및 1회 방전에서의 전압 프로파일을 나타내는 그래프이다. 도 6에서는 일정 전류 모드에서 얻어지는 양극 활물질의 전압이 도시된다.

[0090] 도 6을 참조하면, 카보오가닉 양극 물질인 DMPZ는 2개의 플래토 영역(plateau region)(R2, R4)을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 충전 개시 이후에 전압이 상승하는 제1 영역(R1), 대략 3.0 내지 3.1V에서 일정한 전압 구간을 갖는 제2 영역(R2), 전압이 상승하는 제3 영역(R3), 대략 3.75 내지 3.85V에서 일정한 전압 구간을 갖는 제4 영역(R4), 및 전압이 상승하는 제5 영역(R5)이 나타남을 확인할 수 있다.

[0091] 도 7은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 광학 이미지이다.

[0092] 도 7에서는 DMPZ 양극 활물질의 개방 전압(OCV), 3.1 V, 3.3 V, 3.6 V, 3.7 V, 및 3.8 V에서 제1 광의 산란으로부터 얻은 광학 이미지들이 도시된다.

[0093] 도 7을 참조하면, 개방 전압(OCV)에서 DMPZ 입자들이 국부적으로 모여 배치되는 DMPZ-리치 영역이 관찰된다. 제1 플래토 구간을 지난 후 3.3 V(즉, 도 6의 제3 영역(R3)의 시작 지점에 대응되는 전압 영역에서)에서 DMPZ-리치 영역의 표면이 다소 완만하게 변화되며, 이는 제1 플래토 구간에서 전기화학 반응의 결과로 DMPZ 입자들이 전해액에 용출되기 때문으로 생각될 수 있다. 3.6 V 및 3.7 V에서(즉, 도 6의 제3 영역(R3)의 종료 지점에 대응되는 전압 영역)에서 DMPZ-리치 영역의 표면이 더욱 완만하게 변화되며, 제2 플래토 구간에 대응되는 3.8 V(도 6의 제4 영역(R4)에 대응되는 전압 영역)에서 측정 영역의 표면이 더욱 매끄러운 모폴로지를 나타내며 DMPZ-리치 영역의 DMPZ 입자들의 양이 더욱 작게 관찰된다. 이는 두번째의 플래토 단계에서 DMPZ가 전해액에 용출되기 때문으로 생각될 수 있다.

[0094] 도 8은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 시프트 그래프이다.

[0095] 도 8을 참조하면, 제1 부분에서는 충전 초기에 개방 전압(OCV)으로부터 3.1 V에 도달할 때까지 DMPZ로부터 유래하는 제1 피크(●), 제2 피크(○), 제3 피크(▲) 및 제4 피크(△)와 카본으로부터 유래하는 제5 피크(■) 및 제6 피크(□)를 포함하는 6개의 피크가 관찰된다. 대략 3.6 V부터 제1 피크(●), 제3 피크(▲) 및 제4 피크(△)의 강도는 크게 감소되며, 약 4.1 V 이상에서 카본으로부터 유래하는 제5 피크(■) 및 제6 피크(□)만이 관찰됨을 알 수 있다. 즉, 제1 플래토와 제2 플래토를 거치면서 양극 활물질 표면에서의 DMPZ 입자가 전해액 내부로 용출되어 제1 피크(●), 제2 피크(○), 제3 피크(▲) 및 제4 피크(△)의 강도가 점진적으로 감소하는 것으로 추측할 수 있다. 이는 도 7에서 관찰된 결과와도 부합할 수 있다.

[0096] 도 9는 음극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 이미지 분석 그래프이다. 도 9는 흑연 전극을 사용한 음극 활물질의 표면에 제1 스캔 폭을 갖는 측정 영역에 대하여 연속적인 측정을 수행한 결과를 나타낸다.

[0097] 도 9를 참조하면, 동일한 위치에 배치되는 흑연 전극 부분에서 셀 전압이 증가함에 따라 결정화도가 변화하는 것이 관찰될 수 있다. 또한 제1 스캔 폭을 갖는 측정 영역에 대하여 평면적으로 흑연을 포함하는 음극 활물질이 균일하게 분산되어 배치되는 것이 관찰될 수 있다.

[0098] 도 10은 양극 활물질의 1회 충전 동안의 서로 다른 전압에서의 라만 이미지 분석 그래프이다. 도 10은 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_xCo_yMn_2O_2$)을 포함하는 양극 활물질의 표면에 제1 스캔 폭을 갖는 측정 영역에 대하여 연속적인 측정을 수행한 결과를 나타낸다.

[0099] 도 10을 참조하면, 충전 단계의 초기에(3.6 V의 전압 구간에서) 약 600 cm^{-1}의 피크 위치에서 높은 라만 시프트 피크가 관찰되며, 약 600 cm^{-1}의 피크 위치에서의 피크가 점진적으로 감소하여 3.8 V 내지 4.2 V의 구간에서는 이러한 구간에 특별한 피크가 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. 이후 4.2 V의 구간에서 약 475 cm^{-1} 및 약 530

cm^{-1}의 피크 위치에서의 새로운 피크들이 발생하고 이러한 피크들은 약 4.4 V에서 가장 큰 강도를 나타내다가 4.8 V까지 점진적으로 강도가 감소함을 확인할 수 있다.

[0100] 도 11은 양극 활물질의 조성 변화에 따른 라만 이미지 분석 그래프이다. 도 11에서, 리튬코발트니켈 산화물($LiCo_xNi_{1-x}O_2$, $0 \leq x \leq 1$)을 양극 활물질로 사용한 전지 셀에 대하여 코발트와 망간의 함량을 달리하여 라만 시프트 특성이 관찰되었다.

[0101] 도 11을 참조하면, 양극 활물질 내의 코발트 함량이 증가함에 따라(즉, $x > 0.5$에서, 예를 들어 니켈 함량이 감소함에 따라) 제1 피크(●)와 제2 피크(○)가 관찰되는 것이 확인된다. 리튬코발트망간 산화물($LiCo_xNi_{1-x}O_2$, $0.5 \leq x \leq 1$)의 조성 범위를 갖는 음극 활물질은 리튬코발트 산화물과 실질적으로 동일한 결정 구조를 가지며, 코발트 함량이 증가할수록 결정성이 점진적으로 증가됨을 확인할 수 있다.

[0102] 도 6 내지 도 11을 참조로 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전지 셀 측정 모듈 및 인시츄 광학 및 전기화학 분석 방법을 통해 다양한 종류의 양극 활물질 및 음극 활물질에 대한 전기화학 거동 및 결정 구조가 명확하게 관찰될 수 있고, 이에 따라 다양한 종류의 양극 활물질 및 음극 활물질의 성능 개선 및 상용화를 위한 다양한 접근법들이 도출될 수 있다. 본 발명은 테스트 조건과 물질의 종류에 제한받지 않으며, 다양한 양극 활물질 및 음극 활물질의 전기화학적 반응의 규명, 결정상 또는 결정 구조 변화 관찰, 국부적 영역의 반응 속도 분석, 활물질의 계면 이동 관찰, 활물질의 국부적 두께 변화 관찰 등 전기화학적 거동에 대한 종합적인 분석에 적용될 수 있다.

[0103] 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.

[0104] Acknowledgement

[0105] This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2017M3A7B4049176).

[0106] This work was supported by the Korea Basic Science Institute (KBSI) grant No. T38606.

[0107] This work was supported by the National Research Founfation of Korea (NRF) grant funded by Korea government (MSIT)(2018R1A5A 1025224).

[0108] This research was supported by Creative Materials Discovery Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (NRF-2017M3D1A1039561).

부호의 설명

[0109] 1: 인시츄 광학 측정 시스템 10: 광학 분석 유닛

20: 전기화학 분석 유닛 100: 전지 셀 측정 모듈

110: 하부 하우징 120: 고정부

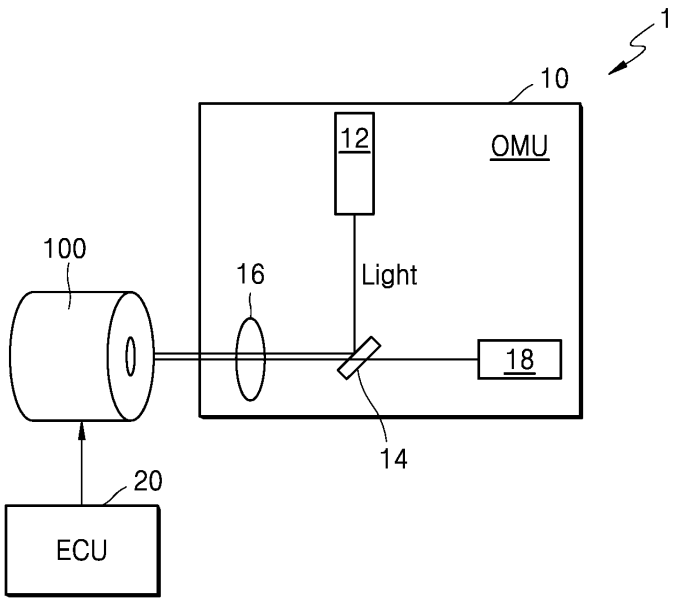
120HA: 전지 셀 수용 공간 120HB: 결합 홀

140: 전지 셀 170: 상부 하우징

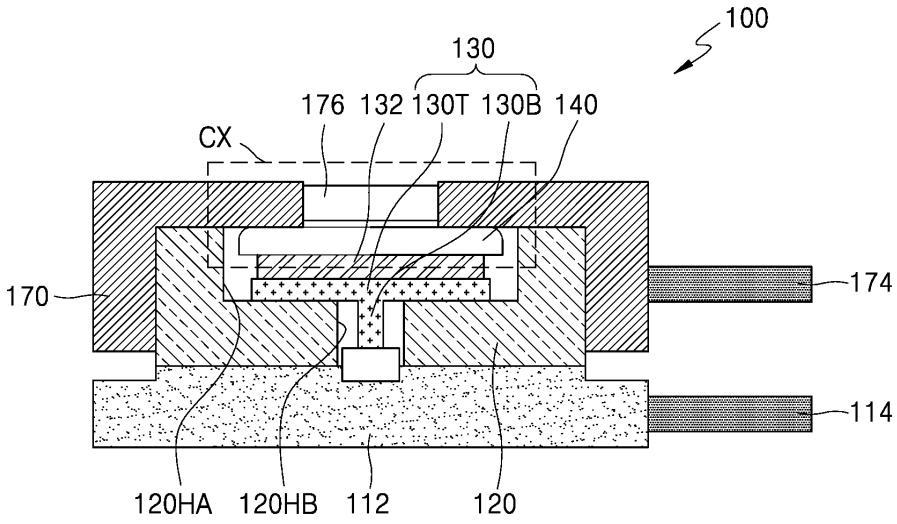
176: 투명창

도면

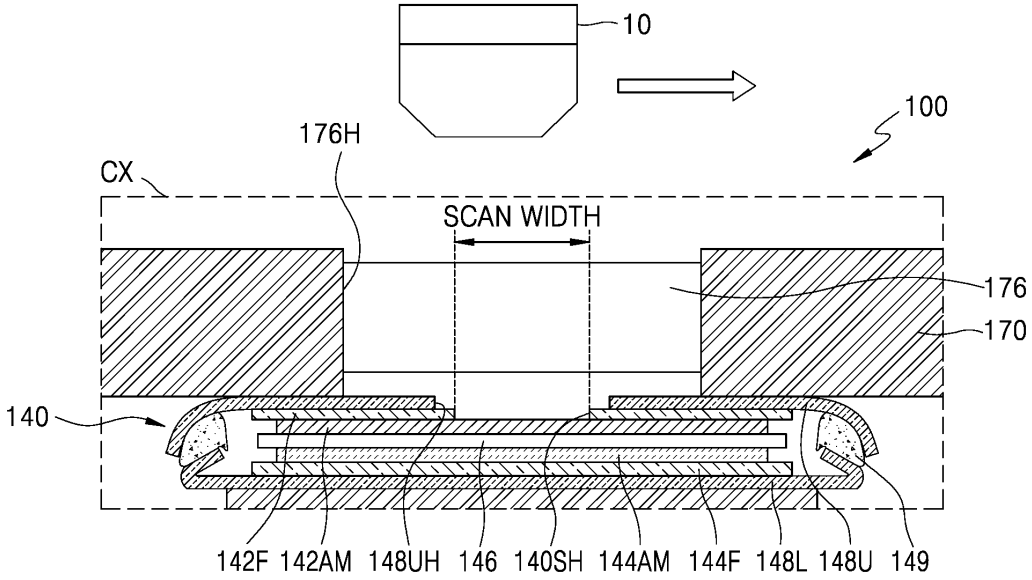
도면1


1
10
12
OMU
100
16
Light
18
14
20
ECU

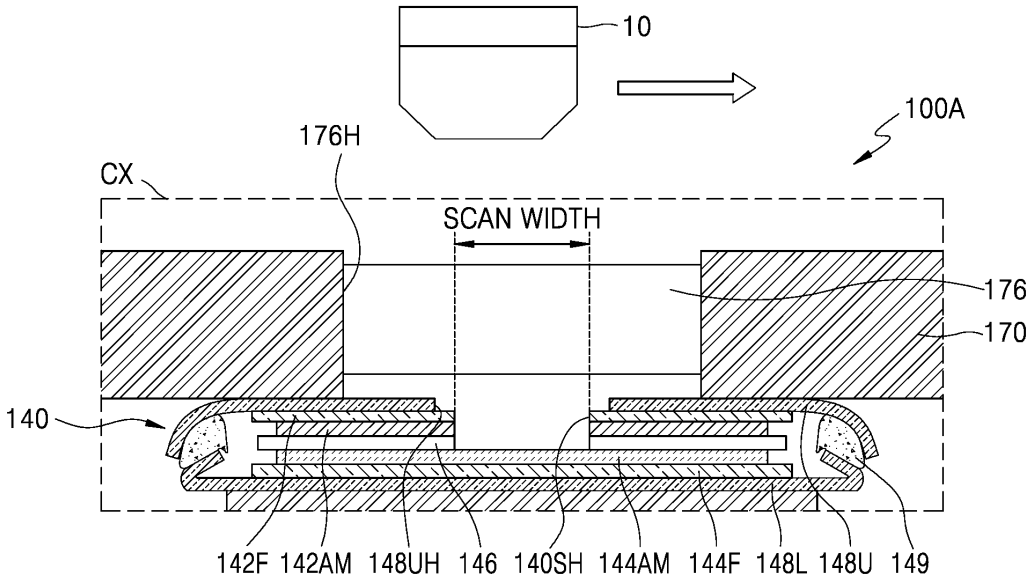
도면2


100
130
176
132
130T
130B
140
CX
170
174
114
120HA
120HB
112
120

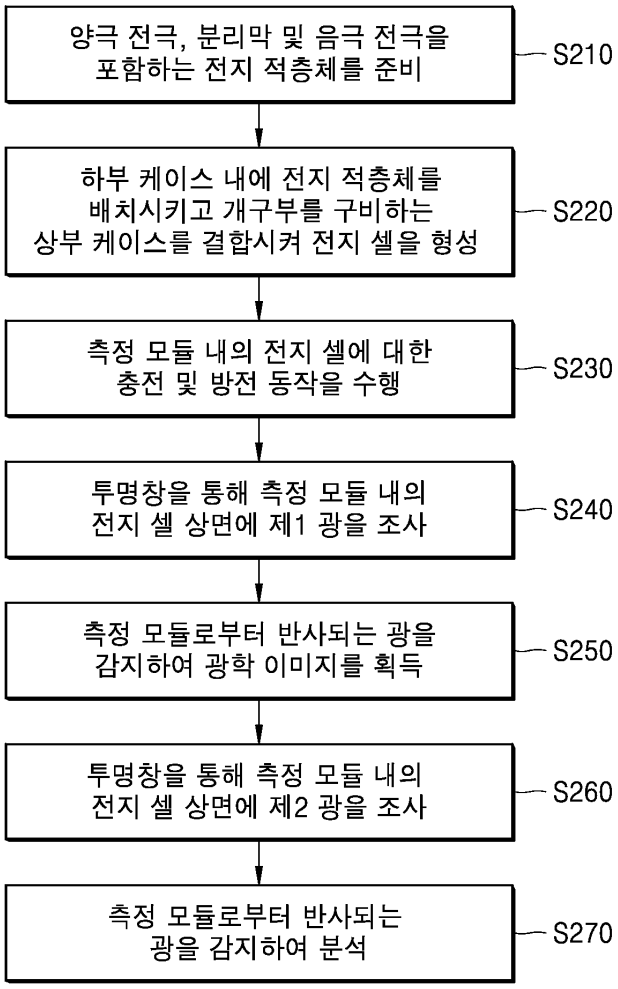
도면3


10
100
176H
CX
SCAN WIDTH
176
170
140
142F
142AM
148UH
146
140SH
144AM
144F
148L
148U
149

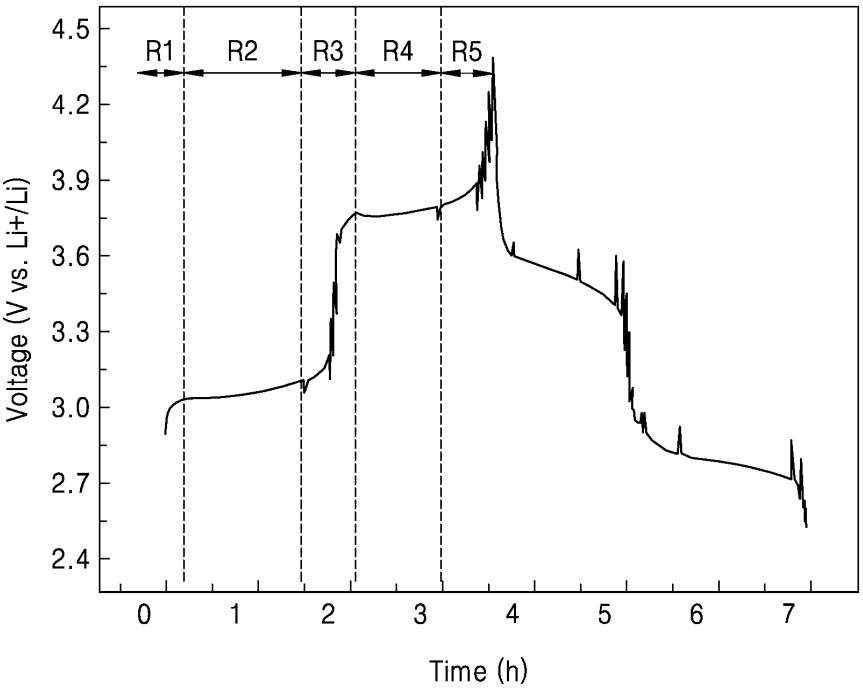
도면4


10
100A
176H
CX
SCAN WIDTH
176
170
140
142F
142AM
148UH
146
140SH
144AM
144F
148L
148U
149

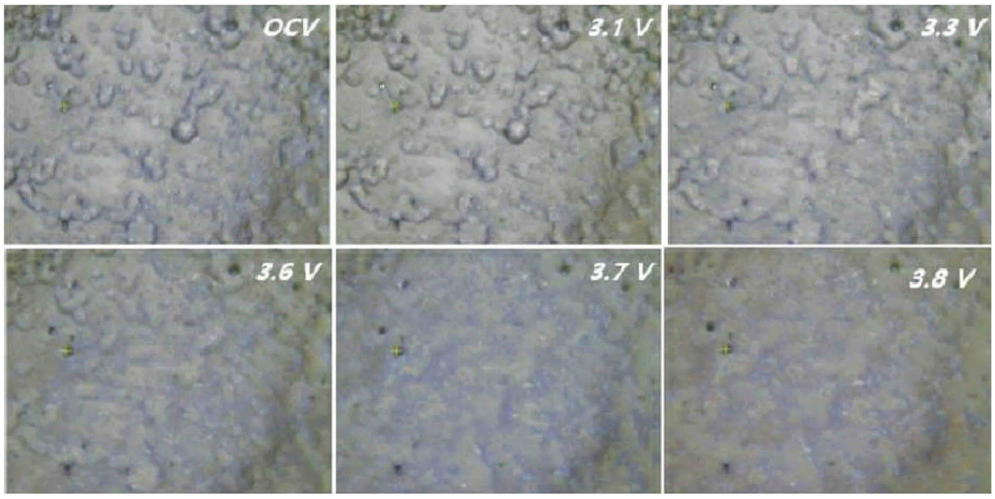
도면5


양극 전극, 분리막 및 음극 전극을 포함하는 전지 적층체를 준비
S210
하부 케이스 내에 전지 적층체를 배치시키고 개구부를 구비하는 상부 케이스를 결합시켜 전지 셀을 형성
S220
측정 모듈 내의 전지 셀에 대한 충전 및 방전 동작을 수행
S230
투명창을 통해 측정 모듈 내의 전지 셀 상면에 제1 광을 조사
S240
측정 모듈로부터 반사되는 광을 감지하여 광학 이미지를 획득
S250
투명창을 통해 측정 모듈 내의 전지 셀 상면에 제2 광을 조사
S260
측정 모듈로부터 반사되는 광을 감지하여 분석
S270

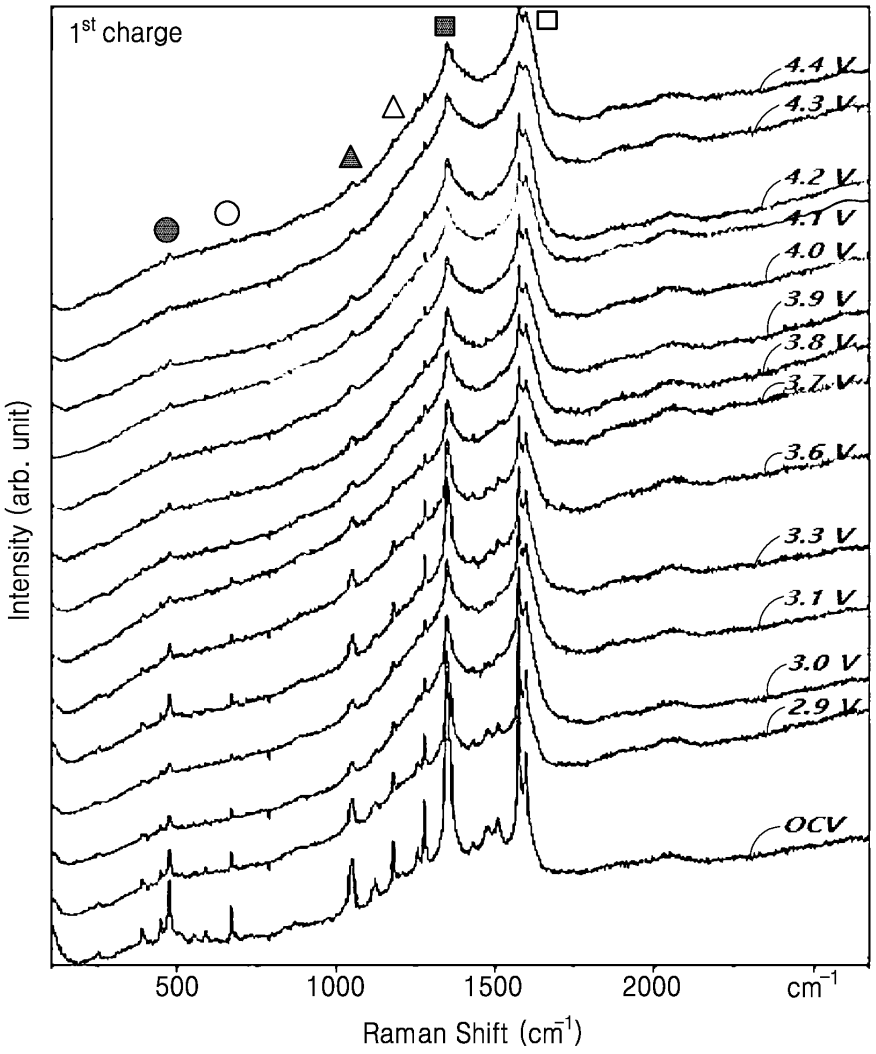
도면6


R1
R2
R3
R4
R5
4.5
4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
2.7
2.4
Voltage (V vs. Li+/Li)
0
1
2
3
4
5
6
7
Time (h)

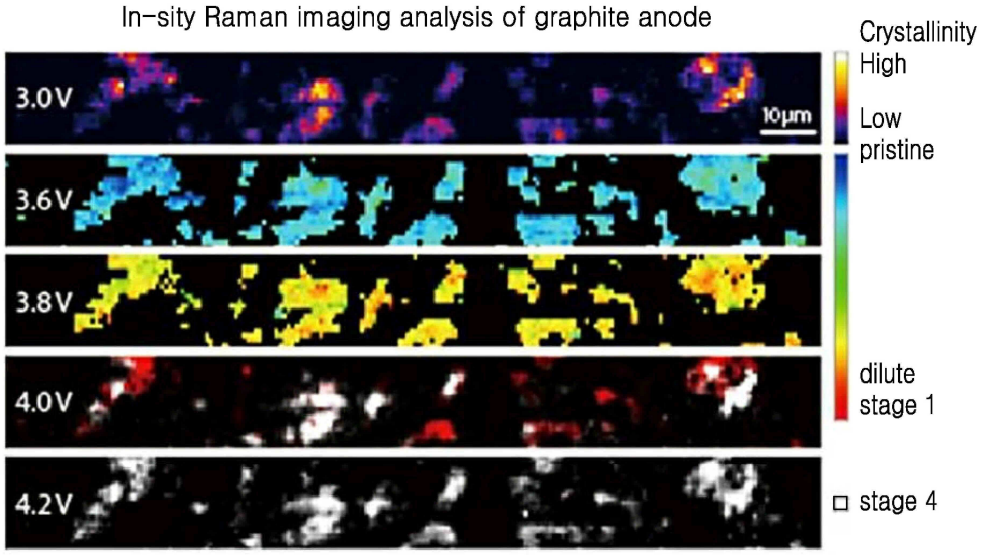
도면7


OCV
3.1 V
3.3 V
3.6 V
3.7 V
3.8 V

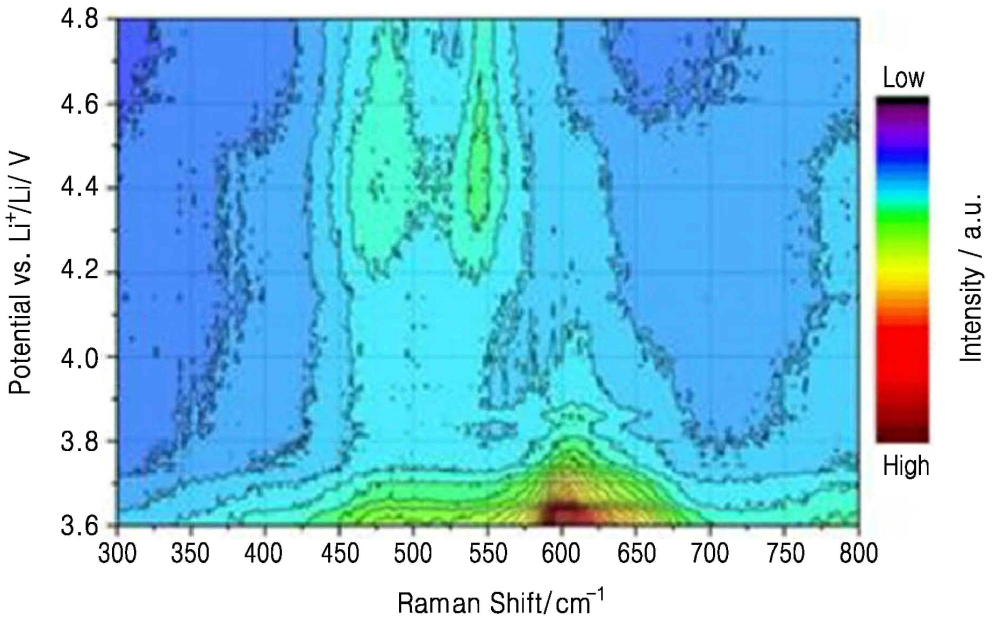
도면8


1st charge
4.4 V
4.3 V
4.2 V
4.1 V
4.0 V
3.9 V
3.8 V
3.7 V
3.6 V
3.3 V
3.1 V
3.0 V
2.9 V
OCV
Intensity (arb. unit)
500
1000
1500
2000
cm-1
Raman Shift (cm-1)

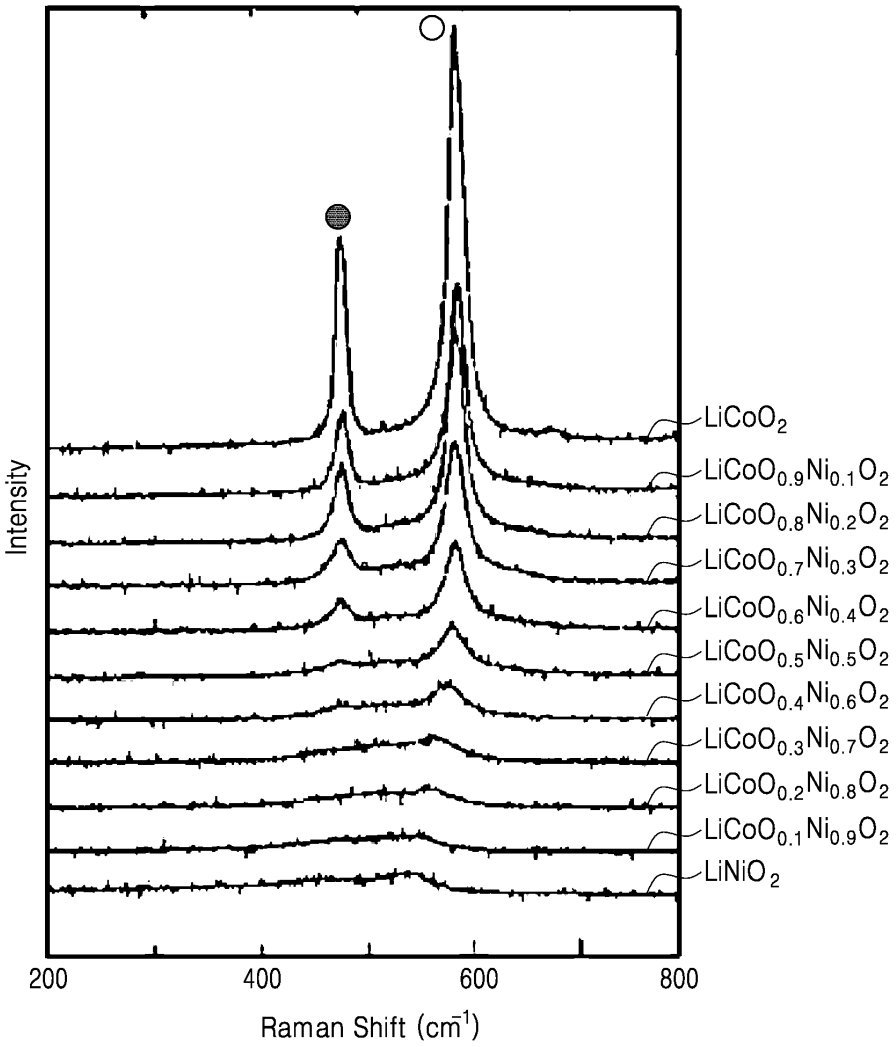
도면9


In-sity Raman imaging analysis of graphite anode
3.0V
10μm
3.6V
3.8V
4.0V
4.2V
Crystallinity
High
Low
pristine
dilute
stage 1
stage 4

도면10


Potential vs. Li+/Li/ V
4.8
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Raman Shift/cm-1
Low
High
Intensity / a.u.

도면11


Intensity
200
400
600
800
Raman Shift (cm-1)
LiCoO2
LiCoO0.9Ni0.1O2
LiCoO0.8Ni0.2O2
LiCoO0.7Ni0.3O2
LiCoO0.6Ni0.4O2
LiCoO0.5Ni0.5O2
LiCoO0.4Ni0.6O2
LiCoO0.3Ni0.7O2
LiCoO0.2Ni0.8O2
LiCoO0.1Ni0.9O2
LiNiO2