

탄소나노복합재료와 전고체 전해질 기반의 유연성 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석

김창현 · 김용렬 · 정현택[†]

대진대학교 에너지환경공학부
(2019년 3월 5일 접수: 2019년 3월 28일 수정: 2019년 3월 29일 채택)

Electrochemical performance of the flexible supercapacitor based on nanocarbon material/conductive polymer composite and all solid state electrolyte

Chang Hyun Kim · Yong Ryeol Kim · Hyeon Taek Jeong[†]

*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University,
1007 Hoguk-Ro, Pocheon-Si, Gyeonggi-Do 11159, Korea
(Received March 5, 2019; Revised March 28, 2019; Accepted March 29, 2019)*

요약 : 본 연구에서는 “이온젤” 이라고 불리는 고분자 기반의 PVA(polyvinyl alcohol)-H₃ PO₄ 의 고체 전해질에 이온성 액체 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)를 첨가하여 제조한 전고체 전해질과 환원된 그래핀 옥사이드/전도성 고분자 복합재료 기반의 전극 재료를 이용하여 유연성을 갖는 슈퍼커패시터를 제작 하였으며, 유연성에 따른 전기화학적 특성을 분석하여 보았다. 환원된 그래핀 옥사이드/전도성 고분자 복합재료와 전고체 전해질 기반의 유연성 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 유연성에 따라서 측정하기 위해서 프레스로 0.01 kg/cm² 의 일정한 압력으로 최대 100회 까지 굽힘 시험(bending test)을 진행 하였으며, 0~100 회의 굽힘 시험 이후에 순환 전압전류법(CV), 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 및 전정류 충·방전법(GCD)을 통하여 비교 및 분석하여 보았다. 그 결과로, 유연성 슈퍼커패시터의 초기 전기용량은 43.9 F/g으로 확인 할 수 있었고, 이 값은 50회, 100회의 굽힘 시험 후에 각각 42.0F/g, 40.1F/g로 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 보아 물리적인 응력이 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 감소에 영향을 주는 것으로 사료되며 또한, 굽힘 횟수에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 감소 원인을 확인하기 위해서 굽힘 시험 전과 후의 전극표면을 전자주사 현미경으로 관찰하여 보았다.

주제어 : 유연성 슈퍼커패시터, 환원된 그래핀 옥사이드, 전도성 고분자, 이온성 액체

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

Abstract : In this study, flexible supercapacitor based on the all solid state electrolyte with PVA (polyvinyl alcohol)-H₃PO₄, ionic liquid as a BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and reduced graphene oxide/conductive polymer composite was fabricated and characterized electrochemical properties with function of its flexibility. In order to measure and compare that electrochemical performances (including cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and galvanostatic charge/discharge, after 0~100th bending test) of prepared flexible supercapacitor based on reduced graphene oxide/conducting polymer composite and all solid state electrolyte, we have conducted press machine with constant pressure (0.01/cm²) for 100th bending test. As a result, specific capacitance of the flexible supercapacitor was 43.9 F/g which value decreased to 42.0 and 40.1 F/g after 50 and 100th bending test, respectively. This result exhibited that decreased electrochemical property of the flexible supercapacitor effected on physical stress on the electrode after repeated bending test. In addition, we have measured that electrode surface morphology by SEM to prove its decreased electrochemical property of the flexible supercapacitor after prolonged bending test.

Keywords : Flexible supercapacitor, reduced graphene oxide, conducting polymer, ionic liquid

1. 서론

21세기로 접어들면서, 기후는 온실 가스에 의해 변화되고 있으며 화석 연료의 소모가 극심해져 고갈될 위기에 놓여있으며, 이를 대체할 수 있는 신·재생 에너지 연구개발에 대한 필요성이 제기되고 있다. 이에, 태양열, 풍력, 수력 등 재생 에너지와 수소에너지, 2차전지 등 신에너지를 전자 기기, 자동차 등과 같은 분야에 적용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 우리 주변에는 많은 에너지 저장 장치가 사용되고 있으며 그 중에서 가장 많은 주목을 받고 있는 것은 전기화학적 슈퍼커패시터다. 하지만 슈퍼커패시터를 미래 에너지 시스템에 적용하기 위해서는 새로운 재료의 개발과 특성을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 슈퍼커패시터는 충·방전 시간이 매우 우수하고, 반영구적인 사용이 가능하며, 출력 밀도가 높기 때문에 같은 크기의 리튬 이온 배터리와 비교하면 몇 백배 더 높은 에너지를 공급할 수 있다. 게다가 많은 양의 에너지를 충전하여 저장하더라도 오랫동안 사용이 가능하다.[1-3]

이렇게 슈퍼커패시터의 장점을 최대한 이용하기 위해서는 전극소재의 개발이 중요하다고 할 수 있으며, 그 중 탄소나노재료로서 각광을 받고 있는 물질 중에 하나인 그래핀(Graphene)은 눈으로 볼 수 없을 만큼 투명하지만 높은 열적 전기적 전도성, 화학적 안정성 및 기계적인 강도 등

많은 장점으로 인해 관심이 집중되고 있다. 그러나 그래핀의 최대 단점으로 반복적층(re-stacking)되는 현상을 꼽을 수 있으며, 이러한 단점을 해결하기 위해서 전도성 고분자나 금속 산화물 같은 재료를 이용하여 그래핀과 함께 복합화를 하여 그래핀의 반복적층을 방지하고 시너지 효과를 통하여 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성을 향상시키려는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.[4]

환원된 산화 그래핀은 그래핀에 환원성을 띠는 알칼리 금속 용액을 활용해 전자가 풍부한 환원 상태로 만든 것으로 상온에서도 유기할로겐 분자와 쉽게 반응한다. 이렇게 기능기가 추가된 환원된 산화 그래핀은 다른 분자와 추가적인 화학반응이 가능하여 그래핀이 기존에 반응하기 어려웠던 분자들과도 결합이 가능해 그래핀의 물성 개선에 보다 다양하고 보편적으로 적용될 수 있다는 장점으로 인하여 슈퍼커패시터의 전극 소재로 많이 활용되고 있다.[5-7]

또한, 전도성 고분자는 플라스틱처럼 휘 수도 있고 우수한 가공성과 가벼운 특성 때문에 광범위한 산업적 응용성을 갖게 되었으며 전기전도도가 높은 고분자 재료들이 발견됨으로써 금속을 대체 할 수 있는 플라스틱 제품들의 출현이 가능해졌다. 대표적인 전도성 고분자 중의 하나는 폴리 아닐린이다. 폴리 아닐린은 상대적으로 저렴하고, 유연한 전극의 제조에 적합하기 때문에 현재

발광다이오드(LED)와 태양전지, 이동전화의 디스플레이, 소형TV 화면과 평면 TV 등으로 개발에 사용되고 있다.[8-10]

슈퍼커패시터의 안전성 및 전기화학적 특성과 전기용량의 효율을 증가시키는 것 또한 중요한데, 이온성 액체를 이용한 전해질의 개질을 통하여 그 특성을 향상 시키려는 연구가 많이 진행 중에 있다. 이온성 액체는 일반적인 이온성 염과는 다르게 양이온과 음이온의 크기가 상대적으로 커서 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질을 말하며, 기존 염의 특성과 달리 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재한다. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체라고 한다. 또한 녹는점, 밀도, 점도, 친수성 및 소수성 등의 특징은 주어진 이온성 액체의 양이온과 음이온을 적절히 선택하면 얼마든지 조절이 가능해 이온성 액체를 Designer Solvent 라고도 부르고 있다. 유기 전해액의 경우 증기압이 높고 가연성을 나타내지만 이온성 액체는 낮은 휘발성과 불에 잘 타지 않아 우수한 안전성을 나타내고 있기 때문에 유기합성, 촉매와 같은 정밀화학이나 커패시터, 태양전지 등 전해질의 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 이러한 이온성 액체의 장점들을 이용하여 슈퍼커패시터의 안전성 및 전기화학적 특성과 전기용량의 효율을 향상시키기 위해 기존에 고체 전해질로 많이 사용되고 있는 PVA-H₃PO₄에 이온성 액체인 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)를 추가하여 그 특성을 분석하여 보았다.[11]

따라서 본 연구에서는 유연성을 가지는 슈퍼커패시터를 제조하기 위해 전극소재로써는 환원된 산화 그래핀과 전도성 고분자중 대표적으로 많이 사용되고 있는 폴리아닐린을 복합화하여 도입하고, 전극의 전기화학적 특성을 극대화 시키기 위해서 기존에 많이 사용되어 왔던 PVA-H₃PO₄기반의 고체 전해질에 이온성 액체인 BMIMBF₄를 첨가하여 전해질의 이온 전도성을 향상 시키려는 시도를 하였다.[1-8] 이러한 두 가지 소재를 도입하여 유연성을 가지는 슈퍼커패시터를 제조 하였으며, 유압프레스를 사용하여 0.01kg/cm²의 일정한 압력으로 최대 100회까지의 굽힘 횟수를 점차 늘려가며 굽힘 실험의 횟수에 따른 슈퍼커패시터의 전기 화학적 특성을 분석하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

환원된 산화 그래핀(Reduced Graphene Oxide, rGO)은 Graphene all사에서 구매하여 별도의 전처리 과정없이 사용했다. 폴리아닐린(Polyaniline, PANI)의 중합에 사용된 아닐린(Aniline, 99.5%) 단량체와 산화제인 과황산암모늄(Ammonium Persulfate, APS, 98%)은 Sigma-Aldrich사에서, 염산(Hydrochloric acid 35~37%)은 삼전산약공업에서 구매하여 증류수(Distilled Water)로 희석하여 사용했다. 폴리아닐린과 환원된 산화 그래핀 분산용액 제조를 위해 용매로 사용된 DMF(Dimethylformamide)는 삼전산약공업에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 금이 코팅된 PET(Polyethylene terephthalate) 소재의 기판은 Delta Technology Inc.에서 구매하였고 전극의 기판으로 사용하였다. 이온성 액체 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 98%)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하여 사용하였으며, 인산(H₃PO₄, Phosphoric Acid, 85%)는 Duksan Pure Chemicals사에서 구매하여 사용했다. 전해질 제조를 위해서 사용한 폴리비닐 알코올(PolyvinylAlcohol, PVA, MW: 1500)은 Junsei Chemical사에서 구매하여 사용했다.

2.2. 폴리아닐린(Polyaniline) 합성

전도성 고분자인 폴리아닐린을 합성하여 전극물질로 사용하기 위해서 화학적 중합법을 사용하였다. 먼저, 아닐린 단량체 2 ml를 1M 염산 50 ml에 넣고 0°C를 유지시켜주며 교반시켜준 뒤, 산화제인 과황산암모늄 5 g을 1M 염산 50 ml에 용해시킨 용액을 교반중인 아닐린 혼합액에 스포이드를 사용하여 천천히 첨가시켰다. 첨가가 끝난 용액은 10 시간동안 0°C에서 냉장 보관하여 중합을 완료하였다. 중합이 완료된 폴리아닐린 용액을 여과하며 증류수로 씻어주어 남아있는 염산을 제거한 후 수득된 분말 형태의 폴리아닐린을 24 시간동안 60°C의 오븐에서 건조 하여 남아있는 용매를 제거하였다.[12]

2.3. 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 전극 제조

환원된 산화 그래핀과 폴리 아닐린 복합재료를 제조하기 위해서 먼저, 40 mL의 DMF에 환원된 산화 그래핀 0.02 g과 폴리 아닐린 0.02 g을 각각 첨가한다. 이 용액을 1 mg/mL의 농도로 1 시간동안 초음파 처리하여 분산용액을 제조하고, 분산용액 20 mL를 금이 코팅된 PET 소재의 5개의 기판에 1 cm X 1 cm 면적으로 air brush를 이용하여 15 cm의 거리에서 10 mL/h의 속도로 스프레이 코팅하여 환원된 산화 그래핀/폴리아닐린 복합재료 기반의 전극을 제조했다. [13]

2.4. PVA-H₃PO₄-BMIMBF₄ 전해질 제조

PVA(DP=1500) 10g을 증류수 100 mL 가 담긴 비커에 첨가한다. 90 °C 의 온도에서 PVA를 첨가한 용액이 투명해질 때까지 교반시키어 용해시킨다. 그 다음, H₃PO₄ 15g을 PVA 가 용해되어 있는 용액에 추가하여 상온에서 6시간동안 교반 시킨다. 상기 PVA와 H₃PO₄ 가 용해되어 있는 혼합물에 이온성 액체 12.5g을 첨가하여 70 °C 에서 12시간 동안 교반시켜줌으로써 이온성 액체가 포함된 전고체 전해질을 제조하게 된다.

2.5. 유연성 슈퍼커패시터의 제조

50 °C로 가열한 PVA-H₃PO₄-BMIMBF₄ 전해질에 미리 제작해 놓은 환원된 산화 그래핀/폴리아닐린 전극을 10 분간 함침 하여 전해질의 확산을 유도한다. 그 후, 전해질이 충분히 확산된 전극을 상온에서 4시간동안 흡 후드 안에서 건조시키어 수분을 제거해준다. 이렇게 건조를 마친 두 개의 전극을 서로 마주보도록 샌드위치 형태로 압착하여 유연성 슈퍼커패시터를 제작한다. 제작된 유연성 슈퍼커패시터는 직사각형(1 cm × 5 cm) 모양으로 상온에서 12시간 동안 완전건조시키고 굽힘 횟수에 따른 전기화학적 분석을 실시하였다.[13]

2.6. 전기화학적 특성 분석

환원된 산화 그래핀/폴리아닐린 복합재료와 PVA-H₃PO₄-1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄) 전고체 전해질을 기반으로 제조된 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 유연성에 따라서 측정하기 위해서 유압프레스를 이용하여 0.01 kg/cm² 의 일정한 압력으로

최대 100회 까지 굽힘시험(bending test)을 진행하였으며, 굽힘 시험횟수에 따른 모든 전기 화학적 특성은 원아테크사의 ZIVE SP2 work station 을 이용하여 분석 하였다.[14] 이 때, 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)은 상온에서 100 mV/s 의 scan rate로 측정하였으며 (initial potential: -0.2 V, switching potential: 0.8 V), 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 0.1 Hz ~ 100 KHz의 주파수 범위에서 측정하였고, 정전류 충·방전(Galvanic charge/discharge, GCD)은 0.5 mA의 전류로 0~1 V 까지 측정하였다. 충·방전 결과를 이용하여 유연성 슈퍼커패시터의 전기용량 값을 아래의 식에 의해서 계산 하였다.[27-30]

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

여기서, C 는 전기 용량 값, I 는 전류, Δt 는 방전시간, ΔV 는 방전시간 동안의 potential 변화를 나타내며, m 은 전극물질의 무게를 나타낸다.[28-30] 또한, 굽힘 시험 전과 후의 전극 표면의 분석을 위해서 전자주사현미경(SEM)을 (Philips XL30SFEG SEM) 사용하였으며, 가속전압은 5 kV, 방출전류는 210 μ A를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순환전압전류법 분석

제작된 유연성 슈퍼커패시터의 굽힘 시험 (Bending Test) 전과 후의 전기화학적 거동을 관찰하기 위해서 순환전류법을 사용하여 비교 및 분석해 보았으며, Fig. 1 에 나타내었다. Fig. 1 은 반복적인 굽힘 시험(0~100회) 이후에 측정된 CV(Cyclic voltammetry) 그래프를 나타내었고, 그 결과로 굽힘 시험의 횟수가 증가할수록 슈퍼커패시터의 Current 값이 점차 감소하는 경향을 보였다. 굽힘시험을 하기 전의 CV 곡선에서는 사각형 모양의 전형적인 전기이중층 슈퍼커패시터의 특성을 관찰할 수 있었으며 전도성 고분자와 전해질 계면에서의 산화-환원 반응에 의해 생긴 Peak가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

그러나, 50회의 굽힘시험 후 CV곡선에서는 약

간의 Current가 감소하고, 100회의 굽힘시험 후의 CV곡선에서는 슈퍼커패시터의 특성이 아닌 저항체의 전기화학적 거동이 관찰되었으며 큰 폭으로 Current 값이 감소하는 경향이 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 반복적으로 진행된 굽힘 시험이 슈퍼커패시터의 전극에 손상을 입히고 이러한 손상이 전자의 이동을 방해하여 저항이 증가되고 Current 값이 감소하는 원인을 야기했다고 판단된다.[15]

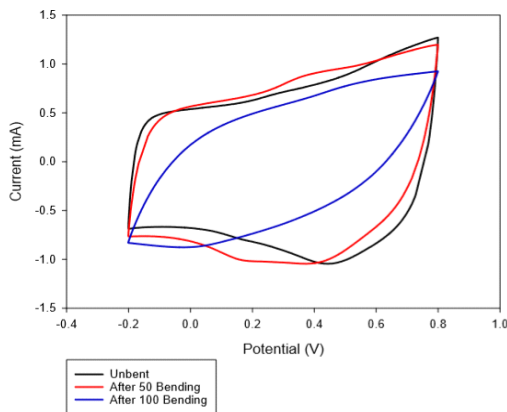


Fig. 1. Cyclic voltammetry(CV) of the supercapacitor as a function of the bending cycle.

3.2. 전기화학적 임피던스 분광법

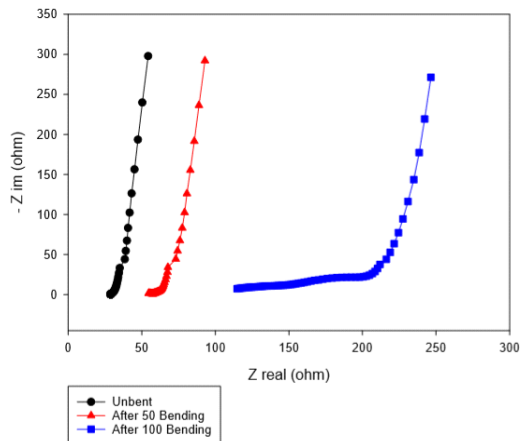


Fig. 2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the supercapacitor as a function of the bending cycle.

전기화학적 임피던스 분광법을 사용하여 유연성 슈퍼커패시터의 전극과 전해질 계면 사이의 전기화학적 특성을 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과로, 굽힘 시험을 하기 전에 슈퍼커패시터의 전극의 내부저항은 28.8Ω 으로 측정되었으나 50번과 100번의 굽힘 시험 후에는 내부저항이 각각 54.8Ω , 114.8Ω 으로 증가되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상도 마찬가지로 반복적인 굽힘에 의한 슈퍼커패시터의 전극 피로도 누적과 전기 전도도 감소로 인한 전극과 전해질 계면에서의 전하 이동과 관련된 내부 저항이 증가함에 따라서 나타난 현상이라고 판단된다.[15]

3.3. 정전류 충·방전 분석법

유연성 슈퍼커패시터의 굽힘 시험에 따른 충·방전 특성을 분석하기 위해서 정전류 충·방전법을 이용하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 굽힘 시험을 하기 전과 50회 굽힘 시험 이후의 방전 시간은 거의 비슷하게 측정이 되었으며 100회의 굽힘 시험 이후 방전시간은 굽힘 전 17.0초에서 13.5초로 감소하는 결과를 얻었다. 이러한 굽힘 시험에 따른 충·방전특성의 감소 현상은 앞에서 확인하였던 CV와 임피던스 분광법에서와 마찬가지로 반복적인 굽힘시험으로 인한 슈퍼커패시터의 전기전도도 감소와 전극과 전해질 계면에서의 내부저항 증가에 기인한 전기화학적 특성의 감소에 따른 결과라고 사료된다.[16]

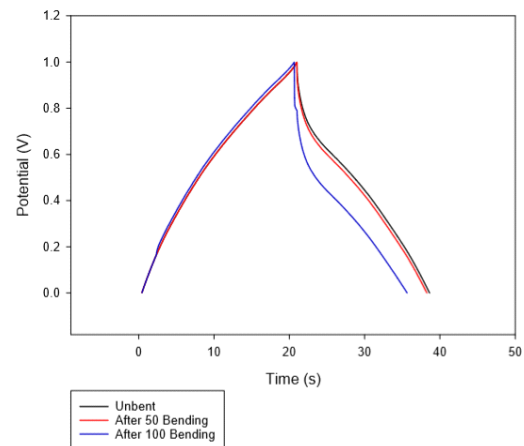


Fig. 3. Galvanostatic charge/discharge(GCD) graphs of the supercapacitor as a function of the bending cycle.

3.4. 전기용량값 분석

충·방전 그래프를 이용하여 굽힘 시험 전과 후의 유연성 슈퍼커패시터의 전기용량 값을 계산하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과로 유연성 슈퍼커패시터의 굽힘 시험 전 초기 전기용량 값은 43.9 F/g으로 확인할 수 있었으며, 이 값은 50회와 100회의 굽힘 시험 후에 각각 42.0F/g, 40.1F/g으로 감소된 것을 확인할 수 있었다. 따라서 초기전기용량에 비해 50회 굽힘 시험 이후 95.67%, 100회 굽힘 시험 이후 91.46%의 초기 전기용량 효율을 유지하였다. 이러한 전기 용량 값의 감소는 반복적인 굽힘 시험 후 전극 표면에 발생한 균열이 전자의 원활한 이동을 방해하여 내부 저항을 증가 시키는 요소로 작용 할 수 있으며, 결과적으로 전기 화학적 특성인 전기용량 값을 감소시키는 결과를 초래한다고 볼 수 있다.[16]

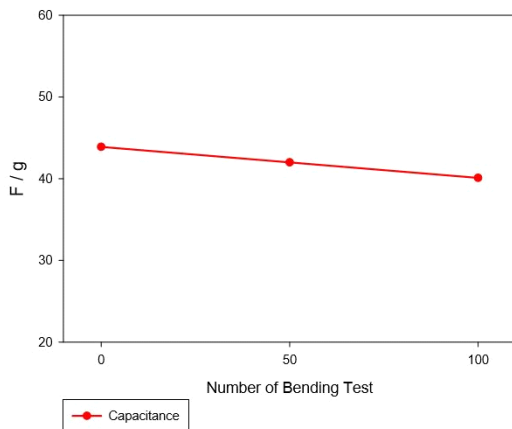


Fig. 4. Specific capacitance of the supercapacitor as a function of the bending cycle.

3.5. 전극의 표면 분석

유연성 슈퍼커패시터의 굽힘시험에 따른 전기 화학적 특성 분석에서 나타난 현상에 따라서 반복적인 응력에 따른 전극표면에 변화를 전자주사 현미경(SEM)을 통하여 관찰하여 보았으며 Fig. 5에 나타내었다. 굽힘 시험 전 전극의 표면 모습은 Fig. 5. A에 나타내었으며, 환원된 산화 그래핀/폴리아닐린 복합재료 전극 표면의 손상이나 다른 변화 없이 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 5. B에서 보는 것처럼 반복적인 굽힘 시험 후 전극의 표면에는 균열이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 균열은 전극과 전해질 계면에서 전자의 원활한 이동

을 방해하여 내부 저항을 증가 시키는 요소로 작용할 수 있고, 전극의 전기 전도도 역시 감소시키는 결과로 작용하였다고 판단된다. 결과적으로 유연성 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 감소시키는 요인으로 작용하였다고 사료된다. 또한 이러한 굽힘 시험 전과 후의 전극 표면 변화는 위에서 분석한 모든 전기화학적 특성의 결과와 부합하는 것을 확인할 수 있었다.[16]

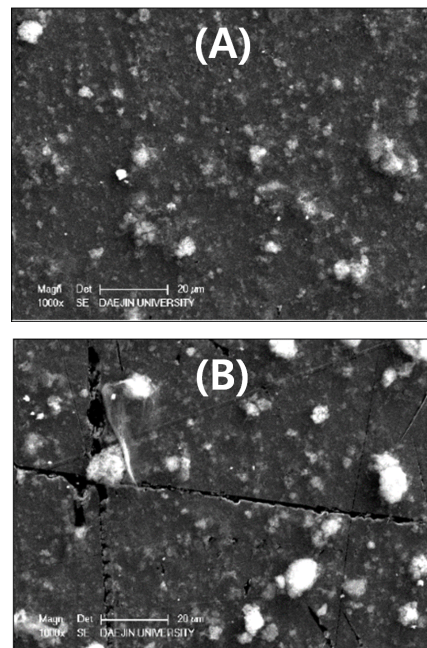


Fig. 5. SEM images of the electrode surface: (A)unbent, (b) after 100 bending cycle.

4. 결론

본 연구는 환원된 산화 그래핀/폴리아닐린 복합재료를 기반으로 한 전극과 PVA-H₃PO₄-BMIMBF₄ 전해질로 제조된 슈퍼커패시터의 굽힘 시험에 따른 전기화학적 특성 및 안정성을 분석하고자 하였으며, 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry), 정전류 충·방전법(Galvanostatic Charge/Discharge), 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)와 같은 전기화학적 분석 기법을 이용했다.

유연성 슈퍼커패시터를 순환전압전류법으로 분

석한 결과 반복적으로 굽힘 시험을 할 경우, 굽힘 횟수가 증가함에 따라 Current 값과 그 Peak가 감소하는 경향을 보였으며, 정전류 충·방전법으로 슈퍼커패시터의 충·방전 특성을 분석하여 보았다. 또한, 그 결과를 이용하여 전기용량 값을 확인하였으며, 굽힘 시험 전 초기의 전기용량 값은 43.9 F/g으로 확인 할 수 있었으며, 이 값은 50회와 100회의 굽힘 시험 후에 각각 42.0 F/g, 40.1 F/g으로 감소된 것을 확인할 수 있었다.

전기화학적 임피던스 분광법으로 슈퍼커패시터의 내부저항을 측정한 결과 굽힘 횟수에 따라 초기 28.8 Ω에서 114.8 Ω까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 굽힘 횟수가 증가하면서 내부저항이 증가하고, 내부저항의 증가는 Current 값의 감소에 기인한다고 사료된다.

이러한 굽힘 시험에 따른 유연성 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성감소를 확인하기 위해서 전자주사현미경(SEM)을 통해 굽힘 시험전과도 전극 표면을 관찰해 보았으며 굽힘 시험 전의 전극 표면에는 균열(Crack)이 없는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 50회와 100회의 굽힘 시험 후에는 전극 표면에 균열이 발생함을 확인 할 수 있었고, 이러한 균열은 전자의 원활한 이동을 방해하여 내부저항을 증가시키는 요소로 작용할 수 있으며, 결과적으로 전기화학적 특성인 전기 용량값을 감소시키는 결과를 초래한다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 전기화학적 특성의 감소에도 불구하고 100회 굽힘 시험 후에도 91.46 %의 초기 전기용량 값을 유지한 특성을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 유연성 슈퍼커패시터는 4차 산업혁명과 관련하여 웨어러블 컴퓨터나 휘는 디스플레이에 적용이 가능한 에너지 저장매체의 전극 및 전해질 소재로서의 응용이 가능하다고 판단된다.

References

1. K. Zin Htut, Minjae kim, Eunsoo Lee, Sung Hyeon Baek, Sang Eun Shim, "Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors", *Synthetic Metals*, **Vol. 227**, pp. 61-70 (2017).
2. Jizhang Chen, Kaili Fang, Qiongyu Chen, Junling Xu, Ching-Ping Wong, "Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performance flexible supercapacitors", *Nano Energy*, **Vol. 53**, pp. 337-344 (2018).
3. Xinhua Liu, Max Naylor Marlow, Samuel J. Cooper, Bowen Song, Xiaolong Chen, Nigel P. Brandon, Billy Wu, "Flexible all-fiber electrospun supercapacitor", *Journal of Power Sources*, **Vol. 384**, pp. 264-269 (2018).
4. Periyasamy Sivakumar, Milan Jana, Manikantan Kota, Min Gyu Jung, Aharon Gedanken, Ho Seok Park, "Controllable synthesis of nanohorn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application", *Journal of Power Sources*, **Vol. 402**, pp. 147-156 (2018).
5. Graeme A. Snook, Pon Kao, Adam S. Best, "Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes", *Journal of Power Sources*, **Vol. 196**, pp. 1-12 (2011).
6. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte", *Journal of Power Sources*, **Vol. 165**, pp. 922-927 (2007).
7. Jisoo Park, Young Shik Cho, Sae Jin Sung, Minho Byeon, Seung Jae Yang, "Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses", *Energy Storage Materials*, **Vol. 14**, pp. 8-21 (2018).
8. Fuhui Zheng, Yanxia Li, Xusheng Wang, "Study on effects of applied current and voltage on the ageing of supercapacitors", *Electrochimica Acta*, **Vol. 276**, pp. 343-351 (2018).
9. A. Tahri, H. El Fadil, F.Z. Belhaj, K. Gaouzi, A. Rachid, F. Giri, F.Z. Chaoui, "Management of fuel cell power and supercapacitor state-of-charge forelectric vehicles", *Electric Power Systems Research*, **Vol. 160**, pp. 89-98 (2018).
10. S. Korkmaz, F. Meydaneri Tezel, İ.A. Kariper, "Synthesis and Characterization of GO/V2O5 Thin Film Supercapacitor", *Synthetic Metals*, **Vol. 242**, pp. 37-48

- (2018).
11. Nali Chen, Yapeng Ren, Peipei Kong, Lin Tan, Huixia Feng, Yongchun Luo, "In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors", *Applied Surface Science*, **Vol. 392**, pp. 71-79 (2017).
 12. Yuki Uchida, Enno Kätelhön, Richard G. Compton, "Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **Vol. 801**, pp. 381-387 (2017).
 13. Minjae Kim, Yeongseon Kim, Kyung Min Lee, Seon Young Jeong, Eunsoo Lee, Sung Hyeon Baek, Sang Eun Shim, "Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor", *Carbon*, **Vol. 99**, pp. 607-618 (2016).
 14. Shu-Juan Bao, Chang Ming Li, Chun-Xian Guo, Yan Qiao, "Biomolecule-assisted synthesis of cobalt sulfide nanowires for application in supercapacitors", *Journal of Power Sources*, **Vol. 180**, pp. 676-681 (2008).
 15. Yang Zhou, Xuefeng Zou, Zhiheng Zhao, Bin Xiang, Yuxin Zhang, "CoO/rGO composite prepared by a facile direct-flame approach for highpower supercapacitors", *Ceramics International*, **Vol. 44**, pp. 16900-16907 (2018).
 16. Wenling Wu, Yanfeng Li, Liuqing Yang, Yingxia Ma, Duo Pan, Yantao Li, "A Facile One-pot Preparation of Dialdehyde Starch Reduced Graphene Oxide/ Polyaniline Composite for Supercapacitors", *Electrochimica acta*, **Vol. 139**, pp. 117-126 (2014).