(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0076473
(43) 공개일자 2019년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/56 (2013.01) *H01G 11/84* (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/56 (2013.01)
H01G 11/84 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0178298
(22) 출원일자 2017년12월22일
심사청구일자 2017년12월22일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
이근형
인천광역시 남구 노적산로 43 (학익동, 인천학익두산위브) 101동 1301호
이승주
충청북도 청주시 청원구 공항로 105 (율량동, 덕성맨션) 나동 205 203호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

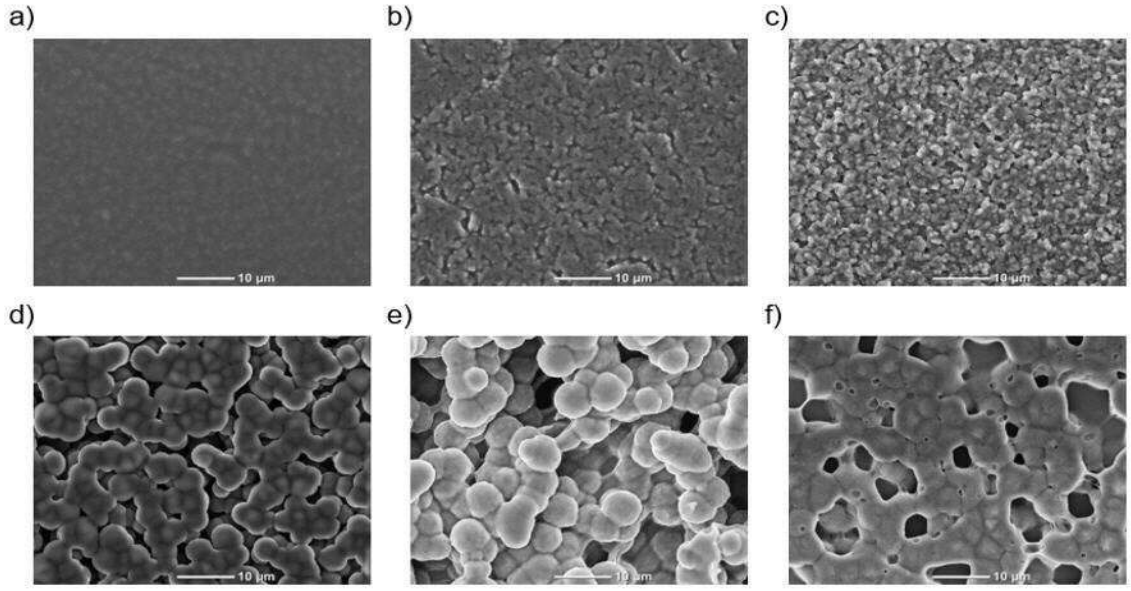
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **슈퍼커패시터 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 슈퍼 커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 전해질로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼 커패시터를 제공한다. 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 제1전류 컬렉터 상에 제1전극을 형성하는 단계; 제2전류 컬렉터 상에 제2전극을 형성하는 단계; 및 제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 이온성 젤을 전해질로 사용함에 따라, 슈퍼커패시터의 성능 및 안전성을 크게 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
Y02E 60/13 (2013.01)
(72) 발명자
조경국
서울특별시 구로구 경인로 382 (개봉동, 한마을아파트) 117동 203호
박종혁
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
이동희
서울특별시 양천구 남부순환로33길 47 (신월동) 2층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1D1A1B04935156
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구(교육부)
연구과제명 [Ezbaro] 신축성 자가치유 젤타입 고분자전해질 소재 및 발광소자 개발
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2016.11.01 ~ 2017.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 전해질로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF_6]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF_4]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터.

청구항 4

제1전류 컬렉터 상에 제1전극을 형성하는 단계;

제2전류 컬렉터 상에 제2전극을 형성하는 단계; 및

제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF_6]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF_4]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피

롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 물리 가교된 이온성 젤은

비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계;

용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;

상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및

혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계의 이전 단계는

비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계; 및

상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;로 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계는

물리 가교된 이온성 젤을 스탬핑 전사하는 단계를 포함하되, 상기 스탬핑 전사하는 단계는

제조된 물리 가교된 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계;

상기 코팅된 스탬프와 제1전극 또는 제2전극을 접촉시키는 단계;

상기 스탬프에 코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 제1전극 또는 제2전극과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 제1전극 또는 제2전극의 접촉을 향상시키는 단계; 및

상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 제1전극 또는 제2전극으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하는 단계는 상기 코팅된 스탬프와 접촉된 제1전극 또는 제2전극을 가열하는 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 슈퍼커패시터(supercapacitor)는 높은 전기 충·방전 속도(electrical charging or discharging rate)와 높은 에너지 밀도(energy density)가 요구되는 전자소자들의 배터리(battery)의 효과적인 보완소자로 활발히 연구되고 있다. 현재까지 슈퍼커패시터에 대한 연구는 다공성 물질의 높은 표면적을 이용하여 소자의 커패시턴스(capacitance)를 높여 에너지 밀도를 향상시키는데 초점이 맞추어져 있으며, 전해질은 수계 및 유기계 전해질을 분리막에 함침하여 사용하고 있다.

[0005] 스마트폰 뿐 아니라 전기차에서도 배터리 폭발 사고가 지속적으로 발생함에 따라 배터리의 안전성에 문제를 해결하고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다. 전기차의 폭발은 생명과 직결되어 있으므로 셀의 내구성과 안정성은 매우 중요한 요소이다. 미국 보스턴 대학교의 Grinstaff 교수 연구팀이 Chem. Soc. Rev. 지에 보고한 바에 따르면, 전기차용 에너지 공급 장치에 필요한 고온 안정성은 상용 에너지 저장장치의 구동 온도에 비해 매우 높다. 일반적인 에너지 저장장치의 경우 휘발성이 큰 수계 및 유기 전해질을 사용하기 때문에, 고온에서 전해질 휘발에 따른 소자팽창 및 소자폭발 위험이 존재한다. 이러한 안정성 문제를 해결하기 위한 전해질 소재로 높은 열적 안정성, 낮은 휘발성을 가진 이온성 액체가 있으며, 3차원 네트워크를 가진 고분자를 첨가하여 고체화하면 누액문제까지 해결이 가능하다. 일반적으로 배터리는 에너지 밀도는 높으나 느린 충전 시간, 짧은 충·방전 수명이라는 치명적인 한계를 가지고 있다. 반면에 슈퍼커패시터는 초~분 단위의 급속 충전, 긴 충전수명으로 배터리의 단점을 보완할 수 있을 뿐 아니라, 높은 출력밀도(power density)을 가진다. 그러나 슈퍼커패시터는 에너지 밀도(energy density)가 낮기 때문에 현재 배터리의 보완 용도로만 쓰이고 있다. 따라서 슈퍼커패시터의 장점들을 유지하면서 에너지 밀도를 높이는 연구가 활발히 진행 중이다.

$$E=\frac{1}{2}CV^2$$

[0007] 슈퍼커패시터의 에너지 밀도 ( ) 를 높이기 위해서는 커패시턴스(C: Capacitance)를 높이거나 작동전압 범위(V: voltage range)를 늘려야 한다. 대부분의 슈퍼커패시터에 대한 연구는 다공성 전극 개발을 통해 전해질/전극 사이의 접촉면적을 높이고, 이를 통해 커패시턴스 및 에너지 밀도를 향상시키는데 초점이 맞추어져 있다.

[0009] 예를 들어, 대한민국 등록특허 제10-1807232호는 슈퍼커패시터 및 그 제조방법에 관한 발명으로, 구체적으로는 우븐 카본 파이버(Woven Carbon Fiber, WCF)를 포함하는 복수의 전극들; 상기 전극들 사이에 위치하며 전자 절연체인 분리막; 및 상기 전극들과 상기 분리막 사이에 각각 위치하는 폴리머 전해질을 포함하며, 상기 전극들은 상기 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어가 형성된 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 개시하고 있다. 즉, 상기 문헌은 우븐 카본 파이버 표면에 산화구리 나노와이어가 형성되어 활성 영역을 증가시켜 보다 활발한 전극반응을 유도할 수 있는 장점이 있다.

[0011] 하지만 위 식에서 보듯이 소자의 에너지 밀도는 소자의 작동전압범위의 제곱에 비례하여 증가하기 때문에 작동전압의 범위를 늘리는 방법을 통해서 에너지 밀도를 효과적으로 증가시킬 수 있다. 슈퍼커패시터의 작동전압은 전해질의 종류에 크게 영향을 받는다. 일반적으로 슈퍼커패시터에는 수계 전해질과 유기계 전해질이 주로 사용되는데, 수계 전해질은 1.24 V 수준의 낮은 작동 전압만을 가할 수 있으며, 유기계 전해질은 사용하는 전해질의 종류에 따라 다소 차이가 있으나 많이 사용되고 있는 프로필렌 카보네이트 기준으로 약 3 V 내외의 전압을 가할 수 있다. 3 V 이상의 안정성 윈도우를 가지는 전해질로 이온성 액체(ionic liquid)가 있으며, 이온성 액체는 다양한 양이온, 음이온의 조합을 통하여 작동 전압의 조절이 가능하며, 이를 통해 에너지 밀도를 획기적으로 증가시킬 수 있다. 또한 이온성 액체는 높은 열적·화학적 안정성, 낮은 휘발성으로 폭발 안정성이 우수하다.

[0013] 고화된 이온성 액체 기초 전해질(이하 '이온성 젤'이라고 함)은 이온의 모빌리티, 비정전용량, 화학적 및 전기화학적 안정성, 및 고형에서의 무시할 수 있을 정도의 증기압과 같은 매우 우수한 장점을 가지고 있기 때문에

최근 많은 연구가 진행되고 있다.

[0015] 이와 같은 젤 전해질의 특징들로 인하여, 다양한 종류의 에너지 저장장치, 액츄에이터, 전기변색소자/발광 디스플레이 및 프린티드 일렉트로닉스와 같은 다양한 응용분야에서 큰 관심을 보이고 있다.

[0017] 고상 이온 젤을 얻기 위하여, 무기 나노입자, 카본나노튜브, 액상 크리스탈, 바이오폴리머, 및 합성 폴리머와 같은 다양한 종류의 지지체를 이온성 액체에 첨가하는 방법이 제안되고 있다. 이들 중, 기계적 특성, 젤 구조, 및 이온 전달을 포함하는 특성이 네트워크 고분자의 화학특성, 분자량 및 농도 등을 간단히 조절함으로써 미세하게 조절될 수 있는 고분자 기반의 이온성 젤이 특히 주목된다.

[0019] 고분자 이온성 젤은 이들의 호스트 네트워크의 가교 특성에 따라 화학적 이온성 젤과 물리적 이온성 젤로 구분된다. 화학적 이온성 젤, 또는 화학 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성된다. 반면, 물리적 이온성 젤, 또는 물리 가교된 이온성 젤은 수소결합 및 결정화와 같은 비공유결합에 의하여 상호결합된다. 최초의 화학적 이온성 젤은 이미다졸륨 및 피리디늄 양이온 기반 이온성 액체 내에서 비닐계 모노머를 직접 중합함에 의하여 형성되었다. 화학적 고분자 네트워크는 텔레킬릭 고분자와 가교제를 공유결합시켜 얻을 수도 있다. 반면, 초기 물리적 젤은 원하는 이온성 액체 내에서 가용성인 부분과 불용성인 부분을 갖는 성분 블록을 포함하는 ABA 및 ABC와 같은 트라이블록 코폴리머에 기초하여 제조되었다. 랜덤 코폴리머 호스트를 사용한 물리적 젤 또한 보고된 바 있다.

[0021] 그러나, 코폴리머를 이용한 방법은 합성 및 코폴리머에 적용될 수 있는 모노머가 한정된다는 점에 의하여 제약을 받는다. 특정 모노머 쌍을 갖는 코폴리머 중합이 가능한 경우에도, 반응 조건에 따라 모노머들의 반응성과 이들의 비율이 차이가 나기 때문에, 원하는 순서와 분자량을 갖는 코폴리머를 얻는 것은 매우 복잡하고 어렵다.

[0023] 예를 들어, 미국 공개특허 US2016/0293998은 바이폴라 베터리를 위한 코폴리머와 관련된 발명으로, 전해질에 가용성인 폴리머 세그먼트와 불용성인 폴리머 세그먼트를 포함하여, 일정 온도 이상의 온도에서 물리적 겔화를 가능하게 하는 코폴리머에 관한 기술을 개시하고 있다. 그러나 상기 기술은 다이블럭 또는 트라이블럭 코폴리머를 사용하고 있다는 점에서 상기한 바와 같은 단점을 가지고 있다.

[0025] 이에 본 발명의 발명자들은 슈퍼커패시터의 성능 향상을 위하여 기존 방법들의 복잡성과 비용 문제를 해결할 수 있는 이온 성 액체 내에서의 호모폴리머의 결정화를 사용한 물리적 이온성 젤을 연구하고, 이를 슈퍼커패시터의 전해질로 사용하는 것을 연구하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0027] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1807232호

(특허문헌 0002) 미국 공개특허 US2016/0293998

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 본 발명의 목적은 성능이 향상된 슈퍼커패시터 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0030] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 전해질로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0032] 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 제1전류 컬렉터 상에 제1전극을 형성하는 단계; 제2전류 컬렉터 상에 제2전극을 형성하는 단계; 및 제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따르면, 물리적 및 전기화학적 특성이 우수한 이온성 젤을 전해질로 사용함에 따라, 슈퍼커패시터의 성능 및 안전성을 크게 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들의 모폴로지를 보여주는 SEM 사진이고,

도 2는 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들의 XRD 그래프이고,

도 3은 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들의 FTIR 그래프이고,

도 4는 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들에 대한 DCS를 이용하여 열적 특성을 분석한 그래프이고,

도 5는 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들의 물리적 특성을 보여주는 그래프이고,

도 6은 본 발명의 제조예에서 제조된 이온성 젤들의 전기적 특성을 보여주는 그래프이고,

도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 슈퍼커패시터의 전류밀도를 보여주는 그래프이고,

도 8은 본 발명의 실시예에서 제조된 슈퍼커패시터의 정전용량을 보여주는 그래프이고,

도 9는 본 발명의 실시예에서 제조된 슈퍼커패시터의 충방전 특성을 보여주는 그래프이고, 및

도 10은 본 발명의 실시예에서 제조된 슈퍼커패시터의 전류밀도에 따른 정전용량을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명에서 '물리적 이온성 젤', '물리적 젤', '물리 가교된 이온성 젤', '물리 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다. 또한, '화학적 이온성 젤', '화학적 젤', '화학 가교된 이온성 젤', '화학 가교된 젤'은 모두 동일한 의미로 사용된다.

[0039] 본 발명은 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 전해질로 포함하는 것을 특징으로 하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0041] 이하, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터를 각 구성별로 상세히 설명한다.

[0043] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 이온성 젤은 물리 가교된 이온성 젤이다. 고분자 이온성

젤은 이들의 호스트 네트워크의 가교 특성에 따라 화학적 이온성 젤과 물리적 이온성 젤로 구분된다. 화학적 이온성 젤, 또는 화학 가교된 이온성 젤은 고분자 체인들 사이의 공유결합에 의하여 형성된다. 반면, 물리적 이온성 젤, 또는 물리 가교된 이온성 젤은 수소결합 및 결정화와 같은 비공유결합에 의하여 상호 결합된다.

[0045] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤은 비닐계 호모폴리머를 포함한다. 기존의 물리적 젤은 원하는 이온성 액체 내에서 가용성인 부분과 불용성인 부분을 갖는 성분 블록을 포함하는 코폴리머를 사용하여 젤 내에 유리질 부분과 비정질 부분의 상분리를 형성할 수 있었다. 그러나, 본 발명은 비닐계 호모폴리머를 사용하여 결정질과 비정질의 상분리된 이온성 젤을 얻을 수 있다는 점이 특징이다.

[0047] 본 발명의 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤에서 사용가능한 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명은 이상과 같은 이온성 젤을 비닐계 호모폴리머를 사용하여 제조할 수 있어, 기존의 코폴리머를 사용하는 기술과 비교하여, 적절한 폴리머 조합을 얻기 위하여 반복적인 연구를 할 필요가 없고, 또한 적절한 함량 비율을 도출하기 위하여 반복적인 실험을 수행할 필요가 없는 장점이 있다.

[0050] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤은 이온성 액체를 포함한다. 본 발명에 따른 이온성 액체는 비닐계 호모폴리머 네트워크에 의하여 지지되며, 상기 이온성 액체 내에서 본 발명에 따른 비닐계 호모폴리머는 결정질과 비정질로 상분리되어 존재하게 된다.

[0052] 본 발명에서 사용되는 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 ([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF_6]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF_4]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드 [BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤은 비닐계 호모 폴리머가 지지체로서의 역할을 하여 이온성 젤의 물리적 특성이 크게 개선되는 장점이 있다. 또한 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하여 화학적 및 전기화학적 특성이 개선되는 장점이 있다.

[0056] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터에서 전해질로 사용되는 물리 가교된 이온성 젤은 PVDF 호모폴리머와 이온 성분으로 [EMI][TFSI]를 포함하는 이온성 액체를 포함할 수 있다. 이를 통하여 본 발명의 이온성 젤은 젤 내에서 PVDF 호모폴리머가 결정질인 부분과 비정질인 부분으로 상이 분리되어, 이온성 젤의 물리적 특성이 향상됨과 동시에, 화학적 및 전기화학적 특성도 향상되는 장점이 있다.

[0058] 또한, 본 발명은

[0059] 제1전류 컬렉터 상에 제1전극을 형성하는 단계;

[0060] 제2전류 컬렉터 상에 제2전극을 형성하는 단계; 및

[0061] 제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계를 포함하는 슈퍼커패시터의 제조방법을 제공한다.

[0063] 이하 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0065] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법은 제1전류 컬렉터 상에 제1전극을 형성하는 단계와, 제2전류 컬렉터 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함한다. 이하에서는 제1전류 컬렉터와 제2전류 컬렉터를 전류 컬렉터로, 제1전극과 제2전극을 전극으로 하여 같이 설명한다.

[0067] 우선 전류 컬렉터는 예를 들에 PET 기판 상에 열증착(Thermal evaporation) 방법을 통해 금을 증착시키는 방법으로 제조될 수 있고, 제조된 전류 컬렉터 상에 전극 용액을 드랍 캐스팅(drop casting)하는 방법으로 형성할 수 있다. 이때 전극은 예를 들어 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 기반의 전극일 수 있고, 상기 전극 용액은 DMF(dimethylformamide) 용매에 MWCNT, PVDF-HFP(poly vinylidene fluoride-hexafluoroethylene), 및 [EMI][TFSI](1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드)를 동시에 첨가하여 혼합하는 방법으로 제조될 수 있다. 전류 컬렉터 제조시에는 금이 증착된 PET 기판을 아세톤 내에서 초음파 처리하고 질소 가스로 건조시킬 수 있다. 전류 컬렉터 상에 전극을 형성하는 단계는 제조된 전류 컬렉터 상에 예를 들어 전극 용액을 드랍 케스팅하고, 80 ℃와 같은 온도의 진공 오븐에서 건조시키는 방법으로 수행될 수 있다. 전극 용액의 제조는 상기 용액 성분을 용매에 동시에 첨가하고 교반시킨 후 초음파 처리하는 방법으로 수행될 수 있다.

[0069] 다음으로 제1전극과 제2전극을 형성한 이후, 제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계를 포함한다. 즉, 전극과 전극 사이에 전해질을 위치시킴으로써 슈퍼커패시터를 제조하는 것이다. 이때 제1전극과 제2전극 사이에 상기 이온성 젤을 위치시킨 후, 고온에서 어닐링을 수행할 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법에서 사용되는 비닐계 호모폴리머는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 플루오라이드 (PVF), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 및 폴리스티렌(PS)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종일 수 있으나, 이온성 액체와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 비닐계 호모폴리머라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법에서 사용되는 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([BMI][TFSI]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([BMI][PF_6]), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([BMI][BF_4]), 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드[BMPYR][TFSI], 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트([BMPYR][FAP]), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트리플루오로포스페이트 [EMI][FAP], 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드([EMI][FSI]) 및 에틸-디메틸-프로필암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드([EDMPA][TFSI])로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이온 성분으로 포함할 수 있으나, 상기 비닐계 호모폴리머와 함께 이온성 젤을 형성하였을 때, 결정질 부분과 비정질 부분으로 상분리를 얻을 수 있는 이온성 액체의 이온 성분이라면 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법은 비닐계 호모폴리머로 PVDF를 이온성 액체의 이온 성분으로 [EMI][TFSI]를 사용할 수 있으며, 이때 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키기 위한 용매는 다양한 용매를 사용할 수 있고, 구체적인 예로는 아세톤을 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 제조방법에서 물리 가교된 이온성 젤은

[0078] 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계;

[0079] 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;

[0080] 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계; 및

[0081] 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0083] 상기 물리 가교된 이온성 젤을 제조하는 방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0085] 물리 가교된 이온성 젤을 제조하는 제조방법은 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계를 포함한다. 이때 사용되는 용매는 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 함께 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 아세톤을 사용할 수 있다.

[0087] 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 용매에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계를 포함한다. 비닐계 호모폴리머를 용해시키는 용매와 이온성 액체의 이온성분을 용해시키는 용매는 동일 용매일 수 있고, 비닐계 호모 폴리머와 이온성 액체의 이온 성분을 함께 용해시킬 수 있는 용매이면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 아세톤을 사용할 수 있다.

[0089] 한편, 추후 제조되는 이온성 젤의 균일한 특성을 위하여, 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분이 용매에 용해된 이후, 용액을 충분히 교반하는 것이 바람직하다. 이때 교반은 용매를 제거하는 단계 이전에 수행되는 것이 바람직하다. 용매를 제거할수록 점도가 높아지기 때문에, 그 전에 충분히 교반을 수행하는 것이 이온성 젤의 균일한 특성을 위하여 바람직하다.

[0091] 물리 가교된 이온성 젤의 제조방법은 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액과 이온성 액체의 이온 성분이 용해된 용액을 혼합하는 단계 및 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분 용해를 위하여 사용된 용매는 균일한 용액을 형성한 후, 제거됨으로써 이온성 젤을 얻을 수 있다. 용매를 제거하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, 사용되는 용매가 주로 환경에 유해한 성분을 포함하는 경우가 많으므로, 이를 고려하여 용매를 제거하는 것이 바람직하다.

[0093] 한편, 상기 물리 가교된 이온성 젤 제조방법에서 상기 혼합된 용액으로부터 용매를 제거하는 단계의 이전 단계는

[0094] 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시키는 단계; 및

[0095] 상기 비닐계 호모폴리머가 용해된 용액에 이온성 액체의 이온 성분을 용해시키는 단계;로 수행될 수 있다. 즉, 비닐계 호모폴리머와 이온성 액체의 이온 성분이 각각 용매에 용해된 이후 이들이 혼합될 수도 있고, 또는 비닐계 호모폴리머를 용매에 용해시킨 후, 여기에 이온성 액체의 이온 성분을 도입하여 용해시켜 용액을 제조할 수도 있다.

[0097] 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법에서 사용되는 이온성 젤은 호모폴리머를 사용함에도 불구하고, 결정질

부분과 비정질 부분으로 상분리가 되고, 이에 따라 이온성 젤의 화학적 및 전기화학적 특성이 향상되고, 결국 슈퍼커패시터의 성능과 안전성을 향상시키는 효과가 있다. 이와 같은 상분리는 본 발명의 제조방법 중 용매를 제거하는 단계에서 이루어진다. 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 비닐계 호모폴리머는 용매가 제거되는 과정에서 이온성 액체 내에서 일부는 결정화되고 일부는 비정질 상태로 남아있게 되어, 제조되는 이온성 젤 내에는 결정질 부분과 비정질 부분의 분리된 상이 존재하게 된다.

[0099] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존과 같이 코폴리머를 사용하지 않고도 물리 가교된 이온성 젤을 제조할 수 있게 되어, 적절한 폴리머 조합을 얻기 위하여 및 적절한 비율을 도출하기 위하여 반복적을 실험을 할 필요가 없는 장점이 있다.

[0101] 한편, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터의 제조방법 중, 제1전극과 제2전극 사이에 비닐계 호모폴리머 및 이온성 액체를 포함하고, 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 위치시키는 단계는

[0102] 물리 가교된 이온성 젤을 스탬핑 전사하는 단계를 포함하되, 상기 스탬핑 전사하는 단계는

[0103] 제조된 물리 가교된 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계;

[0104] 상기 코팅된 스탬프와 제1전극 또는 제2전극을 접촉시키는 단계;

[0105] 상기 스탬프에 코팅된 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 제1전극 또는 제2전극과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 제1전극 또는 제2전극의 접촉을 향상시키는 단계; 및

[0106] 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 상기 제1전극 또는 제2전극으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0108] 이하, 상기 전사방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0110] 제조된 물리 가교된 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계는 전사 대상물질을 스탬핑 전사 공정에 사용되는 스탬프에 성막하는 단계이다.

[0112] 이때 비닐계 호모폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 스탬프에 코팅하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어 스핀코팅을 통하여 수행될 수 있다. 또한, 사용되는 스탬프는 스탬핑 전사 공정에서 사용되는 공지의 물질로 형성되는 스탬프를 사용할 수 있고, 예를 들어, 폴리다이메틸실록산(PDMS) 스탬프를 사용할 수 있다.

[0114] 비닐계 호모폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤은 열가소성 물질이기 때문에 가하여지는 온도에 따라 고상 및 액상으로 가역적으로 변화할 수 있고, 따라서, 녹는점을 이용하여 가압 없이도 스탬핑 전사가 가능하게 된다.

[0116] 상기 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함한다. 비닐계 호모 폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤은 결정질과 비정질의 분리된 상을 포함하고 있으며, 가하여지는 열에 따라 결정화가 가역적으로 이루어질 수 있다. 구체적으로 본 발명에 따른 물리 가교된 이온성 젤의 열에 의한 가역적 결정화는 기판에 대한 물리적 접촉 및 결합을 가능하게 함으로써, 가열에 의한 스탬핑 전사가 가능하게 한다.

[0118] 상기 전사방법은 물리 가교된 이온성 젤을 스탬프에 코팅한 후, 코팅된 스탬프와 전사를 위한 제1전극 또는 제2전극을 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0120] 이때 일반적인 스탬핑 전사방법에서는 전사를 위하여 전사 대상을 기판에 대하여 가압하나, 본 발명에서는 이하의 단계에서와 같이 가열만을 하고, 코팅된 스탬프와 전사를 위한 제1기판 또는 제2기판을 접촉시키는 단계 및 그 이후의 단계에서 가압을 수행하지 않는다. 오히려 비닐계 호모폴리머를 포함하는 물리 가교된 이온성 젤을 가열하는 과정에서 가압을 수행하는 경우 전사 대상 물질의 기계적 강도가 낮은 경우에 형상이 변하거나 두께가 변하는 등의 문제가 발생하여 바람직하지 않다.

[0122] 상기 전사방법은 상기 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하여, 상기 이온성 젤 중 제1전극 또는 제2전극과 접촉한 부분을 녹여 상기 이온성 젤과 상기 전극의 접촉을 향상시키는 단계를 포함한다. 코팅된 스탬프를 제1전극 또는 제2전극에 접촉시킴에 따라, 스탬프와 전극 사이에 위치하게 되는 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하되, 이온성 젤 전체가 액화될 정도가 아니라, 그 중 전극과 접촉한 부분이 녹을 정도로 가열하여 이온성 젤과 전극 사이의 젖음성(wetting)을 향상시킨다.

[0124] 상기 전사방법에서 이온성 젤을 이의 녹는점 온도로 가열하는 단계는 다양한 방법으로 수행될 수 있으나, 상기 코팅된 스탬프와 접촉된 전극을 가열하는 방법으로 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명의 가열 단계에서 이온성 젤이 전체적으로 액화되는 경우에는 그 형상을 유지할 수 없고, 원하는 전사를 수행하기 어려우므로, 이온성 젤 중 전극과 접촉하고 있는 부분만 녹도록 가열을 수행한다. 이를 위하여 상기 코팅된 스탬프와 접촉하고 있는 제1전극 또는 제2전극을 가열하여 이온성 젤의 일부, 즉 이온성 젤 중 전극과 접하고 있는 부분만 액화되도록 가열한다.

[0126] 상기 전사방법은 상기한 바와 같이, 전사 대상 물질인 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지고, 비닐계 호모폴리머를 포함하는 이온성 젤을 가열할 뿐, 일반적인 스탬핑 전사방법과는 달리 전사 대상 물질에 압력을 가하지 않는다. 본 발명의 전사방법은 전사를 위하여 가열만을 수행할 뿐, 압력을 가하지 않기 때문에 전사 대상 물질의 기계적 강도가 낮은 경우에도 형상을 그대로 유지한 상태로 전사가 가능하다는 장점이 있다.

[0128] 상기 전사방법은 상기 가열하는 단계 이후에, 상기 이온성 젤을 냉각시킨 후, 제1전극 또는 제2전극으로부터 상기 스탬프를 분리하는 단계를 포함한다. 상기의 가열을 통하여 이온성 젤 중 특히 전극에 접한 부분이 일부 액화되어 전극과의 젖음성이 향상된 상태에서, 이온성 젤을 냉각하여 다시 결정화한다. 그 후, 전극으로부터 스탬프를 물리적으로 분리하게 되면, 스탬프에 코팅되어 있던 이온성 젤은 제1전극 또는 제2전극 상에 전사된다.

[0130] 본 발명의 전사방법에 따르면, 간단한 방법으로 결정질과 비정질의 분리된 상을 가지고 비닐계 호모폴리머를 포함하는 이온성 젤을 전사할 수 있으며, 특히 전사 과정에서 압력을 가하지 않기 때문에, 전사 전 이온성 젤의 형상을 그대로 유지할 수 있고, 또한, 압력에 민감하고 기계적 강도가 약한 비닐계 호모폴리머 이온성 젤을 전사하기에 바람직한 방법이다.

[0132] 이하 본 발명을 실시예 및 실험예를 통하여 보다 상세히 설명한다. 이하의 실시예 및 실험예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것일 뿐, 이하의 내용에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0134] <사용된 재료>

[0135] 폴리(비닐리덴 플루오라이드): Mw= 275000, Mn=107000 (시그마 알드리치)

[0136] 아세톤 용매: 시그마 알드리치

[0137] 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, [EMI][TFSI] (고순도): Merck사

[0138] 이온성 액체는 질소 환경 하에서 글로브 박스 내에 저장됨.

[0140] <이온성 젤의 제조(제조예 1 내지 제조예 5)>

[0141] 호모 폴리머 이온성 젤 층은 전구체 용액을 유리 슬라이드 상에 스핀코팅하거나 용매 캐스팅법을 이용하여 제조하였다. 전구체 용액은 PVDF를 아세톤에 70 ℃로 세팅된 가열교반기에서 30 분동안 용해시키고, [EMI][TFSI]를 추가하고, 70 ℃에서 1 시간동안 교반하여 제조하였다. 고분자, 이온성 액체, 및 용매 사이의 중량비율은 1:9:9, 2:8:14, 3:7:21, 4:6:28, 5:5:35로 하였다. 스핀코팅은 2000 rpm에서 60 초 동안 수행되었다. 스핀코팅 후 용매를 제거하여 이온성 젤을 제조하였고, 상기 중량비율에 따라 이들을 각각 제조예 1 내지 제조예 5로 하였다. 용매를 제거한 후 제조예 1 내지 제조예 5에서 제조된 이온성 젤의 고분자 함량은 총 이온성 젤 중량에 대하여 각각 10 중량%, 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 및 50 중량%이다.

[0143] <슈퍼커패시터의 제조(실시예 1 내지 실시예 5)>

[0144] 열증착(5 nm Cr/ 45 nm Au)방법을 통해 PET 기판 위에 금(Au)을 증착하여 전류 컬렉터를 제조하였다. 금이 증착된 PET 기판을 아세톤 내에서 5 분간 초음파 처리하고 질소 가스로 건조하여 제1 전류 컬렉터를 제조하였다(1 X 1 cm^2). 동일 공정을 통하여 제2 전류 컬렉터를 제조하였다(1 X 1 cm^2). DMF 8 mL 용매 내에 MWCNT 0.05 g, PVDF-HFP 0.1 g, 및 [EMI][TFSI] 0.05 g을 동시에 첨가하여 50 ℃에서 2 시간 교반시킨 후, 1 시간동안 초음파 처리를 하여 전극 용액을 제조하였다. 제조된 전극 용액을 제1 전류 컬렉터 및 제2 전류 컬렉터에 각각 드롭 캐스팅(drop casting)한 후, 80 ℃의 진공 오븐에서 건조시켜 제1전극과 제2전극을 제조하였다. 제1전극과 제2전극 사이에 상기 제조예 1 내지 제조예 5에서 제조된 이온성 젤을 각각 위치시킨 후, 120 ℃에서 5분간 어닐링하여 5 개의 슈퍼커패시터를 제조하였고, 이들을 각각 실시예 1 내지 실시예 5로 하였다.

[0146] <실험예 1>

[0147] 이온성 젤의 모폴로지 분석

[0148] 본 발명의 제조예에 의하여 제조된 이온성 젤의 모폴로지를 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0150] 본 발명의 제조예 1 내지 5에서 제조된 이온성 젤을 JEOL JCM-5000 SEM으로 분석하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0152] 도 1을 통하여 고분자의 중량%에 따른 이온성 젤의 모폴로지 변화를 확인할 수 있다. PVDF 호모폴리머의 체인들은 용매가 제거되면서 결정화되며 상호적으로 연결된 3D 네트워크를 형성하고, 이온성 액체와 상분리가 일어나게 된다. 이때 이온성 액체의 양이 많을수록 결정화가 덜 일어나고, 고분자의 비율이 증가할수록 결정화가 잘 진행되고, 결정의 크기가 커지게 된다. 도 1을 통하여 상기 사실을 확인할 수 있으며, 또한 수많은 상분리된 PVDF 결정 도메인을 확인할 수 있다.

[0154] <실험예 2>

[0155] 고분자 결정상 형성의 확인

[0156] 이온성 젤 내에서 PVDF 결정상이 형성되는 것을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0158] 본 발명의 제조예 1 내지 5에서 제조된 이온성 젤을 DMAX-2500(리가쿠사) XRD를 이용하여 분석하여 그 결과를 도 2에 나타내었고, Bruker VERTEX 80V FTIR을 이용하여 분석하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 또한, DCS(differential scanning calorimeter)를 이용하여 열적 특성을 분석하였고, 이를 도 4에 나타내었다.

[0160] XRD 분석은 2Θ = 5 내지 80 ° 범위에서 수행되었고, FTIR을 위한 샘플은 실리콘 웨이퍼 상에 준비되었다. DSC 커브는 10 ℃/min의 속도로 - 80 내지 200 ℃의 온도 범위에서 JADE DSC(Perkin Elmer)를 사용하여 2차 가열 및 냉각을 통하여 얻었다.

[0162] 도 2에 따르면, 순수 PVDF 고분자에서 나타나는 피크(약 2Θ = 20°)가 제조예 1 내지 5의 이온성 젤에서도 마찬가지로 나타나는 것을 알 수 있다. 이온성 액체가 많이 들어갈수록 PVDF 고분자 픽크가 점점 줄어들고, 브로드해지고, 약 2Θ = 13° 의 피크(이온성 액체 피크)가 커지는 것을 확인할 수 있다.

[0164] 도 3에 따르면, PVDF 고분자에 이온성 액체를 추가하여 이온성 젤이 되었을 때, 이온성 젤의 FTIR 피크에서는 PVDF 고분자 피크와 이온성 액체의 피크가 혼합되어 보이는 것을 알 수 있다. 이때 이온성 젤의 이온성 액체의 양이 증가할수록 PVDF 고분자 결정의 알파상 피크는 감소하고, 베타상 피크가 생기는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 도 4에 따르면, PVDF 고분자는 180 ℃에서 용융 피크를 보이는데, PVDF 호모폴리머에 이온성 액체를 추가하여 제조되는 이온성 젤에서는 기존 PVDF 고분자에는 없던 이온성 액체 피크가 생기는 것을 확인할 수 있다. PVDF 고분자에 이온성 액체를 추가하여 이온성 젤을 만들게 되면, 결정 용융 전이가 더 낮은 온도에서 일어나게 되고, 고분자의 중량%가 줄어들수록 그 온도는 더 낮아지게 된다.

[0168] 도 4에서 0 ℃ 주변의 이온성 액체 피크는 고분자의 중량%가 바뀌어도 움직이지 않지만, 180 ℃의 PVDF 고분자 피크는 고분자의 양이 줄어들수록 피크의 위치가 점점 낮은 온도로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 고분자의 양이 줄어들수록 이온성 젤의 결정도가 감소하기 때문에, 이온성 젤의 용융 온도가 낮아져 점점 낮은 온도로 피크가 이동하는 것으로 이해된다. 이는 실험예 1에서 나타나고 있는 피크의 브로드화와 상통하는 결과이다.

[0170] 실험예 2 뿐만 아니라, 이와 실험예 1의 결과를 통하여 이온성 젤이 제조되는 과정에서 상분리된 PVDF의 결정도를 확인할 수 있다.

[0172] <실험예 3>

[0173] 이온성 젤의 물리적 특성 분석

[0174] 이온성 젤 내의 고분자 함량에 따른 물리적 특성을 분석하기 위하여 이하와 같은 실험을 수행하였다.

[0176] 상기 제조예 2 내지 5에서 제조된 이온성 젤을 사용하여 6 ㎜ min^{-1}의 일정한 연신율 하에서 Instron 5569 만능 시험기를 이용하여 인장측정을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0178] PVDF 고분자에 이온성 액체가 추가되면, 이온성 액체가 가소제 역할을 하여 탄성율이 감소하게 된다. 반대로, 이온성 젤을 제조함에 있어, 고분자의 함량이 증가할 수록 이온성 젤의 물리적 특성(탄성율, 파단 변형률)은 향상된다. 이는 도 5를 통해서도 확인된다.

[0180] <실험예 4>

[0181] 이온성 젤의 전기적 특성 분석

[0182] 본원발명의 제조예 1 내지 5에 따라 제조된 이온성 젤의 전기적 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수

행하였다.

[0184] 제조예 1 내지 5에 따라 제조된 이온성 젤의 이온 전도도 및 정전용량을 측정하기 위하여, Au/(제조예 1 내지 5 중 하나의 이온성 젤)/PEDOT:PSS로 이루어진 샌드위치형 장치를 구성하고, 상온에서 10 mV의 AC 진폭으로 1 내지 10^6 Hz의 주파수로 AUTOLAB 전기화학 임피던스 스펙트로스코프(Echem-Technology)를 사용하여 측정하였다. 비정전용량은 C'=-1/2πfAZ" 의 식에 따라 계산되었다(여기서, f는 주파수이고, A는 전극의 면적, Z"는 임피던스의 허수부이다.). 이온성 젤의 전기 전도도(σ)는 σ=l/Z'A(여기서, l은 이온성 젤의 두께이고, A는 전극의 면적이고, Z'는 임피던스의 실수부이다.)의 식을 사용하여 고주파에서 플레투 Z'으로부터 계산되었다. 실험 결과는 도 6에 나타내었다.

[0186] 도 6에 따르면, 이온성 젤의 고분자 함량이 증가할수록 전기전도도와 정전용량이 감소하는 경향을 확인할 수 있다.

[0188] <실험예 5>

[0189] 슈퍼커패시터의 전기적 특성 분석

[0190] 본원발명의 실시예 1 내지 5에 따라 제조된 슈퍼커패시터의 전기적 특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0192] 실시예 1에 의하여 제조된 슈퍼커패시터를 C-V 측정법을 측정하였고 그 결과를 도 7에 나타내었다. 전압은 0 V부터 시작하였고, 2 V까지 보내주었으며, 50 mV/s부터 500 mV/s 스캔 속도를 바꾸면서 측정하였다. 도 7에 따르면, 스캔 속도가 증가할수록 비례하여 전류밀도 값이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 500 mV/s의 빠른 스캔 속도에서도 사각형의 형태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

[0194] 실시예 1 내지 5에서 제조된 슈퍼커패시터에 대하여 100 mV/s에서의 정전용량을 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. y축을 정전용량값으로 하였고, 그 값은 다음의 식 1을 통하여 구하였다.

[0195] <식 1>

$$C_{sp} = \frac{2I}{m\times(\frac{\Delta V}{\Delta t})}$$

[0196]

[0197] (상기 식에서, C_{sp}는 정전용량이고, I는 전류값, m은 한쪽 전극의 질량, (ΔV/Δt)는 스캔속도이다.)

[0199] 도 8에 따르면 고분자의 함량이 증가할수록 정전용량이 떨어지는 것을 확인할 수 있고, 이는 상기 실험예 4의 결과와 일치하는 결과이다. 이는 고분자의 함량이 증가할수록 계면에서 고분자의 비율이 증가하기 때문인 것으로 예상되며, 또한 고분자 함량이 증가할수록 고분자가 이온의 차징을 방해하는 것을 예상할 수 있다.

[0201] 실시예 1 내지 5에서 제조된 슈퍼커패시터에 대하여 1 A/g의 일정한 전류를 가해주어, 2 V까지 충전시킨 후, 방전시키는 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9에 따르면 고분자의 함량이 감소할수록 정전용량이 증가하여 충전 및 방전 시간이 증가하는 것을 알 수 있다.

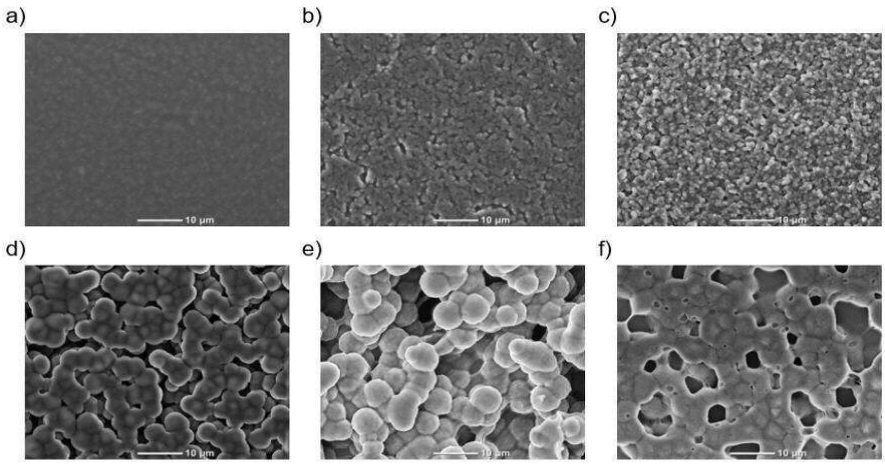
[0203] 실시예 1 내지 5에서 제조된 슈퍼커패시터에 대하여 0.5 내지 10 A/g의 다양한 전류밀도 조건에서 측정을 수행하였고, 이로부터 정전용량을 구한 값을 도 10에 나타내었다. 도 10에 따르면, 고분자 함량이 10 중량%인 실

시예 1의 정전용량이 32.92 F(0.5 A/g에서)로 가장 크고, 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 실시예 1의 경우 0.5 A/g 대비 10 A/g에서 정전용량이 9 % 감소하였지만, 실시예 2에서는 29 %, 실시예3에서는 42 %, 실시예 4에서는 85 %, 실시예 5에서는 93 % 감소하였다. 낮은 전류밀도에서는 이온들이 천천히 움직이기 때문에 고분자가 방해하는 영향이 상대적으로 크지 않지만, 높은 전류밀도 조건에서는 이온들이 빠르게 충방전되면서 계면에서 고분자의 방해를 더욱 크게 받아, 충전되는 이온의 양이 크게 줄어드는 것으로 예상할 수 있다. 따라서, 고분자의 양이 많을수록 그 영향력은 더욱 크게 미치고, 이온젤의 점성 향상으로 인한 실험예 4의 이온전도도 감소로, 정전용량은 더욱 급격히 감소하는 것으로 예상할 수 있다.

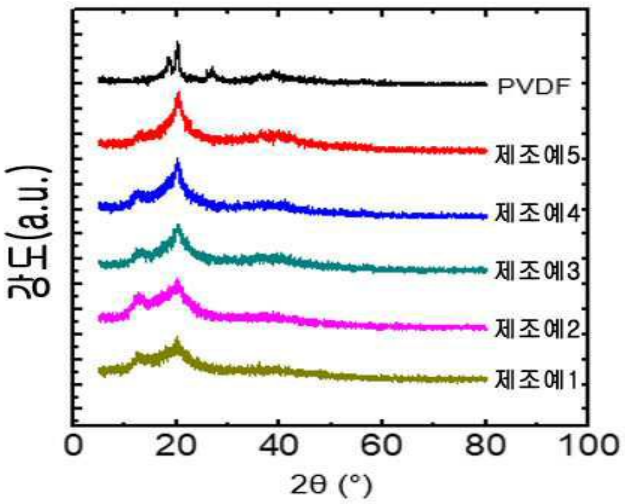
[0204]

도면

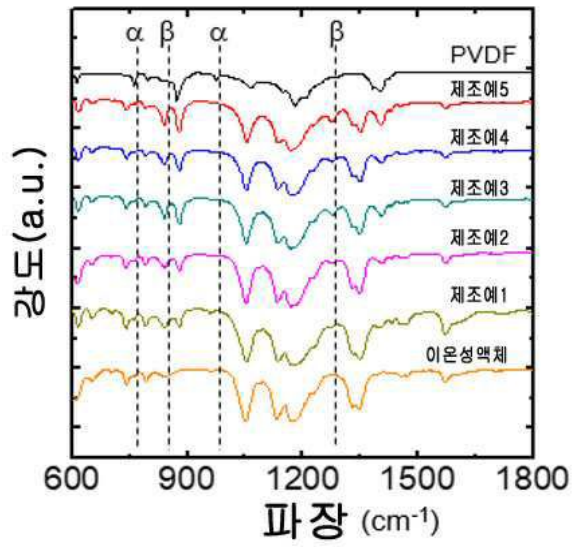
도면1



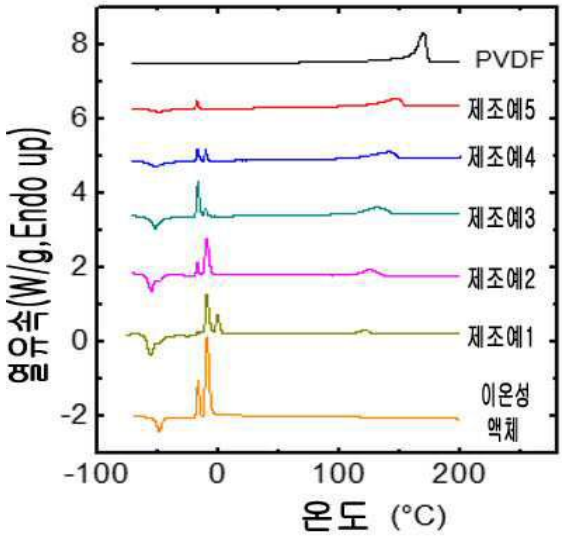
도면2



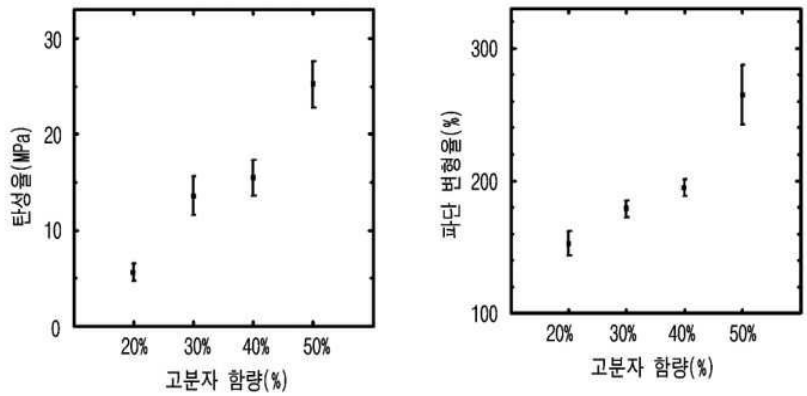
도면3


α β α β
PVDF
제조예5
제조예4
제조예3
제조예2
제조예1
이온성액체
강도(a.u.)
600 900 1200 1500 1800
파장 (cm-1)

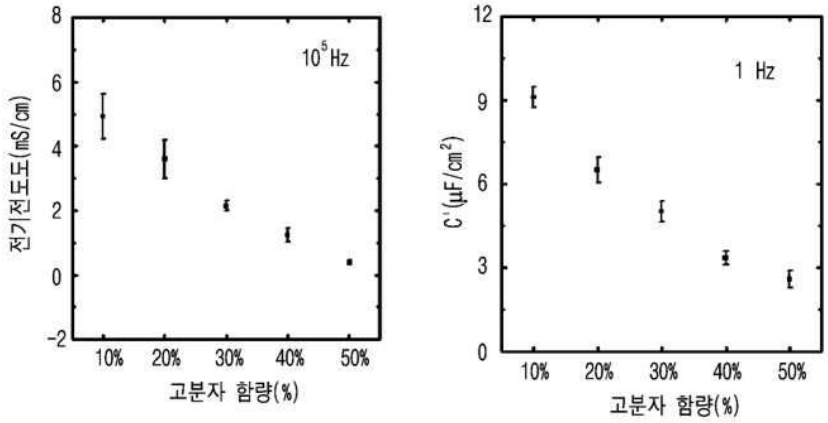
도면4


8 6 4 2 0 -2
PVDF
제조예5
제조예4
제조예3
제조예2
제조예1
이온성 액체
흡열속(W/g,Endo up)
-100 0 100 200
온도 (°C)

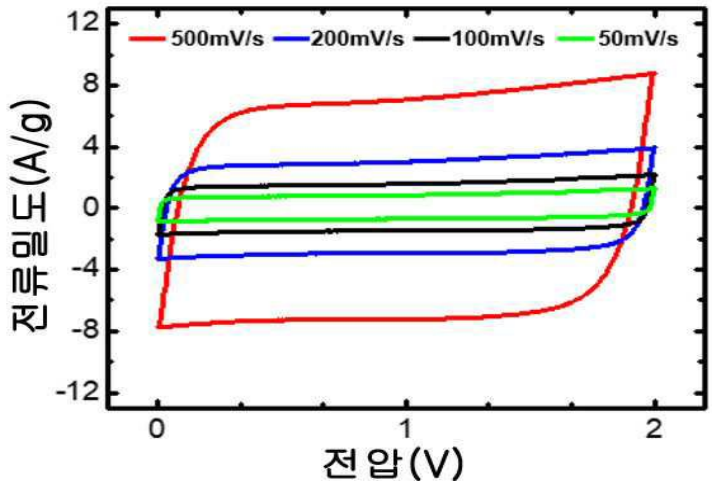
도면5


30 20 10 0
탄성율(MPa)
20% 30% 40% 50%
고분자 함량(%)
300 200 100
파단 변형율(%)
20% 30% 40% 50%
고분자 함량(%)

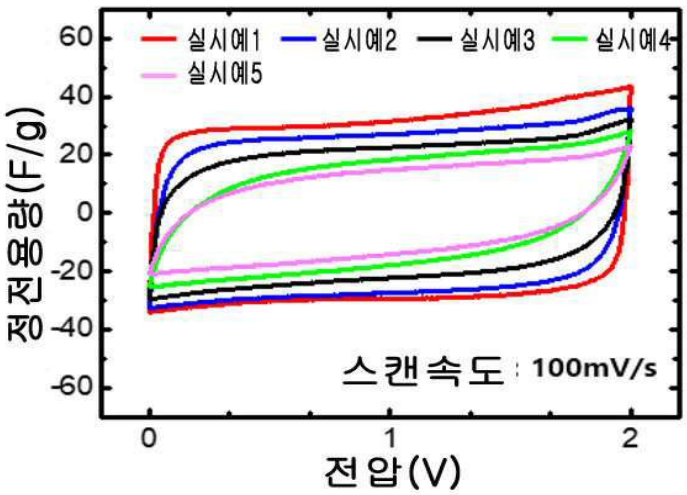
도면6


10^5 Hz
전기전도도(mS/cm)
고분자 함량(%)
1 Hz
C' (μF/cm²)
고분자 함량(%)

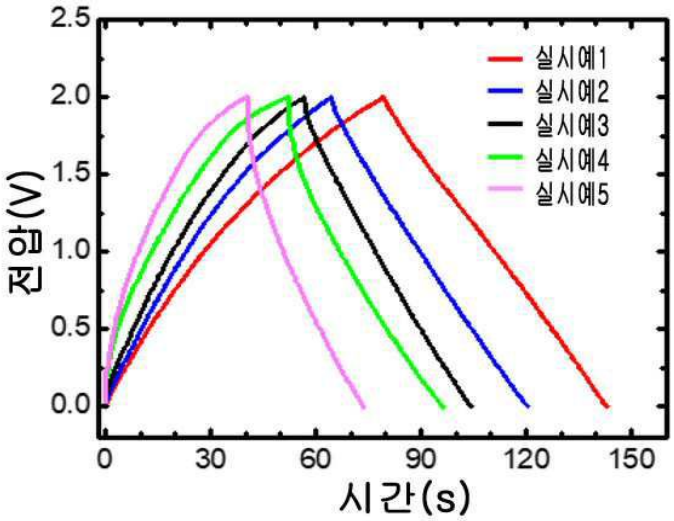
도면7


500mV/s
200mV/s
100mV/s
50mV/s
전류밀도(A/g)
전압(V)

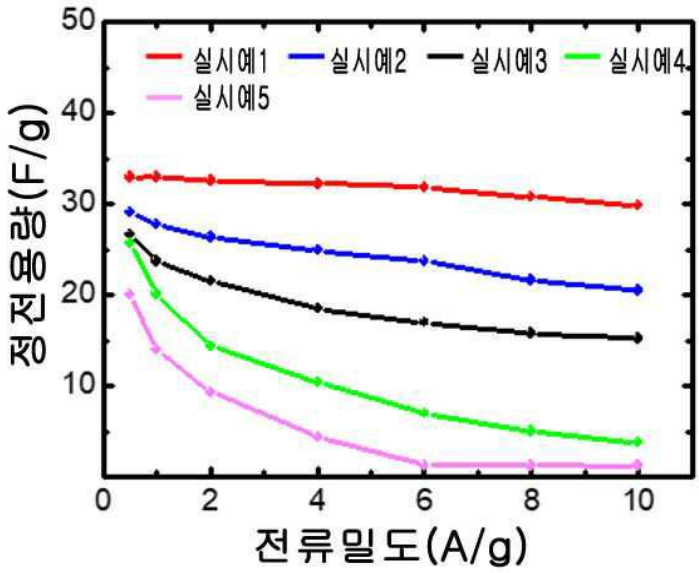
도면8


실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
정전용량(F/g)
스캔속도 : 100mV/s
전압(V)

도면9


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
전압(V)
0
30
60
90
120
150
시간(s)
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5

도면10


50
40
30
20
10
정전용량(F/g)
0
2
4
6
8
10
전류밀도(A/g)
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5