



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0085059
(43) 공개일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/22 (2013.01)
H01G 11/86 (2013.01)
(52) CPC특허분류
H01G 11/56 (2023.08)
H01G 11/22 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2022-0170088
(22) 출원일자 2022년12월07일
심사청구일자 2022년12월07일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
배진우
서울특별시 강서구 공항대로7라길 22 웰스캐슬 103동 602호
오승주
충청남도 천안시 서북구 월봉4로 140 - 14 204동 202호
박현수
충청북도 청주시 상당구 수영로 328 209동 1506호
(74) 대리인
조해연

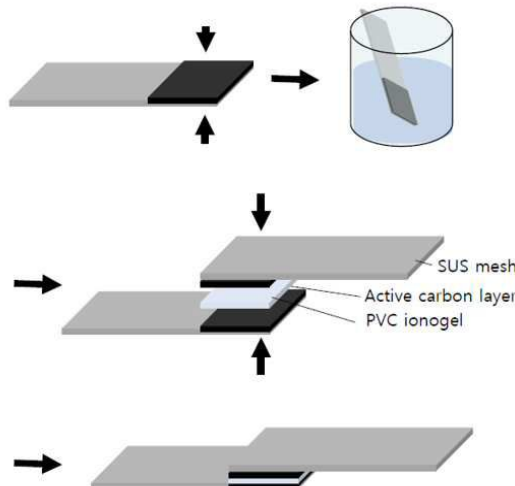
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이온성 액체를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터 전해질용 이온젤 및 이를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터

(57) 요약

이온성 액체를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터 전해질용 이온젤 및 이를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 상기 이온젤이 적절 함량의 이온성 액체를 포함함으로써 이를 포함하는 슈퍼캐패시터가 우수한 성능을 가지는 것에 특징이 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01G 11/86 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711169800
과제번호	2021R1A2C2011898
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	비수계기반 고성능 다기능의 이온전도성 고분자겔을 이용한 차세대 고투명·고신축
성	성 센서와 전기화학 디스플레이 소자로의 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

고분자 수지, 가소제 및 이온성 액체를 포함하는 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자 수지를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가소제는 에스테르계 가소제, 프탈레이트계 가소제 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 에스테르계 가소제는 디부틸아디페이트(DBA), 에틸헥실아디페이트(DOA), 디이소부틸아디페이트(DIBA), 아디프산 에스테르, 아디프산 폴리에스테르, 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트(TOTM), 트리이소노닐트리멜리테이트(TINTM) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 프탈레이트계 가소제는 디-2-에틸헥실프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디헥틸프탈레이트(DHP), 디이소데실프탈레이트(DIDP) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는 중성 액체, 음이온성 액체, 양이온성 액체 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온성 액체를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Emim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Bmim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 헥사플루오로포스페이트(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Bmim PF₆), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Emim BF₄), 1-메틸-3-프로필이미다졸늄 아이오다이드(1-methyl-3-propylimidazolium iodide, MPII), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIBF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 하이드로젠설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, EMIHSO₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), N-메틸-N-부틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, PYRTFSI) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 중성 액체를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 음이온성 액체는 트리플루오로아세테이트(trifluoroacetate)([tfa]⁻), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)([CF₃SO₃]⁻), 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)([N(SO₂F)₂]⁻), 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)([N(SO₂CF₃)₂]⁻), 디시아나미드(Dicyanamide)([N(CN)₂]⁻), 테트라시아노보레이트(tetracyanoborate)([B(CN)₄]⁻), 디하이드로젠포스페이트(dihydrogenphosphate)([H₂PO₄]⁻), 하이드로젠 설포네이트(hydrogen sulfate)[HSO₄]⁻) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 액체를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 양이온성 액체는 이미다조늄(imidazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리디늄 알킬메틸이미다조늄(piperidinium alkylmethylimidazolium) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온성 액체를 포함하는 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체의 함량은 상기 고분자 수지 100 중량부 대비 20 중량부 내지 200 중량부인 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체의 함량은 상기 고분자 수지 100 중량부 대비 40 중량부 내지 160 중량부인 것인 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔.

전해질용 이온겔.

청구항 12

제1항에 따른 이온겔 및 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터로서,
상기 전극은 양극 및 음극을 포함하는 것이고,
상기 이온겔은 상기 양극 및 음극의 사이에 개재되어 있는 것인 슈퍼캐패시터.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 이온겔의 두께는 0.01 mm 내지 0.5 mm인 것인 슈퍼캐패시터.

청구항 14

제12항에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법으로서,
상기 양극 및 음극을 각각 메쉬기재와 접합시키는 단계;
메쉬기재와 접합된 상기 양극 및 음극을 이온겔 및 용매를 포함하는 용액에 각각 침지시킨 후 건조시키는 단계;
및
상기 양극 및 음극의 사이에 상기 이온겔을 위치시킨 후 압착시키는 단계;
를 포함하는 슈퍼캐패시터의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이온성 액체를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔 및 이를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 상기 이온겔이 적절 함량의 이온성 액체를 포함함으로써 이를 포함하는 슈퍼캐패시터가 우수한 성능을 가지는 것에 특징이 있다.

배경 기술

[0002] 슈퍼캐패시터(supercapacitor)는 고체전극과 전해질 사이에 발생하는 전기이중층에 축적되는 전하를 이용하는 장치로서, 기존의 전지들과 비교해 에너지밀도는 낮지만, 순간적으로 에너지를 공급하는 파워밀도면에서의 우수한 특성과 거의 반영구적인 수명 등으로 초고용량 전지로서 여러 분야로의 응용이 기대되고 있으며, 특히 최근 친환경적 하이브리드 전기자동차의 보조전원으로서 이차전지와 함께 조합하여 load leveling 등으로의 응용이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 슈퍼캐패시터는 전극 활물질의 특성에 따라 이차전지의 1/2~1/10 수준의 중량 에너지밀도(energy density)를 보이고, 충방전 능력을 나타내는 출력밀도(power density)는 약 100배 이상 우수한 특징이 있다.

[0004] 슈퍼캐패시터는 전극(양극, 음극), 전해질, 분리막, 집전체, 케이스, 단자 등으로 구성되며, 이에 한 쌍의 고체 전극을 전해질이온 용액 중에 넣어서 직류전압을 걸어주면 +로 분극된 전극에는 음이온이, -로 분극된 전극에는 양이온이 정전기적으로 유도되어 전극과 전해질 계면에 전기이중층이 형성되게 된다. 특히 활성탄을 전극으로 사용할 경우에는 수많은 미세기공이 분포해 전기이중층 면적이 넓어져 대용량을 달성할 수 있게 된다. 이때 전극과 더불어 중요한 역할을 하는 것이 전해질인데 전해질의 경우 전기이중층으로 발현되는 이온을 직접적으로 포함하고 있다.

[0005] 이와 관련하여, 슈퍼캐패시터에 사용되는 전해질은 크게 수계 전해질과 유기계 전해질로 구분되는데 수계 전해질은 높은 이온전도도를 갖는 장점이 있으며, 유기 전해질은 이온전도도가 수계 전해질에 비하여 낮은 단점이

있으나, 유기용매 자체가 전기화학적으로 안정한 전위창이 넓은 장점이 있어, 고에너지 밀도의 슈퍼캐패시터를 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 이에, 상기 유기 전해질의 경우 단점인 낮은 이온전도도를 높이기 위해 수많은 연구가 진행되고 있으며, 본 발명자들은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 연구하던 중, 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔에 포함되는 이온성 액체의 적절 함량을 도출함으로써 상기 이온겔의 이온전도도를 높일 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0007] 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2019-0025541호는 전기화학 장치용 분리막, 및 이의 제조 방법 및 용도에 대하여 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0025541호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 이온성 액체를 포함하는 유연 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 이온겔을 포함하는 슈퍼캐패시터를 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 전술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 일 측면은,

[0013] 고분자 수지, 가소제 및 이온성 액체를 포함하는 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔을 제공한다.

[0014] 상기 고분자 수지는 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자 수지를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 가소제는 에스테르계 가소제, 프탈레이트계 가소제 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 에스테르계 가소제는 디부틸아디페이트(DBA), 에틸헥실아디페이트(DOA), 디이소부틸아디페이트(DIBA), 아디프산 에스테르, 아디프산 폴리에스테르, 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트(TOTM), 트리이소노닐트리멜리테이트(TINTM) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 프탈레이트계 가소제는 디-2-에틸헥실프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디헥틸프탈레이트(DHP), 디이소데실프탈레이트(DIDP) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 이온성 액체는 중성 액체, 음이온성 액체, 양이온성 액체 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 중성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Emim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Bmim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 헥사플루오로포스페이트(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Bmim PF₆), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Emim BF₄), 1-메틸-3-프로필이미다졸늄 아이오다이드(1-methyl-3-propylimidazolium iodide, MPII), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레

이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIBF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 하이드로젠설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, EMIHSO₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), N-메틸-N-부틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드(N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, PYRTFSI) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 중성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 음이온성 액체는 트리플루오로아세테이트(trifluoroacetate)([tfa]⁻), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)([CF₃SO₃]⁻), 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)([N(SO₂F)₂]⁻), 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)([N(SO₂CF₃)₂]⁻), 디시아나미드(Dicyanamide)([N(CN)₂]⁻), 테트라시아노보레이트(tetracyanoborate)([B(CN)₄]⁻), 디하이드로젠포스페이트(dihydrogenphosphate)([H₂PO₄]⁻), 하이드로젠 설포네이트(hydrogen sulfate)(HSO₄]⁻) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 양이온성 액체는 이미다조늄(imidazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리디늄 알킬메틸이미다조늄(piperidinium alkylmethylimidazolium) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 이온성 액체의 함량은 상기 고분자 수지 100 중량부 대비 20 중량부 내지 200 중량부인 것일 수 있다.

[0023] 상기 이온성 액체의 함량은 상기 고분자 수지 100 중량부 대비 40 중량부 내지 160 중량부인 것일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은,

[0026] 상기 이온겔 및 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터로서, 상기 전극은 양극 및 음극을 포함하는 것이고, 상기 이온겔은 상기 양극 및 음극의 사이에 개재되어 있는 것인 슈퍼캐패시터를 제공한다.

[0027] 상기 이온겔의 두께는 0.01 mm 내지 0.5 mm인 것일 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면은,

[0030] 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법으로서, 상기 양극 및 음극을 각각 메쉬기재와 접합시키는 단계; 메쉬기재와 접합된 상기 양극 및 음극을 이온겔 및 용매를 포함하는 용액에 각각 침지시킨 후 건조시키는 단계; 및 상기 양극 및 음극의 사이에 상기 이온겔을 위치시킨 후 압착시키는 단계;를 포함하는 슈퍼캐패시터의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0031] 이상과 같은 본 발명에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔은 비수계 기반이기 때문에 무게 및 부피 변화없이 장기간 안정성을 가지는 것일 수 있으며, 이온성 액체를 적절 함량 포함하기 때문에 우수한 기계적 물성 및 이온전도도를 가지는 것일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔은 유연하기 때문에 유연 슈퍼캐피터 전해질로서 사용 가능한 것일 수 있다.

[0033] 아울러, 상기 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔은 넓은 potential window를 가지며, 캐패시턴스(capacitance), 에너지 밀도(energy density) 및 파워 밀도(power density) 측면에서 우수한 성능을 가지는 것일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔의 인장 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

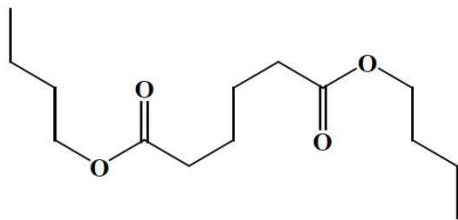
도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔의 증발 테스트(evaporation test) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6a 내지 6e는 각각 본 발명의 일 실시예에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔의 슈퍼캐패시터로서의 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 의해 정의될 뿐이다.
- [0036] 덧붙여, 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0038] 본원의 제 1 측면은,
- [0039] 고분자 수지, 가소제 및 이온성 액체를 포함하는 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔을 제공한다.
- [0041] 이하, 본원의 제 1 측면에 따른 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔을 상세히 설명하도록 한다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔은 고분자 수지를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 고분자 수지는 비수계 기반 고분자인 것일 수 있으며, 이에 따라 상기 슈퍼캐패시터 전해질용 이온겔은 무게 및 부피 변화없이 장기간 안정성을 가지는 것일 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 수지는 용매 없이 가소화될 수 있는 것으로서, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리우레탄(PU), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 고분자 수지를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐클로라이드(PVC)를 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가소제는 상기 고분자 수지를 일정한 온도에서 가소화하는 물질로서 인화점이 200℃ 이상인 것일 수 있다. 한편, 상기 고분자 수지 및 가소제는 테트라하이드로퓨란(THF) 등과 같은 용매를 이용하여 혼합시켜 주는 것일 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가소제는 에스테르계 가소제, 프탈레이트계 가소제 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0047] 이때, 상기 에스테르계 가소제는 디부틸아디페이트(DBA), 에틸헥실아디페이트(DOA), 디이소부틸아디페이트(DIBA), 아디프산 에스테르, 아디프산 폴리에스테르, 트리-2-에틸헥실트리멜리테이트(TOTM), 트라이소노닐트리멜리테이트(TINTM) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 프탈레이트계 가소제는 디-2-에틸헥실프탈레이트(DOP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디헥틸프탈레이트(DHP), 디이소데실프탈레이트(DIDP) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가소제를 포함하는 것일 수 있다. 한편, 상기 가소제는 바람직하게 에스테르계 가소제인 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 디부틸아디페이트(DBA)가 사용되는 것일 수 있다.
- [0048] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 가소제는 디부틸아디페이트(di-butyl adipate, DBA)인 것일 수 있으며, 상기 디부틸아디페이트는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0049] [화학식 1]



[0050]

[0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온성 액체는 이온을 포함하는 액체를 의미하는 것이며, 예를 들어, 중성 액체, 음이온성 액체 또는 양이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

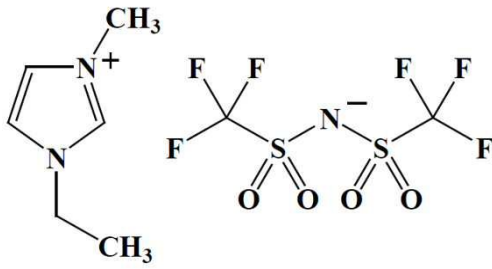
[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 중성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Emim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Bmim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 헥사플루오로포스페이트(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Bmim PF₆), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Emim BF₄), 1-메틸-3-프로필이미다졸늄 아이오다이드(1-methyl-3-propylimidazolium iodide, MPII), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIBF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 하이드로젠설파이트(1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate, EMIHSO₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 트리플루오로메탄설포네이트(1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate, EMITf), N-메틸-N-부틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐) 이미드(N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, PYRTFSI) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 중성 액체를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Emim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Bmim TFSI), 1-부틸-3-메틸이미다졸늄 헥사플루오로포스페이트(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate Bmim PF₆) 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 테트라플루오로보레이트(1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate Emim BF₄)가 사용되는 것일 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음이온성 액체는 트리플루오로아세테이트(trifluoroacetate)([tfa]⁻), 트리플루오로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)([CF₃SO₃]⁻), 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide)([N(SO₂F)₂]⁻), 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)([N(SO₂CF₃)₂]⁻), 디시아나미드(Dicyanamide)([N(CN)₂]⁻), 테트라시아노보레이트(tetracyanoborate)([B(CN)₄]⁻), 디하이드로젠포스페이트(dihydrogenphosphate)([H₂PO₄]⁻), 하이드로젠 설파이트(hydrogen sulfate)[HSO₄]⁻) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양이온성 액체는 이미다조늄(imidazolium), 피롤리디늄(pyrrolidinium), 피페리디늄 알킬메틸이미다졸늄(piperidinium alkylmethylimidazolium) 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온성 액체를 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, Emim TFSI)인 것일 수 있으며, 이는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고분자 수지 100 중량부 대비, 상기 이온성 액체의 함량은 20 중량부 내지 200 중량부이고, 상기 가소제의 함량은 300 중량부 내지 1,500 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 상기 이온성 액체의 함량은 40 중량부 내지 160 중량부이고, 상기 가소제의 함량은 800 중량부 내지 1,000 중량부인 것일 수 있다.

[0059] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 고분자 수지, 가소제 및 이온성 액체의 중량혼합비율은 1: 9: 0.4 내지 2.0인 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 100 중량부 대비, 이온성 액체의 함량이 20 중량부 미만일 경우 이온성 액체의 함량이 너무 적어 이온전도도가 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 200 중량부 초과일 경우 슈퍼캐패시터 전해질로 사용 시 누액이 발생하여 기계적 물성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0061] 본원의 제 2 측면은,

[0062] 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이온겔 및 전극을 포함하는 슈퍼캐패시터로서, 상기 전극은 양극 및 음극을 포함하는 것이고, 상기 이온겔은 상기 양극 및 음극의 사이에 개재되어 있는 것인 슈퍼캐패시터를 제공한다.

[0064] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0066] 이하, 본원의 제 2 측면에 따른 상기 슈퍼캐패시터를 상세히 설명하도록 한다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터는 양극 및 음극을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 양극 및 음극은 다공성의 활성탄 전극을 사용하는 것일 수 있다. 이때, 상기 활성탄 전극은 활성탄소 및 바인더를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 바인더는 크게 제한이 없으나, 바람직하게 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)가 사용되는 것일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 및 음극은 서로 대향하도록 위치하는 것이고, 상기 본원의 제 1 측면에 따른 이온겔은 상기 양극 및 음극의 사이에 개재되어 있는 것일 수 있다. 이때, 상기 이온겔은 슈퍼캐패시터에서 전해질의 역할을 수행하는 것일 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이온겔의 두께는 0.5 mm 이하인 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 mm 초과 내지 0.5 mm 이하인 것일 수 있다. 이때, 상기 이온겔의 두께가 0.01 mm 이하일 경우 이온겔의 기계적 물성이 쉽게 저하되어 상기 양극 및 음극 사이에 쇼트가 발생할 수 있다.

[0072] 본원의 제 3 측면은,

[0073] 상기 본원의 제 2 측면에 따른 슈퍼캐패시터의 제조방법으로서, 상기 양극 및 음극을 각각 메쉬기재와 접합시키는 단계; 메쉬기재와 접합된 상기 양극 및 음극을 이온겔 및 용매를 포함하는 용액에 각각 침지시킨 후 건조시키는 단계; 및 상기 양극 및 음극의 사이에 상기 이온겔을 위치시킨 후 압착시키는 단계;를 포함하는 슈퍼캐패시터의 제조방법을 제공한다.

- [0075] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0077] 이하, 본원의 제 3 측면에 따른 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법을 상세히 설명하도록 한다.
- [0079] 우선, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법은 상기 양극 및 음극을 각각 메쉬기재와 접합시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0080] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 메쉬기재는 크게 제한이 없으나, 바람직하게 SUS mesh를 사용하는 것일 수 있으며, 전극과의 접합은 열압착을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0082] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법은 메쉬기재와 접합된 상기 양극 및 음극을 이온겔 및 용매를 포함하는 용액에 각각 침지시킨 후 건조시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0083] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침지는 상기 다공성의 전극의 공극(pore)에 상기 이온겔을 침투시키기 위하여 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 이온겔은 상기 본원의 제 1 측면에서 설명한 이온겔을 의미하는 것일 수 있으며, 상기 용매는 통상적인 용매이면 크게 제한이 없으나, 바람직하게 테트라하이드로퓨란(THF)이 사용되는 것일 수 있다. 한편, 상기 이온겔 및 용매의 중량혼합비율은 약 1: 1 내지 3인 것일 수 있으며, 바람직하게는 약 1:2인 것일 수 있다.
- [0084] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 침지는 약 1 분 내지 60 분 동안 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 약 5 분 내지 15 분 동안 수행되는 것일 수 있고, 본 발명의 일 실시예에 따르면 약 10 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 이때, 상기 침지 시간이 1 분 미만일 경우 상기 용액이 다공성 전극의 공극에 원활히 침투되지 않을 수 있으며, 60 분 초과일 경우 상기 용액이 이미 침투될 수 있는 시간을 초과하기 때문에 비경제적인 것일 수 있다.
- [0085] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 건조는 용액에 침지된 양극 및 음극을 상기 용액으로부터 꺼내준 후 수행되는 것일 수 있다.
- [0087] 다음으로, 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 슈퍼캐패시터의 제조방법은 상기 양극 및 음극의 사이에 상기 이온겔을 위치시킨 후 압착시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0088] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 및 음극 사이에 위치한 이온겔을 압착시키기 위해 양 끝단에 위치한 양극 및 음극을 서로 마주보는 방향으로 압력을 주어 압착시키는 것일 수 있다. 따라서, 상기 양극, 이온겔 및 음극이 서로 압착됨으로써 슈퍼캐패시터가 제조되는 것일 수 있다.
- [0090] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0092] **실시예 1. 유연 슈퍼캐패시터의 제조(plonogel-E0.4)**

[0093] **1. PVC 기반 이온겔(전해질)의 제조**

[0094] 도 1에 나타난 바와 같이, 마그네틱바를 넣고 400 rpm에서 교반 중인 테트라하이드로퓨란(THF)에 폴리비닐클로라이드(PVC)를 첨가하여 용해시켰다. 상기 용액에 가소제인 디부틸아디페이트(di-butyl adipate, DBA) 및 이온성 액체인 1-에틸-3-(3-메틸이미다졸륨)비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드[EMIM][TFSI]를 첨가하여 12 시간 동안 충분히 교반시켜 주었다. 이후, 패트리디쉬에 상기 용액을 붓고 48 시간 동안 상온에서 충분히 건조시킴으로써

PVC 기반 이온겔(전해질)을 제조하였다.

[0095] 이때, 상기 PVC, DBA 및 [EMIM][TFSI]의 중량혼합비율은 1: 9: 0.4 이었다.

[0097] 2. 활성탄 전극의 제조

[0098] 활성탄소(AB520Y, MTI), Super P(Alfa Aesar), PTFE 바인더(Soulbrain)를 몰탈 막자사발에 8: 1: 1의 중량비율로 넣고 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)를 0.1 내지 0.2 mL 정도 떨어뜨린 다음 골고루 혼합시켜 주었다.

[0099] 그 후, 활성탄 물질을 밀대로 두께 0.1 mm로 펴고, 1 cm x 1 cm 크기의 정사각형 모양으로 잘라주었다.

[0100] 이후, SUS 316 (Mesh 0.034 mm, 0.030 mm)에 활성탄 전극을 10 분 동안 150℃의 온도로 예열시켜 준 뒤, 15 MPa의 압력에서 10 분 동안 열압착시켜 주었다.

[0101] 그 다음, SUS Mesh를 1.5 cm x 6 cm 크기로 잘라준 후, 12 시간 동안 충분히 건조시켜 잔류 IPA를 날려줌으로써 활성탄 전극을 제조하였다.

[0103] 3. 유연 캐패시터의 제조

[0104] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 2.에서 제조한 활성탄 전극을 열압착을 통해 SUS mesh와 접합시켰다.

[0105] 이후, 상기 활성탄 전극의 공극(pore)을 젖게 하기 위해 활성탄 전극을 상기 1.에서 제조한 이온겔 및 테트라하이드로퓨란(THF)의 혼합액(중량비율 1:2)에 10 분 동안 침지시킨 후, 꺼내주어 건조시켰다.

[0106] 다음으로, 상기 활성탄 전극이 접합된 SUS mesh를 상하로 위치시키고, 상기 1.에서 제조한 이온겔을 가운데 개재시켜 두께에 따른 스페이서를 두고 눌러주었다.

[0107] 이때, 상기 1.에서 제조한 이온겔의 두께는 0.01 mm 내지 0.5 mm로 제조하였다. 이와 관련하여, 상기 이온겔의 두께는 두께가 얇은 것이 우수한 성능을 가지나, 두께가 0.01 mm 이하일 경우 이온겔의 기계적 물성이 저하되어 두 개의 활성탄 전극 사이에 쇼트가 날 수 있기 때문에 상기 두께로 제작하였다.

[0108] 이하, 실험예에 따른 데이터에 상기 실시예 1에서 제조한 이온겔 및 슈퍼캐패시터를 plonogel-E0.4로 표시하도록 한다.

[0110] 실시예 2. 유연 슈퍼캐패시터의 제조(plonogel-E0.8)

[0111] 상기 실시예 1의 1.에서 PVC, DBA 및 [EMIM][TFSI]의 중량혼합비율을 1: 9: 0.8로 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유연 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0112] 이하, 실험예에 따른 데이터에 상기 실시예 2에서 제조한 이온겔 및 슈퍼캐패시터를 plonogel-E0.8으로 표시하도록 한다.

[0114] 실시예 3. 유연 슈퍼캐패시터의 제조(plonogel-E1.2)

[0115] 상기 실시예 1의 1.에서 PVC, DBA 및 [EMIM][TFSI]의 중량혼합비율을 1: 9: 1.2로 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유연 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0116] 이하, 실험예에 따른 데이터에 상기 실시예 3에서 제조한 이온겔 및 슈퍼캐패시터를 plonogel-E1.2으로 표시하도록 한다.

[0118] 실시예 4. 유연 슈퍼캐패시터의 제조(plonogel-E1.6)

[0119] 상기 실시예 1의 1.에서 PVC, DBA 및 [EMIM][TFSI]의 중량혼합비율을 1: 9: 1.6으로 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유연 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0120] 이하, 실험예에 따른 데이터에 상기 실시예 4에서 제조한 이온겔 및 슈퍼캐패시터를 plonogel-E1.6로 표시하도록 한다.

[0122] **비교예. 유연 슈퍼캐패시터의 제조**

[0123] 상기 실시예 1의 1.에서 PVC 대신 PVA를 사용하고 이온성 액체 대신 H_3NO_4 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 유연 슈퍼캐패시터를 제조하였다.

[0125] **실험예 1. PVC 기반 이온겔의 특성 확인**

[0126] 상기 실시예 1 내지 4의 1.에서 제조한 PVC 기반 이온겔의 특성을 확인하였다.

[0128] 우선, 상기 PVC 기반 이온겔의 인장 특성을 측정하여 이의 결과를 도 3에 나타내었다.

[0129] 도 3에 나타낸 바와 같이, 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 인장강도(tensile strength)는 감소하였으며, 변형율(strain)은 증가함을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 PVC 기반 이온겔이 유연 슈퍼캐패시터로 사용되기에 충분한 기계적 물성을 보유하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0131] 다음으로, 상기 PVC 기반 이온겔의 이온전도도를 측정하여 이의 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이, 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 증가함을 확인할 수 있었다.

[0133] 마지막으로, 상기 PVC 기반 이온겔의 증발 테스트(evaporation test)를 진행하였으며, 이의 결과를 도 5에 나타내었다.

[0134] 도 5에 나타낸 바와 같이, 수계 기반인 PVA 기반 이온겔(비교예)은 시간에 따라 무게 및 부피가 크게 변화하는 반면, 비수계 기반인 본 발명의 실시예에 따른 PVC 기반 이온겔은 시간이 지나도 무게 및 부피 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

[0136] **실험예 2. 슈퍼캐패시터로서의 특성 확인**

[0137] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 이온겔의 슈퍼캐패시터로서의 특성을 확인하였으며, 이의 결과를 도 6a 내지 6e에 각각 나타내었다.

[0138] 우선, 도 6a를 참조하면, 비교예에 따른 PVA 기반 이온겔은 1.0 V 부터 급격한 산화가 일어나는 것을 확인할 수 있는 반면, 실시예에 따른 PVC 기반 이온겔은 2.2 V 부터 산화가 일어남을 확인할 수 있었다. 이를 통해 이온성 액체의 potential window에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

[0139] 다음으로, 도 6b를 참조하면, 실시예 3에 따른 이온성 액체의 조성부터 캐패시턴스(capacitance) 값이 수렴함을 확인할 수 있었다.

[0140] 또한, 도 6b 내지 6d를 참조하면, 실시예의 PVC 기반 이온겔의 potential window가 비교예의 PVA 기반 이온겔에 비해 넓은 potential window를 가지며, 캐패시턴스(capacitance), 에너지 밀도(energy density) 및 파워 밀도(power density) 측면에서 더욱 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0141] 아울러, 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 캐패시턴스(capacitance), 에너지 밀도(energy density) 및 파워 밀도(power density)가 증가하는데 이는 이온겔의 이온전도도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 분석되었다.

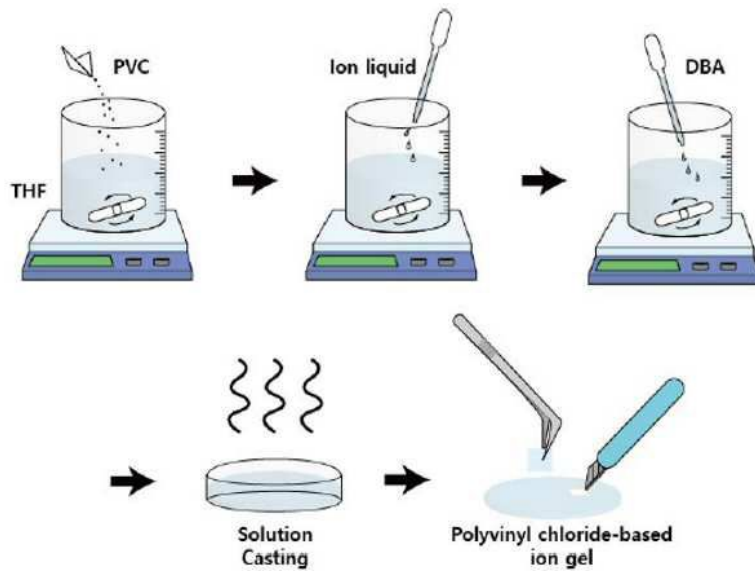
[0142] 마지막으로 도 6e를 참조하면, 순환 전압전류법(cyclic voltammetry) 그래프를 통해 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 캐패시턴스(capacitance) 및 에너지 밀도(energy density) 값이 증가함을 확인할 수 있었다.

[0144]

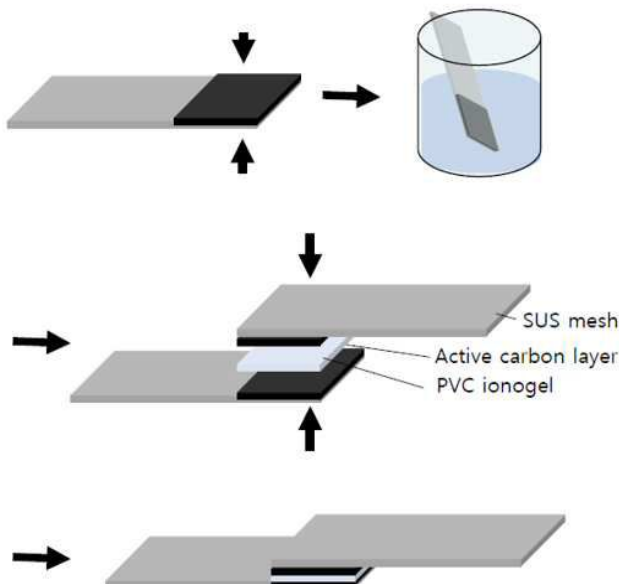
이상, 도면을 참조하여 바람직한 실시예와 함께 본 발명에 대하여 상세하게 설명하였으나, 이러한 도면과 실시예로 본 발명의 기술적 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 다양한 변형예 또는 균등한 범위의 실시예가 존재할 수 있다. 그러므로 본 발명에 따른 기술적 사상의 권리범위는 청구범위에 의해 해석되어야 하고, 이와 동등하거나 균등한 범위 내의 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 속하는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

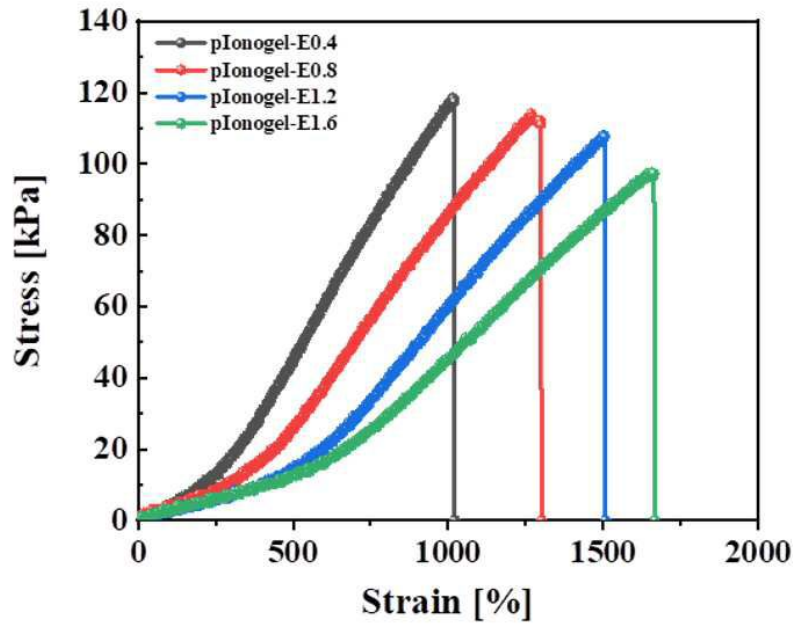
도면1



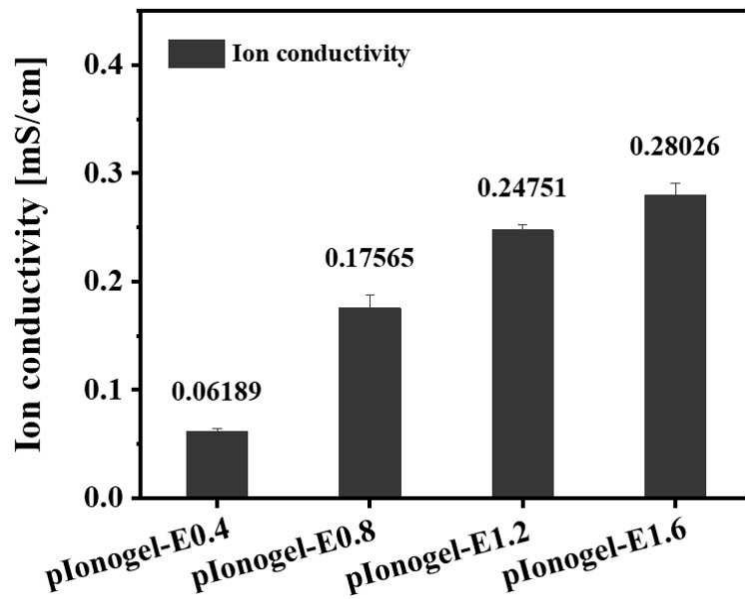
도면2



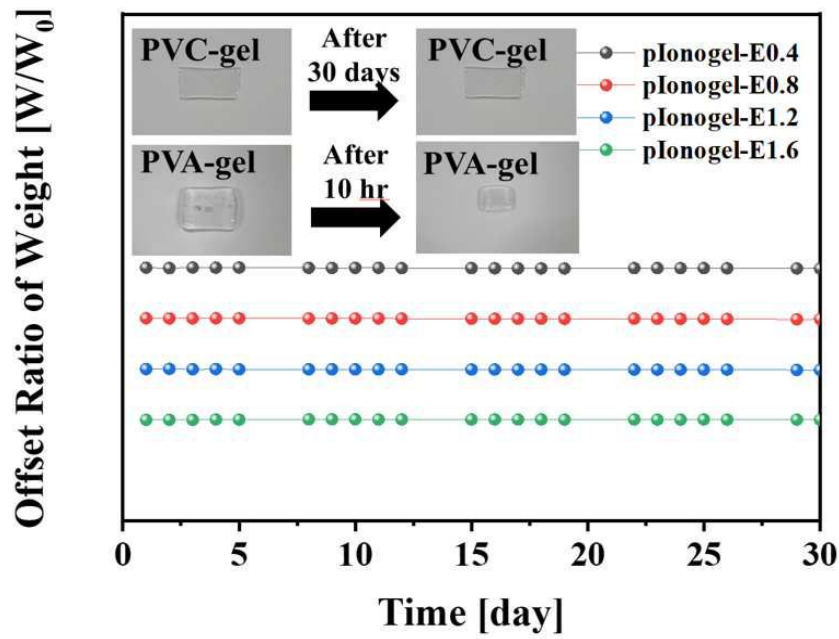
도면3



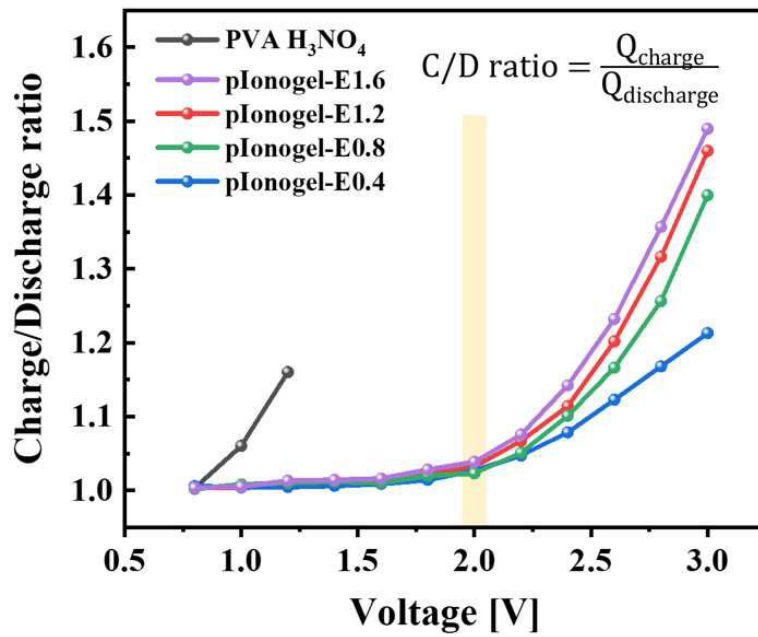
도면4



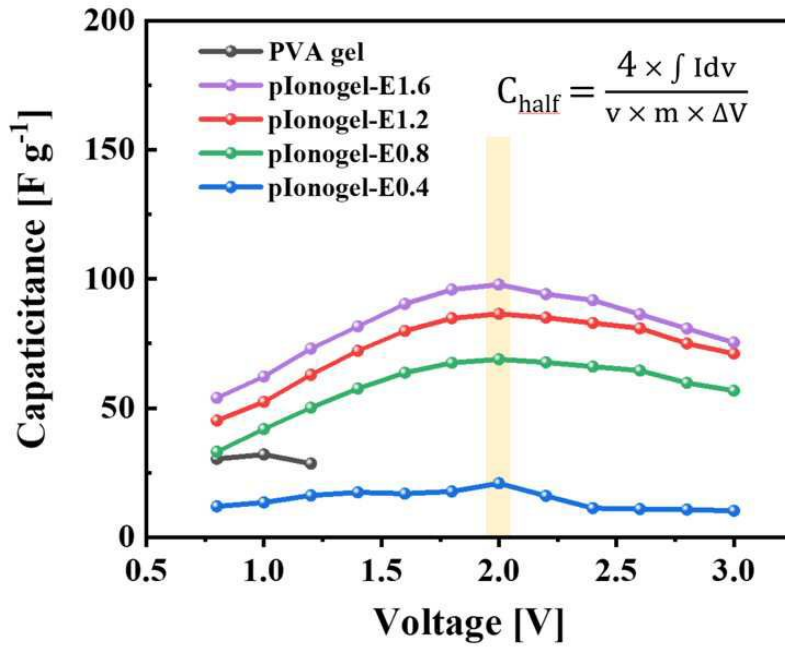
도면5



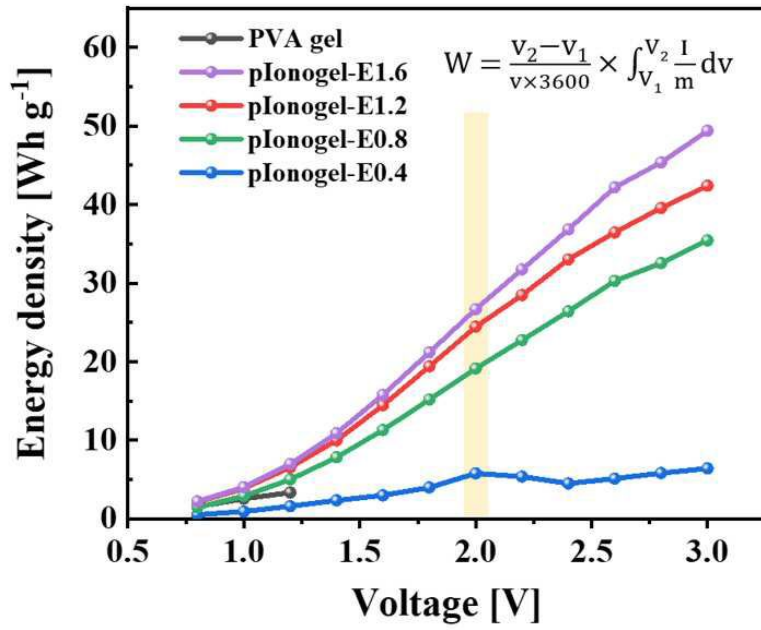
도면6a



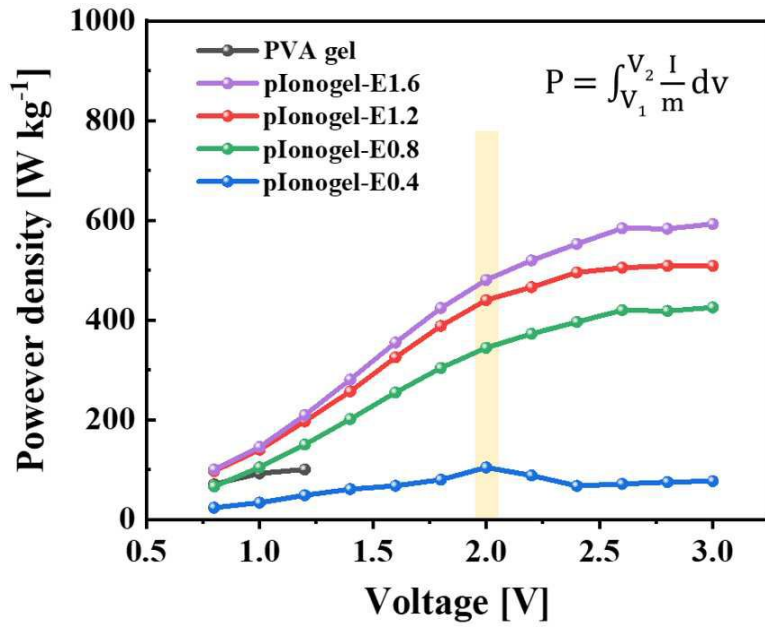
도면6b



도면6c



도면6d



도면6e

