



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0106584
(43) 공개일자 2016년09월12일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01G 11/06</i> (2013.01) <i>H01G 11/24</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/28</i> (2013.01) <i>H01G 11/32</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/68</i> (2013.01) <i>H01G 11/70</i> (2013.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01G 11/06</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/24</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7017917
 (22) 출원일자(국제) 2015년01월08일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년07월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/050335
 (87) 국제공개번호 WO 2015/105136
 국제공개일자 2015년07월16일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2014-002546 2014년01월09일 일본(JP)
 JP-P-2014-231865 2014년11월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 스미토모덴키고교가부시킴이샤
 일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4쵸메 5반33고</p> <p>(72) 발명자
 마지마 마사토시
 일본 6640016 효고켄 이타미시 교야키타 1-1-1 스미토모 덴키 고교 가부시킴이샤 이타미 세이사 쿠쵸 나이
 오쿠노 가즈키
 일본 6640016 효고켄 이타미시 교야키타 1-1-1 스미토모 덴키 고교 가부시킴이샤 이타미 세이사 쿠쵸 나이
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김태홍, 김진희</p> |
|---|---|

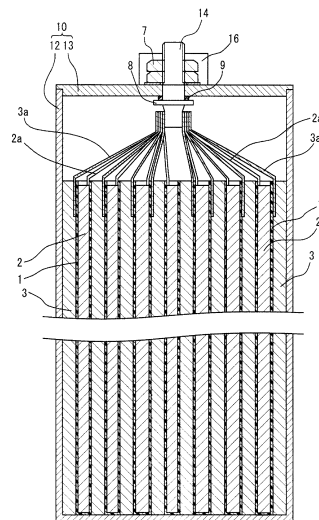
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 커패시터용 정극 및 그것을 이용한 리튬 이온 커패시터

(57) 요약

3차원 메시형의 정극 집전체와, 상기 정극 집전체에 충전되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합체를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 정극으로서, 상기 정극 집전체는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하고, 상기 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하고, 상기 정극의 활물질 밀도는, 350 ~ 1000 mg/cm³ 인 리튬 이온 커패시터용 정극.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01G 11/28 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/68 (2013.01)

H01G 11/70 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

오가와 미츠야스

일본 6640016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스
미토모 덴키 고교 가부시키키가이샤 이타미 세이사쿠
쥬 나이

우에다 미츠야스

일본 6640016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스
미토모 덴키 고교 가부시키키가이샤 이타미 세이사쿠
쥬 나이

다케야마 도모하루

일본 6640016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스
미토모 덴키 고교 가부시키키가이샤 이타미 세이사쿠
쥬 나이

다카하시 겐지

일본 6640016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스
미토모 덴키 고교 가부시키키가이샤 이타미 세이사쿠
쥬 나이

명세서

청구범위

청구항 1

3차원 메시형의 정극 집전체와, 상기 정극 집전체에 충전되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합체를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 정극에 있어서,

상기 정극 집전체는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하고,

상기 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하고,

상기 정극의 활물질 밀도는, $350\sim 1000\text{ mg/cm}^3$ 인 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 정극 집전체는, 중공의 골격을 갖는 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다공질 탄소 재료는 활성탄인 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극의 활물질 밀도는, $600\sim 1000\text{ mg/cm}^3$ 인 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극의 두께가 $100\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 인 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정극 집전체의 단위 중량은, $2\sim 100\text{ mg/cm}^2$ 이고,

상기 정극 집전체의 인장 강도는, 0.2 MPa 이상인 것인, 리튬 이온 커패시터용 정극.

청구항 7

제1항에 기재된 정극, 부극 활물질을 포함하는 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재하는 설퍼레이터, 및 리튬 이온 전도성의 비수 전해질을 포함하는, 리튬 이온 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 리튬 이온 커패시터에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 리튬 이온 커패시터에 사용되는 정극의 개량에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 환경 문제가 클로즈업되는 가운데, 태양광 또는 풍력 등의 클린 에너지를 전력으로 변환하여, 전기 에너지로서 축전하는 시스템의 개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 축전 디바이스로는, 리튬 이온 이차 전지, 전기 이중층 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등이 알려져 있다. 최근에는, 순간적인 충방전 특성이 우수함과 동시에, 높은 출력 특성이 얻어지고, 취급성이 우수하다는 관점에서, 전기 이중층 커패시터 및 리튬 이온 커패시터 등의 커패시터가 주목받고 있다.
- [0003] 그 중에서도 리튬 이온 커패시터는, 리튬 이온 이차 전지와 전기 이중층 커패시터의 이점을 더불어 갖고, 비교적 큰 용량이 얻어지기 쉽기 때문에, 여러가지 용도로의 전개가 기대되고 있다. 리튬 이온 커패시터는, 일반적으로, 정극 활물질로서 다공질 탄소 재료 등을 포함하는 정극과, 부극 활물질로서 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 재료 등을 포함하는 부극과, 리튬 이온 전도성의 비수 전해질을 포함한다.
- [0004] 리튬 이온 커패시터에서는, 일반적으로, 정극 집전체로서의 알루미늄박과, 이 알루미늄박 상에 형성되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합제층을 갖는 정극이 사용되고 있다.
- [0005] 예컨대, 특허문헌 1의 실시예에서는, 알루미늄박 상에, 정극 활물질로서의 활성탄 분말을 포함하는 슬러리를 도포하고, 건조하여 얻어지는 정극이, 리튬 이온 커패시터에 사용되고 있다. 특허문헌 2에서는, 리튬 이온 커패시터의 정극에 있어서, 알루미늄 등으로 형성된 금속박을 정극 집전체로서 사용하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2013-157603호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2013-123006호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 커패시터는, 리튬 이온 이차 전지에 비교하면, 급속한 충방전이 가능하기는 하지만, 높은 에너지 밀도가 얻어지기 어렵다는 단점을 갖는다. 리튬 이온 커패시터는, 커패시터 중에서는 비교적 높은 에너지 밀도가 얻어지기 쉽지만, 에너지 밀도의 더 나은 향상이 요구된다. 에너지 밀도를 높이는 관점에서는, 전극에 포함되는 활물질의 밀도를 높이는 것이 유리하다. 그래서, 집전체에 다량의 전극 합제를 유지시켜, 활물질 밀도를 높일 것이 요망된다.
- [0008] 그러나, 집전체로서의 금속박의 표면에 전극 합제를 두껍게 칠하는 것은 어렵다. 전극 합제를 두껍게 칠할 수 있었다 하더라도, 활물질 밀도를 높이기 위해, 형성된 전극 합제의 층을 고도로 압축하면, 전극 합제의 층이 균열되거나, 및/또는 박리되거나 한다. 전극 합제층을 고도로 압축하는 경우에도, 실제로는, 활물질 밀도의 상한은 350 mg/cm^3 가 한계인 것으로 생각되고 있다. 만일 금속박의 표면에 두꺼운 전극 합제층을 형성할 수 있었다 하더라도, 비수 전해질과 활물질의 접촉이 제한되는 데다가, 금속박으로부터 활물질까지의 거리가 커지기 때문에, 높은 출력을 확보하기 어려워진다. 이상과 같이, 리튬 이온 커패시터의 에너지 밀도를 높이는 것과 리튬 이온 커패시터의 고출력화는 상반 관계에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 그래서, 에너지 밀도를 높일 수 있음과 동시에, 높은 출력을 얻을 수 있는 리튬 이온 커패시터용 정극 및 그것을 이용한 리튬 이온 커패시터를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 이상을 감안하여, 본 발명의 일국면은, 3차원 메시형의 정극 집전체와, 상기 정극 집전체에 충전되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합제를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 정극으로서, 상기 정극 집전체는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하고, 상기 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하고, 상기 정극의 활물질 밀도(겉보기 밀도, 이하 동일)는, $350 \sim 1000 \text{ mg/cm}^3$ 인 리튬 이온 커패시터용 정극에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 일국면은, 상기 정극, 부극 활물질을 포함하는 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터, 및 리튬 이온 전도성의 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 커패시터에 관한 것이다.

발명의 효과

[0012] 상기 구성에 의하면, 리튬 이온 커패시터의 정극의 활물질 밀도를 높임으로써, 에너지 밀도를 높일 수 있음과 동시에, 리튬 이온 커패시터를 고출력화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 리튬 이온 커패시터용 정극에 사용되는 집전체의 골격의 일부를 나타내는 모식도이다.

도 2는, 도 1의 집전체의 단면 모식도이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 리튬 이온 커패시터를 개략적으로 나타내는 종단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] [발명의 실시형태의 설명]

[0015] 처음에, 본 발명의 실시형태의 내용을 열거하여 설명한다.

[0016] 본 발명의 일 실시형태는, (1) 3차원 메시형의 정극 집전체와, 상기 정극 집전체에 충전되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합체를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 정극으로서, 상기 정극 집전체는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하고, 상기 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하고, 상기 정극의 활물질 밀도(즉, 상기 정극의 단위 체적당(1 cm³당)의 상기 정극 활물질의 질량)는, 350~1000 mg/cm³인 리튬 이온 커패시터용 정극에 관한 것이다.

[0017] 종래의 리튬 이온 커패시터용 정극에서는, 일반적으로, 알루미늄박 등의 금속박이 정극 집전체로서 사용되고 있다. 정극 합체는 슬러리형이기 때문에, 이러한 정극 집전체의 표면에 도포하더라도, 정극 합체의 두꺼운 층을 형성하기는 어렵다. 또한, 두꺼운 정극 합체층을 형성할 수 있었다 하더라도, 활물질 밀도를 높이기 위해 정극 합체층을 고도로 압축하면, 균열이 생기거나, 뒤틀/또는 정극 합체층이 박리되거나 한다. 그 때문에, 정극에 있어서의 활물질 밀도를 높이는 것이 어렵고, 금속박 상에 정극 합체층을 형성하는 경우, 정극의 활물질 밀도의 상한은 350 mg/cm³ 정도에 불과하다. 금속박 상에 정극 합체층을 형성하는 경우, 활물질 밀도를 어느 정도 높여도, 비수 전해질과 활물질의 접촉이 제한되는 것에 더하여, 금속박으로부터 활물질까지의 거리가 커지기 쉽다. 그 때문에, 정극 합체층에 있어서의 도전성이 저하되기 쉽고, 높은 출력을 확보하기 어렵다.

[0018] 정극 집전체로서 금속박을 이용한 정극을 이용하고, 리튬 이온 커패시터를 고율(예컨대, 50 mA/cm²)로 방전할 경우에는, 초기 용량의 50% 정도로까지 용량이 크게 저하된다. 예컨대, 정극 집전체로서 알루미늄박을 이용하고, 정극 활물질로서 활성탄을 이용한 일반적인 정극에서는, 초기의 단위 체적당(1 cm³당)의 용량은, 14 mAh/cm³ 정도이다. 이 정극을 50 mA/cm²로 방전하면, 단위 체적당의 용량은, 초기 용량의 약 절반, 즉 7 mAh/cm³ 정도로까지 저하되어, 실용성이 저하된다. 즉, 리튬 이온 커패시터의 정극의 활물질 밀도를 350 mg/cm³를 초과하여 높이는 것은, 종래 불가능한 것으로 생각되고 있었다.

[0019] 한편, 본 발명의 실시형태에 의하면, 정극의 활물질 밀도를 350~1000 mg/cm³로 높일 수 있기 때문에, 정극의 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 나아가서는 리튬 이온 커패시터의 용량(또는 에너지 밀도)을 향상시킬 수 있다. 3차원 메시형의 정극 집전체에 정극 합체를 충전하고 있기 때문에, 이와 같이 정극의 활물질 밀도가 높아도, 정극 합체층의 균열 및/또는 박리를 억제할 수 있다. 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용함으로써, 비수 전해질을 활물질의 근변에 충분히 유지할 수 있음과 동시에, 정극 집전체와 정극 활물질 입자 사이의 거리가 커지는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 정극에 있어서의 이온의 탈출속 성능 및/또는 도전성의 저하를 억제할 수 있고, 높은 출력을 확보할 수 있다.

[0020] 상기한 바와 같이, 본 발명의 실시형태에 관련된 정극을 이용한 리튬 이온 커패시터에서는, 초기의 단위 체적당의 용량을, 금속박을 정극 집전체로 하는 정극을 이용한 리튬 이온 커패시터에 비교하여 현격히 크게 할 수 있

다.

- [0021] 또한, 본 발명의 실시형태에 관련된 정극을 이용한 리튬 이온 커패시터에서는, 리튬 이온 커패시터를 고율(예컨대, 50 mA/cm^2)로 방전한 경우에도, 단위 체적당의 용량을 초기의 단위 체적당의 용량의 55% 이상, 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 65% 이상으로 할 수 있다.
- [0022] (2) 상기 정극 집전체는, 중공의 골격을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 골격을 가짐으로써 정극에서 차지하는 집전체의 질량 비율을 저감할 수 있기 때문에, 정극에서 차지하는 정극 합제(또는 정극 활물질)의 비율을 높이는 데에 있어서 유리하다. 정극 집전체의 중공의 골격은, 터널형 또는 튜브형으로 되어 있기 때문에, 리튬 이온 커패시터 내에서 비수 전해질이 보다 유통하기 쉬워진다.
- [0023] (3) 상기 다공질 탄소 재료는 활성탄인 것이 보다 바람직하다. 활성탄을 정극 활물질로서 이용함으로써, 리튬 이온 커패시터를 고용량화하기 쉬운 데다가, 비용을 낮출 수도 있다.
- [0024] (4) 상기 정극의 활물질 밀도는, $600\sim 1000 \text{ mg/cm}^3$ 인 것이 바람직하다. 정극을 이와 같이 고밀도화할 수 있기 때문에, 리튬 이온 커패시터의 용량 또는 에너지 밀도를 보다 크게 향상시킬 수 있다.
- [0025] (5) 상기 정극의 두께는, $100\sim 2000 \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 일반적으로, 정극의 두께가 이와 같이 크면, 출력이 저하되기 쉽다. 그러나, 본 발명의 실시형태에서는, 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용함으로써, 정극에 있어서의 도전성의 저하를 억제할 수 있고, 높은 출력을 확보할 수 있다.
- [0026] (6) 상기 정극 집전체의 투영 단위 면적당의 질량(즉, 단위 중량)은, $2\sim 100 \text{ mg/cm}^2$ 이고, 상기 정극 집전체의 인장 강도는, 0.2 MPa 이상인 것이 바람직하다. 정극 집전체의 인장 강도가 이러한 범위인 경우, 정극을 고도로 압축하더라도, 정극 집전체의 파단 및/또는 과도한 변형을 억제하기 쉽기 때문에, 정극의 활물질 밀도를 높이는 데에 있어서 유리하다.
- [0027] 또, 정극 집전체의 인장 강도는, 소정의 사이즈(예컨대, 세로 $10 \text{ cm} \times$ 가로 $1 \text{ cm} \times$ 두께 1 mm)의 시험편을, 길이 방향으로 시험편이 파단할 때까지 인장함으로써 측정할 수 있다. 시험편이 파단했을 때의 강도를 인장 강도로 한다.
- [0028] 본 발명의 다른 일실시형태는, (7) 상기 정극, 부극 활물질을 포함하는 부극, 상기 정극과 상기 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터, 및 리튬 이온 전도성의 비수 전해질을 포함하는 리튬 이온 커패시터에 관한 것이다. 상기 정극을 이용함으로써, 고에너지 밀도로 고효율의 리튬 이온 커패시터를 얻을 수 있다.
- [0029] [발명의 실시형태의 상세]
- [0030] 본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 커패시터용 정극 및 리튬 이온 커패시터의 구체예를, 적절히 도면을 참조하면서 이하에 설명한다. 또, 본 발명은 이들 예시에 한정되는 것이 아니라, 첨부된 특허 청구 범위에 의해 개시되며, 특허 청구 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0031] (리튬 이온 커패시터용 정극)
- [0032] 정극은, 정극 집전체와, 정극 집전체에 부착된 정극 합제를 포함한다. 정극 집전체는, 3차원 메시형이고, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함한다. 3차원 메시형의 정극 집전체는, 다공질 구조를 갖는 다공체이기 때문에, 정극 합제는, 정극 집전체(구체적으로는, 정극 집전체의 다공질 구조 내)에 충전되어 있다.
- [0033] (정극 집전체)
- [0034] 정극 집전체 중의 알루미늄의 함유량은, 예컨대, 80 질량% 이상, 바람직하게는 90 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이상 또는 98 질량% 이상이다. 정극 집전체 중의 알루미늄의 함유량은, 100 질량% 이하이고, 99.9 질량% 이하여도 좋다. 이들 하한치와 상한치는 임의로 조합할 수 있다. 정극 집전체 중의 알루미늄의 함유량은, 예컨대, $80\sim 100$ 질량%, 또는 $95\sim 100$ 질량%로 할 수 있다. 정극 집전체에는, 불가피하게 혼입되는 불순물이 포함되어 있어도 좋다.
- [0035] 정극 집전체를 형성하는 알루미늄 합금으로는, 예컨대, 알루미늄-철 합금, 알루미늄-구리 합금, 알루미늄-망간 합금, 알루미늄-규소 합금, 알루미늄-니켈 합금, 알루미늄-마그네슘 합금, 알루미늄-마그네슘-규소 합금, 알루미늄-아연 합금 등을 들 수 있다.
- [0036] 정극 집전체의 3차원 메시형의 구조란, 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 형성된 섬유부(또는 막대 형상부)를

갖고, 섬유부가 3차원적으로 연결되어 메시형의 네트워크를 형성한 구조를 가리킨다.

- [0037] 바람직한 실시형태에서는, 3차원 메시형의 정극 집전체는, 그 내부에 공동을 갖는다(즉, 중공이다). 정극 집전체의 골격 내의 공동은, 연통공 형상이기 때문에, 정극 집전체의 골격은, 터널형 또는 튜브형으로 되어 있다. 중공의 골격을 갖는 정극 집전체는, 부피가 큰 3차원 구조를 가지면서도, 매우 경량이다.
- [0038] 정극 집전체는, 예컨대, 연속 공극을 갖는 수지체의 다공체를, 집전체를 구성하는 금속(구체적으로는, 알루미늄 및/또는 알루미늄 합금)으로 피복함으로써 형성할 수 있다. 금속에 의한 피복은, 예컨대, 도금 처리, 기상법(증착, 플라즈마 화학 기상 증착, 스퍼터링 등), 금속 페이스트의 도포 등에 의해 행할 수 있다. 금속에 의한 피복 처리에 의해, 3차원 메시형의 골격(또는 구조)이 형성된다. 이들 피복 방법 중, 도금 처리가 바람직하다.
- [0039] 도금 처리로는, 수지체 다공체의 표면(연속 공극 내의 표면도 포함함)에, 집전체로서 기능하는 금속층을 형성할 수 있으면 되고, 공지된 도금 처리 방법, 예컨대, 전해 도금법, 용융염 도금법 등을 채용할 수 있다. 도금 처리에 의해, 수지체 다공체의 형상에 따른 3차원 메시형의 금속 다공체가 형성된다. 또, 전해 도금법에 의해 도금 처리를 행하는 경우, 전해 도금에 앞서, 도전성 층을 형성하는 것이 바람직하다. 도전성 층은, 수지체 다공체의 표면에, 무전해 도금, 증착, 스퍼터링 등 외에, 도전제의 도포 등에 의해 형성해도 좋고, 도전제를 포함하는 분산액에 수지체 다공체를 침지함으로써 형성해도 좋다.
- [0040] 수지체의 다공체로는, 연속 공극을 갖는 한 특별히 제한되지 않고, 수지 발포체, 수지체의 부식포 등을 사용할 수 있다. 이들 다공체를 구성하는 수지로는, 금속 피복 처리 후에, 금속의 3차원 메시형의 골격의 형상을 유지한 상태에서, 분해 또는 용해 등에 의해 골격의 내부를 중공으로 할 수 있으면 된다. 골격 내의 수지는, 가열 처리 등에 의해 분해 또는 용해되고, 제거되는 것이 바람직하다. 가열 처리 후, 골격 내에 잔존한 성분(수지, 분해물, 미반응 모노머, 수지에 포함되는 첨가제 등)을 세정 등에 의해 제거해도 좋다. 수지는, 필요에 따라, 적절히 전압을 인가하면서 가열 처리를 행함으로써 제거해도 좋다. 또한, 이 가열 처리는, 용융염 도금욕에, 도금 처리한 다공체를 침지한 상태에서, 전압을 인가하면서 행해도 좋다.
- [0041] 수지체 다공체를 구성하는 수지로는, 예컨대, 열경화성 폴리우레탄, 멜라민 수지 등의 열경화성 수지; 올레핀 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 열가소성 폴리우레탄 등의 열가소성 수지 등을 예시할 수 있다. 수지 발포체를 이용하면, 수지의 종류 및/또는 발포체의 제조방법에 따라 다르기도 하지만, 발포체 내부에 형성된 하나하나의 공공(空孔)이 셀형이 되고, 이들이 연속해서 연통하여, 연속 공극이 형성된 상태가 된다. 이러한 발포체에서는, 셀형의 공공이 작고, 사이즈가 보다 균일해지기 쉽기 때문에, 수지 발포체를 이용하여 집전체를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 사이즈 및/또는 형상이 보다 균일한 공공이 형성되기 쉬운 관점에서, 열경화성 폴리우레탄 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0042] 금속 피복 처리 후, 내부의 수지를 제거하면, 금속 다공체의 골격의 내부에 공동(연통공 형상의 공동 등)이 형성되어, 중공이 된다. 골격 내부의 공동의 폭(구체적으로는, 후술하는 도 2의 공동의 폭 W_f)은, 평균치로, 예컨대, 0.5~5 μm , 바람직하게는 1~4 μm 또는 2~3 μm 이다.
- [0043] 얻어지는 정극 집전체(금속 다공체)는, 수지체 발포체의 형상에 대응하는 3차원 메시형의 골격을 갖는다. 구체적으로는, 정극 집전체는, 하나하나가 셀형의 공공을 다수 갖고 있고, 이들 셀형의 공공이 연통한 연속 공극(즉, 연통공)을 갖는다. 인접하는 셀형의 공공 사이에는, 개구(또는 창)가 형성되고, 이 개구에 의해 공공이 연통한 상태가 되는 것이 바람직하다. 개구(또는 창)의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 대략 다각형(대략 삼각형, 대략 사각형, 대략 오각형, 및/또는 대략 육각형 등)이다. 또, 대략 다각형이란, 다각형, 및 다각형에 유사한 형상(예컨대, 다각형의 각이 둥글려진 형상, 다각형의 변이 곡선으로 된 형상 등)을 포함하는 의미로 사용한다.
- [0044] 이러한 정극 집전체의 골격의 모식도를 도 1에 나타낸다. 정극 집전체는, 금속제 골격(102)에 둘러싸인 셀형의 공공(101)을 복수 갖고, 인접하는 공공(101) 사이에는, 대략 다각형의 개구(또는 창)(103)가 형성되어 있다. 개구(103)에 의해, 인접하는 공공(101) 사이가 연통하고, 이에 따라, 정극 집전체는 연속 공극을 갖는다. 금속제 골격(102)은, 셀형의 공공을 형성함과 동시에, 연결하도록 입체적으로 형성되고, 이에 따라, 3차원 메시형의 골격이 형성된다. 또, 골격(102)은, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함한다.
- [0045] 이와 같이 하여 얻어지는 집전체의 공극률은, 예컨대, 40~99 체적%, 바람직하게는 60~98 체적%, 더욱 바람직하게는 80~98 체적% 또는 90~98 체적%이다. 또한, 3차원 메시형의 골격에 있어서의 평균 공공 직경(연통하는 셀형의 공공의 평균 직경)은, 예컨대, 50~1000 μm , 바람직하게는 100~900 μm , 더욱 바람직하게는 350~

900 μm이다. 또, 평균 공극 직경은, 집전체(또는 정극)의 두께보다 작은 것이 바람직하다.

- [0046] 정극은, 집전체에 정극 합제를 충전한 후, 통상, 건조되고, 집전체의 두께 방향으로 압축(또는 압연)함으로써 형성된다. 압축에 의해, 집전체의 공극률 및 평균 공극 직경은 변화된다. 상기한 공극률 및 평균 공극 직경의 범위는, 압연 전(합제 충전 전)의 집전체의 공극률 및 평균 공극 직경의 것이다.
- [0047] 이러한 집전체는, 공극률이 매우 높고, 비표면적이 크다. 즉, 공극 내의 표면도 포함하는 집전체 표면의 넓은 면적에 활물질을 많이 부착시킬 수 있다. 또한, 많은 활물질을 공극 내에 충전하면서도, 집전체와 활물질의 접촉 면적이 크고, 공극률도 크게 할 수 있기 때문에, 활물질을 유효 이용할 수 있다. 리튬 이온 커패시터의 정극에서는, 통상, 도전 조제를 첨가함으로써 도전성을 높이고 있지만, 상기와 같은 집전체를 이용함으로써, 도전 조제의 첨가량을 적게 해도, 높은 도전성을 확보하기 쉽다. 따라서, 리튬 이온 커패시터의 출력 및/또는 에너지 밀도(및 용량)를 보다 유효하게 높일 수 있다.
- [0048] 집전체의 비표면적(BET 비표면적)은, 예컨대, 100~700 cm²/g, 바람직하게는 150~650 cm²/g, 더욱 바람직하게는 200~600 cm²/g이다.
- [0049] 도 2는, 도 1의 정극 집전체의 일부를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 정극 집전체는, 금속제 골격(102)과, 골격(102)에 둘러싸인 셀형의 공극(101)을 갖는다. 인접하는 공극(101) 사이에는 도시하지 않은 개구가 형성되어 있고, 이 개구에 의해 인접하는 공극은 연통하여 연속 공극을 형성하고 있다. 집전체의 골격(102)의 내부는, 폭 W₁의 터널형 또는 튜브형의 공동(102a)이 형성되어 있다. 정극 합제를 정극 집전체에 충전한 후, 정극 집전체를 두께 방향으로 압연함으로써 정극이 형성되는데, 도 2는, 압연 전의 상태를 나타낸다. 압연에 의해 얻어지는 정극에서는, 골격(102)이 두께 방향으로 조금 눌러 찌부러진 상태가 되고, 골격(102) 내의 공동도 눌러 찌부러진 상태가 된다. 그러나, 압연 후에도, 골격(102) 내의 공동은 어느 정도 잔존한 상태가 되어, 리튬 이온 커패시터 내에서, 비수 전해질은 골격(102) 내의 공동을 유통할 수 있다.
- [0050] 정극 집전체는, 정극 합제를 충전하고, 압연(또는 압축)할 때에, 파단되거나, 및/또는 과도하게 변형되거나 하지 않도록, 소정의 인장 강도를 갖는 것이 바람직하다. 정극 집전체의 인장 강도는, 예컨대, 0.2 MPa 이상, 바람직하게는 0.3 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 MPa 이상 또는 1 MPa 이상이다. 정극 집전체의 인장 강도는, 예컨대, 5 MPa 이하이다.
- [0051] 정극 집전체의 단위 중량(즉, 정극 집전체의 투영 단위 면적당의 질량)은, 예컨대, 2~100 mg/cm²이고, 바람직하게는 8~80 mg/cm², 더욱 바람직하게는 10~50 mg/cm²이다.
- [0052] 본 발명의 실시형태에서는, 이러한 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용함으로써, 정극 합제를 고충전할 수 있고, 정극의 활물질 밀도를 높일 수 있다. 또한, 정극의 활물질 밀도가 높아도, 정극 합제층의 균열 및/또는 박리를 억제할 수 있다. 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용함으로써, 정극 집전체와 정극 활물질 입자 사이의 거리가 가까워짐과 동시에, 정극 내에 정극 집전체의 3차원 네트워크가 펼쳐져 있음으로써, 정극의 높은 도전성을 유지할 수 있다. 또한, 비수 전해질을 정극 활물질의 근변에 충분히 유지시킬 수 있다. 그 결과, 정극의 활물질 밀도가 높아도, 높은 출력을 확보할 수 있다.
- [0053] (정극 합제)
- [0054] 정극 합제는, 필수 성분으로서의 정극 활물질을 포함하고, 임의 성분으로서의 도전 조제 및/또는 바인더를 포함해도 좋다. 정극 합제가 도전 조제를 포함함으로써, 정극의 도전성을 더욱 향상시킬 수 있다. 정극 합제가 바인더를 포함함으로써, 정극 활물질의 입자 사이, 정극 활물질 입자와 도전 조제 사이, 및 정극 활물질 입자 또는 도전 조제와 정극 집전체 사이를, 보다 강고히 결합시킬 수 있다.
- [0055] 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지(구체적으로는, 흡착 및 탈리)하는 다공질 탄소 재료를 포함한다. 다공질 탄소 재료는, 음이온 및 양이온(예컨대, 리튬 이온)을 가역적으로 담지(구체적으로는, 흡착 및 탈리)하는 것이 바람직하다. 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료로는, 충방전시에 비패러데이 반응을 일으키는 재료, 예컨대, 활성탄, 나노포러스 카본, 메조포러스 카본, 마이크로포러스 카본, 카본 나노튜브 등을 예시할 수 있다. 다공질 탄소 재료는, 부활(賦活) 처리된 것이어도 좋고, 부활 처리되어 있지 않아도 좋다. 이들 다공질 탄소 재료는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 다공질 탄소 재료 중, 활성탄, 나노포러스 카본 등이 바람직하다. 또, 나노포러스 카본은, 서브 nm~서브 μm 오더(예컨대, 0.1~100 nm)의 미세 구멍을 갖는 포러스 카본이다.

- [0056] 정극 활물질은, 다공질 탄소 재료에 더하여, 필요에 따라, 또 다른 활물질을 포함할 수 있다. 정극 활물질 중의 다공질 탄소 재료의 함유량은, 50 질량%를 초과하는 것이 바람직하고, 80 질량% 이상 또는 90 질량% 이상이어도 좋다. 정극 활물질 중의 다공질 탄소 재료의 함유량은 100 질량% 이하이다. 특히, 정극 활물질 중의 활성탄 및 나노포러스 카본의 함유량이 이러한 범위인 것이 바람직하다. 정극 활물질이 다공질 탄소 재료(특히, 활성탄 및/또는 나노포러스 카본)만을 포함하는 경우도 바람직하다.
- [0057] 나노포러스 카본, 메조포러스 카본, 마이크로포러스 카본 등의 포러스 카본으로는, 리튬 이온 커패시터에 사용되는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예컨대, 염소 가스를 포함하는 분위기 중에서, 탄화규소, 탄화티탄 등의 금속 탄화물을 가열함으로써 얻어지는 것을 사용해도 좋다.
- [0058] 활성탄으로는, 리튬 이온 커패시터에 사용되는 공지된 것을 사용할 수 있다. 활성탄의 원료로는, 예컨대, 목재; 야자 껍질; 펄프 폐액; 석탄 또는 그 열분해에 의해 얻어지는 석탄계 피치; 중질유 또는 그 열분해에 의해 얻어지는 석유계 피치; 폐놀 수지 등을 들 수 있다. 탄화된 재료는, 그 후, 부활하는 것이 일반적이다. 부활법으로는, 가스 부활법 및 약품 부활법을 예시할 수 있다.
- [0059] 활성탄의 평균 입경(체적 기준의 입도 분포에 있어서의 중앙 직경, 이하 동일)은, 특별히 한정되지 않지만, 20 μm 이하인 것이 바람직하다. 비표면적도 특별히 한정되지 않지만, 800~3000 m^2/g 정도가 바람직하다. 비표면적이 이러한 범위인 경우, 리튬 이온 커패시터의 정전 용량을 크게 하는 데에 있어서 유리함과 동시에, 내부 저항을 작게 할 수 있다.
- [0060] 도전 조제의 종류는, 특별히 제한되지 않고, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙; 흑연(인편형 흑연, 흙형 흑연 등의 천연 흑연; 인조 흑연 등); 산화루테튬 등의 도전성 화합물; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유 등을 들 수 있다. 도전 조제의 양은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 예컨대 0~30 질량부, 바람직하게는 3~20 질량부이다. 도전 조제의 양이 이러한 범위인 경우, 정극 합제의 도전성을 확보하면서도, 정극 활물질의 밀도를 높이기 쉽다. 본 발명의 실시형태에서는, 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용하기 때문에, 도전 조제의 양이 적어도, 정극에 있어서 높은 도전성을 확보하기 쉽다. 예컨대, 도전 조제의 양은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이하(예컨대, 0~5 질량부), 또는 3 질량부 이하(예컨대, 0.1~3 질량부)로 할 수도 있다.
- [0061] 바인더의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 폴리불화비닐리덴(PVDF: polyvinylidene fluoride), 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 불소 수지; 폴리비닐클로라이드 등의 염소 함유 비닐 수지; 폴리올레핀 수지; 스티렌부타디엔고무 등의 고무형 중합체; 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알콜; 셀룰로오스 유도체(카르복시메틸셀룰로오스(CMC: carboxymethyl cellulose) 등의 카르복시알킬셀룰로오스; CMC의 나트륨염 등의 카르복시알킬셀룰로오스의 염(알칼리 금속염 등); 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스 등의 히드록시알킬셀룰로오스 등의 셀룰로오스에테르 등) 등을 이용할 수 있다.
- [0062] 바인더의 양은, 특별히 제한되지 않고, 정극 활물질 100 질량부당, 예컨대, 0.5~15 질량부 정도의 범위에서 선택할 수 있고, 바람직하게는 1~12 질량부, 더욱 바람직하게는 3~10 질량부여도 좋다. 본 발명의 실시형태에서는, 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용하기 때문에, 바인더의 양이 적어도, 많은 정극 합제를 정극 집전체에 유지시킬 수 있다. 바인더의 양은, 정극 활물질 100 질량부에 대하여, 5 질량부 이하(예컨대, 1~5 질량부)로 할 수 있고, 2~4 질량부여도 좋다.
- [0063] 정극 합제는, 통상, 정극 합제의 구성 성분(정극 활물질, 도전 조제, 바인더 등)을 포함하는 슬러리의 형태로 사용된다. 정극 합제 슬러리는, 정극 합제의 구성 성분을 분산매에 분산시킴으로써 얻어진다. 분산매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈(NMP: N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매 외에, 물 등이 이용된다. 분산매는, 정극의 제조 과정에서(슬러리를 집전체에 충전한 후, 및/또는 압연한 후 등에), 건조에 의해 제거된다.
- [0064] 정극 합제 슬러리의 고형분 농도는, 예컨대, 10~60 질량%, 바람직하게는 20~50 질량%, 더욱 바람직하게는 25~40 질량%이다. 정극 합제 슬러리의 고형분 농도가 이러한 범위인 경우, 정극의 활물질 밀도를 높이기 쉽다.
- [0065] 정극 합제 슬러리를 정극 집전체에 충전하는 방법으로는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 도공기(예컨대, 다이 코터, 딥 코터, 콤팩트 코터, 그라비아 코터 등) 또는 닥터 블레이드 등을 이용하는 방법 외에, 압입법 등을 채용할 수 있다. 다이 코터를 이용하여 슬러리를 충전하면, 정극 합제를 고충전하기 쉽기 때문에, 정극의 활물질 밀도를 높이는 데에 있어서 유리하다.

- [0066] 정극 합체를 정극 집전체에 충전시킨 후, 정극 집전체를 두께 방향으로 압축(또는 압연)함으로써, 정극의 활물질 밀도를 소정의 범위로 조절한다. 정극의 활물질 밀도는, 350 mg/cm³ 이상, 바람직하게는 350 mg/cm³ 초과, 보다 바람직하게는 400 mg/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 450 mg/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 550 mg/cm³ 이상, 특히 바람직하게는 600 mg/cm³ 이상이다. 정극의 활물질 밀도는, 1000 mg/cm³ 이하, 바람직하게는 950 mg/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 900 mg/cm³ 이하이다. 이들 하한치와 상한치는 임의로 조합할 수 있다. 즉, 정극의 활물질 밀도는, 350~1000 mg/cm³ 외에, 400~1000 mg/cm³, 450~1000 mg/cm³, 550~1000 mg/cm³, 600~1000 mg/cm³, 또는 400~900 mg/cm³, 450~900 mg/cm³, 550~900 mg/cm³, 600~900 mg/cm³ 등이어도 좋다.
- [0067] 3차원 메시형의 정극 집전체를 이용하고, 정극 합체를 고충전함으로써, 정극의 활물질 밀도를 상기한 바와 같이 높일 수 있다. 정극의 활물질 밀도가 높기 때문에, 정극의 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 나아가서는 리튬 이온 커패시터의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또, 정극의 활물질 밀도를 1000 mg/cm³를 초과하는 값으로까지 높이려면, 활물질의 부피 밀도 이상으로 정극을 압축할 필요가 있고, 이러한 압축을 용이하게 행하는 어렵다. 그 때문에, 정극의 활물질 밀도는 1000 mg/cm³ 이하로 한다.
- [0068] 정극의 두께는, 예컨대, 100~2000 μm이고, 바람직하게는 500~2000 μm 또는 600~1500 μm, 더욱 바람직하게는 700~1200 μm 또는 750~1100 μm이다. 본 발명의 실시형태에서는, 정극의 도전성의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 정극의 두께가 이와 같이 커도, 높은 출력을 확보할 수 있다.
- [0069] 정극의 단위 중량(즉, 투영 단위 면적당의 질량)은, 정극의 두께 및/또는 정극의 활물질 밀도에 따라 변화되지만, 예컨대, 35 mg/cm² 이상, 바람직하게는 45 mg/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 50 mg/cm² 이상 또는 60 mg/cm² 이상이다. 정극의 단위 중량은, 예컨대, 150 mg/cm² 이하, 바람직하게는 130 mg/cm² 이하이다. 이들 하한치와 상한치는 임의로 조합할 수 있다. 정극의 단위 중량은, 예컨대, 45~100 mg/cm², 또는 50~150 mg/cm²로 할 수 있다. 본 발명의 실시형태에서는, 정극 합체를 고충전할 수 있기 때문에, 정극의 단위 중량도 이와 같이 크게 할 수 있고, 에너지 밀도를 크게 하는 데에 있어서 유리하다.
- [0070] (리튬 이온 커패시터)
- [0071] 리튬 이온 커패시터는, 상기한 정극과, 부극 활물질을 포함하는 부극과, 정극과 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터와, 리튬 이온 전도성의 비수 전해질을 포함한다. 정극 이외의 요소에 관해서는, 리튬 이온 커패시터에 관해서 사용되는 공지된 것을 사용할 수 있다.
- [0072] 이하에, 정극 이외의 리튬 이온 커패시터의 구성 요소에 관해서 보다 상세히 설명한다.
- [0073] (부극)
- [0074] 부극은, 부극 활물질과 함께, 이것을 유지하는 부극 집전체를 포함할 수 있다.
- [0075] 부극 집전체는, 금속박이어도 좋지만, 리튬 이온 커패시터를 고용량화하는 관점에서는, 정극 집전체와 마찬가지로 3차원 메시형의 금속 다공체인 것이 바람직하고, 3차원 메시형으로, 중공의 골격을 갖는 금속 다공체인 것이 더욱 바람직하다. 부극 집전체의 재질로는, 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인리스강 등이 바람직하다.
- [0076] 부극 활물질로는, 예컨대, 리튬 이온을 가역적으로 담지(구체적으로는, 흡장 및 방출, 혹은 삽입 및 탈리)하는 재료를 포함한다. 이러한 재료로는, 충방전시에 페러데이 반응을 일으키는 재료, 예컨대, 리튬 이온을 흡장 및 방출(또는 삽입 및 탈리)하는 탄소 재료 외에, 리튬 티탄 산화물(티탄산리튬 등의 스피넬형 리튬 티탄 산화물 등), 규소 산화물, 규소 합금, 주석 산화물, 주석 합금을 들 수 있다. 탄소 재료로는, 이흑연화성 탄소(소프트 카본), 난흑연화성 탄소(하드 카본), 흑연(인조 흑연, 천연 흑연 등의 흑연형 결정 구조를 갖는 탄소 재료 등) 등을 예시할 수 있다. 부극 활물질은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 부극 활물질은, 이론 용량이 300 mAh/g 이상인 것이 바람직하다. 부극 활물질 중, 탄소 재료가 바람직하고, 특히, 흑연 및/또는 하드 카본이 바람직하다.
- [0077] 부극 활물질 중의 상기 탄소 재료의 함유량은, 50 질량%를 초과하는 것이 바람직하고, 80 질량% 이상 또는 90 질량% 이상이어도 좋다. 부극 활물질 중의 상기 탄소 재료의 함유량은 100 질량% 이하이다. 특히, 부극 활물질 중의 흑연 및/또는 하드 카본의 함유량이 이러한 범위인 것이 바람직하다. 부극 활물질이 상기 탄소 재료(특

히, 흑연 및/또는 하드 카본)만을 포함하는 경우도 바람직하다.

- [0078] 부극 활물질에는, 부극 전위를 저하시키기 위해, 미리 리튬을 도핑해 두는 것이 바람직하다. 이에 따라, 커패시터의 전압이 높아지고, 리튬 이온 커패시터의 고용량화에 더욱 유리해진다. 또, 리튬의 석출을 억제하기 위해, 부극 용량을 정극 용량보다 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0079] 리튬의 도핑은, 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 리튬의 도핑은, 커패시터의 조립시에 행해도 좋다. 예컨대, 리튬 금속박을, 정극, 부극 및 비수 전해질과 함께 커패시터 용기 내에 수용하고, 조립 후의 커패시터를 60℃ 전후의 항온실 중에서 보온함으로써, 리튬 금속박으로부터 리튬 이온을 용출시키고, 부극 활물질에 도핑시킬 수 있다.
- [0080] 부극은, 예컨대, 부극 집전체에, 부극 활물질을 포함하는 부극 합제 슬러리를 도포 또는 충전하고, 그 후, 부극 합제 슬러리에 포함되는 분산매를 제거하고, 또한 필요에 따라, 부극 활물질을 유지한 집전체를 압축(또는 압연)함으로써 얻어진다. 또한, 부극으로는, 부극 집전체의 표면에, 증착, 스퍼터링 등의 기상법으로 부극 활물질의 퇴적막을 형성함으로써 얻어지는 것을 이용해도 좋다.
- [0081] 부극에 관해서도, 정극과 마찬가지로, 부극 합제를 고충전한 것을 사용해도 좋다. 이러한 부극은, 정극의 경우에 준하여 제작할 수 있다.
- [0082] 부극 합제 슬러리는, 부극 활물질 외에, 바인더 및/또는 도전 조제 등을 포함해도 좋다. 분산매, 바인더로는, 정극 합제에 관해서 예시한 것으로부터 적절히 선택할 수 있다. 부극 활물질 100 질량부에 대한 바인더의 양은, 전술한 정극 활물질 100 질량부에 대한 바인더의 양의 범위에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0083] 도전 조제로는, 특별히 제한되지 않고, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 산화루테튬 등의 도전성 화합물 등을 예시할 수 있다. 도전 조제의 양은, 부극 활물질 100 질량부에 대하여, 예컨대, 1~20 질량부, 바람직하게는 3~15 질량부이다.
- [0084] 부극의 두께는, 예컨대, 50~2000 μm 의 범위에서 적절히 선택할 수 있다. 부극 집전체로서 3차원 메시형의 금속 다공체를 이용하는 경우, 부극의 두께는, 예컨대, 100~2000 μm , 바람직하게는 500~2000 μm 또는 700~1500 μm 이다.
- [0085] (세퍼레이터)
- [0086] 세퍼레이터는, 이온 투과성을 갖고, 정극과 부극 사이에 개재하여, 이들을 물리적으로 이격시켜 단락을 방지한다. 세퍼레이터는, 다공질 구조를 갖고, 세공 내에 비수 전해질을 유지함으로써, 이온을 투과시킨다. 세퍼레이터의 재질로는, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르; 폴리아미드; 폴리이미드; 셀룰로오스; 유리 섬유 등을 이용할 수 있다.
- [0087] 세퍼레이터의 평균 구멍 직경은 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 0.01~5 μm 정도이다. 세퍼레이터의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 10~100 μm 정도이다.
- [0088] (비수 전해질)
- [0089] 비수 전해질은 음이온 및 양이온을 포함한다. 비수 전해질로는, 리튬 이온을 포함하는 양이온을 포함하는 리튬 이온 전도성의 비수 전해질이 바람직하게 이용된다. 리튬 이온 전도성을 갖는 비수 전해질로는, 예컨대, 비수 용매에 리튬염을 용해시킨 전해질 외에, 리튬 이온을 포함하는 이온 액체 등이 이용된다. 또, 이온 액체란, 용융 상태의 염(용융염)이며, 이온 전도성을 갖는 액체이다. 비수 전해질에 이온 액체를 이용하는 경우, 비수 전해질은, 이온 액체에 더하여, 비수 용매 및/또는 첨가제 등을 포함할 수 있지만, 비수 전해질 중의 이온 액체의 함유량은, 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상 또는 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0090] 비수 전해질에 있어서의 리튬염 또는 리튬 이온의 농도는, 예컨대, 0.3~5 mol/L의 범위에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0091] 리튬염은, 리튬 이온과 제1 음이온의 염이다. 제1 음이온의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예컨대, 불소 함유 산의 음이온[헥사플루오로인산 이온(PF_6^-)] 등의 불소 함유 인산의 음이온; 테트라플루오로붕산 이온(BF_4^-) 등의 불소 함유 붕산의 음이온 등], 염소 함유 산의 음이온[과염소산 이온(ClO_4^-) 등], 옥살레이트기를 갖는 산소산의 음이온[비스(옥살라토)보레이트 이온($\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$)] 등의 옥살라토보레이트 이온; 트리스(옥살라토)포스페이트 이온

($(P(C_2O_4)_3)^-$) 등의 옥살라토포스페이트 이온 등], 플루오로알칸술폰산의 음이온[트리플루오로메탄술폰산 이온 ($(CF_3SO_3)^-$) 등], 비스술폰닐아미드 음이온 등을 들 수 있다.

[0092] 리튬염은, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 제1 음이온의 종류가 상이한 리튬염을 2종 이상 조합하여 이용해도 좋다.

[0093] 상기한 비스술폰닐아미드 음이온으로는, 예컨대, 비스(플루오로술폰닐)아미드 음이온[비스(플루오로술폰닐)아미드 음이온($(N(SO_2F)_2)^-$) 등], (플루오로술폰닐)(퍼플루오로알킬술폰닐)아미드 음이온[(플루오로술폰닐)(트리플루오로메틸술폰닐)아미드 음이온($(FSO_2)(CF_3SO_2)N^-$) 등], 비스(퍼플루오로알킬술폰닐)아미드 음이온[비스(트리플루오로메틸술폰닐)아미드 음이온($(N(SO_2CF_3)_2)^-$), 비스(펜타플루오로에틸술폰닐)아미드 음이온($(N(SO_2C_2F_5)_2)^-$) 등] 등을 들 수 있다. 퍼플루오로알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1~8, 더욱 바람직하게는 1, 2, 또는 3이다.

[0094] 비스술폰닐아미드 음이온 중, 비스(플루오로술폰닐)아미드 음이온(FSA^- : bis(fluorosulfonyl)amide anion); 비스(트리플루오로메틸술폰닐)아미드 음이온($TFSA^-$: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion), 비스(펜타플루오로에틸술폰닐)아미드 음이온, (플루오로술폰닐)(트리플루오로메틸술폰닐)아미드 음이온 등의 비스(퍼플루오로알킬술폰닐)아미드 음이온(PFA^- : bis(perfluoroalkylsulfonyl)amide anion) 등이 바람직하다.

[0095] 비수 전해질에 포함되는 비수 용매는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 이온 커패시터에 사용되는 공지된 비수 용매를 사용할 수 있다. 비수 용매는, 이온 전도도의 관점에서, 예컨대, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 고리형 카보네이트; 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트 등의 사슬형 카보네이트; γ -부티로락톤 등의 고리형 탄산에스테르 등을 바람직하게 이용할 수 있다. 비수 용매는, 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0096] 리튬 이온을 포함하는 이온 액체는, 리튬 이온과, 제2 음이온을 포함한다. 제2 음이온으로는, 제1 음이온에 관해서 예시한 각종 음이온, 구체적으로는, 비스술폰닐아미드 음이온, 불소 함유 산의 음이온, 염소 함유 산의 음이온, 옥살레이트기를 갖는 산소산의 음이온, 플루오로알칸술폰산의 음이온 등을 사용할 수 있다. 제2 음이온은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 제2 음이온은, 적어도 비스술폰닐아미드 음이온을 포함하는 것이 바람직하다. 제2 음이온 중의 비스술폰닐아미드 음이온의 함유량은, 예컨대, 80~100 mol%이고, 바람직하게는 90~100 mol%이다.

[0097] 리튬 이온을 포함하는 이온 액체는, 리튬 이온(제1 양이온)에 더하여, 또한 제2 양이온을 포함하고 있어도 좋다. 이러한 제2 양이온으로는, 리튬 이외의 무기 양이온, 예컨대, 나트륨 이온, 마그네슘 이온, 칼슘 이온, 암모늄 양이온 등을 사용해도 좋지만, 유기 양이온이 바람직하다. 제2 양이온은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] 제2 양이온으로서 사용되는 유기 양이온으로는, 지방족 아민, 지환족 아민 또는 방향족 아민에서 유래되는 양이온(예컨대, 제4급 암모늄 양이온 등) 외에, 질소 함유 헤테로 고리를 갖는 양이온(즉, 고리형 아민에서 유래되는 양이온) 등의 질소 함유 오늄 양이온; 황 함유 오늄 양이온; 인 함유 오늄 양이온 등을 예시할 수 있다.

[0099] 질소 함유 유기 오늄 양이온 중, 특히, 제4급 암모늄 양이온 외에, 질소 함유 헤테로 고리 골격으로서, 피롤리딘, 피리딘, 또는 이미다졸을 갖는 것이 바람직하다.

[0100] 제4급 암모늄 양이온으로는, 테트라메틸암모늄 양이온, 에틸트리메틸암모늄 양이온, 헥실트리메틸암모늄 양이온, 테트라에틸암모늄 양이온(TEA^+ : tetraethylammonium cation), 메틸트리에틸암모늄 양이온($TEMA^+$: methyltriethylammonium cation) 등의 테트라알킬암모늄 양이온 등을 예시할 수 있다.

[0101] 피롤리딘 골격을 갖는 유기 오늄 양이온은, 피롤리딘 고리를 구성하는 1개의 질소 원자에, 2개의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유기 오늄 양이온으로는, 예컨대, 1,1-디메틸피롤리디늄 양이온, 1,1-디에틸피롤리디늄 양이온, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄 양이온, 1-메틸-1-프로필피롤리디늄 양이온($MPPY^+$: 1-methyl-1-propylpyrrolidinium cation), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 양이온($MBPY^+$: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation), 1-에틸-1-프로필피롤리디늄 양이온 등을 들 수 있다.

- [0102] 피리딘 골격을 갖는 유기 오늄 양이온은, 피리딘 고리를 구성하는 1개의 질소 원자에, 1개의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유기 오늄 양이온으로는, 1-메틸피리디늄 양이온, 1-에틸피리디늄 양이온, 1-프로필피리디늄 양이온 등의 1-알킬피리디늄 양이온을 들 수 있다.
- [0103] 이미다졸 골격을 갖는 유기 오늄 양이온은, 이미다졸 고리를 구성하는 2개의 질소 원자에, 각각, 1개의 알킬기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 유기 오늄 양이온으로는, 예컨대, 1,3-디메틸이미다졸륨 양이온, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(EMI⁺: 1-ethyl-3-methylimidazolium cation), 1-메틸-3-프로필이미다졸륨 양이온, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(BMI⁺: 1-buthyl-3-methylimidazolium cation), 1-에틸-3-프로필이미다졸륨 양이온, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 양이온 등을 들 수 있다. 이들 중, EMI⁺, BMI⁺ 등의 메틸기와 탄소수 2~4의 알킬기를 갖는 이미다졸륨 양이온이 바람직하다.
- [0104] 리튬 이온 커패시터는, 예컨대, (a) 정극과, 부극과, 정극 및 부극 사이에 개재하는 세퍼레이터로 전극군을 형성하는 공정, 및 (b) 전극군 및 비수 전해질을 셀 케이스 내에 수용하는 공정을 거침으로써 제조할 수 있다.
- [0105] 도 3은, 리튬 이온 커패시터를 개략적으로 나타내는 종단면도이다. 리튬 이온 커패시터는, 적층형의 전극군, 비수 전해질(도시하지 않음) 및 이들을 수용하는 각형의 알루미늄제 커패시터 케이스(10)를 구비한다. 커패시터 케이스(10)는, 상부가 개구된 바닥이 있는 용기 본체(12)와, 상부 개구를 막는 덮개(13)로 구성되어 있다.
- [0106] 리튬 이온 커패시터를 조립할 때에는, 우선, 정극(2)과 부극(3) 사이에 세퍼레이터(1)를 개재시킨 상태로, 정극(2)과 부극(3)을 적층한다. 그리고, 정극(2)과 부극(3)을 적층함으로써 전극군이 구성되고, 구성된 전극군이 커패시터 케이스(10)의 용기 본체(12)에 삽입된다. 그 후, 용기 본체(12)에 비수 전해질을 주액하여, 전극군을 구성하는 세퍼레이터(1), 정극(2) 및 부극(3)의 공극에 비수 전해질을 함침시키는 공정이 행해진다. 혹은, 비수 전해질이 이온 액체를 포함하는 경우, 비수 전해질에 전극군을 함침하고, 그 후, 비수 전해질을 포함한 상태의 전극군을 용기 본체(12)에 수용해도 좋다.
- [0107] 덮개(13)의 중앙에는, 커패시터 케이스(10)의 내압이 상승했을 때 내부에서 발생한 가스를 방출하기 위한 안전 밸브(16)가 설치되어 있다. 안전 밸브(16)를 중앙으로 하여, 덮개(13)의 한쪽에는, 덮개(13)를 관통하는 외부 정극 단자(14)가 설치되고, 덮개(13)의 다른쪽의 위치에는, 덮개(13)를 관통하는 외부 부극 단자가 설치된다.
- [0108] 적층형의 전극군은, 모두 직사각형의 시트형인, 복수의 정극(2)과 복수의 부극(3) 및 이들 사이에 개재하는 복수의 세퍼레이터(1)에 의해 구성되어 있다. 도 3에서는, 세퍼레이터(1)는, 정극(2)을 포위하도록 주머니형으로 형성되어 있지만, 세퍼레이터의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 복수의 정극(2)과 복수의 부극(3)은, 전극군 내에서 적층 방향으로 교대로 배치된다.
- [0109] 각 정극(2)의 일단부에는, 정극 리드편(2a)을 형성해도 좋다. 복수의 정극(2)의 정극 리드편(2a)을 묶음과 동시에, 커패시터 케이스(10)의 덮개(13)에 설치된 외부 정극 단자(14)에 접속함으로써, 복수의 정극(2)이 병렬로 접속된다. 마찬가지로, 각 부극(3)의 일단부에는, 부극 리드편(3a)을 형성해도 좋다. 복수의 부극(3)의 부극 리드편(3a)을 묶음과 동시에, 커패시터 케이스(10)의 덮개(13)에 설치된 외부 부극 단자에 접속함으로써, 복수의 부극(3)이 병렬로 접속된다. 정극 리드편(2a)의 묶음과 부극 리드편(3a)의 묶음은, 서로의 접촉을 피하도록, 전극군의 일단면의 좌우에, 간격을 두고 배치하는 것이 바람직하다.
- [0110] 외부 정극 단자(14) 및 외부 부극 단자는, 모두 기둥형이고, 적어도 외부에 노출되는 부분이 나사 홈을 갖는다. 각 단자의 나사 홈에는 너트(7)가 끼워지고, 너트(7)를 회전함으로써 덮개(13)에 대하여 너트(7)가 고정된다. 각 단자의 커패시터 케이스(10) 내부에 수용되는 부분에는, 칼라부(8)가 설치되어 있고, 너트(7)의 회전에 의해, 칼라부(8)가 덮개(13)의 내면에 개스킷(9)을 통해 고정된다.
- [0111] 전극군은, 적층 타입에 한정되지 않고, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 권회함으로써 형성한 것이어도 좋다. 부극에 리튬이 석출되는 것을 방지하는 관점에서, 정극보다 부극의 치수를 크게 해도 좋다.
- [0112] [부기]
- [0113] 이상의 실시형태에 관해서, 더욱 이하의 부기를 개시한다.
- [0114] (부기 1)
- [0115] 3차원 메시형의 정극 집전체와, 상기 정극 집전체에 충전되며, 또한 정극 활물질을 포함하는 정극 합체를 포함

하는 리튬 이온 커패시터용 정극으로서,

- [0116] 상기 정극 집전체는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하고,
- [0117] 상기 정극 활물질은, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하고,
- [0118] 상기 정극의 활물질 밀도는, $350\sim 1000\text{ mg/cm}^3$ 인 리튬 이온 커패시터용 정극.
- [0119] 이러한 정극에서는, 리튬 이온 커패시터의 에너지 밀도를 높일 수 있음과 동시에, 리튬 이온 커패시터를 고출력 화할 수 있다.
- [0120] (부기 2)
- [0121] 상기 부기 1의 리튬 이온 커패시터용 정극에 있어서, 상기 정극의 단위 중량은, $35\sim 150\text{ mg/cm}^2$ 인 것이 바람직하다. 이러한 정극에서는, 높은 출력을 유지하면서도, 에너지 밀도를 더욱 높일 수 있다.
- [0122] (부기 3)
- [0123] 상기 부기 1 또는 2의 리튬 이온 커패시터용 정극에 있어서,
- [0124] 상기 정극 집전체는, 상기 3차원 메시형의 골격 내에 연통공 형상의 공동을 갖고,
- [0125] 상기 정극 집전체의 단위 중량은, $2\sim 100\text{ mg/cm}^2$ 이고,
- [0126] 상기 정극 집전체의 인장 강도는, $0.2\sim 5\text{ MPa}$ 이고,
- [0127] 상기 정극 활물질은, 활성탄을 포함하고,
- [0128] 상기 정극의 활물질 밀도는, $600\sim 900\text{ mg/cm}^3$ 이고,
- [0129] 상기 정극의 두께는, $500\sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0130] 이러한 정극에서는, 리튬 이온 커패시터의 에너지 밀도를 더욱 높일 수 있음과 동시에, 리튬 이온 커패시터를 효과적으로 고출력화할 수 있다.
- [0131] (부기 4)
- [0132] 3차원 메시형이며, 또한 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 정극 집전체에, 적어도 음이온을 가역적으로 담지하는 다공질 탄소 재료를 포함하는 정극 활물질 및 분산매를 포함하며, 또한 10~60 질량%의 고형분 농도를 갖는 정극 합제 슬러리를 충전하여 충전물을 얻는 제1 공정,
- [0133] 상기 충전물을 건조하여 정극 전구체를 형성하는 제2 공정, 및
- [0134] 상기 정극 전구체를 두께 방향으로 압축하여, 상기 정극의 활물질 밀도가 $350\sim 1000\text{ mg/cm}^3$ 인 리튬 이온 커패시터용 정극을 얻는 제3 공정을 포함하는, 리튬 이온 커패시터용 정극의 제조방법.
- [0135] 이러한 제조방법에 의하면, 고에너지 밀도이면서도, 높은 출력이 얻어지는 리튬 이온 커패시터용 정극을 간편히 제조할 수 있다.
- [0136] 실시예
- [0137] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 실시예 1
- [0139] 하기의 순서로 리튬 이온 커패시터를 제작했다.
- [0140] (1) 정극의 제작
- [0141] (a) 정극 집전체의 제작
- [0142] 열경화성 폴리우레탄의 발포체(공극률: 95 체적%, 표면 1 인치(= 2.54 cm) 길이당의 공공(셀)수: 약 50개, 세로 100 mm×가로 30 mm×두께 1.1 mm)를 준비했다.

- [0143] 발포체를, 흑연, 카본 블랙(평균 입경(D₅₀): 0.5 μm), 수지 바인더, 침투제, 및 소포체를 포함하는 도전성 현탁액 중에 침지한 후, 건조함으로써, 발포체의 표면에 도전성 층을 형성했다. 또, 현탁액 중의 흑연 및 카본 블랙의 함유량은 합계 25 질량%였다.
- [0144] 표면에 도전성 층을 형성한 발포체를, 용융염 알루미늄 도금욕 중에 침지하고, 전류 밀도 3.6 A/dm²의 직류 전류를 90분간 인가함으로써, 알루미늄층을 형성했다. 또, 발포체의 겉보기 면적당의 알루미늄층의 질량은, 150 g/m²였다. 용융염 알루미늄 도금욕은, 33 mol%의 1-에틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 및 67 mol%의 염화알루미늄을 포함하고, 온도는 40℃였다.
- [0145] 표면에 알루미늄층이 형성된 발포체를, 500℃의 염화리튬-염화칼륨 공정 용융염 중에 침지하고, -1 V의 부전위를 30분간 인가함으로써, 발포체를 분해시켰다. 얻어진 알루미늄제의 다공체를, 용융염으로부터 추출하여 냉각하고, 수세하고, 건조시킴으로써 정극 집전체를 얻었다. 얻어진 정극 집전체는, 발포체의 공공 형상을 반영한, 공공이 연통한 3차원 메시형의 다공질 구조를 갖고 있었다. 얻어진 정극 집전체의 공극률은 94 체적%이고, 평균 공공 직경은 550 μm이며, BET 법에 의한 비표면적(BET 비표면적)은 350 cm²/g이고, 두께는 1000 μm였다. 이미 서술한 방법에 의해, 얻어진 정극 집전체의 인장 강도를 측정할 바, 0.3 MPa이었다. 또한, 3차원 메시형의 알루미늄제 골격은, 발포체의 제거에 의해 형성된 연통공 형상의 공동을 내부에 갖고 있었다.
- [0146] (b) 정극의 제작
- [0147] 정극 활물질로서 활성탄 분말(비표면적 2300 m²/g, 평균 입경 약 5 μm), 도전 조제로서 아세틸렌 블랙, 바인더로서 PVDF(농도 12 질량%로 PVDF를 포함하는 NMP 용액), 및 분산매로서 NMP를, 혼합기로 혼합, 교반함으로써, 정극 합제 슬러리를 조제했다. 슬러리 중의 각 성분의 질량비는, 활성탄 : 아세틸렌 블랙 : PVDF = 87 : 3 : 10 이고, 고형분 농도는 30 질량%였다.
- [0148] 얻어진 정극 합제 슬러리를, 상기 공정(a)에서 얻어진 집전체에, 다이 코터를 이용하여 충전하고, 100℃에서 30분 건조했다. 건조물을 한쌍의 물을 이용하여 압연하여, 두께 900 μm의 정극을 제작했다. 얻어진 정극의 활물질 밀도는 700 mg/cm³였다.
- [0149] (2) 부극의 제작
- [0150] (a) 부극 집전체의 제작
- [0151] 정극 집전체의 제작에서 이용한 것과 동일한 열경화성 폴리우레탄의 발포체의 표면에, 스퍼터링에 의해 단위 중량 5 g/cm²의 Cu 피막(도전성 층)을 형성했다.
- [0152] 표면에 도전성 층을 형성한 발포체를 워크로 하여, 황산구리 도금욕 중에 침지하고, 음극 전류 밀도 2 A/dm²의 직류 전류를 인가함으로써, 표면에 Cu 층을 형성했다. 황산구리 도금욕은, 250 g/L의 황산구리, 50 g/L의 황산, 및 30 g/L의 염화구리를 포함하고, 온도는 30℃였다.
- [0153] 표면에 Cu 층이 형성된 발포체를, 대기 분위기하, 700℃에서 열처리함으로써, 발포체를 분해시키고, 계속해서, 수소 분위기하에서 소성함으로써 표면에 형성된 산화 피막을 환원함으로써, 구리제의 다공체(부극 집전체)를 얻었다. 얻어진 부극 집전체는, 발포체의 공공 형상을 반영한, 공공이 연통한 3차원 메시형의 다공 구조를 갖고 있었다. 얻어진 부극 집전체의 공극률은 92 체적%이고, 평균 공공 직경은 550 μm이고, BET 비표면적은 200 cm²/g이었다. 또한, 3차원 메시형의 구리제 골격은, 발포체의 제거에 의해 형성된 연통공 형상의 공동을 내부에 갖고 있었다.
- [0154] (b) 부극의 제작
- [0155] 부극 활물질로서의 인조 흑연 분말과, 도전 조제로서의 아세틸렌 블랙과, 바인더로서의 PVDF와, 분산매로서의 NMP를 혼합함으로써, 부극 합제 슬러리를 조제했다. 흑연 분말과, 아세틸렌 블랙과, PVDF의 질량비는, 90 : 5 : 5이고, 고형분 농도는 30 질량%였다.
- [0156] 얻어진 부극 합제 슬러리를, 상기 공정(a)에서 얻어진 집전체에, 다이 코터를 이용하여 충전하고, 100℃에서 30분 건조했다. 건조물을 한쌍의 물을 이용하여 압연하여, 두께 200 μm의 부극을 제작했다.

- [0157] (3) 리튬극의 제작
- [0158] 집전체로서의 편칭 동박(두께: 20 μm , 개구경: 50 μm , 개구율 50%, 2 cm \times 2 cm)의 한쪽 표면에, 리튬박(두께: 50 μm)을 압착함으로써, 리튬극을 제작했다. 리튬극의 집전체의 다른쪽 표면에는, 니켈제의 리드를 용접했다.
- [0159] (4) 리튬 이온 커패시터의 제작
- [0160] 상기 (1) 및 (2)에서 얻어진 정극 및 부극을, 각각, 1.5 cm \times 1.5 cm 사이즈로 잘라내고, 1번을 따라 폭 0.5 cm의 부분의 합체를 제거하여 집전체 노출부를 형성했다. 정극의 집전체 노출부에는 알루미늄제의 리드를, 부극 집전체 노출부에는 니켈제의 리드를, 각각 용접했다. 또, 얻어진 정극 및 부극에 있어서, 합체가 존재하는 부분의 면적은, 모두 1.5 cm²였다.
- [0161] 또, 공정 (1) 및 (2)에서는, 프리도핑 후의 부극의 충전 가능한 용량이, 정극의 용량의 약 1.2배 이상이 되도록, 정극 합체 및 부극 합체의 충전량을 조절했다.
- [0162] 정극과 부극 사이에, 셀룰로오스제의 세퍼레이터(두께: 60 μm)를 개재시켜 정극과 부극을 적층함으로써 단셀의 전극군을 형성했다. 또한, 전극군의 부극측에, 폴리올레핀제의 세퍼레이터(폴리에틸렌 미다공막과 폴리프로필렌 미다공막의 적층체)를 개재시켜, 리튬극을 배치하고, 얻어진 적층물을, 알루미늄 라미네이트 시트로 제작된 셀 케이스 내에 수용했다.
- [0163] 계속해서, 비수 전해질을 셀 케이스 내에 주입하여, 정극, 부극 및 세퍼레이터에 함침시켰다. 비수 전해질로는, 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 체적비 1 : 1로 포함하는 혼합 용매에, 리튬염으로서 LiPF₆를 1.0 mol/L의 농도가 되도록 용해시킨 용액을 이용했다. 마지막으로 진공 시일러로 감압하면서 셀 케이스를 봉지했다.
- [0164] 부극의 리드선과 리튬극의 리드선을, 셀 케이스 외부에서 전원에 접속하고, 0.2 mA/cm²의 전류로, 금속 리튬에 대하여 0 V의 전위까지 충전하고, 부극 활물질에 리튬을 프리도핑함으로써 리튬 이온 커패시터(a1)을 제작했다. 그 후, 1 mA/cm²의 전류로 충전하고, 이 때의 용량(초기 용량)을 측정했다.
- [0165] 얻어진 리튬 이온 커패시터를 이용하여, 하기의 순서로 방전 용량을 측정했다.
- [0166] 1 mA/cm²의 전류로 3.8 V까지 충전하고, 1 mA/cm² 또는 50 mA/cm²의 전류로 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전했다. 이 때의 방전 용량(mAh)을 구했다.
- [0167] 비교예 1
- [0168] 실시예 1과 동일한 정극 합체 슬러리를, 집전체로서의 알루미늄박(두께: 20 μm)의 한쪽 표면(조면화 처리한 표면)에 닥터 블레이드를 이용하여 도포함으로써 도포막을 형성하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 건조했다. 건조물을 한쌍의 물을 이용하여 압연하여, 두께 100 μm 의 정극을 제작했다.
- [0169] 실시예 1과 동일한 부극 합체 슬러리를, 집전체로서의 동박(두께: 20 μm)의 한쪽 표면(조면화 처리한 표면)에 닥터 블레이드를 이용하여 도포함으로써 도포막을 형성하고, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 건조했다. 건조물을 한쌍의 물을 이용하여 압연하여, 두께 100 μm 의 부극을 제작했다.
- [0170] 얻어진 정극 및 부극을 이용하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 리튬 이온 커패시터(b1)을 제작하고, 방전 용량을 측정했다.
- [0171] 실시예 2~6
- [0172] 정극 합체 슬러리를, 집전체에 충전하는 양을 적절히 조정함으로써 정극의 활물질 밀도를 표 1에 나타내는 값으로 조절하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 정극을 제작했다. 얻어진 정극을 이용하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 리튬 이온 커패시터(a2~a5, 및 b2)를 제작하고, 방전 용량을 측정했다.
- [0173] 결과를 표 1에 나타낸다. 또, a1~a5는 각각 실시예 1~5이고, b2는 실시예 6이며, b1은 비교예 1이다. 표 1에는, 정극의 두께도 아울러 기재했다.

표 1

	정극 활물질 밀도 g/cm^3	정극 두께 (μm)	초기 용량 mAh/cm^3	방전 용량 (mAh/cm^3)	
				$1mA/cm^2$	$50mA/cm^2$
b 1	350	100	14.0	14.0	7.0
b 2	400	150	16.5	16.5	10.8
a 5	450	100	19.1	19.1	14.1
a 4	450	500	21.3	21.3	14.9
a 2	500	700	20.9	20.9	13.0
a 1	700	900	29.6	29.6	18.4
a 3	900	950	37.5	37.5	23.4

[0174]

[0175]

표 1에 기재된 바와 같이, 알루미늄박을 정극 집전체에 이용한 리튬 이온 커패시터 b1(비교예)에서는, 알루미늄박 상에 도포할 수 있는 합체의 양에 한도가 있기 때문에, 초기 용량이 낮았다. 그에 대하여, 실시예의 리튬 이온 커패시터 a1~a5 및 b2에서는, 정극 합체를 고충전할 수 있기 때문에, 높은 초기 용량이 얻어졌다.

[0176]

$1mA/cm^2$ 의 전류로 방전한 경우의 방전 용량은, 실시예 및 비교예 모두, 초기 용량과 거의 바뀌지 않았다. 그러나, $50mA/cm^2$ 의 전류로 방전한 경우의 방전 용량은, 비교예의 리튬 이온 커패시터 b1에서는 초기 용량의 50%로, 초기 용량에 비교하면 크게 저하되었다. 실시예의 리튬 이온 커패시터 a1~a5 및 b2에서는, $50mA/cm^2$ 의 전류로 방전한 경우의 방전 용량은, 초기 용량에 비교하면 저하되기는 했지만, 초기 용량의 60% 이상의 용량을 유지할 수 있었다.

[0177]

이와 같이, 실시예에서는 고용량(즉, 고에너지 밀도)의 리튬 이온 커패시터가 얻어짐과 동시에, 고율로 방전한 경우에도 높은 방전 용량을 유지할 수 있고, 높은 출력이 얻어졌다.

[0178]

산업상 이용 가능성

[0179]

본 발명의 실시형태에 관련된 리튬 이온 커패시터는, 용량 또는 에너지 밀도를 높여도, 높은 출력을 얻을 수 있다. 따라서, 높은 용량 및 출력이 요구되는 여러가지 용도에 사용할 수 있다.

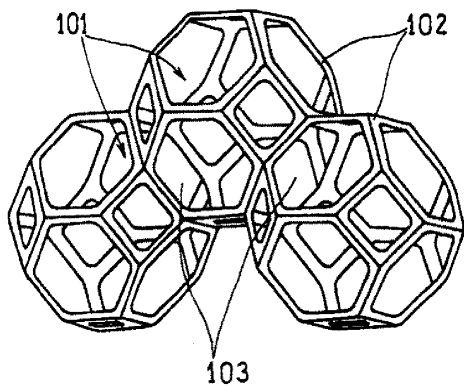
부호의 설명

[0180]

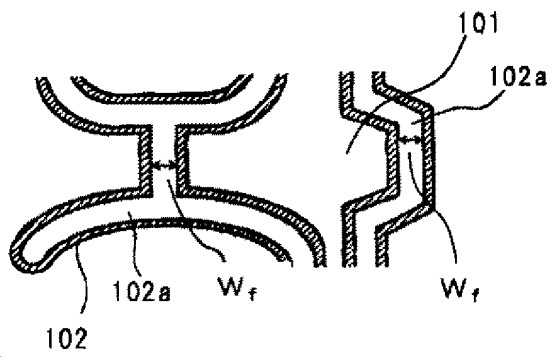
101: 정극 집전체의 셀형 공공, 102: 정극 집전체의 금속제 골격, 102a: 골격(102) 내의 공동, W_f : 공동(102a)의 폭, 103: 셀형 공공 사이의 개구, 1: 세퍼레이터, 2: 정극, 2a: 정극 리드편, 3: 부극, 3a: 부극 리드편, 7: 너트, 8: 칼라부, 9: 개스킷, 10: 커패시터 케이스, 12: 용기 본체, 13: 덮개, 14: 외부 정극 단자, 16: 안전 밸브

도면

도면1



도면2



도면3

