



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월20일

(11) 등록번호 10-2745907

(24) 등록일자 2024년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/26 (2013.01)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/40 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2023.08)

H01G 11/26 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0104268

(22) 출원일자 2023년08월09일

심사청구일자 2023년08월09일

(56) 선행기술조사문헌

인용발명 1: Ha Jeong SooK et al.,
“Temperature-tolerant flexible
supercapacitor integrated with a strain
sensor using an organohydrogel for wearable
electronics”, Chemical Engineering Journal,
Volume 450, Part 4, 1 August 2022, 138379. 1
부.*

인용발명 2: Guoqu Chen et al., “Highly
flexible and adhesive poly(vinyl
alcohol)/poly(acrylic
amide-co-2-acrylamido-2-methylpropane
sulfonic acid)/glycerin hydrogel electrolyte
for stretchable and resumab*

인용발명 3: Xinming Wu et al., “High
flexibility and large energy density
asymmetric fibered-supercapacitor based on
unique NiCo2O4@MnO2 core-shell nanobrush
arrays electrode”, Electrochimica Acta,
Volume 295, 1 November 2018, Pages 532-539.
1부.*

인용발명 4: Zi-Hang Huang et al., “Balancing
the electrical double layer capacitance and
pseudocapacitance of hetero-atom doped carbo
n”, Nanoscale, 2017.08.09., 13119-13127. 1
부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호

강하림

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 신공
학관 701호

(74) 대리인

특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 11 항

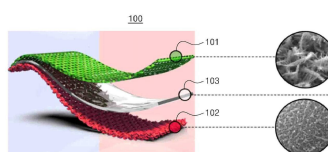
심사관 : 김기완

(54) 발명의 명칭 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔을 활용한 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 전도성을 가지는 물질을 포함하는 양극층; 상기 양극층 상에 마련되
고, 전도성을 가지는 물질을 포함하는 음극층; 상기 양극층과 상기 음극층 사이에 마련되는 전해질층을
포함하고, 상기 전해질층은 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/40 (2013.01)

H01G 11/84 (2023.08)

Y02E 60/13 (2020.08)

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 기능성유연 슈퍼커패시터 공정
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

전도성을 가지는 물질을 포함하는 양극층;

상기 양극층 상에 마련되고, 전도성을 가지는 물질을 포함하는 음극층;

상기 양극층과 상기 음극층 사이에 마련되는 전해질층을 포함하고,

상기 전해질층은 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함하고,

상기 양극층은 니켈 코발트 산화물을 포함한 나노바늘을 기반으로 하는 3차원 형상의 코어-셸 구조를 가지고,

상기 나노바늘은 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 요소가 혼합된 용액과 탄소 섬유에 기초하여 생성되고,

상기 탄소 섬유는 황산과 질산이 혼합된 용액내에서 가열됨으로써 친수성 처리가 된

슈퍼커패시터.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유기 하이드로겔은 제1 고분자 물질의 네트워크와, 상기 제1 고분자 물질과 상이한 제2 고분자 물질의 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 갖는, 슈퍼커패시터.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제2 고분자 물질은 PVA(poly(vinyl alcohol)), 아크릴 아마이드(Acryl amide(AAM)), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산(2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS)), 알파-케토글루타르산(α -Ketoglutaric acid), 및 N,N-메틸렌비스-아크릴아마이드(MBAA (N,N'-Methylenebisacrylamide)) 중에서 선택되는 적어도 1종의 물질을 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제1 고분자 물질은 Poly(AAM-co-AMPS)를 포함하는, 슈퍼커패시터.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 유기 하이드로겔은 Poly(AAM-co-AMPS) 네트워크와 PVA(poly(vinyl alcohol)) 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 갖는, 슈퍼커패시터.

청구항 6

청구항 2에 있어서,

상기 유기 하이드로 겔은 AAM(아크릴 아마이드) 물질, AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술포산) 물질 및 PVA(poly(vinyl alcohol)) 물질을 기반으로 순차적으로 원-팟 라디칼 중합 반응과 동결 해동 및 전해질 용액 침지(soaking)처리를 통해 합성되는, 슈퍼커패시터.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 양극층은 니켈코발트 산화물로 이루어진 코어와, 상기 코어에 결합된 망간 산화물로 이루어진 셸로 구성되는 코어-셸 구조를 가지며,

상기 음극층은 질소 도핑된 탄소를 포함하고 상기 음극층은 폴리피롤(Polypyrrole)을 탄소 섬유에 나노와이어로 형성한 뒤 탄소화시켜 형성되는, 슈퍼커패시터.

청구항 8

제1 전도성 물질을 사용하여 양극층을 형성하는 단계;

상기 양극층 상에 전해질층을 형성하는 단계; 및

제2 전도성 물질을 사용하여 상기 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 전해질층을 형성하는 단계는 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함하는 전해질층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 양극층을 형성하는 단계는:

황산과 질산이 혼합된 산에서 탄소 섬유를 가열하여 상기 탄소 섬유의 표면을 친수성 처리하는 단계;

질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 요소가 혼합된 용액에 친수성 처리된 상기 탄소 섬유를 넣어 가열하는 단계;

가열된 상기 탄소 섬유에 생성된 NiCo_2O_4 전구체를 제거한 후 건조하는 단계;

건조된 상기 NiCo_2O_4 전구체를 승온한 뒤 기 설정된 시간동안 열처리하여 NiCo_2O_4 전구체 나노바늘을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 NiCo_2O_4 전구체 나노바늘을 KMnO_4 을 물에 녹여 혼합한 뒤 고압반응용기에 넣고 가열한 후 건조함으로써 상기 양극층을 제조하는 단계를 포함하는,

슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1 전도성 물질을 사용하여 양극층을 형성하는 단계;

상기 양극층 상에 전해질층을 형성하는 단계; 및

제2 전도성 물질을 사용하여 상기 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 전해질층을 형성하는 단계는 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함하는 전해질층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 음극층을 형성하는 단계는:

0.1 내지 0.3 M의 폴리피롤과 0.1 내지 0.3 M의 제2인산나트륨(Na_2HPO_4), 1 내지 2 mM의 과염소산나트륨(NaClO_4)를 혼합하는 단계;

3전극 시스템을 활용하여 0.5 내지 1.0V에서 1000 내지 2000초 동안 피물을 폴리피롤로 전기 화학적으로 중합하는 단계; 및

상기 전기 화학적으로 중합하는 단계 이후 승온 및 탄소화 과정을 통해 상기 음극층을 형성하는 단계를 포함하는,

슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 11

제8 항에 있어서,

상기 전해질층을 형성하는 단계는:

증류수와 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 혼합한 뒤 PVA 0.5 내지 1g을 넣고 100 ℃ 내지 150 ℃에서 2h 내지 5h 동안 용해시키는 단계;

상기 용해시키는 단계 이후, AAM(아크릴 아마이드)과 AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산)를 혼합하여 용해시킨 뒤 N-N'-메틸렌비스아크릴아미드를 넣고 2시간 내지 4시간 동안 교반시키는 단계;

상기 교반시키는 단계 이후, 알파 케토글루타르산(α -ketoglutaric acid)을 넣어 4시간 내지 6시간 동안 교반시켜 겔 전구체 용액을 만들고 UV를 50분 내지 100분동안 조사하여 AAM과 AMPS를 화학적으로 중합하고 -50℃ 내지 -20℃의 온도로 냉각 후 해동시켜 물리적으로 PVA(poly(vinyl alcohol)) 고분자 네트워크를 형성하여 원-팟 라디칼 중합(One-pot radical polymerization)에 의해 유기 하이드로겔을 형성하는 단계;

상기 형성된 유기 하이드로겔을 2M 내지 10M의 KOH에 24H 내지 48H동안 침지(soaking)하는 단계를 포함하는, 슈퍼커패시터의 제조 방법.

청구항 12

제8 항에 있어서,

상기 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔은 0wt% 초과 0.04wt% 이하의 PVA, 10-20wt%의 AAM, 및 5-15wt%의 AMPS를 포함하는,

슈퍼커패시터의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이중 고분자 네트워크와 고농도의 염을 통해 우수한 유연성과 기계적 강도 및 온도 저항성을 갖는 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔을 전해질로 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. 에너지 저장 장치를 웨어러블 장치에 실용적으로 적용하기 위해서는 높은 전기화학적 성능과 더불어 착용자의 잦은 이동으로 인한 기계적 변형 및 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 충방전 속도, 우수한 사이클 안정성, 간단한 구조 등 웨어러블 에너지 저장 장치에 적합한 장점이 있다. 하지만 배터리에 비해 에너지 밀도가 낮다는 본질적인 단점이 있다. 그러나 $E(\text{에너지밀도}) = 1/2 CV^2$ 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 제곱에 비례하기 때문에 전압범위를 늘리는 것이 더 효과적으로 에너지 밀도를 향상시키는 방법이 될 수 있다.

[0004] 작동 전압 구간을 넓히기 위해서는 전극 및 전해질의 선택이 중요하다. 수용성 전해질의 경우 물 분해전압(1.0V)으로 인해 제한된 구동 전압 구간을 갖지만 유기 용매 혹은 이온성 액체를 사용하면 이를 뛰어넘는 구동 전압 범위를 가질 수 있게 된다. 하지만 유기용매는 독성이 있어 환경적으로 유해하고 인화성이 높으며, 이온성 액체는 높은 제조 비용이 들고 이온전도도가 낮은 특성이 있다. 또한 전해질의 농도를 극도로 높이는 방법(water in salt)도 구동 전압 범위를 넓힐 수 있지만 제조 비용이 많이 들고 높은 염의 밀도로 인해 이온전도도가 낮은 단점이 있다.

[0005] 전해질 선택과 더불어 작동 전위가 다른 두 전극을 비대칭으로 결합하여 비대칭 슈퍼커패시터 제작을 통해 작동

전압 구간을 넓히기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 비대칭 슈퍼커패시터는 작동 전위 구간이 다른 두 전극을 통해 기존 대칭 슈퍼커패시터의 물 분해전압(1.0 V)으로 인한 제한된 전압 구간을 뛰어넘는 넓은 전압 구간을 가질 수 있게 되며 그로 인해 대칭 슈퍼커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 가질 수 있게 된다. 최근 전극의 산화 환원 반응을 통해 용량을 증대시키는 배터리 거동을 보이는 전극과 전극 표면에서의 이온 흡탈착 반응을 통해 긴 수명과 높은 출력을 갖는 커패시터 거동의 전극의 조합, 혹은 전극 표면에서의 산화 환원 반응을 통해 용량을 증대시키는 pseudocapacitive한 전극과 커패시터 전극의 조합 등 서로 다른 전기화학적 거동을 보이는 전극의 조합으로 비대칭 슈퍼커패시터에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다.

[0006] 수용성 전해질을 사용하는 비대칭 슈퍼커패시터의 경우 웨어러블 및 포터블 디바이스와 같은 application에 적용하기에는 한계가 있다. 또한 물을 용매로 하여 제작된 하이드로겔은 온도 변화에 취약한 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 내빙결성 및 내증발성에 강점이 있는 유기용매인 에틸렌 글리콜과 물을 혼합한 용매를 기반으로 한 온도 변화에도 안정적이며 높은 이온전도도, 유연성 및 우수한 기계적 강도를 가진 유기 하이드로겔을 활용한 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, 전도성을 가지는 물질을 포함하는 양극층; 상기 양극층 상에 마련되고, 전도성을 가지는 물질을 포함하는 음극층; 상기 양극층과 상기 음극층 사이에 마련되는 전해질층을 포함하고, 상기 전해질층은 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함한다.

[0010] 상기 유기 하이드로겔은 제1 고분자 물질의 네트워크와, 상기 제1 고분자 물질과 상이한 제2 고분자 물질의 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 가질 수 있다.

[0011] 상기 제2 고분자 물질은 PVA(poly(vinyl alcohol)), 아크릴 아마이드(Acryl amide(AAM)), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산(2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS)), 알파-케토글루타르산(α -Ketoglutaric acid), 및 N,N-메틸렌비스-아크릴아마이드(MBAA (N,N'-Methylenebisacrylamide)) 중에서 선택되는 적어도 1종의 물질을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 제1 고분자 물질은 Poly(AAM-co-AMPS)를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 유기 하이드로겔은 Poly(AAM-co-AMPS) 네트워크와 PVA(poly(vinyl alcohol)) 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 가질 수 있다.

[0014] 상기 유기 하이드로 겔은 AAM(아크릴 아마이드) 물질, AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산) 물질 및 PVA(poly(vinyl alcohol)) 물질을 기반으로 순차적으로 원-팟 라디칼 중합 반응과 동결 해동 및 전해질 용액 침지(soaking)처리를 통해 합성될 수 있다.

[0015] 상기 양극층은 니켈코발트 산화물로 이루어진 코어와, 상기 코어에 결합된 망간 산화물로 이루어진 셸로 구성되는 코어-셸 구조를 가지며, 상기 음극층은 질소 도핑된 탄소를 포함하고상기 음극층은 폴리피롤(Polypyrrole)을 탄소 섬유에 나노와이어로 형성한 뒤 탄소화시켜 형성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 제조 방법은 제1 전도성 물질을 사용하여 양극층을 형성하는 단계; 상기 양극층 상에 전해질층을 형성하는 단계; 및 제2 전도성 물질을 사용하여 상기 전해질층 상에 음극층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 전해질층을 형성하는 단계는 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔 및 염을 포함하는 전해질층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0017] 상기 양극층을 형성하는 단계는: 황산과 질산이 혼합된 산에서 탄소 섬유를 가열하여 상기 탄소 섬유의 표면을 친수성 처리하는 단계; 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 요소가 혼합된 용액에 친수성 처리된 상기 탄소 섬유를 넣어 가열하는 단계; 가열된 상기 탄소 섬유에 생성된 NiCo_2O_4 전

구체를 제거한 후 건조하는 단계; 건조된 상기 NiCo204 전구체를 승온한 뒤 기 설정된 시간동안 열처리하여 NiCo204 전구체 나노바늘을 형성하는 단계; 상기 형성된 NiCo204 전구체 나노바늘을 KMnO₄을 물에 녹여 혼합한 뒤 고압반응용기에 넣고 가열한 후 건조함으로써 상기 양극층을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 음극층을 형성하는 단계는: 0.1 내지 0.3 M의 폴리피롤과 0.1 내지 0.3 M의 제2인산나트륨(Na₂HPO₄), 1 내지 2 mM의 과염소산나트륨(NaClO₄)를 혼합하는 단계; 3전극 시스템을 활용하여 0.5 내지 1.0V에서 1000 내지 2000초 동안 피롤을 폴리피롤로 전기 화학적으로 중합하는 단계; 및 상기 전기 화학적으로 중합하는 단계 이후 승온 및 탄소화 과정을 통해 상기 음극층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 전해질층을 형성하는 단계는: 증류수와 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 혼합한 뒤 PVA 0.5 내지 1g을 넣고 100 °C 내지 150 °C에서 2h 내지 5h 동안 용해시키는 단계; 상기 용해시키는 단계 이후, AAM(아크릴 아마이드)과 AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산)를 혼합하여 용해시킨 뒤 N-N'-메틸렌비스아크릴아미드를 넣고 2시간 내지 4시간 동안 교반시키는 단계; 상기 교반시키는 단계 이후, 알파 케토글루타르산(α -ketoglutaric acid)을 넣어 4시간 내지 6시간 동안 교반시켜 겔 전구체 용액을 만들고 UV를 50분 내지 100분동안 조사하여 AAM과 AMPS를 화학적으로 중합하고 -50°C 내지 -20°C의 온도로 냉각 후 해동시켜 물리적으로 PVA(poly(vinyl alcohol)) 고분자 네트워크를 형성하여 원-팟 라디칼 중합(One-pot radical polymerization)에 의해 유기 하이드로겔을 형성하는 단계; 상기 형성된 유기 하이드로겔을 2M 내지 10M의 KOH에 24h 내지 48h동안 침지(soaking)하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔은 0wt% 초과 0.04wt% 이하의 PVA, 10-20wt%의 AAM, 및 5-15wt%의 AMPS를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실시예에 의하면, 내빙결성 및 내증발성에 강점이 있는 유기용매인 에틸렌 글리콜과 물을 혼합한 용매를 기반으로 한 유기 하이드로겔로서 온도 변화에도 안정적이며 높은 이온전도도, 유연성 및 우수한 기계적 강도를 가지는 슈퍼커패시터 및 그 제조 방법이 제공된다.

[0023] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 기존의 싱글 네트워크를 갖는 겔 전해질과는 달리 PVA(폴리비닐알코올)를 통한 기계적 강도의 우수함을 갖는 고분자 네트워크와 유연성의 특성을 가진 Poly(AAM-co-AMPS) 네트워크를 통해 이중 고분자 네트워크를 가지는 전해질층을 포함하는 비대칭 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법이 제공된다.

[0024] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, 물 분해 전압으로 인해 좁은 전압 구간을 갖는 수용성 전해질과 달리, 넓은 전압 범위를 가지는 유기 하이드로겔을 활용하고, 비대칭의 입체적인 전극 제작을 통해 전해질과의 접촉 면적을 넓힘으로써, 슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 용량을 높일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 실시예에 의하면, NiCo204/MnO₂ 양극을 3차원 core-shell 구조로 형성하고, 전도성 고분자인 Polypyrrole을 carbon cloth에 nanowire로 형성한 뒤 carbonization 시켜 표면적을 넓힌 음극으로 형성함으로써, 새로운 조합의 비대칭 슈퍼커패시터가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 형태를 나타낸 도면이다.

도 2는 유기 하이드로겔의 이중 고분자 네트워크의 구조를 나타낸 도면이다.

도 3은 니켈코발트 산화물과 망간 산화물로 이루어진 양극의 온도안정성 분석 결과(XRD) 및 유기 하이드로겔의 온도 안정성 분석 결과(DSC)와 온도별 이온전도도를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 NiCo204 나노바늘(nanoneedle)과 니켈코발트 산화물로 이루어진 코어와, 코어에 결합된 망간 산화물로 이루어진 셸로 구성되는 코어-셸 구조의 SEM 이미지와 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 음극(N-doped carbon)의 SEM 이미지를 비롯한 라만 분광법(Raman spectroscopy), XPS 분석결과와 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 온도 변화에 따른 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다.

다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 유연성 및 저온에서 미니 팬, 위치로의 응용을 나타낸 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 하이드로겔의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 및 고온에서 유기 하이드로겔의 기계적 특성을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 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.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터는 양극층, 음극층 및 전해질층을 포함하는 슈퍼커패시터로서 전해질층은 이중 고분자 네트워크의 구조를 가지는 유기 하이드로겔을 포함한다. 본 발명의 일 실시예에서, 유기 하이드로 겔은 Poly(AAM-co-AMPS) 네트워크와 PVA(poly(vinyl alcohol)) 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 가질 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에서, 양극층은 니켈코발트 산화물로 이루어진 코어와 코어에 결합된 망간 산화물로 이루어진 코어-셸 구조, 음극층은 폴리피롤(Polypyrrole)을 탄소 섬유에 나노와이어로 형성한 뒤 탄소화시켜 형 성된 구조를 가지며, 이에 따라 전해질과의 접촉면적을 넓혀 슈퍼커패시터의 에너지 밀도와 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 형태를 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발 명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터(100)는 양극층(101)과 음극층(102) 및 전해질층(103)으로 구성된다.
- [0035] 양극층(101)은 니켈코발트 산화물로 이루어진 코어와, 코어에 결합된 망간 산화물로 이루어진 셸로 구성되는 3 차원의 코어-셸(core-shell) 구조를 가질 수 있다. 또한, 양극층(101)은 기관으로 탄소 섬유가 사용될 수 있다. 실시예에서, 양극층(101)의 제조 방법은 황산과 질산이 혼합된 산에서 탄소 섬유를 가열하여 상기 탄소 섬유의 표면을 친수성 처리하는 단계, 질산코발트 6수화물($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 질산니켈 6수화물 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 요 소가 혼합된 용액에 친수성 처리된 탄소 섬유를 넣어 가열하는 단계, 가열된 탄소 섬유에 생성된 NiCo_2O_4 전구 체를 제거한 후 건조하는 단계, 건조된 NiCo_2O_4 전구체를 승온한 뒤 기 설정된 시간동안 열처리하여 NiCo_2O_4 전 구체 나노바늘을 형성하는 단계 및 형성된 NiCo_2O_4 전구체 나노바늘을 KMnO_4 을 물에 녹여 혼합한 뒤 고압반응용 기에 넣고 가열한 후 건조함으로써 양극층을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0036] 음극층(102)은 폴리피롤(Polypyrrole)을 탄소 섬유에 나노와이어 (nanowire)로 형성한 뒤 탄소화시켜 형성되는 구조일 수 있다. 또한, 음극층(102)은 기관으로 탄소 섬유가 사용될 수 있다. 실시예에서, 음극층(102)의 제조 방법은 0.1 내지 0.3 M의 폴리피롤과 0.1 내지 0.3 M의 제2인산나트륨(Na_2HPO_4), 1 내지 2 mM의 과염소산나트륨 (NaClO_4)를 혼합하는 단계, 3전극 시스템을 활용하여 0.5 내지 1.0V에서 1000 내지 2000초 동안 피롤을 폴리피 롤로 전기 화학적으로 중합하는 단계 및 전기 화학적으로 중합하는 단계 이후 승온 및 탄소화 과정을 통해 음극

층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0037] 전해질층(103)은 이중 고분자 네트워크를 가지는 유기 하이드로겔 및 염을 포함할 수 있다. 구체적으로, 유기 하이드로겔은 제1 고분자 물질의 네트워크와 제1 고분자 물질과 상이한 제2 고분자 물질의 네트워크를 포함할 수 있다. 제1 고분자 물질은 Poly(AAM-co-AMPS)를 포함할 수 있다. 제2 고분자 물질은 PVA(poly(vinyl alcohol)), 아크릴 아마이드(Acryl amide(AAM)), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산(2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS)), 알파-케토글루타르산(α -Ketoglutaric acid), 및 N,N-메틸렌비스-아크릴아마이드(MBAA (N,N'-Methylenebisacrylamide)) 중에서 선택되는 적어도 1종의 물질을 포함할 수 있다.
- [0038] 그 외에도 PVA를 대신하여 키토산, 젤라틴, Poly acrylic acid(PAA, 폴리아크릴산), 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate(PMMA))를 사용할 수 있다. 또한, 유기 하이드로겔은 Poly(AAM-co-AMPS) 네트워크와 PVA(poly(vinyl alcohol)) 네트워크를 포함하는 이중 고분자 네트워크를 가질 수 있다.
- [0039] 유기 하이드로겔은 AAM(아크릴 아마이드) 물질, AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산) 물질 및 PVA(poly(vinyl alcohol)) 물질을 기반으로 순차적으로 원-팟 라디칼 중합 반응과 동결 해동 및 전해질 용액 침지(soaking)처리를 통해 합성될 수 있다. 원-팟 라디칼 중합 반응(One pot radical polymerization)은 하나의 용기에서 radical polymerization을 진행하는 것으로 본 중합 반응을 통해 반응 단계의 효율성을 증가시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 원-팟 라디칼 중합 반응은 AAM과 AMPS를 동시에 혼합한 뒤 UV 중합하는 과정으로 수행될 수 있다. 그 후 물과 유기용매를 기반으로 하여 유기 하이드로겔을 형성한 후 전해질 용액에 침지(soaking)시킬 수 있다. 마지막으로 동결해동 방법을 통해 PVA 네트워크를 물리적으로 형성할 수 있다.
- [0040] 전해질층(103)의 제조 방법은 증류수와 에틸렌글리콜(Ethylene glycol)을 혼합한 뒤 PVA 0.5 내지 1g을 넣고 100 °C 내지 150 °C에서 2h 내지 5h 동안 용해시키는 단계, 용해시키는 단계 이후, AAM(아크릴 아마이드)과 AMPS(2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산)를 혼합하여 용해시킨 뒤 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드를 넣고 2시간 내지 4시간 동안 교반시키는 단계, 교반시키는 단계 이후, 알파 케토글루타르산(α -ketoglutaric acid)을 넣어 4시간 내지 6시간 동안 교반시켜 겔 전구체 용액을 만들고 UV를 50분 내지 100분동안 조사하여 AAM과 AMPS를 화학적으로 중합하고 -50°C 내지 -20°C의 온도로 냉각 후 해동시켜 물리적으로 PVA(poly(vinyl alcohol)) 고분자 네트워크를 형성하여 원-팟 라디칼 중합(One-pot radical polymerization)에 의해 유기 하이드로겔을 형성하는 단계, 형성된 유기 하이드로겔을 2M 내지 10M의 KOH에 24H 내지 48H동안 침지(soaking)하는 단계를 포함할 수 있다. 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔은 0wt% 초과 0.04wt% 이하의 PVA, 10-20wt%의 AAM, 및 5-15wt%의 AMPS를 포함할 수 있다.
- [0041] **NiCo2O4@MnO2 양극 제작**
- [0042] 이하에서 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 양극층 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명한다. 먼저, 탄소 섬유(carbon cloth(1x2 cm))의 표면을 친수성으로 만들어주기 위하여 H2SO4와 HNO3를 1:3(volume ratio)로 섞은 산에서 5 시간 동안 80 °C에서 가열한 뒤 충분한 물로 씻어주고 하루 정도 건조한다. 테플론 용기에 Co(NO3)2·6H2O (8 mmol), Ni(NO3)2·6H2O (2 mmol)와 urea (24 mmol)를 넣고 40ml 물에 녹여 30분 동안 섞어준 뒤, 위 산처리 한 carbon cloth를 테플론 용기에 넣어준다. 그 후 테플론 용기를 Teflon-lined stainless-steel autoclave에 넣고 120°C에서 6 시간 동안 가열해 준 뒤 상온에서 천천히 식혀준다. 이후 carbon cloth에 생성된 NiCo2O4 precursor(전구체)를 충분한 물로 씻어준 뒤 60 °C 진공오븐에서 하루동안 건조한다. 이후 NiCo2O4 precursor(전구체)는 2 °C min⁻¹의 속도로 300도까지 승온한 뒤 2시간을 유지해주며 NiCo2O4 precursor nanoneedles (전구체 나노바늘)를 형성한다. 다음으로 NiCo2O4@MnO2 nanocomposite (나노복합재료)를 형성하기 위해서 테플론 용기에 KMnO4 0.1mmol을 30ml 물에 녹여 30분동안 섞어준 뒤, Teflon-lined stainless-steel autoclave에 넣고 150°C에서 4 시간 동안 가열해 준 뒤 상온에서 천천히 식혀주고 충분히 물로 씻어주고 60 °C 진공오븐에서 하루동안 건조한다.
- [0043] **N-doped carbon 음극 제작**
- [0044] 0.15 M 피롤(pyrrole)과 0.2 M sodium phosphate dibasic(Na2HPO4), 1 mM sodium perchlorate를 혼합하여 용액을 만든다. 이후 3전극 시스템을 활용하여 작업 전극으로는 carbon cloth(1x2 cm), reference전극으로는 Ag/AgCl, counter electrode로는 Platinum coil로 하고 0.85V 1500s 로 pyrrole을 폴리피롤(polypyrrole)로 전기화학적 중합(electrochemical polymerization)한다. 이후 물로 씻어주고 60 °C 진공오븐에서 하루동안 건조한다. 이후 N-doping을 위하여 N2 분위기에서 1.5 °C min⁻¹의 속도로 800도까지 승온한 뒤 2시간을 유지하며 탄소화(carbonization) 과정을 거쳐 N-doped carbon을 만들어준다.

[0045] PVA/P(AAM-co-AMPS) 유기하이드로겔 제작

[0046] 10ml 증류수와 10ml 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)을 1:1로 섞어준 뒤 분자량 130,000인 PVA 0.8g을 넣고 130 ℃에서 3h 녹여준다. 그 후 AAM(Acryl amide) 4.3g과 AMPS(2-acrylamido-2-methyl propyl sulfonic acid) 3.2g을 넣고 혼합하여 녹인 뒤 14 mg of a N-N'-methylenebisacrylamide를 넣어주고 3시간 동안 교반시킨다. 이후 250 mg의 α-ketoglutaric acid를 넣어주어 6 시간 동안 교반시켜 겔 전구체 용액(precursor solution)을 만들어준다. 이후 2ml의 solution을 추출하여 패트리 디쉬에 도포한 뒤 365nm UV(Ultra violet)를 90min동안 쬔어주어 Acryl amide와 AMPS를 화학적으로 중합(polymerization) 시키고 -20℃의 냉동고에 8h동안 얼린 뒤 상온에서 해동시켜 물리적으로 PVA 고분자 네트워크를 형성한다. 이후 제작된 유기하이드로겔을 1x1 cm 크기로 자른 후 6M KOH solution에 48H동안 침지(soaking) 하여 이온들이 충분히 유기 하이드로겔 내부로 침투되도록 한다.

[0047] 도 2는 유기 하이드로겔의 이중 고분자 네트워크 구조를 나타낸 모식도와 구조식을 나타낸 것이다. 보다 구체적으로 우측 상단에 있는 구조는 MBAA-crosslinking을, 우측 하단에 있는 구조는 PVA crystallite를 나타낸 것이다. MBAA-crosslinking은 P(AAM-co-AAMPS)가 교차하는 지점이고, PVA crystallite는 PVA chain이 교차하는 지점이다.

[0048] 도 3은 니켈코발트 산화물과 망간 산화물로 이루어진 양극의 온도안정성 분석 결과(XRD)및 유기 하이드로겔의 온도 안정성 분석 결과(DSC)와 온도별 이온전도도를 나타낸 도면이다. 도 3의 (a)는 유기 하이드로겔의 온도별 XRD패턴을 나타낸 것이다. 도 3의 (b)는 유기 하이드로겔의 온도 안정성 분석 결과(DSC)를 그래프로 나타낸 것이다. 도 3의 (c)는 유기 하이드로겔의 온도별 이온전도도를 그래프로 나타낸 것이다. (b)와 (c)를 참조하여 설명하면, 이중 고분자 네트워크를 갖는 유기 하이드로겔의 넓은 온도 범위(-20 ℃~80 ℃)에서 높은 이온전도도(-20 ℃ : 90.3 mS/cm 80℃ : 100 mS/cm)를 나타냄을 확인할 수 있다.

[0049] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 NiCo2O4 nanoneedle과 NiCo2O4/MnO2 core-shell 구조의 SEM 이미지와 TEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도 4의 (a)는 NiCo2O4의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (b)는 NiCo2O4/MnO2의 SEM이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (c)는 NiCo2O4/MnO2의 EDS 원소 정성 분석 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (d)는 NiCo2O4 nanoneedle의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (e)는 NiCo2O4/MnO2 core-shell 구조의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (f)는 NiCo2O4/MnO2의 HR-TEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 4의 (a), (b) 및 (c)를 참조하여 설명하면, 니켈코발트 산화물의 나노바늘 구조에 망간 산화물을 중합한 형태인 3차원 형상의 코어-셸 구조를 확인할 수 있다.

[0050] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 제작된 음극(N-doped carbon)의 SEM 이미지를 비롯한 라만 분광법(Raman spectroscopy), XPS 분석결과와 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다. 도 5의 (a)는 N-doped carbon nanofibers(NCF)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 5의 (b)는 N-doped carbon nanofibers(NCF)의 EDS 원소 정성 분석 이미지를 나타낸 것이다. 도 5의 (c)는 탄소섬유, 폴리피롤 및 N-doped carbon nanofibers(NCF)의 라만 스펙트럼을 그래프로 나타낸 것이다. 도 5의 (d)와 (e)는 N-doped carbon nanofibers(NCF)의 (C 1s, N 1s) core-level XPS 스펙트럼(spectrum)을 그래프로 나타낸 것이다. 도 5의 (f)는 다양한 scan rates에 따른 CV 커브들을 그래프로 나타낸 것이다. 도 5의 (g)는 6M KOH를 수기반 전해질로하는 3전극 구성에서 NCF의 서로 다른 전류 밀도에서 갈바노스타틱 충전/방전 프로파일을 그래프로 나타낸 것이다. 도 5의 (h)는 10A/g에서 NCF의 주기적 안정성 및 쿨롱 효율을 그래프로 나타낸 것이다. 도 5의 (a) 및 (b)를 참조하여 설명하면, carbon fiber에 N이 doping된 것을 확인할 수 있다. 도 5의 (c), (d) 및 (e)를 참조하여 설명하면, C 와 N 및 O 간 결합에너지를 비교하였을때 탄소간 결합에너지가 더 낮다는 것을 확인할 수 있다. 도 5의 (f), (g) 및 (h)를 참조하여 설명하면, 온도변화에 따른 CV, CD 측정으로 넓은 구동온도 범위를 확인할 수 있다.

[0051] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다. 도 6의 (a)는 50mV/s의 스캔 속도에서 NCF 및 NiCo2O4/MnO2 전극의 CV 곡선을 그래프로 나타낸 도면이다. 도 6의 (b)는 다양한 전압 창에서 유기 하이드로겔로 제작된 슈퍼커패시터의 50mV/s에서의 CV 곡선을 그래프로 나타낸 것이다. 도 6의 (c)는 다양한 전류 밀도에서의 정전류 충전/방전 프로파일을 그래프로 나타낸 것이다. 도 6의 (d)는 서로 다른 전류 밀도에서 슈퍼커패시터의 정전용량을 그래프로 나타낸 것이다. 도 6의 (e)는 8A g-1에서 10,000회 충전/방전 사이클에 대한 정전용량 유지 및 쿨롱 효율을 그래프로 나타낸 것이다. 도 6의 (f)는 라고네(Ragone) 점들(Plots)을 나타낸 것이다. 도 (a) 및 (b)를 참조하여 설명하면, N-doped carbon fiber와 NiCo2O4/MnO2의 전압대비 전류 밀도 분포를 확인할 수 있고 전압이 증가할수록 전류밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 도 (c), (d), (e) 및 (f)를 참조하여 설명하면, 온도변화 횟수가 증가함에도 전력용량 손실이 크지 않은 것을 확인

할 수 있다.

[0052] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 제작된 슈퍼커패시터의 온도 변화에 따른 전기화학적 성능을 나타낸 도면이다. 도 7의 (a)는 50mVs⁻¹에서 촬영한 CV 곡선을 그래프로 나타낸 것이다. 도 7의 (b)는 GCD 곡선 및 6A g⁻¹에서 측정된 캐패시턴스 유지 정도를 그래프로 나타낸 것이다. 도 7의 (c)는 다양한 전류 밀도에서의 캐패시턴스 프로파일을 그래프로 나타낸 것이다. 도 7의 (d), (e)는 8, 11 A g⁻¹에서 5,000회의 충전-방전 사이클에 대한 온도 의존적 정전 용량 유지 및 쿨롱 효율을 그래프로 나타낸 것이다. 도 7의 (f)는 온도 의존적 Rogone plot을 나타낸 것이다. 도 7의 (g)는 4 A g⁻¹에서 -20 ~ 80 ° C의 세 번의 온도 변화 주기 동안 캐패시턴스 유지 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다. 도 7의 (a), (b) 및 (c)를 참조하여 설명하면, 온도변화(-20℃ ~ 80℃)에 따른 CV, CD 측정으로 넓은 구동온도 범위를 확인할 수 있다. 도 7의 (d), (e) 및 (f)를 참조하여 설명하면, -20℃에서 5,000회의 충방전 이후에도 초기 용량의 96%를 유지하는 것을 확인할 수 있고, 80℃와 25℃에서 각각 5,000회, 10,000회의 충방전 이후에도 초기 용량의 각각 71.3%, 82%를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 굽힘반경 0.19cm에서도 Flat 상태의 용량 대비 82.1%를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 도 7의 (g)를 참조하여 설명하면, -20℃ ~ 80℃ 구간에서 3회의 온도 변화 사이클 이후에도 초기 용량의 94%를 회복하는 것을 확인할 수 있다. (상온 초기용량 154,4 F/g at 1A/g)

[0053] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제작된 슈퍼커패시터의 유연성 및 저온에서 미니 팬, 위치로의 응용을 나타낸 도면이다. 도 8의 (a)는 굽힘 변형 하에서 3A g⁻¹의 전류 밀도에서 측정된 정전 충전/방전 곡선을 그래프로 나타낸 것이다. 도 8의 (b)는 반복 벤딩 사이클 하에서 8 A g⁻¹의 전류 밀도에서 측정된 정전 용량 유지를 나타낸 것이다. 도 8의 (c)는 -20, 25 및 80 ° C에서 벤딩 변형으로 측정된 정전 용량 유지를 나타낸 것이다. 도 8의 (d)는 구부러진 상태의 슈퍼커패시터에 의해 구동되는 팬의 사진을 나타낸 것이다. 도 8의 (e)는 충전 전후 -10 ° C에서 손목시계에 전원을 공급하는 슈퍼커패시터의 사진을 나타낸 것이다. 도 8의 (a), (b) 및 (c)를 참조하여 설명하면, 시간에 따른 곡률반경에도 전압 변화가 거의 일정함을 확인할 수 있고, 반복 벤딩에도 전력 유지 및 효율이 크게 변화하지 않음을 확인할 수 있다. 도 8의 (d)를 참조하여 설명하면, 슈퍼커패시터가 구부러진 상태임에도 이에 연결된 팬이 정상적으로 작동함을 확인할 수 있는 것으로 슈퍼커패시터의 벤딩 안정성을 확인할 수 있다. 도 8의 (e)를 참조하여 설명하면, -10℃에서 슈퍼커패시터의 충방전 상태를 확인할 수 있는 것으로 슈퍼커패시터의 낮은 온도에서 정상적으로 구동이 가능한 온도안정성을 확인할 수 있다.

[0054] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 하이드로겔의 SEM 이미지를 나타낸 도면이다. 도 9를 참조하여 설명하면, 유기 하이드로겔의 3차원 구조의 코어-셸 구조를 확인할 수 있다.

[0055] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 저온 및 고온에서 유기 하이드로겔의 기계적 특성을 나타낸 도면이다. 도 10을 참조하여 설명하면, 저온(-20℃), 상온(25℃) 및 고온(80℃)에서 자연적 상태와 접힌 상태 및 비틀어진 상태에서 형태적 변형 없이 구동될 수 있는 기계적 특성을 가지는 것을 나타낸다.

[0056] 상술한 바와 같은 본 발명의 실시예에 의하면, 이중 고분자 네트워크를 가지는 유기 하이드로겔을 이용한 슈퍼커패시터는 내충발성 및 내빙결성 한계를 극복할 수 있는 온도저항성을 제공할 수 있다.

[0057] 더 나아가, 본 발명의 실시예에 의하면, 물과 에틸렌 글리콜을 섞은 이성분계 용매로 유기 하이드로겔을 제작하여 넓은 구동온도(-20℃에서 80℃)범위에서 안정적인 슈퍼커패시터 및 이의 제조 방법을 제공한다.

[0058] 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 또는 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

[0070] 100: 슈퍼커패시터

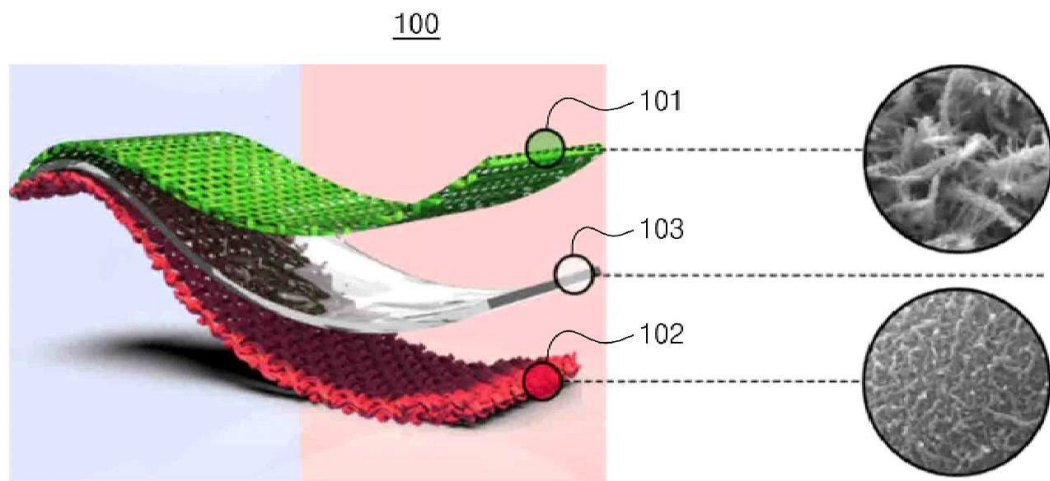
101: 양극층

102: 음극층

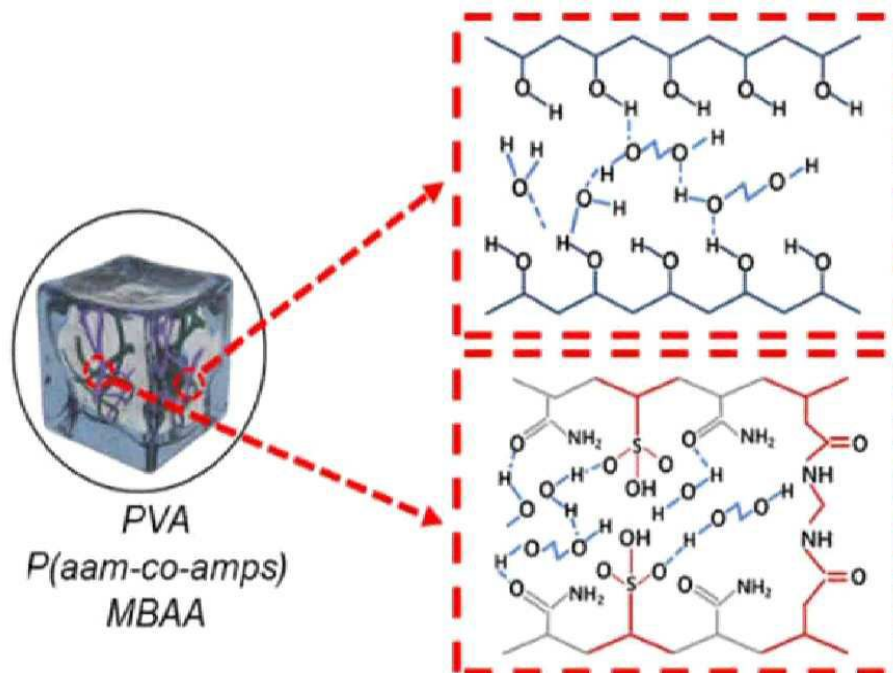
103: 전해질층

도면

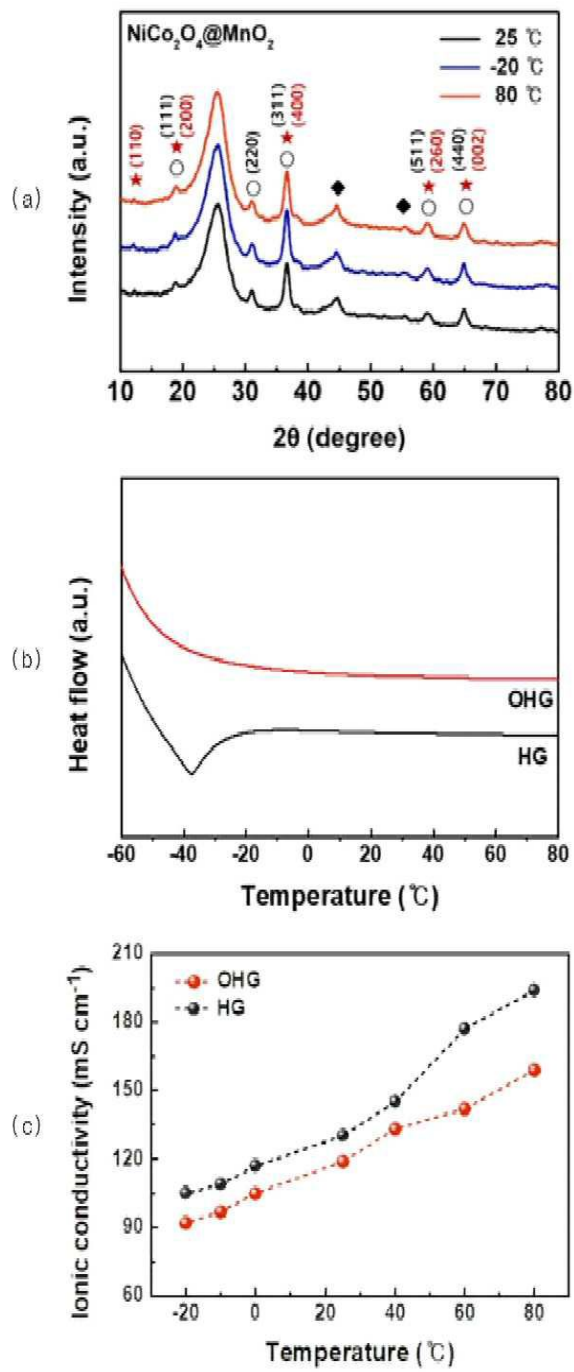
도면1



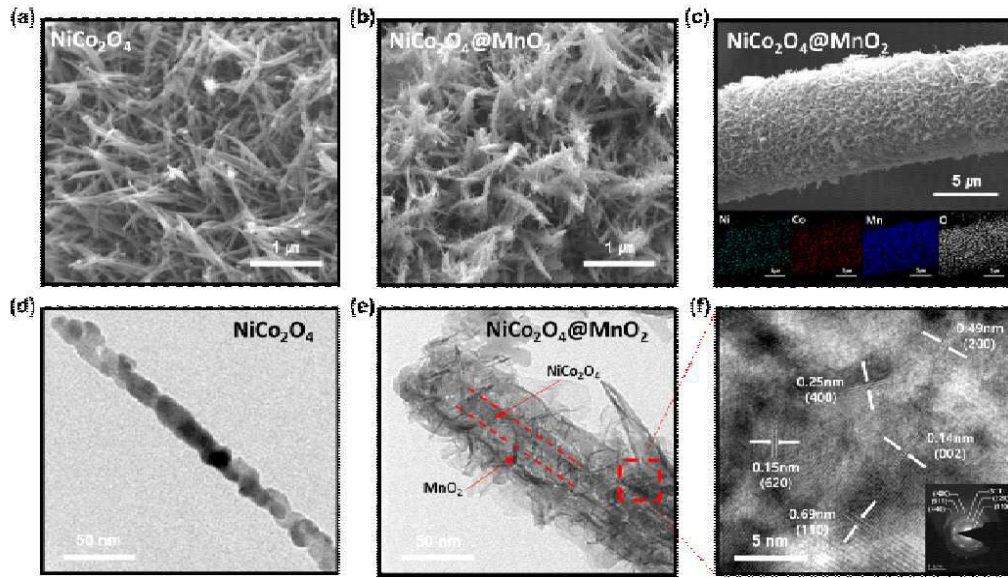
도면2



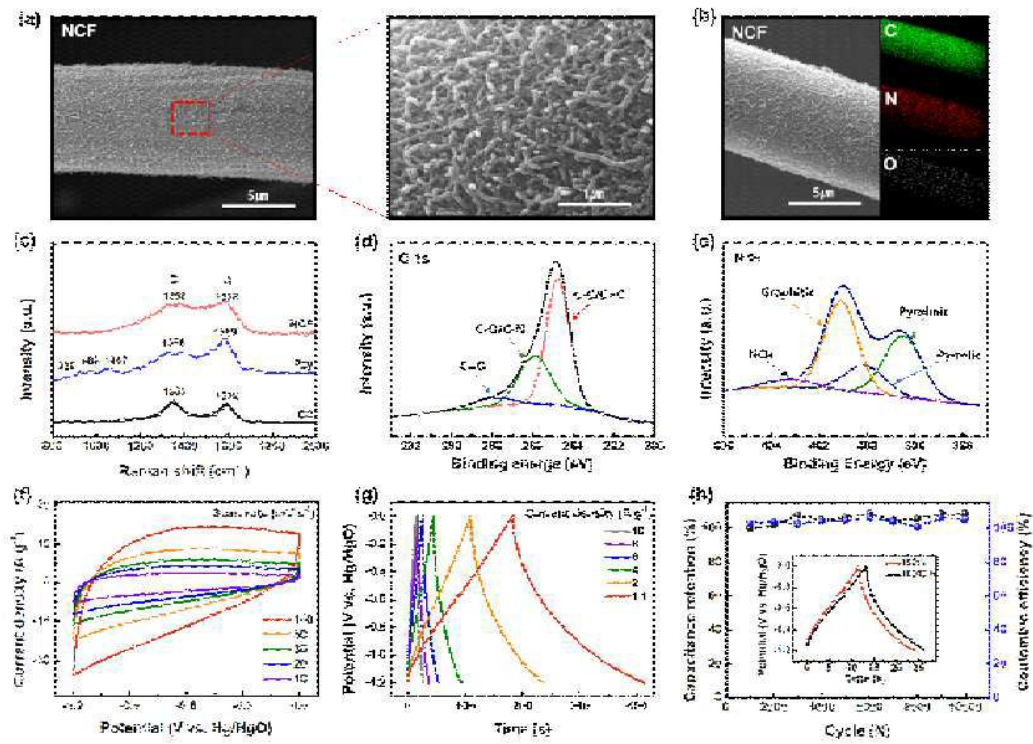
도면3



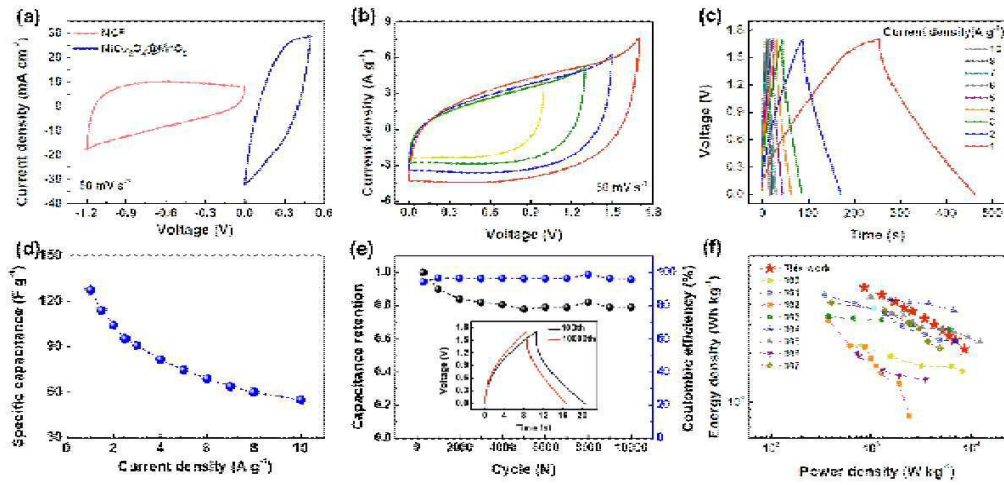
도면4



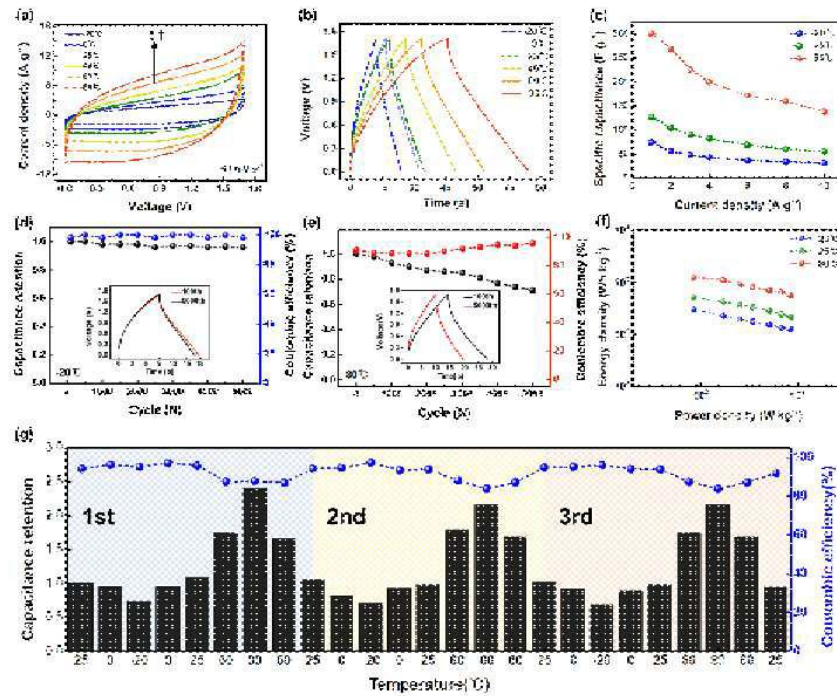
도면5



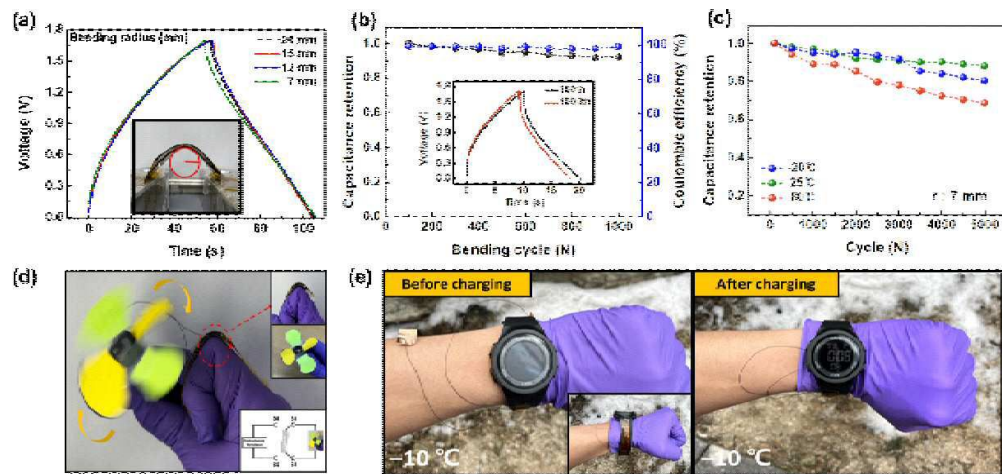
도면6



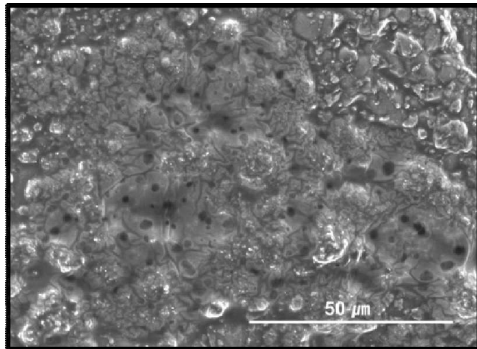
도면7



도면8



도면9



도면10

