



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월07일
(11) 등록번호 10-1372212
(24) 등록일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/02 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0074172
(22) 출원일자 2007년07월24일
심사청구일자 2012년07월23일
(65) 공개번호 10-2008-0021495
(43) 공개일자 2008년03월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00239560 2006년09월04일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050116795 A*
W02005096333 A1*
JP2005101409 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지 슈코교 가부시카가이샤
일본 도쿄도 신쥬쿠-구 니시신쥬쿠 1-7-2
(72) 발명자
다구치 히로모토
일본 도쿄도 신쥬쿠-구 니시신쥬쿠 1-7-2 후지 슈코교가부시카가이샤 나이
다사키 신이치
일본 도쿄도 신쥬쿠-구 니시신쥬쿠 1-7-2 후지 슈코교가부시카가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송승필

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 커패시터

(57) 요약

본 발명은 높은 에너지 밀도이면서 고부하에서의 충전 및 방전에 있어서의 용량 유지율이 높고, 내구성이 우수한 리튬 이온 커패시터를 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명은 정극, 부극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 전해질 용액을 포함하는 리튬 이온 커패시터로서, 정극 활물질이 리튬 이온 및/또는 음이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이고, 부극 활물질이 리튬 이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이며, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위가 2 V(vs Li/Li⁺) 이하가 되도록 부극 및/또는 정극에 대하여 리튬 이온이 도핑되어 있으며, 또한 상기 정극에 있어서의 정극층의 두께가 18 μm~108 μm인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 커패시터를 제공한다.

(72) 발명자

안도 노부오

일본 도쿄도 신쥬쿠-쿠 니시신쥬쿠 1-7-2 후지 슈
코교가부시킴가이샤 나이

나카이 미츠루

일본 도쿄도 신쥬쿠-쿠 니시신쥬쿠 1-7-2 후지 슈
코교가부시킴가이샤 나이

하토우 유키노리

일본 도쿄도 신쥬쿠-쿠 니시신쥬쿠 1-7-2 후지 슈
코교가부시킴가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

정극, 부극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 전해질 용액을 포함하는 리튬 이온 커패시터로서, 정극 활물질이 리튬 이온, 음이온 또는 양자 모두를 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이고, 부극 활물질이 리튬 이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이며, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위가 $2\text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하가 되도록 정극, 부극 또는 양자 모두에 대하여 리튬 이온이 도핑되어 있고,

상기 정극에 있어서의 정극층이 집전체의 양면에 동일한 두께로 형성되며, 정극층의 전 두께가 $18\sim 108\text{ }\mu\text{m}$ 이고, 상기 정극 활물질의 평량이 $1.5\sim 4.0\text{ mg/cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 커패시터.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 정극, 부극 또는 양자 모두가 각각 표리면을 관통하는 구멍을 갖는 집전체를 포함하고, 부극, 정극 또는 양자 모두와 리튬 이온 공급원과의 전기 화학적 접촉에 의해서 리튬 이온이 부극, 정극 또는 양자 모두에 미리 도핑되는 것인 리튬 이온 커패시터.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 부극 활물질은 정극 활물질에 비해 단위중량당 정전 용량이 3배 이상을 가지며, 정극 활물질의 중량이 부극 활물질의 중량보다 큰 것인 리튬 이온 커패시터.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 정극 활물질은 활성탄 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서 수소 원자/탄소 원자의 원자비가 $0.50\sim 0.05$ 인 폴리아세네 골격 구조를 갖는 폴리아세네 유기 반도체인 것인 리튬 이온 커패시터.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 부극 활물질은 흑연, 난흑연화 탄소 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서 수소 원자/탄소 원자의 원자비가 $0.50\sim 0.05$ 인 폴리아세네 골격 구조를 갖는 폴리아세네 유기 반도체인 것인 리튬 이온 커패시터.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 정극, 부극 및 전해질로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 전해액을 포함하는 리튬 이온 커패시터에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 그래파이트 등의 탄소 재료를 부극에 이용하고, 정극에 LiCoO_2 등의 리튬 함유 금속 산화물을 이용한 소위 리튬 이온 이차전지는 고용량이며 유력한 축전 장치로서, 주로 노트북 컴퓨터나 휴대전화의 주전원으로서 실용화되고 있다. 리튬 이온 이차전지는 전지 조립 후, 충전함에 의해 정극의 리튬 함유 금속 산화물로부터 부극으로 리튬 이온을 공급하고, 또한 방전에서는 부극의 리튬 이온을 정극으로 되돌려준다고 하는, 소위 록킹체어형 전지이며, 고전압 및 고용량, 높은 안전성을 갖는 것을 특징으로 하고 있다.

[0003] 한편, 환경 문제가 부각되는 가운데, 가솔린차를 대신하는 전기 자동차용 또는 하이브리드 자동차용의 축전 장치(메인 전원과 보조 전원)의 개발이 활발히 이루어지고 있는데, 자동차용의 축전 장치로서 지금까지는 납전지

가 사용되어 왔다. 그러나, 차량탑재용의 전기 설비나 기기가 충실해짐에 따라, 에너지 밀도, 출력 밀도의 점에서 새로운 축전 장치가 요구되어 가고 있다.

- [0004] 이러한 새로운 축전 장치로서는, 상기한 리튬 이온 이차전지나 전기 이중층 커패시터가 주목받고 있다. 그러나, 리튬 이온 이차전지는 에너지 밀도가 높지만 출력 특성, 안전성이나 사이클 수명에는 문제가 남아 있다. 한편, 전기 이중층 커패시터는, IC나 LSI의 메모리 백업용 전원으로서 이용되고 있지만, 1 충전당 방전 용량은 전지에 비해서 작다. 그러나, 순간 충방전 특성이 우수하여, 수만 사이클 이상의 충방전에도 견딘다고 하는, 리튬 이온 이차전지에는 없는 높은 출력 특성과 무보수(maintenance free)성을 갖고 있다.
- [0005] 전기 이중층 커패시터는 이러한 이점을 갖고는 있지만, 종래의 일반적인 전기 이중층 커패시터의 에너지 밀도는 3~4 Wh/L 정도로, 리튬 이온 이차전지에 비해서 두 자릿수 정도 작다. 전기 자동차용을 생각한 경우, 실용화에는 6~10 Wh/L, 보급시키는 데는 20 Wh/L의 에너지 밀도가 필요하다고 여겨지고 있다.
- [0006] 이러한 높은 에너지 밀도, 고출력 특성이 필요한 용도에 대응하는 축전 장치로서, 최근, 리튬 이온 이차전지와 전기 이중층 커패시터의 축전 원리를 조합시킨, 하이브리드 커패시터라고도 불리는 축전 장치가 주목을 받고 있다. 하이브리드 커패시터에서는 통상 정극에 분극성 전극을 사용하고, 부극에 비분극성 전극을 사용하는 것으로, 전지의 높은 에너지 밀도와 전기 이중층의 높은 출력 특성을 겸비한 축전 장치로서 주목을 받고 있다. 한편, 이 하이브리드 커패시터에 있어서, 리튬 이온을 흡장, 이탈할 수 있는 부극을 금속 리튬과 접촉시키고 미리 화학적 방법 또는 전기 화학적 방법으로 리튬 이온을 흡장, 담지(이하, 도핑이라고도 함)시켜 부극 전위를 낮춤으로써, 내전압을 크게 하여 에너지 밀도를 대폭 크게 하는 것을 의도한 커패시터가 제안되어 있다(특허문헌 1~특허문헌 4 참조).
- [0007] 이런 유형의 하이브리드 커패시터에서는 고성능은 기대되지만, 부극에 리튬 이온을 도핑시키는 경우에, 도핑에 매우 장시간이 걸린다는 점이나 부극 전체에 대한 균일성 있는 도핑에 문제가 있으며, 특히 전극을 감은 원통형 장치나, 여러 장의 전극을 적층한 각형 전지와 같은 대형의 고용량 셀에서는 실용화는 곤란하다고 여겨지고 있다.
- [0008] 그러나, 이 문제는 셀을 구성하는 부극 집전체 및 정극 집전체의 표리에 관통하는 구멍을 형성하여, 이 관통 구멍을 통하여 리튬 이온을 이동시키고, 동시에 리튬 이온 공급원인 금속 리튬 금속과 부극을 단락시킴으로써, 셀의 단부에 금속 리튬을 배치하는 것만으로, 셀 중의 전체 부극에 리튬 이온을 도핑할 수 있는 발명에 의해 일거에 해결하기에 이르렀다(특허문헌 5 참조). 한편, 리튬 이온의 도핑은, 통상 부극에 대하여 행해지지만, 부극과 동시에, 또는 부극 대신에 정극에 행하는 경우도 마찬가지라는 것이 특허문헌 5에 기재되어 있다.
- [0009] 이렇게 하여, 전극을 감은 원통형 장치나, 여러 장의 전극을 적층한 각형 전지와 같은 대형의 셀에서도, 장치 중의 전체 부극에 대하여 단시간에, 또한 부극 전체에 균일하게 리튬 이온을 도핑할 수 있어, 내전압의 향상에 의해 에너지 밀도가 비약적으로 증대되어, 전기 이중층 커패시터가 원래 갖는 큰 출력 밀도와 한데 아울러, 고용량의 커패시터를 실현하는 전망을 얻을 수 있다.
- [0010] 그러나, 이러한 고용량의 커패시터를 실용화하기 위해서는, 또한 고용량, 높은 에너지 밀도 및 고출력 밀도로 하여 높은 내구성을 확보할 것이 요구되고 있다.
- [0011] <특허문헌 1>
- [0012] 일본 특허 공개 평8-107048호 공보
- [0013] <특허문헌 2>
- [0014] 일본 특허 공개 평9-55342호 공보
- [0015] <특허문헌 3>
- [0016] 일본 특허 공개 평9-232190호 공보
- [0017] <특허문헌 4>
- [0018] 일본 특허 공개 평11-297578호 공보
- [0019] <특허문헌 5>
- [0020] 국제 공개 W098/033227호 공보

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0021] 본 발명은, 정극 활물질이 리튬 이온 및/또는 음이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이고, 또한 부극 활물질이 리튬 이온을 가역적으로 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이며, 부극 및/또는 정극을 리튬 이온 공급원인 금속 리튬과 전기 화학적으로 접촉시켜, 미리 부극 및/또는 정극에 리튬 이온을 도핑하는 리튬 이온 커패시터에 있어서, 높은 에너지 밀도와 높은 출력 밀도로, 또한 고부하에서의 충전 및 방전에 있어서의 용량 유지율이 높은, 내구성이 우수한 커패시터를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제 해결수단

- [0022] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명자들은 예의 연구를 행한 결과, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극 및 부극 전위가 2 V(vs Li/Li⁺) 이하가 되도록, 부극 및/또는 정극에 대하여 리튬 이온을 미리 도핑시킨 리튬 이온 커패시터에 있어서는, 정극 및 부극에 있어서, 부극층의 두께는 거의 관계되지 않지만, 정극층의 두께가 커패시터의 에너지 밀도, 출력 밀도, 나아가서는 고부하에서의 충전 및 방전에 있어서의 용량 유지율과 밀접하게 관계되고, 이러한 정극층의 두께를 18~108 μm 의 범위로 제어함으로써, 상기한 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본 발명에 도달하였다.
- [0023] 이렇게 하여, 본 발명은 이하의 요지를 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0024] (1) 정극, 부극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 전해질 용액을 포함하는 리튬 이온 커패시터로서, 정극 활물질이 리튬 이온 및/또는 음이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이고, 부극 활물질이 리튬 이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질이며, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위가 2 V(vs Li/Li⁺) 이하가 되도록 부극 및/또는 정극에 대하여 리튬 이온이 도핑되어 있고, 또한 상기 정극에 있어서의 정극층의 두께가 18~108 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 커패시터.
- [0025] (2) 정극 활물질의 평량이 1.5~4.0 mg/cm²인, 상기 (1)에 기재한 리튬 이온 커패시터.
- [0026] (3) 정극 및/또는 부극이 각각 표리면을 관통하는 구멍을 포함하는 집전체를 포함하고 있고, 부극 및/또는 정극과 리튬 이온 공급원과의 전기 화학적 접촉에 의해서 리튬 이온이 부극 및/또는 정극에 미리 도핑되는, 상기 (1) 또는 (2)에 기재한 리튬 이온 커패시터.
- [0027] (4) 부극 활물질은 정극 활물질에 비해 단위중량당 정전 용량이 3배 이상을 가지며, 또한 정극 활물질의 중량이 부극 활물질의 중량보다도 큰, 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재한 리튬 이온 커패시터.
- [0028] (5) 정극 활물질이 활성탄 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서 수소 원자/탄소 원자의 원자비가 0.50~0.05인 폴리아세네 골격 구조를 갖는 폴리아세네 유기 반도체인 상기 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재한 리튬 이온 커패시터.
- [0029] (6) 부극 활물질이 흑연, 난흑연화 탄소 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서 수소 원자/탄소 원자의 원자비가 0.50~0.05인 폴리아세네 골격 구조를 갖는 폴리아세네 유기 반도체인, 상기 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재한 리튬 이온 커패시터.

효 과

- [0030] 본 발명에 따르면, 미리 부극 및/또는 정극에 리튬 이온을 도핑하는, 특히 대용량의 리튬 이온 커패시터로서, 높은 에너지 밀도와 높은 출력 밀도와 함께, 고부하에 있어서의 충방전에 있어서의 용량 유지율이 높은, 내구성이 우수한 커패시터가 제공된다. 본 발명에 있어서, 미리 부극 및/또는 정극에 리튬 이온을 도핑시키는 리튬 이온 커패시터에 있어서의 정극층의 두께를, 18~108 μm 의 범위로 제어함으로써, 어떻게 높은 에너지 밀도와 높은 출력 밀도와 함께 고부하에 있어서의 용량 유지율이 향상되어 내구성이 향상되는지의 메카니즘에 대해서는, 반드시 분명한 것은 아니지만, 다음과 같이 추정된다.
- [0031] 고부하에 있어서 방전 직후의 전압 드롭이 작고, 또한 고부하에서의 정전 용량이 높을수록 용량 유지율은 높아진다. 일반적으로는 고부하가 될수록 방전 커브의 기울기는 급해져, 정전 용량은 작아진다. 즉, 출력 특성을 높이기 위해서는, 직류 저항을 저감시켜 전압 드롭을 작게 하는 것과, 고부하에서의 정전 용량을 저하시키지 않는

것이 중요하다. 본 발명의 리튬 이온 커패시터는, 정극층의 두께가 18~108 μm 의 범위로 제어됨으로써 확산 저항이 작아지기 때문에, 고부하에 있어서 정전 용량 유지율이 높아져, 결과적으로 용량 유지율이 높아졌다고 추측할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명에 있어서, 「도핑」이란, 흡장, 담지 또는 삽입도 의미하여, 정극 활물질에 리튬 이온 또는 음이온이 들어가는 현상, 혹은 부극 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 말한다. 또한, 「탈도핑」이란, 이탈도 의미하며, 정극 활물질로부터 리튬 이온 또는 음이온이 이탈하는 현상, 혹은 부극 활물질로부터 리튬 이온이 이탈하는 현상을 말한다.
- [0033] 본 발명의 리튬 이온 커패시터는, 정극, 부극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 전해액을 포함하고, 정극 활물질이 리튬 이온 및/또는 음이온을 가역적으로 담지할 수 있는 물질이며, 또한 부극 활물질이 리튬 이온을 가역적으로 담지할 수 있는 물질이다. 여기서, 「정극」이란 방전을 할 때에 전류가 흘러나오는 측의 극이며, 「부극」이란 방전을 할 때에 전류가 흘러들어가는 측의 극을 말한다.
- [0034] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에서는, 부극 및/또는 정극에 대한 리튬 이온의 도핑에 의해 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하로 되어 있어야 한다. 부극 및/또는 정극에 대하여 리튬 이온이 도핑되어 있지 않은 커패시터에서는, 정극 및 부극의 전위는 모두 3 V(vs Li/Li^+)이며, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위는 3 V이다.
- [0035] 한편, 본 발명에서, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하란, (A) 리튬 이온에 의한 도핑 후, 커패시터의 정극 단자와 부극 단자를 도선으로 직접 결합시킨 상태에서 12시간 이상 방치한 후에 단락을 해제하여, 0.5~1.5시간 내에 측정한 정극 전위, 혹은 (B) 충방전 시험기로 12시간 이상 걸어 0 V까지 정전류 방전시킨 후에 정극 단자와 부극 단자를 도선으로 결합시킨 상태에서 12시간 이상 방치한 후에 단락을 해제하여, 0.5~1.5시간 내에 측정한 정극 전위, 중 어느 방법으로도 구해지는 정극 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하인 경우를 말한다.
- [0036] 또한, 본 발명에 있어서, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하라고 하는 것은, 리튬 이온이 도핑된 직후에만 한정되는 것이 아니라, 충전 상태, 방전 상태 혹은 충방전을 반복한 후에 단락한 경우 등, 어느 상태에서든 단락 후의 정극 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하가 되는 것이다.
- [0037] 본 발명에 있어서, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극 전위가 2 V(vs Li/Li^+) 이하가 된다는 것에 관하여, 이하에 상세히 설명한다. 상술된 바와 같이 활성탄이나 탄소재는 통상 3 V(vs Li/Li^+) 전후의 전위를 갖고 있고, 정극, 부극 모두 활성탄을 이용하여 셀을 구성한 경우, 어느 쪽의 전위나 약 3 V가 되기 때문에, 단락하더라도 정극 전위는 바뀌지 않고 약 3 V이다. 또한, 정극으로 활성탄, 부극으로 리튬 이온 이차전지에서 사용되고 있는 흑연이나 난흑연화 탄소와 같은 탄소재를 이용한, 소위 하이브리드 커패시터의 경우도 마찬가지이며, 어느 쪽의 전위나 약 3 V(vs Li/Li^+)로 되기 때문에, 단락하더라도 정극 전위는 바뀌지 않고 약 3 V(vs Li/Li^+)이다. 정극과 부극의 중량 밸런스에 따라 다르기도 하지만, 충전하면 부극 전위가 0 V(vs Li/Li^+) 근방까지 추이하기 때문에, 충전 전압을 높게 하는 것이 가능하게 되므로 고전압, 높은 에너지 밀도를 갖는 하이브리드 커패시터가 된다. 일반적으로 충전 전압의 상한은 정극 전위의 상승에 의한 전해액의 분해가 발생하지 않는 전압으로 결정되기 때문에, 정극 전위를 상한으로 한 경우, 부극 전위가 저하되는 만큼, 충전 전압을 높이는 것이 가능하게 되는 것이다. 그러나, 단락시에 정극 전위가 약 3 V가 되는 전술한 하이브리드 커패시터에서는 정극의 상한 전위가 예컨대 4.0 V로 한 경우, 방전시의 정극 전위는 3.0 V까지로, 정극의 전위 변화는 1.0 V 정도로 정극의 용량을 충분히 이용하지 못하고 있다. 더욱이, 부극에 리튬 이온을 삽입(충전), 이탈(방전)한 경우, 초기의 충방전 효율이 낮은 경우가 많아, 방전시에 이탈할 수 없는 리튬 이온이 존재하고 있음이 알려져 있다. 이것은, 부극 표면에서 전해액의 분해에 소비되는 경우나, 탄소재의 구조 결합부에 트랩되는 등의 설명이 되어 있지만, 이 경우 정극의 충방전 효율에 비하여 부극의 충방전 효율이 낮아져, 충방전을 반복한 후에 셀을 단락시키면 정극 전위는 3 V보다도 높아지고, 또한 이용 용량은 저하된다. 즉, 정극은 4.0 V에서 2.0 V까지 방전 가능한 바, 4.0 V에서 3.0 V까지밖에 사용하지 못하는 경우, 이용 용량으로서 반만 사용하는 것으로 되어, 고전압으로 되기는 하지만 고용량으로는 되지 않는 것이다.

- [0038] 하이브리드 커패시터를 고전압, 높은 에너지 밀도뿐만 아니라, 고용량, 그리고 에너지 밀도를 더욱 높이기 위해서는, 정극의 이용 용량을 향상시킬 필요가 있다.
- [0039] 단락 후의 정극 전위가 $3.0 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 보다도 저하하면 그만큼 이용 용량이 증가하여 고용량으로 된다는 것이다. $2 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하가 되기 위해서는, 셀의 충방전에 의해 충전되는 양뿐만 아니라, 별도의 금속 리튬 등의 리튬 이온 공급원으로부터 부극에 리튬 이온을 충전하는 것이 바람직하다. 정극과 부극 이외에서 리튬 이온이 공급되기 때문에, 단락시켰을 때에는 정극, 부극, 금속 리튬의 평형 전위가 되므로, 정극 전위, 부극 전위 모두 $3.0 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하가 된다. 금속 리튬의 양이 많아질수록 평형 전위는 낮아진다. 부극재, 정극재가 변하면 평형 전위도 변하기 때문에, 단락 후의 정극 전위가 $2 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하가 되도록, 부극재, 정극재의 특성을 감안하여 부극에 도핑시키는 리튬 이온량을 조정할 필요가 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서는, 예컨대 커패시터의, 미리 부극 및/또는 정극에 리튬 이온을 도핑하여, 정극과 부극을 단락시킨 후의 정극의 전위를 $2 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하로 함으로써, 정극의 이용 용량이 높아지기 때문에 고용량으로 되어, 큰 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 리튬 이온의 도핑량이 많아질수록, 정극과 부극을 단락시켰을 때의 정극 전위는 낮아져 에너지 밀도는 향상된다. 더욱이 높은 에너지 밀도를 얻는 데에 있어서는 $1.5 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하, 특히는 $1.0 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이하가 더욱 바람직하다. 정극 및/또는 부극에 공급된 리튬 이온의 양이 적으면 정극과 부극을 단락시켰을 때에 정극 전위가 $2 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 보다도 높아지고, 셀의 에너지 밀도는 작아진다. 또한, 정극 전위가 $1.0 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 를 하회하면 정극 활물질에 따라 다르기도 하지만, 가스 발생이나, 리튬 이온을 불가역적으로 소비해 버리는 등의 문제점이 생기기 때문에, 정극 전위의 측정이 곤란하게 된다. 또한, 정극 전위가 지나치게 낮아지는 경우, 부극 중량이 과잉이라는 것이며, 반대로 에너지 밀도는 저하된다. 일반적으로는 $0.1 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이상이며, 바람직하게는 $0.3 \text{ V(vs Li/Li}^+)$ 이상이다.
- [0041] 본 발명에서, 리튬 이온의 도핑은 부극과 정극의 한 쪽 혹은 양쪽 어디라도 좋지만, 예컨대 정극으로 활성탄을 이용한 경우, 리튬 이온의 도핑량이 많아져 정극 전위가 낮아지면, 리튬 이온을 불가역적으로 소비해 버려 셀의 용량이 저하되는 등의 문제점이 생기는 경우가 있다. 이 때문에, 부극과 정극에 도핑하는 리튬 이온은, 각각의 전극 활물질을 고려하여, 이들 문제점을 일으키지 않도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 정극의 도핑량과 부극의 도핑량을 제어하는 것은 공정상 번잡하게 되기 때문에, 리튬 이온의 도핑은 바람직하게는 부극에 대하여 이루어진다.
- [0042] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에서는, 특히 부극 활물질의 단위중량당 정전 용량이 정극 활물질의 단위중량당 정전 용량의 3배 이상을 가지며, 또한 정극 활물질 중량을 부극 활물질 중량보다도 크게 하는 경우, 고전압이면서 고용량의 커패시터를 얻을 수 있다. 또한, 그것과 동시에, 정극의 단위중량당 정전 용량에 대하여 큰 단위중량당 정전 용량을 갖는 부극을 이용하는 경우에는, 부극의 전위 변화량을 바꾸지 않고서 부극 활물질 중량을 줄이는 것이 가능하게 되기 때문에, 정극 활물질의 충전량이 많아져 셀의 정전 용량 및 용량이 커진다. 정극 활물질 중량은 부극 활물질 중량에 대하여 큰 것이 바람직하는데, 1.1배~10배인 것이 더욱 바람직하다. 1.1배 미만이면 용량차가 작아지고, 10배를 넘으면 반대로 셀 용량이 작아지는 경우도 있고, 또한 정극과 부극의 두께 차가 지나치게 커지기 때문에 셀 구성상 바람직하지 못하다.
- [0043] 한편, 본 발명에 있어서, 커패시터 셀(이하, 단순히 셀이라고도 함)의 정전 용량 및 용량은 다음과 같이 정의된다. 셀의 정전 용량이란, 셀의 단위전압당 셀에 흐르는 전기량(방전 커브의 기울기)을 나타내고, 단위는 F(패럿)이다. 셀의 단위중량당 정전 용량이란 셀의 정전 용량에 대한 셀 내에 충전하고 있는 정극 활물질 중량과 부극 활물질 중량의 합계 중량의 나눗셈으로 나타내어지며, 단위는 F/g이다. 또한, 정극 또는 부극의 정전 용량이란, 정극 혹은 부극의 단위전압당 셀에 흐르는 전기량(방전 커브의 기울기)을 나타내고, 단위는 F이다. 정극 혹은 부극의 단위중량당 정전 용량이란 정극 혹은 부극의 정전 용량을 셀 내에 충전하고 있는 정극 혹은 부극 활물질 중량으로 나눈 것으로 나타내어지며, 단위는 F/g이다.
- [0044] 더욱이, 셀 용량이란, 셀의 방전 시작 전압과 방전 종료 전압의 차, 즉 전압 변화량과 셀의 정전 용량의 곱이며 단위는 C(쿨롱)인데, 1C는 1초 동안에 1A의 전류가 흘렀을 때의 전하량이기 때문에 본 발명에 있어서는 환산하여 mAh로 표시한다. 정극 용량이란 방전 시작시의 정극 전위와 방전 종료시의 정극 전위의 차(정극 전위 변화량)와 정극의 정전 용량의 곱이며 단위는 C 또는 mAh, 마찬가지로 부극 용량이란 방전 시작시의 부극 전위와 방전 종료시의 부극 전위의 차(부극 전위 변화량)와 부극의 정전 용량의 곱이며 단위는 C 또는 mAh이다. 이

들 셀 용량과 정극 용량, 부극 용량은 일치한다.

[0045] 여기서, 본 발명에 있어서 방전 시작 전압이란, 전류가 흐르기 시작하여 100 msec 후의 전압을 의미한다. 따라서, 셀의 충전 전압(방전 전류가 흐르기 직전의 전압)과 방전 시작 전압의 차가 방전시의 전압 드롭이며, 작은 전류(저부하)에서는 전압 드롭은 작아지고, 큰 전류(고부하)에서는 커진다. 또한, 방전 커브는 엄밀하게는 직선이 아니지만, 본 발명에 있어서의 셀의 정전 용량이란, 방전 시작 전압에서 방전 종료 전압까지의 직선으로서 계산된 값으로 한다. 그리고, 고부하에서의 정전 용량 유지율이란, 고부하에서의 정전 용량의 저부하에서의 정전 용량에 대한 비율을 말하며, 고부하에서의 용량 유지율이란, 고부하에서의 용량의 저부하에서의 용량에 대한 비율을 말한다. 일반적으로 축전원은 저항을 갖기 때문에 고부하에서는 전압 드롭이 생기므로, 용량 유지율 쪽이 정전 용량 유지율보다도 작아진다. 즉, 용량 유지율은 전압 드롭과 정전 용량 유지율의 영향을 받는 것이다.

[0046] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에 있어서, 미리 부극 및/또는 정극에 리튬 이온을 도핑시키는 수단은 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 리튬 이온을 공급할 수 있는, 금속 리튬 등의 리튬 이온 공급원을 리튬극으로 하여 커패시터 셀 내에 배치할 수 있다. 리튬 이온 공급원의 양(금속 리튬 등의 중량)은, 소정의 부극의 용량을 얻을 수 있는 양만 있으면 된다. 이 경우, 부극과 리튬극은 물리적인 접촉(단락)이라도 좋고, 전기 화학적으로 도핑시키더라도 좋다. 리튬 이온 공급원은, 도전성 다공체로 이루어지는 리튬극 집전체 상에 형성하더라도 좋다. 리튬극 집전체가 되는 도전성 다공체로서는, 스테인리스 메쉬 등의 리튬 이온 공급원과 반응하지 않는 금속 다공체를 사용할 수 있다.

[0047] 대용량의 다층 구조의 커패시터 셀에서는 정극 및 부극에 각각 전기를 수배전하는 정극 집전체 및 부극 집전체가 구비되지만, 이러한 정극 집전체 및 부극 집전체가 사용되면서 리튬극이 설치되는 셀의 경우, 리튬극이 부극 집전체에 대항하는 위치에 설치되어, 전기 화학적으로 부극에 리튬 이온을 공급하는 것이 바람직하다. 이 경우, 정극 집전체 및 부극 집전체로서, 예컨대 익스팬디드 메탈과 같이 표리면을 관통하는 구멍을 포함하는 재료를 이용하여, 리튬극을 부극 및/또는 정극에 대향시켜 배치한다. 이 관통 구멍의 형태, 수 등은 특별히 한정되지 않고, 후술하는 전해액 중의 리튬 이온이 전극 집전체에 차단되는 일없이 전극의 표리 사이를 이동할 수 있도록 설정할 수 있다.

[0048] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에서는, 부극 및/또는 정극에 도핑하는 리튬극을 셀 중의 국소에 배치한 경우도 리튬 이온의 도핑을 균일하게 행할 수 있다. 따라서, 정극 및 부극을 적층 혹은 감은 대용량의 셀인 경우도, 최외주 또는 최외측 셀의 일부에 리튬극을 배치함으로써, 원활하면서 균일하게 부극에 리튬 이온을 도핑할 수 있다.

[0049] 전극 집전체의 재질로서는, 일반적으로 리튬계 전지에 제안되어 있는 다양한 재질을 이용할 수 있으며, 정극 집전체에는 알루미늄, 스테인리스 등, 부극 집전체에는 스테인리스, 구리, 니켈 등을 각각 이용할 수 있다. 또한, 셀 내에 배치된 리튬 이온 공급원이란, 금속 리튬 혹은 리튬-알루미늄 합금과 같이, 적어도 리튬 원소를 함유하여, 리튬 이온을 공급할 수 있는 물질을 말한다.

[0050] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에 있어서의 정극 활물질은, 리튬 이온 및/또는, 예컨대 테트라플루오로보레이트와 같은 음이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질로 이루어진다. 본 발명에서 정극 활물질은, 활성탄 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물인, 예컨대 폴리아세네계 물질(이하, PAS라고도 함) 등이 바람직하다. PAS는, 페놀수지 등을 탄화시켜, 필요에 따라 부활(賦活)되고, 이어서 분쇄한 것이 바람직하다. 탄화 처리는, 상기한 정극에 있어서의 활성탄의 경우와 같이, 가열로 등에 수용하여, 페놀수지 등이 탄화하는 온도에서 소요 시간 가열함으로써 이루어진다. 그 때의 온도는 가열 시간 등에 따라 다르지만, PAS의 경우는 통상 500~1000℃로 설정된다. 분쇄 공정은 볼밀 등의 이미 알려진 분쇄기를 이용하여 이루어진다.

[0051] 본 발명에서 정극 활성 물질로서 사용되는 활성탄은 평균 입자 직경 D50(50% 체적 누적 직경)이 바람직하게는 2~8 μm , 특히 바람직하게는 3~8 μm 인 것이 적합하다. D50이 2 μm 보다 작은 경우에는 용량 유지율이 작아진다. 이것은 정극의 충전 밀도가 지나치게 높아지며, 활성탄 입자 사이의 공극이 적어져 전해액이 고갈되기 쉽기 때문이라고 생각된다. 반대로 D50이 8 μm 을 넘는 경우에는, 정극의 충전 밀도가 높아지지 않아, 전극을 성형할 수 없다. 성형할 수 있다고 해도, 원하는 에너지 밀도에 달성할 수 없다. 한편, 본 발명에 있어서의 D50의 값은, 예컨대 레이저 회절식 마이크로트랙법에 의해서 구할 수 있다.

[0052] 본 발명에서 활성탄의 원료는, 바람직하게는 페놀수지, 석유 피치, 석유 코크스, 야자 껍질 또는 석탄계 코크스 등이 사용되지만, 바람직하게는 페놀수지, 석탄계 코크스가 비표면적을 높게 할 수 있다는 이유에서 적합하다. 이들 활성탄의 원재료는 소성하여 탄화 처리되고, 이어서 알칼리 부활 처리되고, 계속해서 분쇄된다. 상기

한 탄화 처리는 원재료를 가열로 등에 수용하여, 원재료가 탄화하는 온도에서 소요 시간 가열하여 이루어진다. 그 때의 온도는 원재료의 종류, 가열 시간 등에 따라 다르지만, 통상, 가열 시간이 1~20시간 정도로 되는 경우, 500~1000℃로 설정된다. 가열 분위기는 질소 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스인 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명에서는, 활성탄의 부활 처리의 종류는 한정되지 않지만, 바람직하게는 알칼리 처리가 이루어짐으로써 우수한 특성을 얻을 수 있다. 알칼리 활성화제는 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 알칼리 금속의 염류 또는 수산화물이 바람직하며, 그 중에서도 수산화칼륨이 적합하다. 알칼리 부활의 방법은, 예컨대, 탄화물과 활성제를 혼합한 후 불활성 가스 기류 속에서 가열함으로써 행하는 방법, 활성탄의 원재료에 미리 활성화제를 담지시킨 후 가열하여 탄화 및 부활 공정을 행하는 방법, 탄화물을 수증기 등의 가스 부활법으로 부활한 후 알칼리 활성화제로 표면 처리하는 방법을 들 수 있다.

[0054] 알칼리 활성화제로서, 수산화칼륨 등의 1가의 염기를 이용하는 경우에는, 탄화물과 알칼리 활성화제의 비율은 중량비로 1:1~1:10이 바람직하고, 또한 1:1~1:5가 보다 바람직하고, 특히 1:2~1:4가 가장 바람직하다. 탄화물 1 중량부에 대한 활성화제의 비율이 1 중량부 미만이면, 부활이 충분히 진행되지 않고, 한편, 4 중량부를 넘으면, 체적당 정전 용량이 저하될 우려가 있다.

[0055] 알칼리 부활의 온도는 400~900℃가 바람직하고, 특히 600~800℃ 부근이 보다 바람직하다. 부활 온도가 400℃ 미만이면, 부활이 진행되지 않으며 정전 용량이 작아지고, 한편, 900℃를 넘으면, 부활화율이 극단적으로 저하되어 바람직하지 못하다. 부활 시간은 1~10시간이 바람직하고, 특히 1~5시간이 보다 바람직하다. 부활 시간이 1시간 미만이면, 정극으로서 이용했을 때의 내부 저항이 증대되고, 한편, 10시간을 넘으면, 단위체적당 정전 용량이 저하된다. 또한, 부활 처리 후에는 다량으로 함유되어 있는 알칼리 활성화제를 충분히 세정함으로써 제거할 필요가 있다. 세정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 80℃, 1~3 규격 정도의 염산 등에 의한 산 세정을 수회 반복함으로써 알칼리 성분을 충분히 제거할 필요가 있다. 더욱이, 암모니아수 등을 이용하여 충분히 중화 세정하는 것이 바람직하다. 세정된 알칼리 부활 활성탄은 이어서 분쇄된다.

[0056] 분쇄는, 볼밀 등의 기지의 분쇄기를 이용하여 이루어지며, 레이저 회절식 마이크로트랙법에 의해서 D50을 구한다. 또한, 활성탄은, 평균 세공 직경이 바람직하게는 10 nm 이하이며, 비표면적이 바람직하게는 600~3000 m²/g 인 것이 적합하다. 본 발명의 정극 활물질인 활성탄은, 비표면적이 600 m²/g 이상인 것이 바람직한데, 이보다 작은 경우에는, 충방전했을 때에 체적이 2배로 팽창하는 경우도 있으며 체적당 용량이 저하되어, 본 발명에서 목적으로 하는 효과는 달성할 수 없다. 그 중에서도, 800 m²/g 이상, 특히는 1300~2500 m²/g인 것이 적합하다.

[0057] 본 발명에 있어서의 정극은 상기한 정극 활물질로 형성되는데, 그 수단은 기지의 것을 사용할 수 있다. 즉, 정극 활물질 분말, 바인더, 필요에 따라서, 도전재 및 증점제[CMC(카르복시메틸셀룰로오스) 등]를 수계 또는 유기 용매 중에 분산시켜 슬러리로서 하여, 그 슬러리를 필요에 따라서 사용되는 집전체에 도포하거나, 또는 상기 슬러리를 미리 시트형으로 성형하여 이것을 집전체에 접착하더라도 좋다. 본 발명에서 중요한 것은, 정극에 있어서의 정극층의 두께를, 18~108 μm의 범위로 제어하는 것이다. 정극층의 두께가 18 μm보다 얇은 경우에는, 커패시터의 에너지 밀도가 작아지고, 반대로 정극층의 두께가 108 μm보다 두꺼운 경우에는, 커패시터의 에너지 밀도는 크지만, 고부하에 있어서의 용량 보존율이 저하되어 버린다. 본 발명에 있어서, 정극층의 바람직한 두께는, 바람직하게는 30~100 μm, 특히 50~90 μm가 적합하다. 본 발명에서 정극층의 두께는, 단위면적당 정극 체적에서 집전체의 체적을 뺀 체적을 두께 환산한 값으로 하여, 이하의 식에 의해 산정되는 것이다.

[0058] 정극층의 두께=(정극 체적-집전체 체적)÷정극 면적

[0059] 집전체에는 상술한 익스팬디드 메탈 같이 관통 구멍을 지닌 다공박과, 알루미늄박과 같은 무공박의 2 종류가 있다. 여기서, 집전체 체적이란, 무공박인 경우는 집전체의 두께와 면적의 곱으로 구해지지만, 다공박과 같이 관통 구멍 내에 정극층이 포함되는 경우는 외관상의 체적(집전체의 두께와 면적의 곱으로 구해짐)에서 관통 구멍 내에 포함되는 정극층의 체적을 빼어 구한다.

[0060] 본 발명에서는, 반드시 한정되는 것은 아니지만, 정극층은 집전체의 양면에, 거의 동일한 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 집전체의 한 면에만 형성하더라도 좋고, 그 경우, 정극층의 두께는 바람직하게는 9~54 μm의 범위인 것이 바람직하다.

[0061] 또한, 본 발명에서는, 정극에 있어서의 정극 활물질의 평량을 1.5~4.0 mg/cm²의 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 평량이 1.5 mg/cm²보다 작은 경우에는 커패시터의 에너지 밀도가 작아지고, 반대로 평량이 4.0 mg/cm²보다

큰 경우에는 커패시터의 에너지 밀도는 크지만 고부하에 있어서의 용량 보존율이 저하되어 버린다. 본 발명에 있어서, 상기 정극 활물질의 평량은, 바람직하게는 $2.0 \sim 3.5 \text{ mg/cm}^2$, 특히, $2.5 \sim 3.2 \text{ mg/cm}^2$ 가 적합하다. 본 발명에서 평량은 이하의 식에 의해 산정되는 것이다. 한편, 본 발명에서는, 집전체의 양면에 정극층이 형성된 양면 전극인 경우는 양면을 합한 평량, 집전체의 한 면에 정극층이 형성된 한 면 전극인 경우는 한 면의 평량을 나타낸다.

[0062] 평량=(정극 중량-집전체 중량)×정극 활물질 비율÷정극 면적

[0063] 여기서, 정극 활물질 비율이란, 정극 활물질이나 바인더, 도전재, 분산제 등, 정극층을 구성하는 부재의 총중량(집전체는 제외함)에 대한 정극 활물질의 중량 비율을 나타낸다.

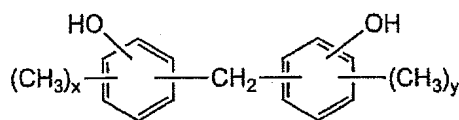
[0064] 본 발명에 있어서, 정극을 형성할 때에 사용되는 바인더로서는, 예컨대 SBR 등의 고무계나 폴리4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 함불소계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 탄화수소 수지, 아크릴계 중합체 등을 이용할 수 있다. 또한, 상기에서 필요에 따라 사용되는 도전재로서는, 아세틸렌 블랙, 그래파이트, 금속 분말 등을 들 수 있다. 도전재의 사용량은, 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 다르지만, 정극 활물질에 대하여 1~40%의 비율로 가하는 것이 적당하다.

[0065] 한편, 본 발명에 있어서의 부극 활물질은, 리튬 이온을 도핑 및 탈도핑할 수 있는 물질로 형성된다. 바람직한 물질로서는, 흑연(그래파이트) 난흑연화 탄소 또는 방향족계 축합 폴리머의 열처리물인, 예컨대 폴리아세틸렌 물질(이하, PAS라고도 함) 등이 바람직하다.

[0066] 본 발명에서 부극 활물질로서는, 그 중에서도, PAS는 고용량을 얻을 수 있다는 점에서 보다 바람직하다. 예컨대, 수소 원자/탄소 원자의 원자비(이하 H/C이라고 기재함)가 0.22 정도인 PAS에 400 mAh/g의 리튬 이온을 담지(충전)시킨 후에 방전시키면 650 F/g 이상의 정전 용량을 얻을 수 있고, 또한, 500 mAh/g 이상의 리튬 이온을 충전시키면 750 F/g 이상의 정전 용량을 얻을 수 있다. PAS는 아모퍼스(amorphous) 구조를 가지며, 담지시키는 리튬 이온량을 증가시킬수록 전위가 저하되기 때문에, 얻어지는 커패시터의 내전압(충전 전압)이 높아지고, 또, 방전에 있어서의 전압의 상승 속도(방전 커브의 기울기)가 낮아지기 때문에, 용량이 약간 커진다. 따라서, 요구되는 커패시터의 사용 전압에 따라서, 리튬 이온량은 활물질의 리튬 이온 흡장 능력의 범위 내에서 설정하는 것이 바람직하다.

[0067] 또한, PAS는 아모퍼스 구조를 가지므로, 리튬 이온의 삽입 및 이탈에 대하여 팽윤 및 수축과 같은 구조 변화가 없기 때문에 사이클 특성이 우수하고, 또한 리튬 이온의 삽입 및 이탈에 대하여 등방적인 분자 구조(고차 구조)이기 때문에 급속 충전, 급속 방전도 우수하므로 적합하다. PAS의 전구체인 방향족계 축합 폴리머란, 방향족 탄화수소 화합물과 알데히드류와의 축합물이다. 방향족 탄화수소 화합물로서는, 예컨대 페놀, 크레졸, 크실레놀 등과 같은, 소위 페놀류를 적합하게 이용할 수 있다. 예컨대, 하기 식

화학식 1



[0068]

[0069] (여기서, x 및 y는 각각 독립적으로, 0, 1 또는 2임)

[0070] 으로 나타내어지는 메틸렌 비스페놀류일 수 있고, 혹은 히드록시 비페닐류, 히드록시나프탈렌류일 수 있다. 그 중에서도 페놀류가 적합하다.

[0071] 또한, 상기 방향족계 축합 폴리머로서는, 상기한 페놀성 수산기를 갖는 방향족 탄화수소 화합물의 일부를, 페놀성 수산기를 갖지 않는 방향족 탄화수소 화합물, 예컨대 크실렌, 톨루엔, 아닐린 등으로 치환한 변성 방향족계 축합 폴리머, 예컨대 페놀과 크실렌과 포름알데히드와의 축합물을 이용할 수도 있다. 더욱이, 멜라민, 요소로 치환한 변성 방향족계 폴리머를 이용할 수도 있고, 프란 수지도 적합하다.

[0072] 본 발명에서 PAS는 다음과 같은 식으로 제조된다. 즉, 상기 방향족계 축합 폴리머를, 비산화성 분위기 하(진공도 포함함) 속에서 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 의 적당한 온도까지 서서히 가열함으로써, H/C가 $0.5 \sim 0.05$, 바람직하게는 $0.35 \sim 0.10$ 인 불용불용성 베이스체가 된다. 이 불용불용성 베이스체를 비산화성 분위기 하(진공도 포함함) 속에서,

350~800℃의 온도까지, 바람직하게는 400~750℃의 적당한 온도까지 서서히 가열함으로써, 상기 H/C를 갖는 불용불용성 베이스체를 얻을 수도 있다.

[0073] 상기한 불용불용성 베이스체는, X선 회절(CuK α)에 따르면, 메인 피크의 위치는 2 θ 으로 나타내어 24° 이하에 존재하고, 또한 상기 메인 피크 외에 41~46° 사이에 넓은 다른 피크가 존재한다. 즉, 상기 불용불용성 베이스체는, 방향족계 다환 구조가 적절히 발달한 폴리아세테 골격 구조를 가지면서 아모퍼스 구조를 가지며, 리튬 이온을 안정적으로 도핑할 수 있다.

[0074] 본 발명에서 부극 활물질이 갖는 입도 특성은, D50이 0.5~30 μm 인 부극 활물질 입자로 형성되고, 바람직하게는 0.5~15 μm 이며, 특히는 0.5~6 μm 이 적합하다. 또한, 본 발명의 부극 활물질 입자는, 비표면적이 바람직하게는 0.1~2000 m^2/g 인 것이 적합하고, 바람직하게는 0.1~1000 m^2/g 이며, 특히는 0.1~600 m^2/g 이 적합하다.

[0075] 본 발명에 있어서의 부극은 상기한 부극 활물질 분말로 형성되는데, 그 수단은 상기 정극의 경우와 마찬가지로 기존의 것을 사용할 수 있다. 즉, 부극 활물질 분말, 바인더, 필요에 따라서, 도전제 및 증점제(CMC 등)를 수계 또는 유기 용매 중에 분산시켜 슬러리로 하고, 이 슬러리를 상기한 집전체에 도포하거나, 또는 상기 슬러리를 미리 시트형으로 성형하여 이것을 집전체에 접착하더라도 좋다. 여기서 사용되는 바인더로서는, 예컨대 SBR 등의 고무계 바인더나 폴리4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 합불소계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지, 아크릴계 수지 등을 이용할 수 있다. 단, 폴리4불화에틸렌을 이용하는 경우는, 부극 전위가 낮아지면 리튬 이온과 반응하기 때문에, 반응하지 않는 전위 혹은 반응시키지 않을 고안이 필요하다. 바인더의 사용량은 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 다르지만, 부극 활물질에 대하여 2~40 중량%의 비율로 가하는 것이 적합하다.

[0076] 본 발명에 있어서, 부극에 있어서의 활물질의 평량은 상기한 것과 같이 정극의 평량과 달리, 얻어지는 커패시터의 특성에 큰 영향은 없지만, 내구성이나 에너지 밀도를 감안하여, 바람직하게는 1.0~4.5 mg/cm^2 , 특히, 2.0~3.5 mg/cm^2 가 적합하다. 대극인 정극 활물질의 평량에도 의존하여, 정극 활물질 평량을 부극 활물질 평량보다도 크게 하면 에너지 밀도가 높아지는데, 평량이 1.0 mg/cm^2 보다 작은 경우에는 에너지 밀도는 높아지지만 내구성이 저하되고, 반대로 평량이 4.5 mg/cm^2 보다 큰 경우에는 에너지 밀도가 저하되어 버린다.

[0077] 본 발명의 리튬 이온 커패시터에 있어서의, 비프로톤성 유기 용매 전해질 용액을 형성하는 비프로톤성 유기 용매로서는, 예컨대 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트, γ -부티로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥솔란, 염화메틸렌, 설포란 등을 들 수 있다. 더욱이, 이들 비프로톤성 유기 용매의 2종 이상을 혼합한 혼합액을 이용할 수도 있다.

[0078] 또한, 상기한 단일 혹은 혼합의 용매에 용해시키는 전해질은, 리튬 이온을 생성할 수 있는 전해질이라면, 모든 것을 이용할 수 있다. 이러한 전해질로서는, 예컨대 LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등을 들 수 있다. 상기한 전해질 및 용매는 충분히 탈수된 상태에서 혼합되어 전해질 용액으로 하는 것인데, 전해액 중의 전해질의 농도는, 전해액에 의한 내부 저항을 작게 하기 위해서 적어도 0.1 몰/L 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5~1.5 몰/L의 범위 내로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 또한, 본 발명의 리튬 이온 커패시터로서는, 특히 띠 형상(帶狀)의 정극과 부극을 세퍼레이터를 통해 감는 권회형 셀, 판형의 정극과 부극이 세퍼레이터를 통해 각 3층 이상 적층된 적층형 셀, 혹은 판형의 정극과 부극을 세퍼레이터를 통한 각 3층 이상 적층물을 외장 필름 내에 봉입한 필름형 셀 등의 대용량의 셀에 알맞다. 이들 셀의 구조는, 국제 공개 W000/07255호 공보, 국제 공개 W003/003395호 공보, 일본 특허 공개 2004-266091호 공보 등에 의해 이미 알려져 있으며, 본 발명의 커패시터 셀도 이러한 기존의 셀과 같은 식의 구성으로 할 수 있다.

[0080] <실시예>

[0081] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않음은 물론이다.

[0082] (실시예 1)

[0083] (부극 1의 제조법)

[0084] 두께 0.5 mm의 페놀 수지 성형판을 실리코니트 전기로 속에 넣어, 질소 분위기 하에서 500℃까지 50℃/시간의 속도로, 또한 10℃/시간의 속도로 700℃까지 승온하여 열처리하여, PAS를 합성하였다. 이렇게 하여 얻어진 PAS

판을 디스크밀로 분쇄함으로써, PAS 분체를 얻었다. 이 PAS 분체의 H/C비는 0.17이었다.

[0085] 이어서, 상기 PAS 분체 100 중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10 중량부를 N-메틸피롤리돈 80 중량부에 용해한 용액을 충분히 혼합함으로써 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 두께 32 μm (기공율 50%)의 구리제 익스팬디드 메탈(니혼킨조쿠고교 주식회사 제조) 양면에 다이코터로 균등하게 도공하고, 건조, 프레스한 후의 부극 활물질의 평량이 4.0 mg/cm^2 인 부극 1을 얻었다.

[0086] (부극 1의 단위중량당 정전 용량 측정)

[0087] 상기 부극 1의 면적이 $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 사이즈가 되도록 1장 잘라내어, 평가용 부극으로 하였다. 부극의 대극으로서 $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 사이즈, 두께 200 μm 의 금속 리튬판을 두께 50 μm 의 폴리에틸렌제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 부극 1의 양면에 배치시켜 모의 셀을 구성하였다. 참조극으로서 금속 리튬을 이용하였다. 전해액으로서, 프로필렌카르보네이트에, 1.2 mol/L 의 농도로 LiPF_6 을 용해한 용액을 이용하였다.

[0088] 충전 전류 1 mA로 부극 활물질 중량에 대하여 620 mAh/g분의 리튬 이온을 충전하고, 그 후 1 mA로 1.5 V까지 방전을 하였다. 방전 시작 1분 후의 부극의 전위로부터 0.2 V 전위 변화되는 동안의 방전 시간에서 부극 1의 단위중량당 정전 용량을 구한 바 1021 F/g이었다.

[0089] (정극 1의 제조법)

[0090] 비표면적 2000 m^2/g 의 시판 활성탄 분말 85 중량부, 아세틸렌 블랙 분체 5 중량부, 아크릴계 수지 바인더 6 중량부, 카르복시메틸셀룰로오스 4 중량부, 물 200 중량부가 되는 조성으로 충분히 혼합함으로써 슬러리를 얻었다.

[0091] 두께 35 μm (기공율 50%)의 알루미늄제 익스팬디드 메탈(니혼킨조쿠고교 주식회사 제조)의 양면에 비수계의 카본계 도전 도료(니혼아티손 주식회사 제조 : EB-815)를 스프레이 방식으로 코팅하여 건조함으로써 도전층이 형성된 정극용 집전체를 얻었다. 전체의 두께(집전체 두께와 도전층 두께의 합계)는 52 μm 이며 관통 구멍은 거의 도전 도료에 의해 폐색되었다. 그 슬러리를 롤코터로 상기 정극 집전체의 양면에 균등하게 도공하여, 건조, 프레스한 후, 두께 129 μm 의 정극 1을 얻었다. 정극 1의 정극층의 두께는 77 μm , 또한 정극 활물질의 평량은 3.5 mg/cm^2 이었다.

[0092] (정극 1의 단위중량당 정전 용량 측정)

[0093] 상기 정극 1의 면적이 $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 사이즈가 되도록 1장 잘라내어, 평가용 정극으로 하였다. 정극의 대극으로서 $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 사이즈, 두께 200 μm 의 금속 리튬을 두께 50 μm 의 폴리에틸렌제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 정극 1의 양면에 배치시켜 모의 셀을 구성하였다. 참조극으로서 금속 리튬을 이용하였다. 전해액로서는, 프로필렌카르보네이트에 1.2 mol/L 의 농도로 LiPF_6 을 용해한 용액을 이용하였다.

[0094] 충전 전류 1 mA로 3.6 V까지 충전하고 그 후 정전압 충전을 하여, 총 충전 시간 1시간 후, 1 mA로 2.5 V까지 방전을 하였다. 3.5 V~2.5 V 사이의 방전 시간에서 정극 1의 단위중량당 정전 용량을 구한 바 140 F/g이었다.

[0095] (전극 적층체 1의 제작)

[0096] 부극 1을 $6.0 \times 7.5 \text{ cm}^2$ (단자 용접부를 제외함)로 컷트하고, 정극 1을 $5.8 \times 7.3 \text{ cm}^2$ (단자 용접부를 제외함)로 컷트하고, 세퍼레이터로서 두께 35 μm 의 셀룰로오스/레이온 혼합 부직포를 이용하여, 정극 집전체, 부극 집전체의 단자 용접부가 각각 반대측이 되도록 배치하고, 정극, 부극의 대향면이 20층이 되도록, 또한 적층한 전극의 최외부의 전극이 부극이 되도록 적층하였다. 최상부와 최하부는 세퍼레이터를 배치시켜 4번을 테이프 고정하고, 정극 집전체의 단자 용접부(10장), 부극 집전체의 단자 용접부(11장)를 각각 폭 50 mm, 길이 50 mm, 두께 0.2 mm의 알루미늄제 정극 단자 및 구리제 부극 단자에 초음파 용접하여 전극 적층체 1을 얻었다. 한편, 정극은 10장, 부극은 11장 이용하였다. 정극 활물질 중량은 부극 활물질 중량의 0.8배이지만, 정극과 대향하는 부극 면적 내에 포함되는 부극 활물질의 중량에 대해서는 0.9배가 된다. 또한, 정극 면적은 부극 면적의 94%이다.

[0097] (셀 1의 제작)

[0098] 리튬극으로서, 금속 리튬박(두께 122 μm , 사이즈 $6.0 \times 7.5 \text{ cm}^2$, 300 mAh/g 상당)을 두께 80 μm 의 스테인리스

망에 압착한 것을 이용하여, 상기 리튬극을 최외부의 부극과 완전히 대향하도록 전극 적층 유닛의 상부 및 하부에 각 1장 배치하여 3극 적층 유닛을 얻었다. 한편, 리튬극 집전체의 단자 용접부(2장)는 부극 단자 용접부에 저항 용접하였다.

[0099] 상기 3극 적층 유닛을 7.5 mm 딥드로잉한 외장 필름의 내부에 설치하고, 외장 라미네이트 필름으로 덮어 3변을 용착한 후, 전해액(에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 프로필렌카르보네이트를 중량비로 3:4:1로 혼합 용매에, 1 몰/L의 농도로 LiPF_6 을 용해한 용액)을 진공 함침시켰다. 그 후에, 나머지 1변을 용착시켜, 필름형 커패시터를 4셀 조립하였다. 한편, 셀 내에 배치된 금속 리튬은 부극 활물질 중량당 600 mAh/g 상당이다.

[0100] (셀의 초기 평가)

[0101] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 바, 금속 리튬은 모두 완전히 없어지고 있었기 때문에, 부극 활물질의 단위중량당에 1021 F/g 이상의 정전 용량을 얻기 위한 리튬 이온이 충전에 의해 미리 도핑되었다고 판단하였다. 부극의 단위중량당 정전 용량은 정극의 단위중량당 정전 용량의 7.3배가 된다.

[0102] (셀의 특성 평가)

[0103] 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 3.8 V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.8 V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.8 V-2.2 V의 사이클을 반복하여, 10회째의 방전에 있어서의 셀 정전 용량 및 에너지 밀도를 평가하였다. 계속해서 같은 식의 충전을 한 후, 60 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하여, 셀 정전 용량 및 1.5 A 방전과의 용량 비율을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 단, 데이터는 3 셀의 평균이다.

표 1

	셀 번호	정전용량 (F)	에너지밀도 (Wh/L)	정전용량 (F)	정전용량비율 (%)
실시예 1	셀 1	369	12.7	318	86.2

[0105] 상기 측정 종료 후에 1 셀의 정극과 부극을 단락시켜 정극의 전위를 측정하 바, 0.95 V 정도이며, 2 V 이하였다. 정극과 부극을 단락시켰을 때의 정극 전위가 2 V 이하가 되도록 부극 및/또는 정극에 미리 리튬 이온을 도핑시킴으로써, 높은 에너지 밀도를 가지며, 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 높은 커패시터를 얻을 수 있었다.

[0106] (실시예 2~5)

[0107] 프레스 후, 정극층의 두께 34 μm 의 정극 2(정극 활물질의 평량은 1.5 mg/cm^2), 55 μm 의 정극 3(2.5 mg/cm^2), 65 μm 의 정극 4(3.0 mg/cm^2), 90 μm 의 정극 5(4.0 mg/cm^2)로 하는 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 하여 필름형 커패시터를 각 4 셀(셀 2, 셀 3, 셀 4, 셀 5) 조립하였다. 한편, 셀 내에 배치된 금속 리튬은 모두 부극 활물질 중량당 600 mAh/g 상당이다.

[0108] (셀의 초기 평가)

[0109] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1 셀 분해한 바, 금속 리튬은 모두 완전히 없어지고 있었기 때문에, 부극 활물질의 단위중량당 1021 F/g 이상의 정전 용량을 얻기 위한 리튬 이온이 충전에 의해 미리 도핑되었다고 판단하였다.

[0110] (셀의 특성 평가)

[0111] 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 3.8 V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.8 V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 계속해서, 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.8 V-2.2 V의 사이클을 반복하여, 10회째의 방전에 있어서의 셀 정전 용량 및 에너지 밀도를 평가하였다. 이어서 같은 식의 충전을 한 후, 60 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하여, 셀 정전 용량 및 1.5 A 방전과의 용량 비율을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 단, 데이터는 3 셀의 평균이다.

[0112] 표 2로부터 분명한 바와 같이, 모두 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 높은 결과가 되었다.

표 2

	셀 번호	정전용량 (F)	에너지밀도 (Wh/L)	정전용량 (F)	정전용량비율 (%)
실시예 2	셀 2	169	6.6	152	89.9
실시예 3	셀 3	271	10.0	239	88.1
실시예 4	셀 4	325	11.4	284	87.5
실시예 5	셀 5	416	13.9	354	85.0

또한, 상기 측정 종료 후에 정극과 부극을 단락시켜 정극의 전위를 측정하 바, 모두 0.95 V 정도이며, 2.0 V 이하였다. 정극과 부극을 단락시켰을 때의 정극 전위가 2.0 V 이하가 되도록 부극 및/또는 정극에 미리 리튬 이온을 담지시킴으로써, 높은 에너지 밀도를 갖는 커패시터를 얻을 수 있었다. 그 중에서도, 정극 활물질에 비해 부극 활물질의 단위중량당 정전 용량이 3배 이상을 가지며, 또한 정극 활물질의 중량이 부극 활물질의 중량보다도 클수록 에너지 밀도가 높은 결과를 얻을 수 있었다.

(비교예 1~4)

프레스 후, 정극층의 두께 11 μm 의 정극 6(정극 활물질의 평량은 0.5 mg/cm^2), 정극층의 두께 23 μm 의 정극 7(1.0 mg/cm^2), 정극층의 두께 121 μm 의 정극 8(5.5 mg/cm^2), 정극층의 두께 142 μm 의 정극 9(6.5 mg/cm^2)인 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 하여 필름형 커패시터를 각 4셀 조립하였다(셀 6, 셀 7, 셀 8, 셀 9). 또한, 셀 내에 배치된 금속 리튬은 모두 부극 활물질 중량당 600 mAh/g 상당이다.

(셀의 초기 평가)

셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1 셀 분해한 바, 금속 리튬은 모두 완전히 없어지고 있었기 때문에, 부극 활물질의 단위중량당 1021 F/g 이상의 정전 용량을 얻기 위한 리튬 이온이 예비 충전되었다고 판단하였다.

(셀의 특성 평가)

1.5 A의 정전류로 셀 전압이 3.8 V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.8 V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 계속해서, 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.8 V-2.2 V의 사이클을 반복하여, 10회째의 방전에 있어서의 셀 정전 용량 및 에너지 밀도를 평가하였다. 계속해서 같은 식의 충전을 한 후, 60 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하여, 셀 정전 용량 및 150 mA 방전과의 용량 비율을 평가하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 단, 데이터는 3 셀의 평균이다.

표 3

	셀 번호	정전용량 (F)	에너지밀도 (Wh/L)	정전용량 (F)	정전용량비율 (%)
비교예 1	셀 6	58	2.4	53	91.0
비교예 2	셀 7	116	4.6	105	90.5
비교예 3	셀 8	552	16.8	439	79.6
비교예 4	셀 9	628	18.4	473	75.3

비교예 1, 2의 셀에서는, 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 높지만, 에너지 밀도가 5.0 Wh/L 이하로 작고, 또한, 비교예 3, 4의 셀에서는 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 낮은 결과가 되었다.

(실시예 6~8)

프레스 후 부극 활물질의 평량이 2.5 mg/cm^2 (부극 2), 3.5 mg/cm^2 (부극 3), 5.5 mg/cm^2 (부극 4)인 것 이외에는 실시예 1과 같은 식으로 하여 필름형 커패시터를 각 4 셀 조립하였다(셀 10, 셀 11, 셀 12). 한편, 셀 내에 배치된 금속 리튬은 모두 부극 활물질 중량당 600 mAh/g 상당이 되도록 금속 리튬의 두께를 조정하였다.

(셀의 초기 평가)

셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1 셀 분해한 바, 금속 리튬은 모두 완전히 없어지고 있었기 때문에, 부극 활물질의 단위중량당 1021 F/g 이상의 정전 용량을 얻기 위한 리튬 이온이 예비 충전되었다고 판단하였다.

[0127] (셀의 특성 평가)

[0128] 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 3.8 V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.8 V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 계속해서, 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.8 V-2.2 V의 사이클을 반복하여, 10회째의 방전에 있어서의 셀 정전 용량 및 에너지 밀도를 평가하였다. 계속해서 같은 식의 충전을 한 후, 60 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하여, 셀 정전 용량 및 1.5 A 방전과의 용량 비율을 평가하였다. 결과를 표 4에 나타낸다. 단, 데이터는 3 셀의 평균이다.

표 4

	셀 번호	정전용량 (F)	에너지밀도 (Wh/L)	정전용량 (F)	정전용량비율 (%)
실시예 6	셀 10	349	13.0	297	85.1
실시예 7	셀 11	366	12.9	314	85.9
실시예 8	셀 12	381	12.1	333	87.5

[0129]

[0130] 실시예 6~8의 셀은, 부극 활물질의 평량의 크기에 상관없이, 정극층의 두께가 77 μm (정극 활물질의 평량이 3.5 mg/cm^2)인 셀은, 모두 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 높은 결과로 되었다.

[0131] 또한, 상기 측정 종료 후에 정극과 부극을 단락시켜 정극의 전위를 측정한 바, 모두 0.95 V 정도이며, 2 V 이하였다. 정극과 부극을 단락시켰을 때의 정극 전위가 2 V 이하가 되도록 부극 및/또는 정극에 미리 리튬 이온을 도핑시킴으로써, 높은 에너지 밀도를 갖는 커패시터를 얻을 수 있었다. 그 중에서도, 정극 활물질에 비해 부극 활물질의 단위중량당 정전 용량이 3배 이상을 가지며, 또한 정극 활물질의 중량이 부극 활물질의 중량보다도 클수록 에너지 밀도가 높은 결과를 얻을 수 있었다.

[0132] (비교예 5~7)

[0133] 프레스 후의 부극 활물질의 평량이 2.5 mg/cm^2 (부극 2), 3.5 mg/cm^2 (부극 3), 6.5 mg/cm^2 (부극 5)인 것 이외에는 프레스 후, 정극층의 두께가 121 μm 인 정극 8(정극 활물질의 평량이 5.5 mg/cm^2)의 비교예 3과 같은 식으로 하여 필름형 커패시터를 각 4 셀(셀 13, 셀 14, 셀 15) 조립하였다. 또한, 셀 내에 배치된 금속 리튬은 모두 부극 활물질 중량당 600 mAh/g 상당이 되도록 금속 리튬의 두께를 조정하였다.

[0134] (셀의 초기 평가)

[0135] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1 셀 분해한 바, 금속 리튬은 모두 완전히 없어지고 있었기 때문에, 부극 활물질의 단위중량당 1021 F/g 이상의 정전 용량을 얻기 위한 리튬 이온이 충전에 의해 미리 도핑되었다고 판단하였다.

[0136] (셀의 특성 평가)

[0137] 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 3.8 V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.8 V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 계속해서, 1.5 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.8 V-2.2 V의 사이클을 반복하여, 10회째의 방전에 있어서의 셀 정전 용량 및 에너지 밀도를 평가하였다. 계속해서 같은 식의 충전을 한 후, 60 A의 정전류로 셀 전압이 2.2 V가 될 때까지 방전하여, 셀 정전 용량 및 1.5 A 방전과의 용량 비율을 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 단, 데이터는 3 셀의 평균이다.

표 5

	셀 번호	정전용량 (F)	에너지밀도 (Wh/L)	정전용량 (F)	정전용량비율 (%)
비교예5	셀 13	501	16.6	373	74.5
비교예6	셀 14	535	16.9	416	77.8
비교예7	셀 15	586	16.0	476	81.3

[0138]

[0139] 부극 활물질의 평량의 크기에 상관없이, 정극층의 두께 121 μm (정극 활물질의 평량이 5.5 mg/cm^2)인 셀은, 모두 고부하에서의 방전에 있어서의 용량 유지율이 낮은 결과가 되었다.

산업이용 가능성

[0140] 본 발명의 리튬 이온 커패시터는, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 구동용 또는 보조용 축전원으로서 매우 유효하다. 또한, 전동자전거, 전동휠체어 등의 구동용 축전원, 태양 에너지나 풍력 발전 등의 각종 에너지의 축전 장치 혹은 가정용 전기기구의 축전원 등으로서 적합하게 이용할 수 있다.