

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 3 월 31 일 (31.03.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/047868 A1

- (51) 국제특허분류:
H01G 11/32 (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01G 11/68 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/000392
- (22) 국제출원일: 2015 년 1 월 14 일 (14.01.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0126833 2014 년 9 월 23 일 (23.09.2014) KR
- (71) 출원인: 가톨릭대학교 산학협력단 (CATHOLIC UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 137-701 서울시 서초구 반포대로 222, 가톨릭대학교 성의교정내, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박종욱 (PARK, JongWook); 158-773 서울시 양천구 목동동로 100, 1332 동 1001 호, Seoul (KR). 박범수 (PARK, Beomsoo Michael); 60074-2223 일리노이주 펠러타인 2242 엔룬드 드라이브, Illinois (US). 김승호 (KIM, Seungho); 420-833 경기도 부천시 원미구 역곡로 20 번길 68, 102 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115 서림빌딩, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, 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, 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).

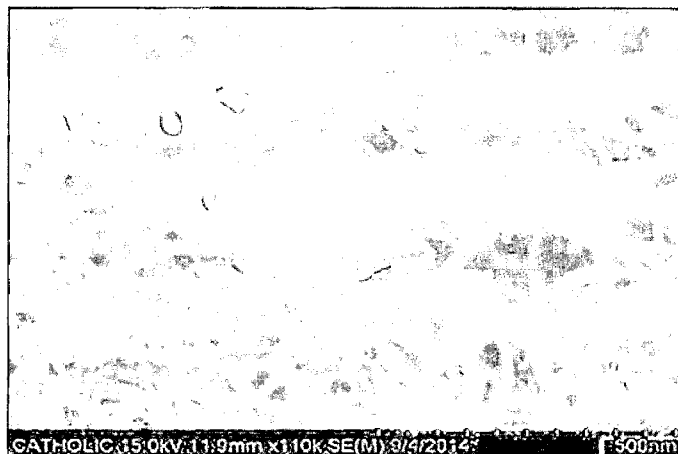
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTRODE COMPRISING ORGANIC SEMICONDUCTOR MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE, AND SUPERCAPACITOR COMPRISING ELECTRODE

(54) 발명의 명칭 : 유기 반도체 재료를 포함하는 전극, 전극의 제조 방법 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터

【도 2】



(57) Abstract: The present invention relates to: an electrode comprising a current collector and a film located on the current collector, wherein the film comprises an organic semiconductor material and one selected from the group consisting of a carbon material, a metal oxide and a conductive polymer; a method for manufacturing the electrode; and a supercapacitor comprising the electrode.

(57) 요약서: 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 필름을 포함하며, 상기 필름은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 유기 반도체 재료를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조 방법 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터에 관한 것이다.

WO 2016/047868 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

유기 반도체 재료를 포함하는 전극, 전극의 제조 방법 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터

5

【기술분야】

유기 반도체 재료를 포함하는 전극, 전극의 제조 방법 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터에 관한 것이다.

본 발명은 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의
10 전략적핵심소재기술개발사업의 일환으로 수행한 연구(과제고유번호: M-2013-A0158-00009, 연구과제명: 고효율 에너지 부품을 위한 용액공정용 전하 전달 소재 기술) 및 교육과학기술부 및 한국연구재단의 중견연구자지원사업의 일환으로 수행한 연구(과제고유번호: 2012001846, 연구과제명: 분자정밀제어 융합기술을 이용한 미래형 파이전자 재료 시스템 연구)로부터 도출된 것이다.

15

【배경기술】

환경 및 에너지에 대한 관심의 고조로 인하여 리튬 이차 전지, 커패시터(capacitor) 등 에너지 저장 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 고용량, 고출력 특성이 요구되는 분야에 응용이 가능한 슈퍼 커패시터 및
20 리튬 이차 전지가 최근에 많은 주목을 받고 있다.

커패시터는 전기를 저장하는 장치로, 전해질 안에 있는 두 전극 사이에 전압을 가해줌으로써 생기는 정전 용량을 이용하는 장치이다. 슈퍼 커패시터는 일반 커패시터 보다 높은 정전 용량을 가지는 것으로 울트라 커패시터라고도 한다.

슈퍼 커패시터는 전극으로 사용하는 물질에 따라 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor), 슈도 커패시터(pseudo capacitor) 및 하이브리드 커패시터로 나뉘어 진다. 상기 전기 이중층 커패시터는 전기 이중층 전하 층의 원리를 이용한 것이고, 상기 슈도 커패시터는 산화 환원 반응에 의해 정전 용량을 확대한 커패시터를 말한다. 상기 하이브리드 커패시터는 상기 전기
30 이중층과 슈도 커패시터의 혼합 전극으로 만들어진 것을 말한다.

상기 슈퍼커패시터는 전극 표면에 전해질 이온들이 흡착됨으로써 발생하는 전기화학적 메커니즘을 이용하여 전지를 저장한다. 따라서 높은 출력을 나타내며 수만번의 충방전을 하여도 처음의 성능을 계속 유지할 수 있다.

이러한 에너지 저장 시스템의 전극 재료에는 탄소재료, 금속 산화물, 전도성 고분자 등 다양한 물질이 사용되고 있다. 특히, 상기 전극 재료 중 두 종류 이상을 혼합한 복합 전극 재료를 전극에 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

10 【기술적 과제】

유기 반도체 재료를 포함하여 비축전용량이 크고 충방전 특성이 우수한 전극, 상기 전극의 제조 방법 및 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공한다.

15 【기술적 해결방법】

본 발명의 일 구현예는 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 필름을 포함하며, 상기 필름은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 유기 반도체 재료를 포함하는 전극을 제공한다.

상기 금속 산화물은 구리, 니켈, 루테튬, 망간, 몰리브덴, 바나듐, 알루미늄, 탄탈럼, 금, 은, 이리듐, 철, 코발트, 크롬, 텅스텐, 티타늄, 팔라듐, 주석 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 전도성 고분자는 폴리아닐린계, 폴리티오펜계, 폴리피롤계, 폴리아세틸렌계, 폴리파라페닐렌계 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 필름은 탄소재료 및 유기 반도체 재료를 포함할 수 있다.

상기 탄소재료는 활성탄, 활성탄소섬유, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀, 산화 그래핀, 탄소 에어로겔, 메조포러스 탄소, 메조/매크로포러스 탄소, 탄소나노튜브, 기상성장 탄소섬유 또는 이들의 조합일 수 있다.

상기 탄소재료는 탄소나노튜브일 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 또는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.

상기 유기 반도체 재료는 유기 발광 재료일 수 있다.

상기 유기 발광 재료는 단분자 유기 발광 재료 또는 고분자 유기 발광 재료일 수 있다.

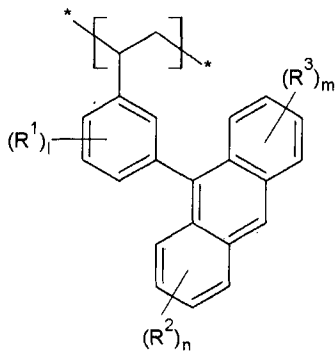
상기 단분자 유기 발광 재료는 안트라센 또는 파이렌을 포함할 수 있다.

상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머를 포함할 수 있다.

상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머일 수 있다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

l , n 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 80℃ 내지 120℃의 유리전이온도를 가질 수 있다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 250℃ 내지 300℃의 열분해온도를 가질 수 있다.

상기 필름은 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량은 상기 유기 반도체 재료 함량의 5배 내지 15배일 수 있다.

상기 집전체는 스테인리스스틸일 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예는 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 집전체 상에 코팅하는 단계; 및 상기 집전체 상에

코팅된 혼합물을 건조하는 단계를 포함하는 전극의 제조 방법을 제공한다.

상기 탄소재료, 금속 산화물, 전도성 고분자, 유기 반도체 재료 및 집전체는 전술한 바와 같다.

상기 혼합물을 준비하는 단계는, 탄소재료, 유기 반도체 재료 및 용매를
5 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계일 수 있다.

상기 혼합물은 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량은 상기 유기 반도체 재료 함량의
5배 내지 15배일 수 있다.

상기 코팅은 블레이드 코팅일 수 있다.

10 상기 건조하는 단계는 150℃ 내지 250℃에서 9시간 내지 15시간 동안 열처리할 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터를 제공한다.

상기 슈퍼 커패시터는 전해질 및 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

15 상기 전해액은 염화 이온을 포함할 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 따른 전극은 탄소나노튜브 등의 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료를 포함하여 비축전용량이 크고 충방전
20 특성이 우수한 슈퍼 커패시터를 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 비교제조예 1의 전극 내 필름의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진이다.

25 도 2는 제조예 1의 전극 내 필름의 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진이다.

도 3 내지 도 5는 제조예 1에 따른 전극 내 필름을 메틸렌 클로라이드(methyl chloride)로 워싱한 후 찍은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 사진이다.

30 도 6은 제조예 1에 따른 전극 내 필름을 메틸렌 클로라이드(methylene

chloride)로 워싱하기 전과 후의 UV 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 7은 제조예 1에 따른 전극 내 필름을 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)로 워싱하기 전과 후의 PL intensity를 나타낸 그래프이다.

도 8은 집전체 상에 일 구현예에 따른 필름을 블레이드 코팅하는 방법을 나타낸 모식도이다.

도 9는 일 구현예에 따른 전극을 나타낸 모식도이다.

도 10a 및 도 10b는 각각 KCl 전해액 조건에서의, 실시예 1에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11a 및 도 11b는 각각 KCl 전해액 조건에서의, 비교예 1에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 12a 및 도 12b는 각각 KOH 전해액 조건에서의, 실시예 2에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 13a 및 도 13b는 각각 KOH 전해액 조건에서의, 비교예 2에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 14a 및 도 14b는 각각 NaCl 전해액 조건에서의, 실시예 3에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 15a 및 도 15b는 각각 NaCl 전해액 조건에서의, 비교예 3에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 16a 및 도 16b는 각각 Na₂SO₄ 전해액 조건에서의, 실시예 4에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 17a 및 도 17b는 각각 Na₂SO₄ 전해액 조건에서의, 비교예 4에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 18a 및 도 18b는 각각 NaOH 전해액 조건에서의, 실시예 5에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 19a 및 도 19b는 각각 NaOH 전해액 조건에서의, 비교예 5에 따른 전극의 전압-전류 그래프 및 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 20은 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 전극의 비축전용량을 나타낸 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "치환"이란 적어도 하나의 수소
 5 원자가 할로젠 원자(F, Cl, Br, I), 히드록시기, C1 내지 C20 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아민기, 이미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 에테르기, 실릴기, 카르복실기 또는 그것의 염, 술폰산기 또는 그것의 염, 포스폰산 등의 인산이나 그것의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C20 아릴기, C3
 10 내지 C20 사이클로알킬기, C3 내지 C20 사이클로알케닐기, C3 내지 C20 사이클로알키닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알케닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알키닐기, C3 내지 C20 헤테로아릴기 또는 이들의 조합의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "헤테로"란, 화학식 내에 N, O,
 15 S 및 P 중 적어도 하나의 헤테로 원자가 적어도 하나 포함된 것을 의미한다.

본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다.

본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가
 20 결합되어 있음을 의미한다.

또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

본 발명의 일 구현예는 집전체(20) 및 상기 집전체 상에 위치하는
 25 필름(10)을 포함하며, 상기 필름은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 유기 반도체 재료를 포함하는 전극(100)을 제공한다.

일 구현예에 따른 전극(100)은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 및 유기 반도체 재료를 포함하는 필름(10)을
 30 포함함으로써, 비축전용량이 크고, 충방전 특성이 우수한 슈퍼 캐퍼시터를 제공할

수 있다.

이하, 상기 전극에 포함되는 각 성분에 대해 자세히 설명한다.

상기 탄소재료는 탄소를 포함하는 전극 재료로, 전기 이중층을 만드는
5 동시에 전기전도성을 높일 수 있다.

구체적으로 상기 탄소재료는 활성탄, 활성탄소섬유, 그래파이트, 그래핀, 산화 그래핀, 탄소 에어로겔, 탄소 제로겔, 탄소나노튜브, 소프트 카본 (soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본 (hard carbon), 메조포러스 탄소, 메조/매크로포러스 탄소, 소성된 코크스, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙,
10 기상성장 탄소섬유(VGCF; vapor growth carbon fiber) 또는 이들의 조합일 수 있다. 예컨대, 상기 탄소재료는 그래핀, 산화 그래핀, 탄소나노튜브 또는 기상성장 탄소섬유일 수 있고, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube) 또는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube)일 수 있다.

예컨대, 상기 탄소나노튜브는 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 서로 연결되어 관 모양을 이루고 있는 소재로, 열전도율과 강도가 우수하다. 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 등으로 더 나누어 지는데, 상기 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube)는 강철보다 탄성률(2배 내지 10배),
20 인장강도(20배 내지 700배) 등 기계적 물성이 좋아 슈퍼 캐퍼시터 등의 전극 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

상기 탄소재료는 크기에 제한 없이 사용 가능하다. 예컨대, 상기 탄소나노튜브의 평균 직경(단면의 입경)은 10nm 내지 100nm, 예컨대 10nm 내지 50nm, 예컨대 10nm 내지 30nm 일 수 있다.

상기 금속 산화물에서, 상기 금속은 구리, 니켈, 루테튬, 망간, 몰리브덴, 바나듐, 알루미늄, 탄탈럼, 금, 은, 이리듐, 철, 코발트, 크롬, 텅스텐, 티타늄, 팔라듐, 주석 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 금속은 니켈, 루테튬, 망간, 철 또는 이들의 조합일 수 있다.

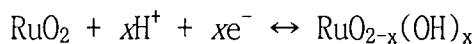
전극에서 상기 금속 산화물은 산화 환원 반응을 일으킬 수 있다.
30 전해질의 이온들이 인터칼레이션 및 디인터칼레이션을 하여 금속 산화물과 산화

환원 반응을 일으키거나, 또는 전해질의 이온들이 금속 산화물 표면에 흡착하여 산화 환원 반응이 일어날 수 있다.

상기 금속 산화물은 예를 들어 니켈 산화물, 루테튬 산화물, 망간 산화물, 철 산화물일 수 있으며, 니켈, 루테튬, 망간 및 철에 선택되는 적어도 두 종류가 혼합된 산화물일 수도 있다.

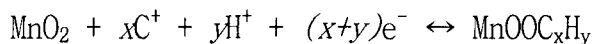
상기 루테튬 산화물은 산성 전해질에서 하기 반응식 1로 표시되는 반응을 일으킬 수 있다.

[반응식 1]



상기 망산 산화물은 알칼리성 전해질에서 하기 반응식 2로 표시되는 반응을 일으킬 수 있다.

[반응식 2]



상기 루테튬 산화물은 큰 비축전 용량을 구현할 수 있다. 상기 망간 산화물은 값이 싸고 친환경적이다.

상기 금속 산화물은 크기에 제한 없이 사용 가능하다. 일 예로 상기 금속 산화물의 평균 입경은 10nm 내지 100nm, 예컨대 10nm 내지 50nm, 예컨대 10nm 내지 30nm 일 수 있다.

상기 금속 산화물은 전술한 탄소 재료를 더 포함할 수도 있다.

상기 금속 산화물은, 예컨대 $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ruthenic acid nano sheet/Au, $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n은 0보다 큰 유리수), $\text{RuO}_2/\text{carbon}$, 비정질 $\text{RuO}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (y는 0보다 큰 유리수), MnO_2 , $\text{MnO}_2/\text{활성탄}$, $\text{SnO}_2/\text{탄소 에어로겔}$, NiOH , $\text{NiOH}/\text{활성탄}$, 코발트-니켈 산화물/탄소나노튜브, 니켈계 미시메탈(Nickel-based mischmetal)/활성탄, $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Ta}_2\text{O}_5$, MnFe_2O_4 , TiN , V_2O_5 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 전도성 고분자는 전기 전도성을 가지는 고분자로, 일반적으로 π 결합을 포함한다. 상기 전도성 고분자는 예를 들어 폴리아닐린계, 폴리티오펜계, 폴리피롤계 등의 헤테로 고리 고분자일 수 있고, 또는 폴리아세틸렌계, 폴리파라페닐렌계 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 상기 전도성 고분자는 전술한 탄소 재료 또는 금속 산화물을 더 포함할 수도 있다.

구체적으로 상기 전도성 고분자는 폴리아닐린(polyaniline), 폴리아닐린/활성탄, 폴리아닐린/MnO₂, 폴리-3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly-3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT), 폴리(3-메틸티오펜), 폴리(3-메틸티오펜)/MnO₂, 폴리피롤(polypyrrole), 폴리피롤/활성탄, 폴리(플루오로페닐티오펜), 폴리(이소티아나프텐) 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 폴리아닐린계 고분자 및 폴리피롤계 고분자 모두 큰 비축전 용량을 구현할 수 있다. 상기 폴리아닐린계 고분자는 상기 폴리피롤계 고분자보다 50 F/g 내지 110 F/g 정도 더 큰 비축전 용량을 구현할 수 있다.

상기 유기 반도체 재료는 유기 발광 재료일 수 있다.

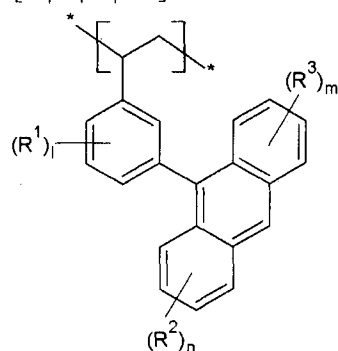
상기 유기 발광 재료는 단분자 유기 발광 재료 또는 고분자 유기 발광 재료일 수 있다.

상기 단분자 유기 발광 재료는 안트라센 또는 파이렌을 포함할 수 있고, 상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머를 포함할 수 있다.

상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머일 수 있다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹ 내지 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

1, n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 유기 발광 장치에 사용되는 주요한 발광재료로서, 산화 안정성이 우수하여 디바이스 구동 시 높은 안정성과 긴 수명

특성을 확보할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 안트라센계 고분자 폴리머가 전극 재료로 사용됨으로써, 상기 전극 재료를 포함하는 슈퍼 캐패시터는 비축전용량이 크고, 충방전 효율이 우수해질 수 있다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 80℃ 내지 120℃의 유리전이온도를 가질 수 있고, 250℃ 내지 300℃의 열분해온도를 가질 수 있다. 안트라센계 고분자 폴리머가 상기 범위의 유리전이온도 및 열분해온도를 가질 경우, 높은 열적 안정성을 가지게 되고, 이로 인해 슈퍼 커패시터의 수명 특성이 우수해질 수 있다.

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다.

상기 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료는 1:5 내지 5:1, 예컨대 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함될 수 있다.

또한, 상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량(탄소재료와 계면활성제 모두의 함량)은 상기 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료 함량의 5배 내지 15배, 예컨대 7배 내지 12배, 예컨대 8배 내지 10배일 수 있다. (즉, "탄소재료 및 계면활성제": "안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료"의 중량비는 5:1 내지 15:1, 예컨대 7:1 내지 12:1, 예컨대 8:1 내지 10:1일 수 있다.) 상기 중량비 및 함량비로 포함될 경우, 전극 및 이를 포함하는 슈퍼 캐패시터는 우수한 정전 용량, 수명 특성 및 안정성을 구현할 수 있고, 또한 탄소재료 내 포어(pore) 사이즈를 증가시켜 비표면적의 증가로 원활한 이온 교환이 이루어져, 충방전 효율이 우수해질 수 있다.

일 구현예에 따른 전극에 포함되는 필름(10)은, 상기 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료 이외에 계면활성제, 예컨대 트리톤계 계면활성제, 예컨대 Triton X-100 등의 계면활성제를 더 포함할 수 있다. 상기 계면활성제를 더 포함함으로써 인해, 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료가 균일하게 분산될 수 있다.

일 구현예에 따른 전극(100)에 포함되는 집전체(20)는 전도성을 띠는 것이라면 제한 없이 사용 가능하며, 예를 들어 스테인리스스틸, 백금, 금, 구리, 탄소계열, ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂) 등일 수 있다. 예컨대, 상기 집전체는 스테인리스스틸일 수 있다.

일 구현예에 따른 전극(100)은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 안트라센계 고분자 폴리머 및/또는 계면활성제가 집전체(20) 상에 골고루 분산되어 있는 형태일 수 있다.

일 구현예에 따른 전극(100)은 전기 전도성이 우수하고 입자의 균일도가 우수하여 슈퍼 캐퍼시터에 사용되기에 적합하다.

본 발명의 다른 구현예는 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물을 집전체(20) 상에 코팅하는 단계; 및 상기 집전체 상에 코팅된 혼합물을 건조하는 단계를 포함하는 전극의 제조 방법을 제공한다.

상기 탄소재료, 금속 산화물, 전도성 고분자, 유기 반도체 재료 및 집전체는 전술한 바와 같고, 상기 용매는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 용매를 의미한다. 예컨대 상기 용매는 수계 또는 유기계 용매일 수 있다. 즉, 상기 용매는 물, 알코올계, 아미드계, 카보네이트계, 방향족 탄화수소계 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적인 예로 상기 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 디메틸포름아미드 (dimethylformamide, DMF) 또는 이들의 조합일 수 있다.

이하, 상기 전극의 제조 방법의 각 단계를 자세히 설명한다.

상기 전극의 제조 방법은 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계를 포함한다.

상기 제조 방법에 따라, 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료가 집전체 상에 균일하게 분산되어 있는 형태의 전극을 제조할 수 있다.

예컨대, 상기 혼합물을 준비하는 단계는, 탄소재료, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계일 수 있고, 상기 혼합물은 계면활성제, 예컨대 트리톤계 계면활성제, 예컨대 Triton X-100 등의 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

상기 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료는 용도와 목적에 따라 적절한 비율로 혼합하여 사용될 수 있다. 예컨대 상기 탄소재료 및 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료는 1:5 내지 5:1,

예컨대 1:3 내지 3:1의 중량비로 포함될 수 있다.

또한, 상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량(탄소재료와 계면활성제 모두의 함량)은 상기 안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료 함량의 5배 내지 15배, 예컨대 7배 내지 12배, 예컨대 8배 내지 10배일 수 있다. (즉, "탄소재료 및 계면활성제": "안트라센계 고분자 폴리머 등의 유기 반도체 재료"의 중량비는 5:1 내지 15:1, 예컨대 7:1 내지 12:1, 예컨대 8:1 내지 10:1일 수 있다.) 상기 중량비 및 함량비로 혼합될 경우, 전극 및 이를 포함하는 슈퍼 캐패시터는 우수한 정전 용량, 수명 특성 및 안정성을 구현할 수 있다.

상기 전극의 제조 방법은 상기 전극 재료(탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료 및/또는 계면활성제)와 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계 이후에, 상기 혼합물을 집전체(20) 상에 코팅하는 단계를 포함한다.

상기 코팅은 스핀 코팅, 롤 코팅, 메이어 바(Meyer bar) 코팅, 블레이드 코팅, 그라비아 코팅, 리버스 그라비아 코팅, 키스 리버스 코팅, 다이 코팅 또는 코마 코팅 등일 수 있다. 예컨대 상기 코팅은 블레이드 코팅일 수 있다.

또한 상기 혼합물을 집전체(20) 상에 코팅하는 단계 이후에, 건조하여 용매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이와 같이 용매를 제거하면, 집전체(20) 상에 상기 전극 재료들이 균일하게 혼합 분포된 형태의 필름을 형성할 수 있다.

상기 건조하는 단계는 150℃ 내지 250℃에서 9시간 내지 15시간 동안, 예컨대 180℃ 내지 220℃에서 10시간 내지 14시간 동안 열처리하는 단계일 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예는 전술한 전극을 포함하는 슈퍼 캐패시터(supercapacitor)를 제공한다.

상기 슈퍼 캐패시터는 전해액 및 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다. 상기 슈퍼 캐패시터는 비축전용량이 매우 크고, 충방전 특성이 뛰어나다.

상기 슈퍼캐패시터는 전술한 전극을 포함하고, 다른 구성은 일반 슈퍼캐패시터의 구성과 동일하다.

본 발명에서 사용되는 상기 전해액은 전극과 전기화학 반응을 일으킬 수 있는 전해액이면 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로 상기 전해액은 H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KOH , LiOH , LiClO_4 , KCl , Li_2SO_4 , KOH , NaOH , NaCl 등이 있으며, 망간산화물 (MnO_2 , Mn_2O_3 또는 Mn_3O_4), 니켈산화물 (NiO), 바나듐산화물 (V_2O_5), 텅스텐산화물 (WO_3), 코발트산화물 (CoO , Co_2O_3 또는 Co_3O_4), 몰리브데넘산화물 (MoO_3) 또는 이들의 조합도 더 포함할 수 있다.

구체적으로, 상기 전해액은 염화 이온을 포함하는 것일 수 있다. 슈퍼커패시터 내 전해액이 염화 이온을 포함할 경우, 비축전용량이 크고, 충방전 효율이 우수하다.

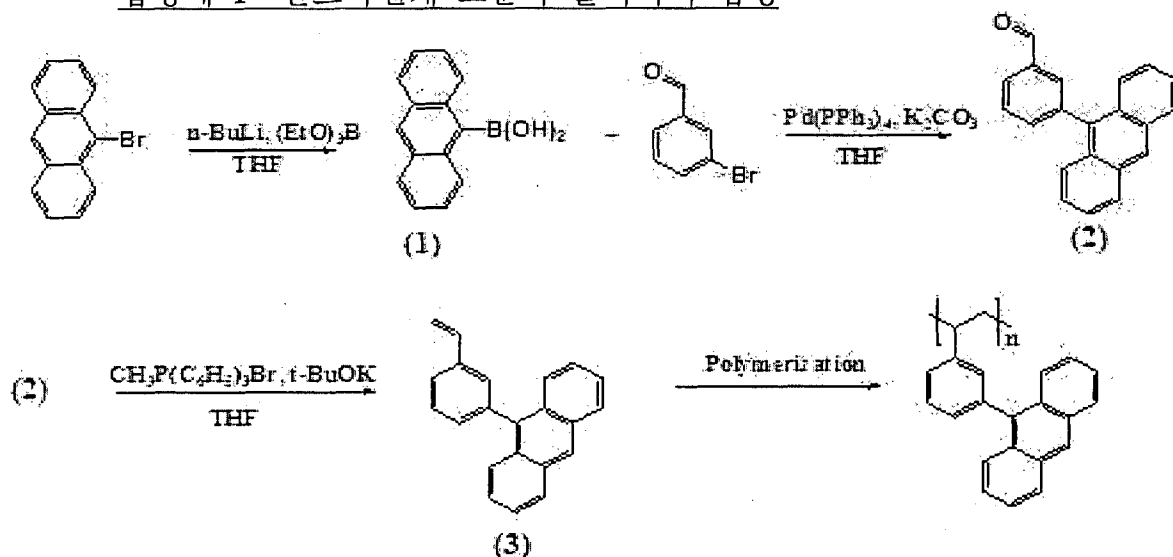
상기 세퍼레이터는 절연성의 다공체로, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 함유하는 필름 적층체나 셀룰로오스, 폴리에스테르 또는 폴리프로필렌을 함유하는 섬유 부직포일 수 있다.

이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 예일뿐, 본 발명이 그러한 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

(실시예)

유기 반도체 재료의 합성

합성예 1: 안트라센계 고분자 폴리머의 합성



중간체 (1)의 합성

(Anthracen-10-yl-10-boronic acid의 합성)

9-브로모안트라센(9-Bromoanthracene) (10 g, 38.9 mmol)을 무수 THF 500mL에 녹이고 -78℃로 온도를 낮춘다. 그리고 1.6 M n-BuLi (29.3 mL, 46.7 mmol), Triethyl borate (9.3 mL, 54.5 mmol)를 넣고 30분 교반한다. 반응이 끝나면 2N HCl을 넣고 에틸 아세테이트(ethyl acetate)와 물을 이용하여 추출한다. 무수 MgSO₄를 넣어 수분을 제거하고 필터한 후, 용매를 제거한다. 헥산(hexane)과 에틸 아세테이트(ethyl acetate) (50 mL)를 이용해서 재침전을 한다. 침전물을 필터하여 무색의 물질(중간체 (1))을 얻는다.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.46 (s, 1H), 8.12 (d, 2H), 8.01 (d, 2H), 7.48 (m, 4H), 5.07 (s, 2H)

중간체 (2)의 합성

(3-(Anthracen-10-yl)benzaldehyde의 합성)

500 mL 둥근바닥 플라스크에, N₂ 조건에서 3-브로모알데히드(3-bromoaldehyde) (3.15 mL, 27 mmol)와 상기 중간체 (1) (7.2 g, 32 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (1.25 g, 1.1 mmol)를 넣고, 이어서 무수 THF를 넣는다. 온도를 80℃로 올리고 K₂CO₃를 플라스크에 넣는다. 반응이 끝나면 톨루엔(toluene)과 물로 추출한다. 무수 MgSO₄를 이용해 수분을 제거한다. 합성 후의 혼합물을 톨루엔(toluene):헥산(hexane) (부피비 = 1:2) 조건으로 컬럼 정제한다. 재결정을 통해 밝은 노랑색 물질(중간체 (2))을 얻는다.

¹H-NMR (300MHz, THF) δ (ppm): 10.09 (s, 1H), 8.60(s, 1H), 8.11-8.07 (d, 3H), 7.96-7.95 (s, 1H), 7.83-7.78 (t, 1H), 7.73-7.69 (m, 1H), 7.57-7.54 (d, 2H), 7.48-7.43 (t, 2H), 7.37-7.34 (m, 2H)

중간체 (3)의 합성

(10-(3-Vinylphenyl)anthracene의 합성)

메틸트리페닐포스포늄 브로마이드(Methyltriphenylphosphonium bromide)와 KOC(CH₃)₃ (3.18 g, 28 mmol)를 200 mL의 무수 THF에 넣고 0℃를 유지한다. 이 후 상기 중간체 (2) (5 g, 17.7 mmol)를 넣는다. 반응이 끝나면 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)와 물을 이용하여 추출한다. 무수 MgSO₄를 이용해

수분을 제거한다. 합성 후의 혼합물을 클로로포름(chloroform):헥산(hexane) (부피비 = 1:10) 조건으로 컬럼 정제한다. 재침전을 통해 노랑색 물질(중간체 (3))을 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, THF) δ (ppm): 8.54(s, 1H), 8.07-8.04 (d, 2H), 7.64-7.60 (m, 3H), 7.58-7.53 (t, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.46-7.40 (t, 2H), 7.35-7.32 (m, 3H), 6.87-6.78 (d, 1H), 5.87-5.81 (dd, 1H), 5.27-5.23 (dd, 1H)

안트라센계 고분자 폴리머의 합성

(Poly(9-(3-Vinyl-phenyl)-anthracene) (PVPA)의 합성)

100 mL 둥근바닥 플라스크에 상기 중간체 (3) (0.2 g, 0.7 mmol)과 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) (0.07 g, 0.42 mmol)을 넣고 무수 벤젠(anhydrous benzene)을 넣는다. 50°C 조건에서 6 시간 교반하며 고분자 반응시킨 후, 생성된 고분자를 메탄올(methanol)을 이용하여 침전시킨다. 이 후, 클로로포름(chloroform)과 메탄올(methanol)을 이용하여 재침전시켜, 안트라센계 고분자 폴리머(PVPA; Poly(9-(3-Vinyl-phenyl)-anthracene))를 얻는다.

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, THF) δ (ppm): 7.61-6.81(broad peaks, aromatic rings), 1.48-1.04 (alkyl groups)

상기 합성예 1에 따라 합성된 안트라센계 고분자 폴리머(PVPA)의 중량평균분자량은 4,000 g/mol 내지 5,000 g/mol이고, 유리전이온도는 105°C이고, 열분해온도는 285°C이다.

전극의 제조

제조예 1

다중벽 탄소나노튜브 3g, 상기 합성예 1의 안트라센계 고분자 폴리머 2.5g 및 Triton X-100 20g을 물에 분산시켜 혼합용액을 제조한다. 상기 혼합용액을 스테인리스스틸 위에 블레이드 코팅한다. 이후, 진공 오븐에서 200°C로 12시간 동안 열처리(baking)하여 수분을 제거하고, 스테인리스스틸 위에 필름을 형성하여, 전극을 제조하였다.

비교제조예 1

상기 합성예 1의 안트라센계 고분자 폴리머를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 하여, 전극을 제조하였다.

하프셀의 제조

5 실시예 1

상기 제조예 1의 전극을 작동 전극(working electrode)으로 하는 half cell을 제작하는데 있어서, 전해액으로 0.1M KCl을 사용하고, 상대 전극 (counter electrode)로서 백금 (Pt)를 사용하였으며, 레퍼런스 전극 (reference electrode)으로서 Ag/AgCl을 사용하였다.

10 실시예 2

전해액으로 KCl 대신 KOH를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

실시예 3

15 전해액으로 KCl 대신 NaCl를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

실시예 4

전해액으로 KCl 대신 Na₂SO₄를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

실시예 5

20 전해액으로 KCl 대신 NaOH를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

비교예 1

25 상기 제조예 1의 전극 대신 상기 비교제조예 1의 전극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

비교예 2

상기 제조예 1의 전극 대신 상기 비교제조예 1의 전극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

비교예 3

30 상기 제조예 1의 전극 대신 상기 비교제조예 1의 전극을 사용한 것을

제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

비교예 4

상기 제조예 1의 전극 대신 상기 비교제조예 1의 전극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

5

비교예 5

상기 제조예 1의 전극 대신 상기 비교제조예 1의 전극을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 half cell을 제작하였다.

(평가)

10

실험예 1: 주사 전자 현미경 사진

상기 제조예 1 및 비교제조예 1의 전극에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 도 1 내지 도 5에 나타내었다. 도 1은 비교제조예 1의 전극 내 필름의 주사 전자 현미경 사진이고, 도 2는 제조예 1의 전극 내 필름의 주사 전자 현미경 사진이다. 도 1로부터 비교제조예 1의 전극에는 안트라센계 고분자 폴리머가 존재하지 않음을 확인할 수 있고, 도 2로부터 제조예 1의 전극에는 다중벽 탄소나노튜브 및 안트라센계 고분자 폴리머가 집전체 상에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

15

도 1과 비교하여 도 2에서만 보이는 입자가 안트라센계 고분자 폴리머인지 확인하기 위해 제조예 1의 전극을 메틸렌 클로라이드 워싱액으로 워싱하였다.

20

도 3 내지 도 5는 상기 워싱 후 찍은 주사 전자 현미경 사진이다. 도 3 내지 도 5를 보면 다중벽 탄소나노튜브 내에 비어있는 부분이 존재함을 확인할 수 있고, 이로부터 안트라센계 고분자 폴리머가 메틸렌 클로라이드 워싱액에 의해 녹아내렸음을 확인할 수 있다.

25

또한, 도 6 및 도 7은 메틸렌 클로라이드 워싱액으로 워싱하기 전과 후의 제조예 1의 전극의 UV 흡광도 및 PL intensity를 나타낸 그래프이다. 도 6 및 도 7을 보면 워싱 후 안트라센계 고분자 폴리머에 의한 추가적인 UV 흡수 및 발광현상이 나타난 것을 확인할 수 있다. 즉, 도 6 및 도 7로부터도 안트라센계 고분자 폴리머가 제조예 1의 전극 내 필름 내에 잘 섞여있어고, 워싱 후 녹아내렸음을 확인할 수 있다.

30

실험예 2: 전기 화학적 특성 평가

실시예 1에서 제조한 슈퍼 커패시터의 전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 순환 전류를 측정하였다. 도 10a(실시예 1), 도 11a(비교예 1), 도 12a(실시예 2), 도 13a(비교예 2), 도 14a(실시예 3), 도 15a(비교예 3), 도 16a(실시예 4), 도 17a(비교예 4), 도 18a(실시예 5) 및 도 19a(비교예 5)는 스캔속도가 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s 및 200 mV/s일 때 얻어지는 순환 전류의 측정된 곡선을 나타낸 것이며, 하기 표 1 및 표 2는 각각의 스캔속도에 따른 비축전용량을 나타낸 것이다. 구체적으로 하기 표 1은 실시예 1 내지 실시예 5에 대한 비축전용량을 나타낸 것이며, 하기 표 2는 비교예 1 내지 비교예 5에 대한 비축전용량을 나타낸 것이다.

한편, 도 20은 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 비교예 5에 따른 스캔속도에 따른 비축전용량을 그래프로 나타낸 것이다.

【표 1】

	비축전용량 (F/g)				
스캔 속도	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
20	15.94	10.24	33.07	4.80	12.50
40	13.51	9.48	31.76	4.33	10.94
60	12.51	9.13	30.97	4.12	10.33
80	11.99	8.85	29.99	3.99	9.98
100	8.11	8.66	29.59	3.94	9.76
150	7.60	8.02	28.25	3.83	9.46
200	7.32	6.01	27.29	3.74	9.25

【표 2】

	비축전용량 (F/g)				
스캔 속도	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
20	8.70	7.85	10.80	1.39	11.07
40	6.11	6.21	6.61	1.23	9.95

60	5.17	6.99	7.80	1.31	9.51
80	4.78	6.80	7.35	1.28	9.26
100	4.57	6.71	7.16	1.26	9.05
150	4.39	6.54	6.69	1.22	8.67
200	4.29	6.43	6.44	1.19	8.40

또한, 도 10b(실시예 1), 도 11b(비교예 1), 도 12b(실시예 2), 도 13b(비교예 2), 도 14b(실시예 3), 도 15b(비교예 3), 도 16b(실시예 4), 도 17b(비교예 4), 도 18b(실시예 5) 및 도 19b(비교예 5)는 일정 전류가 흐를 때
5 시간에 따른 전압을 나타낸 것이다.

상기 도 10a 내지 도 20으로부터, 안트라센계 고분자 폴리머를 포함하는 실시예 1 내지 실시예 5의 하프셀이 안트라센계 고분자 폴리머를 포함하지 않는 비교예 1 내지 비교예 5의 하프셀보다 비축전용량이 크고, 충방전 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

10 특히, 염화 이온을 포함하는 전해액이, 염화 이온을 포함하지 않은 전해액보다 비축전용량이 더 크고, 충방전 효율이 우수함을 확인할 수 있다.

【부호의 설명】

10: 필름

15 20: 집전체

100: 전극

【청구의 범위】**【청구항 1】**

집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 필름을 포함하며,
상기 필름은

- 5 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는
하나 및
유기 반도체 재료를 포함하는 전극.

【청구항 2】

- 10 제1항에서,
상기 필름은 탄소재료 및 유기 반도체 재료를 포함하는 전극.

【청구항 3】

- 15 제1항에서,
상기 탄소재료는 활성탄, 활성탄소섬유, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀,
산화 그래핀, 탄소 에어로겔, 탄소 제로겔, 메조포러스 탄소, 메조/매크로포러스
탄소, 탄소나노튜브, 기상성장 탄소섬유 또는 이들의 조합인 전극.

【청구항 4】

- 20 제1항에서,
상기 금속 산화물은 구리, 니켈, 루테튬, 망간, 몰리브덴, 바나듐, 알루미늄,
탄탈럼, 금, 은, 이리듐, 철, 코발트, 크롬, 텅스텐, 티타늄, 팔라듐, 주석 또는
이들의 조합을 포함하는 금속의 산화물인 전극.

【청구항 5】

- 25 제1항에서,
상기 전도성 고분자는 폴리아닐린계, 폴리티오펜계, 폴리피롤계,
폴리아세틸렌계, 폴리파라페닐렌계 또는 이들의 조합을 포함하는 전극.

【청구항 6】

- 30

제3항에서,
상기 탄소재료는 탄소나노튜브인 전극.

【청구항 7】

5 제1항에서,
상기 유기 반도체 재료는 유기 발광 재료인 전극.

【청구항 8】

10 제7항에서,
상기 유기 발광 재료는 단분자 유기 발광 재료 또는 고분자 유기 발광
재료인 전극.

【청구항 9】

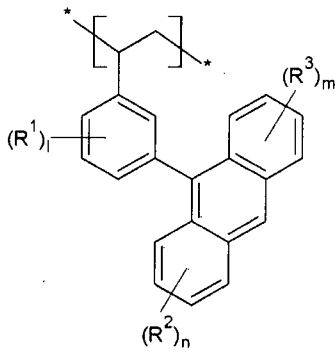
15 제8항에서,
상기 단분자 유기 발광 재료는 안트라센 또는 파이렌을 포함하는 전극.

【청구항 10】

20 제8항에서,
상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머를 포함하는
전극.

【청구항 11】

25 제10항에서,
상기 안트라센계 고분자 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를
포함하는 전극:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자 또는 치환 또는
비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

5 1, n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

【청구항 12】

제10항에서,

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 80℃ 내지 120℃의 유리전이온도를
10 가지는 전극.

【청구항 13】

제10항에서,

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 250℃ 내지 300℃의 열분해온도를 가지는 전극.
15

【청구항 14】

제10항에서,

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의
중량평균분자량을 가지는 전극.
20

【청구항 15】

제2항에서,

상기 필름은 계면활성제를 더 포함하는 전극.

25 【청구항 16】

제15항에서,
 상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량은 상기 유기 반도체 재료 함량의 5배 내지 15배인 전극.

5 **【청구항 17】**

제1항에서,
 상기 집전체는 스테인리스스틸인 전극.

【청구항 18】

10 탄소재료, 금속 산화물 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계;
 상기 혼합물을 집전체 상에 코팅하는 단계; 및
 상기 집전체 상에 코팅된 혼합물을 건조하는 단계
 를 포함하는 전극의 제조 방법.

15

【청구항 19】

제18항에서,
 상기 혼합물을 준비하는 단계는,
 탄소재료, 유기 반도체 재료 및 용매를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계인
 20 전극의 제조 방법.

【청구항 20】

제18항에서,
 상기 탄소재료는 활성탄, 활성탄소섬유, 카본 블랙, 그래파이트, 그래핀,
 25 산화 그래핀, 탄소 에어로겔, 탄소 제로겔, 메조포러스 탄소, 메조/매크로포러스 탄소, 탄소나노튜브, 기상성장 탄소섬유 또는 이들의 조합인 전극의 제조 방법.

【청구항 21】

제18항에서,
 30 상기 금속 산화물은 구리, 니켈, 루테튬, 망간, 몰리브덴, 바나듐, 알루미늄, 탄탈럼,

금, 은, 이리듐, 철, 코발트, 크롬, 텅스텐, 티타늄, 팔라듐, 주석 또는 이들의 조합을 포함하는 금속의 산화물인 전극의 제조 방법.

【청구항 22】

5 제18항에서,
상기 전도성 고분자는 폴리아닐린계, 폴리티오펜계, 폴리피롤계, 폴리아세틸렌계, 폴리파라페닐렌계 또는 이들의 조합을 포함하는 전극의 제조 방법.

【청구항 23】

10 제20항에서,
상기 탄소재료는 탄소나노튜브인 전극의 제조 방법.

【청구항 24】

15 제18항에서,
상기 유기 반도체 재료는 유기 발광 재료인 전극의 제조 방법.

【청구항 25】

20 제24항에서,
상기 유기 발광 재료는 단분자 유기 발광 재료 또는 고분자 유기 발광 재료인 전극의 제조 방법.

【청구항 26】

25 제25항에서,
상기 단분자 유기 발광 재료는 안트라센 또는 파이렌을 포함하는 전극의 제조 방법.

【청구항 27】

30 제25항에서,
상기 고분자 유기 발광 재료는 안트라센계 고분자 폴리머를 포함하는 전극의 제조 방법.

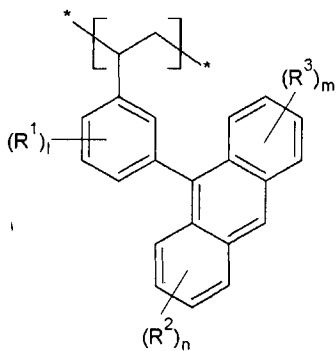
【청구항 28】

제27항에서,

상기 안트라센계 고분자 폴리머는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를

5 포함하는 전극의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

 R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자 또는 치환 또는

10 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

l, n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

【청구항 29】

제27항에서,

15 상기 안트라센계 고분자 폴리머는 80℃ 내지 120℃의 유리전이온도를 가지는 전극의 제조 방법.

【청구항 30】

제27항에서,

20 상기 안트라센계 고분자 폴리머는 250℃ 내지 300℃의 열분해온도를 가지는 전극의 제조 방법.

【청구항 31】

제27항에서,

25 상기 안트라센계 고분자 폴리머는 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의

중량평균분자량을 가지는 전극의 제조 방법.

【청구항 32】

제19항에서,

- 5 상기 혼합물은 계면활성제를 더 포함하는 전극의 제조 방법.

【청구항 33】

제32항에서,

- 10 상기 탄소재료 및 계면활성제의 함량은 상기 유기 반도체 재료 함량의 5배 내지 15배인 제조 방법.

【청구항 34】

제18항에서,

- 15 상기 집전체는 스테인리스스틸인 전극의 제조 방법.

【청구항 35】

제18항에서,

상기 코팅은 블레이드 코팅인 전극의 제조 방법.

20 【청구항 36】

제18항에서,

상기 건조하는 단계는 150℃ 내지 250℃에서 9시간 내지 15시간 동안 열처리하는 전극의 제조 방법.

25 【청구항 37】

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 전극을 포함하는 슈퍼 커패시터.

【청구항 38】

제37항에서,

- 30 상기 슈퍼 커패시터는 전해액 및 세퍼레이터를 더 포함하는 슈퍼 커패시터.

【청구항 39】

제38항에서,
상기 전해액은 염화 이온을 포함하는 슈퍼 커패시터.

5

【도면】

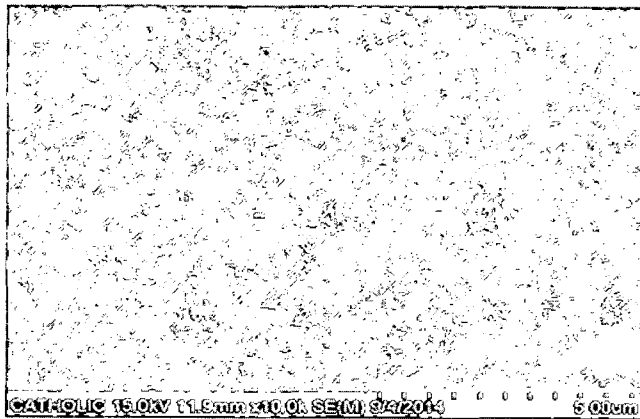
【도 1】



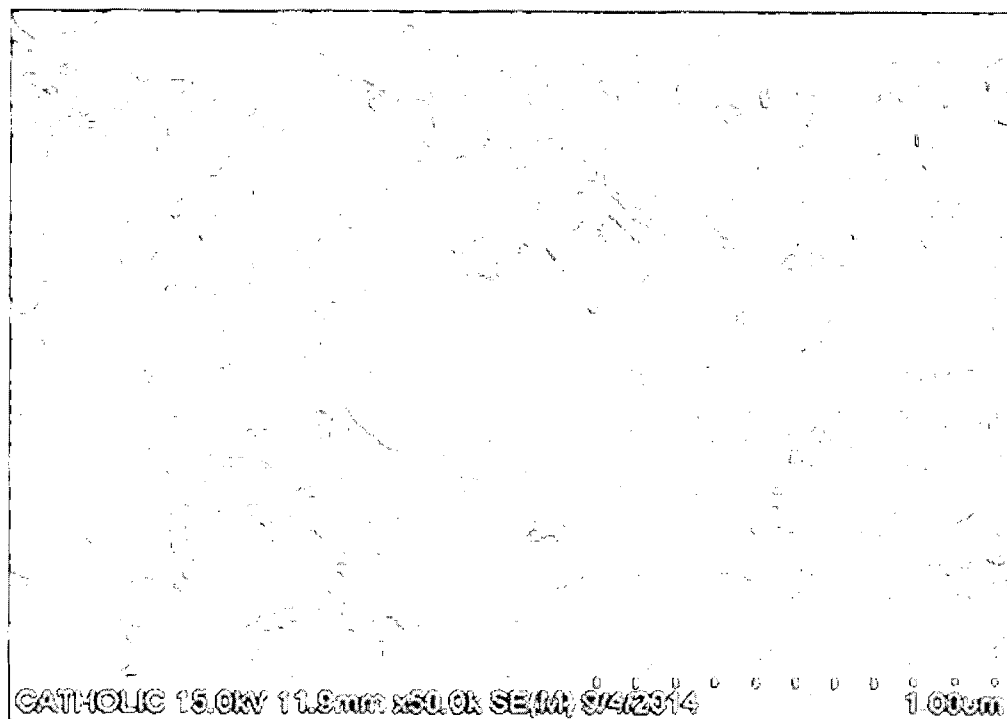
【도 2】



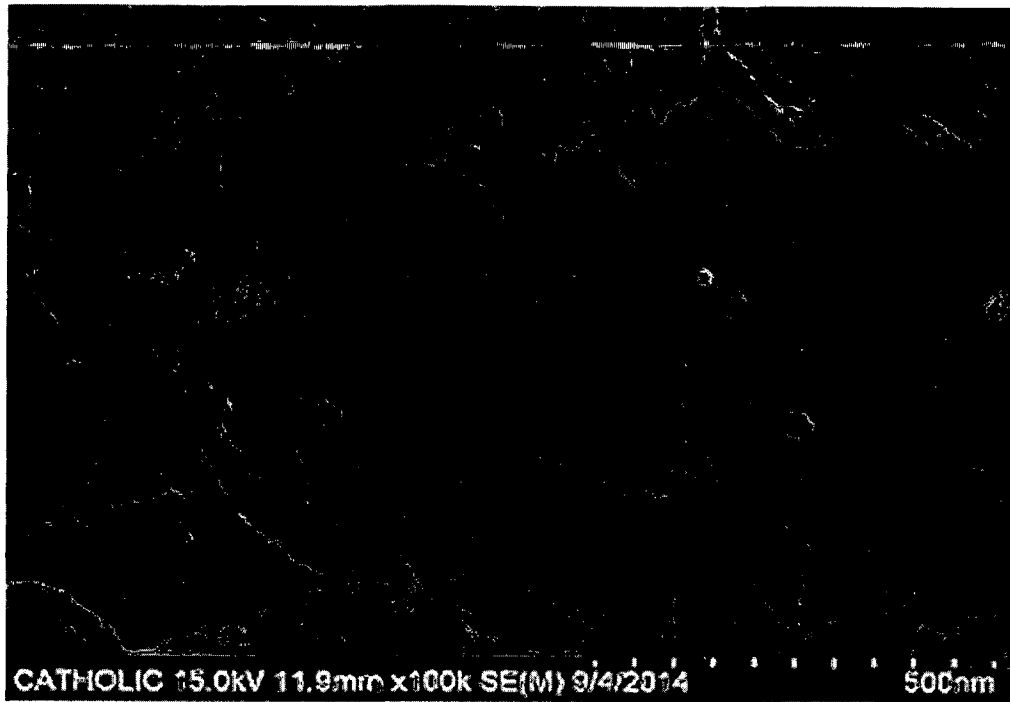
【도 3】



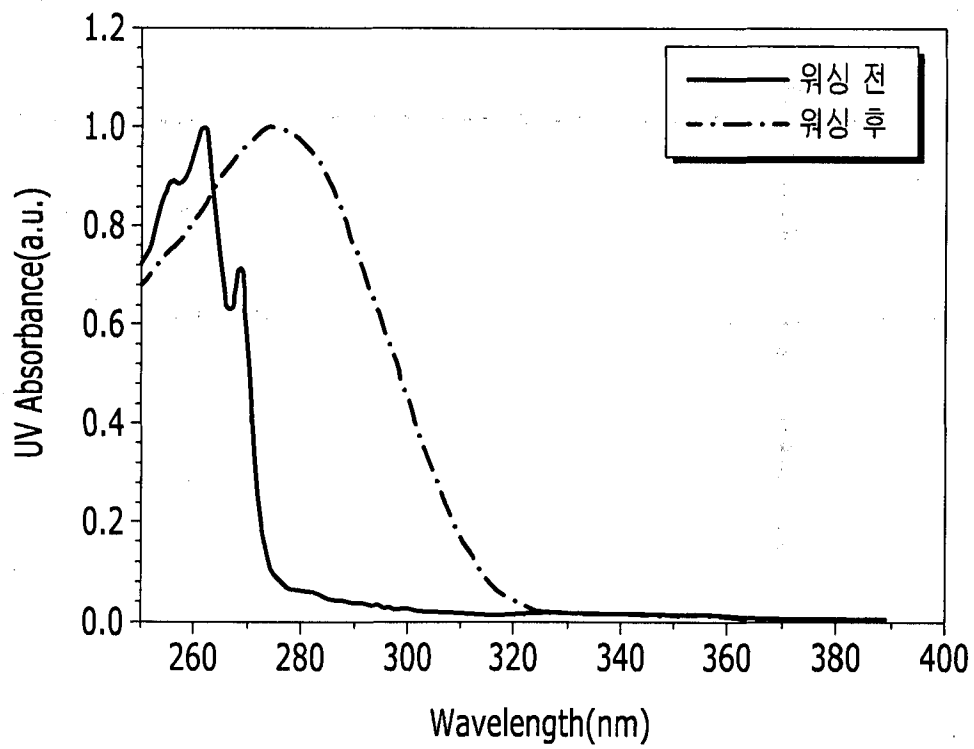
【도 4】



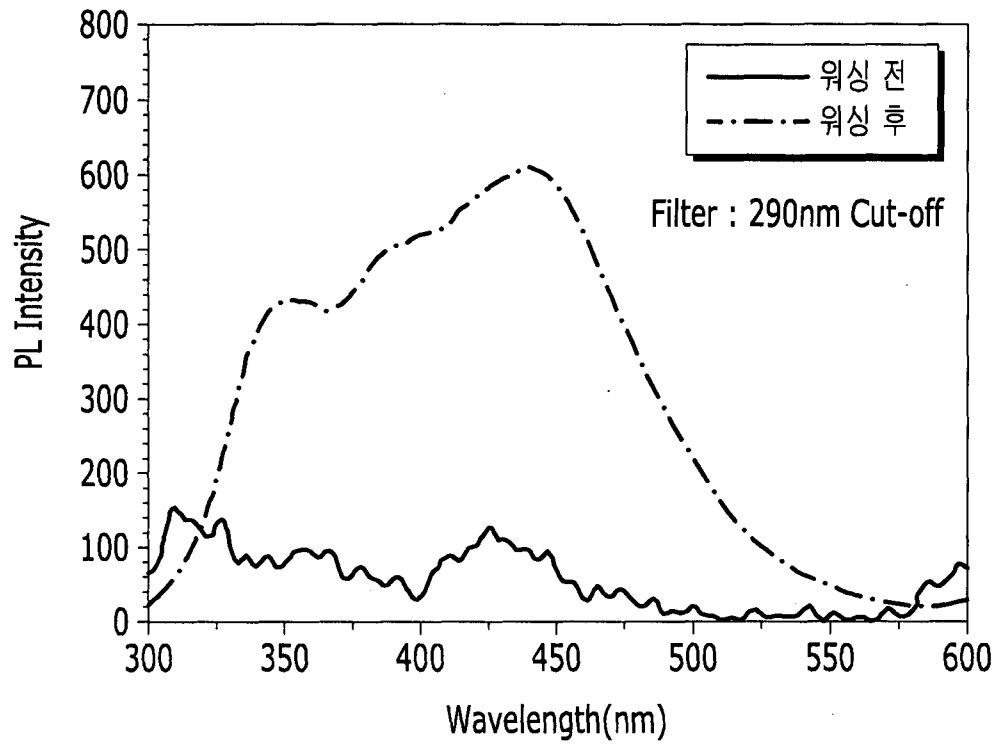
【도 5】



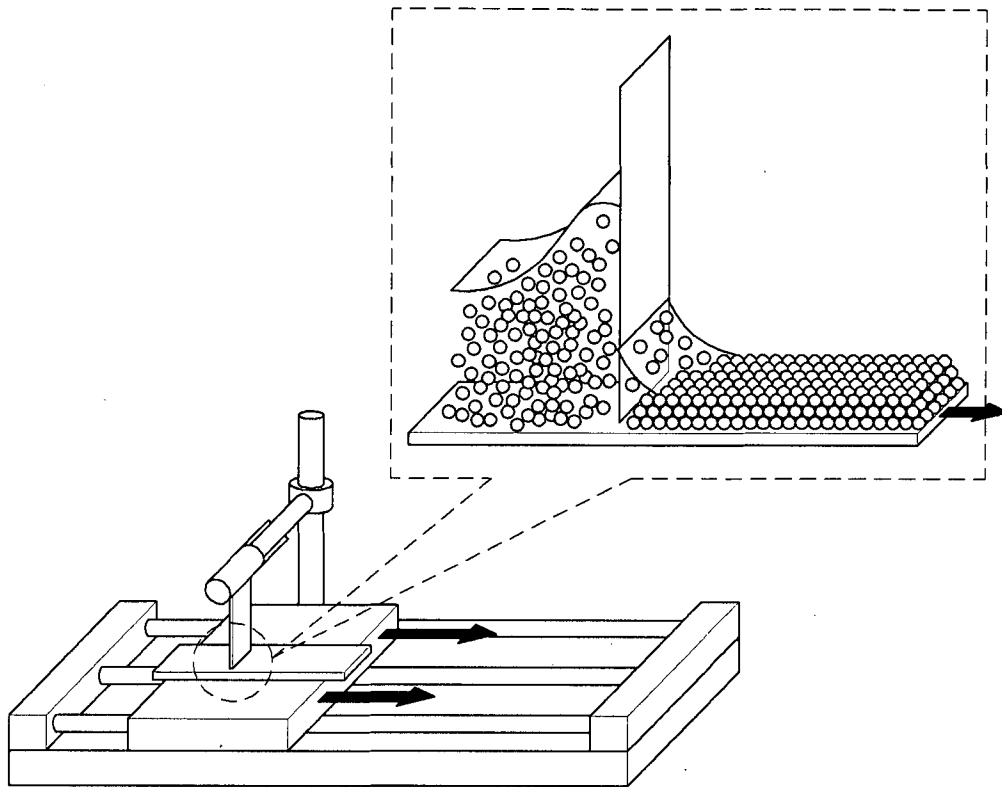
【도 6】



【도 7】

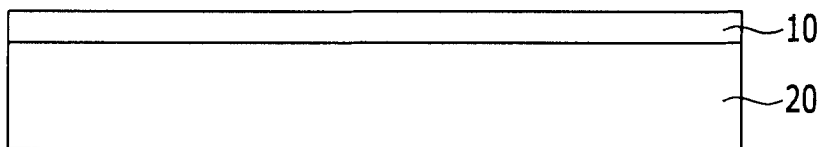


【도 8】

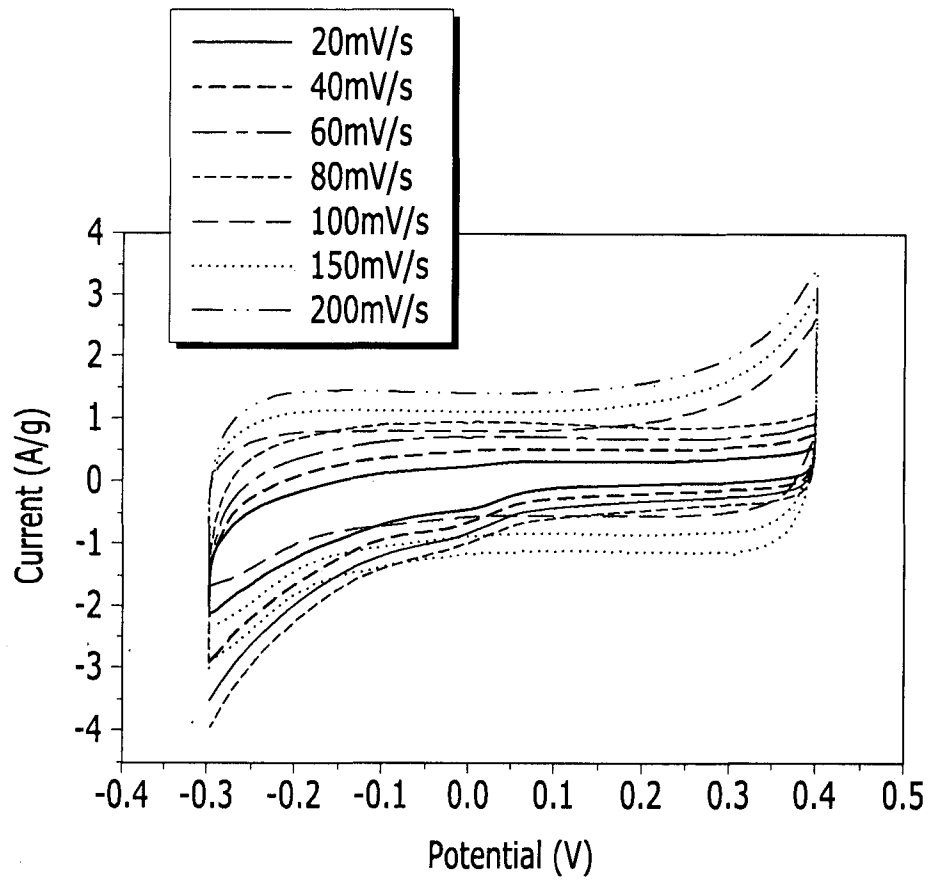


【도 9】

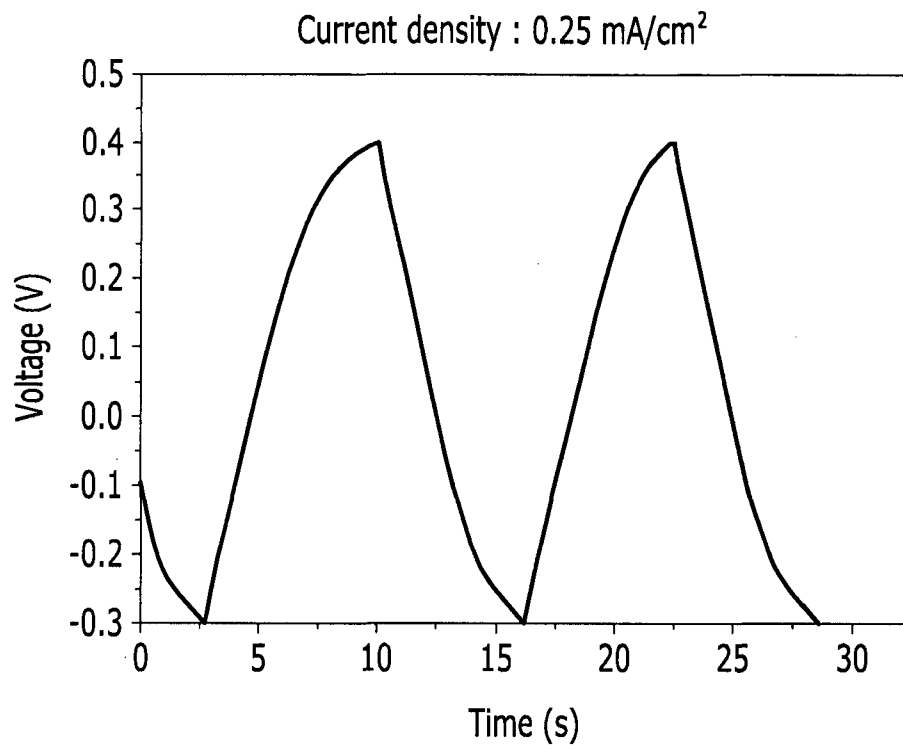
100



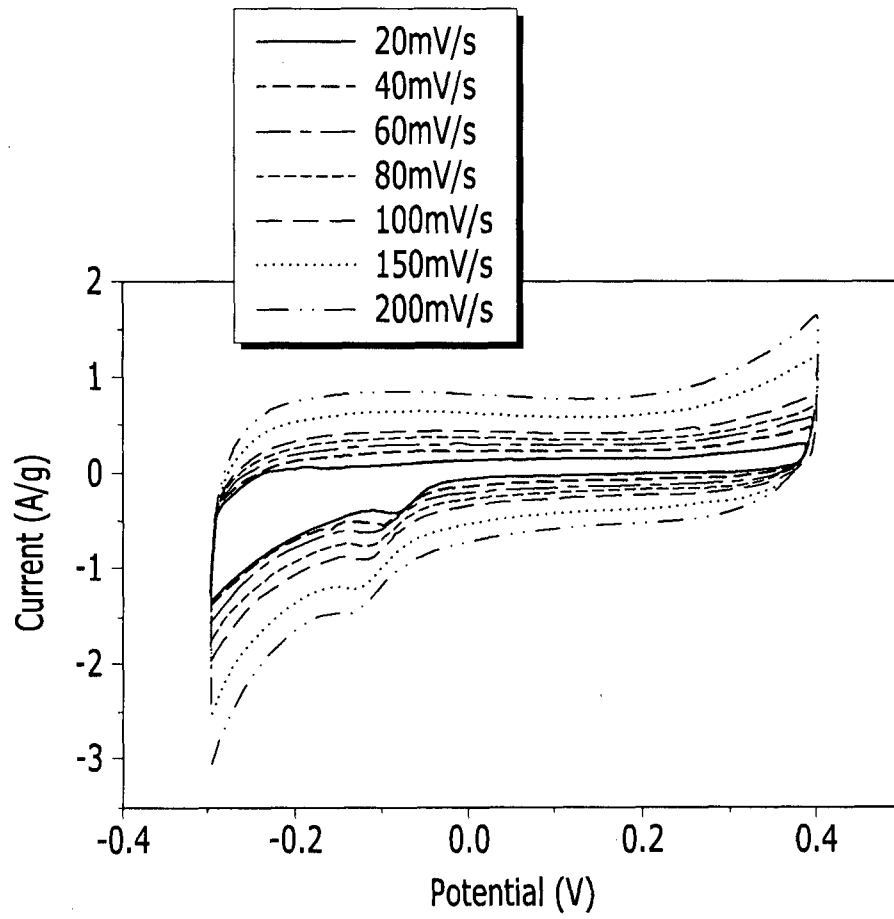
【도 10a】



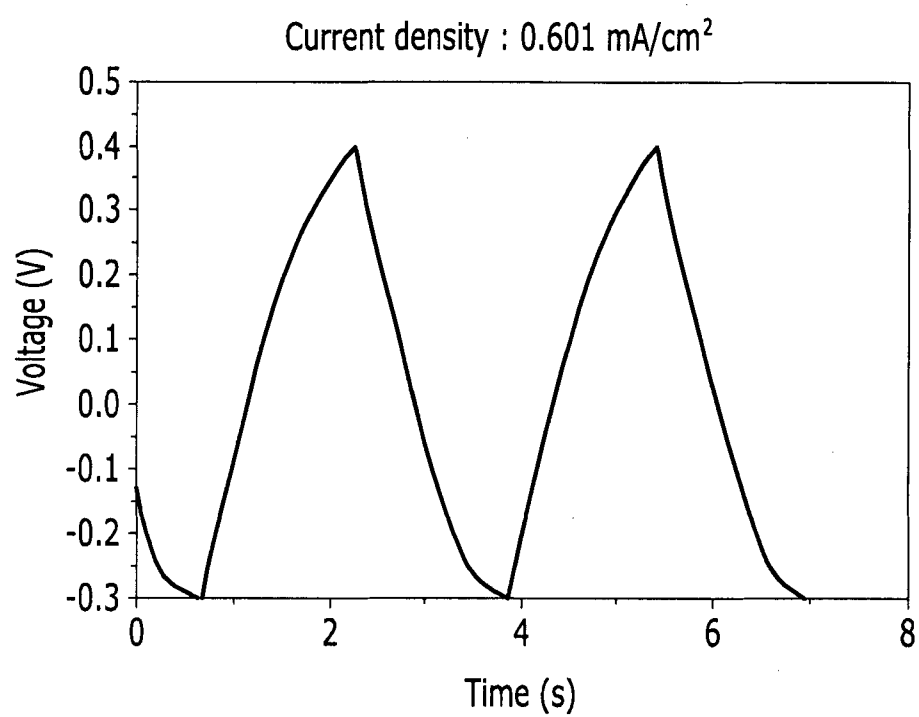
【도 10b】



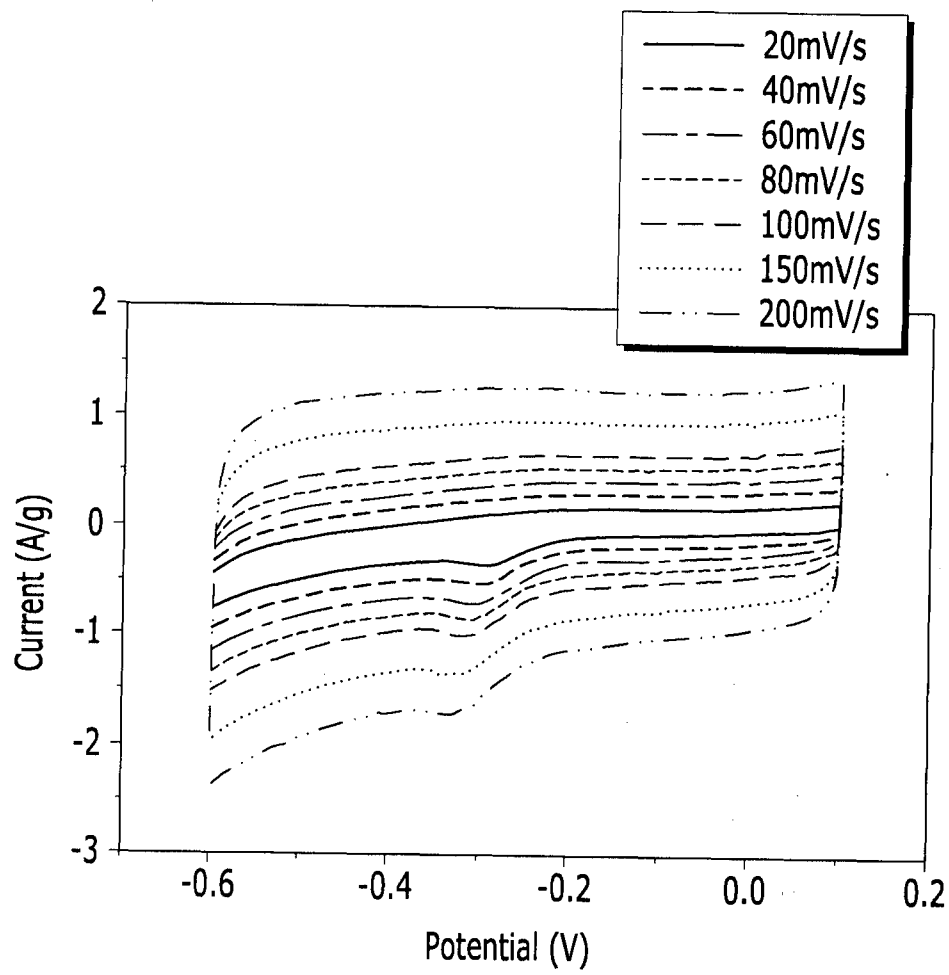
【도 11a】



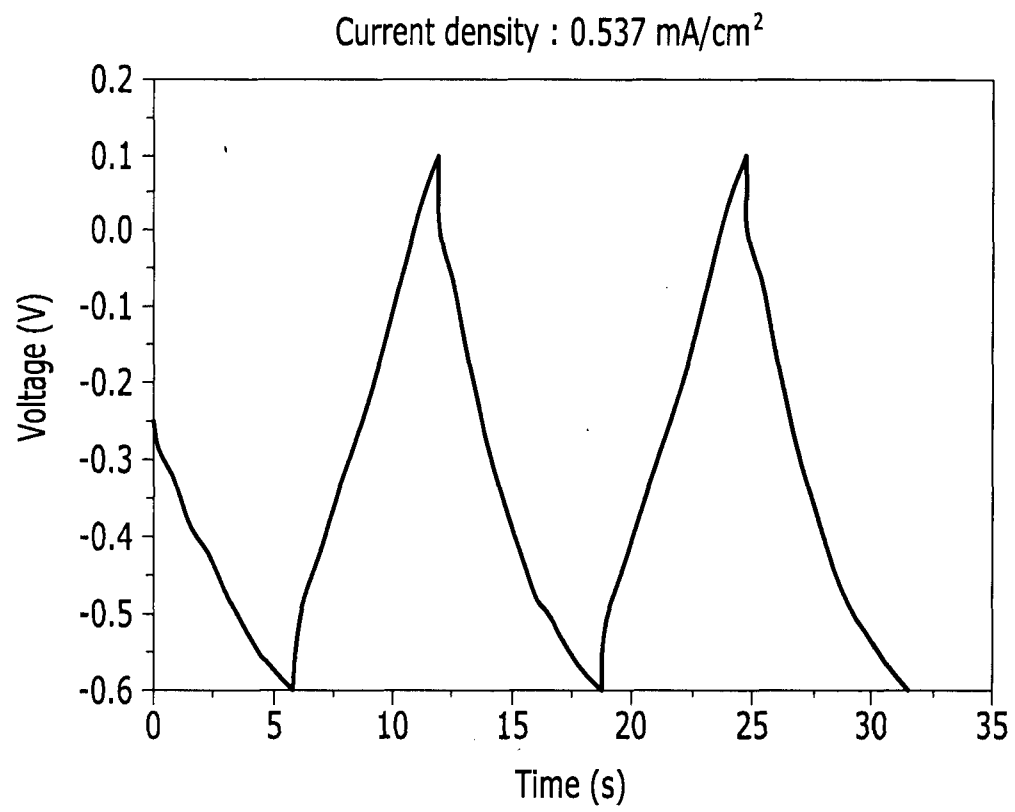
【도 11b】



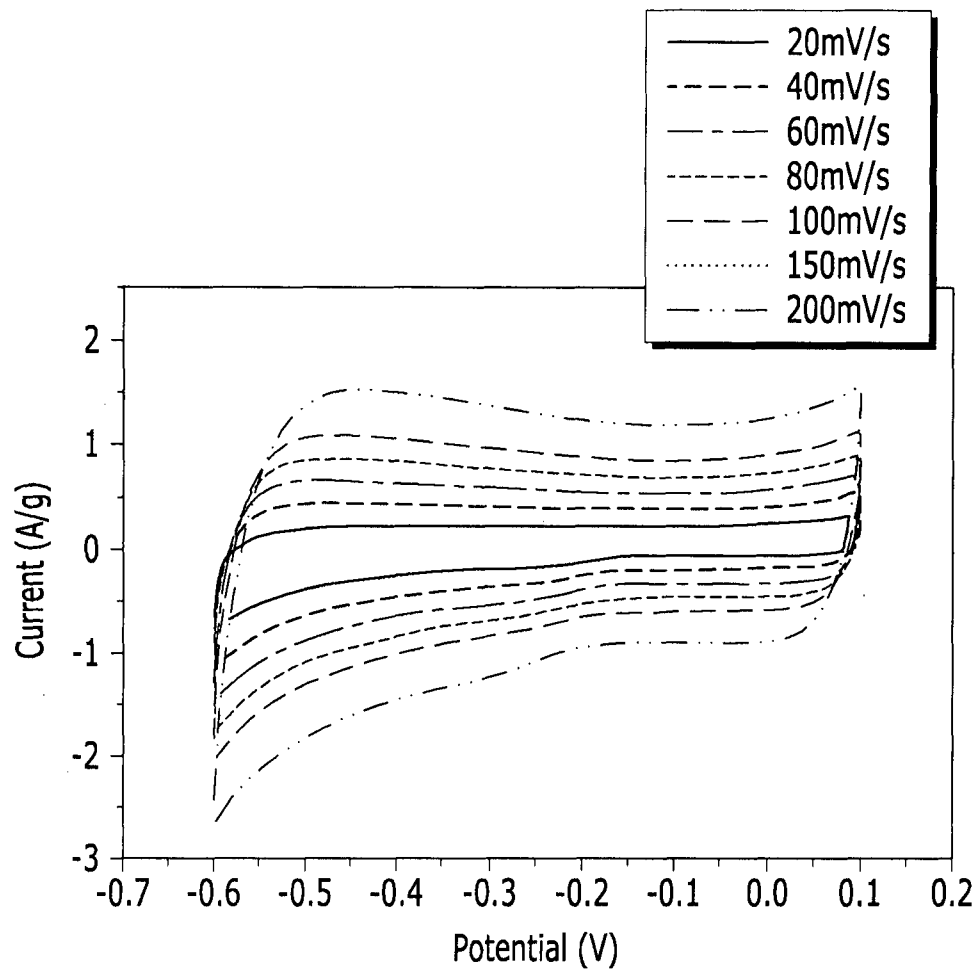
【도 12a】



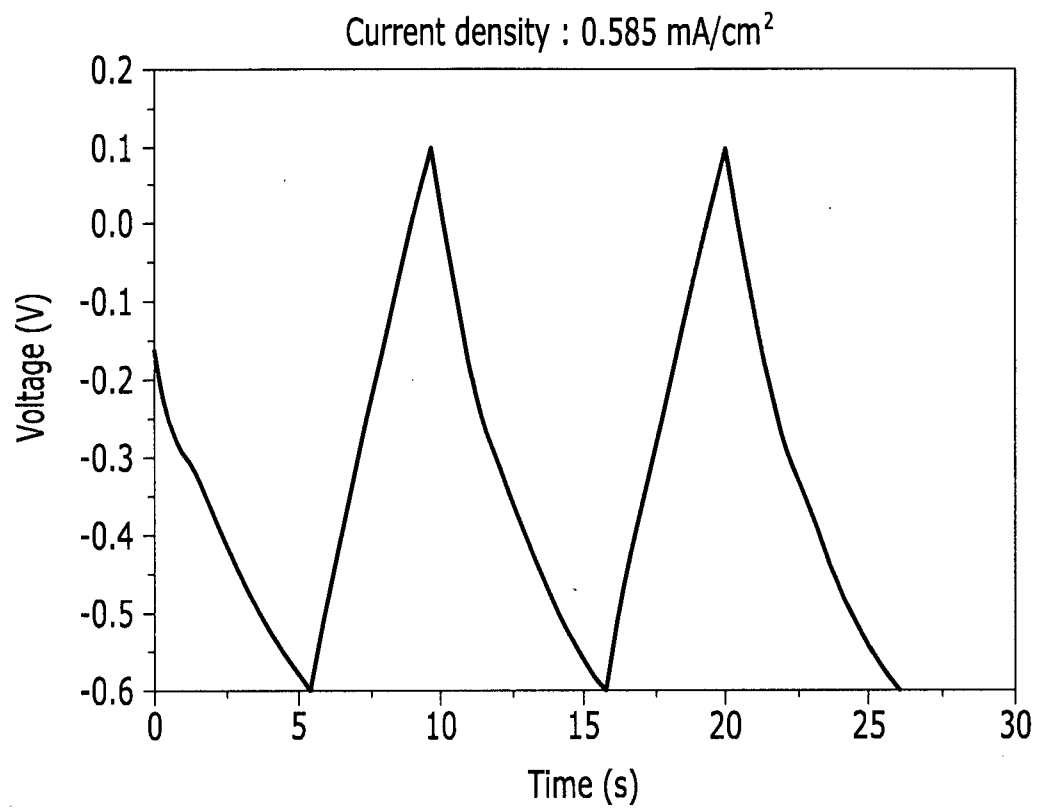
【도 12b】



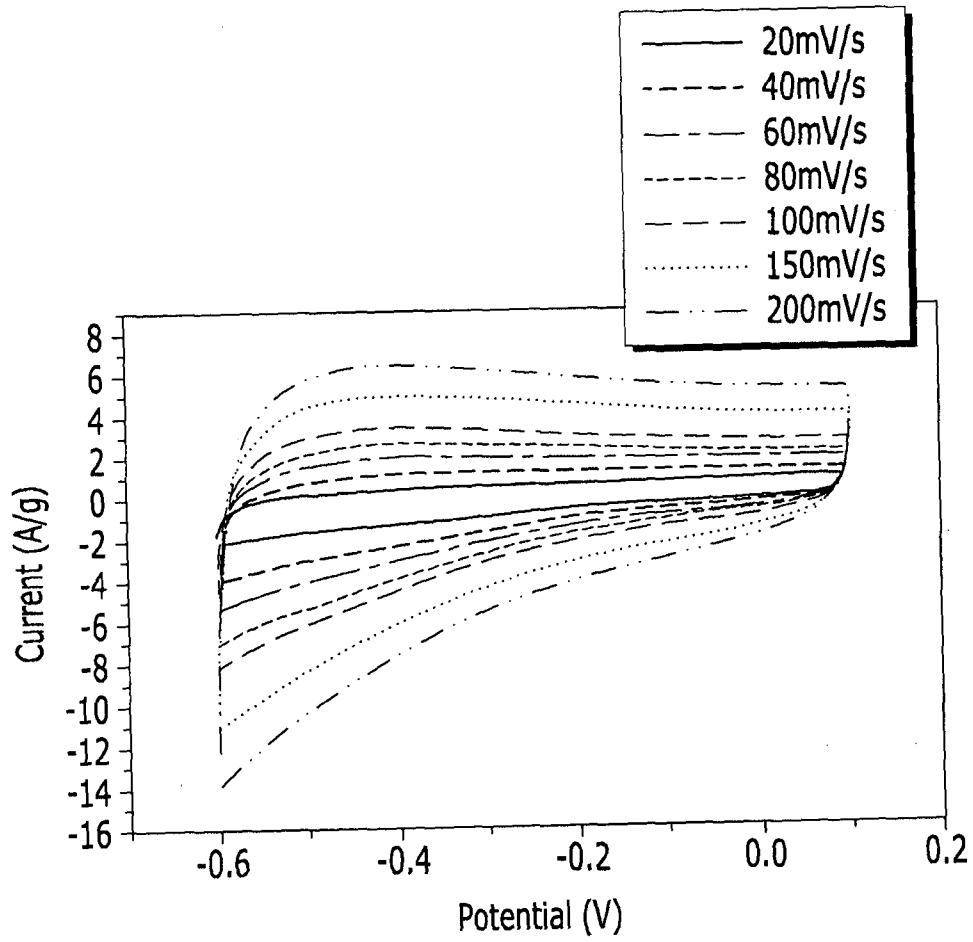
【도 13a】



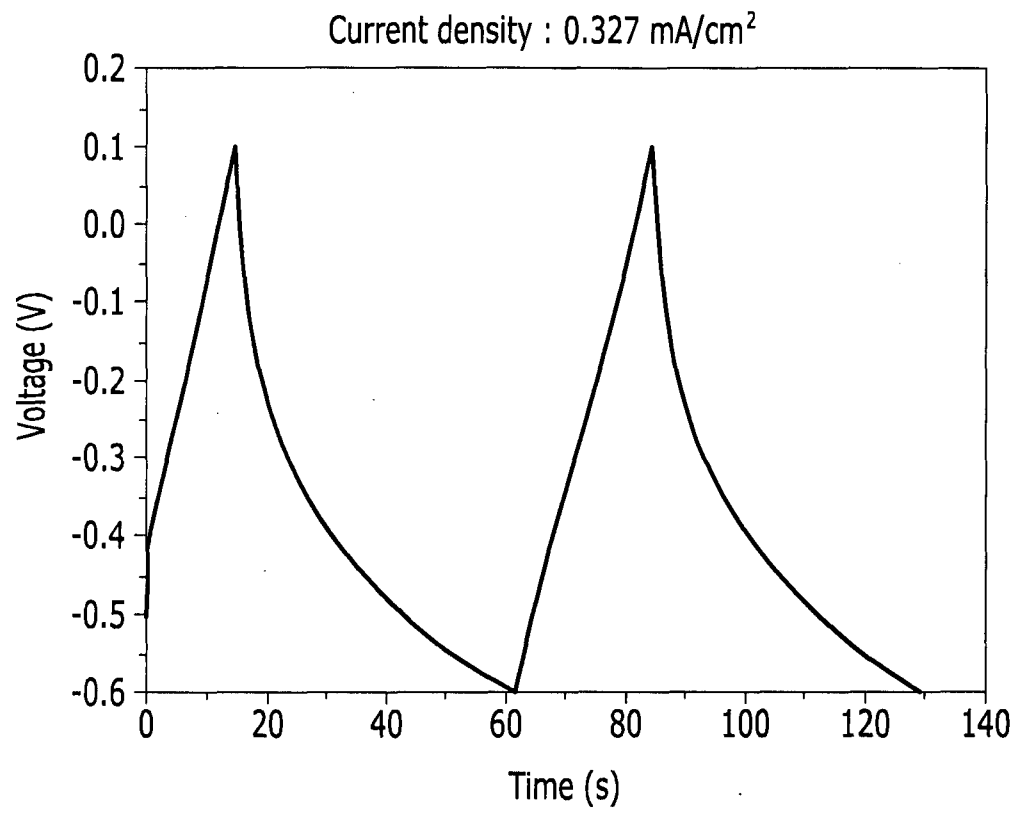
【도 13b】



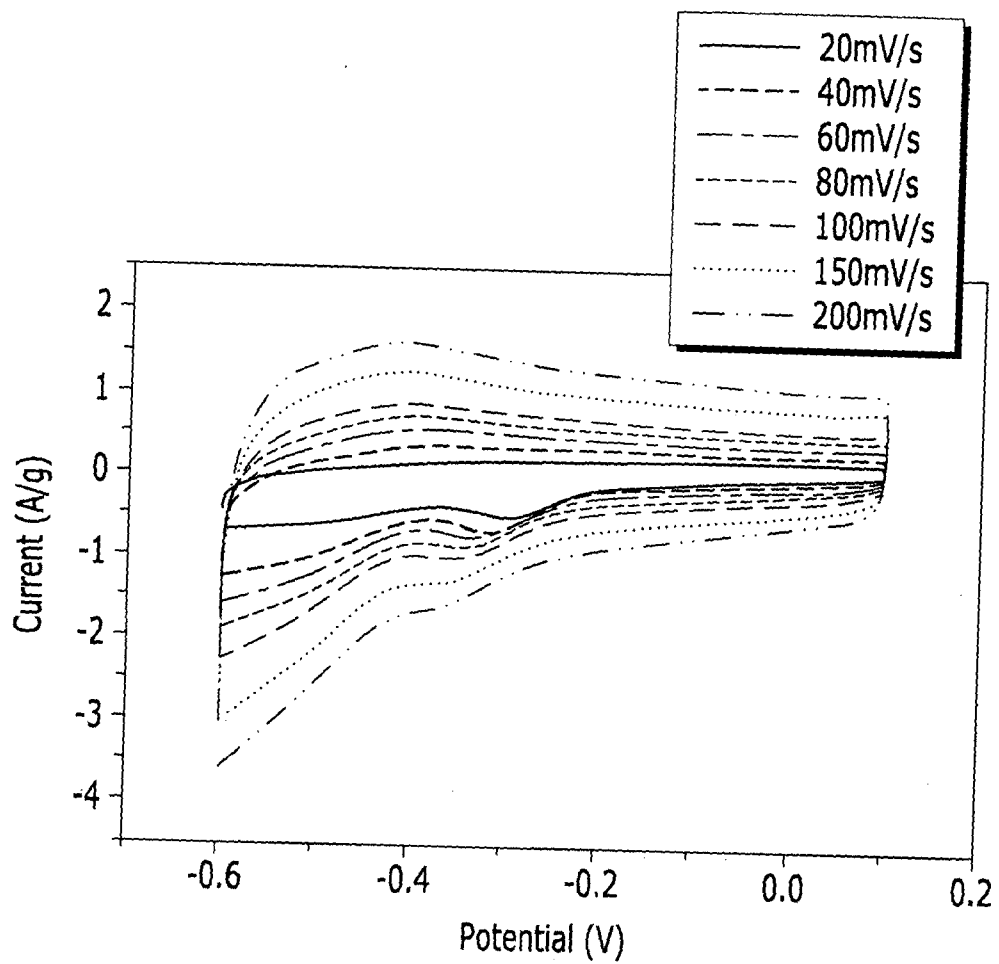
【도 14a】



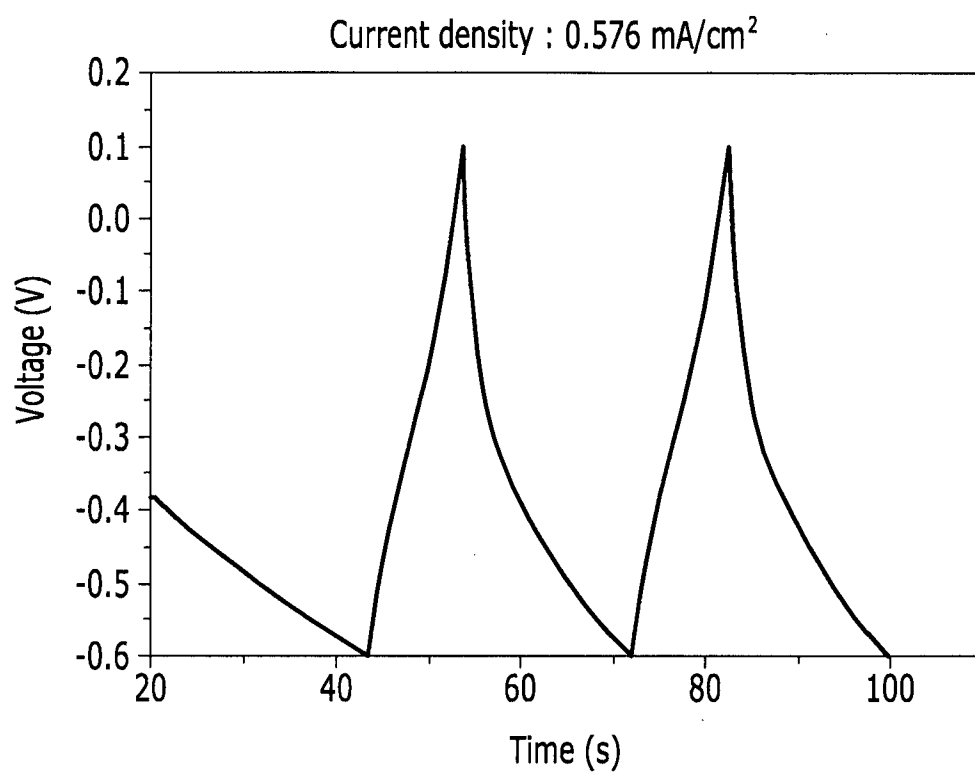
【도 14b】



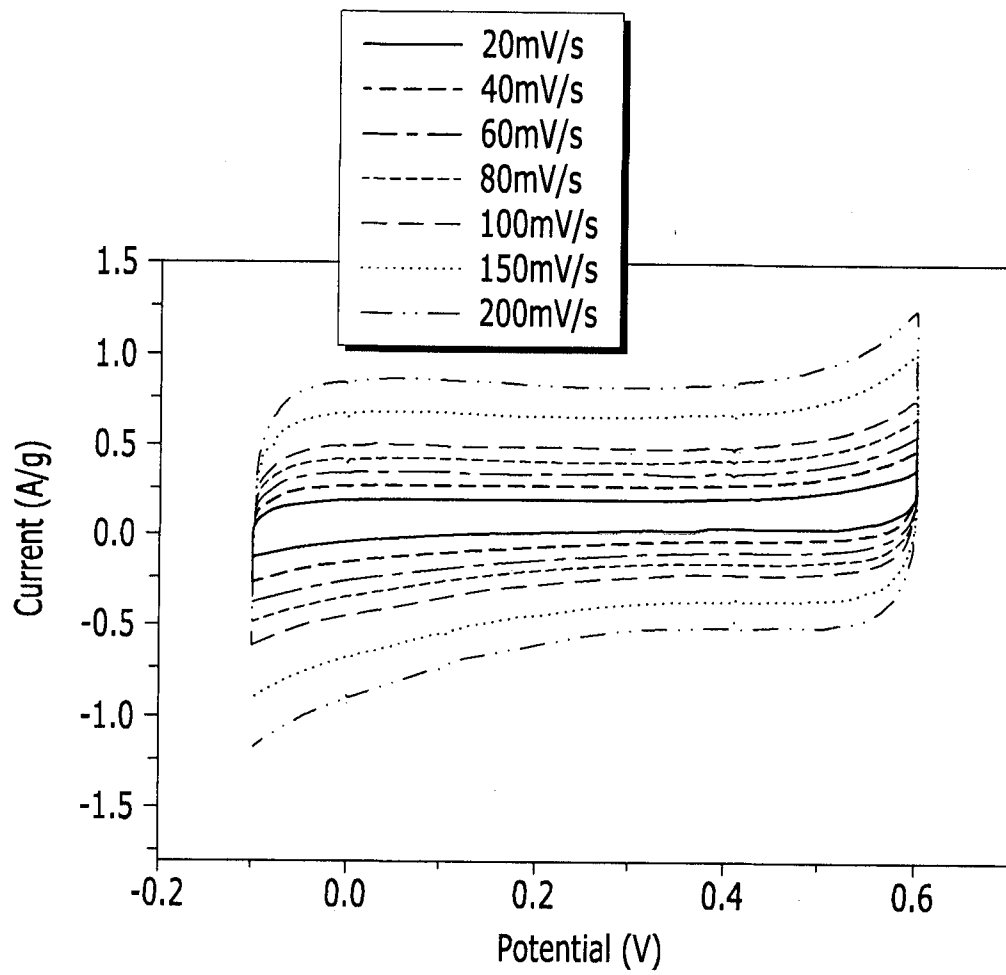
【도 15a】



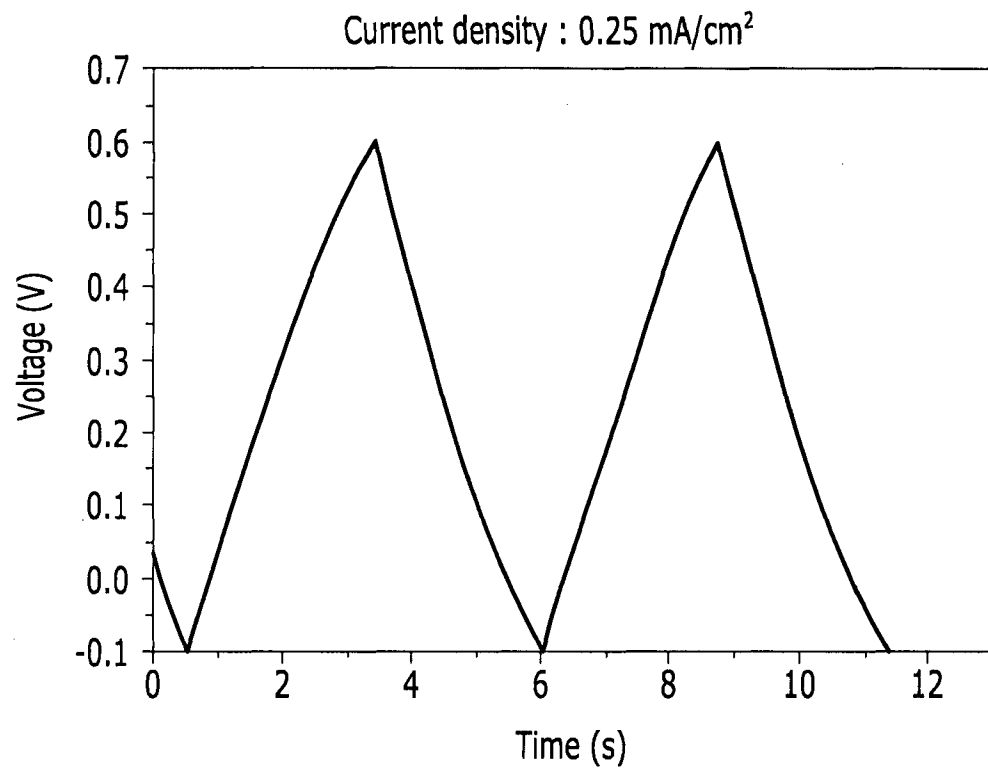
【도 15b】



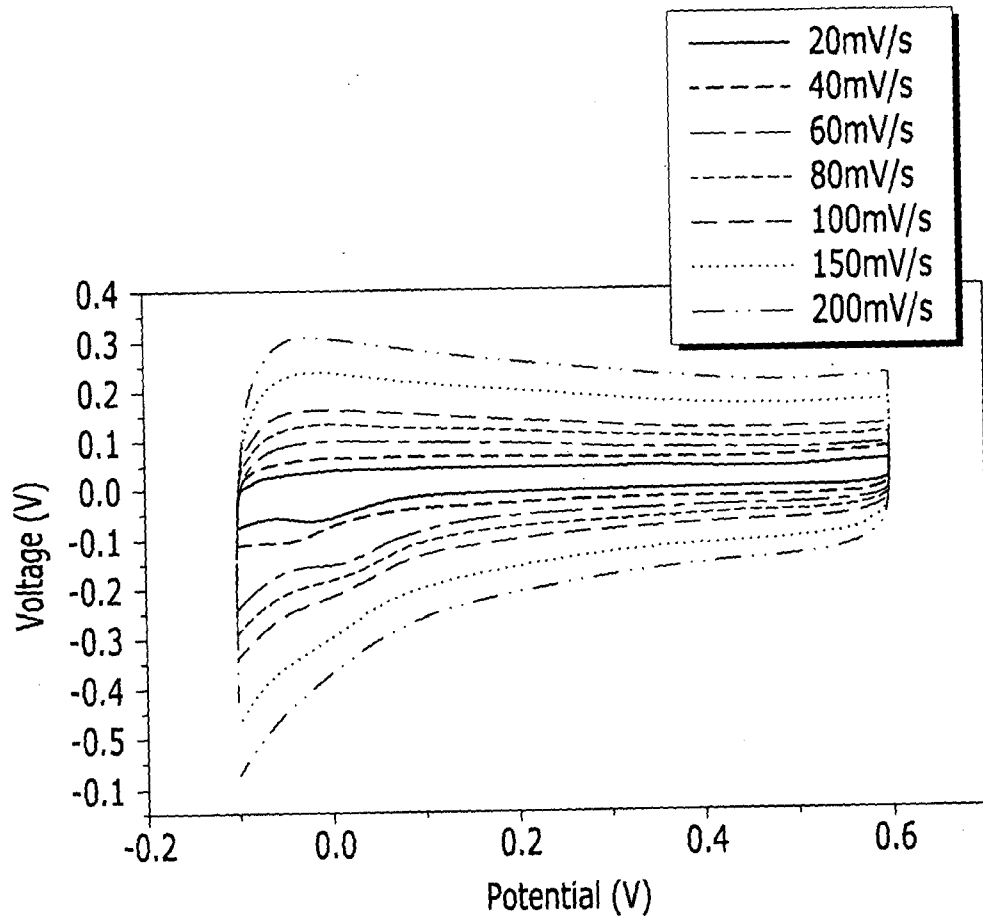
【도 16a】



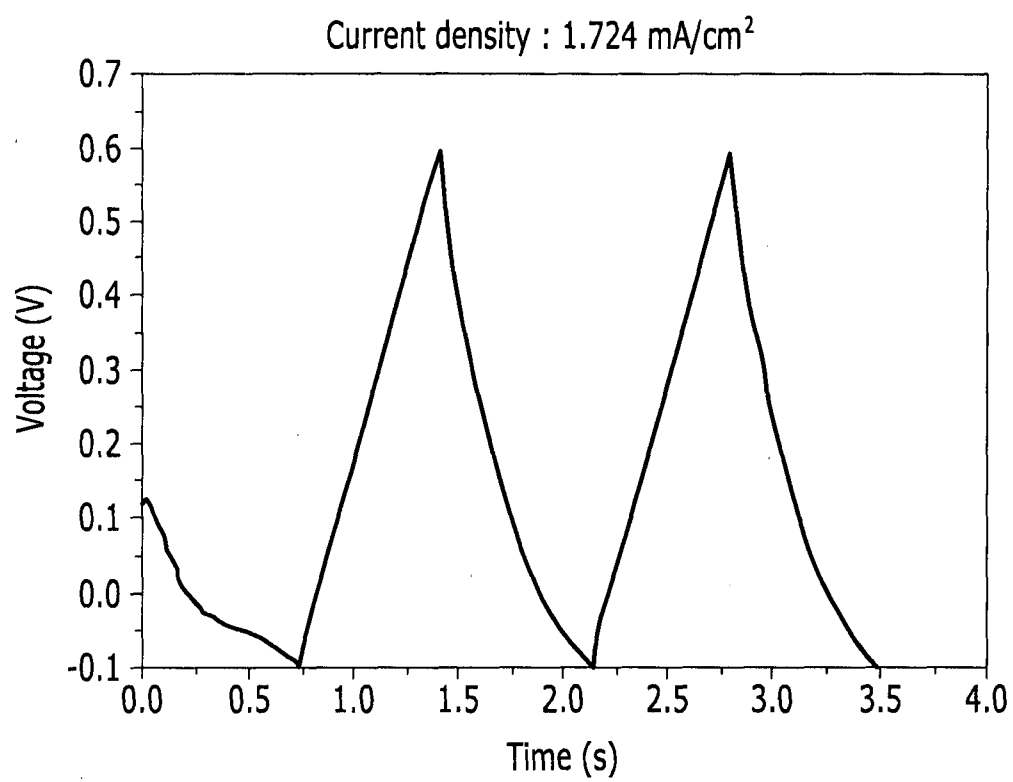
【도 16b】



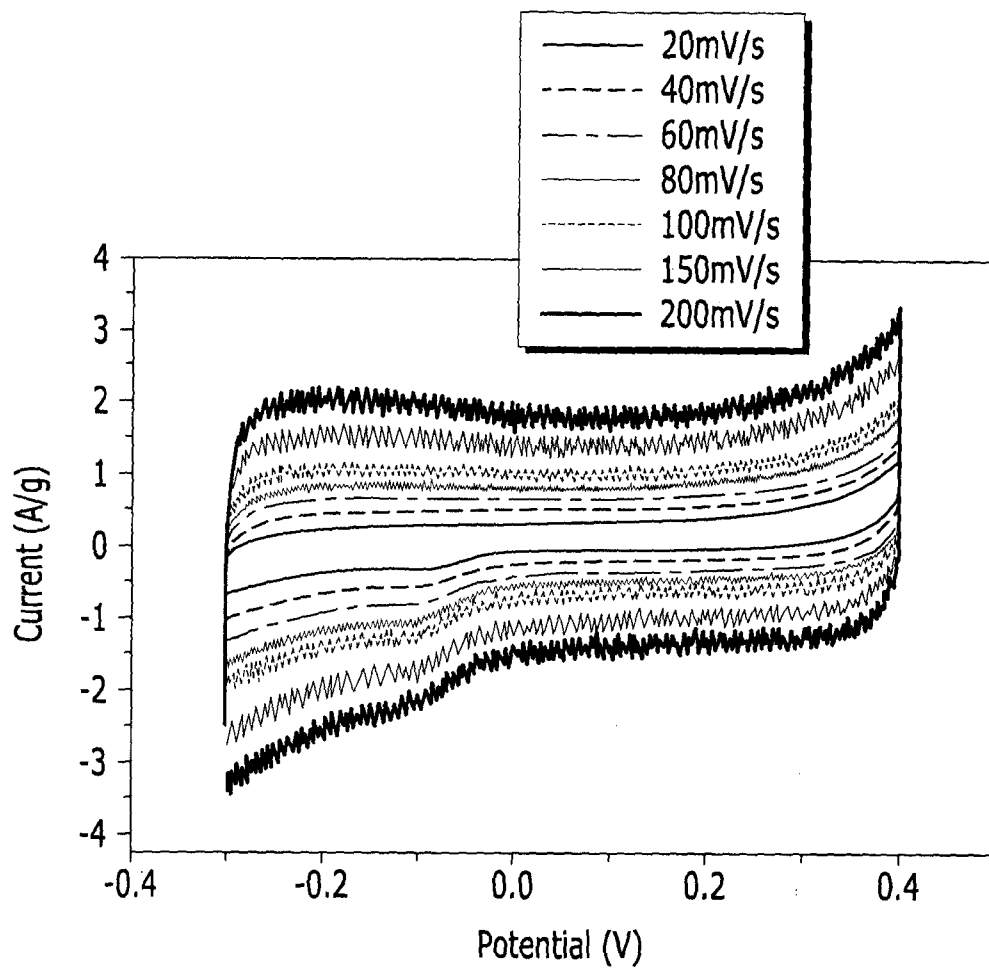
【도 17a】



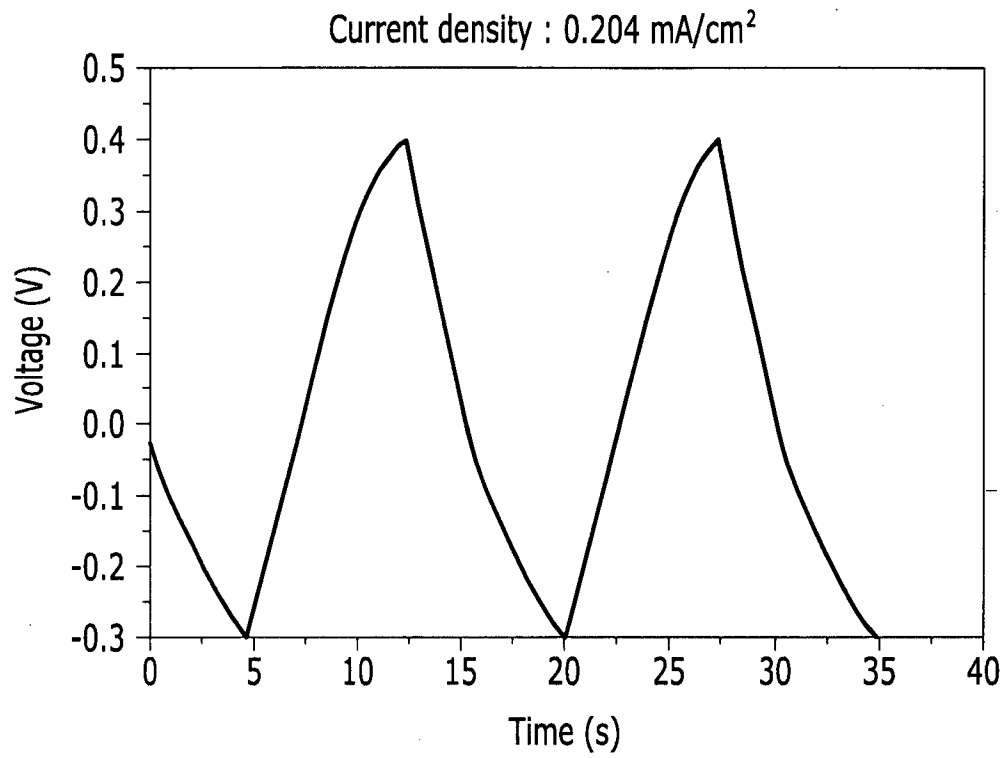
【도 17b】



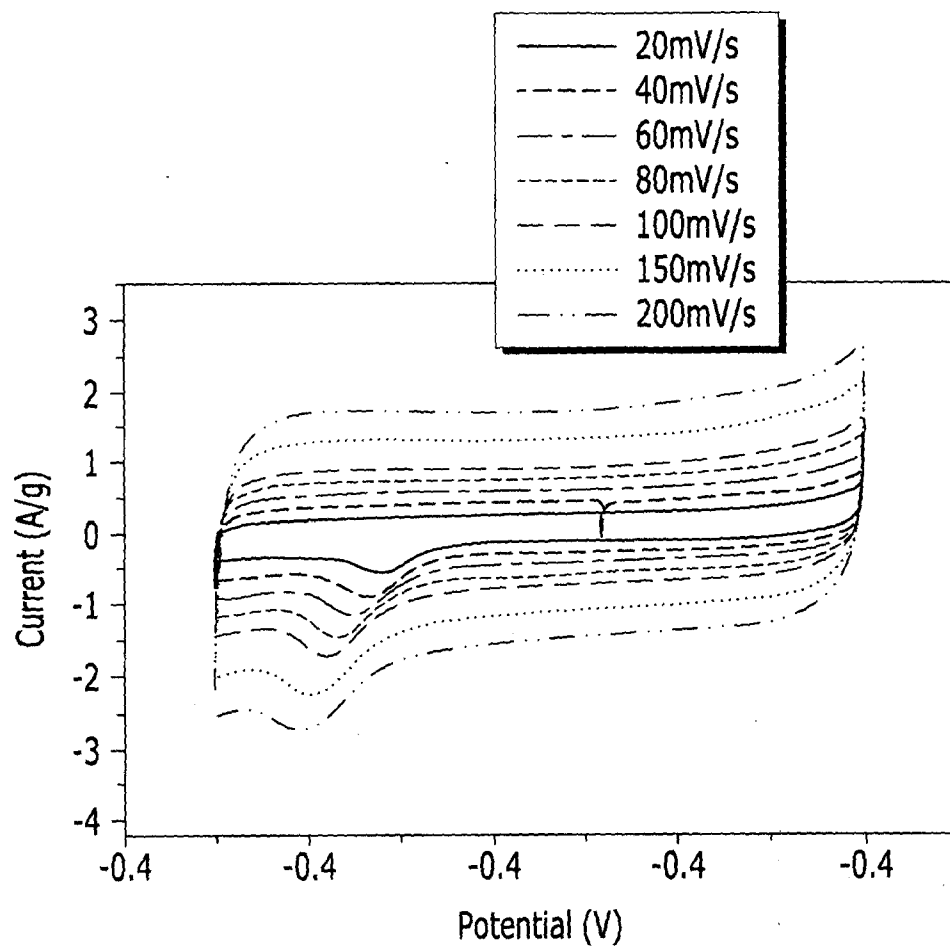
【도 18a】



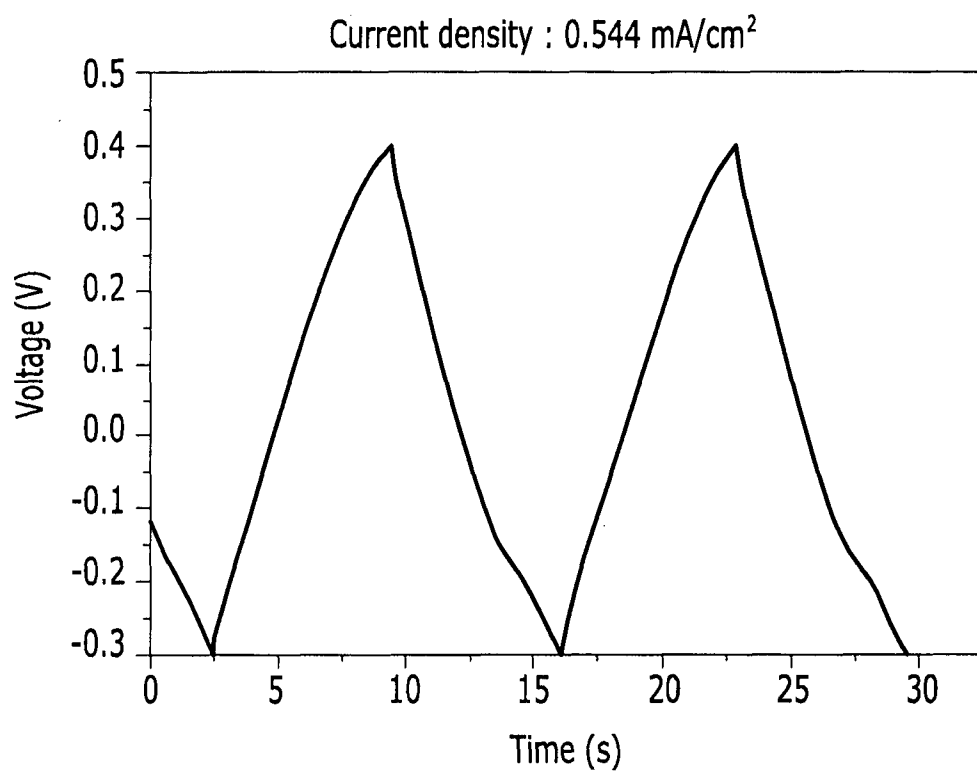
【도 18b】



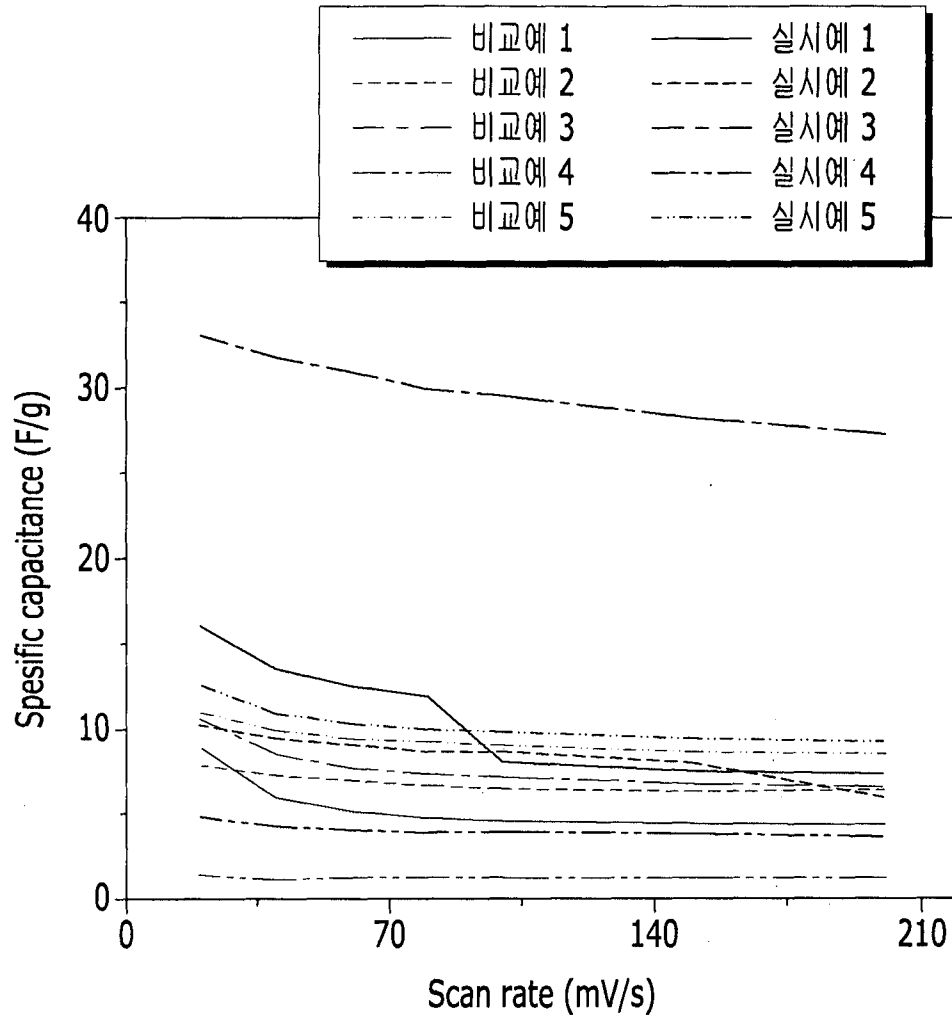
【도 19a】



【도 19b】



【도 20】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000392**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01G 11/32(2013.01)i, H01G 11/68(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; H01G 9/04; H01G 9/038; H01G 4/008; H01G 9/028; H01G 4/10; H01G 9/058; H01G 11/06; H01G 11/50; C04B 35/48; H01G 11/68; H01G 11/86

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: super capacitor, electrode, carbon, metal oxide, conductive polymer, organic semiconductor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1161721 B1 (FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 03 July 2012 See abstract, paragraphs [0062]-[0065], [0076], [0080], [0092]-[0093], [0099], [0108], claims 1, 4-5 and figure 1.	1-4,15-21,32-39
Y		5-14,22-31
Y	JP 2002-173371 A (SHOWA DENKO K.K.) 21 June 2002 See abstract, paragraphs [0033]-[0041] and claims 15-16.	5,7-14,22,24-31
Y	JP 11-238653 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD. et al.) 31 August 1999 See abstract, paragraphs [0024]-[0027] and claims 1-2.	6,23
A	JP 11-008165 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al.) 12 January 1999 See paragraphs [0008]-[0010], claim 1 and figure 1.	1-39
A	JP 2007-273797 A (CENTRAL RES. INST. OF ELECTRIC POWER IND.) 18 October 2007 See paragraphs [0019]-[0028], claims 1-2 and figure 1.	1-39



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

“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

22 JUNE 2015 (22.06.2015)

Date of mailing of the international search report

22 JUNE 2015 (22.06.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1161721 B1	03/07/2012	CN 100578700 C	06/01/2010
		CN 1926648 A	07/03/2007
		CN 1926648 C	07/03/2007
		EP 1865520 A1	12/12/2007
		EP 1865520 B1	05/06/2013
		JP 4833064 B2	07/12/2011
		US 2009-0027831 A1	29/01/2009
		US 7697264 B2	13/04/2010
		WO 2006-112067 A1	26/10/2006
JP 2002-173371 A	21/06/2002	AT 336073 T	15/09/2006
		AU 2002-18510 A1	11/06/2002
		AU 2002-218510 B2	27/07/2006
		CN 1478287 A	25/02/2004
		CN 1478287 C	09/07/2008
		DE 60122205 T2	05/07/2007
		EP 1340235 A2	03/09/2003
		EP 1340235 B1	09/08/2006
		JP 4683512 B2	18/05/2011
		US 2004-0022008 A1	05/02/2004
		US 6824586 B2	30/11/2004
		WO 02-045106 A2	06/06/2002
		WO 02-045106 A3	20/02/2003
JP 11-238653 A	31/08/1999	JP 2945890 B2	06/09/1999
JP 11-008165 A	12/01/1999	JP 11-145007 A	28/05/1999
		JP 3408125 B2	19/05/2003
		JP 3515327 B2	05/04/2004
		US 6139592 A	31/10/2000
JP 2007-273797 A	18/10/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 11/32(2013.01)i, H01G 11/68(2013.01)i, H01G 11/86(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 11/32; H01G 9/04; H01G 9/038; H01G 4/008; H01G 9/028; H01G 4/10; H01G 9/058; H01G 11/06; H01G 11/50; C04B 35/48; H01G 11/68; H01G 11/86

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: 슈퍼 커패시터, 전극, 탄소, 금속산화물, 전도성 고분자, 유기 반도체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1161721 B1 (후지 주코교 카부시키카이사) 2012.07.03 요약, 단락 [0062]-[0065], [0076], [0080], [0092]-[0093], [0099], [0108], 청구항 1, 4-5 및 도면 1 참조.	1-4, 15-21, 32-39
Y		5-14, 22-31
Y	JP 2002-173371 A (SHOWA DENKO K.K.) 2002.06.21 요약, 단락 [0033]-[0041] 및 청구항 15-16 참조.	5, 7-14, 22, 24-31
Y	JP 11-238653 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD. 외 1명) 1999.08.31 요약, 단락 [0024]-[0027] 및 청구항 1-2 참조.	6, 23
A	JP 11-008165 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD. 외 1명) 1999.01.12 단락 [0008]-[0010], 청구항 1 및 도면 1 참조.	1-39
A	JP 2007-273797 A (CENTRAL RES INST OF ELECTRIC POWER IND.) 2007.10.18 단락 [0019]-[0028], 청구항 1-2 및 도면 1 참조.	1-39

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 06월 22일 (22.06.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 06월 22일 (22.06.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

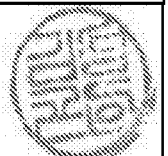
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김성곤

전화번호 +82-42-481-8746



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1161721 B1	2012/07/03	CN 100578700 C CN 1926648 A CN 1926648 C EP 1865520 A1 EP 1865520 B1 JP 4833064 B2 US 2009-0027831 A1 US 7697264 B2 WO 2006-112067 A1	2010/01/06 2007/03/07 2007/03/07 2007/12/12 2013/06/05 2011/12/07 2009/01/29 2010/04/13 2006/10/26
JP 2002-173371 A	2002/06/21	AT 336073 T AU 2002-18510 A1 AU 2002-218510 B2 CN 1478287 A CN 1478287 C DE 60122205 T2 EP 1340235 A2 EP 1340235 B1 JP 4683512 B2 US 2004-0022008 A1 US 6824586 B2 WO 02-045106 A2 WO 02-045106 A3	2006/09/15 2002/06/11 2006/07/27 2004/02/25 2008/07/09 2007/07/05 2003/09/03 2006/08/09 2011/05/18 2004/02/05 2004/11/30 2002/06/06 2003/02/20
JP 11-238653 A	1999/08/31	JP 2945890 B2	1999/09/06
JP 11-008165 A	1999/01/12	JP 11-145007 A JP 3408125 B2 JP 3515327 B2 US 6139592 A	1999/05/28 2003/05/19 2004/04/05 2000/10/31
JP 2007-273797 A	2007/10/18	없음	