

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2023/282638 A1

2023 년 1 월 12 일 (12.01.2023)

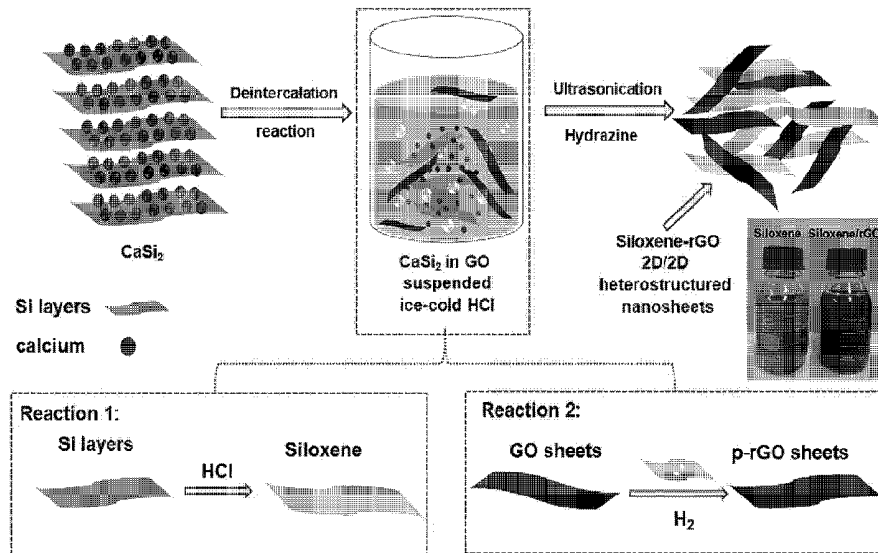
WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: *H01G 11/86* (2013.01) *H01G 11/58* (2013.01) 63243 제주도 제주시 제주대학교로 102, 공과대학, 4호관 130호, Jeju-do (KR).
H01G 11/30 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/009794
- (22) 국제출원일: 2022 년 7 월 6 일 (06.07.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0089081 2021 년 7 월 7 일 (07.07.2021) KR
- (71) 출원인: 제주대학교 산학협력단 (JEJU NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 63243 제주도 제주시 제주대학교로 102, Jeju-do (KR).
- (72) 발명자: 김상재 (KIM, Sang Jae); 63246 제주도 제주시 금월길 50, 111동 402호, Jeju-do (KR). 크리슈나무티카티케이안 (KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan);
- (74) 대리인: 김진동 (KIM, Jin Dong); 06645 서울시 서초구 서초대로48길 45, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: GRAPHENE-BASED TWO-DIMENSIONAL HETEROSTRUCTURED SUPERCAPACITOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 그래핀 기반의 2차원 헤테로 구조 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to: a siloxene-rGO heterocomposite comprising a two-dimensional electrically conductive siloxene sheet and a reduced graphene oxide sheet; a supercapacitor including the siloxene-rGO heterocomposite; and methods for producing same. The present invention provides a supercapacitor formed as a heterostructure by hybridizing two-dimensional materials including a graphene or reduced graphene oxide (rGO) sheet having extra double-layer capacitance (EDLC) properties and a siloxene sheet having pseudocapacitance properties, wherein the supercapacitor can be used as an advanced electrical energy storage system (EES) for collecting regenerative braking energy from an electric vehicle due to having excellent capacitance, a high energy-power ratio, operating performance over a wide temperature range, etc.

[다음 쪽 계속]

WO 2023/282638 A1



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))

(57) 요약서: 본 개시는 2차원 전기전도성 실록센 시트 및 산화그래핀 환원물 시트를 포함하는 실록센-rGO 헤테로 복합체, 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 개시는 이중층 정전용량(EDLC) 특성을 가진 그래핀 또는 산화그래핀 환원물(rGO) 시트 및 가상 정전용량(pseudocapacitance) 특성을 가진 실록센 시트를 포함하는 2차원 재료를 혼성화(hybridizing) 함으로써 헤테로 구조를 형성한 슈퍼커패시터를 제공하며, 상기 슈퍼커패시터는 우수한 정전용량과 높은 에너지-전력 비율 및 넓은 온도 범위에서의 작동 성능 등을 통해 전기자동차의 회생 제동 에너지를 포집하기 위한 고급 에너지저장 시스템(EES)으로 활용 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 그래핀 기반의 2차원 헤테로 구조 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원에 대한 상호 참조
- [2] 본 출원은 2021년 7월 7일에 출원된 한국 특허출원 제2021-0089081호에 대한 우선권 이익을 주장하며, 상기 특허출원의 내용은 그 전문이 본 명세서에 참조로 통합된다.
- [3] 본 개시는 2차원 전기전도성 실록센 시트 및 산화그래핀 환원물 시트를 포함하는 실록센-rGO 헤테로 복합체의 제조방법, 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 고성능 전기 화학 에너지 저장 장치(ESS: Energy Storage System), 예를 들면, 리튬 이온 배터리(LIB) 및 슈퍼커패시터(SC)는 기초 과학 연구 및 산업 분야의 연구자로부터 점점 더 많은 관심을 받고 있다. 슈퍼커패시터의 급속한 충전/방전 속도, 높은 전력 밀도(P) 및 긴 사이클 수명은 AC 라인 필터링, 무정전 전원 공급장치(UPS), 전기 자동차(EV)의 회생 제동 에너지(RRBE)의 회복과 같은 다양한 적용에 적합하다. 이에 높은 에너지 밀도와 높은 전력 밀도(> 10 kW/kg)를 가진 SC의 개발이 필요하다. 슈퍼커패시터의 전력 밀도를 저하시키지 않고 에너지 밀도를 개선하여 리튬 이온 배터리의 에너지 밀도 수준에 도달하고 극도의 온도 내성을 갖도록 하는 특성을 가져야 한다.
- [5] 이러한 특성은 전기자동차의 에너지저장 시스템으로 적용할 때 적극 권장된다. 슈퍼커패시터의 에너지 밀도를 개선하기 위한 독특한 전략은 넓은 작동 전압 윈도우(OVW)와 높은 정전 용량(C)의 전극($E=0.5 \text{ CV}^2$)이 있는 전해질을 사용하는 것이다. 슈퍼커패시터의 작동 전압 윈도우를 넓히기 위해서는, 수성 전해질보다 이온/유기 전해질(OVW가 3.0V 이상)이 바람직하다.
- [6] 고 정전용량(capacitance) 전극은 저차원 나노 구조 재료가 지배적인 에너지 밀도를 증가시키는 또 다른 중요한 요소이다. 여기서, 2차원 재료(2DM)는 (i) 2D 이온 전달 채널, (ii) 시트 표면 전체에 걸쳐 용이한 이온 접근성, 및 (iii) 높은 평면 내(in-plane) 전자 전도율을 포함하는 구조적 장점 때문에, 슈퍼커패시터 전극에 대한 탁월한 선택으로 간주되었다. 이러한 구조적 이점으로 인해 그래핀 시트, 전이 금속 디칼코게나이드, MXene, 베탈렌, 실록센 및 금속 유기 프레임워크와 같은 2차원 재료가 유망한 슈퍼커패시터 전극으로 검토되어 왔다. 슈퍼커패시터 전극으로서 2차원 재료를 사용하는 데 있어 문제점은, 낮은 면외(out-of-plane) 전도율과, 자성(nature)을 응집하고 재적층(restack)하는 경향이다. 이는 내부 전기 활성 부위에 대한 제한된 이온 접근성을 초래하여 전기 화학적 특성을 방해한다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서, 무 바인더 전극 설계, 시트 상의 나노 결정 장식, 헤테로 원자 도핑과 같은 다양한 전략이 시도되었다. 이러한 전략에서는, 서로 다른 전하-저장 메커니즘을 가진 2개의 서로 다른 나노시트로 구성된 2D/2D 헤테로 구조의 구성은 뛰어난 속도 성능으로 고 정전용량을 실현하는 데 매우 중요하다.

- [7] 2차원 재료와 헤테로 구조는 이미 광범위한 영역에서 많이 발견되었다. 다수의 다른 2차원 재료를 발견한 덕분에 서로 다른 속성을 결합하는 방식으로 응용 분야에서의 요구되는 기능과 개발 속도가 크게 향상되었다. 둘 이상의 2차원 재료를 사용하면 서로 다른 반도체 레이어를 하나의 원자 두께로 만들 수 있다. 트랜지스터가 작아짐에 따라 더 많은 트랜지스터가 각각의 칩에 배치될 수 있으며, 자연스럽게 더 빠른 프로세서가 생산된다. 또한 에너지 생성 및 저장을 돕는데 사용되는 그래핀 기반 헤테로 구조는 매우 효율적이고 유연한 태양 전지 및 연료 전지를 만드는데 사용할 수 있다. 이러한 헤테로 구조는 차세대 배터리 및 슈퍼커패시터를 개발하는 데 매우 유용하며, 이는 빠른 충전 및 확장된 에너지 출력을 보장한다. 따라서, 이러한 헤테로 구조에 기반한 개선된 특성을 구비한 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 대한 당업계의 요구가 존재한다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허분헌]

[10] 1. 대한민국등록특허 제 10-2235565 호

[11] 2. 대한민국등록특허 제 10-1820030 호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 개시의 목적은 산화그래핀의 환원물(Reduced graphene oxide; rGO) 및 실록센(Siloxene)을 전극활물질로 사용하여, 우수한 정전용량과 높은 에너지-전력 비율 및 넓은 온도범위에서의 작동 성능 등을 나타내는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 개시는 산화그래핀(GO, Graphene oxide) 및 분산제를 교반한 산화그래핀 분산액에, 규화칼슘(CaSi_2)을 첨가하는 단계; 상기 규화칼슘(CaSi_2)으로부터 칼슘이 탈리되면서 실록센(Siloxene) 시트가 생성되고, 산화그래핀을 부분 환원시켜 산화그래핀의 환원물(rGO, reduced graphene oxide)을 생성하며, 상기 rGO 표면에 상기 실록센 시트가 흡착되어 실록센-rGO가 생성되는 단계; 상기 실록센-rGO에 히드라진 수화물을 첨가하여 실록센-rGO 헤테로 복합체를 얻는 단계; 및 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 건조하는 단계를 포함하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법을 제공한다.
- [14] 상기 산화그래핀 및 규화칼슘의 중량비는 1 : 0.8~1.2 일 수 있다.
- [15] 상기 실록센-rGO가 생성되는 단계는 산화그래핀 표면에 실록센 시트가

형성되는 반응 및 산화그래핀의 부분 환원 반응이 동시에 일어나는, 동시 반응일 수 있다.

- [16] 상기 동시 반응에서, 실록센 시트 형성 중에 생성된 수소 가스가 산화그래핀의 환원제로 작용할 수 있다.
- [17] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체의 건조는 80 내지 120°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [18] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체는 슈퍼커패시터 전극용, 이차전지 전극용, 및 전기화학적 센서재료용 중에서 선택된 어느 하나의 용도로 사용될 수 있다.
- [19] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체는 10 내지 1000 m²/g의 BET 표면적을 갖고, 평균 기공 크기가 10 내지 60 nm 인 메조기공을 가질 수 있다.
- [20] 또한 본 개시는 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합하여 슬러리 형태의 전극물질을 제조하는 단계; 상기 전극물질을 이용하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [21] 상기 실록센-rGO 전극을 제조하는 단계 이후에 분리막 배치단계와 전해액 주입단계를 더 포함하고, 상기 전해액은 이온/유기 전해질인 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄)를 포함할 수 있다.
- [22] 또한 본 개시는 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합한 전극물질을 포함하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막 및 전해액을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [23] 상기 슈퍼커패시터는 10 내지 100 Wh/kg의 에너지밀도를 갖고, 10,000 내지 20,000 W/kg의 전력밀도를 가질 수 있다.
- [24] 상기 슈퍼커패시터는 4.5 내지 70.9 F/g의 정전용량을 가질 수 있다.
- [25] 상기 슈퍼커패시터는 -20 내지 100°C 범위에서 온도에 대한 내성을 가지며, 고온에서 증가한 정전용량을 가질 수 있다.
- [26] 상기 슈퍼커패시터는 회생제동시스템(RBS)에서 2.0 내지 2.5V의 전압 상승을 가질 수 있다.

발명의 효과

- [27] 본 개시는 이중층 정전용량(EDLC) 특성을 가진 그래핀 또는 산화그래핀 환원물(rGO) 시트 및 의사정전용량(pseudocapacitance) 특성을 가진 실록센 시트를 포함하는 2차원 재료를 혼성화(hybridizing) 함으로써 헤테로 구조를 형성한 슈퍼커패시터를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [28] 도 1은 실록센-rGO 헤테로 복합체를 제조하기 위한 개략도를 나타내는 것이다.
- [29] 도 2는 실록센-rGO 헤테로 복합체가 제조되는 과정에서 형성된 실록센, rGO 및 실록센-rGO의 비교 X-선 회절 패턴을 나타내는 것이다. (a) CaSi₂과 이 CaSi₂으로부터 칼슘이 제거된 실록센 시트 및 히드라진 처리된 실록센 시트의 XRD

- 스펙트럼, (b) 그래핀과 수정된 험머(Hummers)법을 이용한 GO 및 rGO의 XRD 스펙트럼, (c) 실록센, GO 및 실록센-rGO의 XRD 스펙트럼이다.
- [30] 도 3은 실록센, GO 및 실록센-rGO의 물리적 상태를 나타내는 것이다. (a) 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법으로 얻은 물리적 값, (b) FT-IR 스펙트럼이다.
- [31] 도 4는 X선 광전자 분광법(XPS)을 이용한 CaSi_2 , GO, rGO, 실록센 및 실록센-rGO의 원소화학적 특성을 나타내는 것이다. (a) CaSi_2 , 실록센 및 실록센-rGO의 Si 2P 상태의 코어수준 스펙트럼, (b) 실록센 및 히드라진 처리된 실록센 시트의 Si 2P 상태의 코어수준 스펙트럼, (c) GO, rGO 및 실록센-rGO의 C(탄소) 1s 상태의 코어수준 스펙트럼 (d) CaSi_2 , GO, rGO, 실록센 및 실록센-rGO의 일반적인 XPS 스펙트럼, (e) 실록센-rGO의 Si(규소) 2P 상태 및 C 1s 상태 XPS 스펙트럼이다.
- [32] 도 5는 라만 분광법을 이용한 CaSi_2 , GO, rGO, 실록센 및 실록센-rGO의 원소화학적 특성을 나타내는 것이다. (a) GO, rGO 및 실록센-rGO의 1000 내지 2000 cm^{-1} 영역에 대한 라만 스펙트럼, (b) (a)에서 분석된 해당 재료의 피크 위치 및 I_D/I_G 비율, (c) 실록센 및 히드라진 처리된 실록센 시트의 라만 스펙트럼, (d) CaSi_2 , 실록센 및 실록센-rGO의 300 내지 800 cm^{-1} 영역에 대한 라만 스펙트럼이다.
- [33] 도 6은 실록센-rGO 및 실록센-rGO 전극의 형태 분석을 나타내는 것이다. (a)-(d) 다양한 수준의 배율에서 얻어진 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM) 이미지, (d)의 삽입도는 헥테로 구조에 존재하는 rGO 시트의 선택된 영역 전자 회절(SAED) 이미지 (e) 오버레이 현미경 이미지, (f)-(h) 실록센-rGO 헥테로 구조에 존재하는 Si, O 및 C 원소의 매핑, (i)-(j) 다양한 수준의 배율에서 얻어진 실록센-rGO 전극의 전계방출주사 현미경(FE-SEM) 이미지, (k) 실록센-rGO 전극의 EDX 스펙트럼, (l) 실록센 시트의 Si 원자 및 O 원자의 원소분포, (m) rGO 시트의 HR-TEM 현미경 이미지이다.
- [34] 도 7은 실록센, rGO 및 실록센-rGO의 표면적 및 기공 부피 분석을 나타내는 것이다. (a) N_2 흡착-탈착 등온선, (b) 기공 크기 분포이다.
- [35] 도 8은 3.0 V의 넓은 작동 전압 윈도우(OVW)에서의 전기화학적 분석을 나타내는 것이다. (a) 50 mV/s의 스캔 속도를 이용하여 기록된 실록센, rGO 및 실록센-rGO SSC의 순환 전압 전류도, (b)-(c) 5 내지 1000 mV/s의 다양한 스캔 속도를 이용하여 기록된 실록센-rGO SSC의 비교 순환 전압 전류도, (d) 5 내지 1000 mV/s의 다양한 스캔 속도를 이용하여 기록된 실록센 SSC의 순환 전압 전류도, (e) 5 내지 1000 mV/s의 다양한 스캔 속도를 이용하여 기록된 rGO SSC의 순환 전압 전류도이다.
- [36] 도 9는 스캔 속도의 증가로 인한 전류 범위의 정전용량 특성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. (a) 장치 정전용량에 대한 스캔 속도의 영향, (b) 장치 정전 용량에 대한 전류범위의 영향, (c) 속도 능력, (d) (c)의 속도 능력 분석함수로 실록센-rGO SSC의 전력 밀도이다.

- [37] 도 10은 충전-방전 프로파일 분석에 의한 정전용량 특성을 나타낸 것이다. 3.0V의 OVW에서 서로 다른 수준의 전류 범위를 이용해 기록된 (a) 실록센 SSC의 CD프로파일, (b) rGO SSC의 CD프로파일, (c) 실록센-rGO SSC의 CD프로파일이다.
- [38] 도 11은 실록센 SSC, rGO SSC 및 실록센-rGO SSC의 장기 순환 안정성을 나타내는 것이다. 10,000 사이클의 범위에서 (a) 실록센 SSC, (b) rGO SSC, (c) 실록센-rGO SSC의 정전용량 유지율이다.
- [39] 도 12는 실록센 SSC, rGO SSC 및 실록센-rGO SSC의 자체 방전 특성을 나타낸 것이다.
- [40] 도 13은 실록센 SSC, rGO SSC 및 실록센-rGO SSC의 에너지 밀도 보유율을 나타낸 것이다.
- [41] 도 14는 최근 보고된 2D 재료를 사용하는 SSC와 실록센-rGO SSC의 성능 비교를 나타낸 것이다. (a) 정전 용량 비교, (b) 성능 매트릭스를 비교한 라곤 플롯이다.
- [42] 도 15는 실록센-rGO SSC의 온도에 따른 에너지 저장특성을 나타낸 것이다. (a) -15 내지 80°C의 온도 범위에서의 순환 전압 전류도, (b) 장치 정전용량에 미치는 온도의 영향, (c) -15 내지 80°C의 온도에 대한 나이퀴스트 플롯, (d) 온도에 대해 적용된 주파수의 함수로서 전기 화학적 임피던스(Z) 플롯, (d)의 삽도는 보드(Bode) 위상 각 플롯이다.
- [43] 도 16은 회생제동 시스템(RBS)에서 적용된 실록센-rGO SSC의 성능 매트릭스를 나타낸 것이다. (a) 슈퍼커패시터를 사용하는 전기자동차에서의 RRBE 프로세스의 원리, (b) 구동 및 제동 모드가 있는 RRBE 연구에 사용된 프로토타입 이미지, (c) 구동 및 제동 모드에서 얻어진 실록센-rGO SSC의 전압 대 시간 특성, (d) (c)에서 표시된 부분의 확대 영역이다.
- [44] 도 17은 다기능 전자 디스플레이(MFED)를 구동하기 위한 실질적인 적용예를 나타낸 것이다.
- [45] 도 18은 RBS 시스템에서의 LED 점등 및 전기자동차의 구동에 실질적인 적용예를 나타낸 것이다. (a) RBS 시스템에 사용된 실록센-rGO SSC 이미지, (b) 상이한 색상의 LED 점등, (c) 태양전지를 이용한 전기자동차 충전소 이미지, (d) 실험실 규모의 태양전지 발전소를 이용한 전기자동차 충전 이미지(왼쪽)와 대기 모드에서 30초 동안 전기자동차를 구동하는 실록센-rGO SSC의 이미지(오른쪽), (e) 충전된 실록센-rGO SSC에 의해 단 9초만에 11 피트 이상 구동된 모습이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [46] 이하에서는 본 개시의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 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.

[47]

[48] 본 발명자들은 종래 슈퍼커패시터의 정전용량 등을 향상시키기 위하여 실록센(Siloxene)을 포함하는 슈퍼커패시터에 대하여 특허 출원한 바 있으며(한국등록특허 제10-2053782호, 한국공개특허 제10-2022-0000212호), 상기 선행 특허문헌은 그 전문이 본 명세서에 참조로 통합되며, 본 개시와 관련하여 참고할 수 있다.

[49] 본 발명자들은 슈퍼커패시터의 전력 밀도를 저하시키지 않고 에너지 밀도를 높이는 동시에 넓은 온도 범위에서 내성을 갖는 고성능 전극을 개발하기 위하여 다성분 전극 재료의 제조에 연구를 거듭하여, 실록센(Siloxene) 및 산화그래핀 환원물(Reduced graphene oxide; rGO)이 분자수준으로 적층된 2D/2D 헤테로 구조의 대칭 슈퍼커패시터를 제공하고 전기 자동차에 적합한 에너지 장치로서 실용적인 적용 가능성을 제시할 수 있음에 본 발명에 이르게 되었다.

[50] 본 개시에서는, (i) 이중층 정전용량(EDLC) 특성을 가진 그래핀 또는 산화그래핀 환원물(rGO) 시트 및 (ii) 의사정전용량(pseudocapacitance) 특성을 가진 실록센 시트를 포함하는 2차원 재료를 혼성화(hybridizing) 함으로써 신규한 슈퍼커패시터 전극을 개발하였다. 1M의 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄) 전해질을 사용하여 제조된 실록센-rGO 대칭 슈퍼커패시터(실록센-rGO SSC)는 2D/2D 헤테로 구조로 인해 최신 SSC에 대해 보고된 것과 비교하여 뛰어난 성능 메트릭스(metrics)를 나타냈다. 실록센-rGO SSC의 뛰어난 에너지-전력 비율과 넓은 온도 범위(-15 내지 80°C)에서의 작동을 통해, 본 개시에서는 전기자동차의 회생 제동 에너지를 포집하기 위한 고급 EES 시스템으로서의 타당성을 입증하였다.

[51]

[52] 따라서, 본 개시는 2차원 전기전도성 실록센 시트 및 산화그래핀 환원물 시트를 포함하는 실록센-rGO 헤테로 복합체, 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공한다.

[53]

[54] 이하 본 개시에 따른 실록센-rGO 헤테로 복합체 및 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 포함하는 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 자세히 설명한다.

[55] 일 양태에서, 본 개시는 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법에 관한 것으로, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법은 산화그래핀(graphene oxide, GO) 및 분산제를 교반한 산화그래핀 분산액에, 규화칼슘(CaSi₂)을 첨가하는 단계; 상기 규화칼슘(CaSi₂)으로부터 칼슘이 탈리되면서 실록센(siloxene) 시트가 생성되고, 산화그래핀을 부분 환원시켜 산화그래핀의 환원물(rGO, reduced graphene oxide)을 생성하며, 상기 rGO 표면에 상기 실록센 시트가 흡착되어 실록센-rGO가 생성되는 단계; 상기 실록센-rGO에 히드라진 수화물을 첨가하여 실록센-rGO

헤테로 복합체를 얻는 단계; 및 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 건조하는 단계를 포함하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법을 제공한다.

- [56] 도 1에는 일 실시형태로서, 본 개시에 따른 실록센-rGO 헤테로 복합체를 제조하기 위한 개략적인 과정이 나타나 있다.
- [57] 본 개시의 일 실시형태에서, 산화그래핀은 흑연(그래파이트)을 질산, 황산, 염산 등의 강산을 이용하여 산화시켜 형성되며, 표면에 히드록실기(hydroxyl group)와 에폭시기(epoxy group)가 존재하고 끝부분에는 카르복실기(carboxyl group)와 케톤기(ketone group) 등의 산소 함유 관능기를 포함한다. 이러한 산소 작용기들 때문에 산화그래핀은 친수성이 되고, 물에 산화그래핀을 넣고 초음파 처리를 해주면 카본 원자로 구성된 프레임을 가지고 있는 산화그래핀이 쉽게 박리가 되고 안정된 분산액을 대량으로 얻을 수 있게 된다. 그러나 산화시키는 과정에서 sp^2 혼성 구조가 깨지기 때문에 전기 전도도를 포함한 그래핀 고유의 뛰어난 물리적 특성이 없어지게 된다. 따라서 이후, 산화그래핀에 환원제나 높은 열을 처리해주면 산소 작용기들이 제거되고 sp^2 혼성 구조가 복원되면서 환원된 산화그래핀이 생성되어, 고유의 물리적 특성이 복원된다.
- [58] 본 개시의 일 실시형태에서, 상기 실록센 시트는 규화칼슘으로부터 칼슘이 제거되어 생성되며 주로 산소, 수소 그리고 수산기로 구성된 작용기를 갖는 표면이 연결된 Si 체인을 포함하는 2차원적인 선형 구조와 직접천이(direct bandgap)를 가진 물질이 된다. 실록센 시트의 구조는 반응 시간, 온도 그리고 사용된 용제와 같은 실험 조건에 큰 영향을 받는다. 본 개시의 카우츠키(Kautsky)형 타입으로 형성된 실록센 시트는 Si_6 링을 가진 평면적인 Si규소 구조로 다양한 기능적인 그룹을 상부 표면 영역에 가지며 본 발명자들의 이전 특허(한국등록특허 제10-2053782호)에서 높은 비율의 에너지 저장 특성을 입증하여 슈퍼커패시터의 우수한 전극재료로서 활용할 수 있음을 확인하였다.
- [59] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법은 기계적 또는 초음파 혼합에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [60] 상기 산화그래핀 및 분산제를 교반한 산화그래핀 분산액에 규화칼슘($CaSi_2$)을 첨가하는 단계에서 산화그래핀 및 규화칼슘은 1 : 0.8~1.2의 중량비일 수 있고, 바람직하게는 1:1 중량비인 것이 이상적이다.
- [61] 1g의 산화그래핀은 0.6g의 그래핀 시트를 형성하고, 1g의 규화칼슘은 0.55 내지 0.65g의 실록센 시트를 형성한다. 따라서 최종적으로 0.6g의 실록센 시트와 0.6g의 그래핀 시트가 무작위로 적층되어 2D / 2D 헤테로 구조를 형성한다.
- [62] 산화그래핀의 양이 많을수록 이중층 정전용량(EDLC)이 증가하고 규화칼슘이 많을수록 의사정전용량(pseudocapacitance)이 증가하기 때문에 두 정전용량의 전하 저장 균형을 맞추기 위해서 1 : 0.8~1.2의 비율을 사용할 수 있고, 바람직하게는 1:1의 중량비를 사용할 수 있다. 이 비율의 변화는 이중층 정전용량이 높거나, 가상 정전용량이 높아지는 다른 유형의 초용량 특성으로 이어지기 때문에 본 개시의 2D 헤테로 구조 전극은 50 %의 이중층

정전용량(EDLC)과 50 %의 가상 정전용량(pseudocapacitive) 전극을 가지는 것이 가장 이상적이다.

- [63] 상기 분산제는 4°C 이하의 염산(HCl)일 수 있다. 차가운 염산을 이용하면 규화칼슘의 칼슘이 느리게 용해되면서 수소 가스가 발생하고 수소 가스에 의해 실록센 시트의 수산기를 활성화시키는 위상 반응 변화를 유도한다.
- [64] 상기 실록센-rGO가 생성되는 단계는 산화그래핀 표면에 실록센 시트가 형성되는 반응 및 산화그래핀의 부분 환원 반응이 동시에 일어나는, 동시 반응일 수 있으며, 상기 동시 반응은 규화칼슘으로부터 칼슘 이온이 탈리될 때 생성된 수소 가스에 의해 실록센 시트가 생성되고 상기 수소 가스는 산화그래핀의 환원제로 작용하여 산화그래핀 환원물(rGO)을 생성한다.
- [65] 본 명세서에서, 용어 “동시 반응”은 산화 및 환원이 단계를 거쳐 따로 진행되는 것이 아닌 산화 반응 시 환원 반응이 함께 진행되고, 환원 반응 시 산화 반응이 함께 진행되는 것을 의미한다.
- [66] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 얻는 단계에서 히드라진 수화물을 첨가한 후 초음파 조사에 의해, 부분 환원된 산화그래핀의 추가 환원 및 실록센-rGO의 헤테로 구조 형성이 이루어지며, 상기 히드라진 수화물의 함량은 실록센-rGO 헤테로 복합체 100g 대비 3~8 ml일 수 있고, 바람직하게는 실록센-rGO 헤테로 복합체 100g 대비 5 ml일 수 있다. 상기 히드라진 수화물은 상기 함량 범위에서 산화 그래핀을 그래핀으로 환원시킬 수 있으며, 이를 벗어나는 경우 효과가 저하되거나, 경제적이지 못하다.
- [67] 본 개시의 일 실시형태에서, 상기 동시 반응에 의해 실록센 시트가 제조되는 동안 산화그래핀 환원물이 제조되고, 실록센-rGO의 형성을 유도하는 환원제로서 히드라진 수화물을 사용한 초음파 화학반응을 통해 이루어지므로, 산화그래핀의 환원을 위한 별도의 열처리 등의 단계가 생략되는 *in-situ* 방법으로 빠르고 간단한 프로세스를 제공한다.
- [68] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 건조하는 단계에서 실록센-rGO 헤테로 복합체의 건조는 80 내지 120°C에서 8 내지 16시간동안 진행될 수 있으며, 바람직하게는 90 내지 110°C에서 10 내지 14시간 진행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 100°C에서 12시간 진행될 수 있다. 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체의 건조조건이 80°C 미만이고 8시간 미만이면 흡착된 물을 제거할 수 없으며, 110°C 이상이고 16시간 이상이면 2D 헤테로 구조가 축소되는 문제점이 발생한다.
- [69] 상기 제조방법으로 제조된 실록센-rGO 헤테로 복합체는 슈퍼커패시터 전극용, 이차전지 전극용 및 전기화학적 센서재료 중에서 선택된 어느 하나의 용도로 사용될 수 있다.
- [70] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체는 브루нау어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 계산한 표면적이 10 내지 1000 m²/g일 수 있으며, HK(Horvath-Kawazoe) 방법에 의해 측정된 평균

기공직경은 10 내지 60 nm인 메조기공 특성을 가질 수 있으며, 상기 범위에서 전기화학적 전하 저장 과정시 이온 접근성을 향상시킬 수 있다.

- [71] 또 다른 양태에서, 본 개시는 슈퍼커패시터의 제조방법에 관한 것으로서, 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합하여 전극물질 슬러리를 제조하는 단계; 상기 전극물질을 이용하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하는 단계; 및 상기 전극을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조방법을 제공한다.
- [72] 상기 실록센-rGO 헤테로 복합체에 대한 설명은 전술한 바와 동일하다.
- [73] 상기 분산제는 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아마이드(DMF), n-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아마이드(DMAC) 및 트리에틸포스페이트(TEP) 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐 알코올(PVA) 및 스티렌 부타디엔(SBR)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [74] 상기 분산제는 n-메틸-2-피롤리돈(NMP)일 수 있으며, 균질한 슬러리의 형성을 위하여 실록센-rGO 헤테로 복합체 100mg에 대해 0.4~0.6mL NMP를 사용할 수 있다.
- [75] 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루라이드(PVDF)일 수 있으며, 실록센-rGO 헤테로 복합체 100중량부에 대하여 1 내지 20 중량부를 첨가할 수 있으며, 바람직하게는 3 내지 7 중량부일 수 있다.
- [76] 상기 분산제 및 바인더가 상기 범위일 때 전극물질의 안정적인 성능과 용량 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [77] 상기 전극물질을 이용하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하는 단계는 상기 전극물질을 기재 상에 코팅하거나 롤프레스로 압착하여 제조할 수 있다. 이 때, 전극 밀도 향상 및 전극 두께 제어를 위해 프레스의 가압 압력은 1 내지 20 ton/cm² 일 수 있고, 롤의 온도는 40 내지 150°C일 수 있다.
- [78] 상기 범위일 때 상기 전극물질의 전기화학적 성질을 유지하며 균질하게 압착할 수 있다.
- [79] 상기 단계에서 서로 혼합되더라도 실록센-rGO 헤테로 복합체는 rGO 표면에 실록센 시트가 흡착되어 있으므로 층상구조의 실록센-rGO 는 서로 이격된 상태를 유지하게 되며, 재적층(restack)되는 것이 방지된다. 이에 서로 뭉치지 않고 균일하게 분포되어 전극 형태를 구성할 수 있으면서, 실록센과 rGO 각각의 우수한 특성은 유지된다.
- [80] 상기 실록센-rGO 전극을 제조하는 단계에서 건조는 100 내지 150°C의 온도에서 수행될 수 있으며 약 10분 내지 48시간 동안 수행될 수 있다. 이와 같은 건조 공정은 성형물로부터 분산제를 증발시킴과 동시에 실록센-rGO 입자를 결속시켜 슈퍼커패시터용 전극의 강도를 향상시킨다.
- [81] 이처럼 서로 다른 전하-저장 메커니즘을 가진 2개의 서로 다른 나노시트로

구성된 헤테로 구조는 뛰어난 속도 성능으로 고정전용량을 실현하는 데에 매우 중요하며, 상기와 같이 제조된 슈퍼커패시터용 실록센-rGO 전극을 포함하는 슈퍼커패시터는 고정전용량을 가질 수 있다.

- [82] 본 개시의 일 실시형태에서, 상기 슈퍼커패시터용 전극 제조 단계 이후에 분리막 배치단계와 전해액 주입단계를 더 포함할 수 있다.
- [83] 상기 분리막은 폴리에틸렌 부직포, 폴리프로필렌 부직포, 폴리에스테르 부직포, 폴리아크릴로니트릴 다공성 격리막, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 헥사플루오로프로판 공중합체 다공성 격리막, 셀룰로스 다공성 격리막, 크래프트지 또는 레이온 섬유 등 전지 및 커패시터 분야에서 일반적으로 사용되는 분리막이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [84] 상기 전해액은 슈퍼커패시터의 넓은 작동 전압 윈도우(OVW)를 위해 수성 전해질보다 이온/유기 전해질을 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄) 전해질을 사용할 수 있다.
- [85] 또 다른 양태에서, 본 개시는 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합한 전극물질을 포함하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막 및 전해액을 포함하는 실록센-rGO 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [86] 상기 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 실록센-rGO 헤테로 복합체를 전극물질로 적용하여 높은 에너지밀도와 향상된 정전용량, 우수한 주기적 안정성 및 넓은 전압범위와 온도범위에서 응용 가능하다.
- [87] 상기 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 10 내지 100 Wh/kg의 에너지밀도를 가지고, 바람직하게는 30 내지 70 Wh/kg의 에너지밀도를 가질 수 있으며 본 개시의 실시예에서 16.25 Wh/kg 부터 55.79 Wh/kg 까지 다양하게 나타났다. 또한, 5,000 내지 20,000 W/kg의 전력밀도를 가지고, 바람직하게는 10,000 내지 18,000 W/kg의 전력밀도를 가질 수 있으며 본 개시의 실시예에서 15,000W/kg까지 증가하였다. 이는 기존의 전극으로 사용되던 실록센(siloxene), 그래핀-P-Si SSC, 실리콘 나노트리즈 등과 같은 다른 실리콘 기반의 대칭 슈퍼 커패시터 장치와 비교해서 훨씬 우수하다.
- [88] 상기 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 4.5 내지 70.9 F/g 의 정전용량을 가질 수 있으며, 바람직하게는 44.63 F/g 내지 56.17 F/g 의 정전용량을 가질 수 있다. 스캔 속도의 증가에 따라 순환 전압 전류도의 증가를 보여 높은 속도 성능을 나타낸다. 이러한 속도 능력 성능은 전류범위를 전환하는 동안 탁월한 정전용량 보유 및 전력밀도 보유를 나타내었다. 또한, 10,000회 이상의 충전-방전 사이클 후에도 약 112% 이상의 정전용량을 유지하여 우수한 장기 안정성을 보여주었다.
- [89] 본 개시의 일 실시형태에서, 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 실록센-rGO 헤테로 복합체를 전극물질로 포함함으로써, 전기 이중층 커패시터(EDLC) 속성으로 상기와 같은 높은 에너지 밀도와 정전용량 안정성을 가지며 전하 재분배를 감소시켜 느린 자체방전 특성을 나타낸다.
- [90] 본 발명자들은, 본 개시에 따른 실록센-rGO 슈퍼커패시터를 전기자동차에

적용하기 위하여, 추가적으로 1) 고온에서의 정전용량 성능과 2) 회생제동 에너지를 포집하는 능력 2가지를 평가하였다.

- [91] 그에 따라, 본 개시에 따른 상기 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 -20 내지 100°C 온도 범위에서 내성을 가지며, 고온에서 증가한 정전용량을 가지는 것으로 나타났다.
- [92] 전기화학적 임피던스 분광법으로 나타난 데이터 결과는 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 전하-전달 저항(R_{ct})이 고온에서 낮고 저온에서 증가하였으며, 저주파 영역에서 위상 각이 -50.57°(-15°C에서)에서 -66.13°(80°C에서)로 이동하여 고온에서 정전용량 특성이 증가하였음을 나타내었다.
- [93] 또한, 본 개시에 따른 상기 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 회생제동 시스템(RBS)에서 2.0 내지 2.5 V의 전압 상승을 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [94] 회생제동 시스템(RBS)에 연결된 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 전압 대 시간 특성을 상이한 제동 조건에 따라 모니터링 한 결과, RBS에 작은 제동을 가했을 때 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 전압 값은 최대 0.8 V (30초) 및 1.2 V (90초)에 도달하였고 급속 제동 펄스에서 전압은 2.2 V까지 상승하였다.
- [95] 상기 2가지 특성 평가로 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 넓은 온도 범위에서 초용량(supercapacitive) 성능을 유지하고, 회생제동 에너지를 포집할 수 있는 성능을 보여줌으로서 전기자동차를 위한 효율적인 에너지 저장 시스템(EES)으로 사용될 수 있음을 시사한다.

[96]

[97] 본 개시의 일 실시형태에서, 정전용량은 하기 수학식 1에 따라 계산되었다.

[98] [수식1]

$$C=(IXTd)/(MX\Delta V)$$

[99] 상기 수학식 1에서,

[100] C는 정전용량(F/g), I는 방전 전류(A), T_d 는 방전에 필요한 시간(초), M은 전기활성 물질의 질량(g), ΔV 는 전위 윈도우(V)이다.

[101] 본 개시의 일 실시형태에서, 에너지 밀도 및 전력 밀도는 하기 수학식 2 및 3에 따라 계산되었다.

[102] [수식2]

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

[103] [수식3]

$$P=E/Td$$

[104] 상기 수학식 3 및 4에서 E는 에너지 밀도, C는 정전용량, ΔV 는 전위 윈도우, P는 전력 밀도, T_d 는 방전 시간(초)이다.

[105] 본 개시의 일 실시형태에서, 주파수와 관련하여 장치의 정전용량은 하기

수학식 4에 따라 EIS 분석을 이용하여 계산되었다.

[106] [수식4]

$$C=1/2\pi fz$$

[107] 상기 수학식 4에서, C는 장치의 정전용량, f는 적용된 주파수, z는 임피던스의 가상 플롯이다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 본 개시의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 개시를 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 개시의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[109]

[110] 재료 및 측정 장비

[111] 규화칼슘(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. 히드라진 수화물, 염산(HCl), N-메틸-2-피롤리돈(NMP)은 대한민국 대정화학(주)에서 구입하였다.

[112] 초음파 조사는 직접 침지 티타늄 혼(horn)을 사용하여 VCX 750 초음파기(Sonics and Materials, Inc, USA, 20 kHz, 750 W)에서 수행되었다.

[113] 제조된 실록센, 산화그래핀(GO) 및 실록센-rGO의 XRD 패턴은 Cu-K α 방사선($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 갖는 X-선 회절계 시스템(Empyrean)을 사용하여 결정되었다.

[114] 실록센, 산화그래핀 및 실록센-rGO의 관능기는 푸리에 변환 적외선 분광법(Thermo scientific FT-IR 분광계(Nicolet 6700))을 이용하여 조사하였다. 시료로 칼슘 브로마이드(KBr)와 미리 혼합된 분말을 압축하여 펠릿화하고 베어 KBr을 기준으로 측정하였다.

[115] 라만 스펙트럼은 LabRam HR Evolution 라만 분광계(Horiba Jobin-Yvon, France)를 사용하여 파장이 514nm인 아르곤 이온 레이저를 조사하였다.

[116] 실록센(Siloxene), 산화그래핀 환원물(GO)의 원소화학적 상태는 X-선 광전자 분광계(ESCA-2000, VG Microtech Ltd.)를 사용하여 분석하였고, 표면 형태 및 원소 분포 측정 분석은 전계 방출 주사 전자현미경(JSM-6700F, JEOL Instruments) 및 고해상도 투과전자현미경(JEM-2011, JEOL)을 사용하여 조사하였다.

[117] 제조된 실록센, 산화그래핀 및 실록센-rGO의 질소 흡착/탈착 등온선(77K)은 NOVA 2000 시스템(Quantachrome, USA)을 사용하여 측정하였다.

[118] 또한, 슈퍼커패시터용으로 제조된 전극의 활성물질 질량부하를 결정하기 위해 소수점 5자리 근사치를 갖는 이중 범위의 세미마이크로 저울(AUW-220D, Shimadzu)을 사용하였다.

[119] 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 다양한 스캔 속도에서의 순환 전압 전류도(CV),

전자 화학 임피던스 분광 데이터(EIS) 분석(0.01 Hz 내지 100 kHz의 주파수와 10 mV 진폭), 그리고 실록센-rGO 대칭 슈퍼커패시터 장치를 위한 다른 전류 폭에서 정전류식 충전 및 방전(CD) 측정과 같은 전기 화학 측정은 Autolab PGSTAT302N 전자 화학 단말기를 사용하여 수행되었다.

[120]

[121] 실시예[122] **1. 실록센-rGO 헤테로 복합체의 제조**

[123] 과망간산 칼륨과 황산을 사용하여 변형된 Hummer법에 따라 흑연 분말을 산화시켜 산화그래핀을 제조하였다. 1g의 산화그래핀(GO)을 차가운 HCl용액(100 mL, 37%)에 넣고 분산시킨 다음, 잘 분쇄된 규화칼슘(CaSi_2) 파우더 1g을 넣고 0°C에서 200rpm 교반 속도로 4일 동안 침지시켰다. CaSi_2 의 칼슘이 토포화학적 반응으로 탈리(de-intercalation)되면서 실록센 시트가 형성되고 부분 환원된 rGO 표면에 흡착되었다. 반응이 끝난 후에 생성된 흑색의 실록센-rGO는 아세톤과 물을 이용한 원심 분리 과정을 통해 분리하였다. 분리된 실록센-rGO 분말을 물 100 mL에 재분산하고, 히드라진 수화물 용액을 즉시 첨가하여 2시간 동안 초음파를 조사하였다. 실록센과 산화그래핀의 토포화학적 반응 및 초음파 화학반응은 도 1의 개략도에 잘 나타나있다. 헤테로 구조로 결합된 실록센-rGO를 원심 분리한 다음, 100°C에서 12시간 동안 건조하였다.

[124]

[125] **2. 코인 전지형 대칭 슈퍼커패시터 장치의 제조**

[126] 마노 절구를 이용하여 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 분산된 5중량% 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 95중량% 실록센-rGO 헤테로 분말을 분쇄하여 균질한 슬러리를 제조하였고, 상기 균질한 슬러리를 닥터 블레이드를 통해 알루미늄(Al) 기재 상에 코팅하여 25 ~ 50 μm 의 균일한 전극 두께를 확보하였고, 이어서, 코팅된 슬러리를 80°C의 오븐에서 12시간 건조시켜 용매를 증발시켰다. 실록센-rGO이 전극-코팅된 알루미늄 호일을 롤링프레스기(WCRP-1015G)상에서 가압하여 전극 형태로 성형하였다. 이렇게 제조된 실록센-rGO 전극은 코인 전지의 제조를 위해 직경 14 mm의 원형으로 절단하였다.

[127] 다음으로, 실록센-rGO 전극을 건조하여 슈퍼커패시터 셀을 제작하였다. 셀가이드 막으로 분리된 2개의 전극을 사용하여 코인 타입의 셀(CR2032)로 제작하였으며, 셀은 전기 압착(crimping) 및 분해 기계(Electric Coin Cell Crimping and Disassembling Machine (MTI Korea))를 사용하여 압착되었다. 전해액은 1.0 M의 TEABF₄ 전해질을 사용하였고, 전해액과 코인셀 장치 제작은 1 ppm의 습도와 공기보다 낮은 글러브 박스 안에서 실행되었다.

[128]

[129] 상기 실시예에서 제조된 실록센-rGO 헤테로 복합체와 대조할 수 있는 비교예로서 실록센 시트, 히드라진 처리된 실록센 시트, GO 시트 및 rGO 시트를

사용하였고, 실록센-rGO 슈퍼커패시터(이하 실록센-rGO SSC)와 대조할 수 있는 비교예로서 실록센 슈퍼커패시터(이하 실록센 SSC)와 rGO 슈퍼커패시터(이하 rGO SSC)를 사용하였다.

[130]

[131] 실험결과

[132] 1. 실록센-rGO 헤테로 복합체 및 실록센-rGO 전극의 물리화학적 특성

[133] 실록센-rGO 분말은 원소 분포측정(mapping) 분석과 함께 X-선 회절(XRD), 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR), X-선 광전자 분광법(XPS), 라만 분광법, 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 및 전계 방출 주사 전자현미경(FE-SEM)을 사용하여 특성화되었다.

[134] 도 2a를 참조하면, CaSi_2 및 히드라진 처리된 실록센 시트로부터 유도된 실록센 시트의 XRD 패턴은 23.3° 에서 넓은 피크가 나타나고 표면 작용기가 제거되었음을 보여준다. 도 2b에서는 GO 시트에서 관찰된 10° 회절피크가 rGO 시트에서는 사라지고 GO 가 rGO 로 환원되었음을 나타내었다. 도 2c의 실록센-rGO XRD 패턴은 실록센의 11.3° 회절피크와 GO 의 10.4° 회절피크가 사라지고, 무작위 층간화(interstratification)를 통해 재적층된 실록센-rGO 의 헤테로 구조 형성을 나타내는 것으로 23.3° 에서 넓은 피크가 관찰되었다.

[135] 도 3a의 GO 시트, 실록센 시트 및 실록센-rGO 헤테로 복합체의 FT-IR 물리적 값, 도 3b의 FT-IR 스펙트럼을 참조하면, 실록센-rGO 헤테로 복합체의 $1,061$, $1,572$, $1,732$ 및 $2,127 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 피크는 실록센 시트의 Si-O-Si 및 $\text{OSi}_2 \equiv \text{Si-H}$ 기에 해당하는 진동 밴드와 rGO 시트의 C=O 및 C-C기에 해당하는 진동밴드의 피크에 해당되어 이들 작용기를 유지한다. 이는 헤테로 구조에 카우츠키(Kautsky)형 실록센이 존재하는 것을 보여준다. 반면 다른 표면 작용기는 사라져 이들 변화로 실록센-rGO 의 헤테로 구조 형성을 추가로 확인하였다.

[136] 도 4 및 도 5는 실록센-rGO 헤테로 복합체의 원소화학적 상태를 나타낸다. 도 4a를 참조하면, CaSi_2 , 실록센, 및 실록센-rGO 분말의 Si 2p 스펙트럼에서 실록센-rGO 의 (i) Si-Si 상태의 소실(99.5 eV) 및 (ii) Si-O-Si 상태(102.5 eV)의 유지를 확인할 수 있다. 이는 도 4b의 히드라진 처리된 실록센 및 실록센 시트 간의 반응에 기인한다. 또한, 도 4c를 참조하면 실록센-rGO 분말의 C 1s 스펙트럼은 GO 및 rGO 의 스펙트럼에 비교하여 GO 에 부착된 C-O 표면기가 제거되었음을 나타낸다. 도 4d의 CaSi_2 , 실록센, GO, rGO 및 실록센-rGO 분말의 XPS 조사 스펙트럼을 비교하면 제조된 실록센-rGO 헤테로 구조는 분명한 변화를 나타낸다. 토포화학적 반응 후 수집된 실록센-rGO 분말에 대한 XPS 결과는 실록센 시트에 Si-Si 네트워크가 약하게 존재하고(도 4e), 히드라진 처리 전 GO의 부분적인 환원을 보여주었다(도 4f).

[137] 도 5a 및 도 5b를 참조하면 GO, rGO 및 실록센-rGO 의 라만 스펙트럼과 관련 물리적 값(G 및 D 밴드 위치 및 I_D/I_G 비율)을 요약하여 재흑연화(re-graphitization)

과정을 입증한다. 라만 분석에 의해, 헤테로 구조에서 sp^2 네트워크(rGO 시트)의 복원과 Si-Si의 Si-O-Si 네트워크(실록센 시트)로의 변환을 확인하였다. 도 5c 및 도 5d의 $CaSi_2$, 실록센, 히드라진 처리된 실록센 및 실록센-rGO 분말의 라만 스펙트럼을 참조하면, 실록센 시트의 Si-O-Si(498 cm^{-1}) 및 Si-Si(524 cm^{-1})와 같은 라만 시그니처(signature)는 실록센-rGO의 518 cm^{-1} (Si-O-Si)에서 단일 피크로 병합되었다. 도 5e에서 상이한 레이저 전력(10 내지 50 mW)을 가진 실록센-rGO 헤테로 구조의 라만 스펙트럼이 나타나있다. E_{2g} 모드(G 밴드, $1,582\text{ cm}^{-1}$) 및 결합($1,350\text{ cm}^{-1}$ 에서 D 밴드)의 1차 산란으로부터 rGO의 라만 시그니처는 분명하지만, 실록센 밴드(518 cm^{-1} 에서)의 시그니처는 높은 레이저 출력에서만 관찰되었다. 히드라진 처리된 실록센 시트에서 Si-Si 네트워크 및 S-H기가 제거되었고, rGO 시트 및 실록센-rGO 헤테로 구조의 G-밴드 위치는 $1,598\text{ cm}^{-1}$ 에서 GO 시트의 G-밴드 위치와 비교할 때, 더 낮은 파수로 이동하여 더 나은 환원 반응이 발생했음을 나타내었다.

- [138] 도 6을 참조하면, 무작위로 적층된 실록센-rGO 헤테로 복합체의 HR-TEM 이미지는 rGO 표면에서 실록센 시트의 성장을 나타낸다(도 6a-d). 이는 실록센의 성장을 위한 층상 전도성 기관으로서 rGO의 역할을 입증한다. 도 3d에 삽입된 선택된 영역 전자 회절(Selected-Area Electron Diffraction, SAED) 이미지는 헤테로 구조에 존재하는 rGO 시트의 육각형 회절 반점을 보여준다. 도 6e-h에 나타난 원소 매핑은 2개의 서로 다른 시트가 무작위로 적층된 헤테로 구조의 형성을 보여준다. 또한, 성형된 실록센-rGO 전극의 FE-SEM 이미지(도 6i-j)는 측면으로 정렬된 시트를 나타내고 도 6k의 EDS 스펙트럼은 실록센-rGO 전극에 Si, C, O 및 F 원소의 존재를 보여주었다. 또한 도 6l은, O/Si 비가 1.34인 실록센 시트(측면 크기 약 $0.7 \times 2.0\text{ }\mu\text{m}^2$) 전체에서 Si 및 O 원소가 균일하게 분포하고 있음을 나타내고 도 6m에서 초음파 화학적 환원 반응 뒤의 rGO 시트의 형성을 확인하였다.
- [139] 실록센-rGO 헤테로 복합체는 메조기공 분획의 존재로 전기화학적 전하 저장 과정에서 이온 접근성을 향상시킬 수 있다. 도 7을 참조하면, 실록센-rGO 헤테로 복합체의 비표면적과 기공크기를 알 수 있다. 도 7a의 N_2 흡착-탈착 등온선은 0.1 내지 0.95의 상대적 부분 압력 영역에서 실록센 시트, rGO 시트 및 실록센-rGO 헤테로 복합체에 대한 유형-IV 특성 곡선(IUPAC 표준에 따름)의 존재를 나타낸다. 이들 재료의 BET로 계산된 비표면적은 각각 47.77 , 169.27 및 $136.65\text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타났다. 도 7b는 HK법을 이용한 이들 재료의 평균 기공 직경이 25 내지 40 nm 범위에 있음을 나타낸다.

[140]

[141] **2. 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성**

- [142] 도 8의 순환 전압 전류도(voltammogram)를 참조하면, 실록센-rGO 슈퍼커패시터는 스캔 속도의 증가에 따라 전류 범위의 선형 증가를 보여준다. 50 mV/s 의 스캔 속도에서 3.0 V 의 전압 작동 윈도우에 걸쳐 기록된 실록센 SSC, rGO

SSC 및 실록센-rGO SSC의 순환 전압 전류도(도 8a), 5 내지 1000 mV/s서로 다른 스캔 속도를 이용하여 기록된 실록센 SSC, rGO SSC 및 실록센-rGO SSC의 순환 전압 전류도(도 8b-e)를 참조하면, 모든 SSC에 대해 일반적인 직사각형 모양의 순환 전압 전류도가 관찰되었으며, 면적에서 눈에 띄는 차이가 있었다. 순환 전압 전류도의 면적은 실록센 SSC 및 rGO SSC 보다 실록센-rGO SSC 에서 더 높으므로 향상된 전하 저장 특성을 강조한다.

- [143] 또한, 도 9를 참조하면, 스캔 속도의 증가로 인한 전류 범위의 정전용량 특성에 미치는 영향이 나타나있다. 도 9a에서, 스캔 속도 5 mV/s에서 기록된 실록센-rGO SSC 의 장치 정전용량은 56.17 F/g 로 실록센 SSC(4.89 F/g) 및 rGO SSC(37.55 F/g) 보다 높음을 확인할 수 있다. 도 9b에서 인가 전류 1 mA에서 기록된 실록센-rGO SSC 의 장치 정전용량은 44.63 F/g 로 실록센 SSC(1.79 F/g) 및 rGO SSC(30.46 F/g)보다 높았다.
- [144] 실록센-rGO SSC 의 속도 능력 성능(도 9c)은 전류 범위(1~10 mA)를 전환하는 동안 탁월한 정전용량 보유 및 전력밀도 보유를 보여주며(도 9d), 그 반대의 경우도 마찬가지이다.
- [145] 실록센-rGO SSC의 성능 매트릭스를 평가하기 위해 갈바노스테이틱 (Galvanostatic) 방법을 이용한 충전-방전(CD) 분석을 도 10에 나타내었다. 제조된 SSC의 CD 프로파일은 실록센 SSC(도 10a) < rGO SSC(도 10b) < 실록센-rGO SSC(도 10c)의 순서로 전하 저장량의 향상을 나타내고 이는 실록센-rGO 의 헤테로 구조에서 기인한다.
- [146] 실록센-rGO SSC 의 전기 활성화 효과는 장기 안정성 성능에서도 관찰되었다.
- [147] 도 11을 참고하면, 10,000회 이상의 충전-방전 사이클 시험에서 실록센 SSC 및 rGO SSC 는 각각 96.59% 및 90.35%의 정전용량을 유지하는 것으로 나타났다(도 11a 및 도 11b). 도 11c 및 도 11d를 보면, 실록센-rGO SSC는 정전용량이 2,500 사이클에서 118%로 증가한 다음 5,000 사이클에서 115.5%까지 점진적으로 감소하다가 10,000 사이클에서 112.2%로 안정된 추세를 나타내었다.
- [148] 슈퍼커패시터의 자체 방전 특성은 실제 적용을 고려할 때 가장 중요한 특성 중 하나이다. 실록센-rGO SSC의 자체 방전 특성을 평가하기 위해 도 12a에서 보는 바와 같이, 10분 동안 크로노 방식을 이용하여 3.0V로 충전한 다음 2시간 동안 개방 회로 전압을 측정하였다. 제조된 모든 실록센 SSC, rGO SSC 및 실록센-rGO SSC 는 자체 방전 사이클이 시작될 때 옴 강하로 인한 전압 강하를 나타내었다. 초기에는 방전 속도가 빠르다가 시간이 증가함에 따라 느린 속도로 나타나며, 실록센-rGO SSC의 전압 강하 및 방전 속도가 가장 느리게 나타남을 확인하였다. 이는 자체 방전에 확산제어 패러데이 과정이 관여함을 나타낸다. 실록센 SSC 및 rGO SSC 보다 더 나은 자체 방전 특성을 보여주는 실록센-rGO SSC 는 헤테로 구조로 인한 패러데이 누설 및 전하 재분배 감소에서 기인한다.
- [149] 이러한 헤테로 구조의 전극이 장치 정전용량 성능에 미치는 영향이 도 13에 잘 나타나 있다. 실록센-rGO SSC 는 고 정전용량과 넓은 전압 작동 윈도우로 인해

55.79 Wh/kg의 에너지를 보여주는데, 이는 1,500 W/kg의 해당 전력 밀도에서 실록센 SSC(2.23 Wh/kg) 및 rGO SSC(38.07 Wh/kg) 보다 현저하게 높은 에너지이다. 실록센-rGO SSC의 에너지 밀도는 16.25 Wh/kg 부터 55.79 Wh/kg까지 다양했으며, 전력 밀도는 각각 1,500 W/kg에서 15,000 W/kg로 증가하였다. 이는 전력 밀도 값이 10배 증가한 실록센 SSC(22.86 %) 및 rGO SSC(11.92 %)보다 실록센-rGO SSC(29.12 %)의 에너지 밀도 보유율이 더 높다는 것을 나타낸다. 도 14b를 참조하면, 본 개시에 따른 실록센-rGO SSC는 최근 보고된 실리콘 및 Si-하이브리드 기반의 다른 슈퍼커패시터보다 높은 정전용량 성능을 나타낸다.

- [150] 하기 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. 표 1의 데이터는 그래핀, rGO, coPIL-RGO, MoS₂, MXene 및 실록센과 같은 전극을 사용하는 다른 슈퍼커패시터 시스템에 비해 실록센-rGO 헤테로 구조 대칭 슈퍼커패시터의 우수한 전력 성능에 대한 증거를 제공한다. 표 2의 데이터는 실록센-rGO 헤테로 구조 대칭 슈퍼커패시터의 면적 에너지-전력 성능 지표가 다른 실리콘 기반 대칭 슈퍼커패시터의 것보다 높다는 것을 보여준다.

[151] [표1]

S.No.	Electrodes for SC SC용 전극	전해질 Electrolyte	전압윈도우 Voltage Window(V)	에너지밀도 Energy density (Wh/kg)	전력밀도 Power density (W/kg)
1	활성탄소 (Activated carbon)	BMPY-TF SI	0.0 to 3.0	25	5000
2	나노카본(Nanocarbon)	EMIM-TFSI	0.0 to 3.0	46	30000
3	노리트,슈퍼30(Super 30, Norit)	Pyr ₁₄ TFSI	0.0 to 3.5	30	10000
4	다공성 그래핀 매크로폼(Porous graphene macrofoam)	TEABF ₄	0.0 to 2.5	23.5	312
5	그래핀/ Graphene / V ₂ O ₅)	LiClO ₄ /PC	0.0 to 2.5	32	1374
6	이온성액체 개질 환원산화그래핀(Poly (ionic liquid)-modified rGO)	[MPPy] [TFSI]	0.0 to 3.0	40	2100
7	BDA/rGO	TEABF ₄	0.0 to 2.7	34	10000
8	Tris-rGO	TEABF ₄	0.0 to 2.7	32	1000
9	그래핀 CMK-5(Graphene-CM K-5)	EMIMBF ₄	0.0 to 3.5	60.7	10000
9	표면처리된 MoS ₂ (Exfoliated MoS ₂)	TEABF ₄	0.0 to 3.0	18.43	7500
10	소수층의 MoS ₂ (Few layered MoS ₂)	TEABF ₄	0.0 to 3.0	20.31	7500
11	HT-실록센(HT-Siloxene)	EMIMBF ₄	0.0 to 3.0	6.64	15000
12	Ti ₃ C ₂ T _x /MWCNT//rGO ASC	Et ₄ NBF ₄	0.0 to 2.0	20	1000

13	환원된 산화그래핀(Reduced graphene oxide)	[SET ₃] [TFSI] / GO	0.0 to 2.5	17.7	875
14	실록센-rGO SSC (Siloxene-rGO SSC)	TEABF ₄	0.0 to 3.0	55.79	15000

[152] [표2]

S.No.	Electrodes for SC SC용 전극	전해질 Electrolyte	전압윈도우 Voltage Window(V)	에너지밀도 Energy density (Wh/kg)	전력밀도 Power density (W/kg)
1	그래핀코팅- P - Si(Graphene coated - P - Si)	EMIMBF ₄	0.0 to 2.7	10	65000
2	산화물코팅 실리콘나노와이어(O ₂) oxide-coated silicon nanowire)	[BMIM][NTf ₂]	-0.6 to 1.0	0.23	651
3	그래핀- P - Si(Graphene -P-Si)	PVA-H ₂ SO ₄	-0.9 to 1.2	25	54000
4	그래핀- P - Si(Graphene -P-Si)	PVA-H ₂ SO ₄	-0.9 to 1.2	15	43000
5	PEDOT 코팅 SiNWs (PEDOT coated SiNWs)	[C ₃ mpyr] [NTf ₂]	0.0 to 1.5	10	85000
6	Si 규조토@ MnO ₂ ASC(Si diatom@MnO ₂ ASC)	Na ₂ SO ₄	0.0 to 1.6	23.2	2220
7	HT-실록센(HT-Silox ene)	EMIMBF ₄	0.0 to 3.0	6.64	15000
8	실리콘카바이드- MnO ₂ ASC(Silicon carbide -MnO ₂ ASC)	Na ₂ SO ₄	0.0 to 1.9	30.6	10000
9	파나소닉(Panasonic)	-	2.5	2.3	514
10	맥스웰(Maxwell)	-	2.7	2.5	1281
11	Siloxene-rGO SSC	TEABF ₄	0.0 to 3.0	55.79	15000

[153]

[154] 3. 전기자동차(EV) 적용을 위한 성능 평가

[155] 슈퍼커패시터를 전기자동차(EV)에 적용하기 위해서는 1) 고온에서의
정전용량 유지율 및 2) 회생제동 에너지를 포집하는 능력의 2가지 주요 요건이

필요하다.

[156]

[157] 3-1. 실록센-rGO SSC의 온도 의존적 성능

[158] 도 15을 참조하면, -15 내지 80 °C의 넓은 온도 범위에서 실록센-rGO SSC의 초용량(supercapacitive) 성능을 확인할 수 있다. 실록센-rGO SSC의 순환 전압 전류도는 서로 다른 온도(-15 및 80 °C)에서 직사각형 모양의 프로파일(전류 범위 변화 포함)을 표시하였다(도 15a). 실록센-rGO SSC의 용량적 성능에 미치는 온도의 영향은 -15 및 5°C의 저온에서 장치 용량이 각각 9.23 및 16.45 F/g의 용량을 여전히 유지한다는 것을 나타내고, 온도가 5 °C에서 80 °C로 상승함에 따라 실록센-rGO SSC의 장치 정전용량은 각각 16.45에서 34.86 F/g로 증가하였다(도 15b). 상이한 온도에서 얻어진 실록센-rGO SSC의 전기 화학적 임피던스 분광법은 나이퀴스트(Nyquist) 플롯의 형태로 표시된다(도 15c). 테이더는 전하-전달 저항(R_{ct})이 고온에서 낮고, 온도가 감소함에 따라 증가한다고 추론하며, 이는 극 저온에서 제한된 이온 확산 역학 때문일 것이다. 특히, 워버그(Warburg) 라인은 온도가 -15 °C에서 80 °C로 변경된 결과 임피던스의 가상 축에 더 가깝게 이동하여 승온에서 실록센-rGO SSC의 정전용량 특성이 증가하였음을 나타낸다. 이것은 고온에서 실록센-rGO SSC의 낮은 전기 화학적 임피던스에서 추론할 수 있다(도 15d). 저주파 영역에서 실록센-rGO SSC의 위상 각(도 16d의 삽도)은 -50.57°(-15°C에서)에서 -66.13°(80°C에서)로 이동하여 고온에서 우수한 정전용량 특성을 더욱 강조한다. 이러한 결과는 전기자동차에서 에너지 저장시스템(EES)을 사용하는데 필수 기준인 넓은 온도 범위에서 실록센-rGO SSC의 적용 가능성을 시사한다.

[159]

[160] 3-2. 실록센-rGO SSC의 회생제동 에너지 포집 능력

[161] 실록센-rGO SSC는 긴 사이클 수명, 초 고 전력밀도 및 거의 유지 보수가 필요 없는 슈퍼커패시터의 특성으로 인해 회생 제동 시스템(RBS)에 이상적인 EES 장치가 될 수 있다. 도 16을 참조하면, 프로토타입 RBS 시스템(도 16b)은 2개의 원형 브레이크(상단의 피스톤으로 제어할 수 있음)가 있는 휠과 실록센-rGO SSC가 연결된 전기 모터(운동 에너지를 전기 에너지로 변환하는 발전기 역할)로 구성된다. 제동 수준(수동 제어)을 기반으로, 전기 에너지를 저장하는 실록센-rGO SSC의 기능은 개방 회로 전압 값 측정을 통해 모니터링 되었다. RBS에 연결된 실록센-rGO SSC의 전압 대 시간 특성(도 16c)은 상이한 제동 조건에 따라 모니터링 되었다. RBS가 휴지 상태/구동 모드에서 제동이 적용되지 않고 있을 때, 최대 25초 동안 실록센-rGO SSC에서 충전 프로세스가 발생하지 않았다. 실록센-rGO SSC의 전압은 RBS에 적용된 제동 수준의 함수로 변경되었다. RBS에 작은 제동을 가했을 때, 실록센-rGO SSC의 전압 값은 최대 0.8 V (30초) 및 1.2 V (90초)에 도달하였다. 실록센-rGO SSC의 전압은 급속 제동 펄스에서 2.2 V까지 상승하였다(도 16d).

[162]

[163] 본 개시에 따른 실록센-rGO 슈퍼커패시터의 우수한 성능 매트릭스를 증명하기 위한 실질적인 적용예가 도 17 및 도 18에 나타나 있다.

[164] 도 17을 참고하면, 실록센-rGO 슈퍼커패시터를 다기능 전자 디스플레이(MFED)에 연결하여 구동하는 시연을 모니터링하였다. 3.0V로 완전히 충전된 실록센-rGO 슈퍼커패시터가 적용된 디스플레이에서 30분 동안 온도, 습도 및 시계 등의 모든 기능이 잘 작동함을 확인하였다.

[165] 도 18을 참고하면, 실록센-rGO 슈퍼커패시터를 RBS 시스템에서의 LED 점등 및 전기자동차의 구동에 적용하였다. 도 18b는 실록센-rGO 슈퍼커패시터에 의해 상이한 색상의 LED 점등이 구현된 모습이며, 실험실 규모의 전기자동차 발전소에 병렬로 연결된 2개의 실록센-rGO 슈퍼커패시터를 충전하여(도 18d 왼쪽) 대기 상태에서 약 30초 동안 전기자동차를 구동하는 모습(도 18d 오른쪽) 및 약 9초의 짧은 시간 내에 11피트 이상 구동할 수 있는 능력을 보여주었다(도 18e).

[166]

[167] 상기 실험결과는 이온성 액체 전해질을 사용하는 슈퍼 커패시터를 위한 고급 전극 재료로 분자 수준으로 적층된 실록센-rGO 2D/2D 헤테로 구조의 사용을 입증한 것이다. 실록센-rGO SSC는 긴 사이클 수명 외에도 높은 속도 성능과 함께 높은 장치 정전용량, 높은 에너지 밀도 및 고 전력밀도를 제공하였다. 또한, 실록센-rGO SSC의 온도 의존적 초 용량 성능 메트릭스는 80 °C의 고온에서도 이상적인 에너지 장치로 작동할 수 있음을 나타냈다. 실록센-rGO SSC와 RBS(EV 용)의 직접 통합은 제동 중에 생성/회수된 전기 에너지를 고 효율로 저장하는 능력을 나타냈다. 실록센-rGO SSC의 우수한 에너지 전력 성능 메트릭스, 넓은 온도 내성 및 입증된 실제 적용은 차세대 전기자동차의 회생제동 에너지 포집(RRBE) 적용을 위한 고성능 에너지저장 장치로 실록센-rGO SSC의 사용을 지원한다.

[168]

[169] 이상으로 본 개시의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하였다. 본 개시의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 개시의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

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

[171]

산업상 이용가능성

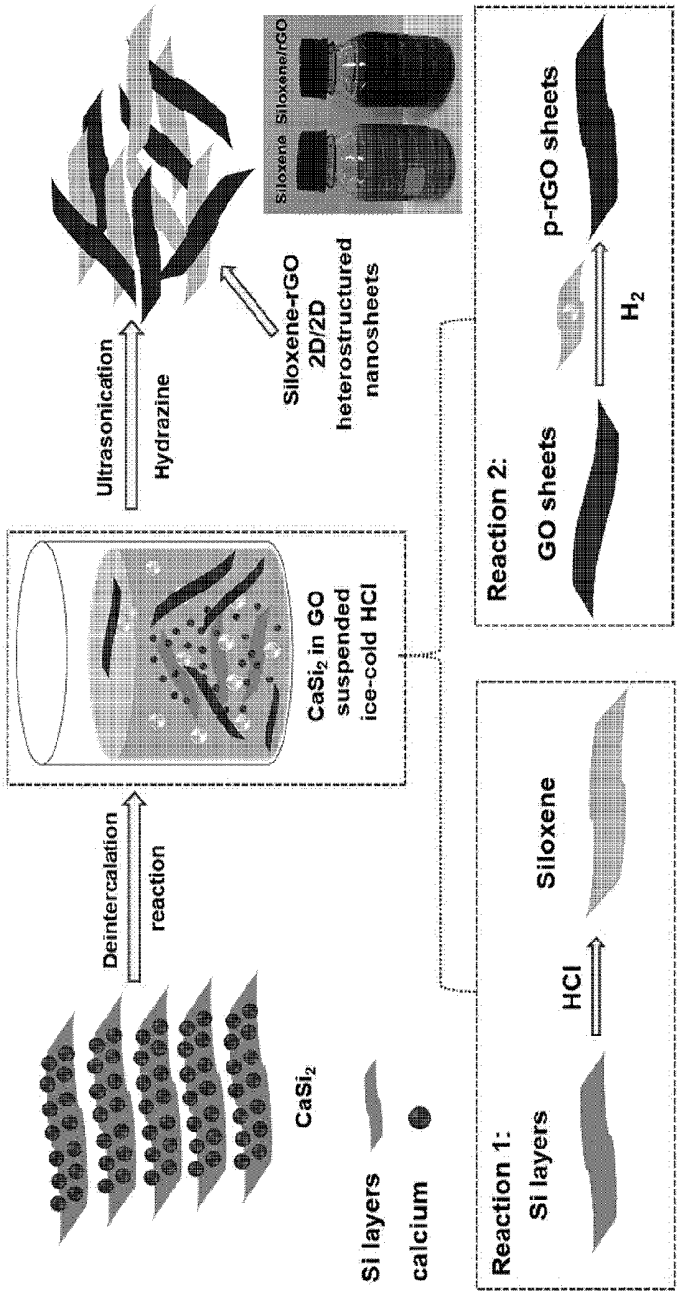
- [172] 본 개시에 따른 슈퍼커패시터는 우수한 정전용량과 높은 에너지-전력 비율 및 넓은 온도 범위에서의 안정적인 작동성을 통해 전기자동차의 회생 제동 에너지를 포집하기 위한 고압 에너지저장 시스템(EES)으로 활용이 가능하다.

청구범위

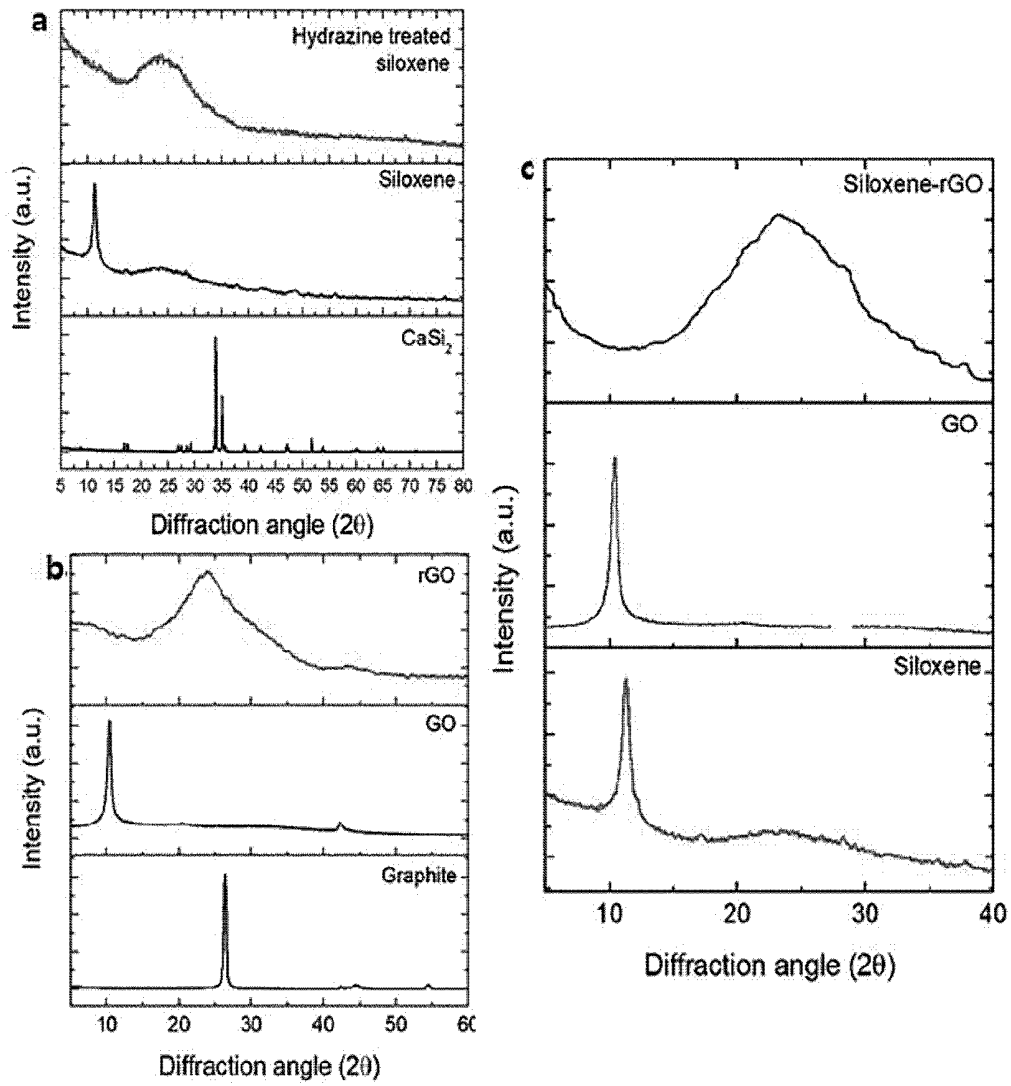
- [청구항 1] 산화그래핀(GO, graphene oxide) 및 분산제를 교반한 산화그래핀 분산액에, 규화칼슘(CaSi_2)을 첨가하는 단계;
상기 규화칼슘(CaSi_2)으로부터 칼슘이 탈리되면서 실록센(siloxene) 시트가 생성되고, 산화그래핀을 부분 환원시켜 산화그래핀 환원물(rGO, reduced graphene oxide)를 생성하며, 상기 rGO 표면에 상기 실록센 시트가 흡착되어 실록센-rGO가 생성되는 단계;
상기 실록센-rGO에 히드라진 수화물을 첨가하여 실록센-rGO 헤테로 복합체를 얻는 단계; 및
상기 실록센-rGO 헤테로 복합체를 건조하는 단계를 포함하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 산화그래핀 및 규화칼슘의 중량비는 1 : 0.8~1.2 인 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 실록센-rGO가 생성되는 단계는 산화그래핀 표면에 실록센 시트가 형성되는 반응 및 산화그래핀의 부분 환원 반응이 동시에 일어나는, 동시 반응인 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
상기 동시 반응은 실록센 시트 형성 중에 생성된 수소 가스가 산화그래핀의 환원제로 작용하는 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 실록센-rGO 헤테로 복합체의 건조는 80 내지 120°C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 실록센-rGO 헤테로 복합체로서,
상기 실록센-rGO 헤테로 복합체는 슈퍼커패시터 전극용, 이차전지 전극용, 및 전기화학적 센서재료용 중에서 선택된 어느 하나의 용도로 사용되는 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
상기 실록센-rGO 헤테로 복합체가 10 내지 1000 m^2/g 의 BET 표면적을 갖고, 평균 기공 크기가 10 내지 60 nm인 메조기공을 갖는 것을 특징으로 하는, 실록센-rGO 헤테로 복합체.
- [청구항 8] 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합하여 슬러리 형태의 전극물질을 제조하는 단계;
상기 전극물질을 이용하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하는 단계; 및

- 상기 전극을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 9] 제 8항에 있어서,
상기 실록센-rGO 전극을 제조하는 단계 이후에 분리막 배치단계와 전해액 주입단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터 제조방법
- [청구항 10] 제 9항에 있어서,
상기 전해액은 이온/유기 전해질인 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트(TEABF₄)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터 제조방법.
- [청구항 11] 실록센-rGO 헤테로 복합체, 분산제 및 바인더를 혼합한 전극물질을 포함하는 2 이상의 전극, 상기 전극 사이에 위치하는 분리막 및 전해액을 포함하는 슈퍼커패시터.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터는 10 내지 100 Wh/kg의 에너지밀도를 갖고, 10,000 내지 20,000 W/kg의 전력밀도를 갖는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터는 4.5 내지 70.9 F/g의 정전용량을 갖는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터.
- [청구항 14] 제 11항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터는 -20 내지 100°C 온도 범위에서 내성을 가지며, 고온에서 증가한 정전용량을 갖는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터.
- [청구항 15] 제 11항에 있어서,
상기 슈퍼커패시터는 회생제동시스템(RBS)에서 2.0 내지 2.5 V의 전압 상승을 갖는 것을 특징으로 하는, 슈퍼커패시터.

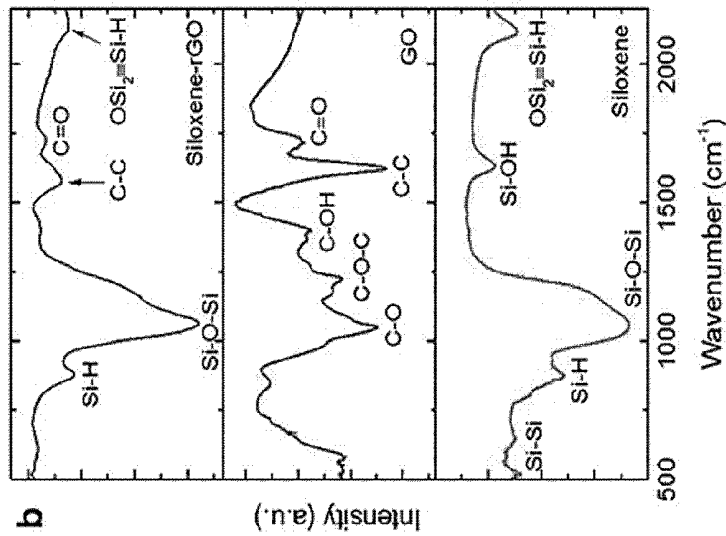
[도 1]



[도2]



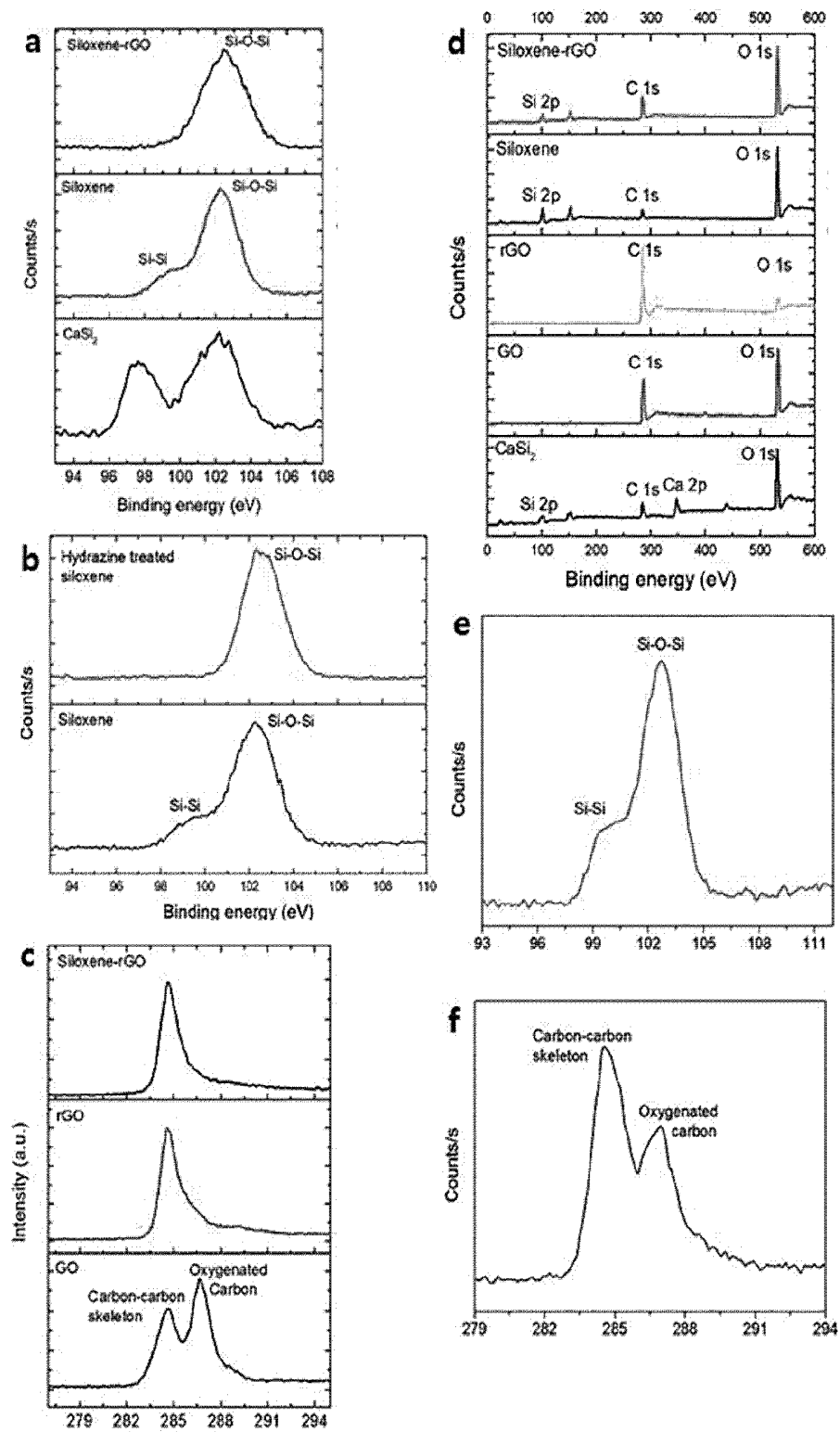
[도3]



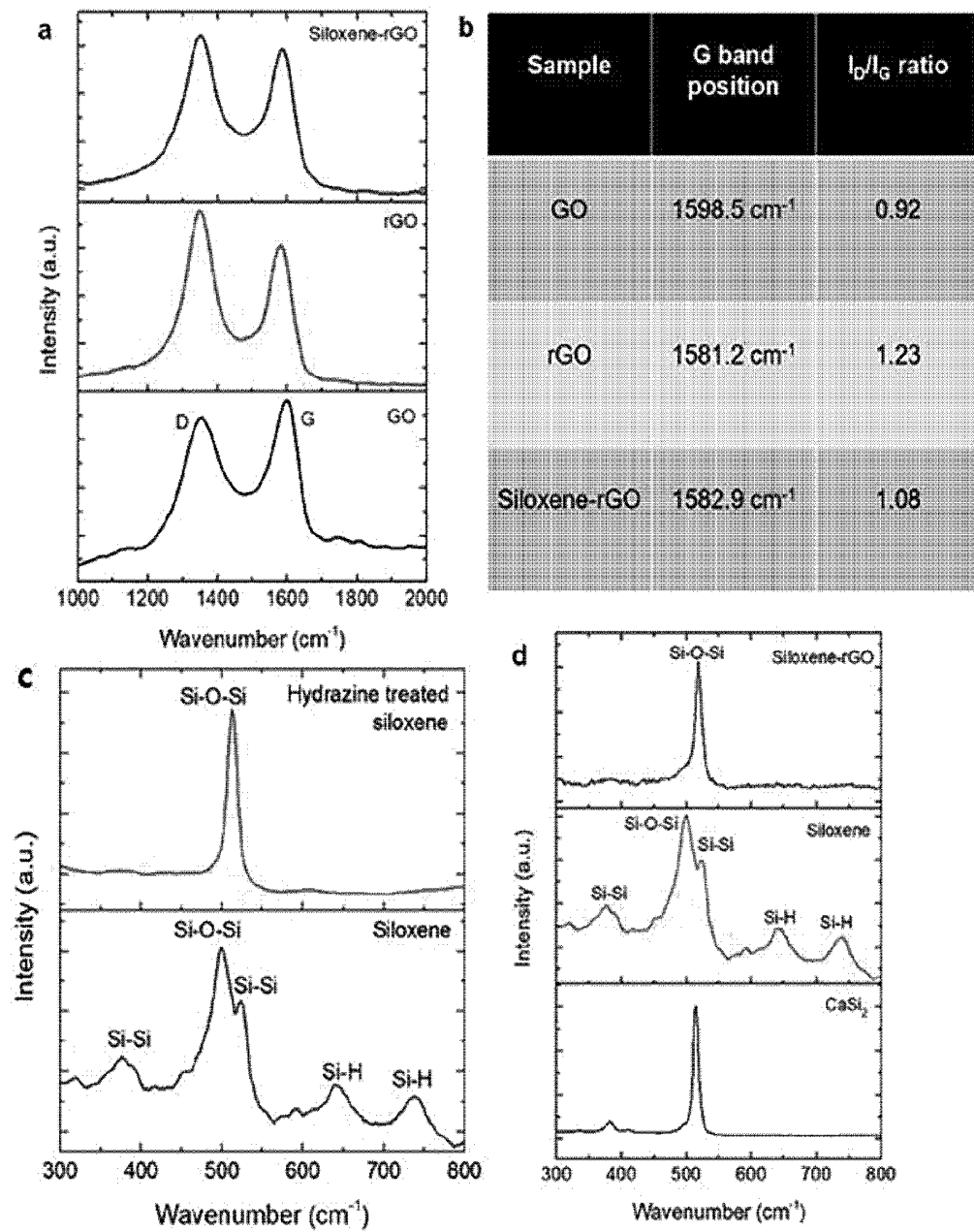
Sample	Peak position	Vibration
Siloxene	520 cm ⁻¹	Si-Si
	872 cm ⁻¹	Si-H
	1057 cm ⁻¹	Si-O-Si
	1632 cm ⁻¹	Si-OH
	2116 cm ⁻¹	OSi ₂ =Si-H
Graphene oxide	1043 cm ⁻¹	C-O
	1223 cm ⁻¹	C-O-C
	1404 cm ⁻¹	C-OH
	1621 cm ⁻¹	C-C / adsorbed OH
	1719 cm ⁻¹	C=O
Siloxene-rGO	1061 cm ⁻¹	Si-O-Si
	1572 cm ⁻¹	C-C
	1732 cm ⁻¹	C=O
	2127 cm ⁻¹	OSi ₂ =Si-H

a

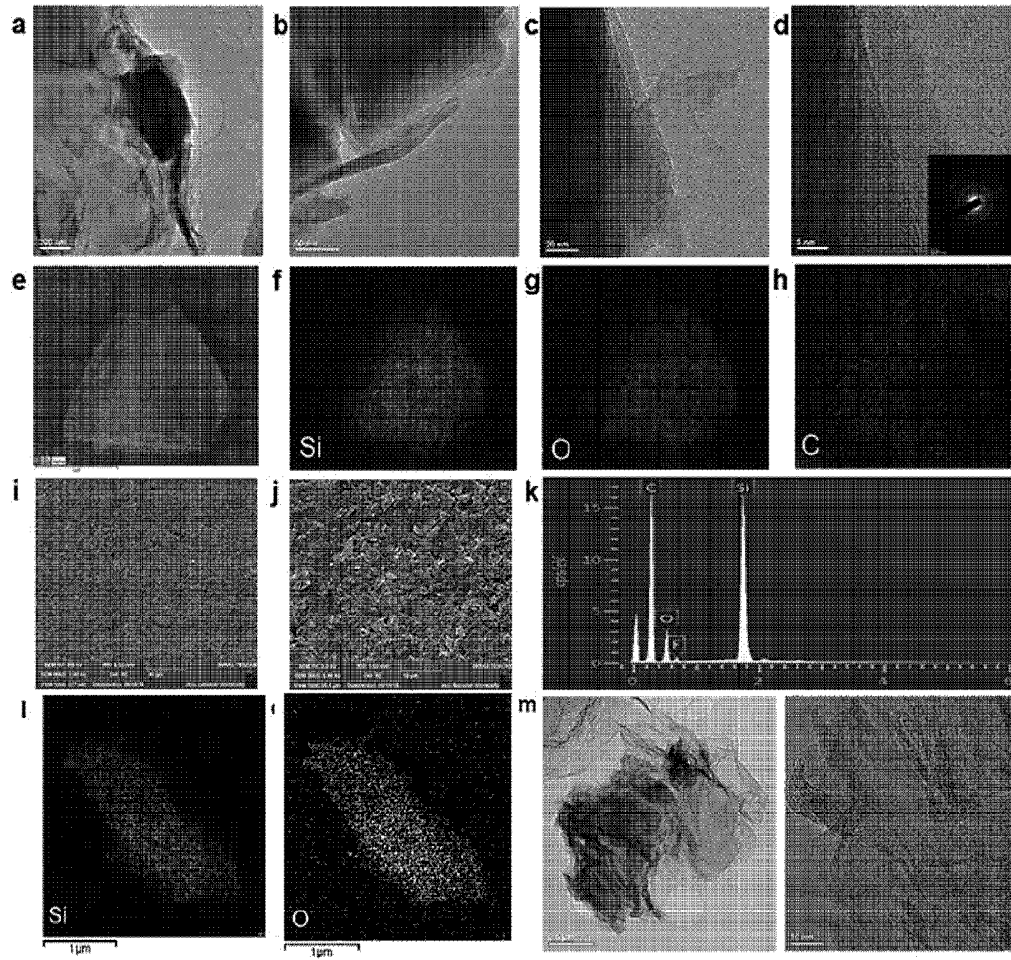
[도4]



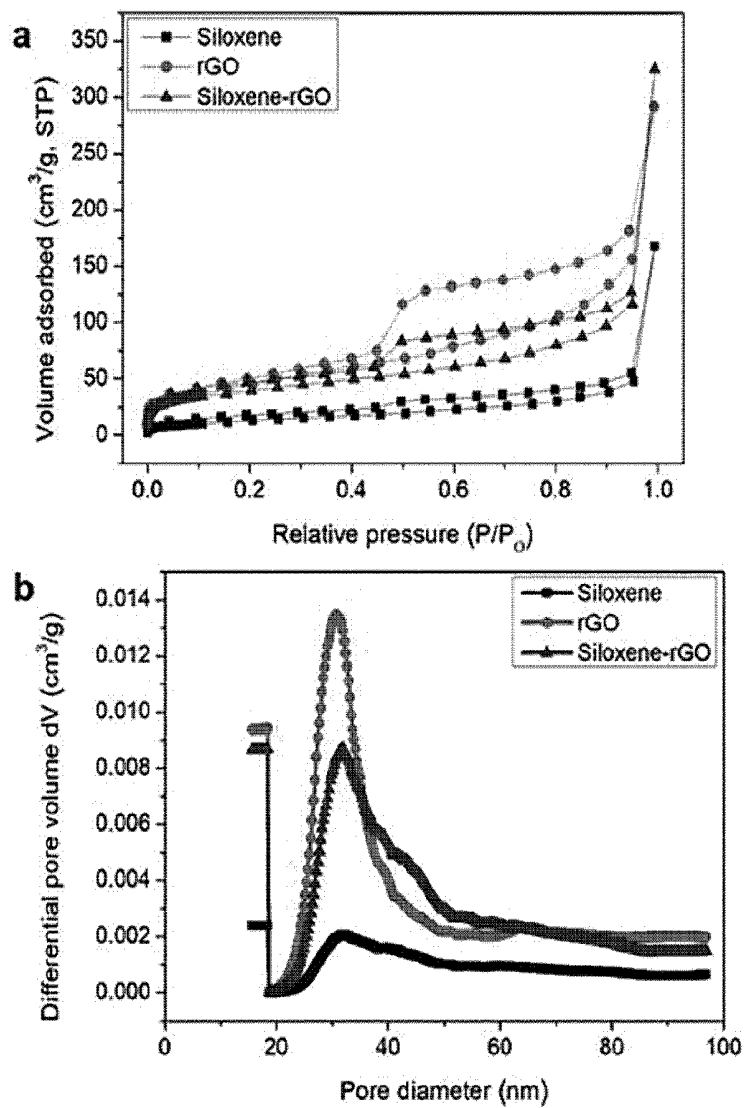
[도5]



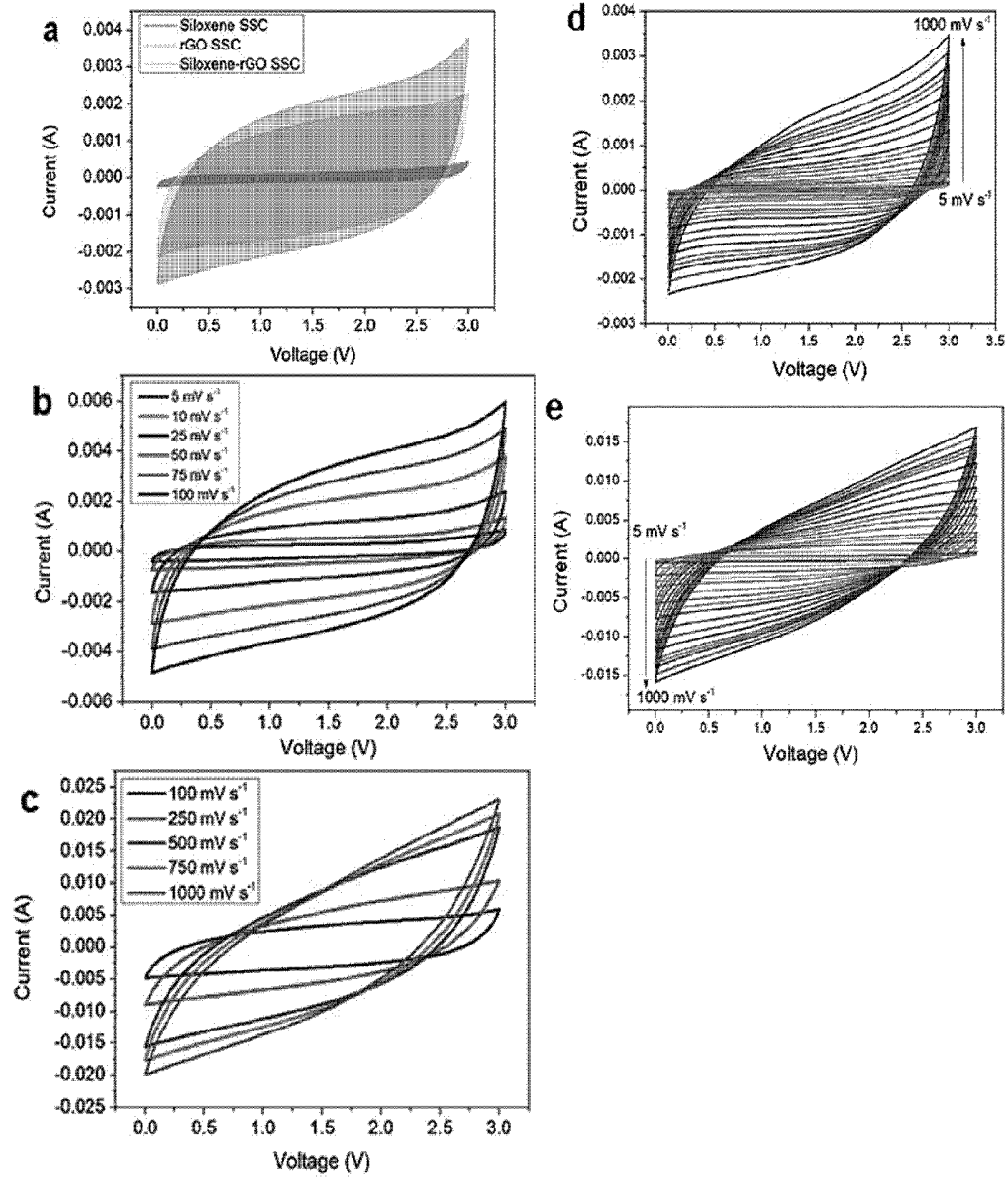
[도6]



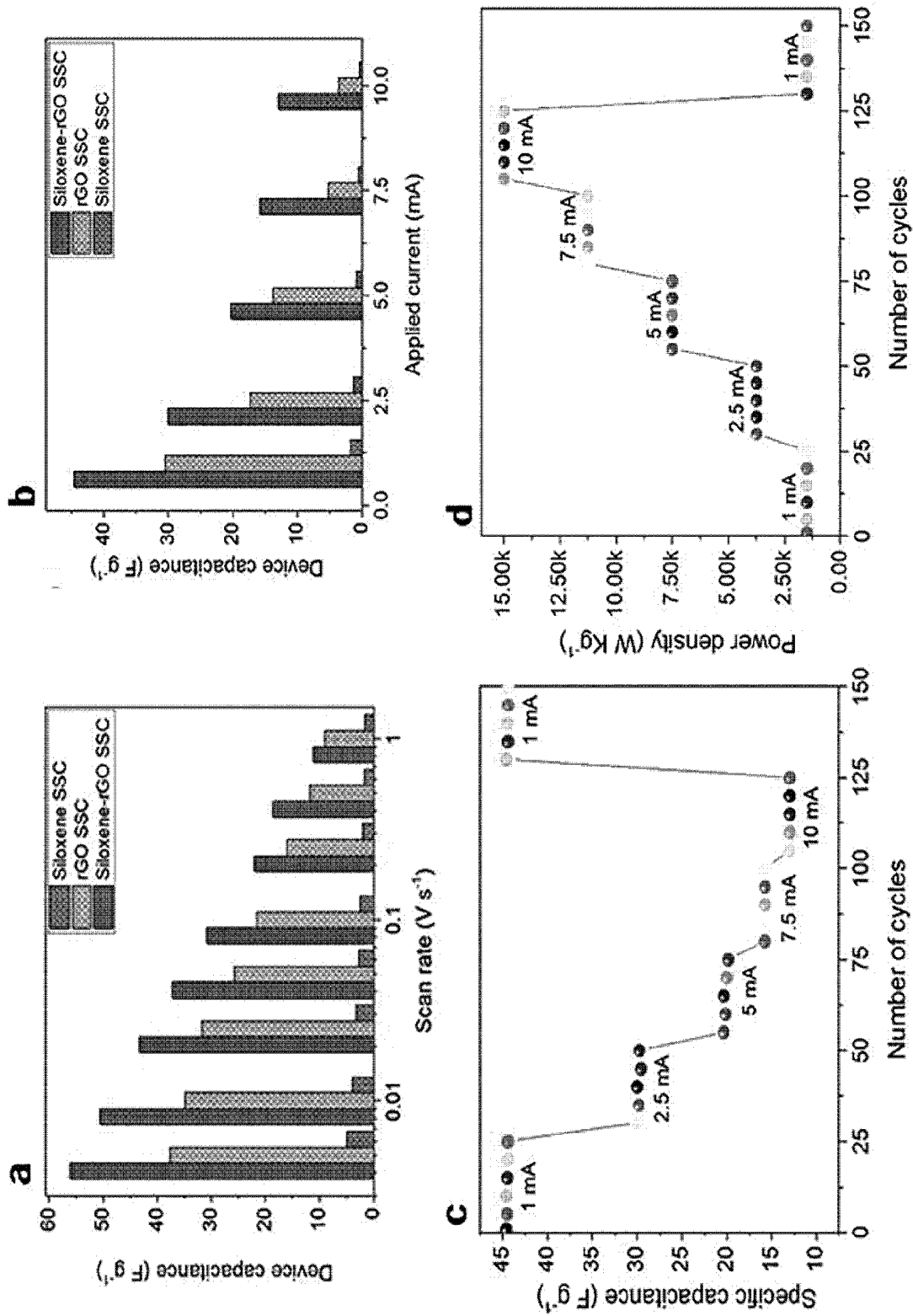
[도7]



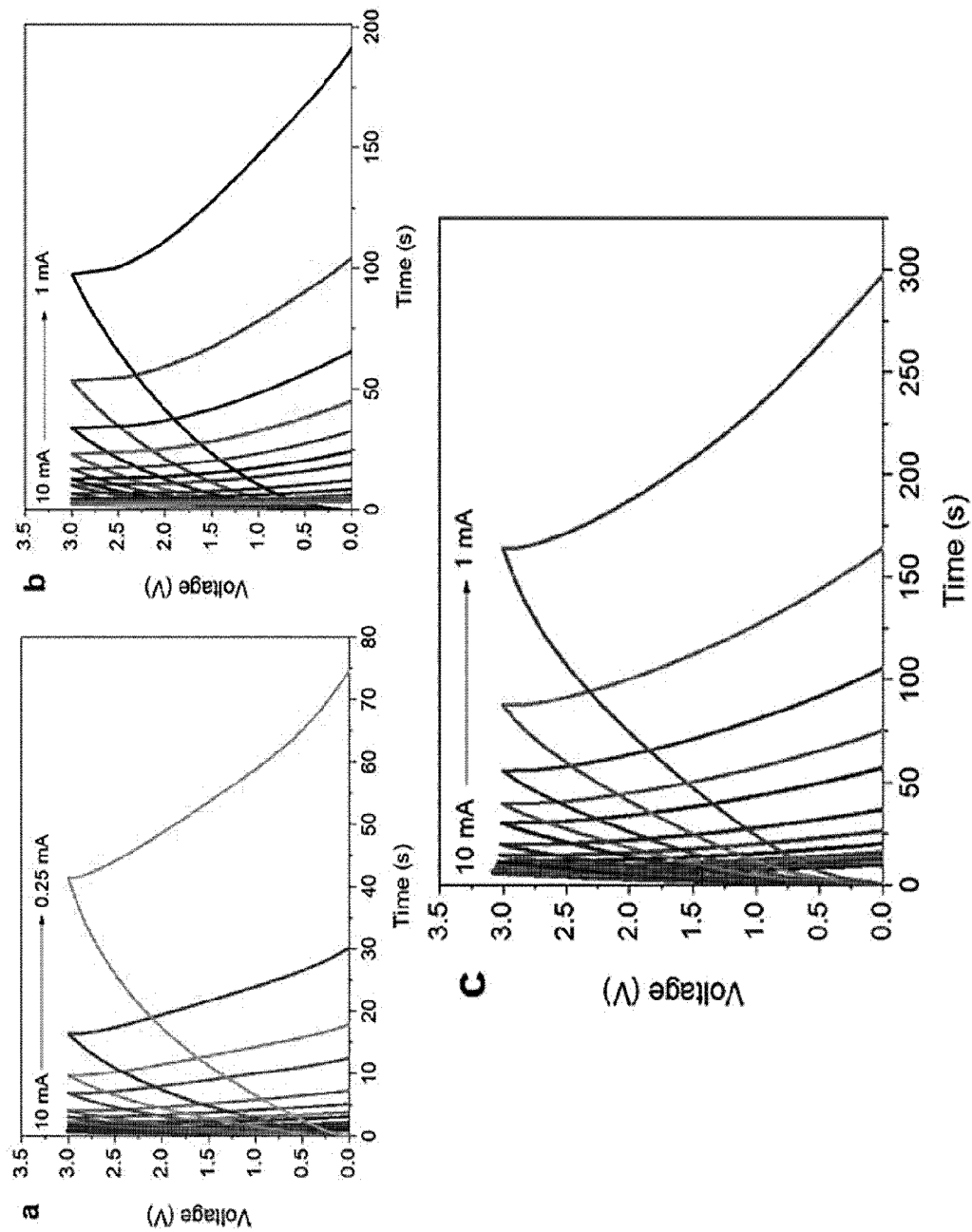
[도8]



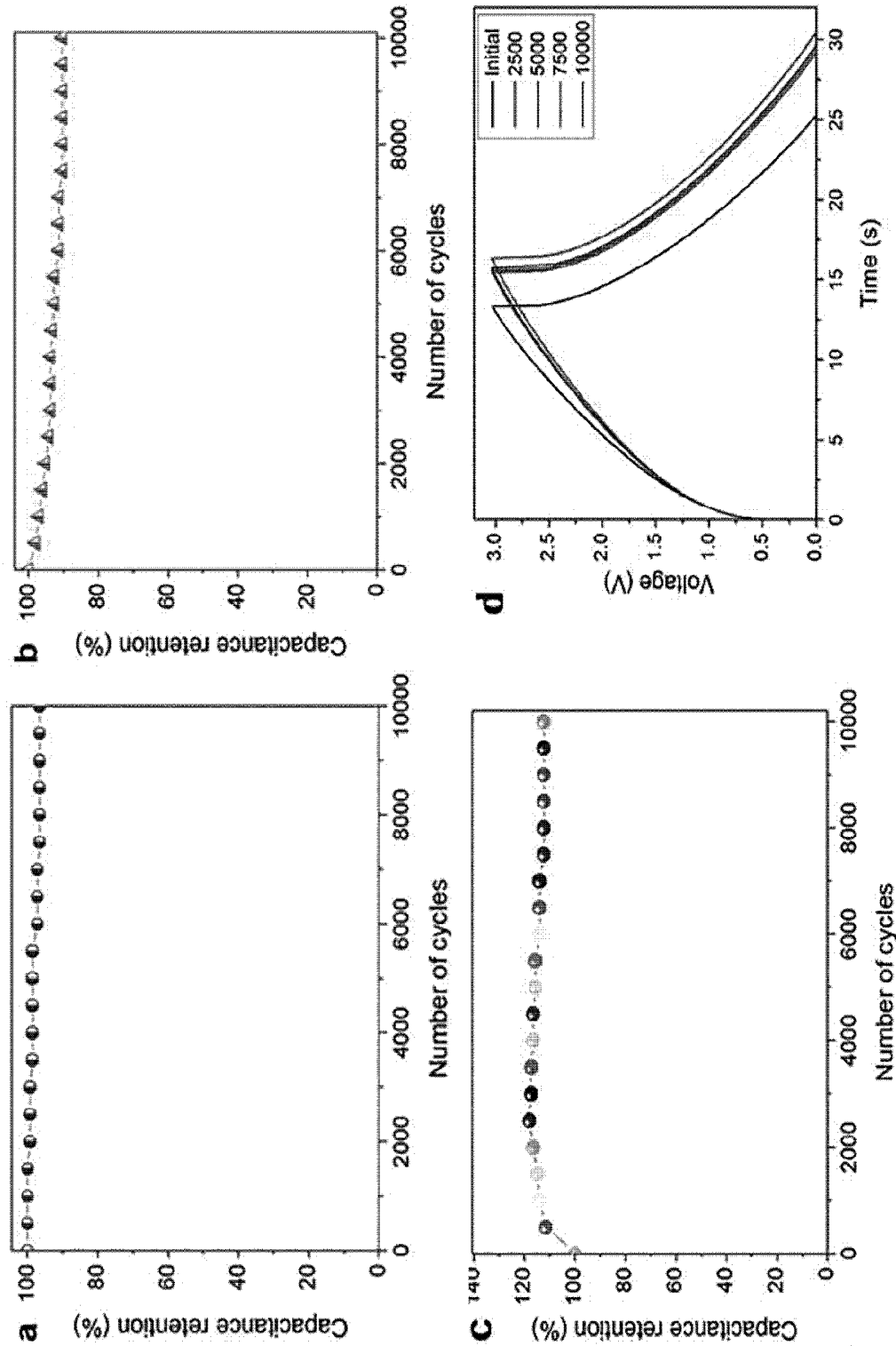
[도9]



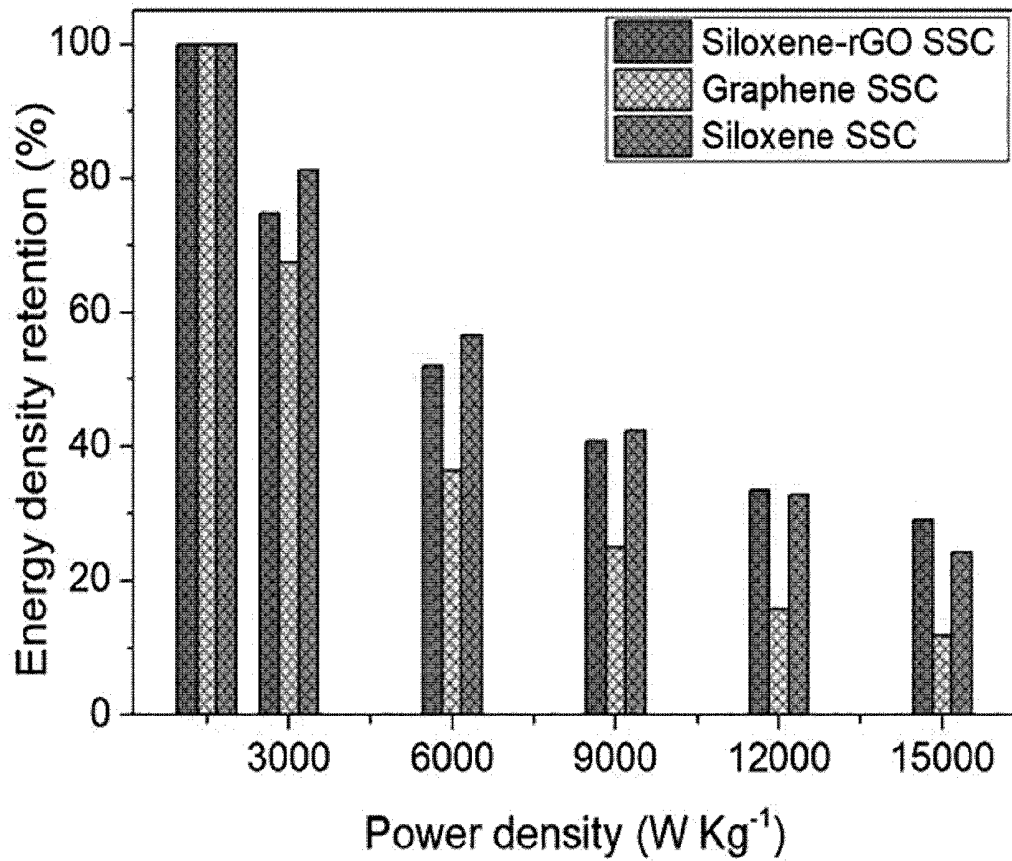
[도10]



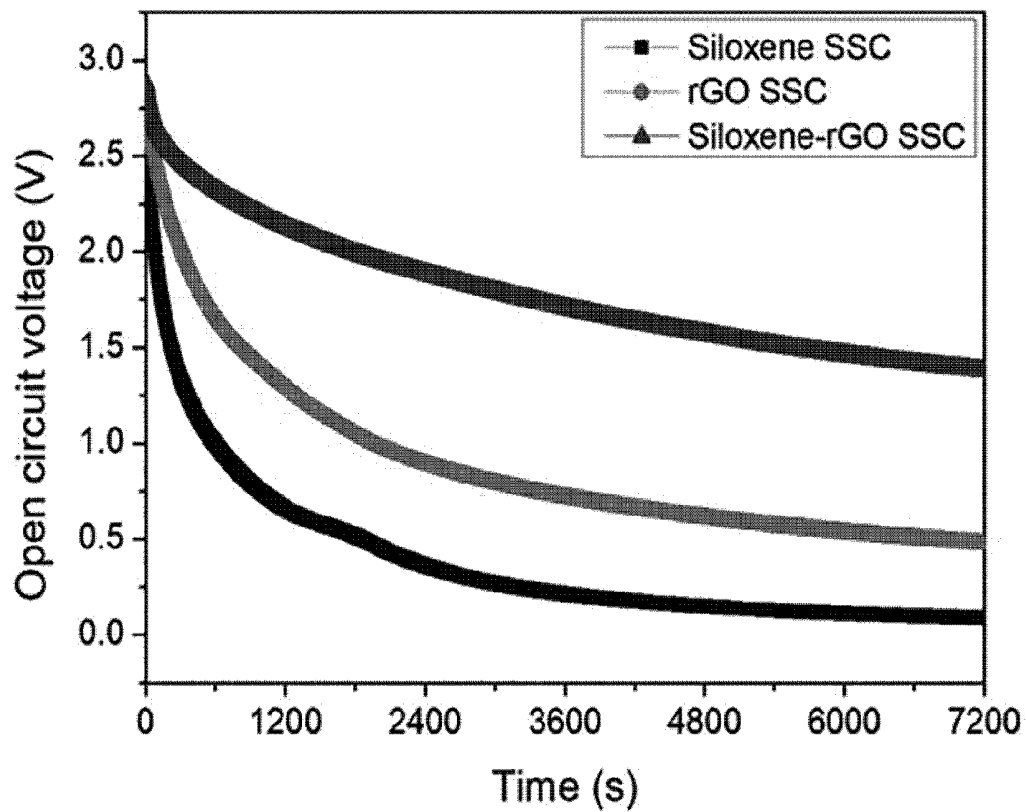
[도11]



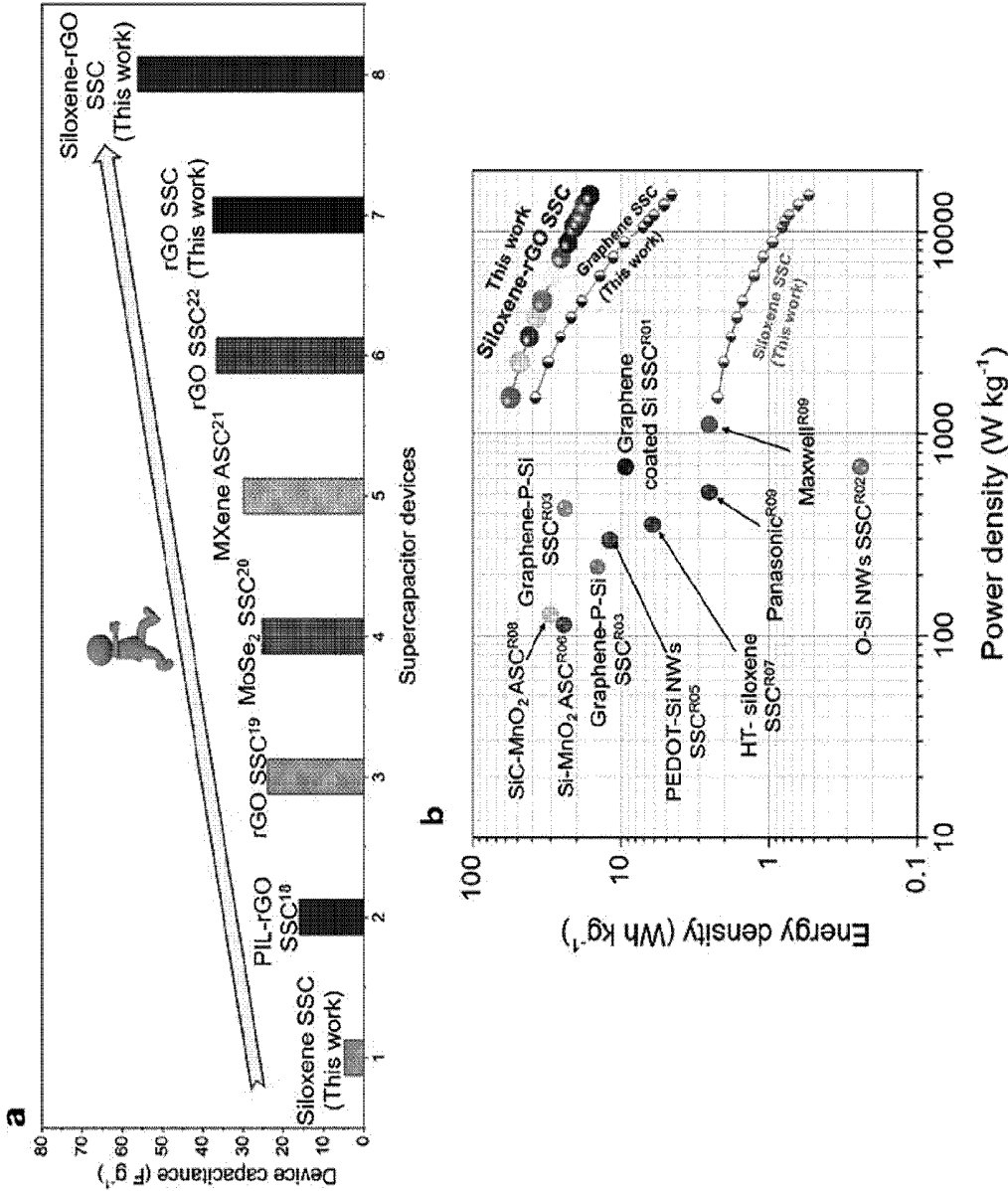
[도12]



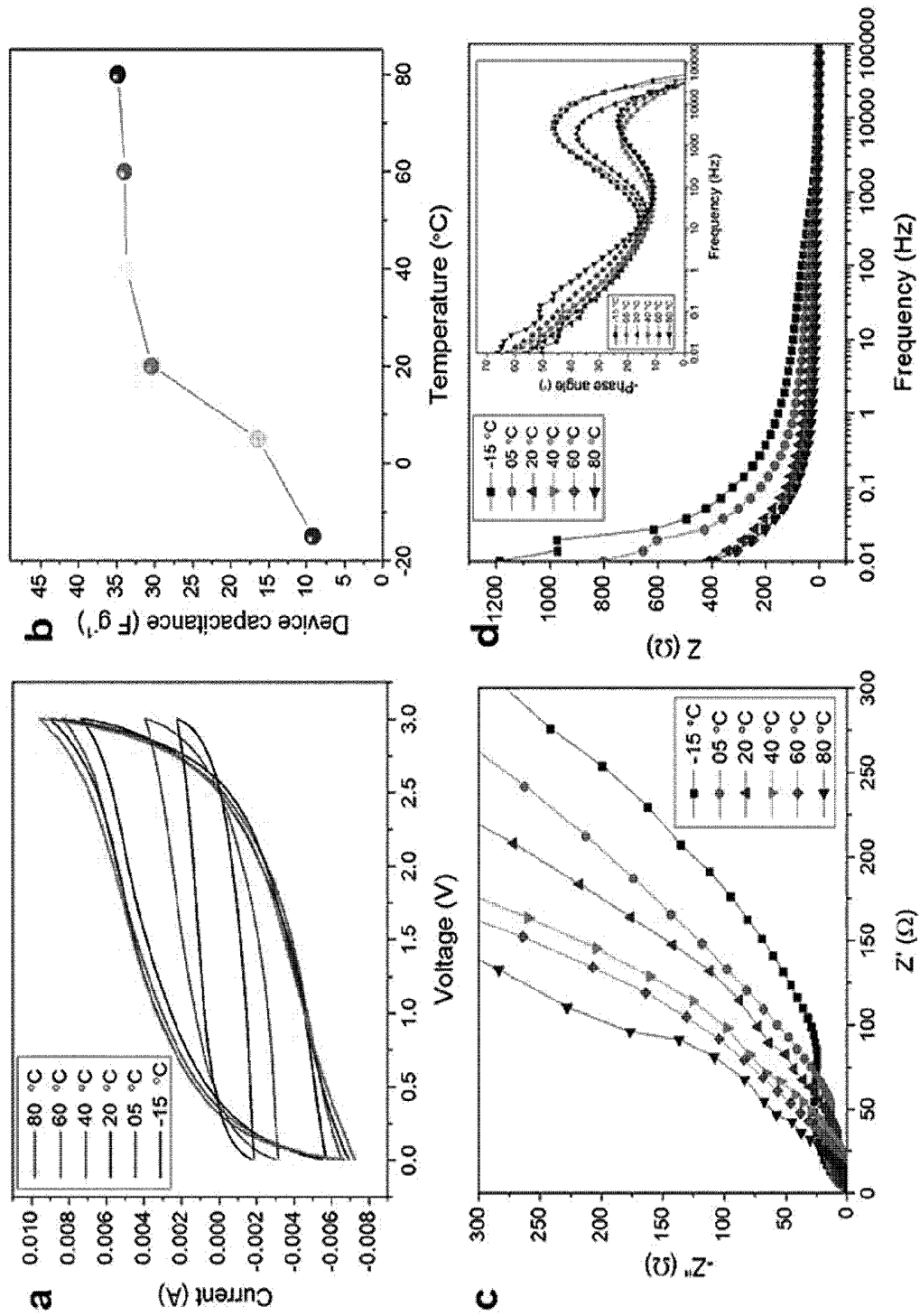
[도13]



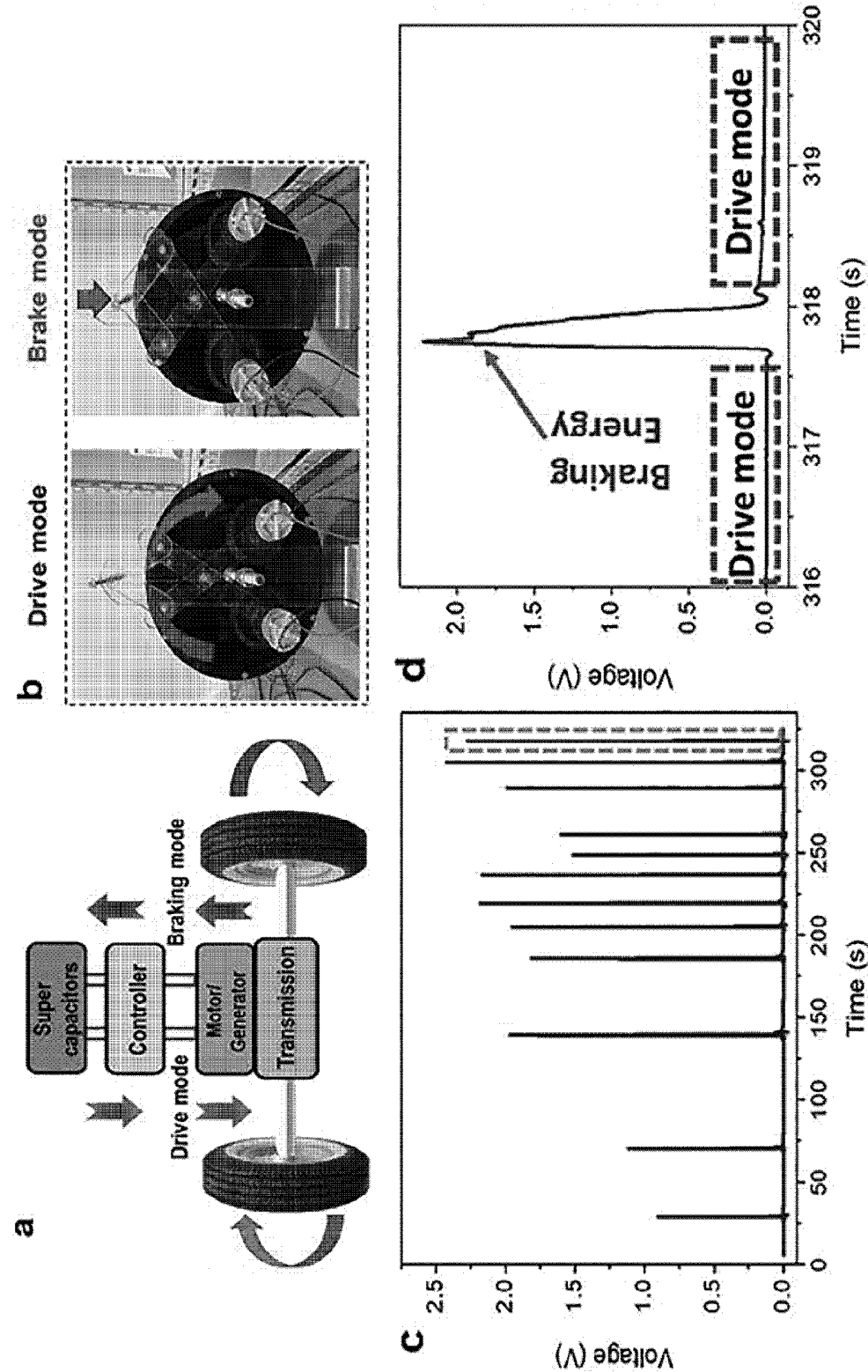
[도 14]



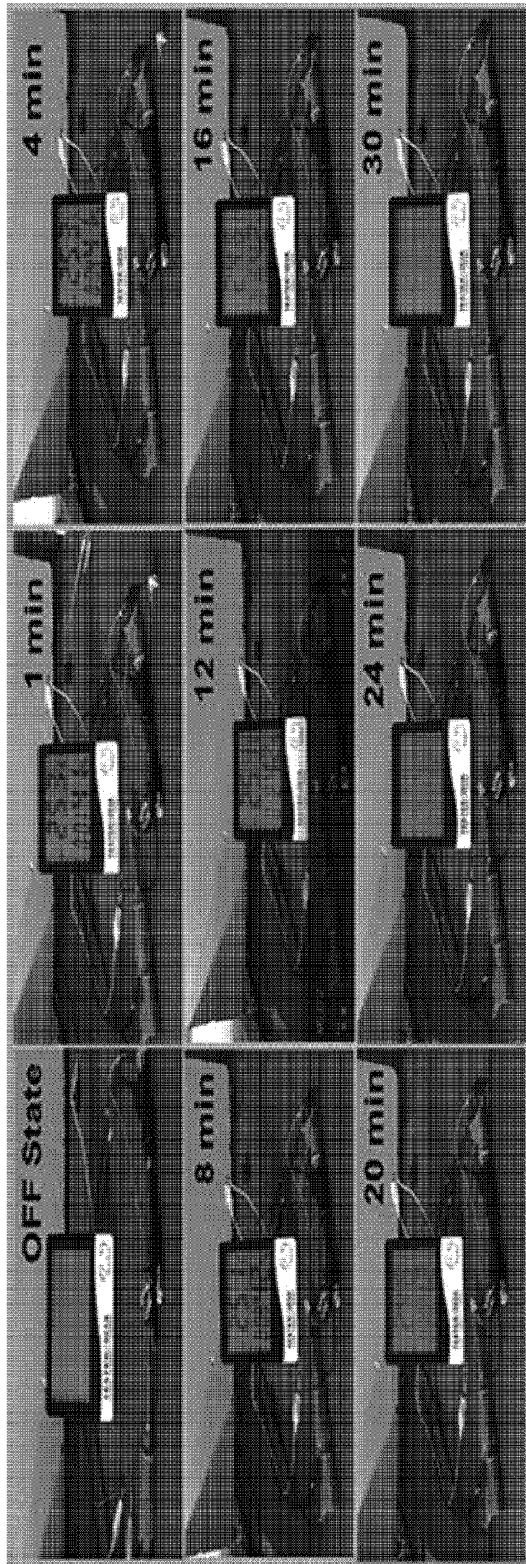
[도15]



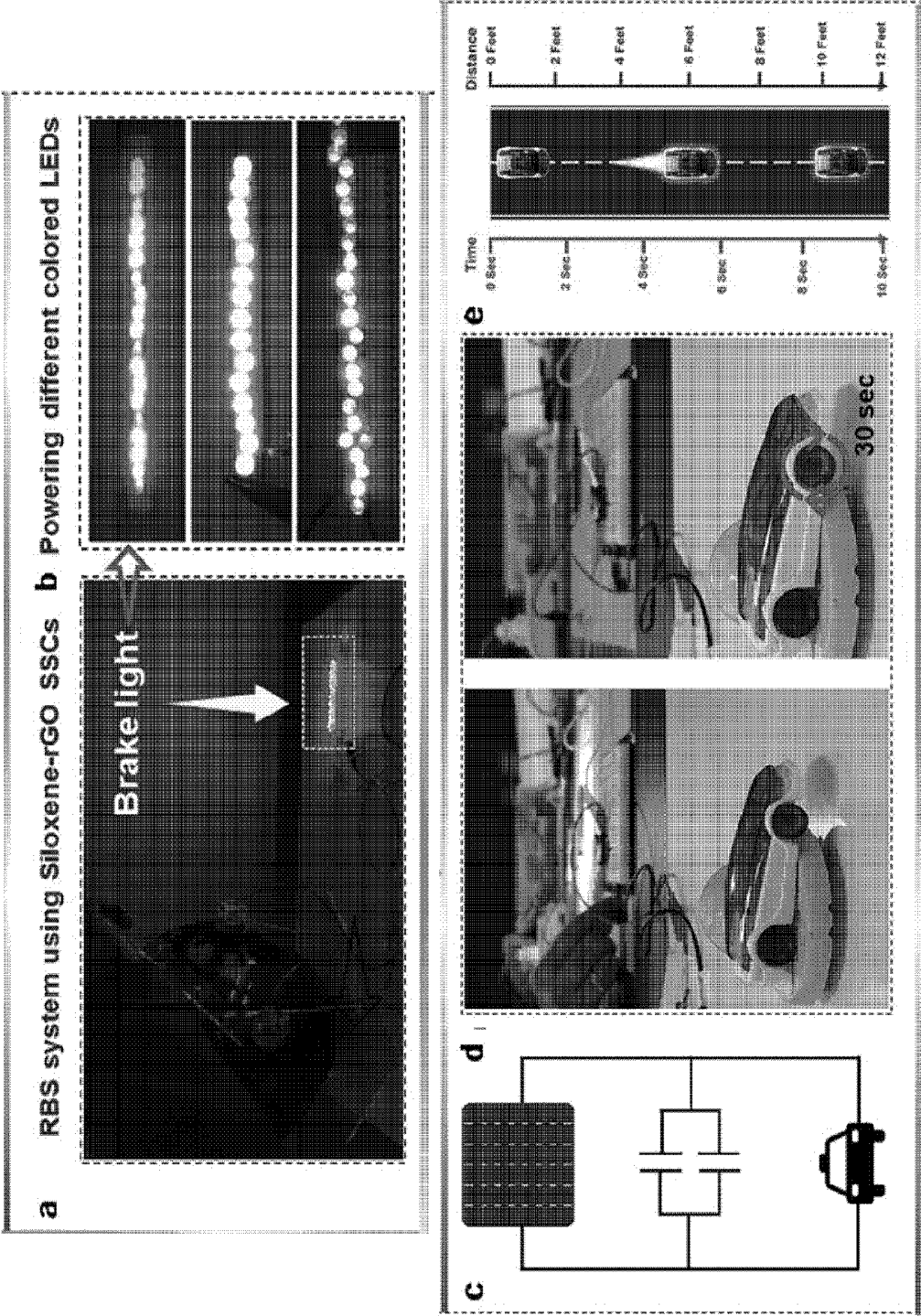
[도16]



[도17]



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/009794

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 11/32(2013.01); H01G 11/36(2013.01)

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: 산화그래핀(GO, graphene oxide), 규화칼슘(CaSi₂), 실록센(siloxene), 산화그래핀 환원물(rGO, reduced graphene oxide), 실록센-rGO 헤테로 복합체(siloxene-rGO heterostructure)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan et al. Two-Dimensional Siloxene-Graphene Heterostructure-Based High-Performance Supercapacitor for Capturing Regenerative Braking Energy in Electric Vehicles. ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS. Vol. 31, Issue 10, 16 December 2020. [Retrieved on 06 October 2022]. Retrieved from <Wiley Online Library, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202008422>. See pages 1 - 11 and figure 1. * 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.	1-15
X Y	MENG, Qin et al. Siloxene-reduced graphene oxide composite hydrogel for supercapacitors. Chemical Engineering Journal. Vol. 393, 01 August 2020. [Retrieved on 06 October 2022]. Retrieved from <ScienceDirect, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720306756>. See pages 1 - 10.	8-9,11-15 10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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

20 October 2022

Date of mailing of the international search report

20 October 2022

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/KR2022/009794**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan et al. Two-dimensional siloxene nanosheets: novel high-performance supercapacitor electrode materials. Energy & Environmental Science. Issue 6, 04 April 2018. [Retrieved on 06 October 2022]. Retrieved from <ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, https://pubs.rsc.org/cn/content/articlelanding/2018/ee/c8ee00160j/unauth >. See pages 1 - 8.	10
A	KR 10-2017-0021549 A (AGENCY FOR DEFENSE DEVELOPMENT) 28 February 2017 (2017-02-28) See paragraphs [0023]-[0038] and figure 1.	1-15
A	KR 10-2017-0083226 A (POSTECH RESEARCH AND BUSINESS DEVELOPMENT FOUNDATION) 18 July 2017 (2017-07-18) See paragraphs [0045]-[0054] and figure 1.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/009794

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0021549	A	28 February 2017	KR	10-1799639	B1	21 November 2017
KR	10-2017-0083226	A	18 July 2017	KR	10-1810386	B1	25 January 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01G 11/86(2013.01); H01G 11/30(2013.01); H01G 11/58(2013.01)		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류 기재) H01G 11/86(2013.01); H01G 11/32(2013.01); H01G 11/36(2013.01) 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: 산화그래핀(GO, graphene oxide), 카탈칼슘(CaSi2), 실록센(siloxene), 산화그래핀 환원물(rGO, reduced graphene oxide), 실록센-rGO 헤테로 복합체(siloxene-rGO heterostructure)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KARTHIKEYAN KRISHNAMOORTHY 등. Two-Dimensional Siloxene-Graphene Heterostructure-Based High-Performance Supercapacitor for Capturing Regenerative Braking Energy in Electric Vehicles. ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, Vol. 31, Issue 10, 2020.12.16. [검색일: 2022.10.06]. 출처 <Wiley Online Library, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202008422 >. 페이지 1 - 페이지 11 및 도면 1 * 위 문헌은 본 국제출원의 우선권주장의 기초가 되는 선출원에서 '공지에외주장'된 문헌임	1-15
X Y	QIN MENG 등. Siloxene-reduced graphene oxide composite hydrogel for supercapacitors. Chemical Engineering Journal, Vol. 393, 2020.08.01. [검색일: 2022.10.06]. 출처 <ScienceDirect, https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720306756 >. 페이지 1 - 페이지 10	8-9,11-15 10
Y	KARTHIKEYAN KRISHNAMOORTHY 등. Two-dimensional siloxene nanosheets: novel high-performance supercapacitor electrode materials. Energy & Environmental Science, Issue 6, 2018.04.04. [검색일: 2022.10.06]. 출처 <ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ee/c8ee00160j/unauth >. 페이지 1 - 페이지 8	10
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.		
☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "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 :1 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년10월20일(20.10.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년10월20일(20.10.2022)
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
A	KR 10-2017-0021549 A (국방과학연구소) 2017.02.28 단락 [0023]-[0038] 및 도면 1	1-15
A	KR 10-2017-0083226 A (포항공과대학교 산학협력단) 2017.07.18 단락 [0045]-[0054] 및 도면 1	1-15

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0021549 A	2017/02/28	KR 10-1799639 B1	2017/11/21
KR 10-2017-0083226 A	2017/07/18	KR 10-1810386 B1	2018/01/25