



(51) 국제특허분류:

H01G 11/86 (2013.01)

H01G 11/58 (2013.01)

H01G 11/30 (2013.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/006362

(22) 국제출원일:

2021년 5월 21일 (21.05.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2020-0077886 2020년 6월 25일 (25.06.2020) KR

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

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

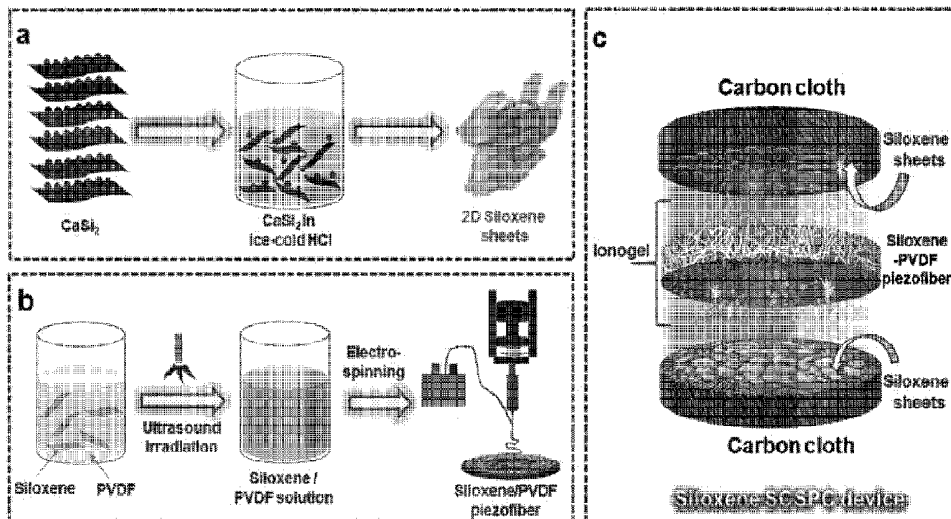
(74) 대리인: 김진동 (KIM, Jin-Dong); 06645 서울시 서초구 서초대로48길 45, 다원빌딩 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BI, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CI, 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, KI, 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 국내 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).

(54) Title: VALIDATION METHOD FOR MONITORING CHARGE-STORAGE OF SELF-CHARGING SUPERCAPACITOR INCLUDING PIEZOELECTRIC FIBER, AND METHOD FOR MANUFACTURING SUPERCAPACITOR

(54) 발명의 명칭: 압전 섬유를 포함하는 자가 충전 슈퍼 커패시터에서의 충전-저장을 모니터링 하기 위한 검증 방법 및 슈퍼 커패시터의 제조방법



(57) Abstract: Disclosed are a self-charging supercapacitor with improved self-charging efficiency, and a method for manufacturing same. The present invention provides a method for manufacturing a self-charging supercapacitor, the method comprising: a step for manufacturing a siloxene sheet electrode; and a step for manufacturing a siloxene-PVDF piezoelectric fiber.

(57) 요약서: 자가 충전 효율이 향상된 자가 충전 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법이 개시된다. 본 발명은 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계; 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계를 포함하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 압전 섬유를 포함하는 자가 충전 슈퍼 커패시터에서의 충전-저장을 모니터링 하기 위한 검증 방법 및 슈퍼 커패시터의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 자가 충전 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 압전 섬유를 포함하는 실록신 기반의 자가 충전 슈퍼커패시터의 제조방법 및 자가 충전 슈퍼 커패시터에서의 충전-저장을 모니터링 하기 위한 검증 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일상생활에서 증가하는 에너지 요구와 전세계적으로 화석연료 자원이 감소함에 따라 고급 에너지 수집, 변환 및 저장 장치의 개발에 대한 수요가 높아졌다.
- [3] 에너지 장치는 수집(나노발전기, 태양전지), 변환(광전지, 광전자, 전기화학 변환) 및 저장(배터리 및 슈퍼커패시터) 응용을 위한 독립적인 메카니즘을 통해 작동한다.
- [4] 에너지 위기를 해결하기 위해서, 외부 및/또는 고유의 통합 시스템을 통해 태양전지, 나노발전기 및 연료 전지와 슈퍼커패시터 또는 배터리의 조합이 최근 다양한 연구 그룹에 의해 연구되고 있다.
- [5] 외부 통합은 추가적인 제조 비용이 필요한 복잡한 전력 관리 시스템이 필요하기 때문에 고유한 통합은 외부 통합에 비해 이점이 있다. 지금까지, 단일 장치에서 전기 에너지를 수집, 변환 및 저장할 수 있는 본질적으로 통합된 에너지 장치는 다기능 장치 설계 및 개념으로 인해 기초과학 연구 및 제품 개발에 큰 관심을 기울이고 있다.
- [6] 지금까지 보고된 다양한 유형의 본질적으로 통합된 에너지 장치들 중에서, 압전개념을 이용하는 자가-충전 파워셀(SCPC) 및 자가-충전 슈퍼커패시터 파워셀(SCSPC)은 주요 관심사이거나, 자가-충전 효율 또는 지표가 낮은 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 자가 충전 효율이 향상된 자가 충전 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공하고 있다.

기술적 해결방법

- [8] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계; 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계;를 포함하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.

- [9] 또한, 상기 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계는, 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 실록신(siloxene)을 얻는 단계; 상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계; 상기 실록신(siloxene) 및 PVDF(Polyvinylidene Fluoride) 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시키는 코팅액 제조 단계; 및 상기 코팅액을 탄소직물 표면에 코팅하는 코팅 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [10] 또한, 상기 산은 4°C 이하의 강산인 것을 특징으로 하는, 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [11] 또한, 상기 코팅액 제조 단계는 실록신(siloxene) 및 상기 PVDF 분말을 각각 80~99중량% 및 1~20중량%로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시키는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [12] 또한, 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계는 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 실록신(siloxene)을 얻는 단계; 상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계; 상기 실록신(siloxene)을 PVDF 용액 내에 분산시켜 분산액을 제조하는 분산액 제조 단계; 및 상기 분산액을 전기방사하여 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 제조하는 압전 섬유 제조 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [13] 또한, 상기 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법은 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계 이후에 전해액 주입단계를 더 포함하고, 상기 전해액은 TEABF₄를 포함하는 겔화 전해액인 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [14] 상기 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 실록신(siloxene) 시트 전극으로 이루어진 양전극 및 음전극, 상기 양전극 및 음전극 사이에 위치하는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 및 전해액 포함하는 자가 충전 슈퍼 커패시터를 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 있어, 실록신(siloxene) 시트 전극 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 포함함으로써 자가 충전 효율이 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 실록신(siloxene) SCSPC의 제조와 관련된 단계를 나타낸 개략도로서, a는 빙냉 HCl 용액의 존재 하에 CaSi₂로부터 칼슘의 토포화학 탈삽입을 통한 실록신(siloxene) 시트의 제조를 나타내고, b는 실록신(siloxene)/PVDF 압전섬유의 전기방사와 관련된 제조 공정을 나타내고, c는 2개의 대칭 전극으로서 실록신(siloxene) 시트-코팅된 탄소직물과 분리막으로서 이오노겔

전해질이 함침된 전기방사 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 사용하여 실록신(siloxene) SCSPC 장치를 제조하는 것을 나타낸다.

- [17] 도 2는 실록신(siloxene) 시트의 물리 화학적 특성을 나타낸 도면으로서, a는 실록신(siloxene) 시트의 X-선 회절 스펙트럼이고, b는 실록신(siloxene) 시트의 레이저 라만 스펙트럼이고, c는 실록신(siloxene) 시트의 푸리에 변환 적외선 스펙트럼이고, d는 실록신(siloxene) 시트의 XPS 측량 스펙트럼이고, e는 Si 2p이고, f는 실록신(siloxene) 시트의 O1s 코어-레벨 스펙트럼이다.
- [18] 도 3은 CaSi_2 의 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- [19] 도 4는 CaSi_2 에서 칼슘의 토포화학 탈삽입을 통해 제조된 실록신(siloxene) 시트의 구조를 나타낸 도면이다.
- [20] 도 5는 실록신(siloxene) 시트의 형태 및 원소 분석을 나타내는 도면으로서, a-c는 실록신(siloxene) 시트의 전계 방출-주사전자현미경 사진이고, d는 오버레이 맵을 보여주는 원소 매핑 분석이고, e-f는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si 및 O의 EDS 맵핑이며, g는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si 및 O의 EDS 스펙트럼이고, h는 개별 실록신(siloxene) 시트의 고해상도 투과전자현미경 사진이고, i-j는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si 원소 및 O의 EDS 맵핑이며, k는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si 및 O의 원소 조성비 스펙트럼이다.
- [21] 도 6 a-b는 저배율(a) 및 고배율(b)에서 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 전계-방출 주사전자현미경 사진이고, c는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 오버레이 전계-방출 현미경 사진이고, d-g는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유에 존재하는 탄소(d), 불소(e), 실리콘(f) 및 산소(g) 원자의 EDX 매핑을 나타내고, h는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 EDX 매핑을 나타낸다.
- [22] 도 7는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 기계적 에너지 수집 특성을 나타낸 도면으로서, a는 5N의 가해진 압축력을 받는 노출된 PVDF 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 전압출력을 나타내고, b는 다양한 수준의 가해진 압축력을 받는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 전압출력 특성에 미치는 가해진 압축력의 영향을 나타낸다.
- [23] 도 8은 노출된 PVDF 및 실록신(siloxene)-PVDF 전기방사 압전섬유의 레이저 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- [24] 도 9 a는 다양한 수준의 압축력을 이용하여 얻어진 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 기계적 에너지 수집 특성을 나타내고, b는 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 사용한 상용 커패시터(0.22 mF)의 충전을 나타낸다.
- [25] 도 10은 실록신(siloxene) SCSPC의 전기화학 에너지 저장 특성을 나타낸 도면으로서, a는 5 내지 500 mVs^{-1} 의 상이한 적용 스캔속도로 기록된 실록신(siloxene) SCSPC의 순환 전압전류 특성을 나타내고, b는 실록신(siloxene) SCSPC의 장치 비정전용량에 미치는 인가된 스캔속도의 영향을 나타내고, c는

나이퀴스트 플롯(Nyquist plot) 형태의 실록신(siloxene) SCSPC의 전기화학적 임피던스 분광 분석이며, 도 10c의 삽도는 고주파수 영역의 확대된 부분을 나타내고, d는 상이한 인가 전류범위를 이용하여 기록된 실록신(siloxene) SCSPC의 정전류(Galvanostatic) 충-방전 프로파일이고, e는 실록신(siloxene) SCSPC의 장치 비정전 용량의 방전 전류범위의 영향을 나타내고, f는 라곤 플롯 형태로 제공된 실록신(siloxene) SCSPC의 에너지-전력 성능지표이고, 도 10f의 삽도에 제공된 사항은 표 1에 제공되어 있다.

- [26] 도 11은 실록신(siloxene) SCSPC 장치의 보드 위상 각 플롯을 나타낸 도면이다.
- [27] 도 12는 장치 굽힘을 통해 시험한 실록신(siloxene) SCSPC의 기계적 유연성을 연구한 도면으로서, a는 정상 및 굽힘 상태에서 각각 실록신(siloxene) SCSPC의 디지털 사진을 나타내고, b는 100 mVs^{-1} 의 스캔속도를 사용하여 기록된 정상 및 굽힘 상태에서 얻어진 실록신(siloxene) SCSPC의 CV 프로파일을 나타낸다.
- [28] 도 13은 10 mA 의 인가 전류를 이용하여 5,000회의 연속적인 충전-방전 사이클에 걸쳐 SCSPC 장치의 장기 주기적 안정성을 나타낸 도면이다.
- [29] 도 14는 실록신(siloxene) SCSPC의 기계적 구동 자기-충전 특성을 나타낸 도면으로서, a-c는 10, 15 및 20N의 다양한 수준의 기계적 힘을 받는 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 특성을 나타내고, d는 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 성능에 미치는 가해진 압축력의 영향을 나타내고, e는 15N의 연속 압축력을 받는 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 특성의 안정성을 나타내며, f는 다기능 전자 디스플레이에 전력을 공급할 수 있는 실록신(siloxene) SCSPC의 실제 적용을 나타낸다.
- [30] 도 15 a는 20N의 압축력을 받는 노출된 전기방사 PVDF 섬유를 사용하여 제조된 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 및 방전 특성을 나타내고, b는 노출된 PVDF 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 사용하여 제조된 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 성능을 비교하는 도면이다.
- [31] 도 16은 20N의 힘에서 상이한 주파수[a 2Hz, b 1Hz, c 0.5Hz] 하에 실록신(siloxene) SCSPC의 자체-충전 및 방전 특성을 나타낸 도면으로서, 방전 전류는 각각 2, 1 및 0.5 Hz인 SCSPC에 대해 20, 10 및 10 mA 이다.
- [32] 도 17은 실록신(siloxene) SCSPC 장치의 작동 메커니즘을 나타낸 개략도로서, a는 압축력이 가해지지 않은 실록신(siloxene) SCSPC 장치의 초기상태를 나타내고, b는 실록신(siloxene) SCSPC 장치에 압축력이 가해지는 경우, 실록신(siloxene)/PVDF는 전해질 이온을 전극 표면으로 유도하는 압전전위를 생성하는 것을 나타내고, c는 생성된 압전 전위와 실록신(siloxene) SCSPC 장치의 전기화학적 반응 사이에 평형상태가 도달된 것을 나타내고, d는 압축력이 정지될 때, 즉 압전전위의 소멸 및 평형 상태에 도달할 때 실록신(siloxene) SCSPC의 상태를 나타내고, e는 하나의 자체-충전 사이클이 완료된 후 실록신(siloxene) SCSPC의 상태를 나타낸다.
- [33] 도 18은 PECS를 측정하는 동안 실록신(siloxene) SCSPC 장치에 20N의

압축력을 가한 경우의 실록신(siloxene) SCSPC의 압전화학 분광 측정을 나타낸 도면으로서, a는 100 mVs⁻¹의 스캔속도로 기록된 순환 전압전류를 이용한 PECS 측정을 나타내고, b는 도 8a의 PZC 영역 근처의 부분 확대도이고, c는 50 mVs⁻¹의 스캔을 이용하여 기록된 PECS 측정을 나타내고, d는 도 8c의 부분 확대도이다.

[34] 도 19는 각각 a 0.0V, b 0.25V, c 1.5V 및 d 1.8V와 같이 상이한 적용 전위를 가진 시간대전류법(chronoamperometry)를 이용하여 기록된 실록신(siloxene) SCSPC의 압전화학 분광법을 나타낸 도면이다.

[35] 도 20은 1.8V의 인가된 전위를 갖는 시간대전류법을 이용하여 기록된 실록신(siloxene) SCSPC의 압전화학 분광법을 나타낸 도면으로서, 20 내지 5N의 압축력이 100 내지 340초, 380 내지 600초에서 실록신(siloxene) SCSPC 장치에 제공되었다.

발명의 실시를 위한 형태

[36] 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.

[37]

[38] 본 발명자들은 종래 자가 충전 슈퍼커패시터(한국등록특허 제10-1567693호) 및 실록신(siloxene)을 포함하는 슈퍼커패시터(한국등록특허 제10-2053782호)에 대하여 특허를 출원한 바 있으며, 상기 선행문헌에 기재된 내용들은 모두 본 발명에서 참고가 될 수 있다.

[39] 또한, 본 발명자들은 자가 충전 슈퍼커패시터 자가 충전 효율을 향상시키기 위하여 연구를 거듭한 결과, 실록신(siloxene) 시트 전극 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 포함함으로써 자가 충전 슈퍼커패시터가 자가 충전 효율을 나타낼 수 있음을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

[40] 도 1은 본 발명에 따른 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 나타낸 개략도이다.

[41] 도 1을 참조하면, 본 발명은 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계; 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계;를 포함하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법이 개시된다.

[42] 이하, 본 발명에 따른 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법을 자세히 설명한다.

[43] 상기 실록신(siloxene) 시트 전극 제조방법은 자가 충전 슈퍼커패시터에서 전극으로 활용되는 실록신(siloxene) 시트 전극을 제조하기 위한 단계로서, 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 실록신(siloxene)을 얻는 단계; 상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계; 상기 실록신(siloxene) 및 PVDF(Polyvinylidene

Fluoride) 분말을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시키는 코팅액 제조 단계; 및 상기 코팅액을 탄소직물 표면에 코팅하는 코팅 단계;를 포함할 수 있다.

[44] 상기 실록신(siloxene)을 얻는 단계에서 상기 산은 4°C 이하의 강산일 수 있으며, 바람직하게는 염산일 수 있다. 또한, 상기 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 상기 염산에 격렬하게 혼합하면서 0 내지 2 °C의 온도를 유지하는 것이 반응을 효율적으로 진행할 수 있으며, 원하는 형태의 실록신(siloxene)을 얻는 데 유리하다.

[45] 상기 실록신(siloxene)을 얻는 단계는 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.

[46] 상기 실록신(siloxene)의 제조는 칼슘실리사이드의 검은 색이 실록신(siloxene)의 노란색으로 변하면서 반응의 진행 정도를 확인할 수 있으며, 반응 진행이 완료된 후에는 물과 아세톤으로 세척하고, 제조된 실록신(siloxene) 분말을 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.

[47] 또한, 상기 실록신(siloxene) 건조 단계는 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 코팅액 제조 단계는 탄소직물에 실록신(siloxene)을 코팅하기 위해 실록신(siloxene)이 분산된 코팅액을 제조하는 단계로서, 상기 실록신(siloxene) 및 상기 PVDF(Polyvinylidene Fluoride) 분말을 80~99중량% 및 1~20중량%로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시켜 제조될 수 있고, 바람직하게는 상기 실록신(siloxene) 및 상기 PVDF 분말을 93~98중량% 및 2~7중량%로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시켜 제조될 수 있으며, 가장 바람직하게는 상기 실록신(siloxene) 및 상기 PVDF 분말을 95중량% 및 5중량%로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시켜 제조될 수 있다. 상기 분산은 초음파를 사용하여 수행될 수 있으며, 상기 초음파는 15 내지 25 kHz에서 진행될 수 있다.

[49] 상기 코팅 단계는 상기 코팅액을 탄소 직물 표면에 코팅하는 단계로서, 상기 코팅액은 적하-캐스팅을 통해 탄소 직물 표면에 코팅될 수 있고, 코팅 후, 60 내지 90 °C의 건조온도에서 6 내지 20 시간 동안 표면을 건조하여 실록신(siloxene) 시트 전극을 제조할 수 있다.

[50] 이와 같이, 제조된 실록신(siloxene) 시트 전극은 자가 충전 슈퍼커패시터의 양전극 및 음전극으로 사용될 수 있다.

[51] 본 발명에서 상기 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계는 자가 충전

슈퍼커패시터의 분리막으로 사용되는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 제조하기 위한 단계로서, 칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜 실록신(siloxene)을 얻는 단계; 상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계; 상기 실록신(siloxene)을 PVDF 용액 내에 분산시켜 분산액을 제조하는 분산액 제조 단계; 및 상기 분산액을 전기방사하여 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 제조하는 압전 섬유 제조 단계;를 포함할 수 있다.

- [52] 상기 실록신(siloxene)을 얻는 단계 및 실록신(siloxene) 건조 단계는 상기 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계와 동일하게 수행될 수 있다.
- [53] 상기 분산액 제조단계는 실록신(siloxene) 및 PVDF를 전기방사할 수 있도록 분산액으로 제조하는 단계로서, 실록신(siloxene)을 PVDF 용액 내에 분산시켜 수행될 수 있다.
- [54] 구체적으로, 상기 PVDF 용액은 PVDF 분말을 아세톤 및 디메틸아세트아미드 혼합용액에 5~20중량%로 분산시켜 제조될 수 있으며, 바람직하게 상기 PVDF 분말을 아세톤 및 디메틸아세트아미드 혼합용액에 8~12중량% 분산시켜 제조될 수 있으며, 상기 PVDF 분말의 함량이 5~20중량% 범위를 벗어나면 압전 섬유의 형성이 용이하지 않을 수 있다.
- [55] 상기 아세톤 및 디메틸아세트아미드 혼합용액은 아세톤 20~40부피% 및 디메틸아세트아미드 60~80부피%가 혼합되어 제조될 수 있으며, 상기 부피% 범위를 벗어나면 상기 PVDF 분말의 혼합 용액 내 분산이 용이할 수 있으나 압전 섬유의 효능이 저하될 수 있다.
- [56] 이후, 상기 PVDF 용액에 상기 실록신(siloxene)을 5~20중량% 분산시켜 분산액을 제조할 수 있으며, 바람직하게 상기 실록신(siloxene)을 8~12중량% 분산시켜 분산액을 제조할 수 있다. 상기 PVDF 용액 내에 상기 실록신(siloxene)을 분산시키는 경우, 상기 실록신(siloxene)은 분말형태일 수 있으며, 상기 분산은 초음파를 이용하여 1~3시간 동안 수행될 수 있고, 상기 초음파는 15 내지 25 kHz에서 진행될 수 있다.
- [57] 상기 분산액이 제조되면, 상기 분산액을 전기방사하여 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 제조하는 압전 섬유 제조단계가 진행될 수 있다.
- [58] 구체적으로, 상기 분산액을 스테인레스강 노즐을 이용하여 주사기에 채운 후, 10~20kV의 일정한 DC 전압 하에서 400~600uLh⁻¹의 일정한 유속을 통해 전기방사가 수행될 수 있으며, 선단과 수집기 사이의 거리는 5~20cm의 일정한 거리로 유지될 수 있다. 전기 방사 후, 50~70°C 온도에서 10~14시간 동안 건조하여 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 제조하였다.
- [59] 이와 같이, 형성된 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유는 자가 충전 슈퍼커패시터의 분리막으로 사용될 수 있다.
- [60] 상기 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법은 상기 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유 제조하는 과정 이후에 전해액 주입단계를 더 포함할 수 있으며, 상기

전해액은 TEABF₄를 포함하는 겔화 전해액일 수 있으며, 바람직하게는 이오노겔일 수 있다.

- [61] 상기 이오노겔은 예컨대, 1g의 PVDF-co-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 디메틸아세트 아미드(70부피%) 및 아세톤(30부피%)이 혼합된 용액 10ml에 넣고 교반하여 균질한 용액을 형성한 후, 1g의 TEABF₄를 첨가하고 투명한 이오노겔이 형성될 때까지 교반시켜 제조될 수 있다.
- [62] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 실록신(siloxene) 시트 전극로 이루어진 양전극 및 음전극, 상기 양전극 및 음전극 사이에 위치하는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 및 전해액 포함하는 자가 충전 슈퍼 커패시터가 개시된다.
- [63] 본 발명에서 상기 실록신(siloxene) 시트 전극을 양전극 및 음전극으로 사용하고, 상기 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 분리막으로 사용함으로써 자가 충전 효율을 향상시킬 수 있으며, 상기 전해액은 TEABF₄를 포함하는 겔화 전해액일 수 있으며, 바람직하게는 이오노겔일 수 있다.
- [64] 또한, 상기 자가 충전 슈퍼 커패시터는 5,000 회의 반복주기 후, 초기 정전용량의 약 85% 이상의 장치 정전용량을 유지할 수 있고, 이에 따라 우수한 안정성을 확보할 수 있다.

[65]

[66] 이하, 본 발명에 따른 구체적인 실시예를 들어 설명한다.

[67]

[68] 재료 및 실험방법

[69] 칼슘 실리사이드(CaSi₂) 분말은 일본의 코준도 화학연구소(Kojundo Chemicals Laboratory Co., Ltd.)로부터 구입하였다. 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 한국의 시그마 알드리히 사(Sigma Aldrich Ltd.)로부터 구입하였다. 탄소섬유는 대한민국의 연료 전지 상점에서 구입하였다. 염산(HCl), 아세톤 및 디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)은 대한민국의 대정화학(주)에서 구입하였다. 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄) 전해질은 한국의 알파 아에사 케미칼스(Alfa Aesar Chemicals)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.

[70] 실록신(siloxene)/PVDF 압전섬유의 제조를 위한 전기방사 공정은 NanoNC 전기 방사기(모델: ESR200R2, 한국)에서 수행되었다. 실록신(siloxene) 시트의 X-선 회절도는 Cu-K α 방사선($\lambda=1.54184 \text{ \AA}$)을 갖는 엠피리언 (Empyrean) X-선 회절 분석기 (Malvern Panalytical, UK)를 사용하여 기록되었다. 푸리에 변환 적외선 스펙트럼(FT-IR)을 "Thermo Scientific Nicolet-6700 FT-IR" 분광계를 사용하여 측정하였다. 레이저 라만 스펙트럼은 "Lab Ram HR Evolution" 라만 분광계(파장 514 nm의 레이저 여기 소스에서, 프랑스 호리바 조빈-이본)를 사용하여 수득

하였다. 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 원소의 화학적 상태는 X-선 광전자 분광계(ESCA-2000, VG Microtech Ltd.)에 의해 분석되었다. 실록신(siloxene) 분말 및 전기방사된 섬유의 표면 형태는 에너지 분산형 X-선 분광법(EDS) 및 CCD 4k x 4k 카메라(Ultra Scan 400SP, Gatan)로 HR-TEM (JEM-2011, JEOL)을 사용하여 상이한 배율로 전개 방출 주사전자현미경(TESCAN, MIRA3)을 사용하여 검사하였다.

- [71] 에너지 수집 특성은 선형 모터인 "LinMot E1100"을 사용하여 다양한 수준으로 가해진 압축력 하에서 측정되었다. 출력 전압은 키슬리(Keithley) 전위계(모델 번호: 6514)로 기록되었다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 에너지 저장 및 자가-충전 특성은 "Autolab PGSTAT302N" 전기화학 워크스테이션에서 측정되었다. 서로 다른 레벨의 적용된 스캔속도를 이용하여 기록된 순환 전압전류법(CV), 다양한 인가 전류범위를 이용하여 기록된 정전류 충전-방전(CD), 전기화학 임피던스 분광법(EIS), 및 장시간 순환 안정성 시험은 자가 충전 슈퍼커패시터의 전하 저장 성능을 이해하기 위해 사용되었다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 기계적 유연성은 굽힘 시험기(JUNIL-JIBT-200)를 사용하여 구부러진 상태에서 CV 프로파일을 측정함으로써 연구되었다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 특성은 장치에 연속적인 압축력을 가하면서 전압을 측정(전기화학 워크스테이션을 이용)함으로써 결정되었다. 자가-충전 공정 후에 일정한 방전전류가 자가 충전 슈퍼커패시터에 가해져 방전된다. 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 장치 비정전용량, 에너지(E) 및 전력(P) 밀도는 하기 수학식 1 내지 3을 이용하여 CD 프로파일로부터 결정되었다.

[72] [수학식 1]

[73] $C_A = (I \times T_d) / (A \times \Delta V)$

[74] [수학식 2]

[75] $E = [C_A \times \Delta V^2] / 2$

[76] [수학식 3]

[77] $P = E / T_d$

[78] 상기 수학식 1 내지 3에서 " C_A "는 장치 비정전용량(Fcm^{-2})를 나타내고, " I "는 방전 전류이고, " T_d "는 방전에 필요한 시간이고, " A "는 장치의 전기활성 영역이고, " ΔV "는 작동전압 윈도우이다.

[79]

[80] 실시예

[81] 1. 실록신(siloxene) 제조

[82] 실록신(siloxene) 시트는 빙냉 HCl의 존재 하에서 $CaSi_2$ 로부터 칼슘의 탈삽입을 포함하는 토포화학 경로를 통해 제조되었다. 간략하게 설명하면, $CaSi_2$ 분말(1 g)을 진한 HCL을 함유한 0°C의 용액에 천천히 첨가하고 4일 동안 자기 교반기를 통해 격렬하게 교반시켰다. 회백색($CaSi_2$)으로부터 녹색(실록신(siloxene) 시트)으로의 색상의 변형은 HCL 용액에서 칼슘의 용해를 나타내며, 이는

실록신(siloxene) 시트의 형성을 초래하였다. 반응 종결 후, 녹색 실록신(siloxene) 분말을 물과 아세톤으로 세척하였다. 또한, 제조된 실록신(siloxene) 분말을 물(100 mL)에 재 분산시키고 1 시간 동안 초음파를 조사한 후 유사한 세척공정을 수행하였다. 최종적으로, 제조된 실록신(siloxene)을 80 °C에서 12시간 동안 건조하였다.

[83]

[84] 2. 실록신(siloxene) 시트 전극 제조

[85] 실록신(siloxene) 95중량% 및 PVDF 분말 5중량%를 혼합하여 NMP 용매 내에서 30분 동안 초음파 처리를 통해 분산시켜 코팅액을 제조하였다. 상기 코팅액을 적하-캐스팅을 통해 탄소직물의 표면에 코팅하고 80°C에서 12시간 동안 건조하였다.

[86]

[87] 3. 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조

[88] PVDF 분말(10 중량%)을 30:70 부피%의 아세톤 및 디메틸아세트아미드에 혼합 용액에서 용해시켜 PVDF 용액을 수득하였다. 그 후, 앞서 제조된 실록신(siloxene)(10 중량%)을 초음파 조사 공정의 존재 하에 2 시간 동안 상기 PVDF 용액에 첨가하여 PVDF 용액에서 실록신(siloxene)을 분산시켜 분산액을 제조하였다. 제조된 분산액(실록신(siloxene) 및 PVDF를 함유하는 점성 용액)을 스테인레스강 노즐(21G)로 주사기(15mL)에 채웠다. 그 다음, 15 kV의 일정한 DC 전압 하에서 500 μLh^{-1} 의 일정한 유속으로 전기방사 공정을 수행하였다. 여기서, 선단과 수집기 사이의 거리는 10 cm로 유지되어 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 제조하였고, 제조된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 60°C에서 12시간 동안 건조하였다.

[89]

[90] 4. 자가 충전 슈퍼커패시터 제조

[91] 실록신(siloxene)-코팅된 탄소직물 사이에 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 분리막(TEABF_4 이온노겔로 겔화됨)을 개재시킴으로써 대칭 슈퍼커패시터(SSCs)의 형태로 제조하였으며, "GBC Fusion 3000L" 라미네이터를 사용하여 내습성 파우치로 밀봉하였다. 이온노겔 전해질의 제조 및 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 제조는 아르곤으로 충전된 글러브 박스에서 수행되었다.

[92]

[93] 결과

[94] 1. 자가 충전 슈퍼커패시터의 제조공정 설명

[95] 도 1은 자가 충전 슈퍼커패시터 제조와 관련된 전체 공정을 그래픽으로 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, 실록신(siloxene)은 빙냉 HCl과 CaSi_2 의 토포화학(topochemical) 반응(도 1a)을 통해 합성되고, 이 공정은 Si 시트의 부분산화에 의한 칼슘이온의 탈삽입(deintercalation)으로 이어지고, 이에 따라 실록신(siloxene)이 형성된다. PVDF 용액 중의 실록신(siloxene) 시트의 미세한

분산은 초음파 조사 공정을 통해 수행되며, 전기방사 공정을 통해 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유가 제조된다(도 1b). 도 1c는 자가 충전 슈퍼커패시터의 구조를 나타낸 것이며, 실록신(siloxene)-코팅된 탄소직물(실록신(siloxene) 시트 전극)은 이오노겔-코팅 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유에 의해 분리된 2개의 대칭 전극으로 사용된다.

[96]

[97] **2. 제조된 실록신(siloxene) 시트의 특성**

[98] 도 2는 제조된 2D 실록신(siloxene) 시트의 물리화학적 특성화를 도시한다.

[99] 실록신(siloxene) 시트의 X-선 회절패턴(도 2a)은 13.5° 및 27° 에서 넓은 회절피크를 나타내는데, 이는 CaSi_2 에서 칼슘이 제거되고 실록신 시트의 형성을 나타낸다(도 3 참조, CaSi_2 의 XRD 패턴). 실록신(siloxene) 시트의 레이저 라만(Raman) 스펙트럼(도 2b)은 497 및 521 cm^{-1} 에서 주요 밴드를 보여주는데, 이는 실록신(siloxene) 시트의 6각형 실리콘 골격에 존재하는 산소-상호연결된 Si_6 고리의 Si-O-Si 및 Si-Si 진동에 해당한다. 375 cm^{-1} 에 위치한 밴드는 Si-Si 밴드의 진동에서 발생하는 반면, 641 및 731 cm^{-1} 에 위치한 다른 밴드는 실록신(siloxene) 시트의 Si-H 진동에 해당한다. 실록신(siloxene) 시트의 FT-IR 스펙트럼(도 2c 참조)은 $1,050\text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si 네트워크) 및 $2,150\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O-Si}_2\text{-Si-H}$)에서 서로 다른 밴드가 있음을 나타내고, 제조된 실록신(siloxene)은 카우츠키 형이다(도 4 참조, Si 평면에서 Si-O-Si 브리지를 통해 상호 연결된 Si_6 고리). 525 , 880 및 $1,632\text{ cm}^{-1}$ 을 중심으로 하는 밴드는 각각 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si-Si, Si-H 및 Si-OH 기의 진동으로부터 발생한다. 실록신(siloxene) 시트의 X-선 광전자 측량 스캔(도 2d에 도시 됨)은 Si2p 상태(100 eV) 및 O1s 상태(530 eV)의 존재를 나타낸다. Si 2p 상태(도 2e)의 코어-레벨 스펙트럼은 다음과 같이 2개의 피크로 나눌 수 있다:

[100] (i) 99 eV 의 피크는 Si-Si 상태에 해당하며, (ii) 102.5 eV 의 피크는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si-O-Si 상태에 기인한다.

[101] 도 2f는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 산소화된 기로부터 유래된 실록신(siloxene) 시트의 O1s 스펙트럼을 나타낸다. XPS 분석으로부터 실록신(siloxene) 시트의 결정된 O/Si 원자 비는 약 1.25이다.

[102] 도 5은 원소 맵핑 분석과 함께 전계-방출 주사전자현미경 (FE-SEM) 및 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM)을 사용하는 실록신(siloxene) 시트의 형태 및 원소 조성 분석을 나타낸다.

[103] 도 5a-c는 토포화학 반응을 통해 실록신(siloxene)의 시트형 나노구조의 형성을 명확하게 나타내는 실록신(siloxene) 시트의 FE-SEM 현미경 사진(상이한 배율로 기록)을 제공한다.

[104] 실록신(siloxene) 시트의 측면 치수는 균일하지 않으며(1 내지 $2\mu\text{m}$ 로 다양), 이는 실록신(siloxene) 제조에 사용된 CaSi_2 전구체의 불규칙한 크기때문일 수 있다.

[105] 도 5d-f는 실록신(siloxene) 시트의 오버레이 맵 및 Si 및 O 원소 맵을 나타내며,

이는 실록신(siloxene) 시트에서 Si 및 O 원자의 균일한 분포를 나타낸다. 도 5g에 주어진 EDS 스펙트럼은 실록신(siloxene) 시트의 O/Si 비가 약 0.93임을 보여준다. 도 5h-k는 측면 크기가 $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}$ 인 개별 실록신(siloxene) 시트의 HR-TEM 현미경 사진을 나타낸다. 원소 맵(도 3i-j)은 Si 및 O 원자가 실록신(siloxene) 시트의 전체 표면에 균질하게 분포되어 있으며 해당 O/Si 원자 비율이 약 1.47 (Clip-Lorimer 비율 법을 이용하여 분석)임을 나타낸다. 이로부터 토폴화학 반응으로부터 2D 실록신(siloxene) 시트가 형성된다는 것을 알 수 있다.

[106]

[107] **3.전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 특성**

[108] 저배율 및 고배율에서 획득된 전기방사 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 FE-SEM 현미경 사진은 도 6 a-b에 나타냈다. 도 6 a-b를 참조하면, 다공성 구조를 가진 폭이 50 nm 인 실록신(siloxene)-PVDF 섬유의 존재를 나타내고, 이는 슈퍼커패시터의 이온 수송 채널을 위한 필수적인 설계 고려 사항이다.

[109] 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 원소 맵핑 및 EDS 스펙트럼(도 6c-h)은 섬유의 PVDF 매트릭스에서 실리콘 원자(실록신(siloxene) 시트로부터)의 균일한 분포를 나타낸다.

[110] 도 7a는 약 5N의 압축력에서 얻어진 노출된 PVDF 섬유와 비교하여 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 기계적 에너지 수집 특성을 요약하고, 노출된 PVDF 섬유로부터의 에너지 수집 메커니즘(출력 전압 3V)은 PVDF의 압전 특성 때문이다.

[111] PVDF 매트릭스에 실록신(siloxene) 시트를 혼입하면 출력전압이 7V이며, 이는 노출된 PVDF의 출력전압보다 높으므로 기계적 에너지 수집 특성이 향상되었음을 나타낸다. 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 개선된 에너지 수집 특성은 실록신(siloxene) 시트의 혼입에 의해 PVDF에서 쌍극자 정렬이 향상되었기 때문이다(도 8에 제시된 레이저 라만 스펙트럼에서 볼 수 있음).

[112] 도 8은 $780\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 영역에 걸쳐 노출된 전기방사 PVDF 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 레이저 라만 스펙트럼을 보여준다. 노출된 전기방사 PVDF의 라만 스펙트럼은 각각 PVDF의 α 및 β 상에 해당하는 796 및 838 cm^{-1} 에서 3개의 주요 밴드를 나타낸다. 878 cm^{-1} 에서 관찰된 밴드는 CF_2 기의 진동과 PVDF의 탄소-탄소 골격의 조합으로 인해 발생하였다. 실록신(siloxene)-PVDF 섬유의 라만 스펙트럼은 각각 $802, 814, 839$ 및 879 cm^{-1} 에서 진동 밴드의 존재를 보여준다. 802 cm^{-1} 에서 밴드의 존재는 PVDF의 α 상 때문이며, 밴드 위치에서 관찰된 작은 이동은 실록신(siloxene) 시트와 PVDF 사이의 상호작용 때문이다. 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF에 있어서 814 cm^{-1} 에서 관찰된 밴드는 실록신(siloxene) 시트에 존재하는 Si-O-Si 또는 PVDF의 γ 상에서 유래할 수 있다. 또한, CF_2 및 탄소-탄소 사슬의 β 상 및 진동과 같은 PVDF의 특성 밴드는 실록신(siloxene)-PVDF 섬유의 스펙트럼에서 보존되었다.

[113] 다양한 가해진 압축력을 받은 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 기계적

에너지 수집 특성은 도 9a에 제공되어 있다.

- [114] 도 7b는 다양한 수준의 압축력이 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 에너지 수집 특성에 미치는 영향을 나타낸 것이다 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 출력 전압은 5N로부터 20N로 가해진 압축력의 선형 증가로 7V로부터 15.4V로 증가하여 이상적인 기계적 에너지 수집 특성을 나타낸다. 상용 커패시터를 충전하기 위해 효율적인 압전 나노발전기로서 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 능력은 도 9b에 제공되어 있다. 이는 SCSPC에서 압전-중합체 분리막으로서 사용하기 위한 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 중요성을 나타낸다.

[115]

[116] **4. 자가 충전 슈퍼커패시터의 에너지 저장 성능**

- [117] 제조된 자가 충전 슈퍼커패시터의 전기화학적 에너지 저장 특성은 순환 전압전류 법(CV), 전기화학적 임피던스 분광법(EIS), 정전류 충전-방전(CD) 분석 및 장기 안정성 시험과 같은 일련의 실험 기법을 이용하여 평가되었다.
- [118] 도 10a는 상이하게 적용된 스캔속도($5 \sim 500 \text{ mV s}^{-1}$)를 이용하여 1.8V의 작동 전압 윈도우(OVW)에서 기록된 자가 충전 슈퍼커패시터의 CV 프로파일을 나타낸다.
- [119] 준-직사각형 CV 프로파일의 존재는 실록신(siloxene) 전극에서의 전하 저장 메커니즘이 이온-삽입 유사용량에 기인한다는 것을 나타낸다. CV 프로파일에서 어떠한 산화환원 피크도 관찰되지 않았으므로, 자가 충전 슈퍼커패시터의 전하-저장 특성과 관련된 패러데이 공정이 없다는 것을 알 수 있다.
- [120] 스캔속도가 5 mVs^{-1} 에서 500 mVs^{-1} 로 증가함에 따라 CV 프로파일의 전류범위는 직사각형 형태의 왜곡 없이 증가하여 우수한 용량 특성을 나타낸다.
- [121] 도 10b는 5 mVs^{-1} 의 낮은 스캔속도에서 27.58 mFcm^{-2} 의 높은 장치 정전용량을 갖는 자가 충전 슈퍼커패시터의 장치 정전용량에 미치는 적용된 스캔속도의 영향을 나타낸다.
- [122] 도 10c는 나이퀴스트 플롯(임피던스의 실제 대 가상 성분의 플롯)의 형태로 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 EIS 데이터를 나타낸다. 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 나이퀴스트 플롯은 자가 충전 슈퍼커패시터의 주파수-의존적 동기식, 비동기식 및 비충전 거동과 직접적으로 관련된 3개의 잘 정의된 영역, 저, 중 및 고주파 영역의 존재를 나타낸다.
- [123] 도 10c로부터, 자가 충전 슈퍼커패시터의 등가 직렬 저항(ESR)은 9.7Ψ 인 것을 확인할 수 있고, 상기 수치는 액체 TEABF_4 전해질을 사용하는 실록신(siloxene) 슈퍼커패시터의 수치보다 상대적으로 높고, 이는 액체 전해질의 이온 전도성에 비해 이오노겔의 이온 전도성이 낮기 때문이다.
- [124] 고주파 영역에서 원호와 같은 준 반원의 관찰은 자가 충전 슈퍼커패시터의 전하-이동 저항(4Ψ 의 R_{ct})에 기인하고, 고주파수 영역은 y-축과 거의 평행한 직선(Warburg line)의 증거를 나타내는데, 이는 전해질 이온이 전극 표면으로

확산된 결과 자가 충전 슈퍼커패시터의 충전 영역을 나타낸다.

- [125] 자가 충전 슈퍼커패시터의 보드(Bode) 위상 각 플롯(도 11 참조)은 저주파수(0.01Hz)에서의 위상 각이 대략 -69° 임을 보여주어 전극의 유사 용량성 거동을 나타낸다.
- [126] 도 11은 자가 충전 슈퍼커패시터의 보드(Bode) 위상 각 플롯을 보여주는데, 이는 저주파 영역에서의 위상 각이 약 -69° 임을 나타내므로 실록신(siloxene) 전극의 유사 정전용량 특성을 보여준다.
- [127] 도 10d는 1.8V의 OVW에 걸쳐 상이한 인가 전류범위를 이용하여 기록된 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 CD 프로파일을 나타내고, 자가 충전 슈퍼커패시터의 대칭 삼각형 모양의 CD 프로파일의 존재는 유사 용량성(삽입형) 전하저장 특성을 나타낸다.
- [128] 자가 충전 슈퍼커패시터의 장치 정전용량에 미치는 인가된 전류의 영향은 도 10e에 요약되어 있으며, 장치 정전용량은 인가된 전류범위의 감소에 따라 선형적으로 증가하였고, 약 28.98 mFcm^{-2} 의 높은 장치 정전용량이 5 mA의 전류를 이용하여 기록된 CD 프로파일로부터 자가 충전 슈퍼커패시터에 대해 얻어졌다.
- [129] 도 10f는 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 에너지-전력 성능 지표를 라곤(Ragone) 플롯 형태로 도시한다. 자가 충전 슈퍼커패시터는 5mA의 인가된 전류를 이용하여 기록된 CD 프로파일로부터 측정된 1.12 mW cm^{-2} 의 상응하는 전력밀도에서 46.97 mJ cm^{-2} 의 높은 에너지 밀도를 갖는 것으로 나타났다. 적용 전류범위가 5mA에서 25mA로 증가함에 따라 자가 충전 슈퍼커패시터 장치는 12.03 mJcm^{-2} 의 에너지 밀도를 유지하는 반면, 전력밀도는 5.62 mWcm^{-2} 까지 증가한다.

[130] [표1]

No	전극재료	전해질	정전용량	에너지 밀도	전력 밀도
1.	실리콘나노와이어	PYR ₁₃ TFSI	30 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0.19 mJ/cm^2	1 to 2 mW/cm^2
2.	실리콘 나노트리	EMI-TFSI	3.8 mF/cm^2	2.8 mJ/cm^2	2 mW/cm^2
3.	다이아몬드 피복된 Si NWs	PMPyrrTFSI	105 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	84 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.94 mW/cm^2
4.	실리콘나노트리	EMI-TFSI	58.3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0.262 mJ/cm^2	-
5.	다항성 실리콘	PEO-EMIBF ₄	3.5 mF/cm^2	0.17 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$	22 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
6.	산화물-코팅Si	EMI-TFSI	31 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	0.212 mJ/cm^2	0.472 mW/cm^2
7.	PEDOT-코팅실리콘 나노와이어	PYR ₁₃ TFSI	8-9 mF/cm^2	9 mJ/cm^2	0.8 mW/cm^2
8.	그래핀-코팅 실리콘 나노와이어	EMIM][N(Tf) ₂	0.24 mF/cm^2	-	-
9.	MoSc ₂ SCSPC	TEABF ₄ 이오노겔	18.93 mF/cm^2	37.9 mJ/cm^2	0.268 mW/cm^2
10.	자가 충전 슈퍼커패시터	TEABF ₄ 이오노겔	28.98 mF/cm^2	46.97 mJ/cm^2	1.12 mW/cm^2

[131] 상기 표 1을 참조하면 본 발명에 따른 자가 충전 슈퍼커패시터의 성능 지표(No.10)가 보고된 많은 실리콘 기반 대칭 슈퍼 커패시터보다 상대적으로 우수하다는 것을 알 수 있다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 기계적 유연성은 도 12a에 도시된 바와 같이 장치에 굽힘조건을 가함으로써 기록된 CV 분석을 이용하여 확인하였으며, 정상상태와 비교하여 굽힘상태에서 기록된 자가 충전 슈퍼커패시터의 CV 프로파일에는 큰 변화가 없었다(도 12b). 정상상태(C_0)에 대한 굽힘상태(C)에서 얻어진 장치 정전용량의 유지율(C/C_0)은 약 1.07이며, 이는 자가 충전 슈퍼커패시터의 기계적 안정성을 나타낸다.

[132] 도 13은 10mA의 인가 전류를 이용하여 기록된 5,000회 연속 충전-방전 주기에 대한 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 장기 주기 안정성을 나타내며, 5,000 회의 반복주기 후, 자가 충전 슈퍼커패시터 장치는 초기 정전용량의 약 85%의 장치 정전용량을 유지하여 우수한 전기화학적 안정성을 나타내며, 정전용량 유지 값은 종래의 rGO SSC(1,500 사이클 후 93 %), RGOCMK-5 복합 SSC(2,000 사이클 후 90%) 및 RGO-RuO₂ SSC(2,000 사이클 후 70%)와 같은 슈퍼커패시터의 최신 상태와 비교할 수 있고, 더 높은 것을 알 수 있다.

[133]

[134] 5. 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 성능

[135] 도 14는 다양한 수준의 가해진 압축력에 대한 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 거동을 나타낸다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 표면에 10N의 압축력이 가해지면, 자가 충전 슈퍼커패시터의 전압은, 도 14a에 도시된 바와 같이, 250초 내에 105m에서 180mV로 상승하여 기계적 변형을 통한 자가-충전 특성을

- 보여준다. 이러한 기계적 유도 자가-충전 공정 후, 자가 충전 슈퍼커패시터는 10 μA 의 방전 전류를 이용하여 100초 내에 초기상태로 방전되도록 한다.
- [136] 도 14b-c는 15 및 20N의 가해진 압축력을 받는 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 특성을 나타내고, 이어서 10 및 20 μA 의 정전류를 이용한 방전이 도시되어 있고, 자가 충전 슈퍼커패시터의 전압은 15 및 20N의 힘을 받을 때 250초 내에 각각 101에서 237mV 및 107에서 314mV로 증가하는 것을 알 수 있다.
- [137] 도 14d는 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 성능을 보여주며, 이는 장치가 10, 15, 20N의 압축력에 대해 각각 최대 75, 136 및 207mV(250초 이내)까지 충전할 수 있음을 나타낸다. 가해진 힘 수준의 증가로 인한 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 전압의 증가는 전기방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 압전효과에 기인하며, 이는 기계적 힘이 증가함에 따라 더 큰 전기출력을 생성한다.
- [138] 도 15는 분리막으로서 노출된 전기방사 PVDF 압전섬유를 사용하여 제조된 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 특성을 나타낸다.
- [139] 20N의 가해진 압축력을 받았을 때, 이 장치는 최대 141 mV (118 mV에서 259 mV까지)까지 자가-충전할 수 있으며, 이 수치는 분리막으로서 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 갖는 자가 충전 슈퍼커패시터보다 낮다는 것을 알 수 있다(도 14c 참조). 이는 도 7a에 도시된 바와 같이 노출된 PVDF 압전섬유보다 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 기계적-전기적 에너지변환 특성이 더 우수하기 때문이다.
- [140] 도 16은 압축력(20N)의 적용 주파수가 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 성능에 미치는 영향을 보여준다. 가해진 압축력 20N에서 주파수가 2, 1 및 0.5Hz인 경우, 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 성능은 각각 207, 102 및 59mV 인 것을 알 수 있다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 정전용량은 약 3.62 mF cm^{-2} 이고(방전 곡선의 계산에 기초하여) 20N의 압축력 하에서 얻어졌다. 도 14e는 6회 연속 주기에 걸쳐 자가 충전 슈퍼커패시터의 반복적 자가-충전 공정을 나타내며, 이는 자가 충전 슈퍼커패시터의 출력이 상이한 사이클 동안 거의 유사하여($130 \pm 5 \text{ mV}$) 우수한 전기기계적 안정성을 보장한다는 것을 나타낸다.
- [141] 자가 충전 슈퍼커패시터 (250초 내 207mV)의 성능은 종래의 MnO_2 SCSPC (300초 내 110mV), 탄소직물 SCSPC (40초 내 100mV), CNT SCSPC (40초 내에 70mV) 및 비대칭 슈퍼커패시터 기반 SCSPC (80초 내에 151mV)보다 성능이 더 높으며(전압출력 기준), 이는 고출력 실록신(siloxene) 전극을 사용하기 때문일 수 있으며, 자가 충전 슈퍼커패시터와 종래의 SCSPC의 비교한 결과, 전극재료, 전해질, 분리막 및 셀 설계가 SCSPC의 자가-충전 지표에서 중요한 역할을 하는 일부 파라미터임을 알 수 있다.
- [142] 도 14f는 5분에 걸쳐 다기능 전자 디스플레이(MED)에 전력을 공급하기 위해 완전 충전된 자가 충전 슈퍼커패시터의 실제 적용을 보여준다. MEDs의 온도,

시간 및 상대습도와 같은 파라미터는 5분 동안 볼 수 있었으며 제조된 자가 충전 슈퍼커패시터의 실제 적용 가능성을 보여준다.

[143]

[144] **6. 자가 충전 슈퍼커패시터의 작동 메카니즘**

[145] 자가 충전 슈퍼커패시터의 작동 메카니즘은 도 17에 도시된 바와 같이, 실록신(siloxene) 전극과 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 사이의 표면/계면에서 발생한 압전화학 공정을 통해 설명될 수 있다. 초기 상태에서, 전해질 이온(TEA^+ 및 BF_4^-)이 공간 전체에 균질하게 분포되어 있는 이오노겔화된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유에 의해 분리된 2개의 실록신(siloxene) 전극으로 자가 충전 슈퍼커패시터가 방전된다(도 17a 참조). 이오노겔화된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유는 대칭 실록신(siloxene) 전극과 밀접하게 접촉하므로, 이들은 압축력을 받는 압전섬유로부터 발생된 압전전위에 쉽게 접근할 수 있다. 가해진 압축력을 받을 때, 압전섬유에 의해 발생된 양 및 음의 압전전위는 도 17b에 도시된 바와 같이, 2개의 실록신(siloxene) 전극, 즉 양극(positrode) 및 음극(negatrode)에 의해 접근될 것이다. 이는 (i) 및 (ii)의 조합을 통해 실록신(siloxene) 전극을 향한 압전전위-구동 전해질 이온이동(즉, 음극 및 양극을 향한 TEA^+ 및 BF_4^- 이온의 이동)으로 이어진다: (i) 물리적 이온-흡착 동역학 및 (ii) 이오노겔화된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유에 의해 이온 전도성 경로를 통한 이온 이동(도 17c 참조). 특히, PVDF 분리막은 TEABF_4 이온에 대해 잘 알려진 이온성 전도체이므로, PVDF는 이오노겔(기계적 및 압전 특성으로 알려져 있음)용 매트릭스/염기 및 슈퍼커패시터 전극용 바인더로서 사용될 수 있다.

[146] 2개의 실록신(siloxene) 전극 주위에서 농도가 증가함에 따라 양이온 및 음이온의 분포는 자가 충전 슈퍼커패시터로 하여금 자가-충전시키도록 하는 전위차의 형성을 초래한다(도 17c). 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 공정 동안, 전해질 이온은 실록신(siloxene) 전극에서 흡착 및/또는 삽입되며, 이 공정은 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유를 가로지르는 압전 전위에 의해 방해받지 않고 진행된다. SCSPC에서 2-실록신(siloxene) 전극의 전위는 자가-충전 공정(자가-충전 정전용량) 동안 반대방향으로 증가하며 실록신(siloxene) 전극이 새로운 화학평형에 도달할 때까지 특정 작동전압까지 도달한다. 이 단계에서, 전해질 이온의 분포는 생성된 압전전위를 균등하게 하여, SCSPC에서 전해질과 2개의 실록신(siloxene) 전극 사이의 계면을 통한 이온이동 공정을 중단시키므로, 자가-충전 공정을 종료시킨다. 가해진 압축력이 제거되면(도 17d), 전기 방사된 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유의 압전 특성이 사라지고, 전해질 이온의 재분배로 인해 평형상태를 유지하게 되고(도 17e), 자가 충전 슈퍼커패시터에 다시 압축력이 가해지면 자가-충전 공정이 반복된다.

[147] 이와 같은 메카니즘이 압전화학 현상을 통해 자가 충전 슈퍼커패시터에서 기계적 에너지를 전기화학 에너지로 변환하는 전반적인 메카니즘이며,

전체적으로, 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유에 의해 야기된 압전효과는 양이온 및 음이온으로 하여금 자가 충전 슈퍼커패시터에서 음극(negatrode) 및 양극(positrode)을 향하여 이동하도록 하여 자가-충전 공정을 야기한다. 자가 충전 슈퍼커패시터의 제안된 자가-충전 메카니즘은 너스트(Nernst) 이론을 이용하여 설명할 수 있으며, 실록신(siloxene) 전극의 전극 전위와 전해질 이온농도는 하기 수학적식 4 및 5로 계산될 수 있다.

[148] 정상 상태에서,

[149] [수학적식 4]

$$[150] \quad \Phi_{(siloxene)} = \Phi^{\circ}_{(siloxene)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{X}{(1-X)} - \frac{P}{X} \dots \dots \dots (1)$$

[151] 가해진 압축력을 받을 때,

[152] [수학적식 5]

$$[153] \quad \Phi_{(siloxene)} = \Phi^{\circ}_{(siloxene)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{X^{\circ}}{(1-X^{\circ})} - \frac{P^{\circ}}{X^{\circ}} \dots \dots \dots (2)$$

[154] 상기 식에서, " $\Phi_{(siloxene)}$ "은 SCSPC에서 2 실록신(siloxene) 전극의 실제 전극 전위를 나타내고, " $\Phi^{\circ}_{(siloxene)}$ "은 SCSPC에 사용된 2 실록신(siloxene) 전극의 표준 전극 전위를 나타내고, "R", "T" 및 "F"는 각각 가스상수, 온도 및 패러데이 상수를 나타내고, "X"는 각각 음극 및 양극의 외부 및/또는 내부 표면에서 양 및 음으로 하전된 이온의 활성 또는 점유 분율을 나타내고, "P"는 실록신(siloxene) 시트의 중간층들 사이에 이온의 삽입으로 인한 삽입압력을 나타내고, " X° " 및 " P° "는 압축력을 받을 때 상기 "X" 및 "P"를 나타낸다.

[155] 자가 충전 슈퍼커패시터에 압축력이 가해질 때(즉, 압전 영역에서), 양이온(TEA^{+})과 음이온(BF_4^{-})은 자가 충전 슈퍼커패시터의 음극(negatrode)과 양극(positode)으로 이동하고, 이는 실록신(siloxene) 전극에서 이온 점유율의 변화를 가져온다(즉, $X^{\circ} > X$). 이로 인해 SCSPC 장치에서 2개의 실록신(siloxene)(에너지 저장) 전극들 간의 순 전위차가 발생하여 자가-충전 공정이 수행된다.

[156] 압전화학 공정을 자세히 이해하기 위해, 압전화학 분광법(PECS)을 사용하여 압축력을 받을 때 자가 충전 슈퍼커패시터의 충전-상태 의존성을 조사하였다. PECS 측정에는 압축력(기계적 변형)이 있거나 없는 자가 충전 슈퍼커패시터의 주기적 전압전류 프로파일(도 18)의 특성화가 포함된다.

[157] 도 18a는 0 ~ +1.8V의 OVW에서 CV 측정(100 mVs^{-1} 의 스캔속도)을 이용하여 기록된 자가 충전 슈퍼커패시터의 PECS 측정 결과를 보여준다. 기계적 변형이 있거나 없는 CV 프로파일의 비교는 인가된 전압과 관련하여 SCSPC의 전류크기(압전 이동에 의해 유발됨)에 상당한 변화를 제공한다. 압축력이 없으면, 자가 충전 슈퍼커패시터의 CV 프로파일은 준 직사각형 곡선을 나타내며, 이는 도 7a에 도시된 결과와 유사하다. 여기서, 자가 충전 슈퍼커패시터에서의 전하 저장 메카니즘은 전해질-전극 계면에서 발생하는

직접 전기화학 공정에 기인한다. 연속적으로 가해진 압축력 하에서 자가 충전 슈퍼커패시터의 CV 프로파일은 압전화학 공정을 통해 생성된 추가 전류에 기인한 전류 스파이크의 출현을 나타낸다. 자가 충전 슈퍼커패시터 장치에 힘이 작용하면, 표면 분리막에서 압전 전기장의 형성은 전해질 이온을 실록신(siloxene) 전극 표면으로 부유하게 한다. 압전화학 공정을 통해 전해질로부터 전극 표면으로 주입된 이러한 과도한 전하는 자가 충전 슈퍼커패시터(압축력을 받는)의 CV 프로파일에서 전류 스파이크로서 관찰된다. 제로 전하(PZC) 영역 근처에서 PECS 결과의 확대된 부분이 도 18b에 제공되며, 이로부터 전류 스파이크가 PZC 영역 아래의 음의 극성으로 관찰되는 것이 명백하고, 전류 스파이크는 PZC 이상의 양 극성(positive polarity)에서 관찰되었다. 도 18c,d는 50 mVs⁻¹의 스캔속도로 CV 프로파일로부터 기록된 자가 충전 슈퍼커패시터 장치의 PECS 결과를 보여주며, 이는 도 18a와 비교하여 유사한 결과를 보여준다.

- [158] 압전화학적으로 생성된 전류의 크기에 대한 전압 의존성은 자가 충전 슈퍼커패시터의 "충전상태(SOC)"의 영향과 관련될 수 있다. 전류 스파이크 크기가 PZC 영역으로부터 고전압으로 증가하는 것은 다양한 인가 전압에서의 상이한 전해질 이온농도로 인한 것이고, 이는 다음과 같이, (P_0/X_0) (수학식 5)와 직접 관련될 수 있다.
- [159] PZC 영역 근처의 전해질 이온 농도는 증가된 인가 전압범위의 농도에 비해 낮다. 자가 충전 슈퍼커패시터 장치가 가해진 압축력을 받으면, 실록신(siloxene) 전극 표면에서의 낮은 이온농도로 인해 낮은 인가 전위에서 전류 스파이크의 크기가 작아진다. 훨씬 높은 인가 전위에서, 고농도의 이온은 실록신(siloxene) 전극을 둘러싸고 있는데, 이는 가해진 압축력으로 인해 표면에 국소화된 전하 주입이 더 커져서 전류 스파이크의 크기가 더 커진다. 이를 확인하기 위해, 본 발명에서는 종래의 나노영향 측정과 유사한 압축력 하에서 상이한 인가 전위(0.0, 0.25, 1.5 및 1.8V)에서 자가 충전 슈퍼커패시터의 크로노암페로그램(chronoamperogram)을 조사하였고, 0.0 및 0.25 V의 인가 전위 값에 대한 음의 극성에서 스파이크의 존재가 도 19a-b에 나타내었다. 인가된 전위 값이 1.5 및 1.8V로 증가하면, 도 19c-d에서 확인할 수 있듯이 압전-유도 생성전류의 극성이 변경되었다.
- [160] 또한, 가해진 압축력의 효과는 도 20에 제시되어 있는데, 이는 전해질로부터 실록신(siloxene) 전극으로의 과도한 전하 주입을 통해 생성된 전류에 대한 압전화학 공정의 중요한 역할을 나타낸다.
- [161] 이와 같이, PECS 측정은 자가 충전 슈퍼커패시터의 자가-충전 공정과 관련된 "압전화학 효과"를 직접 확인하며, 이는 SCSPC의 에너지 변환 및 저장 메커니즘을 이해하는데 도움이 될 수 있다.
- [162]
- [163] 이와 같이, 본 발명에 따른 자가 충전 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법은

실록신(siloxene) 시트 전극 및 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를 포함함으로써 자가 충전 효율이 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[164]

[165] 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.

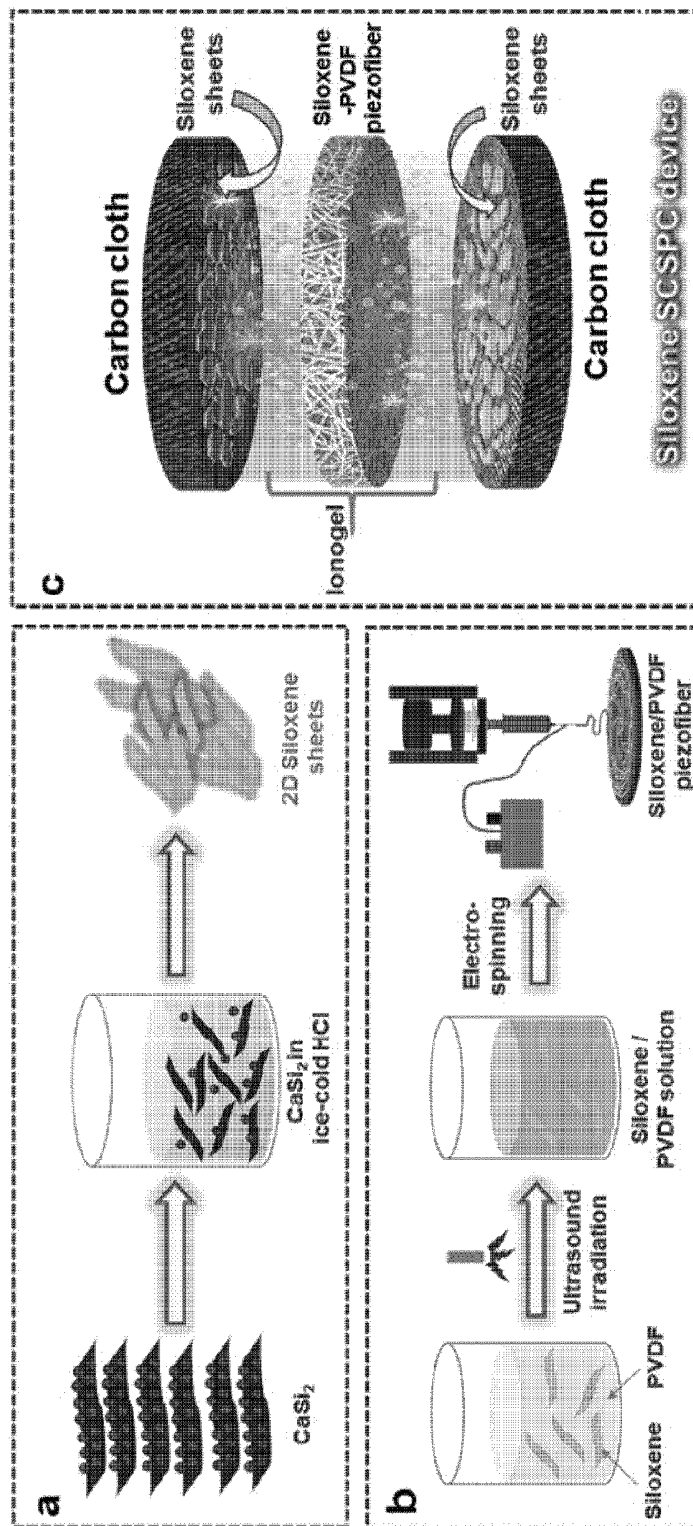
[166] 따라서, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미, 범위 및 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

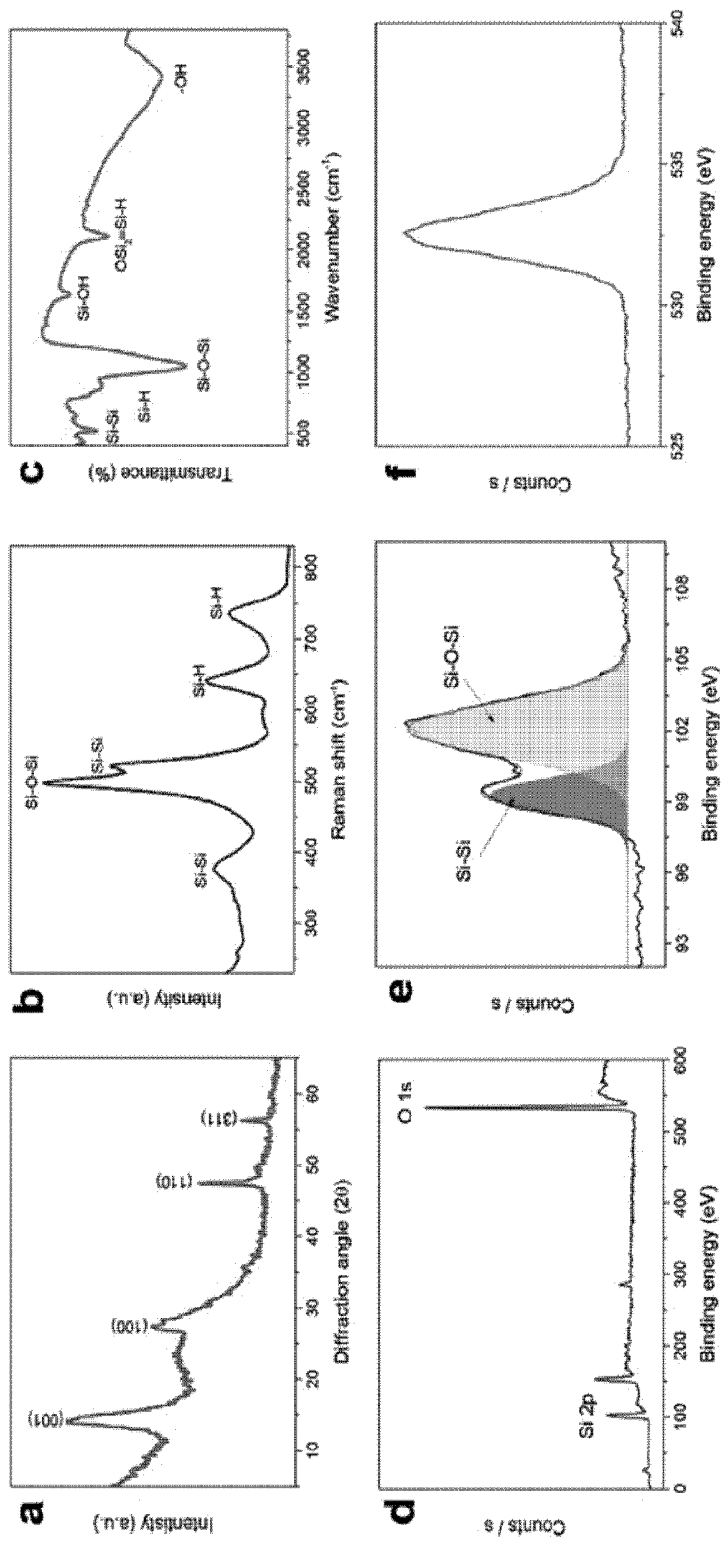
- [청구항 1] 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계; 및
실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계;
를 포함하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 실록신(siloxene) 시트 전극 제조단계는,
칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜
실록신(siloxene)을 얻는 단계;
상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계;
상기 실록신(siloxene) 및 PVDF(Polyvinylidene Fluoride) 분말을
N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 분산시키는 코팅액 제조 단계; 및
상기 코팅액을 탄소직물 표면에 코팅하는 코팅 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 산은 4°C 이하의 강산인 것을 특징으로 하는, 자가 충전
슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 코팅액 제조 단계는 실록신(siloxene) 및 상기 PVDF 분말을 각각
80~99중량% 및 1~20중량%로 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에
분산시키는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 제조단계는
칼슘실리사이드를 함유하는 전구체를 산에 침지하여 칼슘을 용해시켜
실록신(siloxene)을 얻는 단계;
상기 실록신(siloxene)을 건조시키는 실록신(siloxene) 건조 단계;
상기 실록신(siloxene)을 PVDF 용액 내에 분산시켜 분산액을 제조하는
분산액 제조 단계; 및
상기 분산액을 전기방사하여 실록신(siloxene)-PVDF 압전 섬유를
제조하는 압전 섬유 제조 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 자가 충전 슈퍼커패시터 제조방법은 실록신(siloxene)-PVDF
압전섬유 제조단계 이후에 전해액 주입단계를 더 포함하고, 상기
전해액은 TEABF₄를 포함하는 겔화 전해액인 것을 특징으로 하는 자가
충전 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 7] 실록신(siloxene) 시트 전극으로 이루어진 양전극 및 음전극, 상기 양전극
및 음전극 사이에 위치하는 실록신(siloxene)-PVDF 압전섬유 및 전해액

포함하는 자가 충전 슈퍼 커패시터.

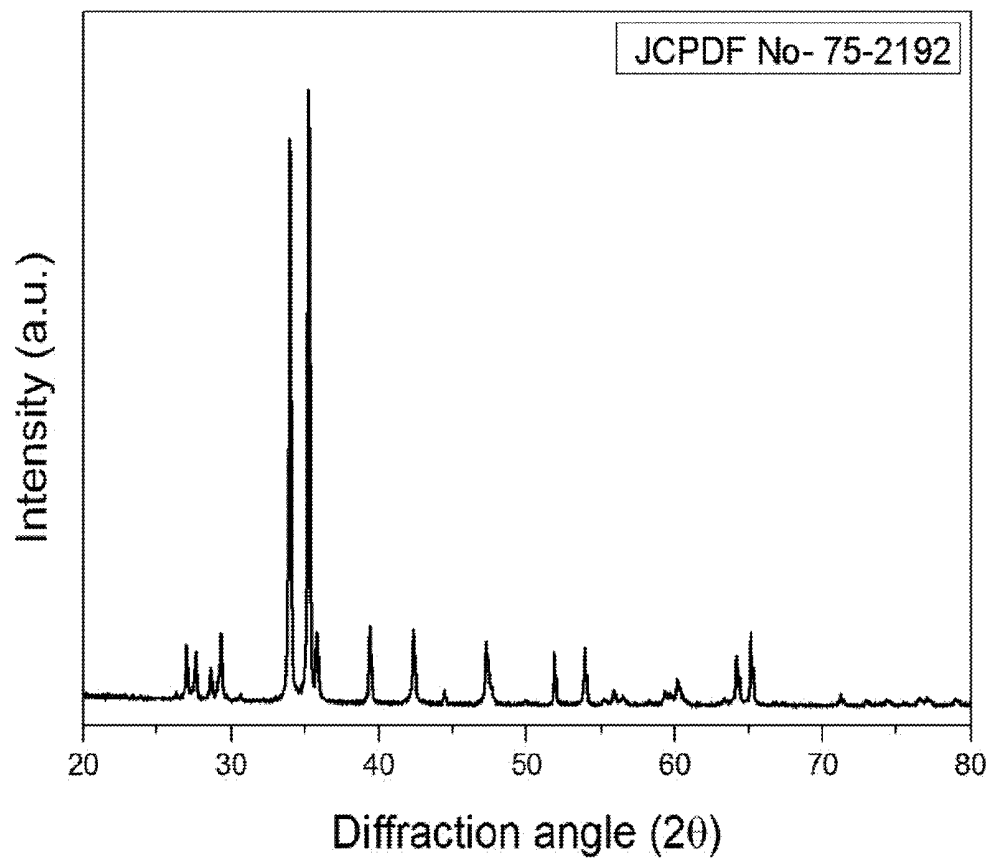
[도1]



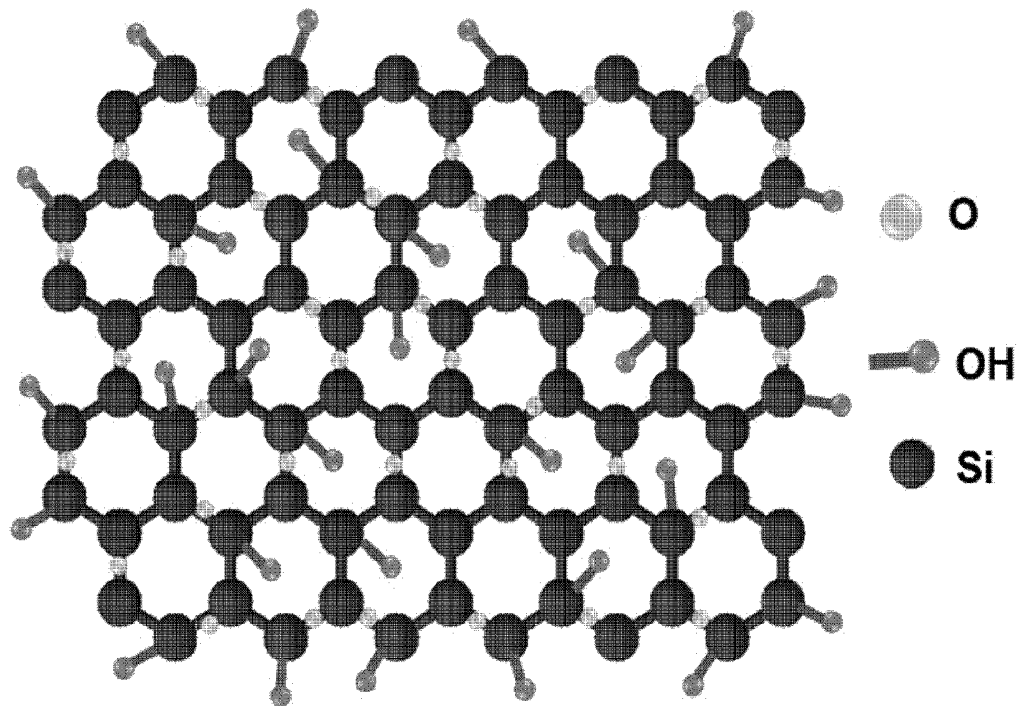
[도2]



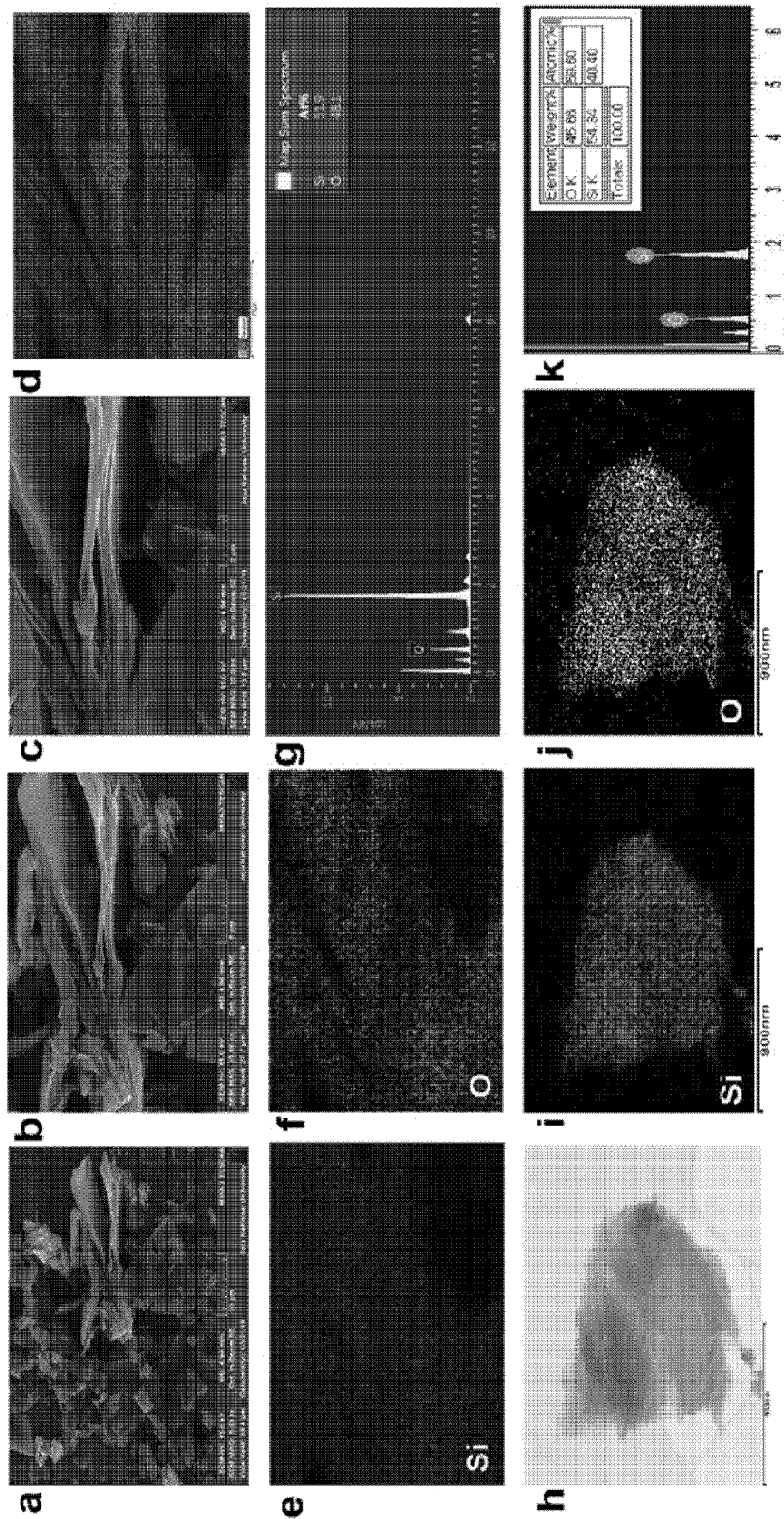
[도3]



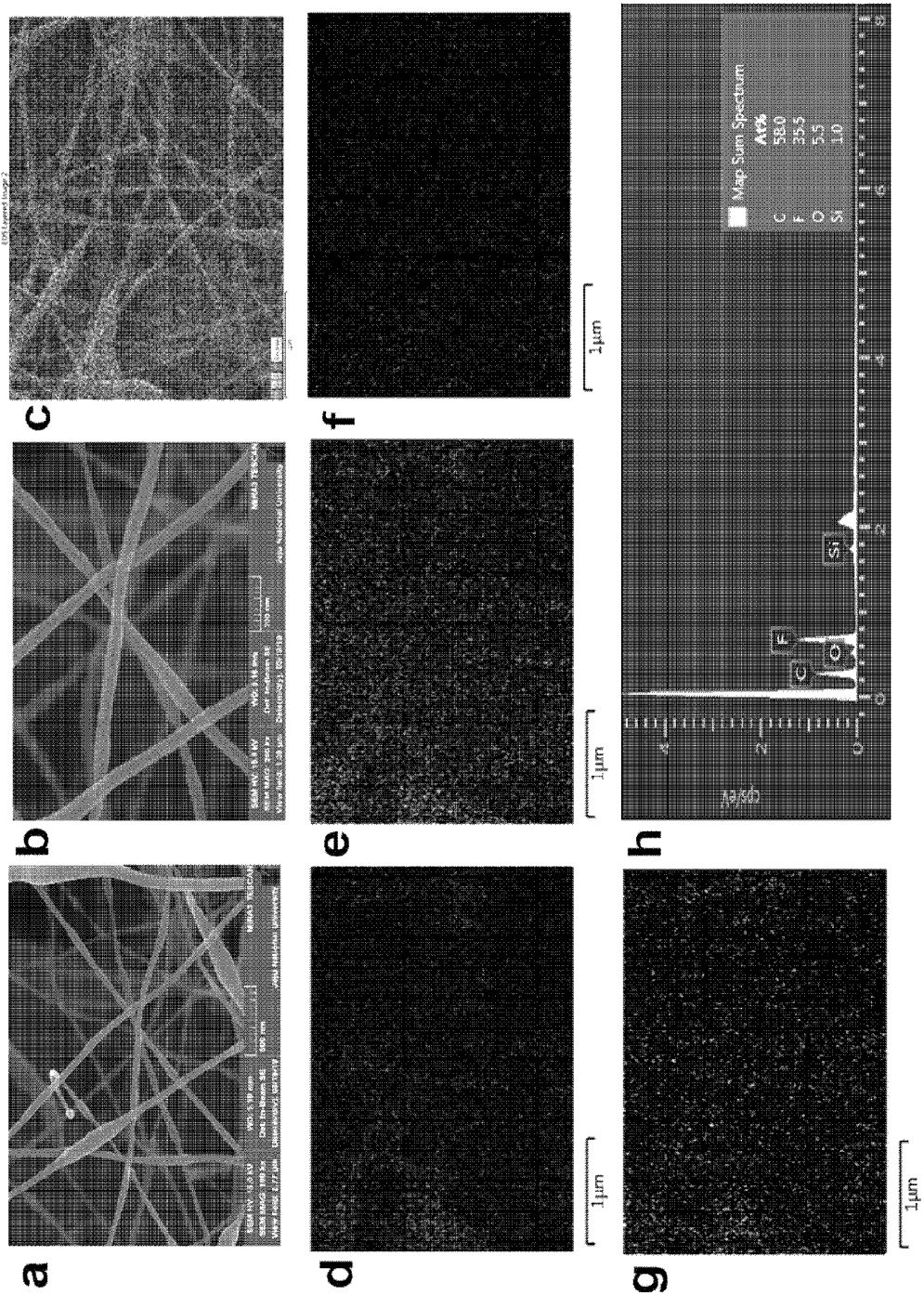
[도4]



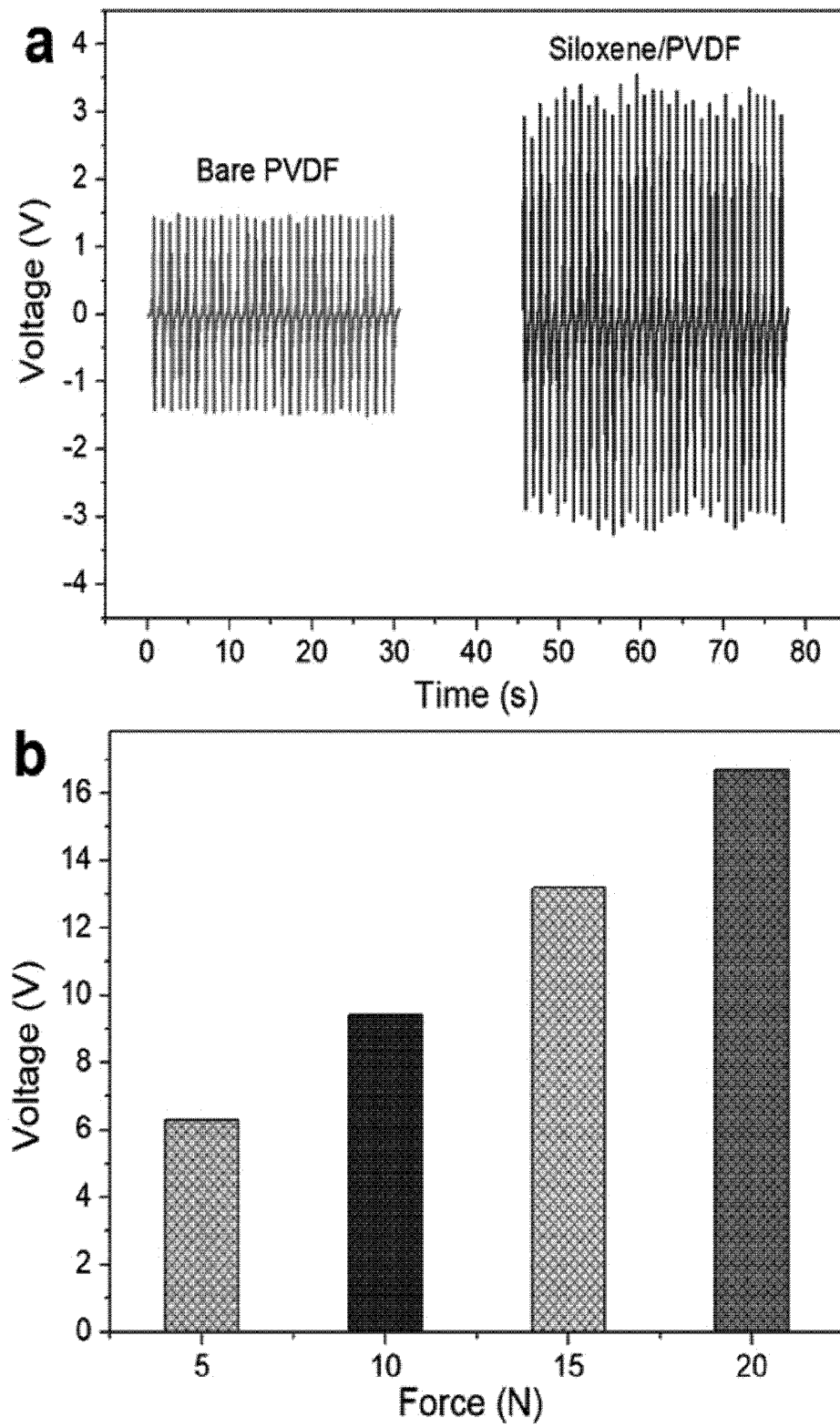
[도5]



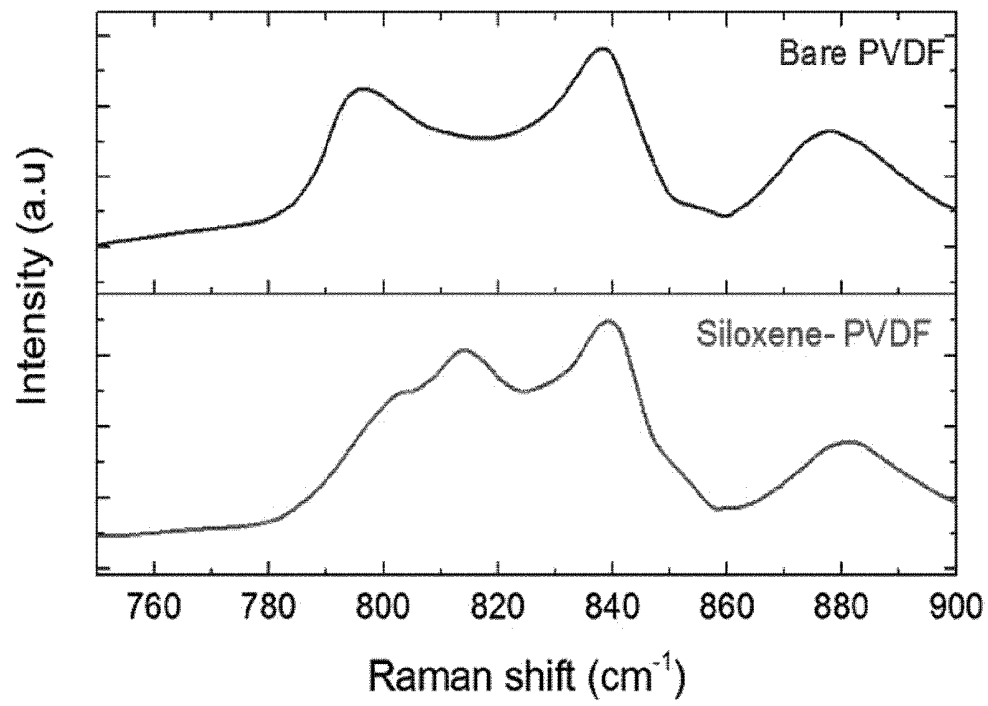
[도6]



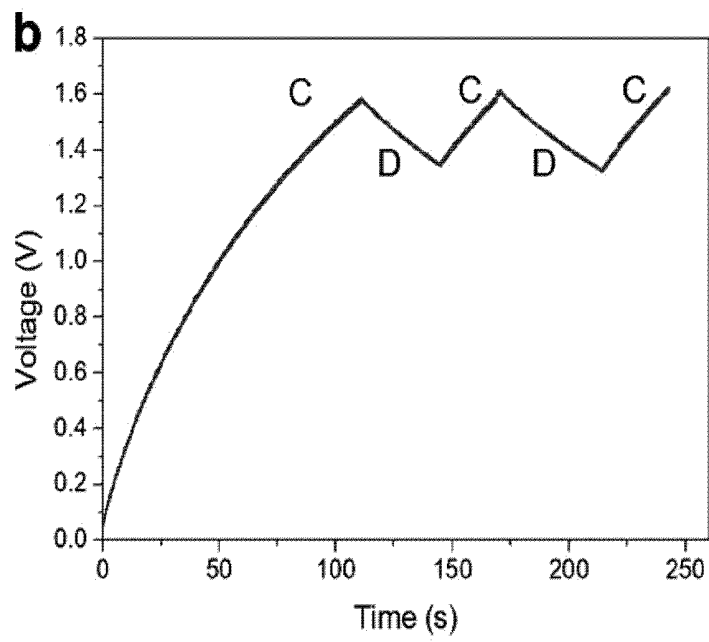
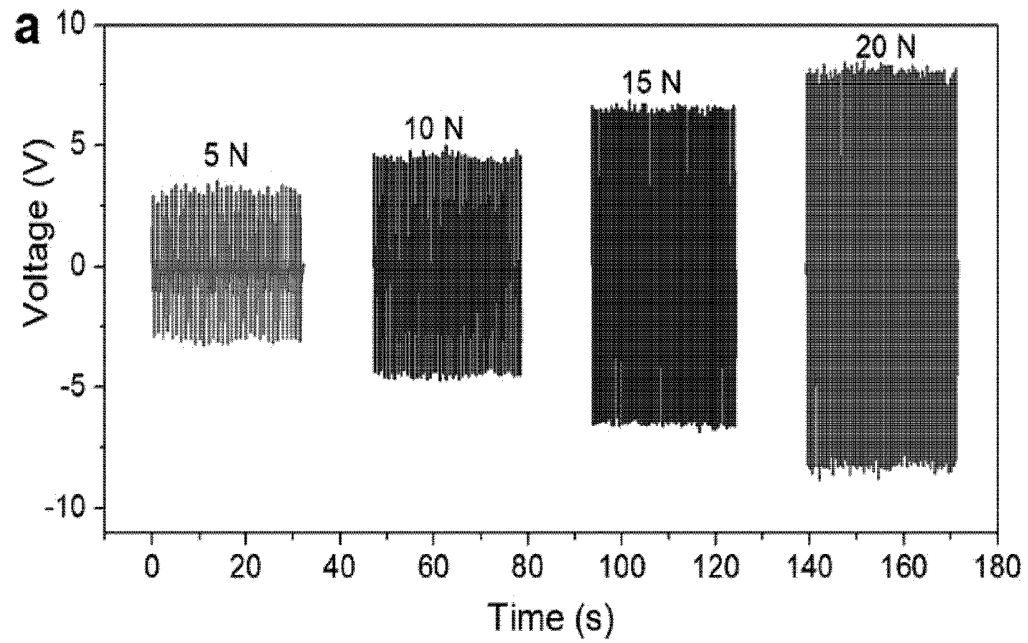
[도7]



[도8]



[도9]



a

Current (mA)

Voltage (V)

5 mV s⁻¹

500 mV s⁻¹

b

Device capacitance (mF cm⁻²)

Scan rate (mV s⁻¹)

c

-Z'' (Ω)

Z' (Ω)

d

Voltage (V)

Time (s)

25 mA

5 mA

e

Device capacitance (mF cm⁻²)

Current (mA)

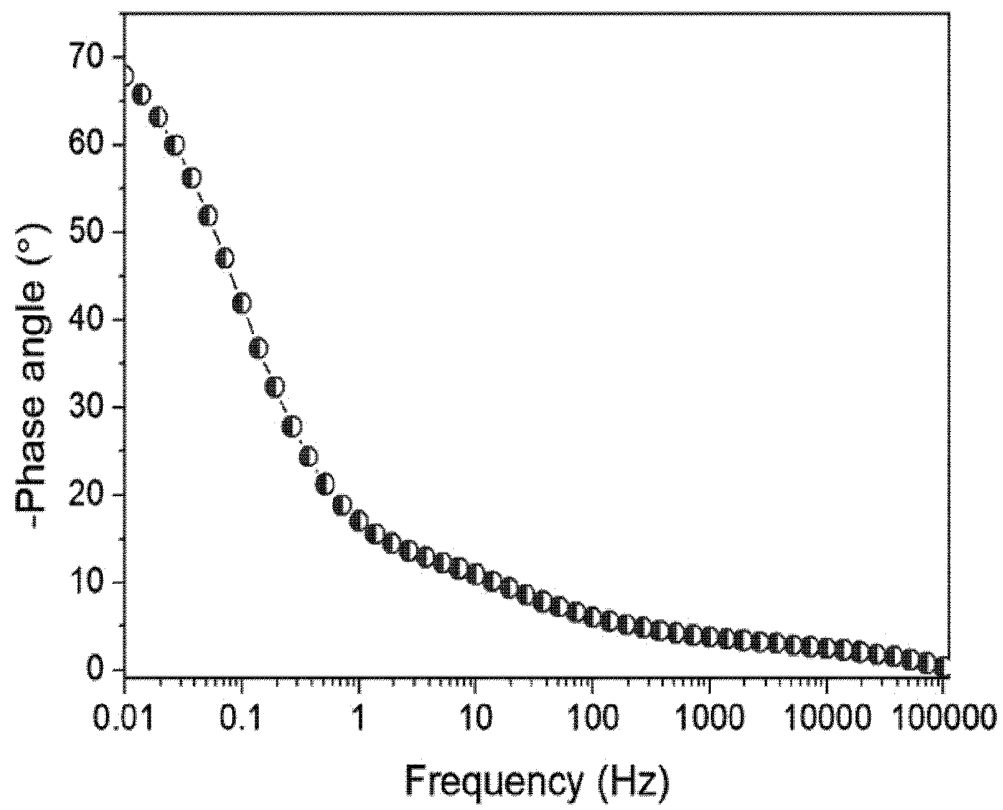
f

Energy density (mJ cm⁻²)

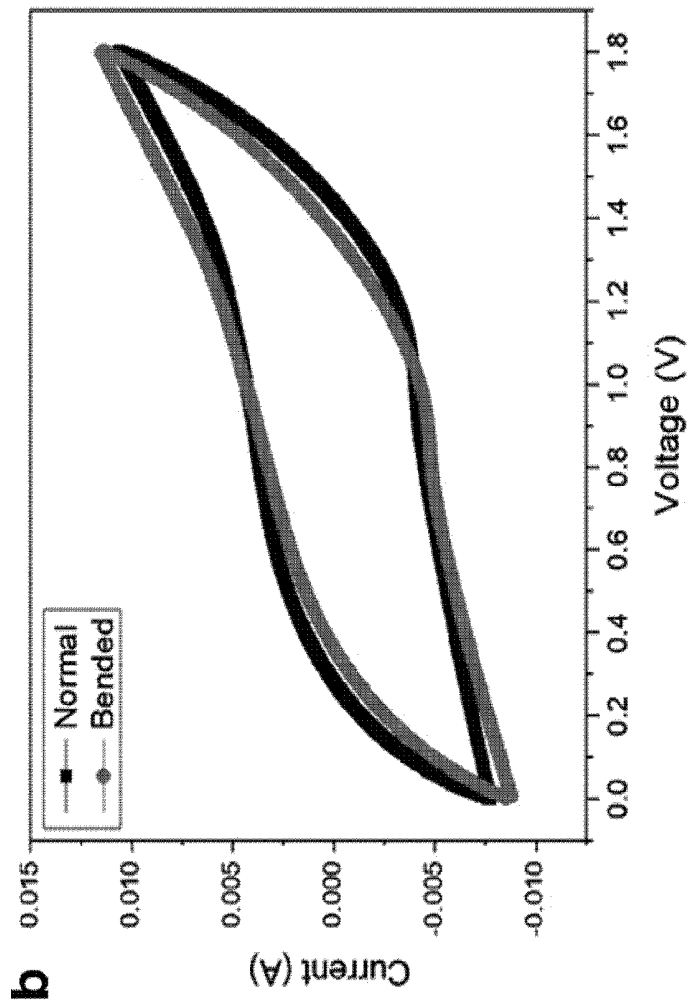
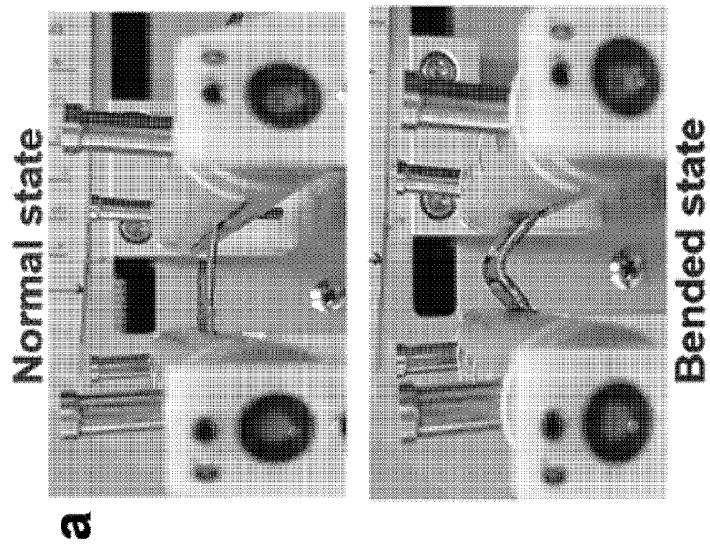
Power density (mW cm⁻²)

Labels: Si/nanowire^[1], Si nanowire^[2], PEDOT coated Si NWs^[3], MoS₂/SCSPC^[4], Porous Si^[5], Si nanowire^[6], Oxide coated Si^[7], Diamond coated Si nanowire^[8], Si/nanowire^[9], Si/nanowire^[10], Si/nanowire^[11], Si/nanowire^[12], Si/nanowire^[13], Si/nanowire^[14], Si/nanowire^[15], Si/nanowire^[16], Si/nanowire^[17], Si/nanowire^[18], Si/nanowire^[19], Si/nanowire^[20], Si/nanowire^[21], Si/nanowire^[22], Si/nanowire^[23], Si/nanowire^[24], Si/nanowire^[25], Si/nanowire^[26], Si/nanowire^[27], Si/nanowire^[28], Si/nanowire^[29], Si/nanowire^[30], Si/nanowire^[31], Si/nanowire^[32], Si/nanowire^[33], Si/nanowire^[34], Si/nanowire^[35], Si/nanowire^[36], Si/nanowire^[37], Si/nanowire^[38], Si/nanowire^[39], Si/nanowire^[40], Si/nanowire^[41], Si/nanowire^[42], Si/nanowire^[43], Si/nanowire^[44], Si/nanowire^[45], Si/nanowire^[46], Si/nanowire^[47], Si/nanowire^[48], Si/nanowire^[49], Si/nanowire^[50], Si/nanowire^[51], Si/nanowire^[52], Si/nanowire^[53], Si/nanowire^[54], Si/nanowire^[55], Si/nanowire^[56], Si/nanowire^[57], Si/nanowire^[58], Si/nanowire^[59], Si/nanowire^[60], Si/nanowire^[61], Si/nanowire^[62], Si/nanowire^[63], Si/nanowire^[64], Si/nanowire^[65], Si/nanowire^[66], Si/nanowire^[67], Si/nanowire^[68], Si/nanowire^[69], Si/nanowire^[70], Si/nanowire^[71], Si/nanowire^[72], Si/nanowire^[73], Si/nanowire^[74], Si/nanowire^[75], Si/nanowire^[76], Si/nanowire^[77], Si/nanowire^[78], Si/nanowire^[79], Si/nanowire^[80], Si/nanowire^[81], Si/nanowire^[82], Si/nanowire^[83], Si/nanowire^[84], Si/nanowire^[85], Si/nanowire^[86], Si/nanowire^[87], Si/nanowire^[88], Si/nanowire^[89], Si/nanowire^[90], Si/nanowire^[91], Si/nanowire^[92], Si/nanowire^[93], Si/nanowire^[94], Si/nanowire^[95], Si/nanowire^[96], Si/nanowire^[97], Si/nanowire^[98], Si/nanowire^[99], Si/nanowire^[100], Si/nanowire^[101], Si/nanowire^[102], Si/nanowire^[103], Si/nanowire^[104], Si/nanowire^[105], Si/nanowire^[106], Si/nanowire^[107], Si/nanowire^[108], Si/nanowire^[109], Si/nanowire^[110], Si/nanowire^[111], Si/nanowire^[112], Si/nanowire^[113], Si/nanowire^[114], Si/nanowire^[115], Si/nanowire^[116], Si/nanowire^[117], Si/nanowire^[118], Si/nanowire^[119], Si/nanowire^[120], Si/nanowire^[121], Si/nanowire^[122], Si/nanowire^[123], Si/nanowire^[124], Si/nanowire^[125], Si/nanowire^[126], Si/nanowire^[127], Si/nanowire^[128], Si/nanowire^[129], Si/nanowire^[130], Si/nanowire^[131], Si/nanowire^[132], Si/nanowire^[133], Si/nanowire^[134], Si/nanowire^[135], Si/nanowire^[136], Si/nanowire^[137], Si/nanowire^[138], Si/nanowire^[139], Si/nanowire^[140], Si/nanowire^[141], Si/nanowire^[142], Si/nanowire^[143], Si/nanowire^[144], Si/nanowire^[145], Si/nanowire^[146], Si/nanowire^[147], Si/nanowire^[148], Si/nanowire^[149], Si/nanowire^[150], Si/nanowire^[151], Si/nanowire^[152], Si/nanowire^[153], Si/nanowire^[154], Si/nanowire^[155], Si/nanowire^[156], Si/nanowire^[157], Si/nanowire^[158], Si/nanowire^[159], Si/nanowire^[160], Si/nanowire^[161], Si/nanowire^[162], Si/nanowire^[163], Si/nanowire^[164], Si/nanowire^[165], Si/nanowire^[166], Si/nanowire^[167], Si/nanowire^[168], Si/nanowire^[169], Si/nanowire^[170], Si/nanowire^[171], Si/nanowire^[172], Si/nanowire^[173], Si/nanowire^[174], Si/nanowire^[175], Si/nanowire^[176], Si/nanowire^[177], Si/nanowire^[178], Si/nanowire^[179], Si/nanowire^[180], Si/nanowire^[181], Si/nanowire^[182], Si/nanowire^[183], Si/nanowire^[184], Si/nanowire^[185], Si/nanowire^[186], Si/nanowire^[187], Si/nanowire^[188], Si/nanowire^[189], Si/nanowire^[190], Si/nanowire^[191], Si/nanowire^[192], Si/nanowire^[193], Si/nanowire^[194], Si/nanowire^[195], Si/nanowire^[196], Si/nanowire^[197], Si/nanowire^[198], Si/nanowire^[199], Si/nanowire^[200], Si/nanowire^[201], Si/nanowire^[202], Si/nanowire^[203], Si/nanowire^[204], Si/nanowire^[205], Si/nanowire^[206], Si/nanowire^[207], Si/nanowire^[208], Si/nanowire^[209], Si/nanowire^[210], Si/nanowire^[211], Si/nanowire^[212], Si/nanowire^[213], Si/nanowire^[214], Si/nanowire^[215], Si/nanowire^[216], Si/nanowire^[217], Si/nanowire^[218], Si/nanowire^[219], Si/nanowire^[220], Si/nanowire^[221], Si/nanowire^[222], Si/nanowire^[223], Si/nanowire^[224], Si/nanowire^[225], Si/nanowire^[226], Si/nanowire^[227], Si/nanowire^[228], Si/nanowire^[229], Si/nanowire^[230], Si/nanowire^[231], Si/nanowire^[232], Si/nanowire^[233], Si/nanowire^[234], Si/nanowire^[235], Si/nanowire^[236], Si/nanowire^[237], Si/nanowire^[238], Si/nanowire^[239], Si/nanowire^[240], Si/nanowire^[241], Si/nanowire^[242], Si/nanowire^[243], Si/nanowire^[244], Si/nanowire^[245], Si/nanowire^[246], Si/nanowire^[247], Si/nanowire^[248], Si/nanowire^[249], Si/nanowire^[250], Si/nanowire^[251], Si/nanowire^[252], Si/nanowire^[253], Si/nanowire^[254], Si/nanowire^[255], Si/nanowire^[256], Si/nanowire^[257], Si/nanowire^[258], Si/nanowire^[259], Si/nanowire^[260], Si/nanowire^[261], Si/nanowire^[262], Si/nanowire^[263], Si/nanowire^[264], Si/nanowire^[265], Si/nanowire^[266], Si/nanowire^[267], Si/nanowire^[268], Si/nanowire^[269], Si/nanowire^[270], Si/nanowire[[]

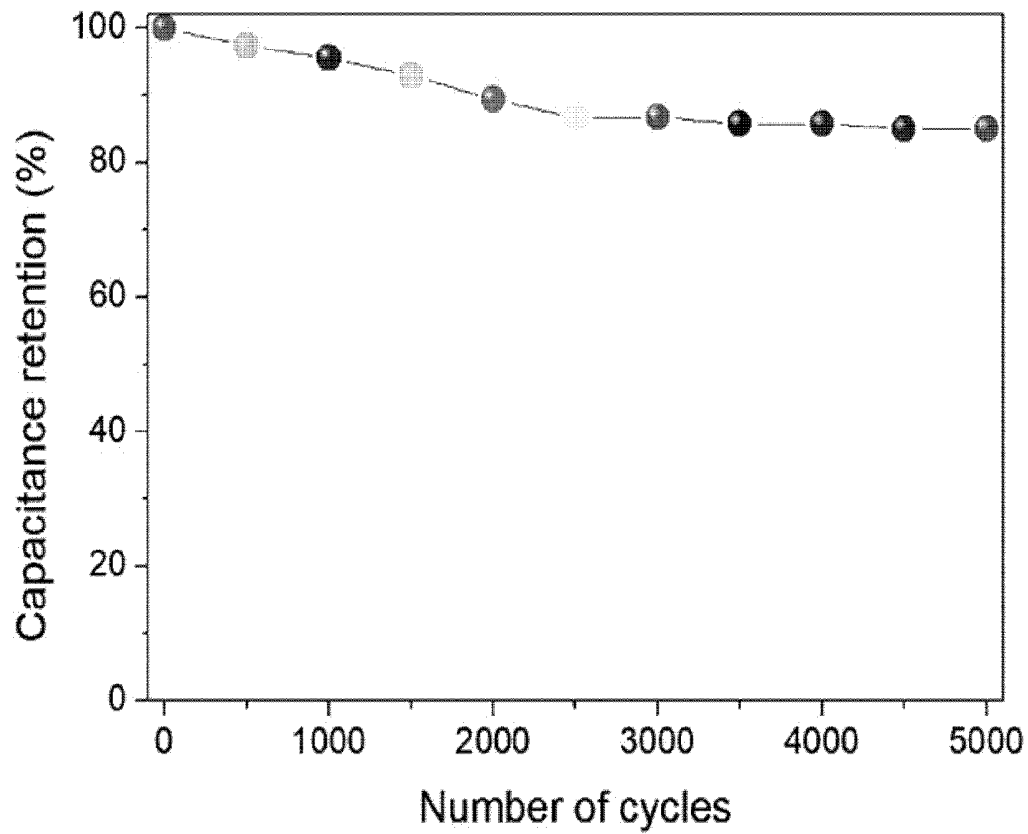
[도11]



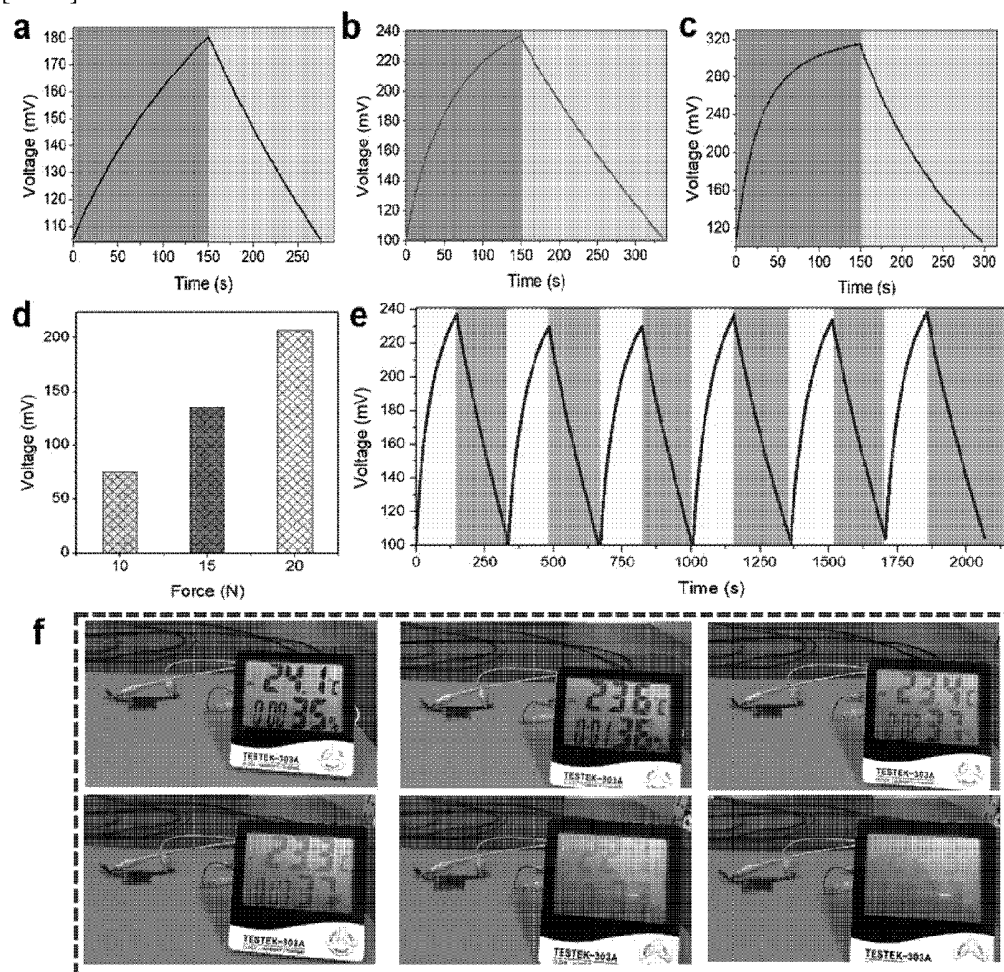
[도12]



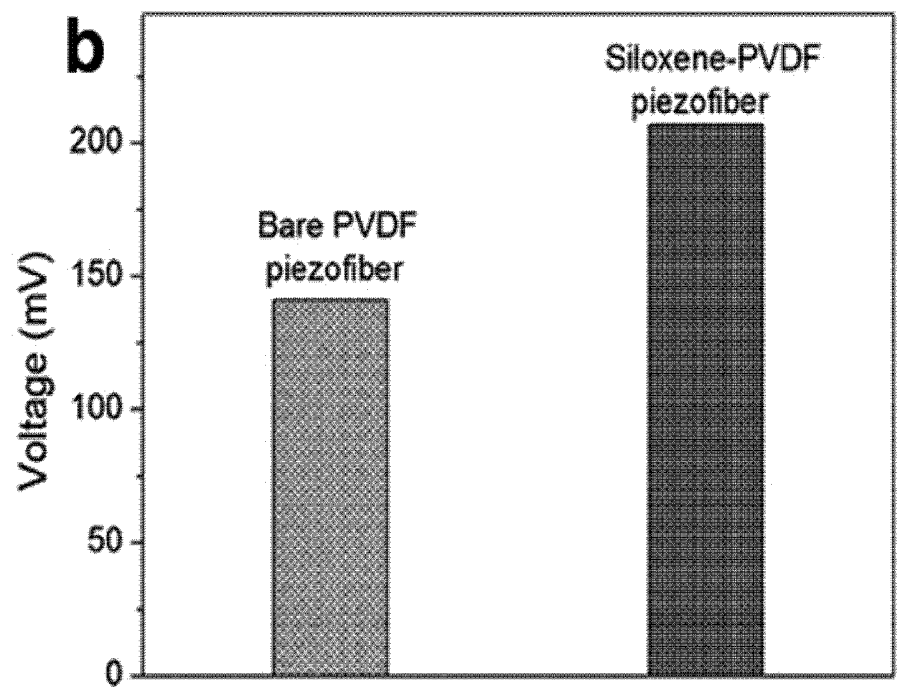
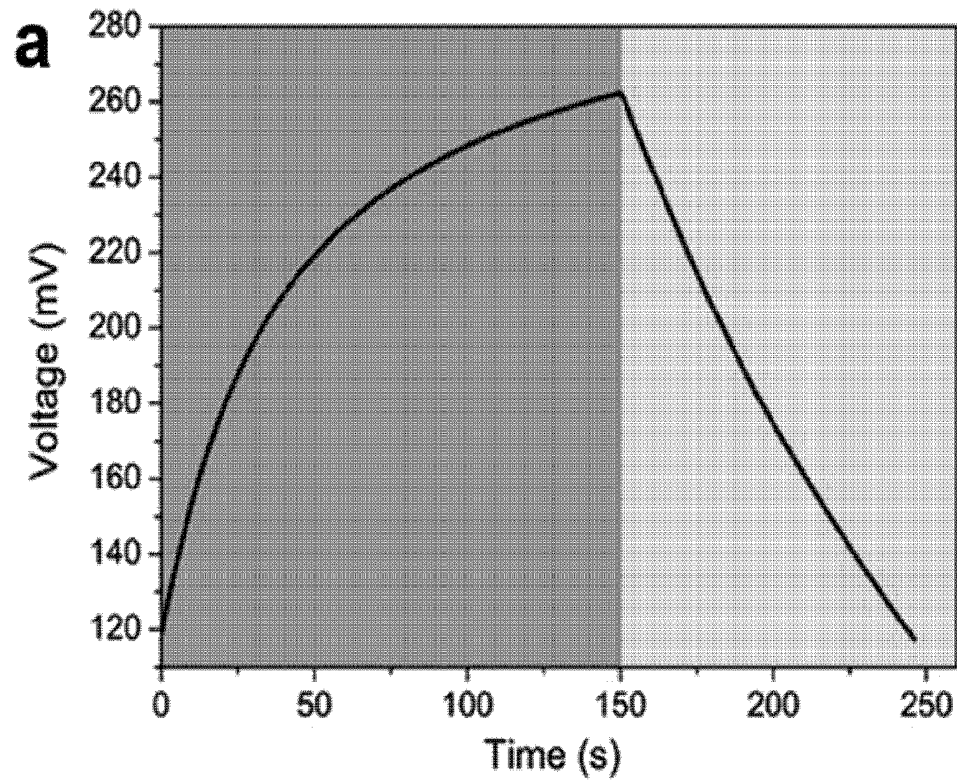
[도 13]



[도 14]

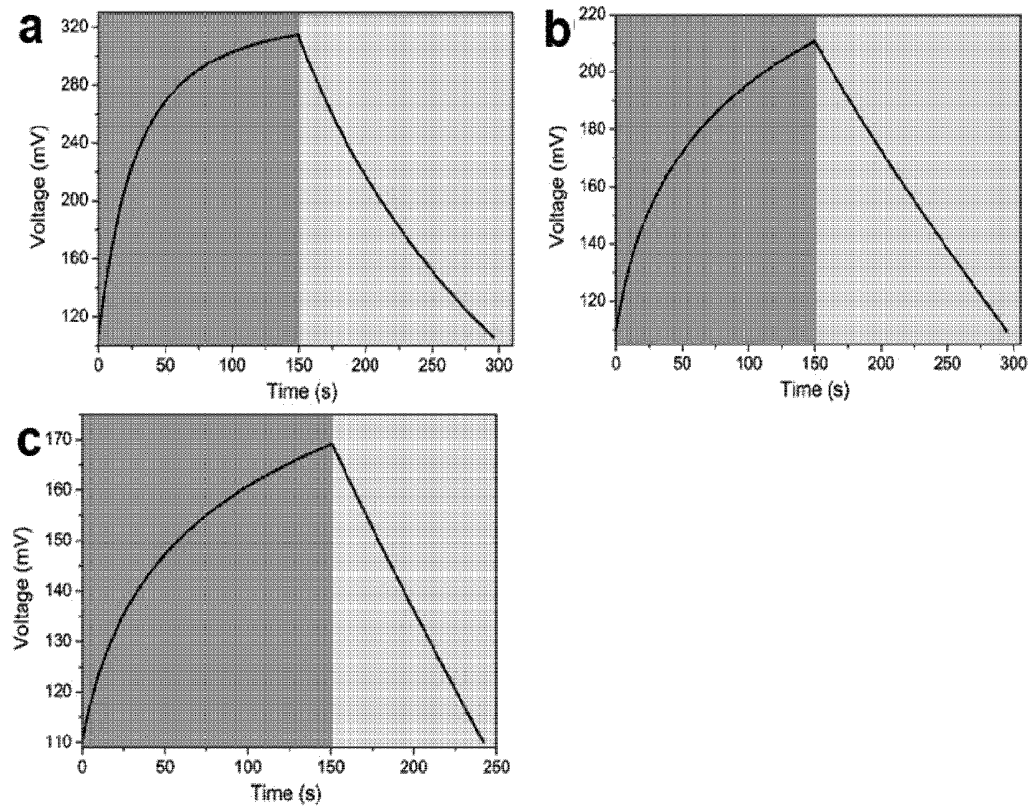


[도15]

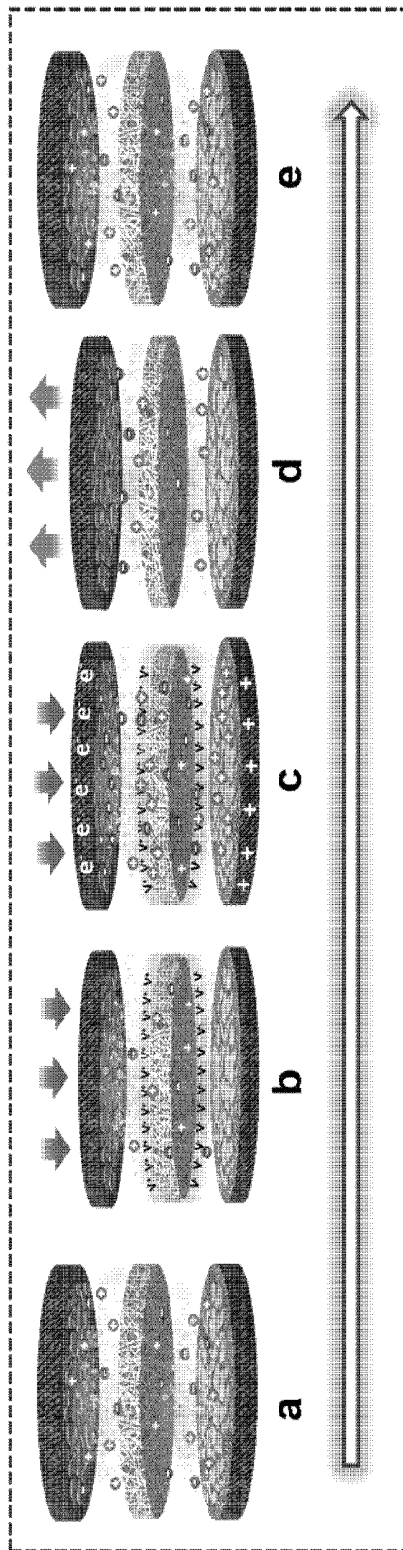


Siloxene SCSPC performance at force of 20 N

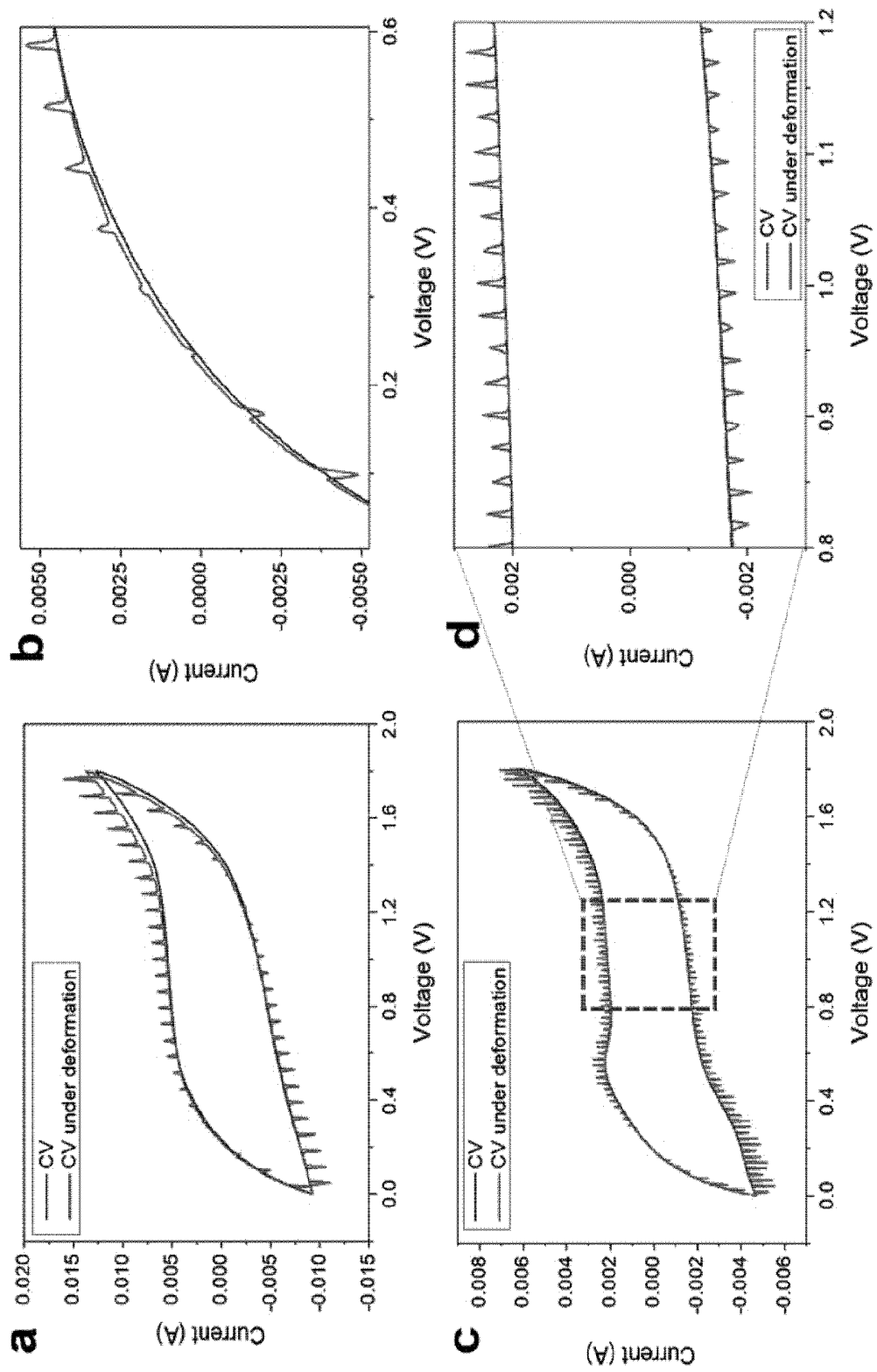
[도16]



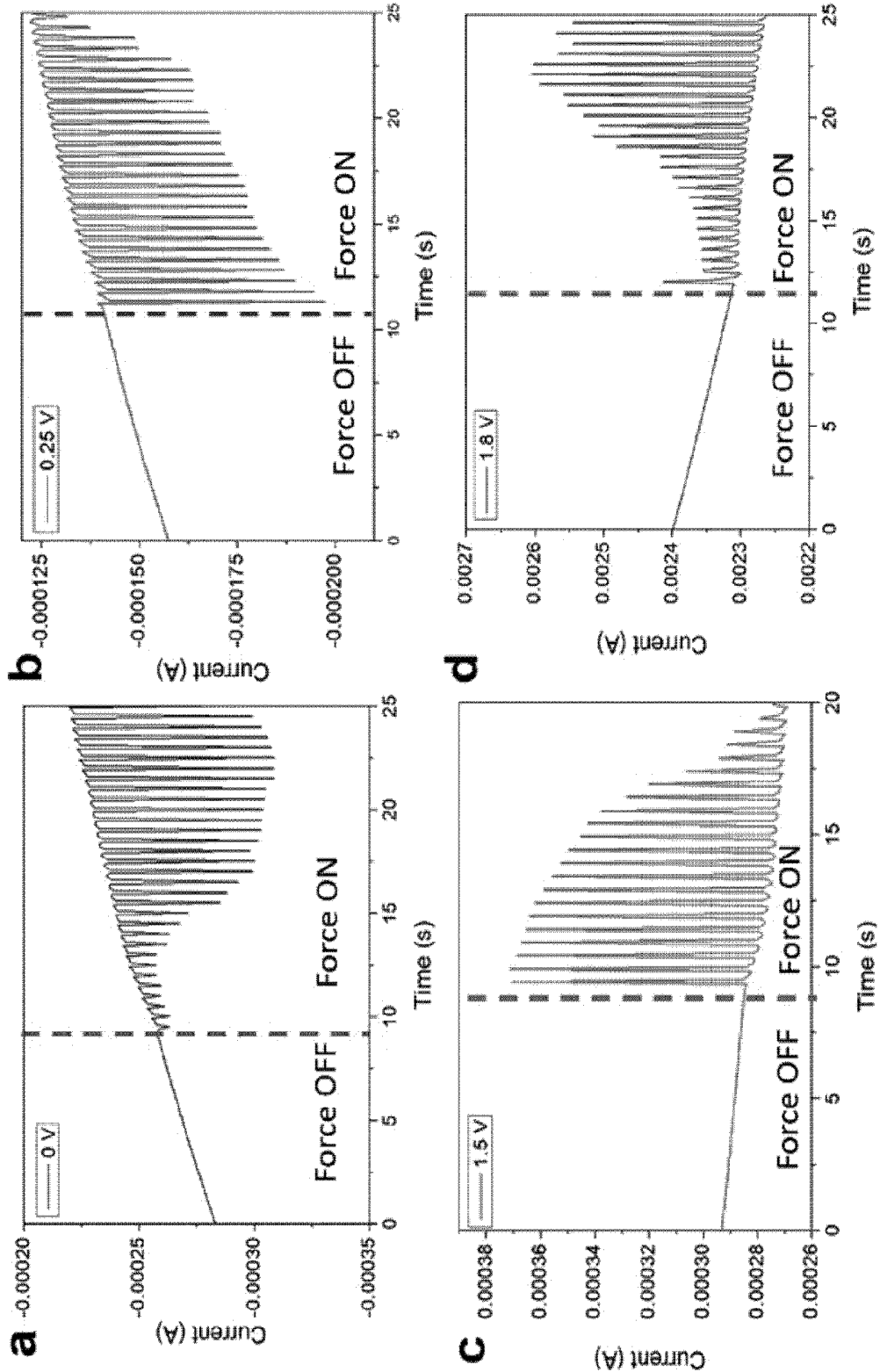
[도 17]



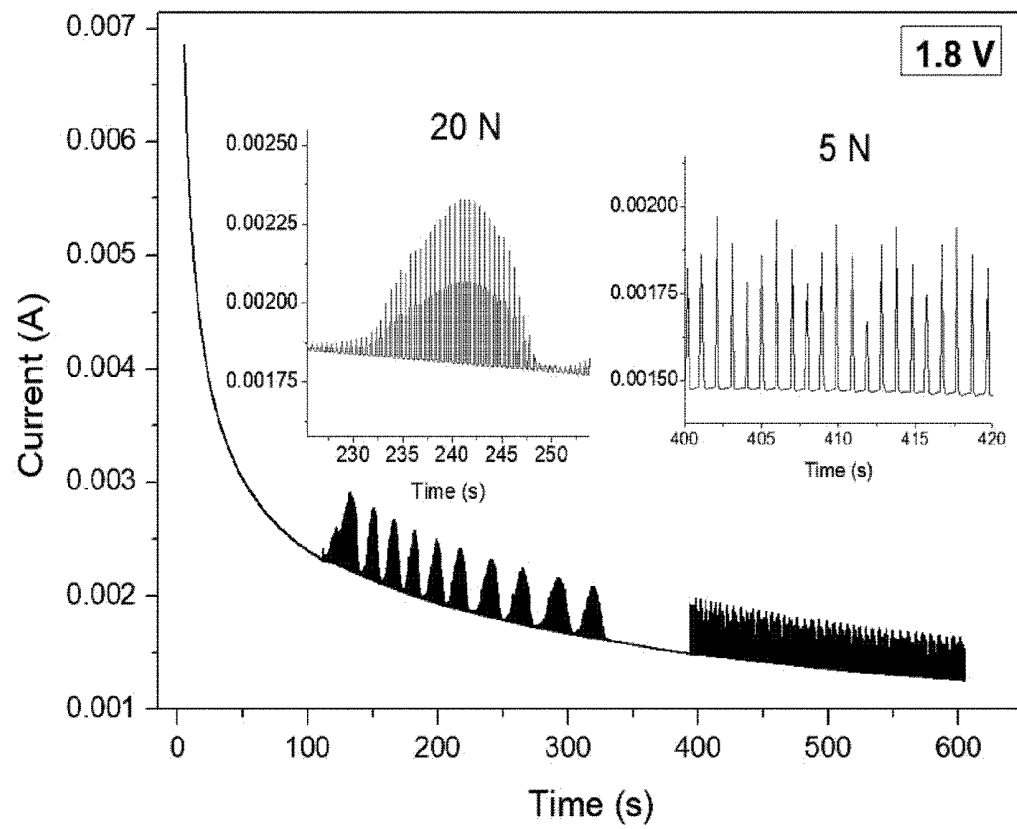
[도18]



[도 19]



[도20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/006362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01G 11/86(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/58(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 11/86(2013.01); H01G 9/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/16(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), PVDF(polyvinylidene fluoride), 커패시터(capacitor), 코팅(coating)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PAZHAMALAI, 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 13-346.	1-7
A	KR 10-2014-0003388 A (CARL FREUDENBERG KG) 09 January 2014 (2014-01-09) See claims 1-5.	1-7
A	KR 10-2010-0049670 A (CARL FREUDENBERG KG) 12 May 2010 (2010-05-12) See claims 1-6.	1-7
A	KR 10-1796283 B1 (LG CHEM, LTD.) 10 November 2017 (2017-11-10) See claims 1-2.	1-7
A	KR 10-2002-0071203 A (LG CHEM, LTD.) 12 September 2002 (2002-09-12) See claims 1-2.	1-7



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

24 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/KR2021/006362**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRISHINAMOORTHY, Karthikeyan et al. Probing the energy conversion process in piezoelectric-driven electrochemical self-charging supercapacitor power cell using piezoelectrochemical spectroscopy. nature communications. Vol. 11, article number: 2351(2020), 11 May 2020. [online] [Retrieved on 07 September 2021]. Retrieved from <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15808-6>. See entire document. **This document is a document declaring exceptions to lack of novelty in an earlier application that serves as a basis for claiming priority of the present international application.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006362

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0003388	A	09 January 2014	BR	112012033046	A2	20 December 2016
				BR	112012033046	B1	24 September 2020
				CN	103026530	A	03 April 2013
				EP	2603944	A1	19 June 2013
				EP	2603944	B1	03 July 2019
				HU	E045568	T2	30 December 2019
				JP	2013-541128	A	07 November 2013
				PL	2603944	T3	31 January 2020
				RU	2013110055	A	20 September 2014
				RU	2554945	C2	10 July 2015
				US	2013-0130092	A1	23 May 2013
				WO	2012-019626	A1	16 February 2012
KR	10-2010-0049670	A	12 May 2010	AT	518265	T	15 August 2011
				AT	521097	T	15 September 2011
				AT	533198	T	15 November 2011
				BR	PI0816369	A2	24 February 2015
				BR	PI0816369	B1	05 February 2019
				BR	PI0816699	A2	17 March 2015
				BR	PI0816699	B1	09 April 2019
				CN	101796667	A	04 August 2010
				CN	101796667	B	02 January 2018
				CN	101960646	A	26 January 2011
				CN	101960646	B	15 October 2014
				CN	108023049	A	11 May 2018
				DE	102007042554	A1	12 March 2009
				DE	102007042554	B4	11 May 2017
				EP	2034540	A1	11 March 2009
				EP	2034540	B1	27 July 2011
				EP	2186149	A1	19 May 2010
				EP	2186149	B1	17 August 2011
				EP	2235766	A1	06 October 2010
				EP	2235766	B1	09 November 2011
				ES	2368014	T3	11 November 2011
				ES	2368667	T3	21 November 2011
				ES	2374031	T3	13 February 2012
				HK	1254291	A1	19 July 2019
				JP	2010-538172	A	09 December 2010
				JP	2010-538173	A	09 December 2010
				JP	5470643	B2	16 April 2014
				JP	5553021	B2	16 July 2014
				KR	10-1123984	B1	23 March 2012
				KR	10-2010-0049670	A	12 May 2010
				RU	2010113350	A	20 October 2011
				RU	2427944	C1	27 August 2011
				RU	2449425	C2	27 April 2012
				US	2010-0196688	A1	05 August 2010
				US	2010-0206804	A1	19 August 2010
				US	9172074	B2	27 October 2015
				WO	2009-033514	A1	19 March 2009
				WO	2009-033627	A1	19 March 2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/006362

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-1796283	B1	10 November 2017	None			
KR	10-2002-0071203	A	12 September 2002	CN	1258234	C	31 May 2006
				CN	1388993	A	01 January 2003
				EP	1310005	A1	14 May 2003
				EP	1310005	B1	16 March 2011
				EP	1310005	B9	22 June 2011
				JP	2004-506542	A	04 March 2004
				JP	2006-289985	A	26 October 2006
				JP	3885100	B2	21 February 2007
				JP	4624304	B2	02 February 2011
				KR	10-0373204	B1	25 February 2003
				KR	10-2002-0013634	A	21 February 2002
				US	2002-0187401	A1	12 December 2002
				US	2009-0042104	A1	12 February 2009
				US	2009-0263591	A1	22 October 2009
				US	7470488	B2	30 December 2008
				US	7709153	B2	04 May 2010
				US	8617645	B2	31 December 2013
				WO	02-15299	A1	21 February 2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01G 11/86(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/58(2013.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01G 11/86(2013.01); H01G 9/02(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/16(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 검색이(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 실록신(siloxene), PVDF(polyvinylidene fluoride), 커패시터(capacitor), 코팅(coating)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	PARTHIBAN PAZHMALAI. 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 13-346 참조	1-7
A	KR 10-2014-0003388 A (칼 프로이텐베르크 카계) 2014.01.09 청구항 1-5 참조	1-7
A	KR 10-2010-0049670 A (칼 프로이텐베르크 카계) 2010.05.12 청구항 1-6 참조	1-7
A	KR 10-1796283 B1 (주식회사 엘지화학) 2017.11.10 청구항 1-2 참조	1-7
A	KR 10-2002-0071203 A (주식회사 엘지화학) 2002.09.12 청구항 1-2 참조	1-7
☒ 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 2021년09월24일(24.09.2021)
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

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KARTHIKEYAN KRISHNAMOORTHY 등. Probing the energy conversion process in piezoelectric-driven electrochemical self-charging supercapacitor power cell using piezoelectrochemical spectroscopy, nature communications, Vol. 11, article number: 2351(2020), 2020.05.11. [온라인] [검색일: 2021.09.07.] 출처: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15808-6> 전체문헌 참조 ** 위 문헌은 본 국제출원의 우선권 주장의 기초가 되는 선출원의 공지예외 주장 문헌임	1-7

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0003388 A	2014/01/09	BR 112012033046 A2	2016/12/20
		BR 112012033046 B1	2020/09/24
		CN 103026530 A	2013/04/03
		EP 2603944 A1	2013/06/19
		EP 2603944 B1	2019/07/03
		HU E045568 T2	2019/12/30
		JP 2013-541128 A	2013/11/07
		PL 2603944 T3	2020/01/31
		RU 2013110055 A	2014/09/20
		RU 2554945 C2	2015/07/10
		US 2013-0130092 A1	2013/05/23
KR 10-2010-0049670 A	2010/05/12	WO 2012-019626 A1	2012/02/16
		AT 518265 T	2011/08/15
		AT 521097 T	2011/09/15
		AT 533198 T	2011/11/15
		BR PI0816369 A2	2015/02/24
		BR PI0816369 B1	2019/02/05
		BR PI0816699 A2	2015/03/17
		BR PI0816699 B1	2019/04/09
		CN 101796667 A	2010/08/04
		CN 101796667 B	2018/01/02
		CN 101960646 A	2011/01/26
		CN 101960646 B	2014/10/15
		CN 108023049 A	2018/05/11
		DE 102007042554 A1	2009/03/12
		DE 102007042554 B4	2017/05/11
		EP 2034540 A1	2009/03/11
		EP 2034540 B1	2011/07/27
		EP 2186149 A1	2010/05/19
		EP 2186149 B1	2011/08/17
		EP 2235766 A1	2010/10/06
		EP 2235766 B1	2011/11/09
		ES 2368014 T3	2011/11/11
		ES 2368667 T3	2011/11/21
		ES 2374031 T3	2012/02/13
		HK 1254291 A1	2019/07/19
		JP 2010-538172 A	2010/12/09
		JP 2010-538173 A	2010/12/09
		JP 5470643 B2	2014/04/16
		JP 5553021 B2	2014/07/16
		KR 10-1123984 B1	2012/03/23
		KR 10-2010-0049676 A	2010/05/12
		RU 2010113350 A	2011/10/20
		RU 2427944 C1	2011/08/27
		RU 2449425 C2	2012/04/27
		US 2010-0196688 A1	2010/08/05
		US 2010-0206804 A1	2010/08/19
		US 9172074 B2	2015/10/27
		WO 2009-033514 A1	2009/03/19
		WO 2009-033627 A1	2009/03/19

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1796283 B1	2017/11/10	없음	
KR 10-2002-0071203 A	2002/09/12	CN 1258234 C	2006/05/31
		CN 1388993 A	2003/01/01
		EP 1310005 A1	2003/05/14
		EP 1310005 B1	2011/03/16
		EP 1310005 B9	2011/06/22
		JP 2004-506542 A	2004/03/04
		JP 2006-289985 A	2006/10/26
		JP 3885100 B2	2007/02/21
		JP 4624304 B2	2011/02/02
		KR 10-0373204 B1	2003/02/25
		KR 10-2002-0013634 A	2002/02/21
		US 2002-0187401 A1	2002/12/12
		US 2009-0042104 A1	2009/02/12
		US 2009-0263591 A1	2009/10/22
		US 7470488 B2	2008/12/30
		US 7709153 B2	2010/05/04
		US 8617645 B2	2013/12/31
		WO 02-15299 A1	2002/02/21