

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-534686

(P2013-534686A)

(43) 公表日 平成25年9月5日 (2013. 9. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/133 (2010. 01)	HO 1 M 4/133	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A	4 J 0 0 2
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 B	5 H 0 1 8
HO 1 G 11/22 (2013. 01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	5 H 0 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-545852 (P2012-545852)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月22日 (2010. 12. 22)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年8月17日 (2012. 8. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2010/009235
 (87) 国際公開番号 W02011/078585
 (87) 国際公開日 平成23年6月30日 (2011. 6. 30)
 (31) 優先権主張番号 10-2009-0129361
 (32) 優先日 平成21年12月22日 (2009. 12. 22)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0014723
 (32) 優先日 平成22年2月18日 (2010. 2. 18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2010-0061995
 (32) 優先日 平成22年6月29日 (2010. 6. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 508137992
 スー・クワンスック
 大韓民国 4 6 3 - 8 1 0 キョンギード
 ソンナムーシ プンダンーグ クミード
 シン 1 1 8 シナンーシネハウス 4 0 2
 - 2 0 3
 (74) 代理人 100103207
 弁理士 尾崎 隆弘
 (72) 発明者 スー・クワンスック
 大韓民国 4 6 3 - 8 1 0 キョンギード
 ソンナムーシ プンダンーグ クミード
 シン 1 1 8 シナンーシネハウス 4 0 2
 - 2 0 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学装置

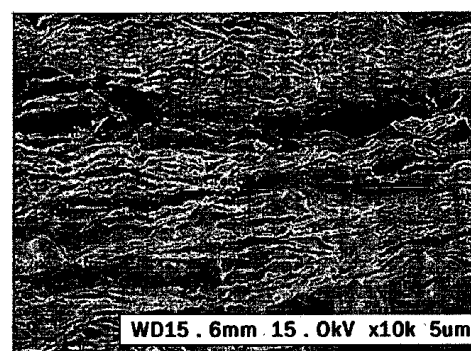
(57) 【要約】

【課題】 本発明は電気化学装置に関する。

【解決手段】 本発明は、グラフェンの表面にイオン性液体高分子を結合させることにより、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造し、これを電極材料として用いる電気化学装置を製造することができる。

【選択図】 図 4

[Fig. 4]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフェンおよびイオン性液体高分子を含むグラフェン-イオン性液体高分子複合物を用いて製造される電気化学装置。

【請求項 2】

前記電気化学装置がグラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学装置。

【請求項 3】

前記電気化学装置は、バッテリー、燃料電池、キャパシタ又はこれらの複合装置、スーパーキャパシタ、ウルトラキャパシタ、又は電気二重層キャパシタであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電気化学装置。

10

【請求項 4】

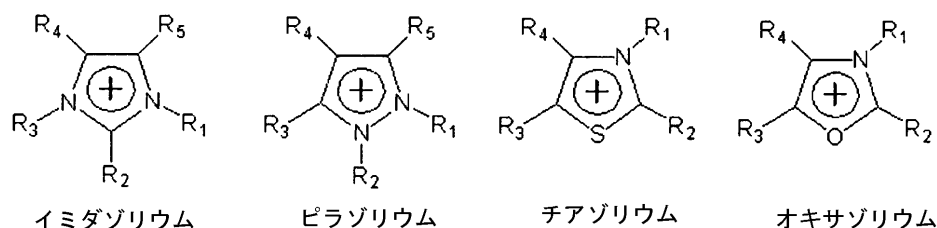
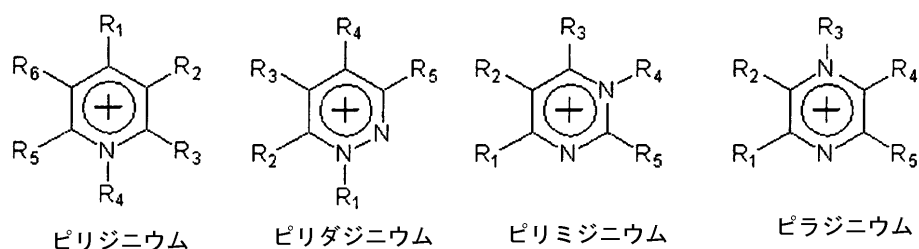
前記イオン性液体高分子は、陽イオンおよび陰イオンの組み合わせで構成された化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のうちいずれか 1 項に記載の電気化学装置。

【請求項 5】

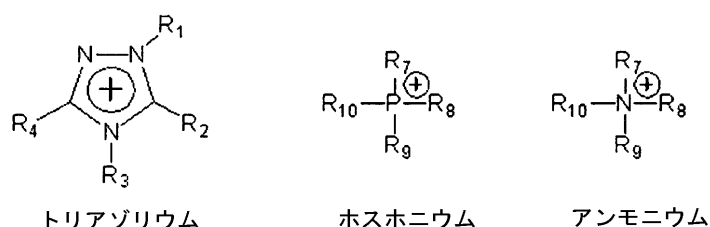
前記イオン性液体高分子は、陽イオンとして下記一般式(1)で表わすいずれかを用いるか、

【化 1】

20



30



40

(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、互いに独立して次の群から選ばれるいずれか 1 つである。i) 水素、ii) ハロゲン、iii) $C_1 \sim C_{25}$ の炭化水素で構成されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、フェニルであって、O、N、S および S を異種原子として含むことができ、又、選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 、SH の群を含むことができる。)

陰イオンとして、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$

50

$^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ のうちいずれかを用いるか、

あるいは、

前記陽イオンと陰イオンとを含んだものを用いることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の電気化学装置。

【請求項6】

前記グラフェンは、一般黒鉛(*pristine graphite*)を酸化-還元反応により得るか、酸が黒鉛の各層に挿入されている膨張性黒鉛(*expandable graphite*)を高温熱処理して得るか、アルカリ金属を黒鉛の各層に挿入させた黒鉛(*intercalated graphite*)をマイクロ波で処理して得るか、あるいは、黒鉛を電気化学的方法で処理して得ることを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のグラフェン-イオン性液体高分子複合物を用いる電気化学装置。

【請求項7】

前記複合物は、グラフェン5～95wt%およびイオン性液体高分子5～95wt%で構成されることを特徴とする請求項1～6のうちいずれか1項に記載の電気化学装置。

【請求項8】

前記複合物は、さらに、バインダー、炭素材料、金属粒子および電気伝導性高分子を1つ以上含むことを特徴とする請求項1～7のうちいずれか1項に記載の電気化学装置。

【請求項9】

前記バインダーは、ポリペルフルオロスルホン酸、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド共重合体のうちいずれか1つであり、

前記炭素材料は、活性炭素、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンのうちいずれか1つ以上であり、

前記電気伝導性高分子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体のうちいずれか1つ以上であることを特徴とする請求項1～8のうちいずれか1項に記載の電気化学装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学装置(*Electrochemical Device*)に関し、特に、グラフェン素材とイオン性液体高分子とを用いて製造されるグラフェン-イオン性液体高分子複合物を、スーパーキャパシタ、二次電池などの電気化学装置の材料として活用し、これにより製造される電気化学装置に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェン(*graphene*)は、炭素原子が六角形の格子状に並んだ2次元層状構造の炭素同素体であって、電荷移動度が約20,000～50,000cm/Vsと高く、比表面積の理論分が2,630m²/gと非常に高いので、近年、これを超高容量のスーパーキャパシタ又は電気二重層キャパシタ(*electric double-layer capacitor*)のような電気化学装置に応用しようとする研究が進められている。

【0003】

グラフェンの製造方法としては、微小機械的な(*micromechanical*)方法、化学気相蒸着法(*chemical vapor deposition*、CVD)を用いる方法、酸化-還元反応方法(*oxidation-reduction*)等がある。

【0004】

これらの中でも黒鉛を酸化させて黒鉛酸化物(*graphite oxide*、以下、G

10

20

30

40

50

Oとする。)の各層を溶液中で分離し、これにより得た酸化グラフェン(graphene oxide、以下、G-Oとする。)を再度還元して、還元された酸化グラフェン(reduced graphene oxide、以下、RG-Oとする。)を得る方法は、大量にグラフェン基盤の素材を得ることができる利点がある(一般に、グラフェン(graphene)と還元された酸化グラフェン(reduced graphene oxide)とは互いに異なる特性を有すると認識されているが、本明細書においては、用語の便宜上、グラフェンとは、グラフェンと還元された酸化グラフェンを含むものにする。)。近年、このような酸化-還元方法を通じて得たグラフェン素材をスーパーキャパシタ(又は、ウルトラキャパシタ)の電極に活用する方法が提示されており、これにより、静電容量(specific capacitance)の約80F/g以上であるスーパーキャパシタが製造されることが報告されている(非特許文献1)。

10

【0005】

しかしながら、このような方法は、酸化グラフェンを還元する過程でグラフェン層(RG-O platelets)が分散液中で再度凝集する現象が発生するので、グラフェンの使用可能な比表面積が減少するという問題があり得、グラフェン分散液に再度バインダー物質を混合しなければならないので、工程が煩わしくなるという欠点がある。又、スーパーキャパシタに使用される電解質は、大きく分けて水系電解質(aqueous electrolyte)と有機系電解質(organic solvent electrolyte)があるが、このような電解質と相溶性が高い電極材料を用いる場合、より優れた静電容量を有する電気化学装置を製造できるので、これらの電解質との相溶性が高い電極材料の必要性が高くなっている。さらに、前記水系又は有機系電解質は、イオン伝導度は高い反面、電気化学的に酸化還元反応が起こらない電位範囲が狭いので、スーパーキャパシタのエネルギー密度(energy density)が低いという欠点があり、最近は、高い電位範囲を有しているイオン性液体を電解質として用いることにより、スーパーキャパシタのエネルギー密度を高める試みが進められている。

20

【0006】

したがって、前記の提示された問題点を解決しイオン性液体を含む様々な電解質との相溶性が高い新しいグラフェン複合体およびこれを用いた電気化学装置の発明が要望されている。

【先行技術文献】

30

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】R. S. Ruoff、Nano Lett.、2008、8(10)、pp 3498～3502

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述した従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、グラフェンとイオン性液体高分子を反応させることにより、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造し、これを電極材料として用いる電気化学装置を提供することにその目的がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような目的を達成するために、本発明は、グラフェンおよびイオン性液体高分子を含むグラフェン-イオン性液体高分子複合物を用いて電気化学装置を製造することができる。

【0010】

前記イオン性液体高分子は、例えば、陽イオンおよび陰イオンの組み合わせで構成された化合物である。

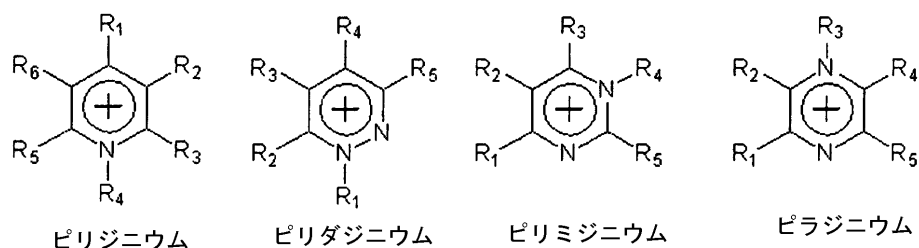
【0011】

50

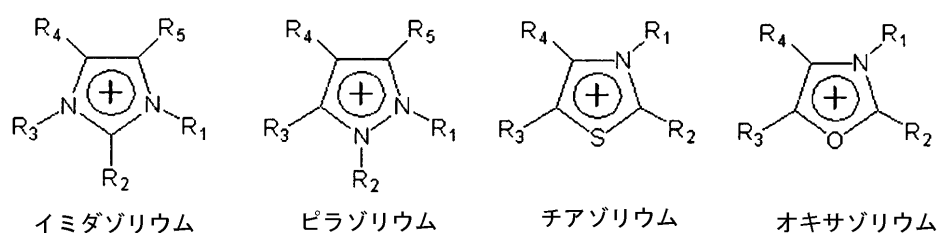
前記イオン性液体高分子は、陽イオンとして下記の一般式(1)で表わすいずれかを用いるか、

【0012】

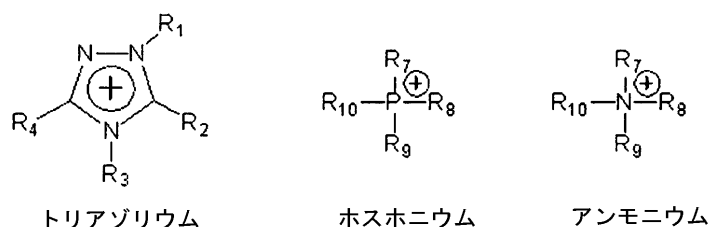
【化1】



10



20



【0013】

30

(式中、 $R_1 \sim R_{10}$ は、互いに独立して次の群から選ばれるいずれか1つである。i) 水素、ii) ハロゲン、iii) $C_1 \sim C_{25}$ の炭化水素で構成されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、フェニルであって、O、N、SおよびSを異種原子として含むことができ、又、選択的にCl、Br、F、I、OH、 NH_2 、SHの群を含むことができる。)

【0014】

陰イオンとして、 $[CH_3CO_2]^-$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[CH_3OSO_3]^-$ 、 $[C_2H_5OSO_3]^-$ 、 $[AlCl_4]^-$ 、 $[CO_3]^{2-}$ 、 $[HCO_3]^-$ 、 $[NO_2]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[HSO_3]^-$ 、 $[CuCl_2]^-$ 、Cl⁻、Br⁻、I⁻、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$ のうちのいずれかを用いるか、あるいは前記陽イオンと陰イオンとを含んだものを用いることができる。

40

【0015】

前記グラフェンは、例えば、黒鉛(graphite)を酸化-還元反応により得たものであるか、酸が黒鉛の各層に挿入されている膨張性黒鉛(expandable graphite)を高温熱処理して得たものであるか、アルカリ金属を黒鉛の各層に挿入させた黒鉛(intercalated graphite)をマイクロ波で処理して得たもので

50

あるか、あるいは黒鉛を電気化学的方法で処理して得たものである。

【0016】

前記複合物は、グラフェン5～95wt%およびイオン性液体高分子5～95wt%で構成することができる。

【0017】

前記電気化学装置は、例えば、バッテリー、燃料電池、キャパシタ又はこれらの複合装置、スーパーキャパシタ、ウルトラキャパシタ、又は電気二重層キャパシタである。

【0018】

前記電気化学装置は、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いることができる。

10

【0019】

前記複合物は、バインダー、炭素材料、金属粒子および電気伝導性高分子を1つ以上さらに含むことができる。

【0020】

前記バインダーは、ポリペルフルオロスルホン酸、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド共重合物のうちいずれか1つであり、前記炭素材料は、活性炭素、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンのうちいずれか1つ以上であり、前記電気伝導性高分子は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体のうちいずれか1つ以上を含むことができる。

【0021】

20

本発明に係る電気化学装置は、例えば、米国特開第2010-0035093号公報における電気化学装置と同一なカテゴリーの装置である。

【発明の効果】

【0022】

本発明によると、イオン性液体高分子がグラフェンの表面に結合されることにより、グラフェンの分散性を高め、グラフェンの使用可能な比表面積を高めるのみでなく、イオン性液体を含む電解質との相溶性を向上させるので、これを電極材料として活用する場合、静電容量およびエネルギー密度がより優れた電気化学装置を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

30

【図1】実施例1におけるイオン性液体高分子を用いて製造したグラフェン-イオン性液体高分子複合物の透過電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図2】実施例1におけるイオン性液体高分子を用いて製造したグラフェン-イオン性液体高分子複合物の透過電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図3】実施例1におけるイオン性液体高分子を用いて製造したグラフェン-イオン性液体高分子複合物の原子顕微鏡(AFM)にて観察した結果の写真およびグラフである。

【図4】実施例5におけるグラフェン-イオン性液体高分子複合物の電子走査顕微鏡(SEM)にて観察した写真である。

【図5】実施例6におけるスーパーキャパシタを概略的に示す図である。

【図6】実施例6におけるグラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いたスーパーキャパシタの電圧速度別の循環電位曲線および他の定電流(constant currents)でのガルバナスタティック(Galvanostatic)充放電(charge/discharge)曲線である。

40

【図7】実施例6におけるグラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いたスーパーキャパシタの最大電圧別の循環電位曲線および3.5V(電流密度:8A/g)でのガルバナスタティック(Galvanostatic)充放電(charge/discharge)曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、添付の図面を参照して本発明の実施例を詳しく説明するが、本発明はこれらの実

50

施例により限定されるものではない。

【0025】

先ず、本発明のグラフェン-イオン性液体高分子は、グラフェンの表面にイオン性液体高分子が物理的あるいは化学的に結合されている形態の複合物であり、これを製造する方法について説明する。

【0026】

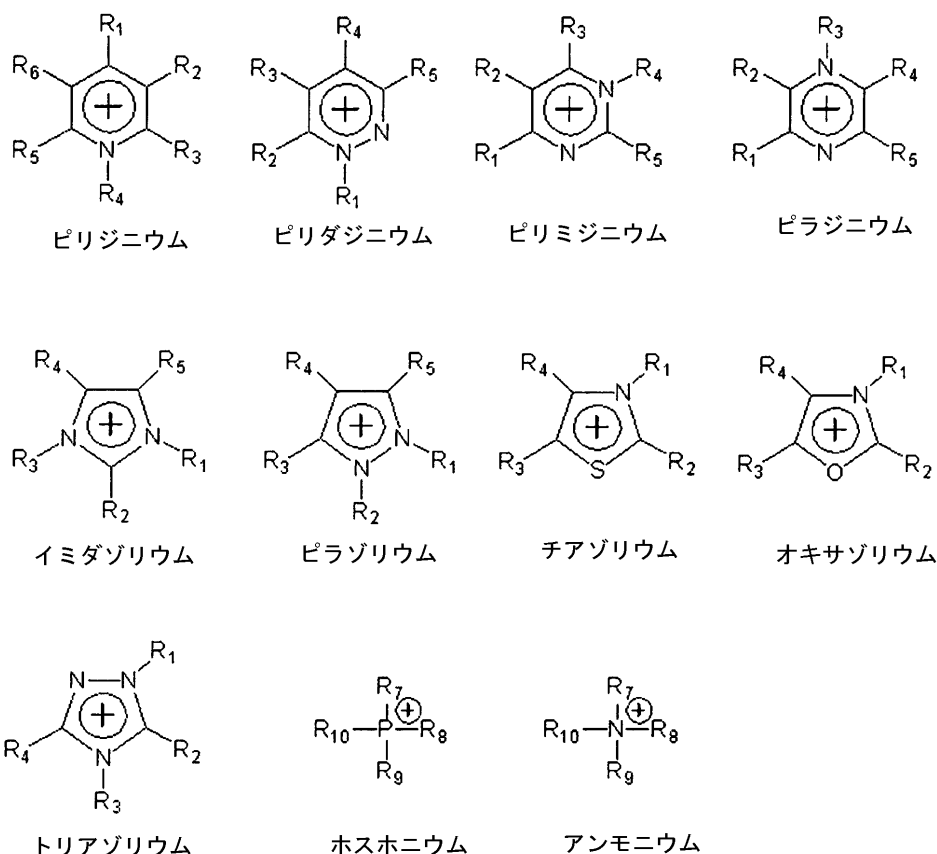
本発明に使用可能なグラフェンは黒鉛の各層を分離して得たグラフェンであって、該黒鉛は黒鉛自体を使用するか、又は層状分離を助けるために予め処理された黒鉛などいずれも使用することができる。層状分離を助けるために予め処理する代表的な方法には、黒鉛を酸化させて酸化グラフェンを製造するか、酸を黒鉛の各層に挿入した後熱処理して膨張させたり、又はアルカリ金属を黒鉛の各層に挿入した後マイクロ波で処理したり、又は黒鉛を電気化学反応させて分離したり、又はこれらの方法を併行して用いるなど様々な方法がある。

【0027】

本発明に使用可能なイオン性液体高分子は、陽イオンおよび陰イオンの組み合わせで構成された高分子 (polymer) 形態の化合物であって、これらの成分のうちいずれか1つを使用するか、又は2つ以上を混合して使用することができる。本発明のイオン性液体を構成する代表的な陽イオンの例としては下記一般式(1)で表わすものがある。

【0028】

【化1】



【0029】

式中、R₁～R₁₀は、互いに独立して次の群から選ばれるいずれか1つである。i) 水素、ii) ハロゲン、iii) C₁～C₂₅の炭化水素で構成されたアルキル、アルケニル、アルキニル、ベンジル、フェニルであって、O、N、SおよびSを異種原子として含むことができ、又、選択的にCl、Br、F、I、OH、NH₂、SHの群を含むことができ

る。

【0030】

前記イオン性液体高分子を構成する陰イオンは、無機又は無機元素からなる化合物であり、特に限定されず、これらの具体的な例としては、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ がある。

10

【0031】

前記イオン性液体高分子は、グラフェンの表面に結合して溶液中でのグラフェンの分散を容易にする一方、酸化グラフェンの場合、還元反応を促進させる役割をする。

【0032】

以下、本発明のグラフェン-イオン性液体高分子の複合物を製造する方法についてより詳しく説明する。

【0033】

(i) 一般黒鉛(graphite)を酸化して各層を分離した酸化グラフェン(graphene oxide)をイオン性液体高分子に混合して酸化グラフェン-イオン性液体高分子を形成し、これを還元剤又は熱を利用して酸化グラフェンを還元させることによりグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する。

20

【0034】

(ii) 酸が黒鉛の各層に挿入されている膨張性黒鉛(expandable graphite)を高温熱処理したり、アルカリ金属を黒鉛の各層に挿入させた黒鉛(intercalated graphite)をマイクロ波で処理したり、あるいは黒鉛を電気化学的方法で処理した後、これをイオン性液体単量体に入れて分散させてグラフェン-イオン性液体単量体を形成し、前記イオン性液体を重合することによりグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する。

【0035】

先ず、前記(i)の方法を用いたグラフェン-イオン性液体高分子複合物の製造方法は次の通りである。一般黒鉛をHummer方法(Hummer method)で、 KMnO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 などの混合溶液を用いて酸化させ、水又は有機溶媒に分散させることにより酸化グラフェン分散液を得る。その後、前記溶液にイオン性液体高分子を混合して酸化グラフェン-イオン性液体高分子を形成する。

30

【0036】

この際、酸化グラフェンが水に分散されている場合、親水性イオン性液体高分子、例えば、イオン性液体高分子の陰イオンとして $[\text{NO}_3]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ が結合されているイオン性液体高分子を用いることが望ましく、酸化グラフェンがプロピレンカーボネートのような有機溶媒に分散されている場合、疎水性イオン性液体高分子、例えば、イオン性液体高分子の陰イオンとして、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ などが結合されているイオン性液体高分子を用いることが望ましい。

40

【0037】

その後、前記酸化グラフェン-イオン性液体高分子分散液にヒドラジン(hydrazine)、ハイドロキノン(hydroquinone)、水素化ホウ素ナトリウム(sodium borohydride)等を含む還元剤を投入して還元させるか、前記分散液の温度を $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ にして熱を利用した還元過程を通じてグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する。

50

【0038】

本発明の酸化グラフェンを還元させてグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する過程において、イオン性液体高分子は、グラフェンと結合して安定化させる効果を有することから、グラフェンが還元過程中に再度凝集する現象を防止することができ、これにより、グラフェン-イオン性液体高分子複合物中のグラフェンは高い使用可能な比表面積を有する効果がある。

【0039】

本発明のグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する又他の方法として前記(ii)に提示された方法を説明する。酸が黒鉛の各層に挿入されている膨張性黒鉛(expandable graphite)を高温熱処理したり、アルカリ金属を黒鉛の各層に挿入させた黒鉛(intercalated graphite)をマイクロ波で処理したり、あるいは黒鉛を電気化学的方法で処理することにより、黒鉛の各層間引力を減少させる。

【0040】

その後、これをイオン性液体単量体溶液に入れて分散させることにより、グラフェン-イオン性液体単量体分散液を形成する。この際、イオン性液体単量体は、陽イオンに重合反応を誘導できる官能基を有しており、陰イオンは、グラフェン-イオン性液体高分子複合物の効果的な分離のために、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_2]_2N^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ を有していることが望ましい。

【0041】

その後、前記グラフェン-イオン性液体単量体溶液にイオン性液体の重合反応のための重合開始剤を投入して反応することにより、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造する。この際、イオン性液体単量体を重合するための開始剤としては、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、1,1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル(ABCN)、過酸化ベンゾイル(BP)のうちいずれか1つ又は2つ以上を混合して用いる。

【0042】

重合開始剤の含有量は、イオン性液体含有量に対して0.1～3重量部を用い、重合反応は50℃～80℃の温度で5～72時間程度反応させることが好ましい。前記反応において開始剤の含有量、温度および反応時間が、下限値未満であると反応速度が非常に遅くなり、又は反応が起こり難く、高分子量化への進行が難しく、上限値を超えると不必要に多い量又は長時間反応させたり、又は、温度が非常に高くなるため、イオン性液体高分子を劣化させるか、又は溶媒の蒸発が多くて良くない。

【0043】

前記(i)又は(ii)の方法でグラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造するが、この際、前記複合物中のイオン性液体高分子は、重量平均分子量が1,000～2,000,000 g/molの範囲にあるように調節することが望ましい。分子量が1,000 g/mol未満であるとグラフェン分散液の長期安定性が良くなく、2,000,000 g/molを超えると分子量が非常に高く、溶解度が低下して良くない。

【0044】

なお、グラフェン-イオン性液体高分子で構成された複合物は、グラフェン5～95 wt%およびイオン性液体高分子5～95 wt%で構成されることを特徴とする。グラフェンの含有量が5 wt%未満であると複合物の電気伝導度が非常に低く、電解質と電気二重層を形成し得るグラフェンの量があまりにも少ないので、十分な静電容量を確保し難く、グラフェンの含有量が95 wt%を超えるとグラフェン複合物の加工性が低下する問題点が生じる。

【0045】

なお、本発明に係るグラフェン-イオン性液体高分子複合物は、イオン性液体高分子に結合された陰イオンを一般的な陰イオン交換反応により交換させることにより、水系、有機系、又はイオン性液体電解質との相溶性を容易に変化させることができる。例えば、前記複合物中におけるイオン性液体高分子の陰イオンとして Cl^- 、 Br^- 、 $[NO_3]^-$ 、 $[CH_3SO_4]^-$ が結合されている場合、水系電解質との相溶性に優れ、これを陰イオン置換

10

20

30

40

50

して $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_2]_2N^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ が結合されると、有機系電解質又はイオン性液体電解質との相溶性に優れる。

【0046】

本発明のグラフェン-イオン性液体高分子複合物は、濾過などの過程を経てスラリー状に得られ、これを各種電気化学装置の材料として活用することができる。

【0047】

この際、グラフェン-イオン性液体高分子複合物の機械的性質を補完するか、又は他の電氣的性質を補完するために別途の有無機材料、例えば、バインダー、炭素材料、金属粒子および電気伝導性高分子を選択的に混合して用いることができる。

【0048】

バインダーとしては、ポリペルフルオロスルホン酸(Nafion)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド共重合体などがあり、炭素材料としては、活性炭素、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンなどがあり、電気伝導性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンおよびこれらの誘導体などがある。

【0049】

通常、バインダー物質の含有量範囲はグラフェン含有量に対して1～20wt%であって、含有量が1wt%未満であると機械的性質の補完効果が非常に僅かであるため良くなく、20wt%を超えると電氣的絶縁体であるバインダーが非常に多く入るため、電気化学装置としての性能が低下して良くない。ここで前記電気化学装置は、バッテリー、燃料電池、キャパシタ又はこれらの複合装置、スーパーキャパシタ、ウルトラキャパシタ、又は電気二重層キャパシタなど様々な装置を言う。すなわち、静電容量が従来より非常に優れるので様々な電気化学装置に用いることができる。

【0050】

上述した内容を次の実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

(実施例1)

【0051】

実施例1は、酸化及び還元過程を通じてイオン性液体高分子で安定化させたグラフェン分散液に関し、具体的な製造方法は次の通りである。

【0052】

先ず、黒鉛5gを $KMnO_4$ 25g、 $NaNO_3$ 3.75g、 H_2SO_4 170mlの溶液で攪拌して反応させることによって酸化黒鉛を製造し、前記酸化黒鉛は水で30分間攪拌して遠心分離することによって黄色の酸化グラフェン水分散液を得る。前記酸化グラフェン水分散液19mlにイオン性液体高分子としてポリ(1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム)ブロマイド(poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium) bromide) 400mgを混合して攪拌することにより、イオン性液体高分子で安定化した酸化グラフェン水分散液を取得した。

【0053】

その後、ヒドラジン3.2mmolを添加して約90℃の温度で1時間還元反応させると、溶液が黄色から黒色に変わりながらイオン性液体高分子で安定化したグラフェン水分散液を得ることができる。前記グラフェン水分散液は、5ヶ月以上放置しても沈殿が起らない安定した分散液であることを確認し、このサンプルの一部を採取して透過電子顕微鏡(Transmission electron microscope)にて観察した結果、凝集現象が起こらず単一層に分離したグラフェン-イオン性液体高分子複合物として存在することを図1および図2の写真から確認した。図1および図2は同じ試料を倍率を別にして撮った写真である。この溶液が水に分散したグラフェン分散液であって、この溶液の一部を採取して原子顕微鏡(atomic force microscope)にて観察した結果は、図3のAFM写真と厚さプロファイルとを示すグラフから分かるように、高さ1～2ナノメートル程度のグラフェン-イオン性液体高分子複合物であることを確

10

20

30

40

50

認した。

(実施例 2)

【0054】

Hummer 方法(Hummers W、Offeman R., "Preparation of graphite oxide", Journal of the American Chemical Society, 80, 1958, 1339)を用いて黒鉛(SP-1, Bay Carbon社製)を酸処理して酸化グラファイトを製造した。酸化グラファイトを製造した後、プロピレンカーボネートを溶媒にしてこれを約1時間攪拌することにより、1.0mg/ml濃度の酸化グラフェンが分散した有機溶媒分散液を得た。

【0055】

前記酸化グラフェン分散液20mlにイオン性液体高分子としてポリ(1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム)ビス(トリフルオロメチルスルホニルアミド)(poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium)bis(trifluoromethylsulfonamide))70mgを混合し、約150℃の温度で攪拌した。前記の場合、還元時間が約30分を過ぎたころから、反応物の色が黒色に変わりながら還元反応が起こることを観察でき、また、還元反応以降もグラフェンの沈殿が起こらず安定的に分散したグラフェン分散液を製造することができた。約1時間の還元反応後に濾過紙を利用して濾過させた後、濾過紙上に残ったグラフェン-イオン性液体高分子複合物の電気抵抗を確認した結果、電気抵抗が 10^3 Ohm/sq であって、速い時間内に酸化グラフェンの還元が進行されたことを確認することができた。

(実施例 3)

【0056】

1,000℃の温度で1分間熱処理した膨張性黒鉛1mgをイオン性液体である1-ビニル-3-エチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニルアミド)((1-vinyl-3-ethylimidazolium)bis(trifluoromethylsulfonamide))3gに入れて700rpmで攪拌した。その後、前記グラフェン分散液に重合開始剤である2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.03gを投入して65℃の温度で6時間反応させることによりイオン性液体を重合した。この過程を経たグラフェン分散液はゲル状になり、ここにプロピレンカーボネート20gをさらに添加して攪拌すると、濃い灰色のグラフェン分散液を得ることができ、この溶液が有機溶媒に均一に分散しているグラフェン分散液である。

(実施例 4)

【0057】

実施例 4 は、実施例 2 で取得したグラフェン分散液をイオン交換法によって水分散性に変換する過程についての実施例である。

【0058】

実施例 2 で得たグラフェン分散液20gにテトラブチルアンモニウムブロマイド3.6gを添加して10分間攪拌すると濃い灰色の沈殿物が生成される。この沈殿物を取得して乾燥した後、再度、これを水に分散することで水系分散したグラフェンを得る。

(実施例 5)

【0059】

Hummer 方法(Hummers W、Offeman R., "Preparation of graphite oxide", Journal of the American Chemical Society, 80, 1958, 1339)を用いて黒鉛(SP-1, Bay Carbon社製)を酸処理して酸化グラファイトを製造し、これを水に入れて30分間攪拌することにより、1.0mg/ml濃度の酸化グラフェンが分散した水分散液を得る。

【0060】

前記酸化グラフェン水分散液20mlにイオン性液体高分子としてポリ(1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム)ブロマイド[poly(1-vinyl-3-ethylimidaz

10

20

30

40

50

olium)bromide]100mgを混合して攪拌することにより、酸化グラフェン-イオン性液体高分子を取得した。その後、還元剤としてヒドラジンハイドレート6.4mmolを添加して約90℃の温度で1時間還元反応させることにより、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造した。

【0061】

前記グラフェン-イオン性液体高分子複合物をアルミナ膜フィルタ(ANODISC)で濾過して取得し、ここに電解質としてテトラエチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩(TEABF₄)をプロピレンカーボネートに1Mの濃度で溶解させた溶液2mlを入れてスラリー状のグラフェン-イオン性液体高分子複合物からなる電極材料を取得した。これを電子走査顕微鏡(Scanning electron microscope)にて観察した写真を図4に示す。前記電極材料7mgをカーボンブラックが塗布されたアルミホイル上に置き、分離膜として多孔性ポリプロピレンフィルム(Celgard 3501)と共に圧延加工してスーパーキャパシタセルを製造した。これを循環電位測定計(WPG100、Wonatech)にて0~2.5Vの範囲で電位-電流曲線を得、これにより静電容量($C_{sp} = 2 I / (dV/dt) * 1/m$)を求めた結果、約188F/gであった。

(比較例1)

【0062】

比較例1は、イオン性液体高分子を使用せず、還元反応により取得したグラフェンにバインダー物質としてポリテトラフルオロエチレンを3wt%混合したことを除いては実施例5と同様である。これにより製造されたスーパーキャパシタセルの静電容量をテストした結果、約144F/gであって、イオン性液体高分子を使用した実施例4の場合より低い静電容量を有することを確認した。

(実施例6)

【0063】

Hummer方法を用いて黒鉛(SP-1、Bay Carbon社製)を酸処理して酸化グラファイトを製造した。これとは別にイオン性液体高分子であるポリ(1-ビニル-3-エチルイミダゾリウム)ビストリフルオロメチルスルホニルアミド75mgをプロピレンカーボネート20mLに室温で30分間攪拌することにより完全に溶解させた。

【0064】

その後、酸化グラファイトパウダー20mgが前記高分子イオン性液体高分子を含むプロピレンカーボネート溶液で超音波により分散した。通常の工程でプロピレンカーボネート溶媒中で1.0mg/mLの濃度の一定のブラウン色の酸化グラフェン-イオン性液体高分子分散液が1時間の超音波処理で得られた。

【0065】

前記酸化グラフェン-イオン性液体高分子分散液を油槽(oil bath)で150℃で1時間加熱して熱還元をさせることによって、黒色の還元された酸化グラフェン-イオン性液体高分子複合物(PIL:RG-O)の分散液が得られた。

【0066】

グラフェン-イオン性液体高分子複合物を用いたスーパーキャパシタの製造過程は次の通りである。グラフェン-イオン性液体高分子複合物は、真空濾過によってテフロン(登録商標)膜(0.2μmのpore size)に捕集され、その次に、グラフェン-イオン性液体高分子複合物は、イオン性液体電解質である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホニルアミド[1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylamide](EMI-MNTf₂)(Basionics HP01、BASF)に注入され、そして追加的なバインダーや添加剤なく電極として用いられた。

【0067】

図5の本実施例に係るスーパーキャパシタは、右側のグラフェン-イオン性液体高分子複合物で形成された電極(PIL:RG-O electrode)とイオン性液体電解質である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメチルスルホニルアミド[1-

10

20

30

40

50

ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylamide](EMIM-NTf₂)とを備えたスーパーキャパシタ構造(左側)であり、同図に示すように、前記グラフェン-イオン性液体高分子複合物で形成された電極は、厚いスラリー状に形成され、カーボンが塗布されたアルミニウム電流コレクターに加圧される。各電極は20mmの直径および約100μmの厚さを有する。グラフェン-イオン性液体高分子複合物の電極(PIL:RG-O electrode)および多孔性ポリプロピレン分離膜(Celgard 3501)は、完全に組み立てられた二電極セル装置(fully assembled two electrode cell device)を形成するためにステンレススチールセルに共に介される。

【0068】

10

本実施例6のグラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いたスーパーキャパシタから図6のような電圧速度別循環電位曲線および他の定電流(constant currents)でのガルバナスタティック(Galvanostatic)充放電(charge/discharge)曲線が得られる。図6(a)に示すように、40mV/s、60mV/s、80mV/sのそれぞれの電圧速度に対する循環電位曲線が得られ、また、図6(b)のガルバナスタティック(Galvanostatic)充放電(charge/discharge)曲線は一定の電流である10mA、20mAおよび40mA(個別的に2A/g、4A/gおよび8A/gの充放電電流密度(charge/discharge current density)に対応)で得られたものであり、ほぼ線形的な応答を示し、優れたキャパシタ特性を有する。

20

【0069】

そして、図7(a)は、実施例6のグラフェン-イオン性液体高分子複合物を電極材料として用いたスーパーキャパシタの最大電圧別循環電位曲線を示し、図7(b)は、3.5V(電流密度:8A/g)でのガルバナスタティック(Galvanostatic)充放電(charge/discharge)曲線を示し、図7から分かるように3.5Vまで安定した曲線を示している。

【0070】

このように本発明に係るグラフェン分散液の製造方法およびこれにより製造されるグラフェン-イオン性液体高分子複合物およびその製造方法は、黒鉛をイオン性液体に入れて分散させることにより製造されたグラフェン分散液を用いて、グラフェン-イオン性液体高分子複合物を製造することができる。

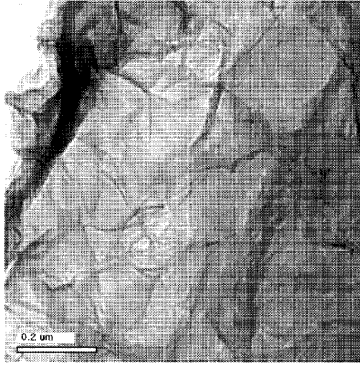
30

【0071】

なお、このように製造されたグラフェン-イオン性液体高分子複合物は、スーパーキャパシタ又は電気二重層などの電気化学装置の電極材料として利用することができるという効果がある。

【図 1】

[Fig. 1]



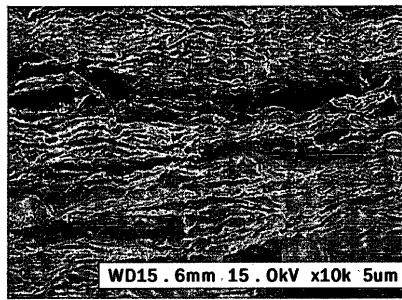
【図 2】

[Fig. 2]



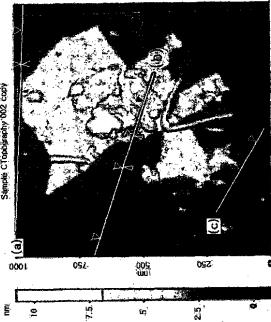
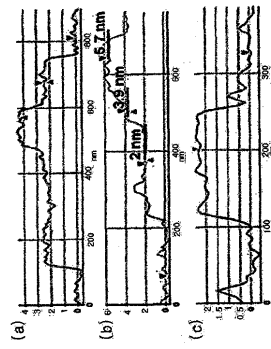
【図 4】

[Fig. 4]

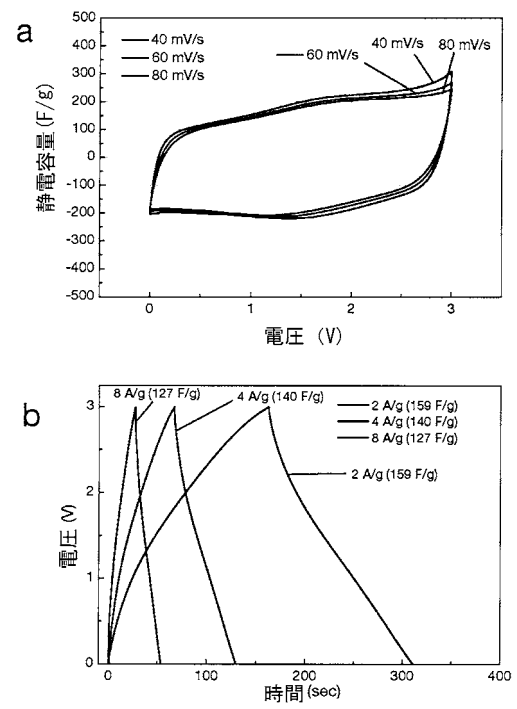


【図 3】

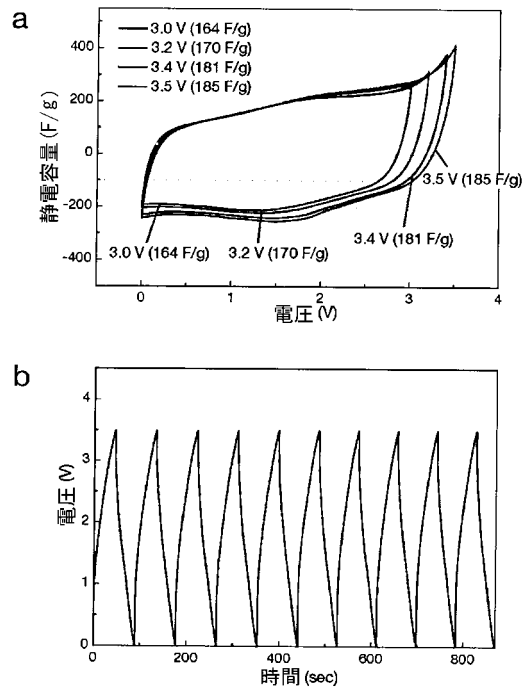
[Fig. 3]



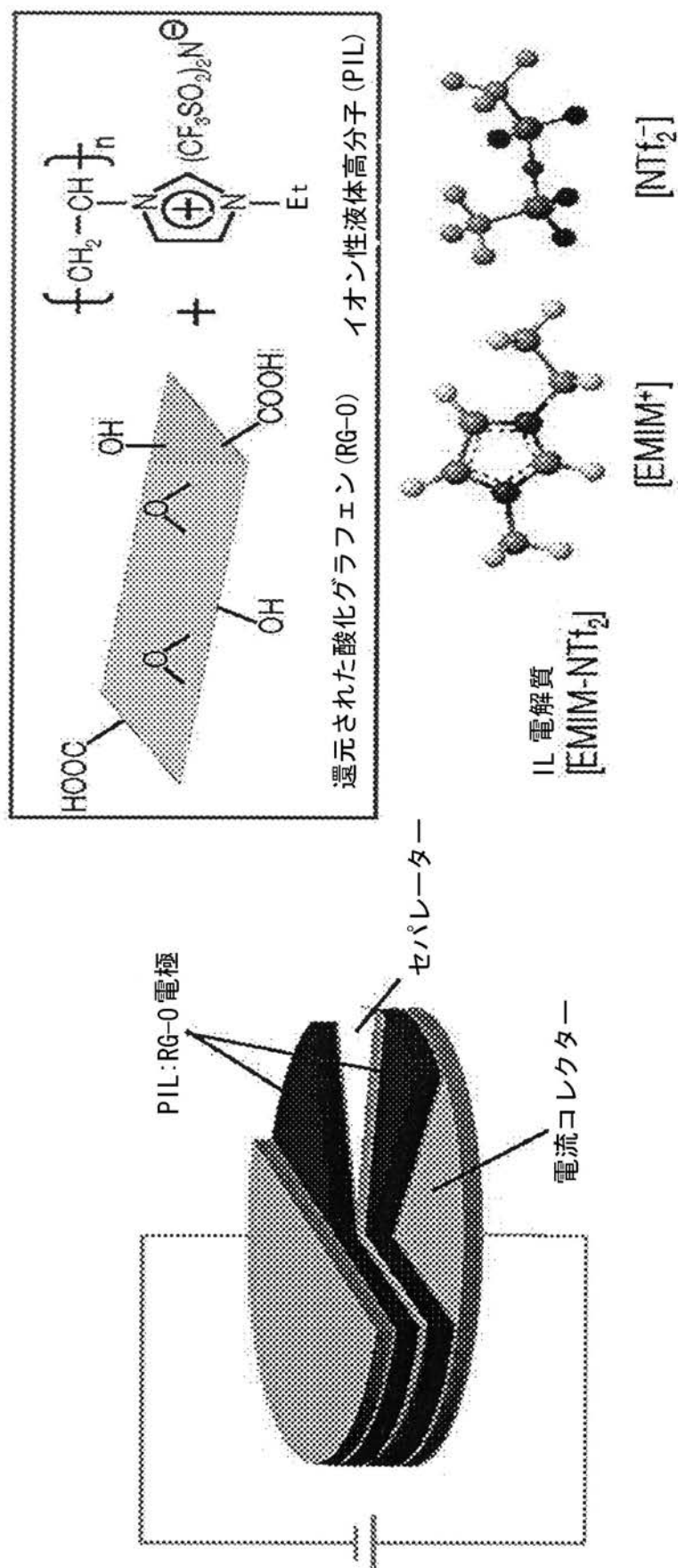
【図 6】



【図 7】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/009235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/583(2006.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, H01G 9/042(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)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) H01M 4/583; A61N 1/378; B05D 5/12; C01B 31/00; C08J 3/24; H01G 9/00 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: graphene, ion, polymer, electrode, battery, capacitor		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004-0242792 A1 (SOTZING, GREGORY A.) 02 December 2004 See: abstract, figures 9-15, detailed description of the invention [0043]-[0201], claims 1-39.	1-3
A	US 2006-0164790 A1 (TAKEUCHI, MAKOTO et al.) 27 July 2006 See: abstract, detailed description of the invention [0007]-[0130], claims 1-10.	1-3
A	US 2009-0303660 A1 (NAIR, VINOD M.P. et al) 10 December 2009 See: abstract, figures 1-8, detailed description of the invention [0007]-[00130], claims 1-73.	1-3
A	KR 10-2009-0019870 A (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER) 25 February 2009 See: abstract, figures 12-22, detailed description of the invention [0011]-[0165], claims 1-29.	1-3
A	JP 2005-247679 A (GREATBATCH TECHNOLOGIES ADVANCED RESEARCH LAB. INC.) 15 September 2005 See: abstract, figures 1-14, detailed description of the invention [0004]-[0128], claims 1-46.	1-3
☐ 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 AUGUST 2011 (29.08.2011)		Date of mailing of the international search report 29 AUGUST 2011 (29.08.2011)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/009235

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 4-9
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/009235

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0242792 A1	02.12.2004	US 7321012 B2	22.01.2008
US 2006-0164790 A1	27.07.2006	CN 1757085 A	05.04.2006
		CN 1757085 C0	05.04.2006
		EP 1604378 A2	14.12.2005
		JP 2004-289130 A	14.10.2004
		KR 10-0768281 B1	17.10.2007
		KR 10-0913514 B1	21.08.2009
		KR 10-2009-0037980 A	16.04.2009
		KR 20050113632 A	02.12.2005
		KR 20070064685 A	21.06.2007
		US 7180725 B2	20.02.2007
		WO 2004-079759 A2	16.09.2004
		WO 2004-079759 A3	11.11.2004
US 2009-0303660 A1	10.12.2009	TW 201004869 A	01.02.2010
		TW 201006025 A	01.02.2010
		US 2009-0305026 A1	10.12.2009
		WO 2009-152229 A1	17.12.2009
		WO 2009-152239 A1	17.12.2009
KR 10-2009-0019870 A	25.02.2009	CN 101454243 A	10.06.2009
		CN 101454259 A	10.06.2009
		EP 2027078 A1	25.02.2009
		EP 2038217 A1	25.03.2009
		EP 2038218 A1	25.03.2009
		JP 2009-538811 A	12.11.2009
		JP 2009-538813 A	12.11.2009
		KR 10-2009-0032050 A	31.03.2009
		TW 200804180 A	16.01.2008
		US 2009-0176079 A1	09.07.2009
		US 2009-0269667 A1	29.10.2009
		US 2010-0008021 A1	14.01.2010
		WO 2007-137667 A1	06.12.2007
		WO 2007-137794 A1	06.12.2007
		WO 2007-137795 A1	06.12.2007
JP 2005-247679 A	15.09.2005	CA 2490033 A1	12.06.2005
		EP 1551069 A1	06.07.2005

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2010/009235

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, C01B 31/02(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, H01G 9/042(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/583; A61N 1/378; B05D 5/12; C01B 31/00; C08J 3/24; H01G 9/00		
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)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래핀, 이온, 고분자, 전극, 배터리, 커패시터		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2004-0242792 A1 (SOTZING, GREGORY A.) 2004.12.02 참조: 요약, 도 9-15, 발명의 상세한 설명 [0043]-[0201], 청구항 1-39.	1-3
A	US 2006-0164790 A1 (TAKEUCHI, MAKOTO 외 2명) 2006.07.27 참조: 요약, 발명의 상세한 설명 [0007]-[0130], 청구항 1-10.	1-3
A	US 2009-0303660 A1 (NAIR, VINOD M.P. 외 3명) 2009.12.10 참조: 요약, 도 1-8, 발명의 상세한 설명 [0007]-[0130], 청구항 1-73.	1-3
A	KR 10-2009-0019870 A (MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER) 2009.02.25 참조: 요약, 도 12-22, 발명의 상세한 설명 [0011]-[0165], 청구항 1-29.	1-3
A	JP 2005-247679 A (GREATBATCH TECHNOLOGIES ADVANCED RESEARCH LAB. INC.) 2005.09.15 참조: 요약, 도 1-14, 발명의 상세한 설명 [0004]-[0128], 청구항 1-46.	1-3
☐ 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 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 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 2011년 08월 29일 (29.08.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 08월 29일 (29.08.2011)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 조기윤 전화번호 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제 조사 보고서

국제출원번호

PCT/KR2010/009235

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☒ 청구항: 4-9.
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2010/009235

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2004-0242792 A1	2004.12.02	US 7321012 B2	2008.01.22
US 2006-0164790 A1	2006.07.27	CN 1757085 A	2006.04.05
		CN 1757085 C0	2006.04.05
		EP 1604378 A2	2005.12.14
		JP 2004-289130 A	2004.10.14
		KR 10-0768281 B1	2007.10.17
		KR 10-0913514 B1	2009.08.21
		KR 10-2009-0037980 A	2009.04.16
		KR 20050113632 A	2005.12.02
		KR 20070064685 A	2007.06.21
		US 7180725 B2	2007.02.20
		WO 2004-079759 A2	2004.09.16
		WO 2004-079759 A3	2004.11.11
US 2009-0303660 A1	2009.12.10	TW 201004869 A	2010.02.01
		TW 201006025 A	2010.02.01
		US 2009-0305026 A1	2009.12.10
		WO 2009-152229 A1	2009.12.17
		WO 2009-152239 A1	2009.12.17
KR 10-2009-0019870 A	2009.02.25	CN 101454243 A	2009.06.10
		CN 101454259 A	2009.06.10
		EP 2027078 A1	2009.02.25
		EP 2038217 A1	2009.03.25
		EP 2038218 A1	2009.03.25
		JP 2009-538811 A	2009.11.12
		JP 2009-538813 A	2009.11.12
		KR 10-2009-0032050 A	2009.03.31
		TW 200804180 A	2008.01.16
		US 2009-0176079 A1	2009.07.09
		US 2009-0269667 A1	2009.10.29
		US 2010-0008021 A1	2010.01.14
		WO 2007-137667 A1	2007.12.06
		WO 2007-137794 A1	2007.12.06
		WO 2007-137795 A1	2007.12.06
JP 2005-247679 A	2005.09.15	CA 2490033 A1	2005.06.12
		EP 1551069 A1	2005.07.06

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	39/04	(2006.01)	C 0 8 L 39/04
C 0 8 K	9/02	(2006.01)	C 0 8 K 9/02
C 0 1 B	31/02	(2006.01)	C 0 1 B 31/02 1 0 1 Z

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

特許法第30条第1項適用申請有り

(72)発明者 キム・ジョンエウン
大韓民国 158-758 ソウル ヤンチュンーク モク3ードン ロッテキャッスルウィナー
アパートメント 105-1804

(72)発明者 キム・タエヨウン
大韓民国 138-905 ソウル ソンパーク コヨ2ードン コヨ アpartment 501
-201

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 AD17 AD23 CB19 CB35
4J002 BJ001 DA026 FB076 FD111 FD116 GQ02 HA06 HA08
5E078 AA14 AB02 AB12 BA04 BA18 BA29 BA44 BA53 BA54 BA71
CA06 DA03 DA05 FA02 FA13 HA03
5H018 AA02 BB12 EE06 EE16
5H050 AA01 BA08 CA14 CB07 DA09 DA10 DA11 EA02 EA08 EA23
HA02