



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0133703
(43) 공개일자 2011년12월14일

(51) Int. Cl.

H01G 9/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0053229

(22) 출원일자 2010년06월07일

심사청구일자 2010년06월07일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

박수진

대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대아파트
103-403

서민강

경기도 이천시 증일동 현대홈타운 104-1301

김지일

강원도 홍천군 홍천읍 연봉리 497 I-PARK 아파트
105-701

(74) 대리인

유완식, 이은철

전체 청구항 수 : 총 8 항

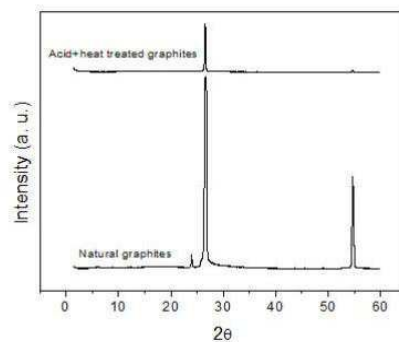
(54) 리튬이온 커패시터용 음극 소재 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이온 커패시터용 음극 소재 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 음극소재로 사용되는 흑연을 산 처리하는 단계 및 상기 산 처리한 흑연을 습식방법으로 열충격 처리하는 단계를 포함하여 리튬이온의 프리도핑량을 증가시킨 리튬이온 커패시터용 음극 소재를 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 음극 소재에 관한 것이다.

본 발명의 제조방법에 따르면, 흑연에 산 처리 및 열충격 처리를 실시함으로써 리튬의 프리도핑량을 증가시킬 수 있고, 이로 인해 방전용량의 증가에 큰 영향을 미쳐, 최종적으로는 축전 장치의 고출력 특성, 고에너지-밀도화 특성 및 사이클 특성의 향상을 가져 온다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 40196-01

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 IT산업원천기술개발사업

연구과제명 유비쿼터스 전원용 Pouch/Radial 형 리튬이온 커패시터

기여율

주관기관 한국전지연구조합

연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2011년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

흑연을 상온에서 산 처리하는 단계 및 상기 산 처리한 흑연을 습식방법으로 열충격 처리 하는 단계를 포함하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 산 처리하는 단계는 산 용액에 흑연을 4 ~ 10시간 동안 침지시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 과염소산($HClO_4$), 크롬산(H_2CrO_4) 및 과산화수소(H_2O_2)으로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 산 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 산 용액은 황산 : 질산을 1 : 3 부피비로 혼합한 혼합 산 용액을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 열충격 처리는 600 ~ 1200℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 열충격 처리는 10 ~ 100초 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 리튬이온 커패시터용 음극소재.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 음극소재의 리튬 프리도핑량이 0.1 ~ 1.0 wt.%이고, 방전용량이 300 ~ 500 mAh/g인 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터용 음극소재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 커패시터용 음극 소재 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 음극소재로 사용되는 흑연을 산 처리하는 단계 및 상기 산 처리한 흑연을 습식방법으로 열충격 처리하는 단계를 포함하여 리튬이온의 프리도핑량을 증가시킨 리튬이온 커패시터용 음극 소재를 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 음극 소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 과도한 사용과 산업화로 인한 환경문제가 대두됨에 따라 친환경적인 하이브리드형 전기자동차의 연구 및 개발이 탄력을 받고 있다. 이러한 하이브리드형 전기자동차의 개발에 있어서는 특히 전원 공급 장치인 축전 장치의 개발이 중요하다. 따라서 종래 동력원으로 사용되던 여러 형식의 축전 장치를 대신하여 리튬이온 2차 전지나 전기이중층 커패시터 및 리튬이온 커패시터를 포함한 하이브리드 커패시터 등의 축전 장치가 각광을 받고 있다.

[0003] 이 중에서 리튬이온 2차 전지는 비교적 에너지 밀도가 높지만, 낮은 안정성 및 짧은 사이클 수명 등의 단점을 보완하기 위하여 이에 반영구적 수명 및 고출력 특성을 가지는 전기 이중층 커패시터를 조합한 하이브리드 커패시터가 주목을 받고 있다.

[0004] 축전 장치와 관련한 다양한 기술 가운데, 음극 소재 기술의 개발이 많이 이뤄지고 있다. 음극 소재로는 통상적으로 여러 형태의 탄소 재료를 이용하는데, 천연 흑연, 인조 흑연, 난흑연화성 탄소 재료 및 이흑연화성 탄소 재료 등이 이용되고 있다.

[0005] 종래 대한민국 공개특허 제10-2008-0035964호에는, 리튬이온 2차 전지용 음극 재료로서 최대입자 지름이 75 μm 인 흑연 분말을 사용함으로써, 전지의 사이클 수명 및 충·방전 효율 등의 개선을 유도하는 기술이 기재되어 있다.

[0006] 또한 리튬이온 커패시터의 경우 음전극에 리튬이온을 미리 도핑, 즉 프리도핑(pre-doping) 함으로써 음극 전위를 낮게 유지하고, 전기 이중층 커패시터와 동등한 안전성과 고출력 특성을 유지함과 동시에 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[0007] 그러나 상기와 같은 차세대 동력 공급원 축전 장치로서 여러 가지 장치가 개발 및 도입되고 있지만, 현재의 기술로는 고출력·고에너지-밀도화 특성을 충분히 달성하기는 부족한 실정이다. 가장 최근에 개발되고 있는 리튬이온 커패시터에서도 에너지 밀도와 출력 밀도 등에 있어서 한 층 더 개선된 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬이온 커패시터에 있어서 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있도록, 리튬의 프리도핑량을 증대시킬 수 있는 음극 소재의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬이온 커패시터용 음극 소재의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명은 흑연을 상온에서 산 처리하는 단계 및 상기 산 처리한 흑연을 습식방법으로 열충격 처리하는 단계를 포함하는 리튬이온 커패시터용 음극소재의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 산 처리하는 단계는 산 용액에 흑연을 4 ~ 10시간 동안 침지시키는 것을 특징으로 하며, 이때 상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 과염소산(HClO_4), 크롬산(H_2CrO_4) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 산 용액을 사용하고, 바람직하게는 상기 산 용액은 황산과 질산을 1 : 3 부피비로 혼합한 혼합 산 용액을 사용하는 것이 좋다.

[0012] 또한 본 발명에 있어서, 상기 열충격 처리는 600 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 ~ 100초 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 리튬이온 커패시터용 음극 소재의 제조방법에 의하여 제조된 리튬이온 커패시터용 음극 소재를 제공한다.

[0014] 본 발명의 리튬이온 커패시터용 음극 소재는 리튬 프리도핑량이 0.1 ~ 1.0 wt.%이고, 방전용량이 300 ~ 500 mAh/g인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 제조방법에 따르면, 흑연에 산 처리 및 열충격 처리를 실시함으로써 리튬의 프리도핑량을 증가시킬 수 있고, 이로 인해 방전용량의 증가에 큰 영향을 미쳐, 최종적으로는 축전 장치의 고출력 특성, 고에너지-밀도화 특성 및 사이클 특성의 향상을 가져 온다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 비교예 1 및 실시예 3에 의하여 산 처리 및 열충격 처리 후 (900℃, 90초) 표면개질 된 흑연의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3에 의하여 산 처리 및 열충격 처리 후 (900℃, 90초) 표면개질 된 흑연의 XRD 이미지를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명은 리튬이온 커패시터용 음극 소재의 제조방법을 제공한다.

[0019] 구체적으로, 본 발명의 리튬이온 커패시터용 음극 소재의 제조방법은 흑연을 상온에서 산 처리하여 흑연의 표면개질을 시키는 단계 및 상기 산 처리한 흑연을 습식방법으로 열충격 처리함으로써 d_{002} 면의 C축 방향 층간거리를 증가시킨 팽창흑연을 제조하는 단계를 포함한다.

[0020] 본 발명에 있어서, 상기 산 처리하는 단계는 산 용액에 흑연을 4 ~ 10시간 동안 침지시키는 것을 특징으로 하며, 이때 상기 산 용액은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 인산(H_3PO_4), 염산(HCl), 인산(H_3PO_4), 과염소산($HClO_4$), 크롬산(H_2CrO_4) 및 과산화수소(H_2O_2)으로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 산 용액을 사용하고, 바람직하게는 상기 산 용액은 황산과 질산을 1 : 3 부피비로 혼합한 혼합 산 용액을 사용하는 것이 좋다.

[0021] 또한 본 발명에 있어서, 상기 열충격 처리는 600 ~ 1200℃에서 10 ~ 100초 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다. 바람직한 반응온도 및 반응시간 범위를 벗어날 경우 흑연의 팽창부피, 비표면적과 같은 다공 특성을 충분히 발현시킬 수 없기 때문이다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 리튬이온 커패시터용 음극 소재의 제조방법에 의하여 제조된 리튬이온 커패시터용 음극 소재를 제공한다.

[0023] 본 발명의 리튬이온 커패시터용 음극 소재는 리튬 프리도핑량이 0.1 ~ 1.0 wt.%이고, 방전용량이 300 ~ 500 mAh/g인 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명은 축전 장치의 정전용량 향상을 도모하는 기술로서, 리튬이온 커패시터를 포함한 축전 장치에 도입되는 전극 재료, 특히 음극 재료에 적용 가능한 기술이다.

[0025] 흑연에 프리도핑되는 리튬이온의 양이 너무 많아 플러스 전위가 기준 이상으로 내려갈 경우 리튬이온을 불가역적으로 소비하게 되므로, 오히려 셀의 방전용량을 감소시키는 문제점을 야기할 수도 있다. 따라서 리튬이온의 도핑량 제어가 필요할 것이다. 다만, 이러한 프리도핑을 양극과 음극에 모두 실시할 경우 공정상 이를 제어하기가 매우 복잡해지기 때문에 음극에 대해서만 실시하는 것이 바람직하다.

[0026] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며 본 발명의 권리범위는 이에 한정되지 않는다.

[0027] 실시예 1.

- [0028] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 700℃의 온도에서 90초간 반응시킨다.
- [0029] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.
- [0030] **실시예 2.**
- [0031] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 800℃의 온도에서 90초간 반응시킨다.
- [0032] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.
- [0033] **실시예 3.**
- [0034] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 900℃의 온도에서 90초간 반응시킨다.
- [0035] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.
- [0036] **실시예 4.**
- [0037] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 1000℃의 온도에서 90초간 반응시킨다.
- [0038] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.
- [0039] **실시예 5.**
- [0040] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 1100℃의 온도에서 90초간 반응시킨다.
- [0041] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극

활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.

[0042] 실시예 6.

[0043] 하기 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 부피비로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조시킨 흑연은 머플 퍼니스(muffle furnace)에 넣고 900℃의 온도에서 15초간 반응시킨다.

[0044] 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 하기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.

[0045] 산 및 열충격 처리하지 않은 음극 활물질의 전기화학적 특성 변화를 알아보기 위하여 다음과 같은 비교예를 준비하였다.

[0046] 비교예 1.

[0047] 산 및 열충격 처리하지 않은 표 3의 천연 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 상기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.

[0048] 비교예 2.

[0049] 표 3의 천연 흑연을 상온에서 황산(H_2SO_4)과 질산(HNO_3)을 3 : 1의 비율로 섞은 복합 산에 5시간 이상 침지시킨 후, pH가 중성이 될 때까지 증류수로 충분히 세척한 후 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 이렇게 제조된 흑연에 리튬을 프리도핑 시키기 위해 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF)에 LiCl 파우더를 1시간 동안 교반시켜 제조한 1.5 M LiCl 용액에 흑연을 30분 동안 초음파 분산 처리하고, 2시간 동안 침지시켜 리튬을 프리도핑 시켰다. 최종적으로 걸러낸 흑연은 120℃에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조시킨 뒤 음극 활물질로 사용하여 상기와 같은 방법에 의해 리튬 이온 커패시터용 셀을 제조하였다.

[0050] 상기의 실시예와 같이 처리한 흑연의 표면특성 및 구조 변화를 도 1과 2에 각각 나타내었으며, 층간거리 및 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 측정을 통한 비표면적 값을 표 1에, 그리고 열충격 온도 변화 및 시간에 따른 흑연의 리튬 프리도핑량과 정전용량의 변화는 표 2에 나타내었다.

[0051] [표 1]

	반응시간 (s)	처리방법	d ₀₀₂ (nm)	비표면적 (m ² /g)
비교예1	-	-	3.3497	5.28
비교예2	-	복합 산 처리	3.3582	12.15
실시예1	90	700°C 열충격	3.3620	17.53
실시예2	90	800°C 열충격	3.3641	18.42
실시예3	90	900°C 열충격	3.3658	19.51
실시예4	90	1000°C 열충격	3.3670	20.11
실시예5	90	1100°C 열충격	3.3669	19.45
실시예6	15	900°C 열충격	3.3622	19.27

[0052]

[0053] [표 2]

	반응시간 (s)	처리방법	프리도핑량 (wt.%)	방전용량 (mAh/g)
비교예1	-	-	0.141	335
비교예2	-	복합 산 처리	0.384	357
실시예1	90	700°C 열충격	0.542	375
실시예2	90	800°C 열충격	0.596	378
실시예3	90	900°C 열충격	0.649	380
실시예4	90	1000°C 열충격	0.662	381
실시예5	90	1100°C 열충격	0.659	381
실시예6	15	900°C 열충격	0.628	380

[0054]

[0055] **실험예 1. 리튬이온 커패시터 반전지(half cell)의 제작**

[0056] 본 발명을 평가하기 위한 리튬이온 커패시터(LICs)의 셀은 반전지(half cell)로 제작하였으며 양극, 음극 및 전해액으로 구성된다.

[0057] 전해액으로서 리튬염의 비양성자성 유기 용매 전해질을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate), 아세토니트릴(Acetonitrile), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 및 메틸렌 클로라이드(Methylene chloride)로 이루어진 군으로부터 선택된 1 이상의 유기용매 용액을 이용하는 것이 좋다. 본 발명의 일실시예에서는 0.1 M LiPF₆의 용액에 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC)와 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)를 1 : 1의 부피비로 혼합한 용액을 사용하였다.

[0058] 양극 활물질로서는 리튬이온이나 음이온의 가역적인 도핑·탈도핑이 가능한 물질을 사용하는 것이 좋다. 바람직하게는 활성탄과 전도성 고분자 및 폴리아센계열 물질을 사용하고, 더욱 바람직하게는 비표면적이 우수하고 세공구조가 잘 발달되어 있는 활성탄을 사용하는 것이 좋다.

[0059] 본 발명의 음전극은 음극 활물질로서 흑연을 사용하여 제작하지만, 이러한 음전극 제작에 통상적으로 알려진 수단을 사용할 수도 있는데, 음극 활물질 분말을 바인더, 필요에 따라 도전재 및 증점제(carboxyl methyl cellulose, CMC)와 함께 물 또는 유기 용매에 분산시킴으로써 슬러리로 제조하여 집전체에 도포하는 것이 바람직하다.

[0060] 이때 전극 집전체는 일반적으로 리튬이온 2차 전지에 활용되고 있는 여러 가지 재질을 사용할 수 있는데, 예컨대 양극 집전체로서 알루미늄, 스테인리스, 음극 집전체로서 스테인리스강, 구리, 니켈 등을 이용할 수 있다.

[0061] 바인더 물질로서는 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 등의 고무계 바인더나, 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluorethylene, PTFE), 폴리비닐리덴 플루오르화물(polyvinylidene fluoride, PVdF), 셀룰로오스 메틸 카복실레이트(cellulose methyl carboxylate, CMC) 등의 수지와 열가소성 수지, 아크릴계 수지 중에서 어느 하나 또는 두 가지 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 바인더와 전극 활물질의 혼합 중량비는 활물질의 종류에 따라 상이하지만 바인더, 도전재 및 전극 활물질 전체 중량에 대하여 바인더를 2 ~ 40%의 중량비로 가하는 것이 바람직하다.

[0062] 또한 도전재로서는 아세틸렌 블랙과 금속 분말 등을 들 수 있으며, 이는 필요에 따라 사용한다. 도전재의 양은 음극 활물질의 특성에 따라 상이하지만, 바인더, 도전재 및 전극 활물질 전체 중량에 대하여 도전재를 2 ~ 40%의 중량비로 가하는 것이 바람직하다.

[0063] 그리고 전극 셀을 구성하는데 있어 셀 내에 배치시키는 리튬이온 공급원은 금속 리튬이나 리튬-알루미늄 합금과 같이 적어도 리튬 원소를 포함하고 있어 리튬 이온을 공급 할 수 있는 물질을 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명의 일실시예에 의하여 제작되는 리튬이온 커패시터에 있어서 리튬이온 공급원과 음극을 단락시킨 경우의 양극 전위는 2 V (vs Li/Li+) 이하를 유지하는 것이 바람직하다.

[0065] [양극 전극의 제작]

[0066] 양극 활물질로서 활성탄 (RP-20, Kurade Academical, 비표면적 1,400 ~ 1,600 m²/g)을 사용하였으며, 바인더로서는 PVdF (Polyvinylidenefluoride)를 사용하였으며, 활물질과 바인더는 85 : 15의 중량비로 하여 전극을 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 NMP (N-methylpyrrolidone)용매와 함께 교반시켜 슬러리를 제조한 후, 용매를 건조시켜 제거하였다. 상기 건조시킨 슬러리는 압연하여 알루미늄 포일에 도포한 후 2 × 2 cm의 크기로 재단한 후, 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 전극을 제조하였다.

[0067] [음극 전극의 제작]

[0068] 변 발명에서는 음극 활물질로서 표 3에 나타낸 흑연 (Aldrich Co.)을 사용하였으며, 상기 실시예에 따라 리튬이 프리도핑 된 흑연을 음극 활물질로 사용하여 각각의 셀을 제작한 후 전기화학적 특성을 평가하였다.

[0069] [표 3]

직경 (μm)	비표면적 (m ² /g)	전체 메조포어 부피 (cm ³ /g)	비중
>150	5	0.052	2.09 - 2.23

[0071] 상기 서술한 흑연을, 바인더로 PVdF (Polyvinylidenefluoride)를 사용하여 각각의 중량비가 85 : 15로 되게 혼합하여 전극을 구성하였다. 활물질과 바인더를 NMP (N-methylpyrrolidone) 용매와 함께 교반시킨 슬러리를 제조하여 알루미늄 포일 위에 도포한 후 제조한 전극을 2 × 2 cm의 크기로 재단하여 120℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 전극을 제조하였다.

[0072] [적층된 Half cell의 제작]

[0073] 각각의 전극에 대응하는 기준전극으로 리튬전극을 사용하였으며, 세퍼레이터를 전극 사이에 삽입시킨 후 전해액에 함침시켜 최종적으로 반전지(half cell)를 제작하였다. 상기와 같이 제작된 각각의 전극은 모두 진공상태가 유지되는 드라이 룸에서 행하였으며 충·방전 테스트에 앞서 제작된 전해액에 24시간 동안 담지시킨 후 측정을 실시하였다.

[0074] 본 발명에서 셀의 용량은 다음의 식 1과 같이 정의한다.

[0075] [식 1]

[0076]
$$C = dt \cdot i / dV$$

[0077] 음극 셀의 정전용량은 전압변화량과 셀의 정전용량의 곱이며 단위는 C(쿨롱)이지만, 1 C는 1초간 1 A의 전류가 흘렀을 시의 전하량이 되므로, 환산하여 mAh로 표시하도록 했으며 이를 셀을 구성하는 활물질의 중량(g)으로 나눈 값(mAh/g)으로 기재하였다.

[0078] **실험예 2. 본 발명에 따라 제조된 흑연의 특성 값 측정**

[0079] 본 발명에 있어서 각각의 특성 값들은 다음과 같은 방법에 의하여 측정하였다.

[0080] 1. 표면 개질된 흑연의 비표면적 측정

[0081] 본 발명에 따라 제조된 흑연의 표면 구조 특성은 77 K의 액체 질소 분위기 하에서 질소기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 질소흡착등온 시험 후, 질소흡착등온선을 통해 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적을 계산하였다.

[0082] 2. 표면 개질된 흑연의 표면 관찰

[0083] 본 발명에 따라 제조된 개질되기 전과 후의 흑연 표면을 주사전자현미경 (Scanning Electron microscope, SEM; S-4200, Hitachi, Japan)을 통해 관찰하였다.

[0084] 3. 표면 개질된 흑연의 리튬 프리도핑에 따른 결정 구조 변화 관찰

[0085] 본 발명에 따라 제조된 리튬이 프리도핑 된 흑연의 표면 결정 특성을 X-ray회절분석법 (X-ray diffractometer, XRD; D/MAX 2200V/PC, Rigaku)을 통해 관찰하였으며, 리튬의 프리도핑 될 경우 흑연의 결정구조에 주는 영향과 도핑 형태를 확인하고자 하였다. 또한 Bragg 방정식을 통해 d_{002} 격자면의 층간거리를 계산하였다.

[0086] 4. 표면 개질된 흑연에 따른 리튬 프리도핑량의 측정

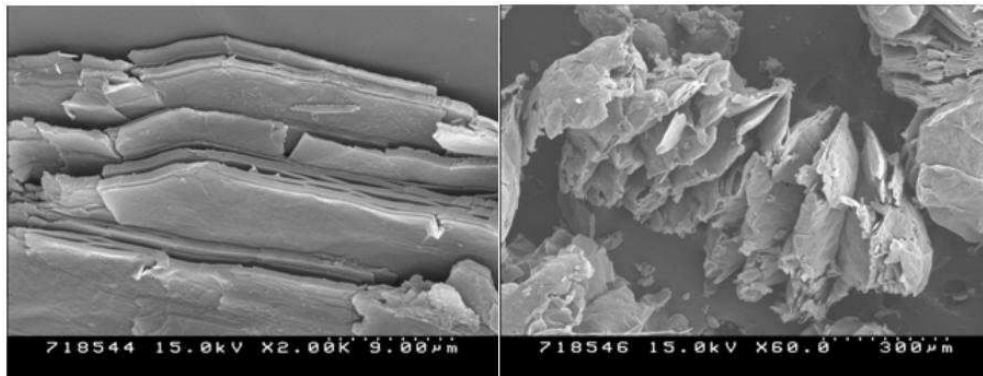
[0087] 본 발명에 따라 각각 제조된 흑연의 리튬 프리도핑량을 확인하고자 원자흡수분광법 (Atomic absorption spectroscopy, AAS; AA-SCAN, Thermo Jarrell Ash)을 이용하였으며, 이는 중량비인 wt.% 단위로 기재하였다.

[0088] 5. 리튬 프리도핑에 따른 흑연의 방전용량 특성 확인

[0089] 최종적으로 흑연의 결정구조 및 표면 상태에 따른 프리도핑량을 확인하고 그에 따른 전기화학적 특성을 확인하고자 Electronic-Chemical analyzer (IVIUMSTAT, HS Technology)를 이용하여 충·방전 테스트를 실시하였으며 초기 방전에 있어 그 셀의 용량을 확인하였다. 구동전압은 0 ~ 3 V, 전류밀도는 0.1 C-rate ~ 10 C-rate의 범위 내에서 0.3 mA/cm²으로 측정하였으며, 상기에 설명한 바와 같이 정전용량을 계산하였다.

도면

도면1



(비교예 1)

(실시예 3)

도면2

