(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0102076
(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/20 (2006.01) *A61B 5/00* (2021.01)
A61B 5/11 (2006.01) *C08K 5/3445* (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01) *G01L 1/22* (2006.01)
H01G 11/56 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01B 1/20 (2013.01)
A61B 5/11 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0191924
(22) 출원일자 2021년12월30일
심사청구일자 2021년12월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이근형
인천광역시 연수구 아트센터대로97번길 15 (송도동, 더샵 그린워크2차) 1106동 301호
조경국
경기도 부천시 범안로 220 (옥길동, 옥길호반베르디움) 114동 901호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **자가치유 신축성 이오노겔 및 이를 이용한 자가치유 신축성 전기화학 소자**

(57) 요 약

본 발명은

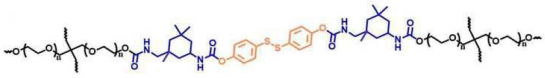
폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스로서 다이설파이드 결합으로 가교화된 고분자 매트릭스; 및

이온성 액체를 포함하며,

상기 폴리우레탄 수지는 2개 이상의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지는 폴리올 화합물과 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트의 결합에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는, 이오노겔이 개시된다.

본 발명의 일 측면에서 제공되는 이오노겔은 상온에서 자가치유 특성을 보이며, 이를 적용한 전기화학 소자도 상온에서 자가치유 특성을 보이는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A61B 5/6833 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
C08K 5/43 (2013.01)
C08L 75/08 (2013.01)
G01L 1/22 (2013.01)
H01G 11/56 (2021.01)
A61B 2562/0217 (2020.05)
A61B 2562/0261 (2013.01)
A61B 2562/12 (2013.01)

(72) 발명자
조대현
인천광역시 미추홀구 인하로105번길 8 (용현동) 501호

김민수
대구광역시 북구 칠성남로26길 11 (칠성동2가, 대구역유림노르웨이숲) 101동 901호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345319379
과제번호 2016R1D1A1B04935156
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기본연구
연구과제명 신축성 자가치유 젤타입 고분자전해질 소재 및 발광소자 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2020.05.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415163504
과제번호 20194030202340
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙(5차년도)
기 여 율 25/100
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 3148206097
과제번호 2021R1A6C101A404
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기초과학연구역량강화사업
연구과제명 핵심연구지원센터 조성 지원 과제
기 여 율 25/100
과제수행기관명 인하대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2027.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스로서 다이설파이드 결합으로 가교화된 고분자 매트릭스; 및

이온성 액체를 포함하며,

상기 폴리우레탄 수지는 2개 이상의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지는 폴리올 화합물과 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트의 결합에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는, 이오노겔.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 A-Bm으로 나타내어지는 고분자 사슬이 HO-Ar-S-S-Ar-OH로 나타내어지는 가교제로 가교된, 이오노겔:

이때, A는 3개 내지 10개의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지며,

중량평균분자량 1,000 내지 1,000,000의 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물이고;

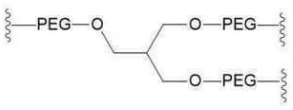
B는 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트가 상기 폴리에틸렌글리콜 가지와 결합되되, 최소한 하나의 이소시아네이트기가 존재하는 폴리이소시아네이트 유래 단위이고;

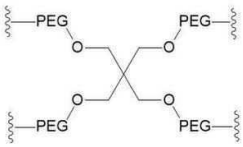
m은 이소시아네이트로 치환된 고분자 사슬로 3 내지 10의 정수이고;

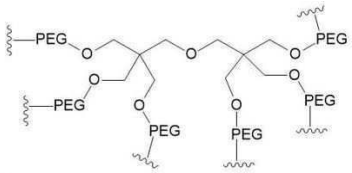
Ar은 C6-C14아릴렌이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

A는 

, 

및 

로부터 선택되는 1종이며, 이때 PEG는 상기 폴리에틸렌글리콜 가지를 나타내며;

B는 사이클로헥실렌 디이소시아네이트,

비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산, 이소포론 디이소시아네이트로부터 선택되며, 및

Ar는 페닐렌인, 이오노겔.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 가교제는 상기 폴리이소시아네이트에 대해서 0.1:1 내지 10:1 몰비율로 포함되는, 이오노겔.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 이온성 액체는 비스(플루오로설포닐)이미드, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 비스(펜타플루오로에틸술포닐)미드, 헥사플루오로포스페이트, 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 트리플레이트, 트리플로오르아세테이트, 알킬술페이트, 토실레이트, 메탄술포네이트, 할라이드 및 이들의

혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 음이온과,

1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N-메틸-N-프로필피롤리디늄, N-부틸-N-메틸피롤리디늄, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 2,3-디메틸-1-프로필이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, N-메틸-N-프로필 피페리디늄, N-부틸-N-메틸피페리디늄, 트리에틸펜틸포스포늄 및 트리에틸옥틸포스포늄, 테트라에틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 스피로비피롤리디늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 양이온을 포함하는, 이오노겔.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 이오노겔은 상온보다 낮은 유리전이온도(T_g)를 갖는 것을 특징으로 하는, 이오노겔.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 이오노겔은 상온에서 자가치유 특성을 갖는, 이오노겔.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 자가치유는 다이설파이드 결합의 가역적 복분해(metathesis)에 기인하는, 이오노겔.

청구항 9

1) 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물과 폴리이소시아네이트를 이온성 액체가 혼합된 상태에서 반응시켜 A-Bm으로 나타내지는 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 제조하는 단계; 및

2) 상기 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 HO-Ar-S-S-Ar-OH로 나타내어지는 가교제로 가교시키는 단계;를 포함하는,

제2항에 따른 이오노겔의 제조방법:

이때, 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물, 폴리이소시아네이트, A, B, Ar, m은 제2항의 정의에 따른다.

청구항 10

제9항에 있어서,

단계 1)에 있어서, 고분자 사슬을 제조하는 단계는 촉매 존재 하에서 수행되며, 상기 촉매는 디부틸주석 디라우레이트를 포함하는, 이오노겔의 제조방법.

청구항 11

제1항의 이오노겔을 포함하는 고분자 전해질.

청구항 12

제1항의 이오노겔을 포함하는 센서.

청구항 13

제1항의 이오노겔을 포함하는 슈퍼커패시터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자가치유 신축성 이오노겔 및 이를 이용한 자가치유 신축성 전기화학 소자에 관한 것으로서, 구체적으로는 폴리올 화합물과 폴리이소시아네이트를 포함하는 폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스가 다이설파이

드 결합으로 가교되고 이온성 액체를 포함하는 이오노겔에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 유연/신축성을 가진 전자 및 전기화학 장치는 디스플레이, 에너지 저장 장치, 로봇 공학 및 전자 피부 웨어러블 센서를 포함한 미래 기술에 대하여 광범위한 연구가 진행 중에 있다. 이러한 기술들이 성능 저하 없이 안정적으로 장기간 작동하기 위해서는 장치의 각 활성층이 긁힘, 절단, 큰 변형 및 연속적인 변형 주기 등의 기계적 결함을 잘 견뎌야 한다.

[0004] 물리적 및 기능적 손상을 스스로 복구하는 자가치유 소재는 앞서 언급한 문제를 해결하고 부분적 또는 완전한 장치의 고장을 방지하여 재료 및 장치 관점에서 높은 내구성, 긴 수명 및 지속 가능성을 담보한다.

[0005] 자가치유는 열, pH 변화, 빛 조사 및/또는 물과 같은 외부 자극을 적용하거나 수소결합, 금속-리간드 배위결합, 이온-쌍극자 상호 작용, 호스트-게스트를 포함한 본질적으로 가역적인 동적 상호작용을 활용하여 진행된다.

[0006] 따라서, 첨단 웨어러블 및 스트레처블 디바이스의 응용을 위한 도체, 반도체 및 절연체를 포함하는 자가치유 기능 재료의 개발이 활발하게 진행되고 있으며 관련 보고가 꾸준하게 되고 있다.

[0007] 그러나 고체 상태의 자가치유 고분자 전해질에 대한 연구는 다소 제한적이다. 따라서 외부의 자극을 가하지 않고도 물리적, 기능적 손상을 본질적으로 복구할 수 있는 비휘발성 및 변형성 고분자 전해질의 개발이 절실히 요구된다. 왜냐하면 실제의 경우 대부분은 외부 에너지가 없는 조건에서 기능 물질 및 기기가 손상되기 때문이다.

[0008] 이온성 액체에 팽윤된 고분자 네트워크로 구성된 고분자 겔 전해질(이오노겔이라고도 함)은 변형 가능한 박막 소자용 전해질 재료로 유망하다. 플렉서블 및 웨어러블 전자 소자에 자주 적용되는 전형적인 이온전도체인 하이드로겔 및 오르가노겔과는 달리 이오노겔은 높은 이온 전도도, 비정전용량, 광학적 투명도 및 큰 기계적 신축성을 유지하면서 우수한 전기 화학적 및 열적 안정성, 비휘발성 및 비가연성을 보유하고 있다.

[0009] 가역적 비공유 상호작용이 가능한 네트워크 폴리머를 사용하여 본질적으로 자가치유 가능한 이오노겔에 대한 보고가 제한적이다. 최근 폴리(비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌)(P(VDF-HFP))와 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]) 사이의 이온 쌍극자 상호작용을 활용하여 자가치유 가능한 이오노겔을 제조한 연구가 보고되었다(Adv. Mater., 29 (2017) 1605099). 또 다른 연구로는 다중 수소결합으로 연결된 미셀 네트워크를 사용하여 3시간 만에 성능을 회복할 수 있는 자가치유 이오노겔이 보고되었다(Adv. Mater., 30 (2018) 1802792).

[0010] 그러나 우수한 치유 능력과 이온 전도성과 같은 뛰어난 물리적 특성을 동시에 달성하는 자가치유 가능한 이오노겔의 실현은 여전히 표적 응용에 대한 실용성과 다양성을 촉진하기 위한 과제로 남아 있다.

[0011] 따라서 본 발명자는 동적 다이설파이드 복분해 반응을 통해 상온에서 외부 자극 없이 1시간 이내에 물리적 및 기능적 손상을 완전히 복구할 수 있는 전도성, 신축성, 자립형 및 투명 이오노겔을 개발하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 전도성이 있으며 상온에서 외부 자극없이 자가치유하는 이오노겔을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 본 발명의 일 측면에서,

[0017] 폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스로서 다이설파이드 결합으로 가교화된 고분자 매트릭스; 및

[0018] 이온성 액체를 포함하며,

[0019] 상기 폴리우레탄 수지는 2개 이상의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지는 폴리올 화합물과 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트의 결합에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는, 이오노겔을 제공한다.

[0020] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0021] 1) 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물과 폴리이소시아네이트를 이온성 액체가 혼합된 상태에서 반응시켜 A-Bm으로 나타내지는 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 제조하는 단계; 및

[0022] 2) 상기 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 HO-Ar-S-S-Ar-OH로 나타내어지는 가교제로 가교시키는 단계;를 포함하는,

[0023] 상기 이오노겔의 제조방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0025] 상기 이오노겔을 포함하는 고분자 전해질을 제공한다.

[0026] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0027] 상기 이오노겔을 포함하는 센서 제공한다.

[0028] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0029] 상기 이오노겔을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 2개 이상의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지는 폴리올 화합물과 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트의 결합을 포함하는 폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스로써, 상온에서도 자가치유의 특성을 보인다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명인 이오노겔의 구조식이다.

도 2는 각 합성 단계 및 자가치유가 가능한 이오노겔의 사진 및 과정을 보여준다.

도 3은 전구체 용액(검정색) 및 합성된 4개의 이오노겔의 FTIR 스펙트럼이다.

도 4는 400~800 nm의 가시광선 범위에서 투과율을 분석한 실시예 4의 투과 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 4를 분석한 DSC 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 4의 이온전도도(검정색) 및 영률(파란색)을 표현한 그래프이다.

도 7은 실시예 1 내지 4의 응력-변형을 표현한 그래프이다.

도 8은 25~80 ℃의 온도 범위에서 실시예 4의 이온전도도를 표현한 그래프이다.

도 9는 25~80 ℃의 온도 범위에서 실시예 4의 응력-변형을 표현한 그래프이다.

도 10은 실시예 4의 절단 및 자가치유를 보여주는 사진이다.

도 11은 비교예 1 및 실시예 4의 스크래치 시험 결과를 보여주는 광학 현미경 이미지(스크래치 직후(왼쪽) 및 1시간 후(오른쪽))이다.

도 12는 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 스크래치 시험 결과를 시간에 따라 보여주는 광학 현미경 이미지이다.

도 13은 손상된 경계면에서 동적 다이설파이드 복분해를 기반으로 하는 자가치유 메커니즘을 표시하는 도식이다.

도 14는 25℃에서 HPDS, [EMI][TFSI] 및 자가치유 시간에 따른 이오노겔을 분석한 FTIR 데이터이다.

도 15는 S-N-S 스트레칭 피크와 S-S 스트레칭 피크의 상대적인 IR 세기(빨간색 막대) 및 CF_3 밴딩과 S-N-S 피크의 상대적인 IR 세기(파란색 막대)를 표현한 그래프이다.

도 16은 비교예 2 및 3은 표면의 물리적 손상이 복구되지 않음을 보여주는 이미지이다.

도 17은 자가치유 시간에 따른 실시예 4의 응력-변형을 표현한 그래프이다.

도 18은 실시예 1 내지 4의 자가치유 시간에 따른 골절 변형 회복력을 표현한 그래프이다.

도 19는 실시예 4 및 자가치유된 실시예 4가 100% 변형에서 응력-변형을 10회 실시한 그래프이다.

도 20은 실시예 4와 비교하여 이전에 보고된 다른 자가치유 이오노겔에 대한 이온전도도 및 자가치유 시간 값의 문헌 값을 보여주는 그래프이다.

도 21은 실시예 4 스트레인 센서에서 신장(앞으로, 검은색) 및 압축(뒤로, 빨간색) 시 얻은 상대 저항을 보여주는 그래프이다.

도 22는 10~100 % 범위의 다양한 변형 주기에서 성능을 평가한 그래프이다.

도 23은 기존의 이오노겔, 진공 상태에서 일주일동안 보관 및 공기 중에서 6개월 보관한 상태의 이오노겔을 이용한 스트레인 센서의 상대 저항을 보여주는 그래프이다.

도 24는 손상되지 않은 센서와 비교하여 이오노겔이 완전히 반으로 절단되고 3회 자가치유된 후 100% 변형에서 상대 저항을 보여주는 그래프이다.

도 25는 반복적인 사람의 움직임을 실시간으로 감지하기 위하여 손가락에 부착된 손상되지 않은 이오노겔 센서와 및 자가치유된 이오노겔 센서의 손가락 움직임에 따른 상대 저항을 보여주는 그래프이다.

도 26은 이오노겔을 사용하여 제작한 고체 슈퍼커패시터(SC)의 개략도이다.

도 27은 20, 50, 100 및 200 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 분석한 CV 그래프이다.

도 28은 0.4, 0.6, 0.8 및 1 mA/cm^2의 다양한 전류 밀도에서 분석한 GCD 그래프이다.

도 29는 0.4-3 mA/cm^2의 다양한 전류 밀도에서 실시예 4를 사용한 SC의 면적 정전 용량 유지를 표현하는 그래프이다.

도 30은 이전에 보고된 자가치유 가능한 층을 가지고 있는 다른 SC와 실시예 4를 사용한 SC의 성능을 비교한 그래프이다.

도 31은 손상되지 않은 SC와 비교하여 20, 40, 60, 80%의 서로 다른 인장 변형과 자가치유 SC에서 얻은 CV 곡선을 표현하는 그래프이다.

도 32는 1mA/cm^2의 전류밀도로 80% 변형률에서 3000회 반복된 인장 사이클에서 신축성 SC에 대한 정전 용량 유지를 표현하는 그래프이다.

도 33은 자가치유 SC를 사용하여 녹색 LED의 작동을 보여주는 사진이다.

도 34는 자가치유 이오노겔의 합성과정을 보여준다.

도 35는 10kHz~100kHz의 주파수 범위에서 금속/이오노겔/금속 커패시터에서 수집된 Z'대 주파수 곡선을 보여준다.

도 36a는 실시예 1의 자가치유 시간에 따른 응력-변형 곡선이다.

도 36b는 실시예 2의 자가치유 시간에 따른 응력-변형 곡선이다.

도 36c는 실시예 3의 자가치유 시간에 따른 응력-변형 곡선이다.

도 37a는 실시예 1 내지 4의 자가치유 시간에 따른 인장 강도 회복을 보여주는 곡선이다.

도 37b는 실시예 1 내지 4의 자가치유 시간에 따른 인성 회복을 보여주는 곡선이다.

도 38은 50,000초 동안 100% 변형 및 반복적인 변형 주기에서 실시예 4를 사용한 센서에서 수집된 상대 저항 데이터이다.

도 39는 실시예 4 기반 센서를 10분 동안 40, 60, 80 ℃ 온도에서 가열한 후 상대 저항을 분석한 데이터이다.

도 40은 실시예 4(손상 전/후)로 구성된 센서를 발목에 부착 후 상대 저항의 변화를 분석한 데이터이다.

도 41은 2000 주기 동안 1 mA/cm^2의 전류밀도에서 실시예 4로 제작한 슈퍼커패시터의 안정성을 분석한 데이터이다.

도 42는 1 mA/cm^2의 전류밀도에서 25, 40, 60 및 80 ℃의 온도에서 실시예 4로 제작된 SC에서 얻은 GCD 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 여러 변경을 가할 수 있으며 이에 따라 다양한 실시예가 나올 수 있는 바, 특정 실시예를 하단에 제시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0035] 또한, 특별히 정의가 되지 않은 본 명세서의 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 지식을 가진 자 모두에게 이해가 가능한 의미로 사용할 수 있을 것이다.

[0036] 그러나 본 발명은 하단에 기술될 특정한 실시예에만 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 다른 균등물과 변경예들이 있을 수 있으며, 본 명세서에서 제시하는 실시예는 가장 바람직한 실시예일뿐이다.

[0038] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0039] 본 발명의 일 측면에서

[0040] 폴리우레탄 수지 기반의 고분자 매트릭스로서 다이설파이드 결합으로 가교화된 고분자 매트릭스; 및

[0041] 이온성 액체를 포함하며,

[0042] 상기 폴리우레탄 수지는 2개 이상의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지는 폴리올 화합물과 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트의 결합에 의해서 형성되는 것을 특징으로 하는, 이오노겔을 제공한다.

[0043] 본 발명에 있어서 "가교"는 폴리우레탄 수지와 폴리우레탄 수지를 연결하는 것을 의미하며, 상기 연결은 상기 폴리우레탄 수지 말단의 이소시아네이트 그룹과 다이설파이드 결합을 포함하고 있는 화합물의 하이드록시기가 결합하여 연결하는 것을 의미한다.

[0044] 상기 고분자 매트릭스는 A-Bm으로 나타내어지는 고분자 사슬이 HO-Ar-S-S-Ar-OH로 나타내어지는 가교제로 가교된 것이고,

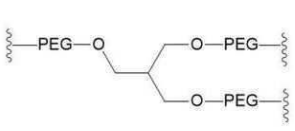
[0045] 이때, A는 3개 내지 10개의 폴리에틸렌글리콜 가지를 가지며,

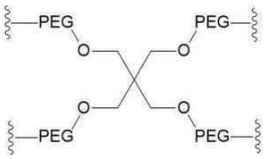
[0046] 중량평균분자량 1,000 내지 1,000,000의 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물이고;

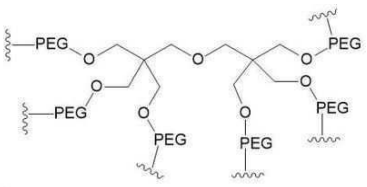
[0047] B는 사이클로알킬렌을 포함하는 폴리이소시아네이트가 상기 폴리에틸렌글리콜 가지와 결합되되, 최소한 하나의 이소시아네이트기가 존재하는 폴리이소시아네이트 유래 단위이고;

[0048] m은 이소시아네이트로 치환된 고분자 사슬로 3 내지 10의 정수이고;

[0049] Ar은 C6-C14아릴렌일 수 있다.

[0050] 상기 A는 

, 

및 

로부터 선

택되는 1종일 수 있으며,

[0051] 이때, PEG는 상기 폴리에틸렌글리콜 가지를 나타내며;

[0052] B는 사이클로헥실렌 디이소시아네이트, 비스(이소시아나토메틸)사이클헥산, 이소포론 디이소시아네이트로부터 선택되며, 및

[0053] Ar은 페닐렌일 수 있다.

[0054] 상기 가교제는 상기 폴리이소시아네이트에 대해서 0.1:1 내지 10:1 몰비율로 포함될 수 있다.

[0055] 상기 가교제에 대한 폴리이소시아네이트의 몰비율이 10을 초과하면 첨가한 가교제가 PEG 말단이 아닌 용액상에 존재하는 이소시아네이트와 반응하여 적절한 가교가 이루어지지 않는 문제점이 있고, 반면 0.1 미만으로 되면 PEG 말단이 이소시아네이트로 치환되지 않아 우레탄 반응을 통한 가교가 이루어지지 않은 문제점이 있을 수 있다.

[0056] 상기 이온성 액체는 비스(플루오로설포닐)이미드, 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 비스(펜타플루오로에틸술포닐)이미드, 헥사플루오로포스페이트, 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 트리플레이트, 트리플로오르아세테이트, 알킬술페이트, 토실레이트, 메탄술포네이트, 할라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 음이온과,

[0057] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄, N-에틸-N-메틸피롤리디늄, N-메틸-N-프로필피롤리디늄, N-부틸-N-메틸피롤리디늄, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 2,3-디메틸-1-프로필이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, N-메틸-N-프로필 피페리디늄, N-부틸-N-메틸피페리디늄, 트리에틸펜틸포스포늄 및 트리에틸옥틸포스포늄, 테트라에틸암모늄, 트리에틸메틸암모늄, 스피로비피롤리디늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 양이온을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0058] 상기 이오노겔은 상온보다 낮은 유리전이온도(T_g)를 가질 수 있고, 바람직하게 -80℃ 내지 -50℃의 유리전이온도를 가질 수 있다.

[0059] 상기 유리전이온도는 고분자 내의 분자들이 온도에 의해 활성을 가지며 움직이기 시작하는 시점의 온도이다.

[0061] 상기 이오노겔은 상온에서 자가치유 특성을 가질 수 있다.

[0062] 상기 자가치유는 다이설파이드 결합의 가역적 복분해(metathesis)에 기인한 것 일 수 있다.

[0063] 상기 상온은 20 ℃ 내지 25 ℃일 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0065] 1) 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물과 폴리이소시아네이트를 이온성 액체가 혼합된 상태에서 반응시켜 A-Bm으로 나타내지는 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 제조하는 단계; 및

[0066] 2) 상기 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 HO-Ar-S-S-Ar-OH로 나타내어지는 가교제로 가교시키는 단계;를 포함하는,

[0067] 상기 이오노겔의 제조방법을 제공한다.

[0068] 이때, 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물, 폴리이소시아네이트, A, B, Ar, m은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0069] 상기 방법에 있어서,

[0070] 상기 A-Bm으로 나타내지는 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 제조하는 단계 1은 폴리에틸렌글리콜 고분자 화합물, 폴리이소시아네이트, 이온성 액체를 가열하면서 비활성기체 분위기에서 혼합하는 단계 및 혼합된 용액에 촉매를 투입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 가열 온도는 30 ℃ 내지 50 ℃일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0072] 상기 비활성기체는 아르곤, 헬륨 및 질소일 수 있으나, 일례로 질소 일 수 있다.

[0073] 상기 단계 1)에 있어서, 고분자 사슬을 제조하는 단계는 촉매 존재하에서 수행되며, 상기 촉매는 디부틸주석 디라우레이트일 수 있다.

[0074] 상기 방법에 있어서,

[0075] 상기 이온성 액체가 혼합된 고분자 사슬을 상기 가교제로 제조하는 단계 2)는

[0076] 가교제를 단계 1에서 제조된 상기 혼합 용액에 추가하는 단계 및 생성된 용액을 몰드에 담고 건조시키는 단계를 포함한다.

[0077] 상기 몰드의 크기, 형태 또는 재료에는 제한되지 않으며, 일례로 폴리디메틸실록산을 사용할 수 있다.

[0078] 상기 건조시키는 단계는 이미 알려진 공지 기술을 이용하여 수행할 수 있으며, 본 발명에서는 핫플레이트 및 진공오븐을 사용하여 수행하였다.

[0079] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0080] 상기 이오노겔을 포함하는 고분자 전해질을 제공할 수 있다.

[0081] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0082] 상기 이오노겔을 포함하는 센서를 제공할 수 있다.

[0083] 본 발명의 다른 일 측면에서,

[0084] 상기 이오노겔을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공할 수 있다.

[0085] <실시예>

[0086] 평균 분자량이 20,000 g/mol인 4-암-폴리에틸렌 글리콜(4-arm-polyethylene glycol, 4-arm-PEG)는 어드벤스드 바이오케미컬(advanced biochemicals(미국))에서 구입했다. 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate, HDI), 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (methylene diphenyl diisocyanate, MDI), 비스(4-하이드록시페닐) 디설파이드(bis(4-hydroxyphenyl) disulfide, HPDS), 및 디부틸주석 디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTDL)은 도쿄 화학 산업(TCI, 일본)에서 구매하였다. 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [EMI][TFSI]) 및 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF, 무수)는 머크(merck, 독일)에서 구매하였다. 다우코닝의 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane, PDMS)은 몰드(mold)로 사용되었다. 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS, PH1000)는 헤레우스에서 구매하였다. 폴리(비닐리덴 플루오라이트-코-헥사플루오로프로필렌)(P(VDF-HFP), Mn=130 kg/mol), 로다민 B(rhodamine B) 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF)는 시그마 알드리치에서 구매하였다.

[0087] 자가치유 이오노겔을 합성하기 위하여, 4-암-PEG (1 g, 0.05 mmol)는 남아있는 물을 제거하기 위하여 3 시간 동안 120 ℃ 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 4-암-PEG을 포함하고 있는 플라스크에 THF(4 ml)와 [EMI][TFSI] 2.33 g을 추가 후, 혼합물을 40 ℃, 질소분위기에서 용액이 투명해질 때까지 혼합하였다. IPDI의 바람직한 양과 DBTDL 촉매를 THF 1 ml에 녹이고 반응기에 넣은 후 10분간 혼합하였다. IPDI 양의 경우, 실시예 1은 0.15 mmol, 실시예 2는 0.2 mmol, 실시예 3은 0.25 mmol 및 실시예 4는 0.3 mmol을 넣었다. HPDS의 바람직한 양을 THF 1 ml에 넣었으며, 해당 용액은 반응기에 추가하였다. HPDS 바람직한 양의 경우, 실시예 1은 0.05 mmol, 실시예 2는 0.1 mmol, 실시예 3은 0.15 mmol 및 실시예 4는 0.2 mmol을 넣었다. IPDI 및 HPDS의 양은 네트워크 가닥에 대한 다이설파이드 단위 수의 비율을 제어하기 위하여 변경하였다. 생성된 용액을 PDMS 몰드에 붓고 40 ℃에서 12시간, 60℃에서 6시간 핫플레이트에 두었다. 최종적으로 샘플을 12시간 60℃ 진공오븐에 두었다. [EMI][TFSI] 및 4-암-PEG는 7:3 중량비로 고정하였으며, IPDI 내의 NCO 그룹 및 4-암-PEG 및 HPDS 내의 OH 그룹 간의 몰비는 모든 샘플에 대하여 1:1로 고정하였다.

[0088] 생성된 이오노겔의 분자식 구조는 도 1에서 확인할 수 있으며, 도 2 및 도 34에서 이오노겔의 합성 과정을 확인할 수 있다.

표 1

[0089]

	IPDI의 양 (mmol)	HPDS의 양 (mmol)
실시예 1	0.15	.05
실시예 2	0.2	0.1
실시예 3	0.25	0.15

실시예 4	0.3	0.2

[0090] <비교예 1>

[0091] 실시예와 동일하게 진행하되 IPDI의 양은 0.2 mmol을 넣고 HPDS는 무첨가하여 이오노겔을 제조하였다.

[0092] <비교예 2>

[0093] 실시예와 동일하게 진행하되 IPDI 대신 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)를 사용하여 이오노겔을 제조하였다.

[0094] <비교예 3>

[0095] 실시예와 동일하게 진행하되 IPDI 대신 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI)를 사용하여 이오노겔을 제조하였다.

[0097] <실험예 1> 자가치유 가능한 이오노겔의 물질 특성화

[0098] 인성은 응력-변형률 곡선 아래의 면적을 통합하여 계산하였다.

[0099] 자가치유 시험을 위해 이오노겔 시료를 면도날로 사용하여 두조각으로 절단하고 절단된 시편을 25 ℃에서 10분, 30분 및 1시간 동안 물리적으로 붙인 후, UTM 인장 시험을 진행하였다. 자가치유 효율을 결정하기 위해 치유 전후의 변형률, 인장 강도 및 인성을 조사하였다.

[0101] 실험예 1-1: FT-IR 분석

[0102] Bruker VERTEX 80V를 사용하여 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 얻었다. 도 3에서 볼 수 있듯이 이소시아네이트(-N=C=O)피크는 2260 cm^{-1}에서 보였으며, HPDS의 하이드록실기와 반응 후 상기 피크가 완전히 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 동시에 우레탄 결합인 C=O 스트레칭과 N-H 스트레칭 밴드의 피크가 1740 cm^{-1} 및 3325 cm^{-1}에서 나타났으며, 그 결과 이소시아네이트가 완전히 우레탄 결합으로 전환되어 네트워크 결합이 생성되었음을 확인하였다(도 3).

[0104] 실험예 1-2: 투과도 분석

[0105] Olympus BX51 현미경을 사용하여 광학 현미경 이미지를 얻었다. Lambda 25 UV/vis spectrometer (파킨엘머)를 사용하여 투과 스펙트럼을 얻었으며, 그 결과를 도 4에서 확인할 수 있다.

[0106] 실시예 4는 전 파장의 빛을 투과하였으며, 500 nm에서 95%의 투과도를, 700 nm에서 99%의 투과도를 보였다. 이로 인하여 폴리머 네트워크와 이온성 액체로 제조된 이오노겔의 우수한 상용성을 보이는 것을 확인하였다,

[0108] 실험예 1-3: 시차 주사 열량 측정

[0109] 시차 주사 열량 측정(DSC) 데이터는 10 ℃/min 스캔 속도로 -100에서 50℃의 온도 범위에서 파킨엘머 DSC 8000 열량계의 두번째 가열 스캔에 의하여 얻었다.

[0110] 실시예 4를 사용하여 시차 주사 열량 측정을 분석하였으며, 이로 인하여 -64 ℃의 T_g값을 보였으며, 이로 인하여 이오노겔이 상온에서 자가치유될 수 있도록 충분한 사슬 이동성이 허용되는 것을 확인할 수 있었다(도 5).

[0112] 실험예 1-4: 이온 전도도 및 영률 분석

[0113] 네트워크 가닥 당 다이설파이드 비율에 따른 이오노겔의 이온 전도도 및 영률(E)에 대하여 분석하였다. 이온 전도도는 포텐시오스탯을 사용하여 SUS/ionogel/SUS로 구성된 ionogel capacitor를 사용하여 도 35처럼 이온 전도도를 측정하였다. 이온 전도도(σ_{ion})는 $\sigma_{ion} = L/A(Z'-R)$로 계산되며, 여기서 L은 이오노겔의 두께이며, A는 전극과 이오노겔 사이의 접촉 면적이고, Z'는 10^5 Hz의 진동수에서 실수부 임피던스이며, R은 커패시터의 리드 저

항이다.

[0114] 영률은 탄성 변형이 발생하는 변형률 곡선의 기울기 값을 추출하였다.

[0115] 따라서 이온 전도도는 평균 1.65 mS/cm^{-1}을 보였으며, 영률은 평균 E=118 kPa 값을 보여 다이설파이드의 비율에 따라 큰 변동이 없음을 확인하였고, 이는 다이설파이드 단위의 추가는 폴리머 네트워크의 이온 운동이나 탄성값에 영향을 미치지 않았음을 확인하였다(도 6).

[0117] 실험예 1-5-1: 인장 강도 분석

[0118] 인장 시험은 만능 시험기(UTM, YEONJIN S-TECH)를 사용하여 12 mm/min의 확장 속도로 직사각형 스트립 이오노겔에 대해 수행하였다.

[0119] 모든 이오노겔은 매우 신축성이 있으며, 실시예 4의 경우, 약 600 % 늘어나며, 약 145 kPa의 인장 강도를 갖는 것을 확인하였다(도 7).

[0121] 실험예 1-5-2: 온도에 따른 이온전도도 및 인장 강도 분석

[0122] 이오노겔의 온도에 따른 이온전도도 및 인장 강도의 변화를 분석하였다. 실시예 4를 사용하여 분석하였으며, 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하고, 80 ℃에서 매우 높은 값인 6.3 mS/cm의 값을 보였다(도 8 및 도 9).

[0124] 실험예 1-6: 이오노겔의 자가치유 실험

[0125] 도 10은 실시예 4의 자가치유하는 모습을 보인 사진이다. 구체적으로 4개의 이오노겔의 블록을 25 ℃에서 1시간 동안 물리적으로 하나의 스트랩처럼 붙힌 후, 분리된 이오노겔 블록들이 자가치유 후 하나의 이오노겔이 되어 우수한 신축성을 보이는 것을 확인하였다. 자가치유하는 이오노겔의 블록은 투명하고 무색으로, 두개의 이오노겔 블록에 로다민 B 염료를 추가하여 자가치유하는 과정을 시각적으로 확인하였다.

[0126] 또한, 실시예 4의 자가치유 과정을 광학 현미경으로 확인하였으며, 면도날로 긁은 후와 25 ℃, 1시간 후 스크래치가 완벽하게 사라진 것을 비교하여 자가치유된 모습을 확인할 수 있었다. 반면에 비교예 1의 경우, 동일한 조건에서 치유되지 않은 것을 확인할 수 있었다(도 11). 도 12에서는 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 자가치유되는 모습을 확인할 수 있었으며, 실시예 1의 경우, 스크레치에 대하여 상당한 치유를 보이지 않았지만 실시예 2의 경우, 손상된 부분이 회복되어 희미한 선이 남은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 3 및 4의 경우 1시간 안에 완벽하게 회복된 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 또한 비교예 2 및 3의 경우, 스크래치가 생성된 후 자가치유가 되지 않았음을 확인할 수 있었다(도 16). HPDS를 사용할 경우, IPDI의 비대칭 구조때문에 패킹된 구조를 형성하지 않아 폴리머 사슬이 활성 복분해 및 자가치유를 위해 분자가 이동할 수 있는 충분한 자유도를 제공한다. 반면에 비교예 2 및 3에 사용했던 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 또는 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MPI)와 같이 선형 지방족 또는 평면/대형 디이소시아네이트를 사용하게 되면, 생성된 이오노겔이 불투명하고 자가치유가 진행되지 않음을 확인할 수 있었으며, 세그먼트 패킹으로 인해 치유 세그먼트의 이동성이 상당히 제한되었음을 알려준다.

[0129] 실험예 1-7: 이오노겔의 자가치유 메커니즘 분석

[0130] 도 13에서는 다이설파이드 결합의 가역적 복분해(metathesis)를 통해 이오노겔의 자가치유 메커니즘을 보여준다. 외력에 의해 갈라진 이오노겔을 단순하게 접촉하게 되면 폴리머 네트워크의 다이설파이드 결합이 해리되어 인접한 다이설파이드 결합에 라디칼을 전달할 수 있는 두개의 황 라디칼이 생성되며, 두 라디칼의 재결합으로 자가치유가 진행된다.

[0131] 자가치유 메커니즘을 분석하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였다. FT-IR 분석 결과 상대적으로 다이설파이드 S-S 스트레칭(511 cm^{-1}) 대 S-N-S 스트레칭(613 cm^{-1})의 세기가 자가치유 시간이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수

있었으며, 25 ℃에서 1시간 후, 손상되지 않았던 이오노겔의 세기와 유사한 세기를 보였다(빨간색 막대). 반면에 CF_3 밴딩(569 cm^{-1}) 대 S-N-S 스트레칭 (613 cm^{-1})은 거의 일정한 값(파란색 막대)를 보였다. S-S 세기의 변화는 상대적으로 작았으며, 그 이유는 S-S와 CF_3 피크가 겹치기 때문이다.

[0133] 실험예 1-8: 이오노겔의 자가치유 능력 정량 분석

[0134] 자가치유 능력을 정량적으로 분석하기 위하여 실시예 4를 만능 시험기(UTM)로 분석하였다. 인장 시험은 면도날을 이용하여 반으로 절단하고 절단된 시료들을 물리적으로 접촉한 후, 10분, 30분 및 1시간 동안 자가치유를 진행하였다.

[0135] 그 결과인 도 17은 치유기간 동안의 기존 및 자가치유된 실시예 4의 인력-변형률 곡선을 나타내며, 스트레칭 전/후의 UTM 위에 올려진 이미지를 그래프 안에 보여준다.

[0136] 손상이 되지 않은 이오노겔은 145 kPa 및 600 %의 스트레인(strain)을 보여 매우 신축성이 있음을 확인하였으며, 25 ℃에서 1시간 후, 자가치유된 실시예 4와 손상되기 이전의 이오노겔의 분석 결과가 완벽하게 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 외부의 자극 없이 완벽하게 기계적 성능이 회복되는 것을 확인할 수 있었다.

[0137] 자가치유 효율은 기본적으로 자체 치유된 이오노겔의 골절 스트레인에 의해 정의되었으며, 이는 손상되지 않은 기존의 이오노겔의 골절 스트레인과 자가치유된 이오노겔의 골절 스트레인의 비율에 따라 나타난다. 자가치유 효율은 가닥 당 다이설파이드 단위의 양이 증가함에 따라 증가하였다(도 18, 도 36a 내지 도 36c).

[0138] 실시예 3 및 4는 1시간 안에 완전한 치유를 보였으며, 반면에 실시예 1 및 2는 각각 약 60% 및 80%의 효율의 치유를 보였다.

[0139] 자가치유하는 10분 동안 실시예 4는 374%의 신축성 및 약 55% 효율을 보이며, 우수한 자가치유 효능을 가졌으며, 반면에 다른 시료들은 약 30%의 자가치유 회복력을 보였으며, 실시예 1 내지 실시예 4가 인장 및 인성에서도 동일한 경향성을 보였다. (도 18, 도 37a 및 도 37b)

[0140] 또한, 실시예 4의 경우, 완벽하게 자가치유가 되며, 여러 반복 시험에도 100%로 회복되는 것을 확인할 수 있었다(도 19).

[0141] 이러한 결과는 현재 보고된 다른 소재들에 비해 빠른 자가치유 회복 시간 및 높은 이온 전도도를 보이는 것을 알 수 있었다(도 20).

[0143] <실험예 2> 스트레인 센서 제작 및 특성화

[0144] 자가치유 및 신축성 스트레인 센서는 직사각형 이오노겔 샘플의 각 끝에 PEDOT:PSS 전극을 부착하여 제작되었다. VersaSTAT3 포텐시오스텟 및 Sciencetown SM1-0810-3S 사이클 기계를 사용하여 자가치유형 이온 센서의 감지 특성을 조사하였다. 센서의 게이지 계수는 (GF, $(\triangle R/R_0)\varepsilon^{-1}$)에 의하여 계산되었으며, 여기서 ε는 인장 변형률이다. 이오노겔 센서는 충분한 정보에 입각한 동의 하에 실험에 참여하는 지원자의 손가락과 발목에 부착하였다.

[0145] 제조된 신축성이 있는 이온성 센서(ionic sensor)로부터의 상대저항($\triangle R/R_0$)을 측정하였다. $\triangle R/R_0$는 스트레인이 늘어나거나(정방향) 압축(역방향)됨에 따라 증가하거나 감소하였으며, 무시할 수 있는 히스테리시스를 가지며, 이는 제작된 이오노겔 센서가 기계적인 변형을 전기적 신호로 적절하게 전환하는 것은 보여준다.

[0146] 센서의 GF는 100% 스트레인에서 2.14로 높은 값을 가졌으며, 3을 갖는 이상적인 고무와 가까운 것을 확인하였다(도 21). 또한 50,000초동안 100% 변형의 반복적인 스트레인 주기에서 높은 안정성을 보였다(도 38).

[0147] 이오노겔 센서가 다양한 기계적 변형을 안정적으로 감지할 수 있음을 확인하였다(도 22).

[0148] 또한, 이오노겔 센서는 우수한 안정성을 보였으며, 진공 상태에 1주일동안 저장되었거나, 공기 중에 6개월 동안 있어도 처음 상태와 유사한 성능을 보이는 것을 알 수 있었으며(도 23), 실시예 4로 제작된 센서를 온도를 올리면서 분석한 결과 상온과 동일한 성능을 보였다(도 39).

[0149] 센서 성능 또한 3번 컷팅 및 치유 과정을 통해 성능이 완전히 보존되었으며, 또한 전기적 및 기계적 특성도 열 또는 빛과 같이 외부 자극없이도 온전하게 회복되었음을 확인할 수 있었다(도 24).

[0150] 또한, 자가치유 센서는 추가적으로 신체 부위의 동적 움직임을 모니터링하기 위하여 테스트되었으며, 치유된 센서는 기존의 이오노겔 센서와 비교하여 손가락과 발목 관절의 느리고 빠른 움직임을 구별하는데 거의 동일한 전기 신호를 나타낸 것을 확인하였다(도 25 및 도 40).

[0152] <실험예 3> 슈퍼커패시터 제작 및 특성화

[0153] 탄소 전극을 준비하기 위하여, 3차원으로 상호 연결된 메조포러스 탄소(3DMC, 0.03 g), Super P(0.01 g), SWCNT (0.01 g), 및 P(VDF-HFP) (0.01 g)을 DMF에 섞은 다음, 1시간동안 바-소니케이션을 한다. 33 nm의 큰 메조포어를 가진 3DMC는 이전에 보고된 절차에 따라 제작되었다. 생성된 용액을 미리 연신된(100%) Ecofkex 기판에 드롭 캐스트하고, 120 ℃에서 3시간 동안 진공 오븐에서 건조한 다음 기판을 0% 변형률로 되돌려 신축성 있는 물결 모양의 탄소 전극을 생성하였다. 주기적 전압전류법 프로파일은 포텐시오스텟(VersaStAT3, AMETEK)을 사용하여 획득하고 정전류 충전-방전 측정은 육상 배터리 측정 시스템(WBCS3000K3, WonATech)에서 수행되었다. 소자의 면적 비정전용약(C_{areal}, F/cm^2)은 $(I \times \Delta t) / (A \times \Delta V)$로 계산되며, 여기서 Δt는 방전시간이고, A는 소자 면적이며, 에너지 밀도(E, $Wh\ cm^{-2}$)는 $0.5 \times C_{areal} \times \Delta V^2$로 계산되었다.

[0154] 슈퍼커패시터(SC)는 앞서 제조한 3D 상호 연결된 메조포러스 탄소(3DMC)를 기반으로한 두 개의 물결 모양의 하이브리드 전극으로 실시예 4를 샌드위치하여 제조되었다(도 26).

[0155] 0-3 V의 전위 범위에 걸쳐 서로 다른 스위프 속도에서 수집된 순환전압전류법 SC 데이터는 준 직사각형이었고, 특정 전류는 스위프 속도가 증가함에 따라 증가하여 적절한 용량성 에너지 저장을 지원하였다(도 27).

[0156] 다양한 전류 밀도(0.4, 0.6, 0.8 및 1 $mA\ cm^{-2}$)에서 준 삼각형 정전류 충전/방전(GCD) 곡선은 또한 이오노겔/전극 인터페이스에서 전기 이중층 기반의 non-패러데이 충전이 진행됨을 확인하여 준다.(도 28). 방전 곡선에서 계산된 면적 비 용량은 0.4 mA/cm^2의 특정 전류에서 42.6 mF/cm^2를 보였으며, 3 mA/cm^{-2}의 고전류 밀도에서 22.3 mF/cm^2로 유지되었다 (53%의 정전 용량 유지)(도 29).

[0157] 이전의 보고된 자가치유층을 사용한 SC의 경우 수용액 전해질의 낮은 전기화학적 안정성으로 작동전압이 약 1 V로 제한을 보인 반면에 제조된 SC는 3 V를 보이며, 0.053 $mWh\ cm^{-2}$의 높은 에너지 밀도를 0.4 $mA\ cm^{-2}$ 전류에서 얻을 수 있었다(도 30).

[0158] 상기 SC는 1 $mA\ cm^{-2}$의 전류 밀도에서 2000 주기 후에 87.5%의 우수한 용량 유지를 보였다(도 41).

[0159] 또한, SC의 커패시턴스는 온도가 증가함에 따라 증가했으며, 80 ℃에서 58.3 $mF\ cm^{-2}$의 높은 값을 보였다(도 42).

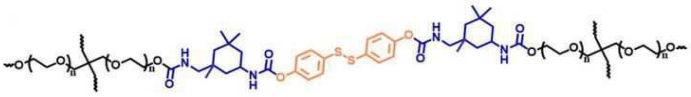
[0160] 실시예 4 이오노겔을 기반으로 한 SC는 기계적으로 튼튼하며, 20, 40, 60 및 80의 서로 다른 외부 변형률에서 모든 CV 곡선이 겹쳐졌다(도 31).

[0161] 신축성 SC는 80% 변형률에서 3000번의 반복적인 신축/풀기 주기 후에도 정전용량을 80%로 유지하여 장치의 우수한 기계적 안정성을 보여준다(도 32).

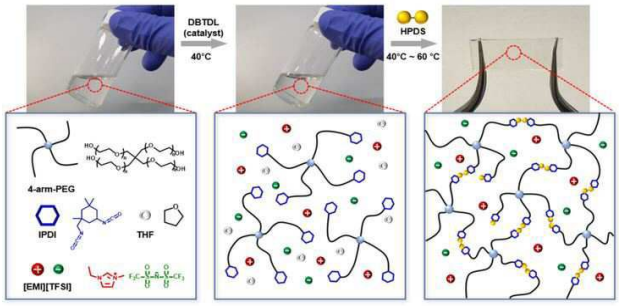
[0162] 장치가 완전히 절단에서 자가치유된 후 CV 곡선은 0-3 V의 동일한 전위 창에서 적절한 용량성 에너지 저장 성능을 명확하게 보여주었으며, 자가치유 SC가 성공적으로 LED 초록색 불을 켰음을 확인하였다(도 33).

도면

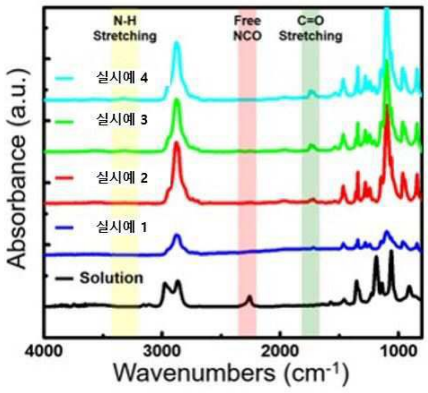
도면1



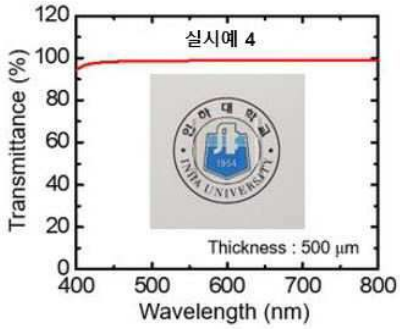
도면2



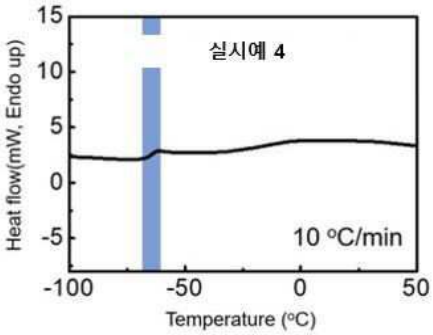
도면3



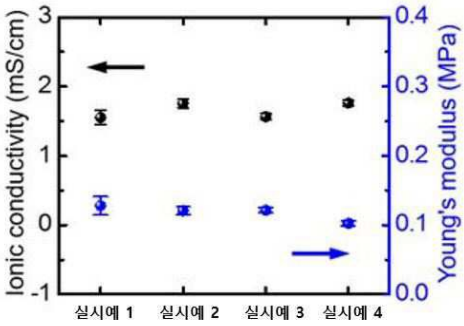
도면4



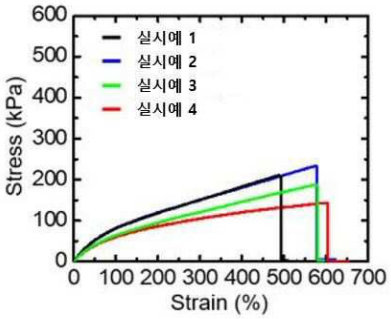
도면5



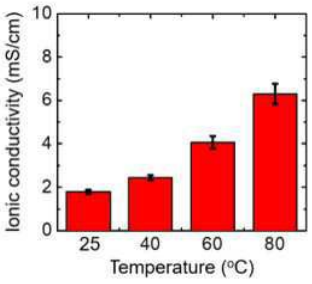
도면6



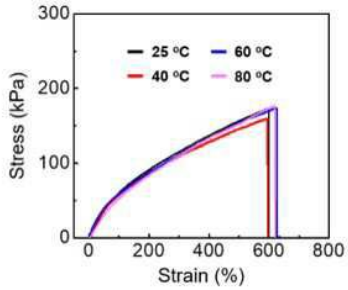
도면7



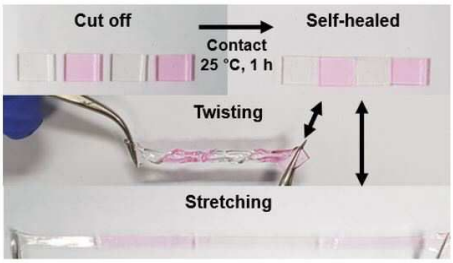
도면8



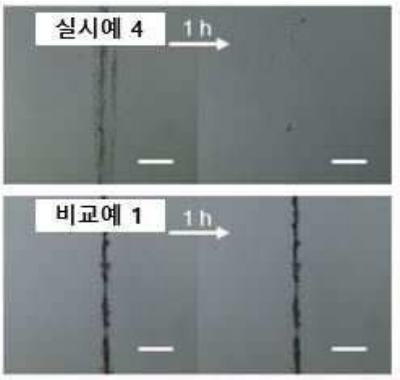
도면9



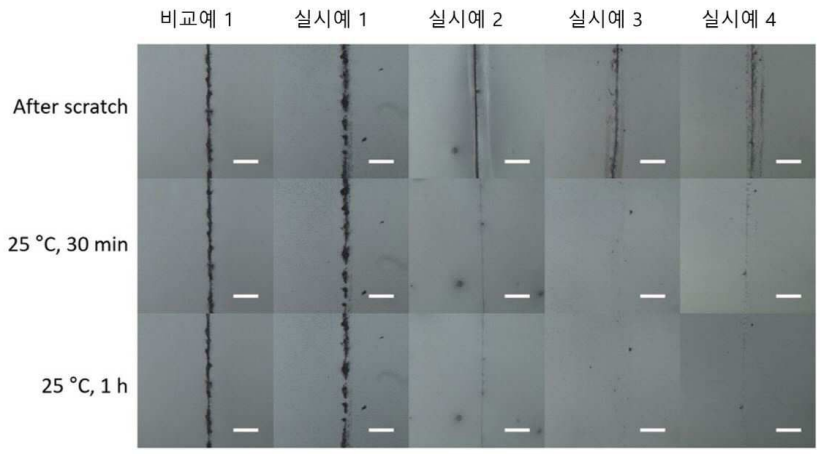
도면10



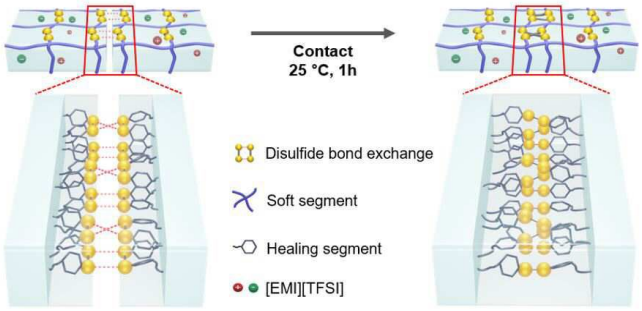
도면11



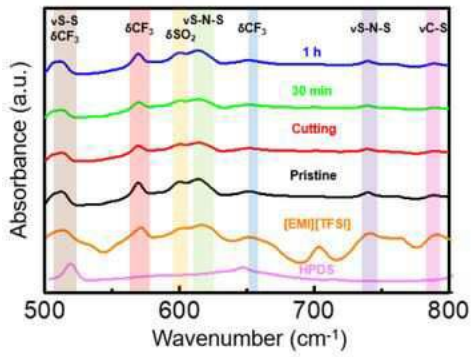
도면12



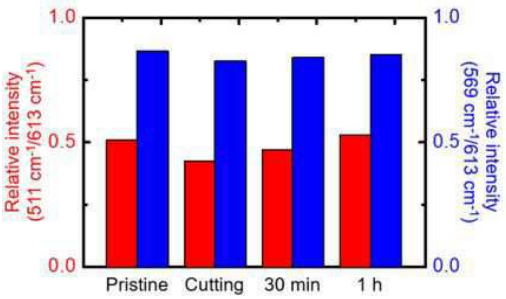
도면13



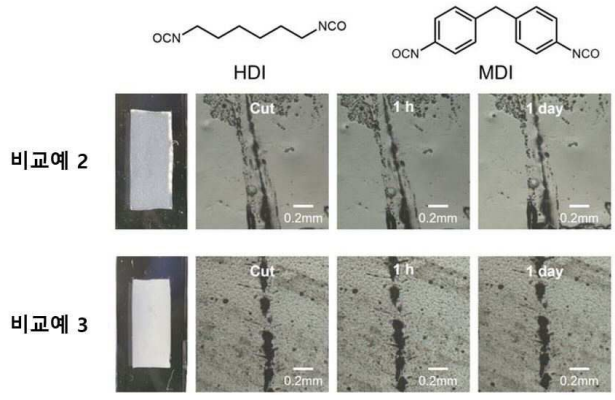
도면14



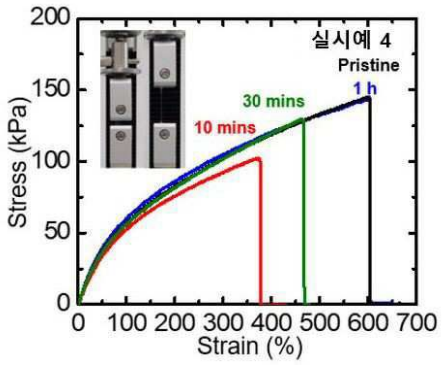
도면15



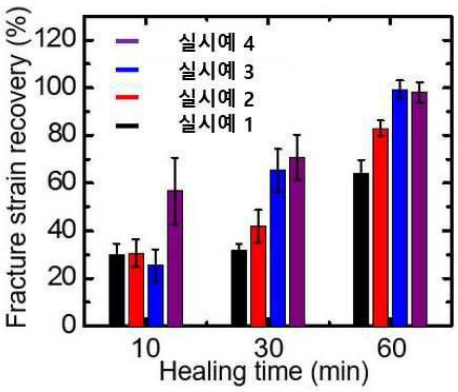
도면16



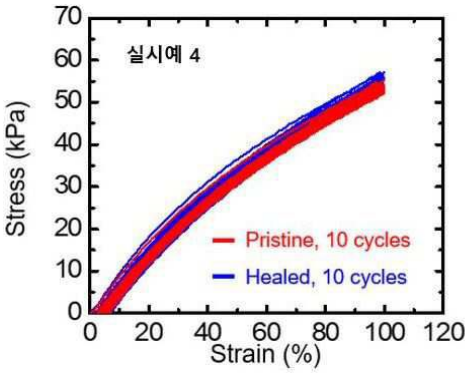
도면17



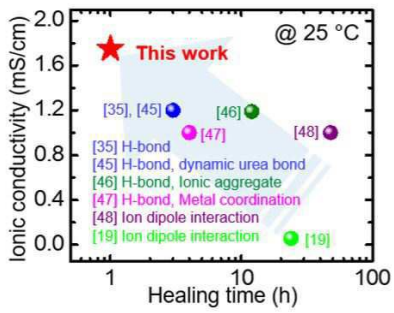
도면18



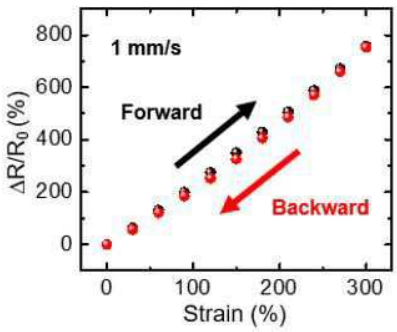
도면19



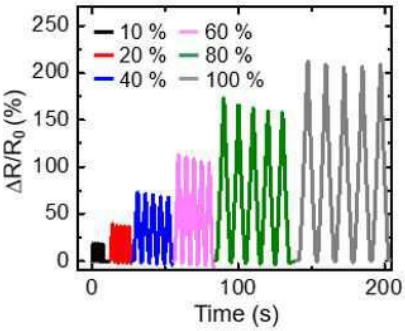
도면20



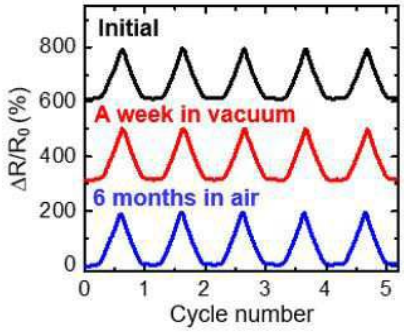
도면21



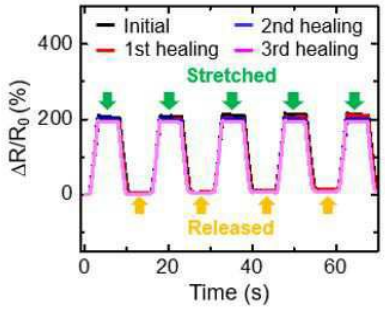
도면22



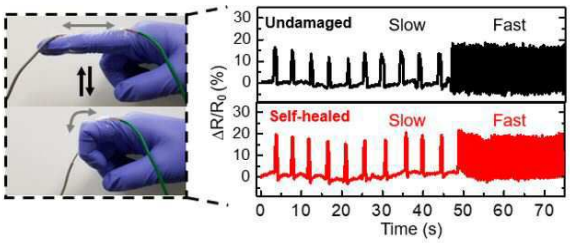
도면23



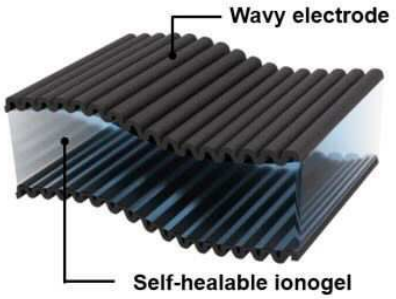
도면24



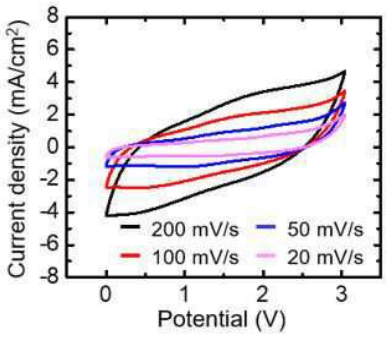
도면25



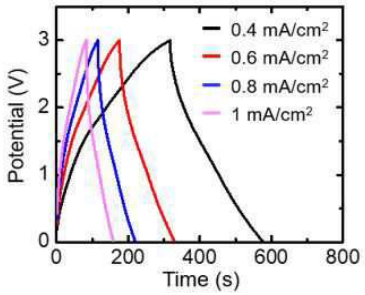
도면26



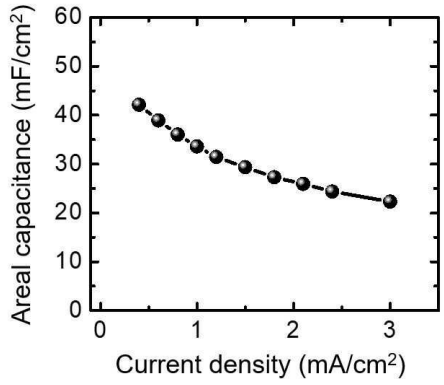
도면27



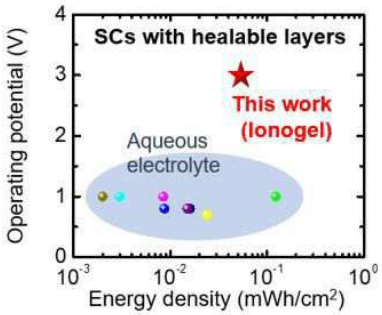
도면28



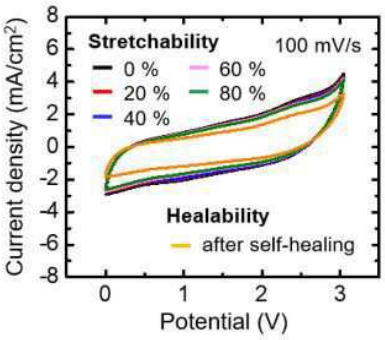
도면29



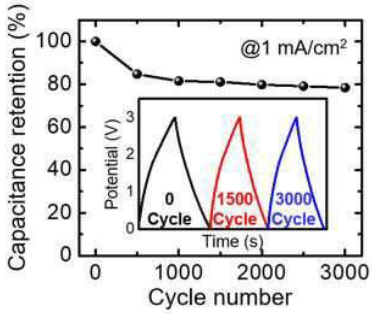
도면30



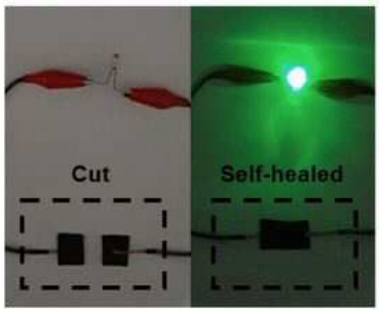
도면31



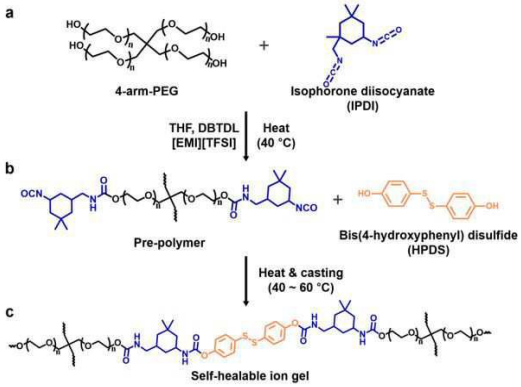
도면32



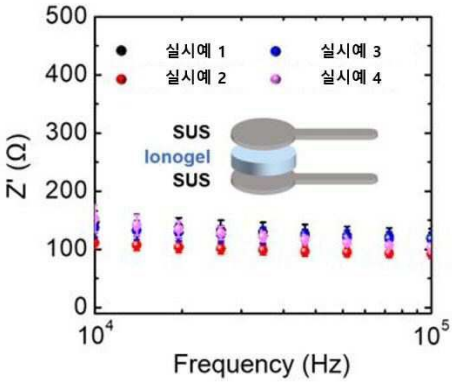
도면33



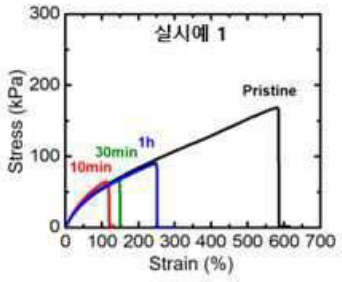
도면34



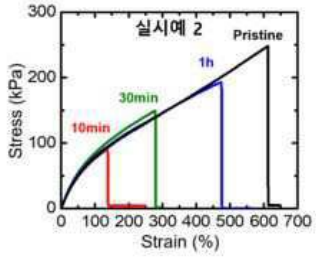
도면35



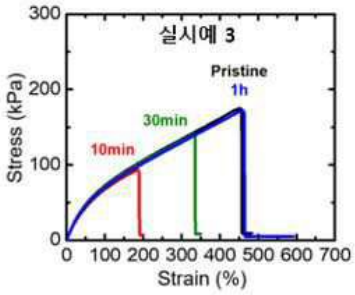
도면36a



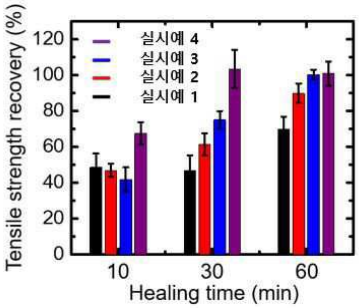
도면36b



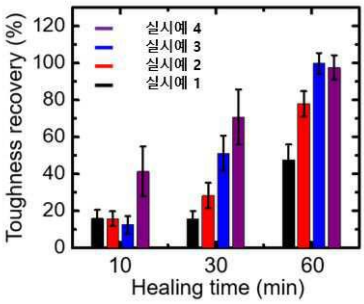
도면36c



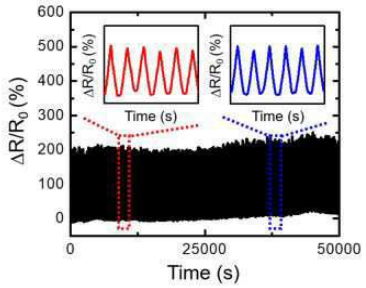
도면37a



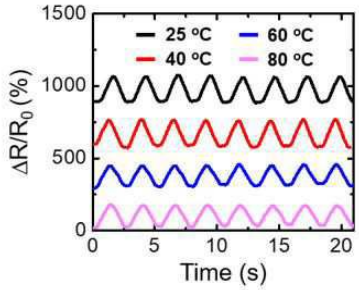
도면37b



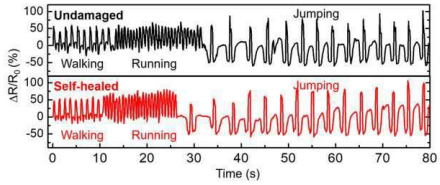
도면38



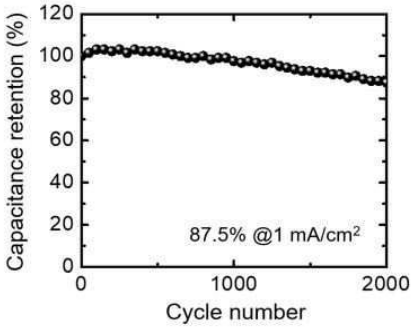
도면39



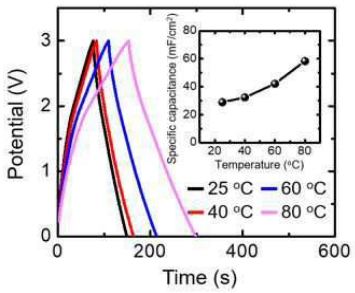
도면40



도면41



도면42


Potential (V)
Time (s)
Specific capacitance (mF/cm²)
Temperature (°C)
25 °C
60 °C
40 °C
80 °C