

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 11월 16일 (16.11.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/219255 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 3/075 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/003744

(22) 국제출원일:

2023년 3월 21일 (21.03.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0058024 2022년 5월 11일 (11.05.2022) KR

(71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY)

[KR/KR]; 61186 광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR).

(72) 발명자: 전인수 (JEON, In Su); 61060 광주광역시 북구

매곡로 93, 106동 2005호, Gwangju (KR). 프레다엠티 타리폴 이슬람 (MREDHA, Md. Tariful Islam); 61186 광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR). 이윤성

(LEE, Yoon Seong); 61179 광주광역시 북구 문화소통로

108번길 59, 201호, Gwangju (KR). 라마 바르마아디스

바르마 (RAMA VARMA, Adith Varma); 61186

광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR). 곱타타니쉬

(GUPTA, Tanish); 61186 광주광역시 북구 용봉로 77,

Gwangju (KR). 마니멜 와두루메쉬 란가나 (MANIMEL

WADU, Rumesh Rangana); 61186 광주광역시 북구

용봉로 77, Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAMPATENT FIRM); 16827

경기도 용인시 수지구 신수로 767, 에이동 522호,

Gyeonggi-do (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의

국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

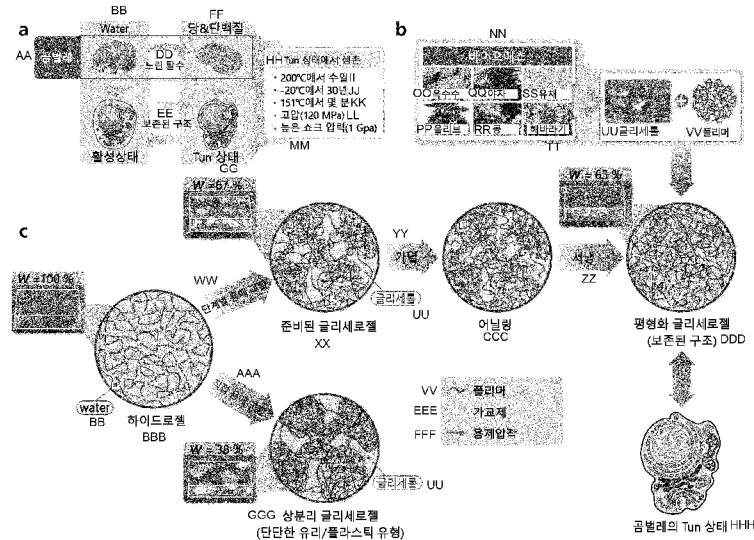
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,

(54) Title: EXTREMOTOLERANT GLYCEROGEL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND APPLIED PRODUCT CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 극한내성 글리세로젤, 그 제조방법 및 이를 포함하는 응용제품



AA ... Tardigrade
BB ... Water
CC ... Active state
DD ... Slow dehydration
EE ... Preserved structure
FF ... Sugar & protein
GG ... Tun state
HH ... Survival in Tun state

II ... Several days at 200°C
JJ ... 30 years at -20°C
KK ... Few minutes at 151°C
LL ... High pressure (120 MPa)
MM ... High shock pressure (1 Gpa)
NN ... Biomass
OO ... Corn

PP ... Olive
QQ ... Palm
RR ... Bean
SS ... Rapeseed
TT ... Sunflower
UU ... Glycerol
VV ... Polymer
WW ... Stepwise solvent exchange

XX ... Prepared glycerogel
YY ... Heating
ZZ ... Slow cooling
AAA ... Direct solvent exchange
BBB ... Hydrogel
CCC ... Annealing
DDD ... Equilibrated glycerogel (preserved structure)
EEE ... Crosslinking agent
FFF ... Solvent squeezing
GGG ... Phase-separated glycerogel (hard glass/plastic type)
HHH ... Tun state of tardigrade

(57) Abstract: The present invention relates to a glycerogel and a method for producing same, and more specifically, to: an extremotolerant glycerogel that exhibits excellent long-term stability at -50°C to 80°C, while maintaining the structural and functional properties of a hydrogel; a method for manufacturing same; and an applied product containing same.

(57) 요약서: 본 발명은 글리세로젤 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 -50 - 80 °C에서 우수한 장기안정성을 나타내는 극한내성 글리세로젤, 그 제조방법 및 이를 포함하는 응용제품에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2023/219255 A1



NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의
예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 극한내성 글리세로젤, 그 제조방법 및 이를 포함하는 응용제품

기술분야

- [1] 본 발명은 글리세로젤 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 -50 - 80 °C에서 우수한 장기안정성을 나타내는 극한내성 글리세로젤, 그 제조방법 및 이를 포함하는 응용제품에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 특정 용매에 스웰링 된 가교 3D 폴리머 네트워크에 의해 형성된 반고체 물질의 한 종류인 젤은 생물 의학, 유연한 전자 장치, 에너지 저장 장치, 센서/액추에이터 및 소프트 로봇 공학에서의 응용으로 인해 상당한 주목을 받았다. 그들은 다른 고체 또는 액체 물질이 단독으로 나타낼 수 없는 다양한 기능을 나타낸다. 고도로 용매화된 폴리머 네트워크로 인해 젤은 본질적으로 조직과 같은 구조, 생체 적합성, 세포 친화성 및 수많은 생물학적 기능을 나타낸다. 동시에 고체 및 액체와 같은 특성으로 인해 특정 전기, 열, 작동, 모양 변형 및 자극 반응 특성을 달성하도록 맞춤화할 수 있다.
- [3] 하이드로젤은 물에 팽윤된 친수성 폴리머 네트워크에 의해 형성되며 생체 적합성과 생물 의학 응용 분야에 대한 광대한 범위로 인해 널리 사용된다. 기존 하이드로젤의 기계적 약점을 극복하기 위해 이중 네트워크, 이온/공유, 나노복합체, 다량성액, 동적으로 가교결합된 및 소수성/친수성과 같은 여러 기계적으로 강력한 하이드로젤이 개발되었다. 그러나 공기 중에서 수명이 짧기 때문에 특히 열악한 환경 조건에서 응용 분야가 제한된다. 최근에는 하이드로젤의 공기 안정성을 향상시키기 위한 몇 가지 방법이 개발되었다.
- [4] 예를 들어, 이중 소수성 코팅 하이드로젤은 장기간 공기 안정성을 가지고 있다. 영하의 온도에서 우수한 부동 능력을 갖는 다양한 글리콜/수성 유기 하이드로젤이 보고되었다. 금속 배위 결합을 기반으로 하는 감광성 젤은 글리세롤/물 혼합물에서 개발되었다. 이러한 젤은 영하의 온도에서 작동한다. 에틸렌글리콜/물 혼합물로 제조된 젤은 양호한 음이온 전도도를 가졌다. 그러나 앞서 언급한 젤 재료 중 어느 것도 극한 온도(차가운 것과 뜨거운 것) 모두에서 사용할 수 없다. 따라서 다양한 가교/강화 메커니즘 및 젤 기능이 극저온 및 고온 모두에서 내구성이 있는 젤 물질 개발의 광범위한 개념을 확립하는 것은 어려운 일이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명자들은 다수의 연구결과를 바탕으로 미리 설계된 하이드로젤로부터 광범위한 종류의 극한 내성 글리세로젤(GG)을 제조할 수 있는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [6] 따라서, 본 발명의 목적은 원래 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 미리 설계된 하이드로젤로부터 제조된 광범위한 맞춤형 특성과 기능을 갖춘 새로운 종류의 극한 내성 글리세로젤 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 극한 내성 글리세로젤의 신축성, 전기 전도성 및 이온 전도성 등을 필요에 따라 조절하고 조절된 글리세로젤이 연질 재료로 적용된 차세대 극한 에너지 저장 장치, 센서 또는 액추에이터, 소프트 로봇 등을 포함하는 각종 응용제품을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 먼저 본 발명은 하이드로젤의 물분자를 글리세롤로 치환한 글리세로젤로서, -50°C 내지 80°C 범위의 온도조건에서 7 일 동안 중량변화가 $\pm 10 \text{ wt } \%$ 이내로 유지되는 특성을 나타내는 극한내성 글리세로젤을 제공한다.
- [10] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤의 종류에 따라 상기 글리세로젤의 신축성(stretchability), 강성(stiffness), 강도(strength), 모듈러스(modulus), 변형에너지(work of extension)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 기계적 특성이 변화된다.
- [11] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤이 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PAAm 글리세로젤(GG)이고, 상기 PAAm GG는 1200%이상의 신축성, $0.09 \pm 0.003 \text{ MPa}$ 의 모듈러스 및 $0.22 \pm 0.02 \text{ MPa}$ 의 강도를 갖는다.
- [12] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PVA 글리세로젤이고, 상기 PVA GG는 $8.9 \pm 0.2 \text{ MPa}$ 의 강성, $8.5 \pm 0.01 \text{ MPa}$ 의 강도 및 $49.9 \pm 0.4 \text{ MJ m}^{-3}$ 의 변형에너지(work of extension)를 갖는다.
- [13] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/젤(III)(P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+})하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 글리세로젤이고, 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} GG는 $1.6 \pm 0.1 \text{ MPa}$ 의 강성, $7.1 \pm 0.3 \text{ MPa}$ 의 강도 및 $23.5 \pm 4.6 \text{ MJ m}^{-3}$ 의 변형에너지(work of extension)를 갖는다.

- [14] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 셀룰로오스 글리세로젤이고, 상기 셀룰로오스 GG는 9.4 ± 0.9 MPa의 강성, 2.9 ± 0.1 MPa의 강도 및 100% 이내의 신축성을 갖는다.
- [15] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 글리세로젤은 고체상태의 파괴인성이 1581 J m^{-2} 내지 $19,627 \text{ J m}^{-2}$ 의 범위이다.
- [16] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 글리세로젤은 액체상태의 이온 전도도가 온도에 비례한다.
- [17] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 글리세로젤의 이온전도도는 -20°C 에서 $0.003 \pm 0.0003 \text{ S m}^{-1}$, 25°C 에서 $0.021 \pm 0.006 \text{ S m}^{-1}$, 80°C 에서 $0.11 \pm 0.03 \text{ S m}^{-1}$ 이다.
- [18] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 글리세로젤은 자기 접착 (self-welding)능을 갖고, 접합강도는 0.77 MPa 이상이다.
- [19] 또한, 본 발명은 하이드로젤을 준비하는 단계; 상기 하이드로젤의 물분자가 글리세롤로 치환되는 용매교환을 통해 글리세로젤전구체를 제조하는 단계; 및 상기 글리세로젤전구체를 열처리한 후 상온으로 냉각시키는 어닐링 단계;를 포함하는 극한내성 글리세로젤 제조방법을 제공한다.
- [20] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 용매교환은 상기 하이드로젤의 특성에 따라 50°C 내지 100°C 에서 단일농도 글리세롤용액에 수 시간 동안 침지시켜 수행되는 빠른 치환반응 및 상온에서 글리세롤의 농도가 0%에서 100%까지 점진적으로 높아지는 다수의 글리세롤용액에 순차적으로 수십 시간 동안 침지시켜 수행되는 느린 치환반응 중 어느 하나에 의해 수행된다.
- [21] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 하이드로젤이 물 팽윤 하이드로젤이면 빠른 치환반응이 수행되는데, 상기 물 팽윤 하이드로젤은 폴리아크릴아마이드하이드로젤이다.
- [22] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 빠른 치환반응으로 상기 용매교환이 수행되어 글리세로젤전구체가 제조되면, 글리세롤과 물의 완전한 교환을 보장하기 위해 상온에서 상기 글리세로젤전구체를 글리세롤 용액에 수십 시간 동안 침지시키는 안정화단계를 더 포함한다.
- [23] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 어닐링 단계에서 상기 열처리는 100°C 내지 200°C 에서 건식 또는 습식으로 수 시간 동안 수행된다.
- [24] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리아크릴아미드 (PAAm) 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PAAm 하이드로젤을 50°C 내지 70°C 에서 90분 내지 180분 동안 100% 글리세롤 용액에 침지시켜 PAAm 글리세로젤전구체를 준비하는 단계; 및 상기 PAAm 글리세로젤전구체를 상온에서 24시간 내지 48시간 동안 100% 글리세롤용액에 침지시키는 안정화단계;를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링 단계는 상기 PAAm 글리세로젤전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 $100^{\circ}\text{C} \pm 1$ 에서 건식으로 2시간 내지 4시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행된다.

- [25] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PVA 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $25\% \pm 1$ 및 $50\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $75\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 PVA 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 건식으로 5시간 내지 7시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행된다.
- [26] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III)(P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+}) 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $0\% \pm 1$ 및 $25\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $50\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 글리세로젤 전구체를 글리세롤 배스에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 습식으로 90분 내지 150분 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행된다.
- [27] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $0\% \pm 1$ 및 $25\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $50\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 셀룰로오스 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 건식으로 300분 내지 400분 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행된다.
- [28] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 극한내성 글리세로젤 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 극한내성 글리세로젤; 및 상기 글리세로젤의 표면에 형성된 금속 패턴;을 포함하는 전기전도성 글리세로젤을 제공한다.
- [29] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전기전도성 글리세로젤은 -50 내지 80°C 에서 젤이 손상되지 않은 상태로 늘어나고 회복된다.
- [30] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 극한내성 글리세로젤 또는 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조된 극한내성 글리세로젤을 포함하는 응용제품을 제공한다.
- [31] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 응용제품은 유연성 있는 에너지 저장장치, 센서, 액추에이터 또는 로봇이다.
- [32] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 에너지 저장장치가 슈퍼 커패시터이면, 커패시턴스가 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 $2.2\text{-}6\text{mF cm}^{-2}$ 이다.

발명의 효과

- [33] 상술된 본 발명에 의하면, 원래 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 미리 설계된 하이드로젤로부터 제조된 광범위한 맞춤형 특성과 기능을 갖춘 새로운 종류의 극한 내성 글리세로젤 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.
- [34] 또한, 본 발명에 의하면 극한 내성 글리세로젤의 신축성, 전기 전도성 및 이온 전도성 등을 필요에 따라 조절하고 조절된 글리세로젤이 연질 재료로 적용된 차세대 극한 에너지 저장 장치, 센서 또는 액추에이터, 소프트 로봇 등을 포함하는 각종 응용제품을 제공할 수 있다.
- [35] 따라서, 본 발명은 광범위한 기능과 특성을 가진 현재 사용 가능한 하이드로젤을 활용하여 엄격한 차세대 응용제품에서 요구되는 극한내성을 충족할 수 있으므로 바이오, 전기/전자 및 소프트 로봇 애플리케이션을 위한 다양한 극한 내성, 유연성 및 신축성 장치를 제작 할 수 있다.
- [36] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명의 극한 내성 글리세로젤(GG)을 설계하기 위한 곰벌레의 생존 거동을 모방한 전략을 개략적으로 도시한 것이다. 여기서, a는 곰벌레는 다양한 가혹한 환경 문제를 견딜 수 있는 통합 구조를 보존하여 극한 조건에서 "tun state"로 변형할 수 있음을 보여주고, b는 곰벌레의 tun 형성에서 영감을 받은 극한의 다기능 GG는 다양한 폴리머를 녹색 용매(글리세롤)와 통합하여 설계되었음을 보여주고, c는 초기에 미리 설계된 기능성 하이드로젤에 포함된 물은 젤의 통합 구조에 대한 손상을 최소화하기 위해 순차적으로 글리세롤로 교체된 후, 준비된 그대로의 GG를 건식 어닐링하여 원하지 않는 잔류 응력을 해제하고 곰벌레의 tun 형성과 유사한 보존된 중합체 구조를 갖는 최종 GG를 얻었지만 대조적으로, 직접적인 용매 교환은 젤 네트워크 내부에 상 분리된 단단한 구조를 초래했음을 보여준다.
- [38] 도 2는 다양한 폴리올 용매를 사용하여 준비된 PAAm 젤 및 안정적인 3차원 형상을 나타낸 프로필렌글리콜 젤의 인장응력 변형률 곡선을 도시한 것이다((a-d) 글리세롤, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 트리프로필렌 글리콜을 각각 용매로 사용하여 준비된 PAAm(3-0.05) 젤. 프로필렌글리콜로 형성된 젤만이 안정적인 3차원 형상을 나타내었다. (e) 프로필렌 글리콜 젤의 인장 응력-변형률 곡선).
- [39] 도 3은 (a) PVA, (b) PAAm 및 (c) P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 하이드로젤 및 해당 GG의 인장 응력-변형률 곡선이다. 이들은 100% 글리세롤에서 하이드로젤을 직접 평형화하여 제작되었다.

- [40] 도 4는 본 발명의 GG 설계에 사용되는 다양한 단량체/중합체 및 가교제를 도시한 것이다. 여기서, 본 발명의 이러한 다양성은 다양한 다기능 GG의 설계를 용이하게 한다.
- [41] 도 5a 내지 도 5f는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 GG의 극한내성 능력을 특성화하여 도시한 것이다. 도 5a는 개발된 GG에 대한 저온(-50°C), 주변(25°C) 및 고온(80°C) 온도의 영향을 관찰한 결과이고, 도 5b는 -50, 25°C 및 80°C에서 7일 인큐베이션한 후 GG의 중량 분율이며, 도 5d 및 도 5e에 도시된 c 내지 f는 각각 PAAm, PVA, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 및 셀룰로오스 GG의 대표적인 인장 응력-변형률 곡선(최초 샘플에 대해 인장 시험을 수행하고 결과를 -50, 25 및 80 °C에서 7일 동안 인큐베이션 한 샘플의 결과와 비교했다)이고, 도 5f에 도시된 g 및 h는 각각 -50 °C 및 80 °C에서 7일 동안 인큐베이션 한 후 PAAm 및 PVA GG의 신축성 입증 결과를 나타낸 것이다.
- [42] 도 6은 -50, 25 및 80°C에서 공기에 7일 동안 노출되는 동안 본 발명의 다양한 실시예에 따른 GG의 중량분율 변화를 도시한 그래프로서, a 내지 d는 각각 PAAm, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺, PVA 및 셀룰로오스 GG를 나타낸다.
- [43] 도 7은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 PAAm GG 샘플을 -50, 25 및 80°C에서 7일 동안 공기에 노출시키기 전과 후의 비교 그래프로서, a는 영률, b는 인장 강도, c는 변형에너지(work of extension)를 의미한다.
- [44] 도 8은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 PVA GG 샘플을 -50, 25 및 80°C에서 7일 동안 공기에 노출시키기 전과 후의 비교 그래프로서, a는 영률, b는 인장 강도, c는 변형에너지를 의미한다.
- [45] 도 9는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 샘플을 -50, 25 및 80°C에서 7일 동안 공기에 노출시키기 전과 후의 비교 그래프로서, a는 영률, b는 인장 강도, c는 변형에너지를 의미한다.
- [46] 도 10은 본 발명의 다양한 실시예에 따른 셀룰로오스 GG 샘플을 -50, 25 및 80°C에서 7일 동안 공기에 노출시키기 전과 후의 비교 그래프로서, a는 영률, b는 인장 강도, c는 변형에너지를 의미한다.
- [47] 도 11은 PAAm 하이드로젤을 10분 동안 150°C로 설정된 핫 플레이트 상단의 공기에 노출시키면 무게가 64% 감소하고 젤은 네트워크로 연결된 물의 거의 완전한 손실로 인해 신축성을 완전히 상실했음을 보여주는 사진이다.
- [48] 도 12는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 PAAm GG의 극도의 내열성 시연 사진이다. 여기서 샘플을 150 °C로 설정된 열판 위의 공기에 10분 동안 노출시킨 후 무게의 1.5%만 손실되었으며 샘플은 파손 없이 놀라운 신축성을 나타냈다.
- [49] 도 13a 내지 도 13f는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 GG의 파괴 인성, 히스테리시스, 탄성 및 가소성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. 도 13a에 도시된 a는 파괴 에너지 측정을 위한 노치 샘플의 인장 시험 시연을 나타낸 것이고, b는 PVA GG의 노치가 있는 샘플과 노치가 없는 샘플의 힘 대 변위 곡선을 나타낸 것이며

(균열이 노치 샘플을 통해 전파되기 시작한 임계 변위(Lc)(비디오 분석에 의해 감지됨)는 열린 원으로 식별되었고, 파단 에너지는 노치가 없는 샘플을 Lc까지 늘리기 위해 수행한 작업(채워진 영역)을 샘플의 단면적으로 나누어 결정했다), 도 13b에 도시된 c는 다른 GG의 결정된 파괴 에너지를 나타낸 것이고, 도 13d 및 도 13e에 도시된 d 내지 g는 각각 PAAm GG, PVA GG, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 및 셀룰로오스 GG의 대기시간이 다른 반복된 인장 하중-하중 곡선을 나타낸 것이며, 도 13f에 도시된 h는 파단점까지 100%까지 변형률이 주기적으로 향상되는 PVA GG의 반복된 인장 하중-하중 곡선을 나타낸 것이다.

- [50] 도 14는 PAAm 하이드로젤과 PAAm GG의 파괴 에너지 비교 그래프이다.
- [51] 도 15는 PVA 전구체 용액으로 제작된 연질 PVA GG의 반복 인장 하중-하중 곡선을 서로 다른 간격으로 테스트한 결과로서, a는 5wt% 이고, b 3wt% 전구체용액을 사용한 것이다.
- [52] 도 16은 PVA GG의 반복 인장 하중-하중 곡선은 50주기 동안 연속적으로 테스트된 결과로서, 초기 및 50번째 주기가 표시되었다. 50회 연속 사이클 완료 후 20분 후에 젤이 완전히 회복되었다.
- [53] 도 17에서 a는 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG의 다른 간격으로 테스트된 반복 인장 하중-하중 곡선을 나타낸 것이고, b는 50주기 동안 연속적으로 테스트된 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG의 반복 인장 하중-하중 곡선을 나타낸 것이다. 초기 및 50번째 주기가 표시되었고, 젤은 50회 연속 사이클 완료 후 거의 20분 후에 완전히 회복되었다.
- [54] 도 18은 PVA 전구체 용액으로 제작된 연질 PVA GG에서 파단점까지 100% 변형률이 주기적으로 증가하는 반복된 인장 하중-하중 곡선으로서, a는 5wt% 이고, b 3wt% 전구체용액을 사용한 것이다.
- [55] 도 19는 다양한 농도의 전구체 용액으로 제작된 PVA GG에 대해 적용된 변형률에 대해 플롯된 적용된 변형률에 대한 누적 변형률의 비율로서, 데이터는 도 13f 및 도 18에서 파생되었다.
- [56] 도 20a 및 도 20b는 GG 기반 자체 접착을 보여주는 것으로 a는 셀룰로오스 GG의 자가 접착 공정 시연이고, b는 접착된 셀룰로오스 GG의 전단 접착력 및 강도를 결정하기 위한 랩 전단 시험을 보여준다.
- [57] 도 21은 5wt% PVA 전구체용액으로 제작된 접착된 PVA GG의 전단 접착력 및 강도를 결정하기 위한 랩 전단 테스트 결과이다.
- [58] 도 22는 프랙탈형 마스크의 디자인 사양을 나타낸 것이다.
- [59] 도 23a에서 c는 마스크 제어 이온 스퍼터링 공정으로 제작된 은 패턴 PVA GG의 일러스트레이션 및 사진이고, d는 200옴 저항을 통해 9V 배터리에 연결된 패턴화된 PVA GG에 의한 LED 스위칭을 나타낸 것이고, 도 23b에서 e 내지 g는 각각 -50, 25 및 80°C에서 패턴화된 PVA GG의 신축성을 입증한 결과이다.

- [60] 도 24a는 유연한 PVA GG 전해질 기반 슈퍼커패시터의 제조 및 특성화를 나타낸 것이고, 도 24b는 다양한 온도에서 PVA GG 전해질의 이온 전도도를 나타낸 것이다.
- [61] 도 25는 유연한 PVA GG 전해질 기반 슈퍼커패시터의 순환 전압전류도를 측정한 결과 그래프로서, a는 25°C 및 다양한 스캔 속도에서 기록된 PVA GG 전해질 기반 슈퍼커패시터 장치의 순환 전압전류도(CV)를 나타낸 것이고, b는 다른 스캔 속도에서 장치의 계산된 면적 커패시턴스 간의 비교를 나타낸 것이다.
- [62] 도 26은 유연한 PVA GG 전해질 기반 슈퍼커패시터의 충방전 결과를 측정한 그래프로서, a는 다양한 전류를 적용한 25°C에서 PVA GG 전해질 기반 슈퍼커패시터 장치의 충방전 곡선을 나타낸 것이고, b는 다른 전류에서 장치의 계산된 면적 커패시턴스 간의 비교를 나타낸 것이다.
- [63] 도 27a는 1 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 기록된 CV 프로파일을 나타낸 것이고, 도 27b는 다른 온도에서 측정된 슈퍼커패시터 장치의 계산된 면적 커패시턴스를 나타낸 것이다.
- [64] 도 28은 다양한 전극/전해질 재료로 제작된 최근 보고된 다양한 고성능 슈퍼커패시터와 본 발명의 슈퍼커패시터의 면적 커패시턴스를 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [65] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [66] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.
- [67] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [68] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경

우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다.

- [69] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.
- [70] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [71] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [72] 본 발명의 기술적 특징은 원래 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 미리 설계된 하이드로젤로부터 제조된 광범위한 맞춤형 특성과 기능을 갖춘 새로운 종류의 극한 내성 글리세로젤, 그 제조방법 및 이를 포함하는 응용 제품에 있다. 이 때, 광범위한 맞춤형 특성과 기능은 탄성, 가소성, 히스테리시스, 자기 회복성, 열 충격 흡수 능력(150°C) 및 매우 넓은 온도범위(-50°C ~ 80°C)에서 장기안정성뿐만 아니라 광범위한 강성, 강도, 신축성 및 인성을 포함한다. 하지만, 종래 알려진 글리세로젤은 어느 것도 극한 온도(차가운 것과 뜨거운 것) 모두에서 사용할 수 없었다.
- [73] 따라서, 본 발명의 극한내성 글리세로젤은 하이드로젤 내부의 균일한 폴리머 분포를 유지하며 하이드로젤의 물분자가 글리세롤로 치환된 글리세로젤로서, -50°C 내지 80°C 범위의 온도조건에서 7일 동안 중량변화가 ± 10 wt % 이내로 유지되는 특성을 나타낸다.
- [74] 즉, 본 발명의 극한내성 글리세로젤은 곰벌레(Tardigrades)의 tun 형성에서 영감을 받아 극한 조건에서도 고분자 구조, 기능 및 특성을 유지할 수 있는 저분자량 폴리올인 글리세롤을 사용하여 설계된 새로운 종류의 젤 재료이기 때문이다. 곰벌레는 도 1의 a에 도시된 바와 같이 지구상에서 가장 생명력이 질긴 생명체이며 극저온 및 고온 압력, 건조한 날씨 및 강렬한 방사선과 같은 극한 조건에서 생존할 수 있다. 열악한 환경 조건에서 곰벌레는 대부분의 비결합 자유수를 천천히 짜내면서 동시에 당(트레할로스 및 글리세롤 포함) 및 단백질과 같은 세포 보호 분자를 생성함으로써 "tun state"로 알려진 형태로 구조적 전환을 겪는다. 이 분자는 가혹한 조건에 노출될 때 돌이킬 수 없는 손상을 방지하기 위해 그들 자신과 생체 분자 및 세포 사이에 분자 내 및 분자 간 결합 네트워크를 구성한다. 또한, 도 1의 b에 도시된 바와 같이 글리세롤은 하이드록실기가 풍부하고 자체 내부 및 다양한 친수성 고분자와 손쉬운 H-결합 네트워크를 형성하는 생체 유래 녹색 용매이다. 글리세롤은 유리 전이 온도(-83°C)까지 우수한 과냉각, 매우 낮은 증기압(125°C에서 1mmHg) 및 매우 높은 끓는 온도(290°C)를 나타낸다. 순수한 글리세롤은 tun 상태를 보호하는 데 설탕 및 단백질과 유사한 기능을 하기 때문에 본 발명에서 하이드로젤 네트워크에 대한 극도의 보호 분자로 채택되었다.

- [75] 따라서, 본 발명의 극한내성 글리세로젤은 하이드로젤의 종류에 따라 글리세로젤의 신축성(stretchability), 강성(stiffness), 강도(strength), 모듈러스(modulus), 변형에너지(work of extension)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 기계적 특성이 다양하게 변화될 수 있다.
- [76] 일 구현예로서, 하이드로젤이 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PAAm 글리세로젤(GG)이고, 상기 PAAm GG는 1200%이상의 신축성, 0.09 ± 0.003 MPa의 모듈러스 및 0.22 ± 0.02 MPa의 강도를 갖는다.
- [77] 다른 구현예로서, 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PVA 글리세로젤이고, 상기 PVA GG는 8.9 ± 0.2 MPa의 강성, 8.5 ± 0.01 MPa의 강도 및 49.9 ± 0.4 MJ m⁻³의 변형에너지(work of extension)를 갖는다.
- [78] 또 다른 구현예로서, 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III) (P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺) 하이드로젤 상기 글리세로젤은 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 글리세로젤이고, 상기 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG는 1.6 ± 0.1 MPa의 강성, 7.1 ± 0.3 MPa의 강도 및 23.5 ± 4.6 MJ m⁻³의 변형에너지(work of extension)를 갖는다.
- [79] 또 다른 구현예로서, 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 셀룰로오스 글리세로젤이고, 상기 셀룰로오스 GG는 9.4 ± 0.9 MPa의 강성, 2.9 ± 0.1 MPa의 강도 및 100% 이내의 신축성을 갖는다.
- [80] 본 발명의 글리세로젤은 고체상태의 파괴인성이 1581 J m⁻² 내지 19,627 J m⁻² 일 수 있으며, 액체상태의 이온 전도도가 온도에 비례한다. 일 구현예로서, 글리세로젤의 이온전도도는 -20°C에서 0.003 ± 0.0003 S m⁻¹, 25°C에서 0.021 ± 0.006 S m⁻¹, 80°C에서 0.11 ± 0.03 S m⁻¹일 수 있다.
- [81] 또한, 본 발명의 글리세로젤은 자기 접합(self-welding)능을 갖고, 접합강도는 0.77 MPa 이상일 수 있다.
- [82] 상술된 특성을 갖는 본 발명의 글리세로젤은 광범위한 온도 허용 글리세로를 통해 다양한 친수성 폴리머와 분자 내 및 분자간 H-결합을 통해 극도의 보호된 네트워크를 구축하고 다양한 가교 구조 및 강화 메커니즘에 적합한 미세 환경을 생성하여 다양한 기능화의 길을 열어줄 수 있다. 또한 에너지 소산 메커니즘이 결여되어 느슨한 공유 가교 구조를 가진 연결 폴리머(PAAm)는 매우 높은 신축성과 빠른 자가 회복을 제공한다.
- [83] 후술하는 실험예에서 알 수 있듯이 PVA GG의 매우 높은 인성, 신축성 및 강도는 연결 PVA 폴리머의 고밀도 희생 H-결합에 의해 촉진되는 효율적인 에너지 소산으로 인해 달성되는데, PVA GG에서 소성 변형은 돌이킬 수 없는 큰 히스테리시스를 일으켰다. 이중 가교(공유 및 이온 배위) GG의 효율적이고 가역적인 에너지 소산은 낮은 히스테리시스와 우수한 자가 회복성을 갖는 부드러움, 강도 및 인성의 균형을 생성했다. 셀룰로오스와 같은 경질 천연 고분자로 제조된 H-본드 기반 GG는 연결 PVA GG보다 신축성이 낮았지만 효율적인 에너지 소산으로 인

해 우수한 강성, 강도 및 인성을 보였다. 경질 천연 폴리머는 다양한 생체 모방 상부 구조를 가진 GG를 제조하는 데 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 GG는 고분자 및 가교 구조에 관계없이 -50~80°C에서 우수한 안정성을 보여주었다. 이러한 넓은 온도 범위에 대한 장기 안정성은 현재까지 연질 재료에 대해 달성되지 않았다. 또한 150°C에서 높은 열 충격 흡수 능력은 열악한 조건에서도 극도의 보호 네트워크의 내구성을 확인할 수 있다. 더 나아가, 물리적으로 가교된 GG는 복잡한 3D 구조를 가진 다양한 극한 내성 장치를 설계하는 데 상당한 이점을 제공하는 이온 유도 구조 재구성에 의해 부여된 우수한 자체 접착 기능을 나타내었다.

- [84] 따라서, 본 발명에 따르면 상술된 구성에 한정되지 않고 다양한 기능성 소재를 합리적으로 통합하여 다양한 비범한 기능을 가진 GG를 개발할 수 있다.
- [85] 다음으로, 본 발명의 극한내성 글리세로젤 제조방법은 하이드로젤을 준비하는 단계; 상기 하이드로젤의 물분자가 글리세롤로 치환되는 용매교환을 통해 글리세로젤전구체를 제조하는 단계; 및 상기 글리세로젤전구체를 열처리한 후 상온으로 냉각시키는 어닐링 단계;를 포함할 수 있다.
- [86] 도 2에 도시된 바와 같이, 대부분의 폴리올 용매가 높은 점도와 중합유도 상 분리가 중합도를 감소시켜 3D 젤 구조 형성을 방해하기 때문에 구조적 무결성이 우수한 젤을 제조하는데 적합하지 않다는 것을 확인했다. 대조적으로, 다양한 기능을 가진 수많은 하이드로젤이 보고되었는데, 본 발명의 하이드로젤을 준비하는 단계에서는 미리 설계된 다양한 기능성 하이드로젤을 기본 재료로 사용했다.
- [87] 본 발명은 극한내성 글리세로젤을 제조하기 위해 도 1의 c에 도시된 바와 같이, H-결합 형성으로 인한 높은 물-글리세롤 친화력을 이용함으로써 젤 네트워크의 물이 곰벌레의 구조적 전이와 매우 유사한 과정을 통해 원래 하이드로젤의 중합체 구조 및 기능을 방해하지 않고 글리세롤로 대체시켰다. 즉, 하이드로젤을 준비하는 단계에서 준비된 미리 설계된 기능성 하이드로젤에 포함된 물은 젤의 통합 구조에 대한 손상을 최소화하기 위해 글리세로젤전구체를 제조하는 단계에서 순차적으로 글리세롤로 교체시켜 글리세로젤전구체를 제조한 후, 준비된 그 대로의 GG전구체를 어닐링하여 원하지 않는 잔류 응력을 해제하고 곰벌레의 tun 형성과 유사한 보존된 중합체 구조를 갖는 최종 GG를 얻었을 있기 때문이다. 반면 도 1의 c는 또한 이와 대조적으로, 직접적인 용매 교환은 젤 네트워크 내부에 상 분리된 단단한 구조를 초래했음을 보여준다.
- [88] 보다 구체적으로 살펴보면, 대부분의 하이드로젤의 경우 원래 용매를 점성 유기 용매로 직접 교환하면 점성 용매의 높은 삼투압 또는 중합체-용매 친화도의 변경으로 인해 젤이 급격히 팽창하기 때문에 원하지 않는 상 분리 및 중합체 응집이 발생한다. 도 1의 c에 도시된 바와 같이 일반적인 물 평형 폴리(비닐알코올) (PVA) 하이드로젤을 글리세롤에 담그면 젤이 대부분의 물을 배출하고 38%의 중량 분율(W)로 수축한다. 따라서 도 3에 도시된 바와 같이 직접적인 용매 교환은 단단하고 부서지기 쉬운 플라스틱 유형의 젤을 생성한다. 원래 용매의 단계적 느린 교환은 도 1의 c에 도시된 바와 같이 물에 안정한 하이드로젤의 구조적 붕괴

를 방지할 수 있으며, 따라서 젤 수축을 방지하거나 크게 줄일 수 있다. 물 팽윤 하이드로젤(예: 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤)의 경우 고온에서 빠른 용매 교환(느린 교환 대신)을 통해 팽윤으로 인한 구조 붕괴를 방지할 수 있다. 용매 교환이 완료되면 젤 네트워크의 원하지 않는 잔류 응력은 젤의 열 어닐링에 의해 해제될 수 있다.

- [89] 따라서, 본 발명의 극한내성 글리세로젤 제조방법은 후술하는 바와 같이 원래 하이드로젤의 구조적 및 기능적 특성을 희생하지 않고 미리 설계된 하이드로젤에서 광범위한 극한 내성 글리세로젤(GG)의 제조를 가능하게 하는 간단한 2단계 프로세스 즉 글리세로젤전구체를 제조하는 단계 및 어닐링단계를 포함하는 것이다.
- [90] 여기서, 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 준비된 하이드로젤의 물분자가 글리세롤로 치환되는 용매교환이 수행되는 단계로서, 용매교환은 하이드로젤의 특성에 따라 50°C 내지 100°C에서 단일농도 글리세롤용액에 수 시간 동안 침지시켜 수행되는 빠른 치환반응 및 상온에서 글리세롤의 농도가 0%에서 100%까지 점진적으로 높아지는 다수의 글리세롤용액에 순차적으로 수십 시간 동안 침지시켜 수행되는 느린 치환반응 중 어느 하나에 의해 수행될 수 있다.
- [91] 어닐링 단계는 글리세로젤 전구체를 열처리하여 젤 네트워크 상의 원하지 않는 잔류 응력을 완화하고 중합체와 가교 구조를 균일하게 분포시키기 위해 수행되는 단계로서, 이를 위한 열처리는 100°C 내지 200°C에서 건식 또는 습식으로 수 시간 동안 수행되는데, 열처리 온도가 100°C미만이면 원하는 정도의 잔류응력완화를 얻지 못할 수 있고, 200°C를 초과하면 재료 자체의 열적 손상이 발생할 수 있는 문제가 있기 때문이다. 여기서, 어닐링 단계가 건식 또는 습식으로 수행될지 여부는 하이드로젤의 종류에 따라 결정될 수 있을 것이다.
- [92] 일 구현예로서, 하이드로젤이 물 팽윤 하이드로젤이면 빠른 치환반응이 수행되는데, 물 팽윤 하이드로젤은 친수성 및 흡수성이 매우 높은 폴리머이기만 하면 제한되지 않지만, 본 발명의 실시예에서는 물 팽윤 하이드로젤로서 폴리아크릴아마이드하이드로젤이 사용되었다.
- [93] 특히, 빠른 치환반응으로 용매교환이 수행되어 글리세로젤전구체가 제조되면, 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 글리세롤과 물의 완전한 교환을 보장하기 위해 상온에서 상기 글리세로젤전구체를 글리세롤 용액에 수십 시간 동안 침지시키는 안정화단계를 더 포함하여 수행될 수 있다.
- [94] 다른 구현예로서, 제조된 하이드로젤이 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤이면, 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PAAm 하이드로젤을 50°C 내지 70°C에서 90분 내지 180분 동안 100% 글리세롤용액에 침지시켜 PAAm 글리세로젤전구체를 준비하는 단계; 및 상기 PAAm 글리세로젤전구체를 상온에서 24시간 내지 48시간 동안 100% 글리세롤용액에 침지시키는 안정화단계;를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링 단계는 상기 PAAm 글리세로젤전구체를 밀폐된 반

응기에 넣고 $100^{\circ}\text{C} \pm 1$ 에서 건식으로 2시간 내지 4시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행될 수 있다.

- [95] 또 다른 구현예로서 제조된 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PVA 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $25\% \pm 1$ 및 $50\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $75\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 PVA 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 건식으로 5시간 내지 7시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행될 수 있다.
- [96] 또 다른 구현예로서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III)(P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+}) 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $0\% \pm 1$ 및 $25\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $50\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 글리세로젤 전구체를 글리세롤 배스에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 습식으로 90분 내지 150분 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행될 수 있다.
- [97] 또 다른 구현예로서, 상기 제조된 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면, 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 $0\% \pm 1$ 및 $25\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 $50\% \pm 1$ 및 $100\% \pm 1$ 인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고, 상기 어닐링단계는 상기 셀룰로오스 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C 에서 건식으로 300분 내지 400분 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C 까지 서서히 냉각하여 수행될 수 있다.
- [98] 다음으로, 본 발명의 전기전도성 글리세로젤은 상술된 구성의 극한내성 글리세로젤; 및 상기 글리세로젤의 표면에 형성된 금속 패턴;을 포함할 수 있다. 이 때, 전기전도성 글리세로젤은 -50 내지 80°C 에서 젤이 손상되지 않은 상태로 늘어나고 회복되는 특성을 갖는다. 일 구현예로서, GG 표면에 프랙탈 모양의 은 패턴을 이온 스퍼터링하여 신축성 있는 전기전도성 GG를 제작했다. 일반적으로 고속 이온 스퍼터링은 스퍼터링 영역 주변에서 많은 열을 발생하기 때문에 부드러운 재료에 금속 증착이 어렵다. GG의 구조적 및 열적 안정성과 원자 규모의 고분자-은-입자 접착은 계면 손상 없이 $-50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 하이브리드 GG의 신축성을 나타냈다.

[99]

[100] 다음으로, 본 발명의 응용제품은 상술된 구성을 갖는 극한내성 글리세로젤을 포함하는데, 유연성 있는 에너지 저장장치, 센서, 액추에이터 또는 로봇 중 어느 하나 일 수 있다. 상술된 바와 같이 본 발명의 극한내성 글리세로젤은 우수한 신축성, 전기 전도성 및 이온 전도성으로 인해 다양한 산업분야에 적용될 수 있는데 특히 차세대 극한 에너지 저장장치, 센서, 액추에이터 또는 로봇에 대한 소프트웨어에 기여할 수 있다.

[101] 일 구현예로서, 에너지 저장장치가 슈퍼 커패시터이면, 커패시턴스가 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 $2.2\text{-}6\text{mF cm}^2$ 로서 후술하는 실험예에서 알 수 있듯이 최근에 보고된 여러 고성능 슈퍼커패시터와 유사하게 동작하므로, 본 발명에 따른 슈퍼커패시터는 우수한 커패시턴스를 확보한 동시에 광범위한 온도범위에서 작동할 수 있으며 유연성까지 겸비하여 그 활용성이 매우 높다.

[102] 실시예 1

[103] 다음과 같은 방법으로 폴리아크릴아미드 글리세로젤(PAAm GG)을 제조하였다.

[104] 1. 하이드로젤을 준비하는 단계

[105] PAAm 하이드로젤은 다음과 같이 자유 라디칼 중합을 통해 제조되었다. 3M의 아크릴아미드(AAm) 단량체, 0.05mol%(단량체 농도 기준)의 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(MBAA) 가교제 및 0.1mol%(단량체 농도 기준)를 포함하는 전구체 용액 탈이온수를 사용하여 APS 개시제를 제조했다. 용액을 두 개의 평평한 플라스틱 판 사이에 3mm 두께의 실리콘 고무 개스킷을 끼워서 준비한 직사각형 몰드에 부었다. 그 후, 60°C 에서 8시간 동안 몰드를 인큐베이션하여 중합을 수행하여 PAAm 하이드로젤을 준비하였다.

[106] 2. 글리세로젤 전구체를 제조하는 단계

[107] 준비된 PAAm 하이드로젤을 몰드에서 제거하고 60°C 에서 2시간 동안 미리 인큐베이션 된 글리세롤에 담가 물을 글리세롤과 빠르게 교환했다. 그 후 얻어진 젤을 글리세롤과 물의 완전한 교환을 보장하기 위해 25°C 에서 3일 동안 글리세롤에 침지시켜 글리세로젤(GG) 전구체를 제조하였다.

[108] 3. 어닐링 단계

[109] 준비된 GG 전구체를 밀폐된 유리 바이알에서 100°C 에서 3시간 동안 건식 어닐링한 다음 25°C 로 천천히 냉각하여 원하는 PAAm GG(두께 $\approx 2.6\text{mm}$)를 얻었으며, 이를 추가 특성화에 사용했다.

[110] 실시예 2

[111] 다음과 같은 방법으로 폴리(비닐 알코올) 글리세로젤(PVA GG)을 제조하였다.

[112] 1. 하이드로젤을 준비하는 단계

[113] PVA 하이드로젤은 약간의 수정을 가하여 동결 해동하여 다음과 같이 준비했다. PVA 용액은 DMSO/물(75:25, w/w) 혼합물에 PVA 분말을 140°C 에서 밤새 계속 교반하면서 용해하여 제조했다. DMSO/물 혼합물은 영하의 온도 50°C 에서 PVA 사슬의 미세한 결정을 생성하는 것으로 알려져 있다. 달리 명시되지 않는 한,

10wt.% PVA 전구체 용액을 사용하여 원래의 PVA GG를 제작했다. 용액을 3mm 두께의 직사각형 플라스틱 몰드(두 개의 플라스틱 판 사이에 실리콘 고무 개스킷을 끼워서 준비함)에 삽입했다. 그 후, 고분자 용액이 담긴 몰드를 -50°C에서 1일 동안 인큐베이션한 후, 25°C에서 12시간 동안 해동시켰다. 형성된 젤을 몰드에서 제거하고 3일 동안 물에 침지시켰다. 물을 반복적으로 교체하여 물-평형화된 PVA 하이드로젤을 얻었다.

[114] 2. 글리세로젤 전구체를 제조하는 단계

[115] 얻어진 PVA 하이드로젤을 25%, 50%, 75% 및 100% 글리세롤 함량의 글리세롤 수용액에 각각 12시간, 12시간, 24시간 및 24시간 동안 순차적으로 침지하여 PVA GG 전구체를 얻었다.

[116] 3. 어닐링 단계

[117] 준비된 GG 전구체를 밀폐된 유리 바이알에서 120°C에서 6시간 동안 어닐링한 후 25°C로 천천히 냉각하여 원하는 PVA GG(두께 $\approx$ 1.8mm)를 얻었으며, 이를 추가 특성화에 사용했다.

[118] 실시예 3

[119] 다음과 같은 방법으로 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III) 글리세로젤 (P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺GG)을 제조하였다.

[120] 1. 하이드로젤을 준비하는 단계

[121] P(AAm-co-AAc) 하이드로젤은 AAm과 AAc의 자유 라디칼 공중합에 의해 다음과 같이 제조되었다. 가교제 및 개시제로서 각각 0.1 mol% MBAA 및 0.1 mol% APS(단량체의 총량에 대해) 존재하에서 3 M AAm 및 0.6 M AAc를 함유하는 전구체 용액을 물에서 제조하였다. 용액을 2mm 두께의 플라스틱 몰드(두 개의 플라스틱 판 사이에 실리콘 고무 개스킷을 끼워서 준비)에 삽입하고 60°C에서 8시간 동안 중합했다. 준비된 (P(AAm-co-AAc) 하이드로젤을 몰드에서 제거하고 이온 결합을 위해 0.075 M FeCl₃ 수조에 1일 동안 담근 후 순수 용액으로 세척하여 젤에서 불필요한 이온을 제거했다. 1일 동안 물에서 평형화된 원하는 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 하이드로젤을 얻었다.

[122] 2. 글리세로젤 전구체를 제조하는 단계

[123] 얻어진 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 하이드로젤에 대해 순차적으로 용매 교환 공정 (0%→25%→50%→100%)을 수행시킴으로써 글리세로젤 전구체를 얻었다. 0%, 25%, 50% 및 100% 글리세롤 함량의 글리세롤 수용액에 각각 12시간, 12시간, 24시간 및 24시간 동안 순차적으로 침지하여 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 전구체를 얻었다.

[124] 3. 어닐링 단계

[125] 준비된 GG 전구체를 120°C의 글리세롤 베스에서 2시간 동안 습식 어닐링한 후 25°C로 천천히 냉각했다. 추가 특성화에 사용된 원하는 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺

GG(두께 $\approx$ 1.6mm)를 얻기 위해 120°C에서 6시간 동안 건식 어닐링하고 25°C로 천천히 냉각했다.

[126] 실시예 4

[127] 다음과 같은 방법으로 셀룰로오스 글리세로젤(셀룰로오스 GG)를 제조하였다.

[128] 1. 하이드로젤을 준비하는 단계

[129] 셀룰로오스 종이를 사용하여 셀룰로오스 하이드로젤을 다음과 같이 제조했다. 작은 조각의 셀룰로오스 여과지를 물(~6시간), 에탄올(~6시간) 및 DMAc(~12시간)를 사용하여 순차적으로 세척한 후 60°C에서 진공 건조했다. DMAc/LiCl(92:8, w/w) 용매에 셀룰로오스 종이를 용해하여 1.5%(w/w) 셀룰로오스 용액을 제조했다. 셀룰로오스 용액을 3mm 깊이의 평평한 유리 몰드에 주조하고 ~3일 동안 주변 조건(온도: ~25°C, 습도: 30-60%)에 노출시켜 H-결합 형성을 통해 셀룰로오스의 젤화를 유도했다. 제조된 오르가노젤을 에탄올(1d) 및 물(1d)에서 순차적으로 평형화하여 셀룰로오스 하이드로젤을 얻었다.

[130] 2. 글리세로젤 전구체를 제조하는 단계

[131] 얻어진 셀룰로오스 하이드로젤에 대한 순차적 용매 교환 공정 (0%→25%→50%→100%)을 통해 글리세로젤 전구체를 얻었다. 0%, 25%, 50% 및 100% 글리세롤 함량의 글리세롤 수용액에 각각 12시간, 12시간, 24시간 및 24시간 동안 순차적으로 침지하여 셀룰로오스 GG 전구체를 얻었다.

[132] 3. 어닐링 단계

[133] 준비된 GG 전구체를 밀폐된 유리 바이알에서 120°C로 6시간 동안 건식 어닐링하고 최종적으로 25°C로 천천히 냉각하여 추가 특성화에 사용된 셀룰로오스 GG(두께 $\approx$ 2mm)를 얻었다.

[134] 상술된 실시예1 내지 실시예4에서 사용된 재료 중 아크릴아미드(AAm), 아크릴산(AAc), N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(MBAA), 디메틸설폭사이드(DMSO), 프로필렌글리콜, 염화철(III)(FeCl₃)은 대정화학(주)에서 구입하였고, 글리세롤, 에틸렌글리콜, N,N'-디메틸아세트아미드(DMAc), 에탄올, 염화리튬(LiCl)은 삼천순약(대한민국)에서 구입하였다. 셀룰로오스 기반 여과지(ADVANTEC)는 Toyo Roshi Kaisha Ltd.(일본)에서 구입했다. 폴리(비닐 알코올)(PVA, Mw: 89,000-98,000), 과황산암모늄(APS) 및 과염소산리튬(LiClO₄)은 Sigma Aldrich에서 구입했다. 트리프로필렌 글리콜(TriPG)은 Acros Organics(Belgium)에서 구입했다. 탄소 나노튜브 필름(CNT)(두께: 10-20 μ m)은 중국 과학원(중국)의 Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd.에서 구입했다. 모든 화학 물질은 추가 정제 없이 직접 사용되었다. 초순수 탈이온수는 필요에 따라 실험에 사용되었다.

[135] 실시예 5

[136] 패턴화된 글리세로젤을 다음과 같이 제조하였다.

[137] 마스크 유도 이온 스퍼터링 방법을 사용하여 실시예 2에서 얻어진 PVA GG 표면에 미리 설계된 프랙탈 모양의 은 패턴을 다음과 같이 만들었다. 4중량% 전구체 용액으로 제작된 연질 PVA GG 시트(40mm × 30mm × 1.7mm)를 사용하였다.

스퍼터링은 상용 이온 스퍼터링 기계(Magnetron sputtering system, ALPHAPLUS, Korea)를 사용하였다. 샘플을 미리 설계된 마스크로 덮고 샘플 홀더에 고정한 다음, 이를 애노드에 배치했다. 은 스퍼터링은 2A의 직류를 인가하여 4분간 아르곤 흐름(유량 $20\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$)과 함께 진공(10^{-6} Torr 압력)에서 수행하였다. 그 후, 샘플을 챔버에서 추출하고, 마스크를 제거하여 원하는 은색 패턴의 GG를 얻었다.

[138] 실시예 6

[139] 글리세로젤 기반 전해질 및 슈퍼커패시터는 PVA-GG 기반으로 전해질은 LiClO_4 를 염 이온 소스로 사용하여 다음과 같이 제작되었다.

[140] 1. 하이드로젤을 준비하는 단계

[141] 0.5mm 두께의 플라스틱 몰드를 사용하여 DMSO/물(75:25, w/w)의 5중량% 전구체 용액으로 연질 PVA 젤을 제작했다.

[142] 2. 글리세로젤 전구체를 준비하는 단계

[143] 동결(-50°C , 1일) 및 해동(25°C , 12시간) 후, 젤은 25%(12시간) 및 50%(12시간) 글리세롤(w/w)에서 순차적으로 평형화되었다. 이어서, 젤을 75% 수성 글리세롤(w/w)에 20% LiClO_4 를 함유한 용액에서 1일 동안 평형화시켰다. 마지막으로, 젤은 1일 동안 순수한 글리세롤(w/w)에 용해된 20% LiClO_4 용액에서 평형화되어 준비된 그대로의 PVA GG 전해질(두께: $\sim 0.2\text{mm}$)을 얻었다.

[144] 3. 프로토타입 슈퍼커패시터를 제조하는 단계

[145] 젤 전해질 시트를 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 크기의 정사각형으로 자르고 양극과 음극 역할을 하는 두 개의 평행한 CNT 필름($20\text{mm} \times 20\text{mm}$) 사이에 끼웠다.

[146] 4. 어닐링 단계

[147] 샌드위치된 CNT 전극과 PVA GG- LiClO_4 전해질로 구성된 프로토타입 슈퍼커패시터를 폐쇄된 유리 바이알에서 90°C 에서 3시간 동안 어닐링하고 25°C 로 천천히 냉각하여 원하는 PVA GG 전해질 기반 유연한 슈퍼커패시터(CNT/PVA GG- LiClO_4)를 얻었다.

[148] 실험방법

[149] 1. 기계적 특성화

[150] 모든 기계적 시험은 10kgf 로드셀이 장착된 TEST ONE TO-100-1C 만능시험기(대한민국)를 사용하여 주변 조건(습도: 30-60%, 온도: $\sim 25^\circ\text{C}$)에서 수행되었다.

[151] (1) 인장 파괴 및 하중-하중 시험을 위해 젤 시트(두께: 1.6-2.6mm)를 직사각형 모양(길이: $\sim 30\text{mm}$, 너비: $\sim 3\text{mm}$)으로 절단했다. 클램프 사이의 거리를 $\sim 10\text{mm}$ 로 유지하면서 샘플을 길이 방향을 따라 클램핑했다. 테스트는 상단 클램프를 이동하여 수행되었다. 변형은 인장시험의 경우 $500\%/min(0.083\text{ s}^{-1})$, 반복하중-제하시험의 경우 $100\%/min(0.017\text{ s}^{-1})$ 로 수행되었다. 기계적 특성에 대한 온도의 영향을 평가하기 위해 샘플을 초기에 각각의 온도에서 7일 동안 챔버에서 인큐베이션했다. 그 후, 각 챔버에서 샘플을 추출하고 즉시 인장 시험기에 장착하여 시험하였

다. 기계적 물성을 평가하기 위해 각 조건에서 젤 유형별로 세 가지 테스트를 수행했다. 데이터는 절대 편차가 있는 평균값으로 표시된다.

- [152] (2) GG의 파괴 인성은 인장 파괴 시험을 사용하여 평가되었다. 힘-변위 곡선은 각 유형의 GG에 대해 노치 및 노치가 없는 샘플을 사용하여 수행된 인장 시험에서 얻은 데이터에서 구성되었다. 직사각형 샘플 시트를 너비(w) 20mm 및 길이 30mm로 미리 절단했다. 노치된 샘플에서 날카로운 칼날을 사용하여 샘플 가장자리에서 샘플의 중심을 향한 폭 방향을 따라 8mm(전체 폭의 40%)의 초기 노치를 만들었다. Notched 및 Unnotched 시편을 초기 길이 10mm(Clamp 사이의 거리)를 유지하면서 인장시험기에 장착하고, 500%/min의 변형률로 인장시험을 수행하였다. 노치 샘플의 균열이 전파되기 시작한 임계 변위점(Lc)은 미리 녹화된 영상을 분석하여 결정하였다. 파괴 에너지(Γ)는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

[153]
$$\Gamma = \frac{U(L_c)}{wt} \quad (1)$$

- [154] 여기서 $U(L_c)$ 는 노치가 없는 샘플을 노치가 있는 샘플의 L_c 까지 변형하기 위해 수행된 작업(힘-변위 곡선 아래 영역)이고 w 및 t 는 각각 노치가 없는 샘플의 너비와 두께이다.

- [155] (3) 자체 접착 및 랩 전단 테스트

- [156] 자체 접착된 셀룰로오스와 PVA GG를 제작하고 랩 전단 시험을 통해 접착 강도를 평가하였다. 자체 접착된 셀룰로오스 GG를 준비하기 위해 셀룰로오스 GG(두께: ~2mm)의 두 직사각형 시트를 먼저 ~1일 동안 DMAc에서 평형화했다. 젤의 의도된 결합 부분을 셀룰로오스/LiCl/DMAc 용액(원래 셀룰로오스 젤 제조를 위한 전구체로 사용됨)에 5분 동안 담그고 후속적으로 부드러운 프레싱으로 ~5mm의 세로 겹침으로 결합했다. 그 후 계면 경화를 위해 ~1일 동안 주변 조건에 노출된다. 그 후, 접착된 젤을 각각 ~12시간 동안 에탄올과 물에 순차적으로 담그었다. 마지막으로 순차적인 용매 교환 과정(0%→25%→50%→100% glycerol)을 통해 접착된 젤의 물을 글리세롤로 대체하여 자체 접착된 셀룰로오스 GG를 얻었다. 자체 접착된 PVA GG를 제조하기 위해 ~1.8mm 두께의 PVA GG(5중량% PVA 전구체 용액으로 제작)의 두 직사각형 시트의 의도된 결합 부분을 LiClO₄/글리세롤 용액(20:80, w/w) 140°C에서 15분 동안 그 후, 시트는 부드러운 프레싱에 의해 ~5mm의 세로 겹침으로 결합되었고 계면 경화를 위해 80°C에서 1시간 동안, 주위 온도에서 ~12시간 동안 순차적으로 노출되었다. 마지막으로, 접착된 PVA GG를 순수 글리세롤에서 평형화하여 젤에서 유리 염 이온을 제거했다. 자가접 셀룰로오스와 PVA GG의 접합강도를 랩 전단시험을 통해 평가하기 위하여 초기길이의 500%(클램프간 거리)/min(500%/min)로 인장시험을 하였으며, 초기길이는 다음과 같다. ~10mm 젤의 접착강도는 계면파괴에 필요한 최대 힘을 전단면적(겹침길이×폭: 5mm×5mm)으로 나누어 결정하였다.

[157] 2. 전기화학적 측정

[158] 실시예에서 제작된 PVA GG 전해질과 슈퍼커패시터의 모든 전기화학적 측정은 Metrohm Multi Autolab/M204 멀티채널 potentiogalvanostat(네덜란드)를 사용하여 수행되었다.

[159] CNT/PVA GG-LiClO₄ 슈퍼커패시터(길이 × 너비 × 두께: 20mm × 20mm × 0.2mm)는 전선을 통해 전위차-갈바노스타트에 연결된 두 개의 평행한 구리판 사이에 끼워졌다. 샘플의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS), 순환 전압전류법(CV) 및 GCD 테스트를 2전극 구성에서 수행했다. 샘플-전극 설정은 각각의 측정 온도에서 30분 동안 미리 평형을 유지한 후, 설정을 각각의 온도에서 유지하여 전기화학적 측정을 수행했다.

[160] (1) EIS는 10mV의 진폭에서 10⁶-0.1Hz의 주파수 범위에서 수행되었다. 나이퀴스트 플롯에서 가장 높은 주파수 값은 샘플의 벌크 저항(R)으로 간주되었다. 이온 전도도(σ)는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$[161] \quad \sigma = \frac{l}{RA} \quad (2)$$

[162] 여기서 l은 젤 전해질의 두께이고 A는 전극의 단면적이다.

[163] (2) CV는 1~50mV s⁻¹의 스캔 속도에서 0~1V에서 수행되었다. CV 곡선에서 슈퍼커패시터 C의 면적 커패시턴스(mF cm²)는 다음 방정식을 사용하여 계산되었다.

$$[164] \quad C = \frac{\int I(V)dV}{2\nu A\Delta V} \quad (3)$$

[165] 여기서 $\int I(V)dV$ 는 CV 루프 내부의 면적, ν 는 스캔속도, A는 한 전극의 표면적, ΔV 는 전위 범위이다.

[166] (3) GCD는 0.1mA에서 2mA까지 다양한 전류를 인가하여 0V에서 1V로 수행되었다. 슈퍼커패시터 C의 면적 커패시턴스(mF cm²)는 다음 방정식을 사용하여 GCD 곡선에서 계산되었다.

$$[167] \quad C = \frac{I\Delta t}{2A\Delta V} \quad (4)$$

[168] 여기서 I는 인가된 전류, Δt 는 방전 시간, A는 전극의 표면적, ΔV 는 전위 범위이다.

[169] 실험예 1

[170] 실시예1 내지 실시예4에서 제조된 PAAm GG, PVA GG, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 및 셀룰로오스 GG를 대상으로 극한내성을 상술된 바와 같이 시험하고 그 결과를 도 4 내지 도 12에 나타내었다.

- [171] 4개의 기본 GG 즉 PAAm GG, PVA GG, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 및 셀룰로오스 GG는 도 4에 도시된 바와 같이 서로 다른 폴리머 및 가교 전략을 사용하여 제작되었다. PAAm GG(공유 가교제 사용); PVA GG(H-결합에 의해); 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III)(P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺) GG(이중 가교결합제 공유 및 Fe³⁺-배위 사용)); 및 셀룰로오스 GG(H-결합 순수 바이오폴리머 구조에 의해).
- [172] 도 5a 및 도 5b와 도 6에 도시된 바와 같이, 본 발명의 GG는 -50 - 80 °C에서 우수한 장기 안정성(~7일)을 나타냈다. -50, 25 및 80 °C에서 1주일 동안 공기에 노출되면 모든 젤의 중량 변화가 ± 10 wt.% 이내로 유지되었다. 무게의 작은 증가 또는 감소는 각각 대기 중 수분의 흡수 또는 젤 네트워크에서 글리세롤의 손실로 인해 발생했다.
- [173] 도 4에 도시된 다양한 중합체 및 가교제의 특성과 구조는 도 5d 및 도 5e에 도시된 바와 같이 광범위한 조정 가능한 기계적 성능을 가진 다양한 GG의 체계적인 제작을 촉진했다.
- [174] 예를 들어, 느슨하게 가교 결합된 연질 PAAm GG는 >1200% 늘어나며 낮은 모듈러스(0.09 ± 0.003 MPa)와 강도(0.22 ± 0.02 MPa)를 나타낸다. PVA의 강한 H-결합, 반결정질 특성 및 탁월한 에너지 소산 능력은 높은 강성(8.9 ± 0.2 MPa) 및 강도(8.5 ± 0.01 MPa) 및 극도로 높은 변형에너지(49.9 ± 0.4 MJ m⁻³)를 갖는 PVA GG를 생성했다. 이중 가교된 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG는 강력한 이온 배위 구조로 인한 우수한 에너지 소산 능력 때문에 강성(1.6 ± 0.1 MPa), 강도(7.1 ± 0.3 MPa) 및 인장력(23.5 ± 4.6 MJ m⁻³)의 좋은 균형을 나타냈다. 물리적으로 가교된 셀룰로오스 GG는 긴 지속 길이를 갖는 강성 선형 중합체의 고도로 용매화된 신장 구조로 인해 높은 강성(9.4 ± 0.9 MPa) 및 강도(2.9 ± 0.1 MPa) 및 낮은 신축성(~100%)을 나타냈다. 단량체, 중합체 및 가교제 조성을 변경함으로써 여기에서 개발된 각 GG의 기계적 특성을 추가로 조정할 수 있다.
- [175] 가장 중요한 것은 도 5d 및 도 5e 및 도 6 내지 도 10에 도시된 바와 같이, 모든 GG의 기계적 특성이 극저온(-50°C), 실내(25°C) 및 극도로 높은(80°C) 온도에서 7 일 동안 공기에 노출된 후에도 거의 변하지 않았다는 것이다. 이러한 글리세로젤의 극한 내성은 도 5f에 도시된 바와 같이 -50 및 80°C에서 확장 및 이완하고, 도 11 및 도 12에 도시된 바와 같이 하이드로젤 및 GG에 10분 동안 150°C의 열 충격을 적용하여 입증되었다. GG는 무게와 신축성에 큰 변화 없이 살아남았지만 해당 하이드로젤은 완전히 말라버렸다. 극한 내성 GG를 설계하기 위한 로드맵은 도 4에 나와 있다. 하이드로젤 제조에 적합한 다양한 기능성 고분자 및 가교제에 적용할 수 있어야 한다.
- [176] 실험예 2
- [177] 실시예1 내지 실시예4에서 제조된 PAAm GG, PVA GG, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 및 셀룰로오스 GG를 대상으로 파괴 인성이 노치 및 노치가 없는 샘플을 사용

하여 상술된 파괴 시험에 의해 평가되었으며 그 결과를 도 13a 내지 도 13f 및 도 14에 나타내었다.

- [178] 파괴 에너지는 폴리머 및 가교제 유형에 따라 크게 다르다. 개발된 모든 GG는 우수한 파괴인성을 나타냈다. PAAm 및 PVA GG는 각각 최소(1581 J m^{-2}) 및 최대($19,627 \text{ J m}^{-2}$) 파괴 에너지를 나타냈다(도 13b의 c 참조). 도 14에 도시된 바와 같이 본 발명의 GG는 해당 하이드로젤 보다 파괴 인성이 훨씬 더 높았다. 물의 단일 하이드록실 암에 의한 것보다 글리세롤의 3개의 하이드록실 암에 의해 야기된 분자간 및 분자내 H-결합 네트워크의 증가는 하이드로젤 대응물보다 GG의 더 높은 파괴 저항에 대한 주요 기여자로 추론된다. 그 후, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 및 PVA GG의 약한 가교점과 강한 가교점의 적절한 균형을 가진 동적 비공유 결합(H-결합, 이온-배위)은 지금까지 보고된 천연 고무, 대부분의 생물학적 조직 및 질긴 연결 재료를 능가하는 극한의 인성을 부여했다.
- [179] 실험예 3
- [180] 실시예1 내지 실시예4에서 제조된 PAAm GG, PVA GG, P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG 및 셀룰로오스 GG를 대상으로 히스테리시스, 탄성, 가소성 및 자가 회복성이 평가되었고 그 결과를 도 13a 내지 도 13f, 도 15 내지 19에 나타내었다.
- [181] 본 발명의 GG에서 탄성, 가소성, 에너지 소산 및 자가 회복성은 다양한 가교제 및 중합체를 사용하여 수정할 수 있다. 도 13d의 d에 도시된 바와 같이, 공유 가교 결합된 연결 PAAm GG는 PAAm 하이드로젤 거동과 유사한 ~500% 로딩-언로딩에도 불구하고 한계 히스테리시스가 있는 높은 비선형 탄성을 나타냈다. PAAm GG의 히스테리시스와 강도는 하중-제거 테스트 5분 이내에 회복되었다. 이러한 결과는 GG 시스템의 PAAm 사슬이 하이드로젤 시스템과 유사한 역학 및 구조를 가지고 있음을 시사한다.
- [182] 도 13d의 e에 도시된 바와 같이, PAAm GG와 달리 PVA GG는 500% 로딩-언로딩에서 큰 소성 변형(~250%)으로 상당한 히스테리시스를 나타냈다. 히스테리시스는 500% 스트레치 동안 수행된 총 작업의 ~94%로 희생 결합(H-결합)에서 파생된 우수한 에너지 소산 능력을 입증했다. 히스테리시스와 변형의 대부분은 하중-하중 시험 후 12시간 동안 회복되지 않은 채로 남아 있었는데, 이는 일반 하이드로젤의 비정형인 PVA GG의 소성 변형을 나타낸다. 도 15에 도시된 바와 같이 극도로 낮은 폴리머 농도(5 및 3wt.%)로 제조된 더 부드러운 PVA GG(인장 강도 < 1 MPa)는 유사한 소성 거동을 나타냈다. 도 16에 나타난 바와 같이, PVA GG는 낮은 변형률 영역에서 한계 히스테리시스를 나타내어 우수한 자가 회복성을 나타낸다. 10% 장력에서 50번의 로딩-언로딩 사이클 후에 젤의 히스테리시스와 강도(~0.65MPa)가 20분 이내에 완전히 회복되었다.
- [183] 도 13e의 f에 도시된 바와 같이, 이중 가교 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG는 150% 변형률에서 상당한 히스테리시스를 나타내어 희생 결합(이온 조정)을 통한 에너지 소산을 나타낸다. PVA GG와 달리 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ GG의 대부분의 히스테리

시스 및 강도는 30분 이내에 회복되어 희생 결합의 거의 가역성을 시사한다. 도 17의 a에 도시된 바와 같이 젤은 최대 50% 변형률의 한계 히스테리시스로 양호한 회복성을 보였고 강도 및 히스테리시스에 대한 회복 시간은 5분으로 감소했다. 도 17의 b에 도시된 바와 같이 젤의 우수한 자가 회복성은 샘플을 ~50% 장력으로 로드한 다음 50사이클 동안 언로드함으로써 추가로 입증되었다. 젤의 대부분의 강도와 히스테리시스는 20분 이내에 회복되었다.

[184] 도 13e의 g에 도시된 바와 같이 셀룰로오스 GG는 글리세롤 함량이 크고 셀룰로오스 폴리머의 단단한 특성 때문에 다른 GG보다 낮은 신축성(<150%)을 나타냈다. 그러나 셀룰로오스 GG는 20% 변형률에서 상당한 히스테리시스를 나타내어 셀룰로오스 네트워크에서 H-결합에 의한 효율적인 에너지 소산을 시사한다. 대부분의 히스테리시스와 강도는 30분 이내에 회복되어 희생 결합의 가역성을 나타낸다. 이러한 결과는 조정 가능한 탄성, 가소성, 히스테리시스, 자가 회복성 및 피로 저항을 갖는 다양한 GG가 고분자 및 가교 구조를 제어하여 설계될 수 있음을 강력하게 시사한다.

[185] 도 13f의 h에 도시된 바와 같이, PVA GG의 우수한 가소성은 증가하는 반복적 변형률을 적용하여 깊이 있게 연구되었다. 주기 동안 젤은 축적된 변형률과 함께 소성 거동을 나타냈다. 도 18에 도시된 바와 같이 더 부드러운 PVA GG는 유사한 거동을 나타냈다. 누적 변형률과 적용된 변형률 사이의 비율은 적용된 변형률의 크기에 따라 크게 증가했다(도 19 참조5). 고분자 밀도 PVA GG는 높은 누적 변형률 비율을 나타낸다. 이러한 결과는 PVA GG가 조정 가능한 소성 거동으로 변조될 수 있음을 시사한다. 이러한 특성은 일반적인 점탄성 연질 재료로는 달성하기 어렵다. 따라서 복잡한 3D 구성 또는 패턴화된 구조를 가진 연성 장치는 소성 변형된 굽힘/뒤틀림/롤링/패터닝에 의해 제조될 수 있다.

[186]

[187] 실험예 4

[188] 실시예4에서 제조된 셀룰로오스 GG를 대상으로 자기 접착 능력이 평가되었고 그 결과를 도 20a, 도 20b 및 도 21에 나타내었다.

[189] 도시된 바와 같이 GG의 다양한 적용 가능성은 우수한 자체 접착 기능으로 인해 더욱 확장되었다. GG 시스템에 적용된 이온 유도 폴리머 재구성을 통해 셀룰로오스 기반 하이드로젤을 효율적으로 결합하기 위한 자체 접착 방법이 개발되었다. 접착 효율은 동축으로 접합된 GG에 대해 랩 전단 시험을 수행하여 정량적으로 결정되었다(도 20a 및 도 20b 참조). 접착된 셀룰로오스 GG는 0.77 MPa의 접착 강도를 나타내어 접착성 하이드로젤보다 훨씬 높으며 연골-뼈 또는 하이드로젤-뼈 결합과 유사하다. 또한 접착된 샘플은 100% 이상 늘어나 우수한 접착 인성을 보여준다. 도 21에 도시된 바와 같이 셀룰로오스 GG와 유사하게 접착된 연질 PVA GG(5중량% PVA 전구체로 제작)는 우수한 접착 강도(0.21MPa)를 나타냈다.

[190] 실험예 5

- [191] 실시예5에서 제조된 패터닝된 글리세로젤을 대상으로 다양한 맞춤형 기능화 GG가 다양한 차세대 전기/전자 응용 분야에 대한 잠재력을 입증했다. 즉, 전기 전도성 GG는 고속 이온 스퍼터링을 통해 GG에 은을 코팅하여 준비되었다. 미리 설계된 마스크(도 22참조)를 사용하여 부드러운 PVA GG에 간단한 프랙탈 디자인 은색 패턴 루프의 얇은 층이 완벽하게 생성되었다(도 23a의 c 참조). 패터닝된 GG를 사용한 손쉬운 LED 조명은 은색 패턴이 미시적 수준에서 충분히 잘 연결되어 회로를 완성했음을 시사한다(도 23a의 d 참조). 패턴이 있는 GG의 안정성과 신축성은 -50, 25 및 80°C에서 입증되었으며(도 23b의 e-g 참조), 젤은 거의 손상되지 않은 상태로 늘어나고 회복되어 젤 표면에서 탄력 있는 폴리머-금속 상호작용으로 매우 안정적인 패턴의 형성을 보여준다.
- [192] 실험예 6
- [193] 실시예 6에서 제조된 PVA GG 전해질 기반 유연한 슈퍼커패시터(CNT/PVA GG-LiClO₄)를 대상으로 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 테스트하고 그 결과를 도 24a 내지 도 28에 나타냈다.
- [194] 도 24a에 도시된 바와 같이, 실시예 6에서 제조된 PVA GG 전해질 기반 유연한 슈퍼커패시터(CNT/PVA GG-LiClO₄)는 계면 결합 없이 굽힘 및 비틀림 하에서 높은 유연성을 나타냈다. 즉 친수성과 극성 때문에 글리세롤은 수많은 일반적인 무기염을 쉽게 용해시키므로, 상술된 바와 같이 배터리 및 슈퍼커패시터 전해질을 준비하는 데 널리 사용되며 높은 농도의 글리세롤에 용해되는 LiClO₄ 이용하여 이온 전도성 GG(LiClO₄ 이온 부하 PVA GG 전해질)는 간단한 확산 유도 이온 부하에 의해 준비되었고, 두 개의 탄소 나노튜브(CNT) 기반의 유연한 전극 필름 사이에 준비된 PVA GG 전해질 시트(~0.2mm 두께)를 샌드위치하여 프로토타입 슈퍼커패시터를 제작한 다음 이루어진 후속 어닐링 단계는 강력한 전극-젤-표면 자가 부착을 유도하여 장치에 우수한 기계적 안정성을 부여했음을 알 수 있다.
- [195] 또한, 도 24b에 도시된 바와 같이 PVA GG 전해질은 25°C에서 $0.021 \pm 0.006 \text{ S m}^{-1}$ 의 이온 전도도를 나타냈다. 전도도는 온도가 감소하고 증가함에 따라 각각 감소하고 증가했으며, 이는 온도에 따른 용매 점도의 변화에 기인한다. GG는 80°C에서 $0.11 \pm 0.03 \text{ S m}^{-1}$ 의 극도로 높은 전도도를 얻었고 -20 °C에서 $0.003 \pm 0.0003 \text{ S m}^{-1}$ 의 우수한 전도도를 유지했는데 이는 에너지 저장 장치에 사용되는 젤 전해질과 유사하다.
- [196] 슈퍼커패시터는 순환 전압전류도(CV)에서 준 직사각형 폐쇄 루프를 나타내어 완벽한 전기 이중층 커패시터(EDLC) 동작을 제안한다. 더 높은 스캔 속도에서도 장치는 0-1V 전압 창 내에서 유사한 CV 패턴을 나타냈다(도 25 참조). 정전류 충전/방전(GCD) 곡선도 다양한 전류 속도에서 대칭 삼각형 모양을 나타내어 완벽한 EDLC 동작을 확인했다(도 26 참조). 면적 커패시턴스는 1 mV s^{-1} 에서 $5.29 \pm 0.24 \text{ mF cm}^{-2}$ (CV 곡선) 및 0.1mA에서 $7.46 \pm 0.63 \text{ mF cm}^{-2}$ (GCD 곡선)로 계산되었다. CV 및 GCD 곡선에서 얻은 면적 커패시턴스는 스캔 속도와 전류 밀도 변

화에 따라 거의 변하지 않았다. 또한 장치는 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 우수한 성능을 나타냈다(도 27a 및 도 27b 참조). CV 곡선은 닫힌 준 직사각형 루프를 따랐다. 장치의 면적 커패시턴스는 80 및 -20°C 에서 각각 5.97 ± 0.49 및 $2.21 \pm 0.36 \text{ mF cm}^{-2}$ 였다. 온도에 따른 면적 커패시턴스의 변화는 각 온도에서 GG 전해질의 이온 전도도 변화와 매우 유사하다.

[197] 도 28에 도시된 바와 같이, 본 발명의 GG 기반 전해질과 플렉서블 슈퍼커패시터의 성능을 최근에 보고된 여러 고성능 슈퍼커패시터와 비교한 결과, 실시예 6에서 제조된 슈퍼커패시터는 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 에서 우수한 커패시턴스($2.2\text{-}6 \text{ mF cm}^{-2}$)를 보여 최근에 보고된 여러 고성능 슈퍼커패시터와 유사하게 동작하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 글리세롤의 우수한 이온 용매화 및 극한 저항성이 본 발명의 GG 기반 전해질에서 우수한 이온 전도 경로를 유도하는 것을 보여준다.

[198] 본 발명은 이상에서 살펴 본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 하이드로젤의 물분자를 글리세롤로 치환한 글리세로젤로서, -50°C 내지 80°C 범위의 온도조건에서 7일 동안 중량변화가 $\pm 10 \text{ wt } \%$ 이내로 유지되는 특성을 나타내는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 하이드로젤의 종류에 따라 상기 글리세로젤의 신축성(stretchability), 강성(stiffness), 강도(strength), 모듈러스(modulus), 변형에너지(work of extension)로 구성된 그룹에서 선택되는 하나 이상의 기계적 특성이 변화되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 하이드로젤이 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PAAm 글리세로젤(GG)이고, 상기 PAAm GG는 1200%이상의 신축성, $0.09 \pm 0.003 \text{ MPa}$ 의 모듈러스 및 $0.22 \pm 0.02 \text{ MPa}$ 의 강도를 갖는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
상기 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 PVA 글리세로젤이고, 상기 PVA GG는 $8.9 \pm 0.2 \text{ MPa}$ 의 강성, $8.5 \pm 0.01 \text{ MPa}$ 의 강도 및 $49.9 \pm 0.4 \text{ MJ m}^{-3}$ 의 변형에너지 (work of extension)를 갖는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
상기 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III)(P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+}) 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} 글리세로젤이고, 상기 P(AAm-co-AAc)/ Fe^{3+} GG는 $1.6 \pm 0.1 \text{ MPa}$ 의 강성, $7.1 \pm 0.3 \text{ MPa}$ 의 강도 및 $23.5 \pm 4.6 \text{ MJ m}^{-3}$ 의 변형에너지(work of extension)를 갖는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서,
상기 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면 상기 글리세로젤은 셀룰로오스 글리세로젤이고, 상기 셀룰로오스 GG는 $9.4 \pm 0.9 \text{ MPa}$ 의 강성, $2.9 \pm 0.1 \text{ MPa}$ 의 강도 및 100% 이내의 신축성을 갖는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 글리세로젤은 고체상태의 파괴인성이 1581 J m^{-2} 내지 $19,627 \text{ J m}^{-2}$ 의 범위인 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 글리세로젤은 액체상태의 이온 전도도가 온도에 비례하는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,

상기 글리세로젤의 이온전도도는 -20°C 에서 $0.003 \pm 0.0003 \text{ S m}^{-1}$, 25°C 에서 $0.021 \pm 0.006 \text{ S m}^{-1}$, 80°C 에서 $0.11 \pm 0.03 \text{ S m}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.

- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 글리세로젤은 자기 접착 (self-welding)능을 갖고, 접합강도는 0.77 MPa 이상인 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤.
- [청구항 11] 하이드로젤을 준비하는 단계;
상기 하이드로젤의 물분자가 글리세롤로 치환되는 용매교환을 통해 글리세로젤전구체를 제조하는 단계; 및
상기 글리세로젤전구체를 열처리한 후 상온으로 냉각시키는 어닐링 단계;를 포함하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 용매교환은 상기 하이드로젤의 특성에 따라 50°C 내지 100°C 에서 단일농도 글리세롤용액에 수 시간 동안 침지시켜 수행되는 빠른 치환반응 및 상온에서 글리세롤의 농도가 0%에서 100%까지 점진적으로 높아지는 다수의 글리세롤용액에 순차적으로 수십 시간 동안 침지시켜 수행되는 느린 치환반응 중 어느 하나에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 하이드로젤이 물 팽윤 하이드로젤이면 빠른 치환반응이 수행되는 데, 상기 물 팽윤 하이드로젤은 폴리아크릴아마이드하이드로젤인 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 빠른 치환반응으로 상기 용매교환이 수행되어 글리세로젤전구체가 제조되면, 글리세롤과 물의 완전한 교환을 보장하기 위해 상온에서 상기 글리세로젤전구체를 글리세롤용액에 수십 시간 동안 침지시키는 안정화단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
상기 어닐링 단계에서 상기 열처리는 100°C 내지 200°C 에서 건식 또는 습식으로 수 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.
- [청구항 16] 제 11 항에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리아크릴아미드(PAAm) 하이드로젤이면,
상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PAAm 하이드로젤을 50°C 내지 70°C 에서 90분 내지 180분 동안 100% 글리세롤용액에 침지시켜 PAAm 글리세로젤전구체를 준비하는 단계; 및 상기 PAAm 글리세로젤

전구체를 상온에서 24시간 내지 48시간 동안 100% 글리세롤용액에 침지시키는 안정화단계;를 포함하여 수행되고,
 상기 어닐링 단계는 상기 PAAm 글리세로젤전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 100°C±1에서 건식으로 2시간 내지 4시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C까지 서서히 냉각하여 수행되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.

[청구항 17] 제 11 항에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리비닐알코올(PVA) 하이드로젤이면,
 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 PVA 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 25%±1 및 50%±1인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 75%±1 및 100%±1인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고,
 상기 어닐링단계는 상기 PVA 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C에서 건식으로 5시간 내지 7시간 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C까지 서서히 냉각하여 수행되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.

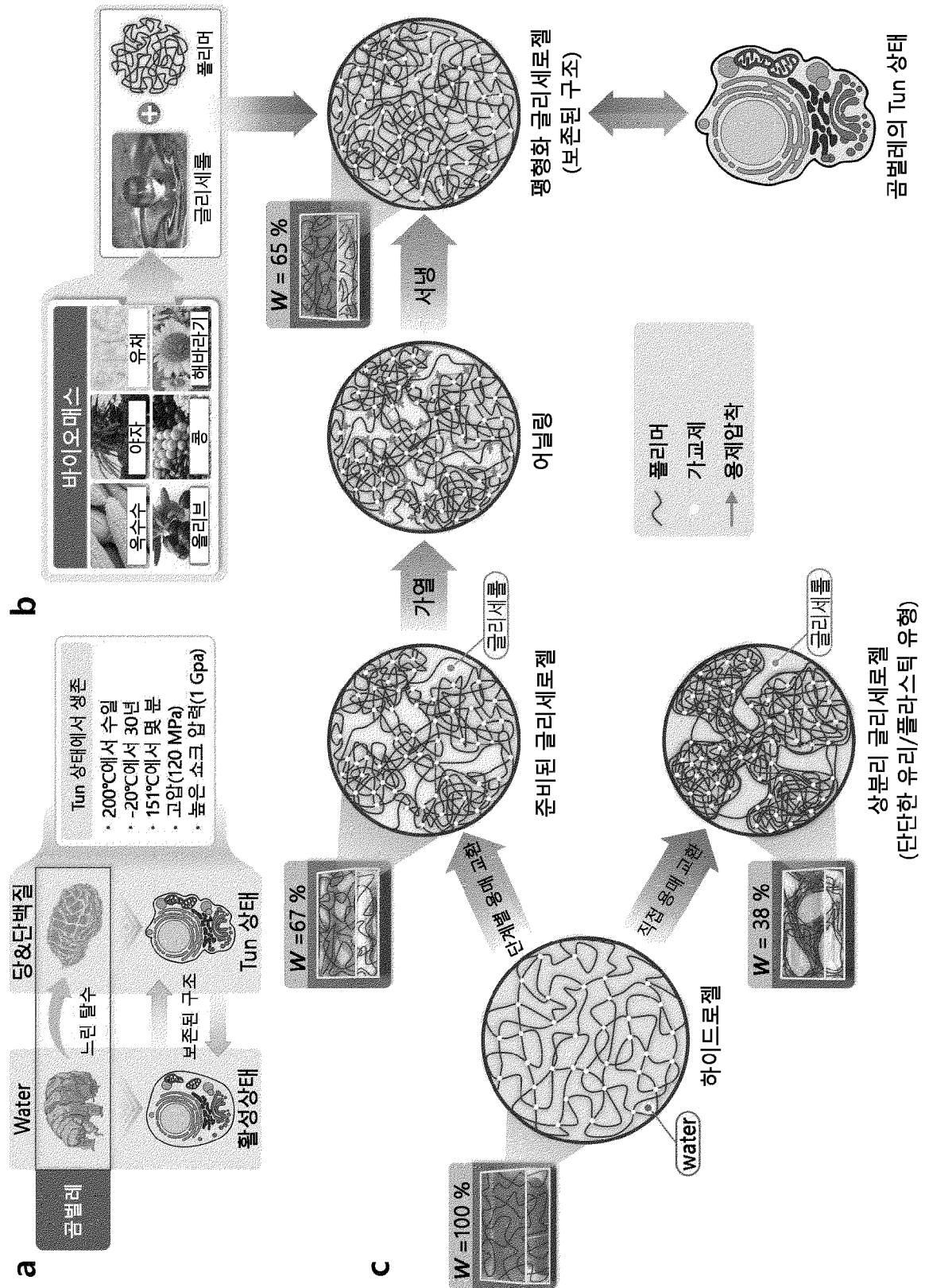
[청구항 18] 제 11 항에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 폴리(아크릴아미드-코-아크릴산)/철(III)(P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺) 하이드로젤이면,
 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 0%±1 및 25%±1인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 50%±1 및 100%±1인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고,
 상기 어닐링단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 글리세로젤 전구체를 글리세롤 배스에 넣고 110°C 내지 130°C에서 습식으로 90분 내지 150분 동안 열처리한 후, 24 내지 26°C까지 서서히 냉각하여 수행되는 것을 특징으로 하는 극한내성 글리세로젤 제조방법.

[청구항 19] 제 11 항에 있어서, 상기 제조된 하이드로젤이 셀룰로오스 하이드로젤이면,
 상기 글리세로젤전구체를 제조하는 단계는 상기 P(AAm-co-AAc)/Fe³⁺ 하이드로젤을 상온에서 각각 글리세롤 농도가 0%±1 및 25%±1인 글리세롤용액에는 11시간 내지 13시간 동안, 글리세롤 농도가 50%±1 및 100%±1인 글리세롤용액에는 23시간 내지 25시간 동안 순차적으로 침지시키는 단계를 포함하여 수행되고,
 상기 어닐링단계는 상기 셀룰로오스 글리세로젤 전구체를 밀폐된 반응기에 넣고 110°C 내지 130°C에서 건식으로 300분 내지 400분 동안 열처리한

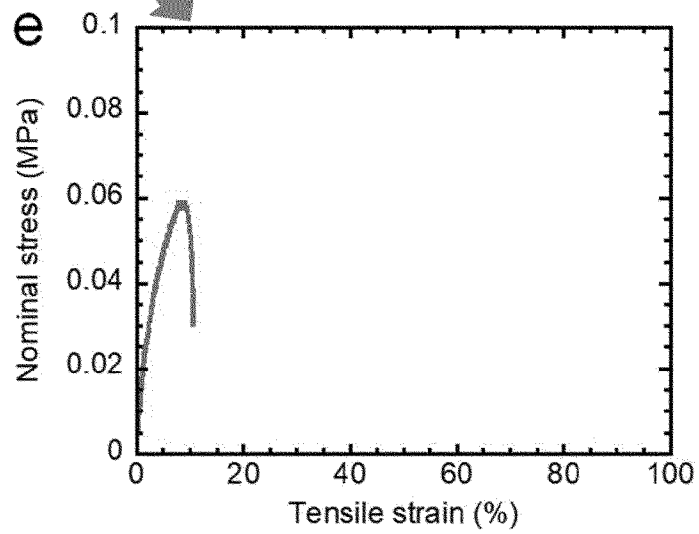
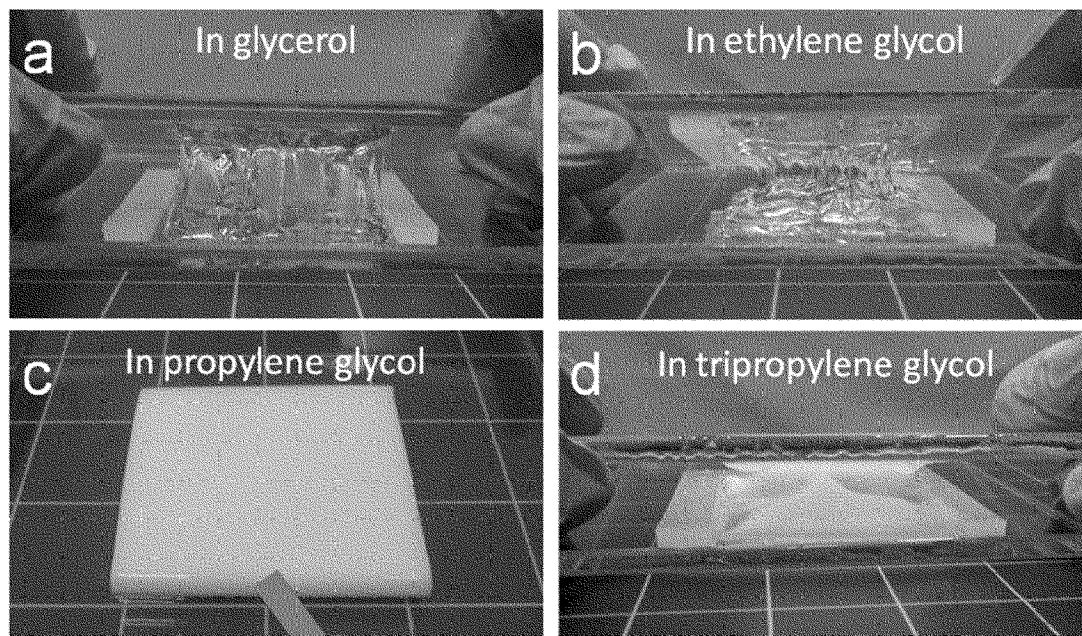
후, 24 내지 26°C까지 서서히 냉각하여 수행되는 것을 특징으로 하는 극한 내성 글리세로젤 제조방법.

- [청구항 20] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 극한내성 글리세로젤 또는 제 11항 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 극한내성 글리세로젤; 및
상기 글리세로젤의 표면에 형성된 금속 패턴;을 포함하는 전기전도성 글리세로젤.
- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
-50 내지 80°C에서 젤이 손상되지 않은 상태로 늘어나고 회복되는 것을 특징으로 전기전도성 글리세로젤.
- [청구항 22] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 극한내성 글리세로젤 또는 제 11항 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 극한내성 글리세로젤을 포함하는 응용제품.
- [청구항 23] 제 22 항에 있어서,
상기 응용제품은 유연성 있는 에너지 저장장치, 센서, 액추에이터 또는 로봇인 것을 특징으로 하는 응용제품.
- [청구항 24] 제 23 항에 있어서,
상기 에너지 저장장치가 슈퍼 커패시터이면, 커패시턴스가 -20 ~ 80°C에서 2.2-6mF cm⁻²인 것을 특징으로 하는 응용제품.

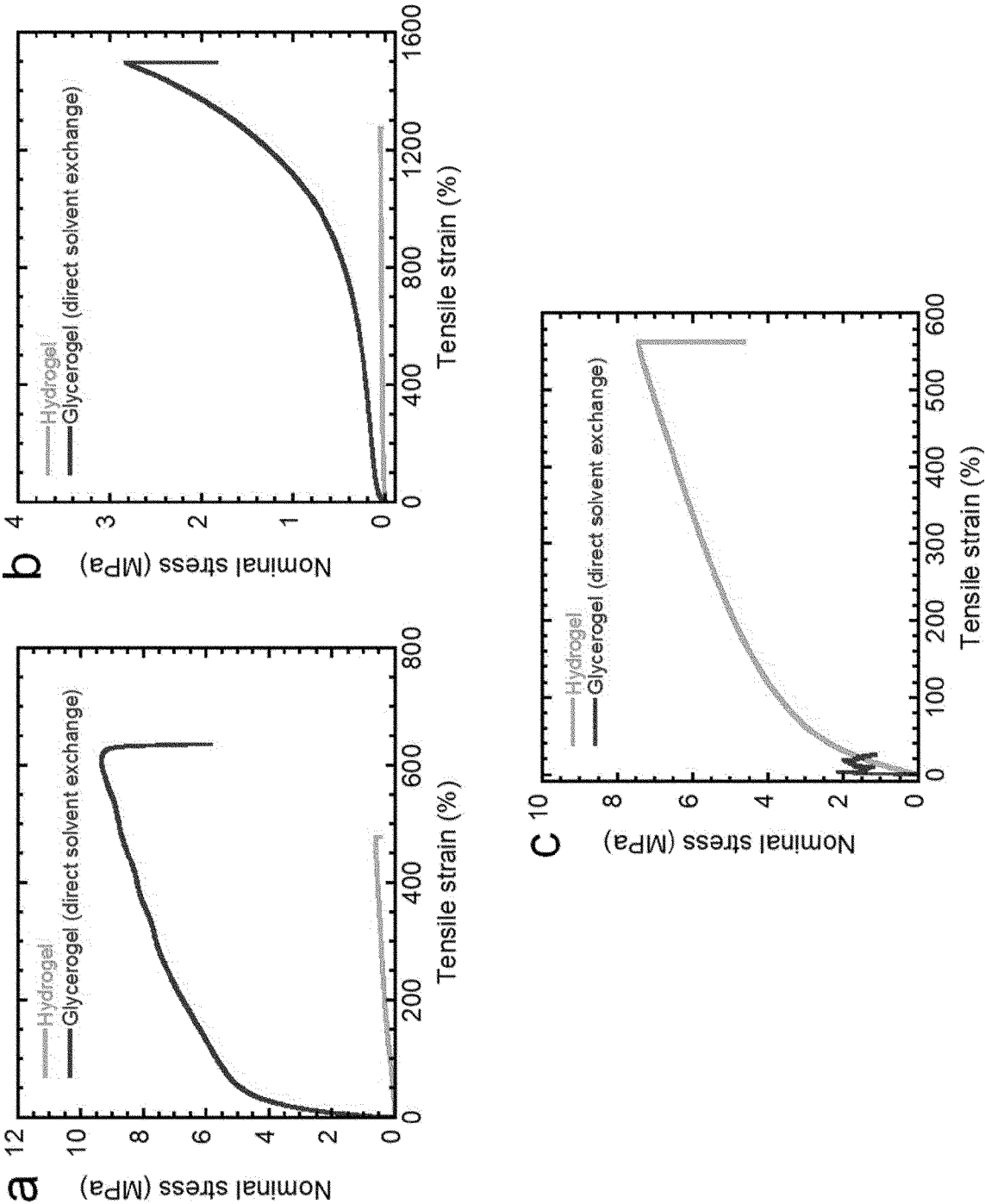
[도 1]



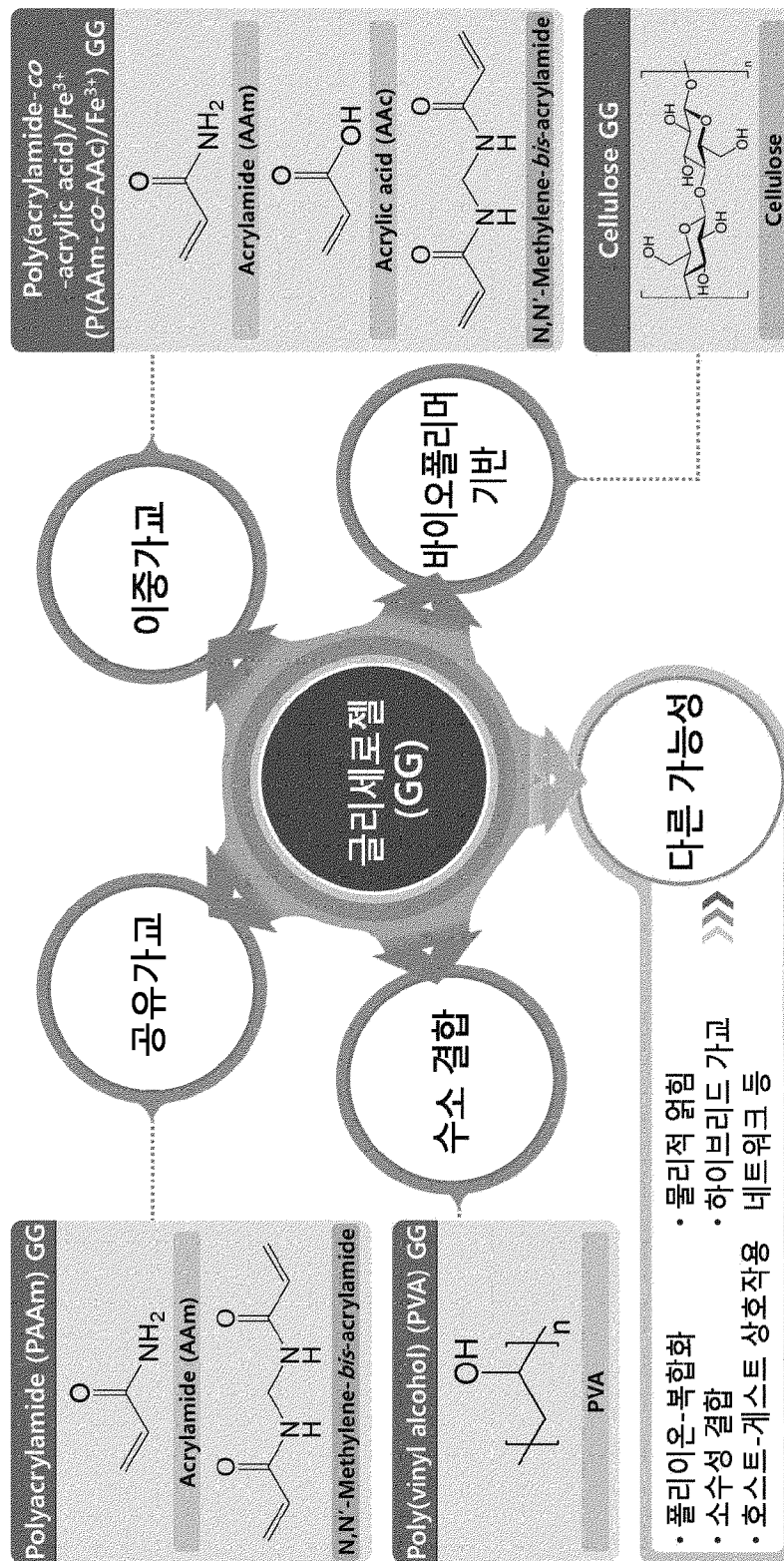
[도2]



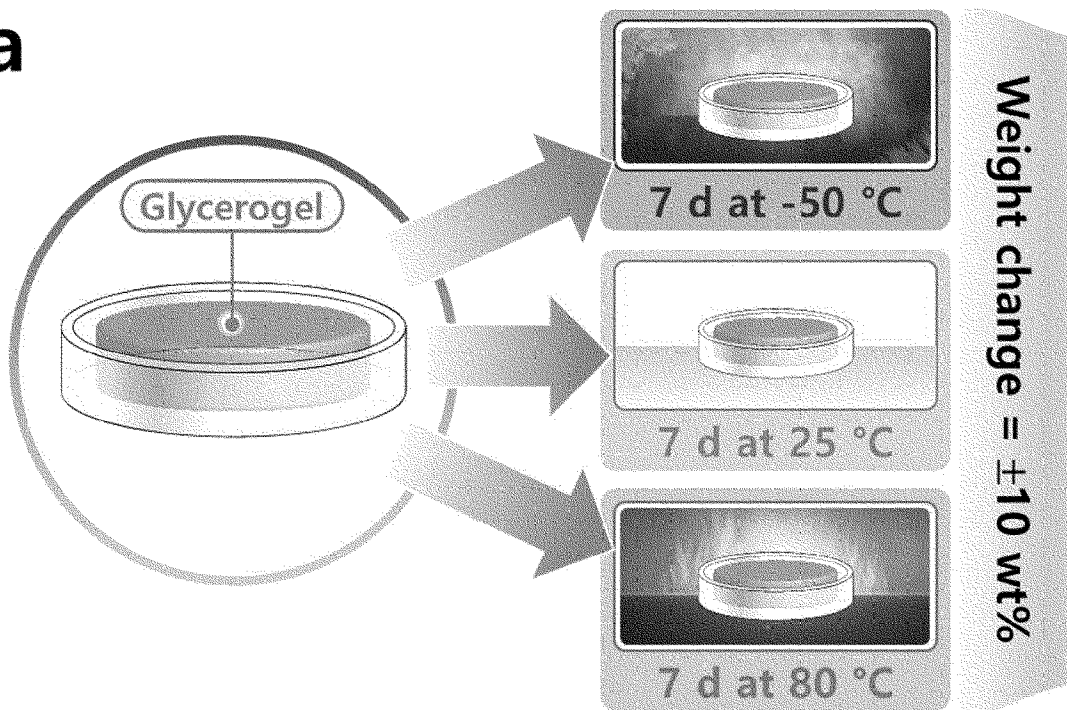
[도3]



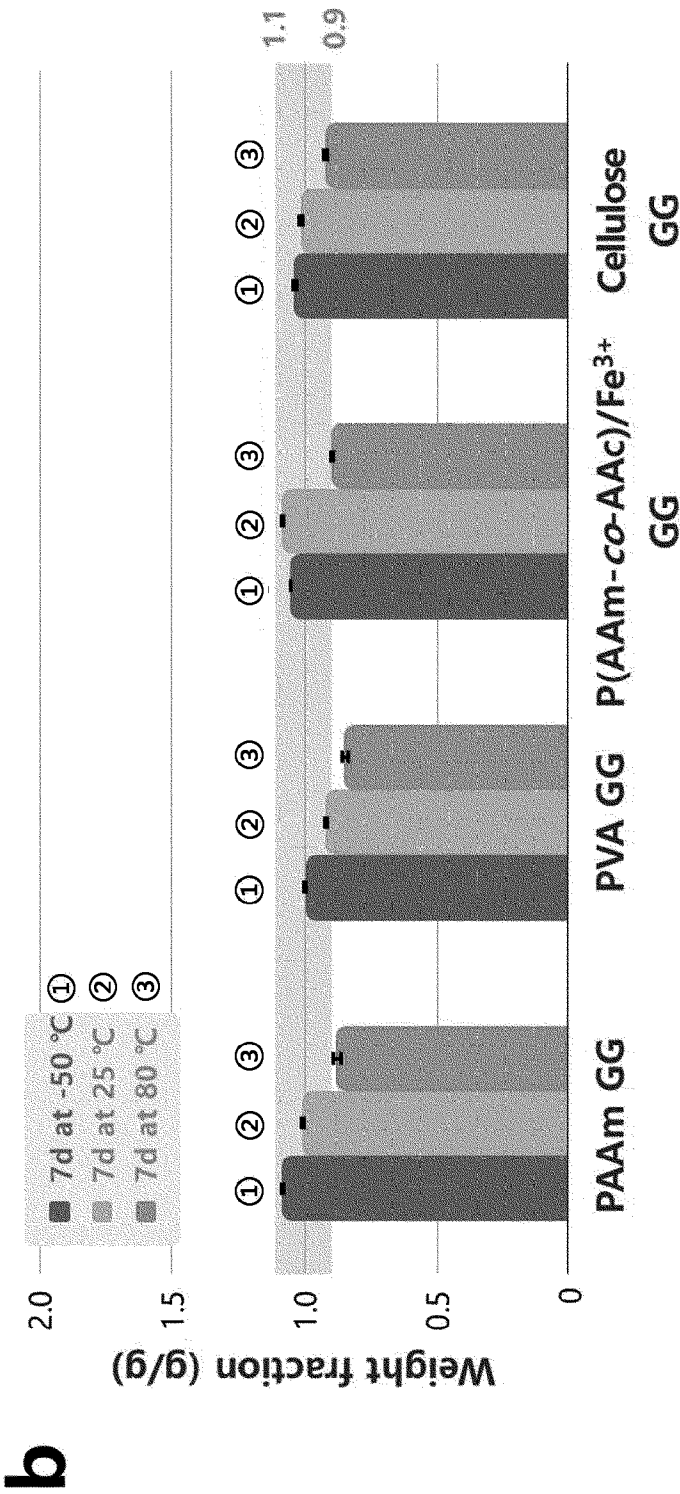
[도4]



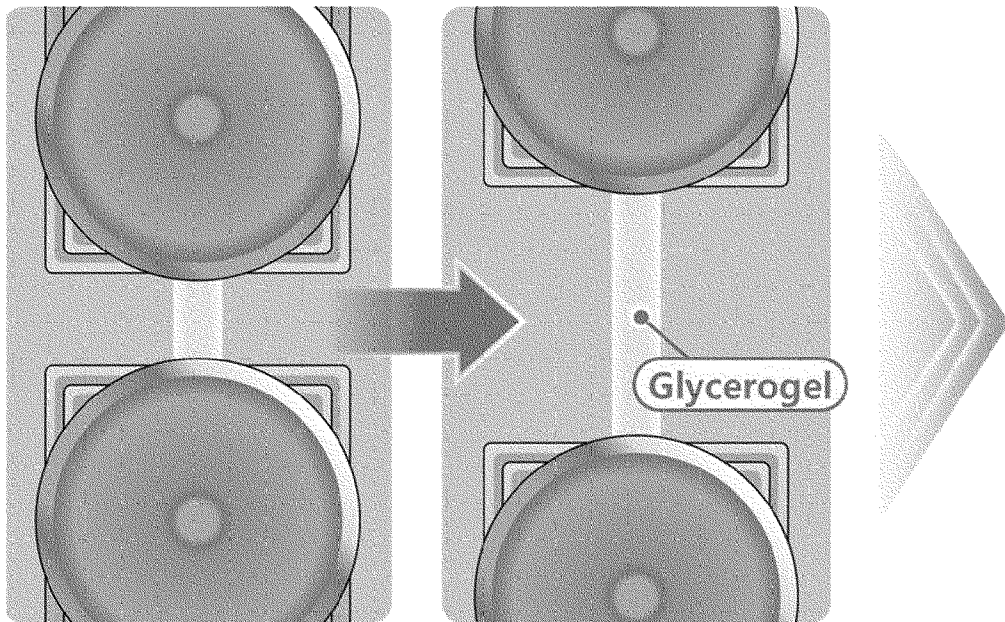
[도5a]

a

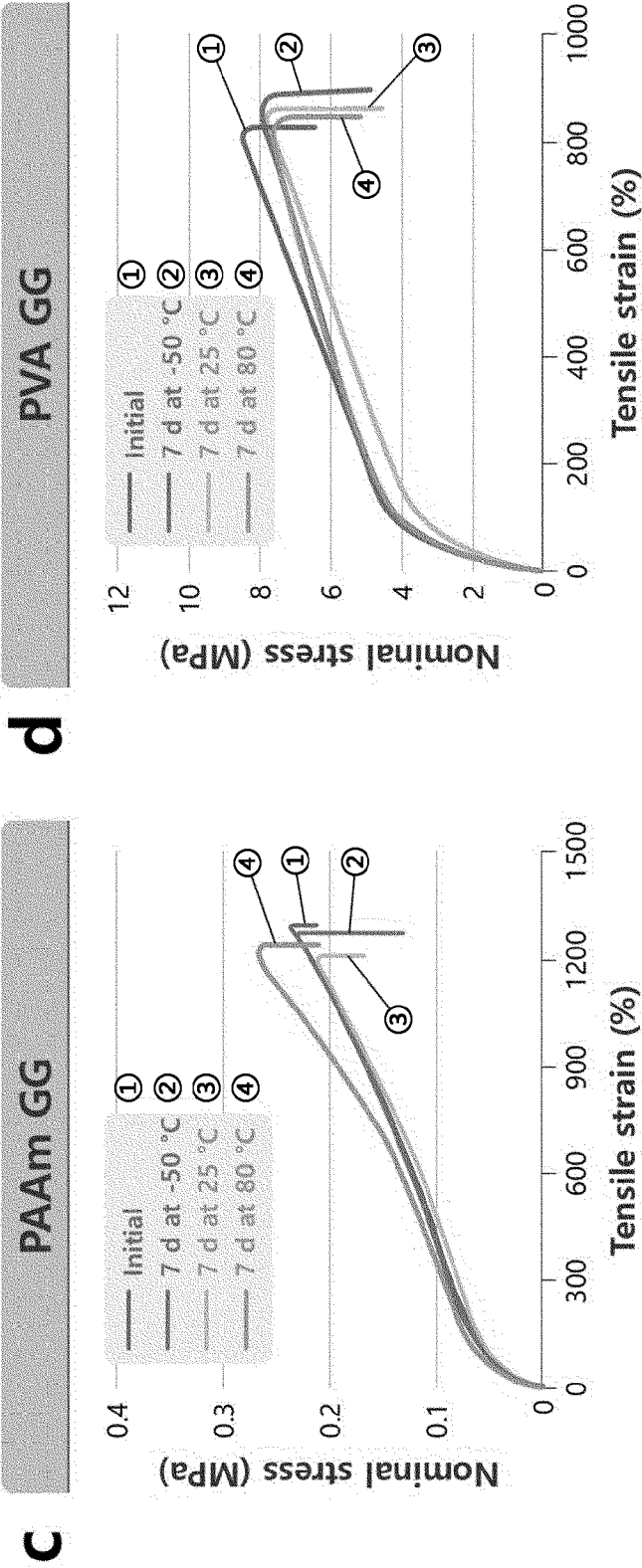
[도5b]



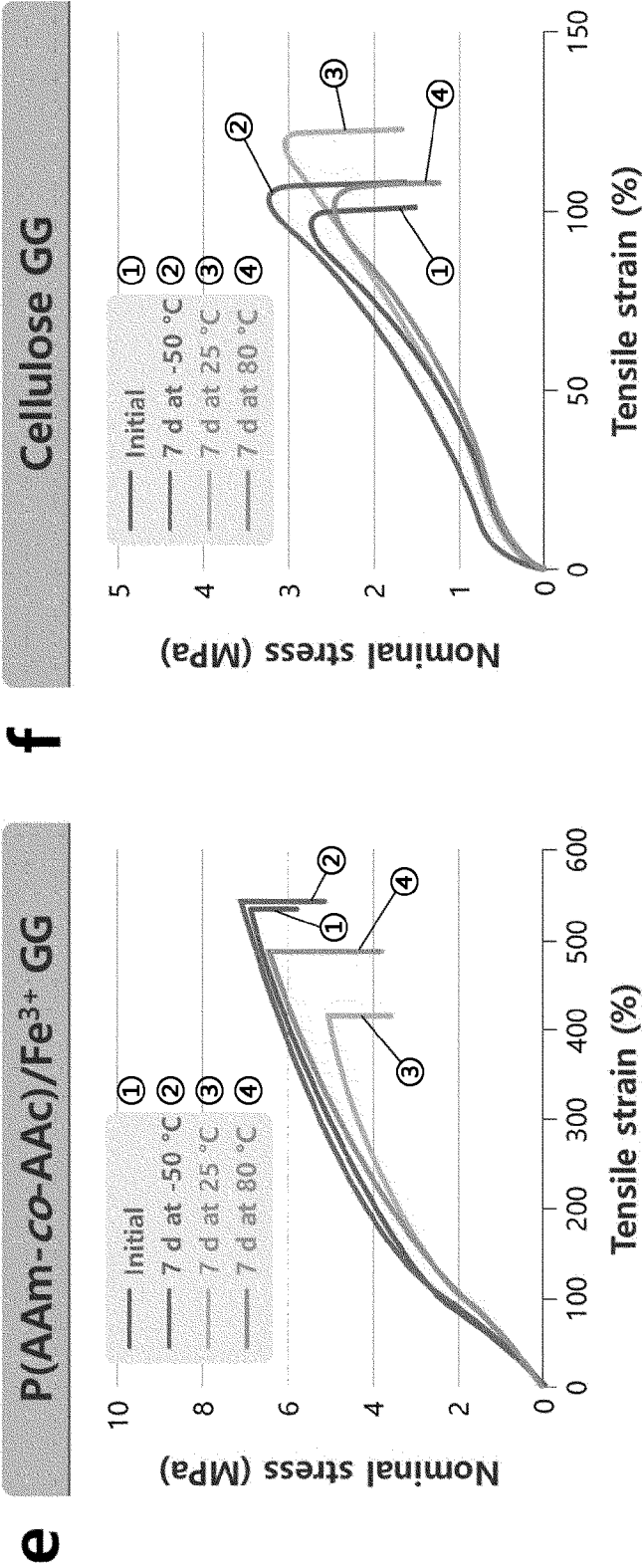
[도5c]



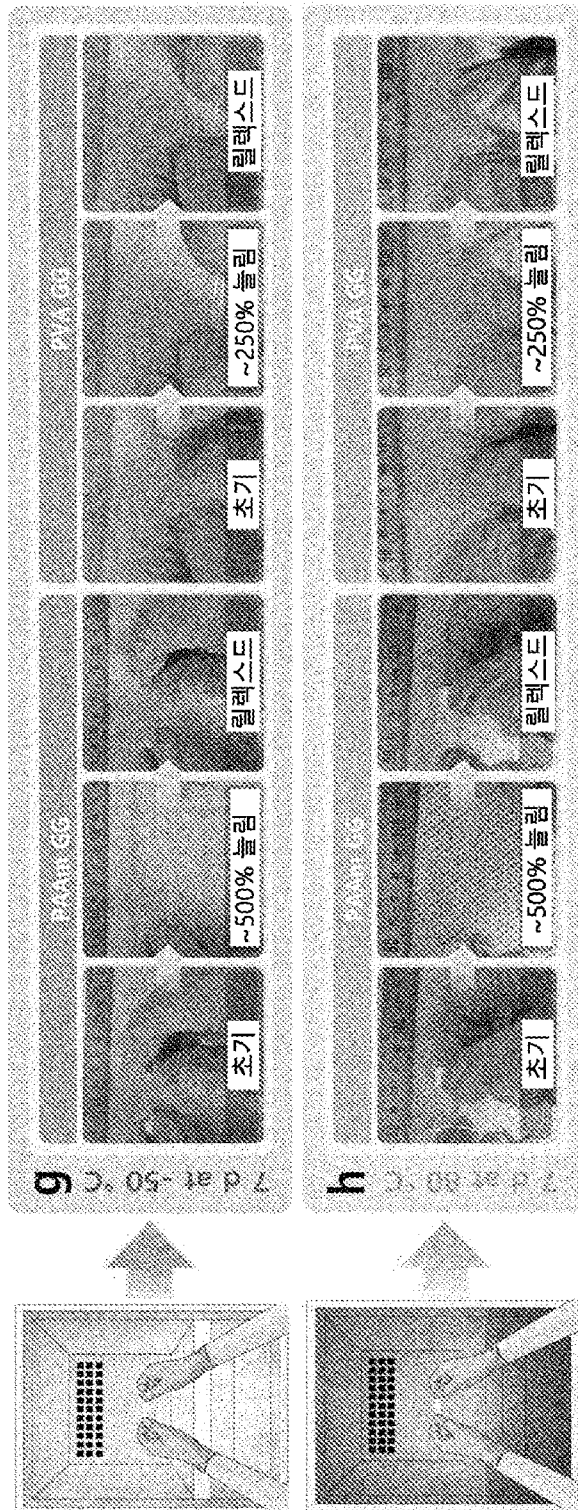
[도5d]



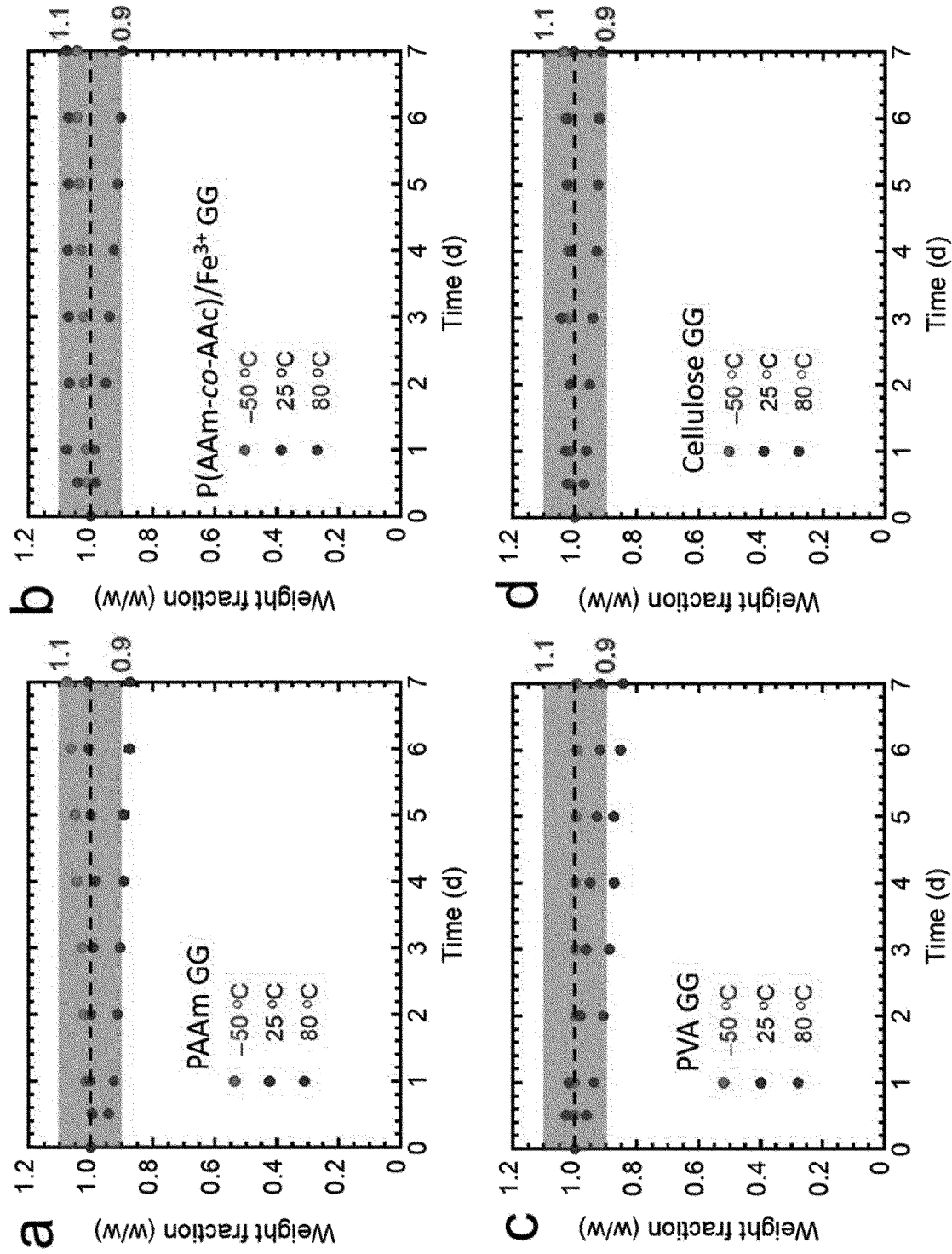
[도5e]



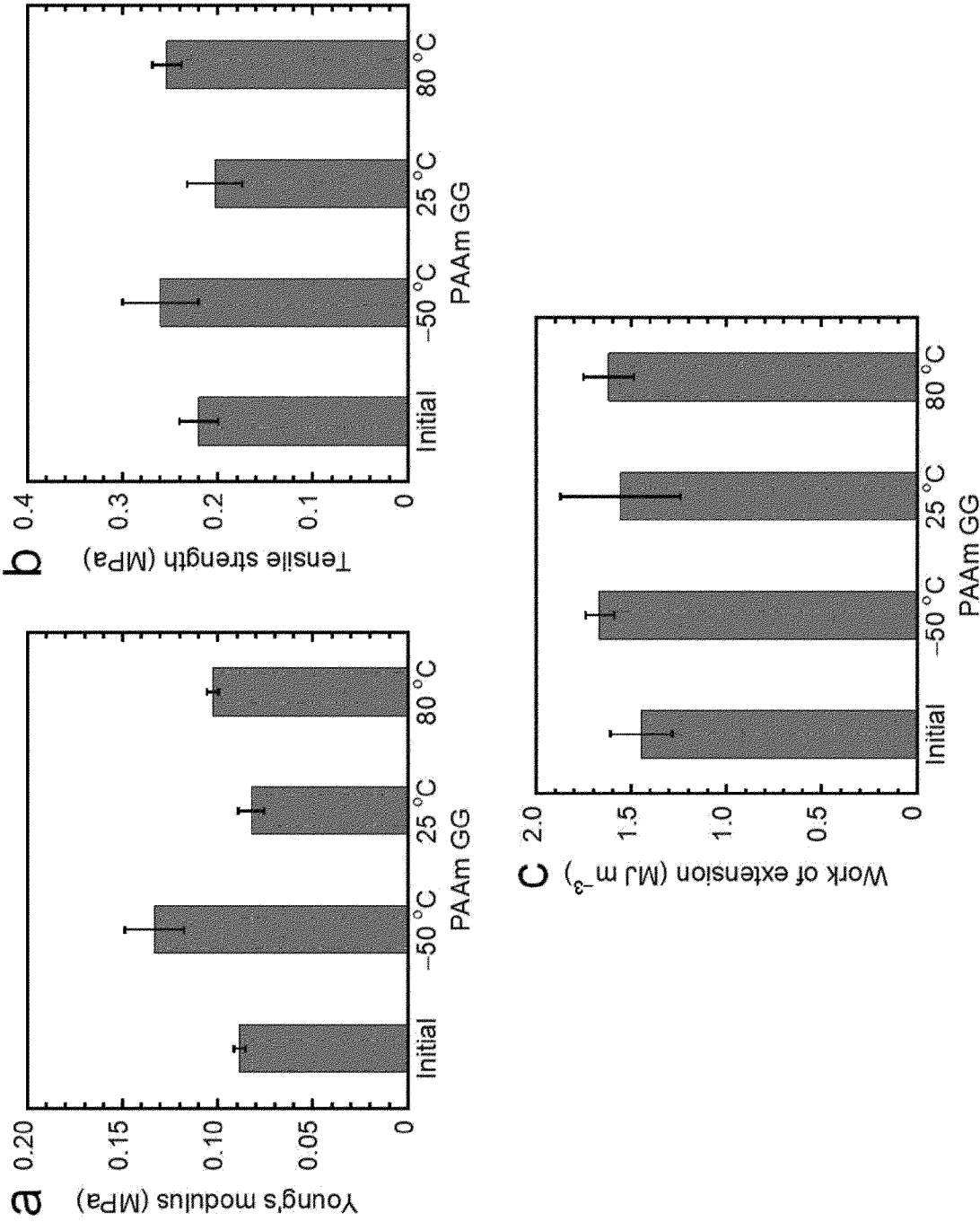
[Fig. 5f]



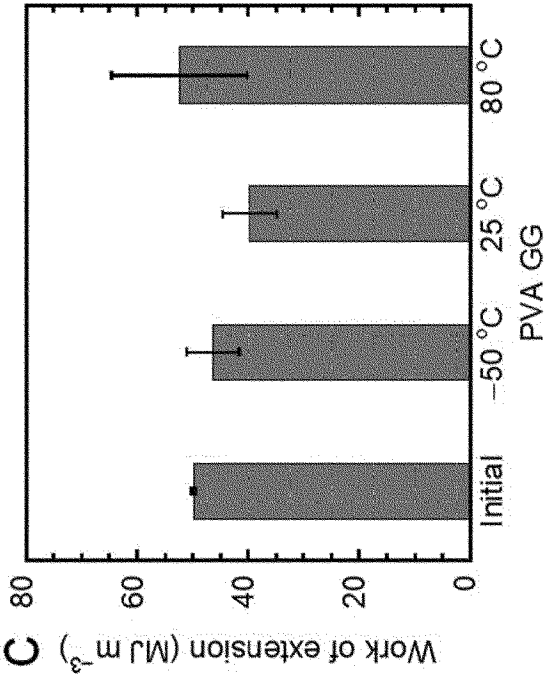
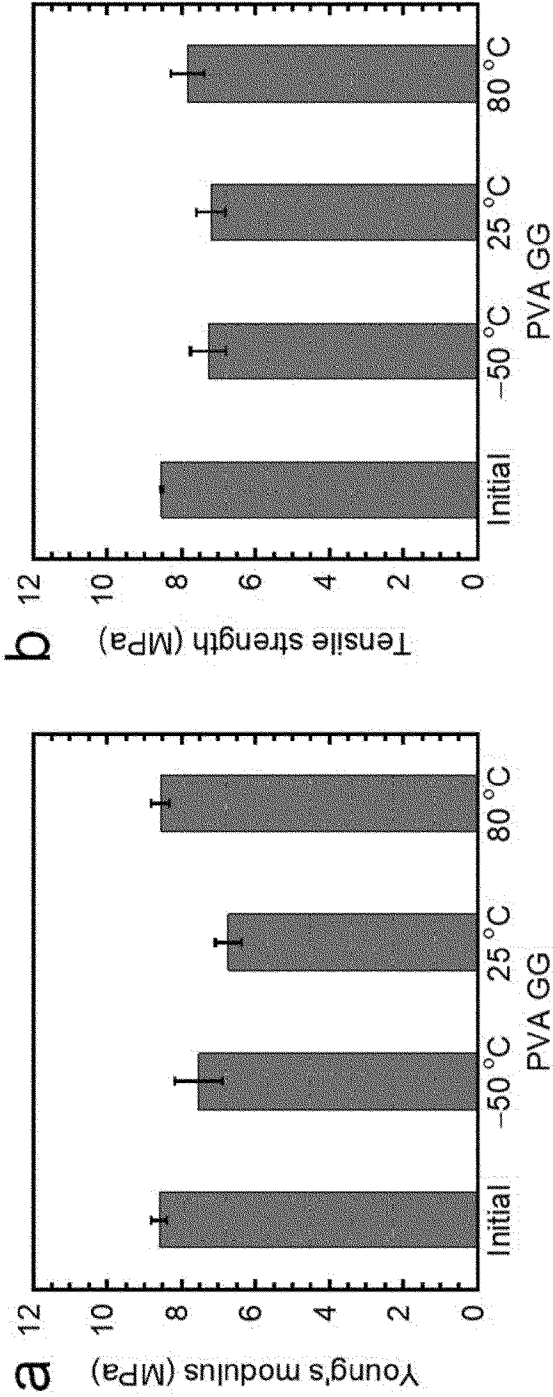
[도6]



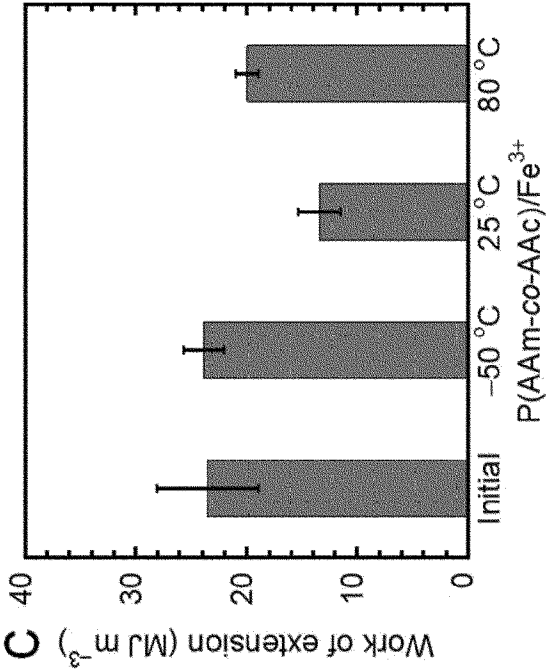
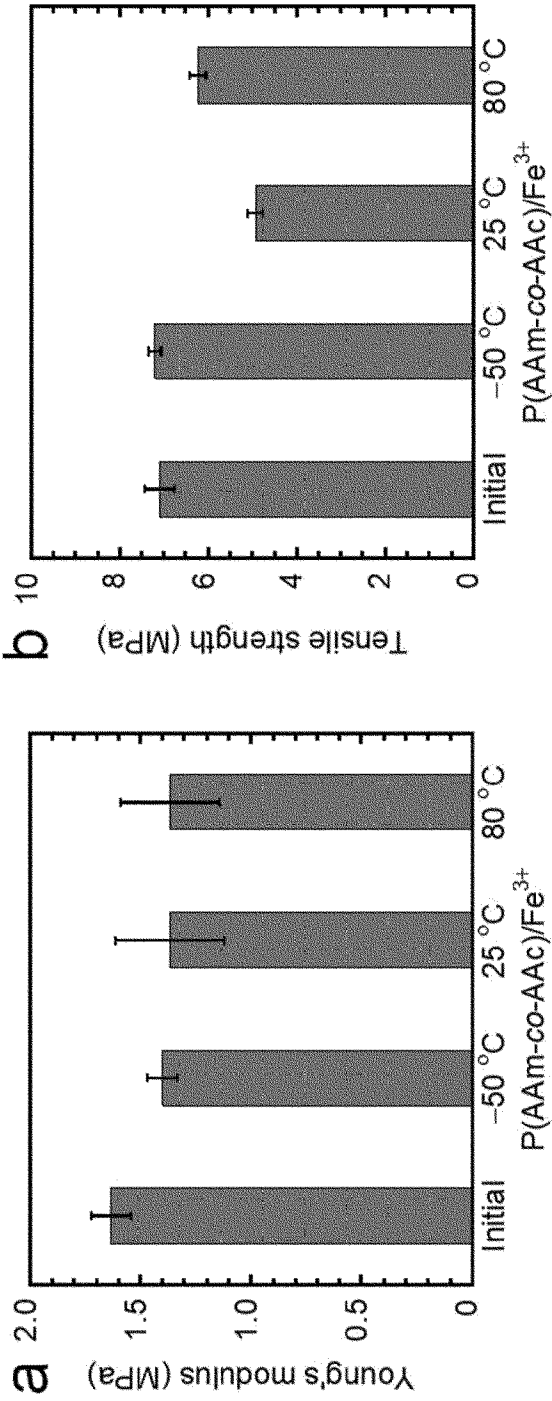
[도7]



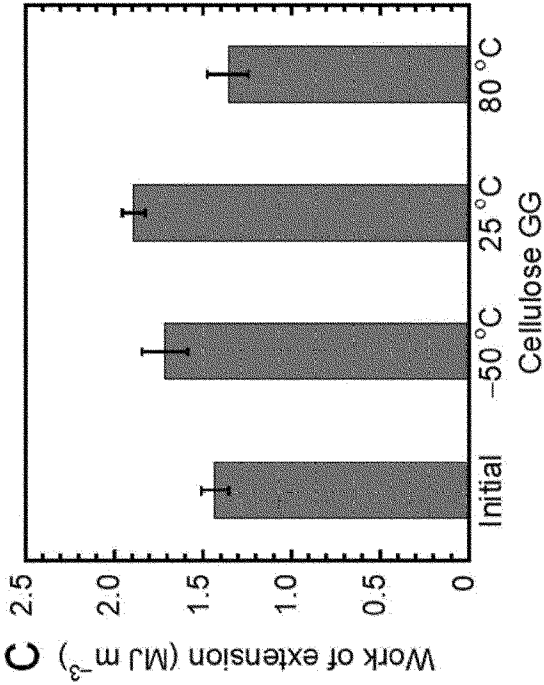
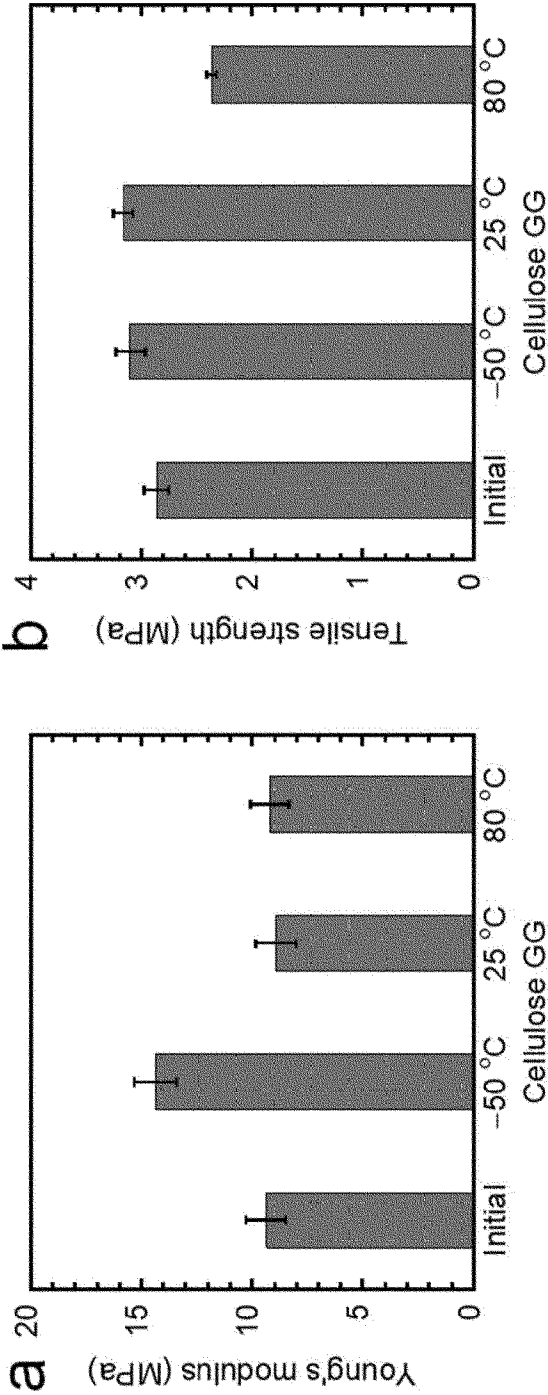
[도8]



[도9]



[도10]



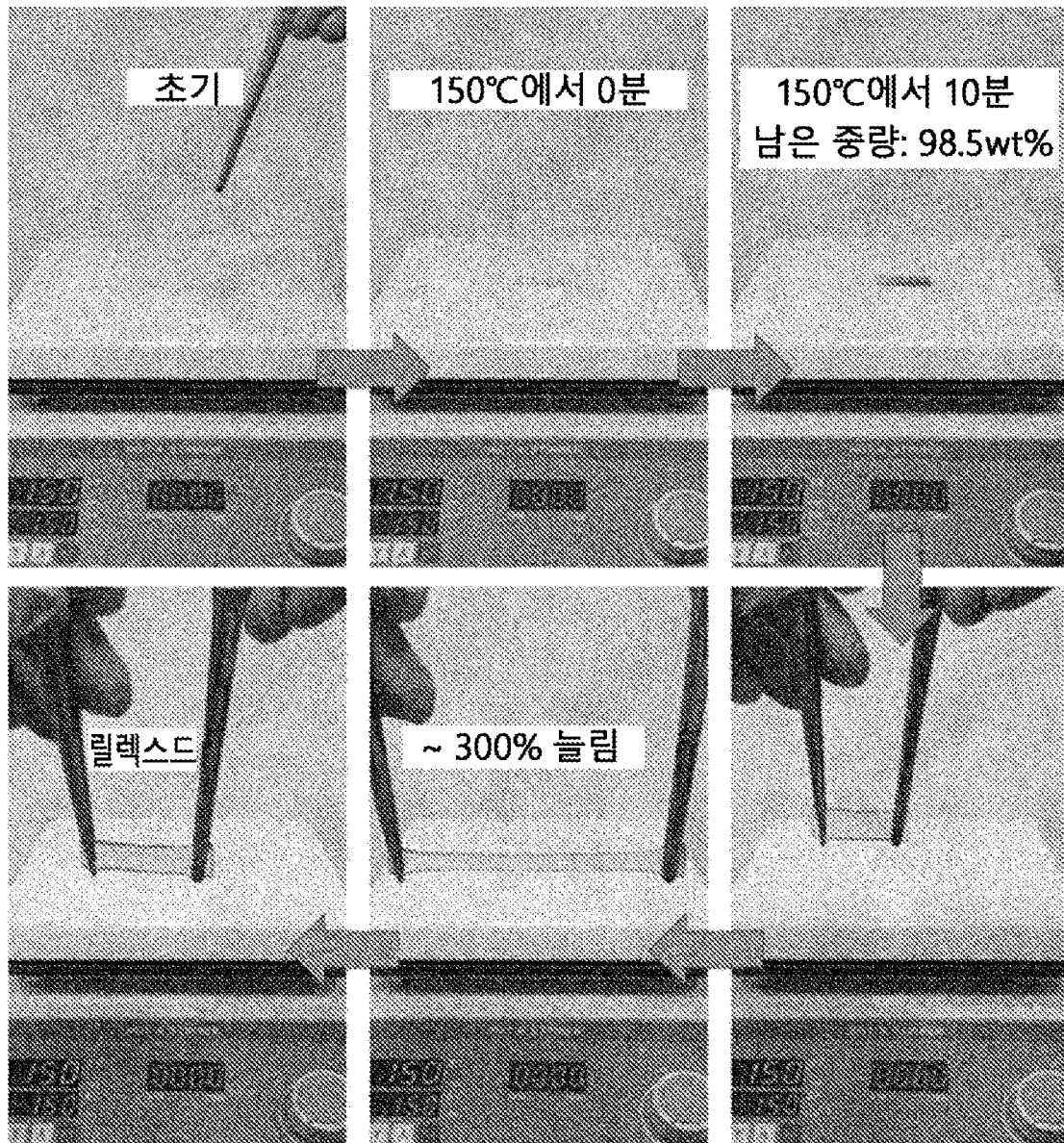
16/38

[Fig. 11]

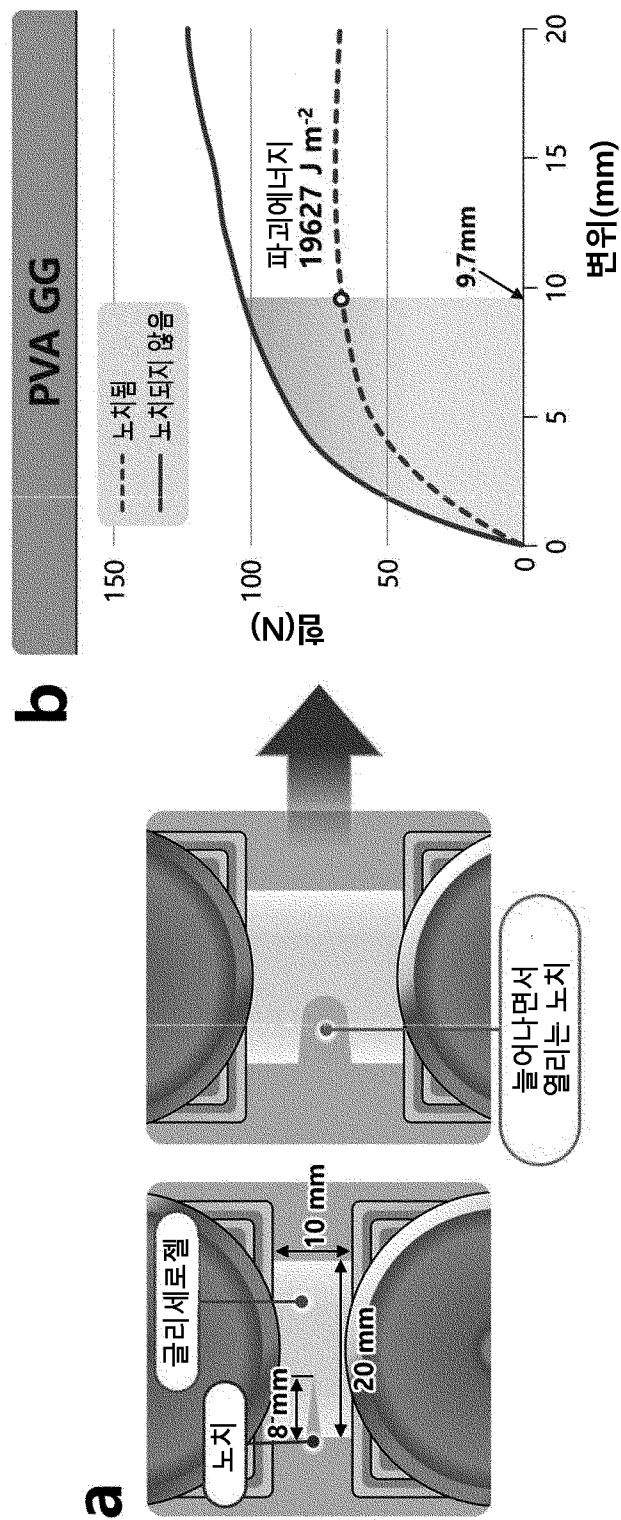


17/38

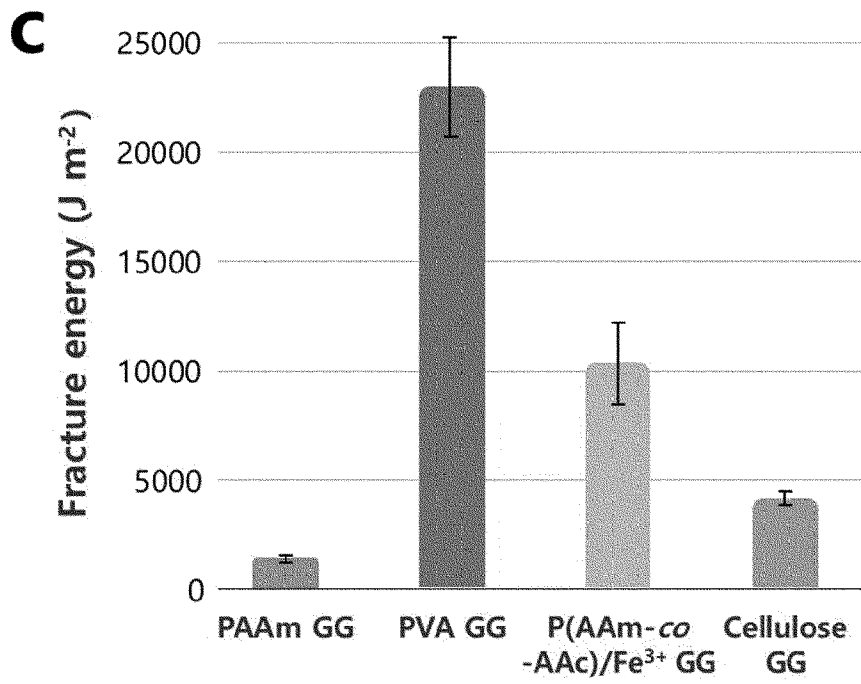
[Fig. 12]



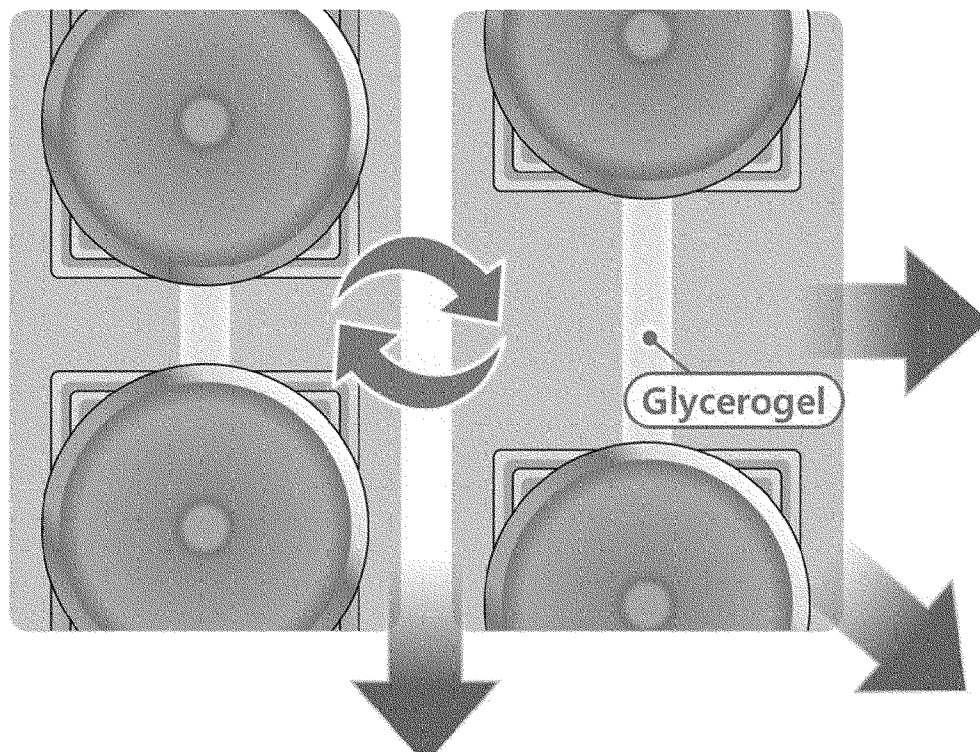
[Fig. 13a]



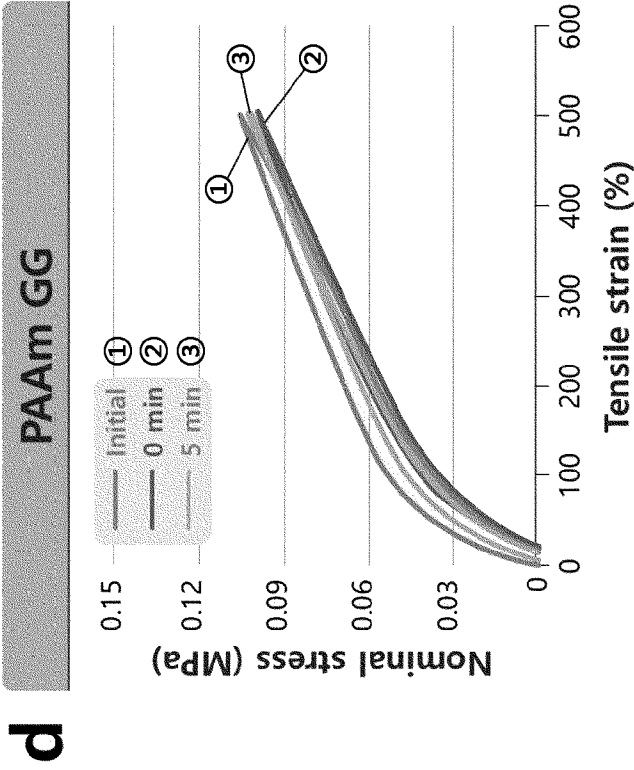
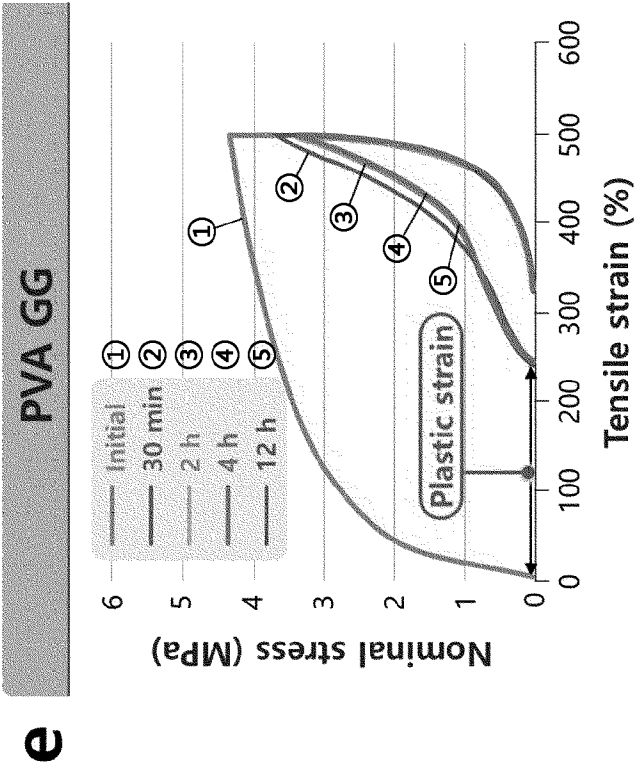
[도13b]



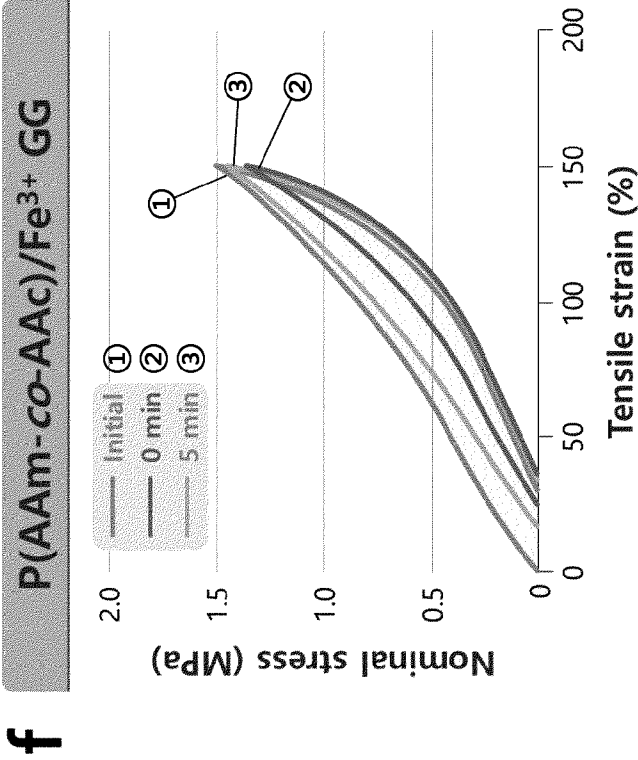
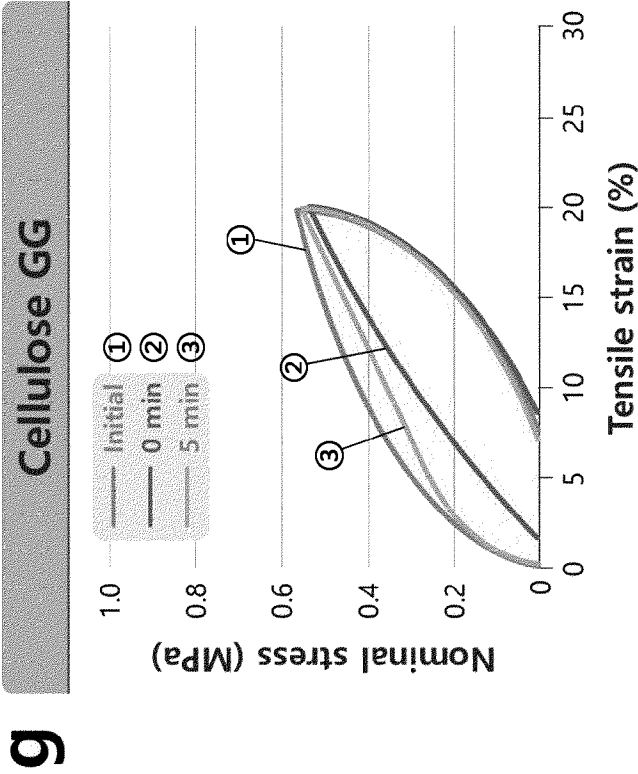
[도13c]



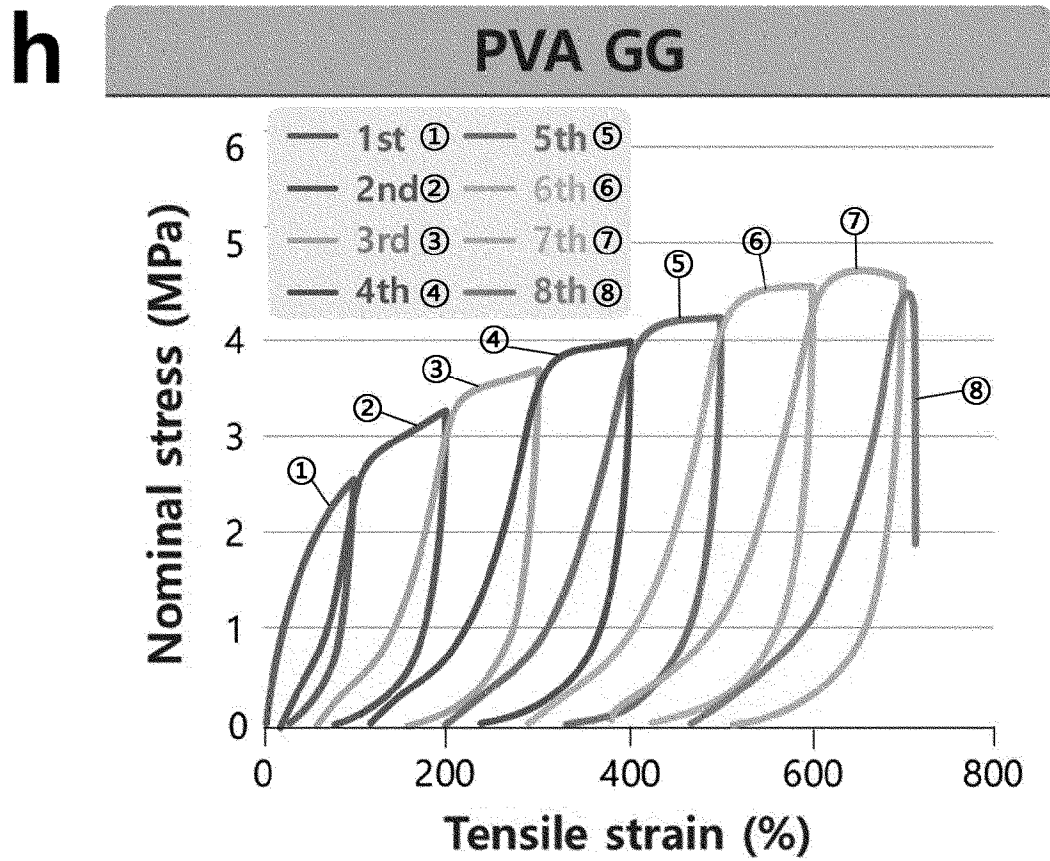
[도13d]



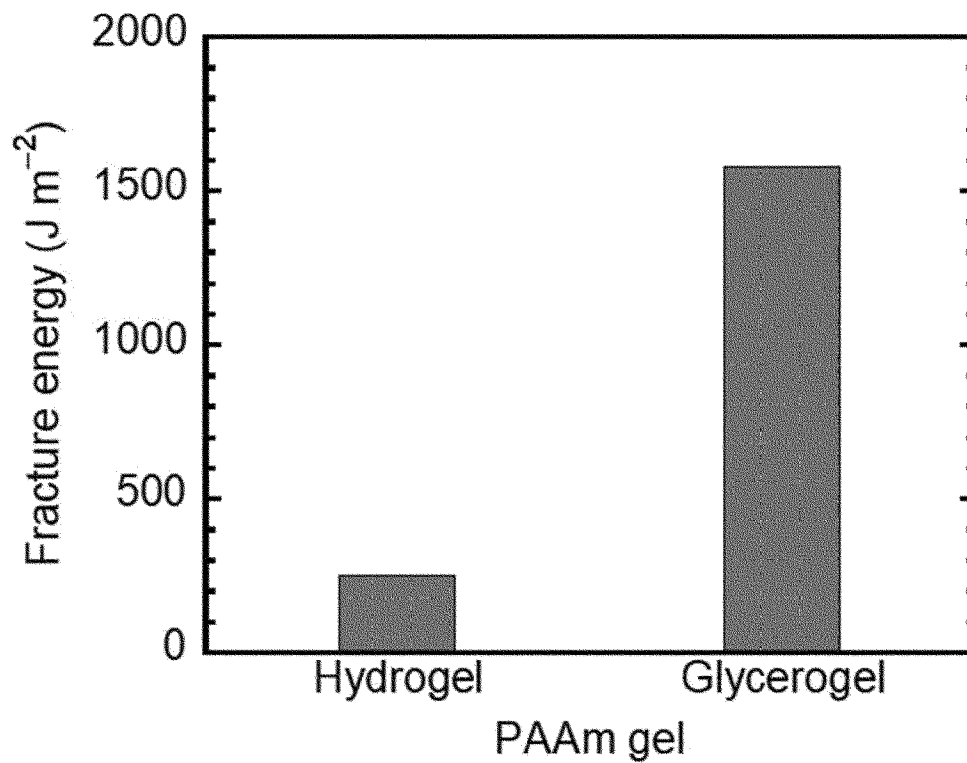
[도 13e]



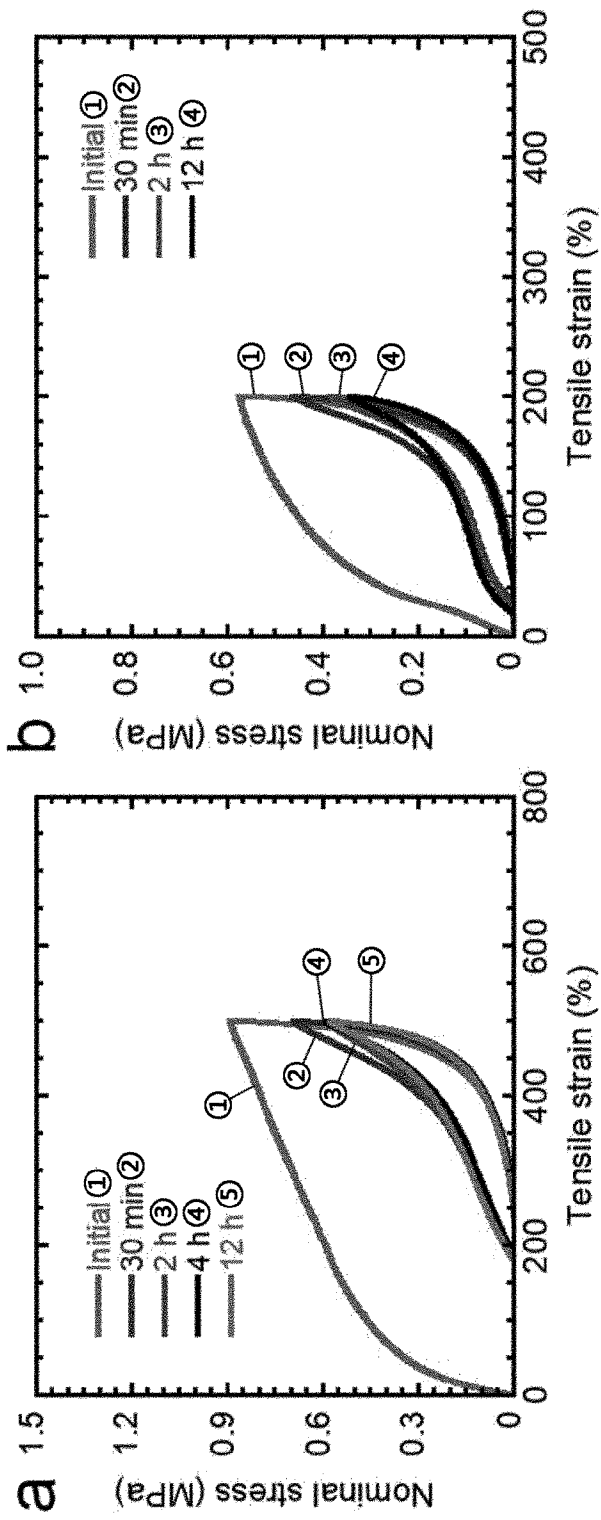
[도13f]



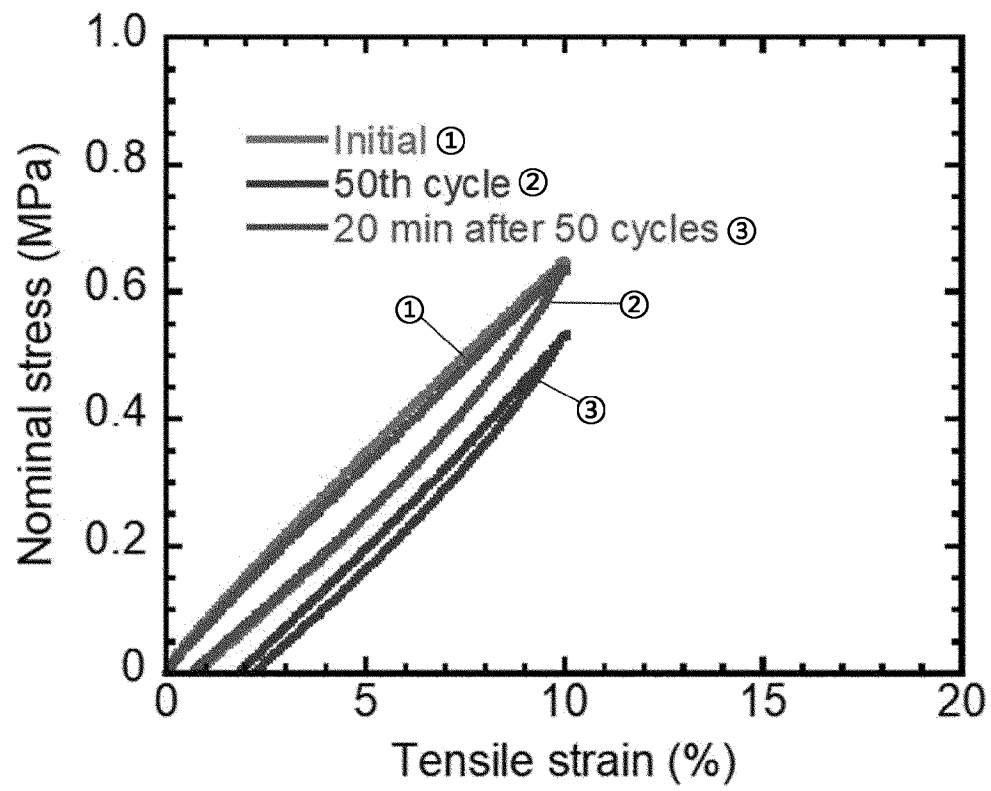
[도14]



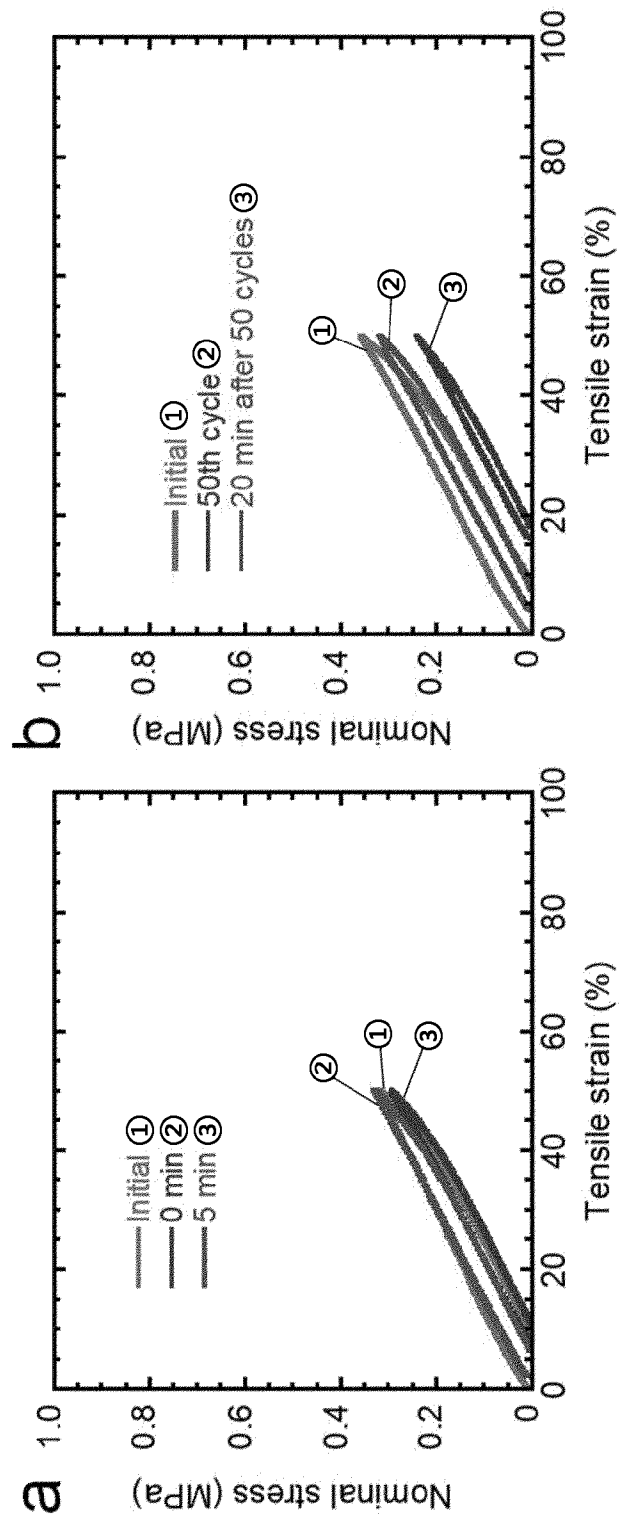
[도15]



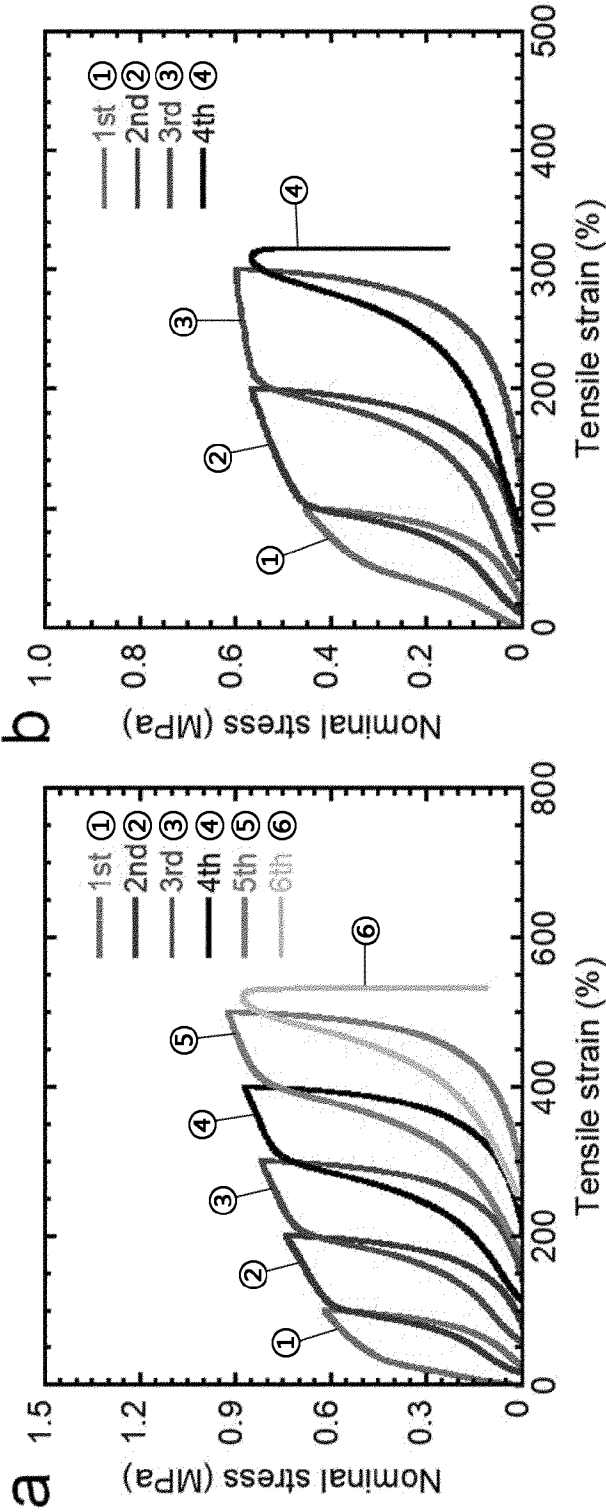
[도16]



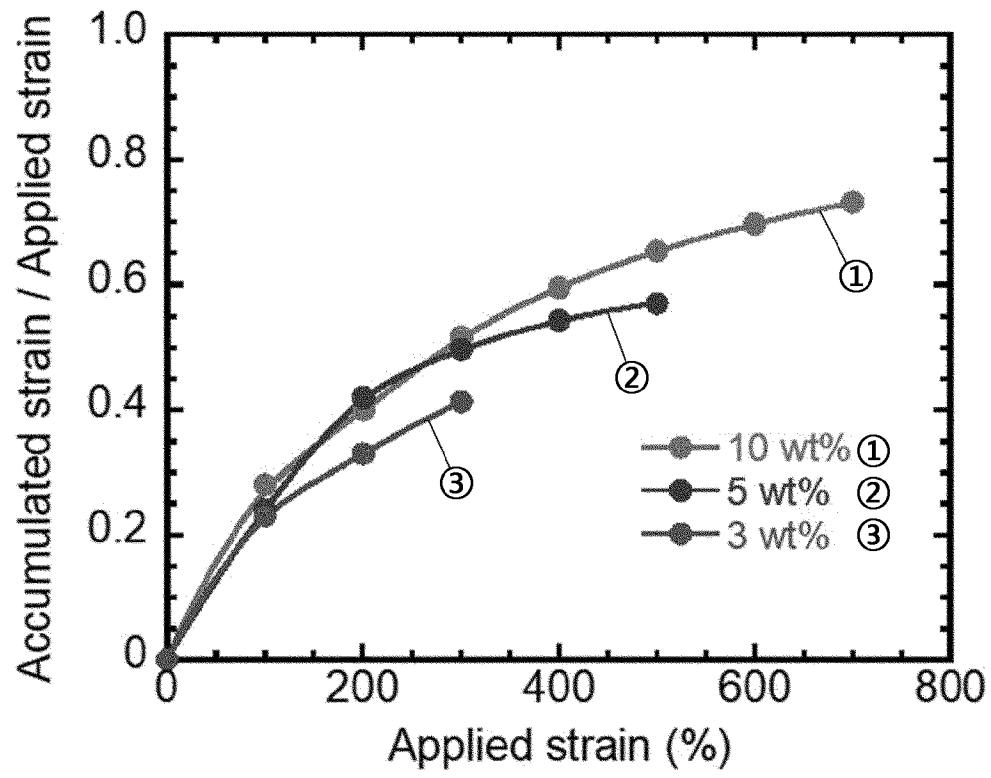
[도17]



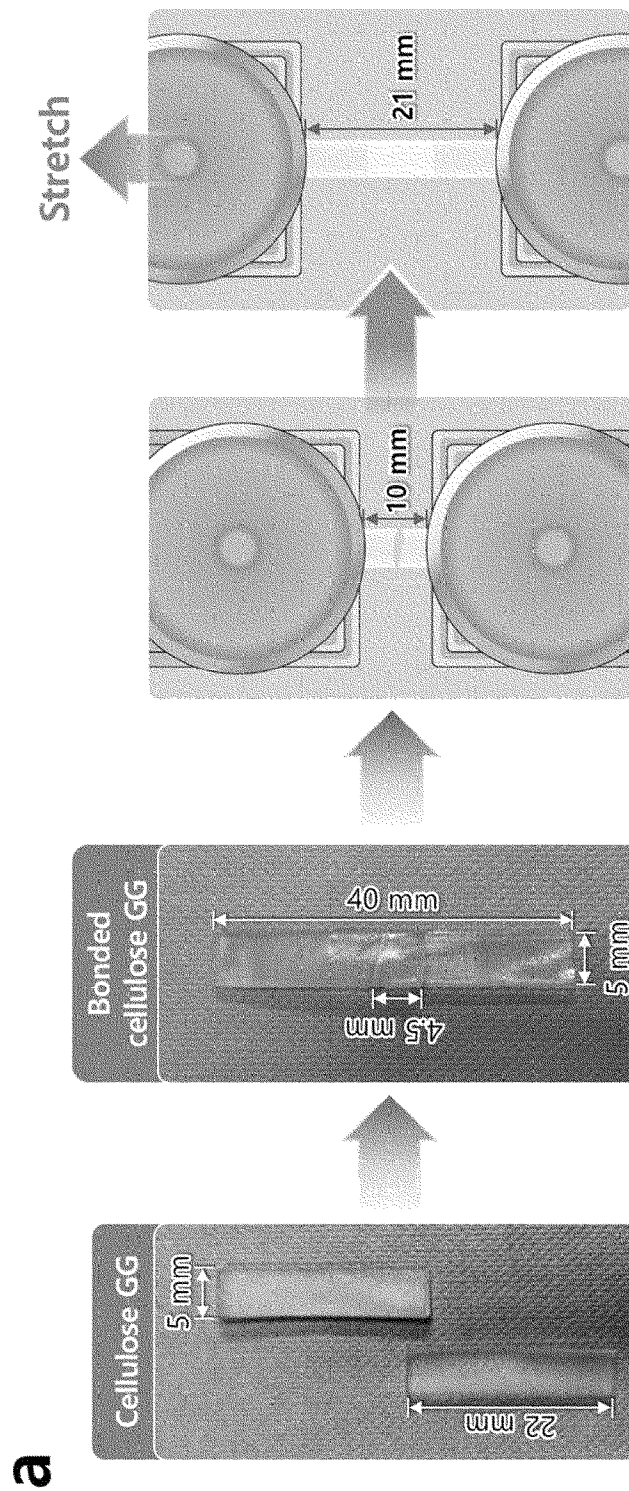
[도18]



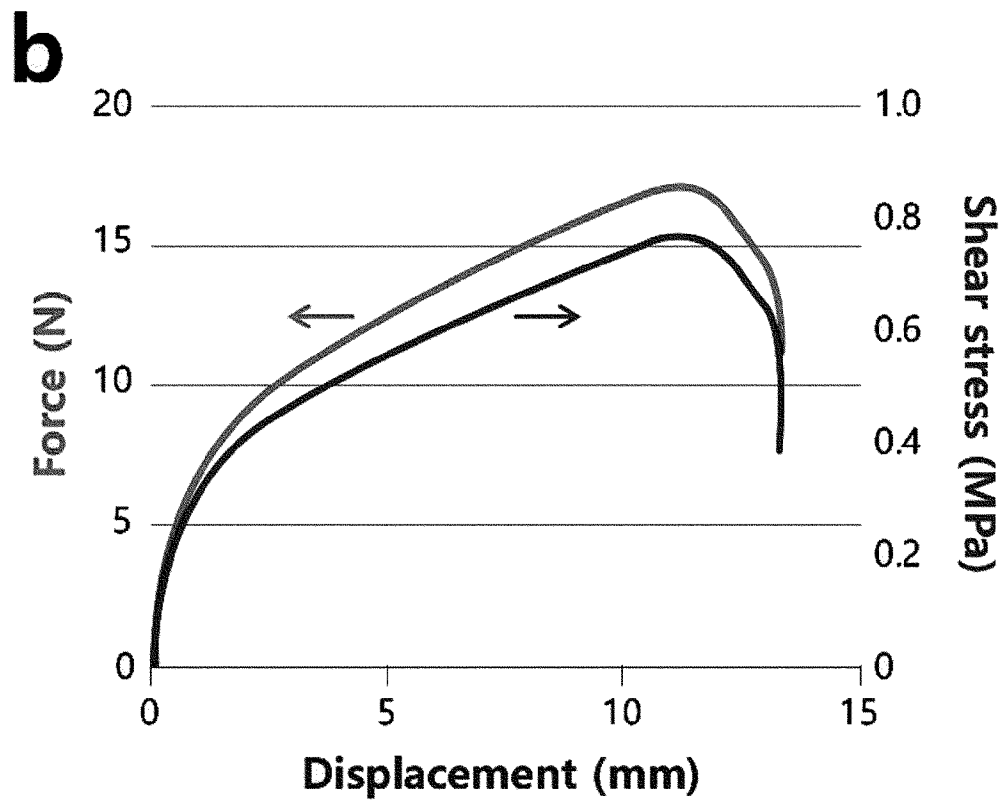
[도19]



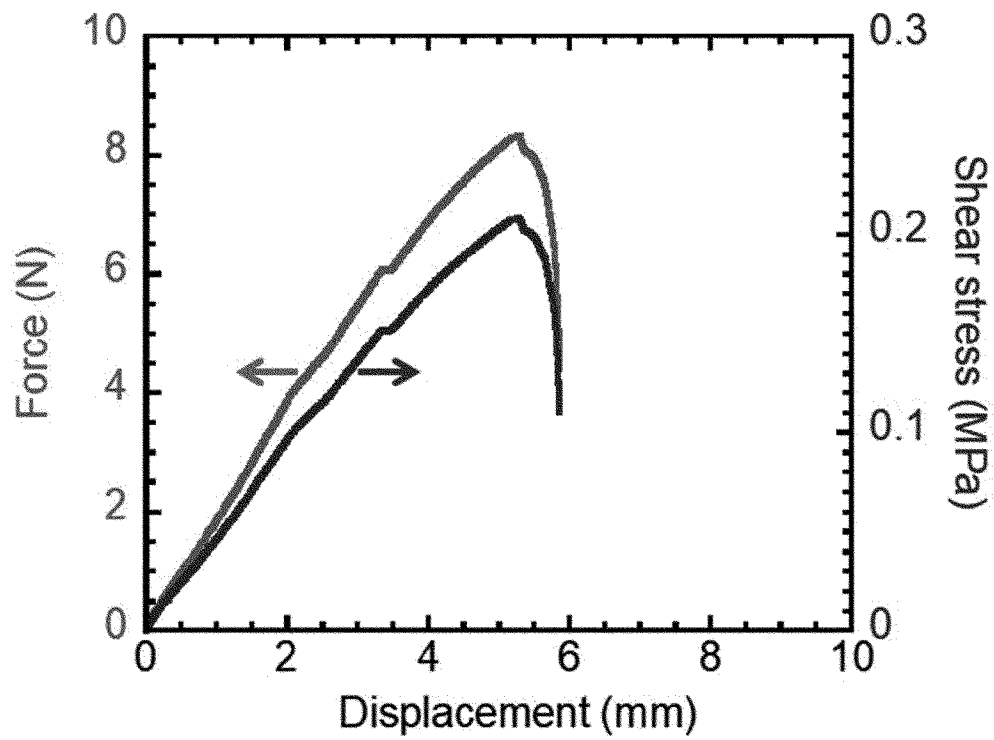
[도20a]



[도20b]



[도21]



Technical drawing of a mechanical part, showing a top view and a side view. The drawing includes dimensions and labels for the features.

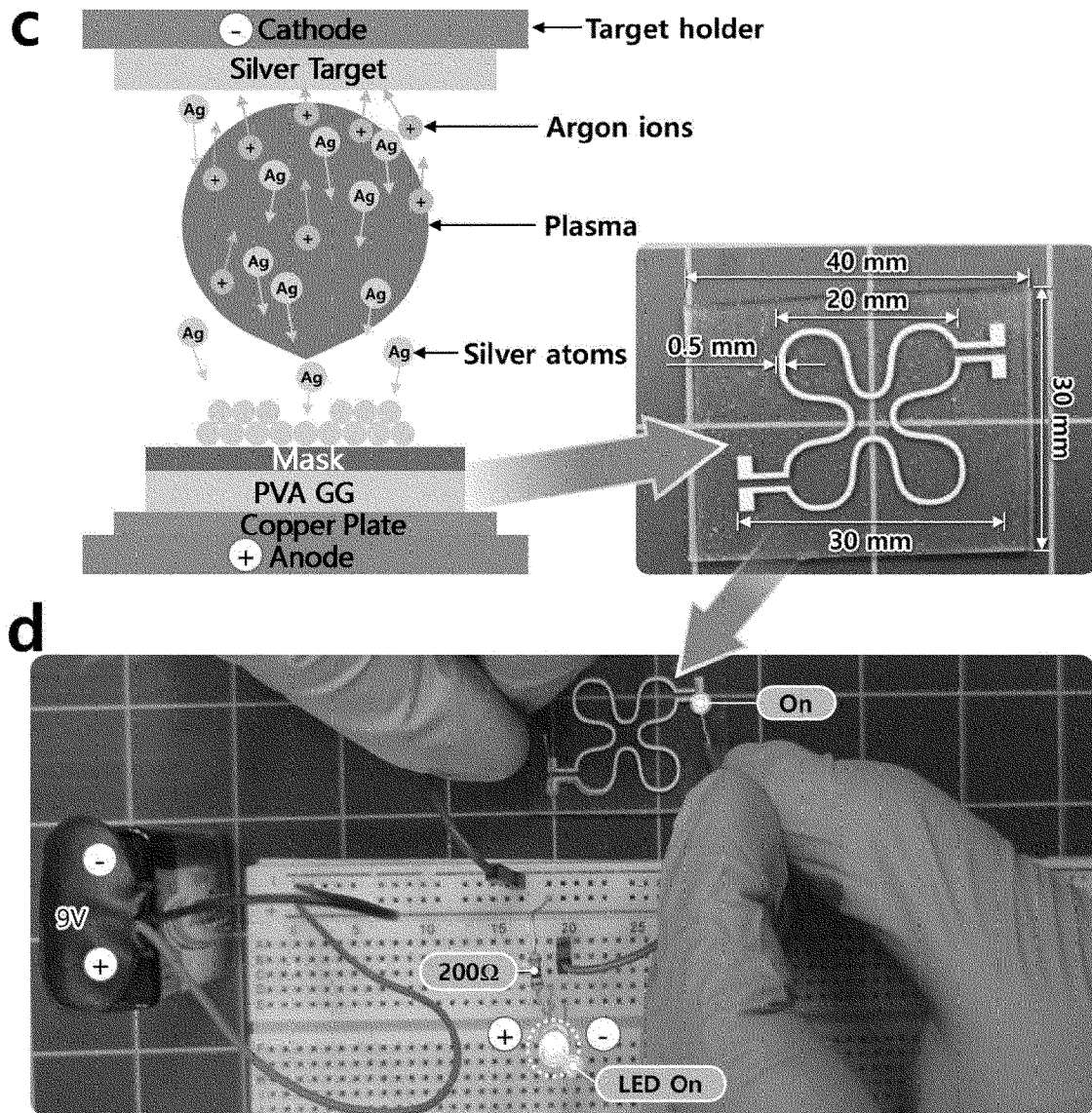
Top View Dimensions:

- Overall width: 40.00
- Overall height: 30.00
- Central cross-shaped cutout dimensions:
 - Horizontal bar width: 6.00
 - Vertical bar width: 6.00
 - Horizontal bar thickness: 1.00
 - Vertical bar thickness: 1.00
 - Corner radius: 3.53
 - Inner corner radius: 3.71
 - Offset distance: 5.58
- Labels: "Base Spline" and "Offset Spline" pointing to the cutout edges.

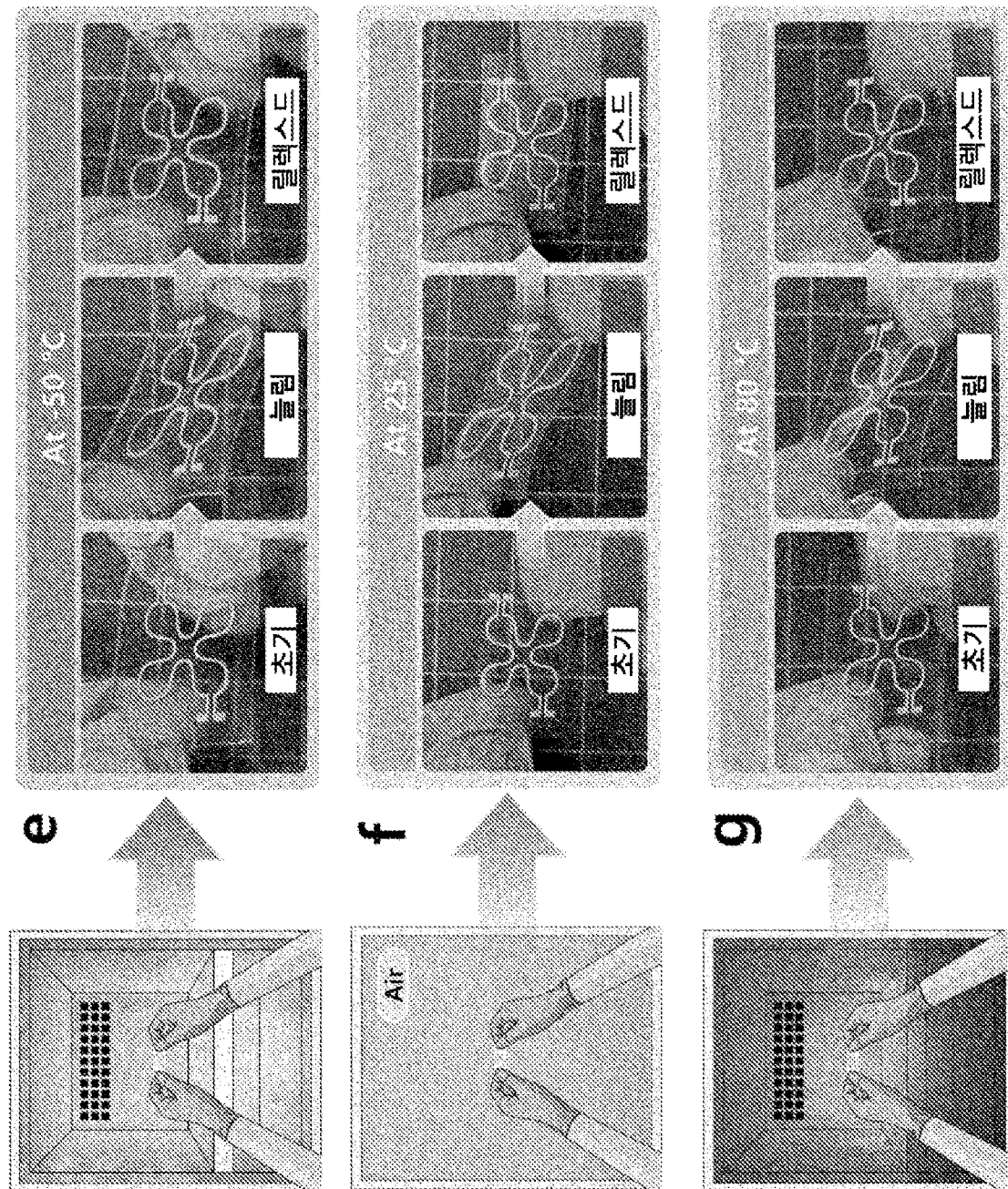
Side View Dimensions:

- Overall width: 40.00
- Overall height: 30.00
- Central cross-shaped cutout dimensions:
 - Horizontal bar width: 6.00
 - Vertical bar width: 6.00
 - Horizontal bar thickness: 1.00
 - Vertical bar thickness: 1.00
 - Corner radius: 3.53
 - Inner corner radius: 3.71
 - Offset distance: 5.58
- Labels: "Base Spline" and "Offset Spline" pointing to the cutout edges.

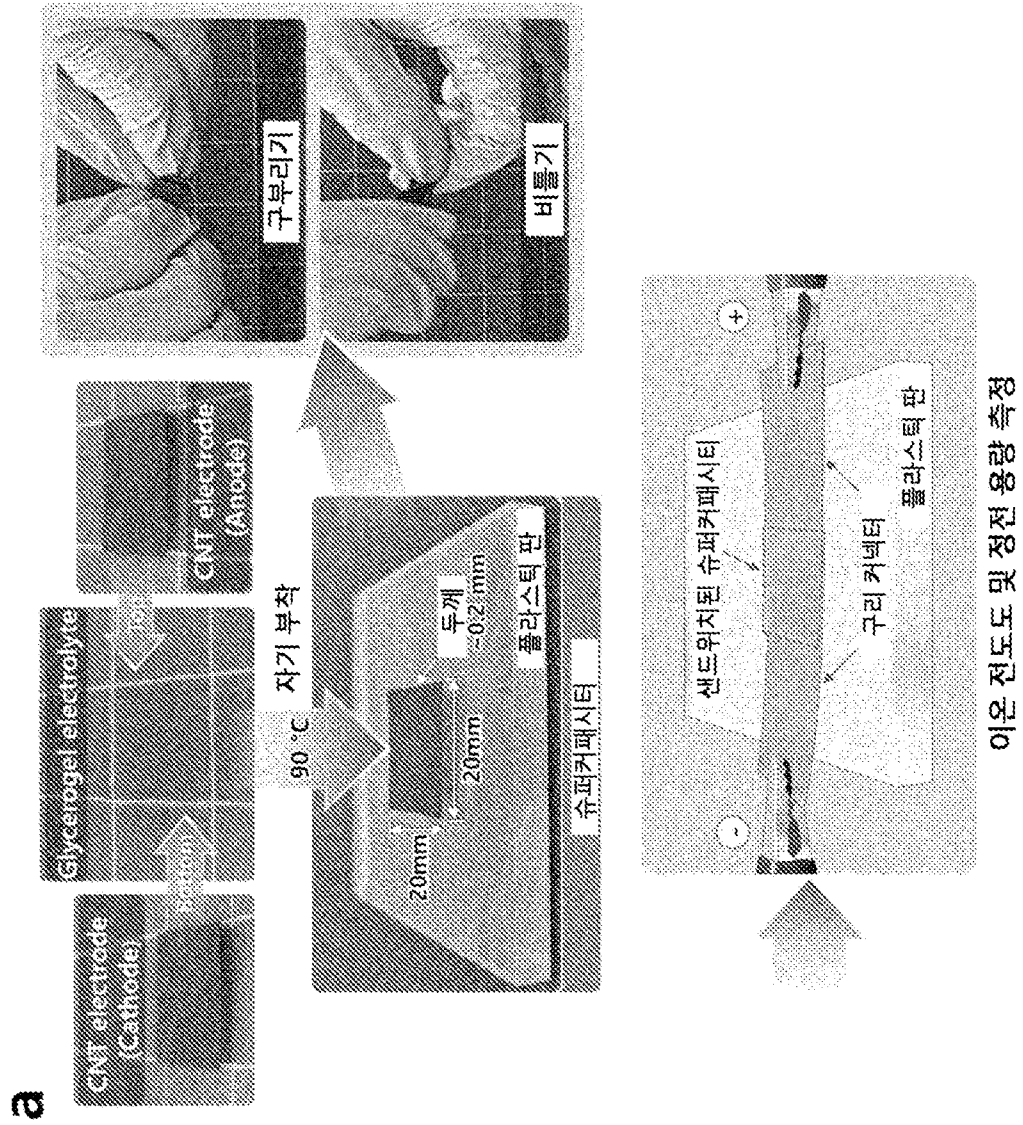
[도23a]



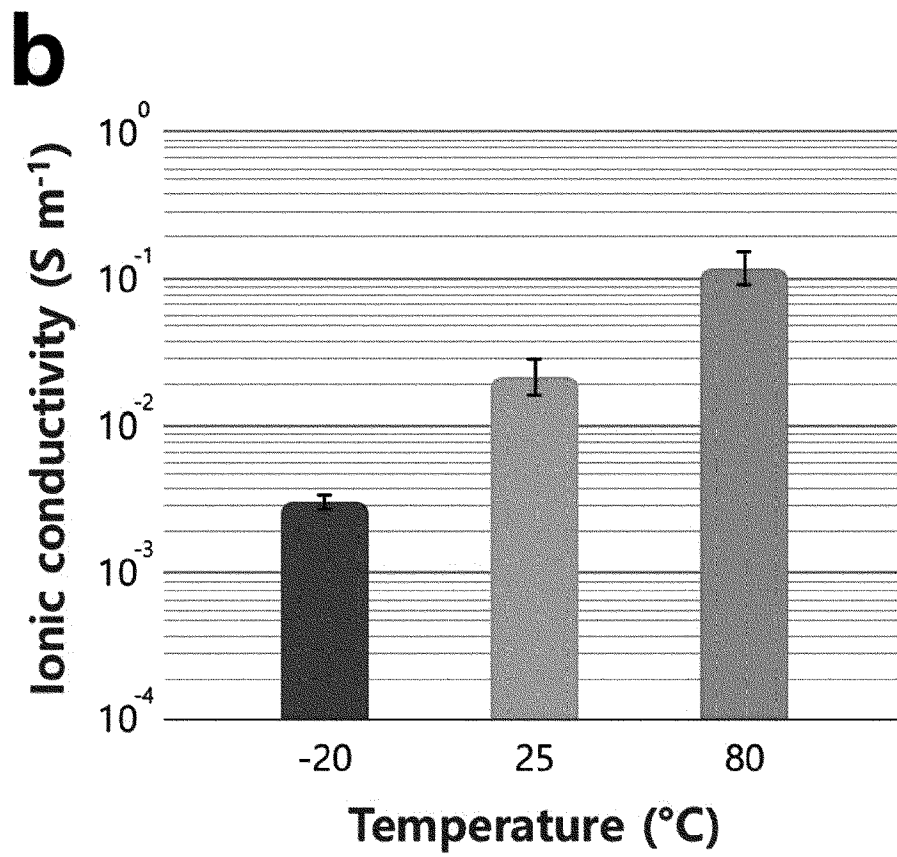
[Fig. 23b]



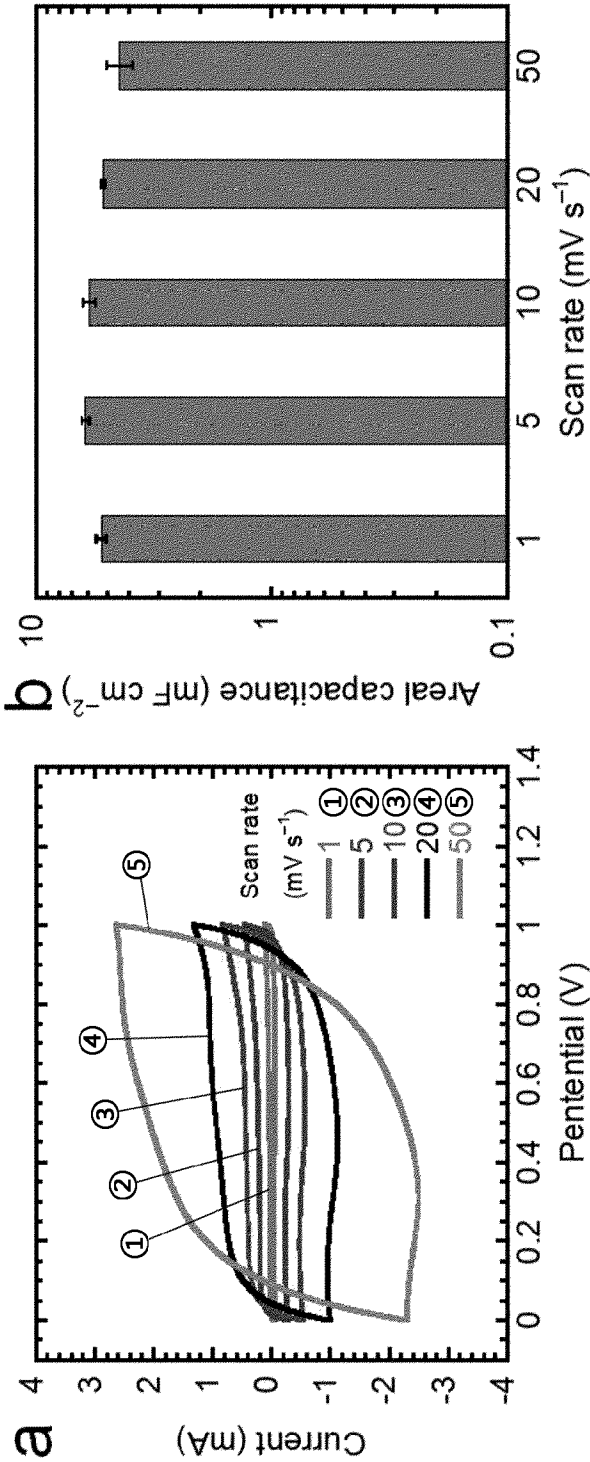
[Fig. 24a]



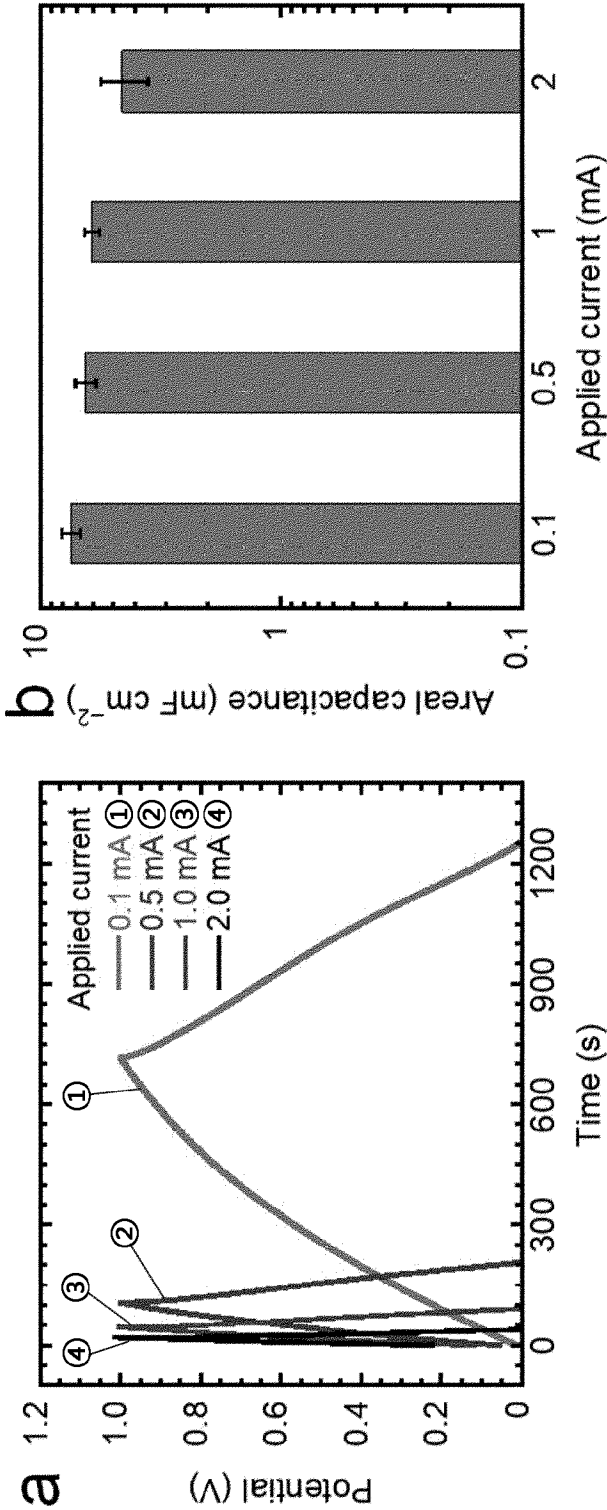
[도24b]



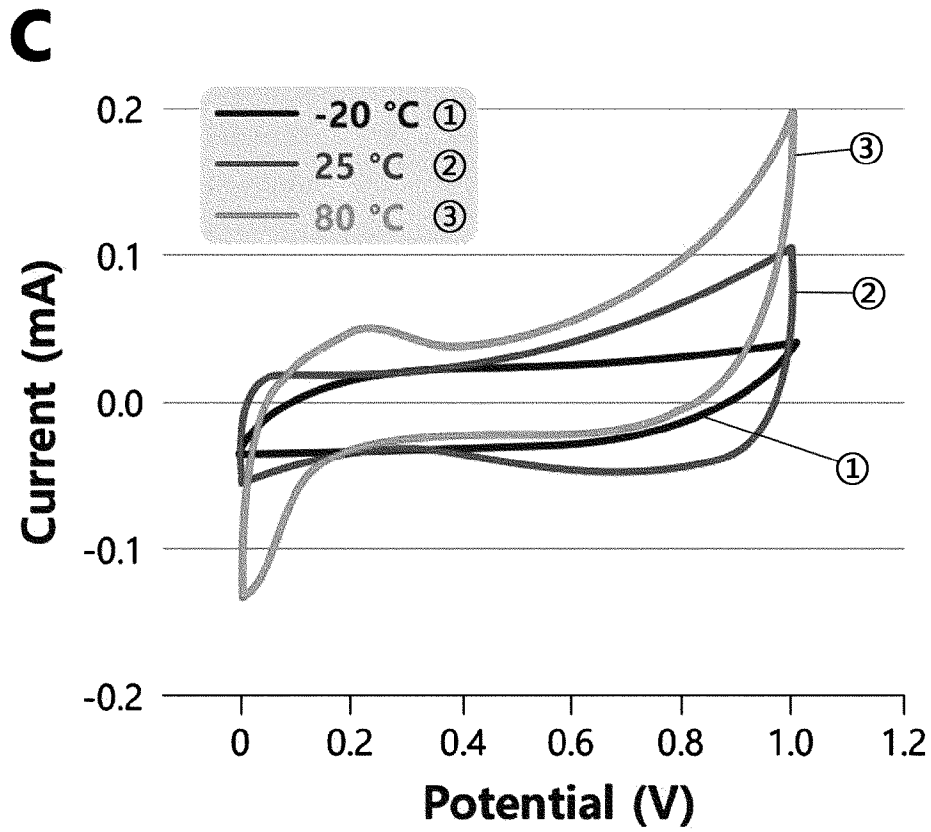
[도25]



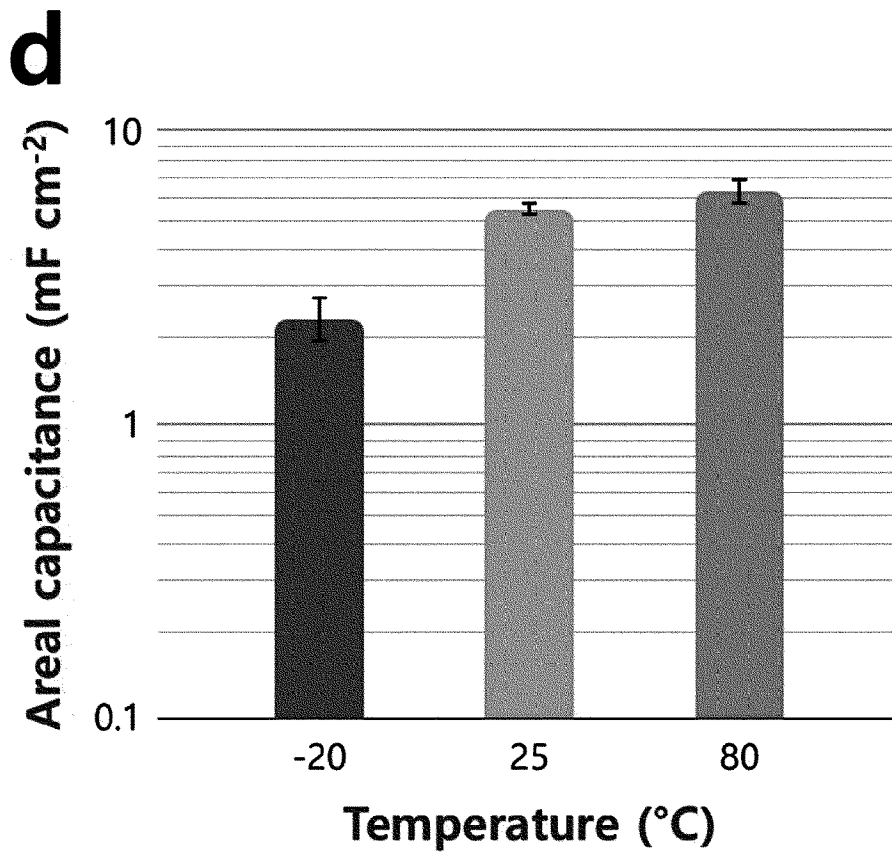
[도26]



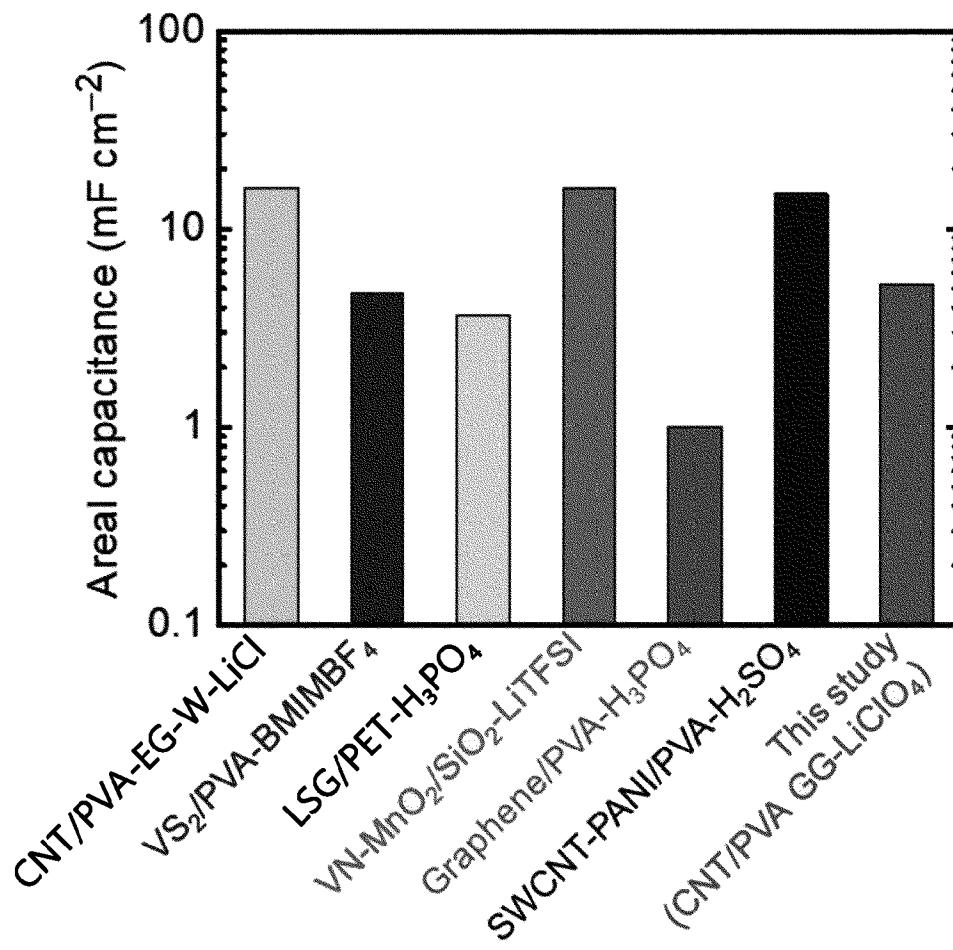
[도27a]



[도27b]



[도28]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 3/075(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 3/075(2006.01); C08F 220/56(2006.01); C08F 251/00(2006.01); C08F 261/04(2006.01); C08G 81/02(2006.01); C08J 3/24(2006.01); D01F 4/00(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 하이드로 젤(hydrogel), 글리세롤(glycerol), 용매교환(solvent exchange), 내열성 (heat resistance), 이온전도도(ionic conductivity), 자기접착성(self-adhesiveness), 슈퍼커패시터(supercapacitor)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113818095 A (DONGHUA UNIVERSITY) 21 December 2021 (2021-12-21) See paragraphs [0003], [0018], [0036], [0077], [0080] and [0084]; claims 6 and 8; and figure 11(b).	1-24
Y	JP 2013-517366 A (THE UNIVERSITY OF READING) 16 May 2013 (2013-05-16) See paragraphs [0004], [0058]-[0059], [0060] and [0063]-[0064]; and claims 1-2, 8 and 12.	1-24
Y	CN 112795029 A (TONGJI UNIVERSITY) 14 May 2021 (2021-05-14) See paragraphs [0035] and [0037]; claim 1; and figure 3.	7,10
Y	CN 112521555 A (NANJING FORESTRY UNIVERSITY) 19 March 2021 (2021-03-19) See paragraphs [0021] and [0027]-[0031]; and figure 3.	8-9
Y	CHEN, G. 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 resumable supercapacitor. Chemical Engineering Journal. December 2021, vol. 425, document no. 131505, pp. 1-9. See abstract; and page 1.	24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 June 2023		Date of mailing of the international search report 29 June 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/003744

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	113818095	A	21 December 2021	CN	113818095	B		04 November 2022	
JP	2013-517366	A	16 May 2013	CA	2787284	A1		28 July 2011	
				EP	2526140	A1		28 November 2012	
				EP	2526140	B1		11 June 2014	
				US	2013-0018110	A1		17 January 2013	
				WO	2011-089432	A1		28 July 2011	
CN	112795029	A	14 May 2021	None					
CN	112521555	A	19 March 2021	CN	112521555	B		27 December 2022	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 3/075(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 3/075(2006.01); C08F 220/56(2006.01); C08F 251/00(2006.01); C08F 261/04(2006.01); C08G 81/02(2006.01); C08J 3/24(2006.01); D01F 4/00(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하이드로겔(hydrogel), 글리세롤(glycerol), 용매교환(solvent exchange), 내열성(heat resistance), 이온전도도(ionic conductivity), 자기접착성(self-adhesiveness), 슈퍼커패시터(supercapacitor)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	CN 113818095 A (DONGHUA UNIVERSITY) 2021.12.21 단락 [0003], [0018], [0036], [0077], [0080], [0084]; 청구항 6, 8; 도면 11(b)	1-24
Y	JP 2013-517366 A (THE UNIVERSITY OF READING) 2013.05.16 단락 [0004], [0058]-[0059], [0060], [0063]-[0064]; 청구항 1-2, 8, 12	1-24
Y	CN 112795029 A (TONGJI UNIVERSITY) 2021.05.14 단락 [0035], [0037]; 청구항 1; 도면 3	7,10
Y	CN 112521555 A (NANJING FORESTRY UNIVERSITY) 2021.03.19 단락 [0021], [0027]-[0031]; 도면 3	8-9
Y	CHEN, G. 등, "Highly flexible and adhesive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic amide-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)/glycerin hydrogel electrolyte for stretchable and resumable supercapacitor", Chemical Engineering Journal, 2021.12, 제 425권, 문헌번호 131505, 페이지 1-9 초록; 페이지 1	24
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년06월29일(29.06.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년06월29일(29.06.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 113818095 A	2021/12/21	CN 113818095 B	2022/11/04
JP 2013-517366 A	2013/05/16	CA 2787284 A1	2011/07/28
		EP 2526140 A1	2012/11/28
		EP 2526140 B1	2014/06/11
		US 2013-0018110 A1	2013/01/17
		WO 2011-089432 A1	2011/07/28
CN 112795029 A	2021/05/14	없음	
CN 112521555 A	2021/03/19	CN 112521555 B	2022/12/27