

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 27일 (27.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/171407 A1

- (51) 국제특허분류:
H01G 11/68 (2013.01) *H01G 11/84* (2013.01)
H01G 11/58 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003197
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 29일 (29.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0055948 2015년 4월 21일 (21.04.2015) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 02841 서울시 성북구 안암로 145 고려대학교 (안암동 5가), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김웅 (KIM, Woong); 02477 서울시 동대문구 약령시로 25 벽산아파트 106동 1105호, Seoul (KR). 유용주 (YOO, Yong Ju); 14279 경기도 광명시 도덕로 38번길 5-1 목화하이츠 2층 3호, Gyeonggi-do (KR). 김승욱 (KIM, Seung Wook); 02857 서울시 성북구 안암로 31-5 203호, Seoul (KR). 김병우 (KIM, Byung Woo); 02474 서울시 동대문구 안암로 116 203호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 06106 서울시 강남구 논현로 120길 7, 4층 402호, Seoul (KR).

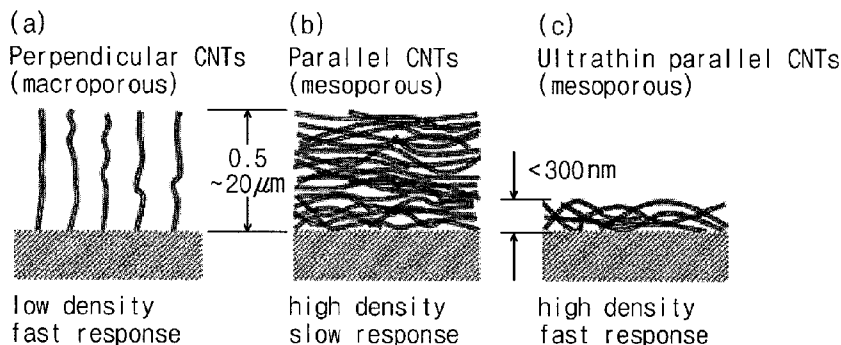
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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: SUPERCAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: A supercapacitor comprises: current collectors provided to be spaced apart so as to face each other; an organic electrolyte layer interposed between the current collectors; a separation film dividing the organic electrolyte layers so as to prevent electrical shorts between the current collectors; and a carbon nano thin film made of carbon nano materials aligned on an upper surface of each of the current collectors in a direction substantially parallel to the upper surface. Therefore, an alternating current line filtering element with improved energy density per volume and frequency response speed in a state in which an operating voltage is expanded to 2.5V can be implemented.

(57) 요약서: 슈퍼커패시터는, 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체들, 상기 집전체들 사이에 개재된 유기 전해질층, 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막 및 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막을 포함한다. 따라서, 작동 전압이 2.5V 까지 확장된 상태에서 개선된 부피당 에너지 밀도 및 주파수 응답속도를 갖는 교류 라인 필터링 소자가 구현될 수 있다.

WO 2016/171407 A1

명세서

발명의 명칭: 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 교류 라인 필터링 소자로 이용될 수 있는 슈퍼커패시터 및 상기 슈퍼커패시터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 교류 라인 필터링 소자를 구성하는 부품들 중 알루미늄 전해 커패시터가 있다. 특히, 상기 알루미늄 전해 커패시터는 상기 부품들 중 가장 큰 부피를 차지한다. 또한, 상기 교류 라인 필터링(AC line filtering) 소자에 적용되는 알루미늄 전해 커패시터는, 높은 단위 부피당 에너지밀도를 요구한다. 따라서 상기 교류 라인 필터링 소자를 이루는 부품들 중 상대적으로 큰 부피를 차지하는 알루미늄 전해 커패시터의 소형화가 요구된다.
- [3] 한편, 슈퍼커패시터, 또는 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor; EDLC)는 알루미늄 전해 커패시터보다 높은 부피당 에너지 밀도를 가진다. 상기 슈퍼커패시터는 상기 알루미늄 전해 커패시터를 대체할 수 있는 대체물로서 고려되고 있다.
- [4] 하지만 일반적인 전기이중층 커패시터는 매우 느린 주파수 응답 특성 때문에 교류 라인 필터링 소자의 부품으로 적용하는데 어려움이 있다. 즉, 일반적인 전기이중층 커패시터는 활성 탄소를 전극물질로 이용하지만 복잡하고 좁은 기공구조로 인해 전해질 이온의 이동이 제한되어 주파수 응답특성 속도가 저하되는 문제가 있다.
- [5] 상기 슈퍼커패시터와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0011485호(공개일자:2014.01.29.)가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 목적은 개선된 응답 속도와 단위부피당 에너지 밀도를 갖고 중대된 작동 전압 범위를 갖는 슈퍼커패시터를 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 일 목적은 상기 슈퍼커패시터의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터는, 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체들, 상기 집전체들 사이에 개재된 유기 전해질층, 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막 및 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막을 포함한다.
- [9] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 물질은 탄소 나노 튜브 또는

그래핀을 포함할 수 있다.

- [10] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 50 내지 300 nm 범위의 두께 및 2 내지 50 nm 범위의 기공 크기 분포를 갖는 기공 구조를 가질 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 호일 사이에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 적층 구조를 가질 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 유기 전해질층은 알킬계 염 및 ACN 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 집전체들을 준비한 후, 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막들 각각을 형성한다. 상기 집전체들을 상호 마주보도록 배치한 후, 상기 집전체들 사이에 유기 전해질층과 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 단락을 억제하는 분리막을 형성한다.
- [14] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 탄소 나노 박막을 형성하기 위하여, 탄소 나노 물질을 용액 내에 분산시켜 분산액을 형성한 후, 상기 분산액을 진공 여과 공정을 통하여 템플릿 상에 탄소 나노 필름을 형성한다. 상기 탄소 나노 필름이 형성된 템플릿을 염기성 용액 상에 부유시켜, 상기 템플릿을 제거하고 상기 탄소 나노 필름을 잔류시킨다. 이후, 상기 염기성 용액을 희석하여 중성 용액으로 변환시킨 후, 상기 중성 용액 내에, 알루미늄 호일 상에 금 박막이 형성된 집전체들 각각을 침지시킨다. 이후, 상기 집전체들 각각이 침지된 상태에서 상기 중성 용액을 제거하여 상기 금 박막 상에 탄소 나노 박막을 형성한다.
- [15] 여기서, 상기 분산액은, 분산제 없이 초음파 분쇄기를 이용하여 형성될 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 집전체들 각각을 형성하기 위하여, 알루미늄 호일을 표면 식각하고, 상기 표면 식각된 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 각각 형성될 수 있다.
- [17] 여기서, 상기 금 박막 및 티타늄 박막은 전자빔 진공 증착 공정을 통하여 형성될 수 있다.

발명의 효과

- [18] 상기와 같은 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터는 탄소 나노 박막 및 유기 전해질층을 포함함으로써 부피당 에너지 밀도가 증가하며 주파수 응답특성이 개선될 수 있다. 또한 탄소 나노 박막의 두께는 교류 라인 필터링에 적용 가능한 최대 부피당 정전용량 또는 에너지 밀도에 따라 조절될 수 있다. 즉, 슈퍼커패시터가 증대된 부피당 정전용량과 작동 전압범위를 가짐에 따라 종래의 슈퍼커패시터보다 100~1000배 높은 부피당 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [19] 한편, 상기 탄소 나노 박막의 기공 구조가 유기 전해질에 적합하기 때문에 구동 전압이 2.5 V 까지 확장 될 수 있다. 상기 슈퍼커패시터가 21 V 이하의 저전압

교류라인 필터링 소자에 적용될 경우, 부피당 정전용량이 종래의 알루미늄 전해 커패시터보다 높다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 기판 상에 형성된 탄소나노튜브 (CNT) 필름 내의 탄소 나노 물질의 정렬 방향 및 두께에 따라 슈퍼커패시터의 전극밀도와 주파수 응답특성을 나타낸 모식도이다.
- [21] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 집전체 상에 탄소 나노 튜브 박막을 형성하는 공정을 설명하기 위한 사진들이다.
- [22] 도 3은 집전체 상에 탄소 나노튜브 박막(전극)이 형성된 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.
- [23] 도 4는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)의 전극 두께 및 탄소 질량의 관계를 설명하기 위한 그래프이다.
- [24] 도 5 내지 도 8은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)의 전극 두께에 따른 주파수 응답특성을 설명하기 위한 그래프들이다.
- [25] 도 9는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예) 및 알루미늄 전해 커패시터(비교예1)의 보드 선도를 나타내는 그래프이다.
- [26] 도 10은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 집전체를 포함하는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)와 알루미늄 호일을 집전체로 이용하여 형성된 슈퍼커패시터(비교예2)에 대한 위상각을 나타내는 보드선도이다.
- [27] 도 11 내지 도 14는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(탄소나노튜브 박막의 두께 = 298 nm)의 전기화학적 거동을 설명하기 위한 그래프들이다.
- [28] 도 15는 탄소나노튜브 파우더의 기공 크기 분포를 나타내는 그래프이다.
- [29] 도 16은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)와 알루미늄 전해 커패시터의 셀 전압에 따른 부피당 정전용량의 변화를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [30] 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터는, 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체들, 상기 집전체들 사이에 개재된 유기 전해질층, 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막 및 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막을 포함한다.
- [31] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의

명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.

- [32] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

- [33] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [34] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 슈퍼커패시터

- [36] 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터는 집전체들, 탄소 나노 박막, 분리막 및 유기 전해질층을 포함한다. 상기 슈퍼커패시터는 실린더 타입 또는 플레이트 타입의 형태를 가질 수 있다.

- [37] 상기 집전체들은 상호 이격되어 마주보도록 구비된다. 상기 집전체들은 상기 유기 전해질층에 해리된 이온들에 대하여 전압을 인가할 수 있다.

- [38] 상기 집전체들 각각은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금(Au) 박막이 순차적으로 적층된 적층 구조를 가질 수 있다. 금 박막에 포함된 금 원소는 탄소 나노 박막과 우수한 전기적 접촉을 형성하는 물질이다. 따라서, 상기 금 박막이 형성됨에 따라 탄소 나노 박막 및 알루미늄 호일 사이의 전기적인 접촉이 개선될 수 있다. 즉, 탄소 나노 튜브 또는 그래핀과 같은 탄소 나노 박막과 접촉하는 금속의 종류에 따라 금속 젖음성(metal wettability) 및 쇼트키 장벽 높이(Schottky barrier height)와 나아가 계면 특성 및 소자의 특성에 영향을 미칠 수 있음을 고려하여 금 박막이 추가적으로 형성될 수 있다.

- [39] 한편, 상기 금 박막 및 상기 알루미늄 호일 사이에 티타늄 박막이 접착층(adhesion layer)으로 이용될 수 있다.

- [40] 상기 유기 전해질층은 상기 집전체들 사이에 개재된다. 상기 유기 전해질층은 유기 전해질 물질로 이루어진다. 상기 유기 전해질 물질은 기존의 수계 전해질 물질을 대체함으로써 상기 슈퍼커패시터는 확장된 작동 전압 범위를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 수계 전해질 물질로 이루어진 슈퍼커패시터는 약 1.23 V의 작동 범위를 가지는 반면에, 상기 유기 전해질층 및 탄소 나노 박막을 포함하는 슈퍼커패시터의 경우 상기 유기 전해질층으로부터 해리된 이온이 기공 구조를 갖는 탄소 나노 박막에 적합한 접근성을 가짐으로써 증가된 작동 전압 범위를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 전해질층 및 탄소 나노 박막을 포함하는 슈퍼커패시터는 2.5 V 까지의 작동 전압 범위를 가질 수 있다.
- [41] 상기 유기 전해질층은 알킬계 염 및 ACN 유기 용매로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬계 염은 양이온으로 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 또는 테트라메틸암모늄을 포함할 수 있다. 특히, 알킬계 염의 예로서 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄)를 들 수 있다.
- [42] 상기 분리막은 상기 유기 전해질층 내에 구비된다. 상기 분리막은 상기 유기 전해질층을 구획한다. 상기 분리막은 상기 집전체들 사이의 전기적인 단락을 억제할 수 있다.
- [43] 상기 탄소 나노 박막은 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 형성된다. 상기 탄소 나노 박막은 상기 집전체들의 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진다. 상기 탄소 나노 박막은 슈퍼커패시터의 전극으로 기능한다.
- [44] 상기 탄소 나노 물질이 상기 상부 표면에 대하여 수직한 방향으로 정렬될 경우(도 1의 (a) 참조), 상기 탄소 나노 물질은 매크로포러스 기공 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 응답 속도는 빠르나, 50 nm 이상의 기공 크기가 형성됨으로써 부피당 에너지 밀도가 낮은 문제를 가질 수 있다.
- [45] 반면에, 상기 탄소 나노 박막이 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬됨에 따라 상기 기공 크기가 감소될 수 있다. 이로써 상기 부피당 에너지 밀도가 증가할 수 있는 반면에 응답 속도가 저하되는 문제가 있을 수 있다(도 1의 (b) 참조).
- [46] 따라서, 상기 탄소 나노 박막은 50 내지 300 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 이로써 상기 탄소 나노 박막이 개선된 부피당 에너지 밀도 및 응답 속도를 가질 수 있다. 이때, 상기 탄소 나노 박막은 2 내지 50 nm 범위의 기공 크기 분포를 갖는 기공 구조를 가질 수 있다.
- [47] 한편, 상기 탄소 나노 물질은 탄소 나노 튜브 또는 그래핀을 포함할 수 있다.
- [48] 예를 들면, 상기 탄소 나노 튜브는 단일벽 탄소 나노 튜브, 이중벽 탄소 나노 튜브, 다중벽 탄소 나노 튜브, 얇은 다중벽 탄소 나노 튜브 및 다발형 탄소 나노 튜브 등을 사용할 수 있다.
- [49]
- [50] 슈퍼커패시터의 제조 방법

- [51] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 집전체 상에 탄소 나노 튜브 박막을 형성하는 공정을 설명하기 위한 사진들이다.
- [52] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 슈퍼커패시터의 제조 방법에 있어서, 먼저, 집전체들을 준비한다. 상기 집전체는 금속 물질을 이용하여 형성할 수 있다. 상기 집전체가 다층 구조를 가질 경우, 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성됨으로써 집전체를 형성할 수 있다.
- [53] 보다 상세하게는 알루미늄 호일을 준비한 후 상기 알루미늄 호일의 표면을 식각하여 상기 알루미늄 호일의 표면을 처리한다. 이로써 상기 알루미늄 호일의 표면의 표면 거칠기를 증가시켜 후속하는 형성되는 탄소 나노 박막과의 결합력이 증대될 수 있다.
- [54] 이후, 상기 표면 처리된 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막을 순차적으로 형성한다. 상기 티타늄 박막 및 금 박막은 전자빔 진공 증착 공정을 통하여 형성될 수 있다. 이로써 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성된 집전체가 형성된다. 상기 금 박막은 후속하여 형성되는 탄소 나노 박막과 컨택함으로써 전기적 접촉 특성이 개선될 수 있다.
- [55] 이어서, 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막들 각각을 형성한다.
- [56] 상기 탄소 나노 박막을 형성하기 위하여, 먼저 탄소 나노 물질을 용액 내에 분산시켜 분산액을 형성한다. 예를 들면 상기 탄소 나노 물질로서 탄소 나노 튜브가 이용될 수 있다. 상기 용액은 프로필렌카보네이트 물질로 이루어질 수 있다. 이때 별도의 분산제 없이 초음파 분쇄기를 이용하여 상기 분산액이 형성될 수 있다. (도 2의 (a) 참조)
- [57] 이어서, 상기 분산액을 진공 여과 공정을 통하여 템플릿 상에 탄소 나노 필름을 형성한다. 즉, 상기 분산액을 템플릿 상에 붓고 진공 여과 공정을 통하여 상기 분산액에 포함된 탄소 나노 물질을 상기 템플릿 표면에 코팅시킨다. 이로써 상기 템플릿 상에 균일하게 탄소 나노 필름이 형성된다. 이때, 상기 템플릿은 에노덕 알루미늄 산화물과 물질을 이용하여 형성될 수 있다. (도 2의 (b) 참조)
- [58] 이어서, 탄소 나노 필름이 형성된 상기 템플릿을 수산화나트륨 용액과 같은 염기성 용액 상에 부유시켜, 상기 템플릿을 제거하고 상기 염기성 용액 내에 상기 탄소 나노 필름을 잔류시킨다. (도 2의 (c) 참조)
- [59] 이후, 상기 염기성 용액 내에 탈이온수를 첨가하여 상기 염기성 용액을 희석시켜 상기 염기성 용액을 중성 용액으로 변환시킨다. 이후, 상기 중성 용액 내에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성된 알루미늄 호일을 침지시킨 상태에서 상기 중성 용액을 제거하여 상기 금 박막을 포함하는 알루미늄 호일 상에 탄소 나노 박막을 형성한다. (도 2의 (d) 참조)
- [60] 상기 탄소 나노 박막들이 형성된 집전체들을 상호 마주보도록 배치한다. 이때 배치하는 형태에 따라 슈퍼커패시터가 실린더형 또는 플레이트 형상을 가질 수

있다.

- [61] 이어서, 상기 집전체 사이에 유기 전해질층과 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 단락을 억제하는 분리막을 형성하여 슈퍼커패시터를 제조한다.
- [62] 상기 유기 전해질층은 알킬계 염 및 ACN 유기 용매를 포함하는 유기 전해질을 이용하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬계 염은 양이온으로 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄 또는 테트라메틸암모늄을 포함할 수 있다. 특히, 알킬계 염의 예로서 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF_4)를 들 수 있다.
- [63] 상술한 공정과 같은 진공 여과 공정을 통하여 상기 집전체 상에 탄소 나노 박막을 형성할 경우, 종래의 수직 방향으로 정렬된 그래핀과 탄소나노튜브를 제조하기 위한 플라즈마 강화 화학기상증착(PECVD) 공정 또는 열화학 기상증착(Thermal CVD) 공정과 대비할 경우, 보다 단순함으로써 경제성이 개선될 수 있다. 나아가, 분산액에 포함된 탄소 나노 물질의 양을 조절함으로써 상기 탄소 나노 박막의 두께를 조절할 수 있다.
- [64] 또한, 상기 유기 전해질층 및 탄소 나노 박막을 포함하는 슈퍼커패시터에 있어서, 상기 유기 전해질층으로부터 해리된 이온이 기공 구조를 갖는 탄소 나노 박막에 적합한 접근성을 가짐으로써 써 증가된 작동 전압 범위를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 유기 전해질층 및 탄소 나노 박막을 포함하는 슈퍼커패시터는 2.5 V 까지 작동 전압 범위를 가질 수 있다.
- [65]
- [66] 제조예 탄소나노 튜브 필름의 준비
- [67] 2 mg의 단일벽 탄소나노튜브(SWCNTs)를 20 mL의 프로필렌카보네이트(propylene carbonate)에 초음파 분쇄기를 이용하여 20 분 동안 분산시켰다. 제조된 탄소나노튜브 용액의 일정량을 메탄올에 희석시킨 후 초음파 분쇄기를 이용하여 3분 동안 분산시켰다. 이후에 희석된 탄소나노튜브 용액을 진공여과법을 통해 에노딕 알루미늄 옥사이드 템플릿(AAO)위에 코팅하였다. 탄소나노튜브필름이 코팅된 AAO 템플릿을 수산화나트륨(NaOH) 용액 위에 띄어놓게 되면, AAO 템플릿이 녹게 되며 탄소나노튜브 필름이 잔류하였다. 상기 수산화나트륨 용액이 중성(pH 7)이 될 때까지 탈이온수를 첨가시켜 중성 용액을 형성하였다. 이후 중성 용액 내에 알루미늄 호일 상에 금/티타늄 박막이 증착된 알루미늄 집전체를 가라앉히고 상기 중성 용액을 제거하게 되면 상기 중성 용액 내에 잔류한 탄소나노튜브 필름이 알루미늄 집전체 상에 전극으로서 형성되었다. 한편, 전극으로 기능하는 탄소나노튜브 필름의 두께는 53 nm에서 298 nm로 각각 조절하였다.
- [68]
- [69] 실시에 탄소나노튜브 슈퍼커패시터의 제조
- [70] 글로브 박스 안에서 상술한 제조예에서 형성된 2전극 탄소나노튜브

전극/집전체, 유기 전해질층 및 분리막을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하였다. 상기 유기 전해질은 1M 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄)를 아세토나이트릴 (acetonitrile)에 녹여 사용하였다. 분리막은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 사용하였다.

[71]

[72] 실험예 1. 특성 분석

[73] 탄소나노튜브필름의 모양과 두께는 전자주사현미경(SEM)과 원자력현미경(AFM)으로 분석하였다. 탄소나노튜브 파우더의 비표면적과 기공 크기 분포는 브루나우어-에메트-텔러 (BET)와 바렛-조이너-할렌다 (BJH)를 통해 얻어진다.

[74]

[75] 실험예 2. 전기화학 특성 측정

[76] 순환 전압전류법, 정전류 충방전법 그리고 전기화학 임피던스 스펙트로스코피가 수행되어진다. 주파수 응답특성은 0 V의 직류와 10 mV의 교류로 진행되며, 모든 전기화학 측정은 2전극 시스템으로 측정된다. 알루미늄 전해 커패시터의 전기화학 측정은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터와의 비교를 위해 측정된다.

[77]

[78] 도 3은 집전체 상에 탄소 나노튜브 박막이 형성된 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.

[79] 도 3(a) 및 (b)은 금/티타늄/알루미늄 호일을 포함하는 집전체 위에 탄소나노튜브 필름이 코팅된 저.고배율 주사 전자현미경 사진이다.

[80] 도 3(a)에서 어두운 부분은 알루미늄 호일의 표면적을 확장시키기 위해 에칭 과정 중에 발생한 기공이다. 이러한 기공의 사이즈는 수 nm에서 수십 μm 의 크기이다. 탄소나노튜브 필름이 알루미늄 호일의 기공 위에 걸쳐 있어 금속 집전체의 전체 표면을 덮고 있음을 확인할 수 있다.[81] 도 3(c)에서 에칭된 알루미늄 호일 위에 매우 얇은 탄소나노튜브의 단면이 도시되어 있다. 탄소 나노튜브필름의 두께는 53~298 nm로 준비되었고 그것은 탄소나노튜브 필름의 질량이 4~32 μg 과 상응한다. (도 4 참조)

[82] 탄소나노튜브 필름의 두께가 증가할수록 상기 탄소나노튜브의 밀도가 0.75 g/cc에서 1.08 g/cc로 증가된다. 이는 단일벽 탄소나노튜브의 지름이 1 nm 일 때, 이론밀도 (1.54 g/cc)의 48.7%에서 70.1%에 해당된다.

[83] 도 5 내지 도 8은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)의 전극 두께에 따른 주파수 응답특성을 설명하기 위한 그래프들이다. 도 9는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예) 및 알루미늄 전해 커패시터(비교예1)의 보드 선도를 나타내는 그래프이다.

[84] 도 5 내지 도 9를 참조하면, 유기 전해질 및 탄소 나노튜브 슈퍼커패시터가 교류 라인 필터링 적용에 충분히 빠른 주파수 응답특성을 가진다.

- [85] 도 5에 보여주는 것처럼 슈퍼커패시터의 전극 두께가 53 nm에서 298 nm의 범위에서 120 Hz 위상각 (Phase angle)이 -82.2° 에서 -84.3° 의 범위를 나타내고 있다.
- [86] 이러한 특성은 상업용 알루미늄 전해 커패시터(비교예1)의 경우 120 Hz 위상각이 -82° 를 가지는 것과 유사하다. (도 9 참조)
- [87] 도 6을 참조하면, 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)가 거의 수직에 가까운 거동과 낮은 등가직렬 저항 ($0.22\sim 0.26\ \Omega$)을 보여주고 있으며, 이는 모든 슈퍼커패시터가 커패시터 거동을 보인다는 것을 의미한다. 높은 주파수 영역에서의 반원과 -45° 라인이 없는 것은 전하 저장에 매우 빠른 이온의 물리적 흡탈착을 의미한다. 이는 탄소나노튜브 필름의 기공구조가 전해질 이온의 빠른 이동에 기여한다.
- [88] 한편, 슈퍼커패시터의 주파수 응답특성 및 면적당 정전용량은 전극 두께에 따라 변화한다. 전극 두께가 감소됨에 따라 응답속도가 증가되지만, 정전용량은 감소되게 된다.
- [89] 이러한 응답속도와 정전용량간의 균형은 높은 위상각 ($< -80^\circ$, 120 Hz)을 유지하면서도 최대 정전용량을 유지할 수 있는 적정 두께가 중요하다(도 7 참조). 즉, 탄소나노튜브 필름의 두께가 53에서 298 nm로 증가됨에 따라 정전용량은 58에서 $282\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 약 5배 증가한다.
- [90] 도 8을 참조하면, 탄소나노튜브 필름의 두께가 53에서 298 nm로 증가됨에 따라 시상수(Time constant)가 60에서 $500\ \mu\text{s}$ 로 증가한다. 이는 전극 두께가 증가됨에 따라 충방전하는 동안 전해질 이온이 이동하는데 필요한 거리인 기공구조가 증가되기 때문에 시상수가 증가되는 것이다. 상대적으로 짧은 시상수를 갖는 슈퍼커패시터가 120 Hz에서 충분히 교류라인 필터링으로 역할을 수행할 수 있다.
- [91] 도 10은 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 형성된 집전체를 포함하는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)와 알루미늄 호일을 금속 집전체로 이용한 슈퍼커패시터(비교예2)에 대한 위상각을 나타내는 보드선도이다.
- [92] 도 10을 참조하면, 알루미늄 집전체가 상기 탄소나노튜브 박막과 접촉하는 금 박막을 추가적으로 증착함으로써 유기 전해질을 사용하였음에도 매우 높은 주파수 응답특성을 나타낼 수 있다. 금 박막을 포함하지 않고 알루미늄 호일로 이루어진 알루미늄 집전체(비교예2)는 120 Hz에서 위상각이 대략 -34° 이기 때문에 교류 라인 필터링으로는 사용하기에는 어려움이 있다.
- [93] 따라서, 슈퍼커패시터가 개선된 주파수 응답 특성을 가지기 위하여, 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막을 추가적으로 증착할 수 있다. 이 경우, 상기 금 박막을 이루는 금(Au)은 탄소나노튜브와 개선된 전기적 접촉을 형성한다. 따라서, 탄소나노튜브가 금 박막에 노출됨에 따라 상기 전기적 접촉이 개선될 수 있다.
- [94] 도 11 내지 도 14는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(탄소나노튜브 박막의 두께 =

298 nm)의 전기화학적 거동을 설명하기 위한 그래프들이다.

- [95] 도 11 내지 도 14를 참조하면, 탄소나노튜브 슈퍼커패시터가 우수한 응답 속도를 가짐을 확인할 수 있다.
- [96] 도 11에서 보여주는 것처럼 순환 전압전류 그림 (Cyclic voltammogram)은 450 V/s의 높은 주사속도에서도 직사각형의 모양을 유지한다($32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). 주사속도가 50에서 450 V/s로 증가됨에 따라 부피당 정전용량이 10.9에서 8.8 F/cc로 대략 20% 감소된다.
- [97] 도 12는 전류밀도와 주사속도가 거의 선형적인 관계를 보여준다. 특히 200 V/s 이하의 주사속도에서는 편차가 거의 없는 것으로 보여주고 있다.
- [98] 도 13의 정전류 충방전 곡선은 넓은 전류밀도 범위에서 삼각형 형태이며 IR 드롭(drop)이 거의 없는 것으로 나타내고 있다.
- [99] 도 14에서는 전류밀도를 1에서 $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 증가시킴에 따라 정전용량이 약 11% (12.8 ~ 11.5 F/cc) 감소함을 확인할 수 있다.
- [100] 결과적으로, 탄소나노튜브 슈퍼커패시터는 우수한 주파수 응답특성과 함께 개선된 속도능력을 가짐을 확인할 수 있다.
- [101] 한편, 본 발명의 실시예들에 따른 탄소나노튜브 슈퍼커패시터는 지금까지 개발된 120 Hz 라인 필터링 슈퍼커패시터 중에 가장 높은 부피당 에너지 밀도 ($4.11 \text{ mWh}/\text{cc}$)를 보여주고 있다. 이러한 결과는 지금까지 보고된 수치대비 100~1000배 높은 에너지 밀도를 보여주고 있다.
- [102] 이는 증대된 밀도($1.08 \text{ g}/\text{cc}$)의 탄소나노박막 및 증대된 작동전압범위 (2.5 V)를 가지는 유기 전해질층을 통하여 획득될 수 있다.
- [103] 또한, 집전체 표면에 대하여 수직 정렬된 그래핀, 탄소나노튜브 구조(도 1 (a) 참조)는 120 Hz에서 -82° 에서 -85° 의 높은 위상각을 나타내지만, 부피당 에너지 밀도($0.04\sim 0.1 \text{ mWh}/\text{cc}$)가 낮다는 단점이 있다.
- [104] 한편, 카본블랙 (carbon black)이나 그래핀 양자점으로 제조된 슈퍼커패시터도 0.2에서 $0.4 \text{ mWh}/\text{cc}$ 의 낮은 에너지 밀도를 보여주며, 120 Hz에서 위상각이 -75° 로 낮은 문제가 있다.
- [105] 도 15는 탄소나노튜브 파우더의 기공 크기 분포를 나타내는 그래프이다.
- [106] 도 15를 참조하면, 본 발명의 실시예들에 따른 탄소나노튜브 슈퍼커패시터가 개선된 주파수 응답특성을 가진다. 이는 전해질 이온의 크기에 비해 상대적으로 큰 전극물질의 기공구조 때문일 수 있다.
- [107] 한편, 브루나우어-에메트-텔러 (BET) 와 바렛-조이너-할렌다 (BJH) 분석을 통해 메조포러스 (2~50 nm)의 기공분포를 보이며, 평균 기공지름이 6.51 nm라는 것을 알 수 있다.
- [108] 도 15에 탄소나노튜브 파우더의 기공 크기분포가 기재되어 있다. 한편, TEA^+ 와 BF_4^- 의 용매화 된 이온 (solvated ion)의 크기는 대략 1.3 nm, 1.16 nm이다.
- [109] 따라서, 유기 전해질의 이온 크기보다 더 큰 기공구조로 인해, 전해질 내에 해리된 이온이 탄소나노튜브의 메조포러스 구조 내에서 이동성이 매우 뛰어난

것을 알 수 있다.

[110] 도 16은 탄소나노튜브 슈퍼커패시터(실시예)와 알루미늄 전해 커패시터의 셀 전압에 따른 부피당 정전용량의 변화를 나타내는 그래프이다.

[111] 도 16을 참조하면, 탄소나노튜브의 넓은 비표면적($1125.3 \text{ m}^2/\text{g}$)은 슈퍼커패시터의 높은 정전용량에 기여하게 된다.

[112] 탄소나노튜브를 포함하는 슈퍼커패시터는 2.5 V에서 상용 알루미늄 전해 커패시터 (AEC) 보다도 8.5배 높은 부피당 정전용량 (25.5 mF/cc 대 3.0 mF/cc)을 보여준다. 2.5 V 슈퍼커패시터를 직렬로 연결하거나 알루미늄 전해 커패시터의 유전층 두께를 증가시키면 작동전압이 증가될 수 있다.

[113] 슈퍼커패시터의 $C_{\text{vol}} (\propto 1/V^2)$ 이 알루미늄 전해 커패시터의 $C_{\text{vol}} (\propto 1/V)$ 보다 더 빠르게 감소되기 때문에 탄소나노튜브 슈퍼커패시터는 상업용 알루미늄 전해 커패시터보다 21 V까지 더 높은 부피당 정전용량을 가진다. 그러므로 알루미늄 전해 커패시터는 저전압 슈퍼커패시터($< 21 \text{ V}$)로 대체될 수 있을 것이다. 이러한 결과는 탄소나노튜브 슈퍼커패시터의 전체 두께를 $110 \mu\text{m}$ 로 가정하고 모든 구성요소 (전극, 집전체, 분리막, 패키징 필름)의 부피를 고려하여 비교한 것이다.

산업상 이용가능성

[114] 이러한 슈퍼커패시터는 우수한 주파수 특성을 요구하는 소형 전자기기에서 유용하게 활용 될 수 있다.

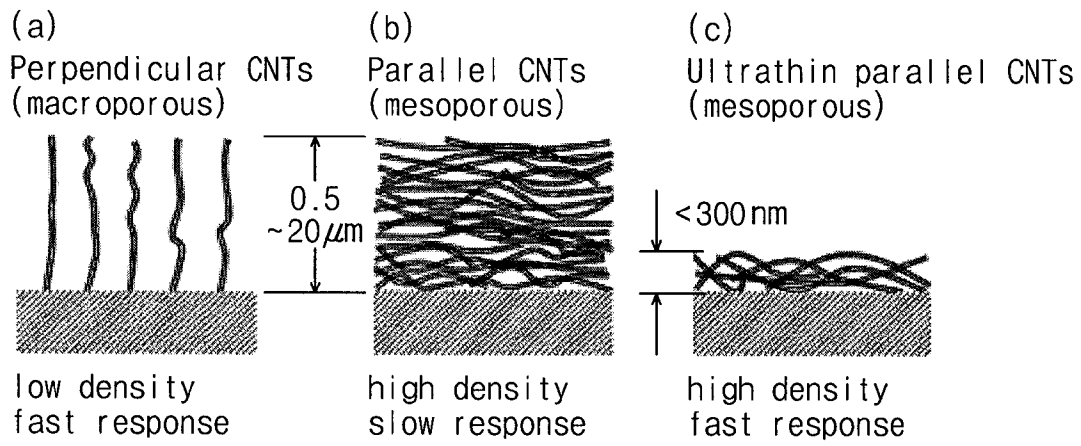
[115] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

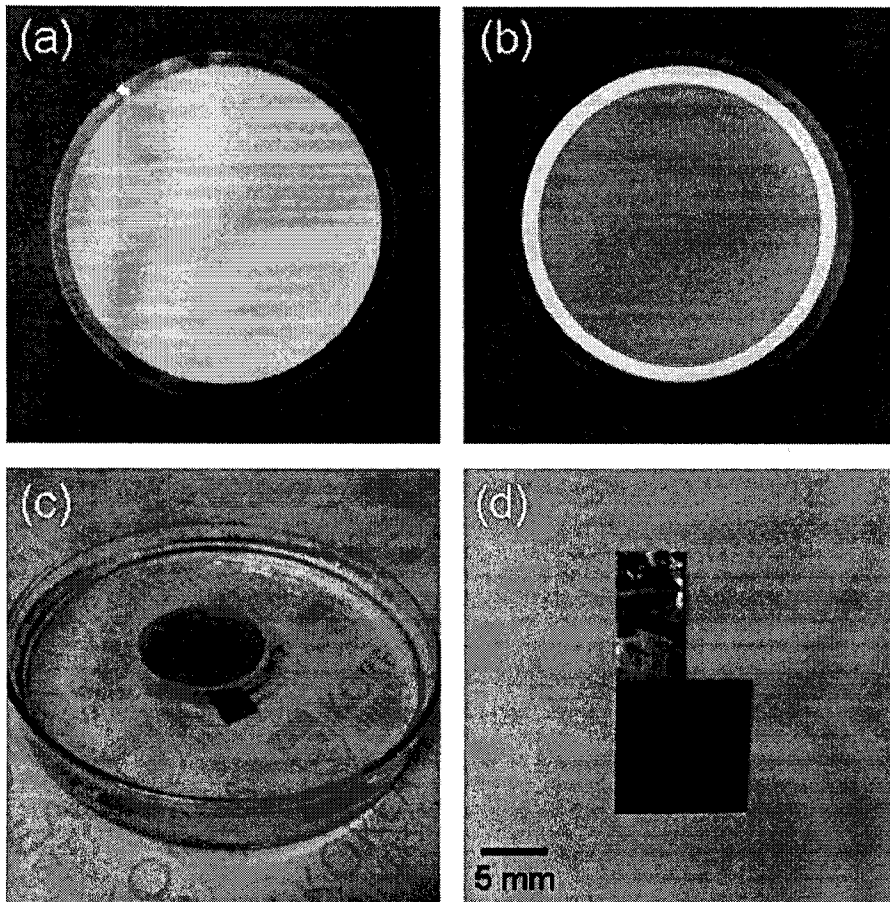
- [청구항 1] 상호 이격되어 마주보도록 구비된 집전체들;
 상기 집전체들 사이에 개재된 유기 전해질층;
 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 전기적인 단락을 억제하는 분리막; 및
 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막을 포함하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 물질은 탄소 나노 튜브 또는 그래핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노 박막은 50 내지 300 nm 범위의 두께 및 2 내지 50 nm 범위의 기공 크기 분포를 갖는 기공 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막이 순차적으로 적층된 적층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 유기 전해질층은 알킬계 염 및 ACN 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 6] 집전체들을 준비하는 단계;
 상기 집전체들 각각의 상부 표면 상에 상기 상부 표면에 대하여 실질적으로 평행한 방향으로 정렬된 탄소 나노 물질로 이루어진 탄소 나노 박막들 각각을 형성하는 단계;
 상기 집전체들을 상호 마주보도록 배치하는 단계; 및
 상기 집전체들 사이에 유기 전해질층과 상기 유기 전해질층을 구획하여 상기 집전체들 사이의 단락을 억제하는 분리막을 각각 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 탄소 나노 박막을 형성하는 단계는,
 탄소 나노 물질을 용액 내에 분산시켜 분산액을 형성하는 단계;
 상기 분산액을 진공 여과 공정을 통하여 템플릿 상에 탄소 나노 필름을 형성하는 단계;
 상기 탄소 나노 필름이 형성된 템플릿을 염기성 용액에 부유시켜, 상기 템플릿을 제거하고 상기 탄소 나노 필름을 잔류시키는 단계;
 상기 염기성 용액을 희석하여 중성 용액으로 변환시키는 단계;
 상기 중성 용액 내에, 알루미늄 호일 상에 금 박막이 형성된 집전체를 침지시키는 단계; 및
 상기 집전체가 침지된 상태에서 상기 중성 용액을 제거하여 상기 금 박막 상에 탄소 나노 박막을 형성하는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조

- 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 분산액을 형성하는 단계는, 분산제 없이 초음파 분쇄기를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조 방법.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 집전체들을 준비하는 단계는, 알루미늄 호일을 표면 식각하는 단계; 및 상기 표면 식각된 알루미늄 호일 상에 티타늄 박막 및 금 박막을 순차적으로 각각 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 금 박막 및 티타늄 박막을 순차적으로 각각 형성하는 단계는 전자빔 진공 증착 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조 방법.

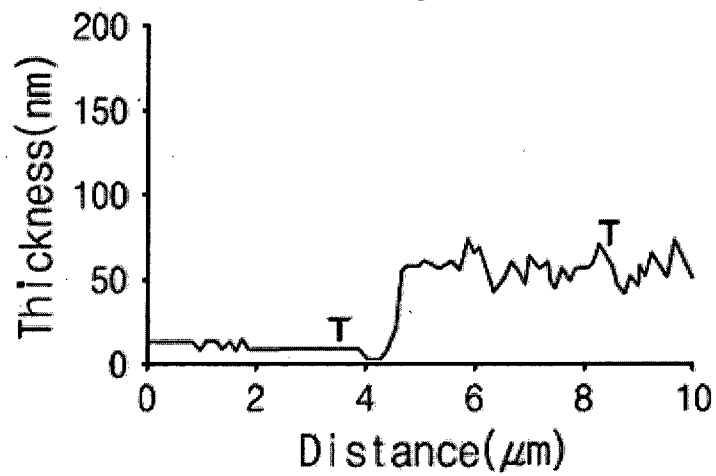
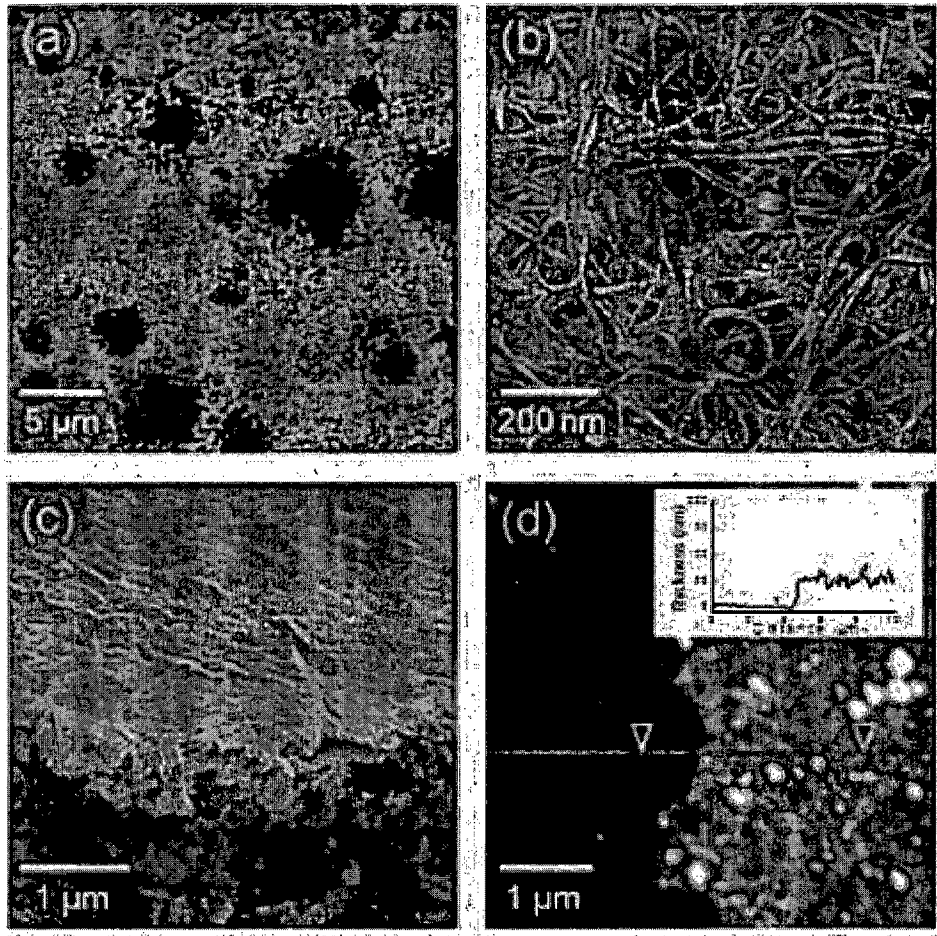
[도1]



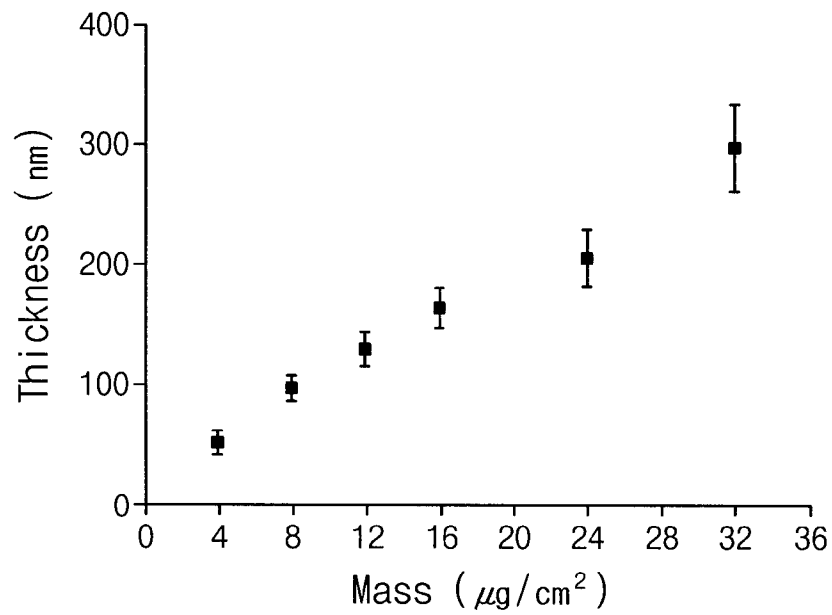
[도2]



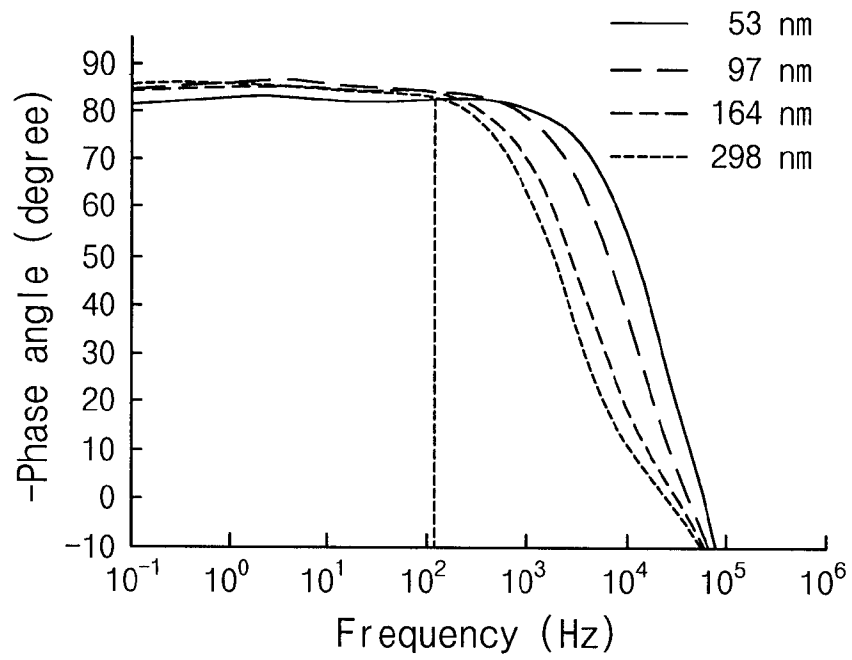
[도3]



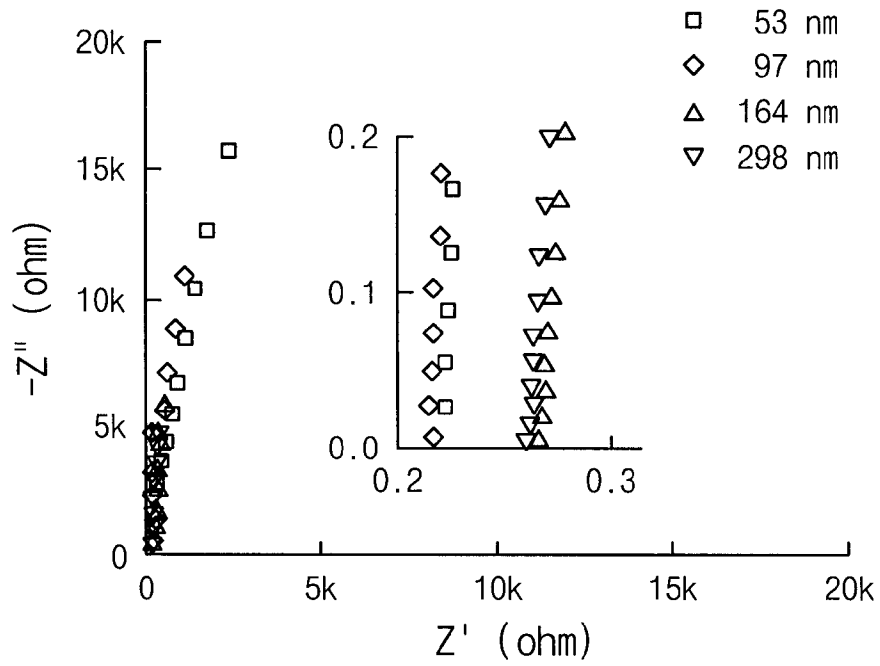
[도4]



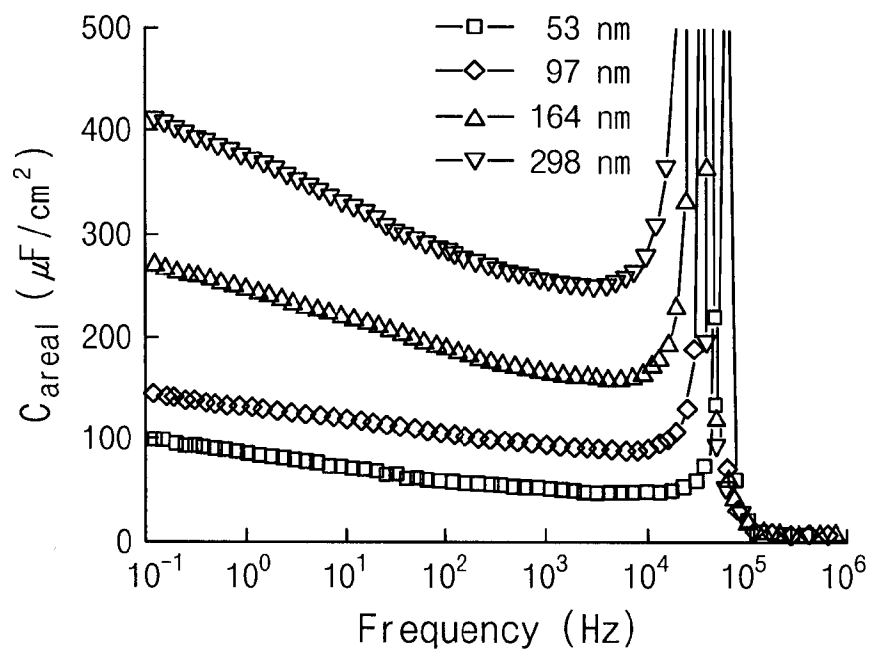
[도5]



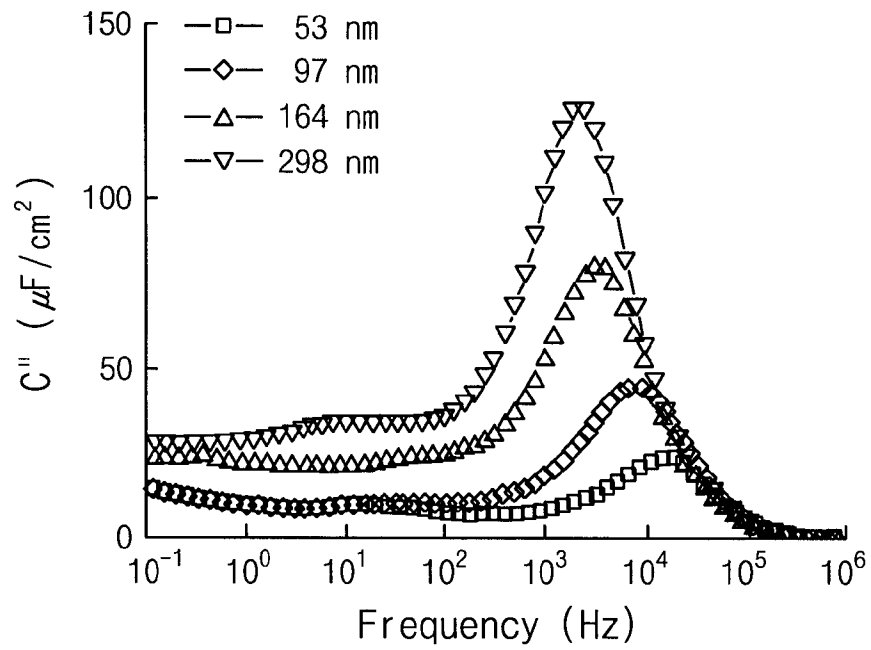
[도6]



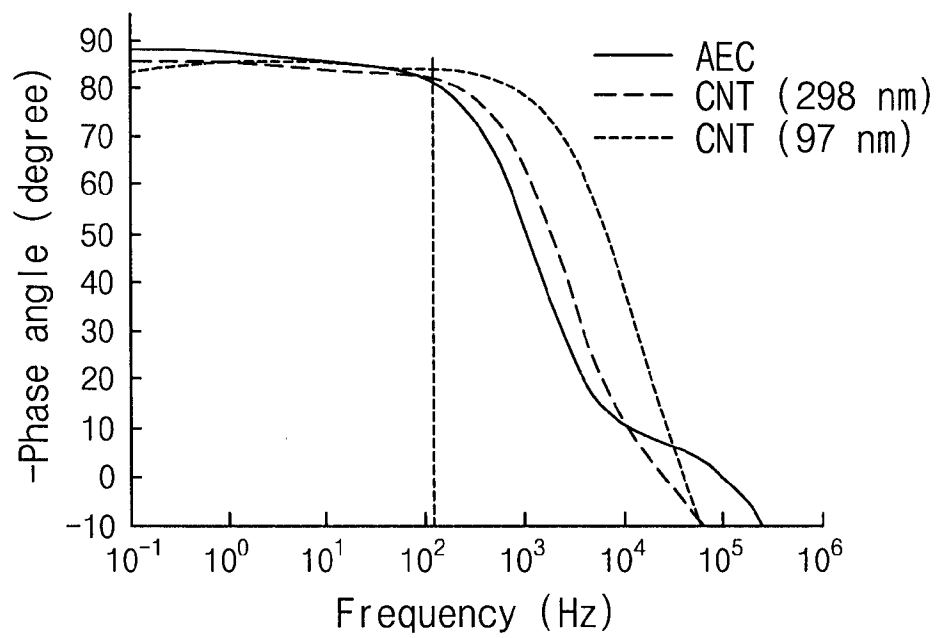
[도7]



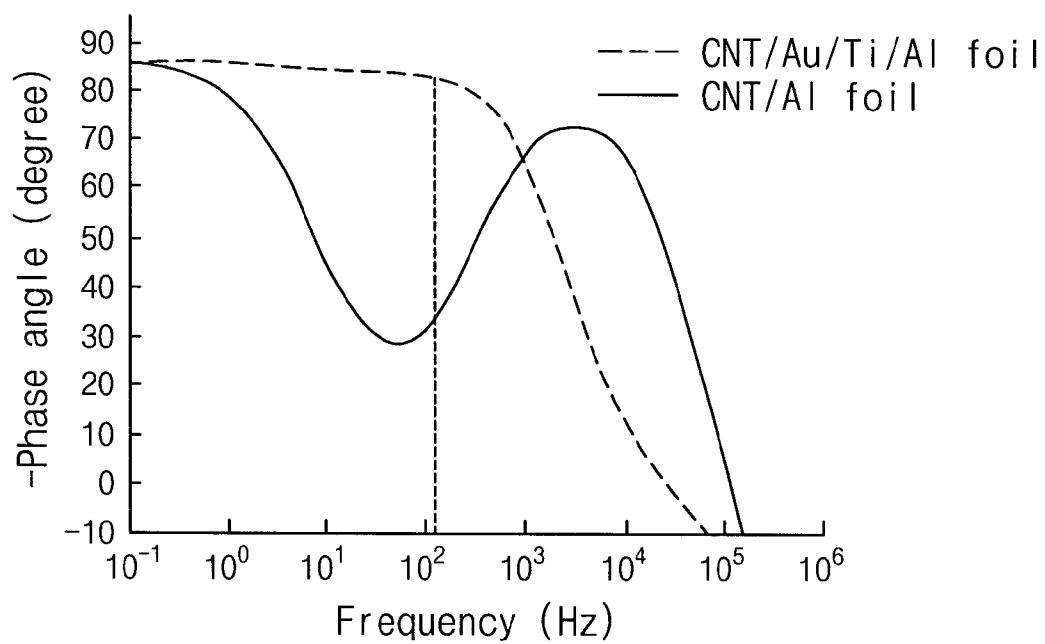
[도8]



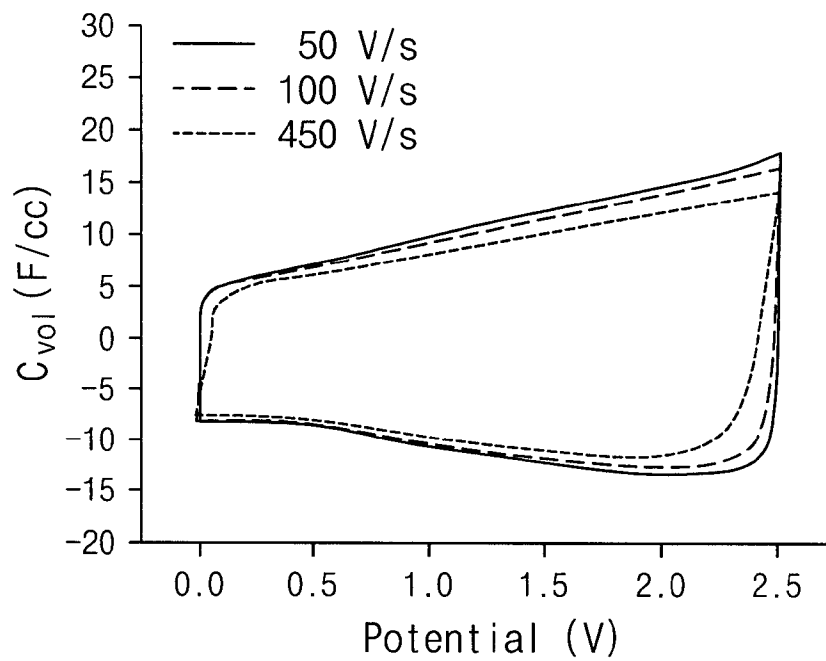
[도9]



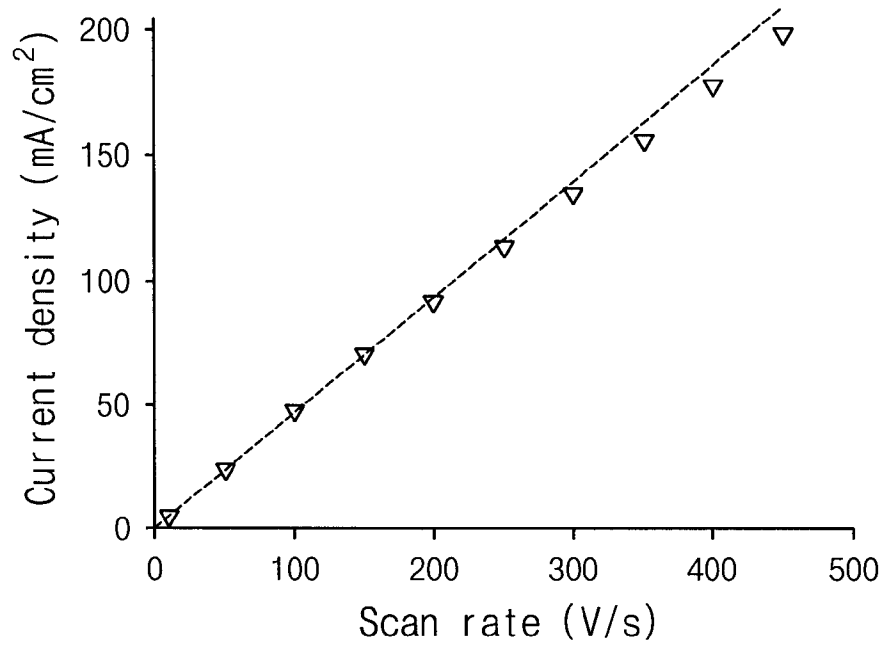
[도10]



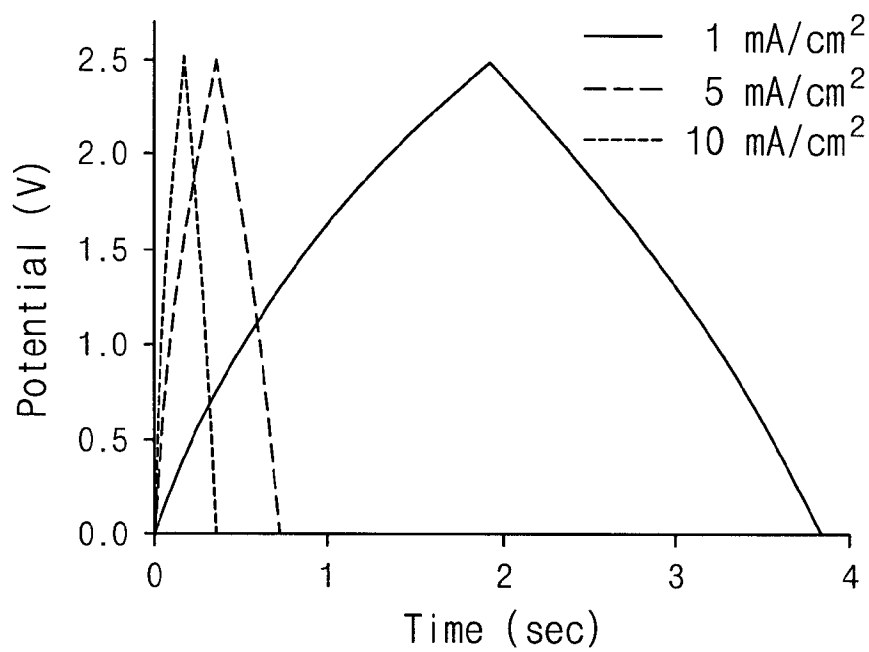
[도11]



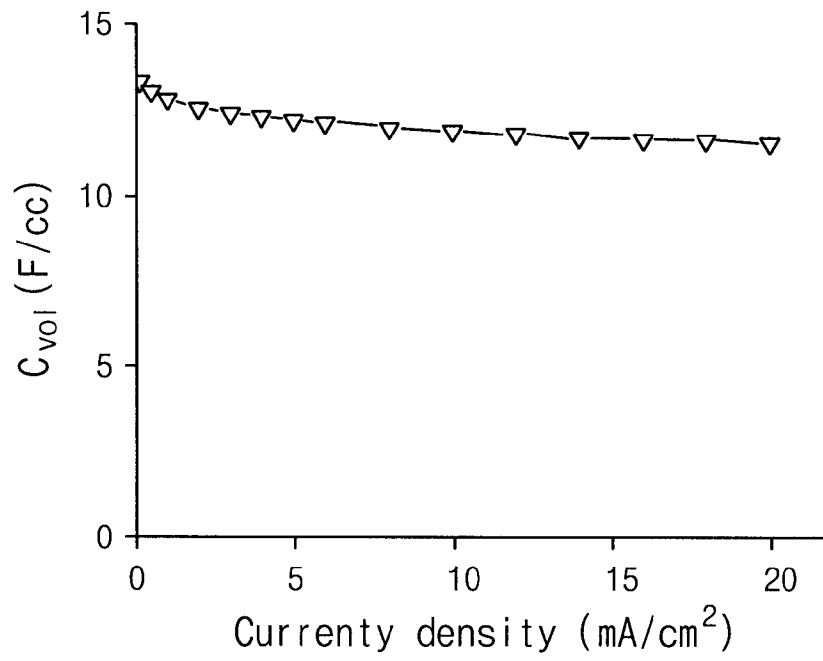
[도12]



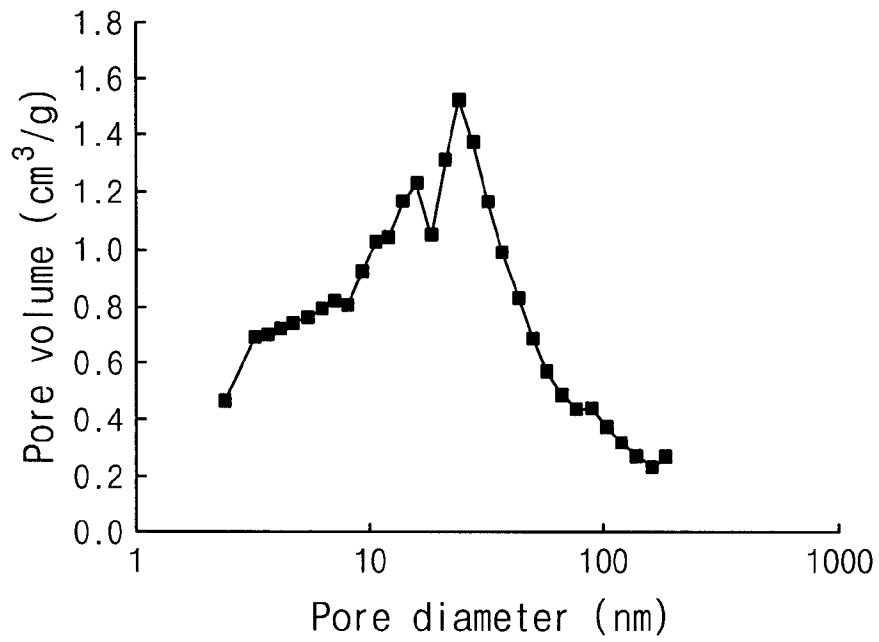
[도13]



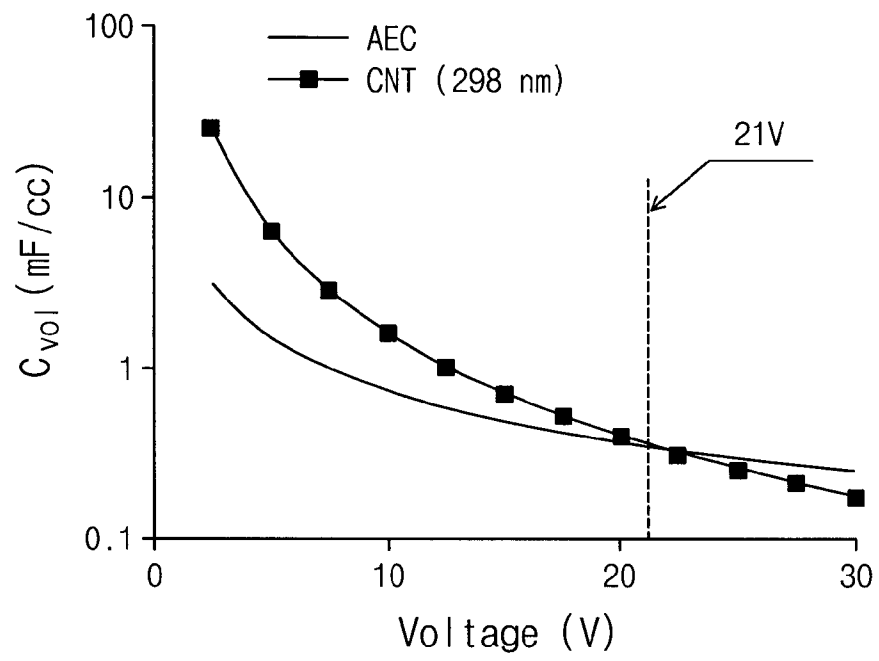
[도14]



[도15]



[도16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/68(2013.01)i, H01G 11/58(2013.01)i, H01G 11/84(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 11/68; H01M 4/66; H01G 9/155; H01G 11/36; H01G 9/00; H01G 11/58; H01G 11/84

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, collector, organic electrolyte layer, membrane, carbon nano thin film

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012-0134071 A1 (SADOWAY, Donald R. et al.) 31 May 2012 See abstract and paragraphs [0018]-[0019], [0030], [0035]-[0036].	1-2,5-6
Y		3-4,7-10
Y	US 7521153 B2 (LI, Wen et al.) 21 April 2009 See columns 2-3, 5, 7.	4,9-10
Y	US 2008-0010796 A1 (PAN, Ning et al.) 17 January 2008 See paragraphs [0057]-[0058] and figure 2A.	7-8
Y	HOU, P. et al., "Carbon Nanotubes prepared by Anodic Aluminum Oxide Template Method", Chinese Science Bulletin, January 2012, Vol. 57, Nos. 2-3, Pages 187-204 See pages 189-191.	3,7-8
A	KR 10-2011-0000099 A (FEMVIX) 03 January 2011 See paragraphs [0049]-[0060], claims 1, 7 and figure 1.	1-10



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

29 JUNE 2016 (29.06.2016)

Date of mailing of the international search report

29 JUNE 2016 (29.06.2016)

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/KR2016/003197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2012-0134071 A1	31/05/2012	NONE	
US 7521153 B2	21/04/2009	JP 2007-529874 A	25/10/2007
		JP 2008-501213 A	17/01/2008
		JP 2008-511967 A	17/04/2008
		JP 2008-536254 A	04/09/2008
		JP 4995074 B2	08/08/2012
		JP 5259179 B2	07/08/2013
		US 2006-0019168 A1	26/01/2006
		US 2006-0024582 A1	02/02/2006
		US 2006-0063072 A1	23/03/2006
		US 2006-0088767 A1	27/04/2006
		US 7348102 B2	25/03/2008
		US 7468224 B2	23/12/2008
		WO 2005-089383 A2	29/09/2005
		WO 2005-089383 A3	23/11/2006
		WO 2005-089383 B1	18/01/2007
		WO 2005-089390 A2	29/09/2005
		WO 2005-089390 A3	24/08/2006
		WO 2005-089391 A2	29/09/2005
		WO 2005-089391 A3	14/09/2006
		WO 2006-026773 A2	09/03/2006
US 2008-0010796 A1	17/01/2008	CN 101438360 A	20/05/2009
		CN 101438360 B	26/09/2012
		EP 1825619 A2	29/08/2007
		JP 2008-522410 A	26/06/2008
		US 7553341 B2	30/06/2009
		WO 2007-053155 A2	10/05/2007
		WO 2007-053155 A3	09/04/2009
KR 10-2011-0000099 A	03/01/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01G 11/68(2013.01)i, H01G 11/58(2013.01)i, H01G 11/84(2013.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01G 11/68; H01M 4/66; H01G 9/155; H01G 11/36; H01G 9/00; H01G 11/58; H01G 11/84

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: 슈퍼커패시터, 집전체, 유기 전해질층, 분리막, 탄소 나노 박막

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2012-0134071 A1 (DONALD R. SADOWAY 등) 2012.05.31 요약 및 단락 [0018]-[0019], [0030], [0035]-[0036] 참조.	1-2, 5-6
Y		3-4, 7-10
Y	US 7521153 B2 (WEN LI 등) 2009.04.21 컬럼 2-3, 5, 7 참조.	4, 9-10
Y	US 2008-0010796 A1 (NING PAN 등) 2008.01.17 단락 [0057]-[0058] 및 도면 2A 참조.	7-8
Y	P. Hou et al., 'Carbon nanotubes prepared by anodic aluminum oxide template method', Chinese Science Bulletin, 2012.01., Vol.57 No2-3, Pages 187-204 페이지 189-191 참조.	3, 7-8
A	KR 10-2011-0000099 A (주식회사 펌빅스) 2011.01.03 단락 [0049]-[0060], 청구항 1, 7 및 도면 1 참조.	1-10

☐ 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

2016년 06월 29일 (29.06.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 06월 29일 (29.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

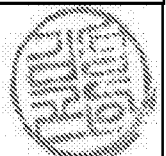
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김성곤

전화번호 +82-42-481-8746



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2012-0134071 A1	2012/05/31	없음	
US 7521153 B2	2009/04/21	JP 2007-529874 A JP 2008-501213 A JP 2008-511967 A JP 2008-536254 A JP 4995074 B2 JP 5259179 B2 US 2006-0019168 A1 US 2006-0024582 A1 US 2006-0063072 A1 US 2006-0088767 A1 US 7348102 B2 US 7468224 B2 WO 2005-089383 A2 WO 2005-089383 A3 WO 2005-089383 B1 WO 2005-089390 A2 WO 2005-089390 A3 WO 2005-089391 A2 WO 2005-089391 A3 WO 2006-026773 A2	2007/10/25 2008/01/17 2008/04/17 2008/09/04 2012/08/08 2013/08/07 2006/01/26 2006/02/02 2006/03/23 2006/04/27 2008/03/25 2008/12/23 2005/09/29 2006/11/23 2007/01/18 2005/09/29 2006/08/24 2005/09/29 2006/09/14 2006/03/09
US 2008-0010796 A1	2008/01/17	CN 101438360 A CN 101438360 B EP 1825619 A2 JP 2008-522410 A US 7553341 B2 WO 2007-053155 A2 WO 2007-053155 A3	2009/05/20 2012/09/26 2007/08/29 2008/06/26 2009/06/30 2007/05/10 2009/04/09
KR 10-2011-0000099 A	2011/01/03	없음	