



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0101643  
(43) 공개일자 2022년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/66 (2006.01) C01B 32/162 (2017.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/06 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/663 (2013.01)  
C01B 32/162 (2017.08)  
(21) 출원번호 10-2022-7017817  
(22) 출원일자(국제) 2022년11월09일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년05월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/IL2020/051160  
(87) 국제공개번호 WO 2021/095029  
국제공개일자 2021년05월20일  
(30) 우선권주장  
62/935,656 2019년11월15일 미국(US)

(71) 출원인  
토르텍 나노 파이버스 리미티드  
이스라엘 24952 마룻 타시샤 코렌 인더스트리얼  
파크 하나시 허조그 스트리트  
헤페츠 메이르  
이스라엘 2495400 미즈페 하라심 미즈페 하라심  
(72) 발명자  
헤페츠 메이르  
이스라엘 2495400 미즈페 하라심 미즈페 하라심  
마이타브 에어리어  
이스라엘 7566040 리손 레지온 드로르 스트리트  
26  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
최광호

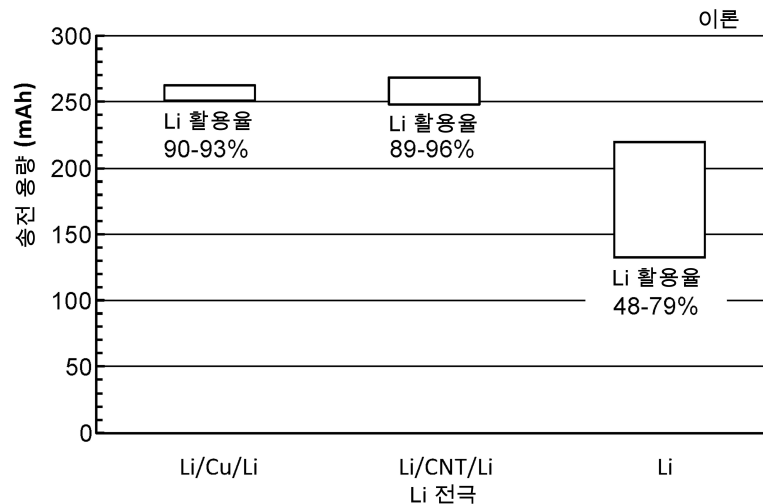
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브(CNT)-금속 복합재를 포함한 리튬전지 성능 개선 방법

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 금속 리튬층과 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극, 적어도 하나의 음극/상대전극, 양극과 적어도 하나의 음극/상대전극 사이에 배치된 적어도 하나의 분리막, 및 전해질을 포함하는 장치와, 이 장치를 형성하는 방법을 제공하는데, 이 장치의 리튬 이용효율은 80% 이상이고, 지지층의 중량은 동일한 치수의 구리 지지층의 30% 미만이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

**H01M 4/0404** (2013.01)

**H01M 4/06** (2013.01)

**H01M 4/382** (2013.01)

**H01M 4/667** (2013.01)

**C01B 2202/22** (2013.01)

**H01M 2004/028** (2013.01)

(72) 발명자

**수르지크 아이반**

이스라엘 4234505 네타냐 데룻 골다 메이어 5/4

**로쉬 호데쉬 일라이**

이스라엘 리숀 레지온 17 해시갈릿 1

**베스트프리드 율리아**

이스라엘 텔 아비브 지르 제텍 7

**알버트 모르**

이스라엘 4950305 페텍 티크바 아인 개념 5

**코자흐케비치, 스타니슬라프**

이스라엘 1224500 키부츠 단 키부츠 단

**헬퍼린 빅터**

이스라엘 3566502 하이파 하바론 허쉬 3/6

**테넨바움 사하르**

이스라엘 1524000 샤드못 데보라 로어 갈릴리 샤드

못 데보라



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a. i) 두께 10~500  $\mu\text{m}$ 의 적어도 하나의 금속 리튬층과, ii) 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극;
- b. 상대전극과 음극 중의 적어도 하나;
- c. 상기 양극과 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나 사이에 배치된 적어도 하나의 분리막; 및
- d. 전해질;을 포함하고,

리튬 이용효율이 80% 이상이며, 상기 지지층의 무게가 같은 치수의 구리 지지층의 30% 미만인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지지층이 CNT층을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 리튬층이 CNT층의 각 측면의 2개의 금속 리튬층을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 CNT층의 두께가 1~50  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 리튬층의 두께가 25~500  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 장치가 두께가 각각 25~500  $\mu\text{m}$ 인 2개의 금속 리튬층과, 두께 1~50  $\mu\text{m}$ 의 CNT층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나가 2개의 상대전극이나 2개의 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 분리막이 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전해질이 EC:DMC(1:1)를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 리튬 이용효율이 88% 이상인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 11

제3항에 있어서, 2개의 리튬층의 두께가 각각 10~500  $\mu\text{m}$ 이고, CNT층의 두께가 1~5  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 2개의 리튬층의 두께가 각각 25~35  $\mu\text{m}$ 이고, CNT층의 두께가 2~4  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 리튬 이용효율이 89~96 %인 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 14

a. i) 두께 10~500  $\mu\text{m}$ 의 적어도 하나의 금속 리튬층과, ii) 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극을 형성하는 단계;

b. 상대전극과 음극 중의 적어도 하나와 상기 양극 사이에 적어도 하나의 분리막을 배치해 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나에서 양극을 분리하는 단계; 및

c. 전해질을 제공하는 단계;를 포함하여,

리튬 이용효율이 80% 이상인 장치를 제공하고, 상기 지지층의 무게가 같은 치수의 구리 지지층의 30% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 지지층이 CNT층을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 금속 리튬층이 CNT층의 각 측면의 2개의 금속 리튬층을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 CNT층의 두께가 1~50  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 금속 리튬층의 두께가 25~500  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 장치가 두께가 각각 25~500  $\mu\text{m}$ 인 2개의 금속 리튬층과, 두께 1~50  $\mu\text{m}$ 의 CNT층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나가 2개의 상대전극이나 2개의 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 분리막이 상기 2개의 상대전극이나 2개의 음극과 상기 양극 사이에 배치된 2개의 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 2개의 분리막이 폴리프로필렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 23

제16항에 있어서, 상기 전해질이 EC:DMC(1:1)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 리튬 이용효율이 88% 이상인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 2개의 리튬층의 두께가 각각 20~40  $\mu\text{m}$ 이고, CNT층의 두께가 1~5  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 2개의 리튬층의 두께가 각각 25~35  $\mu\text{m}$ 이고, CNT층의 두께가 2~4  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 27

제26항에 있어서, 리튬 이용효율이 89~96 %인 것을 특징으로 하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브-금속 복합제품 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 리튬 금속 전지의 성능을 개선하는 방법과 장치에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 전극의 무게와 단위 무게당 에너지 공급 양쪽에서 많은 전력장치가 비효율적이다. 안전 문제는 리튬 배터리, 특히 금속리튬 배터리의 다른 중요한 문제이다.

[0003] 배터리, 축전기 및 연료전지와 같은 전원의 설계를 개선하기 위한 노력이 있었지만, 많은 상용 시스템은 여전히 비효율적이다.

[0004] 1차 리튬 배터리는 금속 리튬 양극을 갖는다. 1차 리튬전지에는 (a) 보빈 전지와 (b) 젤리롤 전지의 2가지 버전이 있다. 보빈 전지는 요금이 낮은 반면 젤리는 중간 내지 높다.

[0005] 1차 리튬 배터리에는  $\text{Li}/\text{SO}_2$ ,  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Li}/\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}/\text{FeS}_2$ ,  $\text{Li}/\text{CF}_x$  등의 여러 화합물이 있다.

[0006] 리튬/망간산화물 시스템의 방전 반응은 아래와 같다:

[0007] 시스템:  $\text{Li}/\text{MnO}_2$

[0008] 전체 반응:  $\text{Li} + \text{Mn}^{(+4)}\text{O}_2 \rightarrow \text{LiMn}^{(+3)}\text{O}_2$

[0009] 양극:  $\text{Li}-\text{e}^- \rightarrow \text{Li}^{(+1)}$

[0010] 음극:  $\text{Mn}^{(+4)}\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{(+3)}\text{O}_2$

[0011] 방전중에 리튬 양극은 산화를 겪는다. 이는 용액에서 금속이 이온으로 바뀌는 것을 의미한다. 리튬 금속의 이론적 용량은 2,080mAh/c.c.이므로 용량 0.2mAh/ $\text{cm}^2$ 인 리튬 전지를 방전하면 리튬 양극의 두께가 (0.2mAh/ $\text{cm}^2$ 당) 1 $\mu\text{m}$  줄어든다.

[0012] 표 1는 1,500mAh의 2개의 상용  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  CR123A 전지들의 전극 사양이다.

표 1

| 제조사 | 셀 타입   | 크기(mm)   | 무게(g) | 전압(V) | 공칭용량<br>mAh |
|-----|--------|----------|-------|-------|-------------|
| H   | CR125A | φ17x34.5 | 20    | 3.0   | 1,500       |
| P   | CR125A | φ17x34.5 | 17    | 3.0   | 1,550       |

[0013]

표 2

| 전지 디자인/<br>제조사 |                     | H       | P         |
|----------------|---------------------|---------|-----------|
| 공칭전지용량         |                     | 1,500   | 1,550     |
| 음극             | MnO <sub>2</sub>    |         |           |
| 길이             | mm                  | 230     | 230       |
| 폭              | mm                  | 25      | 25        |
| 총 두께           | μm                  | 430     | 440       |
| 집전기            |                     | Al mesh | S.S. mesh |
| AM             | mAh/g               | 230     | 240       |
| AL             | mg/cm <sup>2</sup>  | 125     | 120       |
| AM (@ 90%AM)   | mAh/cm <sup>2</sup> | 26      | 26        |
| 양극             | Li metal            |         |           |
| 길이             | mm                  | 230     | 230       |
| 폭              | mm                  | 24      | 24        |
| 총 두께           | μm                  | 180     | 180       |
| 집전기            | Direct tabbing      | No      | No        |
| AM             | mAh/g (theoretical) | 3,860   | 3,860     |
| AM             | mg/cm <sup>2</sup>  | 9.7     | 9.7       |
| AM             | mAh/cm <sup>2</sup> | 37.5    | 37.5      |
| 용량 양극/음극       |                     | 1.44    | 1.44      |

[0014]

[0015] 표 2 여러가지 기준 전지의 비교

[0016] 양극 용량이 음극 용량을 45% 정도 초과한 것을 알 수 있다. 그 이유는 방전 중에 리튬이 점점 더 얇아지고 전극을 따라 실제 전류 밀도가 고르지 않아 리튬이 말단 단자탭에서 분리되거나, 스택/젤리롤의 고르지 않은 압축으로 인해 더 높은 전류 밀도에서 방전되는 일부 다른 양극 영역에서 분리될 수 있다는 사실과 관련이 있다. 용량 손실 외에, 전극을 따라 부분적으로 분리된 리튬의 불규칙성이 간헐적 스파크를 일으켜 전지에 화재를 유발하고 안전을 해칠 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 개선된 리튬 배터리에 대한 충족되지 않은 요구를 감안하여, 개선된 리튬 배터리를 제조하기 위한 안전한 생산 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0018] 발명의 요약

[0019] 본 발명은 적어도 하나의 리튬층과 적어도 하나의 지지층을 포함하는 양극, 적어도 하나의 음극, 양극과 음극 사이에 배치된 적어도 하나의 분리막 및 전해질을 포함하는 장치 및 장치 형성 방법을 제공하며, 이 장치는 리튬 이용효율이 80% 이상이고, 지지층의 무게는 동일한 치수의 구리 지지층의 30% 미만이다.

[0020] 본 발명의 목적은 탄소 나노튜브(CNT)-금속 복합 기관의 구현을 통해 금속 리튬 양극을 갖춘 리튬 배터리의 성

능과 안전성을 개선하는데 있다.

- [0021] 본 발명은 CNT-금속 복합 기재를 포함한 개선된 제품을 제공한다.
- [0022] 본 발명은 CNT-금속 복합 기재를 포함한 경량 제품을 제공하기도 한다.
- [0023] 본 발명은 집전과 물리적 통합을 위한 CNT-금속 복합 기재를 포함한 개선된 제품도 제공한다.
- [0024] 본 발명은 인장강도가 높으면서도 경량, 전도성, 얇은 기재의 복합 재료를 포함한 개선된 제품도 제공한다.
- [0025] 본 발명은 집전용 CNT-금속 복합 기재를 포함한 경량 제품도 제공한다.
- [0026] 본 발명은 CNT-금속 복합 기재를 포함한 제품의 생산방법도 제공한다.
- [0027] 본 발명은 집전용 CNT 금속 복합 기재를 포함한 제품의 생산방법도 제공한다.
- [0028] 본 발명은 효율적인 집전 방법과 장치를 제공하기도 한다.
- [0029] 본 발명은 중량을 줄이고, 효율적인 전류 수집을 위한 개선된 방법 및 장치도 제공한다.
- [0030] 본 발명은 고효율 집전 방법과 시스템도 제공한다.
- [0031] 본 발명은 경량 고효율 집전 방법과 장치도 제공한다.
- [0032] 실시예
- [0033] 본 발명의 장치는,
- [0034] a. i) 두께 10~500  $\mu\text{m}$ 의 적어도 하나의 금속 리튬층과, ii) 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극;
- [0035] b. 상대전극과 음극 중의 적어도 하나;
- [0036] c. 상기 양극과 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나 사이에 배치된 적어도 하나의 분리막; 및
- [0037] d. 전해질;을 포함하고,
- [0038] 리튬 이용효율이 80% 이상이며, 지지층의 무게가 같은 치수의 구리 지지층의 30% 미만이다.
- [0039] 이 지지층이 CNT층을 포함할 수 있다.
- [0040] 또, 금속 리튬층이 CNT층의 각 측면의 2개의 금속 리튬층을 포함할 수도 있다.
- [0041] 또, CNT층의 두께가 1~50  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0042] 또, 금속 리튬층의 두께가 10~500  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0043] 또, 본 발명의 장치가 두께가 각각 10~500  $\mu\text{m}$ 인 2개의 금속 리튬층과, 두께 1~50  $\mu\text{m}$ 의 CNT층을 더 포함할 수도 있다.
- [0044] 이 경우, 상대전극과 음극 중의 적어도 하나가 2개의 상대전극이나 2개의 음극을 포함할 수 있다.
- [0045] 또, 분리막이 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [0046] 전해질은 EC:DMC(1:1)처럼 리튬이온 전지에 사용되는 일반 전해질일 수 있다.
- [0047] 리튬 이용효율은 88% 이상일 수 있다.
- [0048] 또, 2개의 리튬층의 두께가 각각 10~500  $\mu\text{m}$  또는 25~35  $\mu\text{m}$ 이고, CNT층의 두께가 1~5  $\mu\text{m}$  또는 2~4  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0049] 이 경우, 리튬 이용효율이 89~96 %일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 방법은,
- [0051] a. i) 두께 10~500  $\mu\text{m}$ 의 적어도 하나의 금속 리튬층과, ii) 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극을 형성하는 단계;
- [0052] b. 상대전극과 음극 중의 적어도 하나와 상기 양극 사이에 적어도 하나의 분리막을 배치해 상기 상대전극과 음극 중의 적어도 하나에서 양극을 분리하는 단계; 및
- [0053] c. 전해질을 제공하는 단계;를 포함하여,

- [0054] 리튬 이용효율이 80% 이상인 장치를 제공하고, 지지층의 무게가 같은 치수의 구리 지지층의 30% 미만이다.
- [0055] 이 방법에서, 지지층이 CNT층을 포함할 수 있다.
- [0056] 또, 금속 리튬층은 CNT층의 각 측면의 2개의 금속 리튬층을 포함할 수 있다.
- [0057] CNT층의 두께는 1~50  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0058] 금속 리튬층의 두께는 10~500  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0059] 또, 본 발명의 방법에서, 이 장치는 두께가 각각 10~500  $\mu\text{m}$ 인 2개의 금속 리튬층과, 두께 1~50  $\mu\text{m}$ 의 CNT층을 더 포함할 수 있다.
- [0060] 또, 상대전극과 음극 중의 적어도 하나가 2개의 상대전극이나 2개의 음극을 포함할 수 있다.
- [0061] 또, 분리막이 상기 2개의 상대전극이나 2개의 음극과 상기 양극 사이에 배치된 2개의 분리막을 포함할 수도 있다.
- [0062] 이때, 2개의 분리막이 폴리프로필렌을 포함할 수 있다.
- [0063] 또, 전해질이 EC:DMC(1:1)를 포함할 수 있다.
- [0064] 리튬 이용효율이 88% 이상일 수 있고, 이때 2개의 리튬층의 두께가 각각 10~500  $\mu\text{m}$ 나 25~35  $\mu\text{m}$ 이고 CNT층의 두께는 1~50  $\mu\text{m}$ 나 2~4  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0065] 한편, 리튬 이용효율이 89~96% $\pm$ 4%일 수도 있다.
- [0066] 또, 지지층의 무게가 같은 치수의 구리 지지층의 25, 20 또는 15% 미만일 수 있다.
- [0067] 또, CNT층이 2개일 수도 있다.
- [0068] 또, CNT층에 활물질이 코팅/도포될 수도 있다.
- [0069] 또, 장치의 전원으로 배터리, 커패시터 또는 연료전지를 사용할 수도 있다.
- [0070] 또, 음극/상대전극 집전체가 알루미늄, 금, 백금, 구리 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0071] 또, 기관 지지체에 대한 Li-금속 결합/적용 단계는 물리적 방법, 화학적 방법, 집착, 전기적 방법, 비전기적 방법 등의 방법을 포함할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0072] 도 1A는 리튬-구리 양극(Li-Cu-Li)를 형성하는 방법의 개략도;
- 도 1B는 리튬-CNT-지지 양극(Li-CNT-Li)을 형성하는 방법의 개략도;
- 도 1C는 리튬 기준 양극을 형성하는 방법의 개략도;
- 도 1D는 리튬층의 중앙 및 말단 태빙을 위한 옵션들을 나타낸 도면;
- 도 2A는 도 1A의 리튬-구리 양극(Li-Cu-Li) 및 2개의 흑연 상대전극을 포함하는 장치를 형성하는 방법의 개략도;
- 도 2B는 도 1B의 리튬-CNT 지지 양극(Li-CNT-Li) 및 2개의 흑연 상대전극을 포함하는 장치를 형성하는 방법의 개략도;
- 도 2C는 도 1C의 리튬 기준 양극 및 2개의 흑연 상대전극을 포함하는 장치를 형성하는 방법의 개략도;
- 도 3A는 도 1A의 리튬-Cu 지지 양극을 갖는 도 2A의 장치의 4개 전지의 실험적 전압-용량 차트;
- 도 3B는 도 1B의 리튬-CNT 지지 양극을 갖는 도 2B의 5개 전지의 실험적 전압-용량 차트;
- 도 3C는 도 1C의 리튬 기준 양극을 갖는 도 2C의 장치의 5개 전지의 실험적 전압-용량 차트;
- 도 4는 도 2A의 Li-Cu-Li 장치, 도 2B의 Li/CNT/Li 장치 및 도 2C의 기준 Li 장치의 충전 용량 그래프;
- 도 5A는 Li-CNT-Li 파우치 전지를 형성하는 방법의 순서도;

도 5B는 Li-Cu-Li 파우치 전지를 형성하는 방법의 순서도;

도 5C는 Cu 호일-Li-Cu 호일 기준 파우치 전지를 형성하는 방법의 순서도;

도 6A는 Li 잔류물이 제거된 (도 2A 및 도 3A의 Li-Cu-Li 장치와 같은 전지의 방전 후) 구리기관에서 사진;

도 6B는 Li 잔류물이 제거된 (도 2B, 3B의 Li-CNT-Li 장치와 같은 전지의 방전 후) CNT 기관의 사진; 및

도 6C는 Li-CNT-Li 장치의 전지 방전 후, Li 양극의 원래 폭과 사진에 나타난 최종 폭을 비교한 사진.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

### 정의

리튬 이용효율은 전지의 전달용량을 이론적으로 계산된 최대값으로 나눈 백분율에 100을 곱한 값을 의미한다.

본 발명은 적어도 하나의 리튬층과 적어도 하나의 지지층을 갖춘 양극, 상대전극과 음극 중의 적어도 하나, 양극과 상대전극/음극 중의 적어도 하나 사이에 배치된 적어도 하나의 분리막 및 전해질을 포함하는 장치와 기기를 형성하는 방법을 제공하고, 이 장치의 리튬 이용효율은 80% 이상이고, 지지층의 무게는 동일한 치수의 구리 지지층의 30% 미만이다.

본 발명은 CNT 기반 기재를 포함한 개선된 제품, CNT 기반 기재를 포함한 경량 제품, CNT 기반 기재를 포함한 제품의 생산 방법도 제공한다.

본 발명이 리튬 1차 및/또는 2차 리튬이온 배터리(LIB나 LB)를 포함하지만, 이에 제한되지 않고 다른 배터리/전극유형이나 전술한 어떤 장치에도 적용할 수 있다. 일반 금속-리튬 전지는 리튬 음극(양극)과 황기반/산화물 양극(음극)을 포함한다. 음극(양극)은 금속리튬으로 구성되고, 양극(음극)은 일반적으로 알루미늄 집전체에 지지된 황기반/산화물 활물질로 구성된다.

활물질은 화학에너지를 공급하는 집전체에 증착된 물질로, 양극의 활물질은 리튬이고 음극의 활물질은 황기반이나 산화물일 수 있다.

음극과 양극은 분리막 재료로 감싸여, 젤리롤이나 스택으로 감기거나 적층되어 원통형, 프리즘형 또는 파우치형 용기에 삽입된다. 일반적으로 전극은 외부 접점을 이루도록 탭 형상이고, 전해질이 전지에 추가된 다음 전지가 밀봉되고 전기화학적 형성이 된다.

도 1A는 본 발명의 실시예에 따른 리튬-구리 양극(110)을 형성하는 방법(100)의 개략도이다. 양극(110)의 구리(Cu)층(102)은 지지층과 구리탭(112) 및 직사각형 전도 구리층을 형성하는 형상으로 절단된다. 이 구리층은 공지의 방법으로 2개의 주변 리튬(Li)층(104,106)과 결합되어 Li-Cu-Li 샌드위치 양극(110)을 형성한다.

도 1B는 본 발명의 리튬-CNT-지지 양극(160)을 형성하는 방법(150)의 개략도이다.

양극(160)은 구리탭(158)과 직사각형 CNT층 형상으로 절단된 CNT층(152)을 포함한다. CNT층은 공지의 방법으로 2개의 주변 리튬(Li)층(154,156)과 결합되어 Li-CNT-Li 샌드위치 양극(160)을 형성한다.

도 1C는 본 발명의 리튬 기준 양극(170)을 형성하는 방법의 개략도이다.

리튬 기준 양극(170)은 하나 이상의 구리호일층을 포함하거나 않을 수 있으며 일반적으로 구리탭(158)을 포함하고, 주변의 2개의 분리막(202,204)과 2개의 상대전극인 음극(230)에 결합되며, 음극 각각은 일반적으로 활성 음극 재료(210)와 알루미늄 집전체(220)를 포함한다.

도 1D는 다른 옵션(190)으로 리튬층(104)의 중앙에 구리탭(192)이 있는 중앙 태빙을 보여준다. 또다른 옵션으로 리튬층(104) 단부에 탭(194)을 두는 단부 태빙도 있다. 전술한 용량손실과 안전위험을 피하기 위해, 얇은 구리 호일 위에 리튬을 감을 수 있다(도 1A 참조). 구리는 리튬호일의 기계적 무결성을 보장하기는 하지만, 중량을 상당히 높여 전지의 비에너지를 낮춘다.

도 2A는 도 1A의 Li-Cu-Li 샌드위치 양극(110)과 2개의 상대전극(230,230)을 포함하는 장치(250)를 형성하는 방법(200)의 개략도이다. 2개의 분리막(202,204)이 샌드위치 양극에 접합/압착된 뒤, 알루미늄 집전체(220)에 활물질층(210)이 있는 2개의 상대전극(230)이 분리막의 다른면에 각각 추가된다.

도 2B는 도 1B의 Li-CNT-Li 샌드위치 양극(160)과 2개의 상대전극(230,230)을 포함하는 장치(260)를 형성하는 방법(240)의 개략도이다. 2개의 분리막(202,204)이 Li-CNT-Li 샌드위치 양극에 접합/압착된 뒤, 알루미늄 집전



체(220)에 활물질 음극층(210)이 있는 2개의 상대전극(230)이 분리막의 다른면에 각각 추가된다.

- [0088] 도 2C는 도 1C의 리튬 기준 양극(170)과 2개의 상대전극(230,230)을 포함하는 장치(270)를 형성하는 방법(270)의 개략도이다.
- [0089] 2개의 분리막(202)이 리튬 기준 양극(170)에 접합/압착된 뒤, 알루미늄 집전체(220)에 활물질 음극층(210)이 있는 2개의 상대전극(230)이 분리막의 다른 면에 각각 추가된다.
- [0090] 실제 전지에서는 리튬에 대한 상대전극이 A1 C.C.의 음극이다.
- [0091] 본 발명의 개념을 증명하기 위한 특정 실험에서 흑연 상대전극을 사용했고, 도 3A-C, 4는 실험 결과를 보여준다.
- [0092] 실시예
- [0093] 3개 전지 그룹: 구리 호일의 양면에 리튬 양극이 지지된 그룹 A(도 3A); CNT 매트(210)의 양면에 리튬 양극이 지지된 그룹 B(도 3B); 리튬 양극이 지지되지 않은 그룹 C(도 3C)이 있는데; 모든 그룹의 상대전극은 설계 매개변수내에서 최대의 리튬 방전/소비를 보장하기 위해 리튬 전극 용량 이상의 용량을 갖는 흑연 전극이다.
- [0094] 도 3A는 도 1A의 Li-Cu-Li 샌드위치 양극(110)의 전압-용량 실험 그래프로, 전지(250)(+전해질, 파우치에 보관)를 사용한 4개 실험결과를 보여준다. -0.5V의 전압에 도달하고 축적 용량을 계속 기록하는 (과방전되고 전해질 산화를 시작하는) 전지(250)에 대해 5mA 전류에서 정전류 분극이 수행되었다. Li/Cu/Li 전지에서 빼낸 용량범위는 약 250-260mAh였고, Li 활용율이 90-93% 정도로 나타났다(도 4 참조).
- [0095] 도 3B는 도 1B의 Li-CNT-Li 샌드위치 양극(160)의 전압-용량의 실험 그래프로, 전지(260)(+전해질, 파우치에 보관)를 사용한 5개 실험결과를 보여준다. -0.5V의 전압에 도달하고 축적 용량을 계속 기록하는 (과방전되고 전해질 산화를 시작하는) 전지에 대해 5mA 전류에서 정전류 분극이 수행되었다. Li/CNT/Li 전지에서 빼낸 용량범위는 약 250-270mAh였고, Li 활용율이 약 89-96% 정도로 나타났다(도 4 참조).
- [0096] 도 3C는 도 1C의 리튬 기준 양극(170)의 전압-용량의 실험 그래프로, 2차전지(270)(+전해질, 파우치에 수용)를 사용하여 5개 방전실험을 했다. -0.5V의 전압에 도달하고 축적 용량을 계속 기록하는 (과방전되고 전해질 산화를 시작하는) 전지에 대해 5mA 전류에서 정전류 분극이 수행되었다. 기준 전지에서 빼낸 용량범위는 약 130-220mAh였고, Li 활용율이 48-79% 정도로 나타났다(도 4 참조).
- [0097] 도 3C에서 보듯이, 축적된 용량의 확산과 표준편차는 도 3B의 Li/CNT/Li 전지와 도 3A의 Li/Cu/Li 전지(250)보다 기준전지(270)에서 훨씬 더 컸다. 이는 기준 전지에 비해 양극(110)이 있는 전지(250)와 양극(160)이 있는 전지(260)에서 리튬을 훨씬 더 잘 활용함을 의미한다. 즉, 선행 기술에 비해 본 발명의 전지가 경제적, 환경적 장점을 갖는다. 또, 본 발명의 전지는 선행 기술 전지에 비해 과량 리튬에 대한 요구가 더 적다. 이런 절감량은 총 잉여리튬의 12-100%, 12-30% 또는 12-50%일 수 있다.
- [0098] 도 4는 도 2A의 Li-Cu-Li 전지(250), 도 2B의 Li/CNT/Li 전지(260) 및 도 2C의 기준 Li 전지(270)의 송전 용량의 그래프이다.
- [0099] 리튬 이용효율
- [0100] 리튬의 이론적 최대용량은  $3,830\text{mAh/g} = 2,070\text{nAh/cc}$ 이다. 실제 이용은 여러 요인에 좌우된다. 상대전극의 용량이 리튬의 용량을 초과하는 전지에서 리튬이용율이 측정된다.
- [0101] 따라서, 리튬 이용률 = 송전 용량/이론 용량;
- [0102] 리튬 이용효율 % = 송전 용량/이론 용량 x 100.
- [0103] CNT나 구리기관이나 백분을 사용하면 단락, 스파크 및 리튬 분해를 최소화하여 전지의 안전사용을 높일 수 있다. 그러나, CNT 기관은 표 3의 실시예에서 전지에 상당한 중량 이점(경량)을 가져온다. 리튬양극이 새것이면 리튬의 물리적 무결성을 보장하는데 추가로 30-100%의 리튬이 필요하고, 추가 용량을 뒷받침하는 구리나 CNT가 없어진다. 따라서, 전극 두께와 관련하여 구리나 CNT 지지체를 사용하면 양극 두께를 줄여, 그만큼 용량이 늘어난 기다란 전극을 권취할 수 있다. 그러나 구리는 두께/부피 증가와 관련해 분명한 이점이 있지만, 리튬 지지체는 중량증가를 가져와 특정 에너지에 악영향을 미치므로 구리를 사용한다.
- [0104] 리튬의 지지 기관으로 CNT 매트를 사용하면 기계적 지지력은 구리와 같지만, 무게에 미치는 영향은 최소화된다.



또, 부드러운 리튬에 CNT 매트가 매립되므로, 두께에 미치는 영향도 최소화된다.

- [0105] 도 5A는 Li-CNT-Li 파우치 전지(260)의 형성 방법(500)의 순서도이다(도 2B 참조).
- [0106] 탄소-나노튜브(CNT) 매트 제조 단계(502)에서, 여러 기체성분들이 반응기에 주입된다. 반응기는 900~1600 °C의 용광로 내부에 있다. 기체성분들로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 포화/불포화 탄화수소 등이 있다. 다른 기체성분으로 페로센과 같은 촉매나 촉매전구체가 있다. 헬륨, 수소, 질소 및 이들의 조합과 같은 캐리어 가스가 일반적으로 사용된다. 경우에 따라, 이 공정을 부유촉매 CVD(화학기상증착) 공정이라 한다.
- [0107] 촉매는 가스에서 탄소 원자를 추출할 때의 활성화 에너지를 낮추고, 탄소 나노튜브는 나노입자 형태일 수 있는 촉매 상단에서 핵형성을 시작한다. 관형 반응기 안으로 더 들어간 CNT는 반응기에서 나가는 에어로겔 형태로 입계 질량이 형성될 때까지 계속 늘어난다. 에어로겔 물질은 좌우로 움직이는 회전 드럼에 모인다. 회전 드럼의 회전 속도와 기타 공정 조건 및 지속시간은 탄소 나노튜브 매트 최종 두께와 특성을 결정한다. CNT 매트의 두께는 10-150 $\mu$ m 정도이다.
- [0108] 양극 형성 단계(504)에서, 도 1B의 리튬-CNT 매트-리튬 샌드위치가 형성되고 구리탭(158)을 추가해 LI-CNT-LI 샌드위치 양극(160)을 형성한다.
- [0109] 양극 분리 단계(506)에서, LI-CNT-LI 샌드위치 양극의 양면에 하나씩 2개의 분리막(202)이 추가된다.
- [0110] 파우치 형성 단계에서, 샌드위치 LI-CNT-LI 전지(265)를 형성하기 위해 각각의 분리막 외부에 하나씩 2개의 주변 상대전극(230)이 먼저 추가되고(도 2B 참조), 이어서 샌드위치 전지가 파우치(267)에 도입된다.
- [0111] 전해질 제공 단계(510)에서, 전해질(268)을 파우치에 첨가해 기능성 LI-CNT-LI 파우치 전지(269)를 만든다.
- [0112] 이제 Li-Cu-Li 파우치 전지 형성 방법의 순서도(550)인 도 5B에 대해 설명한다.
- [0113] 구리기판 획득 단계(552)에서 구리기판을 도 1A에 따라 구매/제조하고, 샌드위치 양극 형성 단계(552)에서 2개의 리튬층을 구리기판에 결합해 Li-Cu-Li 샌드위치 양극(110)을 형성한다(도 1A 참조).
- [0114] 그 후, 2개의 분리막(202)을 양극 분리 단계(556)에서 LI-Cu-LI 샌드위치 양극의 측면에 하나씩 추가한다.
- [0115] 파우치 형성 단계(558)에서, 먼저 2개의 주변 상대전극(230)을 추가하되(도 2A), 분리막 외면에 각각 추가해 샌드위치 LI-Cu-LI 전지(250)를 형성한 뒤, 샌드위치 전지를 파우치(257)에 도입한다.
- [0116] 전해질 제공 단계(560)에서, 전해질(258)을 파우치에 첨가해 기능성 Li-Cu-Li 파우치 전지(259)를 만든다.
- [0117] 이제 Li 기준 파우치전지(579) 형성 방법(570)의 순서도인 도 5C에 대해 설명한다.
- [0118] 리튬기판 획득단계(572)에서, 리튬기판을 제조하거나 구매한다.
- [0119] 태빙 단계(574)에서, 1개 이상의 구리탭(172)을 추가해 기준 Li 양극(170, 도 1C)을 완성한다.
- [0120] 양극 분리 단계(576)에서 기준 양극의 측면에 하나씩 2개의 분리막(202)이 추가된다.
- [0121] 기준 파우치 형성 단계(578)에서, 분리막 외면에 하나씩 2개의 주변 상대전극(230)을 추가해 기준 장치(270)를 형성한다(도 2C 참조). 그 후 기준 장치가 파우치(267)에 도입된다.
- [0122] 전해질 제공 단계(580)에서, 전해질(268)을 파우치에 추가해 기능성 기준 Li 파우치 전지(299)를 만든다.
- [0123] 도 6A는 Li 잔류물이 제거된, (도 2A의 Li-Cu-Li 전지에서의 사용 후) 구리기판(602)의 사진(600)이다.
- [0124] 도 6B는 Li 잔류물이 제거된, (도 2B의 Li-CNT-Li 전지에서의 사용한 후) 구리탭(624) 달린 CNT 기판(622)의 사진(620)이다.
- [0125] 도 6C는 분리막(656)에서 촬영된, Li 양극의 원래 폭(652)과 최종 폭(653)을 비교한 Li 양극(654)의 사진(650)이다.
- [0126] 실시예
- [0127] 리튬 두께를 1 $\mu$ m 줄일 때마다 용량을 0.2mAh/cm<sup>2</sup>씩 늘릴 수 있다. 따라서, 위의 전지를 참조하면, 6-10 $\mu$ m의 구리 배킹을 사용하면, 리튬 용량이 37.5mAh/cm<sup>2</sup> 아닌 26-28mAh/cm<sup>2</sup> 음극과 균형을 이뤄, 구리두께를 고려해 리튬 두께를 약 50 $\mu$ m 또는 전체적으로 약 40 $\mu$ m 줄일 수 있다. 따라서 180 $\mu$ m 리튬 양극이 아닌, 전체 50 $\mu$ m의 리튬-구리 양극으로도 성능은 같고 안전도를 현저히 높일 수 있다.

[0128] 표 3는 표시된 치수를 갖는 내부 젤리롤을 갖는 특정 원통형 전지와, 순수 Li, 구리 지지체를 갖춘 Li 및 CNT 지지체를 갖춘 Li를 사용한 1차 Li-금속 전지의 중량을 비교한 것이다.

표 3

|                       |                     | 순수 리튬           | 지지된 Li/X/Li |       |            |
|-----------------------|---------------------|-----------------|-------------|-------|------------|
|                       |                     |                 | X=구리        |       | X<br>= CNT |
| 송전 비용량                | mAh/cm <sup>2</sup> | 26              |             |       |            |
| 음극 비용량                | mAh/cm <sup>2</sup> | 26              |             |       |            |
| 양극 비용량                | mAh/cm <sup>2</sup> | 37-40           | 28          |       |            |
| Li 두께                 | μm                  | 185-200         | 140         |       |            |
| 기판 두께                 | μm                  | 0               | 6           | 10    | 2-3        |
| 전체 양극 두께              | μm                  | 185-200         | 146         | 150   | 143        |
| Li 무게                 | mg/cm <sup>2</sup>  | 9.7-10.8        | 7.6         |       |            |
| 기판 무게                 | mg/cm <sup>2</sup>  | 0               | 5.3         | 8.9   | 0.35       |
| 전체 양극 무게              | mg/cm <sup>2</sup>  | 9.7-10.8        | ~13         | 16.5  | ~8         |
| 원통형 전지                |                     | φ 17mm / H 32mm |             |       |            |
| 전극 폭                  | cm                  | 2.5             |             |       |            |
| 전극 길이                 | cm                  | 23              | 26          | 25    | 27         |
| 전극 면적                 | cm <sup>2</sup>     | 57.5            | 65          | 62.5  | 67.5       |
|                       |                     |                 |             |       |            |
| 전지 용량                 | mAh                 | 1,495           | 1,690       | 1,625 | 1,755      |
| 전지 무게 *               | gram                | 14.4            | 15.8        | 16.2  | 15.4       |
| 비에너지 (@ 2.8V<br>Nom.) | Wh/kg               | 290             | 300         | 280   | 320        |
| 추가 비에너지               |                     |                 |             | +14%  |            |
|                       |                     |                 |             | +7%   |            |
|                       |                     |                 |             | +10%  |            |

[0129]

[0130] \* 무게 - 케이스를 제외한 모든 요소 포함:

[0131] 요소에 포함되는 것

[0132] - 전해질

[0133] - 음극 + Al C.C

[0134] - 분리막

[0135] - 양극

[0136] a) 50% 추가 용량에서 순수 Li

[0137] b) 6/10μm의 Cu C.C.에서 음극 용량에 비해 5-7% 추가 용량의 Li

[0138] c) CNT C.C.의 음극 용량에 비해 5-7% 추가 용량의 복합 리튬.

[0139] 3가지 유형의 리튬 양극을 포함한 Li 1차전지로 한 실험에 의하면, 전지를 포함한 Li-CNT의 성능이 Li-10μm 구리를 포함한 성능과 동일함이 밝혀졌다(도 4 참조). 과량의 리튬이 없는 다른 2 그룹과 동일한 두께의 순수 리

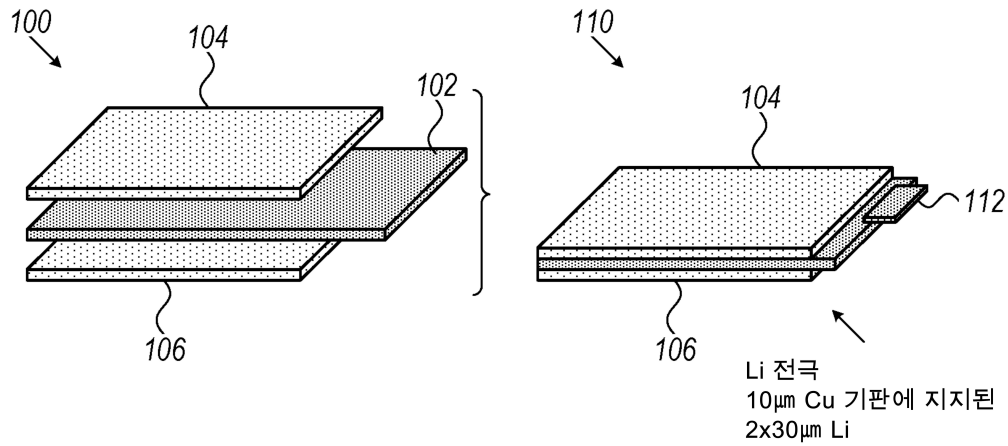
틈을 포함한 전지는 용량이 50% 이상 감소되어 현저한 용량 편차를 보였다.

[0140] 이런 순서도와 도면은 예를 든 것일 뿐이고 한정적인 것으로 간주되어서는 안된다. 일부 단계는 그 순서가 바뀌거나 빠질 수도 있고, 도 5A~C의 일부나 전부가 다양하게 조합될 수도 있다.

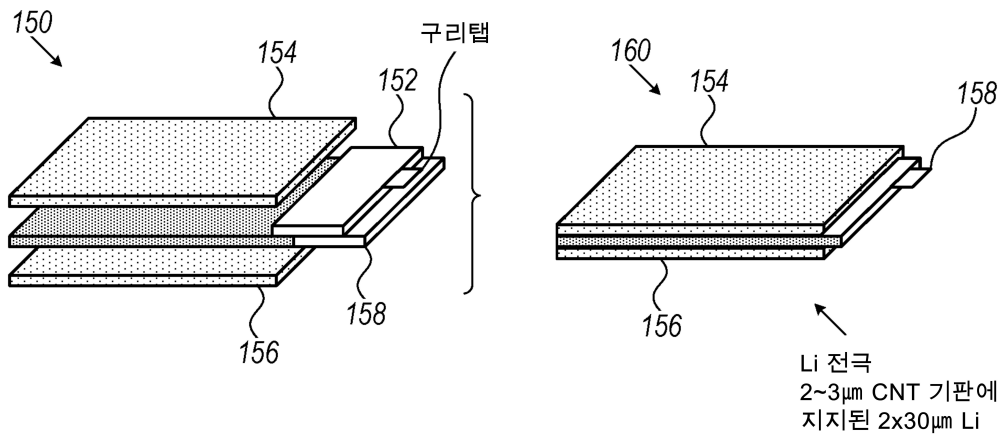
[0141] 본 발명에 따르면, 리튬층과 CNT층을 포함한 장치가 적어도 10, 15, 20, 25 또는 30 mAh/cm<sup>2</sup>의 용량을 전달하고, CNT층은 없지만 용량은 같은 장치의 95%, 90%, 85%, 80% 또는 75% 미만의 두께나 무게를 가질 수도 있다.

## 도면

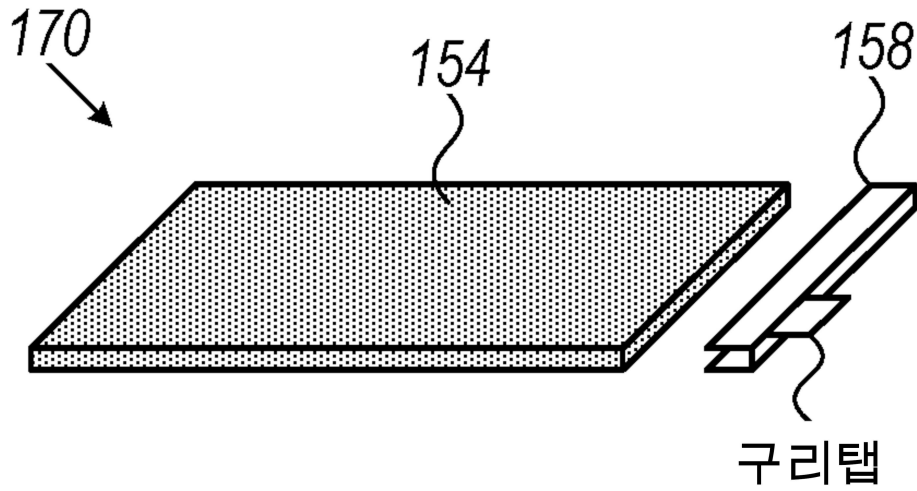
### 도면1a



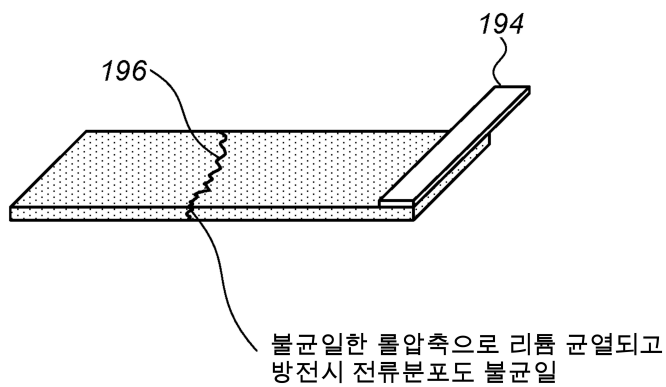
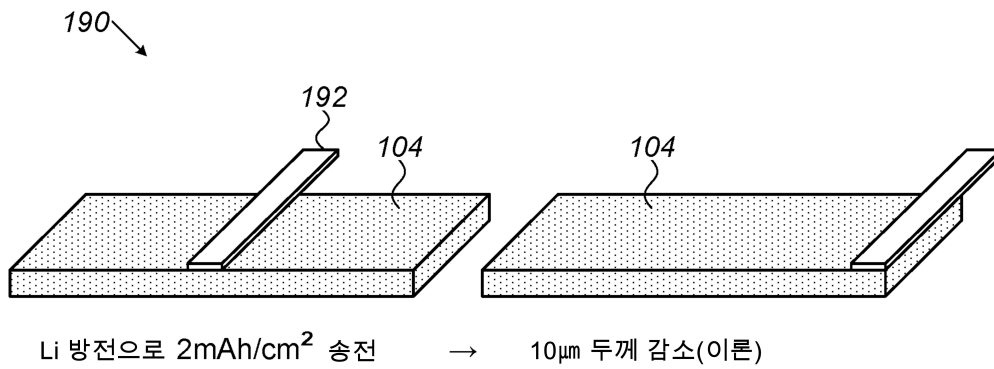
### 도면1b



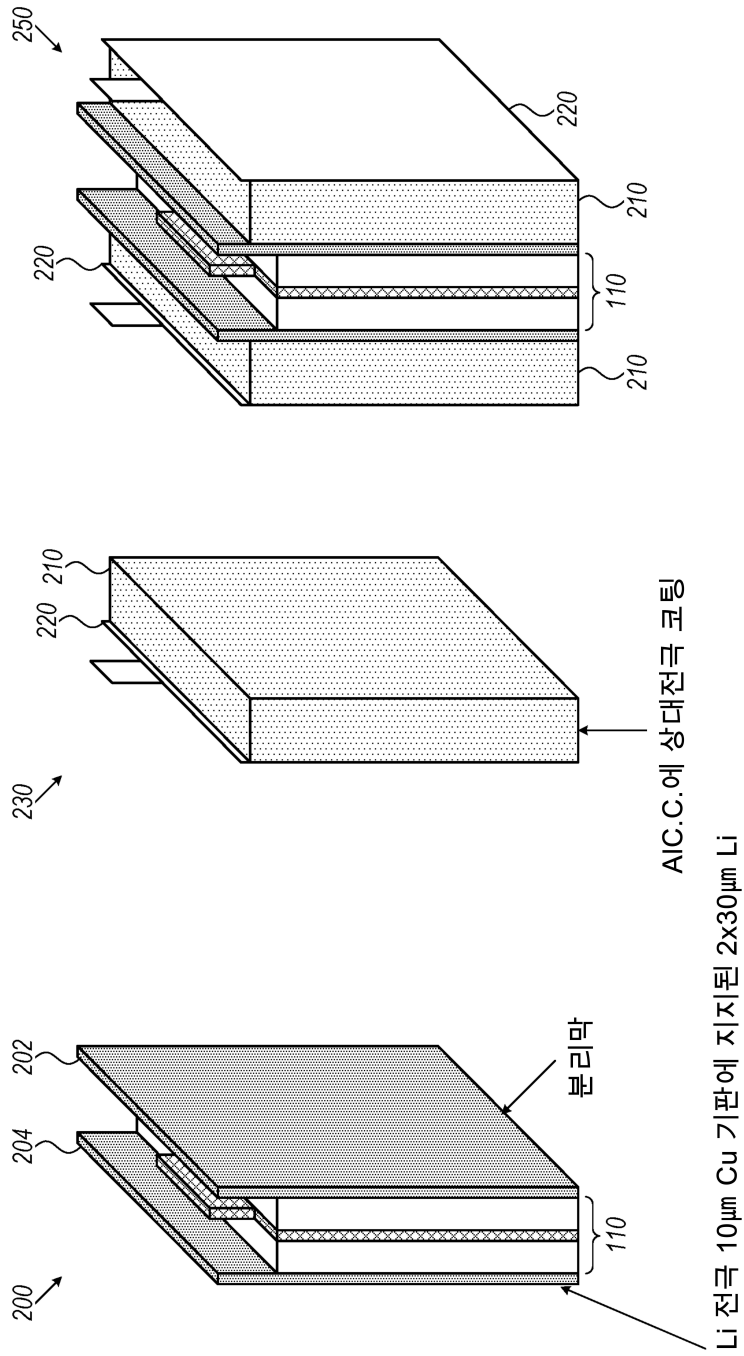
도면1c



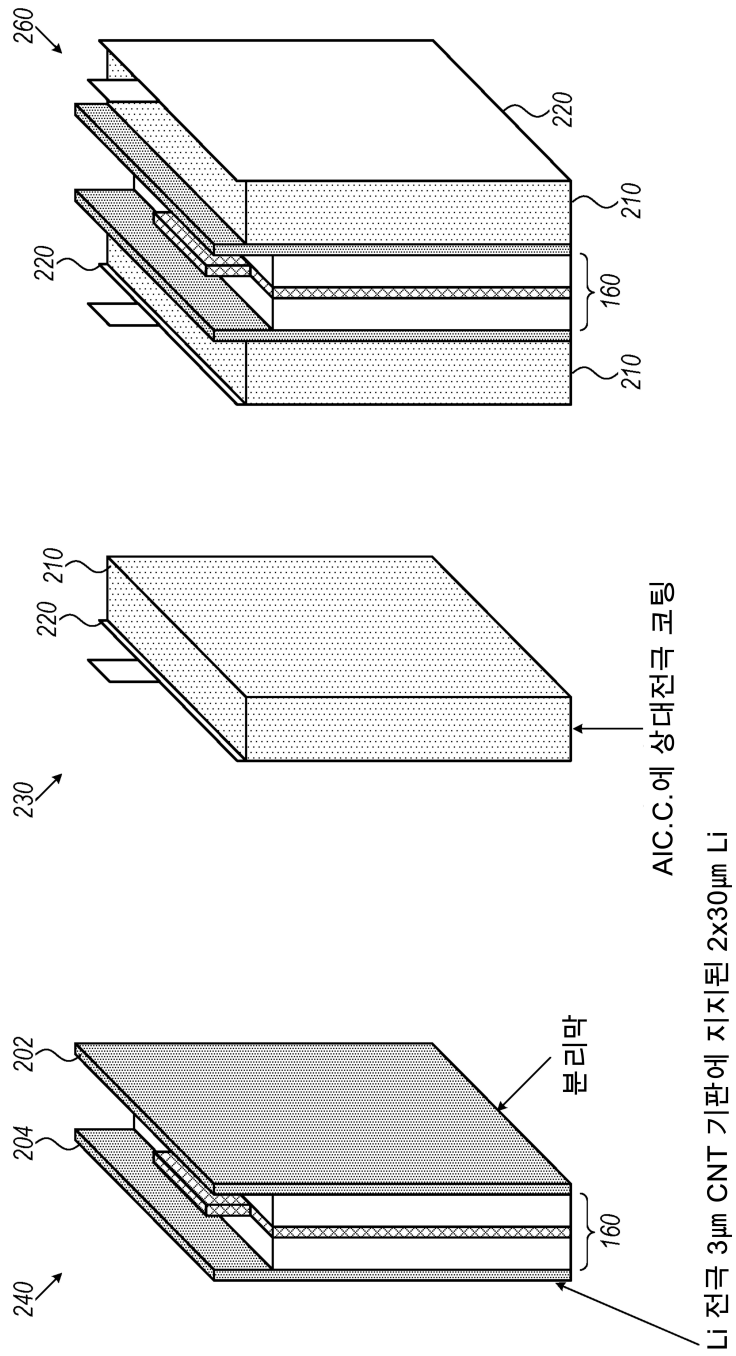
도면1d



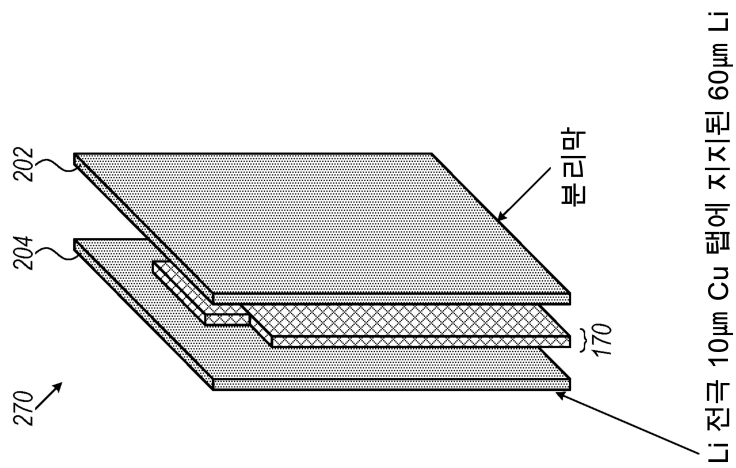
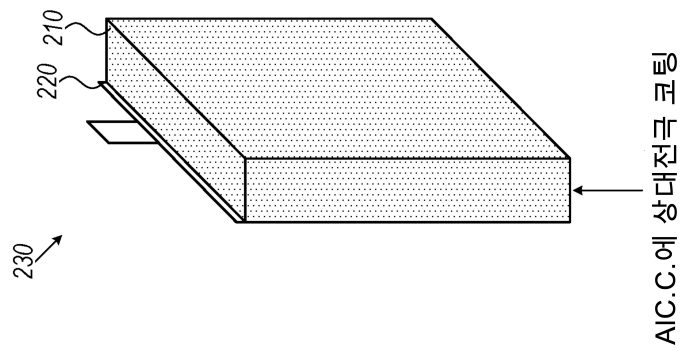
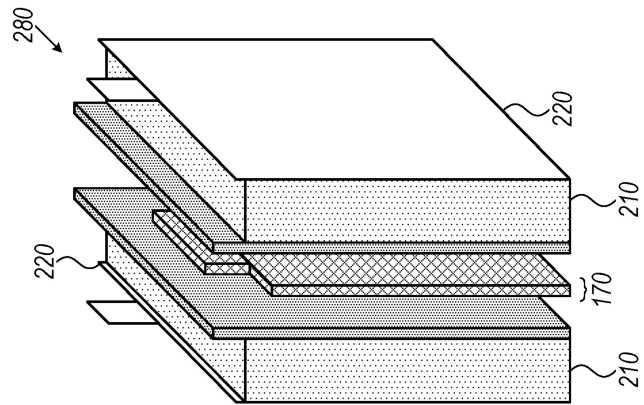
도면2a



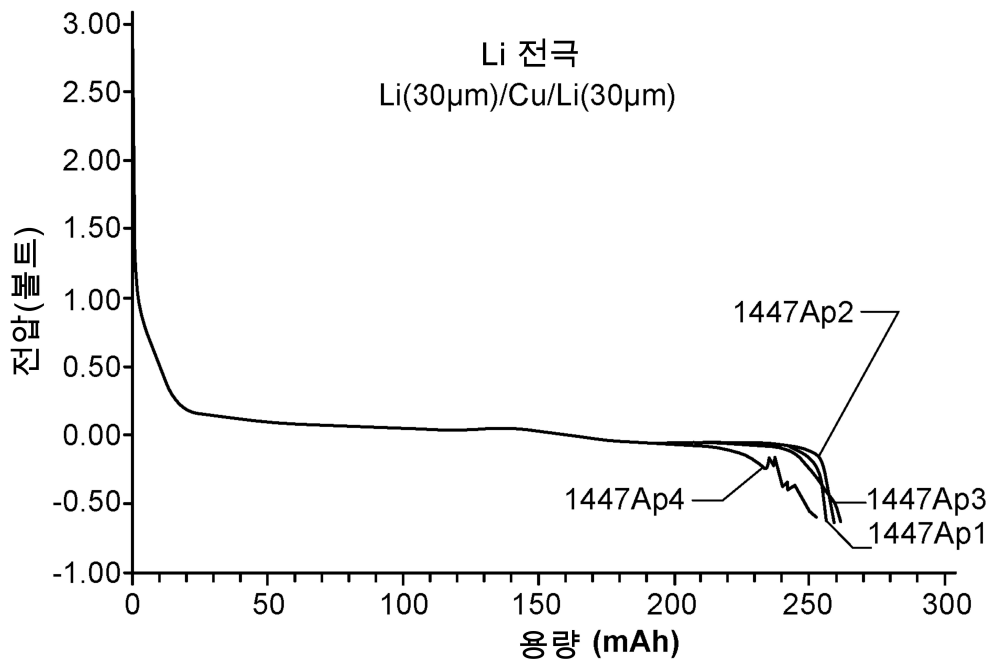
도면2b



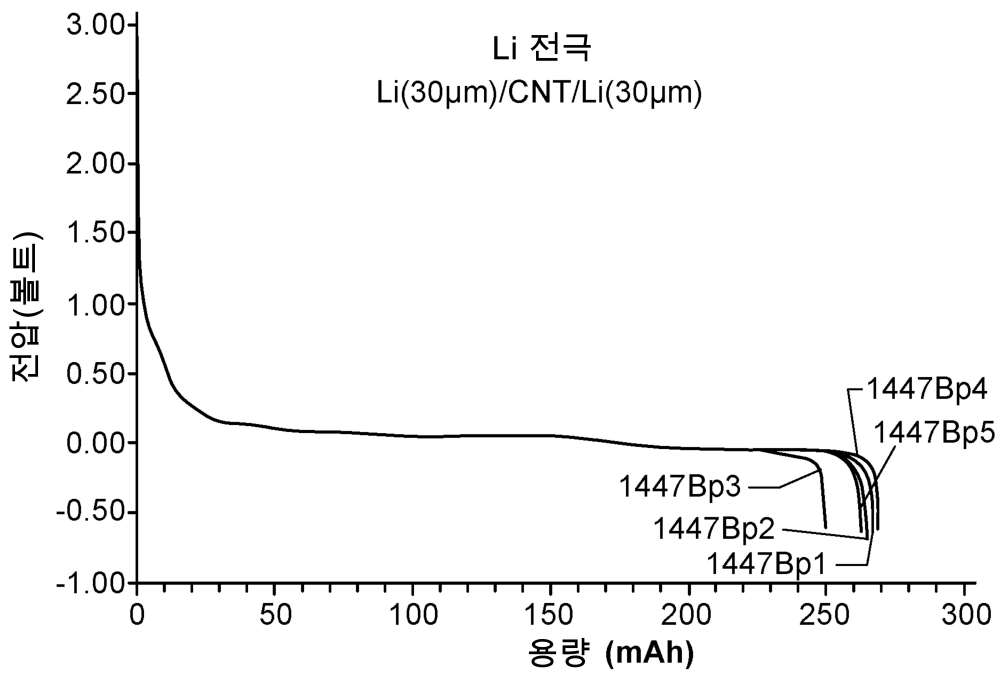
도면2c



도면3a

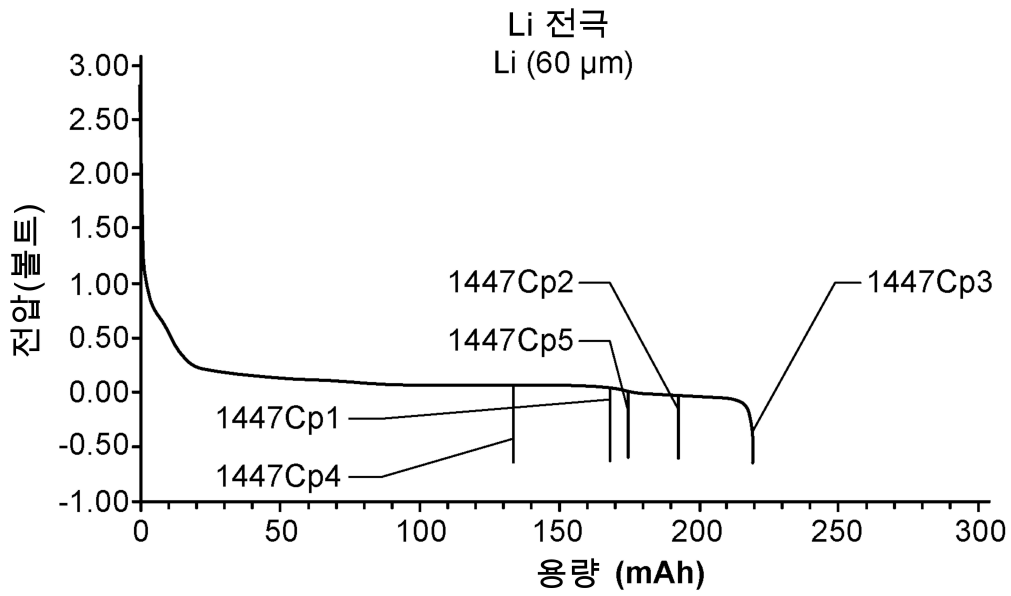


도면3b

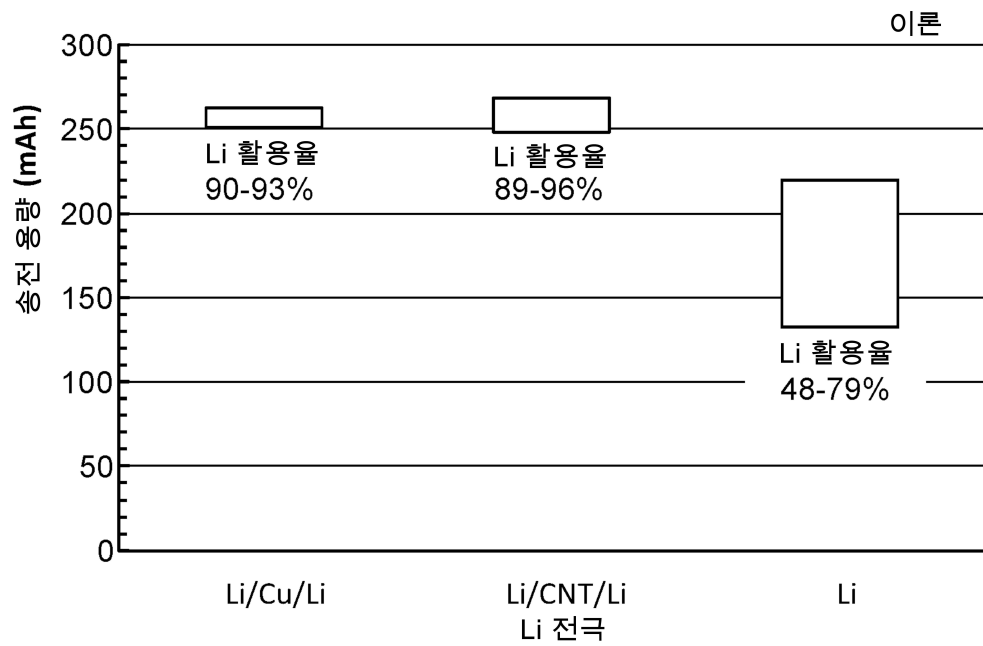




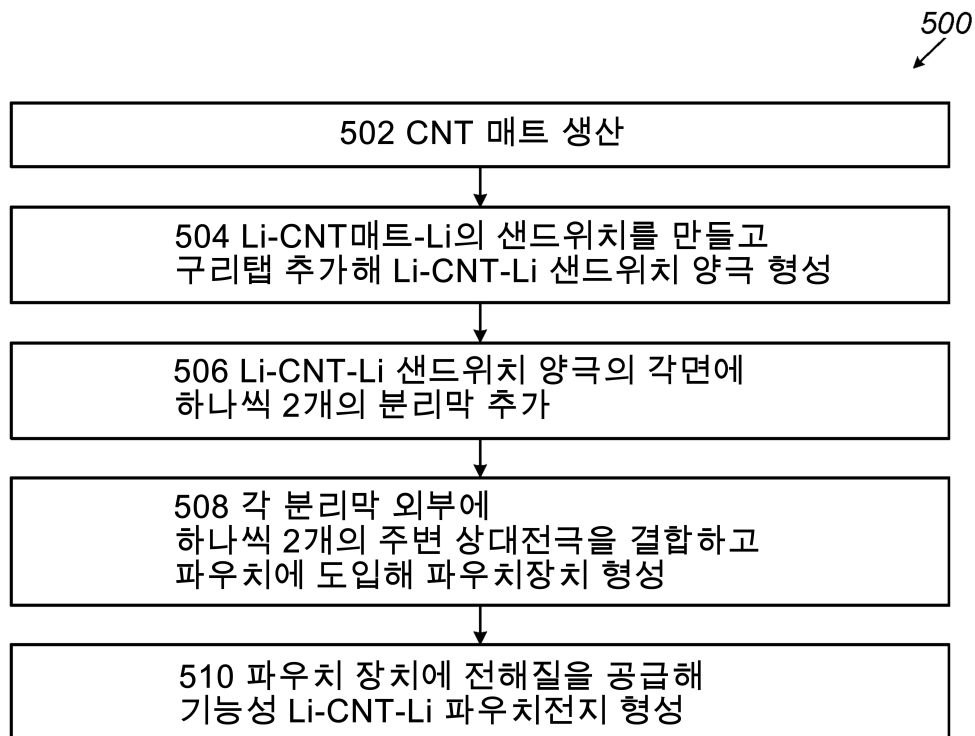
도면3c



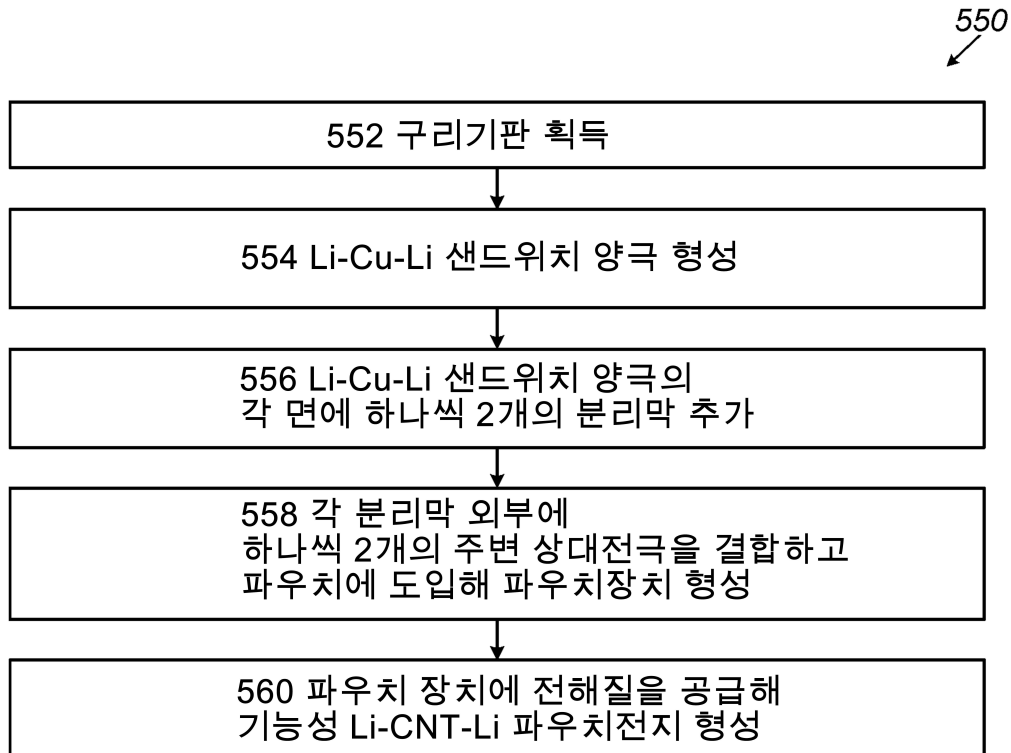
도면4



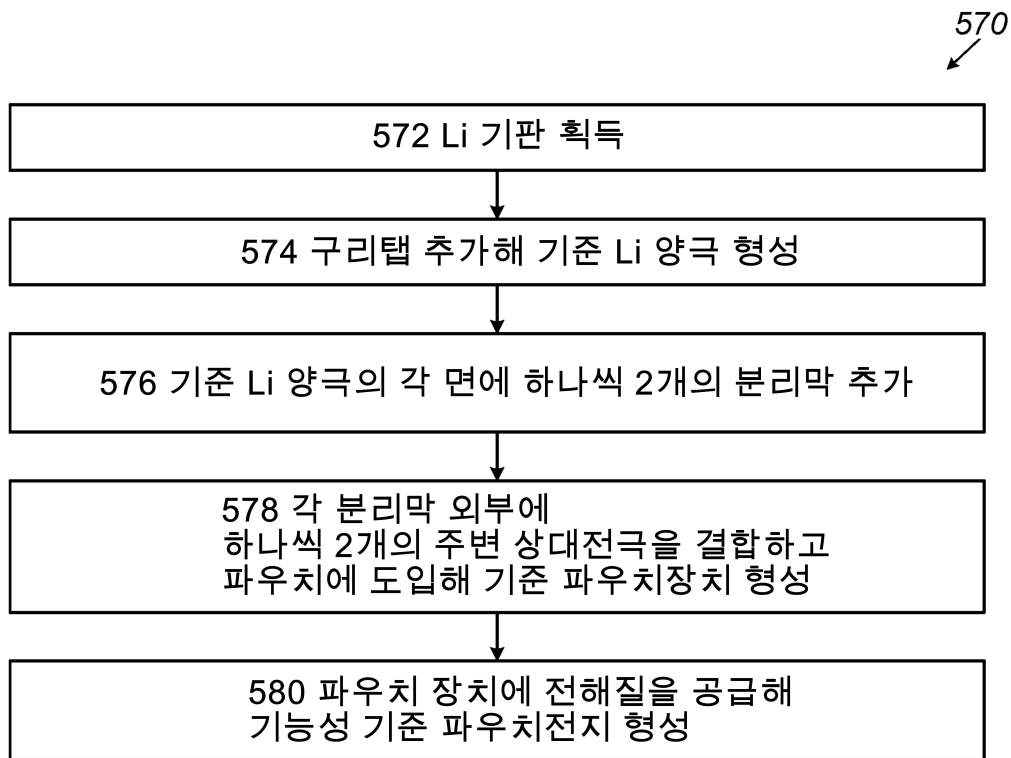
도면5a



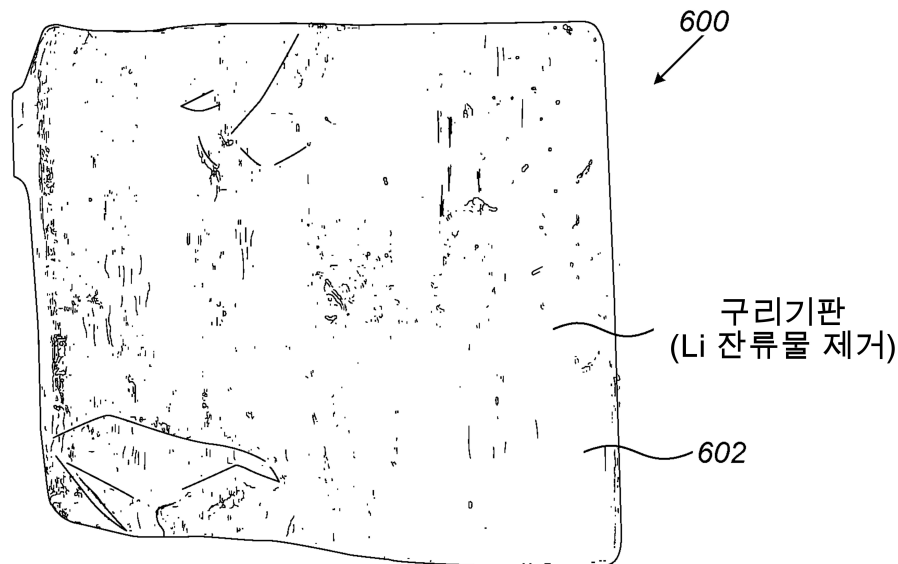
도면5b



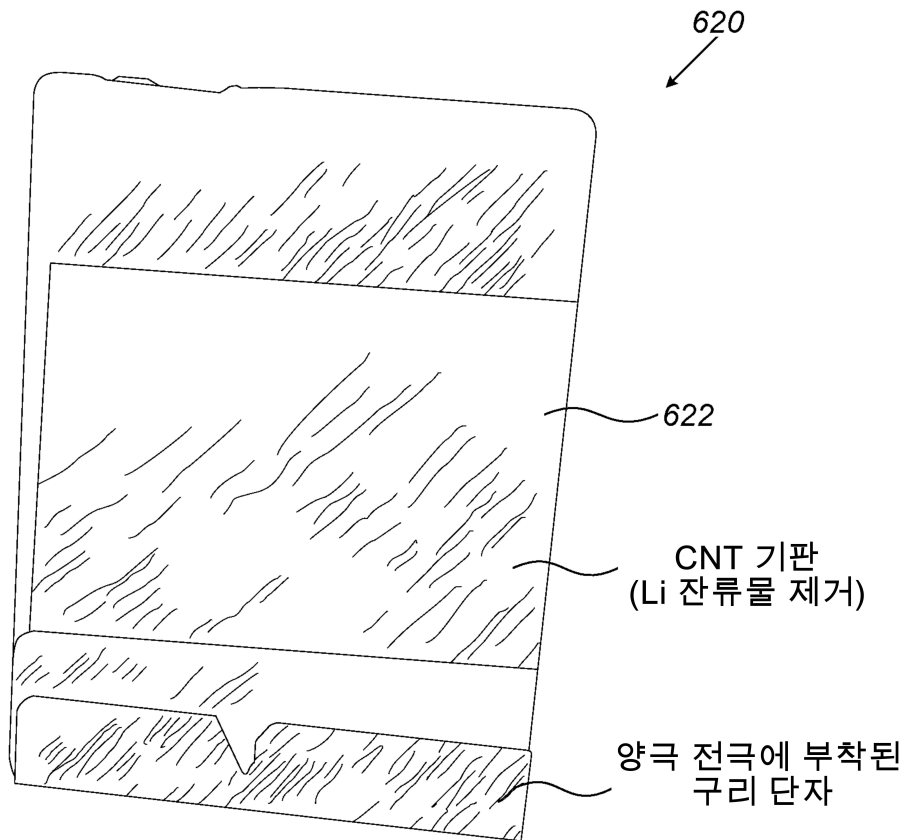
도면5c



도면6a



도면6b



도면 6c

