



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월31일

(11) 등록번호 10-2380895

(24) 등록일자 2022년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01G 11/50 (2013.01) H01G 11/06 (2013.01)  
H01G 11/86 (2013.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 6/50 (2021.01)

(52) CPC특허분류  
H01G 11/50 (2021.01)  
H01G 11/06 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2015-7033260

(22) 출원일자(국제) 2014년04월22일

심사청구일자 2019년04월18일

(85) 번역문제출일자 2015년11월20일

(65) 공개번호 10-2016-0003017

(43) 공개일자 2016년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/035012

(87) 국제공개번호 WO 2014/176267

국제공개일자 2014년10월30일

(30) 우선권주장

61/815,157 2013년04월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110138714 A\*

KR1020120017600 A\*

KR101179629 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

테슬라, 인크.

미국 텍사스 78725 오스틴 해럴드 그린 로드  
13101

(72) 발명자

라만, 산타남

미국 캘리포니아주 92123 샌디에고 칼레 포트나다  
3888

시, 샤오메이

미국 캘리포니아주 92123 샌디에고 칼레 포트나다  
3888

예, 시양-룽

미국 캘리포니아주 92123 샌디에고 칼레 포트나다  
3888

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 26 항

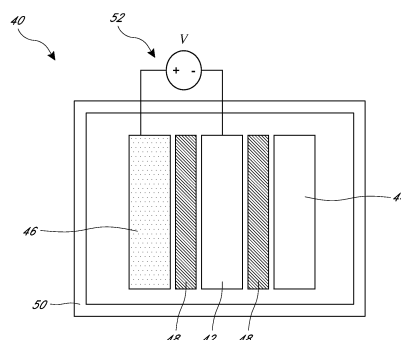
심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 캐패시터의 고체 전해질 계면 형성 및 애노드 프리 리튬화를 위한 방법

### (57) 요약

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법은 전해질 중에 애노드 및 도펀트 소스를 담그는 단계 및 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계를 포함할 수 있다. 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법은 전해질 중에 애노드 및 도펀트 소스를 담그는 단계 및 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계를 포함할 수 있다. 에너지 저장 장치는 약 60%에서 약 90%의 리튬 이온 프리 도핑 레벨을 가지는 애노드를 포함할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01G 11/86* (2021.01)

*H01M 4/0459* (2013.01)

*H01M 4/133* (2013.01)

*H01M 4/1393* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 6/5005* (2013.01)

*Y02E 60/13* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

에너지 저장 장치의 애노드(anode)를 프리 도핑하는 방법에 있어서, 상기 방법은

전해질 중에 애노드 및 도펀트 소스를 담그는 단계; 및

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐(across) 일정한 전류를 인가하는 단계를 포함하고,

상기 도펀트 소스는 리튬 이온을 위한 소스(source for lithium ions)를 포함하고,

상기 인가하는 단계는 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이의 전위 차가 0.01 볼트(V) 내지 0.4 볼트(V)를 달성하기 위한 소정의 시간 동안(a duration of time) 상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전류를 인가하는 것을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐패시터를 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인가하는 단계는 애노드 프리 도핑(pre-doping) 레벨이 60% 내지 90%를 달성하기 위한 소정의 시간 동안 상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전류를 인가하는 것을 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전류를 인가하는 단계는 C/72 내지 C/144의 전류 C-레이트(current C-rate)에 해당하는 일정한 전류를 공급하는 전류원을 커플링하는 것을 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 방법은 상기 애노드에 인접한 균질한(homogeneous) 고체 전해질 계면 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 고체 전해질 계면 층은 이의 형성 이후에(subsequent to its formation) 방해 받지 않는(undisturbed) 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전류를 인가하는 단계 이후에 상기 전해질로부터 상기 도펀트 소스를 제거하는 단계를 더 포함하는,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 방법은 상기 전해질 중에 캐소드를 담그는 단계를 더 포함하고,

상기 도펀트 소스를 담그는 단계는 상기 캐소드를 마주하는 측면과 대향하는 애노드의 측면에 (to a side of the anode opposite that facing the cathode) 상기 도펀트 소스를 담그는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전류를 인가하는 단계 이후에 형성 단계를 수행하는 단계를 더 포함하는,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 형성 단계를 수행하는 단계는 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2 볼트 내지 4.2 볼트의 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 형성 단계는 5 시간 내지 75 시간 동안 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2 볼트 내지 4.2 볼트의 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 11

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법에 있어서, 상기 방법은

전해질 중에 애노드와 도펀트 소스를 담그는 단계; 및

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함하고,

상기 도펀트 소스는 리튬 이온을 위한 소스를 포함하고,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전압을 인가하는 단계는 0.01 볼트 내지 0.4 볼트의 일정한 전압을 공급하는 전압 전원을 커플링하는 것을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐피시터를 포함하는 것인, 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전압을 인가하는 단계는 애노드 리튬 이온 프리 도핑 레벨이 60% 내지 90%를 달성하기 위한 소정의 시간 동안 일정한 전압을 인가하는 것을 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전압을 인가하는 단계 이후에, 형성 단계를 수행하는 단계를 더 포함하는,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 형성 단계를 수행하는 단계는 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2 볼트 내지 4.2 볼트의 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서,

상기 형성 단계를 수행하는 단계는 5시간 내지 75시간 동안에 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2볼트 내지 4.2볼트의 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 17

제11항에 있어서,

상기 방법은 상기 애노드에 인접한 균질한 고체 전해질 계면 층을 형성하는 단계를 더 포함하고,

상기 고체 전해질 계면 층은 이의 형성 이후에 방해 받지 않는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 18

제11항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐 일정한 전압을 인가하는 단계 이후에 상기 도펀트 소스를 제거하는 단계를 더 포함하는,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 19

제11항에 있어서,

상기 방법은 상기 전해질 중에 캐소드를 담그는 단계를 더 포함하고,

상기 도펀트 소스를 담그는 단계는 상기 캐소드를 마주하는 측면에 대향하는 애노드의 측면에 상기 도펀트 소스를 담그는 단계를 포함하는 것인,

에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법.

#### 청구항 20

에너지 저장 장치에 있어서,

캐소드;

제1항에 기재된 프리 도핑하는 방법에 의한, 애노드의 표면에 인접한 고체-전해질 계면 (SEI) 층을 갖는 애노드; 및

상기 애노드와 상기 캐소드 사이가 전기적으로 절연되도록 구성된 상기 애노드와 상기 캐소드 사이의 분리막 (separator)

을 포함하는 에너지 저장 장치.

#### 청구항 21

제20항에 있어서,

상기 캐소드를 마주하는 측면에 대향하는 애노드의 측면에 도펀트 소스를 추가로 포함하는, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 22

제21항에 있어서,

상기 도펀트 소스는 리튬 금속을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 23

제21항에 있어서,

상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 제2 분리막을 추가로 포함하는, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 24

제20항에 있어서,

리튬 이온 전도성인 비수성 전해질(non-aqueous electrolyte conductive of lithium ions)을 추가로 포함하는, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 25

제20항에 있어서,

상기 애노드는 흑연을 포함하는 것인, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 26

제20항에 있어서,

상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐패시터를 포함하는, 에너지 저장 장치.

#### 청구항 27

삭제

#### 청구항 28

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전기 에너지 저장 장치와 관련되고, 더욱 구체적으로 이온 종류로 에너지 저장 장치의 전극을 프리 도핑하는 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 리튬 이온 캐패시터는, 예를 들어 풍력 발전 시스템, 무정전 전원 시스템(uninterruptible power source systems, UPS), 태양광 발전 및/또는 산업 기계 및 수송 시스템에서의 에너지 복구 시스템을 포함하는 다양한 범위의 전극 장치에 전력을 공급하기 위하여 사용될 수 있다. 리튬 이온 캐패시터는 다양한 형상 (예를 들어, 각기둥, 원통형 및/또는 버튼 형태)을 가질 수 있다. 리튬 이온 캐패시터 (LIC)는 애노드(anode) 및 캐소드(cathode) 사이의 이온 종(inionic species)의 이동을 가능하게 하는 전해질에 담겨진 캐소드와 애노드를 포함할 수 있다. 리튬 이온 캐패시터는 상당한 정전 및 전기화학 에너지 저장 능력을 보여주는 하이브리드 울트라캐패시터의 타입일 수 있다. 예를 들어, 전하는 전해질과 전극 사이의 계면에 형성된 전기적 이중 층에 저장될 수 있다 (예를 들어, 리튬 이온 캐패시터 전해질과 리튬 이온 캐패시터 캐소드 사이). 리튬 이온 캐패시터 내의 전기 에너지는 전극으로 이온 종을 흡수함으로써 저장될 수 있다(예를 들어, 리튬 이온 캐패시터 애노드로 리튬 이온을 흡수). 리튬 이온은 프리 도핑(pre-doping) 프로세스를 통하여 리튬 이온 캐패시터의 애노드로 포함될 수 있다.
- [0003] 고체 전해질 계면 (solid-electrolyte interphase, SEI) 층은 리튬 이온 캐패시터 애노드의 표면에 인접하게 형성될 수 있다. 고체 전해질 계면 층은 애노드 프리 도핑 프로세스 동안 형성될 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질 계면 층은 전해질 용액 및/또는 전해질염을 수반하는 애노드 표면에서의 전기 화학적 반응으로 인해 적어도 일부가 형성될 수 있다. 고체 전해질 계면 층은 애노드로 이온의 이동을 허용하면서 애노드를 전기적으로 절연시킬 수 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

삭제

### 과제의 해결 수단

- [0005] 실시예는 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법을 포함할 수 있고, 상기 방법은 전해질 중에 상기 애노드 및 도펀트 소스를 담그는 단계를 포함하며, 이때 상기 도펀트 소스는 리튬 이온을 위한 소스(source for lithium ions)를 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0006] 일실시예에 따르면, 상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐패시터를 포함할 수 있다.
- [0007] 일실시예에 따르면, 상기 커플링하는 단계는 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이의 전위 차가 0.01 볼트에서 0.4 볼트를 달성하기 위한 소정의 시간 동안(a duration of time) 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 커플링하는 단계는 애노드 프리 도핑(pre-doping) 레벨이 60%에서 90%를 달성하기 위한 소정의 시간 동안(a duration of time) 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계는 C/72에서 C/144의 전류 C-레이트(current C-rate)에 대응하는 실질적으로 일정한 전류를 공급하는 전류원을 커플링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0008] 일실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 애노드에 인접하여 실질적으로 균질한(homogeneous) 고체 전해질 계면 층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 고체 전해질 계면 층은 이의 형성 이후에(subsequent to its formation) 실질적으로 방해 받지 않을(substantially undisturbed) 수 있다.
- [0009] 일실시예에 따르면, 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계 이후에 상기 전해질로부터 상기 도펀트 소스를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 전해질 중에 캐소드를 담그는 단계를 더 포함하고, 상기 도펀트 소스를 담그는 단계는 상기 캐소드를 마주하는 측면에 대향하는 애노드의 측면에(to a side of the anode opposite that facing the cathode) 상기 도펀트 소스를 담그는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0010] 일실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전류를 커플링하는 단계 이후에 형성 단계를 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 형성 단계를 수행하는 단계는 상기

애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2 볼트에서 4.2 볼트의 실질적으로 일정한 전류를 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 형성 단계는 5 시간에서 75 시간 동안 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 2 볼트에서 4.2 볼트의 실질적으로 일정한 전류를 인가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0011] 실시예는 에너지 저장 장치의 애노드를 프리 도핑하는 방법을 포함할 수 있고, 상기 방법은 전해질 중에 상기 애노드와 도펀트 소스를 담그는 단계를 포함하며, 이때 상기 도펀트 소스는 리튬 이온을 위한 소스(a source for lithium ions)를 포함할 수 있다. 상기 방법은 상기 애노드와 상기 도펀트 소스의 사이에 걸쳐(across) 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0012] 일실시예에 따르면, 상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐피시터를 포함할 수 있다.
- [0013] 일실시예에 따르면, 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계는 0.01 볼트에서 0.4 볼트의 실질적으로 일정한 전압을 공급하는 전압 전원을 커플링하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계는 애노드 리튬 이온 프리 도핑 레벨이 60%에서 90%를 달성하기 위한 소정의 시간 동안 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0014] 일실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계 이후에 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 형성하는 단계는 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2 볼트에서 4.2 볼트의 실질적으로 일정한 전압을 인가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 형성하는 단계는 5시간에서 75시간 동안에 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 2볼트에서 4.2 볼트의 상기 실질적으로 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 일실시예에 따르면, 상기 방법은 상기 애노드에 인접하여 실질적으로 균질한 고체 전해질 계면 층을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 고체 전해질 계면 층은 이의 형성 이후에(subsequent to its formation) 실질적으로 방해 받지 않을(substantially undisturbed) 수 있다.
- [0016] 일실시예에 따르면, 상기 애노드와 상기 도펀트 소스 사이에 상기 실질적으로 일정한 전압을 커플링하는 단계 이후에 상기 도펀트 소스를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 전해질 중에 캐소드를 담그는 단계를 더 포함하고, 상기 도펀트 소스를 담그는 단계는 상기 캐소드를 마주하는 측면에 대향하는 애노드의 측면에 상기 도펀트 소스를 담그는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 일실시예에 따르면, 에너지 저장 장치는 캐소드, 60%에서 90%의 리튬 이온 프리 도핑 레벨을 포함하는 애노드 및 상기 애노드와 캐소드 사이가 전기적으로 절연되도록 구성하는 상기 애노드와 캐소드 사이의 분리막(separator)을 포함할 수 있다.
- [0018] 일실시예에 따르면, 상기 장치는 상기 캐소드를 마주하는 측면에 대향하는 애노드의 측면에 도펀트 소스를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 도펀트 소스는 리튬 금속을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 상기 장치는 상기 캐소드와 상기 도펀트 소스 사이에 제2 분리막을 포함할 수 있다.
- [0019] 일부 실시예에 따르면, 상기 장치는 리튬 이온 전도성인 비수성 전해질(non-aqueous electrolyte conductive of lithium ions)을 포함할 수 있다. 일부 실시예에 따르면, 상기 애노드는 흑연을 포함할 수 있다.
- [0020] 일실시예에 따르면, 상기 에너지 저장 장치는 리튬 이온 캐패시터를 포함할 수 있다.
- [0021] 본원에서는 선행 기술을 넘어 달성된 발명 및 장점을 요약할 목적으로 특정 객체 및 장점이 기술된다. 물론, 어떤 특정한 실시예에 따르는 경우에도 그러한 모든 객체 및 장점들이 필수적으로 달성되어야 하는 것은 아니라는 것이 이해되어야 한다. 그러므로, 예를 들어 해당 기술분야의 통상의 기술자는 필수적으로 다른 객체 또는 장점이 달성되지 않고도 어떤 장점이 달성되거나 최적화될 수 있는 방식으로 본 발명이 구현되거나 수행될 수 있음을 인식할 수 있을 것이다.
- [0022] 이러한 모든 실시예들은 본원에서 개시된 발명의 범위 내에 포함되도록 의도된다. 이들 및 다른 실시예들은 첨부된 도면을 참조하는 다음의 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이며, 본 발명은 임의의 특정 실시예에 한정되지 않는다.

## 발명의 효과

삭제



## 도면의 간단한 설명

- [0024] 이들 및 다른 특징, 양태 및 본 발명의 장점은 특정 실시예의 도면과 관련하여 설명되며, 이들 실시예는 특정 실시예를 예시하기 위한 것이고 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다.
- 도 1은 일실시예에 따른 예시적인 리튬 이온 캐패시터의 단면도를 나타낸다.
- 도 2는 일실시예에 따른 예시적인 리튬 이온 캐패시터 애노드 프리 도핑 장치의 단면도를 나타낸다.
- 도 3은 일실시예에 따른 예시적인 리튬 이온 캐패시터 애노드 프리 도핑 장치의 단면도를 나타낸다.
- 도 4는 일정한 전압 프리 도핑 단계에서 인가되는 전압에 대응하는 측정된 캐패시터 값의 선 그래프를 나타낸다.
- 도 5는 일정한 전압 프리 도핑 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터의 측정된 성능 파라미터를 나열한 표를 나타낸다.
- 도 6은 일정한 전압 프리 도핑 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터의 주기적인 성능의 선 그래프를 나타낸다.
- 도 7은 일정한 전류 프리 도핑 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터의 측정된 성능 파라미터를 나열한 표를 나타낸다.
- 도 8은 일정한 전류 프리 도핑 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터의 주기적인 성능의 그래프를 나타낸다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본원은 고체 전해질 계면 형성 및 리튬 이온 캐패시터의 애노드 프리 리튬화를 위한 방법(METHODS FOR SOLID ELECTROLYTE INTERPHASE FORMATION AND ANODE PRE-LITHIATION OF LITHIUM ION CAPACITORS)로 명명된 2013년 4월 23일에 출원된 일련번호 61/815,157인 미국 임시 출원의 우선권에 기초하며, 그 전체는 참조를 통해 본원에 포함된다.
- [0026] 특정 구현에 및 실시예에 대하여 설명되었지만, 당업자는 본 발명이 이들 구체적으로 개시된 실시예 및/또는 용도 및 명백한 변형 및 균등물을 넘어 연장되는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 명세서에 개시된 발명의 범위는 아래에 설명된 임의의 특정 실시예에 의해 제한되지 않는다.
- [0027] 본 발명의 일실시예는 리튬 이온 캐패시터 및 향상된 캐패시터 성능을 가능하게 하기 위하여 그러한 캐패시터를 만드는 방법과 관련된다. 일실시예에 따르면, 캐패시터는 일정한 전압 방법을 사용하여 캐패시터 애노드를 프리 도핑함으로써 만들어진다. 일정한 전압 프리 도핑 방법은 도펀트 소스 및 캐패시터 애노드를 전해질 중에 담그는 단계를 포함할 수 있다. 고체 전해질 계면 층이 애노드 표면에 인접하여 형성되도록, 일정한 전압은 일정한 시간 동안 애노드와 도펀트 소스에 인가될 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 단계의 전압 및/또는 시간은 애노드 리튬 이온 프리 도핑의 원하는 레벨을 달성하는 것을 가능하게 하도록, 예를 들어 원하는 캐패시터 전기적 및/또는 수명 주기(life cycle) 성능을 가능하게 하도록, 선택될 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 방법은 애노드와 도펀트 소스 사이에 약 0.01 볼트에서 약 0.4 볼트의 일정한 또는 실질적으로 일정한 전압을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐패시터는 일정한 전류 방법을 사용하여 캐패시터 애노드를 프리 도핑함으로써 만들어질 수 있다. 일정한 전류 프리 도핑 방법은 도펀트 소스와 애노드가 전해질 중에 담겨진 동안에 도펀트 소스와 애노드 사이에 일정한 전류를 유지하는 단계를 수반할 수 있다. 일정한 전류는 고체 전해질 계면 층이 애노드 표면에 인접하여 형성되도록 소정의 시간 동안 유지될 수 있다. 전류 및/또는 일정한 전류 단계의 시간은 애노드와 도펀트 소스 사이에 원하는 전압 차이를 달성하는 것을 가능하게 하기 위하여 선택될 수 있다. 일정한 전류 프리 도핑 방법은 애노드와 도펀트 소스 사이에 약 0.01 볼트에서 약 0.4 볼트의 전압 차이가 달성되도록 애노드와 도펀트 소스 사이에 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류를 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 일정한 전류 프리 도핑 방법은 애노드와 도펀트 소스 사이에 약 C/24에서 약 C/144의 전류 C-레이트(C-rate)에 대응하는 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류를 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 전압, 일정한 전압 프리 도핑 단계의 시간, 전류 및/또는 일정한 전류 단계의 시간은 원하는 수준의 캐패시터 전기적 및/또는 수명 주기 성능을 가능하게 하도록, 원하는 수준의 애노드 리튬 이온 프리 도핑을 달성하기 위해 선택될 수 있고, 예를 들어 약 60%에서 약 90%의 애노드 리튬 프리 도핑 레벨을 포함할 수 있다. 일정한 전압 및/또는 일정한 전류 프리

도핑 방법을 위한 적합한 도펀트 소스는 리튬 이온의 소스를 제공한다. 고체 전해질 계면 층이 형성된 후에 방해 받지 않을(undisturbed) 수 있도록 일정한 전압 프리 도핑 방법 및/또는 일정한 전류 프리 도핑 방법은 인-시츄(in-situ)하게 수행될 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 방법 및/또는 일정한 전류 프리 도핑 방법은 고체 전해질 계면 층의 형성에서 향상된 제어를 제공할 수 있고, 더욱 균일한 및/또는 더욱 안정적인 고체 전해질 계면 층을 가능하게 할 수 있다. 고체 전해질 계면 층의 향상된 균일성 및/또는 안정성은 리튬 이온 캐패시터의 캐패시턴스, 저항 및/또는 신뢰도 성능을 향상시킬 수 있다.

[0028] 본원에서 설명된 것처럼, 또한 도 1에 도시된 것처럼, 리튬 이온 캐패시터(LIC)(10)는 캐소드(14)와 이온을 통하여 교류하는 애노드(12)를 가질 수 있다. 애노드(12)와 캐소드(14)는 전해질(28) 중에 담겨질 수 있고, 전해질(28)은 애노드(12)와 캐소드(14) 사이에서 이온 종의 이동을 제공한다. 전해질(28)은 전해질 용매 및 전해질 염을 포함할 수 있고, 전해질 염은 음이온과 양이온을 포함할 수 있다. 전해질(28)은 리튬 이온 전도성의 비수성 전해질일 수 있다. 예를 들어, 전해질(28)은 리튬 염 및/또는 암모늄 염을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 전해질(28)은 비-양성자성 유기 용매를 포함할 수 있다. 전해질 용액은 원하는 염 용해도, 점도 및/또는 화학적 레벨 및/또는 온도 범위를 위한 열적 안정성 레벨을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전해질 용액은 에테르(ether) 및/또는 에스터(ester)를 포함할 수 있다. 일실시예에서, 전해질 용액은 탄산 프로필렌(propylene carbonate), 탄산 디메틸(dimethyl carbonate), 탄산 비닐렌(vinylene carbonate), 탄산 디에틸렌(diethylene carbonate), 탄산 에틸렌(ethylene carbonate), 술폴란(sulfolane), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 탄산 에틸메틸(ethylmethyl carbonate), 이들 또는 이와 유사한 물질들의 조합을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 전해질 염은 헥사플루오로인산나트륨(hexafluorophosphate, LiPF<sub>6</sub>), 테트라플루오로보산 리튬(lithium tetrafluoroborate, LiBF<sub>4</sub>), 과염소산 리튬(lithium perchlorate, LiClO<sub>4</sub>), LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>(lithium trifluoromethanesulfonate), 이들 또는 이들과 유사한 물질의 조합을 포함할 수 있다.

[0029] 리튬 이온 캐패시터(10)는 애노드(12)와 캐소드(14) 사이에 분리막(24)을 포함할 수 있다. 분리막(24)은 애노드(12)와 캐소드(14) 사이에서 누전을 막는 한편 애노드(12)와 캐소드(14) 사이에서 이온 종의 이동을 허용하도록 구성될 수 있다. 일실시예에서, 분리막은 다공성의 전기적으로 절연된 물질로 만들어질 수 있다. 일실시예에서, 분리막은 중합체 물질일 수 있다. 일실시예에서, 분리막은 종이로 만들어질 수 있다.

[0030] 애노드(12)는 애노드 집전 장치(16)를 포함할 수 있고, 캐소드(14)는 캐소드 집전 장치(18)를 포함할 수 있다. 애노드 집전 장치(16) 및/또는 캐소드 집전 장치(18)는 애노드 및/또는 캐소드 사이에 전기적 연결을 용이하게 하도록 구성될 수 있다. 집전 장치(예를 들어, 애노드 집전 장치(16) 및/또는 캐소드 집전 장치(18))는 예를 들어 금속성 물질을 포함하여 전도성 물질로 만들어질 수 있다. 일실시예에서, 집전 장치는 알루미늄 호일로 만들어질 수 있다. 일실시예에서 집전 장치는 은, 구리, 금, 백금, 팔라듐 및/또는 이들의 합금으로 만들어질 수 있다. 다른 적절한 전도성 물질이 가능할 수 있다. 집전 장치는 임의의 적절한 형태 및/또는 차원을 가질 수 있다(예를 들어, 폭, 길이 및/또는 두께). 예를 들어, 집전 장치는 정사각형 또는 실질적으로 정사각형 형태를 가질 수 있다(예를 들어, 정사각형 알루미늄 호일). 일실시예에서, 집전 장치는 약 20 마이크로에서 약 100 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 일실시예에서, 집전 장치는 약 30 마이크로에서 약 50 마이크로(예를 들어, 약 40 마이크로미터)의 두께를 가질 수 있다.

[0031] 일실시예에서, 캐소드(14)는 캐소드 집전 장치(18)의 표면(30)에 인접하는 제1 캐소드 필름(22)을 포함할 수 있다. 일실시예에서, 캐소드(14)는 제1 캐소드 필름(22)에 인접한 표면에 대향하는 캐소드 집전 장치(18)의 표면(32)에 인접하는 제2 캐소드 필름을 포함할 수 있다. 캐소드(14)는 캐소드 활물질(cathode active material) 성분을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 다공성 물질을 포함하는 캐소드 활물질로 만들어질 수 있다. 예를 들어, 다공성 활물질(active material)은 캐소드(14)를 위해 높은 표면적을 제공할 수 있다. 일실시예에 따르면, 다공성 물질은 다공성 탄소 물질을 포함할 수 있고, 활성 탄소 입자를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 활성 탄소는 리튬 이온 캐패시터 성능을 용이하게 하도록 구성된 다공성을 제공할 수 있다(예를 들어, 미세공극(micropores), 중공극(mesopores), 대공극(macropore)).

[0032] 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 바인더 성분(binder component) 및/또는 첨가제 성분(additive component)을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 바인더 성분은 전극활물질(active electrode material)을 위한 지지 구조(structural support)를 제공할 수 있다. 예를 들어, 바인더 성분은 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있다. 중합체는 캐소드 필름(22) 중 하나 이상의 다른 성분들을 위한 중합체 매트릭스 지지 구조(polymeric matrix support structure)를 제공할 수 있다. 일실시예에 따르면, 바인더 성분은 플루오로중합체(fluoropolymer)(예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene)), 폴리프로필렌

(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 이들의 공중합체 및/또는 이들의 중합체 블랜드(polymer blends))일 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 적어도 하나의 전도성 첨가제 성분을 포함할 수 있고, 예를 들어, 캐소드 필름(22)의 전도성을 향상시키기 위함일 수 있다. 전도성 첨가제 성분은 예를 들어 흑연 및/또는 그래핀(graphene)과 같은 전도성 탄소 입자를 포함할 수 있다. 다른 활물질 성분, 바인더 성분 및/또는 첨가제 성분 또한 적합할 수 있다.

[0033] 캐소드 필름(22)의 조성은 원하는 리튬 이온 캐패시터 성능이 가능하도록 최적화될 수 있다. 예를 들어, 캐소드 필름(22)의 조성은 원하는 캐패시터 캐패시턴스 및/또는 저항을 제공하도록 구성될 수 있고, 예를 들어 원하는 장치 에너지 밀도(device energy density) 및/또는 전력 밀도 성능(power density performance)을 제공하도록 구성될 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)의 조성은 원하는 주기 성능(cycling performance)을 제공하도록 구성될 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 약 60 중량% 내지 약 95 중량%의 캐소드 활물질 성분(예를 들어, 활성 탄소)을 포함하여, 약 50 중량% 내지 약 99 중량%의 캐소드 활물질 성분을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 바인더 성분을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22)은 약 30 중량% 이하의 첨가제 성분을 포함할 수 있고, 예를 들어 첨가제 성분은 캐소드의 전기 전도성을 촉진하기 위하여 전도성 첨가제 성분을 포함할 수 있다.

[0034] 일실시예에 따르면, 애노드(12)는 애노드 접전 장치(16)의 표면(34)에 인접한 제1 애노드 필름(20)을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드(12)는 제1 애노드 필름(20)에 인접한 표면에 대향하는 애노드 전극 접전 장치(16)의 표면(36)에 인접한 제2 애노드 필름을 포함할 수 있다. 애노드 필름은 리튬 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 물질로 만들어질 수 있다. 예를 들어, 전극 필름은 리튬 이온을 가역적으로 삽입할 수 있는 탄소 물질을 포함할 수 있고, 흑연 물질을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0035] 일실시예에 따르면, 애노드 필름(20)은 첨가제 성분 및/또는 바인더 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드 필름(20)은 애노드의 전기 전도성을 촉진하기 위한 첨가제 성분과 같은 전도성 첨가제를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 전도성 첨가제는 전도성 카본 블랙(carbon black) 물질과 같은 전도성 탄소 첨가제일 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드 필름(20)의 바인더 성분은 중합체 매트릭스 지지 구조를 제공하도록 구성된 하나 이상의 중합체를 포함할 수 있고, 플루오로중합체 (fluoropolymer) (예를 들어, 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene, PTFE)), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌(polyethylene), 이들의 공중합체 및/또는 이들의 중합체 블랜드(polymer blends))를 포함할 수 있다.

[0036] 애노드 필름(20)의 조성은 원하는 리튬 이온 캐패시터 성능이 가능하도록 최적화될 수 있고, 예를 들어, 원하는 에너지 밀도(energy density), 전력 밀도 (power density) 및/또는 주기 성능을 제공하도록 최적화될 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드 필름(20)은 약 60 중량% 내지 약 95 중량%를 포함하여 약 50 중량% 내지 약 99 중량%의 활물질 성분(예를 들어, 탄소)을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드 필름(20)은 약 1 중량% 내지 약 50 중량%의 바인더 성분을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 캐소드 필름(22) 및 애노드 필름(20)은 약 30 중량% 이하의, 전도성 탄소 첨가제 성분, 예를 들어 전도성 카본 블랙 물질을 포함하는 전도성 탄소 첨가제 성분을 포함할 수 있다.

[0037] 고체 전해질 계면(solid-electrolyte interphase, SEI) 층(26)은, 예를 들어 애노드 프리 도핑 단계 동안에, 리튬 이온 캐패시터 애노드(12)의 표면에 인접하게 형성될 수 있다. 일실시예에 따르면, 고체 전해질 계면 층(26)은 전해질(28)에 인접하는 리튬 이온 캐패시터 애노드(12)의 표면에 전해질 용매 및/또는 전해질 염을 수반하는 전기화학적 반응에 기인하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질 계면 층(26)은 전해질(28)의 하나 이상의 성분의 분해에 적어도 일부가 기인하여 형성될 수 있다. 고체 전해질 계면 층(26)은 하나 이상의 이온 종은 투과하는 동시에 전기적 절연을 제공할 수 있는 애노드(12)에 인접하는 층을 제공할 수 있다.

[0038] 일실시예에 따르면, 애노드(12)에 리튬 이온의 향상된 접근을 제공하는 고체 전해질 계면 층(26)을 포함하는 리튬 이온 캐패시터는 향상된 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터(10)를 제공할 수 있다. 고체 전해질 계면 층(26)을 형성하는 경우의 향상된 제어는, 향상된 균일성 (예를 들어, SEI의 조성 및/또는 구조에 있어서 증가된 균질성(homogeneity)), 감소된 두께, 증가된 안정성 (예를 들어, 열적 및/또는 화학적 안정성) 및/또는 고체 전해질 계면 층(26)을 통과하는 리튬 이온의 이동에 대해 감소된 저항을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하는 것으로 알려졌다. 일실시예에 따르면, 향상된 균일성, 감소된 두께, 향상된 안정성 및/또는 리튬 이온의 증가된 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층은 향상된 캐패시턴스, 감소된 등가 직렬 저항(equivalent series resistance) 및/또는 향상된 안정성을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 촉진할 수 있다.

[0039] 일실시예에 따르면, 프리 도핑 과정의 특성 또는 파라미터는 고체 전해질 계면 층(26)의 특성에 영향을 미치는

것으로 알려졌다. 예를 들어, 고체 전해질 계면 층(26)의 특성은 적어도 일부는 삽입된 리튬 이온을 가지는 가용 삽입 부위(available intercalation sites)의 비율과 같은 프리 도핑 과정에서 리튬 이온이 애노드(12)에 삽입되는 레벨에 의존할 수 있다 (예를 들어, 애노드 리튬 이온 프리 도핑 레벨). 일실시예에 따르면, 애노드(12)가 리튬 이온으로 프리 도핑되는 레벨 및/또는 비율에서의 향상된 제어와 같이, 애노드 프리 도핑 과정의 하나 이상의 파라미터에서의 향상된 제어는 감소된 두께, 향상된 균일성, 안정성 및/또는 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하는 것으로 알려졌다.

[0040] 도 2를 참조하면, 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터(40)는 일정한 전압 충전 또는 일정한 전압 프리 도핑 과정을 사용하여 프리 도핑될 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 단계를 포함하는 프리 도핑 과정을 사용하는 리튬 이온 캐패시터 애노드(42)를 프리 도핑하는 단계는 증가된 균일성, 안정성 및/또는 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진할 수 있고, 그럼으로써 향상된 캐패시턴스, 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 향상된 주기 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다. 예를 들어, 일정한 전압 프리 도핑 과정을 사용하는 애노드를 프리 도핑하는 단계는 핀-홀이 없거나(pin-hole free) 또는 실질적으로 핀-홀이 없는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진할 수 있고, 그럼으로써 많은 충전-방전 주기 이후에 감소된 정도의 캐패시턴스 페이드(capacitance fade)를 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다. 일실시예에 따르면, 프리 도핑 과정은 애노드 프리 리튬화(pre-lithiation)의 원하는 레벨을 달성하기 위한 감소된 시간을 가능하게 할 수 있다.

[0041] 예를 들어, 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이를 단락(short circuiting)하는 대신 애노드(42)과 도펀트 소스(46)의 사이에 걸쳐 제어 전압(controlled voltage)을 인가함으로써 애노드(42)를 프리 도핑하는 단계가, 증가된 균일성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하는 것을 발견하였고, 그럼으로써 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 향상된 주기 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다. 애노드(42)와 도펀트 소스(46)의 사이에 걸쳐 단락 회로를 인가하는 단계(즉각적으로 또는 실질적으로 즉각적으로 애노드(42)와 도펀트 소스(46) 사이의 전위 차이를 약 0볼트로 만듦)를 포함하는 프리 도핑 과정은 감소된 균일성, 안정성 및/또는 리튬 이온의 투과성을 가지거나 및/또는 애노드 프리 리튬화의 원하는 레벨을 달성하기 위해 더 긴 시간을 요구하는 프리 도핑 과정을 제공하는 고체 전해질 계면 층을 제공하는 것으로 발견되었다. 애노드 (42)와 도펀트 소스 (46) 간의 전위 차를 즉각적으로 또는 실질적으로 즉각적으로 약 0볼트로 감소시키는 것은, 애노드 (42)의 덜 제어된 프리 도핑 과정을 제공한다, 예를 들면 프리 도핑 과정 동안 고체 전해질 계면 층 형성의 덜 제어된 과정을 제공한다.

[0042] 일실시예에 따르면, 도 2에 도시된 것처럼, 프리 도핑 리튬 이온 캐패시터 애노드(42)를 위한 장치는 전해질(54) (도시되지 않음)에 담긴 도펀트 소스(46) 및 애노드(42)를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(46)는 리튬 이온의 소스를 포함할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 소스(46)는 리튬 금속을 포함할 수 있다. 도펀트 소스(46)는 애노드(42)의 측면에 위치할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 소스(46)는 캐패시터 캐소드(44)를 향하는 방향의 반대쪽 측면에 위치할 수 있다. 일실시예에 따르면, 프리 도핑 장치는 도펀트 소스(46)와 애노드(42) 사이에 분리막(48)을 포함할 수 있다. 분리막(48)은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이의 전기적 단락을 방해하면서 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 이온 중 (예를 들어, 리튬 이온)의 이동을 허용하도록 구성될 수 있다. 일실시예에 따르면, 분리막(48)은 다공성의 전기적 절연 물질(예를 들어, 셀룰로오스 물질을 포함하는 중합체로 구성된 물질)로 구성될 수 있다.

[0043] 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터 애노드(42)를 프리 도핑하는 것은 인-시츄(in-situ)로 수행될 수 있다. 도 2를 참조하면, 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터(42)를 프리 도핑하는 것은 애노드(42), 도펀트 소스(46), 캐패시터 캐소드(44) 및 애노드(42)와 도펀트 소스(46) 사이의 분리막(48)을 포함하는 리튬 이온 캐패시터 셀(40)에서 수행될 수 있다. 애노드(42), 도펀트 소스(46), 캐소드(44) 및 분리막(48)은 전해질(54)(도시되지 않음) 중에 담겨질 수 있다. 도펀트 소스(46)는 일정한 전압 충전 또는 일정한 전압 프리 도핑 단계 동안 소모될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(46)는 완전히 또는 실질적으로 완전히 일정한 전압 프리 도핑 단계 동안 소모될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(46)의 적어도 일부는 일정한 전압 프리 도핑 단계 이후에 유지되며, 임의의 남아있는 도펀트 소스(46)는 프리 도핑 과정이 완료할 때 제거된다. 일실시예에 따르면, 임의의 남아있는 도펀트 소스(46)는 리튬 이온 캐패시터(40)로부터 제거될 수 있고, 이후에 리튬 이온 캐패시터(40)는 봉인될 수 있다. 예를 들어, 일정한 전압 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정 동안에 형성된 고체 전해질 계면 층은 그 형성 이후에 방해 받지(undisturbed) 않거나 실질적으로 방해 받지 않을 수 있다. 일실시예에 따르면, 본원에서 더욱 상세하게 설명되는 것처럼, 남아있는 도펀트 소스(46)는 일정한 전압 프리 도핑 단계 이후에 수행되는 형성 단계의 완료 이후까지 제거되지 않을 수 있다.



- [0044] 일실시예에 따르면, 전압원(52)은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) (예를 들어, 리튬 금속 전극) 사이에 위치할 수 있고, 전압원(52)은 애노드와 도펀트 소스(46) 사이에 일정한 또는 실질적으로 일정한 전압을 제공할 수 있다. 예를 들어, 전압원(52)이 도펀트 소스(46)와 애노드(42) 사이에 원하는 전위차를 유지할 수 있도록, 도펀트 소스(46)는 전압원(52)의 애노드와 같은 전압원(52)의 제1 전극과 커플링(coupling)될 수 있고, 애노드(42)은 전압원(52)의 캐소드와 같은 전압원(52)의 제2 전극과 연결될 수 있다. 일실시예에 따르면, 일정한 또는 실질적으로 일정한 전압은 애노드 프리 리튬화의 원하는 레벨을 달성하기 위한 소정의 시간 동안 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가될 수 있다. 프리 도핑 과정 동안에, 도펀트 소스(46)의 도펀트(dopants)는 방출될(released) 수 있다. 예를 들어, 리튬 금속 전극을 포함하는 도펀트 소스(46)의 리튬 금속은 산화될 수 있다. 리튬 금속의 산화는 리튬 이온의 방출을 촉진할 수 있고, 그럼으로써 애노드(42)에 포함되도록 리튬 이온을 제공할 수 있다.
- [0045] 애노드 프리 도핑 프로세스의 파라미터 또는 특성은 애노드 프리 도핑 과정 동안 애노드 표면에 인접하게 형성된 고체 전해질 계면 층의 특성에 영향을 미칠 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드(42)에 인접한 고체 전해질 계면 층의 형성은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가된 전압, 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 전압이 인가되는 시간 및/또는 애노드(42)으로 도펀트가 포함되는 원하는 레벨에 적어도 일부를 의존할 수 있다. 예를 들어, 애노드 프리 도핑 과정 동안에 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가된 전압 값, 프리 도핑 과정 동안에 애노드(42)에 포함된 도펀트의 레벨 및/또는 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 그 전압 값이 인가된 기간은 두께, 균일성, 안정성 및/또는 애노드 프리 도핑 과정 동안에 애노드 표면에 인접하여 형성될 수 있는 고체 전해질 계면 층의 투과성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0046] 프리 도핑 과정 동안에 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가된 전압, 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 그 전압이 인가된 시간 및/또는 애노드 프리 리튬화의 레벨은 원하는 리튬 이온 캐패시터 성능의 적어도 일부에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 인가된 전압, 전압이 인가된 시간 및/또는 애노드 프리 리튬화의 레벨은 원하는 리튬 이온 캐패시터 등가 직렬 저항 성능, 캐패시터 캐패시턴스 성능 및/또는 캐패시터 주기 성능의 적어도 일부에 기초하여 선택될 수 있다. 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터의 주기 성능은 많은 충전-방전 주기 후에 캐패시터가 나타내는 캐패시턴스 페이드의 정도를 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가된 전압 및 전압이 인가된 시간은 원하는 레벨의 적어도 일부에 기초하여 선택될 수 있고, 상기 프리 리튬화의 레벨은 바람직한 특성을 가지는 애노드의 표면에 인접한 고체 전해질 계면 층의 형성에 대응할 수 있고, 그럼으로써 향상된 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다 (예를 들어, 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 향상된 주기 성능).
- [0047] 일실시예에 따르면, 일정한 전압 프리 도핑 과정은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 약 0.01 볼트에서 약 0.2 볼트를 포함하여 약 0.001 볼트에서 약 0.4 볼트의 전압을 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 약 0.01 볼트에서 약 0.4 볼트의 전압은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가될 수 있다. 예를 들어, 약 0.1 볼트의 전압은 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가될 수 있다.
- [0048] 일실시예에 따르면, 형성 단계는 일정한 전압 프리 도핑 단계 이후에 수행될 수 있다. 형성 단계는 프리 도핑 단계 동안에 형성된 고체 전해질 계면 층의 특성의 향상 및/또는 안정화를 촉진할 수 있다. 예를 들어, 형성 단계는 고체 전해질 계면 층의 구조적, 열적 및/또는 화학적 특성의 안정성을 촉진할 수 있고, 고체 전해질 계면 층의 균일성, 무결성(integrity) 및/또는 리튬 이온의 투과성을 향상시킬 수 있다. 일실시예에 따르면, 형성 단계는 일정한 전압을 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 소정의 시간 기간 동안 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 약 2 볼트에서 약 5 볼트의 형성 단계 전압은 형성 단계에서 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가될 수 있다. 예를 들어, 형성 단계 전압은 약 3 볼트에서 4 볼트 또는 약 3.5 볼트에서 약 4 볼트를 포함하여 약 2 볼트에서 약 4.5 볼트가 될 수 있다. 일실시예에 따르면, 형성 단계 전압은 약 2 볼트에서 약 4.2 볼트가 될 수 있다. 형성 단계 전압은 약 10시간에서 약 50 시간을 포함하여 약 5 시간에서 약 75 시간 동안 인가될 수 있다. 예를 들어, 약 3.5 볼트에서 약 4 볼트의 형성 단계 전압이 약 10 시간에서 약 50 시간 동안 애노드(42)과 도펀트 소스(46) 사이에 인가될 수 있다.
- [0049] 도펀트 소스(46)는 형성 단계 동안 소모될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(46)는 완전히 또는 실질적으로 완전히 형성 단계 동안에 소모될 수 있다. 임의의 남아있는 도펀트 소스(46)는 형성 단계가 완료된 이후에 제거될 수 있다. 일실시예에 따르면, 임의의 남아있는 도펀트 소스(46)는 리튬 이온 캐패시터(40)로부터 제거될 수 있고, 리튬 이온 캐패시터(42)는 이후에 봉인될(sealed) 수 있다. 고체 전해질 계면 층은 애노드 프리 도핑 과정 및/또는 형성 단계 동안에 존재하는(present) 고체 전해질 계면 층은 바람직하게는(advantageously) 이후의 리튬 이온 캐패시터의 충전 및/또는 방전에서 리튬 이온이 통과하는 고체 전해질 계면 층과 동일할 수 있고,

상기 고체 전해질 계면 층은 형성 이후에 방해 받지 않거나 실질적으로 방해 받지 않을 수 있다.

[0050] 도 3을 참조하면, 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터(80)의 애노드(82)은 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 과정을 사용하여 프리 도핑될 수 있다. 일정한 전류 프리 도핑 단계를 사용하여 리튬 이온 캐패시터 애노드를 프리 도핑하는 단계는 증가된 단일성, 안정성 및/또는 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하는 것으로 알려졌다. 예를 들어, 일정한 전류 프리 도핑 단계를 사용하여 애노드를 프리 도핑하는 단계는 향상된 구조적, 열적 및/또는 화학적 안정성 및/또는 핀-홀 결함이 없거나(free of pin-hole defects) 또는 실질적으로 없는 고체 전해질 계면을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하고, 그럼으로써 많은 충전-방전 주기 이후에 낮은 수준의 캐패시턴스 페이드를 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다. 일실시예에 따르면, 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 프리 도핑 과정은 애노드 프리 리튬화의 원하는 레벨을 달성하기 위해 필요한 시간을 줄일 수 있다.

[0051] 예를 들어 애노드(82)과 도펀트 소스(86)를 단락하는 대신에, 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 제어 전류를 인가함으로써 애노드(82)을 프리 도핑하는 단계는, 증가된 균일성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진하고, 그럼으로써 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 향상된 주기 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다.

[0052] 도 3을 참조하면, 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터 애노드(82)을 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 과정을 사용하여 프리 도핑하는 단계는 리튬 이온 캐패시터 셀(80)에서 수행될 수 있고 (예를 들어, 인-시츄로 수행됨), 리튬 이온 캐패시터(80)는 애노드(82)과 캐소드(84) 사이에 애노드(82), 캐소드(84) 및 분리막(88)을 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 도 3에 도시된 것처럼, 리튬 이온 캐패시터(80)는 도펀트 소스(86)를 포함할 수 있다. 도펀트 소스(86)는 리튬 이온의 소스를 포함할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 소스(86)는 리튬 금속 (예를 들어, 리튬 금속 전극)을 포함할 수 있다. 도펀트 소스(86)는 애노드(82)의 측면에 위치할 수 있다. 예를 들어, 도펀트 소스(86)는 캐소드(84)를 향하는 측면의 반대쪽으로 애노드(82)의 측면에 위치할 수 있다. 일실시예에 따르면, 리튬 이온 캐패시터(80)는 도펀트 소스(86)와 애노드(82) 사이에 분리막(88)을 포함할 수 있다. 분리막(88)은 하나 이상의 이온 중 (예를 들어, 리튬 이온)의 투과를 허용하되 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 또는 캐소드(84) 사이에 전기적 단락을 방지하도록 구성될 수 있다. 분리막(88)은 다공성의 전기적 절연 물질 (예를 들어, 셀룰로오스 물질을 포함하여 중합체를 포함하는 물질)로 만들어질 수 있다. 애노드(82), 캐소드(84), 도펀트 소스(86) 및 분리막(88)은 전해질(94) (도시되지 않음)에 담겨질 수 있다.

[0053] 도펀트 소스(86)는 일정한 전류 충전 또는 프리 도핑 단계 동안에 소모될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(86)는 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 완전히 또는 실질적으로 완전히 소모될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(86)의 적어도 일부는 일정한 전류 프리 도핑 단계 이후에 남아있을 수 있고, 도펀트 소스(86)의 남은 부분은 프리 도핑 과정이 완료될 때 제거될 수 있다. 일실시예에 따르면, 임의의 남아있는 도펀트 소스(86)는 리튬 이온 캐패시터(80)로부터 제거될 수 있고, 리튬 이온 캐패시터(80)는 다음에 봉인될 수 있다. 예를 들어, 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정 동안 고체 전해질 계면 층은 형성 이후에 방해 받지 않거나 실질적으로 방해 받지 않을 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(86)는 본원에서 더욱 자세하게 설명된 것처럼, 일정한 전류 프리 도핑 단계 이후에 수행된 형성 단계의 완료 이후까지 제거되지 않을 수 있다.

[0054] 일실시예에 따르면, 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류 흐름을 제공하는 전류원(92)은 애노드(82)과 도펀트 소스(86) (예를 들어, 리튬 금속 전극) 사이에 위치할 수 있다. 예를 들어, 전류원(92)이 도펀트 소스(86)와 애노드(82) 사이에 원하는 전류를 유지할 수 있도록, 도펀트 소스(86)는 전류원(92)의 제1 전극과 연결될 수 있고, 애노드(82)은 전류원(92)의 제2 전극과 연결될 수 있다. 일실시예에 따르면, 약 C/48에서 약 C/120 또는 약 C/72에서 약 C/96을 포함하여, 약 C/24에서 약 C/144의 전류 C-레이트(current C-rate)에 해당하는 전류 (예를 들어, 약 C/24의 전류 C-레이트는 캐패시터가 약 24 시간 만에 완전히 또는 실질적으로 완전히 방전될 수 있도록 하는 전류에 대응할 수 있고, 약 C/144의 전류 C-레이트는 캐패시터가 약 144 시간 만에 완전히 또는 실질적으로 완전히 방전될 수 있도록 하는 전류에 대응할 수 있음)가 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 유지될 수 있다. 일실시예에 따르면, 전류원(92)은 약 C/72에서 약 C/144의 전류 C-레이트에 대응하는 전류를 제공할 수 있다. 예를 들어, 약 C/72의 전류 C-레이트에 대응하는 전류는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 유지될 수 있다.

[0055] 일실시예에 따르면, 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류는 소정의 시간 동안 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 유지될 수 있다. 예를 들어, 전류는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 원하는 전위차가 달성될 때

까지 유지될 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이의 전위차는 대략 개방 회로의 전압에서 원하는 전압까지의 전압으로 줄어들 수 있다. 예를 들어 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이의 전위차가 대략 개방 회로 전압(open circuit voltage, 예를 들어 3 볼트)에서 원하는 전위차로 줄어들도록, 일정한 또는 실질적으로 일정한 값의 전류는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 유지될 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 일정한 전류를 유지하는 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정은 제어되는 애노드 프리 리튬화의 방법을 제공할 수 있다. 예를 들어, 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 약 0.01 볼트에서 약 0.2 볼트를 포함하여 약 0.01 볼트에서 0.4 볼트의 전위차 이가 달성될 때까지 유지될 수 있다. 일실시예에 따르면, 일정한 또는 실질적으로 일정한 전류는 약 0.1 볼트의 전위차가 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 달성될 때까지 유지될 수 있다.

[0056] 일실시예에 따르면, 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정은 애노드 프리 리튬화 레벨의 증가된 제어 및/또는 애노드에 인접한 고체 전해질 계면 층의 형성에 대한 향상된 제어를 제공할 수 있다. 일실시예에 따르면, 애노드(82)에 인접하게 형성된 고체 전해질 계면 층의 특성은 프리 도핑 과정의 특성 또는 파라미터의 적어도 일부에 의존할 수 있으며, 그 특성 또는 파라미터는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 유지되는 전류, 전류가 유지되는 시간 및/또는 애노드(82)의 원하는 도펀트 포함 레벨을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 애노드 프리 도핑 과정 동안에 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 유지되는 전류 값, 프리 도핑 과정 동안에 애노드(82)으로의 도펀트 포함 레벨 및/또는 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 전류 값이 유지되는 시간은 두께, 균일성, 안정성 및/또는 애노드 프리 도핑 과정 동안에 애노드 표면에 인접하게 형성될 수 있는 고체 전해질 계면 층의 투과성에 영향을 미칠 수 있다.

[0057] 프리 도핑 과정 동안에 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 유지되는 전류, 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 전류가 유지되는 시간 및/또는 프리 리튬화의 레벨은 원하는 리튬 이온 캐패시터 성능의 적어도 일부에 기초하여 결정될 수 있다. 예를 들어, 전류, 전류가 유지되는 시간 및/또는 애노드 프리 도핑의 레벨은 원하는 리튬 이온 캐패시터 등가 직렬 저항 성능, 캐패시터 캐패시턴스 성능 및/또는 주기 성능 (예를 들어, 많은 충전-방전 주기 후에 캐패시터가 보이는 캐패시턴스 페이드의 정도)의 적어도 일부에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에서 유지되는 전류 및 전류가 유지되는 시간은 원하는 레벨의 애노드 프리 리튬화의 적어도 일부에 기초하여 선택될 수 있고, 프리 리튬화의 레벨은 바람직한 특성을 가지는 애노드의 표면에 인접한 고체 전해질 계면 층의 형성에 대응할 수 있고, 그럼으로써 향상된 성능을 가지는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다 (예를 들어, 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 향상된 주기 성능).

[0058] 일실시예에 따르면, 형성 단계는 일정한 전류 프리 도핑 단계 이후에 수행될 수 있다. 형성 단계는 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 형성된 고체 전해질 계면 층의 특성에서 향상 및/또는 안정화를 촉진할 수 있다. 예를 들어, 일정한 전류 프리 도핑 단계 이후에 수행되는 형성 단계는 고체 전해질 계면 층의 구조적, 열적 및/또는 화학적 특성의 안정화를 촉진할 수 있고, 고체 전해질 계면 층의 균일성, 무결성(integrity) 및/또는 리튬 이온의 투과성을 향상시킬 수 있다. 일실시예에 따르면, 이러한 형성 단계는 소정의 시간 기간 동안 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 일정한 전압을 인가하는 단계를 포함할 수 있다. 일실시예에 따르면, 형성 단계에서 약 2 볼트에서 약 5 볼트의 형성 단계 전압은 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 인가될 수 있다. 예를 들어, 형성 단계 전압은 약 3 볼트에서 약 4 볼트 또는 약 3.5 볼트에서 약 4 볼트를 포함하여 약 2 볼트에서 약 4.5 볼트일 수 있다. 일실시예에 따르면, 형성 단계 전압은 약 2 볼트에서 약 4.2 볼트일 수 있다. 형성 단계 전압은 약 10 시간에서 약 50 시간을 포함하여 약 5 시간에서 약 75 시간 동안 인가될 수 있다. 예를 들어, 약 3.5 볼트에서 약 4 볼트의 형성 단계 전압은 애노드(82)과 도펀트 소스(86) 사이에 약 10 시간에서 약 50 시간 동안 인가될 수 있다.

[0059] 완전히 또는 실질적으로 완전히 소비되는 것을 포함하여, 형성 단계 동안 도펀트 소스(86)는 소비될 수 있다. 일실시예에 따르면, 도펀트 소스(86)의 적어도 일부는 형성 단계가 완료될 때 남아있고, 남아있는 도펀트 소스(86)는 리튬 이온 캐패시터(80)로부터 제거될 수 있고 리튬 이온 캐패시터(80)는 이후에 봉인될 수 있다. 일정한 전류 프리 도핑 과정 동안 및/또는 형성 단계 동안 존재하는 고체 전해질 계면 층은 바람직하게는 (advantageously) 이후의 캐패시터 충전 및/또는 방전에서 리튬 이온이 통과하는 고체 전해질 계면 층과 동일할 수 있고, 고체 전해질 계면 층은 형성 이후에 방해 받지 않거나 실질적으로 방해 받지 않을 수 있다.

[0060] 일실시예에 따르면, 일정한 전압 프리 도핑 단계의 전압, 일정한 전류 프리 도핑 단계의 전류 및/또는 프리 도핑 단계의 시간은 캐패시터 애노드에서 리튬 이온 프리 도핑의 원하는 레벨을 달성하도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 프리 도핑의 레벨은 향상된 캐패시터 캐패시턴스, 저항 및/또는 주기 성능을 촉진하도록 선택될 수 있다. 일실시예에 따르면, 일정한 전압 프리 도핑 과정의 전압, 일정한 전류 프리 도핑 과정의 전류 및/



또는 프리 도핑 과정의 시간은 약 60 %에서 약 65%를 포함하여 약 50%에서 약 90%의 리튬 이온 프리 도핑 레벨을 달성하는 것으로 촉진하도록 선택될 수 있다.

[0061] 도 4에서 도 8은 본원에서 설명된 일정한 전압 프리 도핑 또는 일정한 전류 프리 도핑 과정 중 하나 이상을 사용하여 프리 도핑된 하나 이상의 리튬 이온 캐패시터의 캐패시턴스, 저항 및/또는 주기 성능을 보여준다. 하나 이상의 캐패시터 구성은 본원에서 설명된 것처럼 하나 이상의 구조를 가질 수 있다.

[0062] 도 4는 일정한 전압 프리 도핑 과정을 포함하는 프리 도핑 과정을 사용하여 프리 도핑된 리튬 이온 캐패시터의 예시적인 애노드의 측정된 캐패시터 성능을 보여준다. 리튬 이온 캐패시터는 일정한 전압 프리 도핑 단계를 포함하는 프리 도핑 과정의 대상이며 (예를 들어, 도 2에 도시된 예시적인 캐패시터(40)를 포함하는 프리 도핑 과정), 리튬 이온 캐패시터의 캐패시턴스는 다음에 측정된다. 도 4는 감소된 전압이 일정한 전압 프리 도핑 과정 동안에 인가되는 경우에 mAh 단위로 측정된 캐패시터에서의 증가를 보여준다. 도 4에 도시된 바와 같이, 약 0.1 볼트의 일정한 전압에서 일정한 전압 프리 도핑 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터는, 약 0.2 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터의 애노드 캐패시터 측정값(예를 들어, 약 14mAh)보다 큰 애노드 캐패시터 측정값(예를 들어, 약 18mAh)을 가질 수 있다.

[0063] 도 4는 또한 애노드 리튬 이온 프리 도핑의 레벨 및 일정한 전압 프리 도핑 단계 동안에 유지되는 대응하는 전압을 보여준다. 도 4에서 보여지는 것처럼, 애노드로의 리튬 이온 프리 도핑의 레벨 (예를 들어, 리튬 이온 포함의 레벨, 프리 리튬화의 레벨)은 프리 도핑 과정 동안에 인가된 일정한 전압 값에 비례할 수 있고, 일정한 전압 값이 증가함에 따라 리튬 이온 포함의 레벨은 감소할 수 있다. 예를 들어, 약 0.4 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드에서 리튬 이온 프리 도핑의 레벨은 약 0.1 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드의 레벨보다 더 작은 리튬 이온 프리 도핑 레벨을 가질 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 단계에서 인가된 전압은 애노드 리튬 이온 프리 도핑의 원하는 레벨에 기초하여 선택될 수 있다.

[0064] 도 5는 도 4에 도시된 캐패시터 애노드의 일부에 대응하는 캐패시터의 예시적으로 측정된 리튬 이온 캐패시터 성능 파라미터를 나타내는 표를 포함한다. 도 5는 일정한 전압 프리 도핑 과정 동안에 인가되는 전압 값 (예를 들어, "프리 리튬화 전압")에 대응하는 측정된 리튬 이온 캐패시터 성능 파라미터를 나타낸다. 도 5에 나열된 인가된 일정한 전압 각각에 대하여, 애노드 프리 리튬화의 대응하는 비율 (예를 들어, "% 프리 도핑"), 패럿 (Farads, F, 예를 들어, "캐패시턴스, F") 단위로 측정된 캐패시턴스 값, 옴(Ohms,  $\Omega$ , 예를 들어, "ESR, Ohms") 단위로 측정된 등가 직렬 저항 및 리튬 이온 캐패시터의 측정된 캐패시턴스 값과 측정된 저항으로부터 계산된 RC 시간 상수가 나열된다. 도 5에 도시된 값에 대하여, 일정한 전압 프리 도핑 단계에서 약 0.1 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터는 가장 낮은 RC 시간 상수 및/또는 측정된 등가 직렬 저항을 보인다. 도 5에 도시된 것처럼, 가장 낮은 RC 시간 상수를 가지는 캐패시터의 애노드는 약 60 %의 리튬 이온 프리 도핑 레벨로 프리 도핑 된다.

[0065] 도 6은 도 4의 리튬 이온 캐패시터의 일부의 주기 성능을 나타낸다. 예를 들어, 주기가 순환되기 전에 리튬 이온 캐패시터의 초기 캐패시턴스와 비교하여 측정된 캐패시턴스에서의 감소 비율을 측정하기 위하여 (예를 들어, 캐패시턴스 페이드 성능), 리튬 이온 캐패시터의 캐패시턴스는, 주위 조건으로 약 30C의 전류 C-레이트에서 (예를 들어, 약 30C의 전류 C-레이트는 시터가 한 시간의 1/30 동안에 완전히 또는 실질적으로 완전히 방전될 수 있도록 하는 전류에 대응할 수 있음) 약 2.2 볼트와 4.2 볼트 사이에서, 많은 주기(cycle) 이후에 측정된다. 도 6은 일정한 전압 프리 도핑 단계 동안에 인가된 전압이 감소하는 경우에 주기 성능이 대체로 개선되는 것을 보여준다. 예를 들어, 도 6에서 일정한 전압 프리 도핑 단계에서 약 0.1 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터는, 예를 들어 약 0.4 볼트의 일정한 전압을 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 캐패시터와 비교할 때, 많은 충전-방전 주기 이후의 캐패시턴스 페이드의 감소된 정도를 보여준다. 캐패시턴스 페이드의 감소된 정도를 나타내는 리튬 이온 캐패시터, 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 감소된 RC 시간 상수는 감소된 두께, 증가된 균일성, 개선된 안정성 및/또는 증가된 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층을 가질 수 있다.

[0066] 도 7은 애노드 프리 도핑 과정의 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 유지되는 전류 흐름 비율(current flow rates) (예를 들어, "C-레이트")에 대응하는 예시적인 리튬 이온 캐패시터 성능 파라미터 측정값을 보여주는 표를 포함한다. 도 7에서, 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 유지되는 전류는 캐패시터가 방전되거나 및/또는 충전될 수 있는 비율로서 표현되고, 큰 C-레이트는 높은 전류에 대응한다. 예를 들어, 약 C/48의 C-레이트에 대응하는 전류는 약 C/96의 C-레이트에 대응하는 전류보다 크다. 도 8에 나열된 유지되는 일정한 전류 각각에 대해, 리튬 이온이 리튬 이온 캐패시터의 애노드로 포함되는 대응하는 레벨 (예를 들어, "% 프리 도핑"), 패럿



(Farads, F, 예를 들어, "캐패시턴스, F") 단위로 측정된 캐패시턴스 값, 옴(Ohms,  $\Omega$ , 예를 들어, "ESR, Ohms") 단위로 측정된 등가 직렬 저항 및 리튬 이온 캐패시터의 측정된 캐패시턴스 값과 측정된 저항으로부터 계산된 RC 시간 상수가 나열된다. 도 7에 도시된 값에 대하여, 애노드와 도펀트 소스 사이에서 유지되는 일정한 전류 흐름 비율(constant current flow rate)이 감소하는 경우 리튬 이온 캐패시터의 등가 직렬 저항 및/또는 RC 시간 상수가 감소할 수 있다. 예를 들어, 도 7에 도시된 것처럼, 감소된 전류에서 프리 도핑된 애노드를 가지는 캐패시터는 감소된 등가 직렬 저항(ESR) 및/또는 RC 시간 상수를 나타낸다. 일실시예에 따르면, 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 유지되는 전류가 감소하는 경우 리튬 이온 프리 도핑 레벨이 증가되는 것이 촉진될 수 있다. 도 7에 도시된 바와 같이, 약 60%에서 약 65%의 레벨로 프리 도핑된 애노드는 감소된 등가 직렬 저항(ESR) 및/또는 RC 시간 상수를 나타낼 수 있다.

[0067] 도 8은 도 7의 리튬 이온 캐패시터의 일부에 대한 주기 성능을 나타낸다. 예를 들어, 주변 조건으로는 약 2.2 볼트 및 4.2 볼트의 전압 사이에서 약 30C의 전류 C-레이트로 (예를 들어, 30C의 전류 C-레이트는 한 시간의 약 1/30 만에 캐패시터가 완전히 또는 실질적으로 완전히 방전될 수 있도록 하는 전류에 대응할 수 있음), 주기 순환 전에 리튬 이온 캐패시터의 초기 캐패시턴스와 비교하여 측정된 캐패시턴스에서 감소의 비율(%)을 측정하기 위하여 (예를 들어, 캐패시턴스 페이드 성능), 리튬 이온 캐패시터의 캐패시턴스가 측정된다. 도 8은 일정한 전류 프리 도핑 단계 동안에 유지되는 전류가 감소하는 경우 주기 성능이 일반적으로 향상되는 것을 보여준다. 예를 들어, 약 C/96의 전류 C-레이트를 가지는 일정한 전류 충전 단계를 사용하여 프리 도핑된 애노드를 가지는 리튬 이온 캐패시터는 많은 충전-방전 주기 이후에 캐패시턴스 페이드의 감소된 정도를 보여준다. 일실시예에 따르면, 감소된 정도의 캐패시턴스 페이드, 감소된 등가 직렬 저항 및/또는 감소된 RC 시간 상수를 보이는 리튬 이온 캐패시터는 감소된 두께, 증가된 균일성, 향상된 안정성 및/또는 증가된 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층을 가질 수 있다.

[0068] 일정한 전압 프리 도핑 단계 및/또는 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정은 애노드 프리 리튬화의 정도에 대한 증가된 제어를 제공할 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 단계에서 유지되는 전압 또는 일정한 전류 프리 도핑 단계에서 유지되는 전류는 원하는 애노드 리튬 이온 프리 도핑 레벨에 기초하여 선택될 수 있다. 리튬 이온 캐패시터로 포함되는 리튬 이온의 레벨에 대한 향상된 제어는 고체 전해질 계면 층의 형성에 있어서 향상된 제어를 제공할 수 있고, 예를 들어 향상된 리튬 이온 캐패시터 성능을 촉진할 수 있다. 일실시예에 따르면, 일정한 전압 프리 도핑 단계 및/또는 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정은 향상된 안정성, 균일성 및/또는 리튬 이온의 투과성을 가지는 고체 전해질 계면 층의 형성을 촉진할 수 있다. 일정한 전압 프리 도핑 단계 및/또는 일정한 전류 프리 도핑 단계를 포함하는 애노드 프리 도핑 과정은 감소된 등가 직렬 저항 성능, 감소된 RC 시간 상수 및/또는 많은 충전-방전 주기 이후에 감소된 정도의 캐패시턴스 페이드를 보이는 리튬 이온 캐패시터를 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명이 특정한 실시예 및 예들의 문맥에서 개시되었지만, 본 발명이 구체적으로 개시된 실시예들을 넘어 다른 대안적인 실시예 및/또는 본 발명의 용도 및 명백한 변형 및 균등물까지 확장된다는 것이 당업자에게 이해될 것이다. 게다가, 본 발명의 실시예들의 다양한 변형이 구체적으로 도시되고 설명되었지만, 이들은 모두 본 발명의 범위 내이며, 이러한 사실은 본원에 기초하여 당업자에게 명백할 것이다. 구성 요소들의 특정 특징 및 양상의 다양한 콤비네이션 또는 서브 콤비네이션이 이루어질 수 있고 이들은 여전히 본 발명의 범위 내일 수 있음이 인정된다. 개시된 실시예들의 다양한 특징 및 측면은 개시된 본 발명의 다양한 형태를 형성하기 위하여 서로 조합되거나 치환될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 본 명세서에 개시된 발명의 범위는 상술한 특정 실시예에 의해 제한되지 않는다.

[0070] 본원에서 제공된 제목은 (존재하는 경우에) 오직 편의를 위한 것이며 본원에서 개시한 장치나 방법의 범위나 의미에 영향을 미치지 않는다.

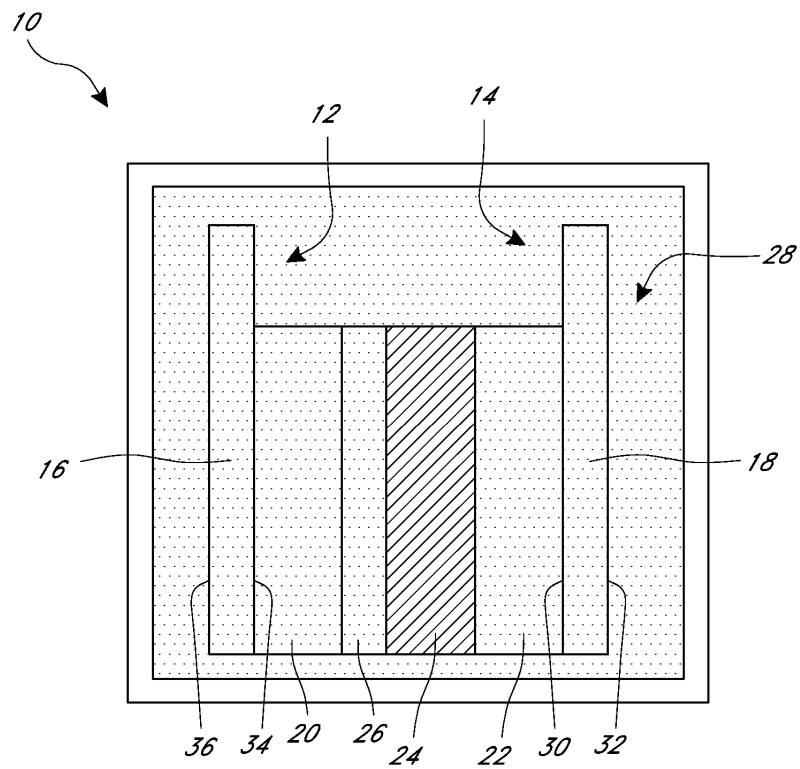
## 부호의 설명

[0071] 40: 리튬 이온 캐패시터  
42: 애노드  
44: 캐소드  
46: 도펀트 소스  
48: 분리막

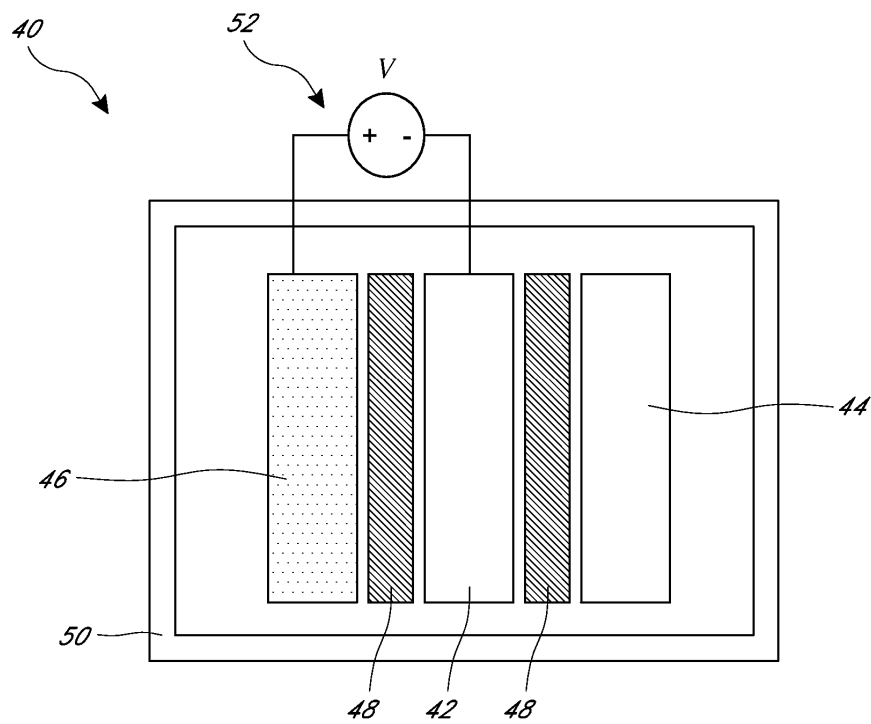
52: 전압원

도면

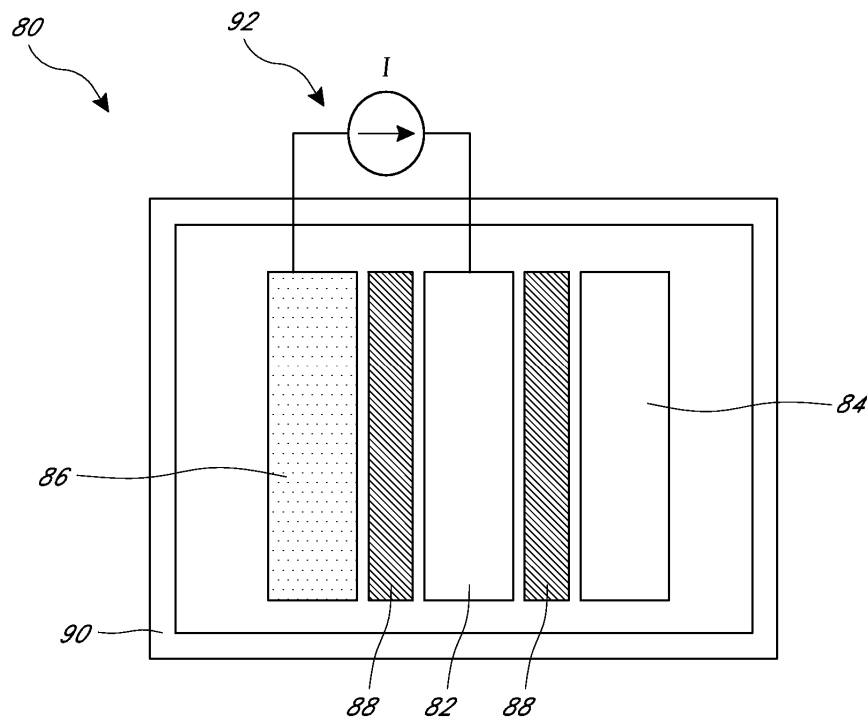
도면1



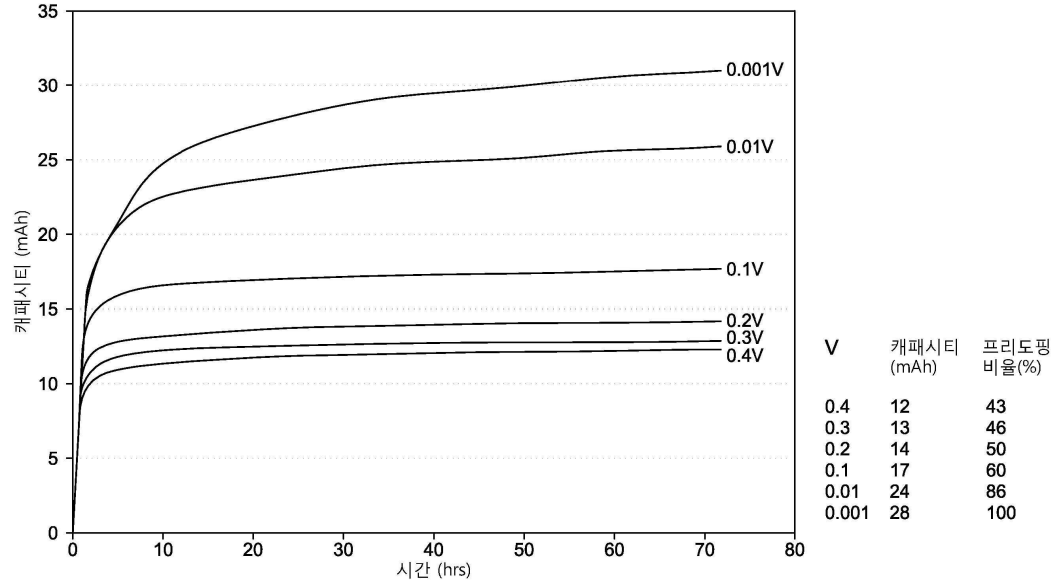
도면2



도면3



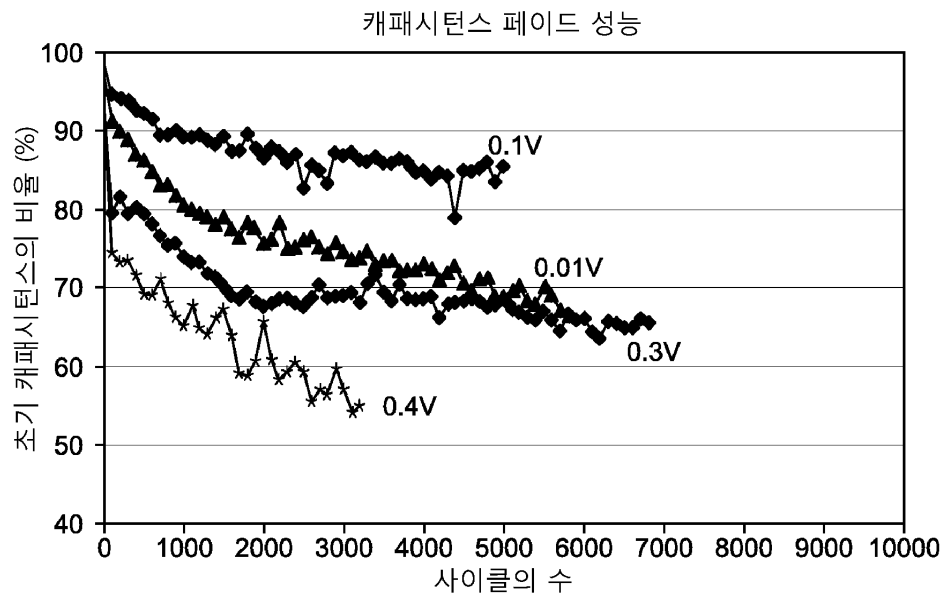
도면4



도면5

프리 리튬화 전압	프리 도핑의 비율 (%)	캐패시턴스 (F)	ESR, Ohms	RC
0.01	86	17.5	0.39	6.82
0.1	60	17.6	0.34	5.98
0.3	46	15.6	0.51	7.96
0.4	43	17.9	0.39	6.98

도면6



도면7

충방 전율 (F)	프리 도핑의 비율 (%)	캐패시턴스 (F)	ESR, Ohms	RC
C/24	30	11.6	1.29	14.96
C/48	43	16.6	0.57	9.46
C/72	51	16.8	0.46	7.73
C/96	61	17.3	0.36	6.23
C/120	62	17.7	0.36	6.37
C/144	65	17.5	0.34	5.95

도면8

