

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0038524

(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/48 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/56 (2013.01)

H01G 11/86 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/48 (2023.08)

H01G 11/26 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0121355

(22) 출원일자 2023년09월12일

심사청구일자 2023년09월12일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21 아카데미스위트 A동 3102호

공경모

인천광역시 남동구 장승남로 82 현대아파트 101동 1606호

(74) 대리인

특허법인시공

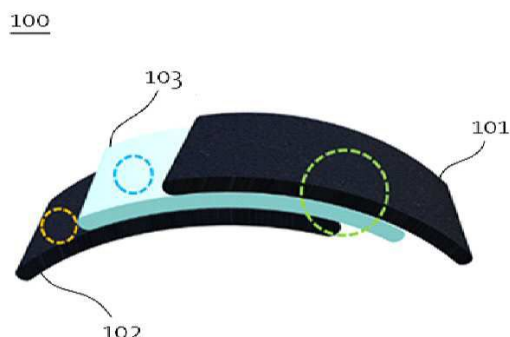
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 수 기반 겔 전해질과 3차원 구조의 전극을 사용한 유연성의 수성 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 상부 전극; 하부 전극; 및 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 마련되는 전해질을 포함하고, 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/32 (2023.08)

H01G 11/56 (2023.08)

H01G 11/86 (2023.08)

Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711186153
과제번호	2022R1A4A1031687
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	자가복원 기능성 소재 기반 초내구성 유연 패치 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188669
과제번호	2022R1A2C2092575
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	피부부착형 all-in-one 소자 적용을 위한 기능성 유연 슈퍼커패시터 공정
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

상부 전극;

하부 전극; 및

상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 마련되는 전해질;을 포함하고,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린(PANI), 폴리 3,4-에틸렌다이옥티오펜(PEDOT:PSS) 중의 적어도 하나를 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 전해질은 염과 폴리비닐 알코올을 혼합한 물 기반 겔타입 전해질을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 폴리피롤이 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질의 상부 및 하부를 봉지화(encapsulation)하는 고분자 필름을 더 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 3차원 구조 니켈 폼; 상기 3차원 구조 니켈 폼 상에 증착되는 그래핀; 및 상기 그래핀 상에 코팅된 폴리피롤을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 전해질은 염의 농도가 2m 내지 17m이고, 상기 염은 과염소산나트륨(NaClO_4)과 리튬비스마이드(LiTFSI), 질산나트륨(NaNO_3) 및 아세트산칼륨(CH_3COOK) 중 적어도 하나 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 그래핀 폼, 단일벽 탄소나노튜브, 탄소 섬유, 다중벽 탄소나노튜브 및 환원된 산화 그래핀 중 적어도 하나 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 8

상부 전극과 하부 전극, 그리고 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 전해질이 마련된 슈퍼커패시터용 전극으로서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 포

함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 전도성 고분자는 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린(PANI), 폴리 3,4-에틸렌다이옥티오펜(PEDOT:PSS) 중 적어도 하나 이상을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중 적어도 하나는,

3차원 구조 니켈 폼;

상기 3차원 구조 니켈 폼 상에 증착되는 그래핀; 및

상기 그래핀 상에 코팅된 폴리피롤을 포함하는, 슈퍼커패시터용 전극.

청구항 11

전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 이용하여, 상부 전극 및 하부 전극을 마련하는 단계; 및

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 사이에 전해질을 배치하는 단계를 포함하는,

, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 상부 전극 및 상기 하부 전극을 마련하는 단계는,

3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계; 및

상기 탄소 기반 물질 상에 전도성 고분자를 증착시키는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계는,

3차원 니켈 폼 템플릿 상에 단층 및 다층의 탄소 기반 물질을 화학 기상 증착법(CVD)으로 성장시키는 단계;

상기 성장시키는 단계 이후, 3차원 니켈 폼을 대기압, 1000°C에서 30분 동안 어닐링하는 단계; 및

상기 어닐링하는 단계 이후 메탄 전구체를 1000°C에서 20분 내지 30분 동안 추가하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 14

제12 항에 있어서,

상기 탄소 기반 물질에서 전도성 고분자를 성장시키는 단계는,

탈이온수에 피롤 모노머를 혼합하고 과염소산나트륨을 용해시키는 단계;

상기 용해된 과염소산나트륨과 상기 피롤 모노머를 교반하여 전기 증착용 용액을 제조하는 단계;

그래핀 폼을 포함하는 작업 전극 및 상기 전기 증착용 용액을 이용하여 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계;

상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 95°C 내지 110°C에서 17시간 내지 20시간 동안 교반하며 염화철(FeCl₃)에 침지시키는 단계; 및

상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 15

제14 항에 있어서,

상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계는, 상기 작업 전극에 300초 동안 0.8 V의 전압을 인가하여 전착을 수행하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 16

제11 항에 있어서,

상기 전극 사이에 상기 전해질을 배치하는 단계는,

전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조의 탄소 기반 물질의 폼 전극을 마련하는 단계;

WIS(Water-in-salt) 전해질을 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 사이에 삽입하는 단계; 및

상기 삽입하는 단계 이후 고분자 필름을 사용하여 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극을 봉지화하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

청구항 17

제16 항에 있어서,

상기 전해질은,

과염소산나트륨, 탈이온수 및 폴리비닐 알코올을 이용하여 제조되는, 슈퍼커패시터 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 온도 내성 및 에너지 밀도가 향상시키기 위한 3차원 구조의 전극과 수 기반 겔 전해질을 사용한 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 소형화된 웨어러블 전자 장치에 대한 수요가 급격히 증가함에 따라 새로운 기능을 특징으로 하는 고성능 에너지 저장 장치에 대한 연구가 가속화되었다. 실제 일상생활에서 웨어러블 기기들은 다양한 환경(온도 변화와 변형)에 노출되어 있다. 그러므로 다양한 온도 변화와 물리적 변형에도 안정적으로 성능을 발휘하기 위해서는 온도에 안정적인 물질을 고려해야 하며, 뻣뻣하지 않고 구부림이 가능한 유연한 특성을 가져야만 한다.

[0004] 에너지 저장 장치를 웨어러블 장치에 실용적으로 적용하기 위해서는 높은 전기화학적 성능과 더불어 착용자의 잦은 이동으로 인한 기계적 변형, 온도 및 습도의 불리한 작동 조건에 대해 안정적이어야 한다. 이러한 요구 사항을 충족하기 위해 다양한 에너지 저장 장치, 특히 슈퍼커패시터 및 배터리를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 슈퍼커패시터는 높은 출력 밀도, 빠른 충 방전 속도, 우수한 사이클 안정성, 간단한 구조 등 웨어러블 에너지 저장 장치에 적합한 장점이 있다. 하지만 배터리에 비해 에너지 밀도가 낮다는 본질적인 단점이 있다. 그러나 $E(\text{에너지밀도})=12 \text{ CV}^2$ 의 관계에 따라 작동 전압 구간(V)을 확장하거나 축전용량(C)을 증가시킴으로써 슈퍼커패시터의 에너지 밀도(E)를 증가시킬 수 있다. 이전의 연구는 대부분 슈퍼커패시터의 축전용량을 증가시켜 에너지 밀도를 높이는 방향으로 진행되는 경우가 많았으나, 실제로는 구동전압 범위의 제공에 비례하기 때문에 전압범위를 늘리는 것이 더 효과적으로 에너지 밀도를 향상시키는 방법이 될 수 있다.

[0005] 다양한 웨어러블 기기에 대한 수요가 증가함에 따라 배터리, 슈퍼커패시터와 같은 고성능의 유연한 에너지 저장 장치 개발에 많은 관심을 가지고 있다. 특히, 수용성 전해질을 이용한 유연한 슈퍼커패시터는 이온성 액체, 유기 전해질과 같은 다른 전해질을 사용한 경우에 비해 저렴하고 인체에 무해하며 환경 안전성이 높다는 장점이

있어 응용 가능성이 높다. 그러나 열악한 온도 내성은 수성 슈퍼커패시터가 실제로 적용되는 것을 방해한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 온도 저항성이 있는 물질을 사용한 폴리피롤로 코팅된 3차원 구조의 그래핀 폼을 사용한 전극과 염과 폴리비닐 알코올(PVA)을 혼합한 물 기반의 겔 타입의 전해질을 사용하여 넓은 온도 범위에서 전기화학적 성능의 변화 없이 안정적으로 구동하는 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 웨어러블 디바이스를 구동할 에너지 저장소로서 움직임이나 물리적인 변형에 대한 안정성을 확보하는 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 슈퍼커패시터는, 상부 전극; 하부 전극; 및 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 마련되는 전해질;을 포함하고, 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 포함한다.
- [0010] 상기 전도성 고분자는 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린(PANI), 폴리 3,4-에틸렌다이옥티오펜(PEDOT:PSS) 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 전해질은 염과 폴리비닐 알코올을 혼합한 물 기반 겔타입 전해질을 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 폴리피롤이 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질의 상부 및 하부를 봉지화(encapsulation)하는 고분자 필름을 더 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 3차원 구조 니켈 폼; 상기 3차원 구조 니켈 폼 상에 증착되는 그래핀; 및 상기 그래핀 상에 코팅된 폴리피롤을 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 전해질은 염의 농도가 2m 내지 17m이고, 상기 염은 과염소산나트륨(NaClO_4)과 리튬비스마이드(LiTFSI), 질산나트륨(NaNO_3) 및 아세트산칼륨(CH_3COOK) 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중의 적어도 하나는 그래핀 폼, 단일벽 탄소나노튜브, 탄소 섬유, 다중벽 탄소나노튜브 및 환원된 산화 그래핀 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터용 전극은 상부 전극과 하부 전극, 그리고 상기 상부 전극과 상기 하부 전극 사이에 전해질이 마련된 슈퍼커패시터용 전극으로서, 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 포함한다.
- [0017] 상기 전도성 고분자는 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리아닐린(PANI), 폴리 3,4-에틸렌다이옥티오펜(PEDOT:PSS) 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 중 적어도 하나는, 3차원 구조 니켈 폼;
- [0019] 상기 3차원 구조 니켈 폼 상에 증착되는 그래핀; 및 상기 그래핀 상에 코팅된 폴리피롤을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터 제조 방법은 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조 탄소 기반 물질을 이용하여, 상부 전극 및 하부 전극을 마련하는 단계; 및 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 사이에 전해질을 배치하는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극을 마련하는 단계는, 3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계; 및 상기 탄소 기반 물질 상에 전도성 고분자를 증착시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계는, 3차원 니켈 폼 템플릿 상에 단층 및 다층의 탄소 기반 물질을 화학 기상 증착법(CVD)으로 성장시키는 단계; 상기 성장시키는 단계 이후, 3차원 니켈 폼을

대기압, 1000℃에서 30분 동안 어닐링하는 단계; 및 상기 어닐링하는 단계 이후 메탄 전구체를 1000° C에서 20분 내지 30분 동안 추가하는 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 탄소 기반 물질에서 전도성 고분자를 성장시키는 단계는, 탈이온수에 피롤 모노머를 혼합하고 과염소산나트륨을 용해시키는 단계; 상기 용해된 과염소산나트륨과 상기 피롤 모노머를 교반하여 전기 증착용 용액을 제조하는 단계;

[0024] 그래핀 폼을 포함하는 작업 전극 및 상기 전기 증착용 용액을 이용하여 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계; 상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 95° C 내지 110° C에서 17시간 내지 20시간 동안 교반하며 염화철(FeCl_3)에 침지시키는 단계; 및 상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계는, 상기 작업 전극에 300초 동안 0.8 V의 전압을 인가하여 전착을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 전극 사이에 상기 전해질을 배치하는 단계는, 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조의 탄소 기반 물질의 폼 전극을 마련하는 단계; WIS(Water-in-salt) 전해질을 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극 사이에 삽입하는 단계; 및 상기 삽입하는 단계 이후 고분자 필름을 사용하여 상기 상부 전극 및 상기 하부 전극을 봉지화하는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 전해질은, 과염소산나트륨, 탈이온수 및 폴리비닐 알코올을 이용하여 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 실시예에 의하면, 폴리피롤이 코팅된 3차원 구조의 그래핀 전극과 하이드로겔 전해질을 기반으로 넓은 작동 온도 범위를 가지고 고전압이 가능한 유연성의 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법이 제공된다.

[0030] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 전극으로 전도성 고분자인 폴리피롤을 코팅한 3차원 구조의 그래핀 폼을 사용하여 표면적을 넓힘으로써 향상된 정전용량을 가지는 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법이 제공된다.

[0031] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 염과 폴리비닐알코올(PVA)을 혼합한 하이드로겔 전해질의 적용으로 안정적인 전압 범위와 확장된 온도 범위를 가지는 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법이 제공된다.

[0032] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 전극의 상부 및 하부를 고분자 필름으로 봉지화(encapsulation)하는 공정을 통해 고온에서 수 기반 전해질의 물 증발 비율을 감소시켜 상온과 다양한 온도범위에서 높은 온도 안정성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 폴리피롤을 코팅한 3차원 구조의 그래핀 폼과 Water-In-Salt(WIS) 겔 전해질 기반의 유연한 수성 슈퍼커패시터의 모습을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 몰농도 변화에 따른 과염소산나트륨(NaClO_4) 수용액과 NaClO_4 /PVA 겔 전해질의 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 물질 분석 및 전기화학적 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프들이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 다양한 온도에서 전기화학적 특성과 반복적인 온도 변화에서의 안정성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터가 다양한 변형에서 안정적이며, 반복적인 변형에 대해 안정적인 것을 나타낸 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 다양한 온도에서 온도 센서와 LCD를 동시에 구동할 수 있는 것을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 상세 정보 및 기능성(온도저항성, 유연성)을 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 선형주사전위법을 통한 물 농도 변화에 따른 전해질의 전압범위를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 직, 병렬 연결을 통한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 여러 실시 예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시 예들에 한정되지 않는다.
- [0036] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 가급적 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다. 따라서 앞서 설명한 참조 부호는 다른 도면에서도 사용할 수 있다.
- [0037] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다. 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 과장되게 나타낼 수 있다.
- [0038] 또한, 설명에서 "동일하다"라고 표현한 것은, "실질적으로 동일하다"는 의미일 수 있다. 즉, 통상의 지식을 가진 자가 동일하다고 납득할 수 있을 정도의 동일함 일 수 있다. 그 외의 표현들도 "실질적으로"가 생략된 표현 들일 수 있다.
- [0039] 본 명세서에서 구성요소 A가 다른 구성요소 B '상에' 형성되는 것은 구성요소 A가 구성요소 B와 직접 접하도록 형성되는 것 뿐만 아니라, 구성요소 A와 구성요소 B 사이에 또 다른 구성요소 C가 매개된 상태로 형성되는 것을 포괄하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 '제1', '제2' 등은 단지 구성요소들을 구별하기 위한 목적으로 사용된 것으로 이해되어야 한다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 전극 및 전해질을 포함하는 슈퍼커패시터로서 전극은 고분자 필름에 의해 상부 전극 및 하부 전극을 봉지화(encapsulation)하는 공정에 의해 제작되고, 전해질은 과염소산나트륨(NaClO₄)과 폴리비닐 알코올(PVA)을 혼합한 물 기반 겔타입을 가질 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에서, 전극은 전도성 고분자인 폴리피롤을 코팅한 3차원 구조의 그래핀 폼(PPy/GF)을 넓은 표면적을 가지도록 다공성 혹은 네트워크 구조를 형성하여 슈퍼커패시터의 정전용량을 향상시킬 수 있다.
- [0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 구조를 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 슈퍼 커패시터(100)는 상부 전극(101)과 하부 전극(102) 및 상부 전극(101)과 하부 전극(102) 사이에 위치하는 전해 질(103)을 포함할 수 있다.
- [0043] 상부 전극(101) 및 하부 전극(102)은 슈퍼커패시터(100)의 상단부와 하단부에 위치하는 것으로 전해질(103)을 감싸는 형태일 수 있다. 또한, 상부 전극(101)과 하부 전극(102)은 고분자 필름에 의해 봉지화(encapsulation)되어 구성될 수 있다. 상부 전극(101) 및 하부 전극(102) 중의 적어도 하나는 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조의 탄소 기반 물질을 포함할 수 있다.
- [0044] 전도성 고분자는 폴리피롤(Polypyrrole) 뿐만 아니라 폴리아닐린(PANI), 폴리 3,4-에틸렌다이 옥티오펜(PEDOT:PSS) 중의 적어도 하나를 포함할 수 있고, 탄소 기반 물질은 그래핀 폼 뿐만 아니라 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 탄소 섬유, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT/RGO) 및 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide, RGO) 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0045] 상부 전극(101) 및 하부 전극(102)을 봉지화(encapsulation)하는 고분자 필름은 Eco-flex 필름, 페틸린, 방수 필름 및 PDMS-Ecoflex 혼합물이 사용될 수 있다. 일 실시예에서 상부 전극(101) 및 하부 전극(102) 중의 적어도 하나는 3차원 구조 니켈 폼, 3차원 구조 니켈 폼 상에 증착되는 그래핀과 그래핀 상에 코팅된 폴리피롤을 포함

할 수 있다.

[0046] 상부 전극(101) 및 하부 전극(102) 중 적어도 어느 하나의 제조 방법은 3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계 및 3차원 탄소 기반 물질 상에 전도성 고분자를 성장시키는 단계를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 3차원 니켈 폼 위에 탄소 기반 물질을 합성하는 단계는, 3차원 니켈 폼 템플릿 상에 단층 및 다층의 탄소 기반 물질을 화학 기상 증착법(CVD)으로 성장시키는 단계, 성장시키는 단계 이후 3차원 구조의 니켈 폼을 대기압 상태에서 10분 내지 30분 동안 1000℃까지 빠르게 상승시켜 30분 동안 어닐링하는 단계 및 어닐링하는 단계 이후 메탄(CH₄) 전구체를 1000° C의 온도에서 20분 내지 30분 동안 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0047] 그런 다음 3차원 탄소 기반 물질에서 전도성 고분자를 성장시키는 단계는, 탈이온수에 피롤 모노머를 혼합하고 과염소산나트륨(NaClO₄)을 용해시키는 단계, 용해된 과염소산나트륨과 피롤 모노머를 교반하여 전기 증착용 용액을 제조하는 단계, 그래핀 폼을 포함하는 작업 전극을 가지는 3전극 시스템에 의해 전기 증착용 용액을 이용하여 전착을 수행하여 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계, 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 95° C 내지 110° C에서 17시간 내지 20시간 동안 교반하며 염화철(FeCl₃)에 침지시키는 단계 및 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 반복적으로 세척하고 탈이온수에 침지시킨 후 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 또한, 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극을 제조하는 단계는 3전극 시스템에서 300초 동안 0.8 V의 정전압을 인가하여 전착을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

[0048] 전해질(103)은 상부 전극(101)과 하부 전극(102) 사이에 위치한다. 전해질(103)은 염과 폴리비닐 알코올(PVA)을 혼합한 물 기반 겔타입의 전해질을 포함할 수 있다. 전해질은 염의 농도가 10m 내지 15m이고, 염은 과염소산 나트륨(NaClO₄)과 리튬비스마이드(LiTFSI), 질산나트륨(NaNO₃) 및 아세트산칼륨 (CH₃COOK) 중의 적어도 하나를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 전해질(103)은 과염소산나트륨을 탈이온수 2 mL 내지 5 mL에 첨가하고 실온에서 30분에서 1시간 동안 교반하는 단계 및 폴리비닐 알코올을 10m 내지 20m의 과염소산나트륨 용액에 첨가하여 100 °C 내지 120℃의 온도에서 가열하는 단계로 제조될 수 있다.

[0049] 또한, 전해질(103)을 상부 전극(101) 및 하부 전극(102)의 사이에 주입하는 방법으로 전도성 고분자가 코팅된 3차원 구조의 탄소 기반 물질의 폼전극을 조립하고 액체 상태의 WIS(Water-in-salt) 전해질을 상부 전극 및 하부 전극 사이에 삽입하는 단계 및 전해질을 상부 전극 및 하부 전극 사이에 삽입하는 단계 이후 상온에서 응고시킨 후 고분자 필름을 사용하여 상부 전극 및 하부 전극을 안정적으로 봉지화(encapsulation)하는 단계를 포함할 수 있다.

[0051] 3차원 니켈 폼 위에 그래핀 합성

[0052] 이하에서 상부 전극(101) 및 하부 전극(102) 중 어느 하나의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다. 단층 및 다층 그래핀을 3D 니켈 폼 템플릿 [Goodfellow Cambridge, Ltd., England (1 cm × 3 cm, 1.6 mm 두께, 95% 다공성, 0.45 g cm⁻³ 벌크 밀도)] 위에 화학 기상 증착법에 의해 성장시키는 프로세스를 거쳤다. 3D 구조의 니켈 폼을 석영관의 중앙에 놓고 Ar 및 H₂ 가스(Ar/H₂ : 500/200 sccm)의 흐름을 대기압 상태에서 석영관 내부로 주입하였다. 온도는 25분 동안 1000℃까지 빠르게 상승시키고 부산물 및 표면 잔류물을 제거하기 위해 어닐링을 30분 동안 수행하였다. 단층 및 다층 그래핀은 CH₄(30 sccm) 전구체를 1000 ° C의 온도에서 20분 동안 석영 튜브에 투입함으로써 합성되었다. 그래핀 성장이 완료되면 석영관을 상온으로 빠르게 냉각시켰다.

[0054] 3차원 그래핀 폼에서 PPy의 성장

[0055] 울통불통한 폴리피롤(PPy) 필름은 전기증착 방법을 사용하여 3D 그래핀/니켈 폼 위에 균일하게 증착된다. 과염소산나트륨(NaClO₄) 5.5g과 피롤(Pyrrole) 모노머 7.5mL를 탈이온수(DI) 150mL에 녹이고 60분간 교반하여 밝은 노란색의 전기 증착용 용액을 완성하였다. 작업 전극으로 그래핀 폼(1cm × 2cm), 상대 전극으로 백금 코일, 기준 전극으로 Ag/AgCl을 사용한 3전극 시스템에서 전착을 수행하였다. 300초 동안 0.8 V(vs Ag/AgCl)의 정전압을 인가하여 수행하였다. 니켈 템플릿을 제거하기 위해 3D 폴리피롤/그래핀/니켈 폼을 95° C에서 15시간 동안 천천히 교반하면서 1M Ferric Chloride acid (FeCl₃)에 담갔습니다. 3D 폴리피롤/그래핀 폼 (1cm x 2cm)을 반복적(5회)으로 세척하고 탈이온수에 24시간 동안 담가두었다. 젖은 샘플을 65 ° C의 오븐에 넣어 3시간 동안 건조시켰다.

[0057] WGE (고농도 하이드로겔 전해질)의 준비

[0058] 겔 형태의 전해질을 합성하기 위해 과염소산나트륨 (NaClO₄)을 DI water (2.5 mL)에 천천히 첨가하고 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 혼합물이 완전히 용해되면 폴리비닐 알코올 (PVA, 10wt%, Mw 89,000-98,000)을 17m NaClO₄ (WIS, Water-in-salt) 용액에 천천히 첨가하여 투명해질 때까지 120°C에서 가열해주었다. 40분 후, 용액이 투명해지면 Ecoflex 프레임 속에 있는 전극 위에 용액을 붓고 실온으로 식힌 다음 응고시켰다. 이로써 슈퍼커패시터에 적용할 고농도 하이드로겔 전해질 (WGE)가 완성되었다.

[0060] 폴리피롤/그래핀 폼 전극과 WGE 기반 슈퍼커패시터 제작

[0061] 폴리피롤이 코팅된 3D 그래핀 폼 (PPy/GF) 전극을 조립하고 액체 상태의 WIS (Water-in-salt) 전해질을 두 전극 사이에 넣었다. 이후에, 온도가 떨어지면서 상온에서 응고되도록 두었다. 폴리피롤/그래핀 폼 및 고농도 하이드로겔 전해질을 기반으로 제작된 슈퍼커패시터는 전극 사이에 공간을 만들어주고 안정적으로 캡슐화 하는데 Ecoflex 필름이 사용되었다.

[0062] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 폴리피롤을 코팅한 3차원 구조의 그래핀 폼과 Water-In-Salt(WIS) 겔 전해질 기반의 유연한 수성 슈퍼커패시터의 모습을 나타낸 개략도이다. 도 2의 (a)는 상부 전극(101) 및 하부 전극(102) 중 적어도 어느 하나를 구성하는 3차원 폴리피롤/그래핀/니켈 폼 전극의 증착 및 전착 과정을 나타낸 모식도이다. 도 2의 (b)는 폴리피롤/그래핀 전극의 온도 변화에 따른 유연성을 나타낸 그래프이다. 도 2의 (c)는 전해질(103)의 염 농도에 따른 염과 물의 무게비를 나타낸 것으로 WIS의 정의를 나타낸 것이다. 도 2의 (d)는 전해질(103)의 낮은 온도에서의 온도 저항성을 나타낸 것이다. 도 2의 (e)는 전해질(103)의 온도에 따른 이온 전도도를 나타낸 것이다. 도 2의 (a)를 참조하여 설명하면, 3차원 니켈 폼에 1000° C의 온도의 메탄(CH₄) 전구체 하에서 화학 기상 증착법(CVD)에 의해 그래핀을 니켈 폼 상에 증착시킨다. 그런 다음, 그래핀/니켈 폼 상에 폴리피롤을 300초 동안 3전극 시스템에서 전착을 수행하고 95° C의 FeCl₃ 용액에서 니켈 템플릿을 제거하여 최종적으로 3차원 폴리피롤/그래핀 폼을 형성한다. 도 2의 (b)를 참조하여 설명하면, -25° C 내지 80° C의 온도 변화에도 폴리피롤/그래핀 전극의 안정된 유연성을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 실시예에 따른 전극의 온도 안정성을 확인할 수 있다. 도 2의 (c)를 참조하여 설명하면, 전해질(103)은 NaClO₄를 염으로 사용하였고 8.2m를 기준으로 그 이상을 Water-in-salt(WIS), 8.2m 이하를 Salt-in-water로 정의한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질의 농도는 17m로서 WIS에 해당한다. 도 2의 (d)를 참조하여 설명하면, NaClO₄ 전해질의 다양한 몰랄 농도(m)에 따른 DSC 커브를 나타낸 것이다. 그래프에 의하면 농도가 높을수록 DSC 커브가 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 도 2의 (e)를 참조하여 설명하면, WIS 전해질과 WGE(고농도 하이드로겔 전해질)의 온도 대비 이온 전도도를 나타낸 그래프로 WIS와 WGE 모두 온도가 증가할수록 이온 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 물농도 변화에 따른 과염소산나트륨(NaClO₄) 수용액과 NaClO₄/PVA 겔 전해질의 특성을 나타낸 그래프들이다. 도 3의 (a)는 전해질(103)의 농도에 따른 파수에 따른 흡수도를 나타낸 것이다. 도 3의 (b)는 WGE와 WIS전해질의 파수에 따른 흡수도를 나타낸 것이다. 도 3의 (c)는 전해질의 인장 대비 응력을 나타낸 그래프이다. 도 3의 (d)는 전해질(103)의 몰랄농도 대비 이온전도도를 나타낸 그래프이다. 도 3의 (e)는 전해질(103)의 온도에 따른 무게와 무게 변화를 나타낸 그래프이다. 도 3의 (f)는 전해질(103)의 온도에 따른 열류량을 나타낸 그래프이다. 도 3의 (a)를 참조하여 설명하면, NaClO₄ 및 순수한 물과 이를 혼합한 용액의 2m 내지 17m의 파수에 따른 흡수도를 나타낸 것으로 대체로 파수가 1000cm⁻¹ 부근에서 모두 peak를 나타내는 경향이다. 도 3의 (b)를 참조하여 설명하면, WGE와 WIS 전해질의 파수에 따른 흡수도를 나타낸 것으로 대체로 파수가 1000cm⁻¹ 부근에서 모두 peak를 나타내는 경향이다. 도 3의 (c)를 참조하여 설명하면, 전해질(103)의 인장- 응력 곡선을 나타낸 것으로 인장이 증가할수록 응력도 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 전해질(103)의 안정적인 유연성을 나타낸다. 도 3의 (d)를 참조하여 설명하면, NaClO₄ 용액과 NaClO₄/PVA 용액의 몰랄농도 대비 이온 전도도를 나타낸 것으로 10m에서 가장 높은 이온 전도도를 갖는다. 도 3의 (e)를 참조하여 설명하면, WIS의 온도가 증가할수록 무게 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있는 TGA 곡선으로서 시간에 따른 무게 변화는 529° C에서 가장 낮게 변화하는 것을 확인할 수 있다. 첫 번째 peak는 H₂O, 두 번째 peak는 PVA, 세 번째 peak는 NaClO₄를 나타낸다. 이는 고온에서도 전해질(103)의 무게 변화가 크지 않으므로 온도 안정성을 확인할 수 있다. 도 3의 (f)는 NaClO₄/PVA의 농도에 따른 온도별 열류량을 나타낸 그래프로 농도가 증가할수록 DSC커브가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0064] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 물질 분석 및 전기화학적 특성을 나타낸 그래프들이다. 도 4의 (a)는 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 경계면 상의 SEM 이

미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (b)는 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 SEM 및 EDS 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (c)는 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼 전극의 성장 시간에 따른 구체적인 전기용량을 나타낸 그래프이다. 도 4의 (d)는 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 표면적을 비교하여 나타낸 그래프이다. 도 4의 (e)는 결합에너지에 따른 탄소와 탄소, 탄소와 산소 및 탄소와 질소의 강도를 나타낸 그래프이다. 도 4의 (f)는 결합에너지에 따른 흑연성, 피롤릭, 피리디닉(pyridinic)을 나타낸 그래프이다. 도 4의 (g)는 폴리피롤/그래핀 폼의 라만 변이에 따른 강도를 나타낸 그래프이다. 도 4의 (h)는 폴리피롤/그래핀 폼의 파수에 따른 투과도를 나타낸 그래프이다. 도 4의 (a)를 참조하여 설명하면, 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 경계를 확인할 수 있는 SEM 이미지로서 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 두께가 더 두꺼운 것을 확인할 수 있다. 이는 그래핀 폼에 폴리피롤이 코팅되어 일반 그래핀 보다 두께가 증가 한 것을 나타낸다. 도 4의 (b)를 참조하여 설명하면, 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 SEM 이미지로 3차원 구조의 다공성 구조를 하여 전극의 표면적을 넓힌 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (c)를 참조하여 설명하면, 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼 전극의 전착 시간에 따른 전기용량 및 두께를 나타낸 것으로 100s에서는 기계적 안정도가 낮고 700s에서는 전기용량이 낮은 것을 확인할 수 있다. 이는 전극의 전착 시간을 300s로 하였을 때 가장 우수한 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (d)를 참조하여 설명하면, 일반 그래핀 폼에 비해 그래핀 폼에 폴리피롤을 코팅하였을때 표면적이 대략 4배 가까이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 3차원 구조의 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 넓은 표면적으로 슈퍼커패시터의 정전용량을 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 도 4의 (e)를 참조하여 설명하면, 탄소와 탄소 간 결합의 강도가 탄소와 산소 또는 탄소와 질소 간의 결합보다 그 강도가 더 높은 것을 확인할 수 있다. 도 4의 (f)를 참조하여 설명하면, 결합에너지가 403eV 부근에서 Graphitic이, 400eV 부근에서 Pyrrolic이, 397eV 부근에서 Pyridinic이 나타남을 확인할 수 있다. 도 4의 (g)를 참조하여 설명하면, 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 라만 변이에 따른 peak를 나타낸 것으로 그래핀 폼에 비해 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼에서는 1354cm⁻¹ 및 1580cm⁻¹ 이외의 부근에서도 5개의 peak가 있음을 확인할 수 있다. 도 4의 (h)를 참조하여 설명하면, 그래핀 폼과 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼의 파수에 따른 투과도를 나타낸 것으로 그래핀 폼에 비해 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼에서는 1540cm⁻¹ 이외의 부근에서도 8개의 peak가 있음을 확인할 수 있다.

[0065]

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 나타낸 그래프들이다. 도 5의 (a)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 전압 대비 전류 밀도를 나타낸 것이다. 도 5의 (b)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 전압에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 도 5의 (c)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 시간 대비 전압을 나타낸 것이다. 도 5의 (d)는 슈퍼커패시터(100)의 전류밀도에 따른 전기용량을 나타낸 것이다. 도 5의 (e)는 슈퍼커패시터(100)의 순환 횟수에 따른 전기용량 유지정도를 나타낸 것이다. 도 5의 (f)는 슈퍼커패시터(100)의 출력밀도에 따른 에너지 밀도를 나타낸 것이다. 도 5의 (a)를 참조하여 설명하면, 온도가 증가할 수록 슈퍼커패시터(100)의 전압 대비 전류 밀도의 폭이 커지는 것을 확인할 수 있고 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터(100)의 온도안정성을 나타낸다. 도 5의 (b)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 Scan rate가 증가할 수록 전압에 따른 전류밀도 범위가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터(100)의 기계적 안정성을 나타낸다. 도 5의 (c)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 전류밀도 변화에 따른 시간 대비 전압을 나타낸 것으로 전류 밀도가 증가할 수록 시간 대비 전압의 폭이 좁아지는 것을 확인할 수 있다. 도 5의 (d)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 전류밀도에 따른 전기용량을 나타낸 것으로 전류밀도가 증가함에도 전기용량이 크게 줄지 않는 것을 확인할 수 있다. 도 5의 (e)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 순환 횟수가 증가하여도 쿨롱효율이 거의 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 내구적 성능을 나타낸다. 도 5의 (f)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 출력밀도가 증가하여도 에너지 밀도가 크게 변하지 않는 것을 나타낸다.

[0066]

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 다양한 온도에서 전기화학적 특성과 반복적인 온도 변화에서의 안정성을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (a)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이다. 도 6의 (b)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 시간 대비 전압을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (c)는 온도에 따른 슈퍼커패시터(100)의 반복 횟수에 따른 전기용량을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (d)는 80 ° C에서 슈퍼커패시터(100)의 반복 횟수에 따른 전기용량 유지정도 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (e)는 -25° C에서 슈퍼커패시터의 반복 횟수에 따른 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (f)는 온도 변화에 따른 슈퍼커패시터(100)의 출력밀도에 따른 에너지 밀도를 나타낸 그래프이다. 도 6의 (g)는 슈퍼커패시터(100)의 온도 변화에 따른 전기용량 유지정도 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 도 6의 (a)와 (b)를 참조하여 설명하면, 온도가 증가할수록 슈퍼커패시터(100)의 전압 대비 전류밀도 폭과 시간 대비 전압 폭이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 온도 안정성을 나타낸다. 도 6의 (c)를 참조하여 설명하면, 온도가 증가할수록 슈퍼커패시터의 전기용량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 도 6의 (d),

(e), (f) 및 (g)를 참조하여 설명하면, 80° C 또는 -25° C에서 슈퍼커패시터(100)의 반복 횟수가 증가하여도 쿨롱효율은 거의 일정하고 전기용량 유지정도도 거의 일정한 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 온도 안정성 및 반복 사용에 따른 내구성을 나타낸다.

[0067] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터가 다양한 변형에서 안정적인 것, 반복적인 변형에 대해 안정적인 것을 나타낸 도면이다. 도 7의 (a)는 슈퍼커패시터(100)의 구부러짐 정도에 따른 전압 대비 전류밀도를 나타낸 그래프이다. 도 7의 (b)는 슈퍼커패시터(100)의 구부러진 정도에 따른 전기용량 유지정도를 나타낸 그래프이다. 도 7의 (c)는 슈퍼커패시터(100)의 구부름 횟수에 따른 전기용량 유지정도 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 도 7의 (d)는 벤딩 반지름이 4.8mm 상태에서 슈퍼커패시터(100)의 반복 횟수에 따른 전기용량 유지정도 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다. 도 7의 (e)는 자연 그대로의 슈퍼커패시터와 구부러진 슈퍼커패시터의 시간에 따른 전압을 나타낸 그래프이다. 도 7의 (f)는 자연 그대로의 슈퍼커패시터와 구부러진 슈퍼커패시터의 온도 변화에 따른 전기용량 유지정도를 나타낸 그래프이다. 도 7의 (a), (b), (c) 및 (d)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 구부러진 정도와 반복적 구부름에도 전기용량 유지정도가 거의 일정하고 쿨롱효율 또한 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 유연성 및 그 구부러진 상태에서도 안정적으로 구동됨을 나타낸다. 도 7의 (e) 및 (f)를 참조하여 설명하면, 자연 그대로의 상태와 구부러진 상태의 슈퍼커패시터의 전기적 성능이 거의 일정한 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 유연성 및 구부러진 상태에서도 정상적으로 구동되고 성능 또한 일정하게 유지된다는 것을 나타낸다.

[0068] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 다양한 온도에서 온도 센서와 LCD를 동시에 구동할 수 있는 것을 나타낸 그래프이다. 도 8의 (a)는 온도 변화에 따른 슈퍼커패시터(100)의 시간 대비 전압을 나타낸 그래프이다. 도 8의 (b)는 자연 그대로의 상태와 구부러진 상태의 슈퍼커패시터(100)의 시간 대비 전압을 나타낸 그래프이다. 도 8의 (c)는 구부러진 상태에서도 슈퍼커패시터(100)에 연결된 팬이 정상적으로 구동하는 것을 나타낸 것이다. 도 8의 (a) 및 (b)를 참조하여 설명하면, 다양한 온도변화 또는 구부러진 상태에서도 슈퍼커패시터의 시간에 따른 전압 변화가 거의 일정하게 유지되고 온도 센서와 LCD를 안정적으로 구동할 수 있는 것을 나타낸다. 도 8의 (c)를 참조하여 설명하면, 손가락의 구부름에도 슈퍼커패시터(100)에 연결된 팬이 안정적으로 구동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 유연성 및 안정성을 나타낸 것이다.

[0069] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 상세 정보 및 기능성(온도저항성, 유연성)을 나타낸 도면이다. 도 9를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 폴리피롤이 코팅된 그래핀 폼 전극의 온도 안정성과 WIS 전해질의 온도에 따른 이온전도도, 구부름에도 전기용량의 유지정도를 확인하여 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 온도 저항성 및 기계적 안정성을 확인할 수 있다.

[0070] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 선형주사전위법을 통한 물 농도 변화에 따른 전해질의 전압범위를 나타낸 그래프이다. 도 10의 (a), (b) 및 (c)는 전해질(103)의 다양한 NaClO4 몰랄농도에서의 LSV 커브를 나타낸 것이다. 도 10의 (a), (b) 및 (c)를 참조하여 설명하면, 전해질(103)의 NaClO4 몰랄농도가 증가할수록 LSV커브의 기울기가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전해질의 NaClO4 농도가 증가할수록 슈퍼커패시터의 전기적 성능이 향상됨을 확인할 수 있다.

[0071] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 직, 병렬 연결을 통한 전기화학적 특성을 나타낸 그래프이다. 도 11을 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터(100)의 직렬연결시 시간 대비 전압이 높아지는 것을 확인할 수 있고, 병렬연결시 시간 대비 전압이 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0072] 상술한 바와 같은 본 발명의 실시예에 의하면, 폴리피롤을 코팅한 3차원 구조의 그래핀 폼을 사용한 전극과 염과 폴리비닐알코올(PVA)을 혼합한 하이드로겔 전해질의 적용으로 안정적인 전압 범위와 확장된 온도 범위를 제공할 수 있다.

[0073] 더 나아가, 본 발명의 실시예에 의하면, 전극의 상부 및 하부를 고분자 필름으로 봉지화(encapsulation)하는 공정을 통해 고온에서 수 기반 전해질의 물 증발 비율을 감소시켜 상온과 다양한 온도범위에서 높은 온도 안정성을 가지는 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법을 제공한다.

[0074] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또

는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

100: 슈퍼커패시터

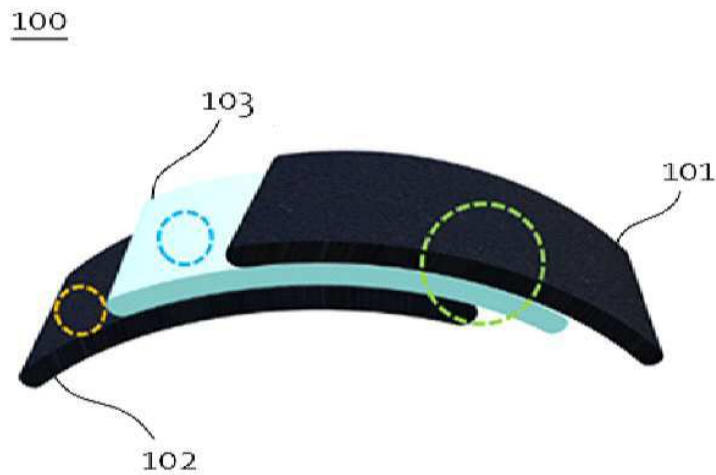
101: 상부 전극

102: 하부 전극

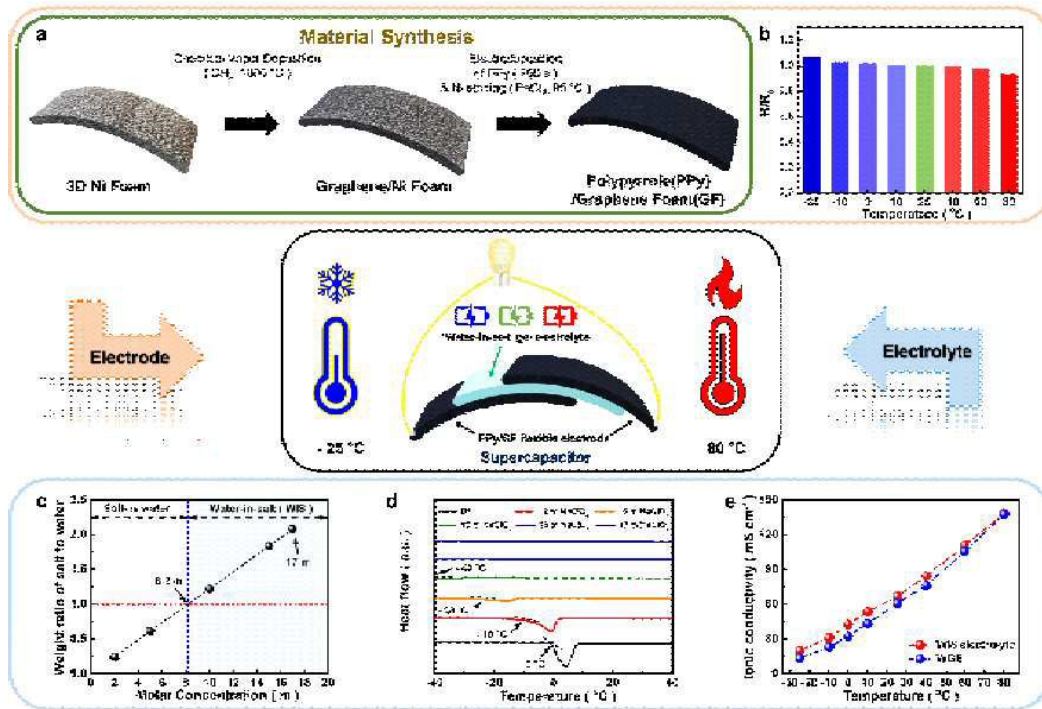
103: 전해질

도면

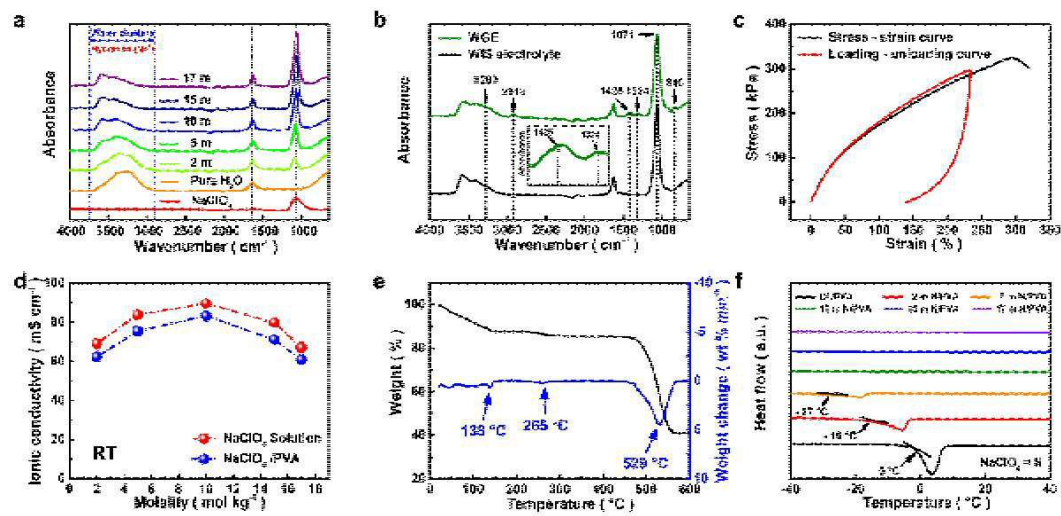
도면1



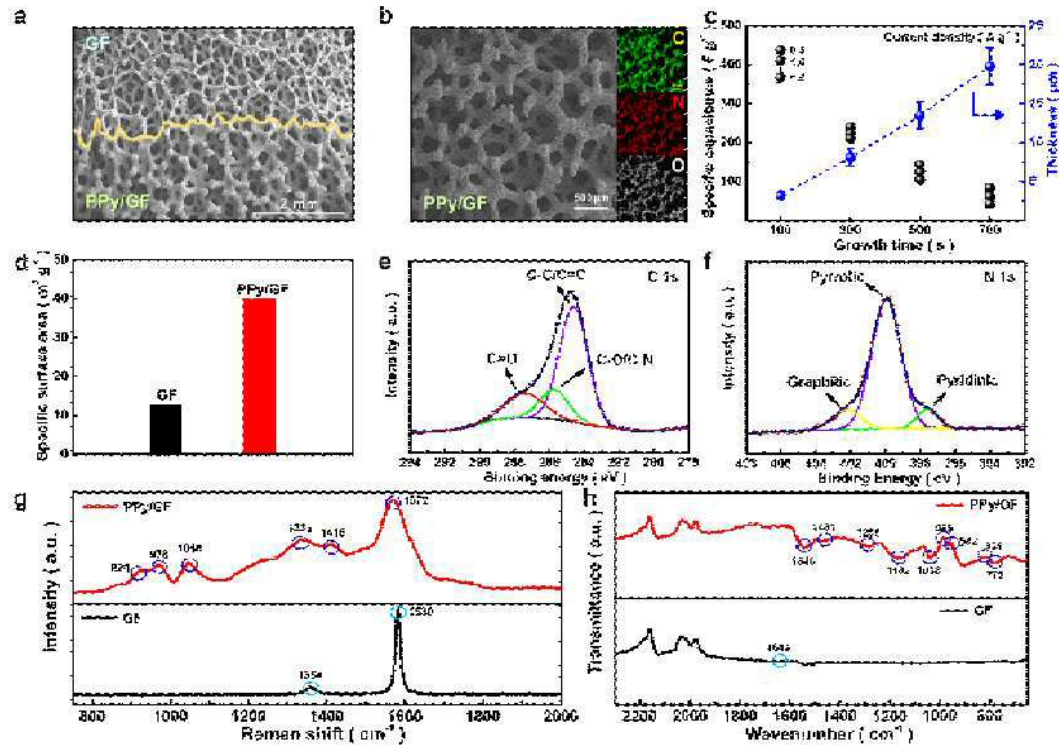
도면2



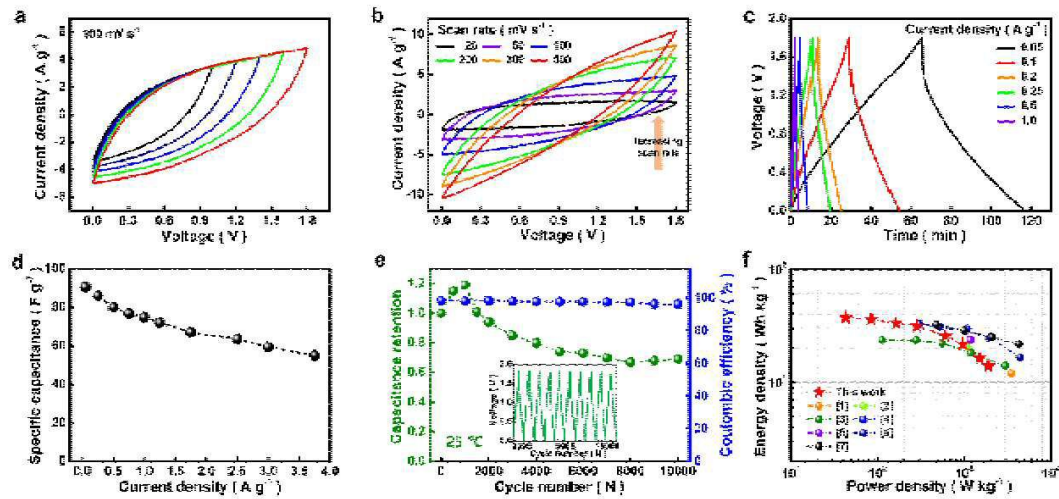
도면3



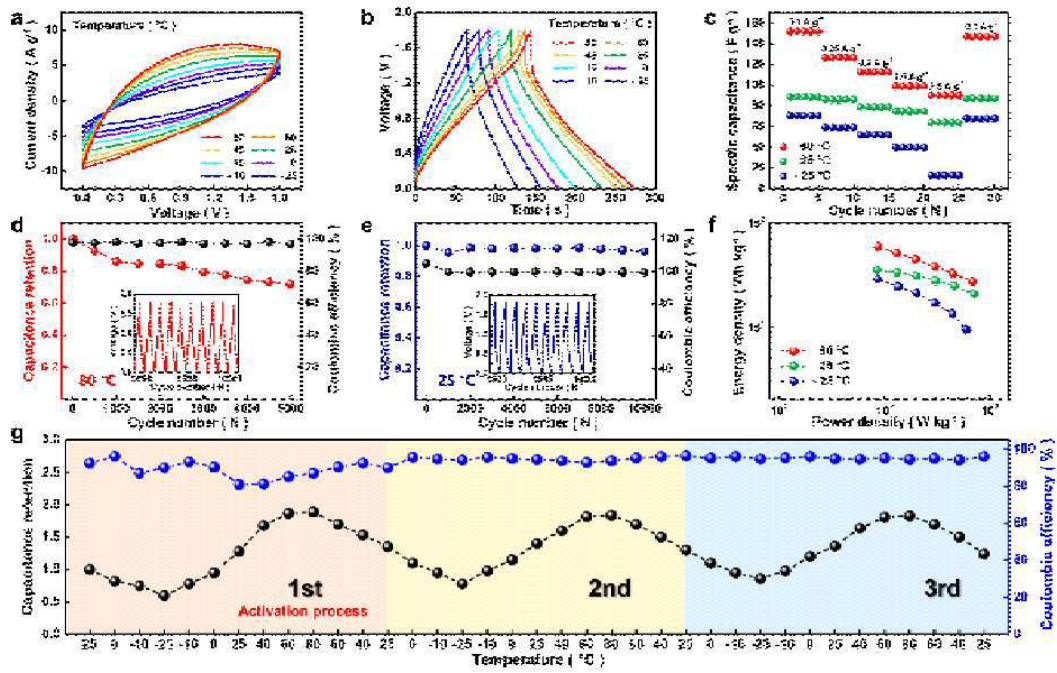
도면4



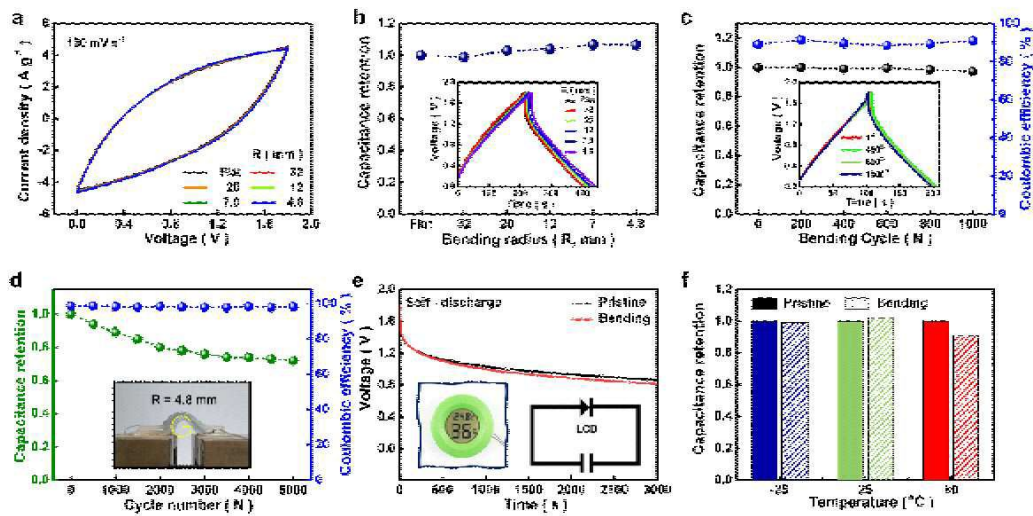
도면5



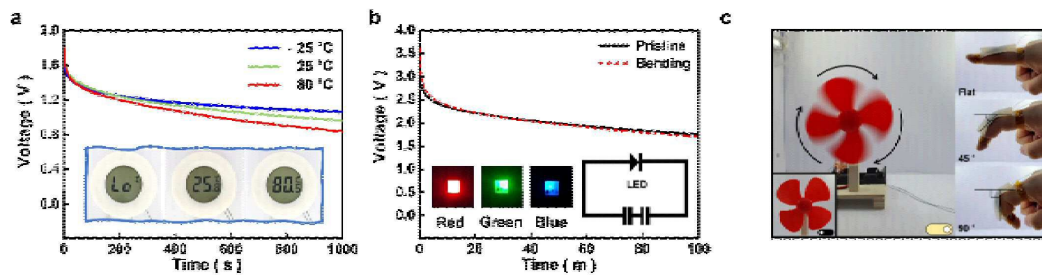
도면6



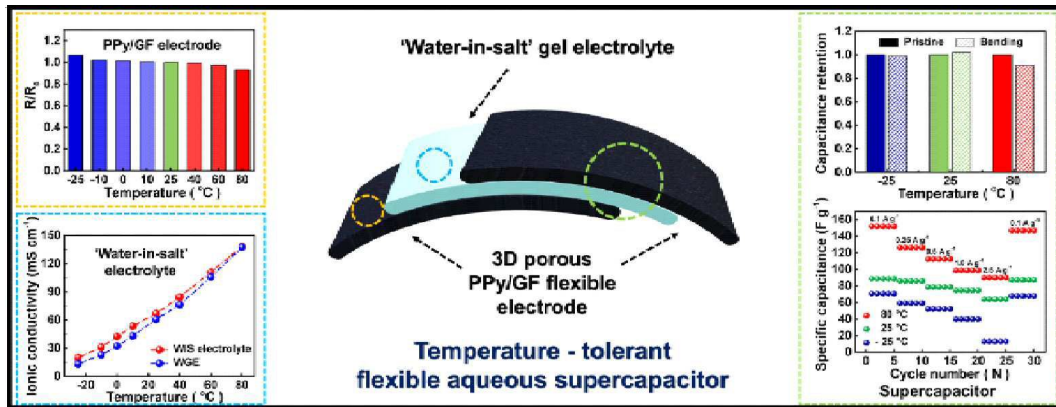
도면7



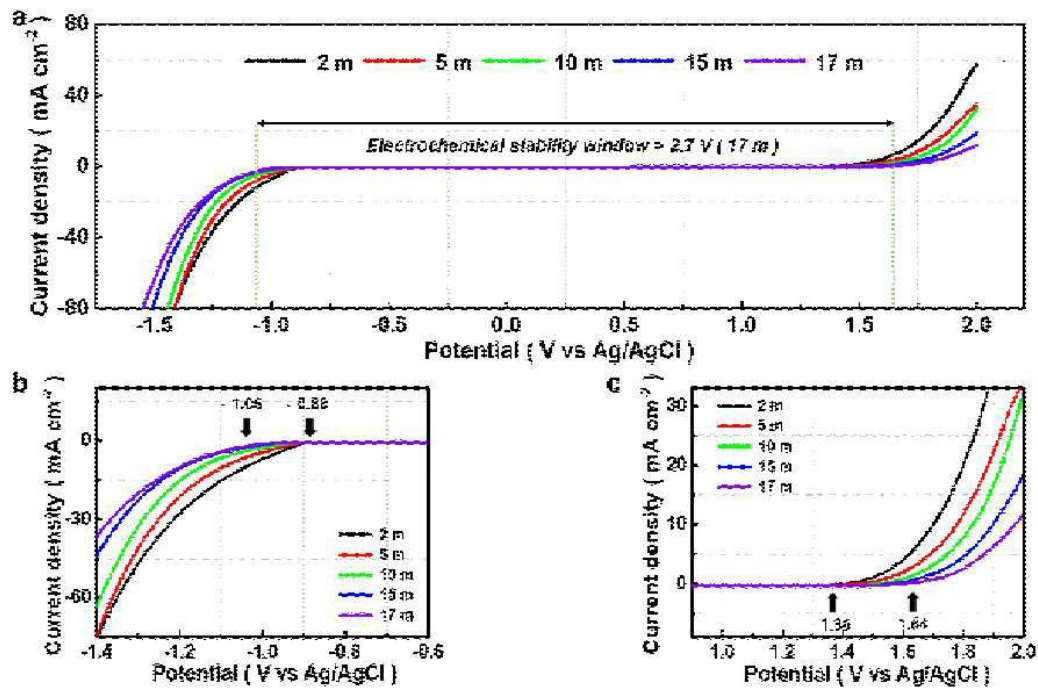
도면8



도면9



도면10



도면11

