

## 친수성 실리카와 하이드로겔 전해질이 적용된 활성화탄 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성

이해수 · 박장우 · 이용민 · 유명현 · 김광만\* · 고장면†

한밭대학교 화학생명공학과  
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125  
\*한국전자통신연구원 정보통신부품소재연구소 전력제어소자연구실  
34129 대전광역시 유성구 가정로 218  
(2015년 10월 12일 접수, 2015년 12월 15일 수정본 접수, 2015년 12월 22일 채택)

## Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitors Adopting Hydrophilic Silica and Hydrogel Electrolytes

Hae Soo Lee, Jang Woo Park, Yong Min Lee, Myung Hyun Ryou, Kwang Man Kim\* and Jang Myoun Ko†

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Korea  
\*Research Section of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI), 218, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

(Received 12 October 2015; Received in revised form 15 December 2015; accepted 22 December 2015)

### 요 약

6 M의 KOH 수계 전해액에 potassium polyacrylate (PAAK)가 3 wt.% 포함된 하이드로겔 전해질을 제조하고, 이에 친수성 실리카 OX50을 1 wt.% 포함시킨 하이드로겔 전해질을 함께 제조하고, 이를 Scimat 분리막에 코팅 및 건조하여 활성화탄 슈퍼커패시터의 자기지지체 전해질/분리막으로 사용하여 그 실리카 첨가효과를 조사하였다. 실리카 입자는 다공성 분리막 지지체의 표면기공에 균일하게 분포하여 하이드로겔의 이온전도도와 전기화학적 안정성을 향상시켰으며 이에 따라 고속스캔 조건에서도 활성화탄 슈퍼커패시터의 비축전용량이 비교적 높게 유지되었는데, 이는 실리카가 포함된 하이드로겔 전해질이 활성화탄 전극과 분리막 사이에서의 계면저항이 감소하기 때문이다.

**Abstract** – A hydrogel electrolyte consisting of 6 M KOH aqueous solution, potassium polyacrylate (PAAK, 3 wt.%), and a hydrophilic silica OX50 (1 wt.%) was prepared to use as an electrolyte medium coated on a Scimat separator of activated carbon supercapacitor. The silica particle distributed homogeneously on surface pores of the separator to increase ionic conductivity and electrochemical stability of the hydrogel electrolyte. The silica addition also involved superior specific capacitance even at higher scan rates due to decrease in interfacial resistance between hydrogel electrolyte and activated carbon electrode.

Key words: Hydrophilic silica, Hydrogel electrolytes, Activated carbon supercapacitor, Electrochemical properties

### 1. 서 론

슈퍼커패시터는 차세대 친환경 에너지저장소자의 하나로 고출력 특성이 강조되는 전기자동차의 순간가속 및 메모리백업을 위한 전원으로 활발히 이용되고 있다. 슈퍼커패시터는 특히 전극재 표면에서의 전하흡착 뿐만 아니라 벌크상의 산화환원 반응에 의한 영향까지 함께 그 성능에 영향을 주기 때문에 전극재는 물론 소자를 구성

하는 부속소재의 탐색과 이에 대한 적절한 분석까지 고려하여야 한다[1]. 이에 따라 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능의 향상을 위해 전극설계, 셀 구성[2], 전극재[3,4], 특히 탄소계 전극재의 탐색[5] 등에 대한 양적, 질적인 측면에서 많은 연구가 수행되었다. 즉 고출력 특성 뿐만 아니라 고에너지밀도 특성까지 겸비할 수 있는 초고용량 슈퍼커패시터의 개발에는 다양한 소재의 전극재 뿐만 아니라 실질적인 전해질 소재의 종류에 의해서도 그 성능이 좌우된다. 즉 슈퍼커패시터용 전해질로서는 수계와 유기계 모두 사용할 수 있는데, 수계는 사용의 편의성은 있으나 수분의 낮은 전해전압(약 1 V 부근)으로 고에너지밀도를 얻기 어려우며, 유기계는 넓은 전위창의 확보에는 유리하나 전해액의 휘발과 누액 가능성 때문에 셀의 안전성 문제가 남아 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 누액의 염려가 없고 고이

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

온전도도와 셀 안정성에 유리한 겔 전해질을 도입하는 연구가 활발히 이루어졌다.

겔 전해질 연구 중에서도 특히, 수계 KOH 전해액에 potassium polyacrylate (PAAK)를 첨가제로 도입하여 하이드로겔 전해질을 형성시켜 양성자 이동도를 향상시키는 연구[6]가 행해졌다. 그 이후로 이 하이드로겔 전해질은 활성탄[7-10] 뿐만 아니라  $MnO_2$  [11-13],  $RuO_2$  [14] 및 polyaniline [15] 등을 전극재로 사용하는 슈퍼커패시터의 전해질에도 채용되어 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다 [7-10]. 최근에는 이러한 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 다공성 폴리올레핀 격리막이나 부직포 격리막 위에 코팅하여 더욱 안정적인 전해질/격리막 형태로 구성하여 슈퍼커패시터의 고출력 특성을 보완하는 연구도 보고되었다[9,16-19].

특히 리튬이온전지나 슈퍼커패시터와 같은 에너지저장소자의 고출력 또는 고출력 특성을 더욱 향상시키기 위해 최근 acrylate계 고분자 결합제 혹은 하이드로겔 전해질에 무기 충전제를 첨가하는 연구 [19,20]가 행해졌는데, 실리카 입자의 적당량 첨가로 실리카 입자 표면의 친수성 때문에 전해질과 격리막 표면간 접촉성이 향상되어 높은 전류속도에서도 우수한 비축전용량을 나타낼 수 있었다. 본 연구에서는 슈퍼커패시터용 전해질로서 PAAK-KOH 수계 하이드로겔에 친수성 실리카 입자를 첨가한 하이드로겔 전해질을 다공성 폴리올레핀 분리막에 코팅하여 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등의 전기화학적 특성을 알아보고, 이를 활성탄 슈퍼커패시터에 적용하여 커패시터 성능을 측정 및 논의하는 과정을 거쳐 실리카 입자의 첨가 효과를 조사하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에서는 폴리올레핀 재질의 Scimat 다공성 분리막(두께 40  $\mu m$ , 기공도 60%, Model SciMAT 700/25, SciMAT Ltd.)을 사용하였다. 기본 전해액인 6 M KOH 수용액에 PAAK를 3 wt.% 첨가하고 72 시간 교반하여 하이드로겔 상태의 전해액을 제조하였다. 또한 이 전해액에 친수성 발연 실리카(fumed silica,  $SiO_2$ ) 입자인 Aerosil OX50 (Evonik, 표면적 35~65  $m^2 g^{-1}$ )을 1 wt.% 첨가하고 교반하여 균일한 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 얻었다. 상기의 다공성 분리막을 이 하이드로겔 전해질에 침적시킨 후 1일간 건조하여 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔이 코팅된 자가지지형(self-supporting) 분리막(코팅후 두께 43  $\mu m$ )을 얻었다. 여기에서, 겔화된 정도의 비교를 위해 PAAK-KOH와 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔의 상태를 육안으로 관찰하였으며, 분리막에 코팅하기 전과 후의 표면 모폴로지를 전자주사현미경(Hitachi S-4800)으로 관찰하였다. 또한 다목적 재료시험기(universal testing machine, Instron 5848)를 사용하여 분리막 및 PAAK-KOH와 PAAK-KOH/OX50를 코팅한 시료에 대한 인장강도를 측정하였다. 그리고 코팅하지 않은 하이드로겔에 대해서는 겔을 큐벳(cuvette)에 담고 그 양쪽에 Ni 전극을 대고, 분리막에 코팅한 하이드로겔에 대해서는 코팅된 분리막 자체의 양면에 Ni 전극을 대고 각각 주파수 응답분석기(frequency response analyzer, Solartron HF 1225)로 임피던스 시험을 하여 상온 이온전도도를 측정하였다. 또한 코팅한 하이드로겔 분리막의 전기화학적 안정성은, Autolab 측정기(PGstat 100, Eco Chemie)를 이용하여 0-1.5 V (vs. Ag/AgCl)의 범위에서 10  $mV s^{-1}$ 의 스캔속도로 linear sweep voltammetry 기법으로 측정하였다.

슈퍼커패시터용 활성탄 전극은 활성탄(MSC-30, Kansai Cokes & Graphites), 도전재 기상성장 탄소섬유(vapor-grown carbon fiber, Showa Denko), 고분자 결합제 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich)를 80:10:10(중량 기준)의 비율로 용매 N-methyl-2-pyrrolidone으로 혼합하여 점성 슬러리를 만들어 doctor blade (gap 300 mm)를 사용하여 Ni foil상에 코팅한 후 110  $^{\circ}C$ , 1시간 건조하여 전극을 얻었다. 이 활성탄 전극 2매 사이에 PAAK-KOH 혹은 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔이 코팅된 분리막을 개입시켜 Al 파우치 내에 넣고 진공밀봉하여 활성탄 슈퍼커패시터 셀을 조립하였다. 이 슈퍼커패시터의 산화환원 거동을 알아보기 위하여 Autolab 측정기(PGstat 100, Eco Chemie)를 이용하여 0~1.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 200~1000  $mV s^{-1}$ 의 스캔속도로 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험을 실시하였다. 이 때의 비축전용량(C; specific capacitance)은  $C = (q_a + q_c) / (2 mDV)$ 의 식에 의해 계산되었는데,  $q_a$ ,  $q_c$ , m, DV는 각각 음극과 양극의 전하량, 활물질 질량 및 전위 범위이었다. 또한 동일한 Autolab 측정기를 이용하여  $10^2 \sim 10^6$  Hz의 주파수 범위에서 슈퍼커패시터의 임피던스 특성도 함께 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

슈퍼커패시터의 전해액으로 사용하는 PAAK-KOH 수용액은, KOH로부터  $K^+$ 와  $OH^-$  이온들이 해리되어 있고 또한 고분자 PAAK의 측쇄 COOK 그룹이  $COO^-K^+$ 의 형태로 라디칼을 형성하고 있기 때문에 보통  $K^+$  이온의 농도를 예상할 수 있다. 그렇지만 Lee 등 [11,12]의 연구에 의하면 이러한  $K^+$  이온의 농도 증가가 슈퍼커패시터의 비축전용량에 영향을 주지는 않으나 고출력 특성의 향상에는 어느 정도 기여하는 것으로 알려져 있다. 이것은 Fig. 1a에서와 같이 PAAK가 3 wt.% 함유된 PAAK-KOH 하이드로겔은 겔 형성이 아직 굳건하지 않고 점도가 낮아 유동성이 강하게 나타난다. 이때는  $3.7 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ 의 높은 상온 이온전도도 값을 갖는다. 그리고 이 PAAK-KOH 하이드로겔에 실리카 OX50 입자를 1 wt.% 첨가하는 것만으로도 하이드로겔의 겔화가 급속히 진행되어 점도가 급격히 상승하고 유동성이 현저히 감소한다(Fig. 1b 참조). 그러나 상온 이온전도도는  $3.8 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ 로서 실리카를 첨가하지 않은 경우와 거의 같은 수준으로 나타났는데, 이것은 실리카 입자가 PAAK 고분자 사슬과 물리적 결합을 형성하여 하이드로겔의 유동성을 약화시키는 하지만 겔 내 액체상을 매질로 하는  $H^+$  이온의 전도에는 거의 영향을 주지 않음을 의미한다. 또한 실리카 입자의 제조사인 Evonik의

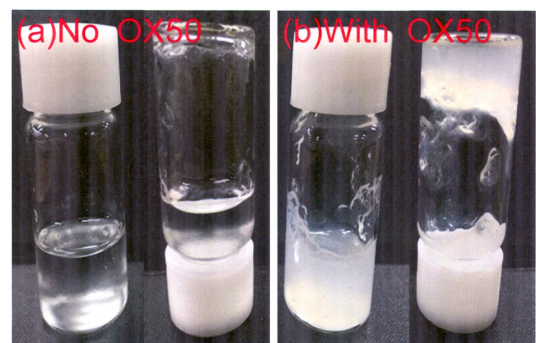
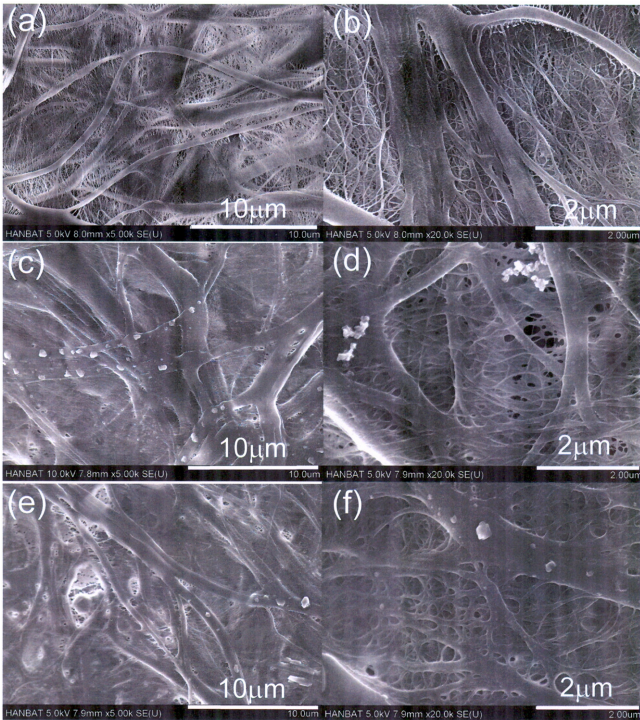


Fig. 1. Images of (a) PAAK-KOH and (b) PAAK-KOH- $SiO_2$  hydrogel electrolytes.

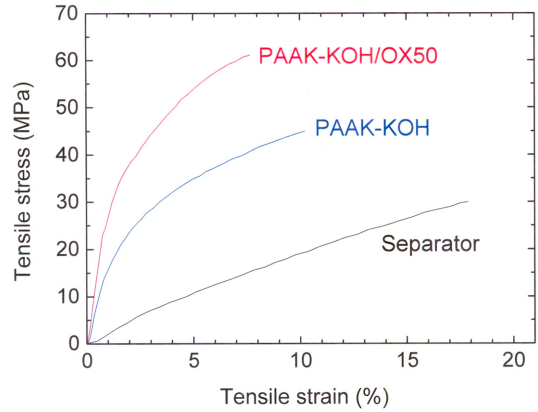


**Fig. 2.** Scanning electron microscopic surface images ( $\times 5,000$ ) of (a) separator itself, (c) PAAK-KOH-coated, and (e) PAAK-KOH-SiO<sub>2</sub>-coated separators. Figures (b), (d), and (f) are the magnified images ( $\times 20,000$ ) of (a), (c), and (e), respectively.

자료[21]에 의하면 실리카 입자 OX50은 가장 비표면적이 작은 ( $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 입자로서, 비표면적이 큰 다른 실리카 나노입자들에 비해서 PAAK와의 물리적 결합이 그다지 크지 않아서 그만큼 이온 전도가 원활하리라 예상할 수 있기 때문이다.

한편 Scimat 분리막에 이러한 PAAK-KOH와 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우에는 Fig. 2의 표면 모폴로지와 같이 분리막 표면의 코팅층에 의해 기공도와 같은 막 특성의 변화가 있을 수 있다. 즉 Scimat 분리막 자체의 표면은 Fig. 2a 및 2b와 같이 마이크로 크기의 줄기 사이에 더욱 미세한 가지(micro-strand)가 발달되어 그 사이사이에 기공이 분포되어 있어 고기공도를 나타내면서도 강력한 자가지지체로서의 역할을 할 수 있으며, Fig. 2c와 같이 PAAK-KOH (3 wt.%) 하이드로겔이 코팅되면 상기 가지간 기공부를 균일하게 덮어버리는 현상이 관찰되지만, 더욱 미세하게 보면 약간의 기공이 유지됨을 알 수 있다(Fig. 2d 참조). 여기서 보이는 부분적 미세 입자들은 PAAK가 KOH 수용액 내에서 완전히 용해되지 않고 잔존한 아크릴계 PAAK 입자들로 생각된다. 또한 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔이 코팅된 경우에는 PAAK-KOH가 코팅된 경우와 거의 유사한 모폴로지를 나타내는데, 이는 실리카 입자 OX50가 소량(1 wt.%) 포함되어 있는 경우로서 표면 모폴로지에는 거의 영향을 주지 않기 때문이다(Fig. 2e 및 2f 참조). 이러한 점은 Scimat 분리막에 코팅한 경우의 상온 이온전도도를 비교해보아도, PAAK-KOH를 코팅한 경우에는  $2.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , PAAK-KOH/OX50를 코팅한 경우에는  $2.7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 로서 거의 차이가 없는 결과와 일치한다.

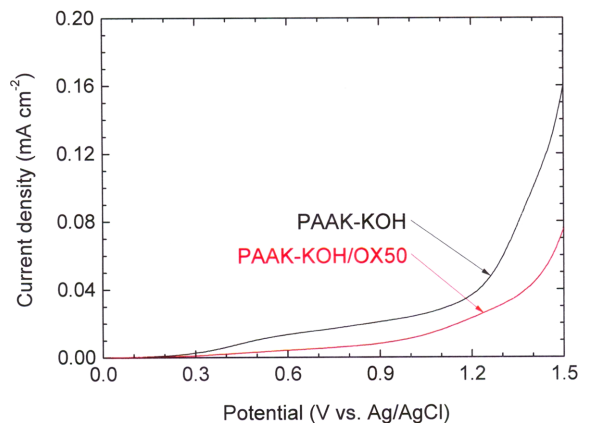
Scimat 분리막을 자가지지체로 사용하는 본 연구의 기본 목적인 기계적 강도 향상은 Fig. 3의 인장시험 결과로부터 확인할 수 있는



**Fig. 3.** Stress vs. strain curves obtained by tensile tests of the separator itself, PAAK-KOH and PAAK-KOH-SiO<sub>2</sub> hydrogel electrolytes coated on the separator.

데, 즉 분리막에 PAAK-KOH 하이드로겔을 코팅하면 최대 인장강도가 30 MPa에서 45 MPa로 증가하며, PAAK-KOH/OX50을 코팅하면 62 MPa로 더욱 증가한다. 또한 초기 강성률(initial modulus)은 170 MPa에서 1100 MPa와 2300 MPa로 각각 증가하는 반면에 최대 연신율(elongation)은 18%에서 각각 10%와 8%로 감소한다. 이것은 우선 PAAK-KOH의 하이드로겔이 코팅되어 가교형 acrylate계 고분자의 경화로 인한 기계적 강도의 증가, 여기에 친수성 무기 실리카 입자인 OX50의 첨가로 고분자 사슬간의 가교점을 더욱 많이 형성시켜 그 강도가 더욱 증가하는데 기인하며, 이렇게 강직성은 향상되는 반면에 연성은 감소하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

하이드로겔 전해질 코팅에 의한 전기화학적 안정성은 Fig. 4로부터 확인할 수 있는데, 우선 Scimat 분리막 자체는 절연성이어서 전위 변화에 따른 전류밀도 응답이 거의 나타나지 않았다. 그리고 Fig. 4와 같이 절연성인 Scimat 분리막을 기반으로 하여 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우보다 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우가 측정된 전위 범위에서 더욱 안정하게 나타났다. 즉 실제 활성탄 수퍼커패시터가 작동하는 전위범위인 0~1 V (vs. Ag/AgCl) 내에서는 전류밀도 응답이 각각  $0.023 \text{ mA cm}^{-2}$  (PAAK-KOH 코팅)와  $0.011 \text{ mA cm}^{-2}$  (PAAK-KOH/OX50) 이하로 나타났다. 이것은 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질의 전기화학적 안정성에



**Fig. 4.** Linear sweep voltammetry results of PAAK-KOH and PAAK-KOH-SiO<sub>2</sub> hydrogel electrolytes coated on the separator.

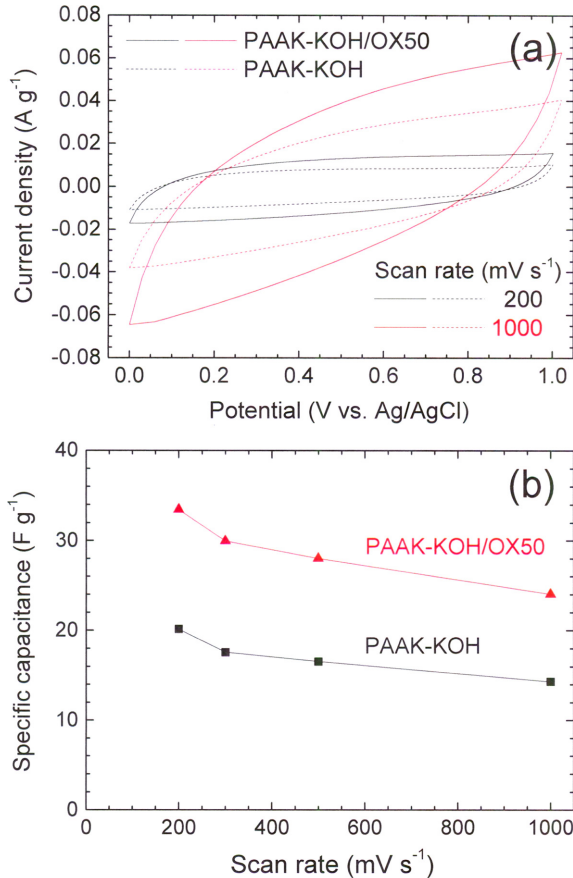


Fig. 5. (a) Cyclic voltammograms and (b) specific capacitance evolutions of PAAK-KOH and PAAK-KOH-SiO<sub>2</sub> hydrogel electrolytes coated on the separator as a function of scan rate.

더하여 친수성 OX50 입자 자체가 가지는 절연성이 추가적으로 작용된 때문이라 생각된다.

Fig. 5에서는 각각의 하이드로겔 전해질을 Scimat 분리막에 코팅한 자가지지체를 채택한 활성탄 슈퍼커패시터의 사이클릭 볼타메트리 결과와 이로부터 계산한 비축전용량이 스캔속도의 함수로서 나타나고 있다. 일반적으로 KOH 수용액을 전해액으로 사용하는 활성탄 슈퍼커패시터는 낮은 스캔속도에서 표면이온의 흡착에 의한 전기 이중층 효과(electric double-layer capacitive effect)가 사각형(rectangular-type) 볼타모그램으로 나타나지만 스캔속도의 증가에 따라 산화환원 반응이 신속히 진행되어 변형된 형태로 나타남을 알 수 있다. 또한 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우보다 OX50이 포함된 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우의 볼타모그램이 사각형에서 더욱 변형된 형태로 나타나는데, 이는 PAAK 하이드로겔 내에서 친수성 실리카 OX50 입자들이 고분자 사슬간 가교점을 형성하여 활성탄 전극의 산화환원 전하가 크게 작용하여도 전류밀도 응답이 약간 크게 나타나는 것 외에는 그 구조의 변형을 충분히 견디기 때문이라 할 수 있다. 이러한 영향으로 OX50을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 모든 스캔속도 영역에서 높은 비축전용량(specific capacitance)을 나타내며 이는 높은 스캔속도에서도 그대로 유지되고 있다(Fig. 5b 참조). 또한 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 채택한 경우 스캔속도 200~1000 mV s<sup>-1</sup> 영역에서의 비축전용량은 대략 24~35 F g<sup>-1</sup>으로 나타내는데, 상용 활성탄을 사용한 다른 연구

[7-10,16-19,22,23]에서도 이와 거의 유사한 값을 나타내고 있어 본 연구결과의 타당성을 입증하고 있다. 그러나 최근의 활성탄 개질 연구들, 즉 활성탄 소재를 에어로겔(aerogel)[24]이나 제로겔(xerogel)[25]의 형태로 제조하여 슈퍼커패시터의 전극재로 활용하면, 그 구조적 치밀성으로 인해 비축전용량이 초기에 100 F g<sup>-1</sup> 이상, 때로는 200 F g<sup>-1</sup> 수준까지 크게 향상될 수 있음이 보고되었다. 따라서 차후 활성탄 전극의 비축전용량 증대를 위한 소재연구에 본 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질의 채택을 통해 더욱 향상된 활성탄 슈퍼커패시터 특성을 얻을 수 있을 것이라 기대된다. 이러한 슈퍼커패시터용 활성탄 전극재의 개질에 따른 성능 향상은 최근의 총설[26-28]을 참조할 수 있다.

한편 활성탄 전극과 하이드로겔 전해질과의 계면저항을 조사하기 위해 실시한 임피던스 시험 결과, PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 분리막에 코팅한 경우 벌크저항(bulk resistance, Fig. 6a에서 Z'축의 절편값에 해당)은 0.1 W 정도로 거의 유사하게 나타나지만, 계면저항(interfacial resistance, Fig. 6a의 Nyquist plot에서 반원의 직경에 대응)은 약 1.3 W, OX50을 첨가하지 않은 경우가 약 3 W 정도로 크게 나타났다. 이것은 친수성 실리카 입자 OX50이 하이드로겔 내 가교점을 활성화시킴은 물론 활성탄 전극과의 긴밀한 접촉을 촉진하여 이온전도에 따른 계면저항을 크게 감소시키기 때문이라 할 수 있다.

또한 활성탄 슈퍼커패시터 내의 전기이중층 거동과 산화환원 거동의 차이를 검증할 수 있는 Bode plot로부터는, 주파수 2.5 kHz를 기준으로 고주파수 영역에서는 전해질과 접촉하고 있는 전극표면의

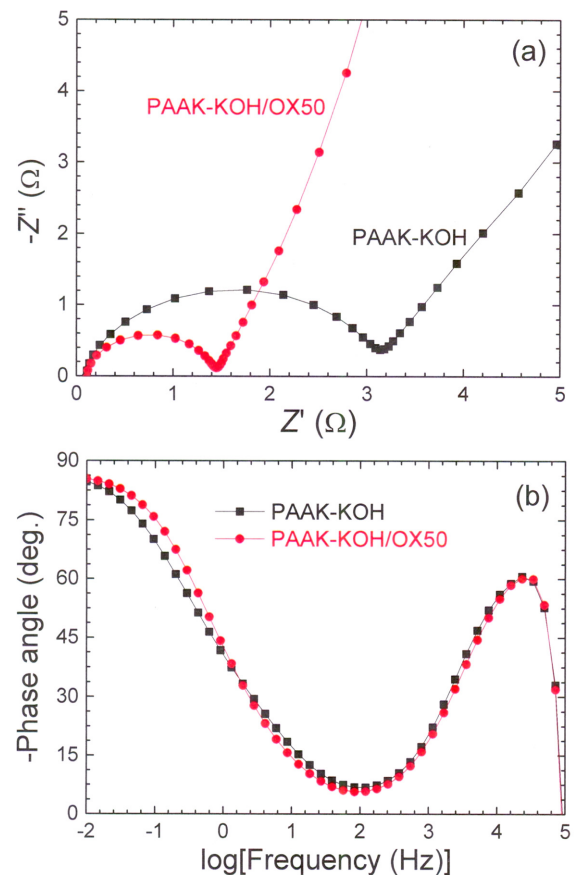


Fig. 6. (a) Nyquist and (b) Bode plots of PAAK-KOH and PAAK-KOH-SiO<sub>2</sub> hydrogel electrolytes coated on the separator.

전하이동이 지배적(산화환원 거동)이며 저주파수 영역에서는 비활성점의 불균일 확산(전기이중층 거동)이 지배적이라는 사실[29]을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6b의 Bode plot로부터는 우선 산화환원 거동은 PAAK-KOH 및 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔을 코팅한 두 경우 모두 유사하게 전개되고 있으나 저주파수 영역의 전기이중층 거동에서는 약간씩 차이가 있다. 즉 PAAK-KOH보다 PAAK-KOH/OX50를 코팅한 경우가 저주파수 영역의 위상각이  $-90^\circ$ 에 더욱 가깝다는 점에 의해 이상적 커패시터 거동에 더욱 가까운 것으로 해석할 수 있으며, 이는 위상각이  $-45^\circ$ 일 때의 주파수 값  $f(-45^\circ)$ 로부터 도출되는 이상적 응답시간, 즉 PAAK-KOH 코팅의 경우  $f(-45^\circ) = 7.413 \text{ s}^{-1}$ 으로 0.135초, PAAK-KOH/OX50 코팅의 경우  $f(-45^\circ) = 9.550 \text{ s}^{-1}$ 로서 0.105초로 더욱 빠르게 나타난다. 이로부터 OX50 실리카 입자 1 wt.%의 추가가 계면저항을 감소시키는 영향이 전류밀도의 이상적 응답시간을 0.03초 정도 빠르게 조절하는 현상으로 구현됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 활성탄 전극을 사용하는 슈퍼커패시터의 고출력 안정성을 향상시키기 위해, PAAK-KOH 및 PAAK-KOH/OX50 하이드로겔 전해질을 Scimat 분리막에 코팅하여 고강도 고기능성 전해질/분리막을 제조하고 그 특성을 시험하였고, 이를 활성탄 슈퍼커패시터에 적용하여 커패시터 특성을 조사하였다. 결과적으로 PAAK-KOH 하이드로겔에 친수성 실리카 OX50를 첨가함으로써 기계적 강도, 이온전도도, 전기화학적 안정성 등의 특성이 향상되었으며, 특히 고율 스캔속도에서도 비축전용량이 잘 유지되고 있는데, 이는 실리카 입자가 하이드로겔 내에서 물리적 가교점을 추가적으로 형성시켜 활성탄 전극과 전해질간의 계면저항이 감소하기 때문이라 생각된다. 이 결과를 이용하여 앞으로 아크릴계 PAAK 첨가제는 물론 친수성 실리카의 첨가로 내구성과 함께 더욱 성능이 우수한 슈퍼커패시터용 전해질의 개발이 가능하리라 예상된다.

#### 감 사

이 논문은 2014년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받았음.

#### References

- Simon, P., Gogotsi, Y. and Dunn, B., "Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?," *Science*, **343**(6176), 1210-1211(2014).
- Yan, J., Wang, Q., Wei, T. and Fan, Z., "Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities," *Adv. Energy Mater.*, **4**(4), art. no. 1300816 (2014).
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., "A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, **41**(2), 797-828(2012).
- Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L. and Thomas, J., "Supercapacitor Electrode Materials: Nanostructures from 0 to 3 Dimensions," *Energy Environ. Sci.*, **8**(3), 702-730(2015).
- Béguin, F., Presser, V., Balducci, A. and Frackowiak, E., "Carbon and Electrolytes for Advanced Supercapacitors," *Adv. Mater.*, **26**(14), 2219-2251(2014).
- Nishiyama, Y. and Satoh, M., "Solvent- and Counterion-Specific Swelling Behavior of Poly(acrylic acid) Gels," *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**(21), 2791-2800(2000).
- Iwakura, C., Wada, H., Nohara, S., Furukawa, N., Inoue, H. and Morita, M., "New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**(2), A37-A39(2003).
- Nohara, S., Wada, H., Furukawa, N., Inoue, H., Morita, M. and Iwakura, C., "Electrochemical Characterization of New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte," *Electrochim. Acta*, **48**(6), 749-753(2003).
- Wada, H., Nohara, S., Furukawa, N., Inoue, H., Sugoh, N., Iwasaki, H., Morita, M. and Iwakura, C., "Electrochemical Characteristics of Electric Double Layer Capacitor Using Sulfonated Polypropylene Separator Impregnated with Polymer Hydrogel Electrolyte," *Electrochim. Acta*, **49**(27), 4871-4875(2004).
- Nohara, S., Asahina, T., Wada, H., Furukawa, N., Inoue, H., Sugoh, N., Iwasaki, H. and Iwakura, C., "Hybrid Capacitor with Activated Carbon Electrode, Ni(OH)<sub>2</sub> Electrode and Polymer Hydrogel Electrolyte," *J. Power Sources*, **157**(1), 605-609(2006).
- 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 MnO<sub>2</sub> 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., Hepowit, L. R., Ko, J. M. and Kim, J.-D., "Electrochemical Capacitances of a Nanowire-Structured MnO<sub>2</sub> in Polyacrylate-Based Gel Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **159**(6), A899-A903(2012).
- Kim, K. M., Nam, J. H., Lee, Y.-G., Cho, W. I. and Ko, J. M., "Supercapacitive Properties of Electrodeposited RuO<sub>2</sub> Electrode in Acrylic Gel Polymer Electrolytes," *Curr. Appl. Phys.*, **13**(8), 1702-1706(2013).
- Ko, J. M., Nam, J. H., Won, J. H. and Kim, K. M., "Supercapacitive Properties of Electrodeposited Polyaniline Electrode in Acrylic Gel Polymer Electrolytes," *Synth. Metals*, **189**(1), 152-156(2014).
- Latifatu, M., Ko, J. M., Lee, Y.-G., Kim, K. M., Jo, J., Jang, Y., Yoo, J. J. and Kim, J. H., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Poly(acrylonitrile) Nonwoven Separator Coated by a Hydrogel Polymer Electrolyte," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 550-555(2013).
- Yoon, C. S., Ko, J. M., Latifatu, M., Lee, H. S., Lee, Y.-G., Kim, K. M., Won, J. H., Jo, J., Jang, Y. and Kim, J. H., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Sulfonated Polypropylene Separator Coated with a Hydrogel Polymer Electrolyte," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(5), 553-557(2014).
- Lee, H. S., Kim, K. M., Jang, Y., Kim, K. Y., Yu, J. J., Kim, J. H. and Ko, J. M., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Adopting Rayon/Poly(ethylene oxide) Separator and a Hydrogel Electrolyte," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**(3), 115-120(2015).
- Kim, K. M., Latifatu, M., Lee, Y.-G., Ko, J. M., Kim, J. H. and Cho, W. I., "Effect of Ceramic Filler-Containing Polymer Hydrogel Electrolytes Coated on the Polyolefin Separator on the Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor," *J. Elec-*

- troceram.*, **32**(2-3), 146-153(2014).
20. Kim, K. M., Hepowit, L. R., Kim, J.-C., Lee, Y.-G. and Ko, J. M., "Enhanced Separator Properties by Coating Alumina Nanoparticles with Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) Binder for Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(4), 717-722(2015).
  21. <http://www.aerosil.com/>.
  22. 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).
  23. Jung, H. W., Hamenu, L., Lee, H. S., Latifatu, M., Kim, K. M. and Ko, J. M., "Supercapacitive Properties of Activated Carbon Electrode in Electrolyte Solution with a Lithium-Modified Silica Nanosalt," *Curr. Appl. Phys.*, **15**(4), 567-570(2015).
  24. Lee, E. J., Lee, Y. J., Kim, J. K., Lee, M., Yi, J., Yoon, J. R., Song, J. C. and Song, I. K., "Oxygen Group-Containing Activated Carbon Aerosol as an Electrode Material for Supercapacitor," *Mater. Res. Bull.*, **70**, 209-214(2015).
  25. Calvo, E. G., Lufano, F., Staiti, P., Brigandi, A., Arenillas, A. and Menéndez, J. A., "Optimizing the Electrochemical Performance of Aqueous Symmetric Supercapacitors Based on an Activated Carbon Xerogel," *J. Power Sources*, **241**, 776-782(2015).
  26. Obreja, V. V. N., "On the Performance of Supercapacitors with Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Carbon Activated Materials - A Review," *Physica E*, **40**(7), 2596-2605(2008).
  27. Davies, A. and Yu, A., "Material Advancements in Supercapacitors: From Activated Carbon to Carbon Nanotube and Graphene," *Can. J. Chem. Eng.*, **89**(6), 1342-1357(2011).
  28. Gu, W. and Yushin, G., "Review of Nanostructured Carbon Materials for Electrochemical Capacitor Applications: Advantages and Limitations of Activated Carbon, Carbide-Derived Carbon, Zeolite-Templated Carbon, Carbon Aerogels, Carbon Nanotubes, Onion-like Carbon, and Graphene," *WIREs Energy Environ.*, **3**(5), 424-473(2014).
  29. 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).