

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 5일 (05.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/003083 A1

- (51) 국제특허분류:
H01G 11/46 (2013.01) C01D 15/00 (2006.01)
H01G 11/50 (2013.01) C01G 51/00 (2006.01)
H01G 11/52 (2013.01) H01G 11/32 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004739
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 4일 (04.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0093587 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR
- (71) 출원인: 전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 13509 경기도 성남시 분당구 새나리로 25, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 송준호 (SONG, Jun Ho); 13599 경기도 성남시 분당구 내정로 186 106 동 101 호, Gyeonggi-do (KR). 김영준 (KIM, Young Jun); 13525 경기도 성남시 분당구 동판교로 155 706 동 301 호, Gyeonggi-do (KR). 박민식 (PARK, Min Sik); 16695 경기도 수원시 영통구 영통로 200 번길 239 101 동 502 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 하나 (HANA IP LAW FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 20 길 10 6 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

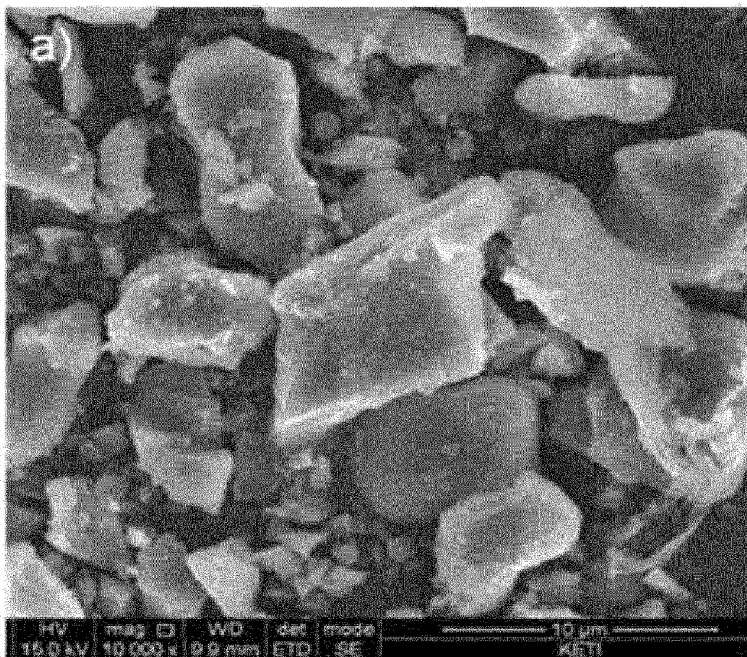
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: HIGH POWER ENERGY STORAGE DEVICE ADDITIVE AND HIGH POWER ENERGY STORAGE DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 고출력 에너지 저장 장치용 첨가제 및 이를 포함하는 고출력 에너지 저장 장치



(57) Abstract: The present invention relates to a high power energy storage device additive and a lithium ion capacitor comprising the same and, more particularly, to: a method for manufacturing a new lithium ion capacitor additive which, by being added to a carbon-based material applied as a positive electrode active material of a lithium ion capacitor, and electrochemically doping lithium ion onto a negative electrode, enables improved capacity and energy density; a lithium ion capacitor additive manufactured thereby; and a lithium ion capacitor comprising the same. A lithium ion capacitor or additive according to the present invention can release 3 mols or more of lithium ions at a low voltage of 4.4 v or less, and a lithium ion capacitor comprising the lithium ion capacitor additive of the present invention can electrochemically dope lithium onto a negative electrode, without the need for a pre-doping process using lithium metal as in a conventional method.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 고출력 에너지 저장 장치용 첨가제 및 이를 포함하는 리튬이온커패시터에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이온 커패시터의 양극 활물질로 적용되는 탄소계 재료에 첨가되어 전기화학적으로 음극에 리튬 이온을 도핑 함으로써 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 새로운 리튬이온 커패시터용 첨가제의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬이온 커패시터용 첨가제, 및 이를 포함하는 리튬이온 커패시터에 관한 것이다. 본 발명에 의한 리튬이온커패시터용 첨가제는 4.4 V 이하의 낮은 전압에서도 리튬 이온을 3 몰 이상 방출시킬 수 있으며, 본 발명에 의한 리튬이온 커패시터용 첨가제를 포함하는 리튬 이온커패시터는 종래와 같이 리튬 금속을 이용한 프리 도핑 과정 없이도 전기화학적 방식으로 리튬을 음극에 도핑할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 고출력 에너지 저장 장치용 첨가제 및 이를 포함하는 고출력 에너지 저장 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 고출력 에너지 저장 장치용 첨가제 및 이를 포함하는 고출력 에너지 저장 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이온 커패시터용의 양극 활물질로 적용되는 탄소계 재료에 첨가되어 전기화학적으로 음극에 리튬 이온을 도핑함으로써 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 새로운 리튬이온 커패시터, 및 이를 포함하는 리튬이온 커패시터에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소 전지나 리튬이차전지, 슈퍼커패시터, 리튬이온커패시터 라고 하는 신형의 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [4] 전기화학적 에너지 저장장치 중 전기화학 커패시터는 전기이중층 원리를 이용하는 전기이중층 커패시터(Electrical double layer)와 전기화학적 산화-환원 반응을 이용하는 하이브리드 슈퍼 커패시터(Hybrid supercapacitor)로 구분될 수 있다.
- [5] 전기적 이중층 내 전하의 물리적 흡착반응을 이용하는 전기적 이중층 커패시터는 우수한 출력특성 및 수명특성에도 불구하고 낮은 에너지밀도 때문에 다양한 응용분야에 적용이 제한되고 있다.
- [6] 이러한 전기적 이중층 커패시터의 문제점을 해결하는 수단으로서 음극 활물질로서 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 탄소계 재료를 이용하는 하이브리드 슈퍼 커패시터 중 리튬이온커패시터가 제안되었다.
- [7] 리튬이온커패시터는 기존 전기이중층 커패시터(EDLC: Electric Double Layer Capacitor)의 고출력/장수명 특성과 리튬이온전지의 고에너지밀도를 결합한 새로운 개념의 이차전지 시스템이다.
- [8] 양쪽 전극에 활성탄 전극을 사용하는 전기이중층 슈퍼커패시터에서는, 이온이 전극 표면에서 물리적으로 흡착 및 탈착되는 넌패러딕(non-faradic) 반응에 의해 충방전이 달성된다. 이와 달리, 리튬이온커패시터에 있어서는, 양극에서는 이온이 물리적으로 흡착 및 탈착되는 비전기화학 반응이 일어나고, 음극에서는 리튬이온이 흑연층상구조에 전기화학적으로 삽입 및 탈리되는 전기화학 반응이 일어난다. 그에 따라, 리튬이온커패시터는 전기이중층 슈퍼커패시터보다 매우 큰 전기용량을 얻을 수 있다.
- [9] 이러한 리튬이온 커패시터의 높은 전기용량 특성을 안정적으로 구현하기 위해서는, 흑연 음극을 리튬으로 프리도핑(pre-doping)하는 공정이 필요하다.

흑연음극에 리튬을 프리도핑함으로써, 리튬이온 커패시터의 충방전 중 흑연 음극의 전위를 리튬 메탈의 전위와 같은 전위로 유지시켜 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 이온화 경향이 큰 리튬 이온을 음극에 미리 도핑하여 음극의 전위를 대폭적으로 낮출 수 있고, 셀 전압도 종래의 전기적 이중층 커패시터의 2.5 V 대비 크게 향상된 3.8 V 이상의 고전압 구현이 가능하며 높은 에너지 밀도를 발현할 수 있다.

- [10] 통상적인 흑연 음극의 리튬 프리도핑 방법은 금속 리튬을 전극에 라미네이트한 후 전해액을 넣어 음극과 금속 리튬을 단락시키는 것만으로 음극과 금속 리튬의 전위차에 의해 라미네이트된 금속 리튬이 음극 속으로 녹아 들어가는 방식을 채용하고 있다. 즉, 흑연 전극과 리튬메탈 전극을 전해액에 담지하고, 두 전극들이 서로 분리된 상태에서, 전기화학적 방법으로 흑연 전극에 리튬을 도핑한다.
- [11] 그러나 이러한 전기 화학적 도핑공정은 금속 리튬을 전극에 라미네이트하는 리튬 도핑 방식의 경우, 리튬이 음극에 도핑되는 양을 제어하기가 어렵고, 도핑공정에서 발생하는 리튬 금속에 따른 안전성을 확보하기 어려우며, 리튬의 도핑 속도가 매우 느려 공정비용 상승을 야기하고 이로 인하여 리튬이온커패시터의 범용화에 큰 장애가 되고 있다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래 리튬이온커패시터의 리튬 이온 도핑의 문제점을 해결하기 위하여 금속 리튬을 사용하지 않고 별도의 프리도핑을 필요로 하지 않고 전기화학적 방식으로 리튬을 음극에 도핑할 수 있는 새로운 리튬이온커패시터용 첨가제, 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 발명은 또한, 상기 리튬이온커패시터용 첨가제를 포함하는 리튬이온커패시터를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[15]

과제 해결 수단

- [16] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 $\text{Li}_{6-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{4+z}\text{A}_z$ 로 표시되는 리튬이온 커패시터용 첨가제를 제공한다.
- [17] (상기 화학식에서 $0 \leq x \leq 4$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$,
- [18] M1 은 Ni, Mn, Fe 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나이고,
- [19] A 는 F, Cl, Br 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나임)
- [20] 본 발명에 의한 리튬이온 커패시터용 첨가제는 입자 타입이고, 입자의 크기는 10 내지 50 μm 이고, anti fluorite 구조인 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 리튬이온 커패시터용 첨가제 및 탄소계 소재를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 양극활물질을 제공한다.

- [22] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 0 인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{2+} 에 의한 779.8 eV 에서 나타나는 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 0 초과 1 이하인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{3+} 에 의한 780.4 eV 인 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 1 초과 2 이하인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{4+} 에 의한 781.4 eV 인 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 2 이하에서는 x 가 증가함에 따라 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 O 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지의 위치가 변화가 없으나, x 가 2 이상에서는 x 가 증가함에 따라 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 O 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지의 위치가 529.3 에서 529.8 eV 로 이동하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질은 하기의 계산식 1에 따른 초기 충방전 효율(QE)이 50% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [27] [계산식 1]
- [28] $15 \text{ QE} = (\text{QD}/\text{QC}) \times 100$
- [29] 상기 계산식 1 중,
- [30] QE는 리튬 복합 금속 산화물의 초기 충방전 효율을 나타낸 것이고,
- [31] QD는 방전 전압 2.3 V에서 Li/Li⁺ 컷-오프(cut-off)시 방전 용량(mAh/g)을 나타낸 것이고,
- [32] 20 QC는 충전 전압 4.7 V에서 Li/Li⁺ 컷-오프(cut-off)시 충전 용량(mAh/g)을 나타낸 것임.
- [33] 본 발명에 있어서, 상기 탄소계 재료는 활성탄, 활성탄과 금속 산화물 복합체, 활성탄과 전도성 고분자 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.
- [34] 본 발명에 있어서, 상기 탄소계 소재 100 중량부당 상기 리튬이온 커패시터용 첨가제는 10 내지 20 중량부의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [35] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 양극 활물질을 포함하는 양극(cathode);
- [36] 음극 활물질을 포함하는 음극(anode); 및
- [37] 양극 및 음극 사이의 격리막(separator) 을 포함하고,
- [38] 상기 음극은 양극으로부터만 리튬 이온을 공급받는 리튬 이온 커패시터를 제공한다.
- [39] 본 발명에 의한 리튬 이온 커패시터에 있어서, 상기 음극은 음극 용량의 60 내지 100 % 의 리튬이 프리 도핑되는 것을 특징으로 한다.
- [40]

발명의 효과

- [41] 본 발명에 의한 리튬이온커패시터용 첨가제는 4.4 V 이하의 낮은 전압에서도 리튬 이온을 3몰 이상 방출시킬 수 있으며, 본 발명에 의한 리튬이온커패시터용 첨가제를 포함하는 리튬 이온커패시터는 종래와 같이 리튬 금속을 이용한 프리도핑 과정 없이도 전기화학적 방식으로 리튬을 음극에 도핑할 수 있다.

[42]

도면의 간단한 설명

- [43] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 분말에 대해 FESEM 사진을 측정한 결과 및 입자 크기의 분포도를 측정한 결과를 나타낸다.
- [44] 도 3 및 도 4는 각각 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자에 대해 TEM, 및 selected area diffraction pattern (SADP)을 측정한 결과를 나타낸다.
- [45] 도 5는 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자에 대해 XRD를 측정한 결과를 나타낸다.
- [46] 도 6은 본 발명의 실시예에서 제조된 리튬이온커패시터의 구조를 나타낸다.
- [47] 도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 리튬이온커패시터의 초기 충방전 특성을 측정한 결과를 나타낸다.
- [48] 도 8 및 도 9는 본 발명의 실시예에서 제조된 커패시터에 대해 XPS 특성 및 산화된 전체 전하량을 측정한 결과를 나타낸다.
- [49] 도 10은 본 발명의 실시예에서 제조된 커패시터에 대해 컷 오프(cut off) 전압 변화에 따른 거동을 측정한 결과를 나타낸다.
- [50] 도 11은 본 발명의 실시예에서 제조된 커패시터에 대해 프리도핑 특성 및 프리도핑 이후 충방전 특성을 측정한 결과를 나타낸다.

[51]

발명의 실시를 위한 형태

- [52] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[53]

[54] <실시예> $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 제조

- [55] 수분과의 접촉을 막기 위해 밀폐된 드라이룸에서 원료로서 Li_2O 와 CoO 을 3 : 1 의 몰비로 혼합하고, 12시간 동안 기계적으로 밀링하여 분쇄하였다. 상기 분말을 700 °C 에서 12 시간 동안 Ar 분위기에서 열처리하여 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 분말을 제조하였다.

[56]

[57] <실험예> FESEM(field emission scanning electron microscope) 측정

- [58] 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 분말에 대해 FESEM 사진을 측정한 결과를 도 1에 나타내었다.

- [59] 도 1에서 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자는 비정형이고 평평하지

않은(uneven) 형상이고, 입자 크기의 분포도를 나타낸 도 2에서 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자의 평균 입자 크기가 $30 \mu\text{m}$ 이라는 것을 알 수 있다.

[60]

[61] <실험예> TEM, SADP 측정

[62] 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자에 대해 TEM, 및 selected area diffraction pattern (SADP)을 측정한 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[63] 도 3 및 도 4에서 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자 크기는 5 내지 10 nm이며, (210)에 대한 d-spacing이 약 $3.8 \text{ \AA}$ 임을 알 수 있다.

[64]

[65] <실험예> XRD 측정

[66] 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자에 대해 XRD을 측정한 결과를 도 5에 나타내었다.

[67] 도 5의 XRD 측정 결과에서 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자는 불순물이 포함되지 않은 anti fluorite 구조임을 알 수 있다.

[68]

[69] <실험예> ICP(inductively coupled plasma) 측정

[70] 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자에 대해 ICP(inductively coupled plasma)을 측정한 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

[71] 아래 표 1에서 초기 x 값은 6.10이지만, 산화 환원이 진행되면서 Li이 방출되며, x 값이 3.77까지 Li이 방출되는 것을 알 수 있다.

[72] [표1]

Results of ex-situ ICP analysis for $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ obtained at various SOC.

SOC (%)	Elements	ppm ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Weight (g)	wt %	mol %	Li-contents	Extraction Value (x)
0	Li	180416.6	14.77	18.04	212.81	6.10	0
	Co	250974.1	20.55	25.10	34.87		
25	Li	162890.2	13.34	16.29	192.14	5.11	0.89
	Co	270453.5	22.14	27.05	37.57		
50	Li	158116.3	12.95	15.81	186.51	4.16	1.84
	Co	322679.4	26.42	32.27	44.83		
75	Li	109063.5	8.93	10.91	128.65	3.14	2.86
	Co	295358.4	24.18	29.54	41.03		
100	Li	132516.9	10.85	13.25	156.31	2.23	3.77
	Co	503717.4	41.24	50.37	69.98		

[73]

[74] <제조예> 리튬이온커패시터 제조

[75] 도 6과 같은 구조의 리튬이온 커패시터를 제조하였다. Li의 프리 도핑량을 60%, 100% 2가지 종류로 제조하였다.

- [76] 60 % 프리 도핑의 경우 양극 활물질로서 활성탄 80.9 wt% 및 60% 도핑을 위해 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자 11.1 wt% 를 혼합하고 Super P 10 wt%, 바인더 PVdF를 10 wt%로 하여, N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로 슬러리(slurry)를 제조하였다.
- [77] 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일(Al foil)에 도포하여 건조 후 프레스로 압밀화시켜, 진공상에서 120°C 로 16 시간 건조해 직경 12 mm의 원판으로 전극(cathode)을 제조하였다.
- [78] 100 % 프리 도핑의 경우 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자 17.2 wt% 를 혼합하고 Super P 10 wt%, 바인더 PVdF를 10 wt%로 하여, N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로 슬러리(slurry)를 제조하고 상기와 동일한 방법으로 알루미늄 호일에 코팅하여 양극을 제조하였다.
- [79] [표2]

Specification	LIC -conventional		LIC - Li_6CoO_4 60% doping		LIC - Li_6CoO_4 100% doping	
	PE (mg)	NE (mg)	PE (mg)	NE (mg)	PE (mg)	NE (mg)
Active material	5.805	3.360	5.805	3.360	5.805	3.360
LCO	0	0	0.800	0	1.335	0
Super-P	0	0.420	0	0.420	0	0.420
PVdF	0.505	0.420	0.574	0.420	0.621	0.420
Current collector	5.893	27.42	5.893	27.42	5.893	27.42
Separator	4.354		4.354		4.354	
Total (mg)	48.174		49.043		49.628	

- [80] 음극의 경우 음극활물질로서 하드 카본 80 중량% 에 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자를 혼합하고, 도전재로서 super-P 를 10 중량%, 및 바인더로서 PVDF 10 중량% 를 혼합하고 구리 호일에 코팅하여 사용하였다.
- [81] 음극에 대한 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 입자의 혼합량은 60% 도핑을 위한 경우 0.404 mAh 로, 100% 도핑을 위한 경우 0.673 mAh 가 되도록 혼합하였다.

[82] [표3]

Specification		LIC -Conventional	LIC-Li ₆ CoO ₄ 60 % doping	LIC -Li ₆ CoO ₄ 100% doping
Thickness (cm)	PE	0.01116	0.01270	0.01370
	NE	0.003	0.003	0.003
	Metallic Li	0.026 (1ea)	0	0
	Separator	0.0028 (2 ea)	0.0014 (1 ea)	0.0014 (1 ea)
	Total	0.04286	0.0171	0.0181
Area (cm ²)		5.76	2.25	2.25
Volume (cm ³)		0.2469	0.0385	0.0407

[83] 전해액으로는 1M의 LiPF₆의 에틸렌글리콜/디메틸클로라이드(EC/DMC)를 3:7로 배합한 혼합 용액을 사용하였다.

[84] 비교예로서 첨가제인 Li_{6-x}CoO₄ 입자를 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 제조예와 동일하게 커패시터를 제조하였다.

[85]

[86] <실험예> 충방전 특성 평가

[87] 상기 제조예에서 제조된 Li_{6-x}CoO₄ 입자를 포함하는 커패시터에 대해 galvanostatic 초기 충방전 특성을 cut off 전압을 2.0V 부터 4.3V 으로 변화시키면서 측정하고 그 결과를 도 7 에 나타내었고, 도 7 에 충방전 과정에 따른 in situ XRD 를 측정한 결과를 같이 나타내었다.

[88] 도 7 의 galvanostatic 초기 충방전 특성 측정 결과에서 3.5V 및 3.8V 에서 plateau 가 관측되어 Li 이온이 방출되고, 초기 방전에서 Li 이 다시 흡장되지 않아서 초기 효율이 1.14% 로 측정되었다. 리튬 이온 방출에 의한 충전 용량은 630.2 mAh/g 으로, 약 3.75mol 의 리튬 이온이 방출되었으며, 7.2 mAh/g 의 리튬 이온만이 흡장되었다.

[89] 충방전 과정에 따른 in situ XRD 에서 충방전 과정에서 Li 이온이 방출되면서 (101), (222) 및 (400) 위치의 피크가 위치는 변하지 않지만 피크가 브로드하게 되어 방출된 Li⁺ 이온이 다시 흡장되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[90]

[91] <실험예> XPS 특성 평가

[92] 상기 본 발명의 실시예에서 제조된 Li_{6-x}CoO₄ 입자를 포함하는 커패시터에 대해 XPS 특성을 측정하고 그 결과를 도 8 에 나타내었다.

[93] 도 8 에서 a) 는 C 1s, b)는 Co 2p, c)는 O 1s 의 XPS 스펙트라를 나타낸다.

[94] Li 이온의 흡장 방출이 되기 전에는 Co²⁺ 이온에 의한 779.8 eV 에서의 피크가 가장 강도가 크게 나타나지만, Li 이온의 흡장 방출되면서 Li_{6-x}CoO₄ 이에서 x 가

1인 경우 Co^{3+} 에 해당하는 780.4eV 피크가 나타나 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 의 산화 환원 반응이 Li 이온 방출의 원인이 되는 것을 알 수 있다.

[95] x가 2.0 까지 Li 이온의 방출이 계속되면서 Co^{3+} 의 피크는 감소하고 781.4eV에서 관측되는 Co^{4+} 의 피크 강도가 크게 되어 이후 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 의 산화 환원 반응이 Li 이온의 방출 원인이 되지만, x가 3.75 이상인 경우 Co^{+4} 가 더 이상 산화되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[96] x 값에 따른 산화된 전하량을 측정한 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9에서 보는 바와 같이 x가 3.75 이상인 경우 Co^{+4} 가 더이상 Co^{+5} 로 산화되지 못하며, x가 3.5 이상에서는 vacancy formation energy가 (-) 값을 나타내어 x가 3.5 이하에서는 구조의 붕괴(structural degradation) 없이 산화수의 변화에 따라 Li 이온이 방출되지만, x가 3.5 이상에서는 구조적 결함이 나타남을 알 수 있다.

[97]

[98] <실험예> 컷 오프(cut off) 전압 변화에 따른 거동 측정

[99] 컷 오프 전압(cut off voltage)을 변화시켜서 과충전 시킨 경우를 나타내는 도 10에서도 4.5V로 cut off 시킨 경우 충방전 프로파일이 이상 형태로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[100]

[101] <실험예> 프리 도핑 특성 평가

[102] 상기 본 발명에 의한 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 를 포함하는 실시예의 경우 및 포함하지 않는 비교예의 경우에 있어서 초기 프리 도핑 특성을 측정하고 그 결과를 도 11의 a, b에 나타내었다.

[103] 도 11의 a, b에서 본 발명에 의한 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 를 포함하는 실시예의 경우 양극에서는 Li의 프리도핑에 의해 0.404mAh 만큼 용량이 증가하며, 방출된 Li이 모두 음극으로 흡장되어 음극의 용량이 0.31V 낮다는 것을 알 수 있다.

[104]

[105] <실험예> 충방전 특성 평가

[106] 상기 본 발명에 의한 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 를 포함하는 실시예의 경우 및 포함하지 않는 비교예의 경우에 있어서 초기 프리 도핑 이후 충방전 특성을 측정하고 그 결과를 도 11의 c 내지 f에 나타내었다.

[107] 본 발명에 의한 $\text{Li}_{6-x}\text{CoO}_4$ 를 포함하는 실시예의 경우 충방전 특성 및 수명 특성이 크게 개선되는 것을 확인할 수 있다.

[108]

산업상 이용가능성

[109] 이상과 같이, 본 발명은 본 발명에 의한 리튬이온커패시터용 첨가제를 포함하는 리튬 이온커패시터는 종래와 같이 리튬 금속을 이용한 프리 도핑 과정 없이도 전기화학적 방식으로 리튬을 음극에 도핑 할 수 있다. 따라서 리튬도핑 공정 개선을 통해 추가적인 리튬이온커패시터의 안전성 확보 및 에너지밀도

향상이 가능하다. 또한, 기존의 리튬금속을 이용한 도핑 공정 과정에서 인화성이 높은 리튬이온 발화 가능성을 제거, 근로자 안전성 문제도 해결할 수 있다.

- [110] 따라서 본 발명은 리튬이온전지의 기존 시장뿐만 아니라 고출력 및 고에너지 특성을 동시에 요구하는 신시장 창출에 기여가 클 것으로 예상된다. 특히, 유비쿼터스 전원용 또는 신재생에너지의 순간전압저하 보상 및 효율 개선을 위한 응용분야에 적용 가능하며, 나아가 전기 자동차 및 전동차의 핵심 부품에 이르기까지 다양한 분야에 응용이 가능하다.

[111]

[112]

[113]

청구범위

- [청구항 1] $\text{Li}_{6-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ 로 표시되는 리튬이온 커패시터용 첨가제
(상기 화학식에서 $0 \leq x \leq 4$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$,
M1 은 Ni, Mn, Fe 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나이고,
A 는 F, Cl, Br 로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나임).
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬이온 커패시터용 첨가제는 입자 타입이고, 입자의 크기는 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 인 것인 리튬이온 커패시터용 첨가제.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 리튬이온 커패시터용 첨가제는 anti fluorite 구조인 것인 리튬이온 커패시터용 첨가제.
- [청구항 4] 제 1 항에 의한 리튬이온 커패시터용 첨가제 및 탄소계 소재를 포함하는 리튬 이온 커패시터용 양극활물질.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 0 인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{2+} 에 의한 779.8 eV 에서 나타나는 것인 리튬 이온 커패시터용 양극활물질.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 0 초과 1 이하인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{3+} 에 의한 780.4 eV 인 것인 리튬 이온 커패시터용 양극활물질.
- [청구항 7] 제 4 항에 있어서,
상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 1 초과 2 이하인 경우 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 Co 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지가 Co^{4+} 에 의한 781.4 eV 인 것인 리튬 이온 커패시터용 양극활물질.
- [청구항 8] 제 4 항에 있어서,
상기 양극활물질 내에서 리튬이온 커패시터용 첨가제는 x 가 2 이하에서는 x 가 증가함에 따라 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 O 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지의 위치가 변화가 없으나,
x 가 2 이상에서는 x 가 증가함에 따라 X선 광전자 분광 분석(XPS) 에서 O 원자에서 기인하는 피크 강도가 최대가 되는 에너지의 위치가 529.3 에서 529.8 eV 로 이동하는 것인 리튬 이온 커패시터용 양극활물질.
- [청구항 9] 제 4 항에 있어서,

상기 양극활물질은 하기의 계산식 1에 따른 초기 충방전 효율(QE)이 50% 이하인 리튬 이온 커패시터용 양극 활물질:

[계산식 1]

$$15 \text{ QE} = (\text{QD}/\text{QC}) \times 100$$

상기 계산식 1 중,

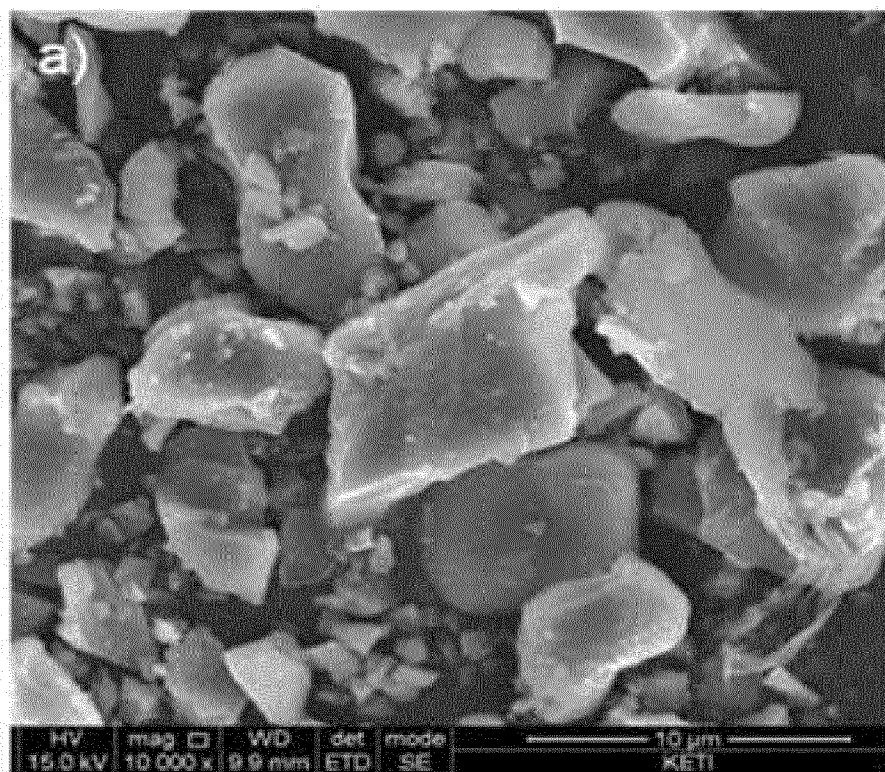
QE는 리튬 복합 금속 산화물의 초기 충방전 효율을 나타낸 것이고,

QD는 방전 전압 2.3 V에서 Li/Li+ 컷-오프(cut-off)시 방전 용량(mAh/g)을 나타낸 것이고,

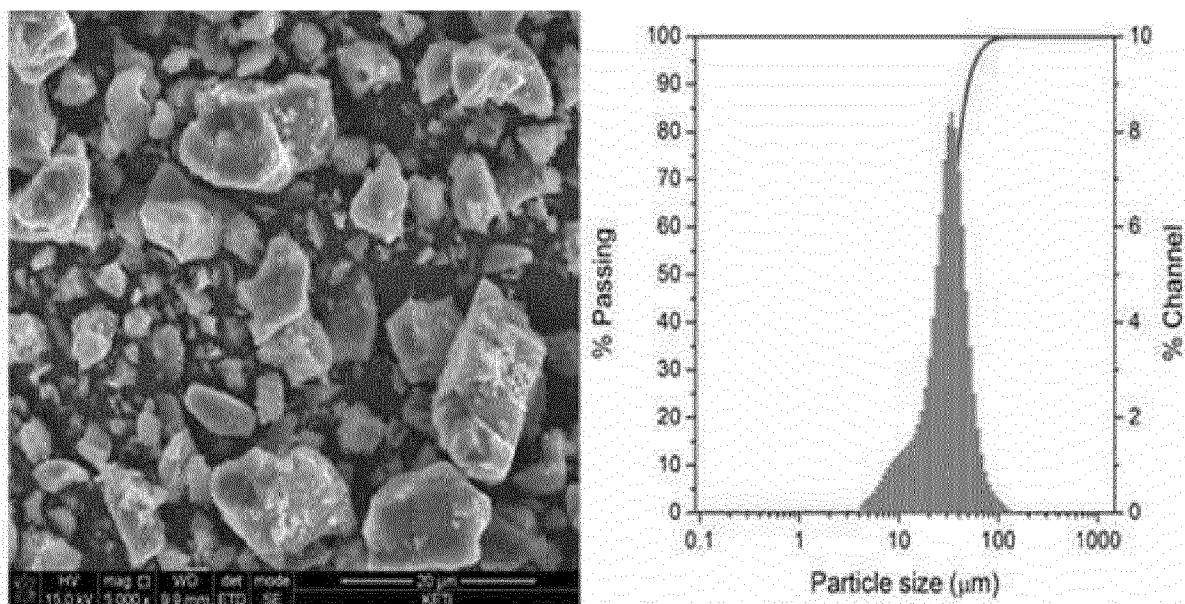
20 QC는 충전 전압 4.7 V에서 Li/Li+ 컷-오프(cut-off)시 충전 용량(mAh/g)을 나타낸 것임.

- [청구항 10] 제 4 항에 있어서,
상기 탄소계 재료는 활성탄, 활성탄과 금속 산화물 복합체, 활성탄과 전도성 고분자 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 리튬 이온 커패시터용 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 4 항에 있어서,
상기 탄소계 소재 100 중량부당 상기 리튬이온 커패시터용 첨가제는 10 내지 20 중량부의 비율로 혼합되는 것인 리튬 이온 커패시터용 양극 활물질.
- [청구항 12] 제 4 항에 의한 양극 활물질을 포함하는 양극(cathode); 음극 활물질을 포함하는 음극(anode); 및 양극 및 음극 사이의 격리막(separator)을 포함하고, 상기 음극은 양극으로부터만 리튬 이온을 공급받는 리튬 이온 커패시터.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 음극은 음극 용량의 60 내지 100 %의 리튬이 프리 도핑되는 것인 리튬 이온 커패시터.

[도1]

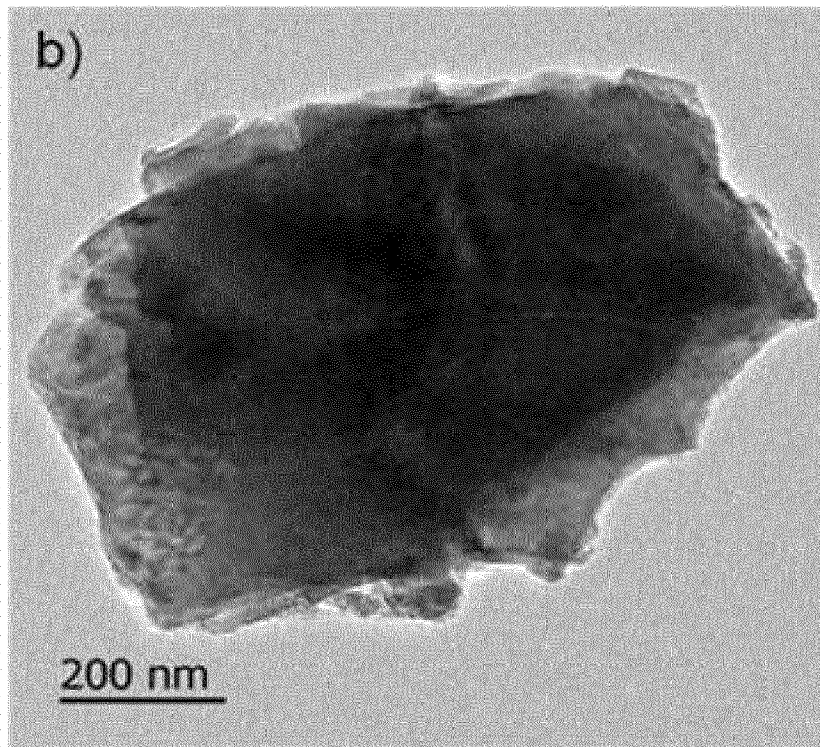


[도2]

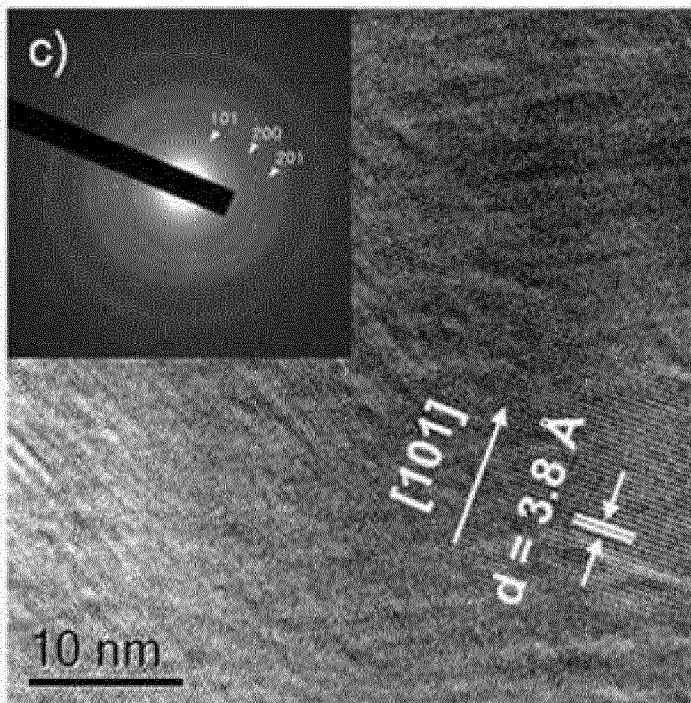


Title	Size (μm)
d ₁₀	11.87
d ₃₀	23.10
d ₅₀	29.78
d ₇₀	36.77
d ₉₀	49.83

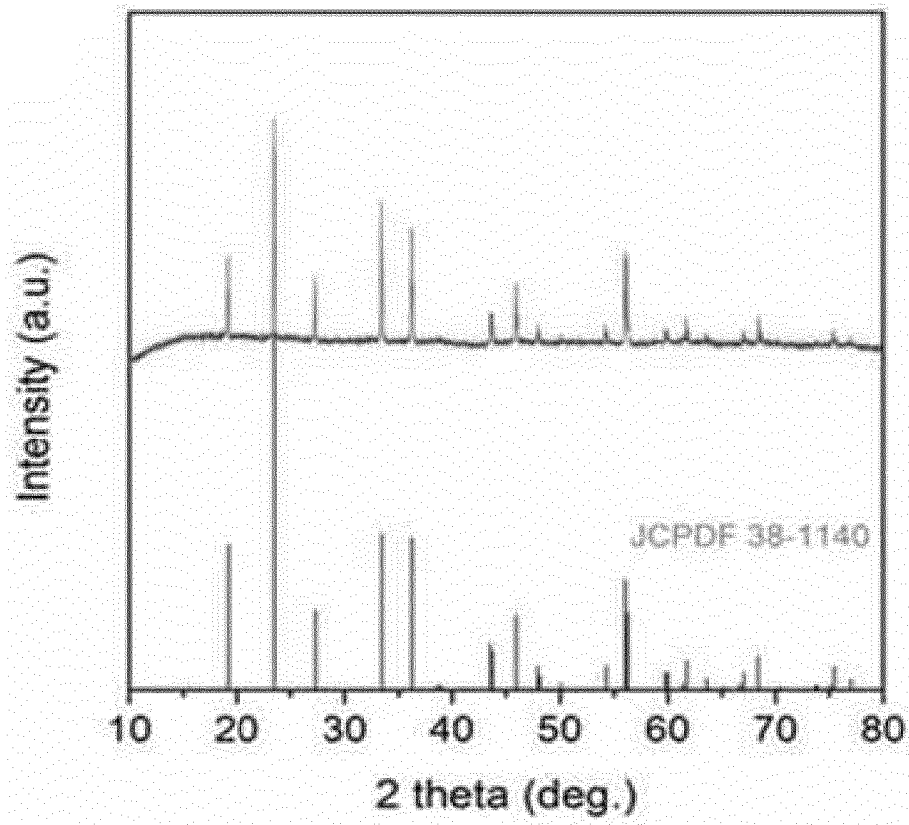
[도3]



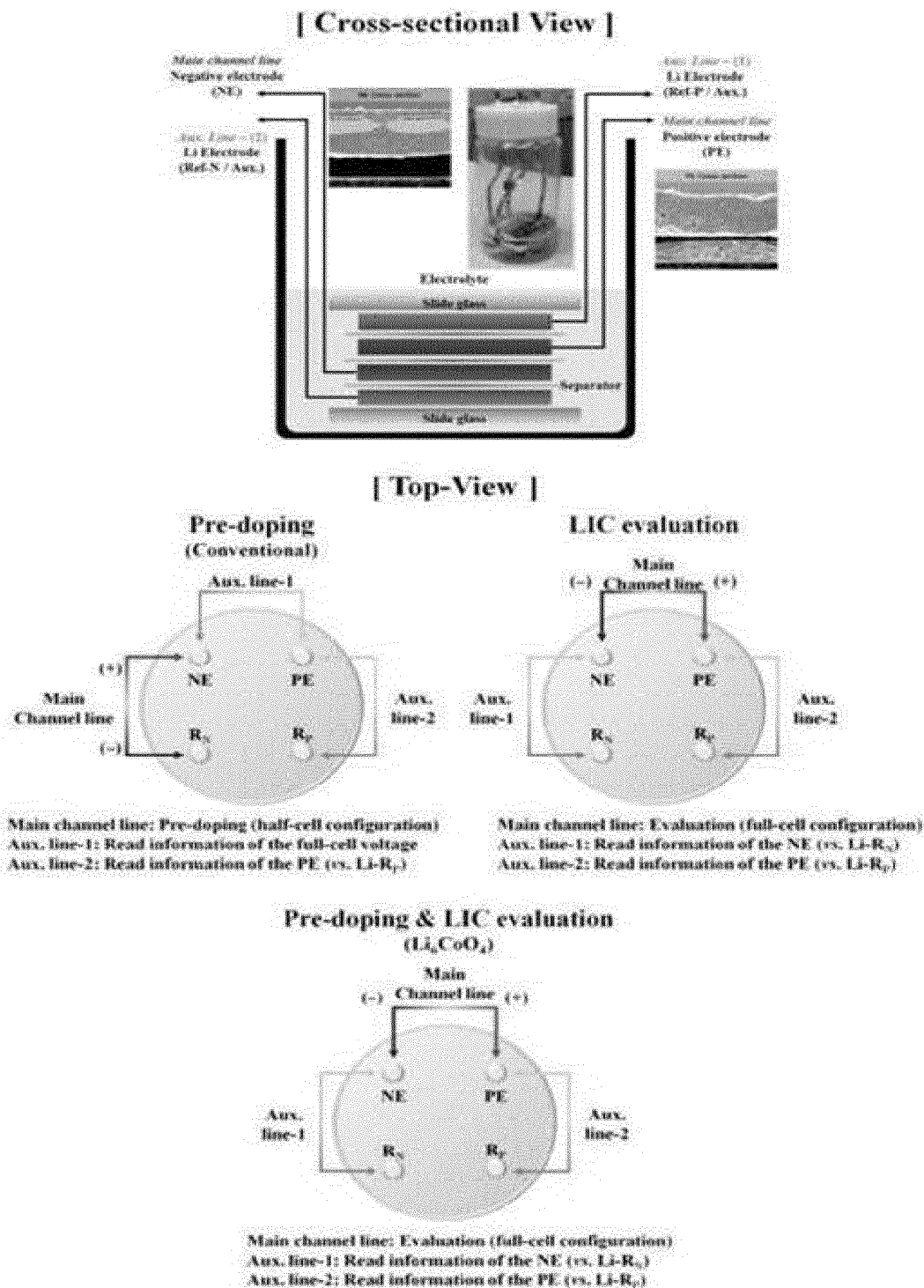
[도4]



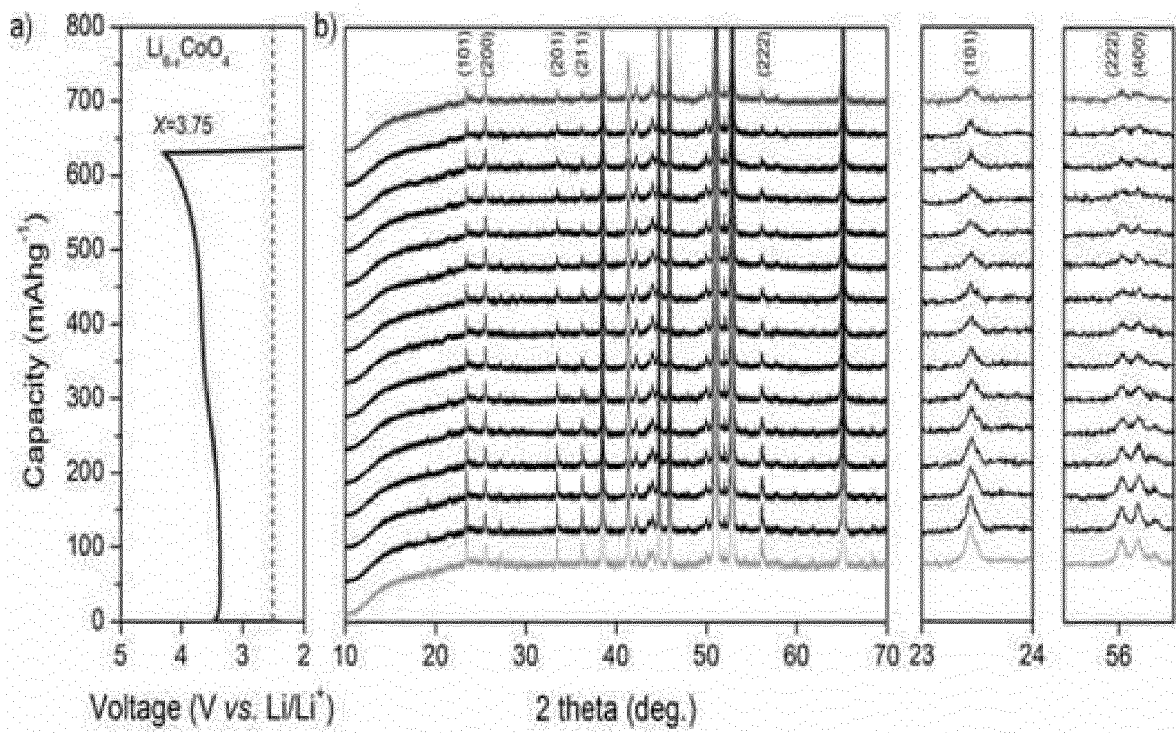
[도5]



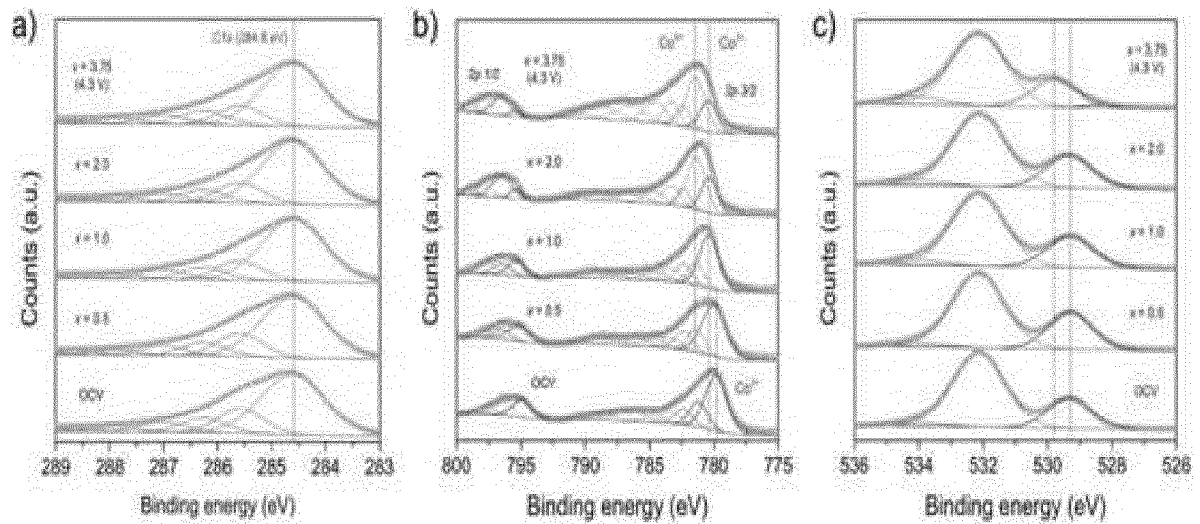
[도6]



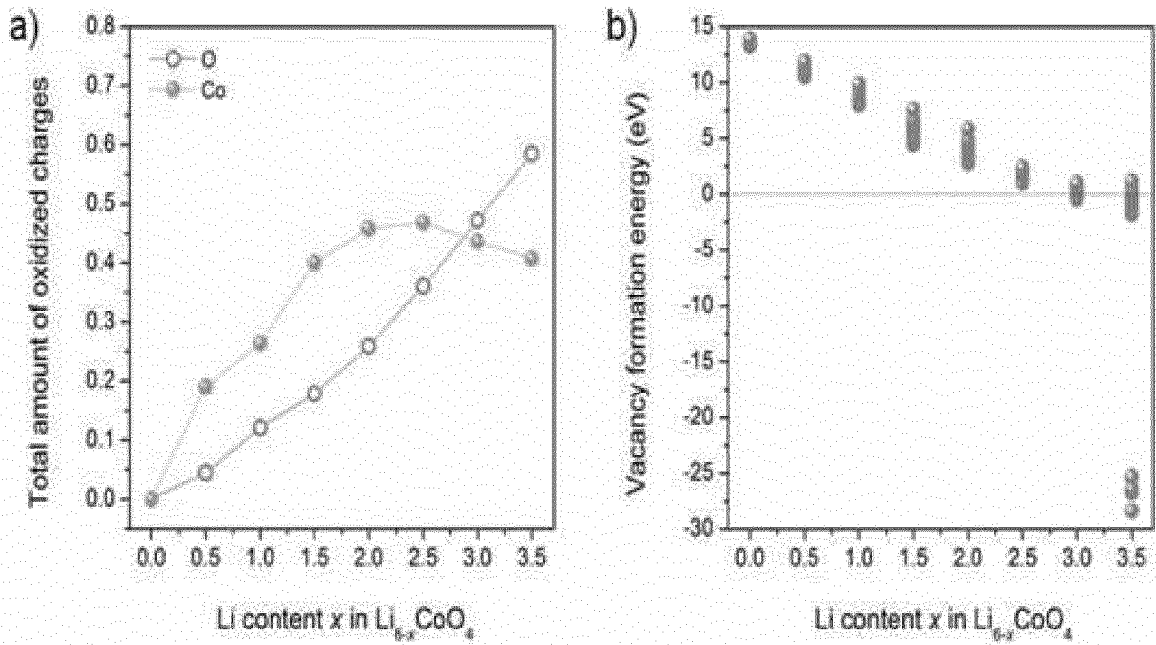
[도7]



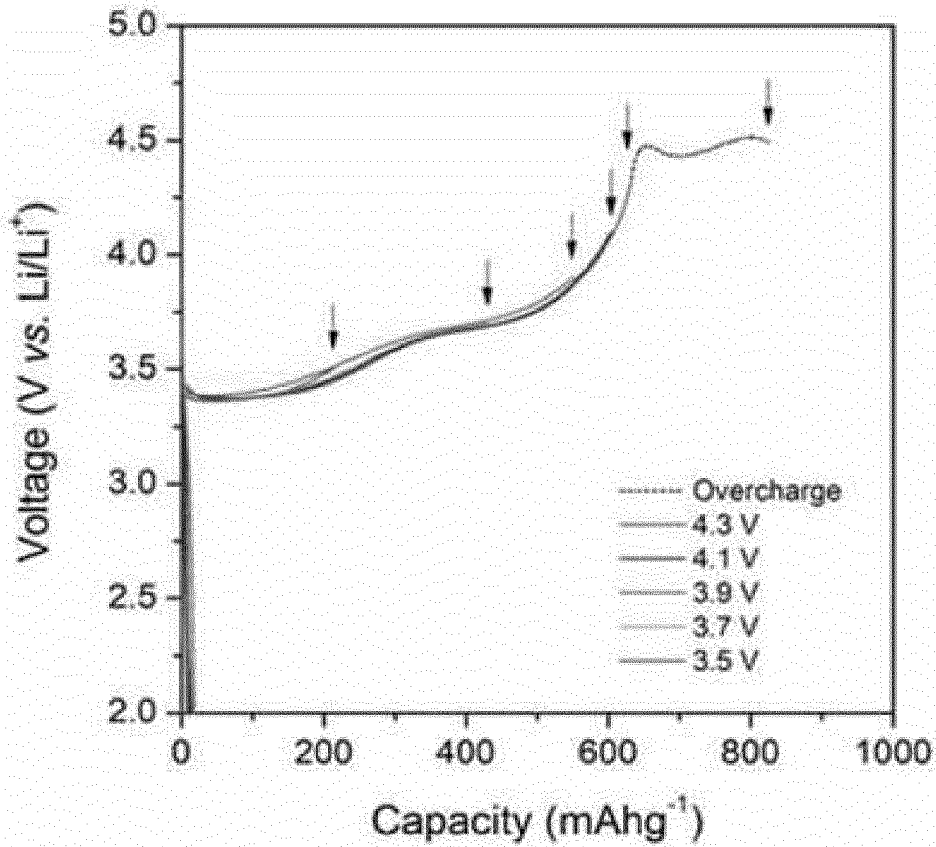
[도8]



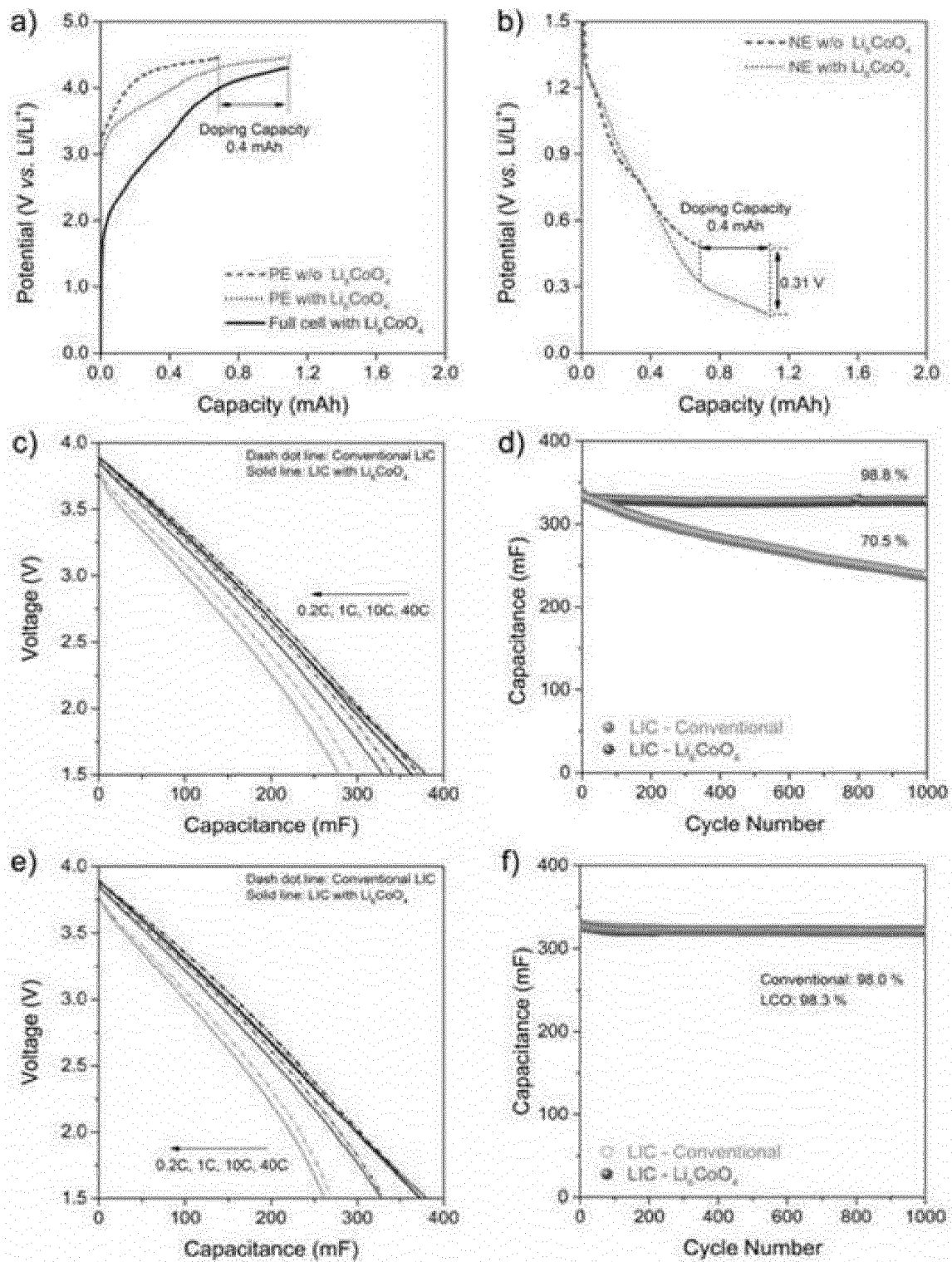
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/46(2013.01)i, H01G 11/50(2013.01)i, H01G 11/52(2013.01)i, C01D 15/00(2006.01)i, C01G 51/00(2006.01)i, H01G 11/32(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G 11/46; H01M 4/48; H01M 4/583; H01G 11/50; H01G 11/52; C01D 15/00; C01G 51/00; H01G 11/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium ion capacitor, cathode material, Li₆CoO₄, Li₅FeO₄, anti-fluorite, pre-doping, XPS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIM, Young - Geun et al., "Anti-fluorite Li ₆ CoO ₄ as an Alternative Lithium Source for Lithium Ion Capacitors: an Experimental and First Principles Study", Journal of Materials Chemistry A, 05 May 2015 (Published online), vol. 3, no. 23, pages 12377-12385 See abstract; and pages 12377-12384.	1-13
X	KR 10-1383360 B1 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 14 April 2014 See abstract; and claims 1-20.	1-4,9-12
A	JOHNSON, C. S. et al., "Li ₂ O Removal from Li ₅ FeO ₄ : a Cathode Precursor for Lithium-ion Batteries", Chemistry of Materials, 2010, vol. 22, no. 3, pages 1263-1270 See abstract; and pages 1267-1269.	1-13
A	NOH, Mijung et al., "Role of Li ₆ CoO ₄ Cathode Additive in Li-ion Cells Containing Low Coulombic Efficiency Anode Material", Journal of The Electrochemical Society, 2012, vol. 159, no. 8, pages A1329-A1334 See abstract; and pages A1329-A1333.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 AUGUST 2016 (18.08.2016)

Date of mailing of the international search report

18 AUGUST 2016 (18.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004739

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NARUKAWA, S. et al., "Anti-fluorite Type Li_6CoO_4 , Li_5FeO_4 , and Li_6MnO_4 as the Cathode for Lithium Secondary Batteries", Solid State Ionics, 1999, vol. 122, no. 1, pages 59-64 See abstract; and pages 60-63.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1383360 B1	14/04/2014	KR 10-2013-0112567 A WO 2013-151209 A1	14/10/2013 10/10/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 11/46(2013.01)I, H01G 11/50(2013.01)I, H01G 11/52(2013.01)I, C01D 15/00(2006.01)I, C01G 51/00(2006.01)I, H01G 11/32(2013.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 11/46; H01M 4/48; H01M 4/583; H01G 11/50; H01G 11/52; C01D 15/00; C01G 51/00; H01G 11/32

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이온 커패시터, 양극 활물질, Li6CoO4, Li5FeO4, anti-fluorite, 프리 도핑, XPS

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LIM, YOUNG-GEUN 등, "Anti-fluorite Li6CoO4 as an alternative lithium source for lithium ion capacitors: an experimental and first principles study", Journal of Materials Chemistry A, 2015.05.05.(온라인 공개), 3권, 23호, 페이지 12377-12385 요약; 및 페이지 12377-12384 참조.	1-13
X	KR 10-1383360 B1 (전자부품연구원) 2014.04.14 요약; 및 청구항 1-20 참조.	1-4, 9-12
A	JOHNSON, C. S. 등, "Li2O removal from Li5FeO4: a cathode precursor for lithium-ion batteries", Chemistry of Materials, 2010년, 22권, 3호, 페이지 1263-1270 요약; 및 페이지 1267-1269 참조.	1-13
A	NOH, MIJUNG 등, "Role of Li6CoO4 cathode additive in Li-ion cells containing low coulombic efficiency anode material", Journal of The Electrochemical Society, 2012년, 159권, 8호, 페이지 A1329-A1334 요약; 및 페이지 A1329-A1333 참조.	1-13

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 18일 (18.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 18일 (18.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



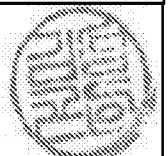
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김성곤

전화번호 +82-42-481-8746



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	NARUKAWA, S. 등, “Anti-fluorite type Li_6CoO_4, Li_5FeO_4, and Li_6MnO_4 as the cathode for lithium secondary batteries”, Solid State Ionics, 1999년, 122권, 1호, 페이지 59-64 요약; 및 페이지 60-63 참조.	1-13

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-1383360 B1

2014/04/14

KR 10-2013-0112567 A

2013/10/14

WO 2013-151209 A1

2013/10/10