(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 8 월 29 일 (29.08.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/164202 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/001924

(22) 국제출원일: 2019 년 2 월 18 일 (18.02.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0021893 2018 년 2 월 23 일 (23.02.2018) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

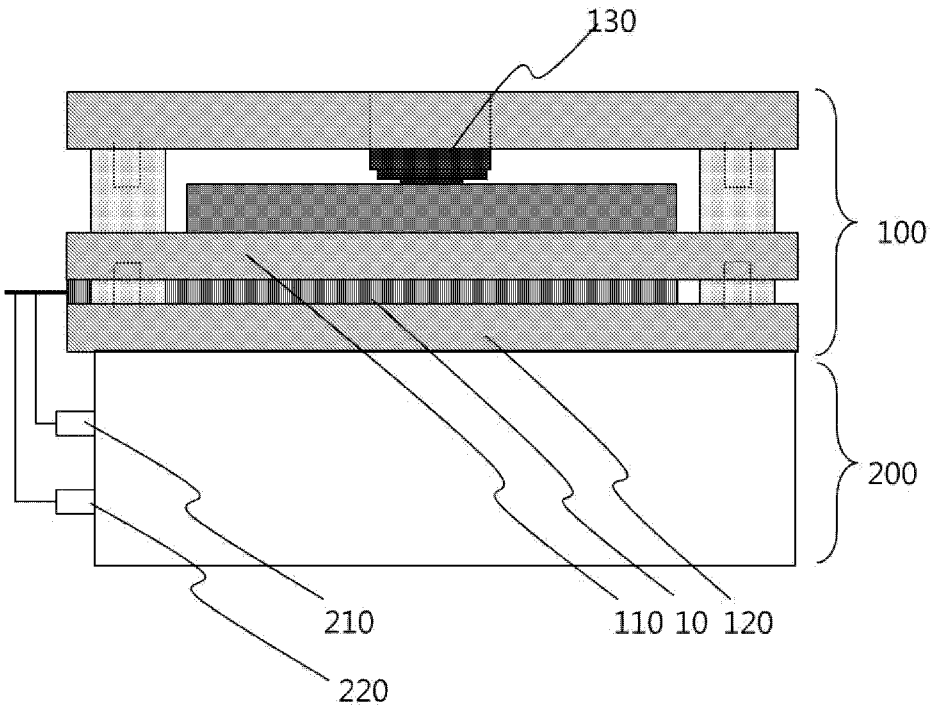
(72) 발명자: **송준혁 (SONG, Jun Hyuk)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김제영 (KIM, Je Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이주성 (LEE, Joo Sung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **노석인 (NOH, Suk In)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이희원 (LEE, Hee Won)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

(54) Title: SECONDARY BATTERY CAPACITY RECOVERY METHOD AND SECONDARY BATTERY CAPACITY RECOVERY APPARATUS

(54) 발명의 명칭: 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치



(57) Abstract: The present invention relates to a secondary battery capacity recovery method and a secondary battery capacity recovery apparatus for recovering the capacity of a secondary battery with degraded lifespan characteristics. The secondary battery capacity recovery method of the present invention comprises the steps of: (1) preparing a secondary battery with degraded lifetime characteristics; (2) pressurizing the secondary battery with degraded lifetime characteristics to press a positive electrode, a negative electrode, or a separator included in the secondary battery, and heating the secondary battery with degraded lifetime characteristics; and (3) charging or discharging the pressurized and heated secondary battery with degraded lifetime characteristics, wherein the secondary battery with degraded lifetime characteristics is charged or discharged while pressurized and heated, so that an effect of recovering the capacity of

WO 2019/164202 A1

[다음 쪽 계속]

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

the secondary battery with degraded lifetime characteristics can be exerted.

(57) 요약서: 본 발명은 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치에 관한 것으로서, 본 발명의 이차전지 용량 회복 방법은 (1) 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 준비하는 단계; (2) 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막이 압착되도록 하며 가열하는 단계; 및 (3) 상기 가압 및 가열이 이루어진 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전하는 단계를 포함하며, 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압 및 가열하면서 충방전이 이루어지도록 하여 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키는 효과를 발휘할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치

기술분야

[1] [관련출원과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2018년 02월 23일자 한국 특허 출원 제10-2018-0021893호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치에 관한 것으로, 보다 자세하게는 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키는 방법 및 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치에 관한 것이다.

배경기술

[5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[6] 리튬 이차전지는 과방전 또는 과충전 등 비정상적인 사용으로 인해 기능을 상실하기도 하지만, 정상적으로 사용되는 경우에도 전기 에너지를 저장하는 능력(이하 '용량'이라 함)이 충전 및 방전 횟수에 따라 점진적으로 감소하여 수명 특성이 퇴화되게 된다. 이차전지는 최소한의 기능을 상실하기 전까지 사용되고, 최소한의 기능을 상실한 퇴화된 이차전지는 교체가 불가피하다.

[7] 그러나, 폐기되는 이차전지는 산업폐기물로 분리되어 처리비용이 크게 발생하며, 특히 잦은 교체가 필요할 경우 구입 비용에 큰 부담을 줄 수 있는 문제점이 있었다.

[8] 따라서, 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시킬 수 있는 기술이 개발된다면 그 효용성이 매우 크다고 할 것이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키는 방법을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 준비하는 단계; (2) 상기 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 이차전지에 포함된

양극, 음극 또는 분리막이 압착되도록 하며 가열하는 단계; 및 (3) 상기 가압 및 가열이 이루어진 퇴화된 이차전지를 충방전하는 단계를 포함하는, 이차전지 용량 회복 방법을 제공한다.

[12] 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치로서, 상기 이차전지 용량 회복 장치는 상기 퇴화된 이차전지를 고정하여 가압 및 가열하기 위한 클램핑(clamping) 부, 및 상기 퇴화된 이차전지를 충방전하기 위한 충방전 부를 포함하고, 상기 클램핑(clamping) 부에 상기 퇴화된 이차전지를 고정한 후 가압 및 가열하면서 상기 충방전 부를 통하여 상기 퇴화된 이차전지에 대한 충방전이 이루어지는, 이차전지 용량 회복 장치를 제공한다.

발명의 효과

[13] 본 발명에 따른 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치는, 퇴화된 이차전지를 가압 및 가열하면서 충방전이 이루어지도록 하여 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키는 효과를 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[14] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 장치의 측면도이다.

[15] 도 2는 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 장치에 포함된 클램핑(clamping) 장치의 모식도이다.

[16] 도 3은 실시예 1에 따른 이차전지의 사이클에 따른 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[17] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[18] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[19]

[20] 또한, 본 발명은 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시킬 수 있는 이차전지 용량 회복 방법을 제공한다.

[21] 본 발명의 이차전지 용량 회복 방법은 (1) 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 준비하는 단계; (2) 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막이 압착되도록 하며 가열하는 단계; 및 (3) 상기 가압 및 가열이 이루어진 퇴화된 이차전지를 충방전하는 단계를 포함한다.

[22] 단계 (1)에서는 수명 특성이 퇴화되어 용량이 감소한 이차전지를 준비한다.

[23]

[24] 상기 수명 특성이 퇴화되어 용량이 감소한 이차전지는 전기 에너지를 저장하는 능력, 즉 용량이 충전 및 방전 횟수에 따라 점진적으로 감소한 이차전지를 의미하며, 예를 들면 초기 용량을 기준으로 90% 이하, 구체적으로 85% 이하, 더욱 구체적으로 5% 내지 80%의 용량을 가지는 이차전지를 의미한다.

[25] 단계 (2)에서는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막이 압착되도록 하면서 가열이 이루어질 수 있다.

[26] 상기 가압을 통하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막의 압착이 이루어질 수 있다.

[27] 이차전지는 사이클 수가 증가함에 따라 지속적인 충방전에 의해 활물질이 부피의 팽창 및 수축을 반복하면서 활물질 간의 전기적 연결이 끊어지게 되거나 활물질 입자 자체가 파괴되며 전기적 연결이 끊어지게 되어 용량이 줄어들며 수명 특성이 퇴화된다. 또한, 초기 활성화 공정 시 형성된 음극 활물질 표면의 피막 구조가 파괴되며 전극 구조 매트릭스의 붕괴가 일어난다. 이와 같이 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 및 분리막 간의 압착이 이루어질 경우, 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 양극 및 음극이 포함하는 활물질 층 역시 압착되고, 상기 활물질 층을 구성하는 성분, 예컨대 활물질, 도전재 및 바인더가 압착됨으로써 서로 접촉하게 되므로 이차전지의 사이클이 반복되어 사이클 수가 증가하며 끊어진 활물질들 간, 또는 활물질과 양극 및/또는 음극 집전체와의 접촉이 회복될 수 있다.

[28] 또한, 상기 가열에 의해 상기 바인더의 유동성이 증가하므로 보다 효율적으로 압착이 이루어질 수 있으며, 이에 더하여 붕괴된 피막 성분 중 유기 성분에 해당되는 부분을 전해액에 다시 녹여내어 음극 활물질 층에 안정적인 피막 재형성을 꾀할 수 있다. 이외에도 가열에 의해 상기 양극과 분리막 및 상기 음극과 분리막 사이에 존재할 수 있는, 즉 상기 이차전지의 사이클 수의 증가에 따라 발생하여 축적되어 있을 수 있는 가스에 유동성을 부여할 수 있다. 상기 가스가 가열에 의해 유동성을 갖게 될 경우, 상기 가압에 의해 상기 양극과 분리막, 및 상기 음극과 분리막 사이로부터 밖으로 빠져나갈 수 있다. 상기 가압에 의해 빠져나간 가스는 상기 이차전지에 포함된 전극 조립체의 외각 부분으로 이동할 수 있다.

[29] 상기 가압은 정위 또는 정압으로 이루어질 수 있으며, 보다 바람직하게는 정압으로 이루어질 수 있다. 상기 가압이 정압으로 이루어진다는 것은 전지의 스웰링에 따라 실시간으로 압력을 측정하여 상기 가압부재의 위치를 변화시키면서 압력이 일정하게 유지되도록 하는 것을 의미한다.

[30] 상기 가압시의 압력은 100 g/cm^2 내지 100 kg/cm^{2}의 범위일 수 있고, 구체적으로 500 g/cm^2 내지 5 kg/cm^2, 더욱 구체적으로 1 kg/cm^2 내지 3 kg/cm^{2}일 수 있다. 상기 가압이 상기 압력 범위로 이루어질 경우 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에

포함된 전극 조립체를 효과적으로 압착하여 양극, 음극 및 분리막간의 압착 및 상기 양극 및 음극이 포함하는 활물질 층이 압착되면서 상기 활물질 층을 구성하는 활물질, 도전재 및 바인더의 전기적 접촉이 효과적으로 회복될 수 있으면서도 양극, 음극, 및 분리막에 대한 변형이 발생되지 않을 수 있다.

[31] 상기 가열은 25℃ 내지 80℃의 온도 범위로 이루어질 수 있고, 구체적으로 30℃ 내지 70℃, 더욱 구체적으로 45℃ 내지 60℃의 온도 범위로 이루어질 수 있다. 상기 가열이 상기 온도 범위로 이루어질 경우, 활물질층으로부터 박리된 유기 피막층을 적절히 전해액으로 환원시킬 수 있으며, 음극 활물질층에 포함된 바인더에 적절한 유동성을 부여하여 상기 가압에 의해 활물질 층 내에 포함된 활물질, 도전재 및 바인더가 적절히 움직일 수 있도록 하여 활물질들간 및/또는 활물질과 집전체간의 접촉이 향상될 수 있다.

[32]

[33] 단계 (3)에서는 가압 및 가열이 이루어진 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전하게 되며, 충방전 속도는 0.5 C 이하, 구체적으로 0.1 C 내지 0.5 C, 더욱 구체적으로 0.1 C 내지 0.2 C의 충방전 속도로 이루어질 수 있다. 상기 충방전 속도가 0.5 C 이하일 경우, 분극 현상이 최소화된 조건에서 음극의 두께 방향(c축 방향)으로의 균일한 충방전이 이루어질 수 있으며, 이에 따라 입자-입자간 연결이 상당 부분 소실된 음극 활물질 부분에도 충분히 충전이 이루어질 수 있어 팽창 후 가압과 고온으로 인한 피막 재생성을 통해 주변의 도전 네트워크와 다시 재 연결될 수 있는 효과가 있다.

[34] 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 대한 충방전은 1회 내지 10회 이루어질 수 있고, 구체적으로 5회 내지 8회 이루어질 수 있다. 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 고정한 후 가압 및 가열하면서 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 상기 회수 범위로 충방전할 경우, 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 전기적 연결이 회복될 수 있다.

[35] 상기 충방전은 이차전지의 충방전에 사용되는 통상적인 충방전 부에 의해 이루어질 수 있고, 통상적인 이차전지의 충방전 방법이라면 충전 방법이나 형식 역시 제한되지 않는다.

[36]

[37] 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 방법은, 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치에 의해 수행될 수 있다.

[38] 따라서, 본 발명은 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치를 제공한다.

[39] 상기 이차전지 용량 회복 장치는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 고정하여 가압 및 가열하기 위한 클램핑(clamping) 부, 및 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전하기 위한 충방전 부를 포함하고, 상기 클램핑(clamping) 부에 상기 퇴화된 이차전지를 고정한 후 가압 및 가열하면서

상기 충방전 부를 통하여 상기 퇴화된 이차전지에 대한 충방전이 이루어지는 것이다.

[40]

[41] 상기 이차전지 용량 회복 장치를 통한 이차전지의 용량 회복을 위한 처리 과정은 수명 특성이 퇴화되어 용량이 감소된 이차전지를 고정하여 가압 및 가열하는 과정 및 상기 가압 및 가열된 이차전지에 대한 충방전 과정을 포함한다.

[42] 상기 가압 및 가열은 상기 클램핑 부를 통해 이루어지며, 상기 클램핑 부는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 외면을 가압하여 압착하기 위한 가압부재; 및 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 열을 가하기 위한 가열부재를 포함할 수 있다.

[43] 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지는 양극, 음극 및 이들 사이에 포함된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 포함하며, 상기 가압부재는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막과 평행하면서, 상기 이차전지를 사이에 두고 대면하는 한쌍 이상의 가압면을 포함할 수 있다. 상기 가압면이 상기 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막과 평행하다는 것은 상기 가압면이 상기 양극, 음극 또는 분리막의 면과 평행하다는 것을 의미하며, 따라서 상기 가압면을 통해 상기 이차전지의 외면을 가압할 때에는 상기 양극, 음극 또는 분리막의 면과 평행한 이차전지의 외면, 예컨대 상기 이차전지가 각형 또는 파우치형 케이스를 포함하는 이차전지일 경우, 상기 각형 또는 파우치형 케이스의 넓은 면이 가압될 수 있다.

[44] 상기 가압부재가 포함하는 가압면은 상기 이차전지를 사이에 두고 대면하는 상부 프레스 및 하부 프레스를 포함할 수 있고, 상기 상부 프레스가 하부 프레스를 향해 하강하거나 상기 상부 프레스 및 하부 프레스가 서로를 향해 이동하면서 상기 이차전지를 눌러 압력을 가할 수 있다. 상기 상부 프레스 및 하부 프레스는 한 쌍 이상 포함될 수 있다.

[45] 상기 상부 프레스, 또는 상기 상부 프레스 및 하부 프레스는 상기 상부 프레스, 또는 상기 상부 프레스 및 하부 프레스를 이동시키기 위한 실린더와 연결되어 있을 수 있으며, 상기 실린더의 이동 거리 및/또는 압력은 상기 실린더와 연결된 압력 조절부에 의해 조절될 수 있다. 예컨대, 상기 압력 조절부의 조절에 의해 상기 실린더의 이동 거리가 조절될 수 있으며, 이를 통해 상기 상부 프레스, 또는 상부 프레스 및 하부 프레스의 이동 거리가 조절될 수 있으며 그 사이에 위치하는 이차전지가 받는 압력의 세기를 조절할 수 있다.

[46] 상기 가열부재는 상기 상부 프레스, 하부 프레스, 또는 상부 프레스 및 하부 프레스에 연결되어 있을 수 있으며, 상기 가열부재가 포함하는 발열부가 상기 상부 프레스 및 하부 프레스 중 어느 하나 이상을 가열할 수 있다. 또한, 상기 상부 프레스 및 하부 프레스가 상기 이차전지와 접촉하는 부분에는 온도센서가 포함될 수 있고, 이를 통해 상기 이차전지의 온도를 측정하여 가열 온도를

적절히 조절할 수 있다.

[47] 상기 충방전 부는 이차전지의 충방전에 사용되는 통상적인 충방전 부라면 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 이차전지의 충방전 방법이라면 충전 방법이나 형식 역시 제한되지 않는다.

[48] 상기 클램핑 부에 의해 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 고정한 후 가압 및 가열하면서 충방전 부를 통하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전할 경우, 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 전기적 연결이 회복될 수 있다.

[49]

[50] 이하, 본 발명의 이차전지 용량 회복 장치를 도면을 참조하여 더욱 상세히 설명하지만, 해당 도면은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 도면에서, 각 구성 요소들의 크기는 설명을 위하여 과장될 수 있으며, 실제로 적용되는 크기와 다를 수 있다. 또한, 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[51] 도 1에는 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 장치의 측면도가 도시되어 있다.

[52] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 장치는 퇴화된 이차전지(10)를 고정하여 가압 및 가열하기 위한 클램핑 부(100) 및 퇴화된 이차전지(10)를 충방전 하기 위한 충방전 부(200)를 포함하고 있다. 클램핑 부(100)는 퇴화된 이차전지(10)의 외주면을 가압하여 압착하기 위한 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)를 포함하는 가압부재를 포함한다. 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)에는 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)를 이루는 판을 가열하기 위한 가열부재(미도시)가 연결되어 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)가 이차전지(10)와 접촉하는 표면부의 온도를 적절한 가열 온도로 가열할 수 있다. 또한, 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)가 이차전지(10)와 접촉하는 표면에는 온도센서(미도시)가 위치할 수 있다. 가압부재는 퇴화된 이차전지(10)를 사이에 두고 상부 프레스(110) 및 하부 프레스(120)가 대면하고 있고, 상부 프레스(110)는 프레스를 이동시키기 위한 실린더(130)와 연결되어 있으며, 상부 프레스(110)가 하부 프레스(120)를 향해 하강하면서 퇴화된 이차전지(10)의 외주면을 가압한다. 도시하지 않았지만 필요에 따라 하부 프레스(120) 역시 상부 프레스(110)와 마찬가지로 별도의 실린더와 연결되어 상부 프레스(110)를 향해 상승하면서 역시 퇴화된 이차전지(10)의 외주면을 가압하도록 구성될 수 있다. 또한, 충방전 부(200)는 + 단자(210) 및 - 단자(220)를 포함하며, 각각 퇴화된 이차전지(10)의 전극리드(도 2의 11 및 12로 표시)와 연결되어 충방전을 수행한다.

[53] 도 2에는 본 발명의 일례에 따른 이차전지 용량 회복 장치에 포함된 클램핑 부의 모식도가 도시되어 있다.

[54] 도 2를 참조하면, 클램핑 부(100)의 상면에는 실린더(도 1의 130)의 이동 거리 및/또는 압력을 조절하기 위한, 실린더와 연결된 압력 조절부(140)가 위치할 수 있다.

[55]

[56] 본 발명에 따른 이차전지 용량 회복 방법 및 이차전지 용량 회복 장치가 적용될 수 있는 퇴화된 이차전지는 사이클 수의 증가에 따라 용량이 감소된 충방전이 가능한 이차전지라면 특별한 제한이 없지만, 특히 음극 활물질로서 규소계 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지인 경우, 충방전시 규소계 음극 활물질의 큰 부피 변화로 인해 이차전지의 사이클의 증가에 따라 음극의 음극 활물질 층에 포함된 음극 활물질들간 및 음극 활물질과 음극 집전체간의 접촉에 손상이 더욱 크게 발생되므로, 본 발명의 이차전지 용량 회복 방법에 따른 효과가 더욱 극명히 발휘될 수 있다.

[57] 예컨대, 본 발명의 이차전지 용량 회복 장치 또는 이차전지 본 발명의 재사용 방법의 일례에 있어서, 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지는 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 것일 수 있고, 상기 가압 및 가열이 이루어진 퇴화된 이차전지를 충방전하는 과정에서 상기 퇴화된 이차전지의 규소계 음극 활물질들 간의 전기적 연결의 회복이 이루어질 수 있다. 상기 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.

[58] 상기 규소계 음극 활물질은 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0<x\leq2$), Si-금속합금, 및 Si와 실리콘 산화물 입자(SiO_x, $0<x\leq2$)의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[59] 상기 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있고, 구체적으로 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형일 수 있다.

[60] 상기 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀, 또는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 사용되는 단위전지일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[61] 실시예

[62]

[63] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[64]

[65] 제조예

[66] 실리콘 70 중량%, 흑연계 도전재 20 중량%, 폴리아크릴산(PAA) 바인더 10 중량%로 구성된 음극 슬러리를 10 ㎛ 두께의 구리 호일 위에 도포 후 60℃에서 건조하여 1.5 g/cc로 압연한 다음 130℃에서 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 동시에 리튬 니켈코발트망간 산화물(NCM622) 95 중량%와 카본블랙 2 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 3 중량%로 구성된 양극 슬러리를 15 ㎛ 두께의 알루미늄 호일 위에 도포 후 60℃에서 건조하여 3.5 g/cc로 압연한 다음 130℃에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 제조된 양극 및 음극을 12 ㎛ 두께의 분리막과 함께 접합하고 라미네이션하여 제작된 여러 장의 바이셀을 적층하여 파우치형 전지(A 내지 J)를 제작하였다. 제작된 파우치형 전지 A 내지 J는 각각 전해액 주액 후 웨팅(wetting) 시간을 거쳐 화성 공정을 통하여 4.2 V 내지 3.0 V 범위에서 충방전이 수행되었으며, 이후 80 사이클까지 0.5 C/0.5 C 사이클을 진행하였다.

[67]

[68] 실시예 1

[69] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 A를 도 1 및 2에 나타낸 바와 같은 이차전지 용량 회복 장치의 클램핑(clamping) 부에 체결한 후, 압력을 1 kg/cm^{2}로 정압 설정하고 60℃로 가열온도를 세팅하여 상기 파우치형 전지의 외부면을 가압 및 가열하였다. 상기 가압 및 가열을 약 30분간 유지하여 온도 안정화 이후, 전지 정격 용량의 0.1 C의 속도로 충방전을 5회 진행하였다. 이 후 상기 클램핑 부에서 파우치형 전지를 탈거하여 상온 조건에서 수명 특성 평가를 계속 진행하였다.

[70]

[71] 실시예 2

[72] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 B를 클램핑 부에 체결하고, 압력을 3 kg/cm^{2}로 정압 설정한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[73]

[74] 실시예 3

[75] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 C를 클램핑 부에 체결하고, 압력을 100 g/cm^{2}로 정압 설정한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[76]

[77] 실시예 4

[78] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 D를 클램핑 부에 체결하고, 압력을 30 kg/cm^{2}로 정압 설정한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[79]

[80] 실시예 5

[81] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 E를 클램핑 부에 체결하고, 가열 온도를 30℃로 설정한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[82]

[83] 실시예 6

[84] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 F를 클램핑 부에 체결하고, 가열 온도를 80℃로 설정한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[85]

[86] 실시예 7

[87] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 G를 클램핑 부에 체결하고, 1.0 C로 5회 충방전한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[88]

[89] 비교예 1

[90] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 H를 가열을 하지 않고 가압만 한 채로 5회 충방전한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[91]

[92] 비교예 2

[93] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 I를 가압을 하지 않고 가열만 한 채로 5회 충방전한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 수명 특성 평가를 진행하였다.

[94]

[95] 비교예 3

[96] 상기 제조예에서 제조된 파우치 전지 J를 이용하여 이차전지 용량 획복 장치의 도움 없이 수명 평가를 진행하였다.

[97]

[98] 실험예

[99] 상기 실시예 및 비교예의 파우치형 전지에 대한 수명 특성 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, 실시예 1의 전지의 사이클에 따른 용량 잔존율을 도 3에 나타내었다.

[100]

[101] [표1]

	전지의 종류	1 cycle	80 cycle	81 cycle(이차전지 용량 회복 장치 체결 후 첫 사이클)	86 cycle<그래프상 82 cycle>(이차전지 용량 회복 장치 탈거 후 첫 사이클)	200 cycle
실시예 1	A	3740 mAh	750 mAh	3710 mAh	3730 mAh	3685 mAh
실시예 2	B	3745 mAh	730 mAh	3715 mAh	3735 mAh	3690 mAh
실시예 3	C	3755 mAh	725 mAh	3145 mAh	2885 mAh	2730 mAh
실시예 4	D	3750 mAh	720 mAh	3620 mAh	3580 mAh	3225 mAh
실시예 5	E	3745 mAh	730 mAh	3705 mAh	3435 mAh	3185 mAh
실시예 6	F	3755 mAh	745 mAh	3830 mAh	3420 mAh	3395 mAh
실시예 7	G	3745 mAh	755 mAh	3550 mAh	3600 mAh	385 mAh
비교예 1	H	3735 mAh	715 mAh	2875 mAh	2285 mAh	1535 mAh
비교예 2	I	3745 mAh	735 mAh	455 mAh	435 mAh	315 mAh
비교예 3	J	3760 mAh	720 mAh	380 mAh	350 mAh	150 mAh

[102] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예와 같이 가열 가압이 이루어지는 경우, 이차전지 용량 회복 장치의 클램핑 부 체결 이후 용량이 즉시 회복하는 것을 알 수 있었으며, 86 사이클 이후 전지를 장치에서 탈거한 이후에도 안정적으로 수명 특성이 유지됨을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 1의 경우, 가열 없이 가압만 이루어져 상대적으로 용량 회복 정도가 부족하였으며, 비교예 2의 경우 가압 없이 가열만이 이루어져 용량 회복 정도가 미미하였다. 한편, 실시예 7의 경우, 충방전 속도를 1.0 C으로 증가시킨 것으로, 실시예 1 내지

6과 마찬가지로 이차전지 용량 회복 장치의 클램핑 부 체결 이후 용량이 즉시 회복하는 것을 알 수 있었으며, 86 사이클 이후 전지를 장치에서 탈거한 이후에도 안정적으로 수명 특성이 유지되었음을 확인할 수 있었다. 다만, 200 사이클 이후의 용량은 감소하여 퇴화된 이차전지에 대한 충방전 속도를 일정 값 이내로 하여야 더욱 우수한 효과를 발휘할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[103] [부호의 설명]

[104] 10: 이차전지 11, 12: 전극 리드

[105] 100: 클램핑 부 110: 상부 프레스

[106] 120: 하부 프레스 130: 실린더

[107] 140: 압력조절부 200: 충방전 부

[108] 210: + 단자 220: - 단자

청구범위

[청구항 1] (1) 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 준비하는 단계;
(2) 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 가압하여 상기 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막이 압착되도록 하며 가열하는 단계; 및
(3) 상기 가압 및 가열이 이루어진 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전하는 단계를 포함하는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 가압은 100 g/cm^2 내지 100 kg/cm^{2}의 압력으로 이루어지는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 가열은 25℃ 내지 80℃의 온도 범위로 이루어지는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 대한 충방전은 0.5 C 이하의 충방전 속도로 이루어지는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 대한 충방전은 1회 내지 10회 이루어지는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지는 규소계 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 가압 및 가열이 이루어진 퇴화된 이차전지를 충방전하는 과정에서 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 규소계 음극 활물질들 간의 전기적 연결의 회복이 이루어지는, 이차전지 용량 회복 방법.

[청구항 7] 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 용량을 회복시키기 위한 이차전지 용량 회복 장치로서,
상기 이차전지 용량 회복 장치는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 고정하여 가압 및 가열하기 위한 클램핑(clamping) 부, 및 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 충방전하기 위한 충방전 부를 포함하고,
상기 클램핑(clamping) 부에 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 고정한 후 가압 및 가열하면서 상기 충방전 부를 통하여 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 대한 충방전이 이루어지는, 이차전지 용량 회복 장치.

[청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 클램핑 부는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지의 외면을 가압하여 압착하기 위한 가압부재; 및 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 열을 가하기 위한 가열부재를 포함하는, 이차전지 용량 회복 장치.

[청구항 9] 제 8 항에 있어서,

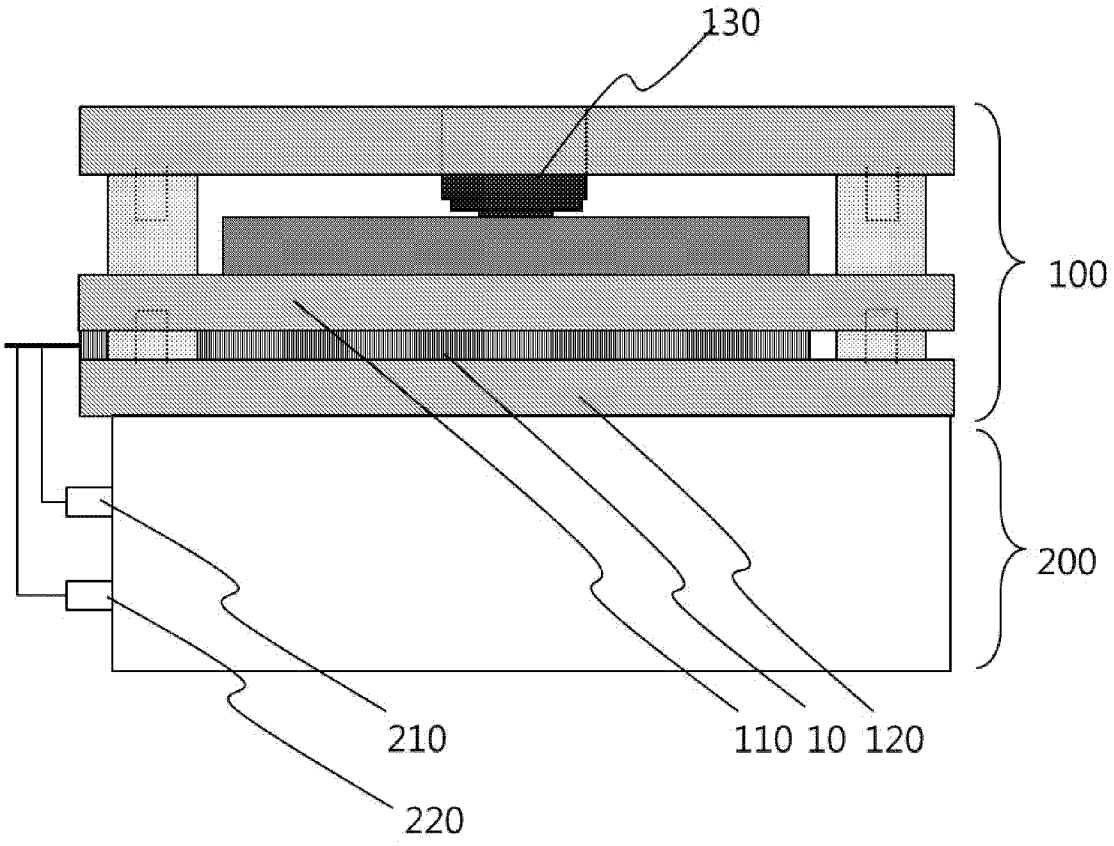
상기 가압부재는 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막과 평행하고 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지를 사이에 두고 대면하는 한 쌍 이상의 가압면을 포함하는, 이차전지 용량 회복 장치.

[청구항 10] 제 7 항에 있어서,

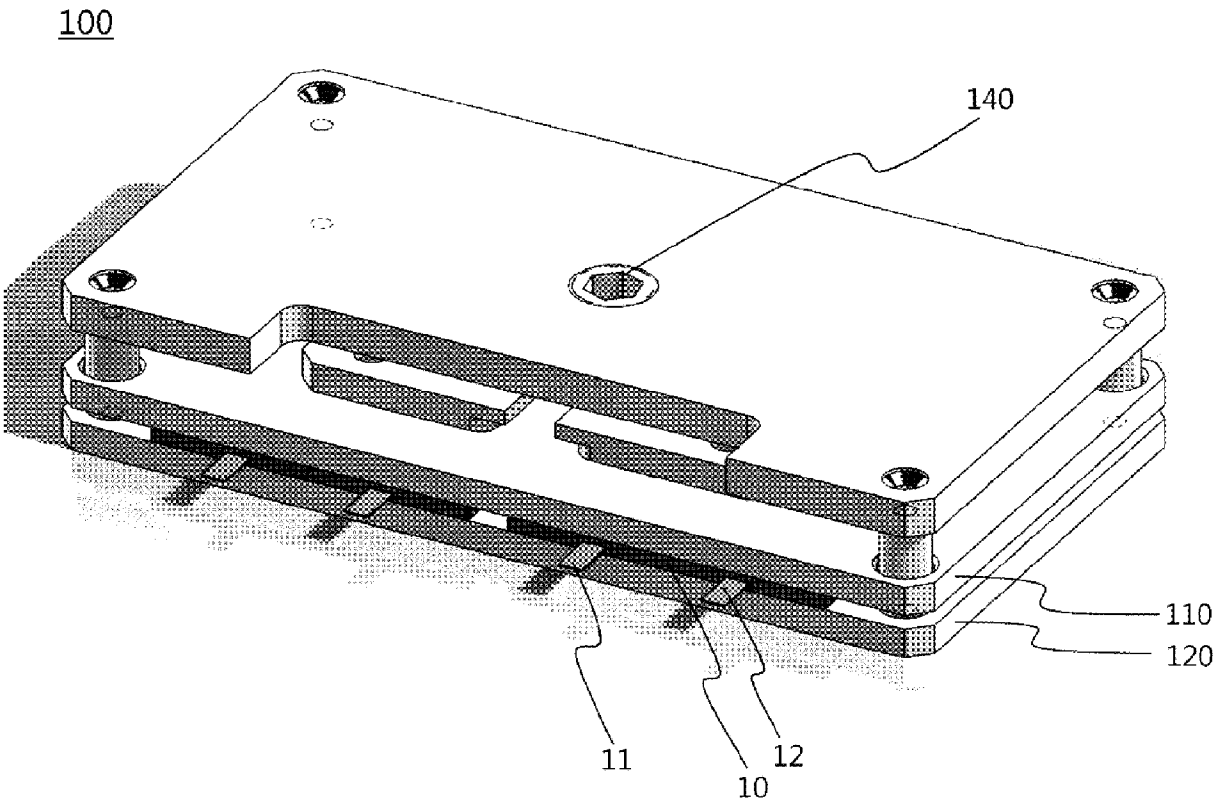
상기 가압에 의해 상기 수명 특성이 퇴화된 이차전지에 포함된 양극, 음극 또는 분리막의 압착이 이루어지는, 이차전지 용량 회복 장치.

WO 2019/164202 PCT/KR2019/001924

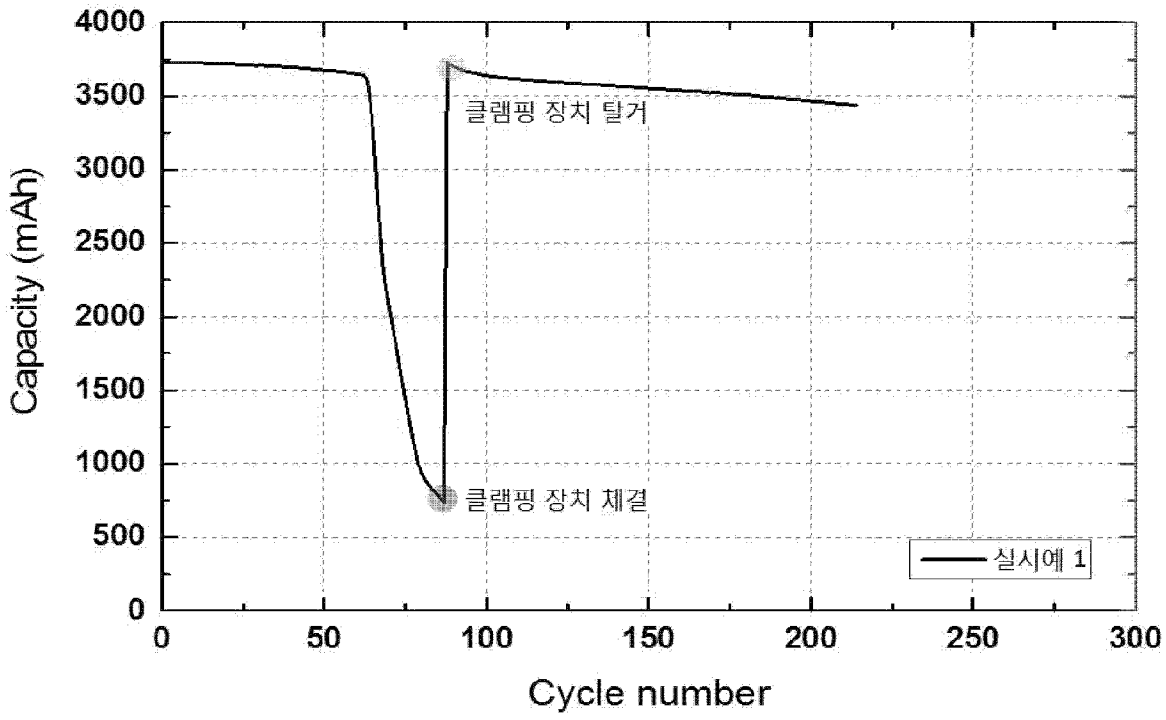
[도1]



[도2]



[도3]


4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Capacity (mAh)
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
클램핑 장치 탈거
클램핑 장치 체결
실시예 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/001924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M 10/42; H01M 10/058; H01M 10/44; H01M 10/48; H01M 2/10; H01M 2/16; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 4/38; H01M 4/485

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: secondary battery, capacity recovery, clamping, pressurization, heating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0000605 A (LG CHEM, LTD.) 03 January 2018 See paragraphs [0005]-[0008], [0034]-[0037], [0096]-[0104] and figures 2-3.	1-5,7
Y		6,8-10
Y	JP 2017-045621 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 02 March 2017 See paragraphs [0020]-[0030], claim 1 and figures 2-4.	6
Y	KR 10-2016-0063278 A (LG CHEM, LTD.) 03 June 2016 See paragraphs [0030]-[0071], claim 1 and figures 1-2.	8-10
A	JP 2017-117637 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 29 June 2017 See paragraphs [0033]-[0052], claim 1 and figures 2-3.	1-10
A	JP 2013-037863 A (DENSO CORP.) 21 February 2013 See paragraphs [0061]-[0069] and figures 1-2.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 MAY 2019 (24.05.2019)	**24 MAY 2019 (24.05.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/001924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0000605 A	03/01/2018	None	
JP 2017-045621 A	02/03/2017	None	
KR 10-2016-0063278 A	03/06/2016	CN 106461386 A	22/02/2017
		KR 10-1783923 B1	10/10/2017
		US 10184778 B2	22/01/2019
		US 2017-0074634 A1	16/03/2017
		WO 2016-085271 A1	02/06/2016
JP 2017-117637 A	29/06/2017	None	
JP 2013-037863 A	21/02/2013	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/001924

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/42; H01M 10/058; H01M 10/44; H01M 10/48; H01M 2/10; H01M 2/16; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 4/38; H01M 4/485

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지, 용량 회복, 클램핑, 가압, 가열

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0000605 A (주식회사 엘지화학) 2018.01.03 단락 [0005]-[0008], [0034]-[0037], [0096]-[0104] 및 도면 2-3 참조.	1-5,7
Y		6,8-10
Y	JP 2017-045621 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2017.03.02 단락 [0020]-[0030], 청구항 1 및 도면 2-4 참조.	6
Y	KR 10-2016-0063278 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.03 단락 [0030]-[0071], 청구항 1 및 도면 1-2 참조.	8-10
A	JP 2017-117637 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2017.06.29 단락 [0033]-[0052], 청구항 1 및 도면 2-3 참조.	1-10
A	JP 2013-037863 A (DENSO CORP.) 2013.02.21 단락 [0061]-[0069] 및 도면 1-2 참조.	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 05월 24일 (24.05.2019)	2019년 05월 24일 (24.05.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이명진
전화번호 +82-42-481-8474

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/001924

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0000605 A	2018/01/03	없음	
JP 2017-045621 A	2017/03/02	없음	
KR 10-2016-0063278 A	2016/06/03	CN 106461386 A	2017/02/22
		KR 10-1783923 B1	2017/10/10
		US 10184778 B2	2019/01/22
		US 2017-0074634 A1	2017/03/16
		WO 2016-085271 A1	2016/06/02
JP 2017-117637 A	2017/06/29	없음	
JP 2013-037863 A	2013/02/21	없음	