(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067354
(43) 공개일자 2025년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 292/00 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01) *C08K 9/04* (2006.01)
H01G 11/36 (2013.01) *H01G 11/56* (2013.01)
(52) CPC특허분류
C08F 292/00 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0153389
(22) 출원일자 2023년11월08일
심사청구일자 2023년11월08일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
하정숙
서울특별시 강남구 언주로30길 21, A동 3102호
김지윤
충청북도 충주시 연수동산로 38, 201동 1203호
(74) 대리인
특허법인시공

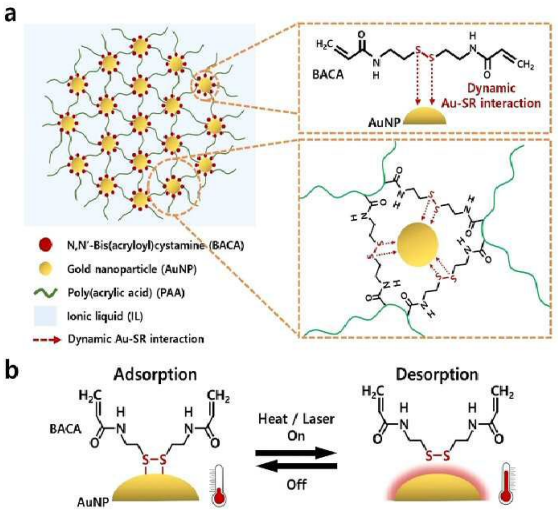
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **자가치유 특성 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔 및 이를 포함하는 전자 소자**

(57) 요 약

본 발명은 A) 금 나노입자 용액에 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA)를 용해 시켜, BACA가 코팅된 제1용액을 생성하는 단계; B) 상기 제1용액에 이온성 액체를 혼합하여 제2용액을 생성하는 단계; C) 용매에 용해시킨 과염소산리튬을 상기 제2용액에 혼합한 후, 상기 용매를 제거하는 단계; 및 D) 상기 C)단계를 거친 상기 제2용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 열개시제를 혼합하는 단계를 포함하는 자가치유 특성 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔 및 이를 포함하는 전자 소자를 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 3/075 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08K 5/20 (2013.01)
C08K 9/04 (2013.01)
H01G 11/36 (2013.01)
H01G 11/56 (2023.08)
Y02E 60/13 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711186153
과제번호 2022R1A4A1031687
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 자가복원 기능성 소재 기반 초내구성 유연 패치 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711188669
과제번호 2022R1A2C2092575
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 피부부착형 all-in-one 소자 적용을 위한 기능성 유연 수퍼커패시터 공정
기 여 율 1/2
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

A) 금 나노입자 용액에 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA)를 용해 시켜, BACA가 코팅된 제1용액을 생성하는 단계;

B) 상기 제1용액에 이온성 액체를 혼합하여 제2용액을 생성하는 단계;

C) 용매에 용해시킨 과염소산리튬을 상기 제2용액에 혼합한 후, 상기 용매를 제거하는 단계; 및

D) 상기 C)단계를 거친 상기 제2용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 열개시제를 혼합하는 단계를 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 과염소산리튬은 상기 이온성 액체 대비 0.3 내지 0.7 mol/L의 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 단량체는 상기 이온성 액체 대비 20 중량% 내지 30 중량% 범위로 첨가되고,

상기 가교제는 상기 아크릴계 단량체 대비 0.5 중량% 및 0.7 중량% 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열개시제는 상기 아크릴계 단량체에 대하여 2 중량% 내지 3 중량% 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법.

청구항 5

금 나노 입자;

상기 금 나노 입자와 동적 Au-티올레이트 결합을 이루는 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA); 및

상기 BACA와 수소 결합을 이루는 폴리아크릴산 사슬을 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔.

청구항 6

제5항에 있어서,

가교제 및 열개시제를 더 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔.

청구항 7

제6항에 있어서,

열 감응 또는 근적외선 감응에 의해 자가 치유되는

자가 치유 특성을 갖는 이온겔.

청구항 8

제7항에 있어서,

열 감응에 의한 자가 치유 속도 보다 근적외선 감응에 의한 자가 치유 속도가 더 빠른 자가 치유 특성을 갖는 이온겔.

청구항 9

제7항에 있어서,

절단된 Au-티올레이트 결합은 근적외선 감응에 의해 재활성화되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 포함하는 전자소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

수퍼커패시터 또는 인장 센서인 전자소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자가치유 특성 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔 및 이를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 웨어러블 전자 소자에 대한 관심이 높아짐에 따라 신체의 움직임과 같은 물리적 변형 하에서 물리적 안정성을 가지며 전기화학적 성능을 유지할 수 있는 유연 전자소자에 대한 발명이 주목받고 있다. 그러나 유연한 소재의 특성상 쉽게 손상될 수 있어, 전자 폐기물과 같은 환경 오염 문제가 대두되고 있다. 따라서 자가치유/공기 중 안정성/온도저항성과 같은 기능을 부가하여 소자의 내구성을 향상시킬 수 있도록 소자의 디자인과 구성 성분의 신중한 선택이 필요하다.

[0004] 웨어러블 소자들은 실제 일상생활에서 사용되는 동안 다양한 환경 변화 및 물리적 변형/손상에 노출될 수 있다. 따라서 공기 중에 노출된 상태에서도 안정적으로 성능을 발휘할 수 있도록 공기 중 안정성을 가지는 물질을 고려해야하며, 다양한 물리적 변형 및 손상에도 안정적이어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 자가치유 및 공기 중 안정성이 확보될 수 있고, 제작된 수퍼커패시터는 장시간 공기 중에 노출된 후에도 성능을 유지하였으며, 반복적인 자가치유 후에도 성능을 안정적으로 회복하였으며, 인장센서와 수직집적하여 제작된 단일소자로 신체의 구부림을 감지할 수 있다.

[0007] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예는 A) 금 나노입자 용액에 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA)를 용해 시켜, BACA가 코팅된 제1용액을 생성하는 단계; B) 상기 제1용액에 이온성 액체를 혼합하여 제2용액을 생성하는 단계; C) 용매에 용해시킨 과염소산리튬을 상기 제2용액에 혼합한 후, 상기 용매를 제거하는 단계; 및 D) 상기 C)단계를 거친 상기 제2용액에 아크릴계 단량체, 가교제 및 열개시제를 혼합하는 단계를 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법을 제공한다.

[0010] 상기 과염소산리튬은 상기 이온성 액체 대비 0.3 내지 0.7 mol/L의 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법을 제공한다.

[0011] 상기 아크릴계 단량체는 상기 이온성 액체 대비 20 중량% 내지 30 중량% 범위로 첨가되고,

[0012] 상기 가교제는 상기 아크릴계 단량체 대비 0.5 중량% 및 0.7 중량% 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법을 제공한다.

[0013] 상기 열개시제는 상기 아크릴계 단량체에 대하여 2 중량% 내지 3 중량% 범위로 첨가되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔 제조 방법을 제공한다.

[0014] 금 나노 입자; 상기 금 나노 입자와 동적 Au-티올레이트 결합을 이루는 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA); 및 상기 BACA와 수소 결합을 이루는 폴리아크릴산 사슬을 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 제공한다.

[0015] 가교제 및 열개시제를 더 포함하는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 제공한다.

[0016] 열 감응 또는 근적외선 감응에 의해 자가 치유되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 제공한다.

[0017] 열 감응에 의한 자가 치유 속도 보다 근적외선 감응에 의한 자가 치유 속도가 더 빠른 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 제공한다.

[0018] 절단된 Au-티올레이트 결합은 근적외선 감응에 의해 재활성화되는 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 제공한다.

[0019] 상술한 자가 치유 특성을 갖는 이온겔을 포함하는 전자소자를 제공한다.

[0020] 수퍼커패시터 또는 인장 센서인 전자소자를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 자가치유 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔 기반의 수퍼커패시터 및 인장 센서를 제작할 있고, 자가 치유 물질을 도입하여 소자의 수명을 연장시킬 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 자가 치유가 가능한 소재의 자가 치유 특성을 특정 자극을 통해 발현되도록 조절하여, 자기 치유의 특성을 선택적으로 제어하는 것이 가능한 자가치유 특성 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔 및 이를 포함하는 전자 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0024] 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

[0026] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이온겔의 구조와 자가치유 메커니즘을 개략적으로 나타낸 예시도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 전자 소자를 개략적으로 나타낸 예시도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 이온겔의 특성을 나타낸 것으로, (a)한 달 동안 주변 공기에 노출되기 전후의 전구체 용액과 이온겔의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고, (b) 이온겔의 TGA 곡선을 나타내고, (c) 합성된 AuNP의 TEM 이미지를 나타내고, (d) AuNP 및 AuNP@BACA의 UV-가시광선 스펙트럼을 나타낸다.

도 4는 도 3a의 국부 확대도이다.

도 5는 300-900 nm의 파장 범위에서 두께 600 μm의 합성된 이온겔의 투과율을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 이온겔의 특성을 나타낸 것으로, 808nm NIR 레이저 조사 하에서 AuNP@BACA가 있거나 없는 이온겔의 광열 이미지 및 온도를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 이온겔의 특성을 나타낸 것으로, (a) 영률(왼쪽) 및 파단 스트레인(오른쪽)을 나타내고, (b) 이온겔에서 BACA 농도가 0에서 1.5mg/mL까지 다양한 경우 파단 시 스트레인을 기반으로 한 자가 치유 효율을 나타내고, (c) 원시, 열 치유 및 광학 치유 이온겔의 스트레인-응력 곡선을 나타내고, (d) 스트레칭 및 자가 치유 성능을 보여주는 이온겔의 광학 이미지를 나타내고, 자가 치유 시간의 증가에 따른 이온겔의 자가 치유 효율(왼쪽)과 파손 스트레인(오른쪽) 및 (e) 열적 및 (f) 광학적 자가 치유 과정을 나타낸다.

도 8은 AA 단량체에 대해 0wt%에서 0.8wt% 범위의 다양한 양의 PEGDA를 사용하여 65℃오븐에서 반응 전후에 촬영한 IL 혼합물의 사진이고, 여기서, IL 혼합물은 IL, AA 단량체, APS 및 PEGDA로 구성된다.

도 9는 AuNP 용액의 함량이 증가함에 따라 합성된 이온겔의 광학 이미지를 나타내고, 여기서 부피 비율은 IL과 AuNP 용액 사이의 비율이다.

도 10은 BACA가 있는(w/) 및 없는(w/o) 원시 및 치유된 이온겔의 변형-응력 곡선을 나타낸다.

도 11은 1에서 1.5 mg/ml까지 다양한 농도의 BACA를 사용한, 이온성액체(IL)와 합성된 이온겔의 이온전도도를 나타낸다.

도 12는 자가 치유 시간에 따른 열 치유된 이온겔의 변형률-응력 곡선을 나타낸다.

도 13은 RT ~ 85 ℃의 온도 범위에서 시간에 따른 자가 치유 효율을 나타낸다.

도 14는 자가 치유 시간에 따른 광학적으로 치유된 이온겔의 변형률-응력 곡선을 나타낸다.

도 15는 자율적, 열적, 광학적 자가 치유의 3가지 다른 조건에서 자가 치유 성능을 비교한다. (a) 30분 동안 물리적 접촉 후 원래의(검은색), 자율적으로 치유된(빨간색), 열적으로 치유된(녹색) 및 광학적으로 치유된(파란색) 이온겔의 변형-응력 곡선. (b) 3가지 다른 조건에서 치유 효율의 비교.

도 16은 (a) 100% ~ 500% 범위의 변형률로 Loading-Unloading 테스트 중에 측정된 변형률-응력 곡선 및 (b) 500%의 고정 변형률에서 10회 반복 Load-Unloading 사이클에 대해 측정결과를 나타낸다.도 17은 본 발명의 실시예에 따른 이온겔의 특성을 나타낸 것으로, (a) 이온겔의 나이퀴스트 플롯을 나타내고, (b) 30일 동안 주변 공기에서 경과된 시간에 따른 이온겔의 ESR(Ω: 하단) 및 이온 전도도(σ: 상단)의 변화를 나타내고, (c) 자가 치유 과정 동안 시간의 함수로서 이온겔의 전류 변화를 나타내고, (d) 반복적인 열 자가 치유 주기 동안 이온겔 전해질의 ESR(Ω: 하단) 및 이온 전도도(σ: 상단)의 변화를 나타낸다.

도 18은 5 mV/s의 스캔 속도에서 측정된 IL(검은색) 및 ionogel(빨간색)의 선형 스위프 전압전류 곡선을 나타낸다.

도 19는 대기 중 시간 경과에 따른 이온겔(녹색)과 하이드로겔(파란색)의 무게 변화를 나타낸다.

도 20은 실온에서 60℃까지 다양한 온도에서 측정된 이온겔의 이온 전도도를 나타낸다.

도 21은 NIR 레이저에 의한 5회 자가 치유 주기 동안 이온겔 전해질의 ESR(Ω: 하단) 및 이온 전도도(σ: 상

단)의 변화를 나타낸다.

도 22는 본 발명의 실시예에 따른 이온겔을 전해질로, MWCNT-COOH를 전극으로, 흑연지를 집전체로 캡슐화 없이 사용하여 제작된 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 나타낸 것으로, (a) 0.8V ~ 2.0V 범위의 전압에서 50mV/s의 스캔 속도에 측정된 CV 곡선을 나타내고, (b) 10mV/s에서 300mV/s까지의 다양한 스캔 속도에서 측정된 CV 곡선을 나타내고, (c) 0.1 mA/cm^{2}에서 2.0mA/cm^{2}까지의 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선을 나타내고, (d) 0.1 mA/cm^{2}에서 2.0mA/cm^{2}까지 다양한 전류 밀도에서 취한 GCD 곡선으로부터 계산된 면적 정전용량을 나타내고, (e) 다른 자가 치유 슈퍼커패시터와 비교하여 제작된 슈퍼커패시터의 라곤 플롯을 나타내고, (f) 1.0 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 10,000회 반복 충전/방전 사이클 동안의 정전용량 유지(왼쪽) 및 쿨롱 효율(오른쪽)을 나타내고, 여기서, 삽입된 그림은 각각 1번째, 5,000번째 및 10,000번째 사이클의 GCD 곡선을 나타낸다.

도 23은 (a) 흑연 종이와 (b) MWCNT-COOH로 코팅된 흑연 종이의 SEM 이미지를 나타낸다.도 24는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 단면 SEM 이미지이고, 각 층은 이온겔 전해질(하단)과 전극(상단)을 나타낸다.

도 25는 다양한 전류 밀도에서 얻은 GCD 곡선으로부터 계산된 중량 정전 용량을 나타낸다.

도 26은 (a) 캡슐화 없이(W/O, 빨간색) 및 캡슐화 있음(W/, 검은색)으로 제작된 슈퍼커패시터의 면적 정전용량(왼쪽)과 쿨롱 효율(오른쪽)의 비교 결과를 나타내고, (b) 캡슐화가 없는(빨간색) 및 캡슐화된(검은색) 슈퍼커패시터의 주기 안정성을 나타낸다.

도 27은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 캡슐화 없이 제작하고 공기 안정성 및 건조 방지 특성을 나타낸 것으로, (a) 100mV/s의 스캔 속도에서 측정된 CV 곡선을 나타내고, (b) 0.5 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 30일 동안 주변 공기에서 경과 시간을 측정한 GCD 곡선을 나타내고, (c) 하이드로겔 및 이온겔 전해질을 사용하여 제조된 슈퍼커패시터의 정전 용량 유지율을 주변 공기에 노출된 시간과 비교하여 나타내고, (d) 실온에서 60℃까지의 온도에서 0.5 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 GCD 곡선을 나타내고, (e) RT(파란색) 및 60℃(빨간색)에서 각각 0.1 mA/cm^{2}에서 2.0 mA/cm^{2}까지 다양한 전류 밀도에서의 면적 정전용량을 나타내고, (f) 60℃에서 하이드로겔 및 이온겔 전해질을 사용하여 제작된 슈퍼커패시터의 정전용량 유지를 나타내고, 여기서, ※ 기호는 슈퍼커패시터의 충전 및 방전이 불가능함을 나타낸다.

도 28은 (a) 습도가 5% 미만인 건조한 환경에서 경과 시간에 따른 이온겔의 ESR(Ω: 하단) 및 이온 전도도(σ: 상단)의 변화를 나타내고, (b) 건조한 환경에서 시간에 따른 슈퍼커패시터의 커패시턴스 유지. 삽입된 그림은 경과 시간에 따라 측정된 GCD 곡선을 보여준다.

도 29는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 광학 이미지를 나타낸다.

도 30은 RT ~ 60℃의 온도 범위에서 이온겔의 나이퀴스트 플롯을 나타낸다.

도 31은 다양한 온도에서 슈퍼커패시터의 Ragone 플롯을 나타낸다.

도 32는 RT 및 60℃에서 측정된 슈퍼커패시터의 자체 방전 곡선을 나타낸다.

도 33은 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터를 캡슐화 없이 제작하고 공기 안정성 및 건조 방지 특성을 나타낸 것으로, RT에서 60℃까지의 온도 변화에 따른 가열 및 냉각의 3주기 동안 정전용량 유지를 나타내고,

도 34는 본 발명의 실시예에 따른 슈퍼커패시터의 특성을 나타낸 것으로, (a) 5회의 자가 치유 주기 동안 0.5mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 측정된 GCD 곡선을 나타내고, (b) 열 자가 치유 주기가 증가함에 따라 슈퍼커패시터의 정규화된 커패시턴스(C/C0: 상단) 및 쿨롱 효율(è: 하단)의 변화를 나타내고, 여기서, 삽입된 그림은 각각 양분된 슈퍼커패시터와 자가 치유된 슈퍼커패시터의 광학 이미지를 나태내고, (c) 자가 치유 전(실선)과 후(점선) 직렬(3s) 및 병렬(3p)로 연결된 3개의 슈퍼커패시터의 GCD 프로파일을 나타내고, (d) 굽힘 반경이 11.7㎜에서 4.7㎜로 다양하고 전류 밀도 1.0 mA/cm^{2}에서 해당 정규화된 커패시턴스(C/C0: 아래쪽)로 굽힘 하에서 측정된 GCD 곡선(상단)을 나타내고, (e) 굽힘 반경 6.1㎜에서 5,000회 반복 굽힘 주기 동안 정전 용량 유지를 나타내고, 여기서, 삽입된 그림은 구부러진 슈퍼커패시터(왼쪽)와 반복적인 굽힘 주기 동안 GCD 곡선(오른쪽)의 광학 이미지를 나타내고, (f) 원시(검은색), 구부러진(빨간색) 및 자가 치유(파란색) 슈퍼커패시터로 μ-LED를 구동 결과를 나타낸다.

도 35는 (a) 이온겔 전해질 상의 자가 치유 흑연 종이 집전체의 평면도 SEM 이미지를 나타내고, (b) 자가 치유 슈퍼커패시터의 단면 SEM 이미지를 나타낸다.

도 36은 (a) 자가 치유 과정 동안 시간의 함수로서 흑연 종이 집전체의 전류 변화를 나타내고, (b) 5회 자가 치유 주기 동안 흑연 종이 집전체의 전류-전압 곡선을 나타낸다.

도 37은 (a) 제작된 슈퍼커패시터의 등가 회로 모델. RS는 전해질 저항, CPEDL은 이중층의 비이상적 커패시턴스, RCT는 전하 이동 저항, RCC는 집전체 저항을 각각 모델링한다. (b) 반복적인 열 치유 주기 동안 슈퍼커패시터의 나이퀴스트 플롯을 나타낸다.

도 38은 자가 치유 주기가 증가하는 슈퍼커패시터의 Ragone 플롯을 나타낸다.

도 39는 5차 자가 치유 후 10,000회 반복 충전/방전 주기 동안 정전 용량 유지(왼쪽) 및 쿨롱 효율(오른쪽)를 나타낸다.

도 40은 굽힘 반경 6.1mm에서 굽힘의 물리적 변형 하에서 5000회 반복 충전/방전 주기 동안 정전 용량 유지(왼쪽) 및 쿨롱 효율(오른쪽)를 나타낸다.

도 41은 원시 슈퍼커패시터, 구부러진 슈퍼커패시터, 자가 치유 슈퍼커패시터로 구동되는 빨간색 LED의 작동 시간에 따른 광학 이미지를 나타낸다.

도 42는 본 발명의 실시예에 따른 이온겔 기반 스트레인 센서와 슈퍼커패시터와 이온겔 기반 스트레인 센서로 구성된 수직 통합 시스템의 전기화학적 성능을 나타내고, (a) 원래(빨간색), 열적으로(녹색) 및 광학적으로(파란색) 치유된 센서의 적용된 변형에 따른 상대 저항의 변화를 나타내고, (b) 0%에서 50% 범위의 스트레인 하에서 5000회 반복 신장 주기 동안 상대 저항의 변화를 나타내고, (c) 손목 굽힘 및 (d) 손가락 굽힘(30° 및 60°)에 따른 스트레인 센서의 상대 저항 변화를 나타내고, (e) 손목 굽힘 및 (f) 손가락 굽힘(각각 30° 및 60°)에 대해 수직으로 통합된 슈퍼커패시터가 있는 스트레인 센서의 전류 변화를 나타내고, 여기서, 삽입된 그림은 통합 시스템의 사진과 회로를 나타낸다.

도 43은 적용된 변형률이 점진적으로 증가하는 유연한 슈퍼커패시터와 변형률 센서로 구성된 제작된 수직 통합 장치의 광학 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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 안 된다. 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.

[0028] 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.

[0029] 본 발명에서는 친수성 이온성 액체를 사용하여 자가치유 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔을 합성하고, 이를 사용하여 수퍼커패시터 및 인장 센서를 제작하였다.

[0030] Graphite paper를 집전체로, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 전극으로, 이온겔을 전해질로 사용하여 제작된 수퍼커패시터는 구부림 변형 하에서 안정적으로 성능을 유지하였다. 또한, 소자의 손상 부위를 물리적으로 접촉시켰을 때 자가치유되며 성능을 회복하였으며, 별도의 인캡슐레이션 없이 장기간 공기 중에 노출되었을 때에도 안정적으로 성능을 유지하였다.

[0031] 또한, 본 발명에서 합성된 동일한 이온겔을 사용하여 인장 센서를 제작하였다. 제작된 인장 센서는 자가치유 후에도 성능을 유지하며, 손목과 손가락 구부림과 같은 반복적인 신체의 움직임을 감지하였다. 최종적으로 제작된 수퍼커패시터와 인장 센서를 수직 집적하여 단일 소자를 제작하였으며, 단일 소자를 피부에 부착한 상태에서 수퍼커패시터에 저장된 에너지를 사용하여 인장 센서를 구동하였다.

[0032] 본 발명에서는 이황화 결합을 포함하고 있는 N,N'-Bis(acryloyl)cystamine(BACA)를 금 나노입자에 코팅하여 화학적 가교제로 사용하였으며, Poly(acrylic acid) (PAA) 고분자 네트워크 내에 친수성 이온성 액체인 1-Ethyl-

3-methylimidazolium ethyl sulfate ([EMIM][EtSO4])를 도입하여 이온겔을 합성하였다. 합성된 이온겔은 PAA 고분자 사슬 사이의 수소 결합과 금 나노입자와 BACA 사이의 가역적인 Au-thiolate 결합을 복합적으로 사용하여 자가 치유된다. 특히, 가역적인 Au-thiolate 결합은 808 nm의 근적외선 레이저에 의해 빠르게 재형성되는 특성을 가지고 있다. 이에 의해 합성된 이온겔은 열 뿐만 아니라 빛에 의해서도 자가 치유가 개시됨을 확인하였다. 합성된 이온겔은 이온성 액체의 물성에 의해 열적 안정성, 고유한 이온전도도, 확장된 전압 범위를 가진다. 또한 물에 비해 낮은 증기압을 가져 상온에서 증발하지 않고 공기 중 안정성을 가짐을 확인하였다.

[0033] 또한, 본 발명에서는 합성된 이온겔을 인장 센서와 수퍼커패시터의 전해질로 사용하여 웨어러블 전자소자를 제작하였다. 유연 소재인 Graphite paper를 기판이자 집전체로 사용하였으며, 이에 다중벽 탄소나노튜브를 코팅하여 전극을 제작하였다. 본 발명에서 합성된 이온겔을 전해질로 사용하여 제작된 수퍼커패시터는 약 20.4 mF/cm^2의 초기 용량을 가지며, 다섯 번의 반복적인 자가 치유 사이클 후에도 전기화학적 성능의 변화가 없는 것을 확인하였다.

[0034] 또한, 별도의 인캡슐레이션 없이 30일 동안 공기 중에 노출된 후에도 초기 용량을 유지하는 공기 중 안정성을 보여주었다. 전극과 전해질의 유연성에 의해 제작된 수퍼커패시터는 구부림 변형에 전기화학적 성능이 변화 없는 것을 확인하였으며, 반복적인 변형에도 안정적인 것을 확인하였다.

[0035] 또한, 합성된 이온겔을 사용하여 제작된 인장 센서는 100%의 인장 범위 하에서 0.85의 민감도를 보였다. 자가치유된 후에도 성능의 변화가 없는 것을 확인하였으며, 피부에 부착한 후 손목과 손가락 구부림과 같은 바이오시그널을 안정적으로 감지함을 확인하였다. 동일한 이온겔을 기반으로 제작된 수퍼커패시터와 인장 센서를 수직 집적하여 단일 소자를 제작하였으며, 피부에 부착된 상태에서 수퍼커패시터에 저장된 에너지를 사용하여 바이오시그널을 안정적으로 감지하는 것을 확인하였다. 즉, 본 발명에서 합성된 이온겔이 인장 센서나 수퍼커패시터와 같은 다양한 웨어러블 전자 기기에 사용될 수 있다

[0036] 여기서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 장기간 공기 중에 노출된 후에도 전기화학적 성능의 변화 없이 안정적으로 구동하는 것으로, 이를 위하여 물 대신 낮은 증기압을 가진 이온성 액체를 도입하여 이온겔을 제작하는 것이다. 두 번째 기술적 과제는 물리적 손상 후에도 초기 성능을 유지하는 것으로, 이를 위해 자가치유기작을 도입하는 것이다. 세 번째 기술적 과제는 다양한 변형에 안정적인 것과 실제 피부에 부착하였을 때 변형에 대한 안정성을 확인하는 것이다.

[0037] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예서 따른 자가치유 특성 및 공기 중 안정성이 확보된 이온겔은 N, N'-비스(아크릴로일)시스타민이 코팅된 금 나노 입자(AuNP@BACAs)로 가교된 친수성 이온 액체, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨에틸황산염 및 폴리(아크릴산)을 기반으로 한다.

[0038] 합성된 이온겔의 자가 치유는 열 가열이나 근적외선(NIR) 레이저 광 조사에 의해 수소 결합 및 Au-티올레이트 상호작용의 재형성을 통해 촉발될 수 있다.

[0039] 여기서, NIR 레이저를 이용한 광학적 치유는 AuNP@BACA의 도입으로 활성화될 수 있으며 치유 속도는 열 가열보다 빠르다.

[0040] NIR 레이저 조사에 의해 N, N'-비스(아크릴로일)시스타민 코팅 금 나노입자 AuNP@BACAs)가 폴리머 네트워크에 도입되어 자가 치유 부위로 작용했다.

[0041] 이황화물 결합을 함유한 N, N'-비스(아크릴로일)시스타민(이하, BACA와 혼용되어 사용됨)는 동적 Au-thiolate(Au-SR) 상호작용의 형성에 의해 AuNP 표면에 코팅되었으며 가역적으로 분리되고, 808 nm 파장의 열 또는 NIR 레이저에 의해 개질되어 각각 열적 및 광학적 치유가 가능하다.

[0042] 또한, 가역적인 Au-SR 상호작용은 NIR 레이저에 의해 빠르게 재형성될 수 있다.

[0043] 따라서 AuNP@BACA는 광학적 치유 중에 신속한 자가 치유 모티프 역할을 하여 치유 속도를 가속화할 수 있다.

[0044] 웨어러블 전자소자에 실용화하기 위해서는 자가 치유 이온겔이 공기 안정성을 갖고 공기 중에서 장기간 사용 후에도 전기화학적 성능을 유지하며, 피부나 섬유에 부착된 상태에서도 쉽게 치유되는 것이 매우 바람직하다.

[0045] 본 발명은 폴리(아크릴산)(PAA) 네트워크에 친수성 IL, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸 설페이트([EMIM][EtSO4])를 도입하고, AuNP@BACA는 화학적 가교 결합제이자 자가 치유 부위로서, 공기 안정성과 광학적, 열적 자가치유 특성을 모두 나타낸다.

[0046] 합성된 이온겔은 최대 750%까지 신축성이 뛰어나며 PAA 폴리머 사슬 사이의 수소 결합과 AuNP@BACA의 동적 Au-

SR 상호 작용으로 인해 열이나 빛에 의해 유발되는 다중 반응 자가 치유 특성을 나타낸다.

[0047] 합성된 이온겔의 자가 치유는 808nm NIR 레이저 조사 시 특히 가속화될 수 있으며, 자가 치유 시간은 65 ℃에서 열 치유에 필요한 3시간에 비해 단 30분에 불과하다.

[0048] 또한, 합성된 이온겔은 친수성 IL로 인해 고유의 이온 전도성과 높은 공기 안정성을 갖는다.

[0049] 합성된 이온겔 전해질과 다중벽탄소나노튜브(MWCNT) 전극으로 구성된 유연한 슈퍼커패시터는 최대 2.0V의 넓은 전기화학적 창과 20.4mF · cm의 면적 정전용량을 나타냈다.

[0050] 또한, 동일한 위치에서 5번의 자가 치유 주기 후에도 정전 용량이 완전히 회복되어 뛰어난 자가 치유 성능을 나타낸다. 제작된 슈퍼커패시터의 자가 치유는 전극의 물리적 접촉과 이온겔 전해질의 자가 치유 특성으로 인해 발생한다.

[0051] 본 발명의 유연한 슈퍼커패시터는 5,000번의 반복 굽힘 주기 후에도 95.3%의 높은 정전용량 유지율을 보이는 유연성을 나타낸다.

[0052] 또한, 30일 동안 주변 공기 상태에서, 슈퍼커패시터는 캡슐화 없이 용량을 유지했다.

[0053] 또한 동일한 자가 복구 기능을 갖는 이온겔을 사용하여 자가치유 후에도 손목, 손가락 굽힘 등의 생체신호를 감지할 수 있는 게이지율 0.85의 스트레인 센서를 제작했다.

[0054] 또한, 자가치유형 이온겔을 이용해 제작한 슈퍼커패시터와 스트레인 센서로 구성된 수직집적형 소자는 외부 전원 공급 없이 슈퍼커패시터에 저장된 에너지를 이용해 생체신호를 성공적으로 감지할 수 있었다.

[0055] 즉, 본 발명의 이온겔을 이용하여, 피부 부착 센서 및 슈퍼커패시터와 같은 다양한 웨어러블 전자 장치에 적용할 수 있는 큰 잠재력을 가지고 있음을 보여준다.

[0057] [실험예]

[0058] 1. AuNP 코팅 BACA(AuNP@BACA) 준비

[0059] 먼저, 17mM 염화금 삼수화물($HAuCl_4 3H_2O$, Sigma Aldrich) 용액 0.74ml를 탈이온수 49.26ml에 첨가하여 2.5mM $HAuCl_4 3H_2O$ 용액을 얻었다. 그런 다음 1% 구연산나트륨(Alfa Aesar) 용액을 얻기 위해 구연산나트륨 17.5mg을 탈이온수 1.75ml에 첨가하여 금종자 용액을 합성하였다.

[0060] 준비된 2.5 mM $HAuCl_4 3H_2O$ 용액을 130℃ 에서 1시간 동안 교반하면서 가열하였다. 이어서 1% 시트르산나트륨 용액을 첨가하였다.

[0061] 혼합용액의 색깔이 포도주색으로 변하였다.

[0062] 1시간 동안 끓이고 교반한 후, 용액을 실온에서 냉각시키고 추가 실험에 직접 사용했다.

[0063] AuNP 제조를 위한 금 종자는 다음과 같이 성장되었다. 17 mM $HAuCl_4 3H_2O$ 용액 2.94 ml를 탈이온수 7.06 ml에 첨가하여 5 mM $HAuCl_4 3H_2O$ 용액을 얻었다. 2-메르캅토숙신산(Sigma Aldrich) 용액을 NaOH로 중화했다. 5mM $HAuCl_4 3H_2O$ 용액 0.8ml, 금 종자 용액 0.12ml 및 탈이온수 49.08ml를 함께 혼합하고 300 ℃ 에서 가열했다. 용액이 끓기 시작하면 2-메르캅토숙신산 용액을 첨가하였다. 혼합 용액을 6분 동안 가열하였다. 그런 다음 용액을 실온에서 냉각하여 AuNP를 얻었다.

[0064] AuNP@BACA를 얻기 위해 원하는 양의 N,N'-bis(acryloyl)cystamine(BACA, Tokyo Chemical Industry)을 AuNP 용액에 40분간 초음파 처리하여 용해시켰다.

[0065] AuNP@BACA 용액은 0에서 1.5 mg/ml까지 다양한 농도의 BACA로 제조되었다.

[0066] 준비된 AuNP@BACA 용액을 이온겔 합성에 사용하였다.

[0067] BACA의 양에 따라 달라지는 합성 이온겔의 자가치유성과 이온전도도를 고려하여 최적의 BACA 양은 1 mg/ml로 결정하였다.

[0069] 2. 자가 치유 이온겔의 준비

[0070] 이온겔을 합성하기 위해 제조된 AuNP@BACA 용액을 이온성 액체 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸설페이트([EMIM][EtSO4], Sigma Aldrich)에 동일한 부피비로 첨가하였다.

[0071] 용액을 초음파 처리 하에 20분 동안 혼합하였다.

[0072] 이온성 액체 대비 0.5 mol/L의 과염소산리튬(Sigma Aldrich)을 테트라히드로푸란(대중)에 용해시킨 후 10분간 목욕 초음파 처리하여 용액에 투입하였다.

[0073] 그런 다음 용액을 진공 챔버에서 1시간 동안 탈기하여 테트라히드로푸란을 제거했다.

[0074] 이 과정이 끝난 후 AuNP의 뭉침을 방지하기 위해 용액을 20분간 초음파로 분산시켰다.

[0075] 단량체(아크릴산, AA, Sigma Aldrich) 및 화학적 가교제(폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트, PEGDA, Sigma Aldrich)를 10분 동안 초음파 처리하여 용액에 도입했다.

[0076] AA 단량체의 함량은 이온성 액체 대비 25 중량%, PEGDA의 함량은 AA 단량체 대비 0.6 중량%로 하였다.

[0077] 그런 다음 열개시제(과황산암모늄, APS, Sigma Aldrich)를 용액에 도입하여 얼음 욕조에서 몇 분 동안 욕조 초음파 처리를 수행했다.

[0078] APS의 함량은 AA 단량체에 대하여 2.5 중량%이었다. 그런 다음 균질한 용액을 페트리 접시에 붓고 생성된 용액을 진공 오븐에서 65 ℃에서 3시간 동안, 오븐에서 65 ℃로 15시간 동안 반응시켰다.

[0079] 그 후, 이온겔을 실온에 1일 동안 방치하여, 시트 형태의 이온겔을 제작하였다.

[0081] 3. 분산된 MWCNT-COOH의 제조

[0082] 카르복실기(-COOH)를 갖는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 기능화하기 위해 500mg의 MWCNT를 30ml의 황산과 10ml의 질산 용액에 넣고 70 ℃에서 3시간 동안 환류시켰다.

[0083] 3시간 동안 교반한 후, 조악한 MWCNT-COOH를 탈이온수로 세척하고 셀룰로오스 에스테르 멤브레인 필터(공극 크기 0.2㎛, 직경 47mm)를 사용하여 진공 하에서 여과했다.

[0084] 여과 후 MWCNT-COOH를 탈이온수에 분산시키고 여과과정을 반복하였다.

[0085] 그런 다음 MWCNT-COOH를 다시 탈이온수에 분산시키고 셀룰로오스 멤브레인 튜브를 사용하여 한 달 동안 삼투를 통해 남은 산을 완전히 제거했다.

[0086] 마지막으로 MWCNT-COOHs 용액을 진공여과하고, 얻은 MWCNT-COOHs를 무수 에탄올(1 mg/ml)에 분산시켜 스프레이 코팅에 사용하였다.

[0088] 4. 자가 치유 가능하고 공기에 안정적이며 유연한 슈퍼커패시터 및 스트레인 센서 제작

[0089] 집전체로 흑연 종이, 전극 재료로 MWCNT-COOH, 전해질로 합성된 이온겔로 구성된 자가 치유 가능하고 공기에 안정적이며 유연한 슈퍼커패시터를 제작했다.

[0090] 에탄올에 희석한 MWCNT-COOH 2ml(1mg/ml)를 흑연 종이 위에 스프레이 코팅하여 전극을 만들었다.

[0091] 이어서, 제조된 이온겔의 양면에 2개의 전극을 부착하여 슈퍼커패시터를 조립하였다.

[0092] 또한, 합성된 이온겔의 양면을 전기적으로 연결하여 이온겔 기반의 스트레인 센서를 제작하였다.

[0094] 5. 슈퍼커패시터와 이온겔 기반 스트레인 센서를 이용한 수직 통합 시스템 제작

[0095] 첫째, 이온겔 기반 스트레인 센서는 두 개의 ECO/PDMS 엘라스토머 사이에 끼워져 상단이 구부러진 유연한 슈퍼커패시터와의 전기적 접촉을 방지한다.

[0096] 엘라스토머는 폴리디메틸실록산과 Ecoflex의 미경화 혼합물을 질량비 4:1로 페트리 접시에 붓고 65℃ 오븐에서

경화하여 제조되었다.

[0097] 그런 다음 스트레인 센서 상단에 프리벤트 슈퍼커패시터를 부착했다.

[0098] 마지막으로 수직통합 시스템은 하단 스트레인 센서와 상단의 사전 구부러진 슈퍼커패시터로 구성되었다.

[0100] [특성 평가]

[0101] 전구체 용액과 이온겔의 FT-IR 스펙트럼은 Thermo science NICOLET iS10(Perkin elmer Frontier ATR)을 사용하여 얻었다.

[0102] TGA 곡선은 열중량 분석기(SDT Q 600)를 사용하여 가열 속도 11 ℃ /min 에서 구했다.

[0103] AuNP의 표면 형태는 HRTEM(Tecnai 20)을 사용하여 얻어졌다. MWCNT-COOHs 전극의 표면 형태와 제작된 슈퍼커패시터의 단면 이미지는 SEM(Emcratfs CUBE 2)을 사용하여 획득하였다.

[0104] AuNP 및 AuNP@BACA의 UV-가시광선 스펙트럼은 UV-1800(Shimadzu)에 의해 얻어졌다.

[0105] 광열 이미지는 열 카메라(CompactXR, Seek Thermal, Inc., USA)를 사용하여 얻었다.

[0106] 광학적 치유 과정은 파장 808 nm의 근적외선 레이저(MDL-III-808, 808 nm 2 W Free Space Laser)를 사용하여 1.5 W 출력으로 수행되었다.

[0107] NIR 레이저는 실온에서 5mm X 5mm의 스폿 영역으로 5cm 거리에서 이온겔의 손상된 영역을 표적으로 삼았다.

[0108] 원시 및 치유된 이온겔의 변형-응력 곡선의 경우, 힘 센서(Mark-10 Series 7)와 모션 컨트롤러(SM4-0806-3S)는 맞춤형 LabVIEW 프로그램으로 작동되었다.

[0109] 이온겔과 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성은 전기화학 분석기(Ivium Technologies, Compact Stat)를 사용하여 얻었다.

[0110] 스트레인 센서의 전기화학적 특성화는 센서를 맞춤형 신장 스테이지에 장착하고 컴퓨터 소프트웨어(PMC-1HS, Autonics Corp., Korea)를 통해 위치를 제어함으로써 수행되었다.

[0111] 전기 신호는 프로브 스테이션(Agilent Technologies B1500A)으로 측정되었다.

[0112] 도 1은 합성된 이온겔의 구조와 자가치유 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이며, 합성된 이온겔로 제작된 유연한 슈퍼커패시터와 변형률 센서로 구성된 수직 집적 소자를 보여준다.

[0113] 도 1a에서 볼 수 있듯이 이온겔은 AuNP@BACAs에 의해 가교된 PAA 네트워크에 IL, [EMIM][EtSO4]를 포함하다. 본 발명에서는 이전에 보고된 하이드로겔의 한계를 극복하기 위해 이온겔 합성을 위해 물 대신 친수성 IL인 [EMIM][EtSO4]를 도입했다.

[0114] 물과 달리 증기압이 낮은 IL은 실온(RT)에서 증발하지 않는 건조 방지 특성을 가지고 있다.

[0115] 또한 친수성 IL은 물과의 혼화성으로 인해 특정 습도 임계값에서도 기공과 계면 구조를 유지할 수 있다.

[0116] 즉, 친수성 IL은 대기 중의 수분을 흡수하더라도 증발하지 않고 전기화학적 성능을 유지하다.

[0117] 이러한 친수성 IL로 인해 합성된 이온겔은 캡슐화 없이 공기 안정성을 보장할 수 있다.

[0118] 도 1a의 오른쪽 상단 구성표에 표시된 것처럼 이황화 결합을 포함하는 BACA 분자는 AuNP 표면에 코팅되어 동적 및 가역적 Au-SR 상호 작용을 형성하다.

[0119] 준비된 AuNP@BACA는 오른쪽 하단에 표시된 것처럼 AA 단량체의 라디칼 중합 중에 화학적 가교제 역할을 하다.

[0120] 이온겔의 자가 치유 특성은 PAA 폴리머 사슬 사이의 수소 결합 재형성과 AuNP@BACAs에서 형성된 동적 Au-SR 상호 작용에서 비롯된다.

[0121] 열이나 NIR 레이저와 같은 외부 자극에 따라 AuNP@BACAs 내의 Au-SR 결합의 가역적 재형성을 기반으로 하는 자가 치유 메커니즘이 도 1b에 나와 있다.

[0122] 열 가열 또는 NIR 레이저 조사 시 동적 Au-SR 결합을 포함하는 이온겔의 온도가 증가하다.

[0123] 외부 자극에 의한 온도 증가는 AuNP 표면의 동적 Au-SR 결합의 가역적 온/오프 전환을 유도하다. 그런 다음 손상된 부위 사이에서 가역적 Au-SR 결합이 재구성되어 이온겔이 자가 치유된다.

[0124] 특히, 합성된 이온겔의 뛰어난 자가 치유 능력은 근적외선 레이저 자극 하에서의 가역적 Au-SR 배위 화학에 기반을 두고 있다.

[0125] 본 발명에서 AuNP인 귀금속의 광열 특성은 금속-리간드 모티프를 효과적으로 해리하고 배위 결합을 신속하게 재구성하여 손상된 부위를 치유할 수 있다.

[0126] 즉, 합성된 이온겔은 가교된 AuNP@BACA로 인해 열과 808 nm NIR 레이저 모두에 의해 치유될 수 있다.

[0127] 도 2와 같이 합성된 단일 자가 치유 이온겔을 기반으로 자가 치유 유연한 슈퍼커패시터와 자가 치유 신축성 스트레인 센서로 구성된 통합 장치를 제작했다.

[0128] 본 발명의 슈퍼커패시터는 흑연 종이를 집전체로, MWCNT-COOH를 전극으로, 합성된 이온겔을 전해질로 사용하여 캡슐화 없이 제작되었다.

[0129] 제작된 슈퍼커패시터는 집전체로 사용되는 흑연 종이가 유연하지만 신축성이 없기 때문에 신축 변형 시 물리적 손상을 피할 수 없다.

[0130] 이에 따라 본 발명에서는 신장 변형 하에서 수직 통합 장치의 기계적 안정성을 달성하기 위해 종이 접기 구조를 설계했다.

[0131] 구부러진 아치 모양의 슈퍼커패시터는 두 개의 Eco/PDMS 엘라스토머 사이에 끼워진 스트레인 센서 위에 부착되었다.

[0132] 신축 변형을 적용하면 구부러진 슈퍼커패시터가 점차 늘어나며 굽힘 반경이 확대된다.

[0133] 종이접기 구조를 통해 제작된 통합 장치는 슈퍼커패시터에 저장된 에너지로 구동될 수 있으며 약 100% 변형에서도 물리적 손상 없이 생체 신호를 성공적으로 감지할 수 있다.

[0134] 도 3a과 도 4에 도시된 바와 같이, 이온겔의 성공적인 합성과 합성된 이온겔의 공기 안정성을 확인하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR) 스펙트럼을 얻었다.

[0135] 3,420cm^{-1}에서 관찰된 넓은 피크는 PAA의 카르복실산 O-H 스트레칭에 해당한다. 3,000cm^{-1}의 피크는 PAA의 C-H 신축과 IL의 이미다졸륨 고리의 C-H 진동에 해당한다.

[0136] 1720 cm^{-1}의 피크는 PAA의 카르복실산 그룹과 IL의 [EtSO4] 사이의 적당한 수소 결합에 할당된다.

[0137] 1650 cm^{-1}, 1570 cm^{-1} 및 1200 cm^{-1}의 피크는 각각 PAA의 C-O 스트레칭, IL의 C-C 스트레칭 및 IL의 CN 진동 스트레칭에 해당한다.

[0138] 1100 cm^{-1}의 피크는 IL의 C-O 진동 신장에 해당하고, 1010 cm^{-1}의 피크는 IL의 CO-SO_3 시스템의 대칭 신장에 기인하다.

[0139] IL의 C-O-SO 굽힘과 AA 단량체의 C--C 굽힘은 910 cm^{-1} 근처에서 관찰된다. 750 cm^{-1}의 피크는 IL의 CO-S 굽힘에 해당한다.

[0140] 위에서 언급한 모든 피크는 합성된 이온겔에서도 관찰된다.

[0141] 그러나 도 3a의 국부 확대인 도 4 에서 볼 수 있듯이 일부 특징적인 피크의 향상 또는 소멸이 관찰된다.

[0142] 전구체 용액에서 관찰된 C--C 굽힘 피크는 사라지고, C-C 결합에 해당하는 1170 cm^{-1} 부근의 피크가 뚜렷해지며, 이는 전구체 용액에서 중합에 의해 이온겔이 성공적으로 합성되었음을 확인시켜 준다.

[0143] 또한, PAA와 IL 사이의 수소 결합에 해당하는 피크의 높은 강도는 이온겔의 안정적인 합성을 확인시켜 준다.

[0144] 특정 캡슐화 없이는 한 달 동안 주변 공기에 노출된 후에도 FT-IR 스펙트럼에서 큰 변화가 관찰되지 않아 합성된 이온겔의 공기 안정성이 확인되었다.

[0145] 합성된 이온겔의 열적 특성은 도 3b와 같이 열중량 분석(TGA)으로 분석되었다.

[0146] 도 3b에서 이온겔의 4가지 주요 질량 감소가 명백했다. (1)로 표시된 100 ℃ 부근에서의 초기 중량 감소는 친수성 고분자인 PAA에 의해 흡수된 수분의 증발로 인한 것이다. 120 ℃ 이상의 두 번째 범위(2)는 IL의 음이온인 [EtSO4]의 분해에 해당한다. 세 번째 범위(3)는 275 ℃ 이상 및 300 ℃ 근처에서 각각 IL 양이온의 분해(EMIM)와 PAA 카르복실기의 탈수로 인한 것이다.

[0147] PAA의 남은 탄소 잔류물로 인한 최종 중량 손실은 450 ℃ 이상에서 나타난다.

[0148] 이온겔의 투과도는 도 5와 같이 UV-가시광선 분광계를 사용하여 측정되었다.

[0149] 600 μm 두께의 이온겔은 450 nm에서 약 90%의 높은 투명도를 나타냈으며 가시광선 영역에서도 완전히 투명했으며 이는 도 5의 이온겔 삽입 사진에서도 시각적으로 확인되었다.

[0150] AuNP@BACA는 열 치유에 비해 광학 방사선을 통한 자가 치유를 가속화하기 위해 화학적 가교제로 도입되었다.

[0151] 도 3c는 합성된 AuNP의 투과전자현미경(TEM) 이미지를 보여준다.

[0152] 직경이 약 10 nm인 구형 AuNP가 관찰되었다. 이황화 결합을 포함하는 BACA는 그림과 같이 동적 Au-SR 상호 작용을 사용하여 합성된 AuNP에 코팅된다.

[0153] UV-가시광선 분광법은 도 3d에 표시된 것처럼 AuNP가 BACA로 기능화되었음을 확인하다. 여기서 530nm의 흡수 피크는 BACA의 도입으로 적색 편이되었다.

[0154] 합성된 이온겔은 AuNP@BACA의 도입으로 인해 광열 반응을 나타낸다.

[0155] 도 6에 도시된 바와 같이, 1.5W 출력의 808 nm의 근적외선(NIR) 레이저를 이온겔에 조사하고 열화상 적외선 카메라로 시간에 따른 온도 변화를 감지하여 이온겔의 광열 반응을 확인하였다.

[0156] 이온겔에 근적외선 레이저를 조사했을 때, AuNP@BACAs가 없는 이온겔은 시간에 따른 온도 변화가 거의 나타나지 않았다.

[0157] 조사 30분 후에도 온도는 거의 실온에 유지되었다.

[0158] 반면, AuNP@BACAs를 첨가한 이온겔은 조사 후 1분 이내에 54 ℃ 까지 급격한 온도 상승을 보였으며, 10분 후에는 64 ℃ 에 도달하였다.

[0159] 이러한 온도 증가는 동적 Au-SR 상호 작용의 도입으로 인해 NIR 레이저 조사 하에서 광열 변환이 발생했음을 보여준다.

[0160] 광열 반응으로 인해 근적외선 레이저를 조사한 지점의 온도가 국부적으로 상승할 수 있으며 손상 부위 근처의 고분자 사슬이 확산된다. 이로써 유도된 자가 치유는 손상된 물리적, 화학적 상호작용의 재형성을 통해 발생하다.

[0161] 따라서 이러한 광열 반응은 이온겔의 광학적 자가 치유에 사용되었다.

[0162] 합성된 이온겔의 기계적 특성과 자가치유 특성을 도 7에 나타내었다.

[0163] 이온겔 합성을 위한 최적화는 다음과 같이 수행되었다.

[0164] 먼저, 대조군을 준비하기 위해 PEGDA만을 사용하여 겔화를 위한 실험 조건을 확립하였다.

[0165] PEGDA의 양은 AA 단량체의 양에 대하여 0 중량% ~0.8 중량%로 다양하였다. 한편, 도 8에서 볼 수 있듯이 겔화는 0.6wt%의 PEGDA 농도에서 시작되었다.

[0166] 그 후, 대조군의 PEGDA 양을 0.6 중량%로 설정하였고, 이때부터 겔화가 시작되었다.

[0167] 이후, 대조군을 이용하여 물리적 특성 비교를 통해 AuNP@BACAs의 역할을 확인하였다. 둘째, 이온겔에 첨가된 AuNP의 양이 최적화되었다. AuNP@BACA는 자가 치유 모티프와 가교제로 사용되었기 때문에 도 9에 표시된 것처럼 자가 치유 효율이 높다. IL과 AuNP 용액의 부피 비율이 1:1일 때까지는 AuNP의 응집이 없었다.

[0168] 그러나 이후 AuNP 용액의 추가 증가에 따라 응집이 관찰되었다.

[0169] AuNP의 응집은 전구체 용액의 균질성을 방해하고 이온겔의 물리적 특성에 영향을 미칠 수 있으므로, 이온겔 합성 시 동일한 부피 비율을 갖도록 AuNP 용액을 IL에 첨가했다.

[0170] 마지막으로, AuNP에 코팅된 BACA의 양은 0에서 1.5 mg/ml로 다양하게 변화되었으며, 최적화를 위해 생성된 이온

겔 특성을 조사했다.

[0171] 도 7a에 제시된 영률과 파단 변형률은 BACA가 증가함에 따라 전자가 1.23kPa에서 최대 5.03kPa로 증가했음을 나타낸다.

[0172] 동시에, BACA가 증가함에 따라 파단 변형률은 1716%에서 615%로 감소했다.

[0173] 이러한 결과는 폴리머 네트워크의 구조를 유지하는 화학적 가교제로서 BACA의 역할을 확인했다.

[0174] 도 7b와 같이 BACA의 양을 변화시켜 파손 변형률 측면에서 자가 치유 효율을 조사했다.

[0175] 한편, 자가치유 효율은 다음 [수학식1]에 의해 계산된다.

[0176] [수학식 1]

$$Self-healing\ efficiency\ (\%) = \frac{Strain\ at\ break\ of\ healed}{Strain\ at\ break\ of\ prisine} \times 100$$

[0177]

[0178] BACA가 없으면 65 ℃ 오븐에서 3시간 동안 가열한 후 자가 치유 효율은 약 11.8%에 불과했다. 거기에서 BACA의 양이 증가함에 따라 자가치유 효율이 꾸준히 증가하여 마침내 BACA 1 mg/ml에서 최대 96.0%에 도달했다.

[0179] 그런 다음 BACA를 추가로 증가시켜도 자가 치유 효율은 크게 변하지 않았다.

[0180] 자가치유 효율은 BACA 1.2와 1.5 mg/ml에서 각각 97.9%와 96.8%였다.

[0181] BACA가 증가함에 따라 자가 치유 효율이 증가하는 것은 폴리머 네트워크에서 자가 치유 모티프 역할을 하는 Au-SR 상호 작용 사이트의 밀도가 증가했기 때문이다.

[0182] 화학적 가교제 및 자가치유 부위 역할을 하는 AuNP@BACAs의 함량에 따라 모듈러스와 자가치유 효율이 달라지는 것을 확인했다.

[0183] AuNP@BACAs의 역할은 도 10에 표시된 것처럼 변형률-응력 곡선의 행을 통해 확인할 수도 있다. 본 발명에서는 자가치유 효율과 이온 전도도를 모두 고려하여 이온겔 합성을 위한 최적의 BACA 농도를 결정했다.

[0184] 도 11은 BACA를 1, 1.2, 1.5 mg/ml로 합성한 이온겔의 이온 전도도를 보여주며 높은 자가치유 효율을 나타낸다.

[0185] 합성된 이온겔은 IL에 비해 낮은 이온 전도도를 나타냈으며, BACA 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다.

[0186] 따라서 우리는 자가치유 효율과 이온 전도도를 모두 고려하여 이온겔 합성을 위한 최적의 BACA 농도를 1 mg/ml로 결정했다.

[0187] 합성된 이온겔의 기계적 성질은 변형-응력 분석을 통해 조사되었으며, 원래의 이온겔, 열 치유된 이온겔 및 광학적으로 치유된 이온겔에 대한 각각의 결과는 도 7c에 나와 있다.

[0188] 합성된 이온겔은 최대 750%의 높은 신축성, 3.93kPa의 영률, 16.6kPa의 파단 응력을 나타낸다.

[0189] 도 7d는 합성된 이온겔의 사진을 보여주며 자가 치유 및 스트레칭 과정을 나타낸다.

[0190] 열적 및 광학적 자가 치유 효율은 각각 도 7e와 7f에 나와 있다.

[0191] 자가 치유 시간이 증가함에 따라 열적 및 광학적 자가 치유 효율성이 지속적으로 증가했다. 열적 자가 치유는 측정된 시간 동안 65 ℃ 오븐에서 이등분된 이온겔을 물리적으로 접촉시켜 수행되었으며, 자가 치유 효율은 1시간 간격으로 측정되었다.

[0192] 도 12는 자가 치유 시간에 따른 열 치유된 이온겔의 변형률-응력 곡선을 보여준다. 자가 치유 효율은 1시간 동안 물리적 접촉 후 약 73.0%이며, 2시간 및 3시간 후에 각각 86.8% 및 99.3%로 증가했다. 열 치유 속도는 온도에 따라 달라지며 온도가 증가하면 가속화될 수 있다.

[0193] 시간에 따른 자가 치유 효율은 도 13에서 볼 수 있듯이 RT 25 ℃에서 85 ℃의 온도 범위에서 측정되었다.

[0194] 치유 온도를 높이면 열 치유율이 향상될 수 있음이 분명하게 나타났다.

[0195] 합성된 이온겔은 AuNP@BACA의 동적 Au-SR 상호 작용으로 인해 광열 특성을 갖기 때문에 이온겔의 자가 치유는

열뿐만 아니라 NIR 레이저 조사에 의해서도 유발될 수 있다.

[0196] 광학적 치유 과정은 808 nm NIR 레이저를 사용하여 수행되었으며 치유 효율은 10분 간격으로 측정되었다.

[0197] 도 14는 자가 치유 시간에 따른 광학적으로 치유된 이온겔의 변형률-응력 곡선을 보여준다.

[0198] 자가치유 효율은 10분, 20분 동안 물리적 접촉 후 각각 71.0%, 84.3%이다.

[0199] 자가치유 효율은 시간이 지남에 따라 지속적으로 증가하였고, 최종적으로 30분 후에는 101.8%의 높은 자가치유 효율에 도달하였다. 65 ℃의 열적 자가 치유와 광학적 자가 치유를 통해 99.0% 이상의 자가 치유 효율을 달성하는 데 필요한 자가 치유 시간은 각각 3시간과 30분이었다.

[0200] NIR 레이저에 의해 빠르게 재형성되는 Au-SR 결합을 도입함으로써 열적 치유뿐만 아니라 광학적 트리거링도 경험할 수 있었다.

[0201] NIR 레이저에 노출되면 자가 치유 시간이 크게 단축될 수 있다. 자가치유 조건에 따른 효율을 비교하여 특정 자극에 의해 자가치유가 가속화될 수 있음을 확인하였다. 물리적 접촉 후 자가 치유 과정은 실온, 65 ℃ 오븐 및 NIR 레이저 조사 하에서 각각 30분 동안 수행되었다.

[0202] 도 6에서 볼 수 있듯이, NIR 레이저를 조사하면 이온겔의 온도는 30분 후에 약 64 ℃까지 증가하다.

[0203] 따라서 본 발명에서는 동일한 온도이지만 서로 다른 자극에서 치유 속도를 결정하기 위해 65 ℃에서 측정된 광학적 자가 치유 효율과 열적 자가 치유 효율을 비교했다.

[0204] 치유 조건에 따른 변형률-응력 곡선과 계산된 자가 치유 효율이 각각 도 15에 나와 있다.

[0205] 실온과 65 ℃ 오븐에서 30분간 자가치유 효율은 각각 35.5%와 40.6%였다.

[0206] 반면, 근적외선 레이저 조사에 의한 자가치유 효율은 101.8%였다.

[0207] NIR 레이저를 사용하면 다른 열 트리거링 방법보다 훨씬 빠르게 높은 자가 치유 효율을 얻을 수 있었다.

[0208] 도 16a 및 도 16b 각각은 100%에서 500% 범위의 변형률을 갖는 Loading-Unloading 테스트 중 이온겔의 변형률-응력 곡선을 보여주고, 고정 변형률 500%에서 매 반복 주기마다 30분 후에 10회 반복 Load-Unloading 사이클에 대한 이온겔의 변형률-응력 곡선을 보여준다.

[0209] 도 16a에 도시된 바와 같이, 연신 후 해제하는 동안 응력이 감소하는 히스테리시스 효과가 분명했다.

[0210] 이러한 현상은 Loading 과정에서 수소결합의 파괴와 화학적 가교점의 파열로 인한 탄성감소에 기인할 수 있다.

[0211] 도 16b에 도시된 바와 같이, 같이 고정 변형률 500%에서 매 반복 주기마다 30분 후에 10회 반복 Load-Unloading 테스트를 수행했다.

[0212] 로딩-언로딩 주기의 횟수에 따라 응력 값이 감소했는데, 이는 물리적 변형 및 에너지 소산 중에 분자 간 및 분자 내 상호 작용이 파열됨을 나타낸다.

[0213] 합성된 이온겔의 전기화학적 특성은 도 17에 나타내었다.

[0214] 합성된 이온겔은 폴리머 네트워크에 포함된 IL, [EMIM][EtSO4]로 인해 고유한 이온 전도도를 나타낸다.

[0215] 합성된 이온겔 전해질의 이온전도도(σ)는 다음 수학식2에 의해 계산될 수 있다. 여기서, R, A 및 d는 각각 이온겔 전해질의 벌크 저항, 이온겔 전해질의 유효 면적 및 두 전극 사이의 거리를 나타낸다.

[0216] [수학식 2]

$$\sigma = \frac{d}{R \times A}$$

[0217]

[0219] 이온겔 전해질은 두 개의 금 전극 사이에 개재된다.

[0220] 유효 면적은 1.0cm^2이고 두 전극 사이의 거리는 600㎛이다. 이온겔의 벌크 저항은 도 17a에 표시된 대로 1.0MHz ~ 0.1Hz의 주파수 영역에서 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)으로 측정되었다.

[0221] 이온겔의 벌크 저항은 31.4 Ω이었고, 계산된 이온 전도도는 1.91 mS/cm이었다.

[0222] 도 18에 표시된 것처럼 이온겔의 전기 화학적 안정성 창을 확인하기 위해 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 측정을 수행했다.

[0223] 두 개의 대칭형 금 전극으로 구성된 셀에서 5 mVs ≥ 1의 스캔 속도로 ≥ 3.0 V에서 3.0 V까지 측정되었다.

[0224] IL 또는 이온겔 전해질에서는 2.0V에서 2.0V까지 큰 누설 전류가 관찰되지 않았다.

[0225] 이는 이온겔 전해질이 0V ~ 2.0V에서 작동하는 슈퍼커패시터에 사용될 수 있음을 의미한다.

[0226] 도 17b는 30일 동안 주변 공기에 노출되었을 때 등가 직렬 저항(ESR)과 이온 전도도의 변화를 보여준다.

[0227] 합성된 이온겔의 평균 이온 전도도는 2.25 ± 0.36 mS/cm 였으며, 이는 대기 중에서 30일 후에도 유지되었다.

[0228] 하이드로겔은 상온에서 물의 증발로 인해 대기 중에서 불안정하지만, 합성된 이온겔은 낮은 증기압을 갖는 IL로 인해 공기 안정성을 보장한다.

[0229] 도 19는 시간에 따른 이온겔과 하이드로겔의 중량 변화를 보여주며, 이는 이온겔의 건조 방지 특성을 나타낸다.

[0230] 하이드로겔의 경우 불과 5일 만에 물이 빠르게 증발하고 무게도 급격하게 감소했다.

[0231] 대조적으로, IL, [EMIM][EtSO4]가 공기 중으로 증발하지 않았기 때문에 30일 동안 주변 공기에 노출된 후에도 이온겔에서는 중량 감소가 관찰되지 않았다.

[0232] 그러나 IL의 친수성으로 인해 이온겔은 공기 중 수분을 흡수했다.

[0233] 결과적으로, 공기 중에서 30일 후에 약 6.8%의 중량 증가가 관찰되었으나 이는 이온겔의 성능에 큰 영향을 미치지 않았다.

[0234] 하이드로겔은 일반적으로 고온에서 물의 증발로 인해 이온 전도성을 잃으나, 대조적으로, 이온겔의 이온 전도도는 IL의 건조 방지 특성으로 인해 고온에서도 유지될 수 있다. 도 20은 RT에서 60 ℃로 온도 변화에 따라 측정된 이온 전도도를 보여준다.

[0235] 온도가 증가함에 따라 이온 이동도의 증가로 인해 이온전도도도 증가하여 60 ℃에서 7.48 mS/cm 에 도달하였다.

[0236] 합성된 이온겔은 도 17c에서 볼 수 있듯이 자가 치유 후에도 전도성을 유지한다.

[0237] 이온겔을 이등분하면 전류는 급격히 0으로 감소했지만 도 17c에 표시된 것처럼 물리적 접촉 시 즉시 증가했다.

[0238] 처음에는 물리적 접촉 시 가해지는 압력으로 인해 향상된 전류가 최고조에 달했다.

[0239] 그러나 이온겔의 재배열로 인해 시간이 지남에 따라 점차 원래의 값으로 감소하였다.

[0240] 도 17d는 반복적인 열 자가 치유 주기 동안 ESR 값과 이온 전도도의 변화를 보여준다.

[0241] 그래프에 나타난 바와 같이, 1차 및 5차 자가치유 사이클 이후의 이온전도도는 각각 1.50 mS/cm 및 1.34 mS/cm 이었다.

[0242] 반복적인 자가 치유 주기로 인해 접촉 저항의 증가로 인해 이온 전도도가 점차 감소했다.

[0243] 도 21은 NIR 레이저에 의한 반복적인 자가 치유 주기 동안 이온겔의 ESR 값과 이온 전도도의 변화를 보여준다.

[0244] 합성된 이온겔은 자가치유 방법에 관계없이 반복적인 자가치유 주기를 통해 적절한 이온 전도도를 유지하였다. 합성된 이온겔은 대기에 노출되거나 자가치유된 후 이온전도도가 감소함에도 불구하고 적절한 이온전도도를 유지하여 전자소자에 전해질이나 센서로 활용될 수 있는 가능성을 확인시켜 주었다.

[0245] 도 22는 캡슐화 없이 흑연 종이 집전체, MWCNT-COOH 전극, 합성된 이온겔 전해질을 사용하여 제작된 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 보여준다.

[0246] 전극의 SEM 이미지와 제작된 슈퍼커패시터의 단면이 각각 도 23과 도 24에 나와 있다.

[0247] 50mV/s의 스캔 속도에서 측정된 순환 전압전류법(CV) 곡선은 도 22a에 표시된 것처럼 제작된 슈퍼커패시터가 0.8V ~ 2.0V 범위의 전압 범위에서 안정적으로 작동할 수 있음을 보여준다.

[0248] 10 mV/s ~ 300 mV/s의 스캔 속도에서 측정된 CV 곡선은 도 22b와 같이 더 높은 스캔 속도에서 더 큰 영역을 갖는 거의 직사각형 모양을 나타낸다. 또한, 도 22c와 같이 전류밀도 0.1mA/cm^2 에서 2.0mA/cm^2 까지의 전류밀도에서 정전류 충방전(GCD) 곡선을 측정하였다.

[0249] 제작된 슈퍼커패시터의 면적 정전용량(CA)은 [수학식 3]을 사용하여 GCD 곡선으로부터 계산되었다.

[0250] [수학식 3]

[0251] $$C_A = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times A}$$

[0252] 여기서 I, Δt, ΔV, A는 각각 전류, 방전 시간, 동작 전압, 셀 활성 영역에 해당한다.

[0253] 도 22d는 서로 다른 전류 밀도에서 계산된 면적 정전용량(CA)을 보여준다.

[0254] 최대 면적 정전용량은 전류밀도 0.1mA/cm^2에서 20.4mF/cm^2이지만, 전류밀도가 증가함에 따라 감소한다.

[0255] QCM(Quartz Crystal Microbalance) 분석을 통해 계산된 실제 전극 질량은 약 1.6mg이며, 슈퍼커패시터의 계산된 중량 용량은 도 25에 나와 있다.

[0256] 제작된 슈퍼커패시터의 면적 에너지 밀도(EA)와 면적 전력 밀도(PA)는 도 22e의 Ragone 플롯에 표시된 대로 [수학식 4]를 사용하여 계산되었다.

[0257] [수학식 4]

[0258] $$E_A = \frac{C_A \times \Delta V^2}{7200}$$

$$P_A = \frac{E_A \times 3600}{\Delta t}$$

[0259] 우리의 슈퍼커패시터는 전력밀도 0.1mW/cm^2에서 에너지밀도 12.1μWh/cm^2, 에너지밀도 5.91μWh/cm^2에서 전력밀도 2.45mW/cm^2로 최근 보고된 자가 치유 슈퍼커패시터와 비슷한 수준이다.

[0260] [표 1]은 유사 커패시터 전극을 갖춘 이전에 보고된 자가 치유 슈퍼커패시터와 우리 슈퍼커패시터의 성능 비교를 보여준다.

표 1

[0261]

Materials		Capacitance (mF cm^{-2})	Voltage window	Max energy density (μWh cm^{-2})	Max power density (mW cm^{-2})	Capacitance retention (after healing cycles)	Air-stability	Temperature tolerance	ref
Electrolyte	Electrode								
PVA/H3PO4 gel electrolyte	PH-MWNT active layer-coated PU/CB electrode	47	0-1	5.8	610	94 (5)	N/A	N/A	[1]
PVA/H2SO4 Hydrogel	Mxene-Graphene	34.6	0-0.6	2.18	0.18	81.7 (5)	N/A	N/A	[2]
PVA/H2SO4 Hydrogel	MnO2/CNT/PCL /SMPU composite	27.33	0-0.8	2.43	0.08	93 (1)	N/A	N/A	[3]
P(NaSS)/P(VBIm-Cl)/PVA hydrogel	PANI/nw-WO2.72 /AuNPs	61	0-0.8	5.42	1.11	97.7 (9)	N/A	N/A	[4]
Self-healable ionogel	MWCNT	20.4	2.0	12.1	2.45	100.3% (5 cycles)	96.6% after 30days	123.0% at 60℃	This work

[0262] 탄소 기반 전극만을 사용하기 때문에 당사 슈퍼커패시터의 정전용량은 다른 슈퍼커패시터보다 우수하지 않다.

[0263] 그러나 우리의 슈퍼커패시터는 이온겔 전해질을 사용하여 최대 2.0V의 넓은 전압 창과 높은 에너지 밀도를 나타냈다.

[0264] 보다 발전된 응용을 위해서는 의사 용량성 물질을 추가하는 등 용량을 개선하기 위한 추가 발명이 이루어져야 한다.

[0265] 도 22f는 주변 공기에 캡슐화하지 않은 채 전류 밀도 1.0 mA/cm² 에서 10,000회 반복 충전/방전 주기 동안 면적 정전용량의 변화를 나타낸다.

[0266] 쿨롱 효율은 사이클 전반에 걸쳐 열화 없이 거의 일정하게 유지되었으며, 용량 유지율은 10,000회 충방전 사이클 이후 초기 용량의 약 87.0%를 나타냈다.

[0267] 전류밀도 1.0 mA/cm² 에서 측정된 1번째, 5000번째 및 10,000번째 GCD 곡선은 도 22f의 삽입된 이미지와 같이 이상적인 대칭 삼각형 모양을 나타낸다.

[0268] 도 26는 Ecoflex를 사용하여 캡슐화하지 않은 상태와 캡슐화한 상태로 제작된 슈퍼커패시터의 커패시턴스와 사이클 안정성을 보여준다.

[0269] 도 26a에서 볼 수 있듯이, 캡슐화 된 슈퍼커패시터의 면적 정전 용량은 0.1 mA/cm² 의 전류 밀도에서 20.8 mF/cm² 였으며 이는 캡슐화되지 않은 것과 비슷한다.

[0270] 도 26b는 캡슐화 유무에 관계없이 슈퍼커패시터의 사이클 안정성을 보여준다.

[0271] 전류밀도 1.0 mA/cm² 에서 5000회 충방전을 반복한 후, 캡슐화되지 않은 슈퍼커패시터와 캡슐화되지 않은 슈퍼커패시터의 정전용량 유지율은 각각 89.3%와 86.0%로 거의 차이가 없음을 나타낸다.

[0272] 제작된 슈퍼커패시터는 캡슐화 상태와 상관없이 비슷한 주기 안정성을 보여 캡슐화 없이도 슈퍼커패시터가 주변 공기에서 안정적으로 작동할 수 있음을 확인했다.

[0273] 제작된 슈퍼커패시터는 도 27과 같이 합성된 이온겔의 본질적인 특성으로 인해 캡슐화 없이 대기 또는 고온에서 안정적으로 작동할 수 있다.

[0274] 도 27a와 b는 각각 100 mV/s의 스캔 속도에서 측정된 CV 곡선과 0.5 mA/cm^{2}의 전류 밀도에서 대기 중 경과 시간에 따른 GCD 곡선을 보여준다.

[0275] 주변 공기에서 30일 동안 CV 또는 GCD 곡선의 모양에 큰 변화가 관찰되지 않았다.

[0276] 면적 정전용량은 도 8b의 GCD 곡선으로부터 계산되었으며, 여기서 C0와 C는 각각 주변 공기에 노출되기 전과 후의 정전용량을 나타낸다.

[0277] 하이드로겔과 이온겔 전해질을 이용하여 제작한 슈퍼커패시터의 공기 중 경과시간에 따른 정전용량 변화를 도 8c에 나타내었다.

[0278] 하이드로겔 전해질을 포함하는 슈퍼커패시터의 용량 유지율은 5일과 10일 후에 각각 68.2%와 52.7%였다.

[0279] 15일이 지나면 물의 증발로 인해 슈퍼커패시터는 더 이상 충전/방전이 불가능해졌다.

[0280] 반면, 이온겔 전해질을 적용한 슈퍼커패시터는 5일과 10일 후에 각각 93.1%와 94.2%의 정전용량 유지율을 보였다.

[0281] 또한, 30일 후에도 수용 가능한 오차 범위 내에서 96.6%의 정전용량 유지율을 나타내어 장기간 공기에 노출된 후에도 안정적인 작동을 확인했으며, 이는 하이드로젤 전해질을 사용한 슈퍼커패시터의 성능과 대조된다.

[0282] 그래프에 나타난 바와 같이, 아이온겔 전해질을 사용한 슈퍼커패시터의 정전용량 유지율은 대기 조건에서 15일 및 20일 후 원래 값보다 높았다.

[0283] 이러한 거동은 실내 습도의 변화로 인한 커패시턴스의 변동과 "(친수성) IL의 영향"을 포함하여 두 가지 가능한 이유로 설명될 수 있다.

[0284] 첫째, 슈퍼커패시터의 성능을 측정하는 실험실의 습도가 항상 일정하게 유지되지 않았다.

[0285] 그러면 실험실의 습도 변화로 인해 허용 가능한 오류 범위 내에서 정전용량의 변동이 발생할 수 있다.

[0286] 도 19에서 볼 수 있듯이 공기 중 시간에 따른 수분 흡수로 인한 중량 변화에서도 유사한 변동이 관찰되었다. 둘째, 이러한 행동은 'water-in-(친수성) IL 전략'에 기인할 수도 있다.

[0287] 친수성 IL은 주변 공기로부터 적절한 수분을 흡수하여 높은 점도로 인해 낮은 전도도를 향상시킬 수 있으며, 이로 인해 이온 전달이 향상되어 커패시턴스가 증가하고 주변 공기에서 슈퍼커패시터 사용에 대한 제약이 완화된다. .

[0288] 습도가 5% 미만인 건조한 환경에서 시간에 따른 이온겔의 이온전도도 변화와 제작된 슈퍼커패시터의 정전용량 변화를 그림 S20과 같이 측정하였다.

[0289] 도 28a에 나타난 바와 같이, 이온겔의 이온전도도는 15일과 30일 후에 각각 2.09 mS/cm 및 2.38 mS/cm 이었다.

[0290] 이온겔 전해질을 이용하여 제작한 슈퍼커패시터는 15일 후와 30일 후 각각 113.0%, 109.8%의 정전용량 유지율을 보여 허용 오차 범위 내에서 나타났다.

[0291] 이는 도 28b에서 볼 수 있듯이 이온겔의 건조 방지 특성으로 인해 건조한 환경에서 슈퍼커패시터가 장기간에 걸쳐 지속적으로 작동함을 의미한다.

[0292] 실제로 RT에서 사용하도록 설계된 슈퍼커패시터는 공기 온도 변화 또는 장치의 자체 가열로 인한 온도 변화에 노출될 수 있다.

[0293] 웨어러블 기기 등 소비자 가전에 적용되는 에너지 저장 장치에 요구되는 온도 내성은 ≥ 20 ℃ ~ 60 ℃ 사이로 간주된다.

[0294] 본 발명에서는 IL을 도입하여 RT보다 높은 온도 범위에서 작동 가능성을 확인하고 RT ~ 60 ℃ 온도 범위에서 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 측정했다.

[0295] 도 29는 핫 플레이트 위의 슈퍼커패시터 사진을 보여준다.

[0296] 도 27d는 RT에서 60 ℃까지의 온도 범위에서 전류 밀도 0.5mA/cm^2에서의 GCD 곡선을 보여준다.

[0297] 온도가 실온에서 60 ℃로 증가함에 따라 GCD 곡선의 형태에는 큰 변화가 없었고 충방전 시간은 증가하였다.

[0298] 또한 도 30에서 볼 수 있듯이 ESR 값은 온도가 증가함에 따라 감소했다.

[0299] ESR 값은 각각 RT에서 37.3Ω, 40 ℃에서 24.7Ω, 50 ℃에서 22.4Ω, 60 ℃에서 21.7Ω이었다.

[0300] 전류밀도에 따른 면적 정전용량의 변화는 도 8e와 같이 실온 및 60 ℃에서 정되었다.

[0301] 전류밀도가 증가함에 따라 면적 정전용량은 RT와 60 ℃ 모두에서 감소하여 RT와 60 ℃에서 각각 20.9mF/cm^2 및 25.7mF/cm^2의 최대 면적 정전용량을 나타낸다.

[0302] 이는 제작된 슈퍼커패시터가 실온에 비해 60 ℃에서 123.0%의 정전용량 유지율로 고온에서 안정적으로 작동할 수 있음을 의미한다.

[0303] 다양한 온도에서의 Ragone 플롯이 도 31에 나와 있다.

[0304] 도 32에 표시된 것처럼 자체 방전 곡선도 RT 및 60 ℃에서 150분 동안 측정되었다.

[0305] 온도가 증가함에 따라 이온겔 전해질의 점도가 감소하고 이온 전도도가 증가하여 누설 전류가 커지고 자체 방전 속도가 빨라졌다.

[0306] 고온에서 하이드로겔과 이온겔 전해질의 증발 수준을 비교하기 위해 도 8f와 같이 60 ℃에서 24시간 동안 정전용량 변화를 측정했다.

[0307] 하이드로겔 기반 슈퍼커패시터는 60 ℃에서 9시간 후 10.3%의 정전용량 유지율을 보였으며, 10시간 후에는 정상적으로 충전 또는 방전될 수 없었다.

[0308] 이와 대조적으로, 이온겔 기반 슈퍼커패시터는 이온겔의 건조 방지 특성으로 인해 60 ℃에서 장기간 작동할 수 있다. 고온에서 이온겔 전해질을 포함하는 슈퍼커패시터의 정전용량은 처음에는 증가하다가 점차 감소했다.

[0309] 정전용량 유지율은 1시간, 9시간, 24시간 후에 각각 153.2%, 106.2%, 88.5%였다.

[0310] 이는 제작된 슈퍼커패시터가 고온에 장기간 노출된 후에도 여전히 작동함을 확인했다.

[0311] 도 33는 고온에 반복적으로 노출된 후 RT에서 정전용량이 회복되는지 확인하기 위해 가열 및 냉각의 반복 주기에 따른 정전용량의 변화를 나타낸다.

[0312] 하나의 전체 사이클은 RT에서 60 ℃로 가열하고 60 ℃에서 RT로 냉각하는 것으로 구성되었으며 약 1.5시간이 걸렸다.

[0313] 커패시턴스는 전류 밀도 0.5mA/cm^2에서 GCD 곡선으로부터 계산되었다.

[0314] 쿨롱 효율은 3사이클 동안 거의 일정하게 유지되었다. 첫 번째 사이클에서 정전용량은 60 ℃에서 125.4%로 증가했고 실온에서 91.1%로 회복되었다.

[0315] RT에서의 커패시턴스 유지율은 2번째와 3번째 사이클 후에 각각 89.6%와 90.4%였다.

[0316] 이러한 결과는 제작된 슈퍼커패시터가 반복적인 온도 변화에도 사용될 수 있음을 시사한다.

[0317] 제작된 슈퍼커패시터의 자가 치유 성능과 유연성은 도 34에 나와 있다.

[0318] 슈퍼커패시터의 자가치유 과정은 다음과 같다.

[0319] (1) 블레이드를 이용하여 전해질, 전극, 집전체를 포함하는 슈퍼커패시터를 절단한다.

[0320] (2) 이등분된 조각들을 서로 물리적으로 접촉시킨 후 자가치유를 진행한다.

[0321] (3) 폴리머 네트워크 내의 수소 결합과 Au-SR 결합은 물리적 접촉을 통해 재형성되어 손상된 이온겔 전해질이 자가 치유되는 결과를 가져왔다.

[0322] 그러나 MWCNTCOOHs 전극과 흑연 종이 집전체는 자가 치유 재료가 아니다.

[0323] 물리적으로 접촉하면 양분된 조각 사이의 전기 연결이 재구성될 수 있다.

[0324] 도 35는 자가 치유 슈퍼 커패시터의 평면도 및 단면 SEM 이미지를 보여준다.

[0325] 전극의 자가 치유는 기본 이온겔 전해질의 자가 치유 특성으로 인해 물리적 접촉을 통해 발생한다.

[0326] 그런 다음 도 36과 같이 그래핀 층을 다시 적층하여 전극의 전도성 경로를 재구성하여 전기적 연결을 가능하게 할 수 있다.

[0327] 자가 치유 과정 동안 흑연 종이 전류 수집기를 통과하는 전류 흐름은 양분 시 급격히 감소하고 물리적 접촉에

의해 즉시 회복된다.

[0328] 또한, 5번의 자가치유 주기 이후에도 흑연 종이의 저항은 물리적 접촉에 의해 완전히 회복되었다.

[0329] 이러한 결과는 흑연 종이가 양분된 조각의 물리적 접촉을 통해 전기적으로 자가 치유될 수 있음을 확인시켜 주었다.

[0330] 제작된 슈퍼커패시터의 전기화학적 자가 치유 성능을 조사하기 위해 도 37a와 같이 동일한 위치에서 5회 자가 치유 주기 동안 GCD 곡선을 측정했다.

[0331] 5번의 자가 치유 주기 동안 GCD 곡선의 모양에는 큰 변화가 없었다.

[0332] 도 36b는 5번의 자가 치유 주기 동안 쿨롱 효율과 면적 정전 용량의 변화를 보여준다.

[0333] 쿨롱 효율은 96.5%로 거의 일정하게 유지되었으며, 정전 용량 유지율은 5회 자가 치유 주기 후에 100.3%였다.

[0334] 이러한 결과는 제작된 슈퍼커패시터가 반복적인 자가 치유 사이클 후에도 안정적으로 작동할 수 있음을 시사한다.

[0335] 도 37은 등가 회로 모델을 사용하여 반복적인 치유 주기 동안 슈퍼커패시터의 나이퀴스트 플롯의 변화를 보여준다.

[0336] ESR 값은 자가 치유 주기가 증가함에 따라 약간 증가하는 경향을 보였다.

[0337] 그러나 Nyquist 플롯의 변화는 허용 가능한 오류 범위 내에 있었고 슈퍼커패시터의 성능에 큰 영향을 미치지 않았다.

[0338] 자가 치유 주기가 있는 Ragone 플롯이 도 38에 나와 있다.

[0339] 이는 모든 값이 서로 가깝다는 것을 보여주며, 이는 제작된 슈퍼커패시터가 자가 치유 가능함을 나타낸다.

[0340] [표 2]에서는 문헌에 나오는 자가 치유형 슈퍼커패시터의 성능을 자가 치유형 슈퍼커패시터의 성능과 비교한다.

표 2

[0341]

Electrolyte	Electrode	Voltage window	Capacitance (mF cm^{-2})	Capacitance retention after self-healing (self-healing cycle)	Self-healing stimulus	Air-stability	Device application	Reference
PEI-PVA-Bn-LiCl hydrogel	MWNCT	1.4	16.7	100 % (1 cycle)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[5]
PVA/H_2SO_4 hydrogel	Mxene-Graphene	0.6	34.6	81.7 % (5 cycles)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[2]
PAD/H_2SO_4 hydrogel	PAD/H_2SO_4-PANI hydrogel	0.6	430	84.6 % (10 cycles)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[6]
PVA/PHEA hydrogel	PANI-decorated PVA/PHEA HE	0.8	98	84 % (7 cycles)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[7]
PA-PVA organohydrogel	PANI–PVA hydrogels	0.8	260.1	95 % (1 cycle)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[8]
GEL/PAA-GL organohydrogel	activated carbon	1.0	1.7	~170 % (1 cycle)	Autonomous	Gradually increase after 48h in the ambient air	Supercapacitor, Strain sensor	[9]
PVA/KOH hydrogel	$NiCo_2O_4$ coated PVA	0.8	3.88	82.19 % (4 cycles)	Moisture	N/A	Supercapacitor	[10]
dual-dynamic network ionogel	CNT ink	3.0	38.3	98 % (5 cycles)	Autonomous	N/A	Supercapacitor	[11]
PVA/H_2SO_4 hydrogel	MnO_2/CNT/PCL/ SMPU composite	0.8	27.33	93 % (1 cycle)	Heat	N/A	Supercapacitor	[3]
ionogel	MWCNT	2.0	20.4	100.3 % (5 cycles)	Heat 808 nm NIR laser	96.6 % after 30 days in the ambient air	Supercapacitor, Strain sensor, Vertically integrated device	This work

[0342] 우리 슈퍼커패시터는 [표 2]에 있는 다른 자가 치유 슈퍼커패시터와 달리 광학적으로 유도된 자가 치유 능력과 공기 안정성을 모두 갖추고 있다.

[0343] 작동 전압과 커패시턴스는 여러 개의 슈퍼커패시터를 직렬 또는 병렬로 연결하여 조정할 수 있으며 해당 GCD 곡선은 도 34c에 표시된다.

[0344] 슈퍼커패시터 3개를 직렬로 연결했을 때 출력전압은 6.0V로 슈퍼커패시터 1개를 연결했을 때의 3배에 달했다.

[0345] 병렬로 연결된 3개의 슈퍼커패시터는 단일 슈퍼커패시터보다 방전 시간이 3배 더 긴 것으로 나타났다.

[0346] 각 슈퍼커패시터의 자가 치유 후에도 직렬 또는 병렬로 연결된 원래의 슈퍼커패시터와 동일한 동작을 나타냈다.

[0347] 도 39는 5회 자가 치유 후 제작된 슈퍼커패시터의 주기 안정성을 보여준다.

[0348] 쿨롱 효율은 사이클 동안 열화 없이 거의 일정하게 유지되었으며, 용량 유지율은 10,000회 충방전 사이클 이후 초기 용량의 약 91.0%를 나타냈다.

[0349] 슈퍼커패시터의 정전 용량은 반복적인 자가 치유 주기 후에도 복구될 수 있다.

[0350] 그러나 물리적인 접촉만으로 전기적으로 자가치유되는 비치유형 전극의 사용으로 인해 슈퍼커패시터의 완전한 자가치유에는 한계가 있었다.

[0351] 마찬가지로, 이온겔 기반 전해질을 사용한 자가 치유 가능 슈퍼커패시터에 대한 다른 발명에서는 [표 3]에 표시된 것처럼 전극의 자가 치유 메커니즘으로 물리적 접촉을 사용했다.

표 3

[0352]

Materials		Self-healing mechanism		Capacitance retention (after healing cycles)	Air-stability	Temperature tolerance	Capacitance	Voltage window	ref
Electrolyte	Electrode	Electrolyte	Electrode						
PEG-IP-2SS ionogel	carbon electrode	Disulfide bonds	Physical contact	slightly decrease (1 cycle)	N/A	203% at 80 ℃	42.6 mF cm^{-2}	3.0	[12]
BMIMTFSI-P ionogel	CNT ink	Hydrogen bonds, metal-ligand coordination	Physical contact	98% (5 cycles)	N/A	N/A	65.5 mF cm^{-2}	3.0	[11]
PVA-BA /EmimC ionogel	AC	borate-diol ester bond	Physical contact	78.3% (1 cycle)	N/A	N/A	90 F g^{-1}	1.0	[13]
PS-b-P(DMAAm -r-AAc) ionogel	ITO	Hydrogen bonds	Physical contact	~100% (1 cycle)	N/A	N/A	2 μF cm^{-2}	0.5	[14]
HPAAN/PDA ionogel	Graphene /graphite	Hydrogen bonds, π-π stacking	Physical contact	98.64% (1 cycle)	N/A	N/A	0.37 F g^{-1}	1.0	[15]
Self-healable ionogel	MWCNT	Hydrogen bonds, Au-SR bonds	Physical contact	100.3% (5 cycles)	96.6% after 30days	123.0% at 60℃	20.4 mF cm^{-2}	2.0	This work

[0353] 보다 발전된 응용을 위해서는 본질적으로 자가 치유 가능한 전극에 대한 추가 발명이 이루어져야 한다.

[0354] 제작된 슈퍼커패시터는 신체 움직임으로 인한 굽힘 변형에도 안정적으로 작동할 수 있어야 한다.

[0355] 제작된 슈퍼커패시터의 유연성을 조사하기 위해 도 10d와 같이 굽힘 반경 11.7㎜에서 4.7㎜까지 GCD 곡선을 측정했다.

[0356] 굽힘 반경에 관계없이 GCD 곡선의 모양에는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 굽힘 반경 4.7㎜에서 정전용량 유지율은 약 100%였다. 도 10e는 6.1㎜의 굽힘 반경에서 5000번의 굽힘 사이클 동안 슈퍼커패시터의 정전 용량 유지를 보여준다.

[0357] 도 34e의 삽입에 표시된 것처럼 이상적인 GCD 곡선 모양이 유지되면서 5000번의 굽힘 주기 후에도 정전 용량 유지율은 95.3%였다.

[0358] 그런 다음 도 40과 같이 물리적 변형 하에서 전기화학적 성능의 안정성을 조사하기 위해 구부러진 상태에서 슈퍼커패시터의 사이클 안정성을 측정했다.

[0359] 쿨롱 효율은 거의 일정하게 유지되었으며, 5000회 충방전 주기 이후 정전용량 유지율은 약 82.3%였다.

[0360] 이러한 결과는 제작된 슈퍼커패시터가 굽힘에 의한 물리적 변형 하에서도 사용이 가능함을 확인시켜 주었다.

[0361] 발광 다이오드(LED)는 도 34f 및 도 41에 표시된 것처럼 구부러진 슈퍼커패시터 또는 자가 치유형 슈퍼커패시터를 사용하여 안정적으로 작동할 수도 있다.

[0362] LED 구동 시간은 굽힌 상태나 자가 치유 후에도 유사하여 제작된 슈퍼커패시터의 유연성과 자가 치유 성능을 확인했다.

[0363] 합성된 이온겔은 높은 탄성과 고유한 이온 전도성으로 인해 스트레인 센서로 사용될 수 있다.

[0364] 이에 합성된 이온겔을 이용하여 저항형 스트레인 센서를 제작하였다.

[0365] 모든 측정은 안정화를 위해 5회 신장 사이클 후에 수행되었다.

[0366] 도 42a는 적용된 변형률에 따른 상대 저항의 변화를 보여준다.

[0367] 저항 대 스트레인 곡선의 기울기는 스트레인 센서의 감도인 게이지 인자(GF)를 나타낸다.

[0368] 게이지 인자는 수학식 5에서 다음과 같이 정의된다.

[0369] 여기서 ΔR = R-R0이고 R0, R 및 ε는 각각 0% 변형률에서의 저항, 적용된 변형률 및 적용된 변형률에서의 저항을 나타낸다.

[0370] [수학식 5]

$$GF = \frac{\Delta R / R_0}{\varepsilon}$$

[0371]

[0372] 원래의 열 치유 및 광학 치유된 이온겔 기반 스트레인 센서의 게이지 인자는 각각 0.85, 0.84 및 0.83이었다. 자가 치유 후에도 안정적인 작동을 제안한다.

[0373] 5000회 반복 연신 사이클 동안 도 42b와 같이 상대 저항의 변화가 관찰되었다.

[0374] 한 사이클은 0%에서 50%로 늘린 다음 다시 0%로 풀어주는 것으로 구성되었다.

[0375] 스트레칭 사이클 동안 관찰된 저항값은 허용 가능한 오차 범위 내에 있었으며, 이는 제작된 스트레인 센서의 뛰어난 내구성과 신뢰성을 확인시켜 주었다.

[0376] 도 42c와 34d와 같이 스트레인 센서를 피부에 부착한 후 손가락이나 손목을 구부리거나 풀 때 발생하는 생체 신호를 측정했다.

[0377] 손목이나 손가락을 구부릴 때 저항이 증가했으며, 반응 시간 1.2초로 동일한 동작을 반복했을 때 관찰된 저항의 변화는 유사했다.

[0378] 또한 손가락을 30도 또는 60도로 구부렸을 때 크고 작은 움직임도 재현 가능하게 감지할 수 있었다.

[0379] 생체 신호의 변형률 값은 도 11a에서 얻은 변형률 센서의 게이지 계수로부터 계산할 수 있다.

[0380] 손목 굽힘은 약 60.1%의 변형에 해당하고, 30° 와 60° 의 손가락 굽힘은 각각 약 31.3%와 60.4%의 변형에 해당한다.

[0381] 마지막으로, 제작된 슈퍼커패시터와 스트레인 센서를 하나의 장치로 수직 집적화하여 외부 전원 공급 없이 슈퍼커패시터에 저장된 에너지를 이용하여 생체신호를 감지하였다.

[0382] 신장 변형 하에서 수직 통합 장치의 물리적 안정성을 보장하기 위해 도 2에 화학적으로 표시된 것처럼 종이 접기 구조가 채택되었다.

[0383] 도 43은 적용된 변형률이 점진적으로 증가하면서 제작된 수직 통합 장치의 사진을 보여준다.

[0384] 구부러지면 아치 모양이 되는 슈퍼커패시터는 두 개의 Eco/PDMS 엘라스토머 사이에 끼워진 스트레인 센서 상단에 부착되었다.

[0385] 따라서 제작된 수직집적형 소자는 약 100% 변형이 가해지는 상황에서도 물리적인 손상 없이 구동될 수 있다.

[0386] 아치 형태의 구부러진 슈퍼커패시터는 변형률 0%에서 굽힘 반경이 5.2㎜였다.

[0387] 수직집적형 장치를 피부에 부착한 후, 손목과 손가락 굽힘에 따른 생체신호를 측정하였다(도 42e 및 34f).

[0388] 시간이 지남에 따라 전류가 점진적으로 감소하는 것은 슈퍼커패시터의 자체 방전으로 인한 것이며, 이는 에너지 밀도를 높이거나 전압 상수를 유지하기 위한 추가 회로를 사용하여 해결할 수 있다.

[0389] 본 발명에서는 자기 치유 능력과 공기 안정성을 갖춘 합성 이온겔을 사용하여 제작된 유연한 슈퍼커패시터와 스트레인 센서로 구성된 피부 부착형 통합 장치를 제공한다.

[0390] 동적 Au-SR 상호 작용의 도입으로 인해 이온겔은 열 가열과 NIR 레이저 조사를 통해 자가 치유될 수 있으며 광학적으로 유발된 자가 치유 속도는 극적으로 향상된다.

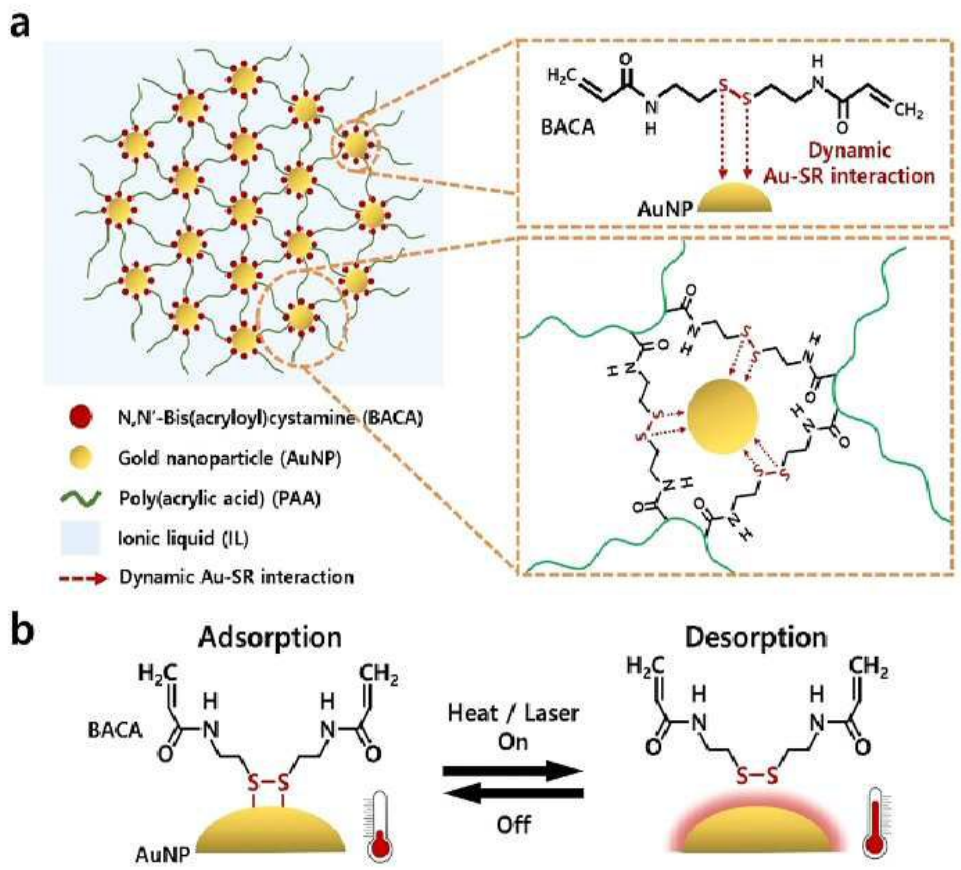
[0391] 제작된 슈퍼커패시터는 대기 조건 및 과도한 굽힘 변형에서 높은 안정성을 나타낸다. 고온에 반복적으로 노출되고 반복적인 자가치유 주기를 거친 후에도 상온에서 슈퍼커패시터의 정전용량이 회복될 수 있다.

[0392] 수직집적형 슈퍼커패시터에 저장된 에너지를 이용하여 신체 움직임으로 인한 변형을 변형률 센서로 감지할 수 있어, 합성된 자가치유형 이온겔을 기반으로 제작된 소자가 내구성을 갖춘 피부부착형 웨어러블 전자소자에 적용 가능하다

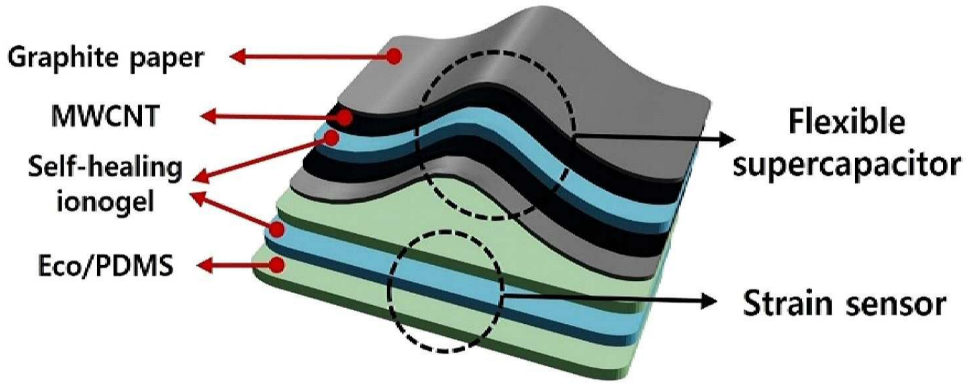
[0394] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 전술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

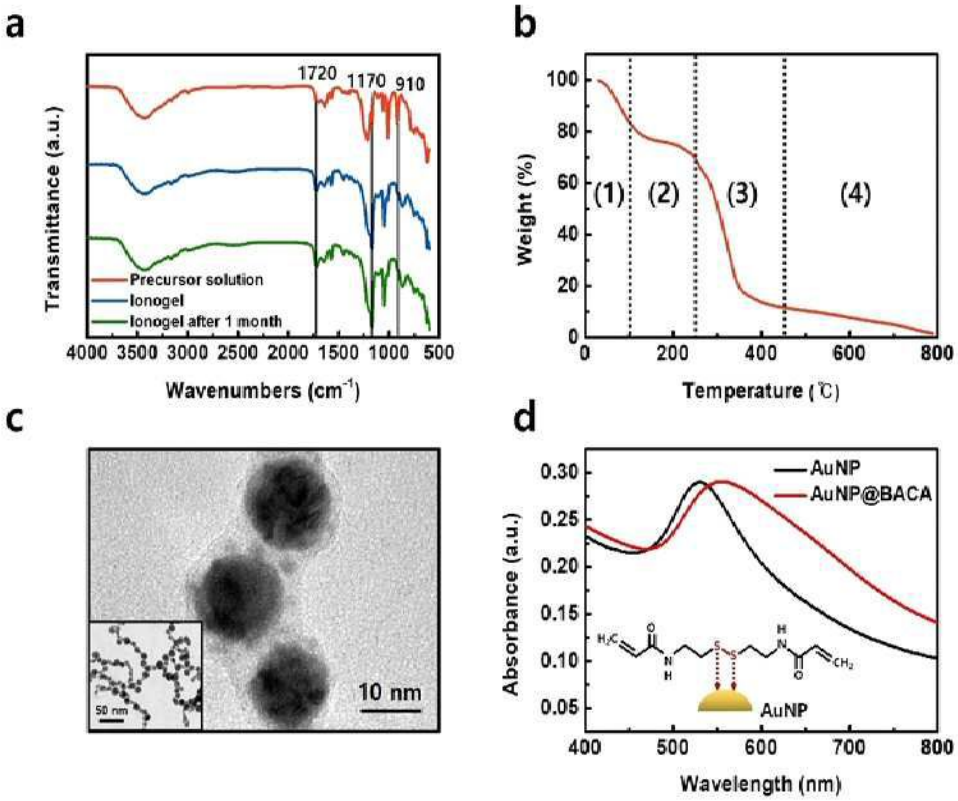
도면1


a
BACA
Dynamic
Au-SR interaction
AuNP
N,N'-Bis(acryloyl)cystamine (BACA)
Gold nanoparticle (AuNP)
Poly(acrylic acid) (PAA)
Ionic liquid (IL)
Dynamic Au-SR interaction
b
Adsorption
Desorption
BACA
AuNP
Heat / Laser
On
Off

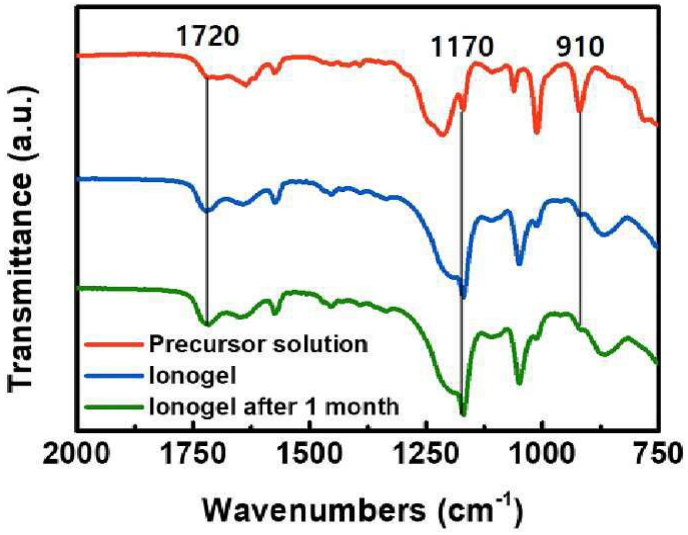
도면2


Graphite paper
MWCNT
Self-healing
ionogel
Eco/PDMS
Flexible
supercapacitor
Strain sensor

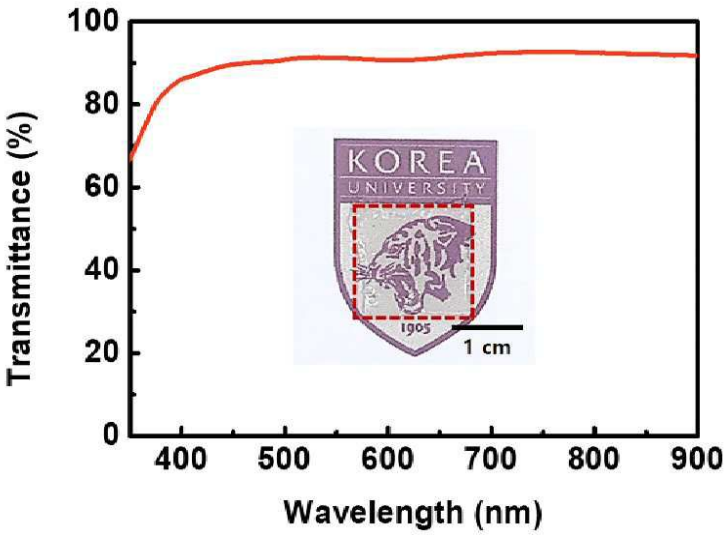
도면3


a
1720
1170
910
Transmittance (a.u.)
Precursor solution
Ionogel
Ionogel after 1 month
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
Wavenumbers (cm-1)
b
Weight (%)
(1)
(2)
(3)
(4)
Temperature (℃)
c
50 nm
10 nm
d
AuNP
AuNP@BACA
Absorbance (a.u.)
AuNP
Wavelength (nm)

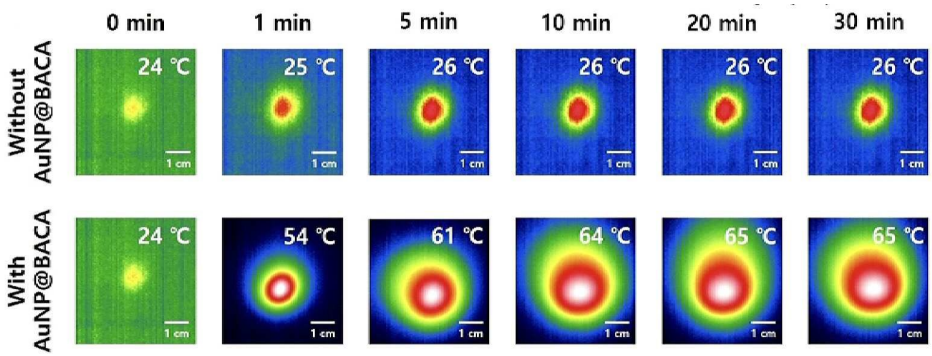
도면4


1720
1170
910
Transmittance (a.u.)
Precursor solution
Ionogel
Ionogel after 1 month
2000 1750 1500 1250 1000 750
Wavenumbers (cm-1)

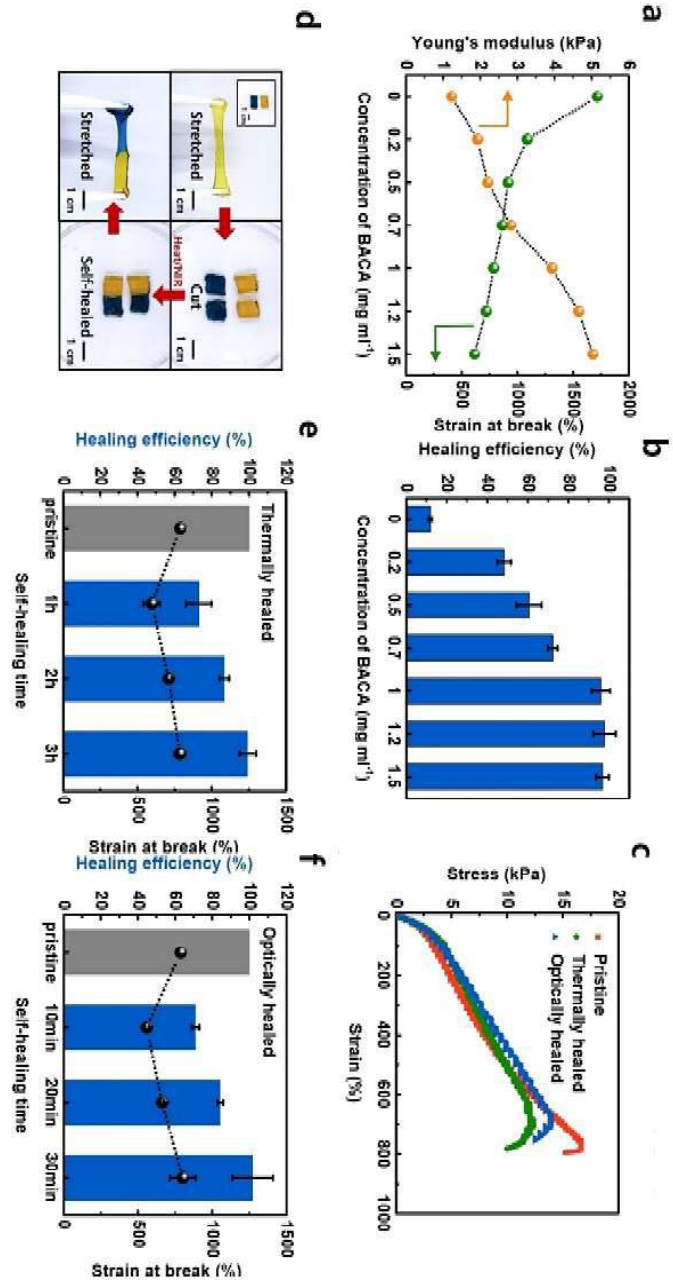
도면5


Transmittance (%)
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
KOREA
UNIVERSITY
1905
1 cm

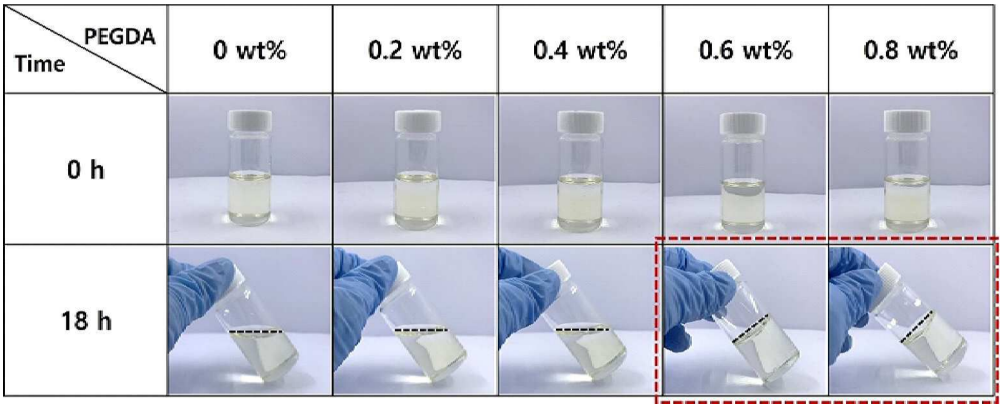
도면6


0 min
1 min
5 min
10 min
20 min
30 min
Without AuNP@BACA
With AuNP@BACA
24 ℃
25 ℃
26 ℃
26 ℃
26 ℃
26 ℃
24 ℃
54 ℃
61 ℃
64 ℃
65 ℃
65 ℃
1 cm

도면7


a
Young's modulus (kPa)
Concentration of BACA (mg ml-1)
Strain at break (%)
b
Healing efficiency (%)
Concentration of BACA (mg ml-1)
c
Stress (kPa)
Strain (%)
Pristine
Thermally healed
Optically healed
d
Stretched
Cut
Heal/NIR
Self-healed
e
Healing efficiency (%)
Thermally healed
Self-healing time
pristine
1h
2h
3h
Strain at break (%)
f
Healing efficiency (%)
Optically healed
Self-healing time
pristine
10min
20min
30min
Strain at break (%)

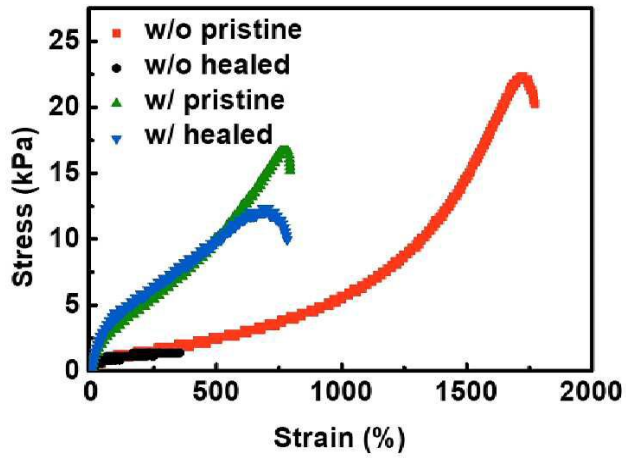
도면8


Time
PEGDA
0 wt%
0.2 wt%
0.4 wt%
0.6 wt%
0.8 wt%
0 h
18 h

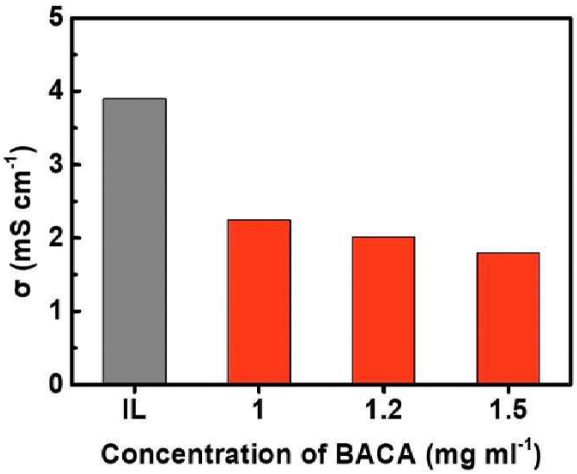
도면9

					Particle aggregation
IL:AuNP solution	1:0	2:1	3:2	1:1	2:3
Aggregation	X	X	X	X	O

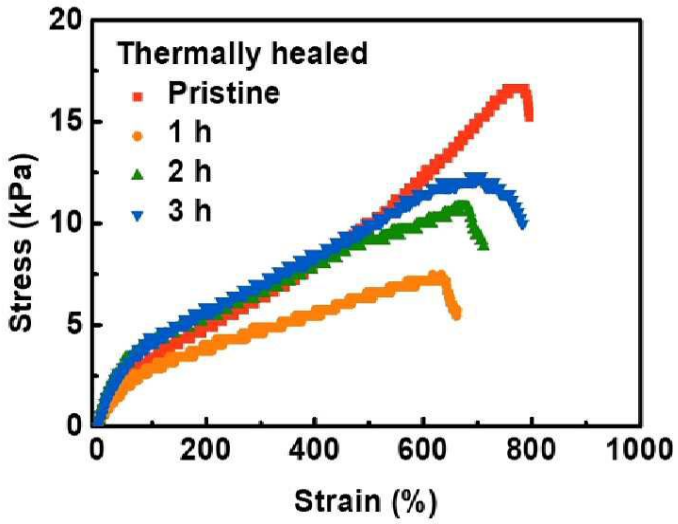
도면10



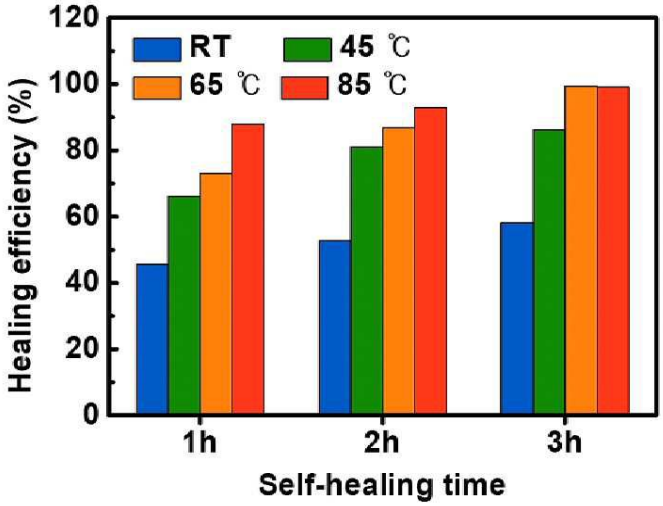
도면11



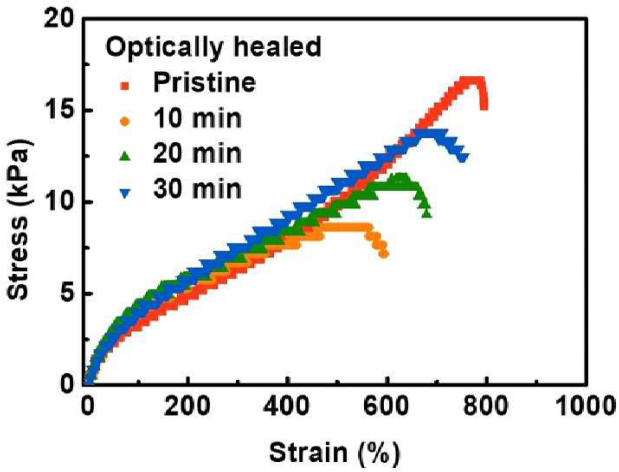
도면12


Thermally healed
Pristine
1 h
2 h
3 h
Stress (kPa)
Strain (%)
0
5
10
15
20
0
200
400
600
800
1000

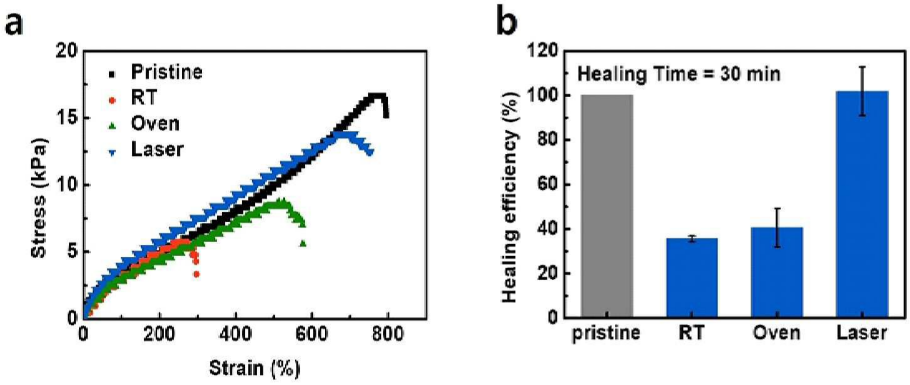
도면13


RT
45 ℃
65 ℃
85 ℃
Healing efficiency (%)
Self-healing time
0
20
40
60
80
100
120
1h
2h
3h

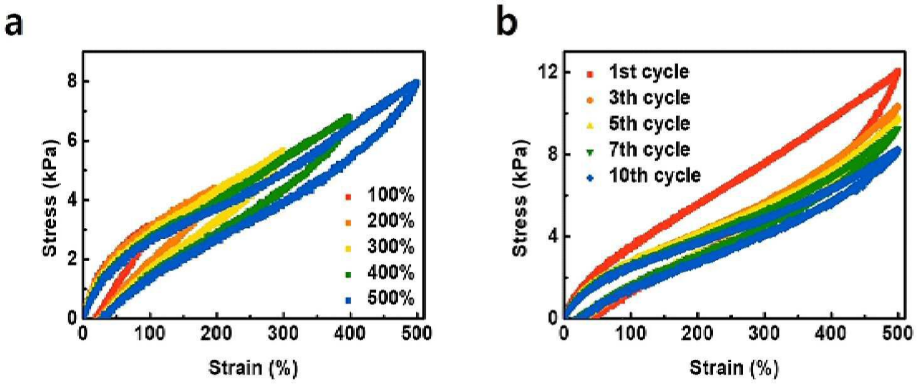
도면14



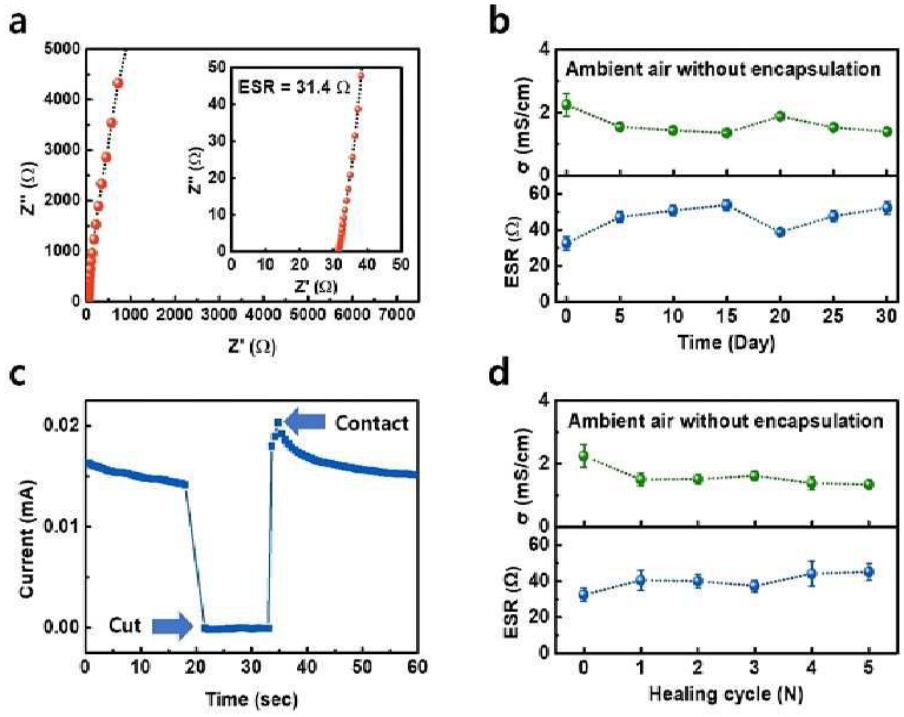
도면15



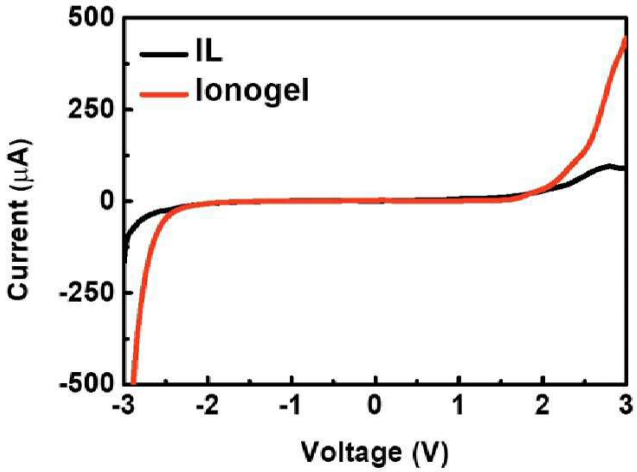
도면16



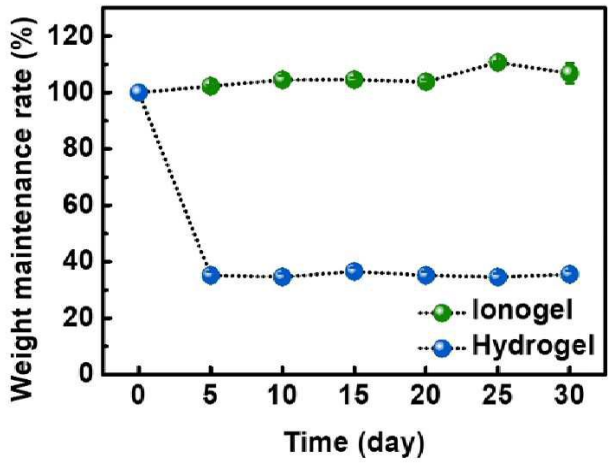
도면17


a
Z'' (Ω)
Z' (Ω)
ESR = 31.4 Ω
b
Ambient air without encapsulation
σ (mS/cm)
ESR (Ω)
Time (Day)
c
Current (mA)
Contact
Cut
Time (sec)
d
Ambient air without encapsulation
σ (mS/cm)
ESR (Ω)
Healing cycle (N)

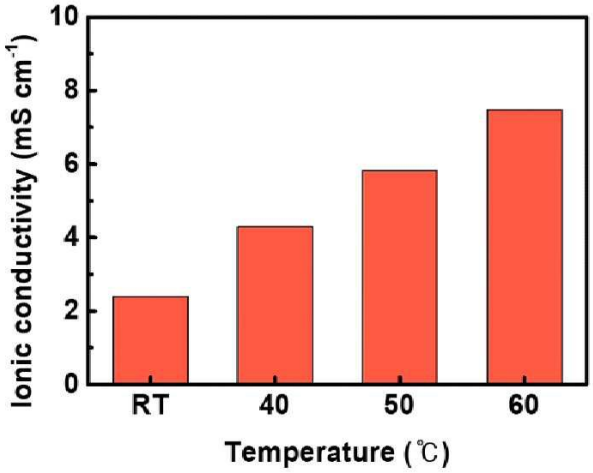
도면18


IL
Ionogel
Current (μA)
Voltage (V)

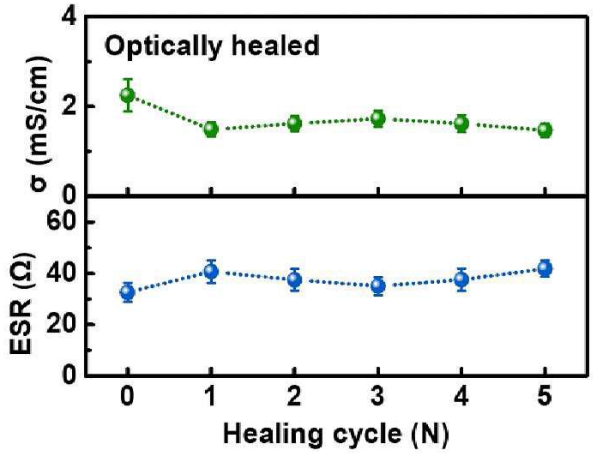
도면19



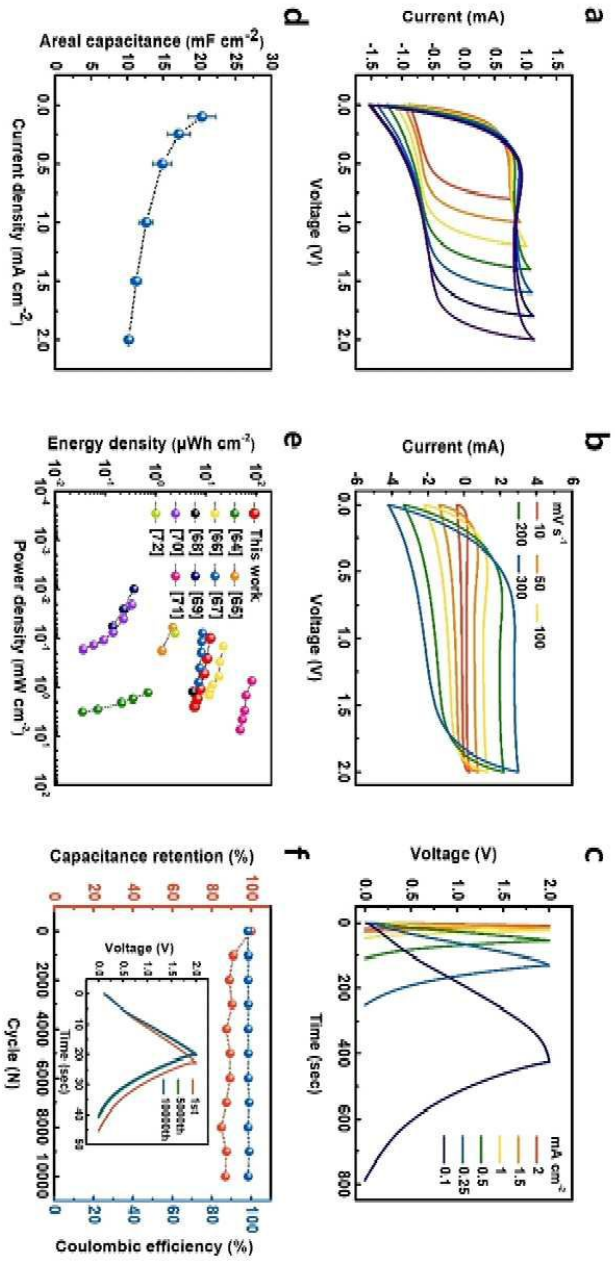
도면20



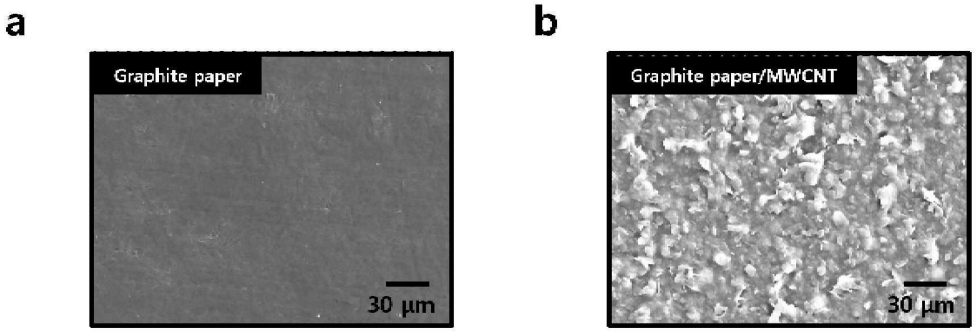
도면21



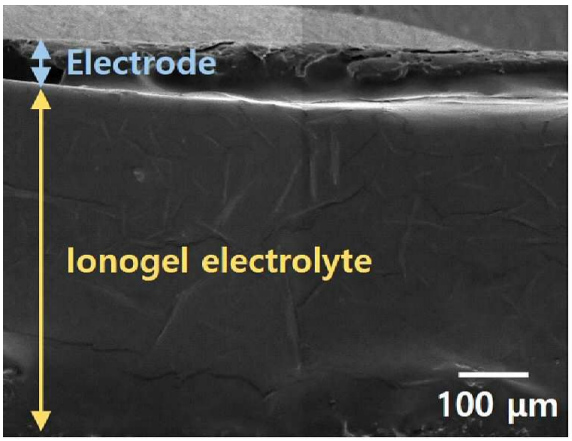
도면22


a
Current (mA)
Voltage (V)
b
Current (mA)
Voltage (V)
mV s⁻¹
10
50
100
200
300
c
Voltage (V)
Time (sec)
mA cm⁻²
0.1
0.25
0.5
1
1.5
2
d
Areal capacitance (mF cm⁻²)
Current density (mA cm⁻²)
e
Energy density (μWh cm⁻²)
Power density (mW cm⁻²)
This work
[64]
[65]
[66]
[67]
[68]
[69]
[70]
[71]
[72]
f
Capacitance retention (%)
Cycle (N)
Coulombic efficiency (%)
Voltage (V)
Time (sec)
1st
5000th
10000th

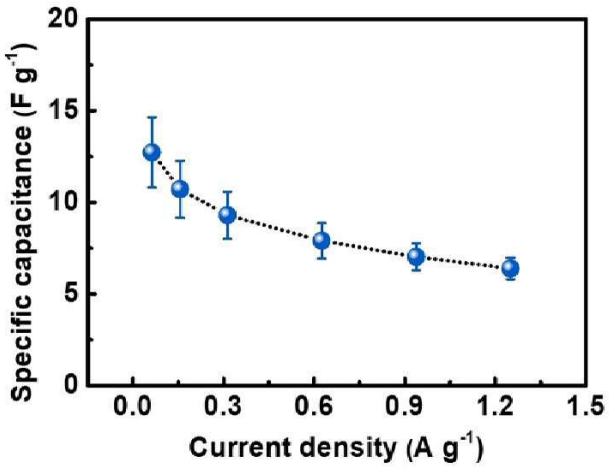
도면23


a
Graphite paper
30 μm
b
Graphite paper/MWCNT
30 μm

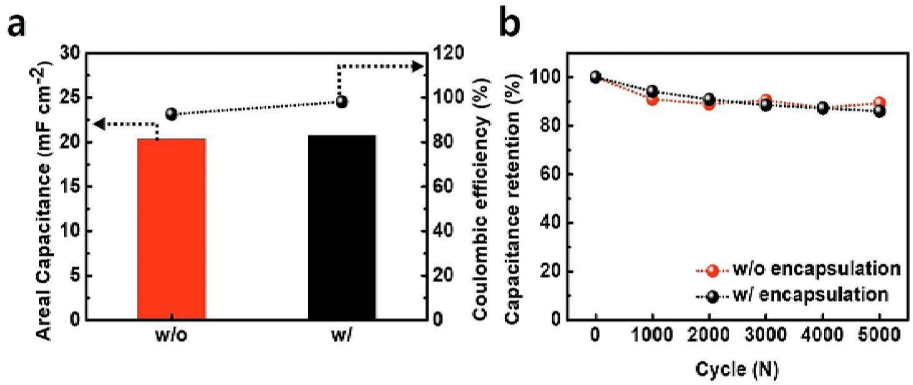
도면24



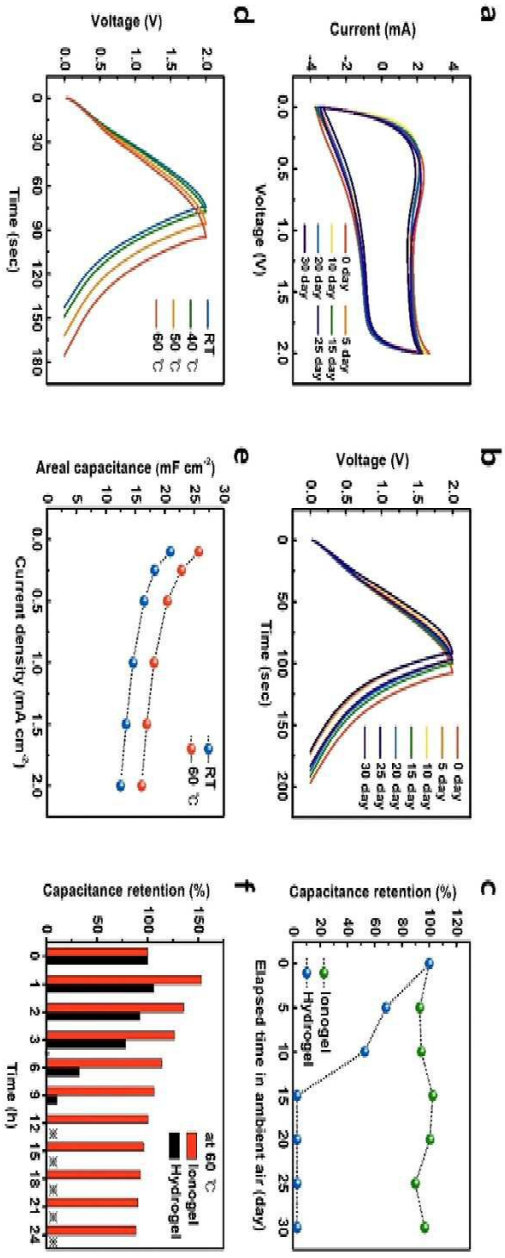
도면25



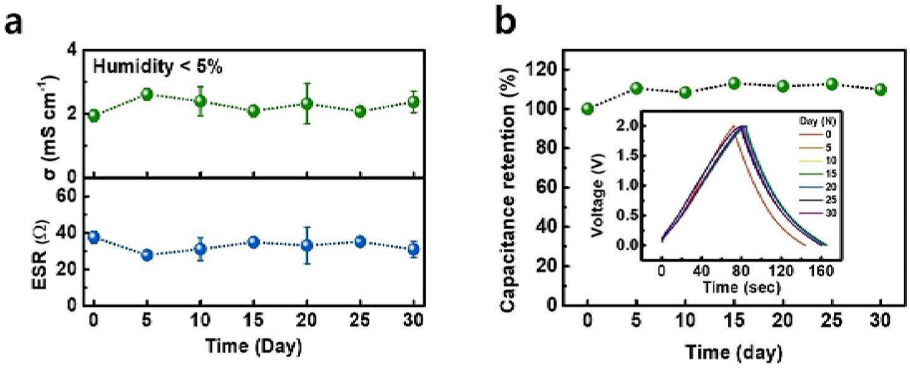
도면26



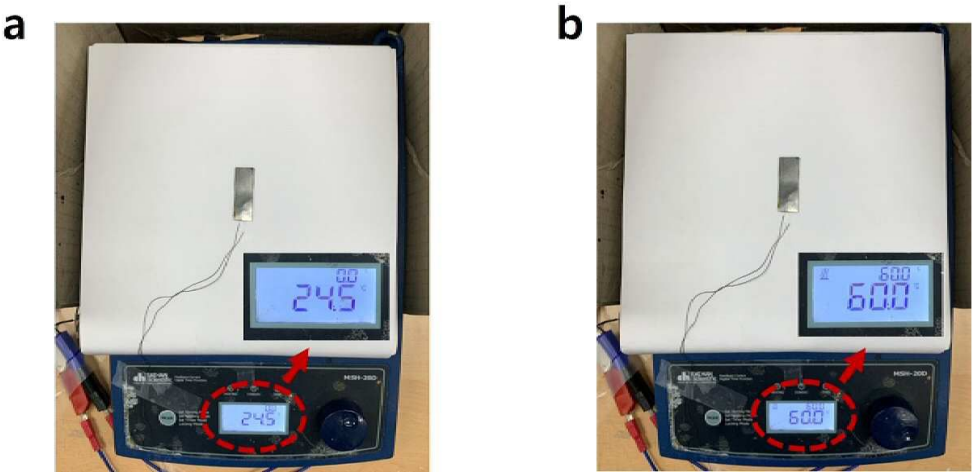
도면27


d
Voltage (V)
Time (sec)
RT
40 ℃
50 ℃
60 ℃
a
Current (mA)
Voltage (V)
0 day
5 day
10 day
15 day
20 day
25 day
30 day
e
Areal capacitance (mF cm-2)
Current density (mA cm-2)
RT
60 ℃
b
Voltage (V)
Time (sec)
0 day
5 day
10 day
15 day
20 day
25 day
30 day
f
Capacitance retention (%)
Time (h)
at 60 ℃
Ionogel
Hydrogel
c
Capacitance retention (%)
Elapsed time in ambient air (day)
Ionogel
Hydrogel

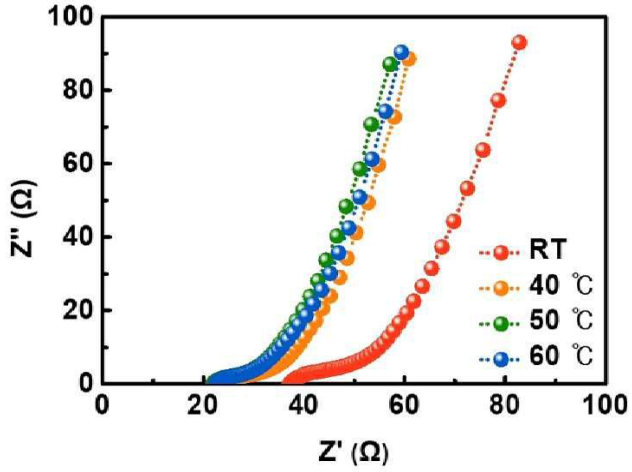
도면28


a
Humidity < 5%
σ (mS cm-1)
ESR (Ω)
Time (Day)
b
Capacitance retention (%)
Time (day)
Voltage (V)
Time (sec)
Day (N)

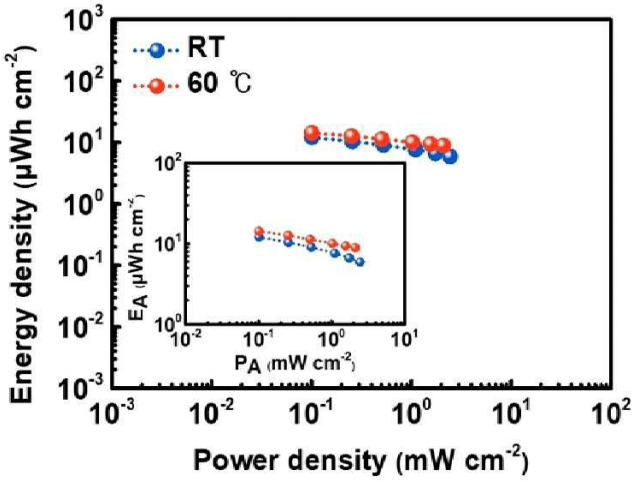
도면29



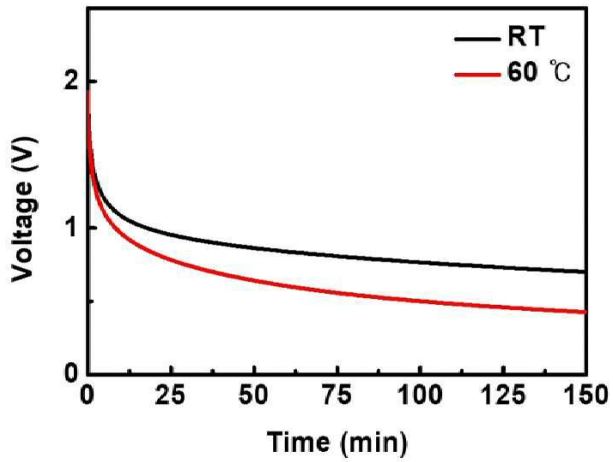
도면30



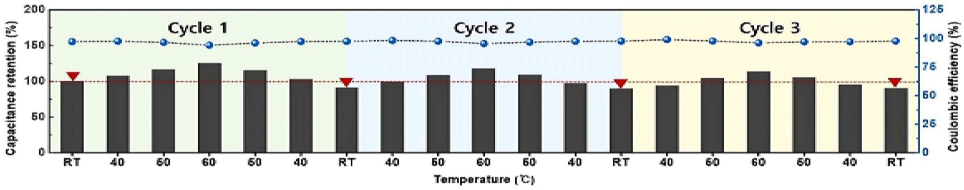
도면31



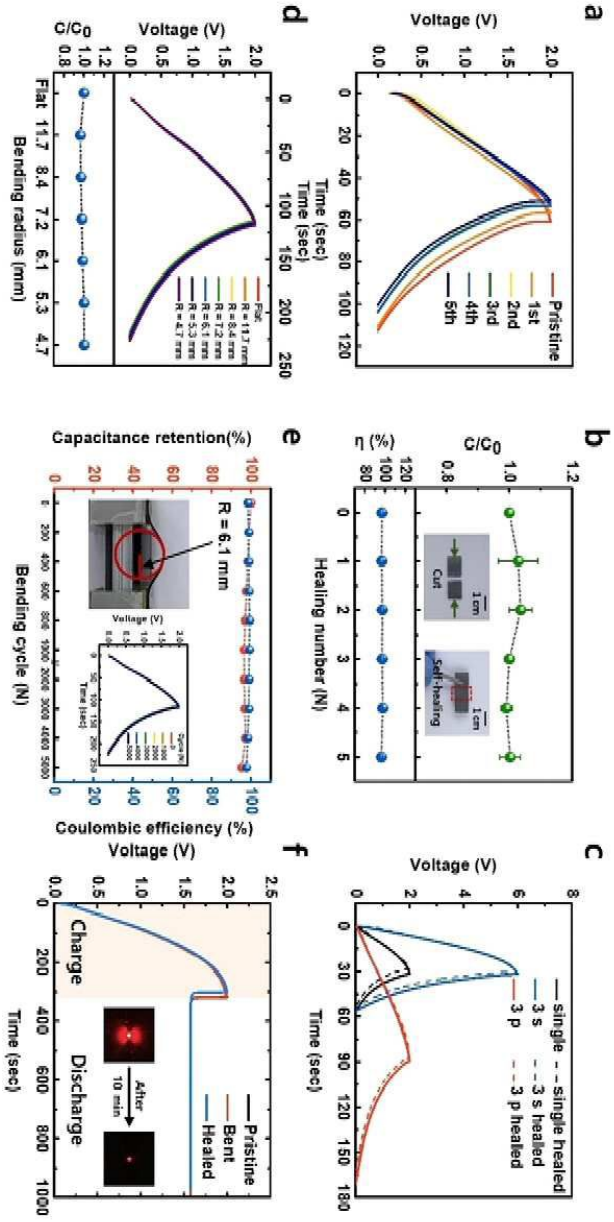
도면32


RT
60 ℃
Voltage (V)
Time (min)
0
1
2
0
25
50
75
100
125
150

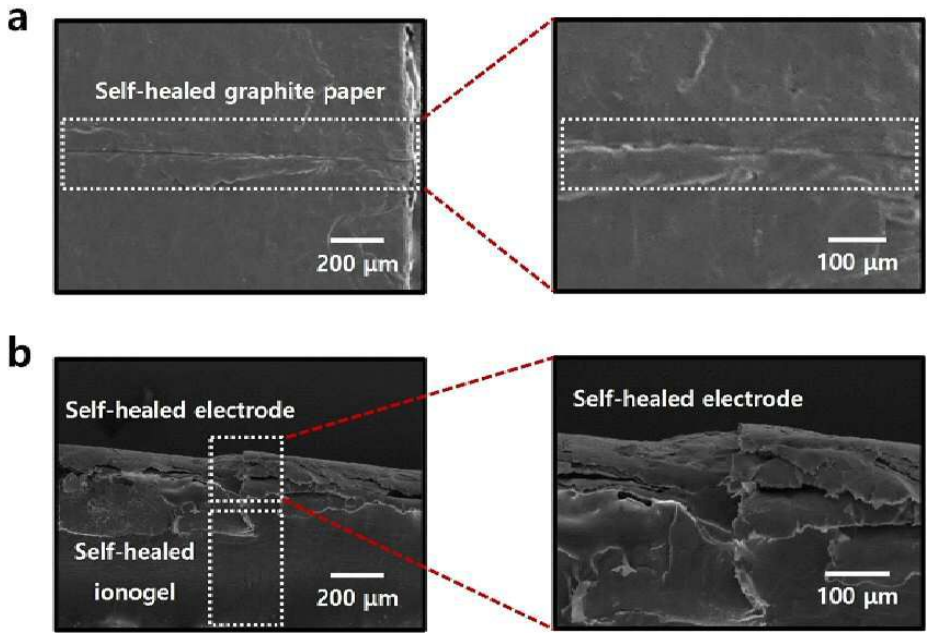
도면33


Cycle 1
Cycle 2
Cycle 3
Capacitance retention (%)
Coulombic efficiency (%)
Temperature (℃)
RT
40
60

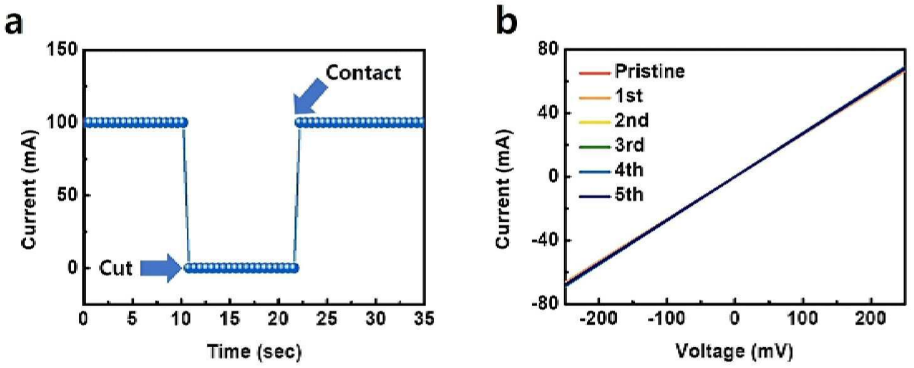
도면34


a
Voltage (V)
Pristine
1st
2nd
3rd
4th
5th
b
C/C0
η (%)
Cut
Self-healing
1 cm
Healing number (N)
c
Voltage (V)
single
single healed
3 s
3 s healed
3 p
3 p healed
Time (sec)
d
C/C0
Voltage (V)
Flat
Bending radius (mm)
Time (sec)
e
Capacitance retention(%)
R = 6.1 mm
Bending cycle (N)
Coulombic efficiency (%)
f
Voltage (V)
Charge
Discharge
After 10 min
Pristine
Bent
Healed
Time (sec)

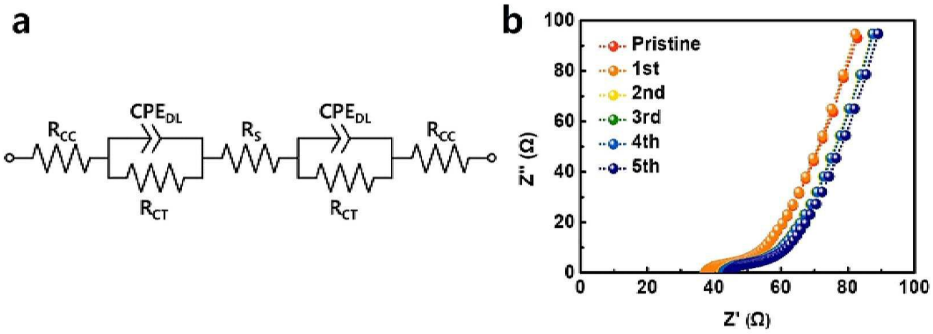
도면35



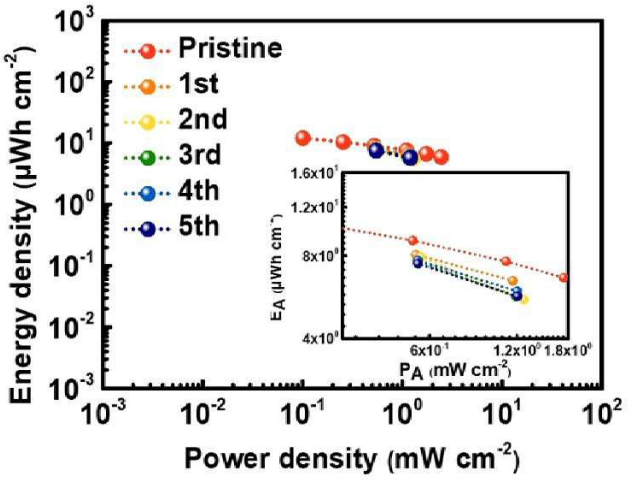
도면36



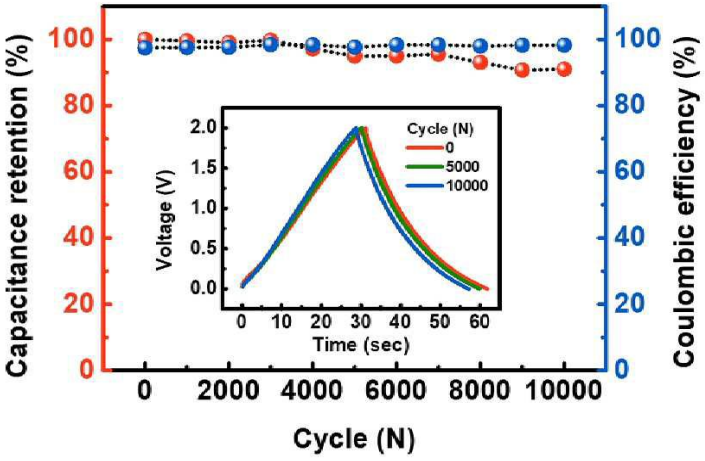
도면37



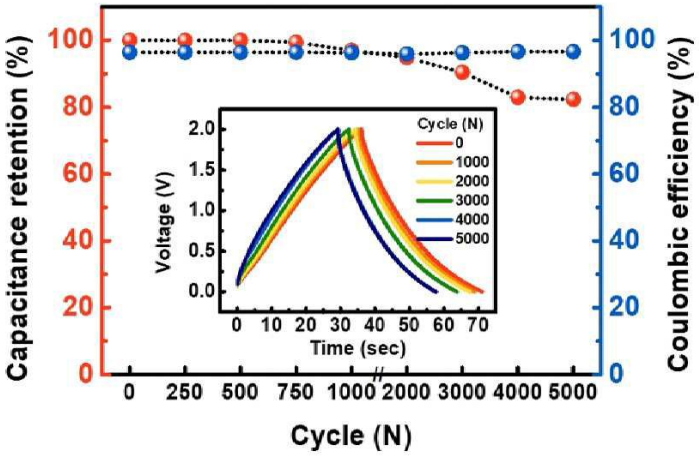
도면38



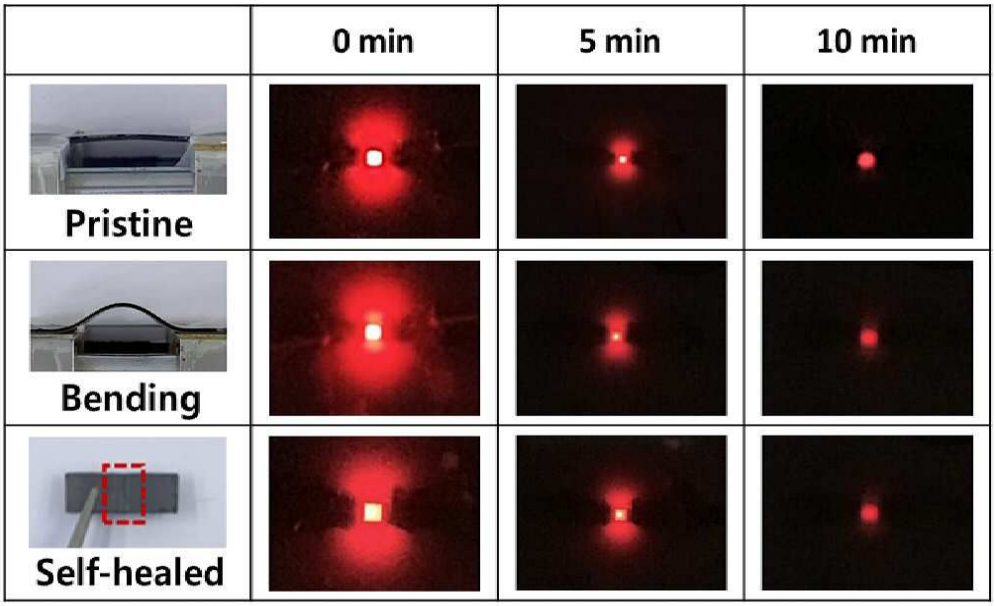
도면39



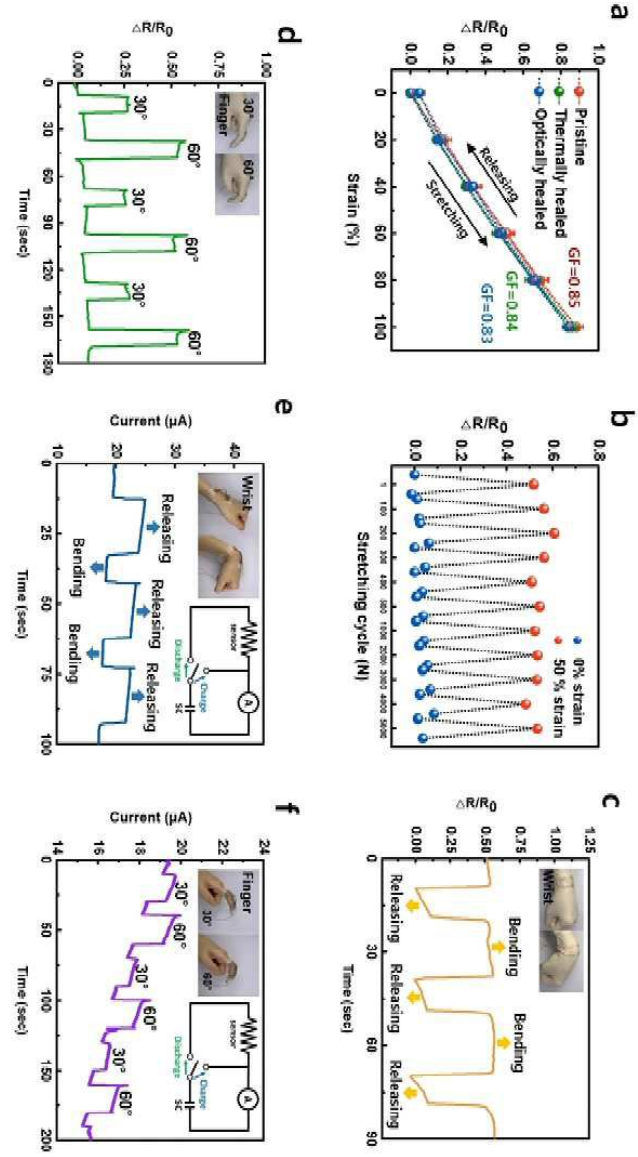
도면40



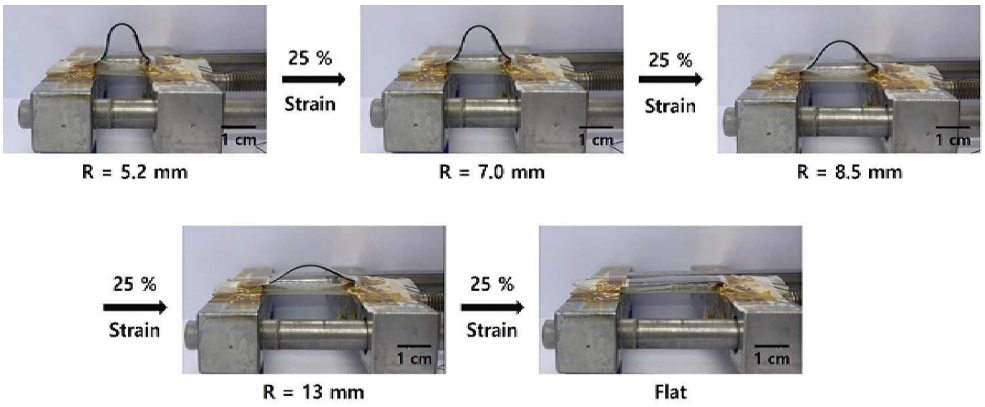
도면41



도면42


a
b
c
d
e
f
ΔR/R0
Strain (%)
Pristine
Thermally healed
Optically healed
Releasing
Stretching
GF=0.85
GF=0.84
GF=0.83
Stretching cycle (N)
0% strain
50 % strain
Time (sec)
Wrist
Finger
Bending
Releasing
Current (μA)
30°
60°

도면43


25 %
Strain
1 cm
R = 5.2 mm
R = 7.0 mm
R = 8.5 mm
R = 13 mm
Flat