(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월30일
(11) 등록번호 10-1045159
(24) 등록일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.
H01G 9/058 (2006.01) *H01G 9/016* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2008-7011490
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년11월13일
심사청구일자 2008년12월24일
(85) 번역문제출일자 2008년05월14일
(65) 공개번호 10-2008-0072652
(43) 공개일자 2008년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/322582
(87) 국제공개번호 WO 2007/055358
국제공개일자 2007년05월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00329455 2005년11월14일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002305034 A*
WO2004097867 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
후지 주코교 카부시키카이샤
일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1쵸메 7-2
(72) 발명자
타구치 히로모토
일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지주코교카부시키카이샤 내
안도 노부오
일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지주코교카부시키카이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

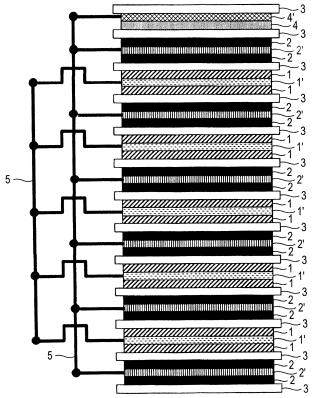
전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 이우식

(54) 리튬이온 커패시터

(57) 요 약

리튬이온 커패시터는 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나를 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로 이루어지는 양극과, 리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로 이루어지는 음극과, 리튬염의 비프로톤성 유기용매 전해질 용액으로 이루어지는 전해액을 포함한다. 음극 및 양극 중 적어도 하나와 리튬이온 공급원과의 전기화학적 접촉에 의해 리튬이온이 음극 및 양극 중 적어도 하나에 도핑된다. 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극의 전위는 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하이다. 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나는 표리면을 관통하는 다수의 구멍을 갖는 동시에 이들 관통구멍의 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하인 금속박으로 이루어지는 집전체를 갖는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

시부야 히데키

일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교카부시키카이샤 내

타사키 신이치

일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교카부시키카이샤 내

미야가와 리사

일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교카부시키카이샤 내

하토 유키노리

일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교카부시키카이샤 내

하토자키 오사무

일본국 토쿄 신주쿠쿠 니시신주쿠 1초메 7-2 후지 주코교카부시키카이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나를 가역적으로 도핑·탈(脫)도핑 가능한 물질로 이루어지는 양극과,

리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로 이루어지는 음극과,

리튬염의 비(非)프로톤성 유기용매 전해질 용액으로 이루어지는 전해액을 포함하고,

(1)음극 및 양극 중 적어도 하나와 리튬이온 공급원과의 전기화학적 접촉에 의해 리튬이온이 음극 및 양극 중 적어도 하나에 도핑되며,

(2)양극과 음극을 단락시킨 후의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하이고,

(3)상기 양극 및 음극 중 적어도 하나가 표리면을 관통하는 다수의 구멍을 갖는 동시에 이들 관통구멍의 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하인 금속박으로 이루어지는 집전체를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서,

음극 활물질이 양극 활물질에 비해 단위 중량당 정전용량이 3배 이상이며, 또한 양극 활물질 중량이 음극 활물질 중량보다도 큰 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

집전체가 전해 에칭에 의해 다공화된 알루미늄박 또는 동박인 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

집전체가 레이저에 의해 다공화된 알루미늄박 또는 동박인 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

양극 활물질이 활성탄, 또는 방향족계 축합폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자수비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격구조를 갖는 폴리아센계 유기 반도체인 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

음극 활물질이 흑연, 난흑연화 탄소, 또는 방향족계 축합폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자수비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격구조를 갖는 폴리아센계 유기 반도체인 것을 특징으로 하는 리튬이온 커패시터.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 양극, 음극 및 전해질로서 리튬염의 비(非)프로톤성 유기용매 전해액을 구비한 리튬이온 커패시터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 그라파이트 등의 탄소재료를 음극에 이용하고, 양극에 $LiCoO_2$ 등의 리튬함유 금속산화물을 이용한 소위 리

튬이온 이차전지는 고용량이면서 유력한 축전장치로서 주로 노트형 컴퓨터나 휴대전화의 주전원으로서 실용화되고 있다. 리튬이온 이차전지는, 전지조립 후 충전함으로써 양극의 리튬함유 금속산화물로부터 음극으로 리튬이온을 공급하고, 또한 방전에서는 음극의 리튬이온을 양극으로 되돌리는 소위 로킹체어형(rocking chair type) 전지로서, 고전압 및 고용량을 갖는 것을 특징으로 하고 있다.

[0003] 한편, 환경문제가 클로즈업되는 가운데 가솔린 엔진에 대신하는 전기 자동차용 또는 하이브리드 자동차용의 축전장치(메인전원과 보조전원)의 개발이 활발하게 행해지고 있다. 또한 자동차용의 축전장치로서 지금까지는 납전지가 사용되어 왔다. 그러나 차재(車載)용의 전기설비나 기기의 충실함에 의해 에너지 밀도, 출력 밀도의 점에서 새로운 축전장치가 요구되게 되었다.

[0004] 이러한 새로운 축전장치로서, 상기의 리튬이온 이차전지나 전기 이중층 커패시터가 주목받고 있다. 그러나 리튬이온 이차전지는 에너지 밀도는 높아도 출력특성, 안전성이나 사이클 수명에는 문제를 안고 있다. 한편, 전기 이중층 커패시터는 IC나 LSI의 메모리 백업용 전원으로서 이용되고 있으나, 1회 충전당 방전용량은 전지에 비해 작다. 그러나 순시(瞬時)의 충방전 특성이 뛰어나고, 수만 사이클 이상의 충방전에도 견딘다고 하는, 리튬이온 이차전지에는 없는 높은 출력특성과 메인테넌스 프리(maintenance-free)성을 구비하고 있다.

[0005] 전기 이중층 커패시터는 이러한 이점을 갖고는 있지만 종래의 일반적인 전기 이중층 커패시터의 에너지 밀도는 3~4Wh/l 정도로 리튬이온 이차전지에 비해 두자리 정도 작다. 전기 자동차용을 생각했을 경우, 실용화에는 6~10Wh/l, 보급하는데는 20Wh/l의 에너지 밀도가 필요하다고 여겨지고 있다.

[0006] 이러한 고에너지 밀도, 고출력 특성을 요하는 용도에 대응하는 축전장치로서, 최근 리튬이온 이차전지와 전기 이중층 커패시터의 축전원리를 조합시킨 하이브리드 커패시터라 불리는 축전장치가 주목받고 있다. 하이브리드 커패시터에서는 통상 양극에 분극성 전극을 사용하고 음극에 비분극성 전극을 사용하는 것으로, 전지의 높은 에너지 밀도와 전기 이중층의 높은 출력특성을 겸비한 축전장치로서 주목받고 있다. 한편 이 하이브리드 커패시터에 있어서, 리튬이온을 흡장(吸藏;store), 탈리(脫離;release)할 수 있는 음극을 금속 리튬과 접촉시켜서, 미리 화학적 방법 또는 전기화학적 방법으로 리튬이온을 흡장, 운송(이하, 도핑(doping)이라고도 함)해서 음극 전위를 낮춤으로써 내(耐)전압을 높게 하고 에너지 밀도를 대폭으로 크게 하는 것을 의도한 커패시터가 제안되어 있다(특허문헌 1~특허문헌 4 참조).

[0007] 이 커패시터에서는, 고성능은 기대되지만 음극에 리튬이온을 도핑시킬 경우에 전체 음극에 대하여 금속 리튬을 붙일 것을 필요로 한다. 또한 셀 내의 일부에 국소적으로 금속 리튬을 배치시켜 음극과 접촉시키는 것도 가능하지만, 도핑에 매우 장시간을 요하는 것이나, 음극 전체에 대하여 균일하게 도핑할 수 없다고 하는 문제를 갖는다. 특히, 전극을 권회(捲回)한 원통형 축전장치나 복수장의 전극을 적층한 직사각형 축전장치와 같은 대형의 고용량 셀에서는 실용화는 곤란하다고 여겨지고 있었다.

[0008] 그러나 이 문제는, 셀을 구성하는 음극 집전체 및 양극 집전체의 표리에 관통하는 구멍을 형성하고, 이 관통구멍을 통해서 리튬이온을 이동시켜, 동시에 리튬이온 공급원인 금속 리튬과 음극을 단락(短絡)시킴으로써, 셀의 단부(端部)에 금속 리튬을 배치하는 것만으로 셀 중의 전체 음극에 리튬이온을 도핑할 수 있다는 발명에 의해 일거에 해결되기에 이르렀다(특허문헌 5 참조). 또한 리튬이온의 도핑은 통상 음극에 대하여 행해지나, 음극과 함께 또는 음극 대신에 양극에 행하는 경우도 동일하다는 것이 특허문헌 5에 기재되어 있다.

[0009] 이렇게 해서, 전극을 권회한 원통형 축전장치나, 복수장의 전극을 적층한 직사각형 축전장치와 같은 대형의 셀이라도 장치 중의 전체 음극에 대하여 단시간에 그리고 음극 전체에 균일하게 리튬이온을 도핑할 수 있고, 내전압이 향상함으로써 에너지 밀도가 비약적으로 증대한다. 이 결과, 전기 이중층 커패시터가 본래 갖는 큰 출력 밀도와 더불어서 고용량의 커패시터가 실현되는 전망이 얻어졌다.

[0010] 그러나 이러한 고용량의 커패시터를 실용화하기 위해서는, 또한 높은 내전압과 함께 고용량, 고에너지 밀도 및 저(低)내부저항을 가질 것이 요구되고 있다.

[0011] 특허문헌 1:일본국 공개특허 평8-107048호 공보

[0012] 특허문헌 2:일본국 공개특허 평9-055342호 공보

[0013] 특허문헌 3:일본국 공개특허 평9-232190호 공보

[0014] 특허문헌 4:일본국 공개특허 평11-297578호 공보

[0015] 특허문헌 5:국제공개 WO98/033227호 공보

발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명은 양극 활물질이 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나를 가역적으로 도핑·탈(脫)도핑 가능한 물질이면서 음극 활물질이 리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로서, 음극 및 양극 중 적어도 하나를 리튬이온 공급원과 전기화학적으로 접촉시켜서 미리 음극에 리튬이온을 도핑하는 방식의 리튬이온 커패시터에 있어서, 높은 에너지 밀도와 높은 출력밀도를 갖는 동시에, 집전체의 개량에 의해 전극의 생산성이 높은 커패시터를 제공하는 것을 과제로 한다.

[0017] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명자들은 예의 연구를 행한 결과, 양극과 음극을 단락(短絡)시킨 후의 양극 및 음극 전위가 2.0V 이하가 되도록 미리 음극 및 양극 중 적어도 하나에 대하여 리튬이온이 도핑된 리튬이온 커패시터에 있어서는, 양극 및 음극 중 적어도 하나에 사용되는 집전체의 특성이, 얻어지는 커패시터의 에너지 밀도 및 내부저항, 나아가서는 전극의 생산성에도 크게 관계하여 상기 집전체로서 바람직하게는 금속박에 특정한 처리를 실시하여 얻어지는 특정한 사이즈를 갖는 다수의 관통구멍을 갖는 금속박으로 구성된 집전체를 사용함으로써 상기의 과제를 해결할 수 있음을 발견하여 본 발명에 도달했다.

[0018] 즉, 종래 리튬이온 커패시터에 있어서의 전극의 집전체로서는, 엑스펜디드 메탈(expanded metal), 펀칭 메탈 등의 유공성(有孔性) 또는 무공성(無孔性)의 시트형상 금속이 사용되고 있다. 유공성의 금속인 경우, 그 관통구멍의 평균지름은 통상 1~2㎜ 정도이다. 그러나 본 발명자의 연구에 의하면 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극 및 음극 전위가 2.0V 이하가 되도록 미리 음극 및 양극 중 적어도 하나에 대하여 리튬이온이 도핑된 리튬이온 커패시터에서는, 전극의 집전체는 다수의 관통구멍을 갖는 동시에 이들 관통구멍의 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하인 집전체, 그 중에서도 에칭처리, 레이저처리, 바람직하게는 전해 에칭처리에 의해 얻어지는 집전체를 갖는 경우, 전극의 생산성이 향상하는 동시에 얻어지는 커패시터의 에너지 밀도 및 내부저항이 개선된다는 것이 판명되었다.

[0019] 한편 리튬이온 커패시터의 집전체에 있어서, 종래 전극 활물질을 포함하는 슬러리형상물을 도포 또는 침지(浸漬)에 의해 집전체에 운송할 때에, 관통구멍의 지름이 크기 때문에 다이코터(die coater) 등을 필요로 하고, 어떤 경우에는 언더코팅(under coating) 등을 필요로 했다. 나아가 통상 수직방향으로 끌어올리면서 도포하기 때문에 강도상의 문제에서 생산성이 낮았다. 그러나 상기와 같은 작은 지름의 관통구멍을 갖는 집전체의 경우에는, 전극 활물질을 포함하는 슬러리형상물의 집전체에의 운송은 컴마코터(comma coater) 등에 의해 용이하게 행할 수 있고, 반드시 언더코팅이나 수직방향의 도포는 요구되지 않기 때문에 전극의 생산성도 문제가 되지 않음도 판명되었다.

[0020] (1)본 발명의 하나 또는 하나 이상의 실시예에 따르면, 리튬이온 커패시터는 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나를 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로 이루어지는 양극과, 리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질로 이루어지는 음극과, 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기용매 전해질 용액을 포함한다. 상기 리튬이온 커패시터에 있어서, 음극 및 양극 중 적어도 하나와 리튬이온 공급원과의 전기화학적 접촉에 의해 리튬이온이 음극 및 양극 중 적어도 하나에 도핑된다. 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극의 전위가 2.0V 이하이다. 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나는 표리면을 관통하는 다수의 구멍을 갖는 동시에 이들 관통구멍의 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하인 금속박으로 이루어지는 집전체를 갖는다.

[0021] (2)또한, 상기 (1)의 리튬이온 커패시터에 있어서, 음극 활물질이 양극 활물질에 비해 단위 중량당 정전용량을 3배 이상을 가지면서 양극 활물질 중량이 음극 활물질 중량보다도 커도 된다.

[0022] (3)또한, 상기 (1) 또는 (2)의 리튬이온 커패시터에 있어서, 집전체는 전해 에칭에 의해 다공화되는 알루미늄박 및 동박 중 적어도 하나여도 된다.

[0023] (4)또한, 상기 (1) 또는 (2)의 리튬이온 커패시터에 있어서, 집전체는 레이저에 의해 다공화되는 알루미늄박 및 동박 중 적어도 하나여도 된다.

[0024] (5)또한, 상기 (1)~(4) 중 어느 하나의 리튬이온 커패시터에 있어서, 양극 활물질은 활성탄, 도전성 고분자, 또는 방향족계 축합폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자수비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격구조를 갖는 폴리아센계 유기 반도체여도 된다.

[0025] (6)또한, 상기 (1)~(5) 중 어느 하나의 리튬이온 커패시터에 있어서, 음극 활물질이 흑연, 난흑연화 탄소, 또는 방향족계 축합폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자수비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격구조를 갖는 폴리아센계 유기 반도체여도 된다.

[0026] 본 발명에 따르면, 미리 음극 및 양극 중 적어도 하나에 리튬이온이 도핑된 리튬이온 커패시터로서, 특히 에너지 밀도 및 내부저항의 점에서 뛰어난 특성을 갖는 커패시터가 제공된다.

[0027] 그에 더해, 본 발명에서의 리튬이온 커패시터에 있어서의 양극 및 음극 중 적어도 하나를 제조할 경우의 전극 활물질을 포함하는 슬러리형상물의 집전체에의 운송은 컴마코터 등에 의해 용이하게 행할 수 있으며, 반드시 언더코팅이나 수직방향의 도포는 요구되지 않기 때문에 전극의 생산성도 높다.

[0028] 본 발명에 있어서, 양극 및 음극 중 적어도 하나의 집전체로서 바람직하게는 레이저처리, 에칭처리, 그 중에서도 전해 에칭처리에 의해 상기 금속박에 처리를 실시함으로써 얻어지는 특정한 크기의 관통구멍을 갖는 금속박으로 구성된 집전체를 사용함으로써, 이하의 메커니즘에 기초하여 에너지 밀도 및 내부저항의 점에서 뛰어난 특성의 리튬이온 커패시터가 얻어진다.

[0029] 전극 활물질은 일반적으로 도전성이 낮기 때문에 높은 도전성을 갖는 다공성의 금속시트나 금속박을 집전체로서 이용하고, 그 위에 전극 활물질을 얇게 도공함으로써 저항을 낮추고 있다. 그러나 관통구멍을 갖는 금속시트(박)의 경우, 관통하는 구멍 부분의 전극층에는 금속에 의한 집전효과가 없기 때문에 관통구멍의 사이즈가 작은 경우에 비해 내부저항은 높다고 생각된다. 그러나 본 발명자의 연구에 의하면, 집전체로서 다공성의 금속박을 사용할 경우, 관통구멍은 그 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하이면 그 이상 사이즈가 작아도 내부저항은 내려가지 않는다. 그뿐만 아니라 본 발명과 같이 음극 및 양극 중 적어도 하나에 대하여 리튬이온이 미리 도핑된 리튬이온 커패시터에서는, 리튬이온을 도핑할 때에는 집전체가 관통구멍을 갖는 것이 필수이고, 그를 위해서는 될 수 있는 한 큰 사이즈의 관통구멍을 요구하는데, 집전체의 관통구멍의 사이즈는 상기한 범위까지의 사이즈가 있으면 그 이상 사이즈가 커도 악영향은 없다.

[0030] 또한, 다공성의 집전체에 도포하는 양극 및 음극 슬러리는 평균입자지름이 1~10㎛ 정도인 전극 활물질이 유기용제 또는 물에 의해 분산된 것이다. 그 점도는 100~10000cps 정도이며, 특히 다이(die) 방식에 의한 도포에서는 200~500cps로서 저점도에서 사용되고 있다. 따라서 종래와 같이 관통구멍의 사이즈가 1㎜ 이상을 갖는 엑스펜디드 메탈에서는 슬러리가 새버리지만, 본 발명의 리튬이온 커패시터에 있어서의 집전체와 같이 관통구멍의 사이즈가 상기의 범위인 경우에는 전극 슬러리가 도포될 때에 슬러리가 새지 않고, 컴마코터 등에 의한 간이한 수단에 의해서도 도공이 용이해진다.

[0031] 그 이외의 특징 및 효과는 실시예의 기재 및 첨부한 청구항에 의해 명백하다.

실 시 예

[0042] 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터는 양극, 음극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 전해액을 포함한다. 양극 활물질은 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나를 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질이다. 음극 활물질은 리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑 가능한 물질이다. 여기서 도핑이란, 운송, 흡장, 흡착 또는 삽입도 의미하며, 광의로는 활물질에 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나가 들어가는 현상을 말한다. 또한 탈도핑이란 탈착, 탈리도 의미하며, 광의로는 활물질로부터 리튬이온 및 음이온 중 적어도 하나가 방출하는 현상을 말한다. "양극"이란 방전시에 전류가 흘러나오는 측의 극이며, "음극"이란 방전시에 전류가 흘러들어가는 측의 극을 말한다.

[0043] 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터에서는, 음극 및 양극 중 적어도 하나에 대한 리튬이온의 도핑에 의해 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하로 되어 있을 것이 필요하다. 음극 및 양극 중 적어도 하나에 대하여 리튬이온이 도핑되어 있지 않은 커패시터에서는, 양극 및 음극 전위는 모두 약 3V(vs. Li/Li^+)이며, 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극 전위는 약 3V(vs. Li/Li^+)이다. 또한 본 발명에서 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극의 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하란, (A)리튬이온의 도핑 후 커패시터의 양극단자와 음극단자를 도선으로 직접 결합시킨 상태로 12시간 이상 방치한 후에 단락을 해제하고, 0.5~1.5시간 내에 측정한 양극 전위, 또는 (B)충방전 시험기로 12시간 이상 걸쳐서 0V까지 정전류 방전시킨 후에 양극단자와 음극단자를 도선으로 결합시킨 상태로 12시간 이상 방치한 후에 단락을 해제하고, 0.5~1.5시간 내에 측정한 양극 전위의 2개 중 어느 하나의 방법으로 구해지는 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하인 경우를 말한다.

[0044] 또한, 단락 후의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하라는 것은, 리튬이온이 도핑된 바로 후에만 한정되는 것이 아니고, 충전상태, 방전상태 혹은 충방전을 반복한 후에 단락한 경우 등, 어느 하나의 상태에서 단락 후의 양극

전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되는 것이다.

[0045] 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 된다는 것에 관해서 이하에 상세하게 설명한다. 상술한 바와 같이 활성탄이나 탄소재는 통상 약 3V(vs. Li/Li^+) 전후의 전위를 갖고 있다. 이 때문에 양극, 음극 모두 활성탄을 이용해서 셀을 만들었을 경우, 어느 쪽의 전위도 약 3V(vs. Li/Li^+)가 되기 때문에 셀 전압은 약 0V가 되고, 단락해도 양극 전위는 바뀌지 않고 약 3V(vs. Li/Li^+)이다. 또한 양극에 활성탄, 음극에 리튬이온 이차전지로 사용되고 있는 흑연이나 난흑연화 탄소와 같은 탄소재를 이용한 소위 하이브리드 커패시터의 경우도 마찬가지이며, 어느 쪽의 전위도 약 3V(vs. Li/Li^+)가 되기 때문에 셀 전압은 약 0V가 되고, 단락해도 양극 전위는 바뀌지 않고 약 3V(vs. Li/Li^+)이다. 양극과 음극의 중량 밸런스에도 따르지만, 충전하면 음극 전위가 0V 근방까지 변해가므로 충전전압을 높이는 것이 가능해져 고전압, 고에너지 밀도를 갖는 커패시터가 된다. 일반적으로 충전전압의 상한은 양극 전위의 상승에 의한 전해액의 분해가 일어나지 않는 전압으로 결정되기 때문에 양극 전위를 상한으로 했을 경우, 음극 전위가 저하하는 분만큼 충전전압을 높이는 것이 가능해지는 것이다. 그러나 단락시에 양극 전위가 약 3V(vs. Li/Li^+)가 되는 상술한 하이브리드 커패시터에서는, 양극의 상한 전위를 예를 들면 4.0V(vs. Li/Li^+)로 했을 경우, 방전시의 양극 전위는 3.0V(vs. Li/Li^+)까지이며, 양극의 전위변화는 1.0V(vs. Li/Li^+) 정도로 양극의 용량을 충분히 이용하고 있지 않다. 나아가 음극에 리튬이온을 삽입(충전), 탈리(방전)했을 경우, 초기의 충방전 효율이 낮은 경우가 많고, 방전시에 탈리할 수 없는 리튬이온이 존재하고 있는 것이 알려져 있다. 이는 음극표면에서 전해액의 분해에 소비되는 경우나, 탄소재의 구조결함부에 트랩(trap)되는 등의 설명이 있는데, 이 경우 양극의 충방전 효율에 비해 음극의 충방전 효율이 낮아져서 충방전을 반복한 후에 셀을 단락시키면 양극 전위는 3V(vs. Li/Li^+)보다도 높아져 더욱 이용용량은 저하한다. 즉, 양극은 4.0V(vs. Li/Li^+)에서 2.0V(vs. Li/Li^+)까지 방전 가능한 결과, 4.0V(vs. Li/Li^+)에서 3.0V(vs. Li/Li^+)까지밖에 사용할 수 없는 경우, 이용용량으로서 반밖에 사용하지 않고 있는 것이 되어 고전압은 되지만 고용량은 되지 않는 것이다.

[0046] 하이브리드 커패시터를 고전압, 고에너지 밀도뿐만 아니라 고용량 그리고 나아가 에너지 밀도를 높이기 위해서는 양극의 이용용량을 향상시키는 것이 필요하다.

[0047] 단락 후의 양극 전위가 3.0V(vs. Li/Li^+)보다도 저하하면 그만큼 이용용량이 늘어나 고용량이 된다는 것이다. 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하로 되기 위해서는, 셀의 충방전에 의해 충전되는 양뿐만 아니라 별도의 금속리튬으로부터 음극으로 리튬이온을 충전하는 것이 바람직하다. 양극과 음극 외로부터 리튬이온이 공급되므로 단락시켰을 때에는 양극, 음극, 금속 리튬의 평형 전위가 되기 때문에 양극 전위, 음극 전위 모두 3.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 된다. 리튬금속의 양이 많아질수록 평형 전위는 낮아진다. 음극 활물질, 양극 활물질이 바뀌면 평형 전위도 바뀌므로 단락 후의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 활물질, 양극 활물질의 특성을 감안하여 음극에 도핑시키는 리튬이온의 조정을 행하는 것이 필요하다.

[0048] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서, 미리 음극 및 양극 중 적어도 하나에 리튬이온을 도핑하고, 양극과 음극을 단락시킨 후의 양극 전위를 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하로 함으로써 양극의 이용용량이 높아지기 때문에 고용량이 되고, 큰 에너지 밀도가 얻어진다. 리튬이온의 공급량이 많아질수록 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위는 낮아져 에너지 밀도는 향상한다. 나아가 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는 1.5V(vs. Li/Li^+) 이하, 특히 1.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 더욱 바람직하다. 양극 및 음극 중 적어도 하나에 공급된 리튬이온의 양이 적으면 양극과 음극을 단락시켰을 때에 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+)보다도 높아져 셀의 에너지 밀도는 작아진다.

[0049] 단, 양극 전위가 1.0V(vs. Li/Li^+) 미만이 되면 양극 활물질에도 따르지만, 가스 발생이나 리튬이온을 불가역적으로 소비하는 등의 문제가 생기는 경우가 있어 양극 전위의 측정이 곤란해진다.

[0050] 또한, 양극 전위가 지나치게 낮은 경우에는 음극의 전극 중량이 과잉이라는 것을 의미하는데, 오히려 에너지 밀도는 저하하는 경우도 있다.

[0051] 일반적으로는 양극 전위는 0.1V(vs. Li/Li^+) 이상인 것이 바람직하고, 0.3V(vs. Li/Li^+) 이상인 것이 보다 바람

직하다.

[0052] 본 발명의 전형적인 실시예에서는 리튬이온의 도핑은 음극과 양극의 한쪽 혹은 양쪽 중 어느 것이어도 되지만, 예를 들면 양극에 활성탄을 이용한 경우, 리튬이온의 도핑량이 많아져 양극 전위가 낮아지면 리튬이온을 불가역적으로 소비해 버려 셀의 용량이 저하하는 등의 문제가 생기는 경우가 있다. 이 때문에 음극과 양극에 도핑하는 리튬이온은 각각의 전극 활물질을 고려하여 이들 문제를 생기지 않도록 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전형적인 실시예에서는, 양극의 도핑량과 음극의 도핑량을 제어하는 것은 공정상 번잡해지기 때문에 리튬이온의 도핑은 바람직하게는 음극에 대해서 행해진다.

[0053] 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터에서는, 특히 음극 활물질의 단위 중량당 정전용량이 양극 활물질의 단위 중량당 정전용량의 3배 이상을 가지며, 또한 양극 활물질 중량을 음극 활물질 중량보다도 크게 할 경우에 고전압이면서 고용량인 커패시터가 얻어진다. 또한 그와 동시에 양극의 단위 중량당 정전용량에 대하여 큰 단위 중량당 정전용량을 갖는 음극을 이용하는 경우에는, 음극의 전위변화량을 바꾸지 않고 음극 활물질 중량을 줄이는 것이 가능해지기 때문에, 양극 활물질의 충전량이 많아져 셀의 정전용량 및 용량이 커진다.

[0054] 또한 본 발명에 있어서, 커패시터 셀(이하, 간단히 셀이라고도 함)의 정전용량 및 용량은 다음과 같이 정의된다. 셀의 정전용량이란, 셀의 단위 전압당 셀에 흐르는 전기량(방전커브의 기울기)을 나타내며, 단위는 F(패럿)이다. 셀의 단위 중량당 정전용량이란 셀의 정전용량에 대한 셀 내에 충전되어 있는 양극 활물질 중량과 음극 활물질 중량의 합계 중량의 나누기로 나타내고, 단위는 F/g이다. 또한, 양극 또는 음극의 정전용량이란, 양극 혹은 음극의 단위 전압당 셀에 흐르는 전기량(방전커브의 기울기)을 나타내며, 단위는 F(패럿)이다. 양극 혹은 음극의 단위 중량당 정전용량이란 양극 혹은 음극의 정전용량을 셀 내에 충전되어 있는 양극 혹은 음극 활물질 중량의 나눔으로 나타내고, 단위는 F/g이다.

[0055] 나아가 셀용량이란, 셀의 방전 개시 전압과 방전 종료 전압의 차이, 즉 전압변화량과 셀의 정전용량의 곱이며 단위는 C(쿨롱)인데, 1C은 1초간에 1A의 전류가 흘렀을 때의 전하량이므로 본 발명에 있어서는 환산해서 mAh로 표시한다. 양극용량이란 방전 개시시의 양극 전위와 방전 종료시의 양극 전위의 차이(양극 전위변화량)와 양극의 정전용량의 곱이며 단위는 C 또는 mAh, 마찬가지로 음극용량이란 방전 개시시의 음극 전위와 방전 종료시의 음극 전위의 차이(음극 전위변화량)와 음극의 정전용량의 곱이며 단위는 C 또는 mAh이다. 이들 셀용량과 양극용량, 음극용량은 일치한다.

[0056] 본 발명의 리튬이온 커패시터에 있어서, 미리 음극 및 양극 중 적어도 하나에 리튬이온을 도핑하는 수단은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 금속리튬 등의 리튬이온을 공급 가능한 리튬이온 공급원을 리튬극으로서 커패시터 셀 내에 배치할 수 있다. 리튬이온 공급원의 양(리튬금속 등의 중량)은 소정의 음극용량이 얻어지는 양만큼 있으면 된다. 이 경우, 음극과 리튬극은 물리적인 접촉(단락)이어도 되고, 전기화학적으로 도핑해도 된다. 리튬이온 공급원은 도전성 다공체로 이루어지는 리튬극 집전체 위에 형성해도 된다. 리튬극 집전체가 되는 도전성 다공체로서는, 스테인리스 메쉬 등의 리튬이온 공급원과 반응하지 않는 금속 다공체를 사용할 수 있다.

[0057] 상기와 같은 본 발명에 있어서의 대용량의 다층구조 리튬이온 커패시터 셀에서는, 양극 및 음극에 각각 전기를 수배전(受配電)하는 다공성을 가진 양극 집전체 및 음극 집전체가 구비되는데, 이러한 양극 집전체 및 음극 집전체가 사용되고 또한 리튬극이 마련되는 셀의 경우, 리튬극이 음극 집전체에 대향하는 위치에 마련되어 전기화학적으로 음극에 리튬이온을 공급하는 것이 바람직하다. 본 발명의 리튬이온 커패시터에서는, 음극 및 양극 중 적어도 하나에 리튬이온을 도핑하는 리튬극을 셀 중에 국소적으로 배치한 경우에도 리튬이온의 도핑을 균일하게 행할 수 있다. 따라서 양극 및 음극을 적층 혹은 권회한 대용량의 셀인 경우에도 최외주 또는 최외측의 셀의 일부에 리튬극을 배치함으로써 부드러우면서 균일하게 음극에 리튬이온을 도핑할 수 있다. 셀 내에 배치된 리튬이온 공급원이란, 금속리튬 혹은 리튬-알루미늄 합금과 같이 적어도 리튬원소를 함유하고, 리튬이온을 공급할 수 있는 물질을 말한다.

[0058] 상기에 있어서의 양극 및 음극 중 적어도 하나의 집전체로서는, 표리면을 관통하는 다수의 구멍을 갖고, 상기 구멍이 직경 100㎛인 구(球)를 통과시키지 않는 사이즈를 갖는 금속박으로 이루어지는 집전체가 사용된다. 금속박으로서는 일반적으로 리튬계 전지의 집전체에 제안되고 있는 각종 재질을 이용할 수 있다. 예를 들면, 양극 집전체에는 알루미늄, 스테인리스강 등이 바람직하고, 또한 음극 집전체에는 스테인리스강, 구리, 니켈 등이 바람직하다.

[0059] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서, 집전체를 구성하는 금속박의 두께는 바람직하게는 5~100㎛, 특히 바람직하게는 15~50㎛를 갖는 시트형상인 것이 좋다. 이러한 금속박은 표리면을 관통하는 다수의 구멍을 갖고, 이들

관통구멍은 그 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하일 것이 필요하다. 이 관통구멍의 사이즈는 중요해서, 내접원의 평균직경이 100㎛를 넘을 만큼 큰 경우에는 전극층의 집전효과가 얻어지지 않고 저항이 높아지거나, 도공에 있어서는 도공면으로부터 슬러리가 이면으로 새나가기 때문에 간편한 도공이 곤란해진다. 그 중에서도 관통구멍은 그 내접원의 평균직경이 직경 50㎛ 이하인 것이 바람직하고, 특히 평균직경 10㎛ 이하인 것이 좋다. 관통구멍의 사이즈의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 미리 도핑하는 리튬이온이나 전해액의 확산이 부드럽게 행해지도록 그 내접원의 평균직경이 0.5㎛ 이상인 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서, 관통구멍의 내접원의 평균직경은 레이저 현미경이나 공구 현미경 등에 의해 집전체의 표면관찰을 행하여 관통구멍에 내접원을 맞춤으로써 구해진다.

[0060] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서의 상기 관통구멍의 형상은 단면이 원형, 타원형, 직사각형, 능형, 슬릿형 등 임의의 형상이어도 되는데, 그 중에서도 원형, 타원형, 직사각형이 바람직하다. 관통구멍은 금속박의 두께방향을 따라 동일한 사이즈나 형상을 가질 필요는 없고 다른 사이즈, 형상을 가질 수 있다.

[0061] 또한 금속박은 다수의 관통구멍을 갖는데, 바람직하게는 규칙적인 기하학 모양을 갖는 관통구멍을 균일하게 갖는 것이 바람직하다. 금속박은 개구율(開口率;aperture ratio)로서 바람직하게는 10~79%, 특히 바람직하게는 20~60%를 갖는 것이 좋다. 또한 본 발명에 있어서의 개구율은 {1-(집전체 중량/집전체 진비중(眞比重))/(집전체 외관체적)}의 비를 백분율로 환산해서 얻어지는 것으로 정의된다.

[0062] 상기 관통구멍을 갖는 금속박으로 이루어지는 집전체를 제조하는 수단은 특별히 한정되지 않으나, 본 발명의 전형적인 실시예에서는 에칭처리, 특히 전해 에칭처리, 레이저처리 등을 바람직한 수단으로서 들 수 있다. 상기의 에칭처리, 특히 전해 에칭처리로서는 기지(旣知)의 방법을 사용할 수 있으나, 에칭 매체로서는 염산 등의 산을 사용할 수 있다. 또한 전해 에칭시의 조건으로서는 전류 파형, 액의 조성, 온도에 의해 에칭 형상이 변하므로 목적으로 하는 형상이 되도록 적절히 최적화가 필요하다. 또한 레이저처리로서는 바람직하게는 주파수가 9.3㎛인 CO_2레이저가 사용되는데, 그 이외에도 YAG레이저, UV레이저 등을 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서 상기의 집전체에 운송되는 양극 활물질은 리튬이온과, 예를 들면 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate)와 같은 음이온을 가역적으로 도핑·탈도핑할 수 있는 물질로 이루어진다. 이러한 양극 활물질로서는 각종의 것을 사용할 수 있으나, 활성탄 또는 방향족계 축합폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자수비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격구조를 갖는 폴리아센계 유기 반도체(PAS)가 바람직하다.

[0064] 양극 활물질의 입도(粒度)는 예를 들면 50% 체적누적지름(D50이라고도 함)이 2㎛ 이상이며, 바람직하게는 2~50㎛, 특히 2~20㎛가 바람직하다. 또한 평균세공지름이 바람직하게는 10㎚ 이하이며, 비(比)표면적이 바람직하게는 600~3000㎡/g, 특히 1300~2500㎡/g인 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서 집전체에 양극 활물질 분말을 운송하는 경우, 바인더 및 필요에 따라 사용되는 도전성 분말을 수계 또는 유기용매 중에 분산시켜서 슬러리로 하고, 상기 슬러리를 집전체에 도포함으로써 행해지는 것이 바람직하다. 여기서 사용되는 바인더로서는 예를 들면 SBR, NBR 등의 고무계 바인더나, 폴리사불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 함불소계 수지나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리아크릴레이트 등의 열가소성 수지를 이용할 수 있다. 바인더의 사용량은 음극 활물질의 전기전도도, 전극형상 등에 따라 다르지만, 음극 활물질 100중량부에 대하여 2~40중량부의 비율로 첨가하는 것이 적당하다. 상기의 도전재로서는 아세틸렌블랙, 그라파이트, 금속분말 등을 들 수 있다. 도전재는 양극 활물질의 전기전도도, 전극형상 등에 따라 다르지만, 양극 활물질 100중량부에 대하여 바람직하게는 2~40중량부, 특히 바람직하게는 5~10중량부 사용되는 것이 좋다.

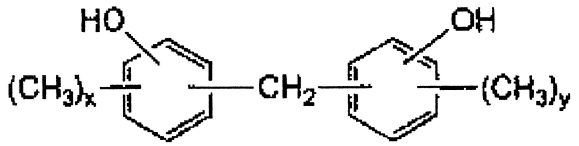
[0066] 양극 활물질 분말, 바인더 및 필요에 따라 사용되는 도전재로부터 슬러리는 상기의 금속박으로 이루어지는 집전체에 도포된다. 본 발명의 전형적인 실시예에서는 상기한 바와 같이, 이때 금속박이 갖는 관통구멍의 입구지름이 작으므로 컴마코터, 롤코터, 닥터블레이드(doctor blade) 등의 간이한 수단에 의해 용이하게 도포할 수 있다. 언더코팅 등도 필요하지 않으며, 단일한 도포에 의해 균일한 두께를 갖는 도막이 얻어지는데, 필요에 따라 여러 번 도포를 행하여 도막의 물성을 더욱 개선할 수도 있다. 또한 금속박에의 도포는 종래와 같이 금속박을 수직방향으로 끌어올리면서 행할 것은 요구되지 않으며, 수평방향 등으로도 실시할 수 있다. 이렇게 해서 금속박의 바람직하게는 양쪽 면에 상기의 슬러리를 도포하고, 이어서 건조시켜 프레스함으로써 바람직하게는 50~500㎛, 특히 바람직하게는 100~300㎛의 양극층을 갖는 양극을 제조할 수 있다.

[0067] 한편 본 발명에서 음극을 구성하는 음극 활물질은 리튬이온을 가역적으로 도핑·탈도핑할 수 있는 물질로 형성된다. 바람직한 음극 활물질로서는 흑연, 난흑연화 탄소, 하드카본, 코크스 등의 탄소재료, 상기 양극 활물질로

서도 기재한 폴리아센계 물질(PAS) 등을 들 수 있다. 이들 탄소재료 및 PAS는 페놀 수지 등을 탄화시켜서 필요에 따라 부활(賦活)되어 분쇄된 것이 이용된다.

[0068] 음극 활물질로서 사용하는 상기 PAS는 비결정질 구조를 가짐으로 인해, 리튬이온의 도핑·탈도핑에 대하여 팽윤·수축과 같은 구조변화가 없으므로 사이클 특성이 뛰어나고, 또한 리튬이온의 도핑·탈도핑에 대하여 등방(等方)적인 분자구조(고차구조)이기 때문에 급속충전, 급속방전에도 뛰어나므로 바람직하다. PAS의 전구체인 방향족계 축합폴리머란, 방향족탄화수소 화합물과 알데히드류와의 축합물이다. 방향족탄화수소 화합물로서는 예를 들면 페놀, 크레졸, 크실레놀 등과 같은 소위 페놀류를 바람직하게 채용할 수 있다. 예를 들면 하기식

화학식 1

[0069] 

[0070] (여기서 x 및 y는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2임)으로 표현되는 메틸렌·비스페놀류일 수 있고, 혹은 하이드록시·비페닐류, 하이드록시나프탈렌일 수도 있다. 그 중에서도 페놀류가 바람직하다.

[0071] 또한 상기 방향족계 축합폴리머로서는 상기의 페놀성 수산기를 갖는 방향족탄화수소 화합물의 일부를 페놀성 수산기를 갖지 않는 방향족탄화수소 화합물, 예를 들면 크실렌, 톨루엔, 아닐린 등으로 치환한 변성 방향족계 축합폴리머, 예를 들면 페놀과 크실렌과 포름알데히드와의 축합폴리머를 이용할 수도 있다. 나아가 멜라민, 요소로 치환한 변성 방향족계 폴리머를 이용할 수도 있으며, 푸란 수지도 바람직하다.

[0072] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서 PAS는 다음과 같이 해서 제조된다. 즉, 상기 방향족계 축합폴리머를 비산화성 분위기하(진공도 포함함) 중에서 400~800℃의 적당한 온도까지 서서히 가열함으로써 수소원자/탄소원자의 원자수비(이하, H/C로 기재함)가 0.5~0.05, 바람직하게는 0.35~0.10의 불용불융성(insoluble and infusible) 기체(基體)가 된다. 이 불용불융성 기체를 비산화성 분위기하(진공도 포함함) 중에서 350~800℃의 온도까지, 바람직하게는 400~750℃의 적당한 온도까지 서서히 가열함으로써 상기 H/C를 갖는데, 예를 들면 부활처리를 행함으로써 600㎡/g 이상의 BET법에 의한 비표면적을 갖는 불용불융성 기체를 얻을 수도 있다.

[0073] 상기의 불용불융성 기체는 X선회절(CuKα)에 따르면 메인·피크의 위치는 2Θ로 표현해서 24° 이하에 존재하고, 또한 상기 메인·피크 이외에 41~46° 의 사이에 넓은 다른 피크가 존재한다. 즉, 상기 불용불융성 기체는 방향족계 다환구조가 적당하게 발달한 폴리아센계 골격구조를 갖는 동시에 비결정질 구조를 가지므로 리튬이온을 안정되게 도핑할 수 있다.

[0074] 본 발명의 전형적인 실시예에 있어서 음극 활물질 입도는 D50이 0.5~30㎛, 바람직하게는 0.5~15㎛이며, 특히 0.5~6㎛가 바람직하다. 또한 본 발명의 전형적인 실시예의 음극 활물질입자는 비표면적이 바람직하게는 0.1~2000㎡/g인 것이 좋고, 바람직하게는 0.1~1000㎡/g이며, 특히 0.1~600㎡/g이 바람직하다.

[0075] 상기의 음극 활물질과 상기의 금속박으로 이루어지는 집전체를 사용해서 음극을 제조하는 수단은 상기 양극에서의 경우와 동일한 수단을 사용할 수 있다. 즉, 음극 활물질 분말, 바인더 및 필요에 따라 사용되는 도전성 분말을 수계 또는 유기용매 중에 분산시켜서 슬러리로 하고, 상기 슬러리를 집전체에 도포함으로써 행해진다. 사용되는 바인더나 도전성 분말은 동일한 것을 사용할 수 있으며, 또한 그들 사용량은 양극의 경우와 동일하다. 또한 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터에서는 양극 및 음극 모두 상기의 특정한 금속박으로 이루어지는 집전체를 사용해서 형성하는 것이 바람직하지만, 필요에 따라 양극 및 음극 중 어느 한쪽에만 사용해도 된다.

[0076] 또한 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터에서의 비프로톤성 유기용매 전해질 용액을 형성하는 비프로톤성 유기용매로서는, 예를 들면 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, γ-부틸로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 디옥소란, 염화메틸렌, 술포란 등을 들 수 있다. 나아가 이들 비프로톤성 유기용매의 2종 이상을 혼합한 혼합액을 이용할 수도 있다.

[0077] 또한 상기의 단일 혹은 혼합 용매에 용해시키는 전해질은 리튬이온을 생성할 수 있는 전해질이면 그 어떤 것도 이용할 수 있다. 이러한 전해질로서는 예를 들면 $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 등

을 들 수 있다. 상기 전해질 및 용매는 충분히 탈수된 상태로 혼합되어 전해질 용액으로 하는 것인데, 전해액 중의 전해질의 농도는 전해액에 의한 내부저항을 작게 하기 위해 적어도 0.1몰/1 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5~1.5몰/1의 범위 내로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0078] 또한 본 발명의 전형적인 실시예의 리튬이온 커패시터는 특히 띠형상의 양극과 음극을 세퍼레이터를 통해서 권회시키는 권회형 셀, 판형상의 양극과 음극을 세퍼레이터를 통해서 각 3층 이상 적층된 적층형 셀, 혹은 판형상의 양극과 음극을 세퍼레이트를 통한 각 3층 이상 적층물을 외장 필름 내에 봉입한 필름형 셀 등 대용량의 셀에 적합하다. 이들 셀의 구조는 국제공개 WO00/07255호 공보, 국제공개 WO03/003395호 공보, 일본국 공개특허 2004-266091호 공보 등에 의해 이미 알려져 있으며, 본 발명의 커패시터 셀도 이러한 기존의 셀과 동일한 구성으로 할 수 있다.

[0079] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않음은 물론이다.

[0080] 실시예 1

[0081] (음극 1의 제조법)

[0082] 두께 0.5㎜의 페놀 수지 성형판을 실리코니트(siliconit) 전기로 중에 넣고 질소분위기하에서 500℃까지 50℃/시간의 속도로 승온시키고, 또한 10℃/시간의 속도로 660℃까지 승온시킨 후 열처리를 행하여 PAS를 합성했다. 이렇게 해서 얻어진 PAS판을 디스크 밀(disc mill)로 분쇄함으로써 PAS 분체를 얻었다. 이 PAS 분체의 H/C비는 0.21이었다. 다음으로 상기 PAS 분체 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 80중량부에 용해한 용액을 충분히 혼합함으로써 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 두께 18㎛의 동박 한면에 고형분으로 해서 약 7㎎/㎠ 정도가 되도록 닥터블레이드를 이용해서 도포하고 건조, 프레스한 후 PAS 음극 1을 얻었다.

[0083] (양극 1의 제조법)

[0084] 시판의 비표면적이 1950㎡/g 활성탄 분말 100중량부와 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부에 용해한 용액을 충분히 혼합함으로써 슬러리를 얻었다. 상기 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 20㎛의 알루미늄박 한면에 고형분으로 해서 약 7㎎/㎠ 정도가 되도록 닥터블레이드를 이용해서 도포하고 건조, 프레스한 후 양극 1을 얻었다.

[0085] (양극 1의 단위 중량당 정전용량 측정)

[0086] 상기 양극을 1.5×2.0㎠ 사이즈로 잘라내어 평가용 양극으로 했다. 양극과 대극으로서 1.5×2.0㎠ 사이즈, 두께 200㎛의 금속 리튬을 두께 50㎛의 폴리에틸렌제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 모의(模擬) 셀을 만들었다. 참조극으로서 금속 리튬을 이용했다. 전해액으로서는 프로필렌카보네이트에 1몰/1의 농도로 $LiPF_6$을 용해한 용액을 이용했다.

[0087] 충전전류 1㎃로 3.6V까지 충전한 다음 정전압 충전을 행하고, 총 충전시간 1시간 후 1㎃로 2.5V까지 방전을 행했다. 3.5V~2.5V간의 방전시간으로부터 양극 1의 단위 중량당 정전용량을 구한 결과 92F/g이었다.

[0088] (음극 1의 단위 중량당 정전용량 측정)

[0089] 상기 음극을 1.5×2.0㎠ 사이즈로 4장 잘라내어 평가용 음극으로 했다. 이러한 음극을 사용하고, 또한 대극으로서 1.5×2.0㎠ 사이즈, 두께 200㎛의 금속 리튬을 두께 50㎛의 폴리에틸렌제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 모의 셀을 만들었다. 참조극으로서 금속 리튬을 이용했다. 전해액으로서는 프로필렌카보네이트에 1몰/1의 농도로 $LiPF_6$을 용해한 용액을 이용했다.

[0090] 충전전류 1㎃로 음극 활물질 중량에 대하여 280㎃h/g, 350㎃h/g, 400㎃h/g, 500㎃h/g분의 리튬이온을 충전한 다음 1㎃로 1.5V까지 방전을 행했다. 방전개시 1분 후의 음극 전위에서 0.2V 전위 변화하는 동안의 방전시간으로부터 음극 1의 단위 중량당 정전용량을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0091]

충전량(㎃h/g)	280	350	400	500
음극 1의 단위 중량당 정전용량(F/g)	308	468	661	758

[0092] 여기서의 충전량은 음극에 흐른 충전전류의 곱셈치를 음극 활물질 중량으로 나눈 값이며, 단위는 mAh/g이다.

[0093] (음극 2의 제조법)

[0094] LW:SW:W=1.3:0.65:0.136이고 두께 26㎛, 개구율 54%, 관통구멍의 내접원의 평균직경이 0.73㎜인 구리제 엑스펜디드 메탈(니혼킨조쿠코교 카부시키가이샤제)의 양쪽 면에 대하여, 상기 음극 1의 슬러리를 다이코터로 1m/분의 속도로 수직 도포해서 형성하고 프레스한 후 음극 전체의 두께(양쪽 면의 음극 전극층 두께와 엑스펜디드 메탈의 두께의 합계)가 152㎛인 음극 2를 얻었다.

[0095] (양극 2의 제조법)

[0096] 두께 50㎛, 개구율 30%이고 관통구멍의 내접원의 평균직경이 2㎛인 알루미늄제 전해 에칭박의 한면에 대하여, 상기 양극 1의 슬러리를 롤코터에 의해 5m/분의 속도로 수평 도포했다. 건조한 후 롤코터로 다른 한면에도 5m/분의 속도로 수평 도포했다. 건조한 후 프레스해서 양극 전체의 두께(양쪽 면의 양극 전극층 두께와 알루미늄박의 두께의 합계)가 310㎛인 양극 2를 얻었다.

[0097] (전극 적층유닛의 제작)

[0098] 두께 152㎛인 음극 2와, 두께 310㎛인 양극 2를 6.0×2.5㎠(단자 용접부를 제외함)로 잘라내어 세퍼레이트로서 두께 35㎛인 셀룰로오스/레이온 혼합 부직포를 이용해 양극 집전체, 음극 집전체의 단자 용접부가 각각 반대측이 되도록 배치하고, 양극, 음극의 대향면이 20층이 되도록 그리고 적층한 전극의 최외부 전극이 음극이 되도록 적층했다. 최상부와 최하부는 세퍼레이터를 배치시켜 4변을 테이프로 고정하고 양극 집전체의 단자 용접부(10장), 음극 집전체의 단자 용접부(11장)를 각각 폭 50㎜, 길이 50㎜, 두께 0.2㎜인 알루미늄제 양극단자 및 구리제 음극단자에 초음파 용접해서 전극 적층유닛을 얻었다. 한편 양극은 10장, 음극은 11장 이용했다. 양극 활물질 중량은 음극 활물질 중량의 1.4배이다.

[0099] (셀 1의 제작)

[0100] 리튬극으로서 금속 리튬박(82㎛, 6.0×7.5㎠, 200mAh/g 상당)을 두께 80㎛의 스테인리스 메쉬에 압착한 것을 이용하고 상기 리튬극을 최외부의 음극과 완전히 대향하도록 전극 적층유닛의 상부 및 하부에 각 1장 배치해 3극 적층유닛을 얻었다. 한편 리튬극 집전체의 단자 용접부(2장)는 음극단자 용접부에 저항 용접했다.

[0101] 상기 3극 적층유닛을 6.5㎜ 깊이로 드로우(draw)된 외장 필름의 내부에 설치하고 외장 라미네이트 필름으로 덮어 3변을 융착한 후, 전해액으로서 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트를 중량비로 3:4:1로 한 혼합 용매에 1몰/l의 농도로 $LiPF_6$을 용해한 용액을 진공 함침시킨 다음 나머지 1변을 융착시켜 필름형 리튬이온 커패시터를 4셀 조립했다. 한편 셀 내에 배치된 금속 리튬은 음극 활물질 중량당 400mAh/g 상당이다.

[0102] (셀의 초기평가)

[0103] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 결과, 금속 리튬이 모두 완전히 없어져 있었으므로, 음극 활물질의 단위 중량당에 660F/g 이상의 정전용량을 얻기 위한 리튬이온이 미리 도핑되었다고 판단했다. 음극의 정전용량은 양극의 정전용량의 7.2배가 된다.

[0104] (셀의 특성평가)

[0105] 2000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그런 다음 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행했다. 이어서 200mA의 정전류로 셀 전압이 1.9V가 될 때까지 방전했다. 이 3.6V-1.9V의 사이클을 반복하여 10회째의 방전에 있어서 셀용량 및 에너지 밀도를 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 단, 데이터는 3셀의 평균이다.

표 2

[0106]

	용량(mAh)	에너지밀도(Wh/l)	내부저항(mΩ)
실시예 1	195	12.2	8.5

[0107] 상기 측정 종료 후에 양극과 음극을 단락시켜 양극 전위를 측정한 결과, 0.95V(vs. Li/Li^+) 정도이고 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하였다. 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 및 양극 중 적어도 하나에 미리 리튬이온을 도핑시킴으로써 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬이온 커패시터가 얻어졌다.

[0108] [비교예 1]

[0109] (양극 3의 제조법)

[0110] LW:SW:W=1.0:0.52:0.143이고 두께 38㎛, 개구율 45%, 관통구멍의 내접원의 평균직경이 0.58㎜인 알루미늄제 엑스펜디드 메탈(니혼킨조쿠코교 카부시키가이샤제) 양쪽 면에 상기 양극 1의 슬러리를 다이코터로 1m/분의 속도로 수직 도공해서 형성하고, 건조하여 프레스한 후 양극 전체의 두께(양쪽 면의 양극 전극층 두께와 엑스펜디드 메탈의 두께의 합계)가 281㎛인 양극 3을 얻었다.

[0111] (셀 2의 제작)

[0112] 양극 3을 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 해서 필름형 리튬이온 커패시터를 각 4셀 조립했다. 한편 셀 내에 배치된 금속 리튬은 음극 활물질 중량당 400㎃h/g 상당이고, 양극 활물질 중량은 음극 활물질 중량의 1.4배이다.

[0113] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 결과, 금속 리튬은 모두 완전히 없어져 있었으므로, 음극 활물질의 단위 중량당에 660F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이온이 미리 충전 도핑되었다고 판단했다. 음극의 정전용량은 양극의 정전용량의 7.2배가 된다.

[0114] 2000㎃의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그런 다음 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행했다. 이어서 200㎃의 정전류로 셀 전압이 1.9V가 될 때까지 방전했다. 이 3.6V-1.9V의 사이클을 반복하여 10회째의 방전에 있어서 셀용량 및 에너지 밀도를 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 단, 데이터는 3셀의 평균이다.

표 3

[0115]

	용량(㎃h)	에너지밀도(Wh/l)	내부저항(mΩ)
비교예 1	182	12.0	20.2

[0116] 상기 측정 종료 후에 양극과 음극을 단락시켜 양극의 전위를 측정한 결과, 0.95V(vs. Li/Li^+) 정도이고 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하였다. 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 및 양극 중 적어도 하나에 미리 리튬이온을 도핑시킴으로써 높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온 커패시터가 얻어졌으나, 내부저항은 실시예 1보다도 큰 값이 되었다. 또한 실시예 1과 같이 관통구멍의 내접원의 평균직경이 100㎛ 이하인 전해 에칭박을 사용한 양극은 도공속도가 빠르고 생산성이 뛰어나는 것을 알 수 있다.

[0117] [비교예 2]

[0118] (양극 4의 제조법)

[0119] LW:SW:W=1.0:0.52:0.143이고 두께 38㎛, 개구율 45%, 관통구멍의 내접원의 평균직경이 0.58㎜인 알루미늄제 엑스펜디드 메탈(니혼킨조쿠코교 카부시키가이샤제) 양쪽 면에 비수(非水)계의 카본계 도전 도료(Acheson(Japan) Ltd.:EB-815)를 스프레이 방식으로 코팅하고 건조함으로써 도전층이 형성된 양극용 집전체를 얻었다. 전체 두께(집전체 두께와 도전층 두께의 합계)는 52㎛이며 관통구멍은 거의 도전 도료에 의해 폐색(閉塞)되었다. 상기 양극 1의 슬러리를 2m/분의 속도로 롤코터로 상기 양극 집전체의 한면에 수평 도공하여 성형하고, 건조한 후 롤코터로 다른 한면에도 2m/분의 속도로 수평 도공하여 건조하고 프레스한 후 양극 전체의 두께(양쪽 면의 양극 전극층 두께와 양쪽 면의 도전층 두께와 엑스펜디드 메탈 두께의 합계)가 312㎛인 양극 4를 얻었다.

[0120] (셀 3의 제작)

[0121] 양극 4를 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 해서 필름형 리튬이온 커패시터를 각 4셀 조립했다. 한편 셀 내에 배치된 금속 리튬은 음극 활물질 중량당 400mAh/g 상당이고, 양극 활물질 중량은 음극 활물질 중량의 1.4배이다.

[0122] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 결과, 금속 리튬은 모두 완전히 없어져 있었으므로, 음극 활물질의 단위 중량당에 660F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이온이 미리 도핑되었다고 판단했다. 음극의 정전용량은 양극의 정전용량의 7.2배가 된다.

[0123] 2000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그런 다음 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행했다. 이어서 200mA의 정전류로 셀 전압이 1.9V가 될 때까지 방전했다. 이 3.6V-1.9V의 사이클을 반복하여 10회째의 방전에 있어서 셀용량 및 에너지 밀도를 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 단, 데이터는 3셀의 평균이다.

표 4

[0124]

	용량(mAh)	에너지밀도(Wh/l)	내부저항(mΩ)
비교예 2	192	12.0	9.1

[0125] 상기 측정 종료 후에 양극과 음극을 단락시켜 양극의 전위를 측정한 결과, 0.95V(vs. Li/Li^+) 정도이고 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하였다. 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 및 양극 중 적어도 하나에 미리 리튬이온을 도핑시킴으로써 높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온 커패시터가 얻어졌다. 또한 양극 집전체로서는 비교예 1과 동일한 알루미늄제 엑스펜디드 메탈을 이용했는데, 도전 도료에 의해 도전층을 형성함으로써 내부저항은 비교예 1보다도 대폭으로 저감되었으나, 도전층을 형성하기 위한 언더코팅 공정이 필요하기 때문에 실시예 1보다도 생산성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0126] 실시예 2

[0127] (양극 5의 제조법)

[0128] 전해 콘덴서에 이용되는, 전해 에칭에 의해 표면에 요철을 부여한 두께 50㎛의 알루미늄박에 레이저로 50㎛의 관통구멍을 뚫었다. 관통구멍의 내접원의 평균직경은 50㎛였다. 이러한 알루미늄박의 개구율은 30%였다. 상기 다공성 알루미늄박에 대하여, 상기 양극 1의 슬러리를 롤코터로 상기 다공화 알루미늄박의 한면에 5m/분의 속도로 수평 도공해서 형성하고 건조한 후, 롤코터로 다른 한면에도 5m/분의 속도로 수평 도공하여 건조한 다음 프레스해서 양극 전체의 두께(양쪽 면의 양극 전극층 두께와 양극 집전체 두께의 합계)가 295㎛인 양극 5를 얻었다.

[0129] (셀 4의 제작)

[0130] 양극 5를 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 해서 필름형 리튬이온 커패시터를 각 4셀 조립했다. 한편 셀 내에 배치된 금속 리튬은 음극 활물질 중량당 400mAh/g 상당이고, 양극 활물질 중량은 음극 활물질 중량의 1.4배이다.

[0131] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 결과, 금속 리튬은 모두 완전히 없어져 있었으므로, 음극 활물질의 단위 중량당에 660F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이온이 미리 도핑되었다고 판단했다. 음극의 정전용량은 양극의 정전용량의 7.2배가 된다.

[0132] 2000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그런 다음 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행했다. 이어서 200mA의 정전류로 셀 전압이 1.9V가 될 때까지 방전했다. 이 3.6V-1.9V의 사이클을 반복하여 10회째의 방전에 있어서 셀용량 및 에너지 밀도를 평가했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 단, 데이터는 3셀의 평균이다.

표 5

[0133]

	용량(mAh)	에너지밀도(Wh/l)	내부저항(mΩ)
실시예 2	193	12.4	9.0

[0134] 상기 측정 종료 후에 양극과 음극을 단락시켜 양극 전위를 측정한 결과, 0.95V(vs. Li/Li^+) 정도이고 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하였다. 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 및 양극 중 적어도 하나에 미리 리튬이온을 도핑시킴으로써 높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온 커패시터가 얻어졌다. 또한 레이저에 의해 내접원의 평균직경이 50㎛인 관통구멍을 부여한 집전체를 이용해도 간이한 도공방법이 가능하며, 도공속도도 높일 수 있어 생산성이 높아지므로 바람직하다.

[0135] 다공박에 정밀도 있게 도공하는 경우, 비교예 1에 나타낸 양극 3의 제조법과 같이, 다이코터를 이용해서 수직방향으로 집전박을 흐르게 하는 방식이나, 비교예 2에 나타낸 바와 같이 일단 도전성 도료를 이용해 스프레이 방식이나 다이코터에 의한 수직 도공에 의해 관통구멍을 도전층에 의해 폐색시켜 컴마코터에 의한 수평 도공이 일반적이었다. 그러나 이 방식은 도공기의 높이가 건물의 제한을 받고, 자중(自重)에 의해 집전체가 끊어지기 쉽기 때문에 건조 존을 길게 할 수 없고, 도공속도가 느린 결점이 있었다. 한편 실시예 1 및 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 관통구멍의 내접원의 평균직경이 0.5~100㎛로 작은 집전체를 이용한 경우, 집전체의 한면에 슬러리를 도공한 때에도 이면에의 슬러리의 샘이 없기 때문에 컴마코터에 의한 수평 도공이 가능해진다. 게다가 도공속도를 높이는 것이 가능해져 생산성이 훨씬 향상하기 때문에 바람직하다. 또한 전해 에칭에 의한 관통구멍의 부여는 집전체 표면적이 높아지기 때문에 미리 도전층을 형성시키지 않아도 내부저항이 낮은 셀이 얻어지므로 더욱 바람직하다.

[0136] 실시예 3

[0137] (음극 3의 제조법)

[0138] 두께 18㎛의 동박(니혼세이하쿠 카부시키가이샤제)에 레이저로 내접원의 평균직경이 80㎛인 관통구멍을 뚫고, 음극 집전체로서의 개구율이 30%인 다공화 동박을 얻었다. 상기 다공화 동박에 대하여, 상기 음극 1의 슬러리를 롤코터로 상기 다공화 동박의 한면에 5m/분의 속도로 수평 도공해서 형성하고 건조한 후, 롤코터로 다른 한면에도 5m/분의 속도로 수평 도공하여 건조한 다음 프레스해서 음극 전체의 두께(양쪽 면의 음극 전극층 두께와 음극 집전체 두께의 합계)가 151㎛인 음극 3을 얻었다.

[0139] (셀 5의 제작)

[0140] 음극 3을 이용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 해서 필름형 리튬이온 커패시터를 각 4셀 조립했다. 한편 셀 내에 배치된 리튬금속은 음극 활물질 중량당 400mAh/g 상당이고, 양극 활물질 중량은 음극 활물질 중량의 1.4배이다.

[0141] 셀 조립 후 20일간 방치한 후에 1셀 분해한 결과, 금속 리튬은 모두 완전히 없어져 있었으므로, 음극 활물질의 단위 중량당에 660F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이온이 미리 도핑되었다고 판단했다. 음극의 정전용량은 양극의 정전용량의 7.2배가 된다.

[0142] 2000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그런 다음 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행했다. 이어서 200mA의 정전류로 셀 전압이 1.9V가 될 때까지 방전했다. 이 3.6V-1.9V의 사이클을 반복하여 10회째의 방전에 있어서 셀용량 및 에너지 밀도를 평가했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 단, 데이터는 3셀의 평균이다.

표 6

[0143]

	용량(mAh)	에너지밀도(Wh/l)	내부저항(mΩ)
실시예 3	196	12.3	8.2

[0144] 상기 측정 종료 후에 양극과 음극을 단락시켜 양극의 전위를 측정한 결과, 0.95V(vs. Li/Li^+) 정도이고 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하였다. 양극과 음극을 단락시켰을 때의 양극 전위가 2.0V(vs. Li/Li^+) 이하가 되도록 음극 및 양극 중 적어도 하나에 미리 리튬이온을 도핑시킴으로써 높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온 커패시터가 얻어졌다.

[0145] 양극 및 음극 모두 관통구멍의 내접원의 평균직경이 0.5~100㎛로 작은 집전체를 이용함으로써 양쪽 극의 생산성이 향상하므로 더욱 바람직하다.

[0146] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시형태를 참조해서 설명했으나, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 각종 변경이나 수정을 더할 수 있다는 것은 당업자에게 명백한 일이다.

[0147] 본 출원은 2005년 11월 14일 출원인 일본국 특허출원(특원 2005-329455)에 기초하는 것으로, 그 내용은 여기에 참조로서 포함된다.

산업상 이용 가능성

[0148] 본 발명의 리튬이온 커패시터는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 구동용 또는 보조용 축전원으로서 매우 유효하다. 또한 전동자전거, 전동휠체어 등의 구동용 축전원, 태양 에너지나 풍력발전 등의 각종 에너지 축전장치, 혹은 가정용 전기기구의 축전원 등으로서 바람직하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 실시예 1에서 사용한 커패시터 셀의 구조를 나타내는 개략도이다.

[0033] [부호의 설명]

[0034] 1 양극

[0035] 1' 집전체(양극)

[0036] 2 음극

[0037] 2' 집전체(음극)

[0038] 3 세퍼레이터(separator)

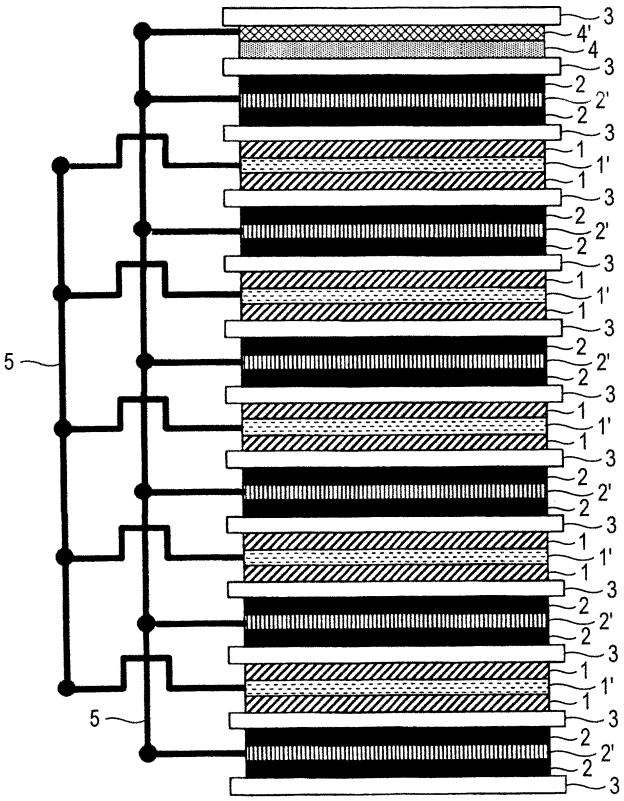
[0039] 4 리튬금속(리튬이온 공급원)

[0040] 4' 집전체(리튬금속)

[0041] 5 도선

도면

도면1


3
4'
4
3
2
2'
2
3
1
1'
1
3
2
2'
2
3
1
1'
1
3
2
2'
2
3
1
1'
1
3
2
2'
2
3
1
1'
1
3
2
2'
2
3
1
1'
1
3
2
2'
2
3
5
5