

Poly(acrylonitrile) 부직포 분리막에 코팅된 하이드로겔 고분자 전해질을 포함하는 활성탄 수퍼커패시터 특성

모하메드 라티파투 · 고장면[†] · 이영기* · 김광만*[†] · 조정대** · 장윤석** · 유정준*** · 김종희***

한밭대학교 화학생명공학과

305-719 대전광역시 유성구 동서대로 125

*한국전자통신연구원 부품소재연구부문 전력제어소자연구실

305-700 대전광역시 유성구 가정로 218

**한국기계연구원 인쇄전자연구실

305-343 대전광역시 유성구 가정북로 156

***한국에너지기술연구원 에너지저장연구단

305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2013년 7월 2일 접수, 2013년 7월 23일 수정본 접수, 2013년 8월 4일 채택)

Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Poly(acrylonitrile) Nonwoven Separator Coated by a Hydrogel Polymer Electrolyte

Mohammed Latifatu, Jang Myoun Ko[†], Young-Gi Lee*, Kwang Man Kim*[†], Jeongdai Jo**, Yunseok Jang**,
Jung Joon Yoo*** and Jong Huy Kim***

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea

*Research Section of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI),

218 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

**Department of Printed Electronics, Korea Institute of Machinery & Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

***Energy Storage Department, Energy Efficiency and Materials Research Division, Korea Institute of Energy Research,

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 2 July 2013; Received in revised form 23 July 2013; accepted 4 August 2013)

요 약

6 M KOH 수계 전해액에 potassium poly(acrylate) (PAAK)를 3 wt% 포함시켜 제조한 하이드로겔을 poly(acrylonitrile) 부직포 분리막에 코팅하고, 이를 활성탄 수퍼커패시터의 분리막 및 전해질로 사용하여 수퍼커패시터의 고율특성 향상을 시도하였다. 이 분리막 및 전해질은 전자현미경 관찰 결과 PAAK 하이드로겔이 부직포의 표면기공에 균일하게 코팅되어 있으며, 24일 동안 하이드로겔의 흡습도가 230% 이상으로 균일하게 유지되었고, 6 M KOH 전해액을 사용한 경우($3.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)보다 약간 낮은 $2.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 활성탄을 활물질로 사용한 대칭형 수퍼커패시터에 이 분리막 및 전해질을 채택한 경우 사이클릭볼타메트리 시험에서 1000 mV s^{-1} 의 고속 스캔 조건에서도 27 F g^{-1} 이상의 높은 비축전용량과 1000 사이클 경과후에도 97% 이상의 유지율을 나타내는데, 이는 부직포 상에 코팅된 PAAK 하이드로겔 전해질이 활성탄 전극과 부직포 분리막 사이에서 강력한 계면밀착을 유지할 수 있기 때문이다.

Abstract – A hydrogel electrolyte consisting of potassium poly(acrylate) (PAAK) (3 wt%) in 6 M KOH aqueous solution is coated on poly(acrylonitrile) nonwoven separator to examine high-rate characteristics of activated carbon supercapacitor adopting the separator. The hydrogel is homogeneously coated on the surface pores of the nonwoven separator. The electrolyte uptake of the PAAK hydrogel maintains for 24 days higher than 230% and the coated separator shows slightly lower ionic conductivity ($2.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) than that ($3.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) of using 6 M KOH only. The activated carbon supercapacitor adopting the coated separator shows a specific capacitance higher than 27 F g^{-1} at 1000 mV s^{-1} and a retention ratio higher than 97% after the 1000th cycle. This is due to strong interfacial contact of coated hydrogel electrolyte between the activated carbon electrode and the nonwoven separator.

Key words: Poly(acrylonitrile), Potassium Poly(acrylate), Supercapacitor, Cyclic Voltammetry, Specific Capacitance

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmko@hanbat.ac.kr, kwangm@etri.re.kr

1. 서 론

고분자 전해질은 다른 전해질과 구별되는 많은 장점들, 즉 가연성 유기용매가 없어 안전하고 고분자의 낮은 반응성으로 인해 전극의 부식을 막아 소자수명을 향상시킬 수 있다는 점들 때문에 전기화학 적 커패시터, 2차전지, 연료전지, 전기변색소자 및 다른 전기화학 소자 등에 응용하기 매우 적당하다. 이러한 고분자 전해질 중에서도 겔 고분자 전해질이 액체 전해질의 전기화학적 성질을 만족하면서도 고체적 성질을 함께 지닐 수 있어[1] 최근에 가장 각광을 받고 있다. 이러한 겔 고분자 전해질은 보통 호스트 고분자(host polymer) 내에 염과 용액이 고정되어 있는 형태로 형성되어 누액 염려가 적고, 적당한 전극-전해질 접촉면적이 형성[2]될 수 있어 높은 경량성, 고안전성, 형태 유연성(shape flexibility)[3] 등의 특성 확보에 유리하다. 그러나 이러한 겔 고분자 전해질은 기계적 강도가 매우 약하여 전기화학소자와의 결합공정 시 어려움이 많고 전극간 단락의 위험이 있다는 단점을 가지고 있다. 이 문제를 해결하기 위해 상용 분리막 위에 전해질 소재로 개발되는 겔 고분자 전해질을 침적시키거나 코팅된 형태를 택하는 경우[4,5]가 많다. 현재 이 때 주로 사용되는 분리막은 보통 다공성 폴리에틸렌(polyethylene)이나 폴리프로필렌(polypropylene)과 같은 폴리올레핀(polyolefin)계 필름으로서, 보통 50% 이하의 낮은 기공도, 심각한 열수축성 및 액체 전해질에 대한 낮은 젖음성 등의 문제[6-8]를 안고 있기 때문에 양극/음극의 분리과 전극간 이온전도를 확실히 보장하기 어렵다. 따라서 이러한 폴리올레핀계 분리막을 지지체로 하여 겔 고분자 전해질과 결합시켜 양쪽의 단점들을 상호보완하려는 목적의 분리막 전해질 연구가 활발히 진행되고 있다. 그리고 겔 고분자 전해질 중에서 최근에는 수계 알칼리 용액에 점착성이 우수한 acrylate계 고분자를 혼합한 하이드로겔 고분자 전해질을 사용하는 경우가 있다. 그 중에서도 최근에는 측쇄 말단의 수소원자 대신 potassium 원자를 사용하는 potassium poly(acrylate) (PAAK)를 사용하여 슈퍼커패시터용 양성자 전도성을 향상시키는 연구[9-11]가 주목된다.

한편 폴리올레핀계 분리막 대신에 부직포 분리막을 지지체로 사용하는 연구도 이루어지고 있다. 이 부직포는 보통 전기방사(electrospinning)에 의해 정전기력(electrostatic force)과 졸-겔 과정(sol-gel processing)으로 생성된 섬유들이 기재(substrate) 위에 쌓여 형성되기 때문에 특유의 다공구조와 탁월한 기공도를 가질 수 있어서 대개 높은 이온전도도와 우수한 전기화학적 특성의 장점[5]을 나타낸다. 이러한 부직포 분리막은 실제 리튬이온전지에도 적용되는 경우가 많은데, 예를 들면 poly(acrylonitrile) (PAN)[12,13], poly(vinylidene fluoride)[14], poly(vinyl chloride)[15], poly(ethylene terephthalate)[16] 등의 전기방사 부직포를 리튬이온전지의 분리막 겸 전해질로 사용하였다. 특히 다공성 PAN 겔 전해질은 인근 nitrile 그룹(-C≡N)과 carrier 이온간 상호작용이 이온전도도 등의 특성 향상에 기여하는 [17-24] 장점이 있다. 특히 전기방사법으로 제조된 섬유상으로부터 치밀하게 제조된 PAN 부직포 분리막에 기초하여 조성된 겔 고분자 전해질은 리튬이온전지의 초기 방전특성 및 사이클 특성이 우수하게 나타났다[24]. 한편 이러한 전기방사 부직포를 슈퍼커패시터의 분리막에 적용하는 연구는 비교적 최근 들어 이루어지고 있으며, 또한 본 연구에서는 액체 전해질을 포집할 수 있는 하이드로겔을 PAN 부직포 위에 코팅하여 분리막 및 전해질로 사용하고 자 한다.

따라서 본 연구에서는 전기방사법으로 제조된 PAN 부직포 분리막 위에 PAAK가 포함된 알칼리 하이드로겔을 코팅시켜 이를 활성탄 슈퍼커패시터의 분리막 및 전해질로 사용할 때의 특성에 관하여 보고한다. 구체적으로는 PAAK 하이드로겔이 코팅된 PAN 부직포 분리막의 모폴로지, 전해액 흡수율, 이온전도도, 전기화학적 안정성 등의 특성을 조사하고, 이 분리막 및 전해질이 포함된 활성탄 슈퍼커패시터의 산화환원 거동, 비축전용량, 임피던스 거동을 함께 평가한다. 그리고 PAAK 하이드로겔이 포함되지 않은 경우와의 비교를 통해 PAAK 하이드로겔이 특히 고품 슈퍼커패시터 특성에 미치는 영향에 관해 논의한다.

2. 실험

우선 본 연구에서는 전기방사법으로 제조한 미세섬유(섬유직경 평균 20 nm)로 구성된 PAN 부직포(Toray, 두께 22 mm, 기공도 65%)를 사용하였다. 기본 코팅액으로서 6 M KOH(Aldrich) 수용액을 준비하였으며, 이에 PAAK(Aldrich)를 3 wt% 첨가하고 72시간 교반하여 하이드로겔 상태의 코팅액도 제조하였다. PAN 부직포를 2 cm×2 cm 크기로 재단한 후 이를 PAAK가 포함되어 있는 코팅액에 담그고 건조하여 수직으로 세워 1일간 건조시켜 하이드로겔 코팅된 분리막(두께 약 26 mm)을 얻었다. 또한 전자주사 현미경(Hitachi S-4800)을 사용하여 제조된 분리막의 표면 모폴로지를 관찰하였다. 그리고 PAN 부직포를 분리막으로 적용하기 위해 전해액(6 M KOH 수용액)과 하이드로겔(6 M KOH 수용액+PAAK 3 wt%)에 대한 24일 동안의 흡수율과 이온전도도를 조사하였는데, 흡수율은 흡수 전후의 중량을 측정하여 [(흡수후 중량-흡수전 중량)/흡수전 중량×100]의 식에 기준하여 %로 제시하였고, 이온전도도는 흡수된 부직포 분리막의 양면에 스테인레스 스틸 전극을 대고 10⁻²~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 임피던스 측정을 하여 얻어지는 벌크저항 값으로부터 계산하였다. 그리고 코팅된 PAN 부직포 분리막 및 전해질에 대해 0~2 V (vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 50 mV s⁻¹의 스캔속도로 linear sweep voltammetry (PGStat 100, Eco Chemie)를 실시하여 전기화학적 안정성(electrochemical stability)을 조사하였다.

활성탄 슈퍼커패시터를 제작하기 위해 우선 활물질로서 활성탄(MSP-20, Kansai Coke & Chemicals) (80 wt%), 도전재료 기상성장 탄소섬유(vapor-grown carbon fiber, Showa Denko) (10 wt%), 결합제로 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich) (10 wt%)와 N-methyl-2-pyrrolidone 용매를 사용하여 점성 슬러리를 만들고 doctor blade apparatus (gap 300 mm)를 이용하여 Ni foil 위에 코팅한 후 110 °C에서 2시간 건조하여 활성탄 전극을 얻었다. 이 활성탄 전극(1 cm × 1 cm) 2장 사이에 6 M KOH 수용액 및 PAAK 하이드로겔이 코팅된 PAN 부직포 분리막을 위치하여 Al 파우치 내에 넣고 진공 밀봉하여 대칭형 슈퍼커패시터를 제작하였다. 이 슈퍼커패시터의 산화환원 거동을 알아보기 위해 Autolab 장비(PGStat 100, Eco Chemie)를 사용하여 0~1.5 V (vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 1000 mV s⁻¹의 스캔속도로 1000 사이클 동안 사이클릭 볼타메트리 시험을 실시하였다. 이 때의 비축전 용량(C)은 사이클릭 볼타메트리로부터 $C = (q_a + q_c) / (2m\Delta V)$ 의 식에 의해 계산되었는데, 여기에서 q_a , q_c , m , ΔV 는 각각 음극과 양극의 전하량, 활물질 질량 및 전위 범위이었다. 또한 Autolab 장비를 사용하여 10⁻²~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 슈퍼커패시터의 임피던스 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

PAN 부직포 분리막(Fig. 1a 참조)에 PAAK 하이드로겔이 코팅된 경우, 대략 4 mm 정도의 코팅층 두께를 포함하여 총 두께 26 mm인 코팅된 분리막이 생성되며, Fig. 1b와 같이 표면 광택성을 보인다. 전자현미경으로 그 표면을 자세히 관찰하면 (Fig. 1c와 1d 참조), PAN 섬유가 임의의 방향으로 배열되어 이루어진 부직포 위에 PAAK 하이드로겔이 충분히 기공 내로 스며들어 서로 연결된 기공들을 가지는 3차원 네트워크 구조의 분리막 및 전해질 모폴로지가 형성됨을 알 수 있다. 이것은 65% 정도의 높은 기공도를 갖는 PAN 부직포에 충분히 PAAK 하이드로겔이 스며들어 230% 이상의 높은 흡습율을 보이는 점으로 설명될 수 있다(Fig. 2 참조). 즉 우수한 흡습도를 나타내는 분리막이 효과적으로 전해질을 유지할 수 있어서 전기화학셀 내 이온의 확산을 매끄럽게 진행시킬 수 있는 장점[25]이 있기 때문에 고분자 전해질에서의 흡습도는 매우 중요한 변수가 된다. PAN 부직포가 나타내는 이렇게 우수한 젖음성과 흡습도는 PAN 고분자 자체의 친수성[24], 즉 PAN 내 nitrile group에 의한 높은 극성과 분리막 내 서로 연결된 기공구조까지 결합하여 상승작용을 나타내는

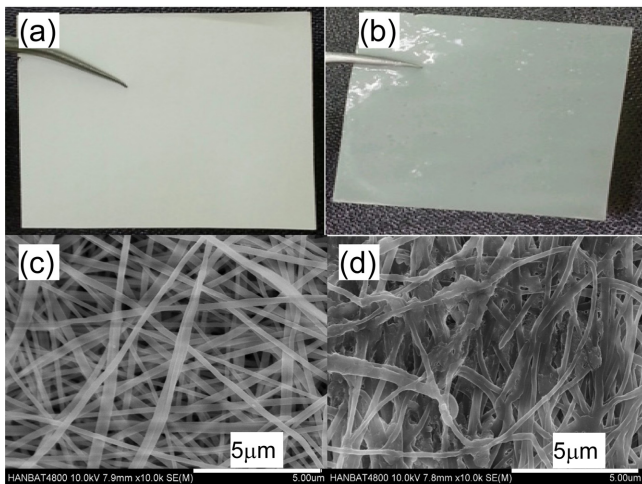


Fig. 1. Surface pictures of (a) PAN nonwoven separator and (b) the coated separator with 6 M KOH + PAAK (3 wt%). Scanning electron micrographs (c) and (d) show the magnified surface images of (a) and (b), respectively.

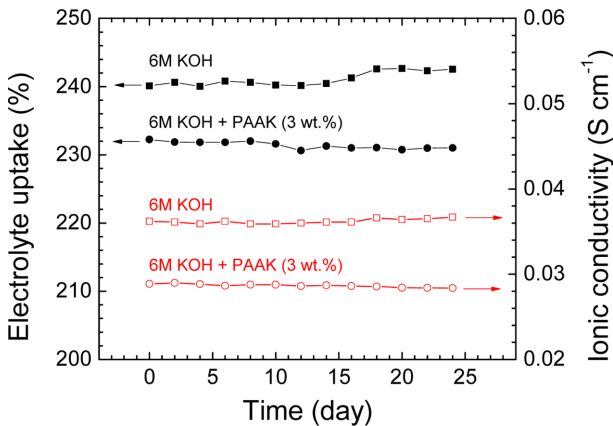


Fig. 2. Electrolyte uptakes and ionic conductivities of PAN nonwoven separators coated with 6 M KOH and 6 M KOH + PAAK (3 wt%) as a function of aging time.

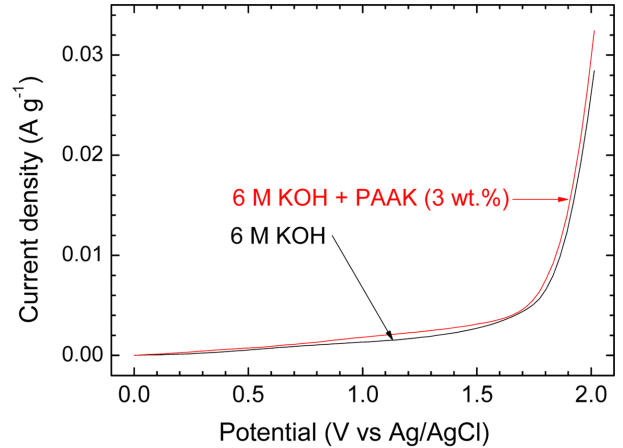


Fig. 3. Linear sweep voltammetry results of PAN nonwoven separators coated with 6 M KOH and 6 M KOH + PAAK (3 wt%) at the scan rate of $50\ mV\ s^{-1}$ in the potential range of 0-2 V (vs. Ag/AgCl).

점에도 크게 의존한다. 물론 고분자 PAAK가 3 wt% 포함된 하이드로겔보다 저점도인 6 M KOH만을 사용한 경우에는 흡습도가 약간 높게(약 240%) 나타나지만, 이로 인한 이온전도 특성은 큰 차이가 없다고 할 수 있다. 즉 Fig. 2에서와 같이 6 M KOH 수용액 전해질은 $3.6 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$, 여기에 PAAK 하이드로겔이 3 wt% 포함된 경우에는 $2.9 \times 10^{-2}\ S$ 의 이온전도도를 나타내는 점, 즉 흡습도가 낮은 만큼 이온전도도가 낮게 나타나는 점으로 보아 서로 연결된 기공 내로 흡습된 전해질이 동일한 작용으로 이온전도도에 반영되었음을 추측할 수 있다. 또한 이러한 흡습도 및 이온전도도의 경향은 24일 정도 경과한 후에도 안정적으로 유지되는 것으로 보아, 본 연구에서 다루는 PAN 부직포 분리막 및 전해질은 충분한 내구성을 갖추고 있는 것으로 생각된다.

그리고 PAN 부직포 분리막에 6 M KOH와 PAAK 하이드로겔을 각각 코팅한 경우에 대한 전기화학적 안정성(Fig. 3 참조)은 거의 동일하게 약 1.75 V (vs. Ag/AgCl)까지 유지되는 것으로 밝혀졌다. 즉 이것은 다공성 부직포 분리막 구조 내에 6 M KOH와 PAAK 하이드로겔 모두 충분한 양의 전해질 성분이 포집되었음을 의미한다. 따라서 이러한 PAN 부직포 분리막 및 전해질을 채택하고 있는 활성탄 수퍼커패시터에 대해 전위창 0-1.5 V (vs. Ag/AgCl)에서 사이클릭 볼타메트리 시험을 실시하여도 전기화학적 안정성이 유지됨을 알 수 있다. 실제로 $1000\ mV\ s^{-1}$ 의 스캔속도로 사이클릭 볼타메트리를 행한 결과를 Fig. 4a에, 그리고 이로부터 계산된 비축전용량을 Fig. 4b에 나타내었다. 특히 1.2 V 이상의 고전위 영역에서 산화피크가 나타나는 산화환원 거동을 보이는 이외에는 전체적으로 활성탄 수퍼커패시터의 전형적인 특성인 전기이중층에 의한 사각형 형태의 사이클릭 볼타모그램을 보이고 있다. 이는 활성탄과 전해질 계면에서 형성된 전기이중층에서 가역적으로 산화환원 반응이 일어남을 보이는 것이며, 이 때의 PAN 부직포 분리막 및 전해질은 산화환원 반응의 지지체 및 계면전하의 이동매질로 사용되는 것으로 생각된다. 또한 $1000\ mV\ s^{-1}$ 에서 PAAK 하이드로겔을 적용한 경우($27.5\ F\ g^{-1}$)가 단순히 6 M KOH를 사용한 경우($25.9\ F\ g^{-1}$)보다 우수한 비축전용량을 나타내는데, 이것은 6 M KOH보다 PAAK 하이드로겔로 코팅된 부직포 분리막이 기공 내에서 더욱 충분한 전해액을 포집할 수 있어

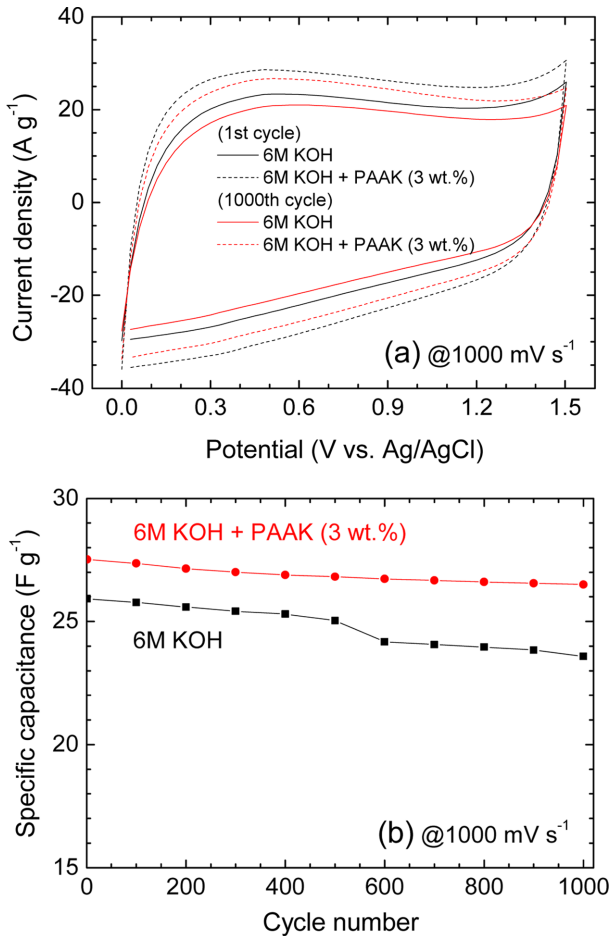


Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms at 1000 mV s⁻¹ and (b) specific capacitance of activated carbon supercapacitors containing the PAN nonwoven separators coated with 6 M KOH and 6 M KOH + PAAK (3 wt.%) as a function of cycle number.

서 이온전도도를 더욱 안정적으로 유지할 수 있기 때문이다. 이것은 본 연구의 전해질 시스템이 수계 전해액(KOH 수용액)에 3 wt% PAAK가 포함된 하이드로겔을 PAN 부직포상에 코팅하여 사용하는 시스템으로서, PAN 부직포의 기공도 65%에 기초하여 수계 하이드로겔 용액이 충분히 기공에 침투할 수 있는 조건으로 최적화된 (PAAK의 농도 3 wt%) 경우라 할 수 있다. 이전에 보고된, 낮은 스캔속도(20~400 mV s⁻¹)에서의 활성탄 슈퍼커패시터의 비축전용량 [26-29], 즉 400 mV s⁻¹에서 20~30 F g⁻¹ 정도가 얻어지는 점과 비교하면 상기와 같은 1000 mV s⁻¹에서의 비축전용량은 상당히 높은 값에 해당한다. 또한 이러한 비축전용량은 1000 사이클 이후에도 매우 높은 유지율을 나타내는데(1000 사이클에서 PAAK 하이드로겔은 96.3%, 6 M KOH는 91.1%), 이러한 사이클 특성은 슈퍼커패시터의 내구성에도 크게 기여할 수 있다.

한편 슈퍼커패시터 내 저항치 한계를 조사한 임피던스 시험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 우선 Nyquist plot (Fig. 5a 참조)를 보면, 저주파수 영역에서 Warburg 임피던스 스펙트럼이 직선형으로 나타나는 점은 이온의 확산거동에 해당한다. 그리고 고주파수 영역의 반원형 임피던스 스펙트럼으로부터는 전해액 저항(solution resistance; R_s)과 전하이동 저항(charge transfer resistance; R_{ct})을 산출할 수 있는데, 대략 반원의 Z'축 절편이 R_s , 반원의 직경이 R_{ct} 에 해당한다.

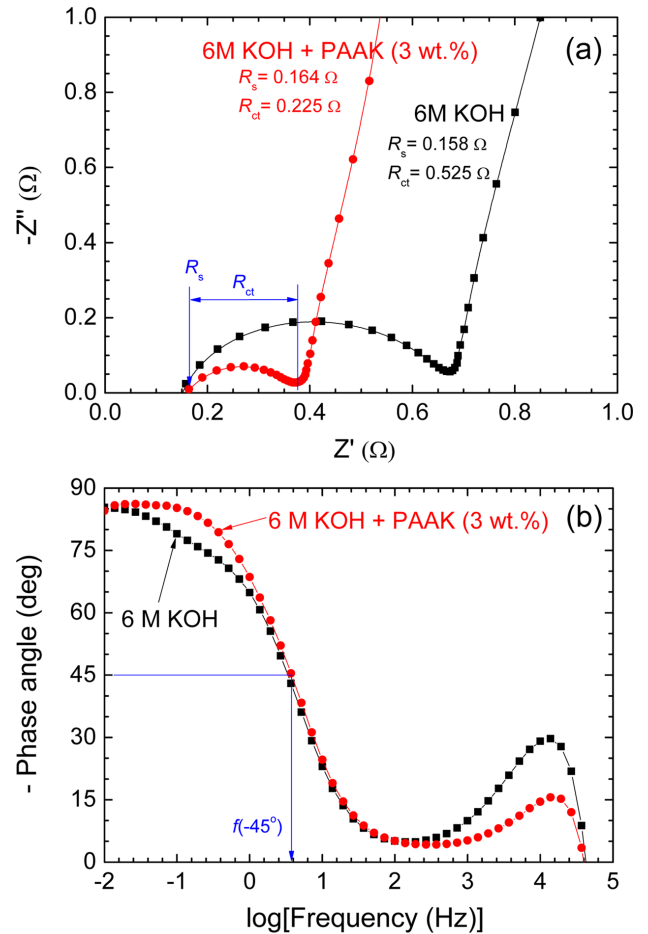


Fig. 5. (a) Nyquist and (b) Bode plots of activated carbon supercapacitors adopting the PAN nonwoven separators coated with 6 M KOH and 6 M KOH + PAAK (3 wt.%) in the frequency range of 10⁻²~10⁶ Hz.

Fig. 5a에 의하면 R_s 는 6 M KOH 및 PAAK 하이드로겔을 포함한 슈퍼커패시터 모두 거의 동일한 값을 갖지만, R_{ct} 는 PAAK 하이드로겔을 포함한 경우가 6 M KOH를 포함한 경우보다 반 이하의 값을 나타낸다. 즉 PAAK 하이드로겔을 포함한 슈퍼커패시터의 전하이동 저항이 매우 낮아서 전극/계면 상용성(interfacial compatibility)이 우수하게 유지됨을 알 수 있다.

한편 Fig. 5b의 Bode plot로부터는 이상적 커패시터 거동영역에 관한 정보를 얻을 수 있는데, 일반적으로 고주파수 영역에서는 전해질과 접촉하고 있는 전극의 최외각 표면의 전하이동이 지배적인 메카니즘이며, 저주파수 영역에서는 비활성점의 불균일 확산이 지배적이다[30]. 본 연구와 같이 PAN 부직포 분리막에 6 M KOH 및 6 M KOH+PAAK 하이드로겔을 코팅한 전해질을 채택한 활성탄 슈퍼커패시터에서는 저주파수 한계에서의 위상각(phase angle)이 -85°로서 이상적 커패시터 거동인 -90°에 가까움을 알 수 있다. 또한 이상적 커패시터의 응답시간을 위상각이 -45°일 때의 주파수 $f(-45^\circ)$ 로부터 산정할 수 있는데[30], 예를 들어 6 M KOH 및 6 M KOH+PAAK 하이드로겔을 사용한 경우 모두 $f(-45^\circ)=5.6$, 즉 이상적 커패시터의 응답시간은 1/5.6=0.18 s로 산정된다. 따라서 PAN 부직포 분리막에 6 M KOH 및 6 M KOH+PAAK 하이드로겔을 코팅한 전해질을 채택한 활성탄 슈퍼커패시터는 0.18초 이내에 이상적 커패시터 응답을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 6 M KOH 수용액과 이에 PAAK를 3 wt% 포함시켜 제조한 하이드로겔을 각각 PAN 부직포 분리막에 코팅하고, 활성탄 수퍼커패시터의 분리막 및 전해질로 사용하여 그 전기화학적 특성을 조사하였다. 분리막 및 전해질 표면을 관찰한 결과, PAAK 하이드로겔이 부직포의 표면기공에 균일하게 코팅되었고, 24일 동안 그 흡습도가 230% 이상으로 균일하게 유지되었으며, 6 M KOH 전해액을 사용한 경우보다 약간 낮은 $2.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 나타내었다. 활성탄 수퍼커패시터에 이 분리막 및 전해질을 채택한 경우 1000 mV s^{-1} 의 고속스캔 조건에서 27 F g^{-1} 이상의 높은 비축전용량과 1000 사이클 후 97% 이상의 유지율을 나타내는 우수한 특성을 보였다. 이는 부직포 상에 코팅된 PAAK 하이드로겔 전해질이 활성탄 전극과 부직포 분리막 사이에서 강력한 계면밀착을 유지하기 때문이다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 신기술융합형 성장동력사업(2013K000218)과 Korea Research Council Industrial Science & Technology 지원 협동연구사업(B551179-10-01-00)으로 수행되었습니다.

References

- Song, J. Y., Wang, Y. Y. and Wan, C. C., "Review of Gel-Type Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **77**(2), 183-197(1999).
- Kumar, Y., Hashmi, S. A. and Pandey, G. P., "Lithium Ion Transport and Ion-Polymer Interaction in PEO Based Polymer Electrolyte Plasticized with Ionic Liquid," *Solid State Ion.*, **201**(1), 73-80(2011).
- Raghavan, P., Choi, J.-W., Ahn, J.-H., Cheruvally, G., Chauhan, G. S., Ahn, H.-J. and Nah, C., "Novel Electrospun Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) In-Situ SiO₂ Composite Membrane-Based Polymer Electrolyte for Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **184**(2), 437-443(2008).
- Yang, C., Jia, Z., Guan, Z. and Wang, L., "Polyvinylidene Fluoride Membrane by novel Electrospinning System for Separator of Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **189**(1), 716-720(2009).
- Gopalan, A. I., Santhosh, P., Manesh, K. M., Nho, J. H., Kim, S. H., Hwang, C.-G. and Lee, K.-P., "Development of Electrospun PVdF-PAN Membrane-Based Polymer Electrolytes for Lithium Batteries," *J. Memb. Sci.*, **325**(2), 683-690(2008).
- Choi, E. S. and Lee, S.-Y., "Particle Size-Dependent, Tunable Porous Structure of a SiO₂/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-Coated Poly(ethylene terephthalate) Nonwoven Composite Separator for a Lithium-ion Battery," *J. Mater. Chem.*, **21**(38), 14747-14754(2011).
- Kritzer, P., "Nonwoven Support Material for Improved Separators in Li-Polymer Batteries," *J. Power Sources*, **161**(2), 1335-1340(2006).
- Croce, F., Focarete, M. L., Hassoun, J., Meschini, I. and Scrosati, B., "A Safe, High-Rate and High-Energy Polymer Lithium-ion Battery Based on Gelled Membranes Prepared by Electrospinning," *Energy Environ. Sci.*, **4**(3), 921-927(2011).
- Lee, K.-T. and Wu, N.-L., "Manganese Oxide Electrochemical Capacitor with Potassium Poly(acrylate) Hydrogel Electrolyte," *J. Power Sources*, **179**(1), 430-434(2008).
- Lee, K.-T., Lee, J.-F. and Wu, N.-L., "Electrochemical Characterizations on MnO₂ Supercapacitors with Potassium Polyacrylate and Potassium Polyacrylate-co-Polyacrylamide Gel Polymer Electrolytes," *Electrochim. Acta*, **54**(26), 6148-6153(2009).
- Nam, H.-S., Wu, N.-L., Lee, K.-T., Kim, K. M., Yeom, C. G., Hepowitz, L. R., Ko, J. M. and Kim, J.-D., "Electrochemical Capacitances of a Nanowire-Structured MnO₂ in Polyacrylate-Based Gel Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **159**(6), A899-A903(2012).
- Carol, P., Ramakrishnan, P., John, B. and Cheruvally, G., "Preparation and Characterization of Electrospun Poly(acrylonitrile) Fibrous Membrane Based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(23), 10156-10162(2011).
- Cho, T. H., Sakai, T., Tanase, S., Kimura, K., Kondo, Y., Tarao, T. and Tanaka, M., "Electrochemical Performances of Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Nonwoven Separator for Lithium-ion Battery," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**(7), A159-A162(2007).
- Xiao, Q., Wang, X., Li, W., Li, Z., Zhang, T. and Zhang, H., "Macroporous Polymer Electrolytes Based on PVDF/PEO-*b*-PMMA Block Copolymer Blends for Rechargeable Lithium Ion Battery," *J. Memb. Sci.*, **334**(1-2), 117-122(2009).
- Rajendran, S., Prabhu, M. R. and Rani, M. U., "Ionic Conduction in Poly(vinyl chloride)/Poly(ethyl methacrylate)-Based Polymer Blend Electrolytes Complexed with Different Lithium Salts," *J. Power Sources*, **180**(2), 880-883(2008).
- Hao, J., Lei, G., Li, Z., Wu, L., Xiao, Q. and Wang, L., "A Novel Polyethylene Terephthalate Nonwoven Separator Based on Electrospinning Technique for Lithium Ion Battery," *J. Memb. Sci.*, **428**, 11-16(2013).
- Croce, F., Brown, S. D., Greenbaum, S. G., Slane, S. M. and Salomon, M., "Lithium-7 NMR and Ionic Conductivity Studies of Gel Electrolytes Based on Poly(acrylonitrile)," *Chem. Mater.*, **5**(9), 1268-1272(1993).
- Yang, C. R., Perng, J. T., Wang, Y. Y. and Wan, C. C., "Conductive Behaviour of Lithium Ions in Polyacrylonitrile," *J. Power Sources*, **62**(1), 89-93(1996).
- Huang, B., Wang, Z., Li, G., Huang, H., Xue, R., Chen, L. and Wang, F., "Lithium Ion Conduction in Polymer Electrolytes Based on PAN," *Solid State Ion.*, **85**(1-4), 79-84(1996).
- Huang, B., Wang, Z., Chen, L., Xue, R. and Wang, F., "The Mechanism of Lithium Ion Transport in Polyacrylonitrile-Based Polymer Electrolytes," *Solid State Ion.*, **91**(3-4), 279-284(1996).
- Wang, Z., Huang, B., Xue, R., Huang, X. and Chen, L., "Spectroscopic Investigation of Interactions among components and Ion Transport Mechanism in Polyacrylonitrile Based Electrolytes," *Solid State Ion.*, **121**(1-4), 141-156(1999).
- Chen-Yang, Y. W., Chen, H. C., Lin, F. J. and Chen, C. C., "Polyacrylonitrile Electrolytes 1. A Novel High-Conductivity Composite Polymer Electrolyte Based on PAN, LiClO₄ and a-Al₂O₃," *Solid State Ion.*, **150**(3-4), 327-335(2002).
- Min, H.-S., Ko, J. M. and Kim, D.-W., "Preparation and Characterization of Porous Polyacrylonitrile Membranes for Lithium-ion Polymer Batteries," *J. Power Sources*, **119-121**, 469-472(2003).

24. Raghavan, P., Manuel, J., Zhao, X., Kim, D.-S., Ahn, J.-H. and Nah, C., "Preparation and Electrochemical Characterization of Gel Polymer Electrolyte Based on Electrospun Polyacrylonitrile Nonwoven Membranes for Lithium Batteries;" *J. Power Sources*, **196**(16), 6742-6749(2011).
25. Zhang, S. S., "A Review on the Separators of Liquid Electrolyte Li-ion Batteries;" *J. Power Sources*, **164**(1), 351-364(2007).
26. Kim, S.-G., Yim, J.-B., Kim, K.-M., Lee, Y.-W., Kim, M.-S. and Kang, A.-S., "Performance of Electric Double Layer Capacitor of Rice Hull Activated Carbon Electrode;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **39**(4), 424-430(2001).
27. Kim, J., Kwan, Y., Lee, J. K. and Choi, H.-S., "Influence of oxygen-/Nitrogen-Containing Functional Groups on the Performance of Electrical Double-Layer Capacitor;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **50**(6), 1043-1048(2012).
28. Cho, W.-J., Yeom, C. G., Kim, B. C., Kim, K. M., Ko, J. M. and Yu, K.-H., "Supercapacitive Properties of Activated Carbon Electrode in Organic Electrolytes Containing Single- and Double-Cationic Liquid Salts;" *Electrochim. Acta*, **89**, 807-813(2013).
29. Won, J. H., Kim, Y. J., Lee, Y.-G., Kim, K. M., Kim, J. H. and Ko, J. M., "Preparation of Solid Polymer Electrolytes by Ultraviolet Radiation and the Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Adopting Them;" *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**(2), 91-97(2013).
30. Sugimoto, W., Iwata, H., Yokoshima, K., Murakami, Y. and Takasu, Y., "Proton and Electron Conductivity in Hydrated Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance;" *J. Phys. Chem. B*, **109**(15), 7330-7338(2005).