(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 8 월 3 일 (03.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/146088 A1

(51) 국제특허분류:
H01G 11/32 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01G 11/46 (2013.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/018396

(22) 국제출원일: 2022 년 11 월 21 일 (21.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0011997 2022 년 1 월 27 일 (27.01.2022) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 최원준 (**CHOI, Wonjoon**); 06503 서울특별시 서초구 신반포로15길 19, 110동 503호, Seoul (KR). 김경민 (**KIM, Kyeong min**); 14574 경기도 부천시 옥산로 47, 1402동 1501호, Gyeonggi-do (KR). 서병석 (**SEO, Byung-Seok**); 07580 서울특별시 강서구 강서로68길 108, 104동 1406호, Seoul (KR).

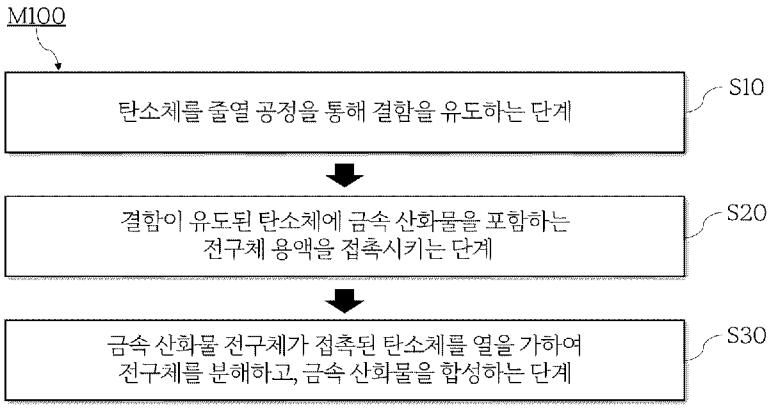
(74) 대리인: 특허법인임앤정 (**LIM & JEONG PATENT LAW FIRM**); 03143 서울특별시 종로구 율곡로2길 7 303호, Seoul (KR).

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

WO 2023/146088 A1

(54) **Title:** COMPOSITE IN WHICH DEFECT-INDUCED CARBON BODY AND METAL OXIDE ARE BONDED, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE IN WHICH DEFECT-INDUCED CARBON BODY AND METAL OXIDE ARE BONDED, AND ENERGY STORAGE DEVICE COMPRISING COMPOSITE ELECTRODE IN WHICH DEFECT-INDUCED CARBON BODY AND METAL OXIDE ARE BONDED

(54) **발명의 명칭:** 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체, 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체의 제조방법 및 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체 전극을 포함하는 에너지 저장 소자



S10 ... Step of inducing defects through Joule heating process in carbon body
S20 ... Step of contacting defect-induced carbon body with precursor solution containing metal oxide
S30 ... Step of heating carbon body in contact with metal oxide precursor to decompose precursor and form metal oxide

(57) **Abstract:** A composite according to one embodiment of the present invention is characterized by comprising a defect-induced carbon body and a metal oxide bonded to the carbon body. The composite according to one embodiment of the present invention improves the interfacial properties between the carbon body and the metal oxide by inducing defects in the carbon body, and improves the electrochemical properties thereof by increasing a contact area.

(57) **요약서:** 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는 탄소체에 결함을 유도함으로써 탄소체와 금속 산화물 사이의 계면 특성이 향상되고, 접촉 면적이 증가하여 복합체의 전기화학적 특성이 향상된다.

[다음 쪽 계속]

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체, 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체의 제조방법 및 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체 전극을 포함하는 에너지 저장 소자

기술분야

[1] 본 발명은 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체, 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체의 제조방법 및 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체 전극을 포함하는 에너지 저장 소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 기술의 관심은 스마트폰이나 태블릿과 같은 소형 모바일 장치를 넘어 전기차, 자율주행차, 자가발전 IoT 시스템 등의 대형 모바일 장치로 이어지고 있다.

[3] 이러한 모바일 장치에 대한 관심도가 높아짐에 따라 에너지 저장 시스템(ESS: Energy Storage System)에 대한 연구 개발도 활발하다. 에너지 저장 시스템의 예로 배터리나 슈퍼 캐패시터 등이 있다.

[4] 이 중 슈퍼 캐패시터는 물리적인 이온들의 흡착 · 탈착반응을 이용하는 에너지 저장 장치이다.

[5] 일반적으로 슈퍼 캐패시터는 이온들의 물리적 흡착 · 탈착이 이루어지는 활성탄소 전극과 이를 분리하는 셀룰로스(Cellulose) 계 다공성분리막, 전하의 흐름 통로인 집전체, 그리고 전하의 운반체를 제공하는 전해질로 구성되어 있다.

[6] 슈퍼 캐패시터의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 탄소 전극소재이며, 슈퍼 캐패시터의 성능을 높이기 위해 큰 비표면적과 내화학성, 낮은 열팽창률, 높은 전기전도성이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 일 목적은 전기화학적 특성이 개선된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 전기화학적 특성이 개선된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체를 전극으로 포함하는 에너지 저장 소자를 제공하는 것이다.

[9] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제 해결 수단

[10] 이상에서 설명한 문제를 해결하기 위해 다음과 같은 해결 수단을 제안한다.

[11] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함한다.

[12] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물은 니켈-코발트 산화물인 것을 특징으로 할 수 있다.

[13] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물은 $NiCo_2O_4$인 것을 특징으로 할 수 있다.

[14] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소체는 유도된 결함에 의해 상기 탄소체의 표면에 대한 금속 산화물의 프리커서 용매의 접촉각이 25 내지 35도인 것을 특징으로 할 수 있다.

[15] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소체는 표면에 의해 딤플 또는 구형의 돌기가 형성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[16] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물은 상기 탄소체의 표면에 복수의 입자상이 뭉쳐서 형성되는 돌기 형태로 결합되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[17] 본 발명의 다른 실시예에 따른 에너지 저장 소자는 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 복합체를 전극으로 포함한다.

[18] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 복합체의 제조방법은 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 복합체를 제조하기 위한 방법으로서, (a) 탄소체를 줄열 공정을 통해 결함을 유도하는 단계; (b) 결함이 유도된 탄소체에 금속 산화물 전구체를 포함하는 용액을 접촉시키는 단계; 및 (c) 금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여 전구체를 분해하고, 금속 산화물을 합성하는 단계;를 포함한다.

[19] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계의 줄열 공정은 탄소체에 260 내지 780 J/cm^2의 전류를 2 내지 6초간 흘려 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[20] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 용액은 용매에 니켈 나이트레이트 및 코발트 나이트레이트가 용해된 것을 특징으로 할 수 있다.

[21] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는 줄열 공정에 의해 수행되며, 25 내지 50 J/cm^2의 전류를 0.3 ~ 1 초간 흘려 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[22] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체는 탄소체에 결함을 유도함으로써 탄소체와 금속 산화물 사이의 계면 특성이 향상되고, 접촉 면적이 증가하여 복합체의 전기화학적 특성이 향상된다.

[23] 따라서 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물이 결합된 복합체를 슈퍼 캐피시터 등과 같은 에너지 저장 소자의 전극으로 이용함으로써, 에너지 저장 소자의 성능이 향상된다.

[24] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합체의 제조방법은 줄열(Joule-heating) 공정을 통해 수 초 이내에 복합체 합성이 가능하므로 제조 시간과 제조 비용을 현저히 감소시킬 수 있다.

[25] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적

특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 개략적 플로우 차트이다.

[27] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 모식도이다.

[28] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 과정을 촬영한 이미지이다.

[29] 도 4는 결함을 유도하기 전의 탄소체 표면의 SEM 이미지이다.

[30] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체 표면의 SEM 이미지이다.

[31] 도 6은 탄소체에 결함을 유도하는 과정에서 주입되는 에너지 밀도에 따른 탄소체의 표면 형상 및 복합체의 표면 형상이다.

[32] 도 7은 탄소체에 유도된 결함이 탄소체의 표면 에너지에 미치는 영향을 확인하기 위해 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각을 측정하는 것을 설명하기 위한 모식도이다,

[33] 도 8을 복합체의 제조 과정에서 탄소체에 유도된 결함에 따른 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각을 측정한 결과이다.

[34] 도 9는 복합체의 제조 과정에서 탄소체에 유도된 결함에 따른 금속 산화물 입자의 크기를 측정한 결과이다.

[35] 도 10은 복합체의 EDX 측정 결과이다.

[36] 도 11은 탄소체에 유도된 결함에 따른 복합체의 XRD 분석 결과이다.

[37] 도 12는 탄소체에 유도된 결함에 따른 복합체의 X.PS 분석 결과이다.

[38] 도 13은 실시예의 복합체를 전극으로 하는 슈퍼 캐패시터의 전기적 특성을 평가한 결과이다.

[39] 도 14는 충반전이 반복되면서 슈퍼 캐패시터의 성능이 개선된 이유를 분석하기 위해 추가적인 분석 결과이다.

[40] 도 15는 충방전 싸이클에 따른 그레인 사이즈 변화를 측정한 결과이다.

[41] 도 16은 최종적으로 8000회의 충방전 싸이클을 통한 활성화가 끝난 복합체의 슈퍼 캐패시터 전극으로써의 성능을 측정한 결과이다.

[42] 첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예가 안내하는 본 발명의 구성과 그 구성으로부터 비롯되는 효과에 대해 살펴본다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[44] 본 발명의 복합체는 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함한다.

[45] 탄소체에 유도되는 결함은 인위적인 공정에 의한 것이다.

[46] 즉, 탄소체에 ETW(Electrothermal Waves) 공정을 통해 갑작스러운 열 에너지를 인가하여 결함을 유발하게 되며, 유도된 결함에 의해 금속 산화물 전구체 용액의 탄소체 표면에 접촉각과 핵 생성 속도가 조정된다.

[47] 상기 탄소체에 유도된 결함에 의해 금속 산화물의 미세 구조 및 화학 조성이 제어된다.

[48] 이와 같은 본 발명의 복합체를 에너지 저장 소자로 이용할 경우 성능이 향상된다.

[49] 예를 들어, 본 발명의 복합체를 슈퍼 캐패시터의 전극으로 이용할 경우 슈퍼 커패시터의 정전용량 유지율이 60 % 이상 향상되며, 1mV/s의 스캔 속도에서 1925 F/g의 높은 비정전용량을 가지며, 28,000 싸이클의 장기 유지 테스트에서 높은 내구성을 보임을 확인하였다.

[50] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 복합체의 제조방법은 줄열(Joule-heating) 공정을 통해 수 초 이내에 복합체 합성이 가능하므로 제조 시간과 제조 비용을 현저히 감소시킬 수 있다는 장점이 있다.

[51] 이하, 제조방법을 중심으로 실시예와 그 효과에 대해서 구체적으로 살펴보도록 한다.

[52] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 개략적 플로우 차트이며, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 모식도이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법의 과정을 촬영한 이미지이다.

[53] 이하, 도 1 내지 3을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법(M100)에 대해 살펴보도록 한다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체의 제조방법(M100)은 탄소체를 줄열 공정을 통해 결함을 유도하는 단계(S10), 결함이 유도된 탄소체에 금속 산화물 전구체가 포함된 용액을 접촉시키는 단계(S20), 및 금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여 전구체를 분해하고, 금속 산화물을 합성하는 단계(S30)을 포함한다.

[55]

[56] **1. 탄소체를 줄열 공정을 통해 결함을 유도하는 단계(S10)**

[57] 탄소체로는 탄소 섬유, 그래핀, 활성 탄소 등의 탄소 물질을 이용할 수 있다.

[58] 탄소 물질을 시트 형태로 이용할 수 있으며, 다만 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[59] 준비한 탄소체는 줄열 공정을 통해 결함이 유도된다.

[60] 즉, 준비한 탄소체의 양단에 전기를 인가하기 위한 전극을 연결하고 전기를 인가한다.

[61] 탄소체에 결함을 유도하기 위해 인가되는 전기의 에너지 밀도는 260 내지 780 J/cm^{2}로 제어될 수 있다.

[62] 인가되는 전기의 에너지 밀도가 260 J/cm^{2}미만인 경우 유도되는 결함이 부족하며, 780 J/cm^{2}초과인 경우 과도한 결함으로 인해 금속 산화물의 미세 구조 및 화학적 특성이 저하된다.

[63]

[64] **2. 결함이 유도된 탄소체에 금속 산화물 전구체가 포함된 용액을 접촉시키는 단계(S20)**

[65] 금속 산화물로는 니켈-코발트 산화물을 이용하였다. 다만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니고, 다른 종류의 금속 산화물을 이용하는 것도 가능할 것이다.

[66] 복합체를 형성하기 위한 금속 산화물 전구체 용액을 마련한다. 금속 산화물 전구체를 용매에 용해시킨 것을 이용할 수 있다. 금속 산화물이 니켈-코발트 산화물인 경우 Ni 질산염 육수화물 및 Co 질산염 육수화물을 아세톤 용매에 용해시켜 준비할 수 있다.

[67] 준비한 금속 산화물 전구체 용액은 결함이 유도된 탄소체에 접촉시킬 수 있다. 금속 산화물 전구체 용액과 결함이 유도된 탄소체를 접촉시키는 것은 딥코팅, 스핀코팅, 스프레이 코팅, 또는 드롭-캐스팅에 의해 수행될 수 있다.

[68] 금속 산화물 전구체 용액과 결함이 유도된 탄소체를 접촉시킨 후에는 소정의 시간동안 건조시킬 수 있다.

[69]

[70] **3. 금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여 전구체를 분해하고, 금속 산화물을 합성하는 단계(S30)**

[71] 금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여 줄열 공정에 의해 수행될 수 있다.

[72] 예컨대, 금속 산화물 전구체를 접촉시킨 탄소체의 양단에 전극을 연결하고 전기를 인가한다.

[73] 이때, 인가되는 전기는 25 내지 50 J/cm^{2}의 에너지 밀도를 가질 수 있다.

[74] 이와 같은 전기의 인가를 통해 발생하는 열에 의해 전구체가 분해되고, 산화물로 합성될 온도에 도달하게 된다.

[75] S30 단계를 통해 금속 산화물이 탄소 섬유 시트에 결합된 복합체를 생성한다.

[76]

[77] <u>실시예</u>

[78] 탄소체로 탄소 섬유 시트(CF: Carbon Fiber) (WizMac, HCP030, 친수성, 300 μm 두께, 한국)를 준비하였다.

[79] 준비한 탄소 섬유 시트는 줄열 공정을 통해 결함을 유도하기 위해 2 cm × 1 cm로 절단하였다. 탄소 섬유 시트의 크기는 실험을 위한 것으로서, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[80] 절단한 탄소 섬유 시트의 양단에 전기 클램프를 연결하고, Programmable DC power supply(Unicorn TMI, Udp-3050, Korea)를 사용하여 전기를 인가하여 줄열 공정을 수행하였다. 인가되는 시간은 0s, 2s, 4s, 6s, 8s 로 조절하였다. 즉, 입력되는 에너지 밀도는 0, 260, 520, 780 및 1,040 J/cm^2 (DC Power: 260 W=13 VX 20 A)로 조절하였으며, 냉각시간은 실온에서 10초로 설정하였다.

[81] 탄소 섬유 시트는 금속 산화물을 결합하기 위해 2 cm × 0.5 cm로 다시 한번 절단하였다.

[82] 구체적으로는 0.33M의 Ni 질산염 육수화물($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, DAEJUNG, Mn~290.79,≥97 %, Korea)과 0.66M의 Co 질산염 육수화물 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Mn~291.03, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich)을 1M의 아세톤 용매에 용해시켜 금속 산화물 전구체 용액을 준비하였다.

[83] 준비한 금속 산화물 전구체 용액은 초음파 처리 장치를 이용하여 10분간 혼합하였다. 금속 산화물 전구체 용액 2 ㎕을 드롭-캐스팅 방법에 의해 탄소 섬유 시트에 로딩하여 접촉시켰다.

[84] 그 후 6시간 동안 실온에서 건조시켰다.

[85] 금속 산화물 전구체 용액을 접촉시킨 탄소 섬유 시트에 양단의 전기 클램프를 통해 전기를 인가하였다.

[86] 금속 산화물 전구체 용액이 접촉된 탄소 시트에 65W(6.5 V X 10 A)의 전기를 0.5s 동안 인가하여, 니켈-코발트 산화물이 탄소 섬유 시트에 결합된 복합체가 생성되었다.

[87]

[88] **실험예**

[89] 상술한 실시예의 복합체의 특성을 평가하였다.

[90]

[91] **1. 물리 화학적 특성 조사**

[92] 복합체의 표면 형태를 전계방출 주사전자현미경(SEM; FEI, Model Quanta 250 FEG; Jeol, Model JSM-6701F)을 이용하여 조사하였으며, 입자크기는 이미지 J 소프트웨어로 측정하였다.

[93] 복합체의 화학 조성은 X-선 광전자 분광법(XPS; Ulvac-phi, X-tool) 및 X-선 회절(XRD; Rigaku, SmartLab)의 분광법을 사용하여 분석하였고, 원소 분포는 에너지 분산형 X-선 분광법(EDX; FEI, Tecnai G2 F30ST)으로 측정하였으며, 화학 반응은 열중량 분석(TGA, TA instrument, SDTQ600/DSCQ20 System, USA)을 사용하여 측정하였다.

[94] 탄소체에 대한 금속 산화물 전구체 용액의 접촉각은 현미경(Macro 105 mm, f/2.8D, 니콘)을 이용하여 측정하였다.

[95]

[96] **2. 복합체의 슈퍼 캐패시터 전극으로서의 전기화학적 성능 평가**

[97] 복합체를 하프셀 슈퍼 캐패시터의 전극으로 이용하였다(3전극법).

[98] 복합체를 전극으로 포함하는 하프셀 슈퍼 캐패시터의 전기화학적 성능은 순환 전압전류법(CV), 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 및 갈바노 정전기 충전-방전(GCD)을 포함한 전위차/갈바노스타트(Gamry Instruments Interface 1000E)를 사용하여 조사하였다.

[99] 하프셀 슈퍼 캐패시터의 기준전극과 상대전극은 Hg/HgO와 Pt 와이어였으며, 전해질은 수산화칼륨(KOH) 수용액(5.5M)을 사용하였다.

[100] CV 테스트의 스캔 속도는 0.5V의 포텐셜 윈도우에서 1mV/s에서 100mV/s로 제어되었다.

[101] EIS 분석의 주파수 범위는 10-1Hz에서 105Hz로 설정되었다.

[102] 전기 저항은 디지털 멀티미터(Fluke 1557)를 사용하여 측정되었다.

[103]

[104] **3. 결과**

[105] 탄소체에 유도되는 결함은 줄열 공정에 의해 형성되며, 탄소체 표면의 탄소의 산화에 의해 주로 유도된다.

[106] 이와 같은 탄소체에 유도된 결함은 탄소체에 결합되는 금속 산화물의 결정 크기와 입자 분포에 영향을 미친다. 즉, 금속 산화물 전구체 용액의 탄소체에 대한 접촉각과 핵 생성 에너지를 조정한다.

[107] 한편, 금속 산화물 전구체 용액을 접촉시킨 탄소 섬유 시트에 양단의 전기 클램프를 통해 전기를 인가할 때의 평균 온도를 측정한 결과 0.67초 이내에 598 ℃까지 상승하였으며, 복합체의 열 중량 분석을 수행한 결과 잔류 질산염이 없었다. 즉, 금속 산화물 전구체 용액을 접촉시킨 탄소 섬유 시트의 금속 산화물 전구체가 완전히 분해되어 금속 산화물로 전환된 것이다.

[108] 실시예에서 생성된 금속 산화물은 Ni-Co 스피넬 결정($NiCo_2O_4$)였다.

[109] 도 4는 결함을 유도하기 전의 탄소체 표면의 SEM 이미지이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합체 표면의 SEM 이미지이다.

[110] 도 4를 참조하면, 결함이 유도되기 전의 탄소체 표면은 매끈한 것을 확인할 수 있다. 하지만 도 5에서 보는 바와 같이, 결함이 유도된 탄소체 표면은 탄소체의 표면에 딤플(A1) 또는 구형의 돌기(A1)가 형성되며, 이에 의해 탄소체의 표면적이 증가된다. 또한, 탄소체의 표면에 결합된 금속 산화물은 복수의 입자상이 뭉쳐서 형성되는 돌기 형태(A2)가 되는 것을 확인할 수 있다.

[111] 금속 산화물은 슈퍼 캐패시터와 같은 에너지 저장 소자에서 전기화학적 에너지 변환을 위한 활성 물질의 역할을 수행하며, 결함이 유도된 탄소체는 활성 물질 사이의 계면을 따라 전하 캐리어에 대한 추가적 전도성 경로를 제공한다.

[112] 도 6은 탄소체에 결함을 유도하는 과정에서 주입되는 에너지 밀도에 따른 탄소체의 표면 형상 및 복합체의 표면 형상이다.

[113] 도 6을 참조하면, 탄소체에 결함을 유도하기 위해 인가되는 전기의 에너지 밀도에 따라 탄소체의 표면 현상과 복합체의 표면 형상이 완전히 상이한 것을 알 수 있다.

[114] 탄소체에 결함을 유도하지 않은 경우 탄소체의 표면이 매끄러운 것을 알 수 있으며, 금속 산화물이 특정 위치에 과도하게 뭉쳐 형성되는 것을 알 수 있다.

[115] 이에 비해 탄소체에 결함을 유도하기 위해 인가되는 전기의 에너지 밀도는 260 내지 780 J/cm^{2}로 제어한 경우 탄소체의 표면에 고르게 결함이 형성되어 있으며, 그에 따라 금속 산화물도 고르게 분산되어 형성된 것을 알 수 있다.

[116] 다만, 탄소체에 결함을 유도하기 위해 인가되는 전기의 에너지 밀도가 780 J/cm^{2}초과인 경우 과도한 결함이 형성되며, 이에 따라 금속 산화물이 고르게 형성되지 못함을 알 수 있다.

[117] 이처럼 탄소체에 유도된 결함이 복합체의 형상에 영향을 주는 것은 금속 산화물 전구체 용매가 증발되면서 핵화가 시작될 때 탄소 기판의 표면 에너지가 이에 영향을 주기 때문이다.

[118] 도 7은 탄소체에 유도된 결함이 탄소체의 표면 에너지에 미치는 영향을 확인하기 위해 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각을 측정하는 것을 설명하기 위한 모식도이고, 도 8을 복합체의 제조 과정에서 탄소체에 유도된 결함에 따른 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각을 측정한 결과이며, 도 9는 복합체의 제조 과정에서 탄소체에 유도된 결함에 따른 금속 산화물 입자의 크기를 측정한 결과이다.

[119] 도 7 및 8을 참조하면, 탄소체에 결함이 적절히 유도된 경우 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각은 25 내지 35도가 된다.

[120] 탄소체에 결함이 유도되지 않은 경우 금속 산화물 전구체 용매의 탄소체 표면에 대한 접촉각은 41.63도인 반면, 260 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 전기를 인가하여 결함을 유도한 탄소체에 대한 금속 산화물 전구체 용매의 결합각은 32.61도로 약 21.67% 감소되었다. 나아가 1,040 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 전기를 인가하여 결함을 유도한 탄소체에 대한 금속 산화물 전구체 용매의 결합각은 21.11도로 감소하였다. 이에 따라 도 9에서 보는 바와 같이 탄소체에 유도된 결함에 따른 금속 산화물 입자의 크기가 달라진다. 즉, 금속 탄소체에 유도되는 결함에 의해 탄소체에 대한 금속 산화물 전구체 용매의 결합각이 달라지게 되는바, 탄소체에 유도된 결함이 금속 산화물의 핵 생성 에너지에 영향을 미침을 알 수 있다.

[121] 도 10은 복합체의 EDX 측정 결과이며, EDX를 통해 상기 복합체의 성분이 니켈, 코발트와 산소로 구성되어있는 것을 확인했으며, 그 비율이 스피넬 결정 ($NiCo_2O_4$)임을 확인했다.

[122] 도 11은 탄소체에 유도된 결함에 따른 복합체의 XRD 분석 결과이다.

[123] 도 11은 탄소 기판에 인가된 유도된 결함에 따른 결정 구조에 있어서 큰 차이가 없었지만, 결함이 유도되지 않은 복합체와 비교하면 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[124] 도 12는 탄소체에 유도된 결함에 따른 복합체의 X.PS 분석 결과이다.

[125] 니켈-코발트 산화물의 경우 Ni^{2+}와 Co^{3+}가- 많을수록 안정적인 결정을 가지게

되는데, 도 12를 참조하면 520 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 탄소체에 결함이 유도된 복합체가 가장 안정적인 결정을 가짐을 확인할 수 있다.

[126] 도 13은 실시예의 복합체를 전극으로 하는 슈퍼 캐패시터의 전기적 특성을 평가한 결과이다.

[127] 도 13a에서 알 수 있듯이, CV 실험 결과 탄소체에 결함이 유도된 정도에 따라 산화 환원 반응성이 상이해지며, 복합체에 적절한 양의 결함이 유도된 경우가 가장 우수한 성능을 가진다.

[128] 도 13b는 가장 안정적인 결정을 가지는 520 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 탄소체에 결함이 유도된 복합체를 전극으로 이용한 CV 실험 결과로서, 다양한 스캔 레이트에서 슈퍼 캐패시터가 우수한 성능을 가짐을 확인하였다.

[129] 도 13c 및 도 13d는 가장 안정적인 결정을 가지는 520 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 탄소체에 결함이 유도된 복합체를 전극으로 이용한 슈퍼 캐패시터의 싸이클 실험으로서, 사이클이 반복될수록 캐패시턴스가 증가되는 것을 확인할 수 있다.

[130] 도 13e 및 도 13f는 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) 실험 결과로서, 각각 초기 싸이클과 8,000 싸이클 후의 실험 결과이다. 결과적으로 충방전이 반복되면서 전극의 임피던스가 공통적으로 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[131] 이처럼 충반전이 반복되면서 슈퍼 캐패시터의 성능이 개선된 이유를 분석하기 위해 추가적인 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 14에 나타내었다. 추가적인 분석은 가장 우수한 성능을 가졌던 520 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 탄소체에 결함이 유도된 복합체에 대해 수행하였다.

[132] 도 14a 및 14b는 SEM 이미지를 통한 형상적 변화 결과로서, 각각 초기 및 싸이클 후의 결과이다. 초기에 작은 입자가 탄소체에 임베디드(embedded) 된 형태를 보이던 금속 산화물(활물질)이 반복되는 충방전 과정을 거친 후 전기화학적 산화-환원 반응에 보다 적합하도록 주름진 형태로 변화되었다.

[133] 도 14c와 도 14d~g는 화학적인 변화를 확인하기 위한 XRD와 XPS 분석결과이다. XRD 결과는 결정의 화학적 변화는 없었지만 그레인 사이즈가 증가되었다(도 15 참조) 것을 확인할 수 있었다. 그레인 사이즈는 전기화학적 반응에서 저항과도 연관이 있는 요소로서 그레인 사이즈가 줄어들며 복합체의 저항이 줄어 반응성이 좋아졌다. XPS 실험 결과에서는 반복되는 충방전을 거치며 더욱 안정적이게 Ni은 2+가 증가하고 Co는 3+가 증가한 것을 확인되었다.

[134] 도 16은 최종적으로 8000회의 충방전 싸이클을 통한 활성화가 끝난 복합체의 슈퍼 캐패시터 전극으로써의 성능을 측정한 결과이다. 활성화가 끝난 복합체의 슈퍼 캐패시터 전극으로써의 성능을 측정은 가장 우수한 성능을 가졌던 520 J/cm^{2}의 에너지 밀도로 탄소체에 결함이 유도된 복합체에 대해 수행하였다.

[135] 도 16a는 다양한 스캔 레이트에서의 VC 측정 결과이며, 도 16b는 다양한 스캔 레이트에서의 비정전용량을 측정한 결과이며, 도 16c 및 16d는 GCD(Galvano static charge-discharge) 실험을 통한 전극 성능 평가 결과이며, 도 16e는 20,000

싸이클 이후의 GCD 실험 결과이다.

[136] 도 16을 참조하면, 결함이 유도된 탄소체와 금속 산화물 복합체를 전극으로 이용할 경우 매우 우수한 내구성을 가지며, 비정전용량도1A/g의 전류 밀도에서 1750F/g으로 매우 높은 것을 알 수 있다.

[137] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

청구범위

[청구항 1] 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 복합체.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 니켈-코발트 산화물인 것을 특징으로 하는 복합체.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 $NiCo_2O_4$인 것을 특징으로 하는 복합체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 탄소체는 유도된 결함에 의해 상기 탄소체의 표면에 대한 금속 산화물의 전구체 용매의 접촉각이 25 내지 35도인 것을 특징으로 하는 복합체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 탄소체는 표면에 의해 딤플 또는 구형의 돌기가 형성되는 것을 특징으로 하는 복합체.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속 산화물은 상기 탄소체의 표면에 복수의 입자상이 뭉쳐서 형성되는 돌기 형태로 결합되는 것을 특징으로 하는 복합체.

[청구항 7] 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 복합체를 전극으로 포함하는 에너지 저장 소자.

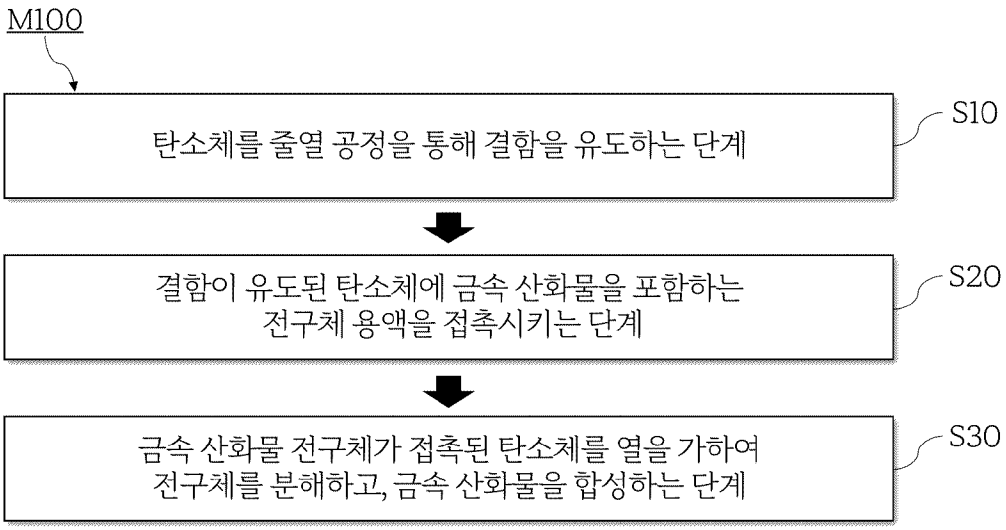
[청구항 8] 결함이 유도된 탄소체와 상기 탄소체에 결합된 금속 산화물을 포함하는 복합체의 제조방법으로서:
(a) 탄소체를 줄열 공정을 통해 결함을 유도하는 단계;
(b) 결함이 유도된 탄소체에 금속 산화물 전구체가 포함된 용액을 접촉시키는 단계; 및
(c) 금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여 전구체를 분해하고, 금속 산화물을 합성하는 단계;를 포함하는 복합체의 제조방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 (a) 단계의 줄열 공정은 탄소체에 260 내지 780 J/cm^2의 전기를 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

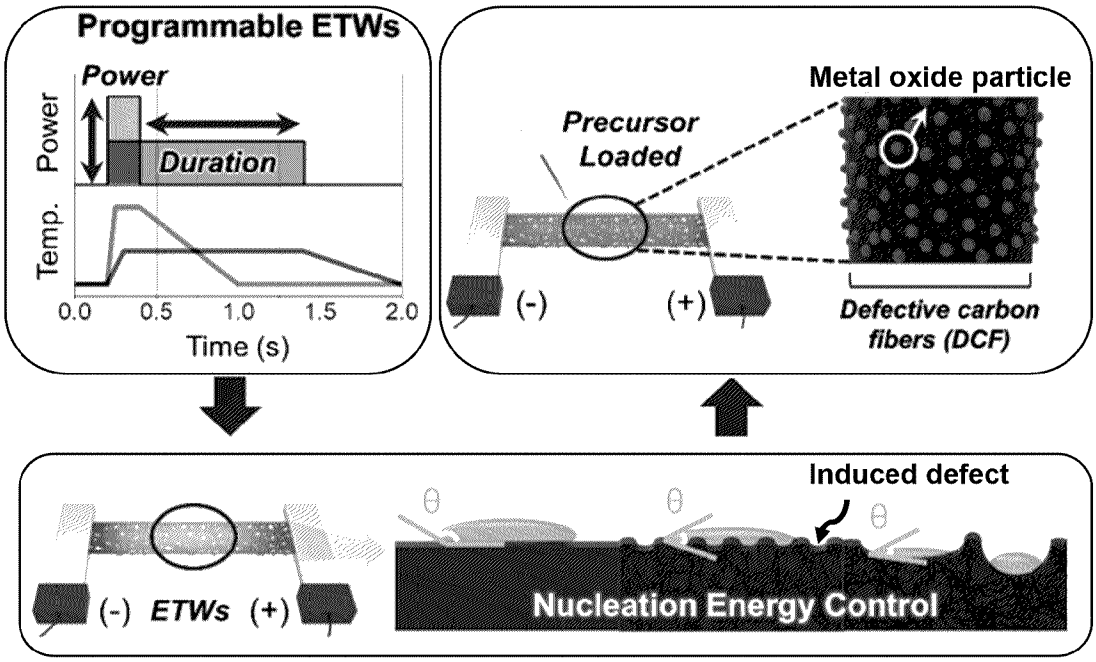
[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 금속 산화물 전구체 용액은 용매에 니켈 나이트레이트 및 코발트 나이트레이트가 용해된 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 (c) 단계는 줄열 공정에 의해 수행되며, 25 내지 50 J/cm^2의 전기를 인가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

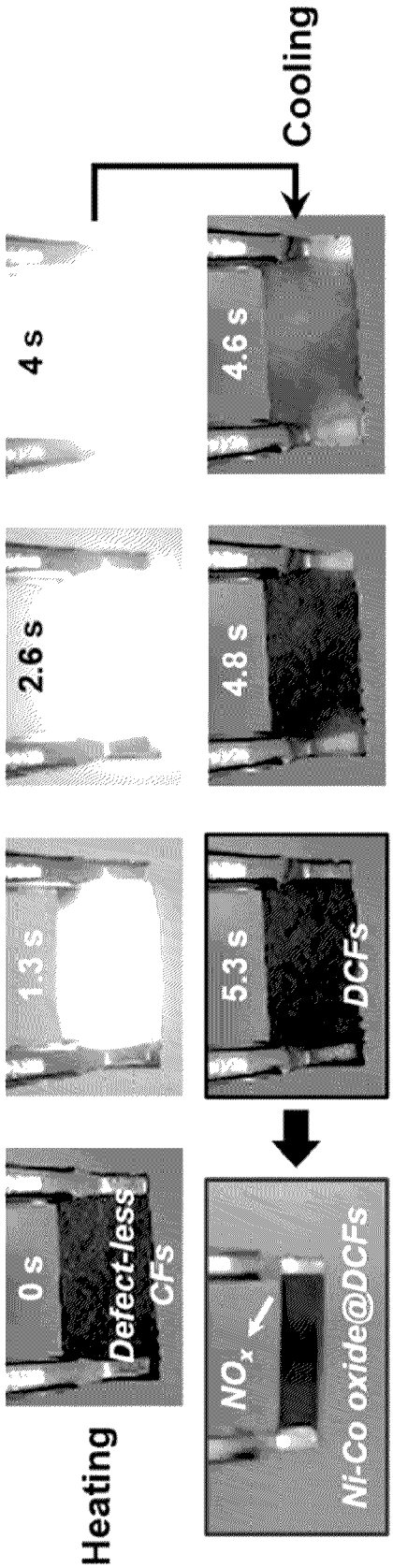
[도1]


M100
탄소체를 줄열 공정을 통해 결함을 유도하는 단계
S10
결함이 유도된 탄소체에 금속 산화물을 포함하는
전구체 용액을 접촉시키는 단계
S20
금속 산화물 전구체가 접촉된 탄소체를 열을 가하여
전구체를 분해하고, 금속 산화물을 합성하는 단계
S30

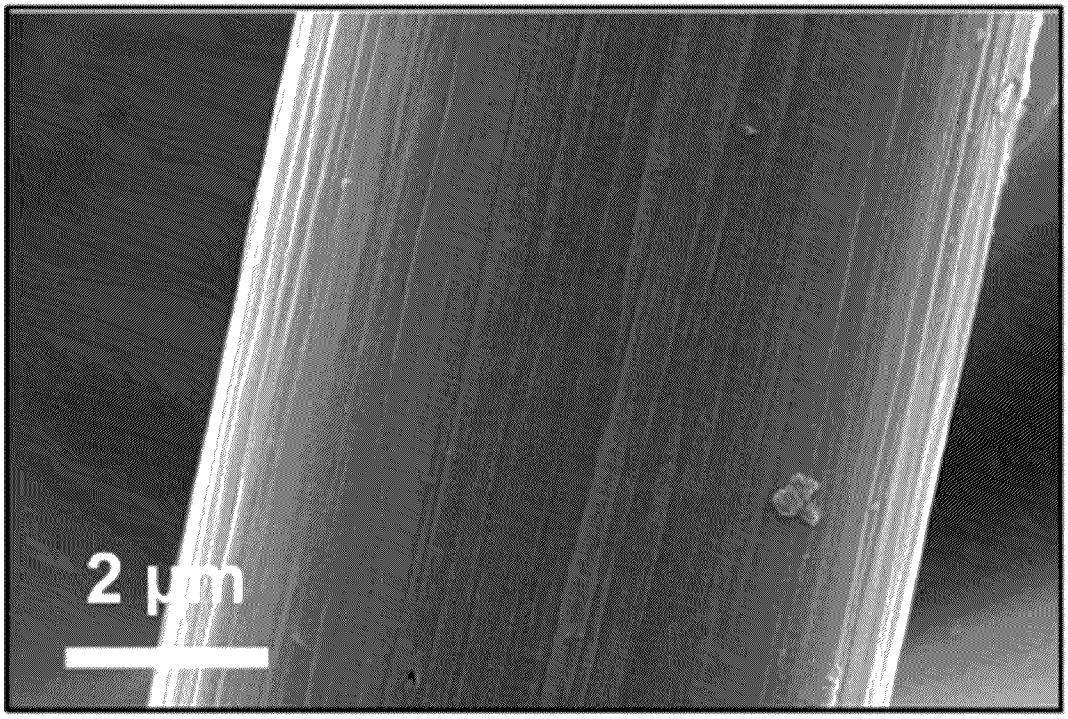
[도2]


Programmable ETWs
Power
Duration
Power
Temp.
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
Time (s)
Metal oxide particle
Precursor
Loaded
(-)
(+)
Defective carbon
fibers (DCF)
Induced defect
θ
θ
θ
(-) ETWs (+)
Nucleation Energy Control

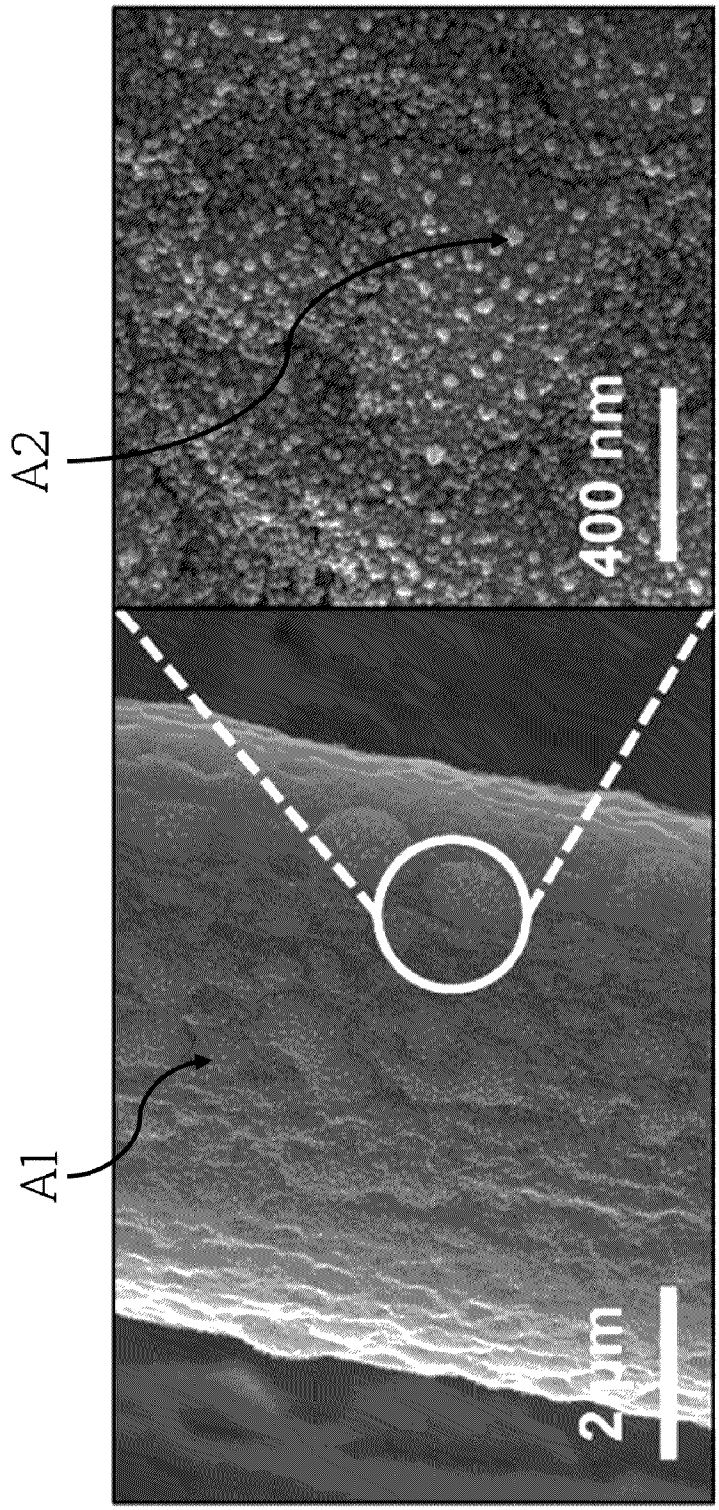
[도3]


Cooling
4 s
4.6 s
2.6 s
4.8 s
1.3 s
5.3 s
DCFs
0 s
Defect-less CFs
Heating
NOx
Ni-Co oxide@DCFs

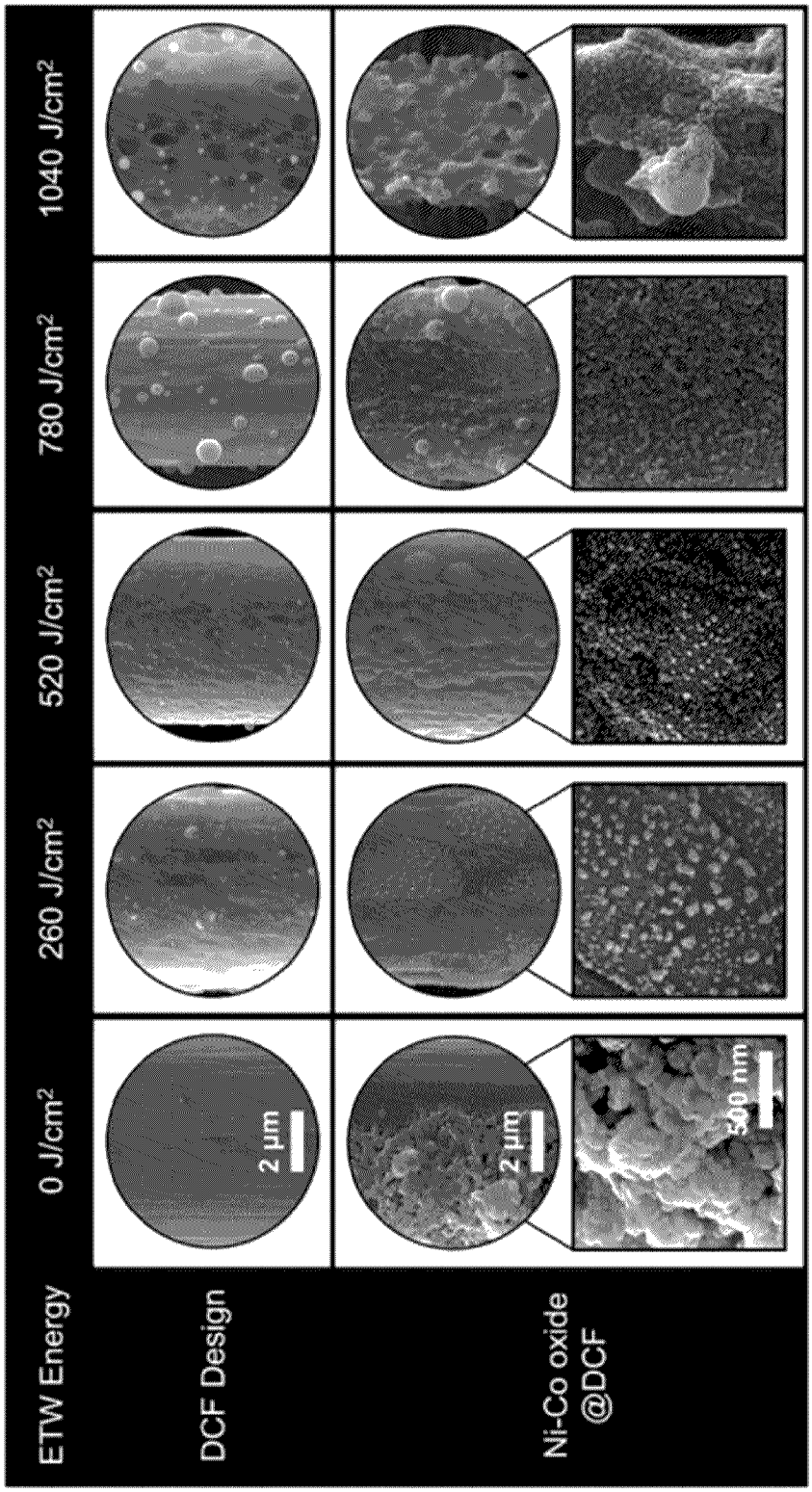
[도4]



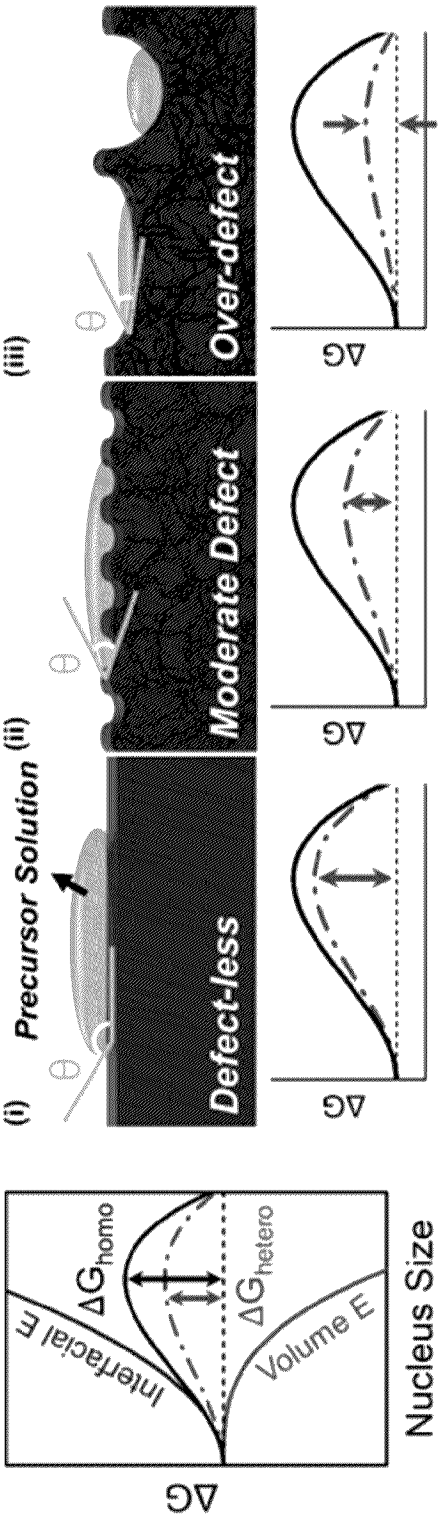
[도5]



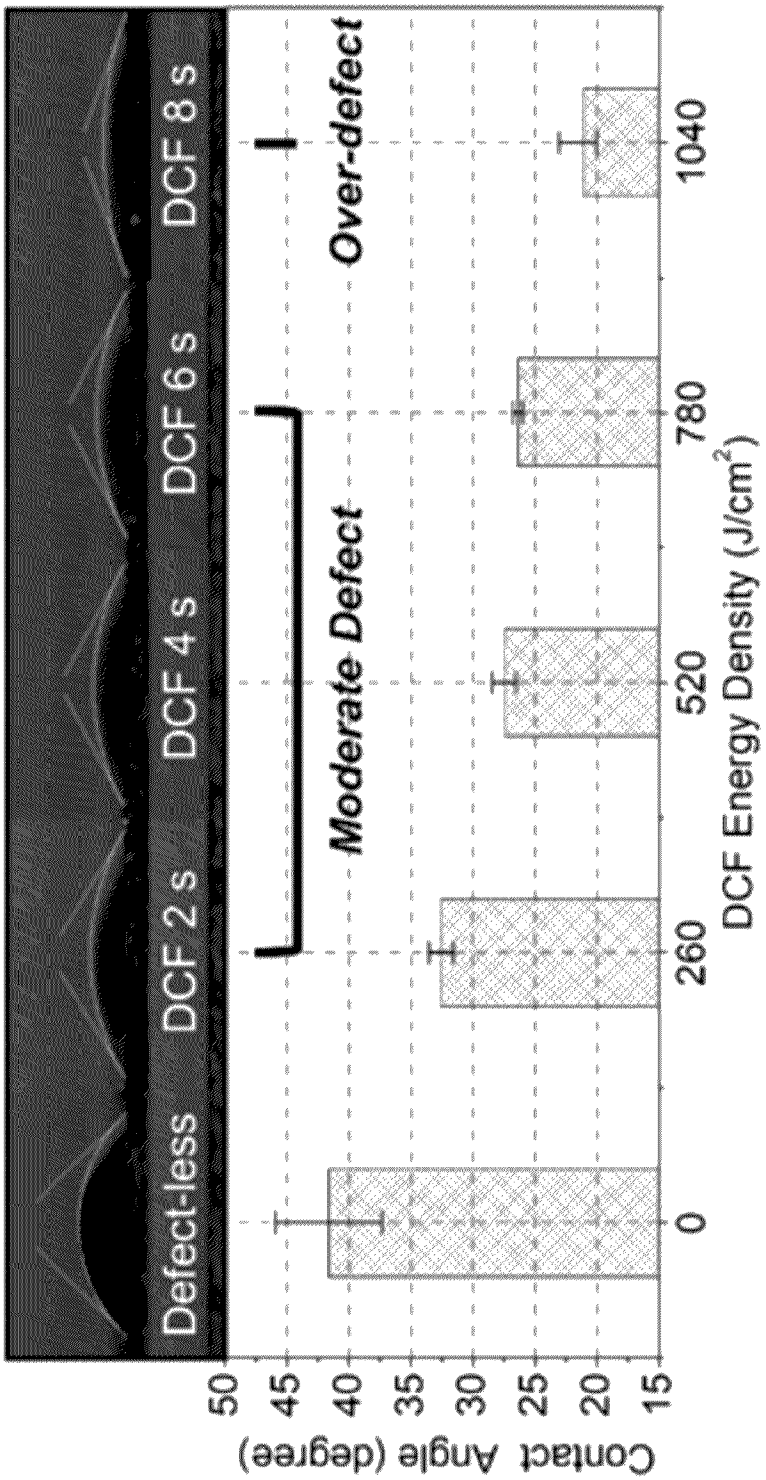
[도6]


ETW Energy
0 J/cm²
260 J/cm²
520 J/cm²
780 J/cm²
1040 J/cm²
DCF Design
Ni-Co oxide @DCF
2 μm
2 μm
500 nm

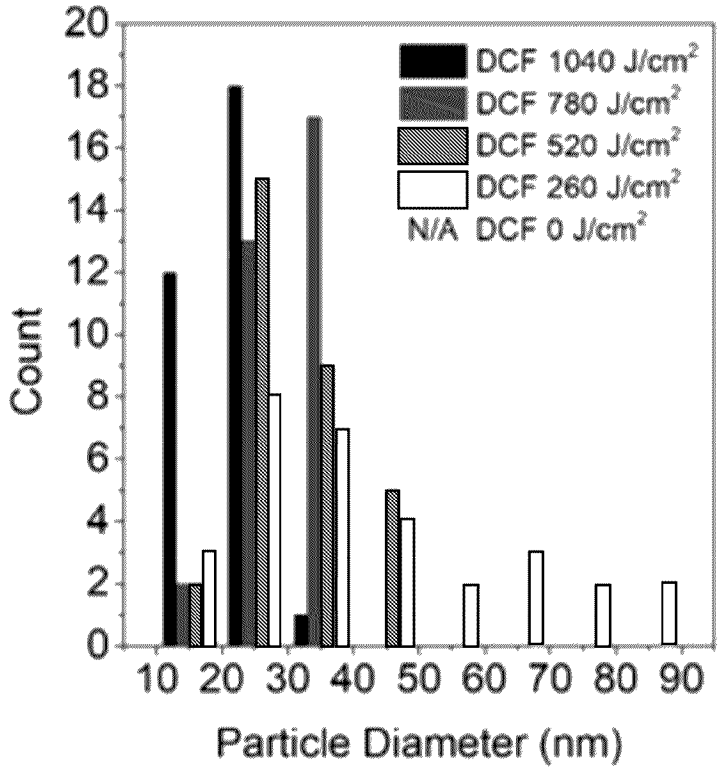
[도7]


(i)
Precursor Solution
(ii)
(iii)
Defect-less
Moderate Defect
Over-defect
θ
ΔG
ΔG
ΔG
ΔG
Nucleus Size
Interfacial E
Volume E
ΔG homo
ΔG hetero

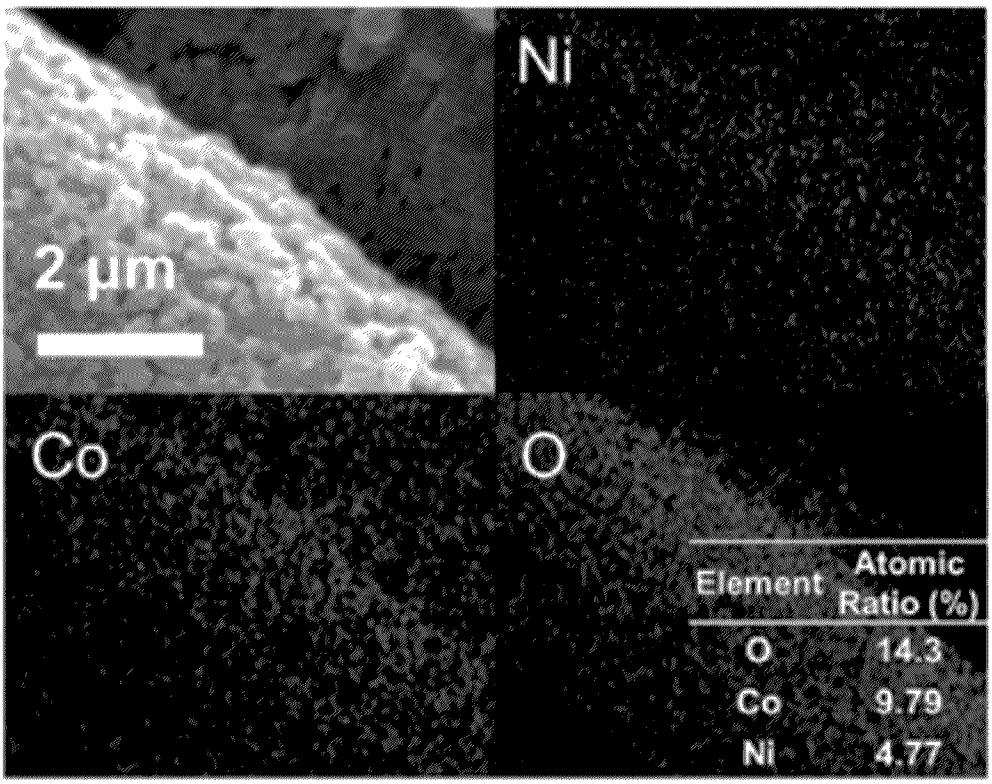
[도8]


Defect-less
DCF 2 s
DCF 4 s
DCF 6 s
DCF 8 s
Moderate Defect
Over-defect
Contact Angle (degree)
50
45
40
35
30
25
20
15
0
260
520
780
1040
DCF Energy Density (J/cm²)

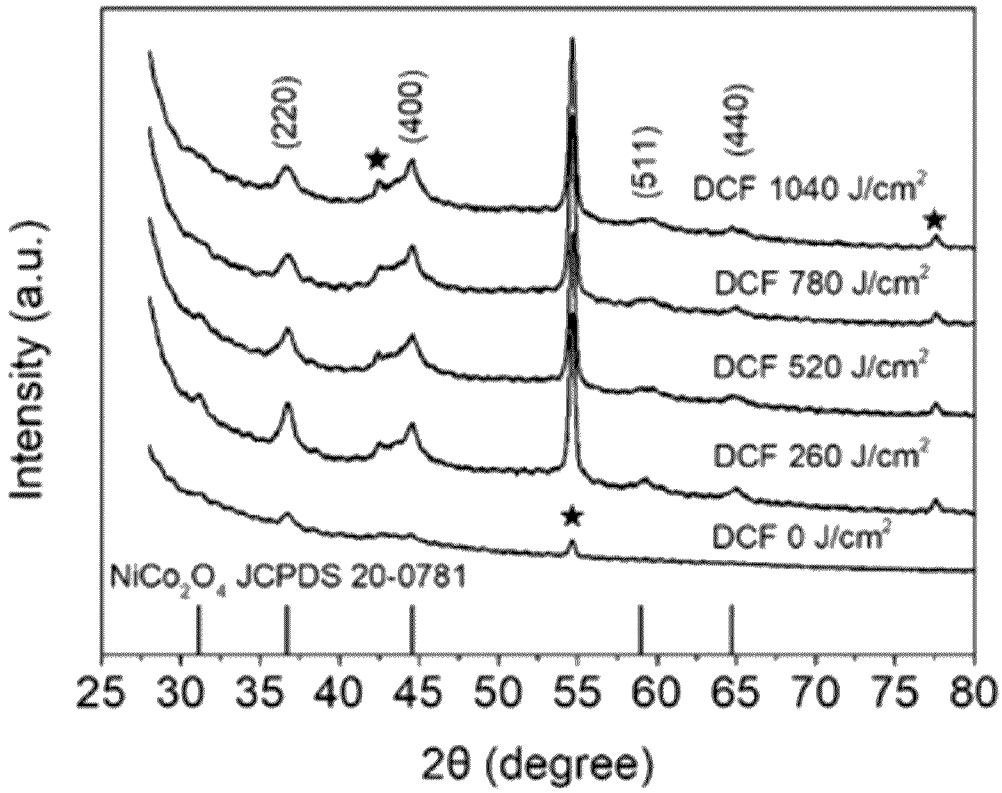
[도9]


DCF 1040 J/cm²
DCF 780 J/cm²
DCF 520 J/cm²
DCF 260 J/cm²
N/A DCF 0 J/cm²
Count
Particle Diameter (nm)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
10 20 30 40 50 60 70 80 90

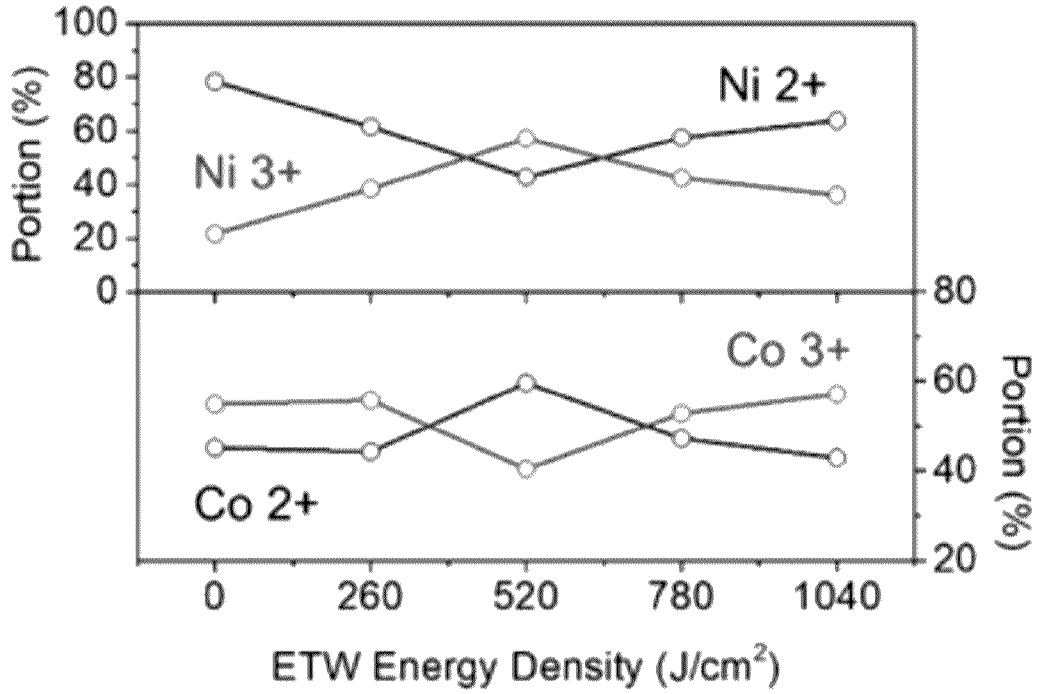
[도10]


2 μm
Ni
Co
O
Element
Atomic Ratio (%)
O 14.3
Co 9.79
Ni 4.77

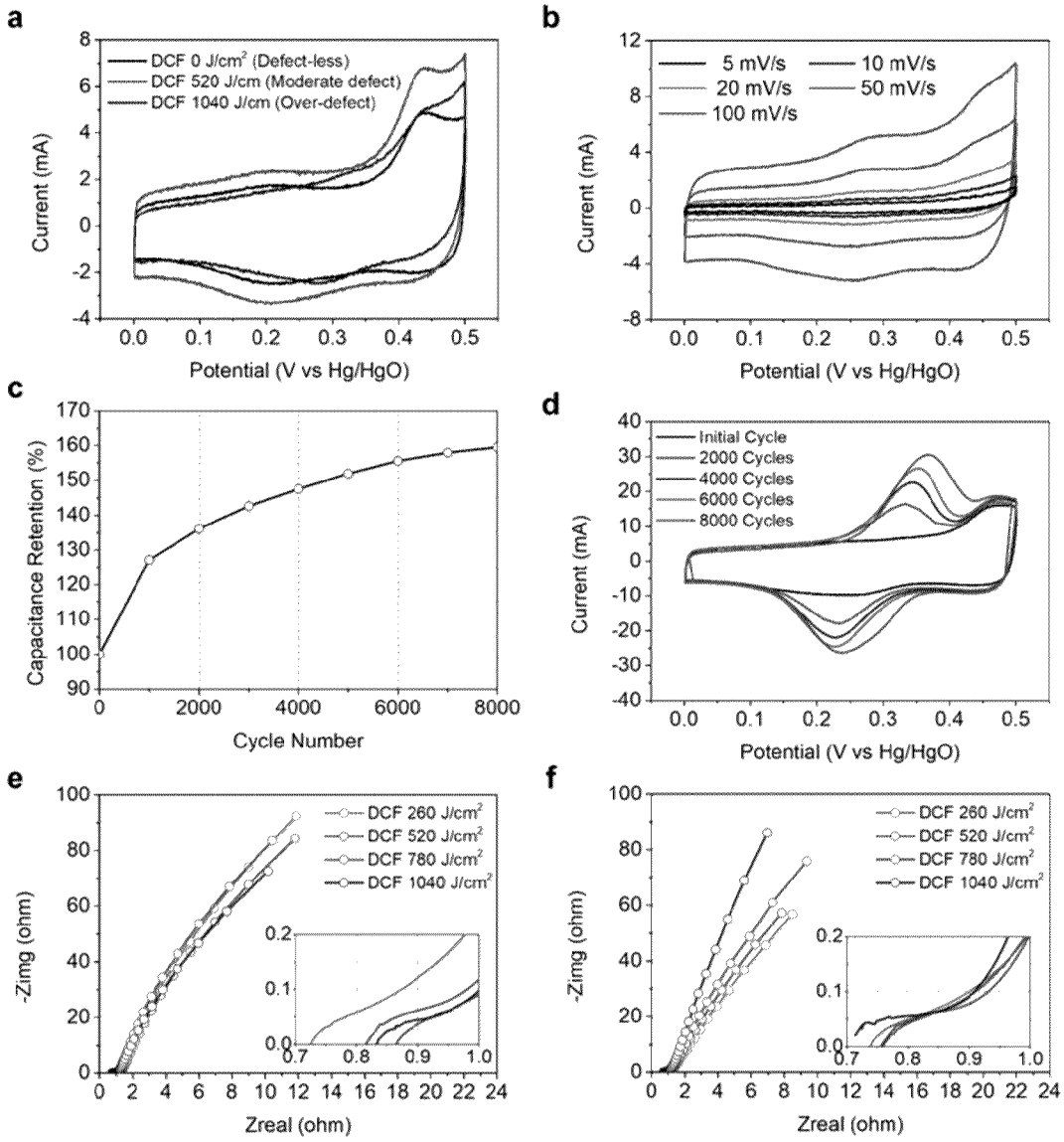
[도11]


(220)
(400)
(511)
(440)
DCF 1040 J/cm²
DCF 780 J/cm²
DCF 520 J/cm²
DCF 260 J/cm²
DCF 0 J/cm²
NiCo₂O₄ JCPDS 20-0781
Intensity (a.u.)
25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80
2θ (degree)

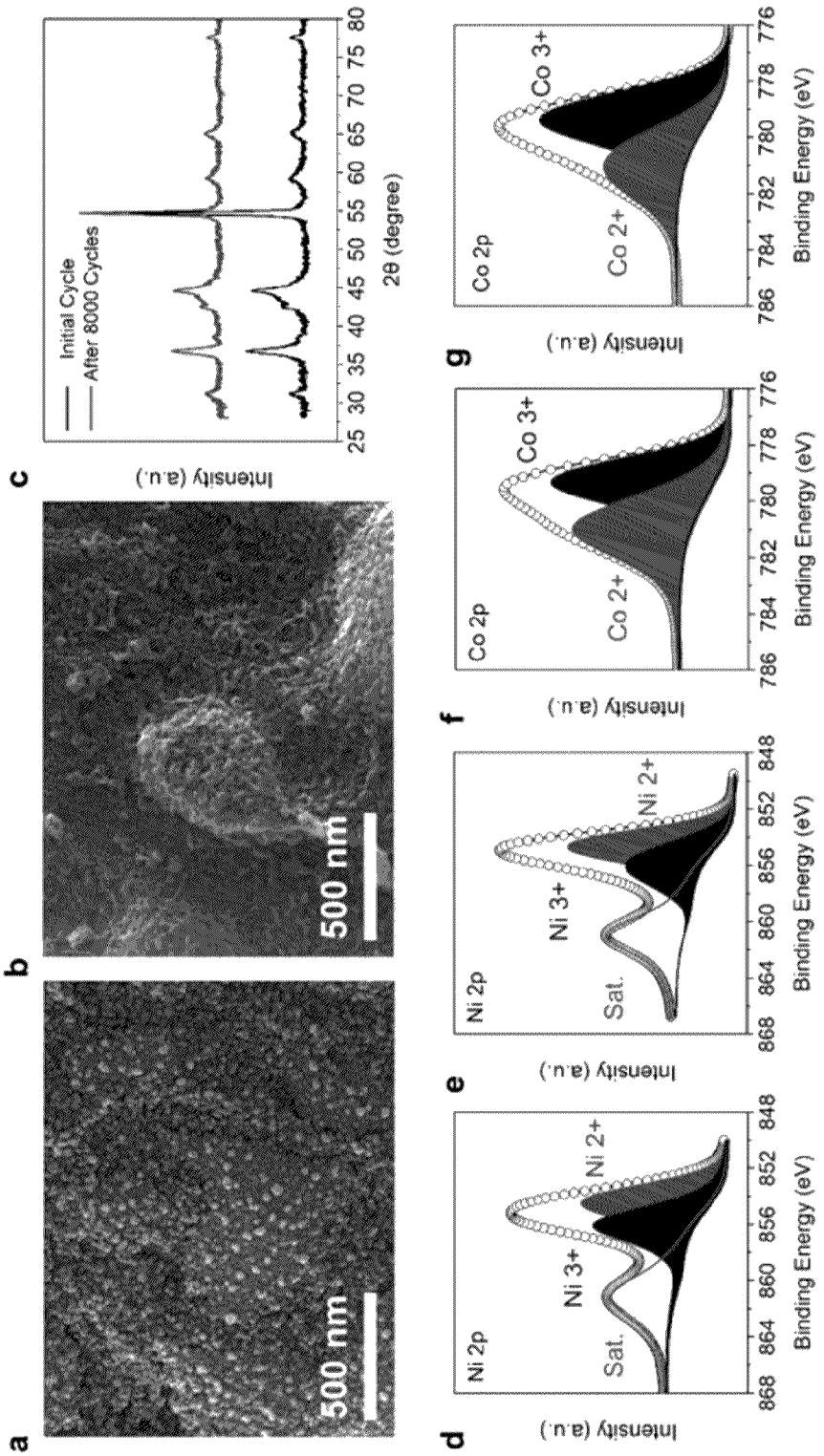
[도12]


Ni 2+
Ni 3+
Co 3+
Co 2+
Portion (%)
100 80 60 40 20 0
80 60 40 20
0 260 520 780 1040
ETW Energy Density (J/cm²)

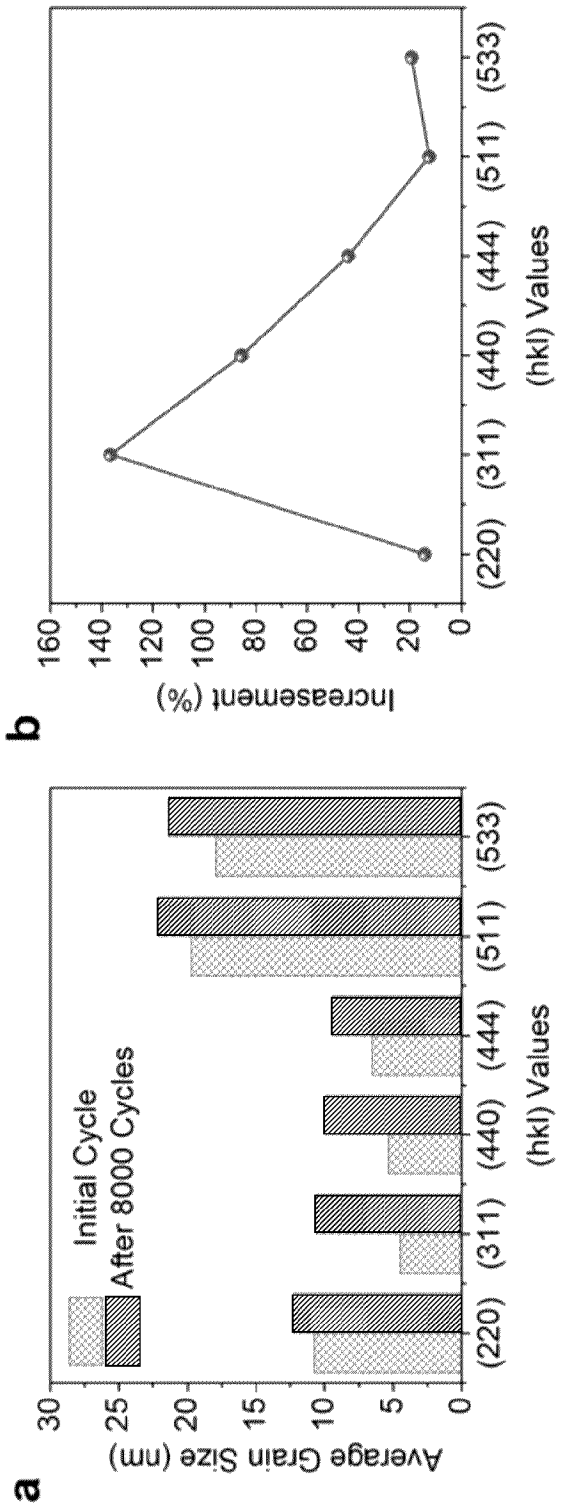
[도13]


a
DCF 0 J/cm² (Defect-less)
DCF 520 J/cm (Moderate defect)
DCF 1040 J/cm (Over-defect)
Current (mA)
Potential (V vs Hg/HgO)
b
5 mV/s
10 mV/s
20 mV/s
50 mV/s
100 mV/s
Current (mA)
Potential (V vs Hg/HgO)
c
Capacitance Retention (%)
Cycle Number
d
Initial Cycle
2000 Cycles
4000 Cycles
6000 Cycles
8000 Cycles
Current (mA)
Potential (V vs Hg/HgO)
e
DCF 260 J/cm²
DCF 520 J/cm²
DCF 780 J/cm²
DCF 1040 J/cm²
-Zimg (ohm)
Zreal (ohm)
f
DCF 260 J/cm²
DCF 520 J/cm²
DCF 780 J/cm²
DCF 1040 J/cm²
-Zimg (ohm)
Zreal (ohm)

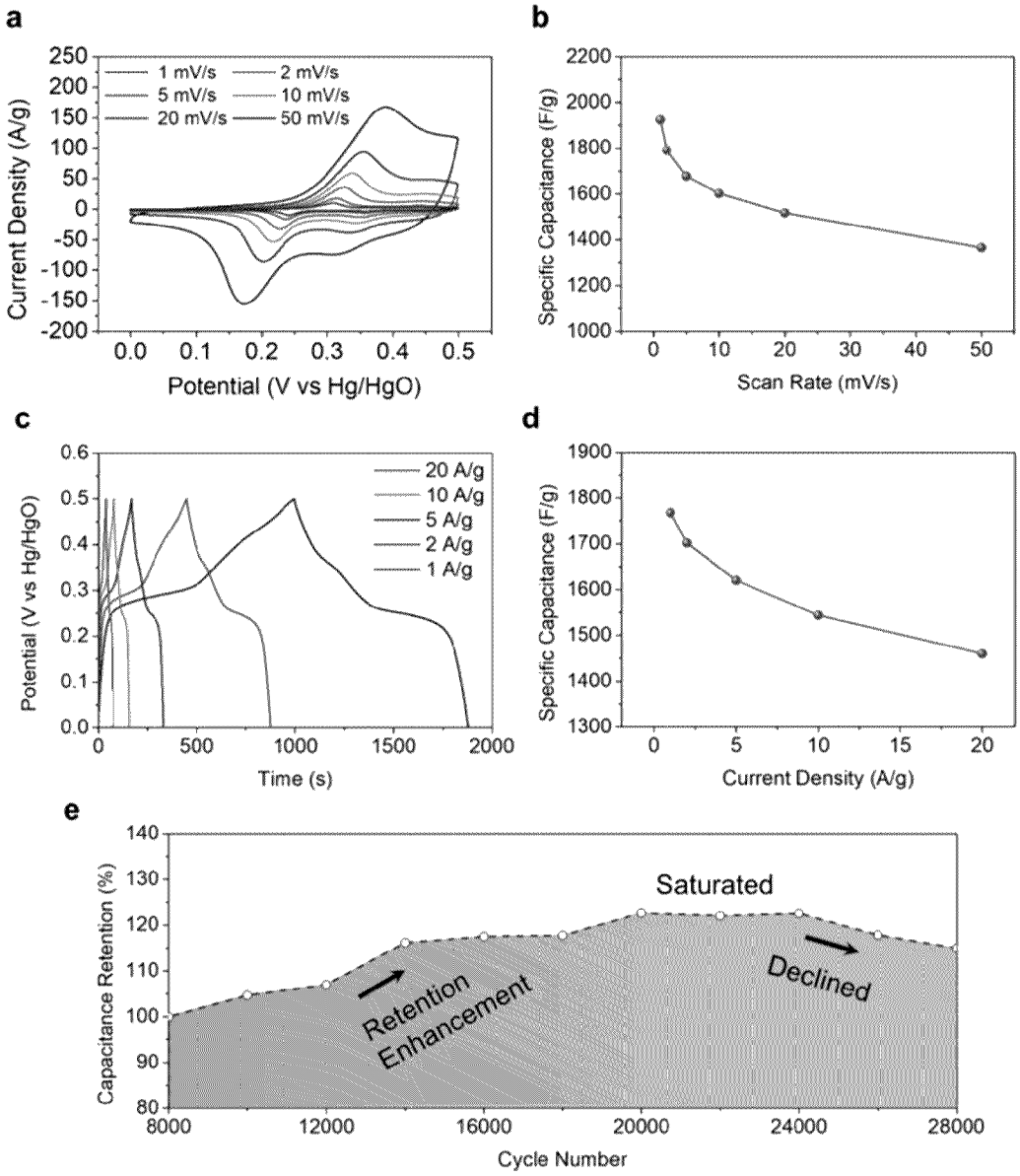
[도14]


a
500 nm
b
500 nm
c
Initial Cycle
After 8000 Cycles
Intensity (a.u.)
2θ (degree)
d
Ni 2p
Ni 3+
Ni 2+
Sat.
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
e
Ni 2p
Ni 3+
Ni 2+
Sat.
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
f
Co 2p
Co 3+
Co 2+
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
g
Co 2p
Co 3+
Co 2+
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

[도15]


a
Average Grain Size (nm)
0
5
10
15
20
25
30
Initial Cycle
After 8000 Cycles
(220)
(311)
(440)
(444)
(511)
(533)
(hkl) Values
b
Increasement (%)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
(220)
(311)
(440)
(444)
(511)
(533)
(hkl) Values

[도16]


a
1 mV/s
2 mV/s
5 mV/s
10 mV/s
20 mV/s
50 mV/s
Current Density (A/g)
Potential (V vs Hg/HgO)
b
Specific Capacitance (F/g)
Scan Rate (mV/s)
c
20 A/g
10 A/g
5 A/g
2 A/g
1 A/g
Potential (V vs Hg/HgO)
Time (s)
d
Specific Capacitance (F/g)
Current Density (A/g)
e
Capacitance Retention (%)
Saturated
Retention Enhancement
Declined
Cycle Number

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/018396

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/32(2013.01)i; **H01G 11/46**(2013.01)i; **H01G 11/86**(2013.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G 11/32(2013.01); H01B 1/04(2006.01); H01B 1/18(2006.01); H01G 11/86(2013.01); H01G 9/00(2006.01); H01G 9/058(2006.01)

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 커패시터(capacitor), 탄소(carbon), 결함(defect), 금속 산화물(metal oxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-076514 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 09 April 2009 (2009-04-09) See paragraph [0032] and claims 1 and 3.	1-3,7-8,10
A		4-6,9,11
Y	YANG, Guijun et al. Facile hydrothermal synthesis of NiCo2O4- decorated filter carbon as electrodes for high performance asymmetric supercap. Electrochimica Acta. Volume 285, pp. 405-414, 20 August 2018. [Retrieved on 05 April 2023]. Retrieved from <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861831781X>. See page 406 and figure 1.	1-3,7-8,10
Y	KANG, Jin Gu et al. Joule Heating-Induced Carbon Fibers for Flexible Fiber Supercapacitor Electrodes. Materials. 2020, vol. 13, 5255, 20 November 2020. [Retrieved on 05 April 2023]. Retrieved from <URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/22/5255>. See page 3.	8,10
A	KR 10-2016-0093230 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 08 August 2016 (2016-08-08) See claim 1.	1-11

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 April 2023	**13 April 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/018396

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0117602 A (AMO CO., LTD.) 12 November 2009 (2009-11-12) See claim 1.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/018396

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-076514 A	09 April 2009	JP 4849265 B2	11 January 2012
KR 10-2016-0093230 A	08 August 2016	KR 10-2297370 B1	01 September 2021
		WO 2016-122070 A1	04 August 2016
KR 10-2009-0117602 A	12 November 2009	KR 10-1166147 B1	18 July 2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/018396

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 11/32(2013.01)i; **H01G 11/46**(2013.01)i; **H01G 11/86**(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 11/32(2013.01); H01B 1/04(2006.01); H01B 1/18(2006.01); H01G 11/86(2013.01); H01G 9/00(2006.01); H01G 9/058(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 커패시터(capacitor), 탄소(carbon), 결함(defect), 금속 산화물(metal oxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2009-076514 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2009.04.09 단락 [32] 및 청구항 1, 3	1-3,7-8,10
A		4-6,9,11
Y	GUIJUN YANG 등, `Facile hydrothermal synthesis of NiCo2O4- decorated filter carbon as electrodes for high performance asymmetric supercap', Electrochimica Acta, Volume 285, pp. 405-414, 2018.08.20, [검색일: 2023.04.05], 출처 <URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861831781X> 페이지 406 및 도면 1	1-3,7-8,10
Y	JIN GU KANG 등, 'Joule Heating-Induced Carbon Fibers for Flexible Fiber Supercapacitor Electrodes', Materials 2020, 13, 5255, 2020.11.20, [검색일: 2023.04.05], 출처 <URL: https://www.mdpi.com/1996-1944/13/22/5255> 페이지 3	8,10
A	KR 10-2016-0093230 A (한국전기연구원) 2016.08.08 청구항 1	1-11

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년04월12일(12.04.2023)	**2023년04월13일(13.04.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**박혜련**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3463**

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/018396

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0117602 A (주식회사 에이엠오) 2009.11.12 청구항 1	1-11

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/018396

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-076514 A	2009/04/09	JP 4849265 B2	2012/01/11
KR 10-2016-0093230 A	2016/08/08	KR 10-2297370 B1	2021/09/01
		WO 2016-122070 A1	2016/08/04
KR 10-2009-0117602 A	2009/11/12	KR 10-1166147 B1	2012/07/18