

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/261774 A1

(43) 국제공개일
2021년 12월 30일 (30.12.2021) WIPO PCT

(51) 국제특허분류:

H01G 11/86 (2013.01)

H01G 11/52 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01)

H01G 11/62 (2013.01)

H01G 11/28 (2013.01)

C01B 32/907 (2017.01)

H01G 11/50 (2013.01)

C01B 32/977 (2017.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/006341

(22) 국제출원일:

2021년 5월 21일 (21.05.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0077885 2020년 6월 25일 (25.06.2020) KR

(71) 출원인: 제주대학교 산학협력단 (JEJU NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRYACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 63243 제주도 제주시 제주대학로 102, Jeju-do (KR).

(72) 발명자: 김상재 (KIM, Sang-jac); 63246 제주도 제주시 금월길 50 (프로빌아파트 111동 402호, 아라2동), Jeju-do (KR). 카티케이얀케이 (KARTHIKEYAN, K); 63243 제주도 제주시 제주대학로 102 공과대학 4호관 130호, Jeju-do (KR). 파자말라이파르티반 (PAZHANAKAI, Parthiban); 63243 제주도 제주시 산천단동3길 16-4, 404호, Jeju-do (KR).

(74) 대리인: 김진동 (KIM, Jin-dong); 06645 서울시 서초구 서초대로48길 45, 다원빌딩 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

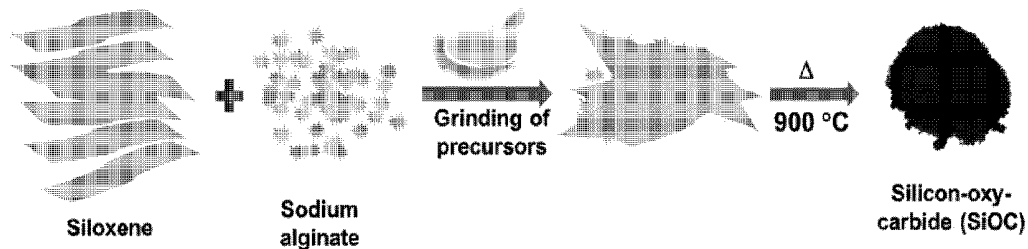
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제21조(3))

(54) Title: SUPERCAPACITOR COMPRISING SILICON-OXY-CARBIDE THIN-FILM LAYER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법



(57) Abstract: Disclosed are a supercapacitor having improved energy density and power density, and a method for manufacturing same. The present invention provides a method for manufacturing a supercapacitor comprising: a reaction step for reacting siloxene and sodium alginate to obtain silicon-oxy-carbide; a slurry preparation step for mixing the silicon-oxy-carbide, a conductive carbon material and a binder to prepare an electrode material slurry; and a thin film layer manufacturing step for coating the electrode material slurry on a substrate and drying same to manufacture a silicon-oxy-carbide thin-film layer.

(57) 요약서: 에너지밀도 및 전력밀도가 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법이 개시된다. 본 발명은 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 반응시켜 실리콘 옥시 카바이드를 얻는 반응 단계; 상기 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 슬러리 제조단계; 및 상기 전극물질 슬러리를 기체 상에 코팅하고 건조하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하는 박막층 제조단계를 포함하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.

WO 2021/261774 A1

명세서

발명의 명칭: 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전력밀도가 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 재생 가능한 에너지원(태양, 풍력 및 기계적 에너지 수집장치)의 빠른 성장으로 일상생활에서 지속 가능한 에너지 저장 기술에 대한 수요가 증가하고 있다.
- [3] 리튬- 및 나트륨-이온 배터리(각각 LIBs 및 SIBs)를 포함하여 사용 가능한 에너지 저장 장치 중에서 슈퍼커패시터는 높은 전력밀도, 중간 에너지 밀도 및 긴 수명주기로 인하여(LIBs 및 SIBs보다) 주목받고 있다.
- [4] 높은 정전용량, 내열성, 높은 전도성, 높은 표면적 및 우수한 전기화학적 안정성을 갖는 새로운 전극재료의 개발은 슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 수 있는 우수한 방법이며, 높은 이온 전도성을 가진 새로운 분리막의 개발을 통해 전기화학 에너지 저장(EES)의 에너지/전력 성능을 향상시키고, 다른 용매와 전해질의 역할을 설명하고, 고 용량 전극을 위한 새로운 나노구조 물질을 개발하기 위해 최근 연구가 진행되고 있다.
- [5] 이에, 본 발명자들은 슈퍼커패시터의 에너지밀도 등을 더욱 향상시키기 위하여 연구를 거듭한 결과, 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 포함함으로써 슈퍼커패시터가 우수한 에너지밀도 및 전력밀도를 나타낼 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 에너지밀도 및 전력밀도가 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공하고 있다.

기술적 해결방법

- [7] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 반응시켜 실리콘 옥시 카바이드를 얻는 반응 단계; 상기 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 슬러리 제조단계; 및 상기 전극물질 슬러리를 기재 상에 코팅하고 건조하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하는 박막층 제조단계;를 포함하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [8] 또한, 상기 실록신(siloxene)은 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.

- [9] 또한, 상기 산은 4°C 이하의 강산인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [10] 또한, 상기 실록신(siloxene) 및 알긴산염의 중량비는 1:5 내지 1:20인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한, 상기 반응 단계는 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 미세분말로 분쇄하는 분쇄 단계; 상기 미세분말을 1 내지 5°C의 가열속도로 가열하여 180 내지 220°C에서 1 내지 5시간 동안 어닐링하는 어닐링 단계; 및 상기 어닐링된 미세분말을 5 내지 20°C의 가열속도로 가열하여 850 내지 950°C에서 4 내지 8시간 동안 열 처리하는 열 처리 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한, 상기 열 처리 단계는 비활성 기체 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [13] 또한, 상기 전극물질 슬러리는 상기 실리콘 옥시 카바이드를 60 내지 96중량%로 함유하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [14] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 회절피크가 20 내지 30°인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [15] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 FT-IR 분석 시 1390 내지 1430cm⁻¹ 및 1600 내지 1700cm⁻¹에서 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [16] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 브루нау어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 표면적이 5.00 내지 6.00m²/g인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [17] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 XPS 분석으로 확인한 O/Si 원자 비율이 1 내지 1.5이고, C/Si 원자 비율이 1.5 내지 2.5인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [18] 또한, 상기 슈퍼커패시터 제조방법은 전극 제조단계 이후에 분리막 배치단계와 전해액 주입단계를 더 포함하고, 상기 전해액은 TEABF₄ 또는 Li₂SO₄를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [19] 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 포함하는 전극물질을 함유하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막 및 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [20] 또한, 상기 슈퍼커패시터는 10 내지 25mJ/cm²의 에너지밀도를 갖고, 5,000 내지 20,000W/kg의 전력밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [21] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 있어, 실리콘 옥시 카바이드 막막층을 포함함으로써 우수한 에너지밀도 및 전력밀도를 나타낼 수 있는

슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 900°C에서 실록신(siloxene) 시트와 알긴산나트륨 생중합체 사이의 탄소열 반응을 통한 실리콘-옥시-카바이드(실리콘 옥시 카바이드) 박막층의 제조 방법을 나타내는 개략도,
- [23] 도 2는 실록신(siloxene), 알기네이트 및 실록신(siloxene)-알기네이트 분말 혼합물의 TGA 곡선,
- [24] 도 3은 탄소열로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 TGA 곡선,
- [25] 도 4는 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 물리화학적 특성을 나타낸 도면으로서, (A)는 실록신(siloxene), 알기네이트-유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 X-선 광전자 분광법(XPS) 측량 스펙트럼, (B)는 실록신(siloxene) 및 실리콘 옥시 카바이드에서 Si(2p) 상태의 비교 XPS 스펙트럼, (C)는 실록신(siloxene), 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드에 존재하는 O(1s) 상태의 비교 XPS 스펙트럼, (D)는 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드에 존재하는 C(1s) 상태의 비교 XPS 스펙트럼,
- [26] 도 5는 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 물리화학적 특성을 나타낸 도면으로서, (A)는 실리콘 옥시 카바이드의 X-선 회절도, (B)는 알기네이트-유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드의 푸리에-변형 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼, (C)는 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 라만 스펙트럼, (D) 내지 (H)는 여러 배율로 얻은 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 고해상도 투과전자현미경 사진, (H)는 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 SAED 패턴, (I) 내지 (L)은 실리콘 옥시 카바이드의 원소 맵으로서, (I)는 오버레이 이미지, (J)는 Si 원자의 원소맵, (K)는 O 원자의 원소맵, (L)은 C 원자의 원소맵,
- [27] 도 6은 실록신(siloxene) 시트, 알기네이트 유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 레이저 라만 스펙트럼,
- [28] 도 7은 실리콘 옥시 카바이드 분말의 N₂ 흡착-탈착 등온선 곡선,
- [29] 도 8은 3전극 전지를 사용하여 1M Li₂SO₄에서 실리콘 옥시 카바이드 전극의 전기화학적 분석을 나타낸 도면으로서, 실리콘 옥시 카바이드 전극의 순환 전압곡선에 있어서, (A)는 -1.0 내지 1.0 V의 작동 전위 윈도우에 따른 순환 전압곡선, (B)는 -1.0 내지 0.0 V의 작동 전위 윈도우에 따른 순환 전압곡선, (C)는 0.0 내지 1.0 V의 작동 전위 윈도우에 따른 순환 전압곡선, (D)는 100 mVs⁻¹의 스캔속도에 따른 순환 전압곡선, (E)는 실리콘 옥시 카바이드 전극의 나이퀴스트 플롯, (F)는 실리콘 옥시 카바이드 전극의 충전-방전(CD) 프로파일,
- [30] 도 9는 1M Li₂SO₄ 및 1M TEABF₄ 전해질을 사용한 실리콘 옥시 카바이드 대칭형 슈퍼커패시터(대칭 슈퍼커패시터)의 전기화학적 분석을 나타낸 도면으로서, 0.0 내지 2.0V의 상이한 동작 전압에서 (A)는 100mV s⁻¹의 스캔 속도에서 1M Li₂SO₄의 순환 전압곡선, (B) 및 (C)는 5 내지 500mVs⁻¹의 스캔속도에서 1M Li₂SO₄의 순환 전압곡선, (D)는 1M Li₂SO₄에서 실리콘 옥시

카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량에 대한 스캔속도의 영향, (E)는 200mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 순환 전압곡선 (F) 및 (G)는 5 내지 $1,000\text{mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도에서 1M TEABF_4 및 1M TEABF_4 를 이용한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 순환 전압곡선, (H)는 1M TEABF_4 에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량에 대한 스캔 속도의 영향, (I) 및 (J)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 나이퀴스트 플롯, (K)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 보드 위상 각 플롯, (L)은 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 인가된 주파수의 함수로 주어진 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량,

- [31] 도 10은 200mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 순환 전압전류법(CV) 스캔을 이용하여 기록된 상이한 작동 전위 윈도우에 대한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량,
- [32] 도 11은 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 전기화학적 분석을 나타낸 도면으로서, (A) 및 (B)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 0.5 내지 10mA 의 인가 전류에 따른 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 정전류 CD 프로파일, (C)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 및 1M TEABF_4 에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량에 표시된 방전 전류의 영향, (D) 및 (E)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 또는 1M TEABF_4 에서 5,000회 이상의 연속 충전-방전 사이클로 표시된 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 순환 안정성, (F)는 1M TEABF_4 를 사용하여 나타낸 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 속도 능력,
- [33] 도 12 (A)는 실리콘 옥시 카바이드의 전계-방출 주사 전자 현미경 사진, (B)는 전기화학 시험 전에 실리콘 옥시 카바이드 전극의 오버레이 이미지, (C)는 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 Si 원자의 원소 분포측정 이미지, (D)는 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 O 원자의 원소 분포측정 이미지, (E)는 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 C 원자의 원소 분포측정 이미지, (F)는 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 F 원자의 분포측정 이미지,
- [34] 도 13 (A)는 실리콘 옥시 카바이드의 전계-방출 주사 전자 현미경 사진, (B)는 전기화학 시험 전에 실리콘 옥시 카바이드 전극의 오버레이 이미지, (C)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 Si 원자의 원소 분포측정 이미지, (D)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 O 원자의 원소 분포측정 이미지, (E)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 C 원자의 원소 분포측정 이미지, (F)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 S 원자의 원소 분포측정 이미지, (G)는 $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$ 에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 F 원자의 원소 분포측정 이미지,
- [35] 도 14 (A)는 실리콘 옥시 카바이드의 전계-방출 주사전자현미경 사진, (B)는

전기화학 시험 전에 실리콘 옥시 카바이드 전극의 오버레이 이미지, (C)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 Si 원자의 원소 분포측정 이미지, (D)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 O 원자의 원소 분포측정 이미지, (E)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 C 원자의 원소 분포측정 이미지, (F)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 N 원자의 원소 분포측정 이미지, (G)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 B 원자의 원소 분포측정 이미지, (H)는 1M TEABF₄에서 주기적 시험 후 실리콘 옥시 카바이드 전극에 존재하는 F 원자의 원소 분포측정 이미지,

[36] 도 15는 1M Li₂SO₄ 전해질을 사용한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 라곤 플롯,

[37] 도 16 (A)는 TEABF₄에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 라곤 플롯, (B)는 TEABF₄의 완전 충전된 실리콘 옥시 카바이드를 사용하여 전원을 공급한 다기능 전자 디스플레이를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

[38] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[39]

[40] 본 발명자들은 종래 슈퍼커패시터의 정전용량 등을 향상시키기 위하여 실록신(siloxene)을 포함하는 슈퍼커패시터에 대하여 특허를 출원한 바 있으며(한국등록특허 제10-2053782호), 상기 선행분헌에 기재된 내용들은 모두 본 발명에서 참고가 될 수 있다.

[41] 또한, 본 발명자들은 슈퍼커패시터의 에너지밀도 등을 더욱 향상시키기 위하여 연구를 거듭한 결과, 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 포함함으로써 슈퍼커패시터가 우수한 에너지밀도 및 전력밀도를 나타낼 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

[42] 따라서, 본 발명은 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 반응시켜 실리콘 옥시 카바이드를 얻는 반응 단계; 상기 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 슬러리 제조단계; 및 상기 전극물질 슬러리를 기재 상에 코팅하고 건조하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하는 박막층 제조단계;를 포함하는 슈퍼커패시터 제조방법에 관한 것이다.

- [43] 이하 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 제조방법을 자세히 설명한다.
- [44] 상기 반응단계는 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 반응시켜 실리콘 옥시 카바이드를 얻는 단계이다.
- [45] 상기 실록신(siloxene)은 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 제조될 수 있으며, 상기 산은 4°C 이하의 강산일 수 있으며, 바람직하게는 염산일 수 있다. 또한, 상기 염산 하에서 격렬하게 혼합하면서 0 내지 2°C의 온도를 유지하며 반응이 진행되는 것이 반응을 효율적으로 진행하고 원하는 형태의 실록신(siloxene)을 얻는 데 유리하다.
- [46] 상기 실록신(siloxene)의 제조는 40 내지 96 시간 동안 진행될 수 있고, 바람직하게는 60 내지 80 시간 동안 진행될 수 있으며, 상기 시간 범위 내에서의 반응이 효율적이면서도 비교적 완전하게 진행될 수 있고, 상기 시간 범위를 벗어나면 반응이 완전하지 않아 원하는 실록신(siloxene)을 제조하기 어려울 수 있다.
- [47] 상기 실록신(siloxene)의 제조는 칼슘실리사이드의 검은 색이 실록신(siloxene)의 노란색으로 변하면서 반응의 진행 정도를 확인할 수 있으며, 반응 진행이 완료된 후에는 물과 초음파로 세척한 후 물과 분리한 후에 건조하는 방법(실록신(siloxene)건조단계)으로 회수될 수 있다. 이때, 세척 과정에서 초음파는 15 내지 25 kHz에서 진행될 수 있다. 또한, 상기 건조(실록신(siloxene)건조단계)는 60 내지 90°C의 건조온도에서 6 내지 20 시간 동안 진행될 수 있으며, 이러한 경우 반응 잔여물의 제거와 함께 실록신(siloxene)이 손상되지 않도록 효율적으로 건조를 진행할 수 있다.
- [48] 상기 반응 단계에서 상기 실록신(siloxene) 및 알긴산염의 중량비는 1:5 내지 1:20일 수 있고, 바람직하게는 1:10 내지 1:15일 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우 실리콘 옥시 카바이드의 제조가 어려울 수 있으며, 본 발명에서 상기 알긴산염은 알긴산나트륨, 알긴산칼륨, 알긴산마그네슘, 알긴산트리에탄올아민 또는 알긴산 프로필렌글리콜일 수 있고, 바람직하게는 알긴산나트륨일 수 있다.
- [49] 또한, 상기 반응 단계는 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 미세분말로 분쇄하는 분쇄 단계; 상기 미세분말을 1 내지 5°C의 가열속도로 가열하여 180 내지 220°C에서 1 내지 5시간 동안 어닐링하는 어닐링 단계; 및 상기 어닐링된 미세분말을 5 내지 20°C의 가열속도로 가열하여 850 내지 950°C에서 4 내지 8시간 동안 열 처리하는 열 처리 단계;를 포함할 수 있다.
- [50] 상기 분쇄 단계는 실록신(siloxene) 및 알긴산염이 혼합되도록 미세한 분말로 분쇄하는 단계이며, 상기 어닐링 단계는 실록신(siloxene) 및 알긴산염의 내부 구조 속에 남아 있는 열 이력 및 기공에 의한 영향을 제거하기 단계로, 분쇄된 미세분말을 1 내지 5°C의 가열속도로 가열하여 180 내지 220°C에서 1 내지 5시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3°C의 가열속도로 가열하여 190 내지 210°C에서 1 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [51] 상기 열 처리 단계는 실록신(siloxene)의 가장자리에 부착된 관능기를 제거하고

생중합체를 탄화시켜 실리콘 옥시 카바이드를 제조하기 위한 단계로서, 5 내지 20°C의 가열속도로 가열하여 850 내지 950°C에서 4 내지 8시간 동안 열 처리할 수 있고, 바람직하게는 5 내지 15°C의 가열속도로 가열하여 880 내지 920°C에서 5 내지 7시간 동안 열 처리할 수 있다. 열 처리 시 상기 온도 및 시간 조건을 벗어나는 경우, 실록신(siloxene)의 가장자리에 부착된 관능기의 제거가 용이하지 않고, 탄화가 일어나지 않아 실리콘 옥시 카바이드의 제조가 용이하지 않을 수 있다.

- [52] 상기 열 처리 단계는 비활성 기체 분위기 속에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 아르곤(Ar) 기체 분위기 속에서 수행될 수 있다.
- [53] 본 발명에서 상기 슬러리 제조 단계는 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 단계로서, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 위에서 설명한 방법으로 제조된 실리콘 옥시 카바이드가 사용될 수 있으며, 상기 실리콘 옥시 카바이드의 특성은 아래에서 상세하게 설명한다.
- [54] 상기 전도성 탄소재료는 카본블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 바인더는 PVDF(Polyvinylidene Fluoride), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PVA(Polyvinyl Alcohol) 및 SBR(Styrene Butadiene)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [55] 상기 전극물질 슬러리는 상기 실리콘 옥시 카바이드를 60 내지 96 중량%로 함유할 수 있고, 바람직하게 상기 전극물질 슬러리는 상기 실리콘 옥시 카바이드 70 내지 96 중량%, 상기 전도성 탄소재료 2 내지 15 중량% 및 상기 바인더 2 내지 15 중량%를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게 더 구체적으로 상기 전극물질 슬러리는 상기 실리콘 옥시 카바이드 86 내지 94 중량%, 상기 전도성 탄소재료 3 내지 7 중량%, 상기 바인더 3 내지 7 중량%를 포함할 수 있고, 상기 범위 내에서 슈퍼커패시터의 안정성 성능과 용량 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [56] 본 발명에서 상기 박막층 제조단계는 전극물질 슬러리를 기재 상에 코팅하고 건조하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하는 단계이다.
- [57] 상기 박막층 제조단계는 60 내지 90 °C의 건조온도에서 6 내지 20 시간 동안 진행될 수 있고, 75 내지 85 °C의 건조온도에서 10 내지 16 시간 동안 진행될 수 있으며, 이러한 경우 실리콘 옥시 카바이드의 특성은 유지되면서 슈퍼커패시터의 전극에 요구되는 강도 등의 특성을 갖도록 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조할 수 있으며, 상기 실리콘 옥시 카바이드 박막층은 슈퍼커패시터의 전극으로 사용될 수 있다.
- [58] 상기 슈퍼커패시터의 제조방법은, 상기 박막층 제조하는 과정 이후에 분리막 배치단계와 전해액 주입단계를 더 포함할 수 있으며, 이때, 상기 분리막과 상기 전해액은 통상 슈퍼커패시터에 적용되는 것이라면 적용될 수 있으며, 예를 들어 상기 전해액으로는 TEABF₄ 또는 Li₂SO₄가 포함될 수 있다.
- [59] 본 발명에서 상기 실리콘 옥시 카바이드는 아래와 같은 특성을 가질 수 있다. 상기 실리콘 옥시 카바이드는 회절피크가 20 내지 30°일 수 있고,

FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석 시 1390 내지 1430cm⁻¹ 및 1600 내지 1700cm⁻¹에서 피크를 가질 수 있고, 바람직하게는 1400 내지 1420 cm⁻¹ 및 1640 내지 1670cm⁻¹에서 피크를 가질 수 있다.

- [60] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 브루нау어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 표면적이 5.00 내지 6.00m²/g일 수 있고, 바람직하게는 5.40 내지 5.80m²/g일 수 있다.
- [61] 다양한 방법으로 제조될 수 있는 실리콘 옥시 카바이드에서 그 반응의 조건이나 방법에 따라 달리질 수 있는 특성 중에서 하나로, 본 발명의 실리콘 옥시 카바이드의 특징을 보여준다.
- [62] 또한, 본 발명에서 상기 실리콘 옥시 카바이드는 XPS 분석으로 확인한 O/Si 원자 비율은 1 내지 1.5일 수 있고, 바람직하게는 1.2 내지 1.4일 수 있으며, C/Si 원자 비율은 1.5 내지 2.5일 수 있고, 바람직하게는 1.9 내지 2.2일 수 있으며, 이를 통해 Si(규소), O(산소) 및 C(탄소)가 상기 실리콘 옥시 카바이드 박막층 내에 균질하게 분포된 것을 알 수 있다.
- [63] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 포함하는 전극물질을 함유하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막 및 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터가 개시된다.
- [64] 본 발명에서 상기 실리콘 옥시 카바이드는 아래와 같은 특성을 가질 수 있다. 상기 실리콘 옥시 카바이드는 회절피크가 20 내지 30°일 수 있고, FT-IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석 시 1390 내지 1430cm⁻¹ 및 1600 내지 1700cm⁻¹에서 피크를 가질 수 있고, 바람직하게는 1400 내지 1420 cm⁻¹ 및 1640 내지 1670cm⁻¹에서 피크를 가질 수 있다.
- [65] 또한, 상기 실리콘 옥시 카바이드는 브루нау어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 표면적이 5.00 내지 6.00m²/g일 수 있고, 바람직하게는 5.40 내지 5.80m²/g일 수 있다.
- [66] 다양한 방법으로 제조될 수 있는 실리콘 옥시 카바이드에서 그 반응의 조건이나 방법에 따라 달리질 수 있는 특성 중에서 하나로, 본 발명의 실리콘 옥시 카바이드의 특징을 보여준다.
- [67] 본 발명에 따른 상기 실리콘 옥시 카바이드를 전극물질로 적용하면, 안정성과 정전용량 등에서 우수한 성능을 제공할 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 상기 슈퍼커패시터는 10 내지 25mJ/cm²의 에너지밀도를 가질 수 있고, 바람직하게는 12 내지 22mJ/cm²의 에너지밀도를 가질 수 있으며, 5,000 내지 20,000W/kg의 전력밀도를 가질 수 있고, 바람직하게는 6,000 내지 18,000W/kg의 전력밀도를 가질 수 있다. 이는 기존의 전극으로 사용되던 실록신(siloxene), SiC 나노와이어, 실리콘 나노트리즈 등과 같은 다른 실리콘 기반의 대칭 슈퍼 커패시터 장치와 비교해서 훨씬 높은 값이다.
- [69] 본 발명의 실험 결과에서, 본 발명의 발명자들은 실리콘 옥시 카바이드의 슈퍼

커패시터적인 특징을 자세히 조사하였으며, 2.0V 또는 3.0 V의 넓은 전압 범위에서 응용 가능한 실리콘 옥시 카바이드 기반의 대칭 슈퍼 커패시터의 특징을 확인했다.

[70] 또한, 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼 커패시터 장치는 5,000회 넘는 충전-방전 사이클 후에도 정전 용량의 약 86% 이상이 유지되는 훌륭한 순환 안정성을 보여주었으며, 이러한 본 발명의 실험 결과는 본 발명의 전극물질이 슈퍼커패시터에 적용되었을 때 높은 에너지 밀도와 우수한 정전용량비, 그리고 우수한 주기적 안정성을 갖는 것으로, 슈퍼커패시터의 특성을 향상시키는 재료로써 그 활용도가 크다는 점을 보여준다.

[71] 본 발명에서 정전용량은 하기 수학식 1 및 2에 따라 계산되었다.

[72] [수학식 1]

$$[73] \quad C = \int I dv / (S \times M \times \Delta V)$$

[74] [수학식 2]

$$[75] \quad C = (I \times T_d) / (M \times \Delta V)$$

[76] 상기 수학식 1 및 2에서,

[77] C는 정전용량($F g^{-1}$), I는 방전 전류(A), T_d 는 방전에 필요한 시간(초), M은 전기활성 물질의 질량(g), s는 스캔속도($mV s^{-1}$), ΔV 는 전위 윈도우(V)이다.

[78] 본 발명에서 에너지 밀도 및 전력밀도는 하기 수학식 3 및 4에 따라 계산되었다.

[79] [수학식 3]

$$[80] \quad E = [C \times \Delta V^2] / 2$$

[81] [수학식 4]

$$[82] \quad P = E / T_d$$

[83] 상기 수학식 3 및 4에서 E 및 P는 슈퍼커패시터 장치의 에너지 및 전력밀도, C는 정전용량, ΔV 는 전위 윈도우, T_d 는 방전 시간(초)이다.

[84] 본 발명에서 주파수와 관련하여 장치의 정전용량은 하기 수학식 5에 따라 EIS 분석을 이용하여 계산되었다.

[85] [수학식 5]

$$[86] \quad C = 1/2\pi f z$$

[87] 상기 수학식 5에서, C는 장치의 정전용량, f는 적용된 주파수, z는 임피던스의 가상 플롯이다.

[88]

[89] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.

[90]

[91] 재료 및 실험방법

[92] 칼슘 실리사이드($CaSi_2$) 전구체는 일본 코준도 화학연구소에서 구입하였다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 한국의 시그마 알드리히사에서 구입하였다. 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트($TEABF_4$)는 한국의 알파 아에사 케미칼스(Alfa Aesar Chemicals)에서 구입하였다. 염산(HCl),

카본블랙, 아세토니트릴 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)은 대한민국 대정화학(주)에서 구입하였다. 초음파 조사는 직접 침지 티타늄 혼(horn)을 사용하여 VCX 750 초음파기(Sonics and Materials, Inc, USA, 20 kHz, 750 W)에서 수행되었다.

- [93] 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 상 및 결정도는 Cu-K α 방사선($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 갖는 X-선 회절계 시스템(Empyrean)을 사용하여 결정되었다. 제조된 실리콘 옥시 카바이드의 표면적 분석은 KBSI 전주센터의 UPA-150, ASAP2010, AutoporeIV를 사용하여 측정되었다. 실록신(siloxene), 알기네이트 유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드의 관능기는 FT-IR 분광법(Thermo 슈퍼커패시터 Scientific FT-IR 분광계(Nicolet 6700))을 이용하여 조사되었다. 라만 스펙트럼은 LabRam HR Evolution 라만 분광계(Horiba Jobin-Yvon, France)를 사용하여 얻어졌다. 실록신(siloxene), 알기네이트 유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드에서 원소의 화학적 상태는 X-선 광전자 분광계(E슈퍼커패시터 A-2000, VG Microtech Ltd.)를 사용하여 분석되었다. 표면 형태 및 원소 분포측정 분석은 고해상도 투과전자현미경(JEM-2011, JEOL)을 사용하여 조사되었다.

[94]

[95] 실시예

[96] **1. 실리콘 옥시 카바이드(실리콘 옥시 카바이드) 제조**

- [97] 차가운 염산을 사용하여 CaSi₂의 토포케미컬 반응을 통해 실록신(siloxene)을 제조하였다. 간략하게 설명하면, 잘 갈린 CaSi₂ 파우더 1g을 0 °C에서 격렬하게 저으면서 HCL에 나홀 동안 침지시켰다. 검정 색의 CaSi₂에서 노랑 녹색으로 색 변화가 나타나고, 이는 HCL에 Ca가 느리게 용해되는 것을 보여준다. 반응이 끝난 후에, 녹색의 실록신(siloxene)을 아세톤과 물을 이용한 원심 분리 과정을 통해 분리하였다. 이렇게 분리된 가루는 물 100 mL에 담근 후, 한 시간 동안 초음파 처리를 진행하였다. 이후, 녹색의 실록신(siloxene)은 원심 분리의 방법으로 분리되었고, 80 °C에 12시간 동안 건조하였다.

- [98] 상기 실록신(siloxene) 0.4g 및 알긴산나트륨 5g을 미세분말로 분쇄하고 2°C의 가열속도로 200°C에서 2시간 동안 어닐링하였다. 이어서, 온도를 10 °C의 속도로 900°C로 증가시키고 Ar 분위기에서 6시간 동안 열 처리 하여한 후 실온으로 냉각하여 실리콘 옥시 카바이드를 제조하였다.

[99]

[100] **2. 실리콘 옥시 카바이드 박막층(작업 전극) 제조**

- [101] 마노 절구를 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산된 5중량% 카본블랙, 5중량% 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 90중량% 실리콘 옥시 카바이드를 분쇄하여 균질한 슬러리를 제조하였고, 상기 균질한 슬러리를 닥터 블레이드를 통해 알루미늄(Al) 기재(알루미늄 호일) 상에 코팅하여 균일한 전극 두께를 확보하였고, 이어서, 코팅된 슬러리를 80°C의 진공 오븐에서 건조시켜 용매를 증발시켰다. 건조 후, 실리콘 옥시 카바이드 전극-코팅된 알루미늄

호일을 롤링프레스기(WCRP-1015G)상에서 가압하고 전극을 코인 전지의 제조를 위해 직경 14 mm의 원형으로 절단하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하였다.

[102] 또한, 3 전극 시험을 위하여 알루미늄 호일 대신 스테인리스강 기판(1x1 cm²)을 사용하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하였다.

[103]

[104] **3. 코인 전지형 대칭 슈퍼커패시터 장치의 제조**

[105] 실리콘 옥시 카바이드 기반의 대칭 슈퍼커패시터 장치는 실리콘 옥시 카바이드 박막층(알루미늄 호일 사용)을 셀가이드 막으로 분리된 전극으로 사용하고, 1M TEABF₄을 전해액으로 사용하여 코인-셀(CR2032)로 제작되었다. 제작된 장치는 전 기 코인 전자 압착(crimping) 및 분해기계(Electric Coin Cell Crimping and Disassembling Machine (MTI Korea))를 사용하여 압착되었다. 전해액과 코인 셀 장치 제작은 1 ppm의 습도와 공기보다 낮은 글러브 박스 안에서 실행되었다.

[106] 또한, 전해액으로 1M Li₂SO₄를 사용하고, 스테인리스강 기판(1x1 cm²)을 사용한 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 사용하여 코인 전지형 대칭 슈퍼커패시터 장치를 제조하였다.

[107] 다양한 스캔 속도에서의 순환 전압 전류(CV), 전자 화학 임피던스 분광 데이터(EIS) 분석(0.01 Hz 내지 100 kHz의 주파수와 10 mV 진폭), 그리고 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터 장치를 위한 다른 전류 폭에서 정전류식 충전 및 방전(CD) 측정과 같은 전기 화학 측정은 Autolab PGSTAT302N 전자 화학 단말기를 사용하여 수행되었다.

[108]

[109] **실험결과**

[110] 도 1은 고온에서 탄소열 반응을 이용한 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 제조를 보여준다. 실리콘 옥시 카바이드/탄소 세라믹의 제조를 위한 규소 및 탄소 전구체로서 실록신(siloxene)(CaSi₂로부터 칼슘의 토포케미칼 탈삽입(de-intercalation)을 통해 제조됨) 및 알긴산 나트륨을 사용하였다. 실록신(siloxene) 시트와 알긴산 나트륨을 혼합하고 900°C에서 가열하여 흑색 실리콘 옥시 카바이드 세라믹을 생성하였다. 실리콘 옥시 카바이드의 형성 메커니즘을 이해하기 위해, 도 2에 도시된 바와 같이, 실록신(siloxene), 알기네이트(알긴산 나트륨)와 실록신(siloxene) 및 알기네이트(알긴산 나트륨) 분말의 혼합물에 대해 열중량 분석(TGA)을 수행하였다. 실록신(siloxene)의 TGA 서모그램(도 2)은 최대 900°C의 높은 열 안정성을 나타낸다. 대조적으로, 알기네이트(알긴산 나트륨)의 서모그램은 (i) 220°C에서 OH⁻ 및 CO⁻ 기의 제거, (ii) 270°C에서 시작하는 탄화 및 (iii) 900°C에서 알기네이트의 탄소로의 완전한 전환의 3단계를 특징으로 한다. 실록신(siloxene)과 알기네이트(알긴산 나트륨)의 혼합물을 함유하는 분말의 서모그램은 잔류 중량 퍼센트가 더 높다는 점을 제외하고는 노출된(bare) 알기네이트(알긴산 나트륨)와 유사하였다. 제조된

실리콘 옥시 카바이드 분말은 900°C까지 열적으로 안정하였다(도 3 참조). 탄소열적으로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 분말은 원소 분포측정(mapping) 분석과 함께 X-선 광전자 분광법, X-선 회절, 푸리에 변환 적외선 분광법, 라만 분광법 및 고해상도 투과전자현미경을 사용하여 특성화되었다.

- [111] 도 4A는 실록신(siloxene), 알기네이트-유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 X-선 광전자 분광법(XPS) 측량 스펙트럼을 보여준다. 실리콘 옥시 카바이드의 XPS 스펙트럼에서 각각 103, 530 및 284 eV에서 Si, O 및 C에 상응하는 피크의 존재는 실록신(siloxene) 및 알기네이트가 실리콘 옥시 카바이드 나노구조로 탄소열 변환하는 것을 나타낸다. 제조된 실리콘 옥시 카바이드에서 원소의 화학적 상태를 설명하기 위해, Si, O, C의 코어-레벨 스펙트럼을 도 4(B-D)에 표시된 것처럼 원시 실록신(siloxene)과 알기네이트-유래 탄소에서 얻은 것과 비교하였다. 도 4B에서 노출된 실록신(siloxene) 시트와 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 Si(2p) 상태를 비교하면, 탄소열 반응 후에 Si의 화학적 상태가 변했음을 보여준다. 실록신(siloxene)의 Si(2p) 스펙트럼(도 4B, 하단)은 99 및 103 eV에서 2개의 피크를 포함하며, 이는 각각 실록신(siloxene)의 Si-Si 결합 및 산소화/수소화 기능에 해당한다. 흥미롭게도, 실록신(siloxene)의 실리콘 옥시 카바이드 박막층으로의 탄소열 반응 및 전환은 Si의 결합 환경을 크게 변화시키는 것으로 나타났다. 실리콘 옥시 카바이드 박막층에서 Si, O 및 C 사이에 새로운 결합이 발생하면 실리콘 옥시 카바이드에서 발견된 것과 유사한 Si(2p) 상태가 된다. 탄소열 반응 후, 99eV에서 XPS 피크로 표시되는 Si-Si 결합의 소멸은 실록신(siloxene)에서 실리센-삼입된 기가 실리콘 옥시 카바이드에서 O-Si-O-C 기로 변환됨을 나타낸다. 탄소열적으로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 Si(2p) 스펙트럼(도 4B의 상부에 도시됨)은 4개의 상이한 화학적 상태, 즉 각각 102.7, 101.8, 101.05 및 103.45 eV에서 피크로 표시된 SiO_3C , SiO_2C_2 , SiOC_3 및 SiO_x 의 존재를 나타낸다. 노출된 실록신(siloxene), 원시 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 O(1s) 스펙트럼을 자세히 조사하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 산소결합 수준의 변화를 평가하였다. 실록신(siloxene) 시트의 O(1s) 스펙트럼(도 4C, 하단)에는 각각 Si-O₂ 및 Si-O_x 상태에 해당하는 532.5 및 533.5 eV에서 2개의 피크가 포함되어 있다. 알기네이트-유래 탄소의 O(1s) 스펙트럼 중 532.7 및 533.8 eV에서의 피크(도 2C, 중간)는 각각 C-OH 및 C=O 기의 존재를 나타냈다. 도 4C(위)에서 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 O(1s) 스펙트럼은 탄소열 반응 동안 중대한 변화가 발생했음을 보여준다. 532.5, 533.7 및 534.85 eV에서의 피크는 각각 C=O, Si-O₂ 및 Si-O_x 기의 형성을 나타내며, 이는 실록신(siloxene)이 실리콘 옥시 카바이드 박막층으로 전환됨을 시사한다. 원시 탄소의 C(1s) 스펙트럼(도 4D, 하단)은 각각 284.5, 285.2 및 290.5 eV에서 C-C, C=C 및 C-O 결합에 해당하는 피크를 포함한다. 반대로, 실리콘 옥시 카바이드의 C(1s) 스펙트럼(도 4(D), 상단)은 C-Si, C-C, C=C 및 C-O 기의 존재를 나타내는 283.76, 284.47, 285.06 및 288.74 eV에서 피크를 포함한다. 이 분석에 의해 또한

실록신(siloxene)과 알기네이트 분말 사이의 탄소열 반응을 통해 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 형성을 확인하였다. 탄소열로 제조된 실리콘 옥시 카바이드의 원자 조성은 22.85:29.22:47.93 (Si:O:C)이다.

- [112] 도 5A는 탄소열로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 X-선 회절도(diffractogram)를 나타낸다. 약 20 내지 30°의 넓은 회절피크의 존재는 비정질 실리콘 옥시 카바이드 분말의 형성을 나타낸다. 실리콘 옥시 카바이드 분말의 비정질 특성은 실리콘 옥시 카바이드의 무질서한 탄소상으로부터 유래하며; 회절도는 폴리페닐세스퀴실록산의 열분해와 테트라에틸 오르토실리케이트의 하소를 통해 제조된 실리콘 옥시 카바이드의 회절도와 거의 일치한다. 도 5B는 노출된 실록신(siloxene), 알기네이트-유래 탄소 및 실리콘 옥시 카바이드의 푸리에-변형 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼을 비교한다. 노출된 실록신(siloxene)의 스펙트럼은 (Si-Si), (Si-H), (Si-O-Si), (Si-OH) 및 $(OSi_2 \equiv Si-H)$ 진동에 각각 해당하는 452, 867, 1,034, 1,639, 및 $2,140\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 갖는다. 이러한 작용기는 $CaSi_2$ 로부터 칼슘의 토포케미칼 제거를 통한 카우츠키(Kautsky)-형 실록신(siloxene)의 형성을 나타낸다. 원시 탄소의 FT-IR 스펙트럼(알기네이트의 열분해로부터 유도됨)은 $1,014\text{ cm}^{-1}$ 에서 약한 밴드를 포함하며, 이것은 카르보닐기(C=O)의 존재에 기인할 수 있다. 실리콘 옥시 카바이드의 FT-IR 스펙트럼은 실록신(siloxene) 및 탄소의 FT-IR 스펙트럼과 상당히 상이하다. (i) 실록신(siloxene)의 Si-H, Si-OH 및 $OSi_2 \equiv Si-H$ 기에 해당하는 진동 밴드는 실리콘 옥시 카바이드의 FT-IR 스펙트럼에서 부재하였다. (ii) 실리콘 옥시 카바이드의 Si-Si 밴드의 강도는 노출된 실록산의 강도보다 현저히 낮았다. (iii) 실리콘 옥시 카바이드의 스펙트럼은 실리콘 옥시 카바이드의 (Si-OC) 및 (C=O)에 해당하는 $1,409$ 및 $1,655\text{ cm}^{-1}$ 에서 2개의 새로운 밴드를 포함하였다. 이들 변화는 탄소열 반응을 통해 실리콘 옥시 카바이드의 형성을 추가로 확인한다.
- [113] 도 5C에서 실리콘 옥시 카바이드 분말의 라만 스펙트럼은 376, 590, 962, 1,345 및 $1,568\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크를 갖는다. 376 및 590 cm^{-1} 에서 관찰된 밴드는 실리콘 옥시 카바이드의 $Si-O_x$ 결합에서 유래한다. 962 cm^{-1} 의 대역은 Si-O의 LO 모드와 관련이 있다. 1,345 및 $1,570\text{ cm}^{-1}$ 의 밴드는 실리콘 옥시 카바이드에서 탄소의 D 및 G 밴드에 각각 해당한다.
- [114] 실리콘 옥시 카바이드, 실록신(siloxene) 시트 및 알기네이트-유래 탄소의 라만 스펙트럼은 도 6에서 비교된다. 도 5(D-H)은 실리콘 옥시 카바이드 분말의 고해상도 투과전자 분광법(HR-TEM) 현미경 사진을 나타내며, 불규칙한 측면 치수를 가진 박막층 같은 구조가 존재함을 보여준다. 도 5G의 현미경 사진은 고온 반응의 부작용일 수 있는 실리콘 옥시 카바이드의 구겨진 모서리를 보여준다. 도 5G의 삽도는 실리콘 옥시 카바이드의 선택된 영역 전자회절(SAED) 패턴을 묘사하며, 이는 실리콘 옥시 카바이드 박막층의 비정질 특성을 나타내는 특징적인 할로 패턴을 보여준다. 실리콘 옥시 카바이드에서 Si,

O 및 C 원자의 분포를 이해하기 위해 HR-TEM 현미경 사진을 획득하는 동안 원소 분포측정을 수행하고(도 5H), 이들 분포측정은 각각 도 5(I-K)에 나타나 있다. C, O 및 Si 원자는 박막층-형 시트 전체에 균질하게 분포되어 있어 실록신(siloxene)의 실리콘 옥시 카바이드 로의 분자-수준 변형을 시사한다. 도 7는 실리콘 옥시 카바이드의 N_2 흡착-탈착 등온선이 전형적인 타입 II 등온선에 거의 근접하여 저압에서 거대 다공성 표면에 단층 형성을 나타낸다. 제조된 실리콘 옥시 카바이드 샘플의 브루나우어-에메트-텔러 (BET; Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 $5.64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이었고, 이는 열분해된 폴리메틸페닐 실세스퀴옥산(각각 1.8 및 $4.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)으로부터 유도된 실리콘 옥시 카바이드의 표면적에 필적한다.

- [115] 개별 실리콘 옥시 카바이드 전극의 전하 저장능력을 조사하기 위해, Li_2SO_4 전해질을 사용하여 3개의 전극 분석을 수행하고 이들 도 8에 제공하였다. 도 8A는 -1.0 내지 +1.0V의 다양한 스캔속도($5\sim 100 \text{ mVs}^{-1}$)에서 실리콘 옥시 카바이드 전극에 대해 획득한 순환 전압곡선을 나타낸다. 생성된 전압곡선의 직사각형 모양은 실리콘 옥시 카바이드 전극의 용량성 또는 유사 용량성 특성을 나타내는 A형 거동과 일치한다. 따라서, 실리콘 옥시 카바이드 전극에서의 전하저장 메커니즘은 실리콘 옥시 카바이드의 탄소 성분으로부터의 이중층 정전용량과 Si-Si 및/또는 Si-O 성분으로부터의 삽입(intercalation) 정전용량의 조합에 기인할 수 있다. 또한, 임의의 전압곡선에서 산화환원 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 실리콘 옥시 카바이드 전극에서 패러데이 공정이 없음을 나타낸다. 도 8(B 및 C)은 각각 양의 전압 및 음의 전압 영역에서 실리콘 옥시 카바이드 전극의 이상적인 분극 특성을 보여주며, 이 두 전극 모두 전형적인 직사각형 전압곡선을 제공한다. 도 8D에 제공된 주기적인 전압곡선은 실리콘 옥시 카바이드 전극이 전기화학에너지 저장(electrochemical energy storage, EES) 장치에서 양극(positrode)과 음극(negatrode)으로서 기능할 수 있다는 것을 나타낸다. EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 측정은 실리콘 옥시 카바이드 전극으로 수행되어 전극 표면에서의 용량성 특성 및 기본적인 전하전달 모드를 설명하였다. 도 8E는 실리콘 옥시 카바이드 전극으로 얻어진 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 보여주며 추가 와버그(Warburg) 임피던스를 가진 용액저항($R_s 2.488\Omega$)과 전하이동 저항($R_{ct} 1.19\Omega$)의 존재를 나타낸다. 저주파 영역에서 관찰되는 와버그 라인은 임피던스의 가상 축에 더 가깝고 실리콘 옥시 카바이드 전극의 용량 특성을 나타낸다. 도 8F는 1.0~25.0 mA의 다양한 전류범위에서 기록된 -1.0 ~ +1.0 V의 실리콘 옥시 카바이드 전극의 정전류식 충전 및 방전(CD) 프로파일을 제공한다. CD 프로파일의 모양은 도 8A와 잘 일치하는 고원 영역이 없는 준 삼각형이며 관찰된 정전용량은 이중층 형성과 유사 정전용량의 조합으로 인한 것임을 나타낸다.

- [116] 일반적으로, 2전극 구성을 이용하는 전기화학적 연구는 슈퍼커패시터의 성능평가 및 전극 특성을 장치 특성과 구별하기에 매우 적합하다. 여기서, 2개의

이상적인 실리콘 옥시 카바이드 전극을 사용하는 대칭 슈퍼커패시터 장치는 다음의 2 전극을 사용하여 제조되었다: (i) 수성 Li_2SO_4 (비이커-형 전지) 또는 (ii) 유기 TEABF_4 (CR2032 코인형 전지).

- [117] 상기 3전극 분석에 기초하여, 이들 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터 장치는 Li_2SO_4 전해질에서 2.0V의 작동 전압 윈도우(OVW) 내에서 동작할 수 있는 것으로 간주되는 반면, TEABF_4 전해질은 OVW를 3.0V로 확장시켰다.
- [118] 도 9(A-D)는 Li_2SO_4 전해질에서 수득된 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 나타낸다. 도 9A의 순환 전압곡선은 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터가 Li_2SO_4 의 중성 특성으로 인해 가스발생의 징후 없이 2.0V의 OVW 내에서 작동할 수 있음을 보여준다(산성 및 염기성 전해질은 제한된 OVW를 갖는 경향이 있음).
- [119] 도 9B 및 9C는 다양한 스캔 속도(5 내지 500 mVs^{-1})에서 Li_2SO_4 전해질에서 수득된 순환 전압곡선을 각각 나타낸다. 도 9B 및 9C는 다양한 스캔속도(5 내지 500 mVs^{-1})에서 Li_2SO_4 전해질에서 수득된 순환 전압곡선을 각각 도시한다. 전압곡선의 직사각형 모양은 전극의 이상적인 용량 특성을 나타낸다. 도 9D는 단일 실리콘 옥시 카바이드 전극($C_{\text{전극}} = 4 \times C_{\text{장치}}$)를 사용하여 획득)과 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터 장치의 비 정전용량(specific capacitance)에 대한 스캔속도의 효과를 보여준다. 5 mVs^{-1} 의 낮은 스캔속도에서, 실리콘 옥시 카바이드 장치는 35.26 Fg^{-1} 의 높은 장치 비 정전용량을 나타내며, 이로부터 단일 전극의 정전용량은 141.07 Fg^{-1} 로 계산될 수 있다.
- [120] TEABF_4 전해질에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 OVW를 결정하기 위해, 도 9E에 도시된 바와 같이, 200 mVs^{-1} 의 스캔속도로 상이한 OVWs(0.0 내지 3.0)에서 주기적인 전압곡선을 획득하였다. 주기적인 전압곡선은 3.0V의 OVW에서도 직사각형 모양의 곡선이 존재함을 나타내므로 수성 전해질과 비교하여 안정적이고 큰 OVW를 갖는 TEABF_4 전해질에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 더 나은 용량 특성을 나타낸다.
- [121] TEABF_4 (도 10)에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량은 OVW가 0.5V에서 3.0V로 증가함에 따라 2.51에서 7.02 Fg^{-1} 로 증가하였다. 도 9F 및 9G는 이상적인 커패시터를 나타내는 $5 \sim 1,000 \text{ mVs}^{-1}$ 의 다양한 스캔속도에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터로 얻은 직사각형 전압곡선을 나타낸다. 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 비 정전용량에 대한 스캔속도의 효과는 도 9H에 요약되어 있다. 5 mVs^{-1} 의 스캔속도에서 기록된 CV로부터 약 28.82 Fg^{-1} 의 장치 비 정전용량이 얻어졌다. 단일 실리콘 옥시 카바이드 전극의 상응하는 정전용량은 115.30 Fg^{-1} 이었다.
- [122] Li_2SO_4 및 TEABF_4 전해질을 사용하여 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터에 대해 얻은 나이퀴스트 플롯은 각각 도 9I 및 9J에 도시되어 있다. 나이퀴스트 플롯에서는 임피던스의 (i)고주파, (ii)중주파 및 (iii)저주파 영역에 해당하는 3개의 뚜렷한 영역이 분명히 나타나 있다. Li_2SO_4 및 TEABF_4 전해질을

사용한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 용액 저항은 나이퀴스트 플롯의 고주파 영역으로부터 측정된 바와 같이 각각 1.36 및 2.5Ω이었다. 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 전하이동 저항은 Li₂SO₄ 전해질의 경우 약 3.89Ω이고 TEABF₄ 전해질의 경우 16.10Ω이었다. TEABF₄ 전해질을 사용하는 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터에 대해 더 높은 용액 및 전하-전달 저항은 Li₂SO₄ 전해질에 비해 TEABF₄의 낮은 이온 전도성 및 높은 이온 반경에 기인한다.

- [123] 또한, 저주파 영역은 대칭 슈퍼커패시터의 확산-매개 정전용량과 밀접한 관련이 있는 와버그 확산의 존재를 나타낸다. 주목할 만하게는, 와버그 라인의 크기는 TEABF₄에 비해 Li₂SO₄의 경우에 비해 더 낮으며, 이는 이들 전해질의 차등 이온확산 역학 때문이다. 도 9K는 적용된 주파수의 함수로서 위상 각의 변화를 나타내는 Li₂SO₄ 및 TEABF₄ 전해질을 갖는 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 보드(Bode) 위상 각 플롯을 나타낸다. 0.01 Hz에서, 실리콘 옥시 카바이드의 위상 각은 각각 Li₂SO₄ 및 TEABF₄ 전해질에 대해 -85.04° 및 -64.61°이었다. 도 9K에 도시된 보드 위상 각 플롯으로부터 결정된 -45°의 위상 각에서의 커패시터 응답 주파수(f_0)는 Li₂SO₄ 및 TEABF₄ 시스템에 대해 각각 0.83 및 0.43Hz이었으며, 이완시간은 1.20 및 2.27초이었다. 도 9L은 적용된 주파수와 관련하여 Li₂SO₄ 및 TEABF₄ 전해질을 사용하는 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 장치 비 정전용량을 나타낸다. 두 경우 모두, 주파수가 증가함에 따라 장치 비 정전용량이 감소하고 Li₂SO₄ 및 TEABF₄ 전해질을 갖는 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터에 대해 21.2 및 9.01 Fg⁻¹의 높은 장치 정전용량이 0.01Hz에서 얻어졌다.

- [124] 도 11A 및 11B는 Li₂SO₄ (OVW 2.0V) 및 TEABF₄ (OVW 3.0V) 전해질을 사용하여 서로 다른 레벨의 이용된 전류에서 제조된 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터 장치의 정전류 CD 프로파일을 나타낸다.

- [125] 고 전류에서 얻은 CD 프로파일은 거친 대칭 프로파일로 저 전류에서 얻어진 CD 프로파일보다 더 대칭적이다. 이들 데이터는 실리콘 옥시 카바이드 전극에서 표면 및 삽입 정전용량의 역할을 보여준다. 장치 비 정전용량에 대해 적용된 전류범위의 영향은 도 11C에 나타나 있다. 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터는 Li₂SO₄ 및 TEABF₄를 포함하는 장치에 대해 각각 0.5 mA의 전류에서 기록된 방전 프로파일로부터 결정된 25.58 및 16.71 Fg⁻¹의 장치 비 정전용량을 전달하였다. Li₂SO₄로 얻은 장치 비 정전용량은 수성 Li₂SO₄의 더 높은 이온 전도성 및 Li⁺ 이온의 더 낮은 이온 반경(약 0.06nm)으로 인해 TEABF₄로 얻은 것보다 더 높았다. TEA⁺ 이온의 이온 반경은 약 0.343nm이지만 3.0V의 비교적 넓은 OVW에서 기능을 유지한다. 도 11D 및 11E는 5,000 연속 CD 사이클에 걸쳐 실리콘 옥시 카바이드 장치의 주기적 안정성을 도시한다. 흥미롭게도, TEABF₄ 전해질을 함유하는 장치는 Li₂SO₄ 기반 대칭 슈퍼커패시터(86.2 %)에 비해 더 큰 정전용량 유지율(약 92.8 %)을 나타냈다.

- [126] 실리콘 옥시 카바이드 전극의 FE-SEM 및 원소 분포측정은 1M Li_2SO_4 (도 13) 및 1M TEABF_4 (도 14)에서 전기화학적 시험 전(도 12)과 후에 표시된다. 5,000 회의 연속 CD 사이클 후 실리콘 옥시 카바이드 전극의 어느 시스템에서도 구조적 변화가 나타나지 않았다. 즉석에서 조립된 실리콘 옥시 카바이드 전극의 원소 분포측정(도 12(B-F))은 Si, O, C 및 F 원자의 존재가 실리콘 옥시 카바이드 활성물질 및 PVDF 바인더로부터 발생함을 나타냈다. Li_2SO_4 (도 13(B-G))를 사용한 실리콘 옥시 카바이드 전극 사이클은 전해질의 황산염 음이온에서 유래된 S 원자를 함유하였다. TEABF_4 를 사용한 실리콘 옥시 카바이드 전극 사이클은 도 14(B-H)에 표시된 것처럼 표면에 균일하게 분산된 N, F 및 B 원자의 존재를 보여주었다.
- [127] 이들 데이터는 수성 및 유기 전해질 둘 모두에서 중단되지 않은 CD 사이클 후에도 실리콘 옥시 카바이드 전극의 구조적 안정성을 보여준다. TEABF_4 전해질에서 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 속도 기능을 조사하기 위해 연속 CD 프로파일을 도 11F에 표시된 것처럼 저 전류에서 고 전류까지 및 역으로 다양한 레벨에서 기록하였다. 전극은 서로 다르게 가해진 전류에 대해 우수한 정전용량 유지를 나타냈으며 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 속도 성능을 강조하였다.
- [128] 에너지/전력 밀도는 종종 대칭 슈퍼커패시터 장치의 실제 적용을 결정하는 중요한 파라미터이다. TEABF_4 기반 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 에너지/전력 성능 지표는 CD 분석으로부터 결정되었으며 도 16의 라곤(Ragone) 플롯으로 표시된다. Li_2SO_4 기반 시스템에 대한 유사한 데이터가 도 15에 나타나있다. Li_2SO_4 기반 시스템은 0.5mA의 일정한 전류에서 333 W kg^{-1} 의 해당 전력밀도로 14.2 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도를 산출하였다. 전류가 10mA로 증가함에 따라 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터는 에너지 밀도 9.61 Wh kg^{-1} 에서 333 W kg^{-1} 의 최대 전력밀도를 나타내었다.
- [129] 대조적으로, TEABF_4 로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 20.89 Wh kg^{-1} 만큼 높았으며, 0.5mA의 정전류에서 상응하는 전력밀도는 상응하는 전력밀도는 750 W kg^{-1} 이었다. 또한, TEABF_4 로 제조된 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터는 10mA의 전류 및 전력밀도 15,000 W kg^{-1} 에서 3.79 Wh kg^{-1} 의 에너지 밀도를 유지하였다.

[130] [표1]

No.	전극	전해질	작동 전위 윈도우	최대 에너지 밀도 (Wh kg ⁻¹)	최대 전력 밀도 (W kg ⁻¹)
1	활성탄소	Et ₄ NBF ₄ /AN	0.0 ~ 2.3 V	8	1418
2	다공성 탄소	EMI-BF ₄	0.0 ~ 3.0 V	11.4	9800
3	그래핀 시트	BMIBF ₄	0.0 ~ 4.0 V	16.5	1600
4	환원된 그래핀 산화물	[SET ₃][TFSI]-GO	0.0 ~ 2.5 V	17.7	875
5	Ti ₃ C ₂ Tx/MWCNT	Et ₄ NBF ₄	0.0 ~ 1.8 V	3	-
6	실록신(siloxene) 시트	TEABF ₄	0.0 ~ 3.0 V	5.08	375
7	MoS ₂ 시트	TEABF ₄	0.0 ~ 3.0 V	18.43	1125
8	rGO	LiClO ₄ /PC	0.0 ~ 2.5 V	9.4	678
9	coPIL-RGO	BMIMBF ₄ /AN	0.0 ~ 2.5 V	14.7	5400
10	맥스웰 (상업용)	-	2.7 V	4.45	900
11	파나소닉 (상업용)	-	2.5 V	2.3	514
12	실리콘 옥시 카바이드	Li ₂ SO ₄	0.0 ~ 2.0 V	14.21	6666
13	실리콘 옥시 카바이드	TEABF ₄	0.0 ~ 3.0 V	20.89	15000

[131] [표2]

S. No.	전극	전해질	작동 전위 윈도우	에너지 밀도 (mJ cm ⁻²)	전력밀도 (mW cm ⁻²)
1	그래핀/Si 나노와이어	EMIMBF ₄	0.0 ~ 2.7 V	3.6	1
2	PEDOT/Si 나노와이어	PYR ₁₃ TFSI	0.0 ~ 1.5 V	9	0.8
3	다이아몬드/Si 나노와이어	Et ₃ NHTFSI	0.0 ~ 4.0 V	15	3
4	Ppy/Si 나노와이어	PYR ₁₃ TFSI	0.0 ~ 1.5 V	11	0.8
5	Ppy/Si 나노드리스	PYR ₁₃ TFSI	0.0 ~ 1.5 V	15	0.8
6	PEDOT/D@Si 나노와이어	N ₁₁₁₄ TFSI	0.0 ~ 2.5 V	26	1.3
7	MnO ₂ /Si 나노와이어	PYR ₁₃ TFSI/ LiClO ₄	0.0 ~ 2.0 V	32	0.4
8	SiC 나노와이어	KCl	0.0 ~ 0.6 V	2.3	1.1
9	실록신(siloxene)	TEABF ₄	0.0 ~ 3.0 V	9.82	4.03
10	실리콘 옥시 카바이드	TEABF ₄	0.0 ~ 3.0 V	48.82	9.74

[132] 상기 표 1 및 2는 유기/이온성 액체 전해질을 사용하여 최신 슈퍼커패시터의 중량 측정 및 면적 측정에 대해 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터 장치와 비교한 표이다. TEABF₄ 전해질을 사용한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 에너지 밀도는 활성화된 탄소(8Wh kg⁻¹), 다공성 탄소(11.4Wh Kg⁻¹), 그래핀(16.5Wh kg⁻¹), 환원된 그래핀 산화물, (17.7 Wh kg⁻¹), rGO(9.4 Wh kg⁻¹), coPIL-RGO(14.7 Wh kg⁻¹), Ti₃C₂Tx/MWCNT(3 Wh kg⁻¹), 실록신(siloxene)(5 Wh

kg⁻¹), 2D-MoS₂(18.43 Wh kg⁻¹) 및 상용 슈퍼커패시터로 제조되고 최근 보고된 대칭 슈퍼커패시터의 에너지 밀도보다 더 높았다. 또한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 전력밀도는 최대 15,000W kg⁻¹에 이르렀으며 이는 차세대 자동차의 전원으로서의 적합성을 나타낸다. 상기 표 1의 데이터는 그래핀, rGO, coPIL-RGO, MoS₂, MXene 및 실록신(siloxene)과 같은 전극을 사용하는 다른 슈퍼커패시터 시스템에 비해 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 우수한 전력 성능에 대한 증거를 제공한다.

- [133] 표 2의 데이터는 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 면적 에너지-전력 성능 지표가 다른 실리콘 기반 대칭 슈퍼커패시터의 것보다 높다는 것을 보여준다.
- [134] 도 16B는 주위온도와 상대습도를 나타내는 다기능 전자 디스플레이에 전력을 공급하기 위한 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 실시간 응용을 보여준다. 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터는 1mA의 가해진 전류를 사용하여 초기에 3.0V로 충전되었다. 저장된 에너지는 12분 이상 전자 디스플레이에 전력을 공급하기에 충분하여 실리콘 옥시 카바이드 대칭 슈퍼커패시터의 적용 가능성을 보여준다.
- [135]
- [136] 이와 같이, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법은 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 포함함으로써 우수한 에너지 밀도 및 전력 밀도를 나타내는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있으며, 이에 따라 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 고성능 에너지 저장 장치의 개발에 유용함을 알 수 있다.
- [137]
- [138] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [139] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 반응시켜 실리콘 옥시 카바이드를 얻는 반응 단계;
 상기 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 슬러리 제조단계; 및
 상기 전극물질 슬러리를 기재 상에 코팅하고 건조하여 실리콘 옥시 카바이드 박막층을 제조하는 박막층 제조단계;
 를 포함하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 실록신(siloxene)은 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 산은 4°C 이하의 강산인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 실록신(siloxene) 및 알긴산염의 중량비는 1:5 내지 1:20인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 반응 단계는
 실록신(siloxene) 및 알긴산염을 미세분말로 분쇄하는 분쇄 단계;
 상기 미세분말을 1 내지 5°C의 가열속도로 가열하여 180 내지 220°C에서 1 내지 5시간 동안 어닐링하는 어닐링 단계; 및
 상기 어닐링된 미세분말을 5 내지 20°C의 가열속도로 가열하여 850 내지 950°C에서 4 내지 8시간 동안 열 처리하는 열 처리 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 열 처리 단계는 비활성 기체 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 전극물질 슬러리는 상기 실리콘 옥시 카바이드를 60 내지 96중량%로 함유하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘 옥시 카바이드는 회절피크가 20 내지 30°인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 실리콘 옥시 카바이드는 FT-IR 분석 시 1390 내지 1430cm⁻¹ 및 1600

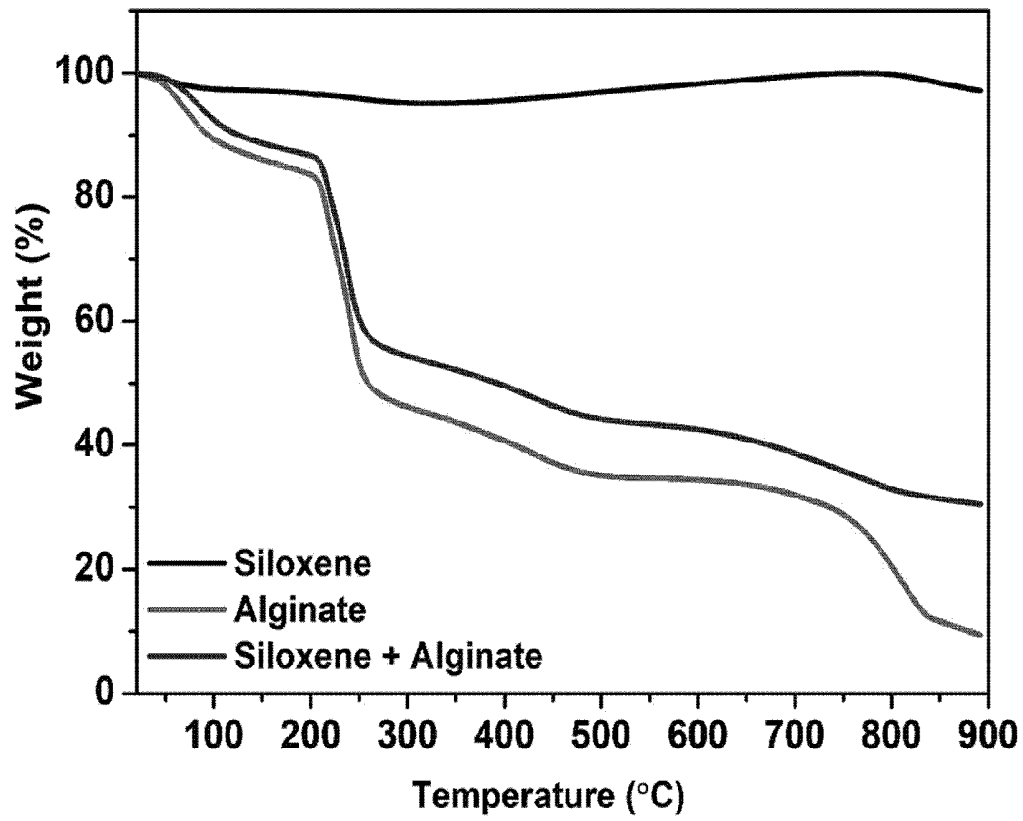
내지 1700cm^{-1} 에서 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 실리콘 옥시 카바이드는
브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) 표면적이 5.00
내지 $6.00\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 실리콘 옥시 카바이드는 XPS 분석으로 확인한 O/Si 원자 비율이 1
내지 1.5 이고, C/Si 원자 비율이 1.5 내지 2.5 인 것을 특징으로 하는
슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터 제조방법은 전극 제조단계 이후에 분리막 배치단계와
전해액 주입단계를 더 포함하고, 상기 전해액은 TEABF_4 또는 Li_2SO_4 를
포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 13] 실리콘 옥시 카바이드, 전도성 탄소재료 및 바인더를 포함하는
전극물질을 함유하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막
및 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터는 10 내지 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 에너지밀도를 갖고, $5,000$ 내지
 $20,000\text{W}/\text{kg}$ 의 전력밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

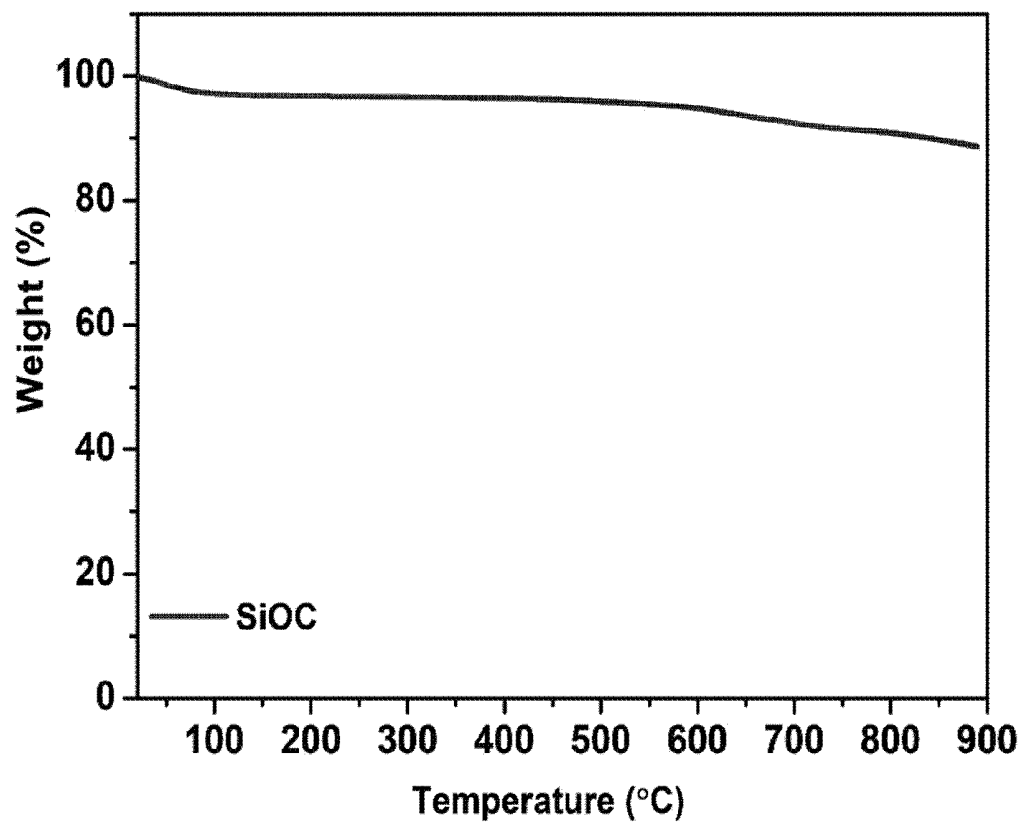
[도1]



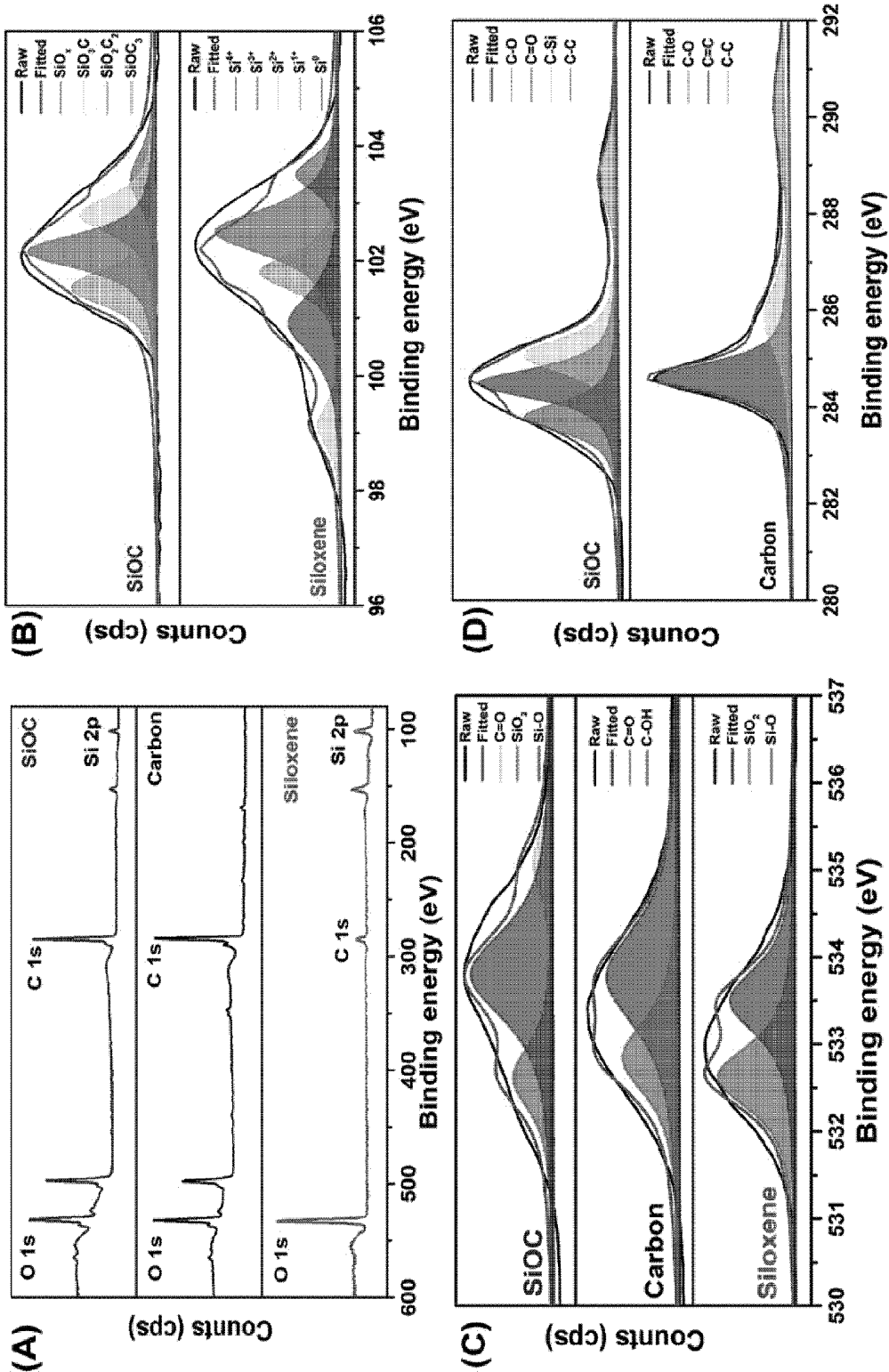
[도2]



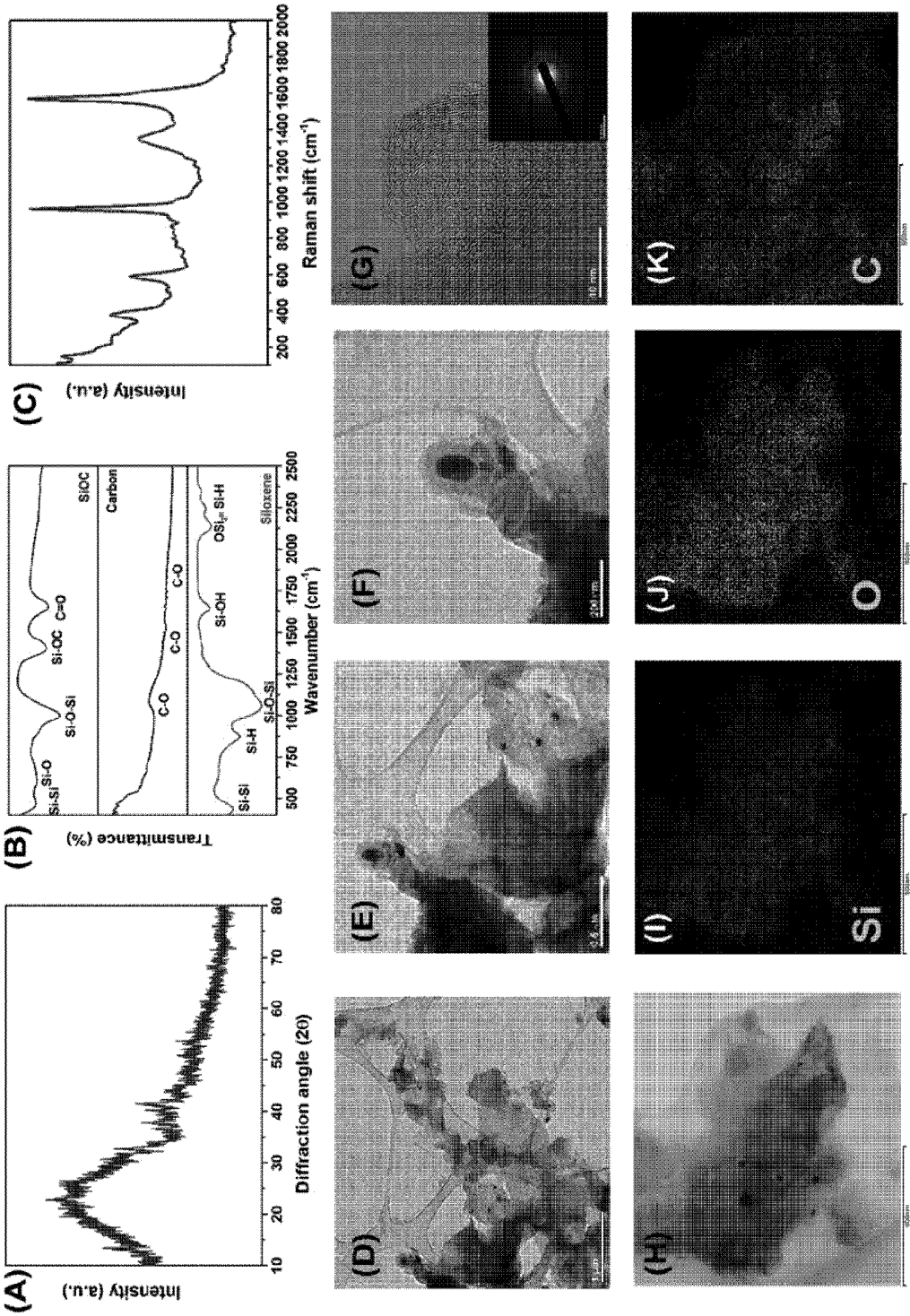
[도3]



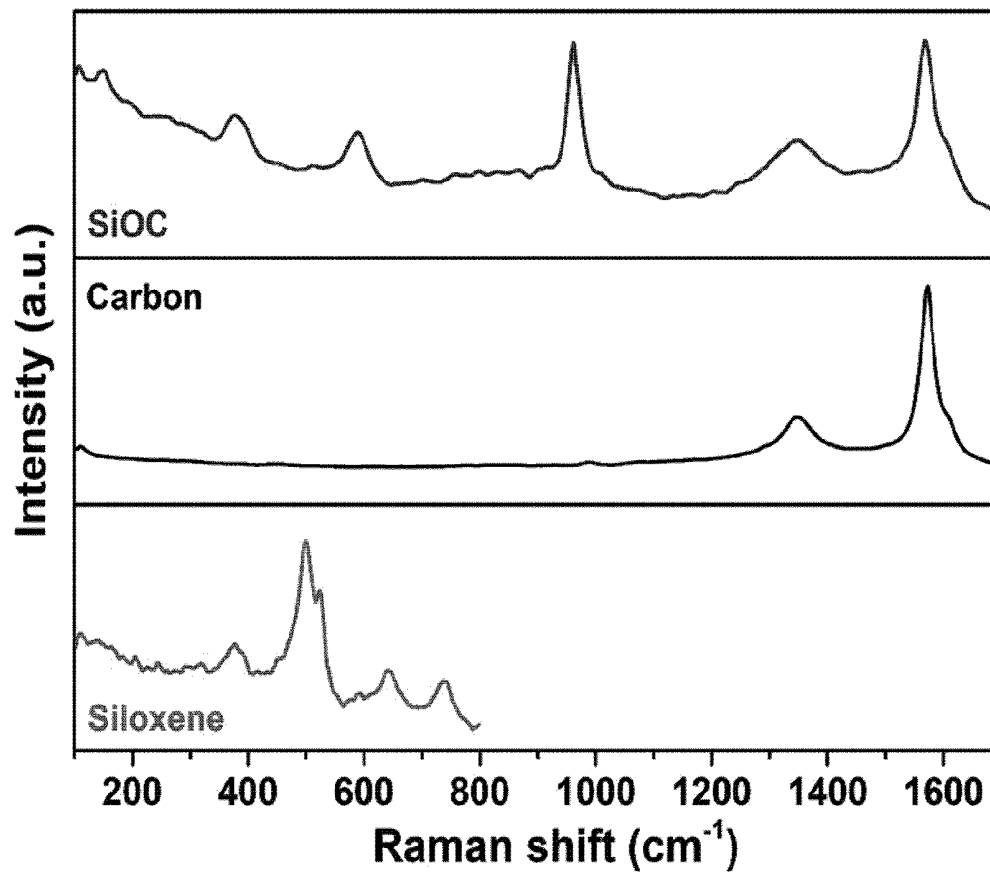
[54]



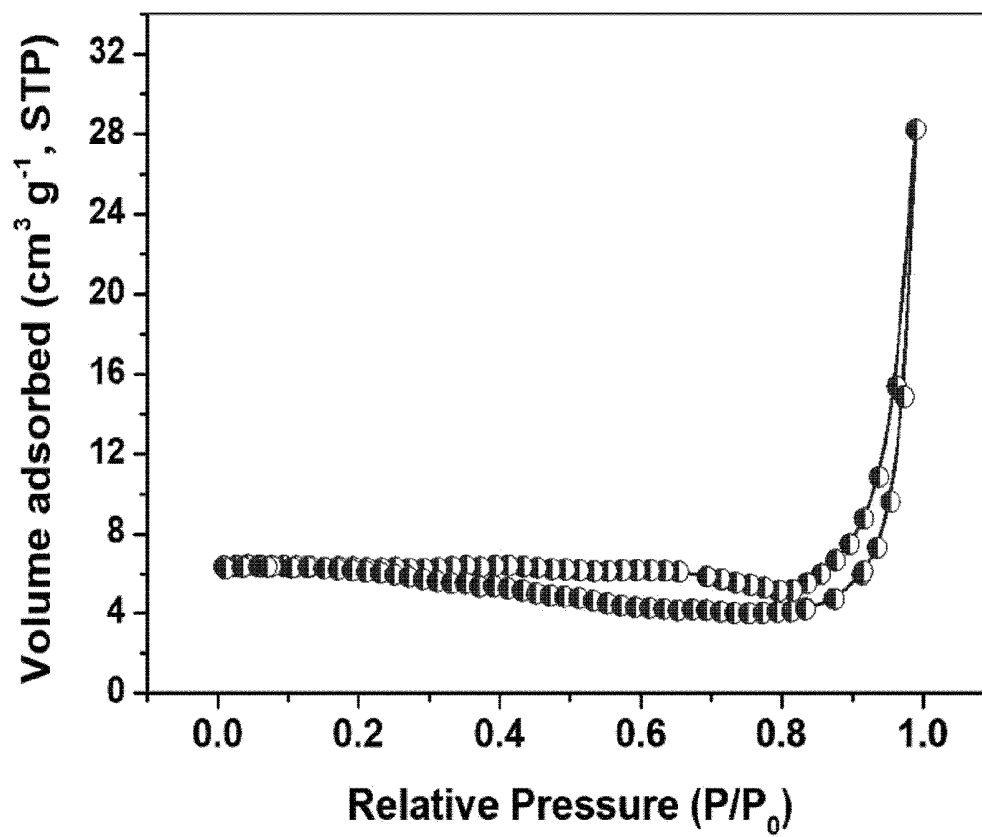
[도5]



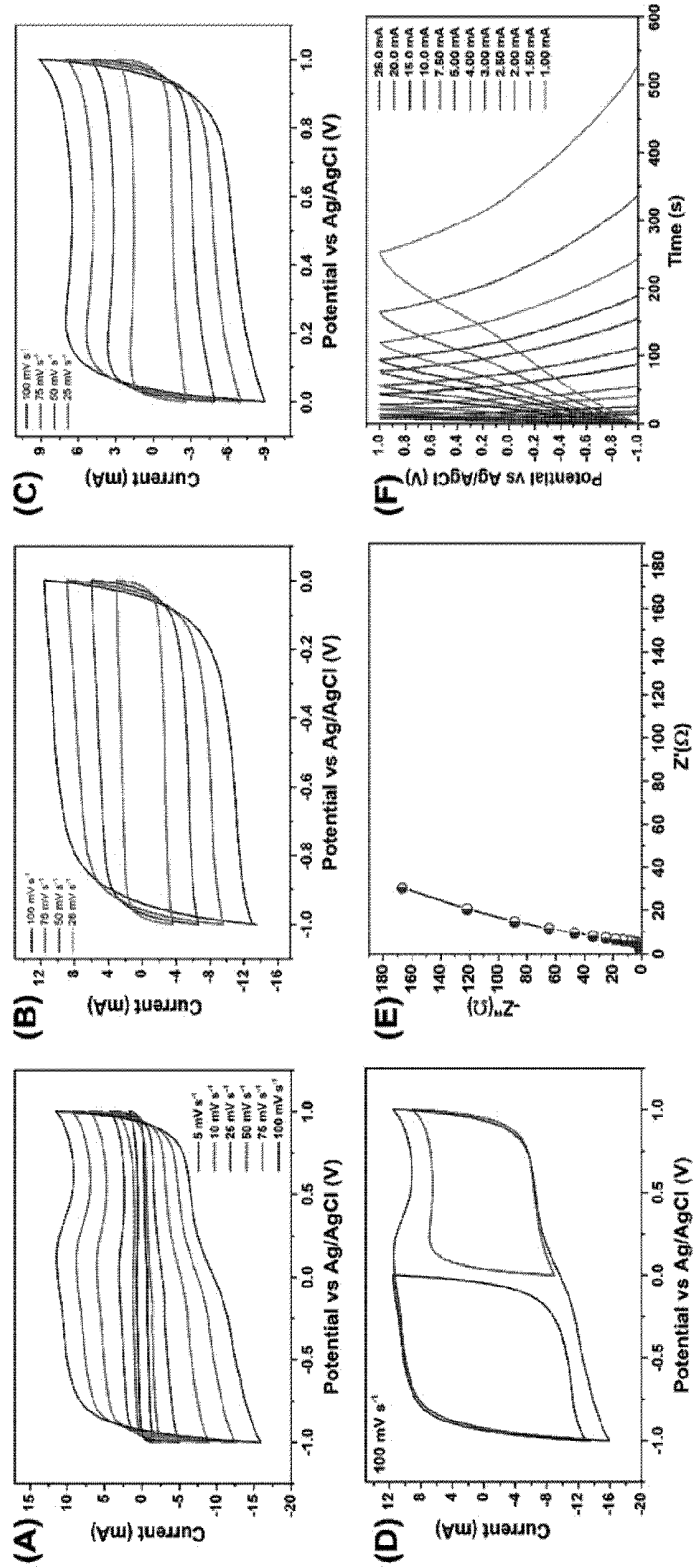
[도6]



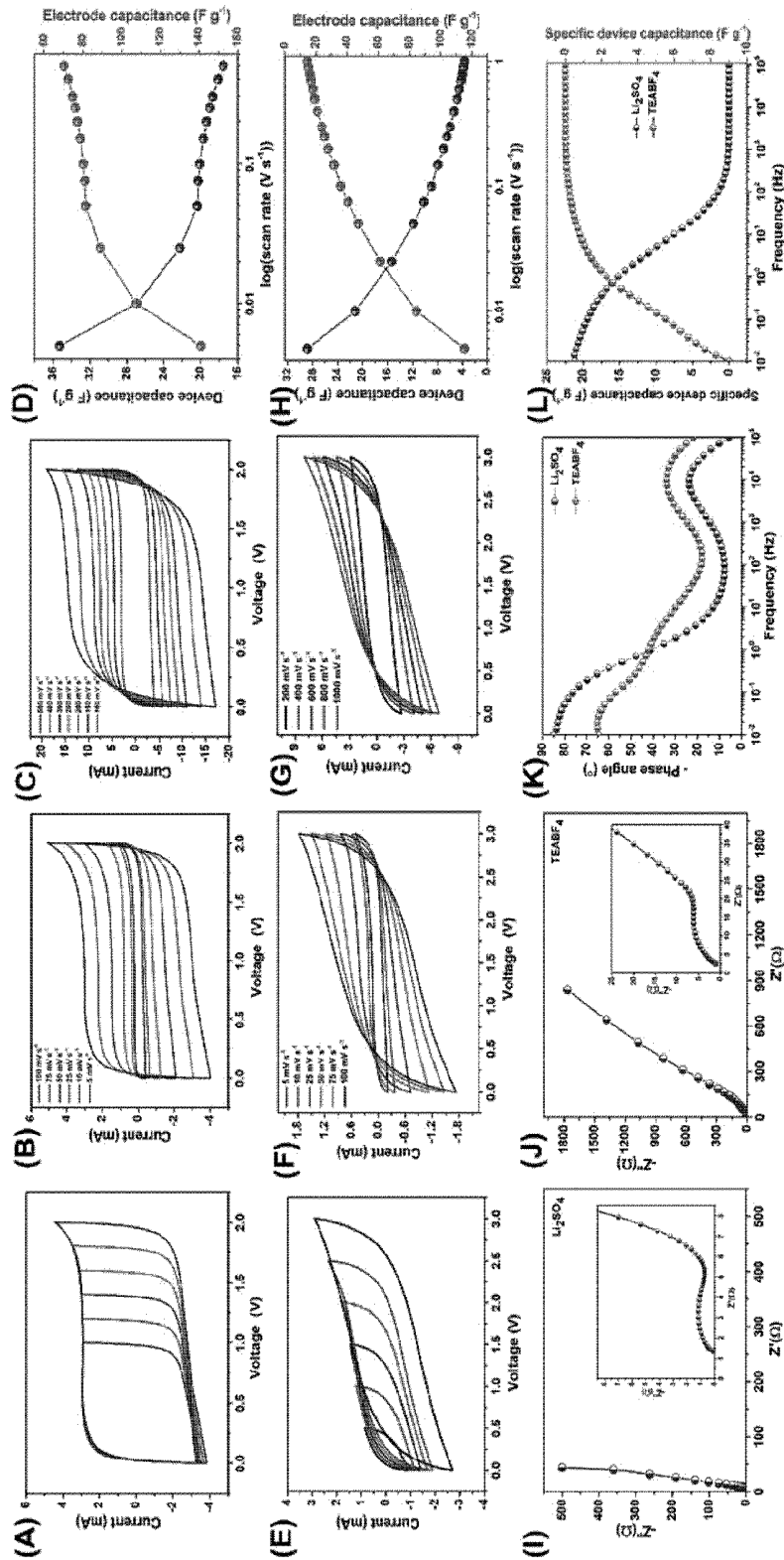
[도7]



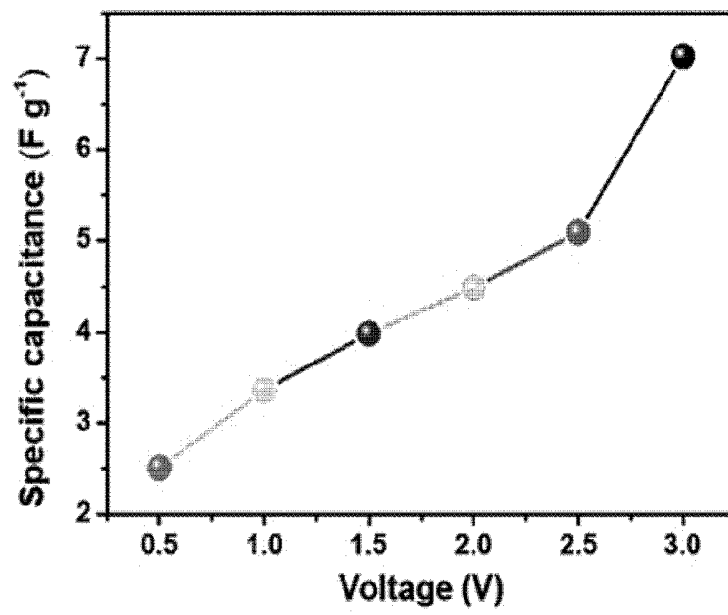
[5]



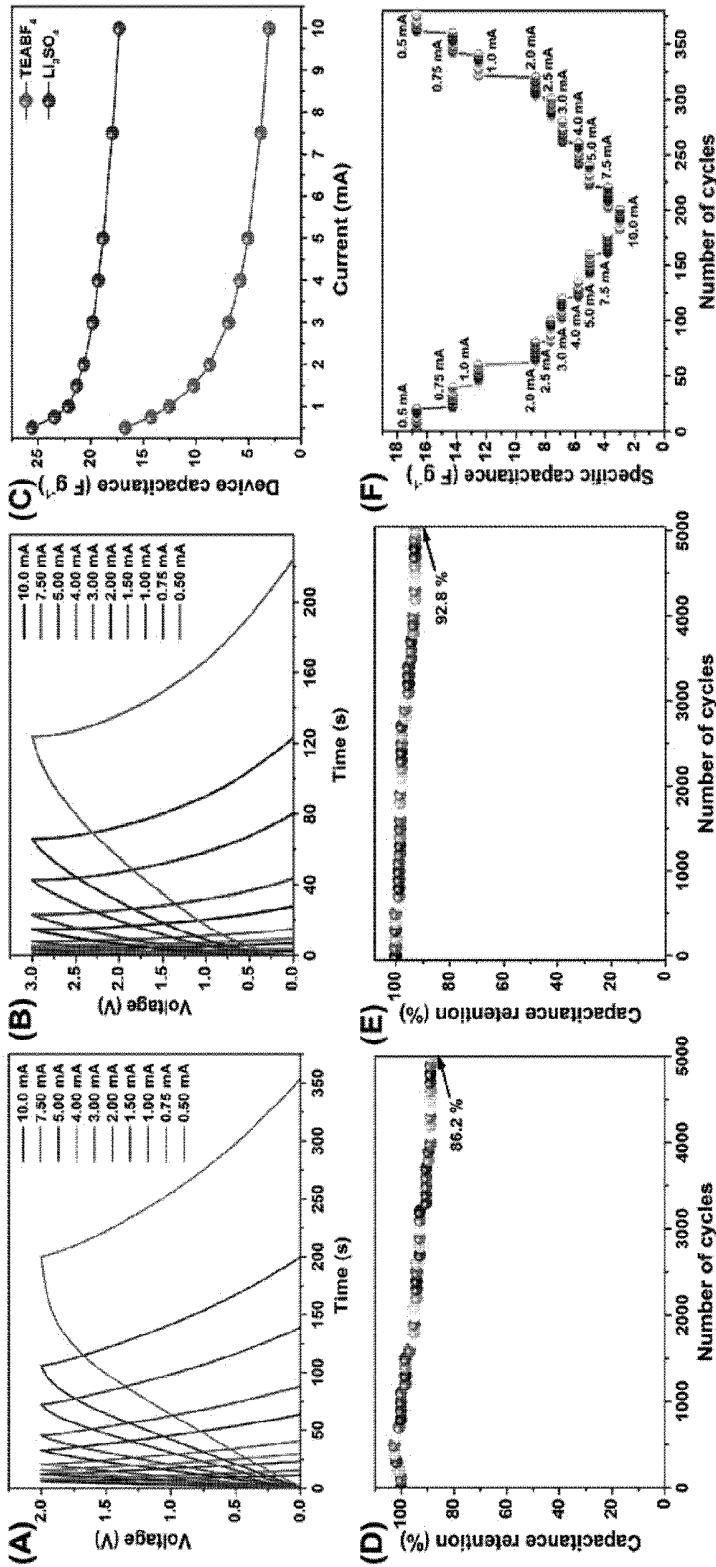
[도9]



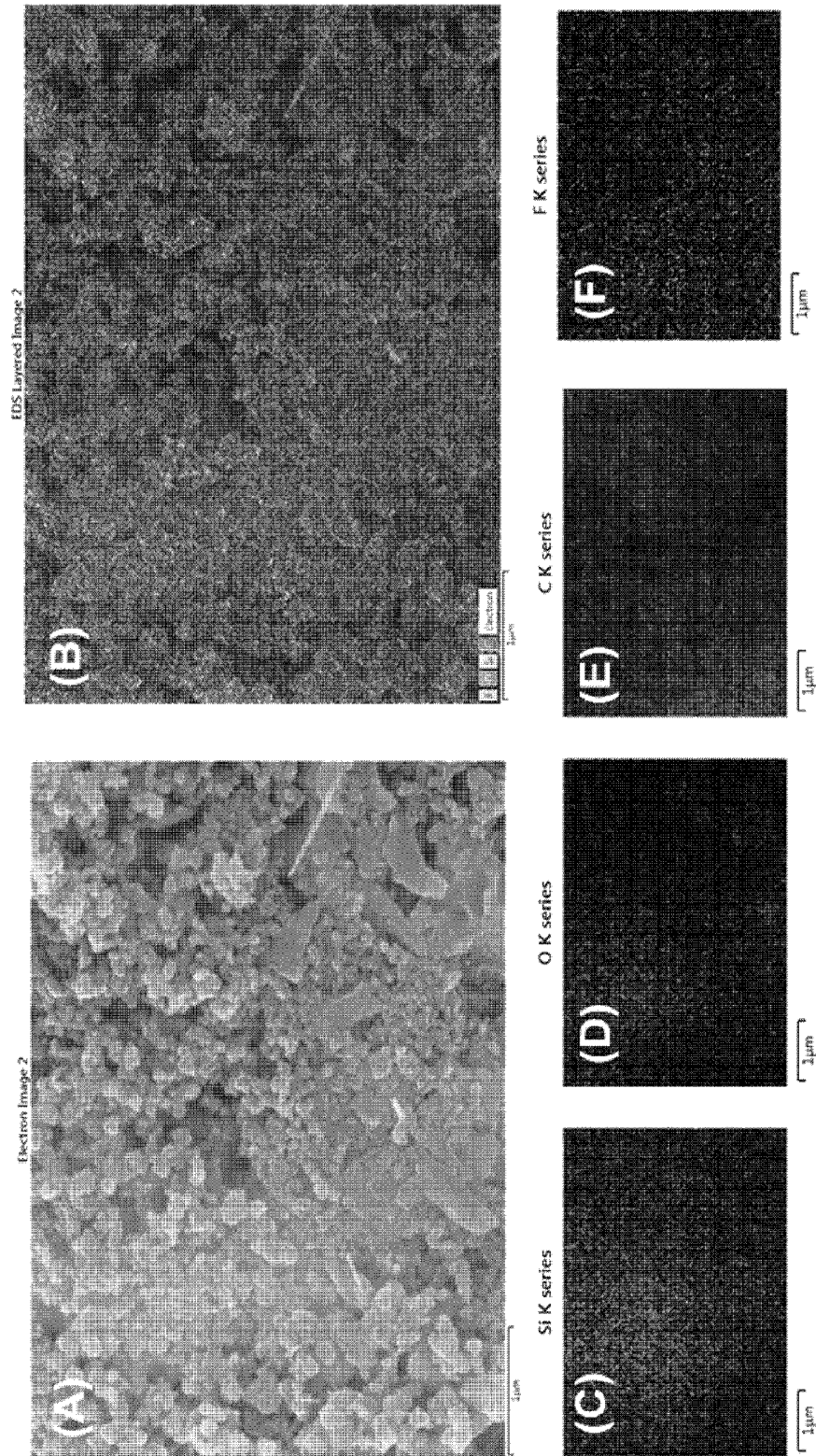
[도10]



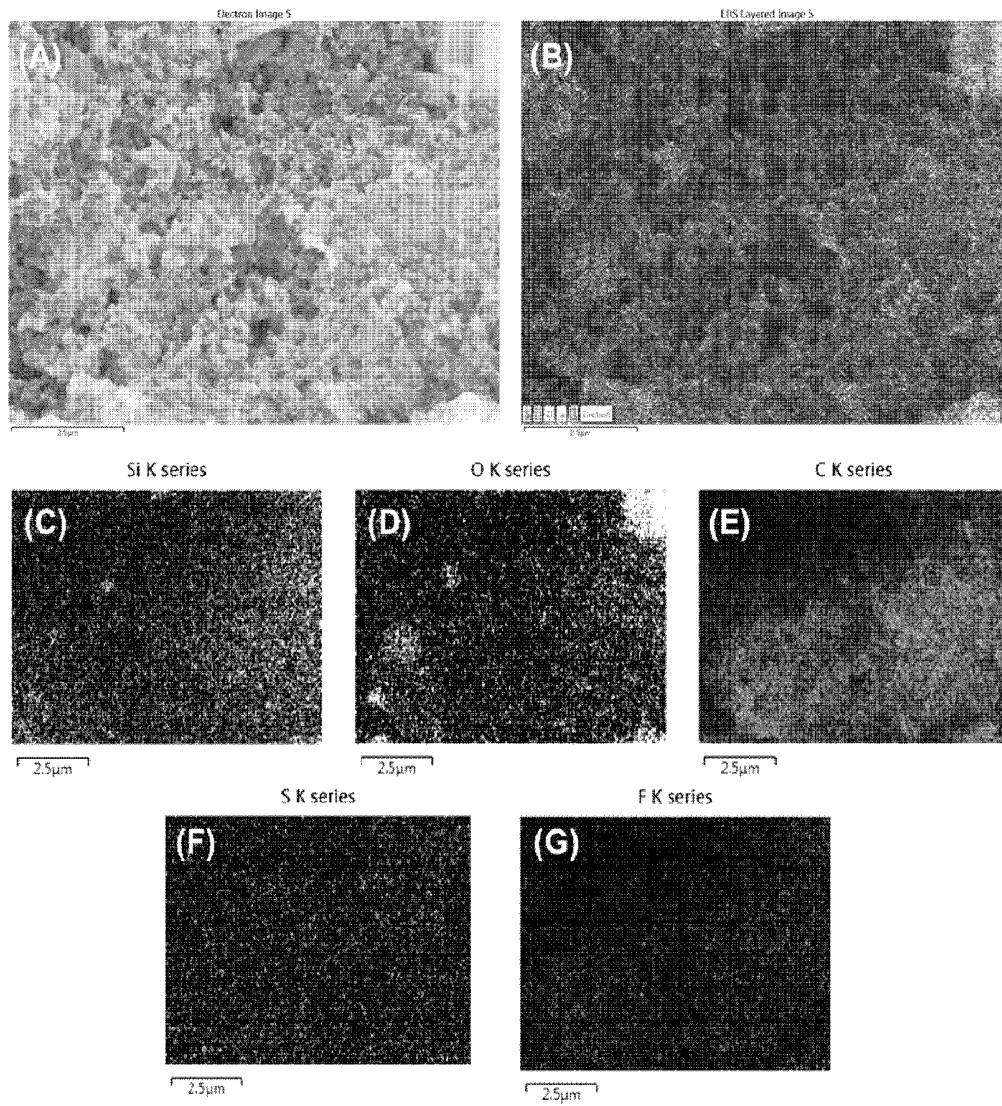
[E11]



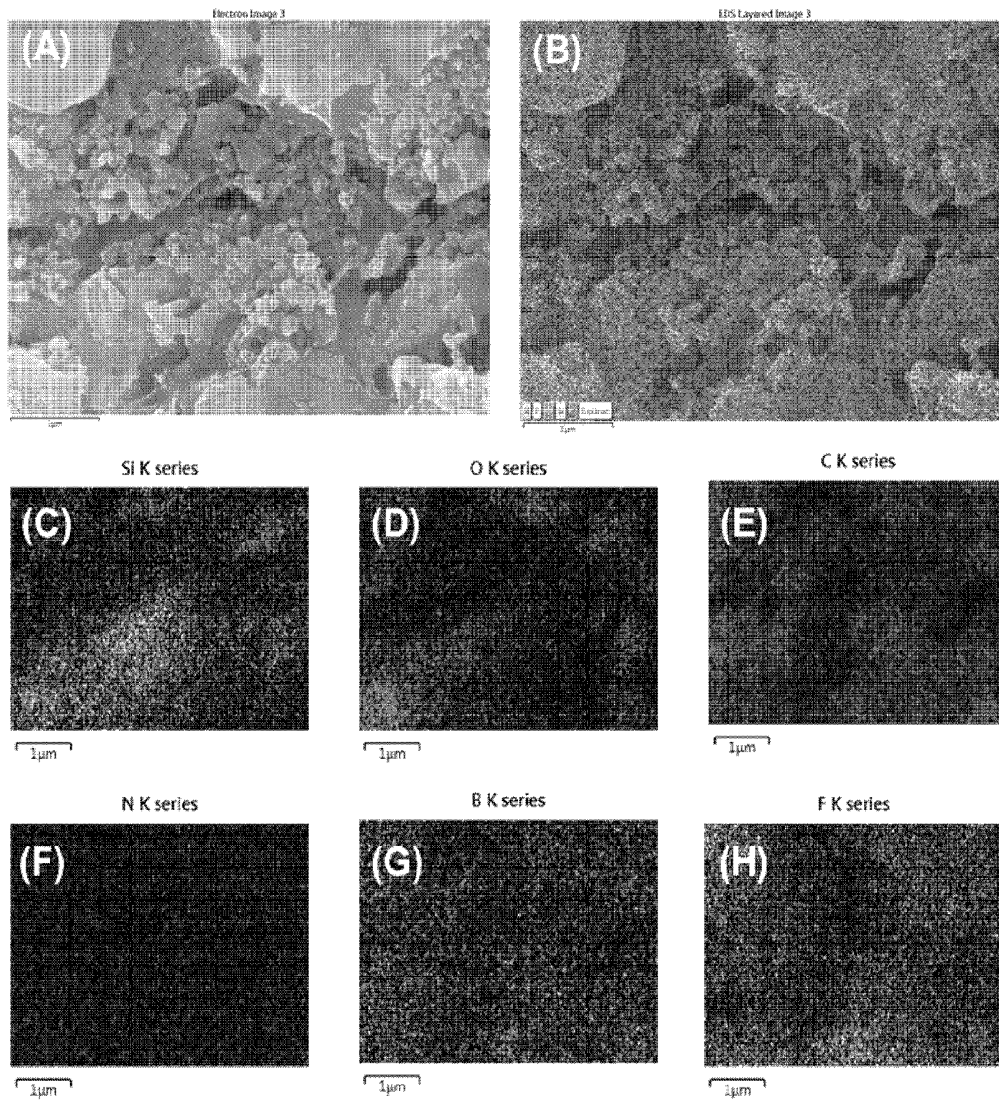
[도 12]



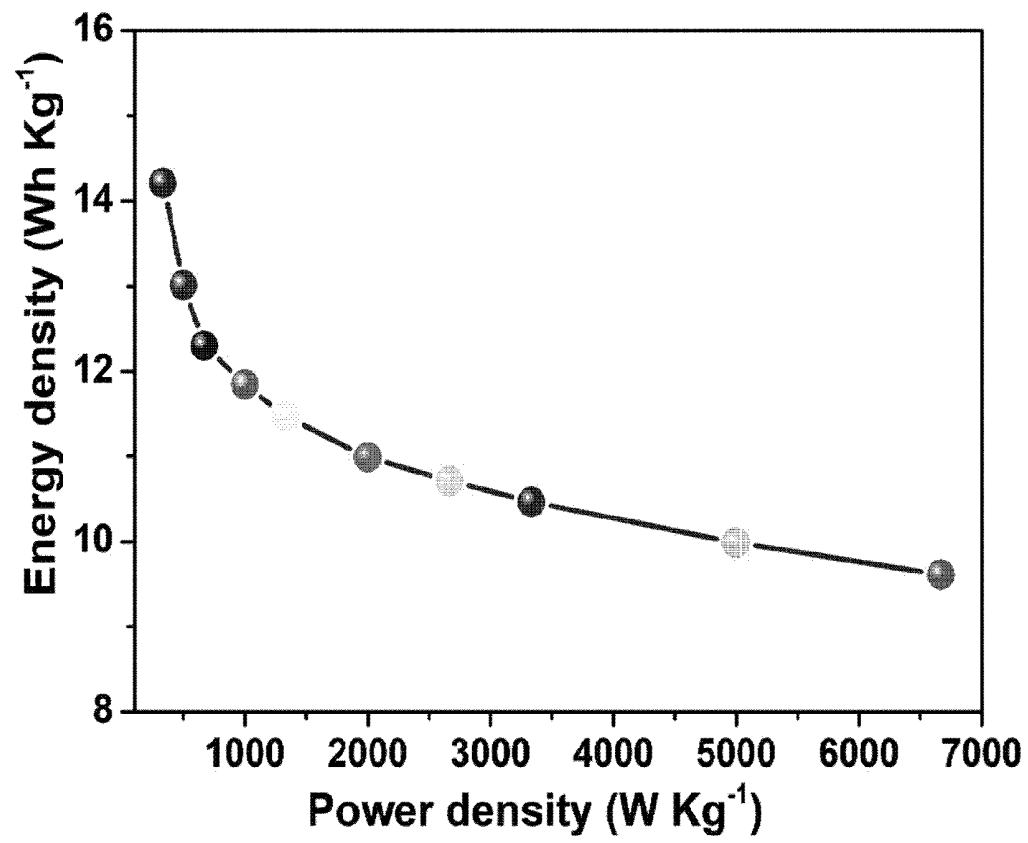
[도13]



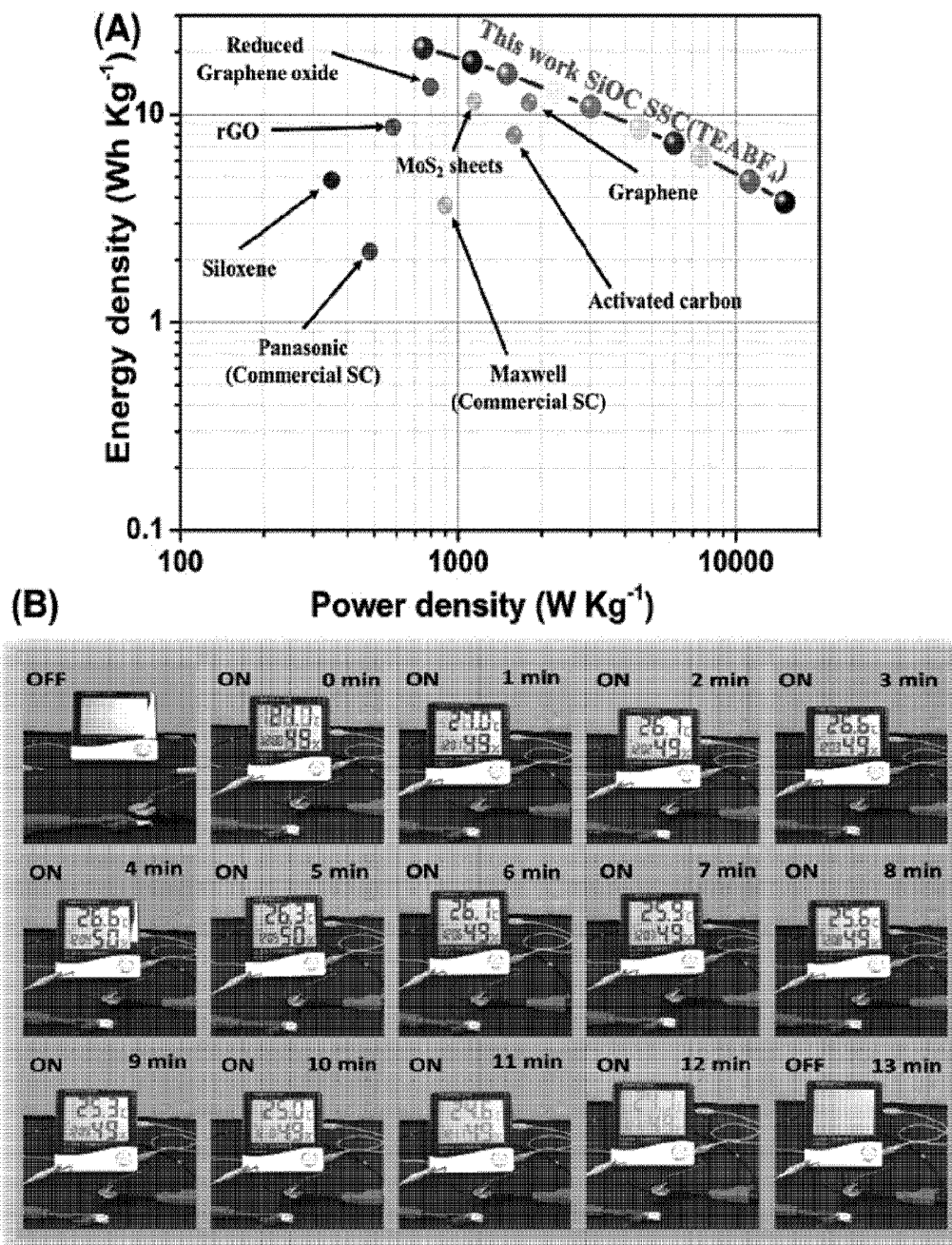
[도 14]



[도15]



[도16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/86(2013.01)i; **H01G 11/32**(2013.01)i; **H01G 11/28**(2013.01)i; **H01G 11/50**(2013.01)i; **H01G 11/52**(2013.01)i;
H01G 11/62(2013.01)i; **C01B 32/907**(2017.01)i; **C01B 32/977**(2017.01)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 11/86(2013.01); C01B 32/05(2017.01); C01B 32/907(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01);
H01M 4/02(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/38(2006.01)

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 실록신(siloxene), 알긴산염(alginate), 커패시터(capacitor), 슬러리(slurry)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PAZIAMALAI, Parthiban. Development of Advanced Nanostructured Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors and Self-Charging Power Cell. 박사학위논문, 제주대학교 대학원 (Ph.D. thesis, Jeju National University Graduate School). 2019. [Retrieved on 07 September 2021]. Retrieved from <http://203.253.194.31:8080/handle/2020.oak/22968>. See pages 235-243 and figure 4.3.1 (D).	1-14
A	KR 10-2017-0100497 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES et al.) 04 September 2017 (2017-09-04) See paragraphs [0123]-[0125] and claims 7-15.	1-14
A	KR 10-2017-0141020 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 December 2017 (2017-12-22) See claim 4.	1-14
A	KR 10-2016-0045378 A (KCC CORPORATION et al.) 27 April 2016 (2016-04-27) See claims 8-10.	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2021

Date of mailing of the international search report

23 September 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006341

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-335334 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 25 November 2004 (2004-11-25) See claims 1-9.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006341

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0100497	A	04 September 2017	CN	107431196	A	01 December 2017
				CN	107431196	B	27 October 2020
				EP	3018099	A1	11 May 2016
				EP	3215460	A1	13 September 2017
				EP	3215460	B1	02 October 2019
				JP	2018-502029	A	25 January 2018
				JP	6650937	B2	19 February 2020
				US	10611642	B2	07 April 2020
				US	2017-0320744	A1	09 November 2017
				WO	2016-071462	A1	12 May 2016
KR	10-2017-0141020	A	22 December 2017	None			
KR	10-2016-0045378	A	27 April 2016	None			
JP	2004-335334	A	25 November 2004	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01G 11/86(2013.01)i; H01G 11/32(2013.01)i; H01G 11/28(2013.01)i; H01G 11/50(2013.01)i; H01G 11/52(2013.01)i; H01G 11/62(2013.01)i; C01B 32/907(2017.01)i; C01B 32/977(2017.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01G 11/86(2013.01); C01B 32/05(2017.01); C01B 32/907(2017.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/38(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실록신(siloxene), 알긴산염(alginate), 커패시터(capacitor), 슬러리(slurry)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	PARTHIBAN PAZHAMALAI. Development of Advanced Nanostructured Electrode Materials for High-Performance Supercapacitors and Self-Charging Power Cell, 박사학위논문, 제주대학교 대학원, 2019. [검색일: 2021.09.07.]. 출처: <http://203.253.194.31:8080/handle/2020.oak/22968> 페이지 235-243 및 도면 4.3.1 (D) 참조	1-14
A	KR 10-2017-0100497 A (꿈미사리아 아 레네르지 아토미크 에프 옥스 에너지스 엘터네이티브즈 등) 2017.09.04 단락 [0123]-[0125] 및 청구항 7-15 참조	1-14
A	KR 10-2017-0141020 A (한국과학기술연구원) 2017.12.22 청구항 4 참조	1-14
A	KR 10-2016-0045378 A (주식회사 케이씨씨 등) 2016.04.27 청구항 8-10 참조	1-14
A	JP 2004-335334 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 2004.11.25 청구항 1-9 참조	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년09월23일(23.09.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년09월23일(23.09.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 박혜련 전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	내용특허문헌	공개일
KR 10-2017-0100497 A	2017/09/04	CN 107431196 A	2017/12/01
		CN 107431196 B	2020/10/27
		EP 3018099 A1	2016/05/11
		EP 3215460 A1	2017/09/13
		EP 3215460 B1	2019/10/02
		JP 2018-502029 A	2018/01/25
		JP 6650937 B2	2020/02/19
		US 10611642 B2	2020/04/07
		US 2017-0320744 A1	2017/11/09
		WO 2016-071462 A1	2016/05/12
KR 10-2017-0141020 A	2017/12/22	없음	
KR 10-2016-0045378 A	2016/04/27	없음	
JP 2004-335334 A	2004/11/25	없음	