



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월17일

(11) 등록번호 10-1545116

(24) 등록일자 2015년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/24 (2013.01)  
 H01G 11/34 (2013.01) H01G 11/44 (2013.01)  
 H01G 11/50 (2013.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
 H01M 4/587 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/06 (2013.01)  
 H01G 11/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7007868

(22) 출원일자(국제) 2013년08월30일

심사청구일자 2015년03월27일

(85) 번역문제출일자 2015년03월27일

(65) 공개번호 10-2015-0039885

(43) 공개일자 2015년04월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/073350

(87) 국제공개번호 WO 2014/034859

국제공개일자 2014년03월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-190708 2012년08월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR100264400 B1

JP2011029197 A

JP2008247643 A

(73) 특허권자

가부시끼가이샤 구레하

일본 도쿄도 주오구 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고

가부시끼가이샤 구라레

일본국 오카야마켄 구라시키시 사카즈1621

구라레 케미칼 가부시끼가이샤

일본 오카야마켄 비젠시 즈루미 4342

(72) 발명자

소노베, 나오히로

일본 1038552 도쿄도 주오구 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내

다다, 야스히로

일본 1038552 도쿄도 주오구 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 황승희

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 목적은, 식물 유래의 차를 원료로 하여, 칼륨 원소 및 철 원소가 충분히 탈회된 평균 입자 직경이 작은 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법, 및 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 제공하는 것이다. 상기 과제는, (1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu$ m의 식물 유래의 차를, 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}$ C 내지 1250 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 기상 탈회 공정, (2) 기상 탈회된 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}$ C 미만에서 소성하는 공정을 포함하는 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m인 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에 의해 해결할 수 있다.

(52) CPC특허분류

**H01G 11/34** (2013.01)  
**H01G 11/44** (2013.01)  
**H01G 11/50** (2013.01)  
**H01M 10/0525** (2013.01)  
**H01M 4/587** (2013.01)  
**Y02T 10/7011** (2013.01)

(72) 발명자

**마스코, 지로**

일본 1038552 도쿄도 주오꾸 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내

**고마츠, 하지메**

일본 1038552 도쿄도 주오꾸 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내

**아리마, 준이치**

일본 7050025 오카야마켄 비젠시 즈루미 4342반치 구라레 케미칼 가부시끼가이샤 내

**오가와, 아키히**

일본 7050025 오카야마켄 비젠시 즈루미 4342반치 구라레 케미칼 가부시끼가이샤 내

**고야쿠마루, 겐이치**

일본 7050025 오카야마켄 비젠시 즈루미 4342반치 구라레 케미칼 가부시끼가이샤 내

**오즈카, 기요토**

일본 7050025 오카야마켄 비젠시 즈루미 4342반치 구라레 케미칼 가부시끼가이샤 내

**이와사키, 히데하루**

일본 7100801 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045 반치노 1 가부시끼가이샤 구라레 내

**조, 준상**

일본 7100801 오카야마켄 구라시키키시 사카즈 2045 반치노 1 가부시끼가이샤 구라레 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu\text{m}$ 의 식물 유래의 차(char)를, 염소 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}\text{C}$  내지 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 얻어지는 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하, 및 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하가 되도록 열처리하는 기상 탈회 공정,  
 (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및  
 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}\text{C}$  미만에서 소성하는 공정을 포함하는, 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu\text{m}$ 인 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 입자 직경 1 $\mu\text{m}$  이하의 입자를 3.0체적% 이하로 제거하는 공정을 분쇄 공정 (2)와 동시에, 또는 분쇄 공정 (2)보다 후에 포함하는, 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법.

**청구항 3**

(1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu\text{m}$ 의 식물 유래의 차를, 염소 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}\text{C}$  내지 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 얻어지는 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하, 및 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하가 되도록 열처리하는 기상 탈회 공정,  
 (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및  
 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}\text{C}$  미만에서 소성하는 공정에 의해 제조되는, 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu\text{m}$  및 비표면적이 175 $\text{m}^2/\text{g}$  미만인, 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 입자 직경 1 $\mu\text{m}$  이하의 입자를 3.0체적% 이하로 제거하는 공정을 분쇄 공정 (2)와 동시에, 또는 분쇄 공정 (2)보다 후에 포함하는, 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료.

**청구항 5**

제3항에 있어서, 비표면적이 20 내지 150 $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하, 및 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하인 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료.

**청구항 6**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 탄소질 재료를 포함하는 리튬 이온 캐패시터 부극 전극.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 리튬 이온 캐패시터 부극 전극은, 금속 집전판에 대하여 활물질층이 편면 또는 양면에 존재하고, 편면의 활물질층의 두께가 80 $\mu\text{m}$  이하인, 리튬 이온 캐패시터 부극 전극.

**청구항 8**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 부극용 탄소질 재료를 포함하는 리튬 이온 캐패시터.

**청구항 9**

제6항에 기재된 부극 전극을 포함하는 리튬 이온 캐패시터.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 식물 유래의 30 $\mu$ m 이하의 부극용 탄소질 재료를 공업적이면서 또한 대량으로 제조할 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터, 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 모바일 단말 기기의 구동 전원으로서, 높은 에너지 밀도를 갖고, 고용량의 리튬 이온 이차 전지가 널리 이용되고 있다. 또한, 종래의 EDLC(전기 이중층 캐패시터)에 대하여 몇 배의 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 캐패시터의 개발도 활발히 행해지고 있다. 비수용매계 이차 전지의 부극재로서는 탄소질 재료가 사용되고 있고, 특히 에너지 밀도가 높은 점에서 흑연성 탄소질 재료(그래파이트)가 범용되고 있다.

[0003] 최근 들어, 새롭게 전기 자동차(EV)나 내연 엔진과 모터를 조합한 하이브리드형 전기 자동차(HEV) 등의 전기 자동차용의 클린 에너지원으로서, 소형이며 고에너지를 저장 가능한 리튬 이온 전지나 리튬 이온 캐패시터의 개발이 행해지고 있어, 차량 탑재용의 차세대 이차 전지로서 기대되고 있다. 그러나, 이러한 차량 탑재용 이차 전지는 민생 용도와 비교하여 사용 조건이 엄격하고, 고에너지 밀도의 요구뿐만 아니라, 충방전 용량이나 사이클 수명의 향상, 특히 실온 하에서의 입출력 특성이 높은 것, 나아가 한냉지에서의 엔진 시동의 필요성으로부터 저온 하의 단시간에서의 출력 특성, 즉 저온 하의 저저항화까지 요구된다. 그로 인해, 흑연성 탄소질 재료는 에너지 밀도는 우수하지만, 높은 결정성 때문에 입출력 특성이 떨어지고, 특히 저온에서는 리튬 금속이 석출될 위험성이 있는 등의 문제점이 지적되고 있다. 이에 반해, 난흑연성 탄소질 재료(하드 카본)는 저온에서도 입출력 특성이 우수하고, 과충전 하에서도 리튬 금속 석출의 위험성이 적은 특징을 갖고, 또한 리튬 도핑량에 따라서 전위가 변화하는 특성으로부터 SOC(전지의 충방전 상태) 관리가 용이하다는 등의 우수한 특성을 갖고 있어, 차량 탑재용 차세대 이차 전지의 부극 재료로서 개발이 진행되고 있다.

[0004] 예를 들어, 일본 특허 제4023504호 공보(특허문헌 1)에는, Na, K, Ca, Mg, Al, Si의 금속 원소, 인 및 황을 원소 환산의 합계로 0.2 내지 20중량% 함유하는 식물성 고분자 유래 탄소질 재료를 함유하는 비수 전해액 이차 전지용 부극 재료가 제안되어 있다.

[0005] 이 문헌에서는, 식물성 고분자 유래의 탄소질 재료에 상기 금속 원소를 함유시킴으로써, 탄소질 재료의 결정성을 저하시켜서 난흑연화하고 있다. 그러나, 이 탄소질 재료는 금속 원소의 함유량이 많기 때문에, 전지 특성에 악영향을 미칠 뿐 아니라 탄소질 재료의 결정성 및 세공의 균일성도 낮다.

[0006] 한편, 일본 특허 공개 (평)6-89721호 공보(일본 특허 제3399015호 공보; 특허문헌 2)에는, 탄소 전구체를 발생시키는 휘발 성분이 반응계 외로 제거되는 분위기 하에서, 600 $^{\circ}$ C 소성하여 얻어지는 난흑연화성 탄소질 재료이며, 적층 구조를 취하는 탄소 원자의 중량비 Ps가 0.59보다 작거나, 스택킹 인덱스(stacking index) SI가 0.76보다 작은 부극 재료가 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 (평)9-161801호 공보(일본 특허 제3719790호 공보; 특허문헌 3)에는, 야자껍질, 왕겨, 활엽수, 침엽수 및 대나무에서 선택된 식물 유래의 유기물을 탄소화하여 얻어지는 탄소질 재료이며, 세공 직경 0.003 내지 5 $\mu$ m의 세공 용적이 0.55mL/g 이상, BET 비표면적이 100m<sup>2</sup>/g 이하, 평균 입자 직경이 5 내지 100 $\mu$ m인 비수용매계 이차 전지의 전극용 탄소질 재료가 개시되어 있다. 그러나 이러한 탄소질 재료는 진공 하에서 소성하고 있어, 휘발물을 적극적으로 제거한 흔적이 세공으로서 너무 발달되어 있기 때문에, 비가역 용량의 증가나 사이클 특성의 저하를 야기한다.

[0007] 따라서, 난흑연화성 탄소 재료의 세공 입구 직경을 조정한 부극용 탄소 재료가 검토되어 있으며, 일본 특허 공개 (평)7-230803호 공보(일본 특허 제2844302호 공보; 특허문헌 4)에는 리튬 이차 전지용 탄소 부극재에 있어서, 탄소 부극재를 구성하는 난흑연화성 탄소의 미립자 표면의 세공 입구 직경을, 리튬 이차 전지의 전해액 내의 리튬 이온이 통과 가능하고, 또한 전해액 내의 유기 용매가 실질적으로 통과 불능인 직경으로 한 리튬 이차 전지용 탄소 부극재가 개시되어 있다. 이 문헌에서는, 난흑연화성 탄소의 표면에 열분해 탄소를 석출시킴으로써 유기 용매에 대한 흡착력을 저하시켜 방전 용량을 향상시키고 있다. 또한, 실시예에서는 야자껍질 차(char)를 염산으로 탈알칼리 처리한 후에 소성하여 얻어진 난흑연화성 탄소를, 가열하면서 톨루엔을 포화한 질소 가스와 함께 흡입으로써, 표면에 열분해 탄소를 석출시키고 있다. 이 부극용 탄소질 재료는 비가역 용량이 저감되어 있지만, 저온 하에서는 탄소 재료 자체에서 기인한 큰 내부 저항 증가가 발생하기 때문에, 단시간에

충분한 출력 특성을 얻을 수 없다.

[0008] 또한, 비가역 용량이 작고, 또한 출력 특성이 우수한 부극 재료로서, 일본 특허 공개 제2007-42571호 공보(특허 문헌 5)에는, XRD 측정에 의해 구해지는 탄소 002면의 면 간격(d002)이 0.340 내지 0.390nm인 리튬 이차 전지 부극용 탄소 입자이며, He 진밀도가 1.40 내지 2.00g/cc, CO<sub>2</sub> 흡착량이 0.01 내지 500cc/g인 리튬 이차 전지 부극용 탄소 입자가 제안되어 있다. 이 탄소 재료에서는, 특정한 페놀 유도체를 구조에 포함하는 수지를 소성하여 미세한 세공을 거의 갖지 않는 탄소 입자로 함으로써, 비가역 용량을 저하시키고 있다. 그러나 이 탄소 재료에서도 저온에서의 입출력 특성은 충분하지 않다. 또한, 세공의 감소에 의해 충방전 용량이 저하된다.

[0009] 또한, 국제 공개 제2005/98999호(특허문헌 6)에는, 가교 처리를 실시한 석유계 또는 석유계 타르를 특정한 조건에서 소성함으로써 얻어지는 탄소질 재료이며, 평균 층면 간격(d002)이 0.355 내지 0.400nm, 진밀도가 1.50 내지 1.60g/cm<sup>3</sup>이며, 대전류에서의 입출력 특성이 우수한 비수전해질 이차 전지용 부극 재료가 개시되어 있다. 그러나, 이 탄소 재료도 저온에서의 입출력 특성은 충분하지 않다. 또한, 특허문헌 5 및 6의 탄소 재료는 화석 자원으로부터 제조되는 합성 고분자를 주성분으로 하기 때문에, 지구 환경의 보전이라는 관점에서도 식물성 재료와 같은 바이오 매스 원료로의 대체도 요구되고 있다.

[0010] 한편, 상기 전기 이중층 캐패시터는 1 충전당 방전 용량은 리튬 이온 이차 전지와 비교하면 작지만, 순간적인 충방전 특성이 우수하다. 또한, 수만 사이클의 충방전을 행할 수 있어, 유지 보수 불요라는 특성을 구비하고 있다. 최근 들어, 리튬 이온 이차 전지와 전기 이중층 캐패시터의 축전 원리를 조합한 하이브리드 캐패시터가 개발되고 있다(특허문헌 9). 이러한 하이브리드 캐패시터에 있어서는 부극에 리튬 이온을 흡장 및 담지(도핑)시키는데, 이 부극으로 난후연화성 탄소 재료가 기대되고 있다.

[0011] 본 발명자들은, 식물 유래의 유기물을 탄소원으로서 사용한 부극용 탄소질 재료가 다량의 활물질을 도핑하는 것이 가능하므로, 부극 재료로서 유망함을 알아냈다(특허문헌 3 및 7). 그러나, 부극용 탄소질 재료의 탄소원으로서 식물 유래의 유기물을 사용한 경우, 유기물 원료 중에 존재하는 칼륨 원소가, 부극으로서 사용되는 탄소질 재료의 도핑 및 탈도핑 특성에 바람직하지 않은 영향을 미치고 있었다. 이 문제를 해결하기 위해서, 특허문헌 7에서는 식물 유래의 유기물을 산 세정에 의한 탈회 처리(이하, 액상 탈회라고 칭함)함으로써, 칼륨 원소의 함유량을 저감시키는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 7). 즉, 식물 유래의 유기물을 탄소원으로서 사용하는 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에서는 탈회 처리가 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-128133호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)6-89721호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 (평)9-161801호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 (평)7-230803호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2007-42571호 공보
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제2005/98999호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 (평)10-21919호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2000-281325호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2006-303330호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0013] 상기 특허문헌 7에는, 액상 탈회에 있어서 탈회 시의 피처리물의 입자 직경이 크면 탈회율이 현저하게 저하되기 때문에, 탄소질 재료의 입자 직경이 100 $\mu$ m 이하인 것이 바람직한 것으로 개시되어 있고, 특허문헌 7의 실시예에

서는, 실제로는 25 $\mu$ m의 탄소질 재료 전구체를 사용하여 염산을 사용한 액상 탈회 처리에 의해 칼륨 함유량이 100ppm 이하인 탄소 전구체를 얻고 있다. 한편, 액상 탈회에서는 회분(본 명세서에서 「회분」이란, 부극용 탄소 재료의 원료에 포함되거나, 또는 제조 과정에서 혼입된 탄소, 수소, 산소, 질소 이외의 원소를 포함하는 물질을 말함) 용출된 용액을 여과에 의해 제거할 필요가 있다. 그러나, 평균 입자 직경이 작아지면, 여과 시에 탄소 전구체의 충전층 내를 세정수가 투과하는데 장시간을 필요로 하기 때문에, 단시간에 효율적으로 용액을 제거하는 것이 매우 곤란하였다. 그리고 가령 용액을 제거할 수 있었다고 해도, 비용이 높아져서, 공업적으로는 액상 탈회를 사용하여 평균 입자 직경 20 $\mu$ m 미만의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조의 실용화가 곤란하였다.

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 식물 유래의 차를 원료로 해서, 칼륨 및 철 등의 원소가 충분히 탈회된 평균 입자 직경이 작은 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법, 및 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0015] 본 발명자들은, 식물 유래의 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에 있어서, 공업적으로 사용할 수 있는 탈회 방법에 대해서 예의 연구한 결과, 놀랍게도 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}$ C 내지 1250 $^{\circ}$ C에서 열처리(이하, 「기상 탈회」라고 칭하는 경우가 있음)함으로써, 칼륨을 제거하는 것이 가능하고, 이 기상 탈회 방법을 사용함으로써, 식물 유래의 부극용 탄소질 재료를 공업적이면서도 또한 대량으로 제조할 수 있음을 알아내었다.

[0016] 또한, 본 발명자들은 액상 탈회 및 기상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료를 부극으로서 사용한 리튬 이온 캐패시터의 성능을 검토하는 단계에서, 기상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료를 사용한 경우에 도핑 특성 및 탈도핑 특성이 우수한 경향이 있음을 알아내었다. 본 발명자들은 액상 탈회 및 기상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료에 대하여 검토한 결과, 기상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료는 액상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료와 비교하여, 철 원소의 제거율이 10배 이상 우수한 것을 알아내었다. 철 원소가 산화철로서 탄소 중에 존재하면 산화철에 리튬의 삽입 등의 반응이 일어나, 도핑 특성 및 탈도핑 특성에 바람직하지 않은 영향을 제공하는 것을 생각할 수 있다. 또한 산화철이 금속 철까지 환원되어, 그때에 불순물이 생성될 가능성이 있다. 또한, 탄소 중에 금속 철로서 존재하는 경우, 또는 전해액에 용출되어 금속이 재석출된 경우에는, 미소 단락을 야기하여 전지의 온도가 상승할 가능성이 있다. 기상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료는 철 원소의 제거에 있어서 우수하고, 따라서 액상 탈회에 의해 얻어진 탄소질 재료와 비교하면 도핑 특성 및 탈도핑 특성이 우수하고, 또한 안전성이 담보된 리튬 이온 캐패시터를 제작할 수 있을 것이라 생각된다.

[0017] 또한, 본 발명의 부극용 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터는, 석유 피치 유래의 탄소질 재료와 비교하면 우수한 입출력 특성 및 저온 시의 저항이 낮았다.

[0018] 본 발명은 이러한 지견에 기초하는 것이다.

[0019] 따라서, 본 발명은

[0020] [1] (1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu$ m의 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}$ C 내지 1250 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 기상 탈회 공정, (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}$ C 미만에서 소성하는 공정을 포함하는 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m인 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법,

[0021] [2] 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자를 3.0체적% 이하로 제거하는 공정을 분쇄 공정 (2)와 동시에, 또는 분쇄 공정 (2)보다 후에 포함하는, [1]에 기재된 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법,

[0022] [3] (1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu$ m의 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}$ C 내지 1250 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 기상 탈회 공정, (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}$ C 미만에서 소성하는 공정에 의해 제조되는 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m 및 비표면적이 175m<sup>2</sup>/g 미만인 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료,

[0023] [4] 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자를 3.0체적% 이하로 제거하는 공정을 분쇄 공정 (2)와 동시에, 또는 분쇄 공정 (2)보다 후에 포함하는, [3]에 기재된 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료,

[0024] [5] 비표면적이 20 내지 150m<sup>2</sup>/g이며, 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하, 및 철 원소 함유량이 0.02중량% 이

하인 것을 특징으로 하는, [3] 또는 [4]에 기재된 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료,

- [0025] [6] [3] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 탄소질 재료를 포함하는 리튬 이온 캐패시터 부극 전극,
- [0026] [7] 리튬 이온 캐패시터 부극 전극은, 금속 집전판에 대하여 활물질층이 편면 또는 양면에 존재하고, 편면의 활물질층의 두께가 80 $\mu\text{m}$  이하인, [6]에 기재된 리튬 이온 캐패시터 부극 전극,
- [0027] [8] [3] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 부극용 탄소질 재료를 포함하는 리튬 이온 캐패시터, 또는
- [0028] [9] [6] 또는 [7]에 기재된 부극 전극을 포함하는 리튬 이온 캐패시터
- [0029] 에 관한 것이다.

[0030] 또한, 특허문헌 8에는 트리할로메탄 및 부식산의 흡착성이 높은 활성탄이 개시되어 있고, 강열 잔분이 3중량% 이상인 탄소질 재료를, 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 기류 중에서 열처리하는 것이 기재되어 있다. 그리고 이 열처리에 의해, 탄소질 표면에 트리할로메탄 및 부식산의 흡착에 적합한 세공 구조가 형성되는 것이라 추정되고 있다.

[0031] 여기서, 특허문헌 8에 기재된 열처리는 본 발명에서의 기상 탈회와 동일하게 할로겐 화합물을 사용하는 것인데, 특허문헌 8에서의 열처리는, 실시예로부터, 할로겐화물의 혼합 비율이 20%로 많아, 500 $^{\circ}\text{C}$  이하 또는 1300 $^{\circ}\text{C}$  이상에서의 열처리에서는 계속되는 부활 처리에 의해 트리할로메탄 흡착량이 낮아진다는 기재로부터, 탄소질의 표면에 세공을 형성시키고, 또한 부활 처리에 의해 1000 $\text{m}^2/\text{g}$  이상의 비표면적을 갖는 트리할로메탄 및 부식산의 흡착성이 높은 활성탄을 제조하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명에서의 기상 탈회와는 그 목적을 달리하는 것이다. 또한, 특허문헌 8에서 제조되는 것은 유해 물질의 흡착에 사용하는 비표면적이 큰 활성탄이다. 따라서, 리튬 이온 캐패시터에 사용하는 비표면적이 작은 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 기술분야와, 특허문헌 8에 기재된 발명의 기술분야는 상이한 것이다.

[0032] 또한, 본 발명에서의 기상 탈회는 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료로서의 전기적 특성을 개선시키기 위한 처리이다. 한편, 특허문헌 8에는 상기한 열처리에 의해, 트리할로메탄 및 부식산의 흡착성이 향상되는 것은 기재되어 있지만, 탄소질 재료의 부극으로서의 전기적 특성이 개선되는 것은 개시나 시사도 되어 있지 않아, 할로겐 화합물에 의한 열처리에 의해 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료로서의 전기적 특성이 우수한 탄소질 재료가 얻어진다는 것은 놀랄 만한 일이다.

**발명의 효과**

[0033] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에 의하면, 부극용 탄소질 재료의 부극으로서의 전기적 특성에 있어서 우수한 식물 유래의 부극용 탄소질 재료를 공업적이면서 또한 대량으로 얻을 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 칼륨 원소 및 철 원소가 효율적으로 제거된 식물 유래의 부극용 탄소질 재료이며, 입출력 특성이 우수하고, 저온 시의 저항이 낮은 리튬 이온 캐패시터를 제조할 수 있는 부극용 탄소질 재료를 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 평균 입자 직경이 작은 탄소질 재료를 공업적이면서 또한 대량으로 얻을 수 있기 때문에, 두께가 얇은 리튬 이온 캐패시터 부극을 제조하는 것이 가능하다. 즉, 부극의 저항을 작게 하는 것이 가능하며, 급속 충전 가능하고, 또한 비가역 용량이 낮아 출력 특성이 우수한 리튬 이온 캐패시터를 만들 수 있다. 이와 같이 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터는, 석유 피치 유래의 탄소질 재료와 비교하면 우수한 출력 특성 및 사이클 특성을 나타내는데, 부극용 탄소질 재료로부터 입자 직경 1 $\mu\text{m}$  이하의 입자를 제거함으로써, 또한 비가역 용량이 낮은 리튬 이온 캐패시터를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료에 의하면, 비표면적이 175 $\text{m}^2/\text{g}$  미만임으로써 셀의 교류 저항값을 작게 할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] <1> 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법
- [0035] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법은, (1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu\text{m}$ 의 식물 유래의 차를, 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500 $^{\circ}\text{C}$  내지 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하는 기상 탈회 공정, (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100 $^{\circ}\text{C}$  미만에서 소성하는 공정을 포함하는, 평균 입자 직경 3 내지 30 $\mu\text{m}$ 의 탄소질 재료의 제조 방법이다. 또한, 본 발명의 제조 방법은, 입자 직경 1 $\mu\text{m}$  이하의 입자를 3.0체적% 이하로 제거하는 공정을 분

쇄 공정 (2)와 동시에, 또는 분쇄 공정 (2)보다 후에 포함할 수 있다.

- [0036] (식물 유래의 차)
- [0037] 본 발명에 사용할 수 있는 식물 유래의 차(탄소질 전구체)에 있어서, 원료가 되는 식물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 야자껍질, 커피 원두, 차잎, 사탕수수, 과실(귤 또는 바나나), 짚, 활엽수, 침엽수, 대나무 또는 왕겨를 들 수 있다. 이들 식물을 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있는데, 특히 대량으로 입수 가능한 점에서 야자껍질이 바람직하다.
- [0038] 상기 야자껍질의 원료인 야자로서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 팜 야자(기름 야자), 야자나무, 살라크 또는 세이셸 야자(double coconut)를 들 수 있다. 이들 야자로부터 얻어진 야자껍질을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있는데, 식품, 세계 원료, 바이오 디젤유 원료 등으로서 이용되고, 대량으로 발생하는 바이오매스 폐기물인 야자나무 및 팜 야자 유래의 야자껍질이 특히 바람직하다. 본 발명의 제조 방법에서는, 이들 식물을 가소성(假燒成)하여 차의 형태로 입수하는 것이 가능하고(예를 들어 야자껍질 차), 이것을 소(素) 원료로서 사용하는 것이 바람직하다. 차란, 일반적으로는 석탄을 가열했을 때에 용융 연화되지 않고 생성되는 탄소분이 많은 분말 상태의 고체를 말하는데, 여기에서는 유기물을 가열하여, 용융 연화되지 않고 생성되는 탄소분이 많은 분말 상태의 고체도 가리키는 것으로 한다.
- [0039] 식물로부터 차를 제조하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 식물 원료를 불활성 분위기 하에서 300℃ 이상에서 열처리함으로써 제조된다.
- [0040] 이들 식물 유래의 차로부터 제조된 부극용 탄소질 재료는 다량의 활물질을 도핑하는 것이 가능하므로, 리튬 이온 캐패시터의 부극 재료로서 유용하다. 그러나, 식물 유래의 차는 많은 금속 원소를 함유하고, 특히 칼륨을 많이(예를 들어, 야자껍질 차에서는 0.3% 정도) 포함하고 있다. 또한, 다량의 철 등의 금속 원소(예를 들어 야자껍질 차에서는, 철 원소를 0.1% 정도)를 포함한 식물 유래의 차로부터 제조된 탄소질 재료는, 부극으로서 사용한 경우, 전기 화학적인 특성이나 안전성에 바람직하지 않은 영향을 제공한다. 따라서, 부극용 탄소질 재료에 포함되는 칼륨 원소나 철 원소 등의 함량은 최대한 저하시키는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 식물 유래의 차는 칼륨 이외에, 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨), 알칼리 토금속(예를 들어 마그네슘 또는 칼슘), 전이 금속(예를 들어, 철이나 구리) 및 그 밖의 원소류를 포함하고 있고, 이러한 금속류의 함유량도 감소시키는 것이 바람직하다. 이러한 금속을 포함하고 있으면 부극으로부터의 탈도핑 시에 불순물이 전해액 중에 용출되어, 전지 성능이나 안전성에 악영향을 미칠 가능성이 높기 때문이다.
- [0042] 《기상 탈회 공정 (1)》
- [0043] 본 발명의 제조 방법에서의 기상 탈회 공정 (1)은, 식물 유래의 차를, 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500℃ 내지 1250℃에서 열처리하는 것이다. 이 기상 탈회에 의해, 칼륨 원소 및 철 원소 등을 효율적으로 제거할 수 있고, 특히 액상 탈회와 비교하여 철 원소를 효율적으로 제거할 수 있다. 또한, 다른 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 나아가 구리나 니켈 등의 전이 금속을 제거하는 것이 가능하다.
- [0044] 기상 탈회에 사용하는 할로겐 화합물은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 불소, 염소, 브롬, 요오드, 불화수소, 염화수소, 브롬화수소, 브롬화요오드, 불화염소(CIF), 염화요오드(ICl), 브롬화요오드(IBr), 염화브롬(BrCl) 등, 또는 열분해에 의해 이들 할로겐 화합물을 발생하는 화합물, 또는 그들의 혼합물을 들 수 있는데, 바람직하게는 염화수소이다.
- [0045] 할로겐 화합물은 불활성 가스와 혼합하여 사용할 수도 있고, 혼합하는 불활성 가스는 상기 처리 온도에 있어서 탄소질 재료와 반응하지 않는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 질소, 헬륨, 아르곤, 크립톤, 또는 그들의 혼합 가스를 들 수 있는데, 바람직하게는 질소이다. 또한, 불활성 가스에 포함되는 불순물 가스, 특히 산소의 농도로서는 낮으면 낮을수록 바람직하는데, 통상 허용되는 산소 농도로서는 0 내지 2000ppm, 보다 바람직하게는, 0 내지 1000ppm이다.
- [0046] 기상 탈회에 있어서는, 상기 불활성 가스와 할로겐 화합물의 혼합비는 충분한 탈회가 달성되는 한 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 불활성 가스에 대한 할로겐 화합물의 양이 0.1 내지 10.0체적%이며, 보다 바람직하게는 0.3 내지 5.0체적%이며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3.0체적%이다.
- [0047] 기상 탈회의 온도는 500℃ 내지 1250℃이며, 바람직하게는 600℃ 내지 1250℃이며, 보다 바람직하게는 700℃ 내지 1200℃이며, 더욱 바람직하게는 800℃ 내지 1150℃이다. 500℃ 미만에서는 탈회 효율이 저하되어 탈회가 충

분하지 못한 경우가 있고, 1250℃를 초과하면 할로겐 화합물에 의한 부활이 일어나는 경우가 있다.

[0048] 또한, 기상 탈회 시간은 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 5분 내지 30분이며, 보다 바람직하게는 10분 내지 200분이며, 더욱 바람직하게는 30분 내지 150분이다.

[0049] 본 발명에서의 기상 탈회 공정 (1)은, 식물 유래의 차에 포함되어 있는 칼륨 및 철 등을 제거하기 위한 공정이다. 기상 탈회 공정 (1) 후의 칼륨 함유량은 0.1중량%(1000ppm) 이하가 바람직하고, 0.05중량%(500ppm) 이하가 보다 바람직하고, 0.03중량%(300ppm) 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 철 함유량은 0.02중량%(200ppm) 이하가 바람직하고, 0.015중량%(150ppm) 이하가 보다 바람직하고, 0.01중량%(100ppm) 이하가 보다 바람직하고, 0.005중량%(50ppm) 이하가 더욱 바람직하다. 칼륨 함량이 0.1중량%(1000ppm) 및 철 함유율이 0.02중량%(200ppm)를 초과하면, 얻어진 부극용 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터에 있어서, 탈도핑 용량이 작아지는 것 및 비탈도핑 용량이 커질 뿐만 아니라, 이들 금속 원소가 전해액에 용출되어, 재석출되었을 때에 단락을 야기하여 안전성에 큰 문제를 야기하는 경우가 있기 때문이다.

[0050] 칼륨 및 철의 함유량은 ICP 발광 분석법 또는 형광 X선 분석법 등의 방법에 의해 측정할 수 있다. ICP 발광 분석은 미소량 분석이어서 약간의 원소의 편재에 의해 분석 정밀도에 영향을 받기 쉽기 때문에, 분쇄 분석으로서 일반적인 형광 X선 분석에 의한 방법이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서의 칼륨 및 철의 함유량은 형광 X선 분석법에 의해 측정되는 것이다.

[0051] 본 발명의 제조 방법에서의 기상 탈회에 의해, 칼륨, 다른 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 전이 금속 등을 효율적으로 제거할 수 있는 메커니즘은 명확하지 않지만, 이하와 같이 생각된다. 식물 유래의 차에 포함되어 있는 칼륨 등의 금속이, 차 중에 확산된 할로겐화물과 반응하여 금속 할로겐화물(예를 들어, 염화물 또는 브롬화물)이 된다. 그리고 생성된 금속 할로겐화물이 가열에 의해 휘발(산일)됨으로써, 칼륨 및 철 등을 탈회할 수 있다고 생각된다. 이러한 차 중으로의 할로겐화물의 확산, 반응에 의한 금속 할로겐화물의 생성 메커니즘에서는, 기상에서의 할로겐화물의 고확산에 의해 액상 탈회와 비교하여 효율적으로 칼륨 및 철을 제거할 수 있는 것으로 생각되지만, 본 발명은 상기한 설명으로 한정되는 것은 아니다.

[0052] 기상 탈회에 사용되는 식물 유래의 차의 입자 직경은 특별히 한정되는 것은 아니다. 그러나, 입자 직경이 너무 작을 경우, 제거된 칼륨 등을 포함하는 기상과, 식물 유래의 차를 분리하는 것이 어려워지므로, 입자 직경의 하한은 100 $\mu$ m 이상이 바람직하고, 300 $\mu$ m 이상이 보다 바람직하다. 또한, 입자 직경의 상한은 10000 $\mu$ m 이하가 바람직하고, 8000 $\mu$ m 이하가 보다 바람직하고, 5000 $\mu$ m 이하가 더욱 바람직하다.

[0053] 또한, 기상 탈회에 사용하는 장치도, 식물 유래의 차와, 불활성 가스 및 할로겐 화합물의 혼합 가스를 혼합하면서 가열할 수 있는 한 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 유동 로(爐)를 사용하여, 유동상 등에 의한 연속식 또는 회분식의 층내 유통 방식으로 행할 수 있다. 혼합 가스의 공급량(유통량)도 한정되는 것은 아니지만, 식물 유래의 차 1g당, 1mL/분 이상, 바람직하게는 5mL/분 이상, 더욱 바람직하게는 10mL/분 이상이다.

[0054] 기상 탈회에 있어서는, 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서의 열처리 후에, 할로겐 화합물 부재 하에서의 열처리를 더 행하는 것이 바람직하다. 상기 할로겐 화합물과의 접촉에 의해 할로겐이 탄소 전구체에 포함되기 때문에, 할로겐 화합물 부재 하에서의 열처리에 의해 차에 포함되어 있는 할로겐을 제거하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 할로겐 화합물 부재 하에서의 열처리는, 할로겐 화합물을 포함하지 않는 불활성 가스 분위기 중에서 500℃ 내지 1250℃에서 열처리함으로써 행하는데, 할로겐 화합물 부재 하에서의 열처리 온도는 최초의 할로겐 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중의 온도와 동일하거나, 또는 그보다 높은 온도에서 행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 할로겐 열처리 후에, 할로겐 화합물의 공급을 차단하여 열처리를 행함으로써, 할로겐을 제거할 수 있다. 또한, 할로겐 부재 열처리의 시간도 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 5분 내지 300분이며, 보다 바람직하게는 10분 내지 200분이며, 더욱 바람직하게는 10분 내지 100분이다.

[0055] 《분쇄 공정 (2)》

[0056] 본 발명의 제조 방법에서의 분쇄 공정 (2)는, 칼륨 및 철을 제거한 탄소질 전구체를, 소성 후의 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m가 되도록 분쇄하는 공정이다. 즉, 분쇄 공정 (2)에 의해, 얻어지는 탄소질 재료의 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m가 되도록 조정한다. 또한, 분쇄 공정 (2)는 분급을 포함하는 것이 바람직하다. 분급에 의해 평균 입자 직경을 보다 정확하게 조정할 수 있어, 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자를 제거하는 것도 가능하다.

[0057] 기상 탈회된 식물 유래의 차(탄소 전구체)는 열처리를 행해도 용융되지 않기 때문에, 분쇄 공정 (2)의 순서는, 상기 기상 탈회 공정의 효율을 고려하여, 상기 기상 탈회 공정 (1)의 후라면 특별히 한정되지 않지만, 후술하는

소성 공정 (3) 전에 행하는 것이 바람직하다. 그 이유는, 예를 들어 분쇄를 탈회 전에 실시했을 경우, 미립자 때문에 기상 탈회에서의 회수율(수율)이 저하되는 것, 및 미립을 회수하는 부설 설비가 대규모가 되어 설비 용적 효율이 낮아지기 때문이다. 그러나, 소성 공정 후에 분쇄되는 것을 배제하는 것은 아니다.

[0058] 분쇄에 사용하는 분쇄기는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 제트 밀, 볼 밀, 해머 밀 또는 로드 밀 등을 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있는데, 미분의 발생이 적다는 점에서 분급 기능을 구비한 제트 밀이 바람직하다. 한편, 볼 밀, 해머 밀 또는 로드 밀 등을 사용하는 경우에는, 분쇄 후에 분급을 행함으로써 미분을 제거할 수 있다.

[0059] (분급)

[0060] 분급으로서, 체에 의한 분급, 습식 분급 또는 건식 분급을 제시할 수 있다. 습식 분급기로서는, 예를 들어 중력 분급, 관성 분급, 수력 분급 또는 원심 분급 등의 원리를 이용한 분급기를 들 수 있다. 또한, 건식 분급기로서는, 침강 분급, 기계적 분급 또는 원심 분급의 원리를 이용한 분급기를 들 수 있다.

[0061] 분쇄 공정에 있어서, 분쇄와 분급은 1개의 장치를 사용하여 행할 수도 있다. 예를 들어, 건식의 분급 기능을 구비한 제트 밀을 사용하여, 분쇄와 분급을 행할 수 있다. 또한, 분쇄기와 분급기가 독립된 장치를 사용할 수도 있다. 이 경우, 분쇄와 분급을 연속해서 행할 수도 있지만, 분쇄와 분급을 불연속으로 행할 수도 있다.

[0062] (입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자의 제거)

[0063] 본 발명의 제조 방법에서는, 상기와 같이 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자의 함유량을 3체적% 이하로 제거하는 것이 바람직하다. 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자 제거는, 분쇄 공정 (2) 후라면 그 순서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 분쇄 공정 (2)에서 분급과 동시에 행하는 것이 바람직하다.

[0064] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 탄소질 재료의 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자는 3체적% 이하이고, 보다 바람직하게는 2.5체적% 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.0체적% 이하이다. 입자 직경 1 $\mu$ m 이하의 입자를 제거함으로써, 비가역 용량이 낮은 리튬 이온 캐패시터를 얻을 수 있다.

[0065] (평균 입자 직경)

[0066] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 평균 입자 직경(Dv<sub>50</sub>)은 3 내지 30 $\mu$ m이다. 평균 입자 직경이 3 $\mu$ m 미만인 경우, 미분이 증가해서 비표면적이 증가하여, 실제의 충방전에 관여하지 않는 여분의 리튬 이온의 프리도핑이 필요하게 되어 바람직하지 않다. 또한, 얻어진 탄소질 재료를 사용하여 부극 전극을 제조한 경우, 탄소질 재료 사이에 형성되는 하나의 공극이 작아져, 전해액 내의 리튬 이동이 억제되기 때문에 바람직하지 않다. 평균 입자 직경으로서 하한은 3 $\mu$ m 이상이 바람직하는데, 더욱 바람직하게는 4 $\mu$ m 이상, 특히 바람직하게는 5 $\mu$ m 이상이다. 한편, 평균 입자 직경이 30 $\mu$ m 이하인 경우, 입자 내에서의 리튬의 확산 자유 행정이 적어, 급속한 충방전이 가능하여 바람직하다. 또한, 리튬 이온 캐패시터에서는 입출력 특성의 향상에는 전극 면적을 크게 하는 것이 중요하고, 그 때문에 전극 제조 시에 집전판에 대한 활물질의 도공 두께를 얇게 할 필요가 있다. 도공 두께를 얇게 하기 위해서는, 활물질의 입자 직경을 작게 할 필요가 있다. 이러한 관점에서, 평균 입자 직경의 상한으로서는 30 $\mu$ m 이하가 바람직하는데, 보다 바람직하게는 19 $\mu$ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 17 $\mu$ m 이하이고, 더욱 바람직하게는 16 $\mu$ m 이하, 가장 바람직하게는 15 $\mu$ m 이하이다.

[0067] 또한, 분쇄 탄소질 전구체는 소성 공정 (3)에 의해 소성되는데, 본 소성의 조건에 의해 0 내지 20% 정도의 수축이 일어난다. 따라서, 최종적으로 평균 입자 직경(Dv<sub>50</sub>)이 3 내지 30 $\mu$ m인 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻기 위해서, 분쇄 탄소질 전구체의 평균 입자 직경을 0 내지 20% 정도의 범위에서 크게 제조하는 것이 바람직하다. 분쇄 후의 평균 입자 직경은, 최종적으로 얻어지는 탄소질 재료의 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m가 되는 한 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는 평균 입자 직경(Dv<sub>50</sub>)을 3 내지 36 $\mu$ m로 제조하는 것이 바람직하고, 3 내지 22.8 $\mu$ m가 보다 바람직하고, 3 내지 20.4 $\mu$ m가 더욱 바람직하고, 3 내지 19.2 $\mu$ m가 더욱 바람직하고, 3 내지 18 $\mu$ m가 가장 바람직하다.

[0068] 《소성 공정 (3)》

[0069] 본 발명의 제조 방법에서의 소성 공정 (3)은, 분쇄한 탄소질 전구체를 비산화성 가스 분위기 하에서, 1100 $^{\circ}$ C 미만에서 열처리하는 공정이다. 본 공정은, 본 발명의 기술분야에서는 통상 「본 소성」이라고 불리는 공정이다. 또한, 본 발명의 소성 공정에서는, 필요에 따라 본 소성 전에 예비 소성을 행할 수 있다.

- [0070] (본 소성)
- [0071] 본 소성의 온도는 1100℃ 미만이면 특별히 한정되지는 않지만, 하한은 바람직하게는 980℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 1000℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 1020℃ 이상이다. 소성 온도의 상한은 1100℃ 미만이고, 바람직하게는 1080℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 1060℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 1050℃ 이하이다. 소성 온도가 980℃보다 낮으면 탄소질 재료에 관능기가 많아져서, 리튬과 반응을 일으킬 가능성이 있어 바람직하지 않다. 또한, 소성 온도가 1100℃ 이상이면 탈도핑 용량이 작아지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0072] 본 소성은 비산화성 가스 분위기 중에서 행하는 것이 바람직하다. 비산화성 가스로서는, 헬륨, 질소 또는 아르곤 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 나아가 염소 등의 할로젠 가스를 상기 비산화성 가스와 혼합한 가스 분위기 중에서 본 소성을 행하는 것도 가능하다. 가스의 공급량(유통량)도 한정되는 것은 아니지만, 탈회 완료된 탄소 전구체 1g당, 1mL/분 이상, 바람직하게는 5mL/분 이상, 더욱 바람직하게는 10mL/분 이상이다. 또한, 본 소성은 감압 하에서 행할 수도 있고, 예를 들어 10KPa 이하에서 행하는 것도 가능하다. 본 소성의 시간도 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 1000℃ 이상에 체류하는 시간으로서는 0.05 내지 10시간으로 행할 수 있고, 0.05 내지 3시간이 바람직하고, 0.05 내지 1시간이 보다 바람직하다.
- [0073] 또한, 본 명세서에서 「탄소질 전구체」란, 본 소성이 행해지기 전의 기상 탈회 식물 유래의 차를 의미한다.
- [0074] (예비 소성)
- [0075] 본 발명의 제조 방법에서는 예비 소성을 행할 수 있다. 예비 소성은 탄소원을 300℃ 이상 900℃ 미만에서 소성함으로써 행한다. 예비 소성은 휘발분, 예를 들어 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub> 등과, 타르분을 제거하여, 본 소성에서 그들의 발생을 경감시켜, 소성기의 부담을 경감시킬 수 있다. 예비 소성 온도가 300℃ 미만이면 탈타르가 불충분해져서, 분쇄 후의 본 소성 공정에서 발생하는 타르분이나 가스가 많아 입자 표면에 부착될 가능성이 있어, 분쇄했을 때의 표면성을 유지할 수 없어 전지 성능의 저하를 야기하므로 바람직하지 않다. 한편, 예비 소성 온도가 900℃ 이상이면 타르 발생 온도 영역을 초과하게 되어, 사용하는 에너지 효율이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 발생한 타르가 2차 분해 반응을 야기하고 그들이 탄소 전구체에 부착되어, 성능의 저하를 야기하는 경우가 있어서 바람직하지 않다.
- [0076] 예비 소성은 불활성 가스 분위기 중에서 행하고, 불활성 가스로서는 질소 또는 아르곤 등을 들 수 있다. 또한, 예비 소성은 감압 하에서 행할 수도 있고, 예를 들어 10KPa 이하에서 행할 수 있다. 예비 소성의 시간도 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 0.5 내지 10시간으로 행할 수 있고, 1 내지 5시간이 보다 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 예비 소성이란, 본 소성 전의 불활성 가스 분위기 중에서 300℃ 이상 900℃ 미만에서의 열처리를 의미하기 때문에, 상기 기상 탈회 처리를 예비 소성이라 간주할 수도 있다.
- [0077] 또한, 상기 분쇄 공정 (2)를 예비 소성 후에 행할 수도 있다.
- [0078] <2> 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료
- [0079] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료는, (1) 평균 입자 직경 100 내지 10000 $\mu$ m의 식물 유래의 차를, 할로젠 화합물을 포함하는 불활성 가스 분위기 중에서 500℃ 내지 1250℃에서 열처리하는 기상 탈회 공정, (2) 기상 탈회한 탄소질 전구체를 분쇄하는 공정, 및 (3) 분쇄한 탄소질 전구체를, 비산화성 가스 분위기 하에서 1100℃ 미만에서 소성하는 공정에 의해 얻을 수 있는, 평균 입자 직경이 3 내지 30 $\mu$ m, 및 비표면적이 175m<sup>2</sup>/g 미만인 탄소질 재료이다. 즉, 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료는, 상기 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에 의해 얻어지는 탄소질 재료이다.
- [0080] 본 발명의 부극용 탄소질 재료에서의, 기상 탈회 공정 (1), 분쇄 공정 (2), 소성 공정 (3), 및 사용하는 식물 유래의 차 등은, 상기 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법에 기재된 것이다.
- [0081] 본 발명의 부극용 탄소질 재료에서의 비표면적은 175m<sup>2</sup>/g 미만인 것이 중요하며, 평균 입자 직경, 비표면적, 칼륨 원소 함유량 및 철 원소 함유량 등의 물성은 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 비표면적이 20 내지 150m<sup>2</sup>/g, 칼륨 원소 함유량이 0.1중량% 이하, 및 철 원소 함유량이 0.02중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0082] (난후연화성 탄소질 재료)
- [0083] 본 발명의 부극용 탄소질 재료는 식물 유래의 차를 탄소원으로 하는 것이며, 따라서 난후연화성 탄소질 재료이다. 난후연화성 탄소는 리튬의 도핑, 탈도핑 반응에 의한 입자의 팽창 수축이 작아, 높은 사이클 내구성을 갖

는다.

- [0084] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 탄소원인 식물 유래의 차는, 상기 본 발명의 제조 방법의 「식물 유래 차」의 향에 기재된 것이다.
- [0085] (평균 입자 직경)
- [0086] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 평균 입자 직경(체적 평균 입자 직경:  $Dv_{50}$ )은 3 내지  $30\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 평균 입자 직경이  $3\mu\text{m}$  미만인 경우, 미분이 증가하기 때문에, 실제의 충방전에 관여하지 않는 여분의 리튬 이온의 프리도핑이 필요하게 되어 바람직하지 않다. 또한, 부극 전극을 제조한 경우, 탄소질 재료 사이에 형성되는 하나의 공극이 작아져, 전해액 내의 리튬 이동이 억제되기 때문에 바람직하지 않다. 평균 입자 직경으로서 하한은  $3\mu\text{m}$  이상이 바람직하데, 더욱 바람직하게는  $4\mu\text{m}$  이상, 특히 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  이상이다. 한편, 평균 입자 직경이  $30\mu\text{m}$  이하인 경우, 입자 내에서의 리튬의 확산 자유 행정이 적어, 급속한 충방전이 가능하다. 또한, 리튬 이온 캐패시터에서는 입출력 특성의 향상에는 전극 면적을 크게 하는 것이 중요하고, 그 때문에 전극 제조 시에 집전판에 대한 활물질의 도공 두께를 얇게 할 필요가 있다. 도공 두께를 얇게 하기 위해서는, 활물질의 입자 직경을 작게 할 필요가 있다. 이러한 관점에서, 평균 입자 직경의 상한으로서는  $30\mu\text{m}$  이하가 바람직하데, 보다 바람직하게는  $19\mu\text{m}$  이하이고, 더욱 바람직하게는  $17\mu\text{m}$  이하이고, 더욱 바람직하게는  $16\mu\text{m}$  이하이고, 가장 바람직하게는  $15\mu\text{m}$  이하이다.
- [0087] (비표면적)
- [0088] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 비표면적은  $175\text{m}^2/\text{g}$  미만이며, 바람직하게는 20 내지  $150\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 보다 바람직하게는 30 내지  $140\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 더욱 바람직하게는  $30\text{m}^2/\text{g}$  초과  $140\text{m}^2/\text{g}$  이하이다. 비표면적이 과도하게 큰 경우에는, 전극 제작 시에 용제가 다량으로 필요해져 취급하기 어려워진다. 또한, 비표면적의 증가에 따라, 탄소질 구조 발달이 증가하기 때문에 리튬 이온과 반응하는 부위가 증가하여, 비가역 용량이 증대되어버릴 우려가 있다. 비표면적이  $175\text{m}^2/\text{g}$  미만임으로써, 셀의 교류 저항값이 작아진다. 또한, 비표면적이 20 내지  $150\text{m}^2/\text{g}$ 임으로써 리튬 이온 캐패시터의 저항을 낮게 할 수 있어, 한층 더한 리튬 이온 캐패시터의 출력 밀도 향상이 가능하게 된다.
- [0089] (칼륨 원소 함유량)
- [0090] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유량은 0.1중량% 이하이고, 0.05중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.03중량% 이하가 더욱 바람직하다. 칼륨 함유량이 0.5중량%를 초과한 부극용 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터에서는, 탈도핑 용량이 작아지는 경우 및 비탈도핑 용량이 커지는 경우가 있다.
- [0091] (철 원소 함유량)
- [0092] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 철 함유량은 0.02중량% 이하이고, 0.015중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.01중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.005중량% 이하가 더욱 바람직하다. 철의 함유량이 많은 부극용 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터에서는, 미소 단락에 의해 발열을 일으킬 가능성이 있다. 또한, 도핑 특성 및 탈도핑 특성에 악영향을 줄 가능성도 있다.
- [0093] (H/C비)
- [0094] 본 발명의 부극용 탄소질 재료의 H/C비는 특별히 한정되는 것은 아니다. H/C는 수소 원자 및 탄소 원자를 원소 분석에 의해 측정된 것이며, 탄소화도가 높아질수록 탄소질 재료의 수소 함유율이 작아지기 때문에, H/C가 작아지는 경향이 있다. 따라서, H/C는 탄소화도를 나타내는 지표로서 유효하다. 본 발명의 탄소질 재료의 H/C는 한정되지 않지만 0.1 이하이고, 보다 바람직하게는 0.08 이하이다. 특히 바람직하게는 0.05 이하이다. 수소 원자와 탄소 원자의 비(H/C)가 0.1을 초과하면, 탄소질 재료에 관능기가 많이 존재하여, 리튬과의 반응에 의해 비가역 용량이 증가하는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.
- [0095] <3> 리튬 이온 캐패시터 부극 전극 및 리튬 이온 캐패시터
- [0096] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극 전극은, 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 포함하는 것이다. 본 발명의 리튬 이온 캐패시터는, 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극 전극을 포함하는 것이다. 본 발명의 리튬 이온 캐패시터는, 비수전해질 이차 전지와 비교하여 우수한 출력 특성 및 유지 보수 불요성을 갖고 있다.

- [0097] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극 전극에서는, 화학적 방법 또는 전기 화학적 방법에 의해 리튬 이온을 흡장 및 담지시키는 것이 바람직하다. 즉, 미리 부극에 리튬 이온을 도핑함으로써 부극 전위가 저하된 리튬 이온 캐패시터가 바람직하다.
- [0098] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터에 있어서, 부극에 리튬 이온을 도핑시키는 수단은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 리튬 이온을 공급 가능한, 금속 리튬 등의 리튬 이온 공급원을 리튬 극으로서 캐패시터 셀 내에 배치할 수 있다. 리튬 이온 공급원의 양(리튬 금속 등의 중량)은 소정의 부극의 용량이 얻어지는 양만큼 있으면 된다.
- [0099] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극 전극은 본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 포함하는 것인데, 그 부극 전극의 제조 수단은 기존의 것을 사용할 수 있다. 즉, 부극 활물질 분말, 결합제 및 필요에 따라 도전성 분말 및 증점제(CMC 등)를 수계 또는 유기 용매 중에 분산시켜서 슬러리로 하고, 해당 슬러리를 상기한 집전체에 도포하거나, 또는 상기 슬러리를 미리 시트 형상으로 성형하여, 이것을 집전체에 접부할 수도 있다. 여기서 사용되는 결합제로서는, 예를 들어 SBR 등의 고무계 결합제나 폴리4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지, 아크릴계 수지 등을 사용할 수 있다. 결합제의 사용량은 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 상이한데, 부극 활물질에 대하여 2 내지 40중량%의 비율로 첨가하는 것이 적당하다.
- [0100] 또한, 필요에 따라 사용되는 도전제로서는, 아세틸렌 블랙, 그래파이트, 금속 분말 등을 들 수 있다. 도전제의 사용량은 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 상이한데, 부극 활물질에 대하여 2 내지 40%의 비율로 첨가하는 것이 적당하다.
- [0101] 본 발명에서 정극의 형성에 사용되는 정극 활물질로서는, 리튬 이온과, 예를 들어 테트라플루오로보레이트와 같은 음이온을 가역적으로 담지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 활성탄, 도전성 고분자, 폴리아세틸렌 물질 등을 들 수 있다. 본 발명의 정극 활물질에 있어서 예를 들어 활성탄이 갖는 입도는 일반적으로 사용되는 넓은 범위의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 그의 평균 입자 직경(D50)이 3 $\mu$ m 이상이며, 바람직하게는 3 내지 30 $\mu$ m이다. 또한, 평균 세공 직경이 바람직하게는 10nm 이하이고, 비표면적이 바람직하게는 600 내지 3000m<sup>2</sup>/g, 특히 1300 내지 2500m<sup>2</sup>/g인 것이 적당하다.
- [0102] 본 발명에서 사용하는 정극은 상기 정극 활물질 분말로 형성되는데, 그의 수단은 상기 부극의 경우와 마찬가지로 기존의 것을 사용할 수 있다. 즉, 부극 활물질 분말, 결합제 및 필요에 따라 도전성 분말 및 증점제(CMC 등)를 수계 또는 유기 용매 중에 분산시켜서 슬러리로 하고, 해당 슬러리를 상기한 집전체에 도포하거나, 또는 상기 슬러리를 미리 시트 형상으로 성형하여, 이것을 집전체에 접부할 수도 있다. 여기서 사용되는 결합제로서는, 예를 들어 SBR 등의 고무계 결합제나 폴리4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유계 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지, 아크릴계 수지 등을 사용할 수 있다. 결합제의 사용량은 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 상이한데, 부극 활물질에 대하여 2 내지 40중량%의 비율로 첨가하는 것이 적당하다.
- [0103] 또한, 필요에 따라 사용되는 도전제로서는, 아세틸렌 블랙, 그래파이트, 금속 분말 등을 들 수 있다. 도전제의 사용량은 부극 활물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 따라 상이한데, 부극 활물질에 대하여 2 내지 40%의 비율로 첨가하는 것이 적당하다.
- [0104] 본 발명의 리튬 이온 캐패시터에서의, 비양성자성 유기 용매 전해질 용액을 형성하는 비양성자성 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥솔란, 염화메틸렌, 술폴란 등을 들 수 있다. 또한, 이들 비양성자성 유기 용매의 2종 이상을 혼합한 혼합액을 사용할 수도 있다.
- [0105] 또한, 상기 단일 또는 혼합의 용매에 용해시키는 전해질은, 리튬 이온을 생성할 수 있는 전해질이라면 모든 것을 사용할 수 있다. 이러한 전해질로서는, 예를 들어 LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> 등을 들 수 있다. 상기의 전해질 및 용매는 충분히 탈수된 상태에서 혼합되어 전해질 용액으로 하는 것인데, 전해액 내의 전해질의 농도는, 전해액에 의한 내부 저항을 작게 하기 위하여 적어도 0.1몰/L 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 1.5몰/L의 범위 내로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0106] <실시예>
- [0107] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 이들은 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

- [0108] 또한, 이하에 본 발명의 리튬 이온 캐패시터용 탄소질 재료의 물성값(「입자 직경 분포」, 「비표면적」, 「칼륨 원소 함유율 및 철 등의 각 원소 함유율의 측정(형광 X선 분석)」의 측정법을 기재하는데, 실시예를 포함하여, 본 명세서 중에 기재하는 물성값은 이하의 방법에 의해 구한 값에 기초하는 것이다.
- [0109] 《평가 시험 항목》
- [0110] (입자 직경 분포)
- [0111] 시료를 계면 활성제(와코 준야꾸 고교(주) 제조 「토리톤(Toriton)X100」)가 0.3질량% 포함된 수용액에 투입하여, 초음파 세정기에서 10분 이상 처리하여, 수용액 중에 분산시켰다.
- [0112] 이 분산액을 사용하여 입도 분포를 측정하였다. 입도 분포 측정은 입자 직경·입도 분포 측정 장치(닛끼소(주) 제조 「마이크로트랙 MT3000」)를 사용해서 행하였다. d10, d50, d90을 구하는 방법은 이하와 같다.
- [0113] d10을 구하는 방법: 누적 체적이 10%가 되는 입자 직경
- [0114] d50을 구하는 방법: 누적 체적이 50%가 되는 입자 직경(=중심 입자 직경)
- [0115] d90을 구하는 방법: 누적 체적이 90%가 되는 입자 직경.
- [0116] (비표면적)
- [0117] 시료(샘플)관에 시료를 0.1g 충전하고, 감압 하, 300℃에서 5시간의 전처리를 행하였다. 샘플부를 액체 질소 온도에서, 비표면적/세공 분포 측정 장치(니혼 벨(주)제 「벨소프(Belsorp)28SA」)를 사용하여 질소 흡착 등온선 측정을 행하였다. 얻어진 흡착 등온선을 BEL 해석 소프트웨어(Version 4.0.13)를 사용하여, 가장 상관 계수가 높아지는 2점을, 상대압 0.01 이하와, 상대압 0.05 내지 0.1 사이에서 선택하여, 비표면적을 구하였다.
- [0118] (칼륨 원소 함유율 및 철 등의 각 원소 함유율의 측정)
- [0119] 칼륨 원소 함유율 및 철 등의 각 원소 함유율의 측정을 위해서, 미리 소정 칼륨 원소 및 철 등의 각 원소족 원소를 함유하는 탄소 시료를 제조하고, 형광 X선 분석 장치를 사용하여, 칼륨 K $\alpha$ 선의 강도와 칼륨 함유량의 관계, 및 철 등의 각 원소 K $\alpha$ 선의 강도와 철 등의 각 원소 함유량의 관계에 관한 검량선을 작성하였다. 계속해서 시료에 대하여 형광 X선 분석에서의 칼륨 K $\alpha$ 선 및 철 등의 각 원소 K $\alpha$ 선의 강도를 측정하여, 앞서 작성한 검량선으로부터 칼륨 함유량 및 철 등의 각 원소 함유량을 구하였다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다. 형광 X선 분석은 (주)시마즈 세이사쿠쇼 제조 랩 센터(LAB CENTER) XRF-1700을 사용하여, 이하의 조건에서 행하였다. 상부 조사 방식용 홀더를 사용하고, 시료 측정 면적을 직경 20mm의 원주 내로 하였다. 피측정 시료의 설치는, 내경 25mm의 폴리에틸렌제 용기 중에 피측정 시료를 0.5g 넣어, 뒤를 플라스틱네프트로 누르고, 측정 표면을 폴리프로필렌제 필름으로 덮어 측정을 행하였다. X선원은 40kV, 60mA로 설정하였다. 칼륨에 대해서는, 분광 결정으로 LiF(200), 검출기에 가스 플로우형 비례 계수관을 사용하고, 2 $\theta$ 가 90 내지 140°인 범위를 주사 속도 8°/min으로 측정하였다. 철에 대해서는, 분광 결정으로 LiF(200), 검출기에 신틸레이션 카운터를 사용하고, 2 $\theta$ 가 56 내지 60°인 범위를 주사 속도 8°/min으로 측정하였다.
- [0120] (야자껍질 차의 입도 및 입도 분포)
- [0121] 야자껍질 차의 입도를 JIS K1474 「활성탄 시험 방법 5.3 입도, 5.4 입도 분포」에 준거하여 측정하였다. 반침 접시에 그물눈이 0.125mm인 체를 겹치고, 그 위에 단계적으로 그물눈이 넓은 6 내지 7개의 체를 겹쳐서, 최상단의 5.600mm의 체에 야자껍질 차를 넣어 체 분류하였다. 또한, 야자껍질 차의 입자 직경이 0.125mm보다 작은 경우에는 후술하는 탄소질 재료의 입도 분포 측정 방법에 의해 야자껍질 차의 입자 직경을 구하였다.
- [0122] 《실시예 1》
- [0123] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.360 내지 0.850mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.360 내지 0.850mm의 입자를 98질량% 함유)를 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 975℃에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8 $\mu$ m까지 조분쇄한 후, 콤팩트 체트 밀(코제트 시스템  $\alpha$ -mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1000℃에서 360분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 1에 나타내었다.
- [0124] 《실시예 2》

- [0125] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.360 내지 0.850mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.360 내지 0.850mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스를 1체적% 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 950℃, 90분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 70분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 M 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 M 85g을 불 밀로 중심 입자 직경 7 $\mu$ m까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템  $\alpha$ -mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)로 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1050℃에서 360분 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 1에 나타내었다.
- [0126] 《전극의 제작 방법》
- [0127] 실시예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용하여, 부극 전극의 제작을 행하였다.
- [0128] 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료 92질량부, 아세틸렌 블랙 2질량부 및 PVDF(폴리불화비닐리덴) 6질량부와 NMP(N-메틸피롤리돈) 90질량부를 혼합해서 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 슬러리를 두께 14 $\mu$ m의 구리 박에 도포하고 건조시키고, 프레스하여 두께 60 $\mu$ m의 전극을 얻었다. 얻어진 전극의 밀도는 0.9 내지 1.1g/cm<sup>3</sup>였다.
- [0129] 《전지 초기 용량 및 충방전 효율》
- [0130] 상기 제작 방법으로 제작한 전극을 작동 전극으로서 사용하고, 금속 리튬을 대향 전극 및 참조 전극으로서 사용하고, 에틸렌카르보네이트와 메틸에틸카르보네이트를 전자/후자=3/7(체적비)로 혼합한 용매에 1몰/리터의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 전해액으로서 사용하여, 아르곤 라이 박스 중에서 전기 화학 셀을 제작하였다. 세퍼레이터에는 유리 섬유 부직포를 이용하였다.
- [0131] 리튬의 도핑은, 먼저 리튬 전위에 대하여 1mV가 될 때까지 활물질 질량에 대해 70mA/g의 속도로 행하고, 또한 리튬 전위에 대하여 1mV의 정전압을 8시간 인가하여 도핑을 종료하였다. 이때의 용량(mAh/g)을 충전 용량으로 하였다. 계속해서, 활물질 질량에 대하여 70mA/g의 속도로 리튬 전위에 대해 2.5V까지 탈 도핑을 행하고, 이때 방전된 용량을 방전 용량으로 하였다. 방전 용량/충전 용량의 백분율을 충방전 효율로 하였다.
- [0132] 《전체 저항( $\Omega$ )》
- [0133] 25℃에서의 저항 측정에서는, 상기 제작 방법으로 제작한 전극을 작동 전극으로서 사용하고, 대향 전극으로 LiCoO<sub>2</sub> 전극을 사용하였다. 사용한 대향 전극의 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 구성은 활물질:아세틸렌 블랙:PVDF(폴리불화비닐리덴)을 89:5:6(질량비)(밀도 3.0g/cm<sup>3</sup>)이고, 용량은 165mAh/g이었다. 전극의 용량은 작동 전극과 동일 정도가 되도록 설계하였다. 에틸렌카르보네이트와 메틸에틸카르보네이트를 전자/후자=3/7(체적비)로 혼합한 용매에 1몰/리터의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해시킨 용액을 전해액으로서 사용하고, 아르곤 라이 박스 중에서 단층 라미네이트 셀을 제작하였다. 세퍼레이터에는 폴리에틸렌 미다공막을 이용하였다.
- [0134] 얻어진 단층 라미네이트 셀을 사용하여, 관용의 휴지법 저항 측정을 행하였다. 상세하게는, 휴지법 저항 측정에 대해서는 문헌[야다 시즈쿠니, 「리튬 이온 전지·캐패시터의 실천 평가 기술」, 기술 정보 협회(2006년 9월)], 또는 일본 특허 공개 제2008-292272호 공보에 기재된 방법에 준거하여 행하였다. 이 방법은 셀에 직류 전류를 인가하고, 각 충전·방전 상태에서 전류 인가를 휴지했을 때의 전압 변화로부터, 내부 저항 및 그의 시간 의존성을 평가하는 직류 내부 저항 측정법이다.
- [0135] 충전, 방전 전류는 초기 충방전 용량 측정의 결과를 기초로 0.5C 상당이 되도록 설정하였다. 각 측정 온도에서, 셀 전압이 4.2V에 도달할 때까지 12분의 충전과 1분의 휴지를 반복하면서 충전을 행하고, 방전은 셀 전압이 2.7V에 도달할 때까지 12분의 방전과 1분의 휴지를 반복하면서 방전을 행하였다. 방전 시 3회째의 휴지를 행한 점, 및 충전 시 5회째의 휴지를 행한 점을 사용하여 저항을 평가하였다. 저항값(Rt)은 식:  $Rt = \Delta Vt / Ir$ 에 의해 산출하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 1

	탄소질 계료의 입자 직경			비표면적 m <sup>2</sup> /g	탄소질 계료 중의 금속량												
	D10 μm	d50 μm	d90 μm		Al ppm	Ca ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	K ppm	Mg ppm	Na ppm	Ni ppm	P ppm	S ppm	Zn ppm	Zr ppm
실시예 1	3	5	8	129	1102	162	12	1	50	5	24	10	6	213	113	0	0
실시예 2	3	5	8	47	1067	173	13	1	46	6	26	10	7	213	83	0	0

표 2

	전극 두께	전극 밀도	방전 용량	충전 용량	충방전 효율	비가의 용량	5회 충전 후의 저항	3회 방전 후의 저항
	$\mu\text{m}$							
실시예 1	61	1.00	516	337	65	179	9.44	9.33
실시예 2	63	0.95	437	311	71	126	11.89	11.44

[0137]

[0138]

실시예 1 및 2의 탄소질 재료를 부극 재료로서 사용한 리튬 이온 전지 3회 방전 후, 및 5회 충전 후의 저항값은 출력 특성이 우수한 것으로 생각된다.

[0139]

《실시예 3》

[0140]

본 실시예에서는, 비표면적  $47\text{m}^2/\text{g}$ 의 탄소질 재료를 제작하였다.

[0141]

야자껍질을 파쇄하고  $500^\circ\text{C}$ 에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고,  $975^\circ\text{C}$ 에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8  $\mu\text{m}$ 까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템  $\alpha\text{-mkIII}$ )로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여,  $1050^\circ\text{C}$ 에서 360분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다.

[0142]

얻어진 탄소질 재료의 칼륨 원소 함유율 및 철 함유율은, 상기 「칼륨 원소 함유율 및 철 등의 각 원소 함유율의 측정」에 따라서 측정하였다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.

[0143]

《실시예 4》

[0144]

본 실시예에서는, 비표면적  $80\text{m}^2/\text{g}$ 의 탄소질 재료를 제작하였다.

- [0145] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 975℃에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8 μm까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템 α-mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1000℃에서 360분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.
- [0146] 《실시에 5》
- [0147] 본 실시예에서는, 비표면적 129m<sup>2</sup>/g의 탄소질 재료를 제작하였다.
- [0148] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 900℃에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8 μm까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템 α-mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1000℃에서 240분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.
- [0149] 《비교예 1》
- [0150] 본 비교예에서는, 비표면적 9m<sup>2</sup>/g의 탄소질 재료를 제작하였다.
- [0151] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 1050℃에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8 μm까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템 α-mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1100℃에서 360분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.
- [0152] 《비교예 2》
- [0153] 본 비교예에서는, 비표면적 175m<sup>2</sup>/g의 탄소질 재료를 제작하였다.
- [0154] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g에 대하여, 염화수소 가스 1체적%를 포함하는 질소 가스를 10리터/분의 유량으로 공급하고, 900℃에서 70분간 처리한 후, 염화수소 가스의 공급만을 정지하고, 40분간 더 열처리하여 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 얻었다. 얻어진 야자껍질 탄소 전구체 F 85g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8 μm까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템 α-mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1000℃에서 120분간 소성하여 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.
- [0155] 《비교예 3》
- [0156] 본 비교예에서는, 기상 탈회 처리를 하지 않은 탄소질 재료를 제작하였다.
- [0157] 야자껍질을 파쇄하고 500℃에서 건류하여 얻어진 입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 야자껍질 차 A(입자 직경 2.50 내지 0.80mm의 입자를 98질량% 함유) 100g을 볼 밀로 중심 입자 직경 8μm까지 조분쇄한 후, 콤팩트 제트 밀(코제트 시스템 α-mkIII)로 분쇄, 분급하고, 가압 소성로((주)모토야마 제조)에서 아르곤 가스를 1.5리터/분의 유량으로 공급하여, 1050℃에서 360분간 소성하여 함유 금속량 평가용의 탄소질 재료를 얻었다. 입자 직경, 비표면적 및 금속 함유량을 표 3에 나타내었다.

표 3

	탈회 조건		본 소성 조건		탄소질 재료의 입자 직경			탄소질 재료 중의 금속량															
	온도/시간 °C/분	온도/시간 °C/분	D10 μm	D50 μm	D90 μm	SSA m <sup>2</sup> /g	Al ppm	Ca ppm	Cr ppm	Cu ppm	Fe ppm	K ppm	Mg ppm	Mn ppm	Ni ppm	P ppm	S ppm	Zn ppm	Zr ppm				
실시예 3	975/70	1050/360	3	5	8	47	560	173	13	1	46	6	26	10	7	213	83	0	0				
실시예 4	975/70	1000/360	2	5	8	80	740	150	11	1	43	4	20	14	5	230	120	0	0				
실시예 5	900/70	1000/240	3	5	8	129	608	162	12	1	50	5	24	10	6	213	113	0	0				
비교예 1	1050/70	1100/360	2	6	8	9	750	120	10	1	35	3	25	11	6	220	98	0	0				
비교예 2	900/70	1000/120	3	6	9	175	820	210	58	1	79	14	9	36	16	135	242	0	0				
비교예 3	없음	1050/360	6	10	20	560	2700	2500	65	1	650	3500	32	43	12	340	300	0	1				

[0158]

[0159]

표 3에 탄소질 재료의 탈회, 소성 조건과 입자 물성 및 금속 함유량을 나타냈다. 표 3의 결과로부터, 본 발명의 기상 탈회법 및 소성에 의해 얻어진 실시예 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2의 탄소질 재료와, 기상 탈회 처리 없이 고온 소성 처리에 의해 얻어진 탄소질 재료 비교예 3의 금속 함유량을 비교하면, 기상 탈회 처리에 의해 칼륨, 칼슘, 알루미늄 및 철 등의 금속 원소량이 대폭 저감되는 것으로 확인되었다.

[0160]

《전극 제작 방법》

[0161]

실시예 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용하여, 부극으로서의 충방전 용량을 측정하기 위해 부극 셀 평가용 전극의 제작을 행하였다. 탄소질 재료 94질량부와 PVDF(폴리불화비닐리덴, #1120 쿠레하 제조) 6질량부를, 용매 NMP(N-메틸피롤리돈)를 사용하여 고형분 농도가 54%가 되도록 혼합해서 도공용 슬러리를 얻었다. 계속해서, 얻어진 슬러리를 두께 18μm의 구리박에 도공하고, 80°C에서 10분간 1차 건조시킨 후, 압연 프레스, 120°C에서 3시간 진공 하 2차 건조에 의해 도공 전극 두께 40μm 전후의 전극을 얻었다. 얻어진 전극의 밀도는 0.89 내지 0.93g/cm<sup>3</sup>였다. 압연 전극은 직경 14mm로 펀칭하여 부극 평가용 전극으로서 사용하였다.

[0162]

《탄소질 재료를 사용한 부극 셀 제작 및 충방전 용량, 효율 평가》

[0163]

상기 제작법으로 제작한 전극(직경 14mm)을 작동 전극으로서 사용하고, 두께 200μm의 금속 리튬을 대향 전극(직

경 15mm)으로서 사용하고, 폴리프로필렌계 세퍼레이터(셀 가드 #2400)를 사용하고, 1M-LiPF<sub>6</sub>-EC/DEC(1/1vol%)를 전해액으로서 사용하여, 아르곤 분위기의 글로브 박스 중에서 2032형의 부극 하프 셀을 제작하였다. 제작한 부극 하프 셀은, 시판 충방전 시험기(TOSCAT3100, 도요 시스템 제조)를 사용하여 충방전 시험을 실시하였다. 먼저, 부극 하프 셀을 25℃의 항온조에 놓고 충전은 리튬 전위에 대하여 1mV가 될 때까지 활물질량에 대하여 70mA/g의 속도로 정전류 충전을 행하고, 또한 리튬 전위에 대하여 1mV의 정전압을 8시간 인가하여, 충전을 완료하였다. 이때의 용량을 충전 용량(mAh)으로 하였다. 다음에, 활물질량에 대하여 70mA/g의 속도로 정전류 충전을 행하고 리튬 전위에 대하여 2.5V까지 방전을 행하고, 이때의 용량을 방전 용량(mAh)으로 하였다. 방전 용량과 충전 용량 차를 비가역 용량, 방전 용량/충전 용량의 백분율을 충방전 효율로 하였다.

[0164] 실시예 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용한 부극 하프 셀의 전지 성능(전극 두께, 밀도, 용량, 효율 대(vs.) Li 금속 정극)을 표 4에 나타내었다.

표 4

	전극 두께		전극 밀도		충전 용량 mAh	방전 용량 mAh	비가역 용량 mAh	효율 %
	μm	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>				
실시예 3	43	0.91	0.91	0.91	2.21	1.73	0.48	78.3
실시예 4	42	0.93	0.93	0.93	2.55	1.81	0.74	71.0
실시예 5	40	0.93	0.93	0.93	2.49	1.76	0.73	70.7
비교예 1	40	0.91	0.91	0.91	2.32	1.87	0.45	80.6
비교예 2	45	0.89	0.89	0.89	2.31	1.66	0.65	71.9

[0165] 표 4의 결과로부터, 본 발명의 실시예 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용한 부극 하프의 부극 용량은 방전 용량이 1.66 내지 1.87mAh 범위이며, 충방전 효율은 70.7 내지 80.6% 범위의 부극 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0167] 《탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터의 제작 방법》

[0168] 실시예 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용하여, 상기 부극 하프 셀 제작과 마찬가지로의 방법에 의해 부극 셀을 제작하고 탄소질 부극과 Li 정극을 단락시키고, 70℃에서 16시간 방치함으로써 탄소질 재료에 대한 Li 이온의 프리도핑을 행하였다. 이어서, 아르곤 분위기의 글로브 박스 중에서 프리도핑 완료된 부극 하프 셀을 분해하고, HC 전극을 추출해서 리튬 이온 캐패시터용 부극으로서 사용하였다. 리튬 이온 캐패시터용 정극으로서, 30μm의 알루미늄 박 위에 도공되어 두께는 60 내지 70μm, 전극 밀도는 0.65 내지 0.70g/cm<sup>3</sup>인 시판 EDLC용 활성탄 도공 전극(MDLC-105N2, 호센 가부시끼가이샤 제조)을 직경 15mm로 펀칭하여 LIC용 정극(약 15F/cc)으로서 사용하였다. 이어서, 폴리프로필렌계 세퍼레이터(셀 가드 #2400)를 사용하고, 1M-LiPF<sub>6</sub>-EC/DEC(1/1vol%)를 전해액으로서 사용하여, 아르곤 분위기의 글로브 박스 중에서 2032형의 리튬 이온

캐패시터를 제작하였다. 제작한 리튬 이온 캐패시터는, 시판 충방전 시험기(TOSCAT3100, 도요 시스템 제조) 및 시판 임피던스 분석기(소트론(Soatron)1225B/1287)를 사용하여 충방전 시험과 리튬 이온 캐패시터의 임피던스 특성의 평가를 실시하였다. 먼저, 초기 충전으로서 리튬 이온 캐패시터를 25℃의 항온조에 놓고, 충전은 1C의 레이트로 4.0V까지 정전류 충전을 행하고, 또한 4.0V의 정전압을 12시간 인가하여, 충전을 완료하였다. 계속해서, 1C의 레이트로 2.0V까지 정전류 방전을 실시하였다. 계속해서, 1C의 레이트로 정전류 저전압 충전(종지 조건; 2시간)과 1C의 레이트의 정전류 방전을 3회 반복한 후의 용량을 충방전 용량(mAh)으로 하였다. 방전 용량과 충전 용량 차를 비가역 용량, 방전 용량/충전 용량의 백분율을 충방전 효율로 하였다. 리튬 이온 캐패시터의 교류 저항 측정은, 만충전 후의 리튬 이온 캐패시터에 대하여 교류 임피던스 측정을 증폭 전압 10mV, 주파수 0.1Hz 내지 1MHz의 범위에서 측정을 실시하였다.

[0169]

실시에 3 내지 5 및 비교예 1 내지 2에서 얻어진 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터의 전지 성능을 표 5에 나타내었다.

표 5

탄소질 재료의 LIC 성능(전극 중량, 무게, 충방전 용량, 저항값)

	전극 무게		전극 중량		충전 용량 mAh	LIC 용량		교류 저항 (ESR)		
	μm	μm	mg	mg		방전 용량 mAh	효율 %	1.0kHz Ω	1.0Hz Ω	0.1Hz Ω
실시예 3	61	44	6.73	6.56	0.338	0.336	99.4	5.3	7.1	8.8
실시예 4	63	42	6.72	6.35	0.335	0.334	99.7	5.2	6.9	8.4
실시예 5	64	40	6.78	6.31	0.373	0.372	99.7	5.4	7.2	8.9
비교예 1	62	45	6.79	6.35	0.423	0.411	97.2	5.1	6.8	8.7
비교예 2	61	41	6.81	6.20	0.336	0.333	99.1	6.2	8.4	10.3

[0170]

[0171]

표 5의 결과로부터, 본 발명의 실시예 3 내지 5로부터 비표면적이 9m<sup>2</sup>/g으로 작은 비교예 1의 리튬 이온 캐패시터 성능은 충방전 용량은 약간 높지만, 충방전 효율이 다른 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터보다 낮다. 또한, 실시예 3 내지 5로부터 비표면적이 175m<sup>2</sup>/g으로 큰 비교예 2의 리튬 이온 캐패시터 성능은 충방전 효율은 실시예 3 내지 5와 동등하지만, 셀의 저항값이 높은 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 3 내지 5의 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터가 초기 충방전 효율이 높고, 3 사이클 후의 셀의 교류 저항값이 낮은 점에서, 입출력 특성이 우수한 것으로 생각된다.

산업상 이용가능성

[0172]

본 발명의 리튬 이온 캐패시터 부극용 탄소질 재료의 제조 방법은 효율적으로 칼륨 및 철을 제거하는 것이 가능하고, 식물 유래의 20 $\mu$ m 미만의 부극용 탄소질 재료를 공업적이면서 또한 대량으로 제조할 수 있다. 본 발명의 탄소질 재료를 사용한 리튬 이온 캐패시터용 부극은 출력 특성(레이트 특성) 및 사이클 특성이 우수하기 때문에, 긴 수명 및 높은 입출력 특성이 요구되는 하이브리드 자동차(HEV) 및 전기 자동차(EV)에 사용할 수 있다.