

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>7</sup> H01G 9/058	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년10월25일 10-0523536 2005년10월17일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7017001	(65) 공개번호	10-2004-0014585
(22) 출원일자	2003년12월26일	(43) 공개일자	2004년02월14일
번역문 제출일자	2003년12월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/003227	(87) 국제공개번호	WO 2003/003395
국제출원일자	2002년03월29일	국제공개일자	2003년01월09일

(30) 우선권주장      JP-P-2001-00200213      2001년06월29일      일본(JP)

(73) 특허권자      후지 주교교 가부시키가이샤  
                         일본 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 1정목 7-2

(72) 발명자      안도노부오  
                         일본국야마구치겐호후시가네보쇼5-2-11

                         다사키신이치  
                         일본국야마구치겐호후시가네보쇼6-9-406

                         다구치히로모토  
                         일본국야마구치겐호후시가네보쇼6-6-207

                         하토유키노리  
                         일본국야마구치겐호후시가네보쇼5-1-6

(74) 대리인      윤동열

심사관 : 신창우

(54) 유기 전해질 커패시터

요약

본 발명은 양극, 음극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 용액을 구비한 유기 전해질 커패시터에 관한 것으로, 양극 활성물질이 리튬 이온 및 음이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이고, 또한 음극 활성물질이 리튬 이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이며, 음극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량이 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상을 가지고, 또한 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 큰 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터로, 음극에 미리 리튬이 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터이다. 그에 따라 제조가 용이하고 고용량이며 높은 내전압을 얻을 수 있다.

대표도

## 도 1

## 색인어

양극, 음극, 집전체, 양극 단자, 음극 단자, 세퍼레이터, 리튬 금속, 리튬 단자, 도선

## 명세서

## 기술분야

본 발명은 고전압, 높은 에너지 밀도, 고출력 특성을 가지고, 안정성이 우수한 유기 전해질 커패시터에 관한 것이다.

## 배경기술

최근, 도전성 고분자, 천이 금속 산화물 등을 양극으로 하고, 음극에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 이용한 이차 전지가, 그 에너지 밀도가 높다는 점으로부터, Ni-Cd전지, 납 전지를 대신하는 전지로서 제안되고 있다.

그러나, 이들의 이차 전지는 반복하여 충방전을 행하면, 양극 또는 음극의 열화에 의한 용량 저하가 커서, 실용하는데 문제가 남아 있다. 특히, 음극의 열화는 덴드라이트(dendrite)라고 불리는 지의(lichen) 형상의 리튬 결정의 생성을 동반하고, 충방전의 반복에 의해 결국에는 덴드라이트가 세퍼레이터를 관통하고, 전지 내부에서 단락을 일으켜, 경우에 따라서는 전지가 파열하는 등, 안전면에 있어서도 문제가 생기는 경우가 있었다.

그래서, 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 그래파이트(graphite) 등의 탄소 재료를 음극으로서 이용하고, 양극으로서 LiCoO<sub>2</sub> 등의 리튬 함유 금속 산화물을 이용한 전지가 제안되어 있다. 이 전지는 전지 조립 후, 충전함으로써 양극의 리튬 함유 금속 산화물에서 음극에 리튬을 공급하고, 다시 방전함으로써 음극 리튬을 양극으로 되돌리는, 소위 락킹 체어(rocking chair)형 전지이고, 음극에 리튬 금속을 사용하지 않고 리튬 이온만이 충방전에 관여한다는 점으로부터, 리튬 이온 이차 전지라고 불리우며, 리튬 금속을 이용하는 리튬 전지와는 구별된다. 이 전지는 고전압 및 고용량, 고안전성을 가지는 것을 특징으로 하고 있다.

그러나, 양극 활성 물질인 리튬 함유 산화물 및 음극 활성 물질인 그래파이트가 충방전에 따라서 팽윤·수축을 반복하기 위한 사이클 수명은 1000회 정도라고 한다. 또한, 음극의 그래파이트는 층 형상 구조를 하고 있기 때문에 급속한 충방전(대전류를 흘려보내 충방전)에 대하여 리튬 이온의 추종이 느리고, 충전시에 음극 그래파이트 표면에는 리튬 금속이 전석하는 경우도 있어 위험하다. 그 때문에, 세퍼레이터에는 바늘로 찌르는 테스트에 대하여 일정 이상의 강도가 요구되고 있다. 게다가, 대전류가 흐르지 않도록 회로 상의 고안도 행하여지고 있다.

리튬 이온 이차전지는 주로 휴대전화나 노트북 컴퓨터 용도로 이용되고 있고, 에너지 밀도의 향상이 요구되고 있다. 주로 양극, 음극 각각의 방전 용량의 증대와 충방전 효율의 향상, 및 전극 밀도의 향상이 검토되고 있다. 일반적으로, 셀 설계를 행할 때에는 양극의 충전량과 음극의 충전량이 일치하도록 각각의 전극의 두께, 밀도를 결정한다. 따라서, 셀의 방전 용량은 양극 내지는 음극의 충방전 효율이 낮은 쪽의 효율에 의해 결정되게 되어, 충방전 효율이 높을수록 셀 용량은 커진다.

한편, 본 발명자는 폴리아센계 유기 반도체(이하, PAS라고 함)를 음극에 이용한 리튬 이온 이차전지의 개발을 행하고 있으며, 예를 들어 일본국 특허 공개공보 1994-203833에 기재된 방법에 의해 고에너지 밀도를 가지는 이차전지를 발명하고 있다. 본 발명의 음극에 이용하고 있는 PAS는 그래파이트 음극에 비해 고용량을 가지고 있지만, 충방전 효율이 60~80% 정도로 낮기 때문에 통상의 리튬 이온 이차전지와 동일한 설계방법으로는 셀의 고용량화는 달성할 수 없고, 상기 일본국 특허 공개공보 1996-7928에 기재된 방법에 의해 미리 음극 PAS에 리튬을 담지시킴으로써, 고용량화를 달성한 것이다.

즉, 통상의 설계로는 음극 용량은 100% 이용 가능하였지만, 양극 용량으로서는 60~80% 정도밖에 이용할 수 없었던 바, 리튬을 미리 음극 PAS에 담지시킴으로써 양극, 음극의 방전 용량이 모두 100% 이용 가능하게 되어 고용량화가 달성된 것이다. 이 방법에 의해 본 발명자는 1994년 11월 개최된 제 35회 전지 토론회에서 450Wh/l이라는 고에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 이차전지를 발표하였다.

최근, 환경문제가 사회적으로 관심사가 되어, 태양광 발전이나 풍력 발전에 의한 재생 가능 에너지의 저장 시스템, 전력의 부하 평준화를 목적으로 한 분산형 전원, 또는 가솔린 자동차 대신에 전기 자동차용의 전원(메인 전원과 보조 전원)의 개발이 활발히 행하여지고 있다. 또한, 이제까지 자동차의 전기장치 설비의 전원으로서의 납전지가 이용되고 있지만, 최근에는 파워 윈도우나 스테레오 등의 설비가 충실해진 점도 있어, 에너지 밀도, 출력 밀도의 관점에서 새로운 전지가 요구되게 되었다.

상술한 리튬 이온 이차전지는 고용량이며 유력한 전원으로서 연구되어, 이미 일부 실용화도 되어 있지만, 안전성과 싸이클 수명, 출력 특성에는 문제를 남기고 있어, 최근에는 전기 이중층 커패시터가 주목되게 되었다. 이 전기 이중층 커패시터는 IC나 LSI의 메모리 백업용 전원으로서 널리 이용되고 있는 전자부품의 하나로, 전지와 콘덴서의 중간에 위치하고 있다. 양극, 음극 모두 활성탄을 중심으로 한 분극성 전극을 이용하고 있고, 1회 충전당의 방전 용량은 전지에 비하여 작지만, 순간 충방전의 특성이 우수하고, 1~10만회의 충방전에도 견디는, 리튬 이온전지나 니켈 수소 전지에는 없는 높은 출력 특성과 메인テナンス 프리성이 최대의 특징이다.

이들의 특성을 살려서 전기 자동차로의 응용도 검토되고 있지만, 일반적인 전기 이중층 커패시터의 에너지 밀도는 3~4Wh/l 정도로, 리튬 이온전지에 비하여 2자리수 정도 작기 때문에 아직 실용화 단계에 도달하지 않은 것이 현실적이다. 전기 자동차 용도를 생각한 경우, 실용화하려면 6~10Wh/l, 보급시킬려면 20Wh/l 정도는 필요하다고 한다(마즈이 후지오, 제 39회 전기 화학 세미나, 1999년 11월).

전기 이중층 커패시터의 정전 용량 C는  $C = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \cdot dS$ 로 나타낸다. 여기에서  $\epsilon$ 는 전해액의 유전율,  $\delta$ 는 전극계면에서 이온의 중심까지의 거리, S는 전극계면의 표면적이다. 커패시터를 고용량화하고 상술한 문제점을 해결하기 위해서는, 셀 내에 활성물질을 다량으로 충전하는 것, 즉 전극의 벌크(bulk) 비중을 높이는 것, 상기 식으로부터도 명확한 바와 같이 활성물질의 비표면적을 높이는 것이 가장 중요한 과제가 된다. 그러나, 비표면적과 승비중은 반비례하는 경향이 있기 때문에, 활성물질의 세공 구조를 최적화하여 고용량화 하는데는 한계가 있다.

또한, 고용량화의 다른 방법으로서 충전 전압을 높게 설정하는 것을 생각할 수 있다. 일반적으로 전기 이중층 커패시터는 2.5V 충전되어 있지만, 더 높은 전압에서 충전할 수 있다면 에너지 밀도를 더욱 향상시키는 것이 가능해진다. 예를 들어, 3.3V 충전할 수 있다면 에너지량은 전압의 2승에 비례하므로 1.7배가 된다. 그러나, 커패시터의 충전 전압이 높아지면 양극의 충전 전위가 높아지기 때문에 전해액이 산화분해해 버려, 가스 발생이나 전극의 열화 등에 의해 수명의 저하, 내부 저항의 상승 등이 생겨, 전기 이중층 커패시터의 특징을 잃어버리게 된다.

한편, 본 발명자는 양극·음극에 PAS를 이용한 커패시터를 개발하여 상품화하고 있다. 이 PAS커패시터는 활성탄을 이용한 전기 이중층 커패시터에 비하여 고용량을 가지고 있지만, 상술한 전기 자동차로의 응용을 생각한 경우, 용량을 만족시킬 수는 없다.

또한, 음극에 미리 리튬을 담지시킨 PAS를 이용하여 액면(nominal) 전압이 3.3V 코인형 PAS커패시터를 상품화하고 있다.

그러나, 2.5V 타입의 커패시터를 3.3V로 내전압을 올리는 설계를 실시한 것이지만, 충분한 고용량을 얻지는 못하였다.

즉, 실제로 상품화되어 있는 3.3V급 PAS커패시터의 정전용량은 상술한 양극·음극에 PAS를 이용한 커패시터(2.5V 타입)와 동일 정도이며(예를 들어, 양극·음극에 PAS를 이용한 셀 직경이 6mmφ, 셀 높이가 2.1mm인 코인형 커패시터인 PAS621의 용량은 0.3F인데 대하여, 양극에 PAS, 음극에 리튬을 미리 담지시킨 PAS를 이용한 동 사이즈의 PAS621L의 용량은 0.36F로 1.2배밖에 차이는 없다), 또한 출력 특성도 낮고, 상기 문제점을 해결하지는 못하였다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명자는 상기의 문제점에 비추어 예의 검토한 결과, 본 발명을 완성하였다. 본 발명의 목적은 제조가 용이하고 고용량이며 높은 내전압이라 할 수 있는 방법을 확립하고, 그 성능을 가지는 유기 전해질 커패시터를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 충방전 특성이 우수한 유기 전해질 커패시터를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 장기간에 걸쳐 충방전이 가능하고, 안전성이 우수한 유기 전해질 커패시터를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 내부 저항이 낮은 유기 전해질 커패시터를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 제조가 용이한 유기 전해질 커패시터를 제공하는데 있다. 본 발명의 또 다른 목적은 이하의 설명으로부터 명확해진다.

상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 유기 전해질 커패시터는 이하의 방법 및 구성을 취한다. 즉, 양극, 음극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 용액을 구비한 유기 전해질 커패시터로서, 양극 활성물질이 리튬 이온 및 음이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이고, 또한 음극 활성물질이 리튬 이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이며, 음극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량이 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상을 가지고, 또한 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 크고, 음극에 미리 리튬이 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터이다. 전기 자동차 용도로 이용하기 위하여 이차전지의 개량 및 커패시터의 개량은 활발히 행하여지고 있다. 리튬 이온 이차전지를 중심으로 한 이차전지의 개량은 주로 전극을 얇게 하고, 단자의 수를 증가시키는 등 에너지 밀도를 희생하여 출력 특성을 향상시키고 있고, 또한 커패시터는 전극을 두껍게 하여 셀 내에 충전하는 활성물질 중량 비율을 크게 함으로써, 출력 특성을 희생으로 하여 에너지 밀도의 향상을 검토하고 있다.

한편, 본 발명의 유기 전해질 커패시터는 상기 리튬 이온 이차전지나 커패시터와는 개발 컨셉이 다르고, 커패시터의 출력 특성은 그대로 하여 에너지 밀도를 향상시킨 것이다.

일반적으로 커패시터는 양극, 음극에 동일 활성물질, 즉 활성탄 등을 실질적으로 동량 이용하고 있다. 양극, 음극에 이용하고 있는 활성물질은 셀 조립시에는 약 3V(Li/Li<sup>+</sup>)의 전위(이하, 전위는 리튬 기준으로 표기함)를 가지고 있고, 충전함으로써 양극 표면에는 음이온이 전기 이중층을 형성하여 양극 전위는 상승하고, 한편 음극 표면에는 양이온이 전기 이중층을 형성하여 전위가 하강하게 된다. 반대로, 방전시에는 양극에서 음이온이, 음극에서는 양이온이 각각 전해액 속에 방출되어 전위는 각각 하강, 상승하여, 3V 근방으로 되돌아간다. 즉, 양극, 음극의 충전 전극의 형태는 3V를 경계로 실질적으로 선 대칭이 되어, 양극의 전위 변화량과 음극의 전위 변화량은 실질적으로 동일하다. 또한 양극은 실질적으로 음이온만, 음극은 실질적으로 양이온만이 이동하게 되어 있다.

한편, 본 발명의 커패시터는 양극에는 리튬 이온 및 음이온을 가역적으로 담지 가능한 활성물질을 이용하고 있고, 이들은 종래의 전기 이중층 커패시터의 양극, 음극에 이용되고 있는 활성탄도 포함된다. 그리고 전해액에는 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 용액을 이용하고, 음극으로서는 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상의 정전용량을 가지고, 또한 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 무겁고, 음극에는 미리 리튬이 담지된 것으로 설계되어 있다.

여기에서, 본 특허에 있어서 정전용량, 용량에 대해서는 다음과 같이 정의한다. 셀의 정전용량이란 셀의 방전 커브의 경사를 나타내고 단위는 F(패럿), 셀의 단위 중량당의 정전용량이란 셀의 정전용량을 셀 내에 충전되어 있는 양극 활성물질 중량과 음극 활성물질 중량의 합계 중량으로 나눈 값으로, 단위는 F/g, 양극의 정전용량이란 양극의 방전 커브의 경사를 나타내고 단위는 F, 양극의 단위 중량당의 정전용량이란 양극의 정전용량을 셀 내에 충전되어 있는 양극 활성물질 중량으로 나눈 값으로, 단위는 F/g, 음극의 정전용량이란 음극의 방전 커브의 경사를 나타내고 단위는 F, 음극의 단위 중량당의 정전용량이란 음극의 정전용량을 셀 내에 충전되어 있는 음극 활성물질 중량으로 나눈 값으로, 단위는 F/g이다.

셀 용량이란 셀의 방전 개시 전압과 방전 종료 전압의 차이, 즉 전압 변화량과 셀의 정전용량의 곱으로, 단위는 C(쿨롬)이다. 1C는 1초간에 1A의 전류가 흘렀을 때의 전하량이기 때문에 본 특허에 있어서는 환산하여 mAh로 표시하기로 하였다. 양극 용량이란 방전 개시시의 양극 전위와 방전 종료시의 양극 전위의 차이(양극 전위 변화량)와 양극의 정전용량의 곱으로, 단위는 C 또는 mAh, 마찬가지로 음극 용량이란 방전 개시시의 음극 전위와 방전 종료시의 음극 전위의 차이(음극 전위 변화량)와 음극의 정전용량의 곱으로, 단위는 C 또는 mAh이다. 이들 셀 용량과 양극 용량, 음극 용량은 일치한다.

양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상의 정전용량을 가지는 재료로서, 예를 들어 PAS를 들 수 있다. 본 발명자는 PAS에 400mAh/g의 리튬 이온을 담지(충전)시킨 후에 방전시키면 650F/g 이상의 정전용량이 얻어지고, 또한 500mAh/g 이상의 리튬을 충전시키면 750F/g 이상의 정전용량이 얻어지는 것을 발견하였다.

일반적인 전기 이중층 커패시터의 양극, 음극의 단위 중량당의 정전용량은 60~200F/g 정도라는 점에서, PAS가 매우 큰 정전용량을 가진다는 것을 알 수 있다. 이용한 양극의 정전용량을 고려하여, 음극으로의 리튬 이온의 충전량을 적절하게 제어함으로써 양극 단위 중량당 정전용량의 3배 이상의 정전용량을 확보하고, 또한 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 많아지는 조합이 가장 효과를 얻을 수 있어 바람직하다.

여기에서, 음극의 단위 중량당의 정전용량이 양극의 단위 중량당의 정전용량의 3배 미만이면, 양극, 음극에 동일 활성물질을 실질적으로 동량 이용한 종래의 전기 이중층 커패시터에 대하여 용량의 증가가 작기 때문에, 간단한 셀 구성인 종래의 전기 이중층 커패시터의 쪽이 유리하다고 생각된다.

또한, 음극의 단위 중량당의 정전용량이 양극의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상이어도, 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 작은 경우는 마찬가지로 종래의 전기 이중층 커패시터에 대하여 용량의 증가가 작기 때문에, 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.

본 발명의 셀 구성은 이하의 3가지 효과에 의해 고용량화가 달성되는 것이다.

첫번째 효과는 양극의 단위 중량당의 정전용량에 대하여 큰 단위 중량당의 정전용량을 가지는 음극을 이용함으로써, 음극의 전위 변화량을 바꾸지 않고 음극 활성물질 중량을 줄일 수 있기 때문에, 양극 활성물질의 충전량이 많아져서 셀의 정전용량 및 용량이 커지는 것이다. 또한 다른 설계에 의해서는 음극의 정전용량이 크기 때문에 음극의 전위 변화량이 작아지고, 결과적으로 양극의 전위 변화량이 커져 셀의 정전용량 및 용량이 커지게 된다.

두번째 효과는 음극용량으로서 필요한 용량을 얻기 위하여 소정량의 리튬 이온을 미리 음극에 담지시킴으로써, 셀 조립시의 양극 전위가 약 3V인데 대하여 음극 전위가 3V보다도 낮아지는 것이다.

본 발명에 있어서 "음극에 미리 리튬 이온이 담지되어 있다"라고 되어 있는데, 이것은 전지의 충전을 행하기 전에 이미 음극에 리튬 이온을 담지시킨 것을 의미하고, 전해액에서 충방전에 의해 공급되는 리튬 이온이 아니라는 것을 명기해 둔다. 음극에 리튬 이온을 담지시키는 방법에 대해서는 후술한다.

전해액이 산화 분해하기까지 셀의 전압을 상승시킨 경우의 전압은 양극 전위에 의해 실질적으로 결정된다. 통상의 셀 구성을 가지는 커패시터와 비교하여, 리튬 이온을 미리 담지시킨 구성인 본 발명의 커패시터의 쪽이 내전압이 높아지지만, 이것은 음극 전위가 낮기 때문이다. 바꿔 말하면 통상의 커패시터의 사용 전압이 2.3~2.7V 정도인데 대하여, 본 발명의 구성은 3V이상으로 높게 설정할 수 있어, 에너지 밀도가 향상하는 것이다.

그리고, 세번째 효과로서, 음극 전위가 낮은 것에 의한 양극의 용량 증대를 들 수 있다. 음극 전위가 낮은 것에 의해 양극의 방전에 있어서의 전위 변화량을 더 크게 하는 것이 가능해진다. 설계에 따라서는 방전 말기에 양극 전위는 3V를 밑돌고, 예를 들어 2V까지 방전 전위를 내리는 것도 가능해진다(이것은 3V방전까지는 주로 음이온의 방출이 일어나고, 3V이하에서는 리튬 이온의 도핑이 일어나서 전위가 저하한다).

종래의 전기 이중층 커패시터에서는 방전시에 양극 전위는 실질적으로 3V까지밖에 전위가 내려가지 않지만, 이것은 그 시점에서 음극 전위도 3V가 되고, 셀 전압이 0V가 되기 때문이다. 즉, 양극 전위가 2V까지 저하할 수 있는 본 발명의 구성은 3V까지밖에 저하할 수 없는 종래의 전기 이중층 커패시터의 구성보다 고용량이 되는 것이다.

또한, 본 발명의 커패시터는 양극과 음극이 권회, 내지는 3층 이상 적층된 셀 구성을 가지고 있고, 커패시터의 셀 단위 체적당의 전극면적이 큰 셀 구성이기 때문에, 코인형 전지와는 달리 출력력이 큰 고전압 커패시터가 얻어지는 것이다.

또한, 음극에 리튬을 담지시키는 방법으로서 특별히 한정하지 않지만, 본 셀과는 별도로 리튬 금속을 대향 극으로 한 셀을 이용하고, 소정량 리튬 이온을 음극에 담지시키는 방법도 좋고, 공업적으로 간단한 방법으로서 셀 내에 배치한 리튬 금속과 음극을 전기 화학적으로 접속시키는 방법도 좋다. 그 때에, 양극 집전체 및 음극 집전체로서 예를 들어 익스팬디드 메탈(expanded metal)과 같이 표면을 관통하는 구멍을 구비한 재료를 이용한 경우, 리튬 금속과 음극의 전기 화학적 접촉에 의해 리튬 이온의 담지가 원활하게 진행되므로 바람직하다.

게다가, 리튬 금속을 음극 내지는 양극에 대향시켜서 배치하는 것이 보다 원활하게 리튬 이온을 담지할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 리튬 금속은 음극 전면에 부착하여도 좋지만, 높은 출력 특성을 얻기 위하여 전극을 얇게 제작하는 경우, 부착하는 리튬 금속도 얇아져서, 취급이 곤란해지고 공업적으로는 부적합하기 때문에, 전극을 권회 내지는 적층한 후에, 리튬 금속을 최외주 등의 일부에 배치시키는 것이 공업적으로 가장 간편하고 바람직하다.

양극 집전체 표면에 카본계의 도전성 도료를 코팅함으로써 양극 활성물질과의 접촉 저항이 감소하여 높은 출력 특성이 얻어진다. 또한, 양극 집전체로서 예를 들어 익스팬디드 메탈과 같이 표면을 관통하는 구멍을 구비한 재료를 이용한 경우, 도전성 도료를 코팅하는 것은 매우 곤란하지만, 박(foil)에 도전성 도료를 코팅한 후에 펀칭이나 익스팬딩하여 표면을 관통하는 구멍을 부여시켜도 동일한 효과가 얻어지기 때문에 공업적으로는 바람직하다.

양극 집전체와 동일하게, 음극 집전체 표면에도 카본계의 도전성 도료를 코팅함으로써 음극 활성물질과의 접촉 저항이 감소하여 높은 출력 특성이 얻어진다. 그리고, 박에 도전성 도료를 코팅한 후에 펀칭이나 익스팬딩하여 표면을 관통하는 구멍을 부여시켜도 동일한 효과가 얻어지기 때문에 공업적으로는 바람직하다.

또한, 양극, 음극을 세퍼레이터를 개재하여 적층이나 권회하여 커패시터를 구성할 때에, 최외주를 테이프로 고정하는 것이 일반적이지만, 본 발명의 커패시터에 있어서 최외주에 리튬을 배치하는 경우, 테이프상에 배치하면, 음극에 리튬 이온을 담지할 수 없거나 혹은 시간이 많이 걸리기 때문에, 테이프를 피하여 배치해야만 한다. 그러나 다공질 테이프 고정함으로써, 테이프상에 리튬 금속을 배치하여도 원활하게 담지할 수 있다는 점에서, 리튬 금속을 배치하는 자유도가 높아지므로 바람직하다.

또한, 상기 양극 활성물질은 리튬 이온과 예를 들어 테트라플루오로 보레이트와 같은 음이온을 가역적으로 담지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 활성탄이나 도전성 고분자, 폴리아센계 물질 등을 들 수 있다. 그리고, 이들 중에서도 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서 수소원자/탄소원자의 원자비가 0.50~0.05인 폴리아센계 골격 구조를 가지는 불용 불용성 기체(PAS)를 이용하는 것이 고용량을 얻을 수 있으므로 바람직하다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서의 음극 활성물질은 리튬 이온을 가역적으로 담지할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 그래파이트, 각종 탄소 재료, 폴리아센계 물질, 주석 산화물, 규소 산화물 등을 들 수 있다.

예를 들어 그래파이트처럼, 리튬 이온의 삽입, 빼냄에 있어서 전위 변화가 작은 활성물질을 음극에 이용한 경우, 담지시키는 리튬 이온량을 변화시켜도, 얻어진 커패시터의 용량, 내전압은 대부분 변화하지 않으므로, 초기 충전시의 불가역분배에 상당하는 양, 예를 들어 그래파이트의 종류에도 의하지만, 50mAh/g 정도 담지하면 본 발명의 효과를 얻는데 충분하다.

한편, PAS처럼 리튬 이온의 삽입에 따라 전위가 서서히 저하하고, 리튬 이온을 빼냄에 따라 전위가 상승하는 소위 아모르포스(amorphous) 구조를 가지는 활성물질을 음극에 이용한 경우, 담지시키는 리튬 이온량을 증가시킬수록, 전위가 저하하므로 얻어지는 커패시터의 내전압(충전 전압)이 높아지고, 또한 방전에 있어서의 전압의 상승 속도(방전 커브의 경사)가 느려지기 때문에, 용량이 약간 커진다. 따라서, 요구되는 커패시터의 사용 전압에 따라서 리튬 이온량은 활성물질의 리튬 이온 흡장 능력의 범위내에서 적절히 설정하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 이용하는 전해액을 구성하는 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매가 이용된다. 이 비프로톤성 유기 용매로서는 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 디옥소란, 염화메틸렌, 술폴란 등을 들 수 있다. 이들 비프로톤성 유기 용매의 2종 이상을 혼합한 혼합액을 이용하는 것도 가능하지만, 사용하는 양극, 음극, 충방전 전위 범위에 따라서는 분해하는 경우도 있으므로, 적절한 선택이 필요하다.

또한, 상기 단일 또는 혼합의 용매에 용해시키는 전해질은 리튬 이온을 생성할 수 있는 전해질이라면, 모든 것을 이용할 수 있다. 이러한 전해질로서는 예를 들어,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  등을 들 수 있다.

상기의 전해질 및 용매는 충분히 탈수된 상태로 혼합되어, 전해액으로 하지만, 전해액 중의 전해질의 농도는 전해액에 의한 내부저항을 작게 하기 때문에 적어도 0.1몰/l 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5~1.5몰/l의 범위내로 하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 전해액 용매가 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트의 혼합 용매인 것이 특성을 향상시킨다는 점에서 바람직하고, 장기 신뢰성을 얻는다는 점에서는 프로필렌카보네이트가 중량비로 전체의 25%이하이고, 에틸렌카보네이트와 에틸카보네이트의 비율이 70/30~30/70인 것이 보다 바람직하다.

또한, 세퍼레이터로서는 일반적으로 25 $\mu\text{m}$ , 기공율 30% 정도의 폴리프로필렌 내지는 폴리에틸렌제의 미세 다공막이 이용된다. 이것은 리튬 이온계의 전지에 있어서도 충전시에 음극 표면에 덴드라이트라는 바늘 형상의 결정이 성장하고, 세퍼레이터를 관통하여 단락을 일으킬 가능성이 있어 기공율을 크게 할 수 없기 때문이다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서 고용량만을 요구하는 것이라면, 리튬 이온 이차전지에 이용되고 있는 상술한 미세 다공막을 이용하여도 달성된다. 그러나, 높은 출력 특성을 가지게 하기 위해서는, 세퍼레이터의 두께가 양극과 음극의 두께의 합에 대하여 4%이상 15%이하이고, 기공율이 50%이상 80%이하인 것이 아래의 2가지 이유로부터 바람직하다.

첫번째 이유는 내부저항을 작게 하기 위하여 양극과 음극의 거리를 짧게 하고, 대향면적을 크게 할 필요가 있다는 점이다. 본 발명의 유기 전해질 커패시터는 음극에 그래파이트를 이용한 리튬 이온 이차전지와 마찬가지로 충전시에 음극에 리튬을 담지시키고 있지만, 이차전지와 비교하면 용량은 작고 충전시간도 짧기 때문에 덴드라이트가 발생하기 어려워, 기공율이 큰 세퍼레이터를 사용하는 것이 가능해지는 것이다. 기공율은 높으면 높을수록 출력을 향상시키기 위해서는 바람직하지만, 셀 조립에 있어서의 단락을 고려하면, 50~80%가 바람직하다. 여기에서, 세퍼레이터의 기공율을  $\{1 - (\text{세퍼레이터 중량} / \text{세퍼레이터 소재 밀도}) / (\text{세퍼레이터 외관 체적})\}$ 의 비를 백분율로 환산하여 얻어지는 것으로 정의한다. 예를 들어, 사이즈가  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\mu\text{m}$ 이고 중량이 0.27g인 셀룰로오스계 세퍼레이터의 경우, 셀룰로오스의 밀도는 1.2g/cc, 세퍼레이터 외관 체적은 0.5cc이기 때문에, 상기 식에 대입하면  $\{1 - (0.27/1.2)/0.5\} = 0.55$ 가 되고, 기공율은 55%가 된다.

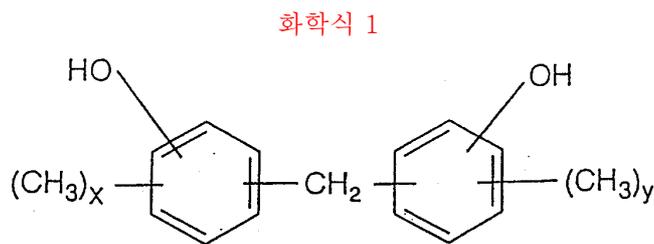
두번째 이유는 세퍼레이터에 많은 전해액을 유지해야만 한다는 점이다. 리튬 이온 이차전지는 충전시에는 외관상 양극에서 음극으로 리튬 이온이 이동하고, 방전시에는 반대로 음극에서 양극으로 이동한다. 즉 전해액 중의 이온 농도는 변화하지 않기 때문에, 세퍼레이터 중에 유지하는 전해액은 소량이어도 출력 특성에 영향은 작지만, 본 발명의 유기 전해질 커패시터는 충전시에는 양극에는 음이온이, 음극에는 리튬 이온이 각각 흡장되기 때문에 전해액 중의 이온 농도는 감소하고 내부저항이 상승하는 경우도 있다. 그 때문에 높은 출력 특성을 얻기 위해서는 가능한 한 많은 전해액을 필요로 하는 것이다.

많은 전해액을 유지하기 위하여 세퍼레이터를 두껍게 하면 전극간 거리가 넓어지고 내부저항이 상승하며, 단위 체적당의 활성물질의 충전량이 감소하여 용량이 저하해 버리지만, 얇게 하여 기공율을 높게 함으로써 용량을 저하시키는 일 없이 많은 전해액을 유지할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전해질 커패시터의 음극에 PAS를 이용한 경우, 사이클 특성, 출력 특성이 향상한다. PAS는 아모르포스 구조를 가진다는 점에서, 리튬 이온의 삽입·빠냄에 대하여 팽윤·수축이라는 구조 변화가 없기 때문에 사이클 특성이 우수하고, 또한 리튬 이온의 삽입·빠냄에 대하여 등방적인 분자 구조(고차 구조)이기 때문에 급속 충전, 급속 방전에도 우수한 특성을 가진다는 점에서 음극재로서 바람직하다.

본 발명의 커패시터는 양극, 음극의 리튬 이온의 흡장 능력이나, 셀 내의 총 리튬 이온량의 많음에 의해 용량이 정해지는 이차전지와는 달리, 양극, 음극의 종류나 담지한 리튬 이온량과 각각의 전위의 밸런스로 특성이 결정되기 때문에, 이차전지보다도 설계의 변화량이 넓은 것도 특징의 하나이다.

상기 방향족계 축합 폴리머란 방향족 탄화수소 화합물과 알데히드류와의 축합물이다. 방향족 탄화수소 화합물로서는 예를 들어, 페놀, 크레졸, 크실레놀 등과 같은, 소위 페놀류를 바람직하게 이용할 수 있다.



여기에서 x 및 y는 각각 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

예를 들어, 상기 화학식 1로 나타낸 메틸렌·비스페놀류일 수 있고, 또는 히드록시·비페닐류, 히드록시 나프탈렌류일 수도 있다. 이들 중에서도 실용적으로는 페놀류, 특히 페놀이 바람직하다.

또한, 상기 방향족계 축합 폴리머로서는 상기의 페놀성 수산기를 가지는 방향족 탄화수소 화합물의 일부를 페놀성 수산기를 가지지 않는 방향족 탄화수소 화합물, 예를 들어 크실렌, 톨루엔, 아닐린 등으로 치환한 변성 방향족계 축합 폴리머, 예를 들어 페놀과 크실렌과 포름알데히드와의 축합물을 이용할 수도 있다. 또한, 멜라민, 요소로 치환한 변성 방향족계 폴리머를 이용할 수도 있고, 푸란 수지도 바람직하다.

상기 알데히드로서는 포름알데히드, 아세트알데히드, 푸르푸럴 등의 알데히드를 사용할 수 있고, 이들 중에서도 포름알데히드가 바람직하다. 또한, 페놀포름알데히드 축합물로서는 노볼락형 또는 레졸형 혹은 이들의 혼합물 중 하나이면 된다.

상기 불용 불용성 기체는 상기 방향족계 폴리머를 열처리함으로써 얻어지는 것으로, 일본국 특허 공고 1989-44212호, 1991-24024호 등에 기재되어 있는 폴리아센계 골격 구조를 가지는 불용 불용성 기체는 모두 이용할 수 있다.

본 발명에 이용하는 불용 불용성 기체는 예를 들어 다음과 같이 하여 제조할 수도 있다. 즉, 상기 방향족계 축합 폴리머를 비산화성 분위기하(진공도 포함한다)에서 400~800℃의 적당한 온도까지 서서히 가열함으로써, 수소원자/탄소원자의 원자비(이하 H/C라고 함)가 0.5~0.05, 바람직하게는 0.35~0.10의 불용 불용성 기체를 얻을 수 있다.

또한, 일본국 특허 공고 1991-24024호 등에 기재되어 있는 방법으로, 600m<sup>2</sup>/g 이상의 BET법에 의한 비표면적을 가지는 불용 불용성 기체를 얻을 수도 있다. 예를 들어, 방향족계 축합 폴리머의 초기 축합물과 무기염, 예를 들어 염화아연을 포함하는 용액을 조제하고, 그 용액을 가열하여 몰드내에서 경화한다.

이와 같이 하여 얻어진 경화체를 비산화성 분위기하(진공도 포함한다)에서 350~800℃의 온도까지, 바람직하게는 400~750℃의 적당한 온도까지 서서히 가열한 후, 물 또는 희석염산 등에 의해 충분히 세정함으로써, 상기 H/C를 가지고, 또한 예를 들어 600m<sup>2</sup>/g 이상의 BET법에 의한 비표면적을 가지는 불용 불용성 기체를 얻을 수도 있다.

본 발명에 이용하는 불용 불용성 기체는 X선 회절(CuKα)에 의하면, 메인·피크의 위치는 2θ로 나타내고 24°이하에 존재하고, 또한 그 메인·피크의 이외에 41~46°의 사이에 넓은 다른 피크가 존재하는 것이다. 즉, 상기 불용 불용성 기체는 방향족계 다환 구조가 적절히 발달한 폴리아센계 골격 구조를 가지고, 또한 아모르포스 구조를 취한다고 시사되고, 리튬 이온을 안정적으로 도핑할 수 있다는 점에서, 전지용 활성물질로서 유용하다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서의 음극은 상기의 PAS 등의 음극 활성물질로 이루어지고, 분말 형상, 입자 형상, 단섬유 형상 등의 성형하기 쉬운 형상으로 음극 활성물질을 바인더로 성형한 것으로 하는 것이 바람직하다. 이 바인더로서는 예를 들어 SBR 등의 고무계 바인더나 폴리4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지를 이용할 수 있고, 이들 중에서도 불소계 바인더를 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 불소 원자/탄소 원자의 원자비(이하, F/C라고 함)가 1.5미만 0.75이상인 불소계 바인더를 이용하는 것이 바람직하고, 1.3미만 0.75이상의 불소계 바인더를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

상기 불소계 바인더로서는 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴-3불화에틸렌 공중합체, 에틸렌-4불화에틸렌 공중합체, 프로필렌-4불화에틸렌 공중합체 등을 들 수 있고, 주쇄의 수소를 알킬기로 치환한 불소 함유 폴리머도 이용할 수 있다.

상기 폴리불화비닐리덴의 경우, F/C는 1이고, 불화비닐리덴-3불화에틸렌 공중합체의 경우, 불화비닐리덴의 몰 분율이 50%일 때, 80%일 때, 각각 F/C는 1.25, 1.1이 된다. 프로필렌-4불화에틸렌 공중합체의 경우, 프로필렌의 몰 분율이 50%일 때 F/C는 0.75가 된다. 이들 중에서도 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 몰 분율이 50%이상인 불화비닐리덴-3불화에틸렌 공중합체가 바람직하고, 실용적으로는 폴리불화비닐리덴이 바람직하게 이용된다.

이들의 바인더를 이용한 경우, PAS가 가지는 리튬의 용량을 충분히 이용할 수 있다.

또한, 본 발명의 유기 전해질 전지에 있어서의 음극은 상기 음극 활성물질에, 필요에 따라서 아세틸렌블랙, 그래파이트, 금속 분말 등의 도전재를 적절히 첨가해도 된다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서의 양극은 상기 양극 활성물질에, 필요에 따라서 바인더 등을 첨가하여 성형한 것으로, 도전재, 바인더의 종류, 조성 등은 적절히 설정할 수 있다.

상기 도전재로서는 예를 들어 활성탄, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 흑연 등의 탄소계를 적절하게 이용할 수 있다. 이 도전재의 혼합비는 상기 활성물질의 전기 전도도, 전극 형상 등에 의해 다르지만, 활성물질에 대하여 2~40%의 비율로 첨가하는 것이 적당하다.

또한, 상기 바인더는 본 발명의 유기 전해질 커패시터에 이용하는 후술의 전해액에 용해되지 않는 것이라면 되고, 예를 들어 SBR 등의 고무계 바인더나 폴리 4불화에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등의 불소 함유 수지, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 열가소성 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 그리고, 그 혼합비는 상기 활성물질에 대하여 20% 이하로 하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서의 양극 집전체 및 음극 집전체는 특별히 한정되지 않지만, 각각에 표이면을 관통하는 구멍을 구비하고 있는 것이 바람직하고, 예를 들어 익스팬디드 메탈, 펀칭 메탈, 메쉬, 발포체 등을 들 수 있다. 이 관통구멍의 형태, 수 등은 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 전해액 중의 리튬 이온이 전극 집전체에 가려지지 않게 전극의 표이면 사이를 이동할 수 있도록, 적절히 설정할 수 있다.

이 전극 집전체의 기공율을,  $\{1 - (\text{집전체 중량} / \text{집전체 참비중}) / (\text{집전체 외관 체적})\}$ 의 비를 백분율로 환산하여 얻어지는 것으로 정의한다. 이 기공율이 높은 경우, 음극에 리튬 이온을 담지시키는 시간이 짧고, 불균일도 생기기 어려워 바람직하지만, 이 개구부에 활성물질을 유지시키는 것이 곤란하며, 또한 전극의 강도가 약하기 때문에 전극 작성 수율이 저하해 버린다. 또한, 개구부, 특히 가장자리의 활성물질은 탈락이 일어나기 쉬워, 전지의 내부 단락을 일으키는 요인이 된다.

한편, 기공율이 낮은 경우, 음극에 리튬 이온을 담지시키기까지 시간이 걸리지만, 전극의 강도가 강하고, 활성물질의 탈락도 일어나기 어렵기 때문에 전극 수율도 높아진다. 집전체의 기공율이나 구멍 직경은 전지의 구조(적층 타입이나 권회 타입 등)나 생산성을 고려하여 적절히 선정하는 것이 바람직하다.

또한, 전극 집전체의 재질로서는 일반적으로 리튬계 전지로 제안되어 있는 여러 재질을 이용할 수 있어, 양극 집전체에는 알루미늄, 스텐레스 등, 음극 집전체에는 스텐레스, 구리, 니켈 등을 각각 이용할 수 있다.

본 발명의 청구항 3에 따른 유기 전해질 커패시터에 있어서, 셀 내에 배치된 리튬 금속과의 전기 화학적 접촉에 의해 담지하는 경우의 리튬 금속이란 리튬 금속 또는 리튬-알루미늄 합금과 같이, 적어도 리튬 원자를 함유하고, 리튬 이온을 공급할 수 있는 활성물질을 말한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 셀 내의 전극 배치의 제 1예를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명에 따른 셀 내의 전극 배치의 제 2예를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 셀 내의 전극 배치의 제 3예를 나타내는 도면이다.

도 4는 본 발명에 따른 셀 내의 전극 배치의 제 4예를 나타내는 도면이다.

도 5는 본 발명에 따른 셀 내의 전극 배치의 제 5예를 나타내는 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 양극, 음극, 세퍼레이터의 권회물을 고정하는 테이프의 일례(A) 및 배치하는 리튬 금속의 일례(B)를 나타내는 설명도이다. 즉 (A)는 권회한 본 발명의 커패시터를 미세 구멍이 있는 테이프로 고정시킨 상태를 나타내고, (B)는 권회전의 각 부분의 상태를 나타낸다.

<도면의 주요부분에 대한 간단한 설명>

1 양극 2 음극

1' 집전체(양극) 2' 집전체(음극)

1" 양극 단자 2" 음극 단자

3 세퍼레이터 4 리튬 금속

4' 집전체(리튬 금속) 4" 리튬 단자

5 도선(lead wire) 5' 도선

6 권회물 7 고정용 다공질 테이프

실시예

본 발명을 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 도 1~도 6은 본 발명의 유기 전해질 커패시터에 있어서, 셀 내에 리튬을 배치하고, 양극판, 세퍼레이터, 음극판이 한 세트인 것을 복수개 순차적으로 적층하여 이루어지는 타입의 커패시터의 실시형태를 각각 나타내고 있다.

도 1은 상기 타입의 커패시터의 케이스내에 있어서의 전극 배치의 일례를 나타내고 있다. 이 도면에 나타낸 바와 같이, 음극 집전체(2')의 양면에 성형된 음극(2)과, 스텐레스 메쉬, 구리 익스팬디드 메탈 등의 리튬 금속 집전체(4')에 압착된 리튬 금속(4)이 도선(5)에 의해 접속되어 있고, 리튬 금속(4)은 적층 유닛의 하부에 배치되어 있다.

음극 집전체(2')와 리튬 금속 집전체(4')는 직접 용접할 수도 있다. 또한, 양극 집전체(1')의 양면에 성형된 양극(1)과 상기 음극(2)은 세퍼레이터(3)를 개재하여 적층되어 있다.

이 세퍼레이터(3)는 전해액 또는 전극 활성물질 등에 대하여 내구성이 있는 연통 기공을 가지는 전자 전도성이 없는 다공체 등으로 이루어지고, 통상은 유리 섬유, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등으로 이루어진 천, 부직포 혹은 다공체가 이용된다. 세퍼레이터(3)의 두께는 커패시터의 내부저항을 작게 하기 위하여 얇은 편이 바람직하지만, 전해액의 유지량, 유통성, 강도 등을 감안하여 적절히 설정할 수 있다.

그리고, 세퍼레이터(3)에는 전해액이 스며들어 있고, 그 전해액에는 양극 및 음극에 담지될 수 있는 이온을 생성할 수 있는 후술의 화합물이 비프로톤성 유기 용매에 용해되어 있다. 전해액은 통상 액상으로서 세퍼레이터(3)에 스며들지만, 세퍼레이터(3)를 이용하지 않는 경우 등에는 누수되는 것을 방지하기 위하여 겔 형상 또는 고체 형상으로 하여 이용할 수도 있다. 상기 음극 집전체(2') 및 양극 집전체(1')는 각각이 표이면을 관통하는 구멍(도시하지 않음)을 구비하고 있고, 각각이 셀의 음극 단자 및 양극 단자에 접속되어 있다.

도 2는 상기 커패시터의 케이스내에 있어서의 전극 배치의 다른 예를 나타내고 있다. 이 커패시터에 있어서는 리튬 금속 집전체(4')에 압착된 리튬 금속(4)을 적층 유닛의 상부 및 하부에 각각 배치하고 있다.

또한, 도 3에 나타낸 다른 예에서는 리튬 금속(4)을 적층 유닛의 정가운데에 배치하고 있다. 이와 같이, 적층 타입의 전극 배치에 있어서는 리튬 금속(4)의 배치 위치를 상기의 예와 같이 적절히 변경할 수 있다.

도 4~도 5는 본 발명의 실시형태로서, 원통형 커패시터 등에 이용하는 권취형 구조를 취하는 커패시터의 전극 배치의 예를 나타내고 있다. 이들의 전극 배치에 있어서, 양극(1) 및 음극(2)은 각각 집전체 상에 성형되어 있다(도면에 있어서는 집전체는 생략되어 있다).

도 4는 최외주의 음극 집전체(2')상에 리튬 금속(4)을 부착한(도면에 있어서는 부착한 부분에 리튬 금속(4)만을 나타내고 있다) 예이고, 도 5는 권취 구조의 중심에 원주 형상의 리튬 금속(4)을 배치한 예이다.

도 6은 양극(알루미늄제의 양극 단자(1"))과 음극(니켈제의 음극 단자(2"))을 세퍼레이터(3)를 개재하여 권취한 권취물(6)의 최외주를 기공율 40%인 폴리프로필렌제 점착 테이프(7)로 고정시킨 실시형태의 예를 나타내고 있다. 테이프의 기공율은 리튬을 담지시키는 속도나 고정에 필요한 강도를 고려하여 선택해야만 한다.

이들의 예에 있어서는 음극과 리튬을 니켈, 구리, 스텐레스 등의 도전물질을 개재하여, 또는 음극 집전체 상에 리튬을 부착함으로써 접촉시키고 있지만, 본 발명의 유기 전해질 커패시터는 특별히 이 구조에 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 리튬을 직접 음극 상에 부착함으로써 접촉시켜도 좋고, 또한 외장 케이스가 음극인 경우, 케이스(알루미늄 이외의 재질)에 리튬 금속을 직접 부착하도록 하여도 좋다. 즉, 여기에서 필요한 것은 셀 조립시, 전해액을 주입하였을 때에, 모든 음극과 리튬 금속이 전기 화학적으로 접촉하고, 전해액을 개재하여 리튬 이온이 음극 활성물질에 담지되도록 배치하는 것이다.

리튬 금속 집전체로서 스텐레스 메쉬 등의 도전성 다공체를 이용하고, 이 도전성 다공체의 기공부에 리튬 금속의 80% 이상을 충전하여 배치함으로써, 리튬 이온이 담지되어도 리튬 금속의 소실에 의한 전극간에 발생하는 간격이 적어져서, 리튬 이온이 음극 활성물질에 원활하게 담지되게 된다.

한편, 리튬 금속을 음극판의 단면 방향으로 배치하고, 셀 내에서 음극과 리튬 금속을 전기 화학적 접촉시켜서 음극 활성 물질에 리튬 이온을 담지시키는 것도 가능하지만, 이 경우 전극의 폭이 길면 전극내에서의 도프 불균일이 커지기 때문에, 셀 구성, 전극 사이즈 등을 고려하여 배치하는 리튬 금속의 위치를 선택해야만 한다.

본 발명에 따른 유기 전해질 커패시터에 있어서는 음극에 담지시키는 리튬 금속을 특정 위치에 국소적으로 배치함으로써, 셀 설계상의 자유도 및 양산성의 향상을 가능하게 함과 동시에, 우수한 충방전 특성을 가지는 것으로 한다.

이 유기 전해질 커패시터에 있어서, 음극에 담지된 리튬 이온량은 사용하는 음극재, 유기 전해질 커패시터에 요구하는 특성에 의해 결정할 수 있다.

본 발명에 따른 유기 전해질 커패시터의 셀 형상으로서, 원통형, 사각형, 필름형 등을 들 수 있고, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다.

#### [실시예]

실시예 1~6, 비교예 1~4

#### (음극의 제조법)

두께 0.5mm인 페놀 수지 성형판을 실리콘이트(Siliconit) 전기로 속에 넣고, 질소 분위기하에서 500℃까지 50℃/시간의 속도로, 다시 10℃/시간의 속도로 650℃까지 승온하고, 열처리하여 PAS를 합성하였다. 이와 같이 하여 얻어진 PAS판을 디스크밀(disk mill)로 분쇄함으로써, PAS분체를 얻었다. 이 PAS분체의 H/C비는 0.22였다.

다음으로, 상기 PAS분체 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 120중량부에 용해한 용액을, 충분히 혼합하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 두께 18 $\mu$ m의 구리박 한쪽면에 고형분으로 하여 약 7mg/cm<sup>2</sup>정도가 되도록 도공하고, 건조, 프레스 후 PAS 음극을 얻었다.

#### (양극(1)의 제조법)

수용성 레졸(약 60% 농도)/염화아연/물을 중량비 10/25/4의 비율로 혼합한 수용액을 100mm×100mm×2mm의 몰드에 부어 넣고, 그 위에 유리판을 덮어 수분이 증발하지 않도록 한 후, 약 100℃의 온도에서 1시간 가열하여 경화시켰다.

상기 페놀 수지를 실리콘이트 전기로 속에 넣고 질소 기류하에서 40℃/시간의 속도로 승온하고, 600℃까지 열처리를 행하였다. 다음에 그 열처리물을 희석염산으로 씻은 후, 물로 씻고, 그 후 건조함으로써 판 형상의 PAS를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 PAS를 나이론 볼 밀로 분쇄하여 PAS분말을 얻었다. 그 분말의 BET법에 의한 비표면적 값은 1900m<sup>2</sup>/g이고, 원소 분석에 의해 그 H/C는 0.21이었다.

상기 PAS분말 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부에 용해한 용액을, 충분히 혼합하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박 한쪽면에 고형분으로 하여 약 7mg/cm<sup>2</sup>정도가 되도록 도공하고, 건조, 프레스 후 양극(1)을 얻었다.

#### (양극(2)의 제조법)

두께 0.5mm의 페놀 수지 성형판을 실리콘이트 전기로 속에 넣고, 질소 분위기하에서 500℃까지 50℃/시간의 속도로, 다시 10℃/시간의 속도로 650℃까지 승온하고, 열처리하여 PAS를 합성하였다. 이 PAS를 수증기에 의해 활성화시킨 후 나이론 볼 밀로 분쇄하여 PAS분말을 얻었다. 그 분말의 BET법에 의한 비표면적 값은 1500m<sup>2</sup>/g이고, 원소 분석에 의해 그 H/C는 0.10이었다.

상기 PAS분말 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부에 용해한 용액을, 충분히 혼합하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박 한쪽면에 고형분으로 하여 약 7mg/cm<sup>2</sup>정도가 되도록 도공하고, 건조, 프레스 후 양극(2)을 얻었다.

#### (양극(3)의 제조법)

시판되고 있는 비표면적이 2000m<sup>2</sup>/g인 활성탄 분말 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부에 용해한 용액을, 충분히 혼합하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 20μm의 알루미늄박 한쪽면에 고형분으로 하여 약 7mg/cm<sup>2</sup> 정도가 되도록 도공하고, 건조, 프레스 후 양극(3)을 얻었다.

(양극(4)의 제조법)

시판되고 있는 KOH에 의한 알칼리 활성화 처리를 실시한 비표면적이 2000m<sup>2</sup>/g인 활성탄 분말 100중량부와, 폴리불화비닐리덴 분말 10중량부를 N-메틸피롤리돈 100중량부에 용해한 용액을, 충분히 혼합하여 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 20μm의 알루미늄박 한쪽면에 고형분으로 하여 약 7mg/cm<sup>2</sup> 정도가 되도록 도공하고, 건조, 프레스 후 양극(4)을 얻었다.

(종래의 커패시터 구성에 의한 단위 중량당의 정전용량 측정)

상기 양극(1~4)을 1.5×2.0cm<sup>2</sup> 사이즈로 3장 절삭하고, 1장을 양극, 1장을 음극과 참조 전극으로 하였다. 양극, 음극을 두께 50μm의 종이제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 커패시터의 모의 셀을 제작하였다. 양극 전해액으로서는 프로필렌카보네이트에 1몰/l의 농도로 트리에틸메틸암모늄·테트라플루오로보레이트(TEMA·BF<sub>4</sub>)를 용해한 용액을 이용하였다.

충전전류 10mA으로 2.5V까지 충전하고 그 후 정전압 충전을 행하고, 총 충전 시간 1시간 후, 1mA으로 0V까지 방전을 행하였다. 2.0V~1.5V사이의 방전 시간으로부터 셀의 단위 중량당의 정전용량을 구하였다. 또한, 참조 전극과 양극의 전위차로부터 마찬가지로 양극의 단위 중량당의 정전용량을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1.

	양극(1)	양극(2)	양극(3)	양극(4)
셀의 단위 중량당의 정전용량(F/g)	34	21	14	39
양극의 단위 중량당의 정전용량(F/g)	143	85	62	158

(음극의 단위 중량당의 정전용량 측정)

상기 음극을 1.5×2.0cm<sup>2</sup> 사이즈로 4장 절삭하여 평가용 음극으로 하였다. 음극과 대극(opposing electrode)으로서 1.5×2.0cm<sup>2</sup> 사이즈, 두께 200μm인 리튬 금속을, 두께 50μm의 폴리에틸렌제 부직포를 세퍼레이터로서 개재하여 모의 셀을 제작하였다. 참조 전극으로서 리튬 금속을 이용하였다. 전해액으로서는 프로필렌카보네이트에, 1몰/l의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 이용하였다.

충전전류 1mA으로 음극 활성물질 중량에 대하여 280mAh/g, 350mAh/g, 400mAh/g, 500mAh/g 만큼의 리튬을 각각 음극에 담지하고, 그 후 1mA으로 1.5V까지 방전을 행하였다. 방전 개시 1분 후의 음극의 전위에서 0.2V전위로 변화하는 사이의 방전 시간으로부터 음극의 단위 중량당의 정전용량을 구하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2.

충전량(mAh/g)	280	350	400	500
음극의 단위 중량당의 정전용량(F/g)	302	455	653	748

여기에서의 충전량은 음극에 흐른 충전전류의 적산치를 음극 활성물질 중량으로 나눈 값으로, 단위는 mAh/g이다.

(본 발명 셀의 단위 중량당의 정전용량 측정)

상기 양극 및 음극에 있어서, 단위 면적당의 도공량을 바꾸어서 전극의 두께를 변화시킴으로써 활성물질 중량이 다른 양극 및 음극을 제작하였다. 제작한 전극의 1.5×2.0cm<sup>2</sup> 사이즈에 있어서의 활성물질 중량을 표 3~7에 나타낸다.

표 3.

양극(1)	양극(1-1)	양극(1-2)	양극(1-3)	양극(1-4)
활성물질 중량(g)	0.014	0.018	0.022	0.026

표 4.

양극(2)	양극(2-1)	양극(2-2)
활성물질 중량(g)	0.014	0.032

표 5.

양극(3)	양극(3-1)
활성물질 중량(g)	0.028

표 6.

양극(4)	양극(4-1)
활성물질 중량(g)	0.028

표 7.

음극	음극(1)	음극(2)	음극(3)	음극(4)	음극(5)	음극(6)
활성물질 중량(g)	0.008	0.012	0.014	0.018	0.022	0.026

상기 표의 8종류의 양극과 6종류의 음극을 조합시켜, 두께 50 $\mu$ m인 폴리에틸렌제 부식포를 세퍼레이터로서 개재하여 커패시터의 모의 셀을 제작하였다. 전해액으로는 프로필렌카보네이트에, 1몰/l의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 이용하였다.

여기에서 이용한 음극은 상술한 음극 단위 중량당의 정전용량 측정과 동일한 셀로 미리 전기화학적 수법에 의해 소정량의 리튬을 예비충전하고 있다.

충전전류 10mA로 3.3V까지 충전하고 그 후 정전압 충전을 행하여, 총 충전 시간 1시간 후, 1mA로 2V까지 방전을 행하였다. 3.0V~2.5V사이의 방전시간으로부터 셀의 단위 중량당의 정전용량을 구하였다. 양극과 음극의 조합 및 이용한 양극, 음극의 단위 중량당의 정전용량, 셀의 단위 중량당의 정전용량 및, 이용하고 있는 양극을 종래의 커패시터 구성으로 시작(試作)했을 때에 얻어지는 단위 중량당의 정전용량과의 비를 표 8에 나타낸다.

표 8.

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
양극No.	1-4	1-4	1-3	2-2	4-1	3-1	2-1	4-1	1-1	1-2
C+	143	143	143	85	158	62	85	158	143	143
W+	0.026	0.026	0.022	0.032	0.028	0.028	0.014	0.028	0.014	0.018

음극No.	3	3	4	1	2	2	6	2	6	5
C-	748	455	653	653	653	748	653	302	653	302
W-	0.014	0.014	0.018	0.004	0.012	0.012	0.026	0.012	0.026	0.022
C-/C+	5.23	3.18	4.57	7.68	4.13	12.1	7.68	1.91	4.57	2.11
W+/W-	1.86	1.86	1.22	4.00	2.33	2.33	0.54	2.33	0.54	0.82
C	60.9	54.2	54.9	39.2	63.0	33.2	23.5	46.1	37.7	41.0
C/C'	1.79	1.59	1.61	1.87	1.62	2.37	1.12	1.18	1.11	1.21

C+ : 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량(F/g)

W+ : 양극 활성물질 중량(g)

C- : 음극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량(F/g)

W- : 음극 활성물질 중량(g)

C-/C+ : 음극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량과 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 비

W+/W- : 양극 활성물질과 음극 활성물질의 중량비

C : 셀의 단위 중량당의 정전용량(F/g)

C/C' : 셀의 단위 중량당의 정전용량과 종래의 전기 이중층 커패시터 설계에 의한 단위 중량당의 정전용량의 비

표 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 셀에서는 종래 구성의 커패시터에 비교하여 높은 단위 중량당의 정전용량이 얻어졌다.

### 실시예 7

(음극에 리튬 이온을 담지하는 방법)

셀 내에서 음극과 리튬 금속을 단락시킴으로써 리튬 이온을 음극에 담지시키는 방법을 이용하였다. 셀 내에 배치된 리튬 금속이 전량 이온화했다고 하면, 음극에 담지되는 리튬 이온의 양은 음극 활성물질 중량을 W-(g), 리튬 금속의 면적을 S<sub>Li</sub>(cm<sup>2</sup>), 두께를 T<sub>Li</sub>(cm)으로 한 다음의 수학식 1로 나타낸다. 리튬 금속의 원자량이 6.941, 비중이 0.534g/cc이므로,

#### 수학식 1

$$\text{담지량 (mAh/g)} = (S_{Li} \times T_{Li} \times 0.534) / 6.941 \times 96500 / 3.6 / W-$$

이하 셀 내에서 음극과 리튬 금속을 단락시켜서 담지시키는 경우는 리튬 금속의 필요량은 수학식 1로부터 구하였다.

(음극의 제조법)

상기 실시예의 음극과 동일한 슬러리를 두께 40 $\mu$ m(기공율 50%)의 구리 익스팬디드 메탈 양면에 성형하고, 프레스 후 200 $\mu$ m의 PAS음극을 얻었다.

(양극의 제조법)

상기 실시예의 양극(2)과 동일한 슬러리를 카본계 도전 도료를 코팅한 두께 40 $\mu$ m(기공율 50%)의 알루미늄 익스팬디드 메탈 양면에 성형하고, 프레스 후 380 $\mu$ m의 PAS양극을 얻었다.

(셀의 작성)

PAS양극(폭 5.4×길이 29.0cm<sup>2</sup>) 및 PAS음극(폭 5.6×길이 31.0cm<sup>2</sup>)을 이용하고, 두께 25 $\mu$ m의 폴리에틸렌 세퍼레이터를 이용하여 원통형 커패시터를 7개 제작하였다. 양극 활성물질 중량은 음극 활성물질 중량의 1.6배이다. 리튬 금속박(200  $\mu$ m, 5.6×4.9cm<sup>2</sup>)을 음극 집진체에 압착한 것을 이용하고, 도 4와 같이 음극, 양극과 대향하도록 배치하고 권취하여 원통형 커패시터로 하였다. 전해액으로서는 프로필렌카보네이트에 1몰/l의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 이용하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어진 것으로부터, 음극 활성물질의 단위 중량당 650F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이 예비 충전되었다고 판단하였다. 음극 활성물질과 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량비는 7.65가 된다.

(셀 특성의 평가)

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 9에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 600W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 90mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 10에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 700W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 9.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	88	80	72	38
2	88	79	72	37
3	89	80	73	38
평균(n=3)	88	80	72	38

**표 10.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	98	88	80	43
5	96	87	78	44
6	96	87	79	42
평균(n=3)	97	87	79	43

비교예 5

실시에 8의 양극과 동일한 슬러리를 카본계 도전성 도료를 코팅한 20 $\mu$ m의 알루미늄 양면에 성형하고, 프레스 후 200 $\mu$ m의 PAS양극 및 PAS음극을 얻었다.

PAS양극(폭 5.4×길이 38.0cm<sup>2</sup>) 및 PAS음극(폭 5.6×길이 40.0cm<sup>2</sup>)을 이용하고, 두께 50 $\mu$ m의 종이제 세퍼레이터를 이용하여 원통형 커패시터를 6개 제작하였다. 양극 활성물질 중량은 음극 활성물질 중량의 0.92배로 실질적으로 동량이다. 또한, 동일 활성물질을 이용하고 있기 때문에 음극과 양극의 정전용량비는 1이고, 종래 구성의 커패시터와 동일한 구성이다. 전해액으로는 프로필렌카보네이트에 1.5몰/l의 농도로 TEMA·BF<sub>4</sub>(트리에틸메틸암모늄·테트라플루오로보레이트)를 용해한 용액을 이용하였다.

상기 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 2.5V가 될 때까지 충전하고, 그 후 2.5V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.0V가 될 때까지 방전하였다. 이 2.5V-1.0V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 50mAh였다(3개의 평균치). 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 5.3Wh/l으로, 10Wh/l이하였다.

다시 방전전류 100mA로 사이클을 100사이클 행하고, 셀 용량을 평가한 바 50mAh였다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 55mAh였다(3개의 평균치). 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 7.2Wh/l으로, 10Wh/l이하였다.

다시 방전전류 100mA로 사이클을 100사이클 행하고, 셀 용량을 평가한 바 25mAh였다.

비교예 5와 같이 통상의 전기 이중층 커패시터와 동일한 구성에서는 실시예 7과 비교하여 용량이 작다. 또한, 2.5V 사이클에서는 용량 열화는 보이지 않지만, 3.3V 사이클에서는 용량이 크게 저하하는 결과가 되었다.

## 실시예 8

실시예 7과 동일한 두께 200 $\mu$ m의 PAS음극과, 두께 380 $\mu$ m의 PAS양극을 각각 5.0×7.0cm<sup>2</sup>로 절삭하고, 두께 25 $\mu$ m의 폴리프로필렌 세퍼레이터를 이용하여, 도 2에 나타낸 양극, 세퍼레이터, 음극을 적층한(양극 5장) 셀 7개를 제작하였다. 외측의 2장의 음극은 양면에 성형된 상기 음극의 한쪽측을 박리하여 얻은 두께 120 $\mu$ m의 것을 이용하였다. 양극 활성물질 중량은 음극 활성물질 중량의 1.7이다. 리튬 금속으로서는 리튬 금속박(80 $\mu$ m, 5.7×7.0cm<sup>2</sup>)을 두께 80 $\mu$ m의 스텐레스 메쉬에 압착한 것을 이용하고, 음극과 대향하도록 전극 적층 유닛의 상하에 2장 배치하였다. 음극(한쪽면 2장, 양면 4장)과 리튬을 압착한 스텐레스 메쉬는 각각 용접하여 접촉시켰다.

7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다는 점에서 음극 활성물질의 단위 중량당 650F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이 예비 충전되었다고 판단하였다. 음극 활성물질과 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량비는 7.65가 된다.

상기 남은 셀 6개 중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 11에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 600W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 90mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 12에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 700W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 11.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	88	76	69	35
2	87	76	68	34
3	88	74	68	34
평균(n=3)	88	75	68	34

**표 12.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	98	85	76	38
5	98	84	78	39
6	98	84	78	39
평균(n=3)	98	84	77	39

비교예 6

음극에 리튬을 담지시키지 않은 점 이외에는 실시예 7과 동일하게 셀을 6개 제작하였다.

상기 전지 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 30mAh였다(3개의 평균치). 이 커패시터의 에너지 밀도는 4.5Wh/l으로, 10Wh/l이었다.

다시 방전전류 100mA로 사이클을 100사이클 행하고, 셀 용량을 평가한 바 10mAh였다.

음극에 리튬을 담지시키지 않은 경우에는 충분한 용량을 얻을 수 없었다. 또한, 사이클 열화도 컸다.

비교예 7

양극 집전체에 두께 20 $\mu$ m의 알루미늄박, 음극 집전체에 두께 20 $\mu$ m의 구리박을 이용한 이외에는, 실시예 7과 동일하게 셀을 7개 제작하였다(리튬의 면적은 음극 면적의 7.9%). 20일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속이 대부분 남아 있었다.

상기 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 전지 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 32mAh였다(3개의 평균치). 이 커패시터의 에너지 밀도는 4.8Wh/l으로, 10Wh/l이었다.

다시 방전전류 100mA로 사이클을 100사이클 행하고, 셀 용량을 평가한 바 12mAh였다.

집전체에 금속박을 이용하고, 리튬이 음극과 대향하게 배치한 경우, 리튬을 음극에 담지할 수 없어, 충분한 용량을 얻을 수 없었다. 또한, 사이클 열화도 컸다.

실시에 9

실시에 7과 동일한 양극, 음극을 이용하고, 음극 한쪽면에 두께 32 $\mu$ m, 면적이 5.6 $\times$ 31.0cm<sup>2</sup>인 금속 리튬을 래미네이션시키고, 두께 25 $\mu$ m인 폴리에틸렌 세퍼레이터를 이용하여, 실시예 7과 동일하게 원통형 셀을 7개 제작하였다. 리튬의 면적은 음극 면적의 50%이다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이고(3개의 평균치), 에너지 밀도는 15Wh/l이었다.

실시에 9에 나타난 유기 전해질 커패시터는 에너지 밀도는 높지만, 양산 가능한 리튬 금속의 하한인 33 $\mu$ m의 리튬박을 음극 전면(前面)에 부착하는 것은 매우 곤란하다.

따라서, 상기 실시예 7~실시예 8에 나타난 리튬의 담지 방법이, 셀 설계의 자유도가 높으므로 공업적으로 적합한 방법이다.

실시에 10

실시에 7에 있어서, 양극 집전체에 카본계 도전성 도료를 코팅하지 않고 사용하는 점 이외에는 동일하게 셀을 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개 중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 85mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 170mA(2C), 425mA(5C), 850mA(10C), 4250mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 13에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 12Wh/l, 110W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 83mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 95mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 190mA(2C), 475mA(5C), 950mA(10C), 4750mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 14에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 130W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 92mAh이었다.

**표 13.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(170mA)	5C(425mA)	10C(850mA)	50C(4250mA)

1	83	70	55	0
2	82	70	54	0
3	82	69	53	0
평균(n=3)	82	70	54	0

**표 14.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(190mA)	5C(475mA)	10C(950mA)	50C(4750mA)
4	92	82	66	0
5	93	82	67	0
6	93	81	65	0
평균(n=3)	93	82	66	0

본 실시예처럼 양극 집전체에 카본계 도전성 도료를 코팅하지 않아도, 2C 정도의 방전으로는 높은 에너지 밀도가 얻어진다. 500W/l를 초과하는 고출력 특성을 얻으려면 실시예 7~9와 동일하게, 양극 집전체에는 카본계 도전성 도료를 코팅하는 것이 바람직하다.

실시예 11

두께 40 $\mu$ m의 알루미늄박의 양면에 카본계 도전성 도료를 그라비어(gravure) 인쇄에 의해 코팅하고 건조한 후에, 기공율이 50%가 되도록 익스팬디드 메탈로 가공한 것을 양극 집전체로서 사용하는 이외에는 실시예 7과 동일하게 양극을 제작하였다. 상술한 전극을 이용하여 셀을 7개 만들었다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 15에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 600W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 89mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 16에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 700W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 99mAh이었다.

**표 15.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	81	72	37

2	88	79	73	37
3	89	80	74	38
평균(n=3)	89	80	73	37

**표 16.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	97	88	79	43
5	96	88	78	43
6	96	87	79	42
평균(n=3)	96	88	79	43

본 실시예의 방법은 제조공정상 간편하고 자유도가 높아 양산에는 적합하다.

실시예 12

음극 집전체인 구리 익스팬디드 메탈에 카본계 도전성 도료를 코팅한 이외에는 실시예 8과 동일하게 셀을 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다는 점에서 음극 활성물질의 단위 중량당 650F/g의 정전용량을 얻기 위한 리튬이 예비 충전되었다고 판단하였다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 8과 동일하다.

상기 남은 셀 6개 중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 17에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 650W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 90mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 18에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 750W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 99mAh이었다.

**표 17.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	80	72	37
2	89	80	72	38
3	90	81	73	40
평균(n=3)	89	80	72	38

**표 18.**  
**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	97	89	79	43
5	98	89	80	42
6	96	88	78	42
평균(n=3)	97	89	79	42

실시에 13

두께 30 $\mu$ m의 구리박의 양면에 카본계 도전성 도료를 그래비아 인쇄에 의해 코팅하고 건조한 후에, 기공율이 50%가 되도록 익스팬디드 메탈로 가공한 것을 음극 집전체로서 사용하는 이외에는 실시예 12와 동일하게 셀을 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 8과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V - 1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 19에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 650W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 90mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V - 1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 20에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 750W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 19.**  
**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	80	73	37
2	88	80	71	38
3	88	81	71	38
평균(n=3)	88	80	72	38

**표 20.**

**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	97	88	77	41
5	97	89	79	42
6	96	87	78	42
평균(n=3)	97	88	78	42

실시에 14

실시에 7과 동일하게 PAS양극(폭 5.4×길이 29.0cm<sup>2</sup>) 및 PAS음극(폭 5.6×길이 31.0cm<sup>2</sup>)을 얻었다. 양극과 음극을 두께 25 $\mu$ m의 폴리에틸렌 세퍼레이터를 개재하여 권회하고, 도 6에 나타낸 바와 같이 최외주를 기공을 40%의 폴리프로필렌제 테이프로 고정시켰다.

단지, 테이프는 최외주 전체주면에 걸쳐 부착하였다. 또한 도 6에 나타낸 바와 같이 리튬 금속박(200 $\mu$ m, 5.6×4.9cm<sup>2</sup>)을 스텐레스 메쉬 상에 압착한 것을 상술한 권회물(도 6의 참조부호 6)의 최외주에 권회하고, 음극 단자(2")와 리튬 단자(4")를 용접하고 셀 외장 케이스에 삽입하여 실시예 7과 동일하게 원통형 커패시터를 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 21에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 600W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 89mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 22에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 700W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 21.**

**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	80	74	37
2	89	79	73	38
3	88	81	72	38
평균(n=3)	89	80	73	38

**표 22.**

**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	96	88	78	43
5	97	87	78	42
6	96	88	79	42
평균(n=3)	96	88	78	42

비교예 8

최외주의 고정용 테이프에 기공율 0%인 폴리프로필렌제 테이프를 이용하는 이외에는 실시예 12와 동일하게 원통형 커패시터를 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속이 대부분 남아 있었다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 34mAh이었다(3개의 평균치). 이 커패시터의 에너지 밀도는 4.8Wh/l으로, 10Wh/l 이하였다.

다시 방전전류 100mA로 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 13mAh이었다.

전극의 고정용 테이프에 기공율 0%인 테이프를 이용하여 전면에 부착하고, 그 위에 리튬을 배치한 경우, 리튬을 음극에 담지할 수 없어 충분한 용량을 얻을 수 없었다. 또한, 사이클 열화도 컸다.

고정용 테이프도 다공질의 재료를 이용함으로써, 실시예 14에 나타난 바와 같이 전극의 권회물(6)을 제작하는 공정과 리튬을 배치하는 공정을 따로따로 실시하는 것이 가능하게 되어(실시예 7에 대해서는 음극 집전체 상에 리튬을 압착하므로, 전극의 권회 공정과 리튬의 배치 공정은 동시), 공업적으로도 자유도가 높아져 바람직하다.

실시예 15

전해액으로서 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트를 중량비 3:4:1로 한 혼합 용매에, 1몰/l의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 이용한 이외에는 실시예 7과 동일하게 셀을 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 23에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 650W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 89mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 24에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 750W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 23.**  
**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	82	75	43
2	88	82	76	42
3	88	80	74	42
평균(n=3)	88	81	75	42

**표 24.**  
**각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)**

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	96	89	81	48
5	97	90	83	47
6	96	90	82	47
평균(n=3)	96	90	82	47

실시예 16

실시예 15와 실시예 7과 동일한 셀을 각 1개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후, 실시예 15와 동일한 3.3V-1.6V의 사이클을 행하고, 초기 용량(첫번째 사이클)과 10000사이클 반복한 후의 셀 용량을 측정하여 표 25에 나타낸다.

**표 25.**

No.	실시예 15	실시예 7
1	89	90
10000	78	46

전해액으로서 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트를 중량비 3:4:1로 한 혼합 용매에, 1몰/l의 농도로 LiPF<sub>6</sub>을 용해한 용액을 이용하는 것이, 프로필렌카보네이트를 단독으로 이용한 것과 비교하여 10000사이클 후의 용량 유지율이 높다는 결과를 얻었다.

실시예 17

세퍼레이터로서 두께 25 $\mu$ m, 기공율 60%의 셀룰로오스/레이온계 부직포를 이용한 이외에는 실시예 7과 동일하게, 원통형 커패시터를 7개 제작하였다. 7일간 실온에서 방치한 후 1개를 분해한 결과, 리튬 금속은 완전히 없어졌다. 양극, 음극의 활성물질 중량비 및 정전용량비는 실시예 7과 동일하다.

상기 남은 셀 6개중 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.3V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.3V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.3V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 90mAh이었다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 180mA(2C), 450mA(5C), 900mA(10C), 4500mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 26에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 15Wh/l, 650W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 89mAh이었다.

또한, 남은 3개에, 각각 1000mA의 정전류로 셀 전압이 3.6V가 될 때까지 충전하고, 그 후 3.6V의 정전압을 인가하는 정전류-정전압 충전을 1시간 행하였다. 이어서, 100mA의 정전류로 셀 전압이 1.6V가 될 때까지 방전하였다. 이 3.6V-1.6V의 사이클을 반복하고, 3회째의 방전에서 셀 용량을 평가한 바, 100mAh였다(3개의 평균치).

다음으로 방전전류를 200mA(2C), 500mA(5C), 1000mA(10C), 5000mA(50C)으로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 결과를 표 27에 나타낸다. 이 커패시터의 에너지 밀도와 출력 밀도는 16Wh/l, 750W/l이었다.

다시 사이클을 100사이클 행하여, 셀 용량을 평가한 결과 98mAh이었다.

**표 26.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(180mA)	5C(450mA)	10C(900mA)	50C(4500mA)
1	89	81	74	42
2	87	80	74	41
3	88	81	74	41
평균(n=3)	88	81	74	41

**표 27.**  
각 방전전류에 있어서의 셀 용량(단위: mAh)

샘플 No.	방전전류			
	2C(200mA)	5C(500mA)	10C(1000mA)	50C(5000mA)
4	96	88	80	45
5	97	90	81	45
6	97	89	81	46
평균(n=3)	97	89	81	45

**산업상 이용 가능성**

본 발명의 유기 전해질 커패시터는 양극, 음극에 동일한 활성물질(주로 활성탄)을 실질적으로 동량 이용한 종래 구성의 커패시터에 대하여 1.3배 이상의 정전용량을 가지고 있어, 안전성이 높으며 제조가 용이한 커패시터로서, 전기 다리미, 전동 칫솔, 면도기 등의 가전이나, 워크맨, 소형 휴대 라디오, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기의 메인 전원이나 전기 자동차 용도 등 고용량 용도에 사용이 가능하다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

양극, 음극 및 전해액으로서 리튬염의 비프로톤성 유기 용매 용액을 구비한 유기 전해질 커패시터로서,

양극 활성물질이 리튬 이온 및 음이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이고, 또한 음극 활성물질이 리튬 이온을 가역적으로 담지 가능한 활성 물질이며,

음극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량이 양극 활성물질의 단위 중량당의 정전용량의 3배 이상을 가지고, 또한 양극 활성물질 중량이 음극 활성물질 중량보다도 크고, 음극에는 미리 리튬 이온이 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 2.**

제 1항에 있어서, 양극과 음극이 권회, 내지는 3층 이상 적층된 셀 구성을 가지는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 3.**

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 양극 집전체 및 음극 집전체가 각각 표이면을 관통하는 구멍을 구비하고, 리튬 금속과 음극의 전기 화학적 접촉에 의해 전지내에서 음극에 리튬 이온을 담지하는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 4.**

제 3항에 있어서, 리튬 금속이 음극 또는 양극과 대향하여 배치되는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 5.**

제 1항에 있어서, 커패시터의 내전압이 3.3V를 초과하는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 6.**

제 1항에 있어서, 양극 집전체 표면에는 카본계의 도전성 도료가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 7.**

제 1항에 있어서, 음극 집전체 표면에는 카본계의 도전성 도료가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 8.**

제 3항에 있어서, 양극 집전체막 표면에 카본계의 도전성 도료를 코팅한 후에 펀칭 또는 익스팬딩하여 표이면을 관통하는 구멍을 부여시킨 집전체를 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 9.**

제 3항에 있어서, 음극 집전체막 표면에 카본계의 도전성 도료를 코팅한 후에 펀칭 또는 익스팬딩하여 표이면을 관통하는 구멍을 부여시킨 집전체를 이용하는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

**청구항 10.**

제 3항에 있어서, 양극, 음극을 세퍼레이터를 개재하여 적층이나 권회하여 전지를 구성할 때, 다공질 테이프로 적층체나 권회체를 고정하는 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 비프로톤성 유기 용매가 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 및 프로필렌카보네이트의 혼합 용매이고, 프로필렌카보네이트가 중량비로 전체의 25%이하이고, 또한 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 비율이 70/30~30/70인 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

청구항 12.

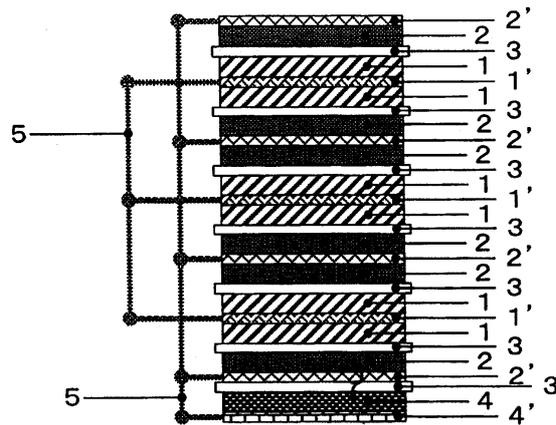
제 1항에 있어서, 세퍼레이터의 두께가 양극과 음극의 두께의 합에 대하여 4%이상 15%이하이고, 또한 세퍼레이터의 기공율이 50%이상 80%이하인 것을 특징으로 하는 유기 전해질 커패시터.

청구항 13.

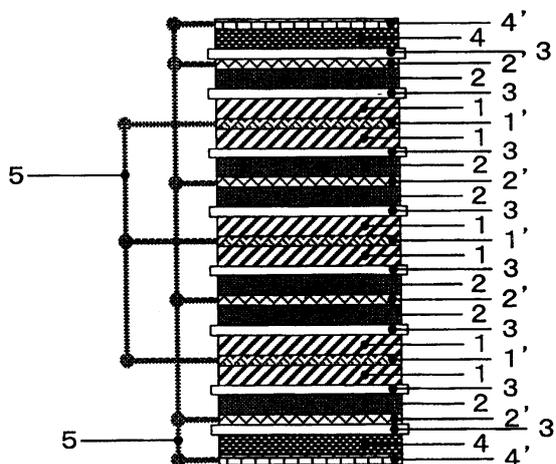
제 1항에 기재된 음극 활성물질이, 방향족계 축합 폴리머의 열처리물로서, 그 활성물질의 수소원자/탄소원자의 비가 0.50~0.05인 폴리아세네계 골격 구조를 가지는 불용 불용성 기체인 유기 전해질 커패시터.

도면

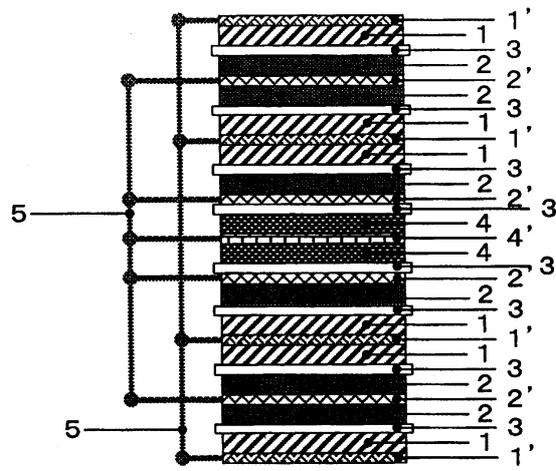
도면1



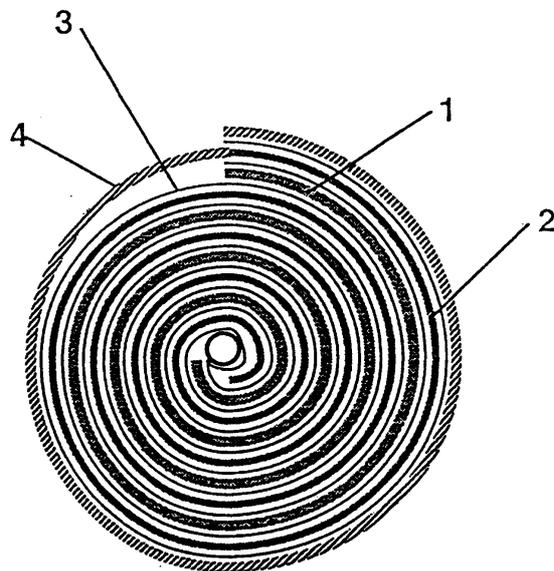
도면2



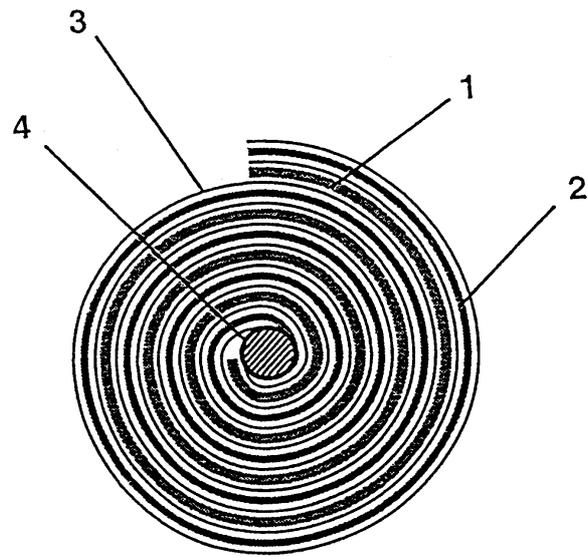
도면3



도면4



도면5



도면6

