

고분자 전해질막으로 제조한 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성에 대한 산소 플라즈마 처리 영향

문 승 재 · 김 영 준 · 강 두 루 · 이 소 연 · 김 종 학[†]

연세대학교 화공생명공학과

(2021년 12월 25일 접수, 2021년 1월 12일 수정, 2022년 1월 12일 채택)

Effect of O₂ Plasma Treatment on Electrochemical Performance of Supercapacitors Fabricated with Polymer Electrolyte Membrane

Seung Jae Moon, Young Jun Kim, Du Ru Kang, So Youn Lee, and Jong Hak Kim[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, South Korea

(Received December 25, 2021, Revised January 12, 2021, Accepted January 12, 2022)

요 약: 높은 안전성과 견고한 기계적 특성을 가진 고체상 슈퍼커패시터는 차세대 에너지 저장 장치로서 세계적 관심을 끌고 있다. 슈퍼커패시터의 전극으로서 경제적인 탄소 기반 전극이 많이 사용되는데 수계 전해질을 도입하는 경우 소수성 표면을 가진 탄소 기반 전극과의 계면 상호성이 좋지 않아 저항이 증가한다. 이와 관련하여 본 연구에서는 전극 표면에 산소 플라즈마 처리를 하여 친수화된 전극과 수계 전해질 사이의 향상된 계면 성질을 기반으로 더 높은 전기화학적 성능을 얻는 방법을 제시한다. 풍부해진 산소 작용기들로 인한 표면 친수화 효과는 접촉각 측정을 통해 확인하였으며, 전력과 지속시간을 조절함으로써 친수화 정도를 손쉽게 조절할 수 있음을 확인하였다. 수계 전해질로 PVA/H₃PO₄ 고체상 고분자 전해질막을 사용하여 프레스하여 전극에 도입하였다. 15 W의 낮은 전력으로 5초간 산소 플라즈마 처리를 시행하는 것이 최적 조건이었으며 슈퍼커패시터의 에너지 밀도가 약 8% 증가하였다.

Abstract: Solid-state supercapacitors with high safety and robust mechanical properties are attracting global attention as next-generation energy storage devices. As an electrode of a supercapacitor, an economical carbon-based electrode is widely used. However, when an aqueous electrolyte is introduced, the charge transfer resistance increases because the interfacial contact between the hydrophobic electrode surface and aqueous electrolyte is not good. In this regard, we propose a method to obtain higher electrochemical performance based on improved interfacial properties by treating the electrode surface with oxygen plasma. The surface hydrophilization induced by the enriched oxygen functionalities was confirmed by the contact angle measurement. As a result, the degree of hydrophilization was easily adjusted by controlling the power and duration of the oxygen plasma treatment. As the electrolyte of the supercapacitor, PVA/H₃PO₄, which is a typical solid-state aqueous electrolyte, was used. Free-standing membranes of PVA/H₃PO₄ electrolyte were prepared and then pressed onto the electrode. The optimal condition was to perform oxygen plasma treatment for 5 seconds with a low power of 15 W, and the energy density of the supercapacitor increased by about 8%.

Keywords: polymer electrolyte membrane, oxygen plasma, surface hydrophilization, supercapacitor

1. 서 론

슈퍼커패시터는 빠른 충/방전 시간과 우수한 사이클 안정성으로 인해 에너지 저장 시스템으로서 많은 관심

을 받고 있다. 그러나 고성능 에너지 저장 장치에 대한 계속 증가하는 수요를 충족하려면 에너지 밀도의 개선이 필요하다[1-4]. 슈퍼커패시터에 이용되는 전해질은 크게 수계 전해질과 유기계 전해질로 나눌 수 있는데,

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

유기계 전해질은 넓은 전압창을 가지고 있어 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다는 장점이 있지만 독성과 휘발성을 가진 유기 용매가 안전상의 문제를 일으킬 수 있다는 단점이 있다. 따라서, 좁은 전압창을 가졌지만 비용 효율적이고 손쉬운 제조 공정을 가진 수계 전해질에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[5-9].

플렉서블하고 안전한 에너지 저장 장치에 대한 수요가 지속적으로 증가함에 따라 연구자들은 액체 전해질 대신에 전고체 또는 고체 젤 전해질 개발에 노력을 기울이고 있다[10-13]. 고체 슈퍼커패시터 제조를 위해 다양한 종류의 고분자, 예를 들어 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMM) 기반의 전해질이 사용되었다. 이 중, PVA는 높은 필름 형성 특성, 우수한 기계적 강도, 저렴한 가격 및 높은 안전성을 가지고 있어 고분자 전해질의 매질로 널리 활용되고 있다[14-18]. 따라서 본 연구에서는 PVA 고분자에 인산(H_3PO_4 , 49-51% in H_2O)을 첨가하여 대표적인 수계 고분자 전해질막 PVA/ H_3PO_4 를 제조하고 슈퍼커패시터의 전해질로써 활용하였다.

탄소 기반 전극은 경제적이고 다공성 구조를 바탕으로 넓은 표면적을 가졌기에 슈퍼커패시터의 전극으로 널리 사용되고 있다[19-23]. 하지만 탄소 기반 전극의 표면은 강한 소수성을 띠기 때문에 수계 전해질을 도입하였을 때 부족한 계면 특성을 나타낸다. 이를 보완하기 위해 본 연구에서는 전극 표면에 산소 플라즈마 처리를 함으로써 C=O, COH, COOH 등의 산소 작용기들을 부여하였고[24-26], 이에 따른 표면 친수화 효과를 접촉각 측정을 통해 확인하였다[27]. 서로 다른 세 가지 산소 플라즈마 조건에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD)를 통해 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 재료 및 시약

고분자 매질로 사용된 poly(vinyl alcohol) (PVA, $M_w = 89,000-98,000 \text{ g mol}^{-1}$), 첨가제로 사용된 phosphoric acid (H_3PO_4 , 49-51% in H_2O), 전극 물질에 사용된 활성탄(AC, ~100 mesh particle size), 전극 물질에 바인더로써 사용된 poly(vinylidene fluoride) (PVDF, $M_w \sim 534,000 \text{ g mol}^{-1}$)는 모두 Sigma-Aldrich사에서 구입하

였다. 전극 물질에 conductive agent로 사용된 carbon black (Super P)는 Alfa Aesar사에서 구입하였다. 집전체로 사용된 carbon paper (SGL-39BB)는 CNL Energy사에서 구입하였으며, *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 DUKSAN (Korea)에서 구입하였다. 모든 시약 및 재료는 별도의 정제 과정 없이 사용되었다.

2.2. 고분자 전해질막 제조

먼저 3g의 PVA를 25.5 mL의 증류수에 80°C 온도 조건에서 2시간 교반하여 녹인다. 고분자가 완전히 용해된 후, 4.5 mL의 인산을 용액에 첨가하고 80°C 조건에서 2시간 교반한다. 이 조건에서 높은 전도도와 우수한 기계적 강도를 가지는 고분자 전해질막을 제조할 수 있다[14-18]. 50°C 조건에서 1시간 더 교반한 후, 50°C 오븐에 용액을 보관한다. 이후 Teflon dish에 용액을 캐스팅하고 흡 후드 안에서 2일간 건조한다.

2.3. 탄소 기반 전극 제조

먼저 0.15 g의 PVDF를 17 mL의 NMP에 5시간 이상 교반하여 녹인다. 고분자가 완전히 용해된 후, 0.45 g의 카본 블랙과 2.7 g의 활성탄을 용액에 첨가하고 초음파 발생기를 활용하여 30분간 분산시킨다. 이후 밤새 교반하여 완전히 분산시킨다. 완성된 탄소 슬러리를 활성 면적이 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 가 되도록 탄소 종이 집전체에 코팅한다. 용매를 제거하기 위해 80°C 온도 조건의 진공 오븐에서 밤새 건조한다. 전극 물질은 평균 3.5 mg 코팅되었다.

2.4. 산소 플라즈마 처리

가변 주파수 플라즈마 처리 시스템(CUTE-2MPR, Femto Science Inc., Korea)을 통해 전극의 플라즈마 처리를 50 kHz의 무선 주파수(RF), 5~50 W의 RF power 조건 하에서 진행하였다. 처리 중에 산소과 아르곤의 피드 속도는 각각 15, 3 sccm이었다. 5, 10, 15, 20, 50 W의 서로 다른 RF power로 5초간 시행, 그리고 50 W의 RF power로 5, 10, 30초의 서로 다른 지속시간 동안 시행함으로써 RF power와 지속시간의 영향을 밝히고자 하였다. 이후 내용에서, RF power/지속시간은 플라즈마 처리 조건을 나타내기 위해 사용될 것이다. 예를 들어, 15 W/5s는 15 W의 RF power로 5초간 시행한 것을 의미한다.

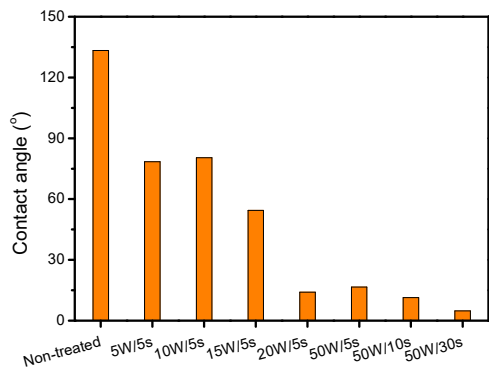


Fig. 1. Change in contact angle of the electrode surface according to oxygen plasma conditions.

2.5. 전기 이중층 커패시터(EDLC) 제조

PVA/H₃PO₄ 고분자 전해질막을 증류수에 적신 후 산소 플라즈마 처리된 전극 표면에 올렸다. 또 다른 전극으로 그 위를 덮음으로써 샌드위치 방식으로 조립된 슈퍼커패시터가 완성되었다.

2.6. 분석

산소 플라즈마 처리된 탄소 기반 전극의 표면 친수성은 접촉각 측정 장비(TL100, Biolin Scientific, Finland)를 통해 분석하였다. 전기화학적 성능은 임피던스/전기화학 분석기(ZIVE MP1, WonATech, Korea)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소 기반 전극의 표면 친수성 분석

다양한 조건으로 전극에 산소 플라즈마 처리를 한 후 증류수를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다(Fig. 1). 처리를 하지 않았을 때 접촉각은 133.3°로 높은 소수성을 보였으나, 5 W/5s의 약한 조건에서의 처리에도 접촉각이 급감하는 결과가 나왔다. 간편하고 효율적인 방법으로 표면 친수화를 할 수 있는 산소 플라즈마 처리법의 장점을 알 수 있다. 5-20 W/5s의 조건으로 처리한 결과를 보면, RF power를 일정하게 증가시켰음에도 접촉각은 선형으로 감소하지 않고 계단식으로 감소하였다. 따라서 목표 접촉각을 얻기 위해서는 RF power 뿐만 아니라 지속시간도 잘 조절할 필요가 있다. 50 W/5-30s의 조건으로 처리한 결과를 보면 접촉각이 16.6°에서 4.8°까지 감소하였다. 더 높은 RF power, 더 긴 지속시간도



Fig. 2. Photographs of (a) PVA/H₃PO₄ free-standing membrane and (b) assembled solid-state supercapacitor.

시도해보았다. 50 W/60s로 시행했을 때 약 4.7%의 질량 감소(정밀 질량측정기 사용)가 발생하였으며, 접촉각은 매우 낮아 측정이 불가하였다. 80 W/10s로 시행했을 때는 약 7.3%의 질량 감소가 발생하였으며, 마찬가지로 접촉각은 측정이 불가하였다. 높은 전력, 또는 긴 지속시간을 적용하였을 때 발생하는 이러한 질량 감소는 고에너지 플라즈마로 인한 에칭(etching)이 발생했기 때문이다[28]. 결과적으로, 탄소 기반 전극의 표면 친수화는 산소 플라즈마 처리를 통해 손쉽게 이뤄질 수 있음을 확인하였다.

3.2. 산소 플라즈마 조건에 따른 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석

제조한 PVA/H₃PO₄ 고분자 전해질막은 투명하고 탄성을 가진 튼튼한 필름이었다[Fig. 2(a)]. 하지만 접착성질이 부족하여 전극에 바로 도입하면 전극과 분리되어 슈퍼커패시터를 제조할 수 없었다. 전극과 전해질사이의 접착을 증가시키기 위해 고분자 전해질막을 증류수에 3초간 적신 후 전극에 도입하였다[Fig. 2(b)]. 15 W/5s, 30 W/5s, 50 W/5s의 조건으로 산소 플라즈마 처리한 전극을 이용해 세 가지 슈퍼커패시터를 제조하였고, 산소 플라즈마 처리하지 않은 전극으로 제조한 슈퍼커패시터와 비교하였다.

Fig. 3의 CV 곡선을 보면 산소 플라즈마를 처리하였을 때 더 직사각형에 가까운 모양이 나타났으며, 이는 커패시터로서의 거동이 향상되었음을 의미한다. CV 곡선의 면적 계산을 통해 축전 용량(capacitance) 값을 얻은 결과, non-treated 샘플의 경우 7.6 F g⁻¹이었으며 플라즈마 조건이 강해질수록 축전 용량이 7.1, 6.7, 5.8 F g⁻¹까지 감소하였다. 이는 C-C 결합이 지배적이던 탄소 기반 전극에 산소 플라즈마 처리를 함에 따라 C=O, COH, COOH 등의 산소를 포함하는 작용기들이 생겨

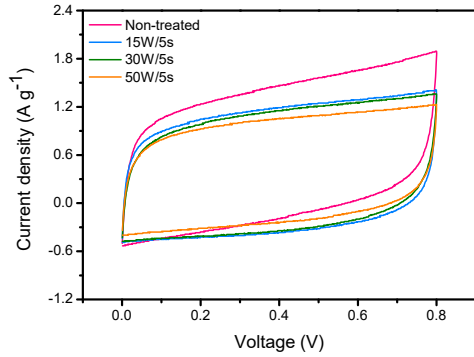


Fig. 3. CV curve at scan rate 100 mV s^{-1} of solid-state supercapacitor under various oxygen plasma conditions.

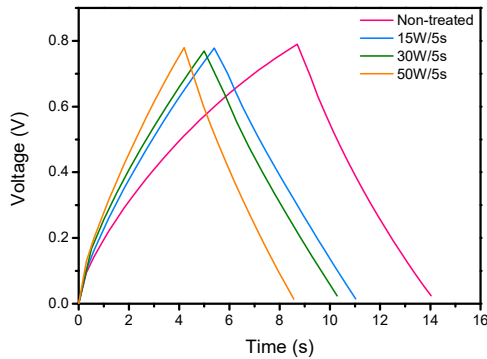


Fig. 4. GCD curves of solid-state supercapacitor at 1.0 A g^{-1} under various oxygen plasma conditions.

전기전도도가 감소했기 때문인 것으로 보인다. 하지만 슈퍼커패시터의 실질적 성능이라고 할 수 있는 척도인 에너지/파워 밀도의 경우 15 W/5s 샘플이 가장 높았음을 이후 라곤 플랏(Ragone plot)을 통해 보일 것이다.

Fig. 4의 GCD 곡선을 보면 산소 플라즈마 처리를 한 이후 개형이 삼각형에 가까운 이상적인 모양으로 변화하였다. 이는 충/방전 사이클의 훌륭한 가역성, 그리고 커패시터로서의 거동이 좋음을 가리키며, 쿨롱 효율 계산을 통해 수치적으로 확인하였다(Fig. 5). 플라즈마 처리를 하지 않은 전극을 사용한 경우 슈퍼커패시터는 61%의 낮은 쿨롱 효율을 보였으나, 플라즈마 처리된 전극을 사용한 경우 쿨롱 효율이 약 100%까지 증가하였다. 쿨롱 효율이 100%를 약간 넘는 이유는 전극의 표면이 활성화되기까지 시간이 걸리기 때문으로 추측한다[29]. 주로 슈퍼커패시터의 내부 저항에 의존하는 IR 드랍은 15 W/5s에서 약 0.1 V로 가장 낮았고(Fig. 6), 이는 전극 표면과 전해질막 사이의 계면 접촉이 15 W/5s에서 가장 좋다는 것을 나타낸다.

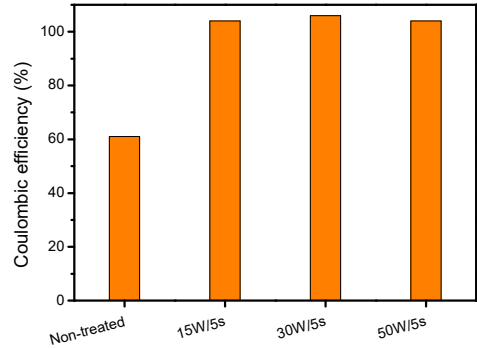


Fig. 5. Coulombic efficiency of solid-state supercapacitor at 1.0 A g^{-1} under various oxygen plasma conditions.

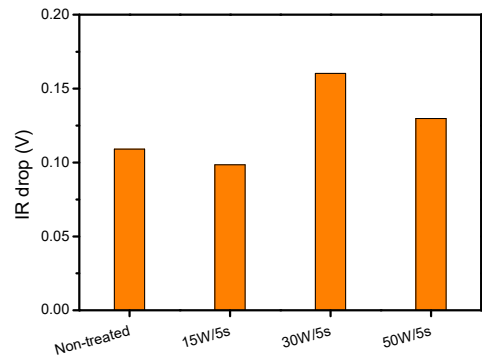


Fig. 6. IR drops of solid-state supercapacitor at 1.0 A g^{-1} under various oxygen plasma conditions.

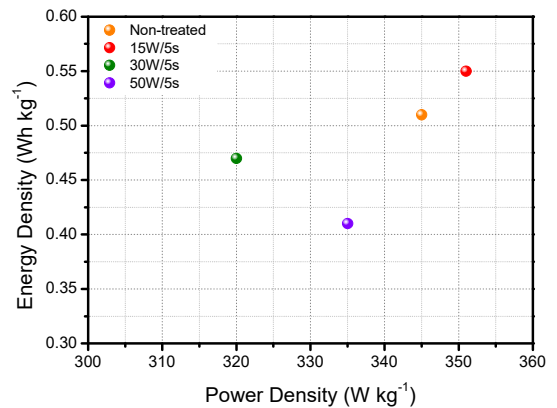


Fig. 7. Ragone plot of solid-state supercapacitor fabricated under various oxygen plasma conditions.

에너지/파워 밀도는 에너지 저장 장치의 중요한 성능 변수이다. 산소 플라즈마 조건에 따른 슈퍼커패시터의 에너지/파워 밀도 변화를 Fig. 7의 라곤 플랏(Ragone plot)으로 나타냈다. 해당 값들은 Table 1에 정리하였다. 에너지 밀도($E, \text{ Wh kg}^{-1}$)와 파워 밀도($P, \text{ W kg}^{-1}$)는 식

Table 1. Comparison of Electrochemical Performance of Supercapacitors under Various Oxygen Plasma Conditions

	Capacitance (F g ⁻¹)	Energy density (Wh kg ⁻¹)	Power density (W kg ⁻¹)
Non-treated	7.7	0.51	345
15 W/5s	8.0	0.55	351
30 W/5s	8.3	0.47	320
50 W/5s	6.5	0.41	335

(1), (2)를 통해 계산하였다.

$$E = \frac{1}{2} C(\Delta V)^2 \quad (1)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (2)$$

위 식에서 C 는 축전 용량(F g⁻¹), ΔV 는 IR 드랍 이후의 전압(V), Δt 는 방전 시간(s)을 의미한다. 계산한 결과, 15 W/5s 조건으로 산소 플라즈마 처리한 전극이 사용된 슈퍼커패시터가 파워 밀도 350 W kg⁻¹에서 0.55 Wh kg⁻¹의 에너지 밀도를 보이며 가장 높은 전기화학 적 성능을 나타냈다. 이는 앞서 IR 드랍 추세에서 확인한 15 W/5s 슈퍼커패시터의 낮은 계면 저항과 합치하는 결과이다. 15 W/5s보다 강한 플라즈마 조건을 적용했을 때는 non-treated 슈퍼커패시터보다 오히려 낮은 전기화학 적 성능을 얻었다. 이러한 현상의 원인은 앞서 언급한 바와 같이 전극 표면의 C-C 결합의 비중이 감소하면서 전기전도도가 감소했기 때문으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소 기반 전극의 소수성 표면에 산소 플라즈마 처리를 하여 전극 표면과 수계 전해질 사이의 계면 저항을 낮추고자 하였다. 경제성이 좋은 다공성 물질인 활성탄을 활용한 전극을 제조한 뒤 다양한 조건으로 산소 플라즈마 처리를 하여 슈퍼커패시터의 전극으로서 도입하였다. 전해질로서는 가장 널리 사용되는 수계 고분자 전해질막인 PVA/H₃PO₄를 도입하였다. 전극 표면에 산소를 포함한 작용기들이 생성됨에 따라 표면 친수화 효과가 나타났으며 일정하게 증가하는 플라즈마의 RF power 조건 하에 접촉각은 계단식으로 감소하였다. 서로 다른 플라즈마 조건에서 처리된 네 종류의 전극으로 각각 슈퍼커패시터를 제조하고, 전기화학

적 특성을 분석하였다. 15 W/5s 슈퍼커패시터가 가장 낮은 IR 드랍과 함께 가장 높은 에너지/파워 밀도를 보였으며, 쿨롱 효율도 약 100%에 달했다. 50 W/5s 조건으로 플라즈마 처리된 전극이 가장 높은 표면 친수성을 보였지만 슈퍼커패시터를 제조했을 때 에너지 밀도는 가장 낮았다. 이는 산소 플라즈마 처리로 인한 C-C 결합의 감소로 전극의 전기전도도가 감소했기 때문이다. 결과적으로, 수계 고분자 전해질막을 도입할 때 전극 표면을 적절한 조건으로 산소 플라즈마 처리하면 전기 화학적 성능을 향상됨을 보였다.

Acknowledgements

This work was supported by a National Research Foundation (NRF) of South Korea grant funded by the Ministry of Science, ICT, and Future Planning (NRF-2018M3A7B4071535, NRF-2017R1D1A1B06028030).

Reference

1. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7484 (2015).
2. H. J. Min, J. H. Jung, M. Kang, and J. H. Kim, "Synthesis of Starch-g-PAN polymer electrolyte membrane and its application to flexible solid supercapacitors", *Membr. J.*, **29**, 164 (2019).
3. J. H. Lee, C. H. Park, M. S. Park, and J. H. Kim, "Poly(vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membrane for solid-state supercapacitor", *Membr. J.*, **29**, 30 (2019).
4. P. Li, T. Shang, X. Dong, H. Li, Y. Tao, and Q. H. Yang, "A Review of compact carbon design for supercapacitors with high volumetric performance", *Small*, **17**, 2007548 (2021).
5. H. J. Min, M. S. Park, M. Kang, and J. H. Kim, "Excellent film-forming, ion-conductive, zwitterionic graft copolymer electrolytes for solid-state supercapacitors", *Chem. Eng. J.*, **412**, 127500 (2021).
6. P. Gajewski, and F. Beguin, "Hydrogel-polymer electrolyte for electrochemical capacitors with high

- volumetric energy and life span”, *ChemSusChem*, **13**, 1876 (2020).
7. H. Zhang, X. Liu, H. Li, I. Hasa, and S. Passerini, “Challenges and strategies for high-energy aqueous electrolyte rechargeable batteries”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 598 (2021).
 8. J. Huang, K. Yuan, and Y. Chen, “Wide voltage aqueous asymmetric supercapacitors: advances, strategies, and challenges”, *Adv. Funct. Mater.*, **2108107** (2021).
 9. Q. Liu, J. Zhou, C. Song, X. Li, Z. Wang, J. Yang, J. Cheng, H. Li, and B. Wang, “2.2 V high performance symmetrical fiber-shaped aqueous supercapacitors enabled by “water-in-salt” gel electrolyte and N-Doped graphene fiber”, *Energy Storage Mater.*, **24**, 495 (2020).
 10. S. Thiemann, S. J. Sachnov, F. Pettersson, R. Bollström, R. Österbacka, P. Wasserscheid, and J. Zaumseil, “Cellulose-based ionogels for paper electronics”, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 625 (2014).
 11. T. Mao, S. Wang, Z. Yong, X. Wang, X. Wang, H. Chen, G. Liu, D. Wang, and Z. Wang, “High-stable, outstanding heat resistance ionogel electrolyte and the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes with excellent long-term stability for all-solid-state supercapacitor”, *Chem. Eng. J.*, **417**, 129269 (2021).
 12. J. Zhao, J. Gong, G. Wang, K. Zhu, K. Ye, J. Yan, and D. Cao, “A self-healing hydrogel electrolyte for flexible solid-state supercapacitors”, *Chem. Eng. J.*, **401**, 125456 (2020).
 13. M. Sandhiya, Vivekanand, S. Suresh Balaji, and M. Sathish, “Na₂MoO₄-Incorporated polymer gel electrolyte for high energy density flexible supercapacitor”, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 11368 (2020).
 14. S. Park and R. Patel, “Recent progress in conductive polymer-based membranes”, *Membr. J.*, **31**, 101 (2021).
 15. J. H. Lee and M. S. Kang, “Polymer electrolyte membranes for flexible electrochromic device”, *Membr. J.*, **30**, 333 (2020).
 16. M. S. Park, D. H. Kim, J. H. Lee, and J. H. Kim, “Polymer electrolyte membranes consisting of PVA-g-POEM graft copolymers for supercapacitors”, *Membr. J.*, **29**, 323 (2019).
 17. H. Dai, G. Zhang, D. Rawach, C. Fu, C. Wang, X. Liu, M. Dubois, C. Lai, and S. Sun, “Polymer gel electrolytes for flexible supercapacitors: Recent progress, challenges, and perspectives”, *Energy Storage Mater.*, **34**, 320 (2021).
 18. J. Wu, G. Xia, S. Li, L. Wang, and J. Ma, “A flexible and self-healable gelled polymer electrolyte based on a dynamically cross-Linked PVA ionogel for high-performance supercapacitors”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 22509 (2020).
 19. C. S. Lee, S. H. Ahn, D. J. Kim, J. H. Lee, A. Manthiram, and J. H. Kim, “Flexible, all-solid-state 1.4 V symmetric supercapacitors with high energy density based on comb polymer electrolyte and 1D hierarchical carbon nanotube electrode”, *J. Power Sources*, **474**, 228477 (2020).
 20. J. H. Lee, J. Y. Lim, J. T. Park, J. M. Lee, and J. H. Kim, “Polymethacrylate-comb-copolymer electrolyte for solid-state energy storage devices”, *Mater. Des.*, **149**, 25 (2018).
 21. S. J. Moon, H. J. Min, C. S. Lee, D. R. Kang, and J. H. Kim, “Adhesive, free-standing, partially fluorinated comb copolymer electrolyte films for solid flexible supercapacitors”, *Chem. Eng. J.*, **429**, 132240 (2022).
 22. D. A. Kang, K. Kim, S. S. Karade, H. Kim, and J. H. Kim, “High-performance solid-state bendable supercapacitors based on PEGBEM-g-PAEMA graft copolymer electrolyte”, *Chem. Eng. J.*, **384**, 123308 (2020).
 23. M. Fu, R. Lv, Y. Lei, and M. Terrones, “Ultralight flexible electrodes of nitrogen-doped carbon macro-tube sponges for high-performance supercapacitors”, *Small*, **17**, 2004827 (2021).
 24. G. Lota, J. Tyczkowski, R. Kapica, K. Lota, and E. Frackowiak, “Carbon materials modified by plasma treatment as electrodes for supercapacitors”, *J. Power Sources*, **195**, 7535 (2010).
 25. Z. Hou, B. Cai, H. Liu, and D. Xu, “Ar, O₂, CHF₃, and SF₆ plasma treatments of screen-printed

- carbon nanotube films for electrode applications”, *Carbon*, **46**, 405 (2008).
26. I. Kondratowicz, M. Nadolska, S. Şahin, M. Łapiński, M. Przeźniak-Welenc, M. Sawczak, H. Y. Eileen, W. Sadowski, and K. Żelechowska, “Tailoring properties of reduced graphene oxide by oxygen plasma treatment”, *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 651 (2018).
 27. S. Ali, I. A. Shah, A. Ahmad, J. Nawab, and H. Huang, “Ar/O₂ plasma treatment of carbon nanotube membranes for enhanced removal of zinc from water and wastewater: A dynamic sorption-filtration process”, *Sci. Total Environ.*, **655**, 1270 (2019).
 28. X. Yuan, L. Ma, J. Zhang, and Y. Zheng, “Simple pre-treatment by low-level oxygen plasma activates screen-printed carbon electrode: Potential for mass production”, *Appl. Surf. Sci.*, **544**, 148760 (2021).
 29. J. K. Kim, C. S. Lee, J. H. Lee, J. T. Park, and J. H. Kim, “Ni, Co-double hydroxide wire structures with controllable voids for electrodes of energy-storage devices”, *J. Mater. Sci. Technol.*, **55**, 126 (2020).