

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0001415
(43) 공개일자 2022년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/56 (2013.01) C08G 83/00 (2006.01)

H01G 11/36 (2013.01) H01G 11/50 (2013.01)

H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2021.01)

C08G 83/008 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0158468

(22) 출원일자 2020년11월24일

심사청구일자 2020년11월24일

(30) 우선권주장

1020200079371 2020년06월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

하정숙

서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호(도곡동, 아카데미스위트)

김재익

서울특별시 서초구 서초중앙로 15, 21층 씨-2101호(서초동, 현대슈퍼빌)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

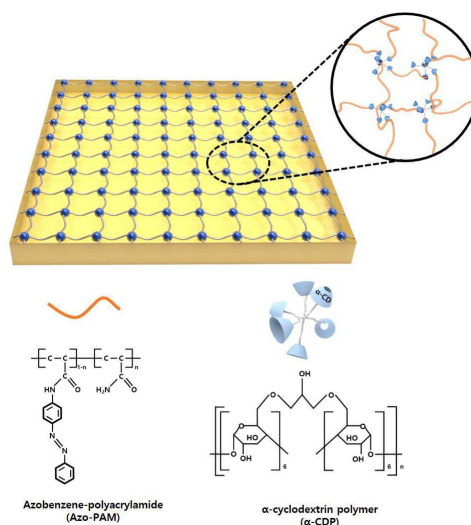
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 고분자 복합체 박막, 이를 포함하는 전자 소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 갖는 고분자 복합체 박막, 이를 포함하는 전자 소자 및 이의 제조 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/36 (2013.01)

H01G 11/50 (2021.01)

H01G 11/84 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 갖는 고분자 복합체 박막.

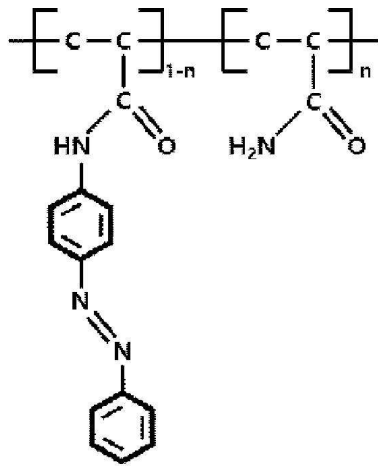
청구항 2

제 1항에 있어서,

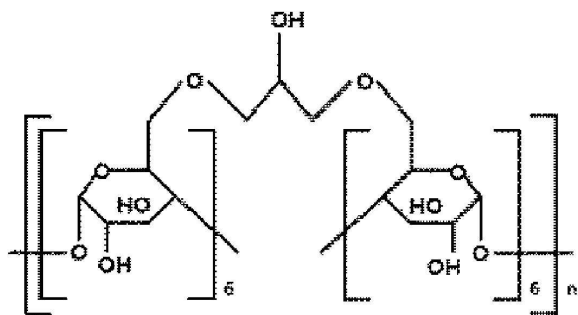
상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고,

상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능하는 고분자 복합체 박막.

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 3

제 2항에 있어서,

자외선을 조사하면 광분해되는 고분자 복합체 박막.

청구항 4

제 3항에 있어서,

자외선이 조사되어 결합이 끊어지면, 상기 제1고분자 및 제2고분자는 물에 용해되는 고분자 복합체 박막.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 제1고분자 및 제2고분자 각각은 물리적으로 절단된 후, 접촉하면 재결합하는 고분자 복합체 박막.

청구항 6

양극 및 음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 포함하고,

상기 고분자 전해질은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 갖는 전자 소자.

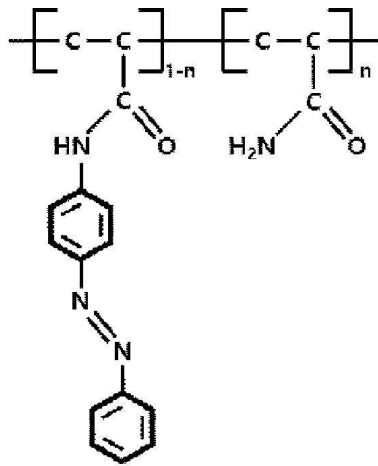
청구항 7

제 6항에 있어서,

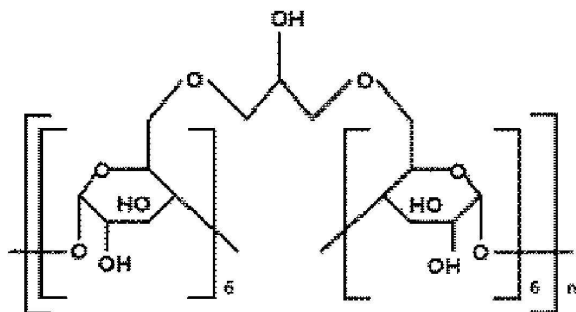
상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고,

상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능하는 전자 소자.

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 8

제 7항에 있어서,
상기 고분자 전해질은 자외선을 조사하면 광분해되는 전자 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,
자외선이 조사되어 결합이 끊어지면, 상기 제1고분자 및 제2고분자는 물에 용해되는 전자 소자.

청구항 10

제 7항에 있어서,
상기 제1고분자 및 제2고분자 각각은 물리적으로 절단된 후, 접촉하면 재결합하고,
상기 양극 및 음극은 전기적으로 연결되는 전자 소자.

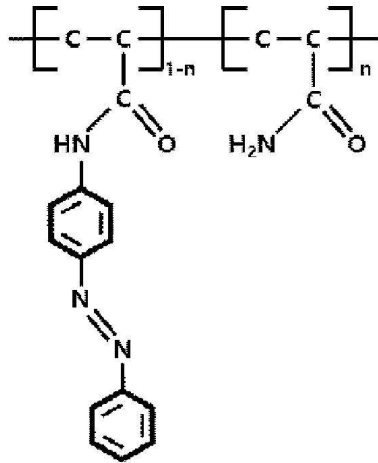
청구항 11

(A) 전극 활물질층을 생성하는 단계;
(B) 겔 타입 고분자 전해질에 상기 전극 활물질층을 삽입하고 건조하는 단계;
(C) 상기 전극 활물질층이 삽입된 전해질을 금속염 수용액에 침지한 후 건조하는 단계;
(D) 상기 전극 활물질층 상에 전극 집전체를 배치하여, 전해질에 전극이 연결된 유닛을 형성하는 단계; 및
(E) 상기 유닛을 한 쌍 준비하고, 각각의 전극이 상호 이격되도록 한 쌍의 유닛 각각의 전해질을 결합시키는 단계를 포함하고,
상기 (B) 단계에서, 상기 고분자 전해질은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 갖는 전자 소자의 제조 방법.

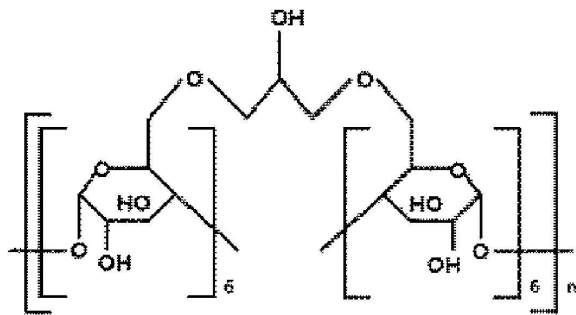
청구항 12

제 11항에 있어서,
상기 (B) 단계에서, 상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고,
상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능하는 전자 소자의 제조 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 복합체 박막, 이를 포함하는 전자 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 피부 또는 의복 등에 부착한 채로 구동이 가능한 웨어러블 소자에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만, 지속적으로 움직임을 일으키는 신체의 특성상 늘임 혹은 구부림이 가능한 소자임에도 불구하고 반복된 변형에 의해 소자의 열화가 일어나게 되는 문제점이 있다.

[0003] 또한, 외력에 의한 소자의 손상은 휴대용 기기에서 매우 빈번히 발생하는 문제이며, 이로 인해 버려지는 소자들이 일으키는 경제적, 환경적 문제에 대한 해결책의 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 자가 치유 및 가역성이 우수하며, 다양한 환경에서 사용 가능한 고분자 복합체 박막, 이를 포함하는 전자 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 또한, 본 발명은 자외선 조사로 인해 자연 분해 가능한 고분자 복합체 박막, 이를 포함하는 전자 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

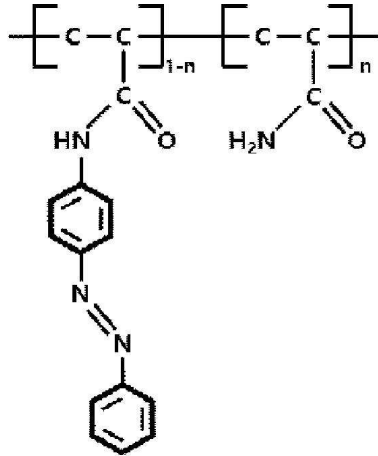
[0006] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 가질 수 있다.

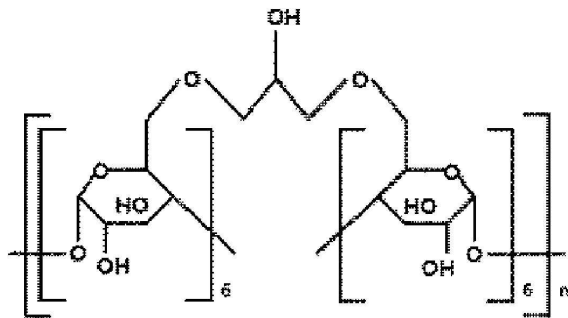
[0008] 또한, 상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고, 상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능할 수 있다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 또한, 자외선을 조사하면 광분해될 수 있다.

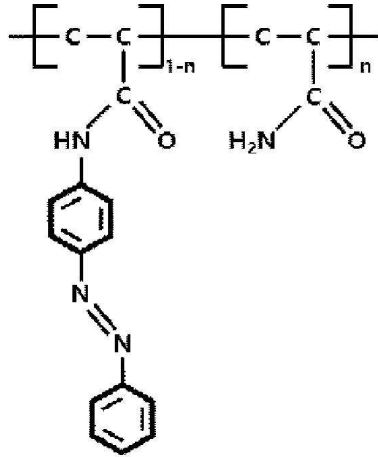
[0014] 또한, 자외선이 조사되어 결합이 끊어지면, 상기 제1고분자 및 제2고분자는 물에 용해될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제1고분자 및 제2고분자 각각은 물리적으로 절단된 후, 접촉하면 재결합할 수 있다.

[0017] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 양극 및 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 포함하고, 상기 고분자 전해질은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 가질 수 있다.

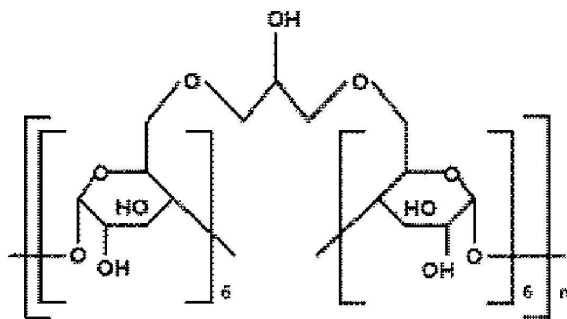
[0018] 또한, 상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고, 상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능할 수 있다.

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] 또한, 고분자 전해질은 자외선을 조사하면 광분해될 수 있다.

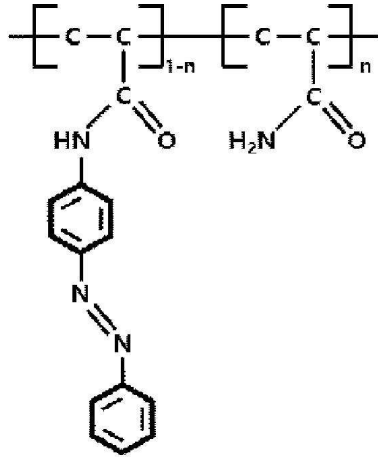
[0024] 또한, 자외선이 조사되어 결합이 끊어지면, 상기 제1고분자 및 제2고분자는 물에 용해될 수 있다.

[0025] 또한, 상기 제1고분자 및 제2고분자 각각은 물리적으로 절단된 후, 접촉하면 재결합하고, 상기 양극 및 음극은 전기적으로 연결될 수 있다.

[0027] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 방법은 (A) 전극 활물질층을 생성하는 단계; (B) 겔 타입 고분자 전해질에 상기 전극 활물질층을 삽입하고 건조하는 단계; (C) 상기 전극 활물질층이 삽입된 전해질을 금속염 수용액에 침지한 후 건조하는 단계; (D) 상기 전극 활물질층 상에 전극 집전체를 배치하여, 전해질에 전극이 연결된 유닛을 형성하는 단계; 및 (E) 상기 유닛을 한 쌍 준비하고, 각각의 전극이 상호 이격되도록 한 쌍의 유닛 각각의 전해질을 결합시키는 단계를 포함하고, 상기 (B) 단계에서, 상기 고분자 전해질은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 결합하여 가역성을 가질 수 있다.

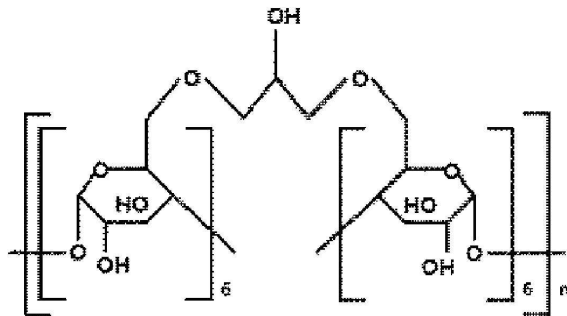
[0028] 또한, 상기 (B) 단계에서, 상기 제1고분자는 하기 화학식 1로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고, 상기 제2고분자는 하기 화학식 2로 표시되며 호스트 고분자로 기능할 수 있다.

[0029] [화학식 1]



[0030]

[0031] [화학식 2]



[0032]

발명의 효과

[0033] 본 발명의 실시예에 따르면, 자가 치유 및 가역성이 우수하며, 다양한 환경에서 사용 가능하다.

[0034] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 자외선 조사로 인해 자연 분해 가능하다.

[0035] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 자가 치유 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이다.

도 3는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 고분자 결합 구조 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막이 자외선에 의해 열화되어, 자연분해되는 특성을 나타낸 예시도이다.

도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 물리 화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 구조를 나타낸 예시도이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자를 나타낸 SEM 이미지이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자가 치유 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자외선에 의해 열화되어, 자연분해되는 특성을 나타낸 예시도이다.

도 14 내지 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 물리 화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

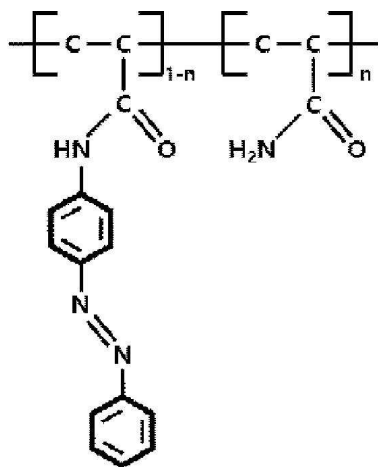
[0038] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.

[0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 구조를 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 자가 치유 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이고, 도 3는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 고분자 결합 구조 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이고, 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막이 자외선에 의해 열화되어, 자연분해되는 특성을 나타낸 예시도이고, 도 5 내지 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 물리 화학적 특성을 나타낸 그래프이다.

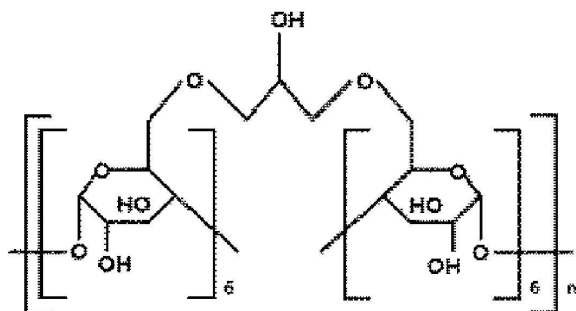
[0040] 우선, 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막은 제1고분자 및 제2고분자가 호스트-게스트(Host-guest) 상호 작용으로 가교 결합을 형성할 수 있다.

[0041] 여기서, 제1고분자는 [화학식 1]로 표시되며 게스트 고분자로 기능하고, 제2고분자는 [화학식 2]로 표시되며 호스트 고분자로 기능할 수 있다.

화학식 1



화학식 2



- [0044] 이하, 제1고분자는 azobenzeneo-acrylamide(Azo-PAM)로 정의되고, 제2고분자는 α -cyclodextrin polymer(α -CDP)로 정의될 수 있다. 또한, 제1고분자 및 제2고분자가 결합된 고분자 복합체는 poly(α -cyclodextrin) / azobenzeneo-polyacrylamide로 정의될 수 있다.
- [0045] 여기서, 고분자 복합체 필름은 α -cyclodextrin(α -CD) polymer(α -CDP)와 azobenzeneo-acrylamide를 물에 용해한 후 대략 60℃에서 6시간 동안 교반 후, 용액이 투명해짐을 통해 α -cyclodextrin 모이어티(moiety)와 azobenzene 모이어티(moiety)의 호스트-게스트 상호 작용(host-guest interaction)에 의한 호스트-게스트 복합체(host-guest complex)를 형성할 수 있다.
- [0046] 한편, 두 고분자의 비율에 따라 물성, 자가치유 성능, 광분해 성능이 달라질 수 있다.
- [0047] α -CDP를 5% 내지 20%를 첨가하였을 때, 최적의 물리적 물성과 함께 자가치유, 늘임, 빛에 의한 열화 세 기능이 모두 충족할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명에서는 합성 이후, 아킬아미드(acrylamide) 정량(20% w/v)을 녹이고 APS를 이용한 라디칼 중합반응을 통해 늘임, 자가 치유 및 빛에 의한 열화 가능한 초분자 poly(α -cyclodextrin) / azobenzeneo-polyacrylamide를 합성할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 고분자 복합체는 호스트-게스트 상호 작용(host-guest interaction)을 통해 도 2에 도시된 바와 같이 자가 치유, 늘임 가능 특성 및 가역성을 나타낸다.
- [0050] 또한, 고분자 복합체는 자가 치유된 이후에도 반복적 늘임이 가능함을 확인할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 도 2 및 도 3을 참조하면 본 발명에 따른 고분자 복합체(하이드로 겔)는 두 조각으로 절단되면인터페이스 근처의 호스트-게스트 복합체가 분리된 다음 물리적 접촉 시 재형성되어 손상된 복합체가 자가 치유될 수 있다. 또한, 단축 연신 시 일부 호스트-게스트 복합체는 연신된 축을 따라 분리되며, 외력이 제거되면 자발적으로 호스트-게스트 복합체를 재구성하여 네트워크의 기계적 속성을 복구할 수 있다.
- [0052] 한편, 호스트-게스트 고분자 복합체는 공유되지 않는인력에 의해 독특한 구조적 관계를 유지한다.
- [0053] 예컨대, α -cyclodextrin의 바깥쪽 가장자리는 -OH 작용기를 가지고 있어 친수성이나, 내부 공동은 물이 많은 환경에서 α -cyclodextrin(호스트 모이어티)과 복합체를 이루는 변형-azobenzene(게스트 모이어티)과 같이 소수성이다.
- [0054] 한편, 본 발명에 따른 고분자 복합체는 도 3에 도시된 바와 같이, 제1고분자의 모이어티(azobenzene moiety)가 자외선에 의해 이성질화되어, 결과적으로 호스트-게스트 분리(host-guest separation) 현상 및 빛에 의한 열화 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 여기서, 자외선 조사에 의해 이성질화가 발생하면 트랜스-아조벤젠이 친수성 시스-아조벤젠으로 변환되고 호스트-게스트 상호 작용이 사라지고 시스-아조벤젠이 α -cyclodextrin 공동에서 자동으로 빠져 나간다.
- [0056] 즉, 도 3 및 도 4를 함께 참조하면, 본 발명에 따른 고분자 복합체는 자외선이 조사되지 않은 상황에서는 물 내에서 일부 물을 흡수하여 스웰링될 뿐이나, 이와 반대로 자외선이 조사되는 상황에서는 호스트-게스트 분리(host-guest separation) 현상 및 빛에 의한 광분해(photodegradation) 현상을 통해, 물에 완전히 용해되는 것을 확인할 수 있다.
- [0057] 이하에서는, 도 5 내지 도 7을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 물리 화학적 특성을 설명한다.
- [0058] 도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 물리 화학적 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0059] 구체적으로, 도 5a는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 적외선 분광 시험(FT-IR)을 나타내고, 도 5b는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 자기공명분광(1H-NMR) 시험 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0060] 도 5a 및 도 5b를 참조하면, 상술한 [화학식 1]에 따른 제1고분자(azobenzeneo-acrylamide(Azo-PAM))와 [화학식 2]에 따른 제2고분자(α -cyclodextrin polymer(α -CDP))이 합성되어, 고분자 복합체(poly(α -cyclodextrin) / azobenzeneo-polyacrylamide)를 성공적으로 형성함을 확인할 수 있다.
- [0061] 또한, 도 6a, 6b, 6c 각각은 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막에서 α -CDP 함량 별로 자가 치유 시

간에 따른 변형 응력 곡선을 나타내고, 도 6d는 다양한 α -CDP 농도에 따른 변형 응력 곡선을 나타내고, 도 6e는 α -CDP 농도 변화에 따른 계수를 나타낸다.

- [0062] 상술한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막은 적절한 기계적 강도, 스트레칭 및 자가 치유 성능으로 고분자 복합체 합성에서 α -CDP의 농도를 최적화하는 것이 바람직하다.
- [0063] 예컨대, 도 6a(5%), 도 6b(10%) 및 도 6c(15%)의 다양한 α -CDP 농도로 합성된 고분자 복합체의 변형 스트레스 곡선을 자가 치유 시간에 따라 표시한다.
- [0064] 결과적으로 응력-변형 곡선과 α -CDP 농도에 따른 계수 변화를 확인할 수 있다. 예컨대, 5%의 낮은 농도에서 고분자 복합체는 매우 높은 자가 치유 효율 (99%)을 보였지만 낮은 기계적 강도를 보였고, 15%의 높은 농도에서는 낮은 기계적 강도뿐만 아니라 매우 낮은 자가 치유 효율을 나타낸다(33 %).
- [0065] 이는 a-시클로 텍스트린과 아조벤젠 모이어티의 불균형 혼합에 이어 효율적인 가교점이 부족했기 때문이다. 이로 인해 기계적 강도가 감소할 뿐만 아니라 스트레칭 및 자가 치유 성능이 저하된다.
- [0066] 즉, 고분자 길이가 짧고 경화가 잘되지 않은 고분자 복합체가 합성되어 점도가 낮고 액체와 같은 성질을 나타내며, 높은 자가 치유 효율을 보인다. 15% α -CDP 농도의 경우, 과도한 a-시클로 텍스트린 모이어티는 자가 치유 효율이 낮은 비교적 거칠고 약한 구조로 더 작은 응집체를 형성하므로, 둘 다(5% 및 15%) 낮은 계수를 가진 좁은 탄성 영역을 보여준다.
- [0067] 한편, 10 % α -CDP 농도에서만 충분한 기계적 강도, 스트레칭 및 자가 치유 성능이 동시에 확인되었으며, 이는 균형 잡힌 a-시클로 텍스트린과 아조벤젠 모이어티에 의한 효율적인 호스트-게스트 상호 작용 때문이다.
- [0068] 또한, 다양한 α -CDP 농도에 따른 기계적 강도의 변화를 조사하기 위해 도 6d와 도 6e와 같이 변형 응력 곡선을 사용하여 계수의 변화를 추정한다.
- [0069] 여기서, α -CDP가 5 % 및 15 %인 고분자 복합체의 모듈러스(modulus)는 너무 낮아 기질로 사용할 수 없지만 10 % 농도의 고분자 복합체가 적합한 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 또한, 도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 자가 치유 시간에 따른 변형 응력 곡선을 나타내고, 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 자가 치유 효율과 자가 치유 시간에 대한 최대 인장 강도를 나타내고, 도 7c는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 동일 부위에서 자가 치유 횟수에 따른 변형 응력 변화와 자가 치유 효율을 나타내고, 도 7d는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막에 도전성을 부여한 후 자가 치유 횟수에 따른 전도성 변화를 나타내고, 도 7e는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 스트레칭 성능을 조사하기 위해 20% 내지 100%의 변형 범위에서 회복 성능을 나타낸 변형 응력 곡선이고, 도 7f는 본 발명의 실시예에 따른 고분자 복합체 박막의 500회 반복 스트레치/릴리스 주기를 사용하여 스트레치 릴리스 테스트를 수행한 결과를 나타낸다.
- [0071] 도 7a 내지 도 7e의 그래프 값은 치유 주기 전, 도중 및 후에서 각각 비교한다.
- [0072] 여기서, 자가 치유 효율은 다음의 [수학식 1]에 의해 연산 된다.

수학식 1

- [0073] 자가치유효율(%)=(자가치유된고분자복합체의최대인장변형률)/(순수한고분자복합체의최대인장변형률)*100
- [0074] 도 7a를 참조하면, 고분자 복합체는 각각 1 시간, 2 시간 및 4 시간 동안 물리적 접촉 후 원래의 최대 인장 변형률의 52 %, 85 % 및 92 %를 회복하였다. 여기서, 4 시간 이상의 자가 치유 후에도 인장 변형 및 응력뿐만 아니라 자가 치유 효율의 변화는 더 이상의 관찰되지 않는다.
- [0075] 한편, 자가 치유 효율은 고분자 복합체 폴리머의 건조로 인한 과대 평가된 높은 인장 응력으로 인한 부정확성을 최소화하기 위해 인장 응력보다는 최대 인장 변형률의 비교를 통해 계산된다.
- [0076] 또한, 합성된 고분자 복합체의 다중 손상 상태에서 자가 치유 성능을 확인하기 위해 이분법 및 후속 물리적 접촉의 자가 치유 과정을 단일 위치에서 10 회 수행한다. 변형-응력 곡선을 측정하고 동일한 조건에서 세 번 반복 측정하여 오차 막대를 얻었다.

- [0077] 도 7c를 참조하면, 고분자 복합체는 10 회의 자가 치유 주기를 반복 한 후에도 80 % 이상의 우수한 자가 치유 효율을 유지하여 여러 번의 손상에도 불구하고 높은 자가 치유 성능을 보여준다.
- [0078] 자가 치유 시간과 주기가 있는 응력-변형 곡선에서, 불규칙해 보이는 경향은 주로 고분자 복합체 중합체의 건조로 인한 실험 오류에서 비롯된다. 따라서 3 회 반복 측정의 오차 막대가 자가 치유 효율에 추가된다.
- [0079] 여기서, 초기 자가 치유 주기에서는 호스트-게스트 복합체와 폴리 아크릴 아미드 사슬이 동시에 손상된다. 그러나 손상된 호스트-게스트 콤플렉스만 복구 할 수 있으므로 완전한 기계적 복구가 불가능하다. 다만, 4 차 자가 치유 주기 이후 손상된 폴리 아크릴 아미드 사슬의 효과가 감소하여 자가 치유 효율을 80 %에 가깝게 유지할 수 있다.
- [0080] 한편, 고분자 복합체가 전해질 및 기질로서의 자가 치유 슈퍼 커패시터에 유용하려면 높은 기계적 및 전기 화학적 자가 치유 특성을 모두 가져야한다.
- [0081] 도 7d를 참조하면, 건조된 고분자 복합체를 5M LiCl 용액(1mL/g)에 담그고 이온 전도도의 변화를 측정하여 자가 치유를 위해 10 회 테스트했다. 이후, 전기 화학적 자가 치유 효율은 다음의 [수학식 2]에 의해 연산 된다.

수학식 2

- [0082] 전기화학적자가치유효율(%)=(자가치유된고분자복합체의이온전도도)/(순수한고분자복합체의이온전도도)*100
- [0083] 도 7d에 도시된 바와 같이, 자가 치유된 고분자 복합체는 원시 고분자 복합체 (43.25 mS/cm^1)과 유사한 이온 전도도를 유지한다. 전기 화학적 자가 치유 효율은 10 회의 자가 치유 주기 후에도 98 % 이상을 유지할 수 있다. LiCl은 이온 전도도가 높을뿐만 아니라 호스트-게스트 상호 작용이 이온에 크게 영향을 받기 때문에 전해질로 사용될 수 있다.
- [0084] 한편, ClO_4^- , NO_3^- , Br^- , I^- 및 SCN^- 과 같은 대형 음이온은 a-시클로 텍스트린 모이어티와 호스트-게스트 복합체를 형성하는 것으로 보고된 반면 Cl^- 음이온은 호스트-게스트 복합체 형성에서 아조벤젠 모이어티와 경쟁할만큼 충분히 크지 않다.
- [0085] 본 발명에서 Cl^- 보다 큰 음이온이 사용되었을 때, 고분자 복합체는 아조벤젠 부분이 분리됨에 따라 불투명한 액체상을 나타낸다. 여기서, Li^+ 양이온은 충분히 작고 빠른 전하 수송과 함께 높은 이온 전도도를 가지고 있다.
- [0086] 도 8a는 하이드로겔을 LiCl용액에 침지 시 LiCl 용액 농도에 따른 하이드로겔의 전도성 변화를 나타낸다.
- [0087] 도 8a를 참조하면, 이온 전도도는 LiCl 농도가 5M까지 증가함에 따라 증가하며 그 후 약간 증가하는 것으로 관찰된다.
- [0088] 한편, 도 7a와 도 7c에서 볼 수 있듯이 모든 고분자 복합체 스트레인-스트레스 곡선은 약 100 % 스트레인까지 탄성 영역을 가지고 있다.
- [0089] 여기서, 합성된 고분자 복합체의 스트레칭 성능을 조사하기 위해 본 발명은 실온 및 20 % 습도에서 20 % ~ 100 % (도 7e) 및 100 % 변형의 반복적인 스트레치 릴리스 주기(도 7). 응력은 스트레칭 시 증가하지만 방출 시 감소하여 고분자 복합체가 100 % 변형 범위 내에서 탄성임을 나타낸다.
- [0090] 반복적인 스트레칭-방출 주기 당 10 분 휴식 후 측정된 변형 응력 곡선은 유사한 타원형 모양을 유지한다. 500 회 연신 후 우수한 신축성을 확인할 수 있으며, 연신-방출 주기가 증가함에 따라 스트레스가 증가하는 이유는 고분자 복합체가 공기 중에서 건조되기 때문이다. 호스트-게스트 상호 작용이 좋지 않은 고분자 복합체의 건조는 연신 성능 저하 및 인장 강도 증가로 이어진다.
- [0091] 히스테리시스(hysteresis)는 10 분 간격으로 두 번의 연속 스트레치 릴리스 테스트에서 측정된 변형 응력 곡선에서 관찰된다. 두 번째 사이클의 초기 응력 값은 첫 번째 사이클보다 낮지만, 이러한 히스테리시스는 10 분 안정화 시간 후에 수행된 두 번째 사이클에서 제거됨을 확인할 수 있다.
- [0092] 한편, 본 발명에 따른 고분자 복합체는 10 번 이상 자가 치유할 수 있고 수백 번 이상 늘어날 수 있으며, 이는 본 발명에 따른 고분자 복합체가 우수한 스트레칭, 자가 치유 성능 및 호환 가능한 자가 치유 시간을 가지고 있

음을 나타낸다.

- [0094] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 과정을 개략적으로 나타낸 예시도이고, 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 구조를 나타낸 예시도이고, 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자를 나타낸 SEM 이미지이고, 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자가 치유 및 가역적 특성을 나타낸 예시도이고, 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 자외선에 의해 열화되어, 자연분해되는 특성을 나타낸 예시도이고, 도 14 내지 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 물리 화학적 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0095] 이하에서는 도 9 내지 도 20을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자에 대해 설명한다. 일 예로, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 본 발명에 따른 고분자 복합체를 전해질로 포함하는 커패시터로 구성될 수 있다.
- [0096] 우선, 도 9를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자의 제조 방법을 설명한다.
- [0097] (1)전극 활물질층 생성 : SiO₂ 웨이퍼에 MWCNT-COOH 스프레이 코팅
- [0098] (2) 고분자 복합체(전해질) 중합 : MWCNT-COOH 코팅된 SiO₂ 웨이퍼에 신축성, 자가 치유 성 및 광분해 성 고분자 복합체 중합
- [0099] (3) 금속염 수용액에 침지 : MWCNT-COOH 코팅된 고분자 복합체를 건조하고 5M LiCl에 침지하여 도전성 부여
- [0100] (4) 전극 집전체 생성 : 여과된 AuNS를 MWCNT-COOH 노출된 고분자 복합체 표면으로 옮김
- [0101] (5) 전극층 생성 : 신축성, 자가 치유 성, 광분해 성 전극층 제작
- [0102] (6) 커패시터 제작 : 신축성, 자가 치유 성, 광분해 성 슈퍼 커패시터 제작
- [0103] 여기서, 커패시터에 사용되는 전해질은 도 1과 같이 구성된 고분자 복합체가 적용된다.
- [0104] 한편, 전극층 생성(5)에서는 전해질 상에 전극층(MWCNT-COOH / AuNSs)이 순차적으로 형성된 단일 유닛을 형성하고, 커패시터 제작(6)에서는 한 쌍의 단일 유닛 각각의 전해질이 상호 결합됨으로써 단일 커패시터를 제작할 수 있다.
- [0105] 여기서, 각 전해질의 상호 결합은 상술한 바와 같이, 자가 치유의 형태로 결합될 수 있다.
- [0106] 또한, 기관으로 사용된 SiO₂ 웨이퍼는 단계(2) 또는 단계(3)에서 제거될 수 있다.
- [0107] 이렇게 제조된 커패시터는 도 10 및 도 11과 같은 구조를 가질 수 있으며, 전극층/전해질층/전극층의 샌드위치 구조로 구성될 수 있다.
- [0108] 여기서, 도 11a는 전기 전도를 위한 여과 경로를 구성하는 AuNS의 SEM 이미지이고, 도 11b는 MWCNT-COOH 임베디드 고분자 복합체 표면에 완전히 접촉하는 AuNS의 SEM 이미지이다.
- [0109] 도 12를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자를 분리한 후 자가 치유의 과정 및 가역적 특성을 확인할 수 있다.
- [0110] 또한, 도 13을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자는 전해질이 제1고분자의 모이어티(azobenzene moiety)가 자외선에 의해 이성질화되어, 결과적으로 호스트-게스트 분리(host-guest separation) 현상 및 빛에 의한 열화 성능을 나타내며, 자외선 조사에 의해 이성질화가 발생하면 트랜스-아조벤젠이 친수성 시스-아조벤젠으로 변환되고 호스트-게스트 상호 작용이 사라지고 시스-아조벤젠이 α-cyclodextrin 공동에서 자동으로 빠져나감에 따라 자외선이 조사되는 상황에서는 호스트-게스트 분리(host-guest separation) 현상 및 빛에 의한 광분해(photodegradation) 현상을 통해, 물에 완전히 용해되는 것을 확인할 수 있다.
- [0111] 이를 통해, 전해질은 물에 완전히 용해되어 제거될 수 있으며, 전극층을 이루는 성분만 잔여 성분으로 존재할 수 있다.
- [0112] 한편, 이와 반대로 자외선이 조사되지 않은 상황에서는 물 내에서 일부 물을 흡수하여 스웰링될 뿐이다.
- [0113] 구체적으로, 합성된 고분자 복합체의 광분해를 확인하기 위해 동일한 크기의 고분자 복합체 2 개를 탈 이온수

(DI)에 담그고 365nm UV 광 ($11.5\text{mW}/\text{cm}^2$)을 1 개에만 조사 하였다. 도 13은 시간에 따른 사진을 보여줍니다.

[0114] UV 조사된 고분자 복합체는 5 시간 후 물에 완전히 녹아 물을 빼면 사라졌고, UV 조사가 없는 고분자 복합체는 시간이 지남에 따라 부풀어 오르고 물을 제거한 후 남아 있었다. 예상대로 고분자 복합체와 마찬가지로 조사되지 않은 슈퍼 커패시터는 부풀어 오르는 반면 UV 조사된 슈퍼 커패시터는 7 시간 후에 물에 용해되었다. 물을 빼낼 때 전극 잔류 물만 관찰되었다. 용해에 필요한 시간은 슈퍼 커패시터의 경우 전극이 UV 조사에서 부분적으로 음영 처리 되었기 때문에 더 길었다. AuNS와 MWCNT-COOH는 분해되지 않으므로 전체 슈퍼 커패시터를 완전히 분해 할 수 없다.

[0115] 그러나 플라스틱 및 관련 전자 폐기물로 인한 새로운 환경 문제를 고려할 때 자외선 아래에서 폐기 시 빠르게 분해 될 수 있는 신축성 및 자가 치유 형 슈퍼 커패시터의 첫 번째 시연을 보여준다. 또한, AuNSs 및 MWCNT-COOH 잔류 물은 도 13과 같이 폴리머의 광분해 후 분리 될 수 있다. 즉, 본 발명은 광분해가 가능하며 전자 폐기물 저장 및 친환경 기기 개발에 기여할 수 있다.

[0116] 도 14은 다기능 슈퍼 커패시터의 전기 화학적 성능을 보여준다. 슈퍼 커패시터 재료와 구조는 도 14a에 개략적으로 표시된 것처럼 이러한 기능을 포함하도록 의도적으로 설계되었다. 본 발명의 슈퍼 커패시터는 집전체로서의 금 나노 시트(AuNS), 전극으로서의 COOH 기능화된 다중 벽 탄소 나노 튜브(MWCNT-COOH) 및 고분자 전해질로서 LiCl을 함유하는 제조된 다기능 고분자 복합체로 구성된다.

[0117] 도 14b는 50 ~ 500mV s⁻¹의 스캔 속도에서 측정된 순환 전압 전류 법(CV) 곡선을 보여준다. CV 곡선은 왜곡 및 유사한 모양이 없는 직사각형 모양을 보여 주지만 더 높은 스캔 속도에서 더 넓은 영역을 보여준다. 또한, 정전류 충전 / 방전 (GCD) 곡선은 쿨롱 효율이 > 90 %인 0.2 ~ 1mA/cm²의 전류 밀도에서 대칭 삼각형 모양을 보여 주어 제작된 슈퍼 커패시터의 이상적인 정전 용량 동작을 나타냅니다 (도 14c). 면적 커패시턴스 C_A는 다음의 [수학식 3]에 의해 연산 된다.

수학식 3

[0118]
$$C_A = (I \times \Delta t) / (\Delta V \times A)$$

[0119] 여기서 I, Δt, ΔV 및 A는 각각 제작된 슈퍼 커패시터의 전류, 방전 시간, 작동 전압 및 전체 면적을 나타낸다.

[0120] 최대 면적 커패시턴스는 0.2mA/cm²의 전류 밀도에서 2.2mF/cm²이었고 도 14d에 표시된 것처럼 전류 밀도가 증가함에 따라 감소했다. 또한 최대 체적 용량은 0.1mA/cm³의 전류 밀도에서 10.3mF/cm³으로 추정되고, 중량 측정 용량의 용량은 1A/g의 전류 밀도에서 19.3F/g이다.

[0121] 도 14e 및 도 19는 10,000 번의 충전 / 방전주기 동안 정전 용량 및 쿨롱 효율의 변화를 보여준다. 슈퍼 커패시터의 커패시턴스는 반복적인 충전 / 방전 사이클을 통해 지속적으로 감소하여 10,000 번의 충전 / 방전 사이클 후 초기 커패시턴스의 68 %에 불과했다. 쿨롱 효율은 10,000 번의 반복적인 충전 / 방전 사이클 후에 어떠한 저하없이 100 %로 유지되었다.

[0122] 정전 용량의 감소는 AuNS와 MWCNT-COOH 간의 전기적 접촉 손실 또는 분쇄로 인해 발생할 수 있으며, 이는 반복적인 충전 / 방전주기 동안 고분자 복합체 건조로 인해 발생할 수 있다. 본 발명은 전기 화학적 성능에 대한 수분 함량의 영향을 확인하기 위해 두 가지 다른 습도 조건에서 경과 시간에 따른 제작된 슈퍼 커패시터의 커패시턴스 변화를 측정했다. 25 % 습도 조건에서는 건조에 의해 전기 화학적 성능이 서서히 저하되지만 간단한 밀봉으로 유지 될 수 있다. 이 결과 캡슐화가 슈퍼 커패시터가 건조되는 것을 방지하고 후속적인 전기 화학적 분해를 나타내는 것을 시사한다.

[0123] 도 14f는 1.4 ~ 5x10⁵Hz의 주파수 범위에서 전기 화학적 임피던스 스펙트럼을 취하여 얻은 주파수에 따른 임피던스의 변화를 보여준다. Nyquist 플롯은 슈퍼 커패시터의 용량 성 동작을 나타내며 단위 면적당 등가 직렬 저항 (ESR)은 슈퍼 커패시터 내부 저항 (R_b)에 해당하는 18.2 Ω/cm²로 추정되었다. 여기서 R_b는 전극 재료와 전해질의 저항, 이들 사이의 접촉 저항, 활물질과 집전체의 계면 저항, 전해질에서 이온의 확산 저항을 포함한다.

전하 전달 저항 (Rct) 값은 0.23Ω으로 측정되었는데, 이는 도 20a와 같이 무시해도 되는 수준이다.

- [0124] 그러나, 비이상적인 수직 기울기는 벌크 전해질과 전극과 집전체 사이의 불균일한 경로로 인해 낮은 이온 이동성을 시사한다.
- [0126] 도 15는 슈퍼 커패시터의 전기 화학적 자가 치유 및 스트레칭 성능을 보여준다. 먼저, 본 발명은 MWCNT-COOH 임베디드 고분자 복합체 위에 AuNS의 층상 구조의 AuNSs 집전체의 자가 치유 및 스트레칭 성능을 측정했다. 제작된 슈퍼 커패시터의 대부분의 전기 화학적 자가 치유 및 스트레칭 성능은 자가 치유 후 자가 치유, 늘어남 또는 늘어났을 때 집전체의 성능에 기인하기 때문에 이는 중요한 지표이다. 본 발명의 자가 치유 폴리머 또는 MWCNT-COOH는 아민(-NH₂), 카르복실(-COOH) 및 C = O 그룹을 포함한 풍부한 극성 그룹을 가지고 있어 높은 접착 특성을 제공하고 계면에서 다양한 상호 작용이 가능하며 AuNS는 둘러싸여 있다.
- [0127] 이 구조로 인해 AuNSs, MWCNT-COOHs 및 자가 치유 고분자는 정전 상호 작용과 van der Waals 상호 작용을 통해서 강하게 접촉된다. 또한 AuNS는 그들 사이의 약한 접착력으로 인해 서로 미끄러질 수 있다. 또한, 고분자 복합체가 자가 치유되거나 늘어 나면 고분자 매트릭스 내부와 외부의 분자 이동으로 인해 고분자 재구성이 발생한다. 결과적으로 AuNS와 MWCNT-COOH의 재배치가 발생하여 전기적 자가 치유 및 신축성 회복으로 이어진다.
- [0128] 도 15a는 자가 치유를 확인하기 위해 자가 치유 중 시간 함수로서 AuNS의 저항 변화를 보여준다. AuNSs / MWCNT / 고분자 복합체 구조화 전극의 성능, AuNS의 저항은 이분(단선)시 급격히 증가하고, 적절한 저항(접촉)을 회복하고, 시간이 지남에 따라 지속적으로 감소(재 배열)하여 AuNS가 전기 전도를 위한 여과 경로를 복구하기 위해 재배열되고 우수한 집전체로 작동함을 확인할 수 있다.
- [0129] 도 15b는 AuNSs / MWCNT / 고분자 복합체 구조화된 전극의 이분법과 4 시간 동안 이등분 된 조각의 후속 접촉을 통해 수행된 5 개의 자가 치유 주기 동안 AuNSs 네트워크 집전체의 저항 및 정규화된 저항의 변화를 보여준다. 그래프에서 볼 수 있듯이 5 회 자가 치유 사이클 후 저항 변화는 초기 저항의 2 배 미만인 5Ω 미만이다.
- [0130] 상술한 바와 같이 물리적 접촉이 전기 전도를 회복 할 수 있다고 하더라도 AuNS와 MWCNT-COOH의 재배열이 일어나야만 전기적 신축성을 회복 할 수 있다. AuNS 및 MWCNT-COOH의 재배열과 전기적 신축성의 회복을 입증하기 위해, 본 발명은 10 % 간격으로 최대 50 %의 변형에 따른 전도성 네트워크 저항 변화를 측정하여 원시 및 자가 치유 AuNSs / MWCNT-COOH / 고분자 복합체 구조 전극을 비교했다. 도 15c에 나타난 바와 같이 자가 치유된 AuNS를 50 % 늘렸다.
- [0131] 초기 저항력을 두 배로 늘리면서 원래의 것을 늘리면서 저항력을 3 배 증가 시켰다. 자가 치유된 AuNS의 저항 변화는 원래의 것보다 크지만, 전도성 네트워크 재배치는 네트워크가 50 % 변형에서도 18Ω의 낮은 저항을 유지하면서 스트레칭 성능을 유지함을 보여줌으로써 확인할 수 있다.
- [0132] 제작된 슈퍼 커패시터의 자가 치유 성능을 조사하기 위해 도 15d와 같이 5 개의 자가 치유 주기 동안 GCD 곡선의 변화를 측정했다. 본 발명의 슈퍼 커패시터는 5 회의 자가 치유 주기 동안 유사한 삼각형 GCD 곡선으로 탁월한 자가 치유 성능을 나타냈다.
- [0133] 도 15e는 자가 치유 주기 수에 따라 GCD 곡선에서 얻은 정규화된 커패시턴스 및 쿨롱 효율의 변화를 보여준다. 오차 막대는 동일한 조건에서 세 번의 반복 측정에서 얻었다. 5 회 자가 치유 주기 후에도 자가 치유 효율은 90 % 이상으로 추정된다. 삽입된 사진은 양분된 슈퍼 커패시터를 순차적으로 촬영 한 후 접촉을 통한 자가 치유를 보여준다. 도 15f는 자가 치유 주기 수가 증가함에 따라 Nyquist 플롯과 ESR 값 (삽입)의 변화를 보여준다. 모든 플롯은 5 회 반복적인 자가 치유 주기 후에도 슈퍼 커패시터의 용량성 동작을 나타낸다. 그러나 전극과 전해질의 저항 변화로 인해 ESR 값이 18.2 Ω에서 23.2 Ω으로 약간 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 다음으로 스트레치 릴리스 주기로 GCD 곡선을 측정하여 제작된 슈퍼 커패시터의 스트레칭 성능을 조사했다. 도 16a는 10 % 간격으로 최대 50 % 변형률의 스트레치 릴리스주기에 걸쳐 0.2mA/cm²의 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선 및 정규화된 커패시턴스의 변화를 보여준다. 본 발명의 슈퍼 커패시터는 모든 GCD 곡선에 대해 유사한 삼각형 모양을 보여주는 우수한 스트레칭 성능을 보여준다. 커패시턴스는 50 % 변형에서 96 % 이상을 유지했으며 릴리스 후 초기 커패시턴스를 복구했다. AuNSs 집전체의 저항은 도 15c에서 50 % 신장으로 1.4 배 증가했지만, 슈퍼 커패시터의 커패시턴스는 도 20c 및 20d와 같이 최대 50 %까지 신장 시 시트 저항과 ESR의 약간의 변화로 인해 눈에 띄게 저하되지 않았다.

[0135] GCD 곡선의 변화와 50 % 변형률에서 증가된 스트레칭 사이클 수에 따른 정규화된 커패시턴스는 도 16b와 같이 25 % 주변 습도 및 실온에서 측정되었다. 정전 용량은 시간이 지남에 따라 공기 주변 조건에서 전해질 건조로 인해 반복적인 스트레칭으로 약간 감소했다. 그러나 슈퍼 커패시터는 300 회 및 500 회 연신 후 초기 정전 용량의 95 %와 88 %를 유지하여 우수한 탄성 및 연신 성능을 시사한다.

[0136] 다음으로 제작된 슈퍼 커패시터의 신축 성능과 자가 치유 성능을 동시에 확인하는 실험을 진행 하였다. 커패시터는 도 16c에 표시된 것처럼 각 자가 치유 주기 후 슈퍼 커패시터의 변형이 10% 증가하면서 스트레치 릴리스 주기 동안 측정되었다. 인셋은 자체 치유 후 자체 치유 및 스트레칭을 통해 슈퍼 커패시터에서 순차적으로 찍은 사진을 보여준다. 50 %까지 스트레인이 증가함에 따라 커패시턴스가 약간 감소했지만 스트레인이 해제된 후 초기 커패시턴스를 완전히 회복하여 도 16a와 같이 삼각형 GCD 곡선을 유지했다.

[0137] 슈퍼 커패시터는 5 회 자가 치유 주기 후에도 최대 50 %의 신축 변형에서 초기 정전 용량의 90 % 이상을 유지한다. 첫 번째 스트레칭 동안 급속한 커패시턴스 감소는 AuNS의 불안정한 전류 네트워크에 기인한다. 첫 번째 스트레치 릴리스 사이클 후 전도성 네트워크의 안정화 덕분에 커패시턴스 변화가 감소한다. 도 16c의 측정은 본 발명의 슈퍼 커패시터가 신축성 및 자가 치유 성 전해질, 전극 및 집전체로 인해 동시 반복적인 스트레칭 및 자가 치유 주기 동안 작동 할 때 안정적이라는 것을 분명히 보여준다.

[0138] 제작된 슈퍼 커패시터의 면적 에너지 밀도 (E_A) 및 전력 밀도 (P_A)는 각각 다음의 [수학식 4] 및 [수학식 5]에 의해 연산 된다.

수학식 4

$$E_A = (CA) \times \Delta V^2 / 7200$$

수학식 5

$$P_A = (E_A) \times 3600 / \Delta t$$

[0142] 여기서 ΔV 및 Δt 는 작동 전압 및 방전 시간이다. 도 16g의 Ragone 플롯에서 볼 수 있듯이 원시 슈퍼 커패시터의 최대 전력 및 에너지 밀도 값은 각각 $\approx 0.85 \text{ mW/cm}^2$ 및 $\approx 0.24 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$ 로 계산되었다. 자가 치유 주기 후, 자가 치유 후 스트레치 릴리스 주기 후, 직렬로 연결된 3 개의 슈퍼 커패시터에 대해 이러한 값을 비교했다. Ragone 플롯은 모든 값이 동일 선상에 있고 서로 가깝다는 것을 보여준다. 이는 제작된 슈퍼 커패시터가 고도로 신축성과 자가 치유 가능함을 나타낸다.

[0143] 도 16d는 다양한 조건에서 슈퍼 커패시터를 사용하는 가시광 발광 다이오드 (LED)의 작동을 보여 주며, 기능 에너지 저장 장치로서의 응용을 확인한다. 또한, 도 20b와 같이 직렬로 연결된 3 개의 슈퍼 커패시터는 2.1V의 턴 온 전압으로 빨간색 LED를 켤 수 있다. 직렬로 연결된 3 개의 슈퍼 커패시터는 그림 S15에 표시된 것처럼 전압 창을 3 배로 늘렸다.

[0144] 회로 연결을 사용하면 시간 경과에 따라 직렬로 연결된 세 개의 슈퍼 커패시터의 방전 동작을 각각 원시(빨간색), 늘어난(노란색), 자가 치유(코발트 파란색) 및 자가 치유 후 늘어난(진한 파란색) 조건에 대해 비교한다.

[0145] 슈퍼 커패시터의 4 가지 조건 모두에서 LED는 유사한 방전 동작으로 ≈ 5 분 동안 켜진 상태를 유지하여 슈퍼 커패시터의 확장 및 자가 치유 기능을 확인했다. 도 16e는 도 16d에 표시된 순차 이분법, 자가 치유 및 스트레칭 과정에서 찍은 LED와 연결된 슈퍼 커패시터의 사진을 보여준다.

[0146] 또한, 도 16f와 같이 손가락에 부착된 슈퍼 커패시터를 사용하여 액정 디스플레이 (LCD) 시계를 작동했다. 손가락이 반복적으로 구부러지고 펴졌음에도 불구하고 LCD는 열화없이 10 분 이상 작동했는데, 이는 변형 가능한 슈퍼 커패시터 때문이다.

- [0147] 이러한 결과는 다양한 동적 변형 및 손상을 견디는 차세대 웨어러블 전자 장치를 위한 내구성 있는 에너지 저장 장치로서 슈퍼 커패시터의 높은 응용 가능성을 시사한다.
- [0148] 그러나 본 발명이 제작한 슈퍼 커패시터는 MWNT-COOH의 양이 제한된 고분자 복합체 표면에 MWCNT-COOH를 삽입하는 새로운 공정으로 인해 상대적으로 낮은 정전 용량을 보여준다. 1 mL 이상의 MWCNT-COOH 용액을 사용하면 고분자 복합체 중합 중 MWCNT-COOH의 분산 및 라디칼 개기제의 트랩에 의한 고분자 복합체의 열악한 경화와 같은 바람직하지 않은 현상이 발생한다. 따라서, 제한된 양의 MWCNT-COOH가 사용하는 것이 바람직하다. 다만, 더 많은 전극 재료와 의사 용량성 재료 (MWCNT-COOH 0.5 mL, MWCNT-COOH 1 mL 및 MWCNT-COOH 1 mL 및 MWCNT-COOH / MnOx 0.2 mL (1 mg))를 더 많이 포함하여 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있음을 입증했다.
- [0149] MWCNT-COOH / MnOx는 이전 연구에서 보고된 것과 동일한 조건에서 합성된다. 도 17은 전극 재료에 따른 전기 화학적 성능, 스트레칭 및 자가 치유 성능을 보여준다. MWCNT의 양이 2 배가되었을 때 정전 용량은 160 % 증가한 반면 MWCNT-COOH / MnOx를 추가하면 정전 용량이 200 % 이상 증가했다. 두 경우 모두 5 회의 자가 치유 사이클과 50 % 스트레칭 후에도 정전 용량을 90 % 유지하면서 우수한 스트레칭 및 자가 치유 성능이 관찰되었다.
- [0150] 한편, 도 17(a)는 스프레이 코팅된 MWCNT-COOH 및 MWCNT-COOH / MnOx 용액의 양이 다른 GCD 곡선이고, 도 17(b)는 스프레이 코팅된 MWCNT-COOH 및 MWCNT-COOH / MnOx 용액의 다른 양에 따른 면적 커패시턴스의 변화를 나타내고, 도 17(c)은 각각 반복되는 자가 치유 주기(위) 및 증가하는 변형(아래)으로 스프레이 코팅된 1mL MWCNT-COOH 용액의 정규화된 정전 용량(C / C0)의 변화를 나타내고, 도 17(d)은 각각 반복된 자가 치유 주기(위) 및 증가하는 변형(아래)으로 스프레이 코팅된 1mL MWCNT-COOH 및 0.2mL MWCNT-COOH / MnOx 용액의 정규화된 정전 용량 (C / C0)의 변화를 나타낸다.
- [0151] 상술한 바와 같이, 365nm UV 광선을 본 발명의 고분자 복합체에 조사하면 폴리머 네트워크의 파괴와 고분자 복합체의 분해를 통해 호스트-게스트 복합체의 분리가 유도된다. 도 18은 고분자 복합체와 슈퍼 커패시터의 광분해를 명확하게 보여준다. 바이알 위에 놓인 고분자 복합체의 2 시간 UV 광 조사 후, 고분자 복합체 흐름이 도 18a와 같이 관찰되었다.
- [0152] UV 조사 후 기계적 특성의 변화를 조사하기 위해 원시 및 UV 조사 고분자 복합체 모두에 대해 동적 기계적 분석을 수행했다. 진동 조건에서 응력 대 변형률의 비율인 동적 계수는 점탄성 재료의 속성이다. 저장 (G') 및 손실 (G'') 계수는 저장된 에너지와 열로 소산되는 에너지를 측정하며, 각각 탄성 부분과 점성 부분을 나타냅니다. 손실 계수가 저장 계수보다 크면 점성 성분이 우세하다.
- [0153] 도 18b에서 볼 수 있듯이 두 고분자 복합체는 낮은 변형 영역에서 탄성이 있으며 변형 스위치에서 G' > G''를 보여준다. 그러나, 원시 고분자 복합체는 최대 ≈ 36 % 변형까지 더 긴 선형 점탄성 영역(LVE)과 G' > G''에서 G' < G''로의 변화가 발생하는 ≈ 280 % 변형에서 겔 파괴 점을 가지고 있다. UV 조사된 고분자 복합체는 최대 ≈ 5 % 변형률까지 더 짧은 LVE와 ≈ 200 % 변형률에서 겔 파괴 점을 갖는다. LVE와 겔 파괴 단점의 차이에 따라 네트워크가 불안정한 UV 조사 고분자 복합체는 깨끗한 고분자 복합체보다 액체와 비슷하다 즉, UV 광선 조사는 고분자 복합체 네트워크를 약화시켜 고분자 복합체 네트워크를 약화 시켜 액체처럼 변형될 수 있다.
- [0154] 다음으로 UV 및 가시 광선 조사에 대한 고분자 복합체 흡광도 변화를 측정했다. 일반적으로 트랜스 형태로 존재하는 아조벤젠은 365nm 자외선에 노출되어 시스 형태로 이성질화 될 수 있다. 도 18c에서 흡광도 피크는 365nm에서 감소했지만 450nm에서 증가하는 것은 UV 조사 시간이 증가함에 따라 관찰되었다. 깨끗한 고분자 복합체에. 반면 365nm에서 흡광도 피크 강도는 증가한 반면 450nm에서는 UV 조사 고분자 복합체에 대한 가시 광선 조사 시간이 증가함에 따라 점진적으로 감소했다(도 18d). 이러한 관찰은 합성된 고분자 복합체에 포함된 아조벤젠 모이어티의 이성질화에 기인한다.
- [0155] 또한, 호스트-게스트 분리 및 상호 작용은 핵 오버 하우저 효과 분광법 (NOESY)을 사용하여 조사되었다. NOESY는 교차 이완에 참여하는 핵 스핀을 식별하고 교차 이완 속도를 측정하는 데 사용되는 2D 핵 자기 공명 (NMR) 분광법이다. 1H 쌍극자-쌍극자 커플 링이 교차 이완의 주요 수단을 제공하기 때문에 교차 이완을 겪는 스핀은 공간적으로 서로 가깝다.
- [0156] 따라서, NOESY 스펙트럼의 교차 피크는 어떤 양성 자가 공간에서 서로 가까이 있는지를 나타내므로 NOESY 2D-NMR 분광법을 사용하여 양성자의 공간 상관을 결정할 수 있다. 여기서 모든 측정은 용해된 α -CDP로 수행되었으며 고분자 복합체 합성에 사용되는 동일한 비율의 D2O의 Azo-AM. 원시 및 UV 조사 고분자 복합체에 대해 각각 도 18e에 표시된 것처럼 호스트-게스트 상호 작용의 존재 또는 부재는 교차 피크 (빨간색 상자로 표시)의 존재

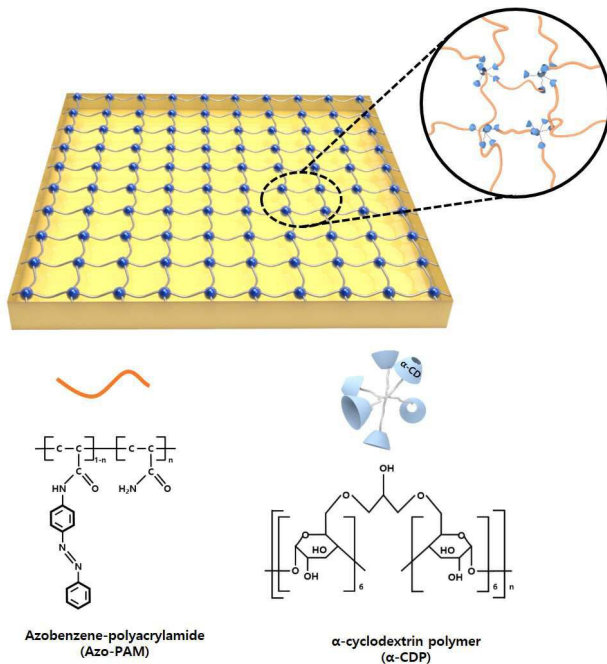
또는 부재에서 관찰 할 수 있다.

[0157] 이러한 교차 피크는 아조벤젠 모이어티와 α -시클로덱스트린 모이어티의 양성 자가 공간적으로 서로 가까울 때 관찰된다. UV 조사를 사용하면 호스트-게스트 상호 작용이 약해지고 분리가 지배적이다. 이러한 결과는 합성된 고분자 복합체의 트랜스-아조벤젠 모이어티가 UV 조사에 의해 시스 형태로 이성질화되고 숙주-게스트 분리가 순차적으로 발생하여 액체와 같은 고분자 복합체가 생성됨을 시사한다.

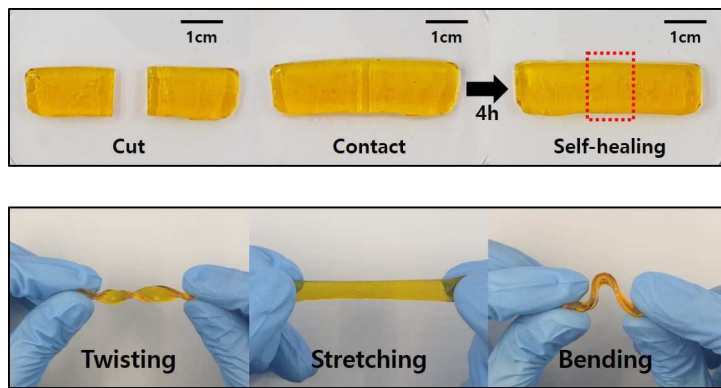
[0159] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

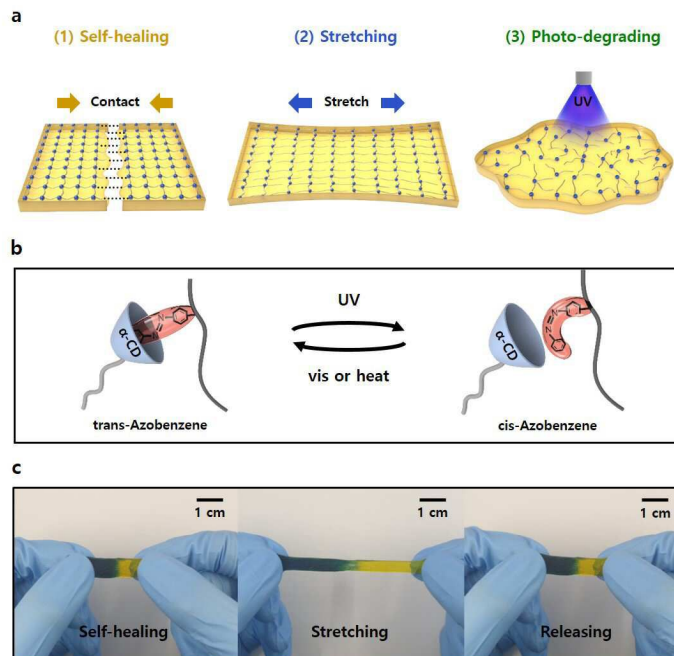
도면1



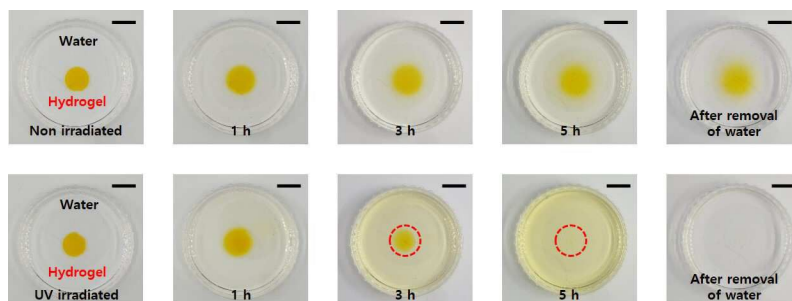
도면2



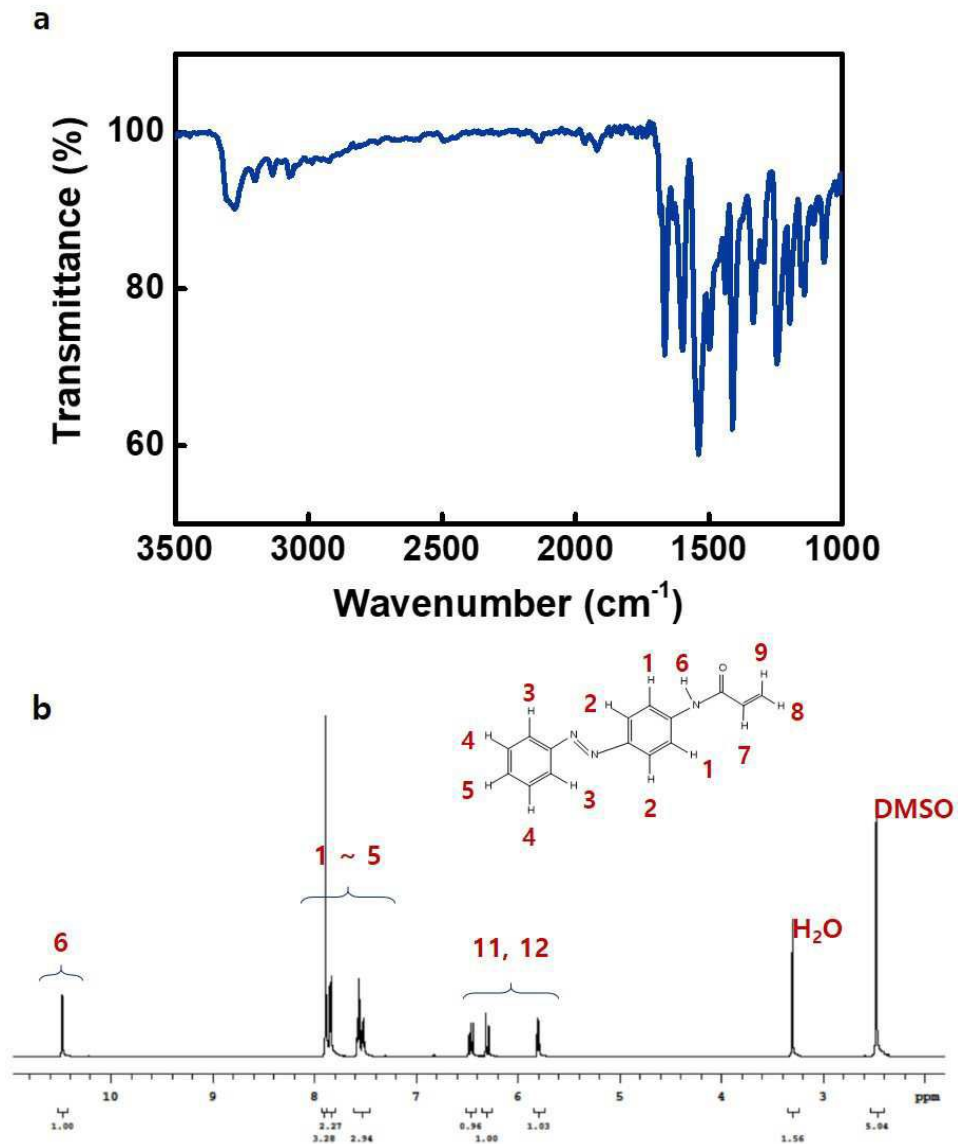
도면3



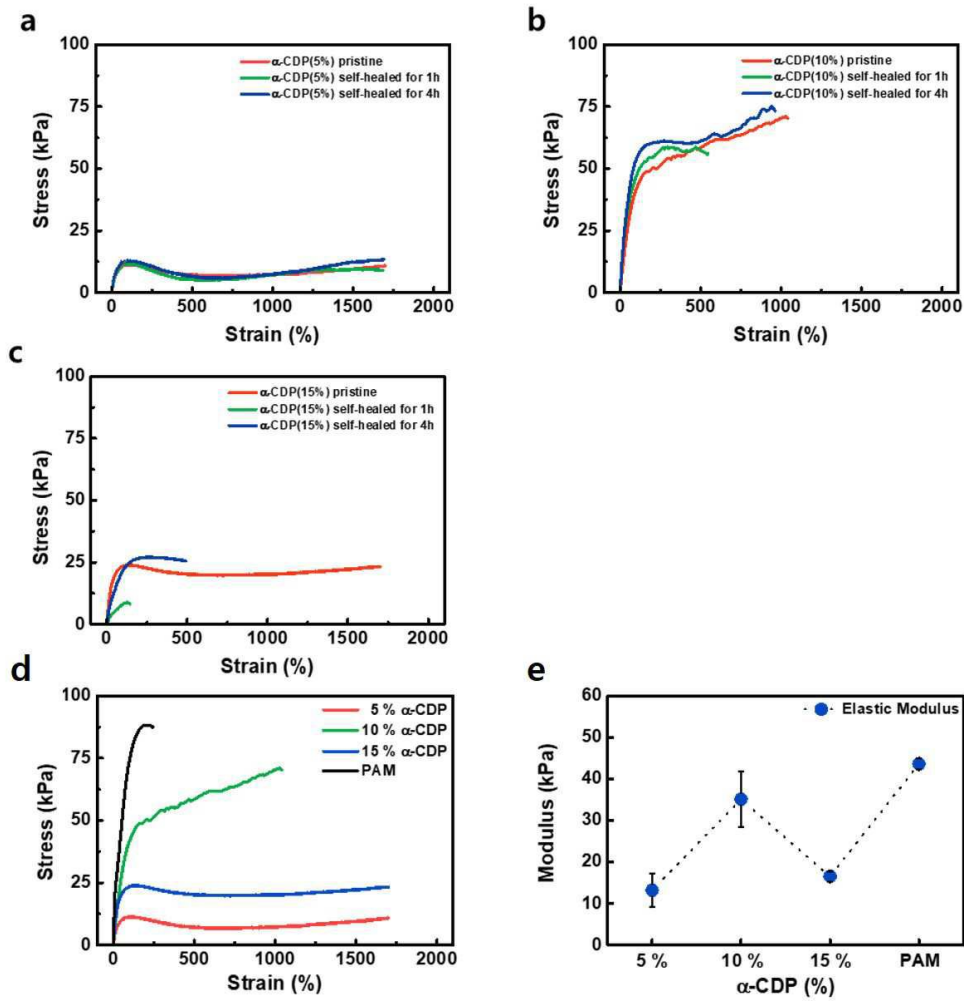
도면4



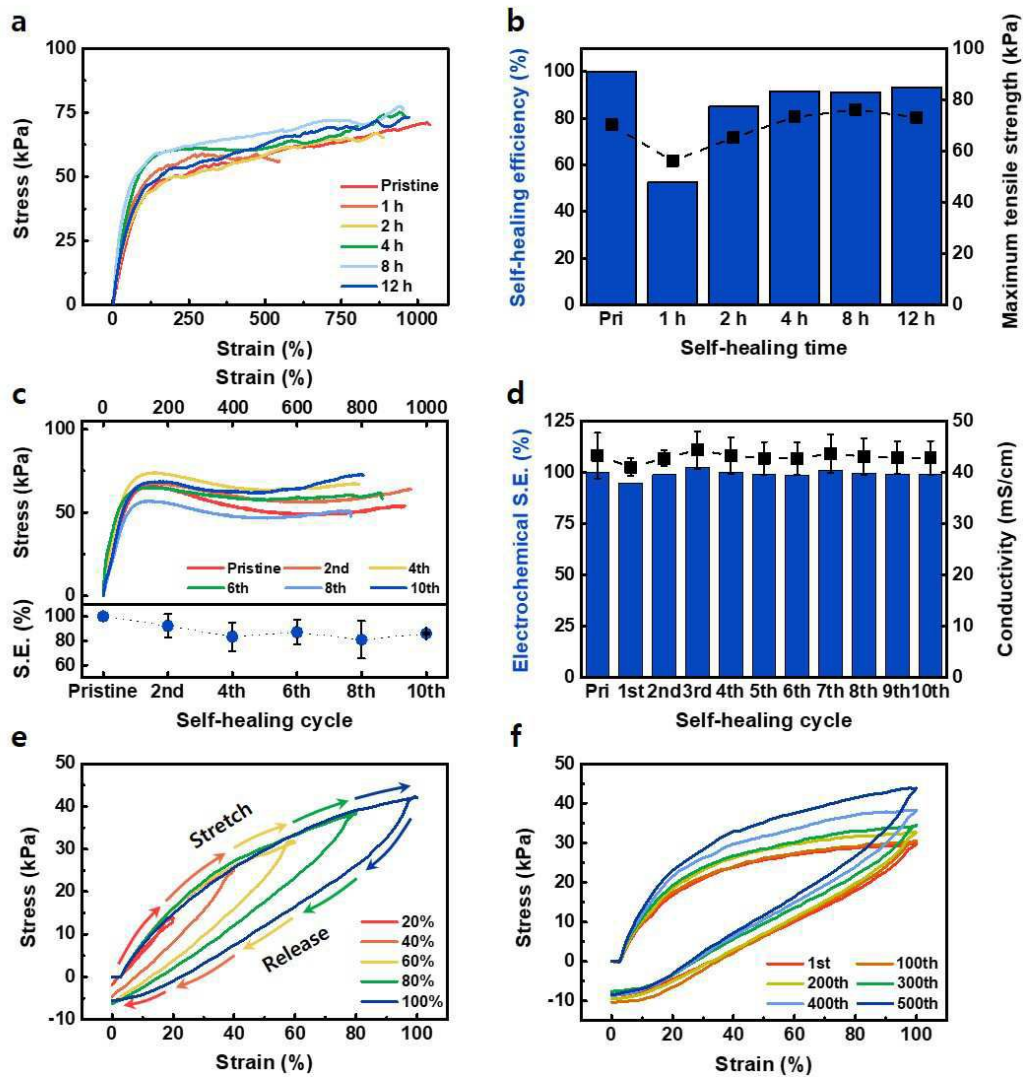
도면5



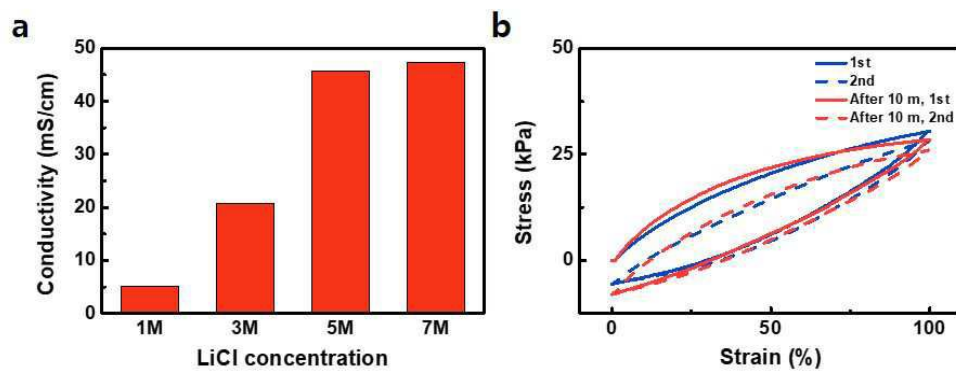
도면6



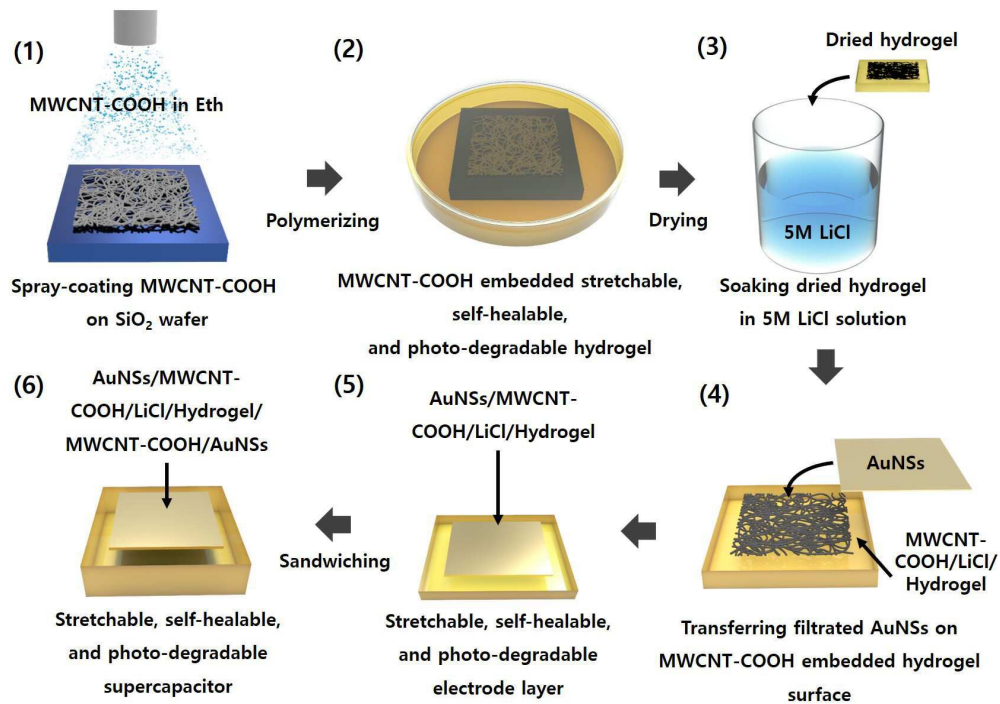
도면7



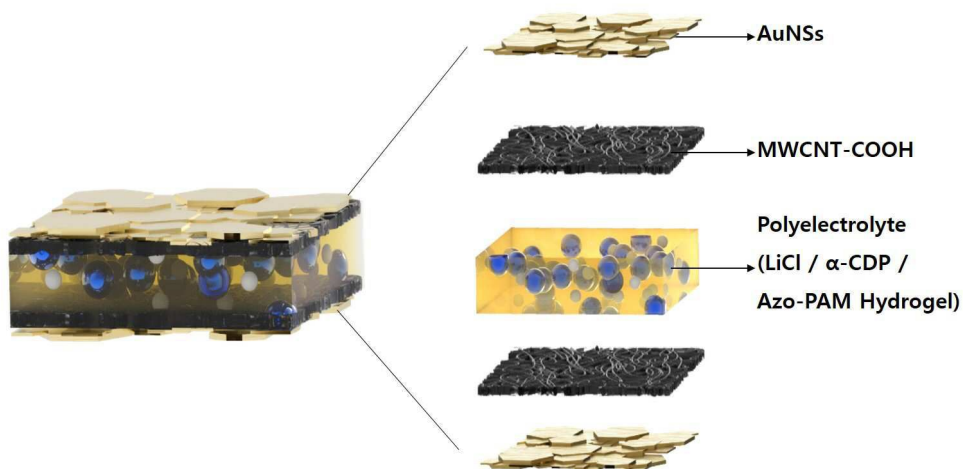
도면8



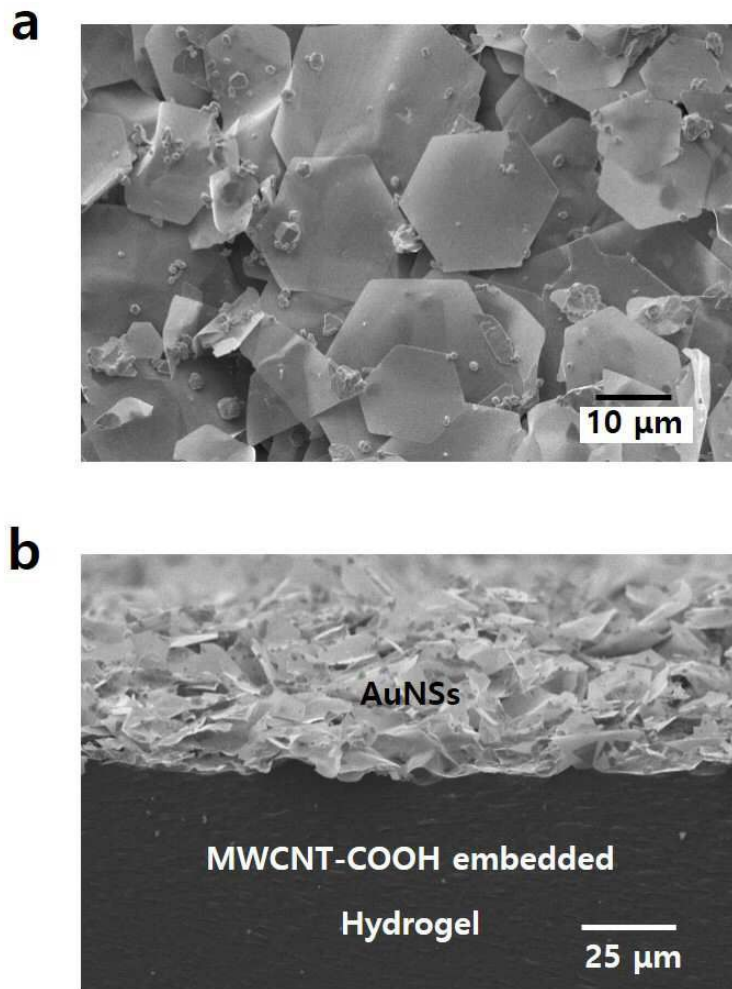
도면9



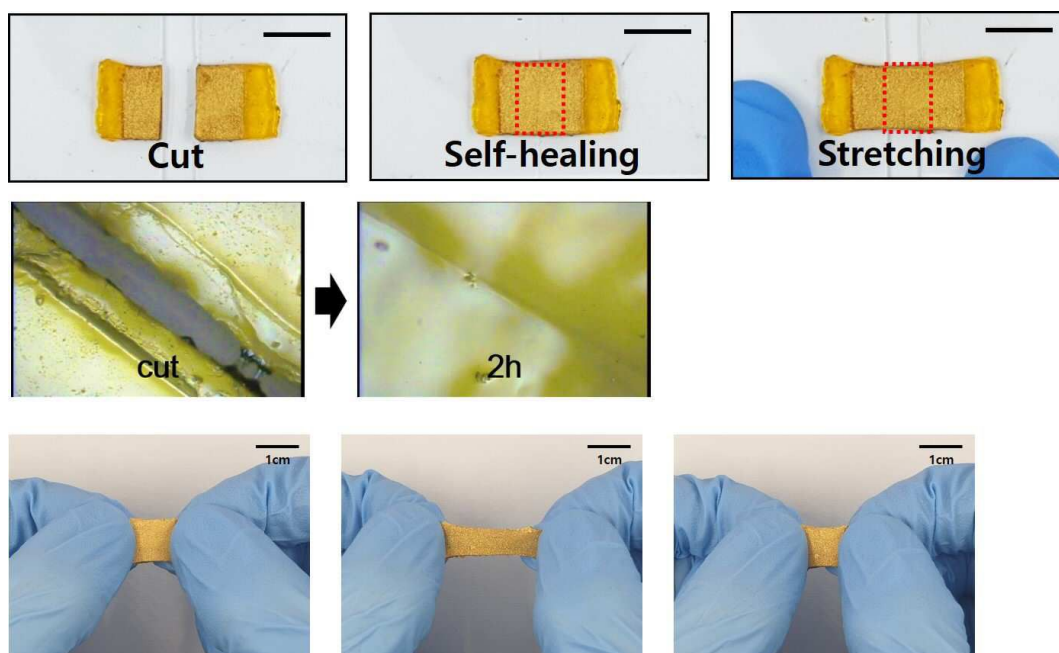
도면10



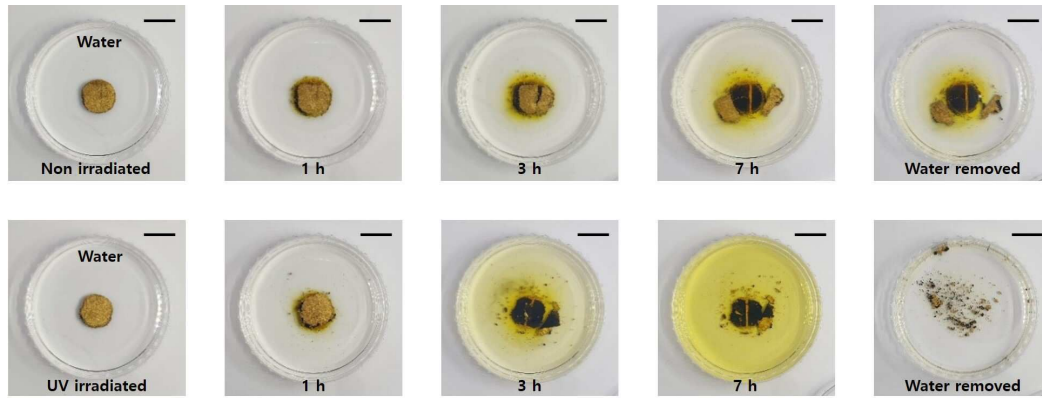
도면11



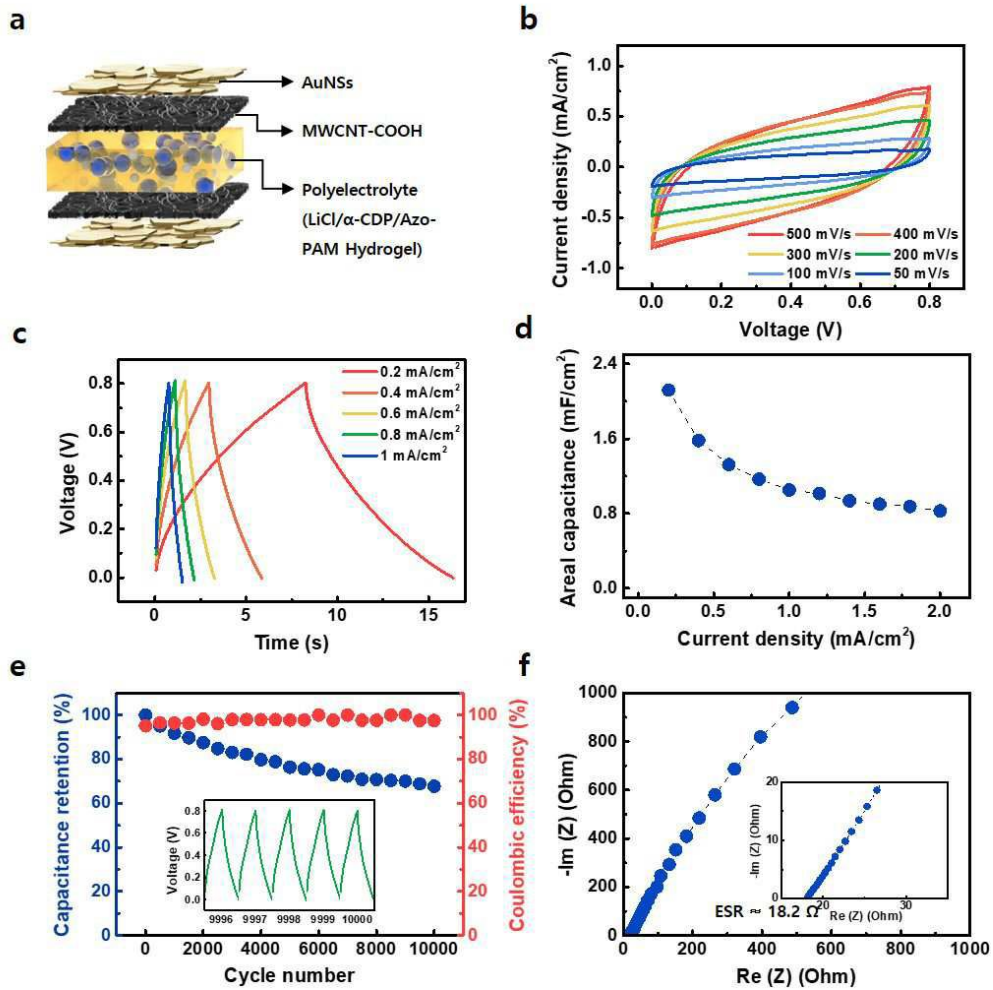
도면12



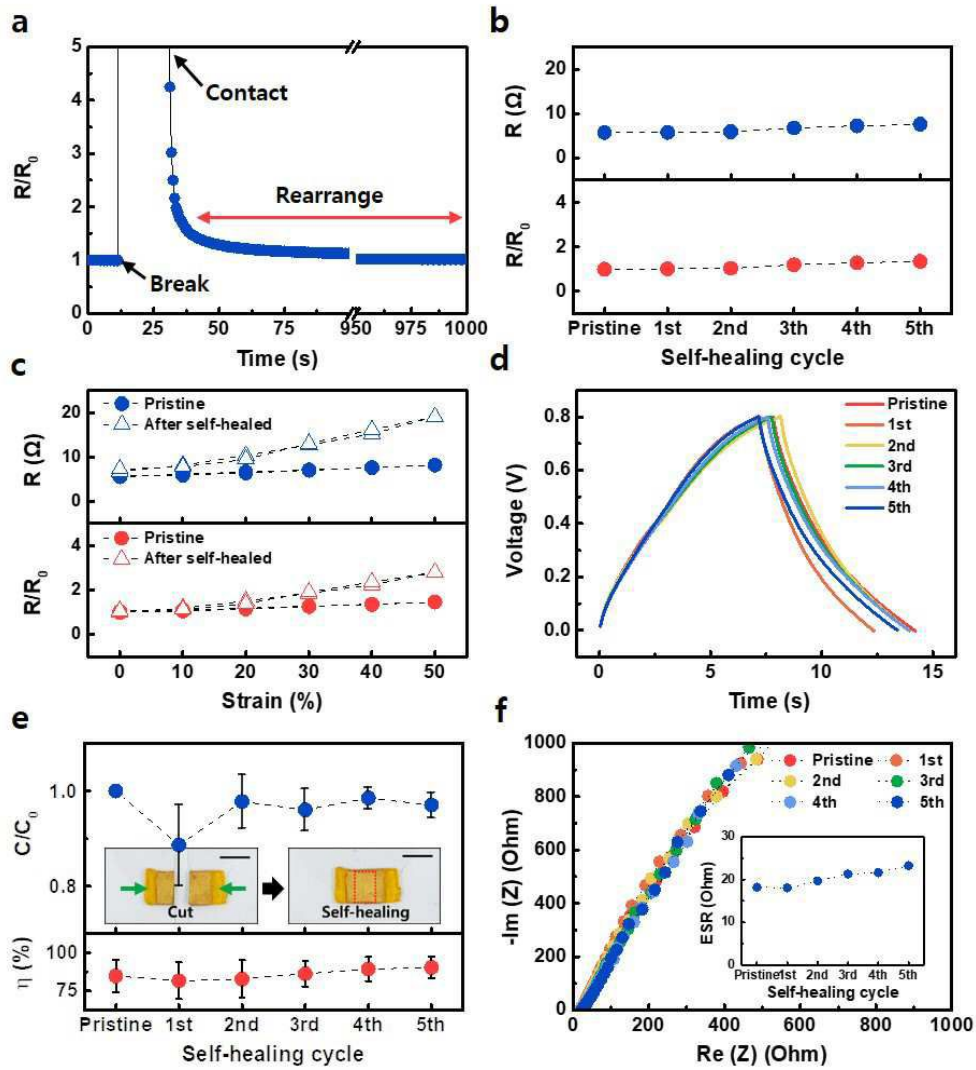
도면13



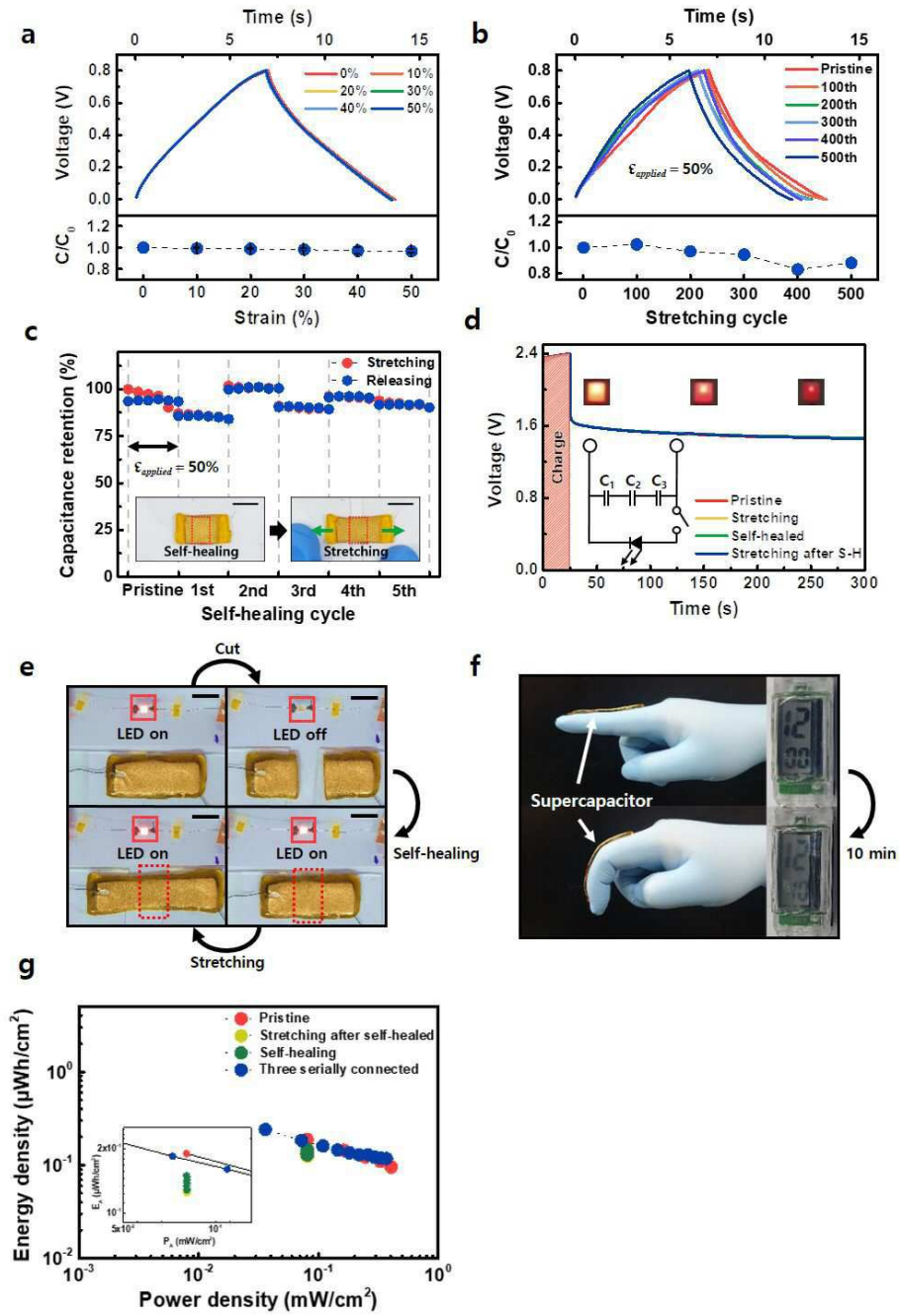
도면14



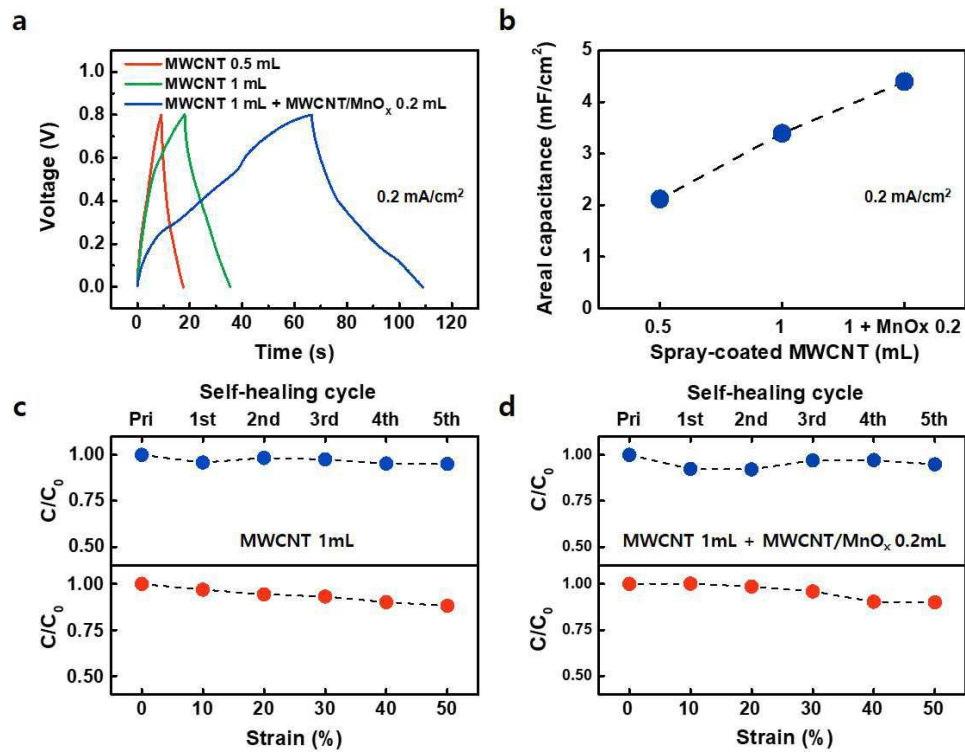
도면15



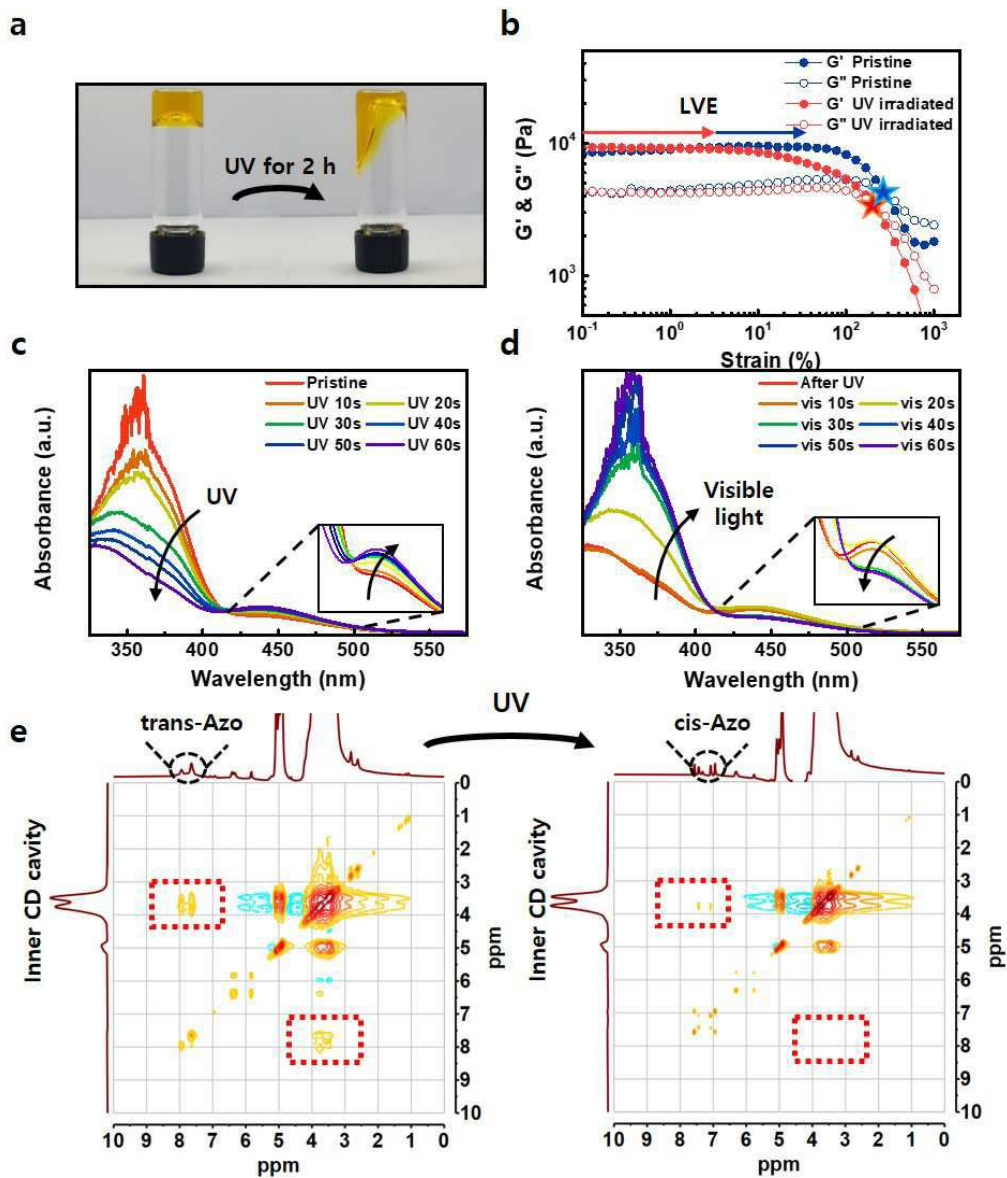
도면16



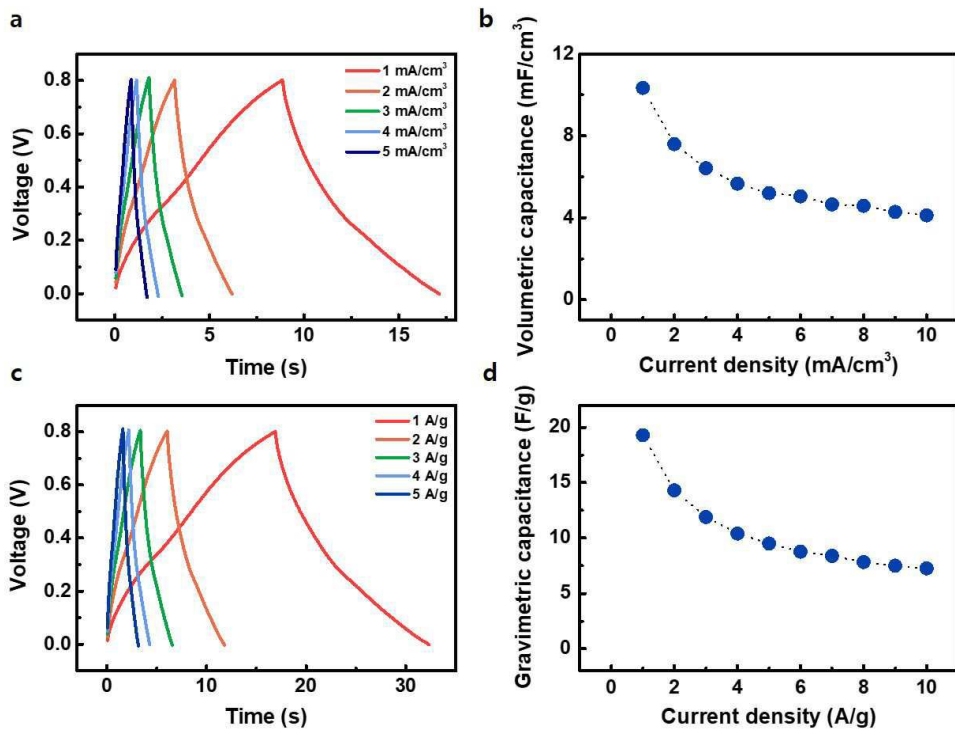
도면17



도면18



도면19



도면20

