

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0115331
(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/058 (2010.01) B08B 7/00 (2006.01)
C23G 5/00 (2006.01) H01M 10/04 (2015.01)
H01M 50/107 (2021.01) H01M 50/119 (2021.01)
H01M 50/516 (2021.01) H01M 50/571 (2021.01)
H01M 50/691 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2022.05)
B08B 7/0042 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0019215

(22) 출원일자 2021년02월10일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

허은규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

서광석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 원통형 이차전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은,

원통형 이차전지를 제조하는 방법으로서,

(a) 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체 및 전해액이 원통형 캔의 수납부에 수납되어 있고 상기 수납부 상부에 비딩부가 형성되어 있으며, 상기 비딩부 상부에 돌출형 전극단자를 포함하는 캡 어셈블리가 클립핑(crimping)되어 있는 원통형 이차전지를 준비하는 단계;

(b) 상기 원통형 이차전지를 유기물 부식 방지액으로 세정하는 단계; 및

(c) 상기 세정이 완료된 원통형 이차전지를 활성화하는 단계;

를 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

C23G 5/00 (2013.01)
H01M 10/0422 (2013.01)
H01M 10/049 (2013.01)
H01M 50/107 (2021.01)
H01M 50/119 (2021.01)
H01M 50/516 (2021.01)
H01M 50/571 (2021.01)
H01M 50/691 (2021.01)

(72) 발명자

박정호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최희정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

원통형 이차전지를 제조하는 방법으로서,

(a) 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체 및 전해액이 원통형 캔의 수납부에 수납되어 있고 상기 수납부 상부에 비딩부가 형성되어 있으며, 상기 비딩부 상부에 돌출형 전극단자를 포함하는 캡 어셈블리가 클림핑(crimping)되어 있는 원통형 이차전지를 준비하는 단계;

(b) 상기 원통형 이차전지를 유기물 부식 방지액으로 세정하는 단계; 및

(c) 상기 세정이 완료된 원통형 이차전지를 활성화하는 단계;

를 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기물 부식 방지액은 증류수에 전체 용액의 0.5 내지 2중량%로 시트릭산(Citric Acid)이 포함되어 있는 용액인 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 원통형 캔은 니켈(Ni)이 표면에 도금된 철(Fe)로 이루어지고, 상기 캡 어셈블리의 돌출형 전극단자는 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어지는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)는 원통형 이차전지의 상부의 원통형 캔과 캡 어셈블리의 상단 표면에 수행되는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)와 (c) 사이에,

(b') 상기 원통형 이차전지를 증류수로 세정하는 단계를 1회 이상 더 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 활성화는 충전 및 에이징을 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 7

제10항에 있어서,

상기 에이징은 40℃ 내지 80℃에서 24시간 이상 수행하는 고온 에이징을 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 원통형 이차전지의 제조방법은, (d) 상기 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계를 더 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 단계 (d)의 레이저 클리닝은 레이저 조사에 의해 원통형 이차전지 표면의 전해액, 산화막, 및 유기물로 이루어진 군에서 1종 이상의 오염원을 제거하는 것인 원통형 이차전지의 제조방법.

청구항 10

전지팩의 제조방법으로서,

(d) 제1항에 따른 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계; 및

(e) 상기 둘 이상의 원통형 이차전지를 와이어 본딩에 의해 전기적으로 연결하는 단계를 포함하는 전지팩의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 원통형 이차전지의 제조방법, 구체적으로는 유기물 부식 방지액으로 세정하는 단계를 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[0003] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.

[0004] 이차전지는 과거에는 노트북, 캠코더, 및 휴대폰과 같은 휴대용 정보 기기 또는 전동 기구와 같은 소형 제품에 주로 사용되었으나, 최근 기술 발전에 따라 전기 자동차의 모터 구동에 필요한 충전 가능한 전력 공급원으로 사용처가 확대되고 있다.

[0005] 전기 자동차에 사용되는 이차전지의 경우, 대형의 파우치형 이차전지 또는 각형 이차전지를 이용한 전지 팩의 사용과 원통형 이차전지를 이용한 전지팩을 이용하는데, 이때, 상기 원통형 이차전지는 단위 셀의 용량이 작기 때문에, 상대적으로 많은 수의 단위 셀을 사용해야 하므로, 셀 사이의 전기적 연결을 위한 용접 공정의 횟수가 증가하는 문제가 있고, 용접 공정에서의 수율이 원통형 이차전지를 적용하는 전기 자동차용 배터리 모듈의 생산성 및 가격 경쟁력 향상에 중요한 영향을 미친다.

[0006] 원통형 셀의 전기적 연결을 위한 방법으로서 와이어 본딩(Wire Bonding)이 주로 이용되지만, 와이어 본딩의 품질이 원통형 셀의 표면 상태에 매우 민감하다는 문제점이 있다.

[0007] 이와 관련하여, 원통형 이차전지는 전극조립체가 원통형 캔에 전해액과 함께 담긴 상태에서 캔의 상부에 동전 형태의 돌출 양극 단자와 절연 가스켓을 포함하는 캡 어셈블리가 위치하는 구조로 이루어지며, 이때 상기 양극 단자의 소재로는 Al 합금이 사용되고, 음극 단자로 작용하는 원통형 캔의 Fe의 표면에 Ni가 전해 도금된 판재를 주로 사용한다.

[0008] 한편, 원통형 이차전지의 제조과정 상기 원통형 캔과 상기 캡 어셈블리를 기계적으로 물려주는 클립핑을 진행하는 성형 공정이 수행되는데 이 과정에서 캔 안쪽의 전해액이 양극 전극 단자 상으로 흘러나와 양극 단자 표면을 오염시키는 현상이 지속적으로 발생한다.

[0009] 상기 전해액은 비점이 높은 용매에 불소가 포함된 무기염으로 구성되고 양극 Al 합금 표면에서의 Al의 산화막을 파괴하고 모재를 부식시키며 수분과 반응하여 산화물을 형성하고 표면을 오염시키는 문제가 있다. 이는 음극 단자로서 작용하는 원통형 캔에서도 일부 발생한다.

[0010] 한편, 원통형 이차전지는 상기와 같이 조립 후 활성화 공정을 반드시 거치게 되는데, 상기와 같이 표면이 오염

된 양극은 활성화 공정 중에 열과 수분에 노출되어 표면 부식이 발생한다.

- [0011] 따라서, 상기와 같이 표면 특성에 민감하게 반응하는 와이어 본딩이 수행될 때, 전해액 또는 산화물로 오염된 양극은 용접의 접합 수율이 급격하게 저하되는 문제가 발생한다.
- [0012] 이에, 와이어 본딩에 적합한 표면 상태의 구현을 위해 습식 또는 건식의 전극 표면 세정 방안이 제안되고 있고, 대표적인 기술로서 무기물 부식 방지층 적용 또는 레이저 클리닝 등을 고려할 수 있으나, 무기물로 사용되는 크로메이트는 인체에 유해한 독성 이슈가 있어 기피되고 액상의 접촉시 단락 발생 우려가 있으므로, 레이저 클리닝을 적용한 표면 오염물 제거 기술이 많이 사용되고 있다.
- [0013] 그러나, 이러한 레이저 클리닝을 와이어 본딩 직전에 수행하는 경우, 원통형 이차전지 전극 표면 상태의 개별성에 의해 오염 수준이 큰 편차를 보이는 경우, 레이저 클리닝 효과도 큰 편차를 보이게 되는 문제가 있다.
- [0014] 따라서, 환경 오염 문제를 유발하지 않는 안전한 방법으로 상기 문제를 해결하여 전극 용접시 접합 수율을 개선할 수 있는 원통형 이차전지 제조방법의 기술 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0016] 구체적으로, 본 발명의 목적은, 환경 문제를 유발하지 않는 안전한 방식으로 클립핑 공정 후 원통형 이차전지 상단 표면의 전해액 오염물을 세정함으로써, 활성화 공정 이후 레이저 클리닝의 효율이 더욱 높아지게 하여 최종적으로 전극 단자에의 용접 접합 수율을 효과적으로 개선시킬 수 있는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 이차전지의 제조방법은, (a) 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체 및 전해액이 원통형 캔의 수납부에 수납되어 있고 상기 수납부 상부에 비딩부가 형성되어 있으며, 상기 비딩부 상부에 돌출형 전극단자를 포함하는 캡 어셈블리가 클립핑(crimping)되어 있는 원통형 이차전지를 준비하는 단계;
- [0018] (b) 상기 원통형 이차전지를 유기물 부식 방지액으로 세정하는 단계; 및
- [0019] (c) 상기 세정이 완료된 원통형 이차전지를 활성화하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020]
- [0021] 하나의 구체적인 예에서, 상기 유기물 부식 방지액은 증류수에 전체 용액의 0.5 내지 2중량%로 시트릭산(Citric Acid)이 포함되어 있는 용액일 수 있다.
- [0022] 상기 원통형 캔은 니켈(Ni)이 표면에 도금된 철(Fe)로 이루어지고, 상기 캡 어셈블리의 돌출형 전극단자는 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어질 수 있다.
- [0023] 상기 단계 (b)는 원통형 이차전지의 상부의 원통형 캔과 캡 어셈블리의 상단 표면에 수행될 수 있다.
- [0024] 더욱이 상기 원통형 이차전지의 제조방법은,
- [0025] 상기 단계 (b)와 (c) 사이에,
- [0026] (b') 상기 원통형 이차전지를 증류수로 세정하는 단계를 1회 이상 더 포함할 수 있다.
- [0027] 하나의 구체적인 예에서, 상기 단계 (c)의 활성화는 충전 및 에이징을 포함할 수 있다.
- [0028] 이때, 상기 에이징은 40℃ 내지 80℃에서 24시간 이상 수행하는 고온 에이징을 포함할 수 있다.
- [0029] 하나의 구체적인 예에서, 상기 원통형 이차전지의 제조방법은, (d) 상기 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 단계 (d)의 레이저 클리닝은 레이저 조사에 의해 원통형 이차전지 표면의 전해액, 산화막, 및 유기물로 이루어진 군에서 1종 이상의 오염원을 제거하는 것일 수 있다.

- [0031] 또는, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 전지팩의 제조방법으로서,
- [0032] (d) 제1항에 따른 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계; 및
- [0033] (e) 상기 둘 이상의 원통형 이차전지를 와이어 본딩에 의해 전기적으로 연결하는 단계를 포함하는 전지팩의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0034] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 원통형 이차전지의 제조방법은, 원통형 이차전지의 활성화 전 단계에서 유기물 부식 방지액으로 세정하는 과정을 도입함으로써, 기존 설비를 이용할 수 있으면서도 환경 오염 문제를 유발하지 않는 안전한 방법으로 원통형 이차전지 표면, 더욱 구체적으로는 상단 표면의 전해액을 보다 효과적으로 제거할 수 있고 부식 반응도 억제할 수 있는 바, 활성화 이후 장기간 창고에서 보관하는 경우에도 기존 대비 이차전지 전극 단자 표면 산화물의 형성량이 크게 감소하여 이후 레이저 클리닝의 효율을 더욱 높일 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 또한, 이에 따라 궁극적으로 이후 단자에 와이어 본딩을 수행하는 경우, 용접의 접합 수율이 상당히 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 샘플 A의 양극 단자 표면의 사진이다.
- 도 2는 상기 샘플 A의 양극 단자 표면의 SEM 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 실험예 1에 따른 샘플 B의 양극 단자 표면의 사진이다.
- 도 4는 상기 샘플 B의 양극 단자 표면의 SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실험예 2에 따른 샘플 C의 판재 표면 사진이다.
- 도 6은 상기 샘플 C의 판재 표면의 SEM 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실험예 2에 따른 샘플 D의 판재 표면 사진이다.
- 도 8은 상기 샘플 D의 판재 표면의 SEM 사진이다.
- 도 9는 본 발명의 실험예 3에 따른 실시예 1의 원통형 이차전지의 활성화 직후의 상단 표면 사진이다.
- 도 10은 상기 실시예 1의 원통형 이차전지의 활성화 후 레이저 클리닝 직후의 상단 표면 사진이다.
- 도 11은 본 발명의 실험예 3에 따른 비교예 1의 원통형 이차전지의 활성화 직후의 상단 표면 사진이다.
- 도 12는 상기 비교예 1의 원통형 이차전지의 활성화 후 레이저 클리닝 직후의 상단 표면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0038] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [0039] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0040] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면,
- [0043] 원통형 이차전지를 제조하는 방법으로서, (a) 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체 및 전해액이 원통형 캔의 수납부에 수납되어 있고 상기 수납부 상부에 비딩부가 형성되어

있으며, 상기 비딩부 상부에 돌출형 전극단자를 포함하는 캡 어셈블리가 클립핑(crimping)되어 있는 원통형 이차전지를 준비하는 단계;

[0044] (b) 상기 원통형 이차전지를 유기물 부식 방지액으로 세정하는 단계; 및

[0045] (c) 상기 세정이 완료된 원통형 이차전지를 활성화하는 단계

[0046] 를 포함하는 원통형 이차전지의 제조방법이 제공된다.

[0047] 상기 단계 (a)는 원통형 이차전지의 제조를 위해 전극조립체를 제조하여, 원통형 캔에 수납하고, 상기 원통형 캔의 개방 상단부에 캡 어셈블리를 장착하며, 전해액을 원통형 캔 내부에 주입함으로써 활성화 공정 전의 이차전지를 제조하는 단계이다.

[0048] 이와 같은 원통형 이차전지의 제조 과정 중 상기 전극조립체를 고정시키기 위해 수납부의 상부에는 원통형 캔을 내측으로 구부리는 형태인 비딩부를 형성하고, 이후, 캡 어셈블리를 그 상단에 장착하고, 이를 원통형 캔에 고정시키는 클립핑 공정이 수행된다.

[0049] 여기서, 이차전지를 이루는 전극조립체의 구성과, 전해액, 그리고, 단계 (a)의 제조과정은 종래 당업계에 잘 알려져 있으므로 본 발명에서는 이에 대한 구체적인 설명은 생략하며, 이들 내용이 본 발명에 합치된다.

[0050] 한편, 상기 원통형 캡은 전극조립체의 음극으로부터 돌출된 음극 탭과 전기적으로 연결되어 음극 단자로서 작용하고, 상기 캡 어셈블리에는 동전 형상의 돌출형 전극단자가 존재하는데, 상기 돌출형 전극단자는 전극조립체의 양극으로부터 돌출된 양극 탭이 전기적으로 연결되는 양극 단자로서 작용한다.

[0051] 따라서, 상기 원통형 캔과 캡 어셈블리의 돌출형 전극단자는 금속으로 이루어지는데, 이때, 상기 금속은, 알루미늄, 스테인리스스틸(SUS), 구리, 철, 청동, 및 황동으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 이들의 합금, 또는 이들 표면에 이종의 금속 코팅층이 형성된 물질로 이루어질 수 있다.

[0052] 상세하게는, 상기 음극 단자로서 작용하는 원통형 캔은 니켈(Ni)이 표면에 도금된 철(Fe)로 이루어질 수 있고, 상기 양극 단자로서 작용하는 상기 캡 어셈블리의 돌출형 전극단자는 알루미늄 또는 알루미늄에 다른 이종의 금속이 합금된 알루미늄 합금으로 이루어질 수 있다.

[0053] 한편, 이와 같이 상기 원통형 캔 및 돌출형 전극단자는 금속으로 이루어지기 때문에 전해액에 접촉하여 오염되고, 이러한 오염 부분이 공기, 수분에 노출되는 경우에는 본래의 금속 산화막을 파괴하고 모재를 부식시키며 오염원의 산화물을 형성하는 문제가 있고, 이러한 문제는 이후 여러 개의 원통형 이차전지를 전기적으로 연결하는 과정, 예를 들어 와이어 본딩 과정에서 용접의 접합 수율을 급격히 저하시키는 문제가 있다.

[0054] 따라서, 본 출원의 발명자들은 이러한 문제를 해결하는 방법에 대해 심도있는 연구를 거듭하였고, 활성화 공정 후 레이저 클리닝으로도 이러한 문제가 충분히 해소되지 않는 경우가 존재함을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0055] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 이차전지의 활성화 이전에 유기물 부식 방지액으로 이차전지를 세정하는 단계를 수행함으로써, 매우 향상된 이차전지 표면의 오염원 제거가 가능하여, 이후 레이저 클리닝까지 수행하는 경우 이차전지들 사이의 편차 없이 레이저 클리닝의 효율을 향상시킬 수 있는 바, 궁극적으로 이차전지들 간 전기적 연결시 용접의 접합 수율을 개선할 수 있다.

[0056] 여기서, 상기 유기물 부식 방지액은 증류수에 시트릭산(Citric Acid)을 일정 함량으로 녹인 용액일 수 있으며, 상세하게는, 상기 시트릭산이 전체 용액의 0.5 내지 2중량%로 포함되어 있는 용액일 수 있고, 더욱 상세하게는 시트릭산이 전체 용액의 약 1중량%로 포함되어 있는 용액일 수 있다.

[0057] 이러한 시트릭산이 포함된 용액을 사용하는 경우, 기존에 단순히 증류수로 세정하는 경우와 비교하여 전해액 오염원이 더욱 효과적으로 제거되어 세정 효율이 향상될 수 있다.

[0058] 이는, 이차전지에 사용되는 상기 전해액은 LiPF_6 와 같은 무기염을 포함하는데, 이러한 무기염은 LiF 와 PF_5 와 같은 물질로 분해되고, 이에 따라, LiF 와 같은 비수용성 물질과, PF_5 와 같은 수용성 성분을 모두 포함하게 되므로, 증류수로는 완전한 제거가 어렵고 잔류하는 문제가 있기 때문이다.

[0059] 또한, 상기 잔류하는 상기 PF_5 는 오히려 수분과 반응해 인산과 HF 를 생성하면서 금속 표면의 산화 피막을 파괴하며 부식을 진행시키고, 비수용성인 LiF 는 금속 표면에 흡착하여 수분을 끌어드리는 작용을 함으로써, 상기 PF_5 와

수분의 반응을 지속적으로 일어나게 하는 문제가 있다.

- [0060] 반면, 시트릭산을 포함시킨 용액을 사용하는 경우에는 무기염을 직접 세정하는 효과도 있을 뿐 아니라, 상기 LiF가 흡착시키는 물질이 수분이 아닌 상기 시트릭산을 포함하는 부식 방지제가 되게 함으로써, 수분의 흡착에 따른 부식 가속화를 방지할 수 있고, 상대적으로 pH를 낮게 함으로써, 이러한 특성을 이용해 금속 표면에 다시 산화막의 피막을 회복하는 작용을 유도할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 시트릭산은 환경 오염 문제를 유발하지 않는 안전한 천연 성분으로서, 무기물 부식 방지층을 적용하는 경우와 달리 독성 이슈가 없다.
- [0062] 한편, 이러한 단계 (b)의 세정은 원통형 이차전지 전체에 수행될 수도 있으나, 클립핑 등의 공정에 따라 전해액이 누출되는 원통형 이차전지의 상단부, 더욱 구체적으로는 원통형 이차전지의 상부의 원통형 캔과 캡 어셈블리의 상단 표면에 수행될 수 있다.
- [0063] 한편, 상기 단계 (b)의 세정 방법은 한정되지 아니하고, 종래 알려진 다양한 세정방법으로 수행될 수 있고, 예를 들어, 브러쉬 세정방법, 노즐 세정방법, 샤워 세정방법 등이 가능하고, 상세하게는, 정확한 위치에 대한 세정과 오염원의 효과적인 제거를 위해 브러쉬(brush) 세정방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0064] 상기 브러쉬 세정방법은, 유기물 부식 방지액을 묻힌 브러쉬로 원통형 이차전지의 표면을 닦아주는 형태의 세정 방법이고, 상기 노즐 세정방법은 노즐을 통해 증류수를 토출시키며 토출 압력으로 원통형 이차전지의 표면의 오염원을 제거하는 형태의 세정 방법이며, 샤워 세정방법은 분무방식으로 증류수를 분무하여 보다 넓은 범위에서 원통형 이차전지의 전체적인 세정이 가능하도록 하는 형태의 세정방법을 의미한다. .
- [0065] 상기와 같은 세정에 의해 이차전지 표면의 전해액 오염원을 거의 제거할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 단계 (b)는 초음파를 인가하며 수행될 수 있다. 초음파를 인가하며 수행되는 경우에는, 더욱 오염원의 제거에 효율적이다.
- [0067] 한편, 본 발명의 원통형 이차전지는 상기와 같은 세정 이후, 활성화 전에 상기 원통형 이차전지를 증류수로 세정하는 단계를 1회 이상 더 포함할 수 있다.
- [0068] 이와 같은 단계를 더 포함하는 경우, 혹시나 잔류할 수 있는 오염원의 제거가 더욱 효과적으로 이루어질 수 있다.
- [0069] 이때, 상기 증류수로의 세정하는 단계 역시 그 방법은 한정되지 아니하고, 예를 들어, 브러쉬, 노즐, 샤워 세정방법이 모두 가능하며, 상세하게는 좀 더 넓은 범위로의 세정이 가능하면서, 간단한 방법으로 수행하기 위해 노즐(nozzle), 샤워(shower), 또는 이들의 조합의 세정방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0071] 이와 같이, 세정 단계를 거친 이차전지의 표면에는 거의 오염원이 남아있지 않게 되고, 따라서, 이후 활성화를 거치고, 장기간 보관된다고 하더라도 산화물의 생성량이 획기적으로 감소하고, 이에 따라 이차전지에 따른 편차 없이 레이저 클리닝의 효율이 향상될 수 있다.
- [0072] 한편, 상기 세정이 완료된 원통형 이차전지는 활성화 과정을 거친다.
- [0073] 상기 활성화는 종래 당업계에 알려진 일반적인 활성화 과정을 모두 포함하는 개념이다.
- [0074] 구체적으로, 상기 활성화는 원통형 이차전지의 충전 및 에이징을 포함할 수 있고, 여기서, 상기 에이징은, 구체적으로, 40℃ 내지 80℃에서 24시간 이상 동안 수행하는 고온에이징을 포함할 수 있다.
- [0075] 따라서, 상기 활성화에 의해 원통형 이차전지는 필연적으로 열과 수분에 노출되게 되는데, 이러한 과정에 따라, 상기 원통형 이차전지의 표면에 전해액이 잔류하는 경우, 표면 부식이 시작되고, 장기간 보관시 계속하여 부식이 이루어질 수 밖에 없다.
- [0076] 그러나, 본 발명에 따르면, 활성화 전에 유기물 부식 방지액으로 세정함으로써, 오염원을 대부분 제거할 수 있는 바, 이러한 활성화 등에 의한 부식이 효과적으로 방지될 수 있다.
- [0077] 한편, 상기 원통형 이차전지의 제조방법은, (d) 상기 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0078] 이후 수행되는 상기 단계 (d)의 레이저 클리닝은 활성화 및 보관 후 남아있을 수 있는 오염원을 제거하는 역할

을 수행한다. 더욱 구체적으로 상기 단계 (d)의 레이저 클리닝은 레이저 조사에 의해 원통형 이차전지 표면의 전해액, 산화막, 및 유기물로 이루어진 군에서 1종 이상의 오염원을 제거하는 것일 수 있다.

[0079] 즉, 최종적으로 출하하기 전에 이차전지 안전성 및 성능을 향상을 위해 레이저 클리닝을 수행함으로써 이차전지에 잔류하는 오염원을 제거하는 과정일 수 있다.

[0080] 이때, 상기 레이저 클리닝은, 목적에 따라 적절히 선택될 수 있고, 예를 들어, 300 내지 2500 nm, 상세하게는 500 내지 1600 nm, 더욱 상세하게는 1000 내지 1100 nm의 파장의 레이저에 의해 수행될 수 있다.

[0081] 한편, 상기 레이저는 산업계에서 대표적으로 이용되는 Fiber 펄스 레이저를 이용할 수 있다.

[0082] 이 경우, 상기 레이저의 에너지 밀도는 1 내지 50 J/cm²일 수 있다.

[0083] 상기 범위를 벗어나, 너무 낮은 경우, 오염원이 충분히 제거되지 않으며, 너무 큰 경우에는 원통형 이차전지의 구성품이 변형되어 거칠기가 크게 증가할 수 있는 바, 바람직하지 않다.

[0084] 또한, 상기 에너지 밀도 범위를 기초로 상기 레이저의 펄스 당 에너지는 0.1 내지 20 mJ 이고, 펄스 폭은 2~240 ns, 첨두 출력(peak power)는 2 ~ 100 kW이고, 레이저의 빔 품질을 나타내는 M² 값은 1 내지 20 이고, 레이저의 초당 펄스 반복율은 10 내지 1000 kHz일 수 있다.

[0085] 이와 같이 레이저 클리닝까지 완료된 원통형 이차전지는 양극 단자로서 작용하는 돌출형 전극단자와 음극 단자로서 작용하는 원통형 캔의 표면의 오염원이 대부분 제거되어 이후 이차전지들을 전기적으로 연결하는 와이어 본딩 등의 수율이 상당히 개선될 수 있는 효과가 있다.

[0086] 한편, 본 발명의 또 다른 일실시예에 따르면, 전지팩을 제조하는 방법으로서,

[0087] (d) 제1항에 따른 활성화가 완료된 원통형 이차전지를 레이저 클리닝하는 단계; 및

[0088] (e) 상기 둘 이상의 원통형 이차전지를 와이어 본딩에 의해 전기적으로 연결하는 단계

[0089] 를 포함하는 전지팩의 제조방법이 제공된다.

[0090] 즉, 상기 단계 (d)는 원통형 이차전지의 제조단계에서 수행될 수도 있으며, 이차전지가 출하된 후, 전지팩의 제조과정에서 와이어 본딩 직전에 수행될 수도 있다.

[0091] 이때, 상기 단계 (d)의 구체적인 설명은 상기에서 설명한 바와 같다.

[0092] 한편, 전지팩의 제조방법은, 레이저 클리닝이 완료된 둘 이상의 원통형 이차전지를 와이어 본딩에 의해 전기적으로 연결하는 단계를 포함한다.

[0093] 더욱 구체적으로는, 양극 단자로서 작용하는 돌출형 전극단자들끼리, 음극 단자로서 작용하는 원통형 캔끼리 서로 와이어 본딩에 의해 연결하는 병렬 연결 및 상기 양극 단자와 상기 음극 단자를 와이어 본딩에 의해 연결하는 직렬 연결을 모두 포함할 수 있다.

[0094] 이하에서는, 본 발명의 바람직한 실시예, 이에 대비되는 비교예, 이들을 평가하는 실험예를 도면과 함께 기재한다. 그러나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[0096] <실험예 1>

[0097] 활성화 되지 않은 원통형 이차전지(LG화학, M48F)에서 캡 어셈블리를 분해하여, 이를 에틸렌카보네이트/디메틸 카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.15M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해한 전해액에 30초 동안 담갔다 뺀 후, 하기 표 1과 같이 그 표면을 가장 편차가 적은 초음파로 세정하고, 60℃, 수분함량 80%의 챔버에 5시간동안 보관하였다. 이후, 상온에서 샘플 A와 B의 표면 사진, 및 이의 SEM사진을 도 1 내지 도 4에 도시하였고, 돌출형 전극단자부분에 대해 EDS 분석을 통해 이들 표면에 존재하는 원소를 분석하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 도 1은 샘플 A의 표면 사진이고, 도 2는 샘플 A의 표면의 SEM 사진이며, 도 3은 샘플 B의 표면 사진이고, 도 4는 샘플 B의 표면의 SEM 사진이다.

표 1

[0098]

	세정액	세정방식	시간	EDS 결과(atomic %)		
				O	F	Al
샘플 A	D.I. Water	초음파	1min	29.28	1.92	68.51
샘플 B	D.I. Water+1wt%시트릭산 첨가	초음파	1min	2.55	1.41	95.80

[0099]

상기 표 1 및 도 1 내지 4를 참조하면, 증류수로만 세정을 하는 경우, 양극 단자로서 작용하는 돌출형 전극단자 부분에서 오염원이 잘 제거되지 않으며, 이후 챔버에서의 저장과정에서 수분과 반응하여 더욱 오염되는 반면, 시트릭산을 첨가한 세정액으로 세정하는 경우, 돌출형 전극단자(양극 단자)와 원통형 캔 상부(음극 단자)의 오염 및 부식 수준이 현저히 개선되고, 이에 따라 챔버에 저장해두어도 거의 오염이 발생하지 않으며, 이로부터 샘플 A와 샘플 B 표면의 산소 함량이 10배 이상 차이나는 것을 확인할 수 있다.

[0101]

<실험예 2>

[0102]

음극 단자로서 작용하는 원통형 캔에 대한 본원의 세정 효과를 더욱 명확히 확인하기 위해 Fe로 이루어진 판재를 전해액에 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.15M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해한 전해액에 30초 동안 담갔다 뺀 후, 하기 표 2와 같이 그 표면을 세정하고, 60℃, 수분함량 80%의 챔버에 5시간동안 보관하였다. 이후, 상온에서 샘플 C와 D의 표면 사진, 및 이의 SEM사진을 도 5 내지 도 8에 도시하였고, EDS 분석을 통해 이들 표면에 존재하는 원소를 분석하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 도 5은 샘플 C의 표면 사진이고, 도 6은 샘플 C의 표면의 SEM 사진이며, 도 7은 샘플 D의 표면 사진이고, 도 8은 샘플 D의 표면의 SEM 사진이다.

표 2

[0103]

	세정액	세정방식	시간	EDS 결과(atomic %)		
				O	F	Fe
샘플 C	D.I. Water	초음파	1min	23.29	3.94	72.77
샘플 D	D.I. Water+1wt%시트릭산 첨가	초음파	1min	2.94	1.99	95.07

[0104]

상기 표 2 및 도 5 내지 8을 참조하면, 증류수로만 세정을 하는 경우, 음극 단자로서 작용하는 원통형 캔 역시 오염원이 잘 제거되지 않아 표면에 Fe 산화물이 형성되며, 모재 내부로 산소 확산이 진행되어 계속하여 Fe 산화물을 형성하는 반면, 시트릭산을 첨가한 세정액으로 세정하는 경우, Fe 표면 산화물의 형성이나 변색이 없는 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 샘플 C와 샘플 D 표면의 산소 함량이 8배 가량 차이 나는 것을 확인할 수 있다.

[0106]

<실시예 1>

[0107]

활성화 되지 않은 원통형 이차전지(LG화학, M48F)의 표면을 D.I. water에 1wt%의 시트릭산을 첨가한 세정액으로 초음파 세정(실험적으로 수행 시 가장 전지 간 편차가 적다)하고, 이후 D.I water로 노즐 세정 및 샤워 세정을 순차적으로 수행한 후, 상기 원통형 이차전지를 활성화 공정에 투입한다. 25℃에서 총 용량의 0.5%만큼 충전 후 상온에서 1일 대기하고 62%까지 충전 후 60℃ 1.5일 대기한 후, 62%까지 재충전하고 4일간 상온에서 대기하고, 100% 충전 후, 0%까지 방전, 다시 28% 충전 등의 순서로 약 10일에 걸쳐 진행하였다. 충방전 조건은 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.35V/38mA까지 1C으로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건으로 2.5 V까지 2 C으로 방전한다. 활성화 종료된 셀은 전극 오염 가속화 테스트를 위해 60℃, 상대습도 80%의 챔버에 5시간동안 보관하였다.

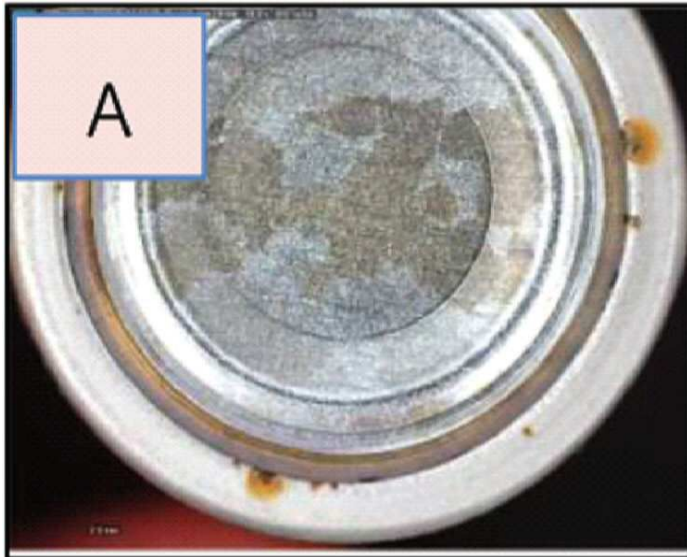
[0109]

<비교예 1>

- [0110] 상기 실시예 1에서 초음파 세정시 D.I water로 수행한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.
- [0112] <실험예 3>
- [0113] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 챔버에 보관된 원통형 이차전지를 꺼내 상온에서 원통형 이차전지 상단부를 사진으로 촬영하여 그 결과를 도 9 및 도 12에 도시하였다.
- [0114] 또한, 이러한 원통형 이차전지에 대해 레이저 클리닝을 수행하였다. 상기 레이저 클리닝은 원통형 이차전지의 금속 표면에 Fiber 펄스 레이저 (파장: 1064 nm)를 이용하여 수행하였다. 레이저는 M^2 값이 12인 멀티모드 레이저를 사용하고, 레이저 조사는 펄스 당 에너지 4.67 mJ, 펄스 폭 60 ns, 펄스 에너지 밀도 9.5 J/cm^2 , 침투 출력 80 kW, 초당 펄스 반복율 25 kHz로 조절하여 수행하였다. 레이저 클리닝이 완료된 후의 실시예 1 및 비교예 1의 원통형 이차전지 상단부를 사진으로 촬영하여 그 결과를 도 10 및 도 12에 도시하였다.
- [0115] 도 9 내지 도 12를 참조하면, 본 발명에 따른 세정을 적용한 경우, 부식 반응도 억제되었을 뿐 아니라 무기염의 직접적인 세정 효과도 있어, 활성화 및 보관 후 산화물 생성량이 감소하고, 레이저 클리닝의 효율도 향상되어 그 표면이 매우 깨끗한 것을 확인할 수 있는 반면, 비교예 1과 같이 기존의 증류수로 세정하는 경우에는 전해액 오염 성분이 불완전하게 세척되어 잔류하고, 이에 따라 활성화 및 보관 후 다량의 산화물이 생성되고, 이에 따라 레이저 클리닝 효율도 저하되어 여전히 얼룩이나 부식 부분이 존재하는 것을 확인할 수 있다.
- [0117] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

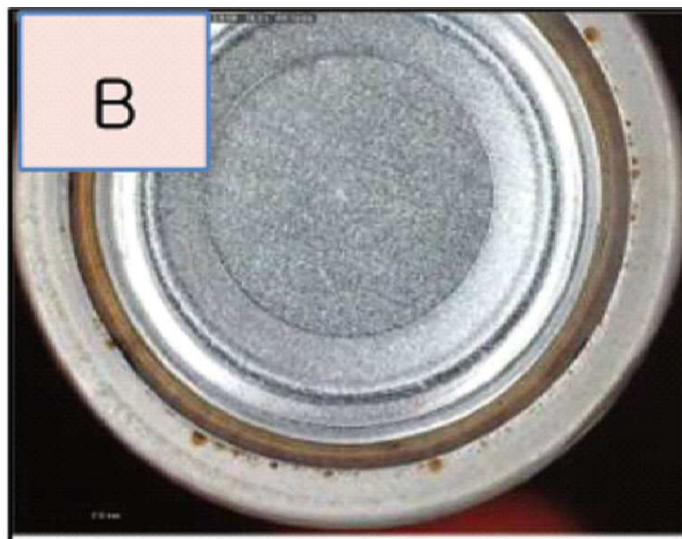
도면1



도면2



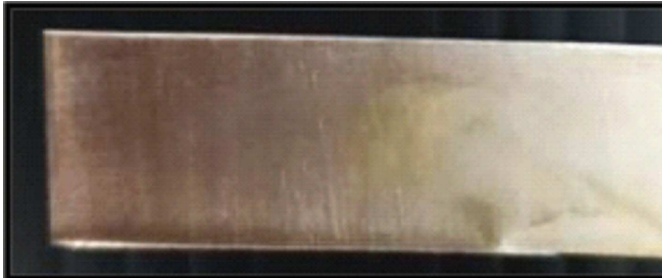
도면3



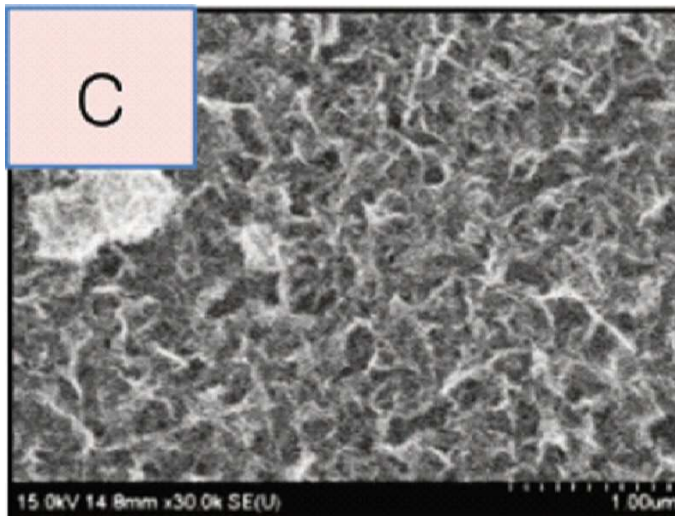
도면4



도면5



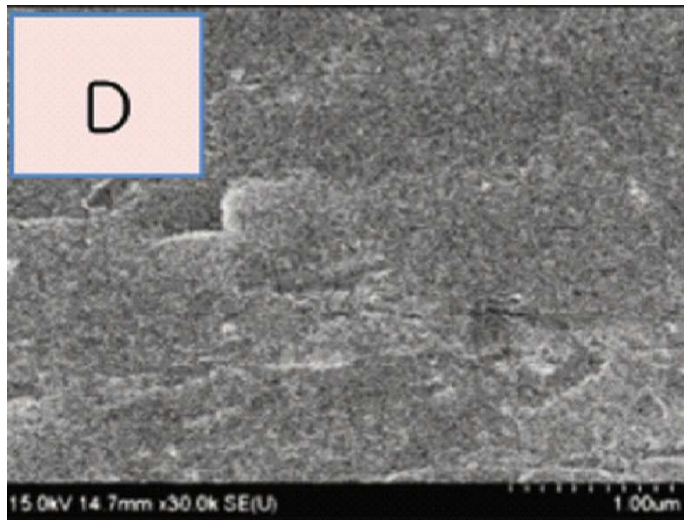
도면6



도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12

