

자외선 조사에 의한 고체 고분자 전해질의 제조와 이를 채용한 활성탄 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성

원정하¹ · 김용주¹ · 이영기² · 김광만^{2,*} · 김종휘³ · 고장면^{1,*}

¹한밭대학교 화학생명공학과

²한국전자통신연구원 부품소재연구부품 전력제어소자연구실

³한국에너지기술연구원 에너지저장센터

(2013년 4월 24일 접수 : 2013년 5월 30일 채택)

Preparation of Solid Polymer Electrolytes by Ultraviolet Radiation and the Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Adopting Them

Jung Ha Won¹, Yong Joo Kim¹, Young-Gi Lee², Kwang Man Kim^{2,*}, Jong Huy Kim³, and Jang Myoun Ko^{1,*}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University

²Korea Research Section of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI)

³Energy Storage Center, Korea Institute of Energy Research

(Received April 24, 2013 : Accepted May 30, 2013)

초 록

이온성 액체 전해질염 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIBF₄)과 용매 acrylonitrile (ACN) 및 propylene carbonate (PC)와 각각 혼합한 용액에 poly(ethylene glycol)diacrylate (PEGDA)를 45–60 wt.% 첨가하고 자외선 조사를 통해 경화시켜 고체 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 이 고체 고분자 전해질 필름을 분리막으로 채택하고 활성탄 전극을 사용하는 슈퍼커패시터를 제조하여 그 전기화학적 특성을 사이클릭 볼타메트리와 임피던스 방법으로 조사하였다. 결과적으로 PEGDA를 45 wt.% 첨가하여 제조한 고체 고분자 전해질 필름을 채택한 경우가 스캔속도 20 mVs⁻¹에서 46 Fg⁻¹의 가장 우수한 축전용량을 나타내는데, 이것은 PEGDA의 저항량 때문에 상대적으로 자외선 경화가 약하게 진행되어 고분자 전해질 필름의 유연성이 충분히 확보되므로 필름 내 이온전도가 가장 활발히 진행될 수 있었기 때문이다.

Abstract : Solid polymer electrolyte films are prepared by ultraviolet radiation in the mixtures of an ionic liquid salt (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, EMIBF₄) and solvent (acetonitrile (ACN) or propylene carbonate(PC)), and an oligomer (poly(ethylene glycol)diacrylate, PEGDA, 45–60 wt.%). Electrochemical properties of activated carbon supercapacitors adopting the solid polymer electrolyte films as a separator are also examined by cyclic voltammetry and impedance measurement techniques. As a result, the supercapacitor adopting the PEGDA as much as 45 wt.% exhibits a superior capacitance of 46 Fg⁻¹ at 20 mVs⁻¹. It seems that this is due to fast kinetics of ion conduction by sufficient film flexibility, which can be allowed by comparatively weak ultraviolet curing of small amount of the PEGDA.

Keywords : Ultraviolet radiation, Solid polymer electrolyte, Activated carbon electrode, Supercapacitor

*E-mail: jmko@hanbat.ac.kr, kwang@etri.re.kr

1. 서 론

전기화학적 커패시터, 혹은 슈퍼커패시터(supercapacitor)는 에너지 저장 소자의 하나로써 최근 관련 연구가 성행하고 있다. 슈퍼커패시터는 특징적으로 전극과 전해질 계면의 전기이중층에서 가역적 패러데이 반응(reversible Faraday reaction)에 의해 전하를 저장하기 때문에 비표면적이 큰 소재, 즉 활성탄을 전극재로 주로 사용하고 있으며, 고출력과 고내구성의 특징을 함께 가지고 있다. 이 때 사용하는 전해질로서는 수계 혹은 유기계 전해액을 주로 사용하였지만 사용 편의성과 안전성을 제고하기 위해 고체 전해질, 특히 고체 고분자 전해질이 사용되기에 이르렀다.^{1,2)} 커패시터용 고분자 전해질로서 리튬 이차전지의 경우와 유사하게 초기에는 poly(ethylene oxide)계 고분자³⁻⁵⁾가 사용되었으나, 그 사슬 격자의 고결정성 때문에 유리전이온도가 낮아 이온이동도가 현저히 어려운 점 등의 단점을 가지고 있어, 최근에는 사슬 유연성이 보장되고 이온전도도가 향상된 poly(vinylidene fluoride)계^{6,7)} 혹은 polyacrylate계⁸⁻¹⁰⁾ 고분자가 사용되기도 하였다. 특히 polyacrylate계 고분자 중에서 poly(ethylene glycol)diacrylate (PEGDA)를 고체 고분자 전해질의 매트릭스로 사용하면 액체 성분의 누액이 없고 특히 유연성이 우수한 커패시터의 제작에 기여할 수 있다. 이 PEGDA는 이미 태양전지,¹¹⁾ 리튬 이차전지,¹²⁻¹⁴⁾ 슈퍼커패시터¹⁵⁾ 등에서의 고체 고분자 전해질 성분으로 사용하는 많은 연구가 이루어지고 있다.

한편 슈퍼커패시터용 전해질의 성분으로서 이온성 액체(ionic liquid)의 사용이 최근 본격적으로 연구되고 있는데, 특히 이온성 액체의 저점도와 고이온전도도 특성^{16,17)}을 활용하여 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI)계 양이온과 여러가지 음이온으로 구성되는 이온성 액체염을 슈퍼커패시터에 활용하는 연구¹⁶⁻²³⁾가 주목받고 있다. 본 연구에서는 이러한 이온성 액체 1-ethyl-3-methyl-

imidazolium tetrafluoroborate (EMIBF₄)를 전해질염으로 사용하고, 용매인 acrylonitrile (ACN)과 propylene carbonate (PC)에 각각 용해되어 있는 전해액을 조성한 후, 중합할 수 있는 올리고머로서 PEGDA와 개시제를 첨가하고 자외선 조사를 통하여 고체 고분자화된 전해질 필름을 제조한다. 이 때 첨가되는 PEGDA의 함량을 변화시켜가며 고분자 전해질 필름의 특성을 조사하고, 또한 전해질 필름을 활성탄 전극 슈퍼커패시터에 적용시켰을 때 나타나는 커패시터 특성도 조사하여 최종적으로 PEGDA의 최적 함량을 결정한다. 참고로 본 연구에서 사용되는 화학종들의 화학구조는 Fig.1과 같다.

2. 실험

우선 슈퍼커패시터용 활성탄 전극을 제조하기 위하여 활성탄 (MSP-20, Kansai Cokes, 비표면적 2100 m²g⁻¹) 80 wt.%, 도전체로서 카본블랙 (Super P, Timcal)과 탄소 나노섬유 (Amotech)를 각각 14와 3 wt.%, 수계 결합제로서 carboxymethylcellulose-styrene butadiene rubber (CMC-SBR 결합제) 3 wt.%를 첨가, 교반하여 전극 슬러리를 제조하였다. Doctor blade apparatus (gap-300 mm)를 사용하여 깨끗하고 평평한 Al foil (두께 15 mm) 위에 전극 슬러리를 코팅하고 40°C 진공 오븐에서 12시간 진공건조하여 활성탄 전극판 (Al foil을 제외한 두께 65 mm)을 얻었다. 실제 슈퍼커패시터용 전극으로 사용하기 위해 활성탄 전극판을 1×1 cm² 크기로 재단하되 탭 부분은 그대로 유지하였다 (Fig.2b 참조).

한편 고체 고분자 전해질을 제조하기 위하여 EMIBF₄ (Aldrich)를 용매 ACN (Aldrich)과 PC (Aldrich)에 각각 1 M의 농도로 용해한 EMIBF₄/ACN과 EMIBF₄/PC 용액을 준비하였다. 그리고 PEGDA (Aldrich, M_n~700)를 상기 용액에 대해 45, 50, 55, 60 wt.% 함량으로 함께 투입하고 중합 개시제로서 methylbenzoyl formate를

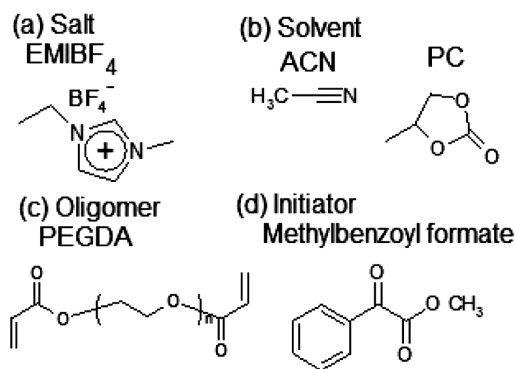


Fig.1. Chemical species used in the present study.

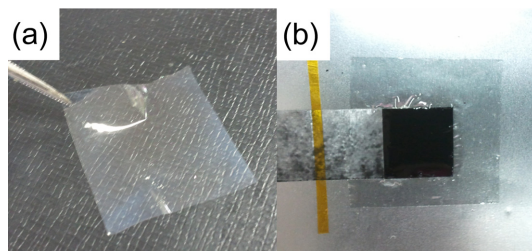


Fig.2. Images of (a) UV-cured solid polymer electrolyte film adopting the PEGDA 45 wt.% and (b) the activated carbon electrode for a supercapacitor. The supercapacitor is fabricated by superimposing sequentially [the electrode/the electrolyte film/the electrode] in an Al pouch, injecting an electrolyte solution, and vacuum-sealing.

PEGDA의 3 wt.% 함량으로 첨가하였다. 그리고 이 혼합액을 상온에서 30분간 교반한 후 유리 평판 (slide glass) 위에 혼합액을 떨어뜨리고 그 위에 다른 유리 평판을 놓고 압착하였다. 이 때 유리 평판 사이의 간격은 폴리이미드 테이프 (polyimide tape)를 이용하여 조절하였다. 여기에 자외선 램프 (Sankyo Denki, 20 W)를 5 분간 조사하여 고체 고분자 전해질 필름을 제조하고, 수퍼커패시터용 분리막 겸 전해질로 사용하기 위해 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 재단하였다 (예를 들어 PEGDA를 45 wt.% 함유한 전해질 필름의 이미지는 Fig.2a 참조). 참고로 여기에서 PEGDA 함량을 45–60 wt.% 범위로 한정 한 것은, 45 wt.% 이하에서는 기계적 강도가 어느 정도 유지되는 (self-supporting) 고체 고분자 전해질 필름을 얻기 어려웠고, 60 wt.% 이상에서는 자외선 경화가 과도하게 진행되어 필름의 유연성을 확보하기 어렵기 때문이었다. 이상과 같이 얻어진 전해질 필름의 양쪽에 stainless steel 전극을 대고 frequency response analyzer (Solartron HF1225)로 임피던스 시험을 하여 얻어지는 저항 값을 측정하여 전해질 필름의 상온 이온 전도도를 계산하였다.

또한 수퍼커패시터를 제작하기 위해 Al pouch 내에 활성탄 전극 2매 사이에 고체 고분자 전해질 겸 분리막을 놓고 전해액 (EMIBF₄/ACN과 EMIBF₄/PC)을 각각 함침시킨 후 진공밀봉하여 셀을 조립하였다. 이렇게 조성된 수퍼커패시터 내 활성탄 전극의 산화 환원 거동을 조사하기 위해 Autolab instrument (Eco Chemie, PGStat 100)을 이용하여 0–2.75 V (vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 20–400 mVs⁻¹의 스캔속도로 사이클릭 볼타메트리 (cyclic voltammetry) 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 PEGDA의 자외선 경화에 의한 고체 전해질 필름의 생성으로 인하여 액체상태보다 이온의 이동이 방해받기 때문에 액체상 EMIBF₄/ACN과 EMIBF₄/PC의 경우보다 낮은 이온전도도를 보일 것이라 예상할 수 있다. 문헌²³⁾에 의하면 0.5 M EMIBF₄/ACN과 0.5 M EMIBF₄/PC와 같은 전해액의 경우 상온 이온전도도는 각각 5.36과 1.56 mS cm⁻¹으로 나타났으며, 이 값들은 몰 농도는 약간 차이가 있으나 (본 연구는 1 M 기준) Fig.3에 보인 고체 전해질 필름의 경우보다 매우 높은 값들이다. 즉 자외선 경화에 의해 고체 고분자 필름형 전해질이 형성되면서 이온전도도가 낮아짐이 증명되었다. 그러나 이러한 고체 고분자 전해질 필름의 이온전도도는 (예를 들어 ACN 용매를 사용하였을 때 최저 0.23 mS cm⁻¹에서 최대 1.46 mS cm⁻¹) 수퍼커패시터에 적용할만한 수준의 값으로서 그 실용성은 충분하다 할 수

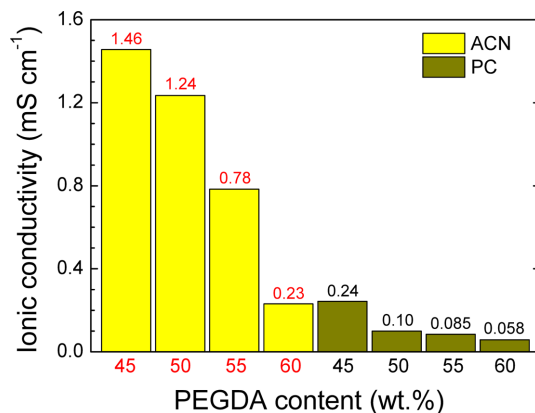


Fig.3. Room-temperature ionic conductivities of EMIBF₄/ACN and EMIBF₄/PC solid polymer electrolyte films, varying the PEGDA content from 45 to 60 wt.%.

있다. 또한 Fig.3에서와 같이 ACN 및 PC 용매계 모두 PEGDA의 함량이 낮을수록 이온전도도는 증가하는데, 이는 PEGDA의 함량이 많을수록 자외선 조사에 의해 형성되는 고체 고분자 전해질의 고체 성분의 경화도가 더욱 강화되어 이온전도에 대한 저항성이 증가함을 의미한다. 그리고 ACN 용매를 사용하는 경우가 PC 용매의 경우보다 대체로 이온전도도가 높게 나타나는데, 이는 ACN 용매가 분해되어 유기성 전도매질로 유용한 니트릴 (nitrile) 그룹 ($-\text{C}\equiv\text{N}$)을 생성시킬 수 있어 PC 용매계보다 훨씬 이온전도성 향상에 기여²³⁾할 수 있기 때문이다.

Fig.4는 본 연구에서 제조한 고체 고분자 전해질을 채택한 활성탄 전극 수퍼커패시터의 산화환원 거동을 관찰하기 위해 사이클릭 볼타메트리 시험을 실시한 결과이다. 일반적으로 용매 종류에 상관없이 용매 분자의 분해가 일어나는 2.0 V 이상에서는 산화 강도 (oxidation intensity)가 증가하기 시작한다. 또한 PC 용매보다 ACN 용매를 사용한 경우에, 그리고 PEGDA 농도가 낮을수록 전류밀도 응답치가 더욱 크게 나타난다. 이것은 2.0 V 이상에서 PC보다 ACN이 용매 분해에 따른 전기화학적 활성도가 높음을 의미하며, 또한 PEGDA 농도가 낮을수록 자외선 조사에 의한 고분자 전해질 필름의 경화도가 약하여 전기화학적 활성도는 증가하기 때문이다. 반면에 2.0 V 이하의 전위 영역에서는 대체로 전기이중층의 전형적인 커패시터적 성질인 사각형 형태의 사이클릭 볼타모그램을 보이고 있다. 그리고 전체 전위 영역에서는 PEGDA 농도가 낮은 경우에 축전능력이 가장 크게 나타남을 알 수 있다.

낮은 전위 스캔속도일 때의 사이클릭 볼타모그램 (Fig.4 참조)은 용매의 종류에 상관없이 저전위 영역의 사각형 모양과 고전위 영역의 급격한 산화 피크를 보

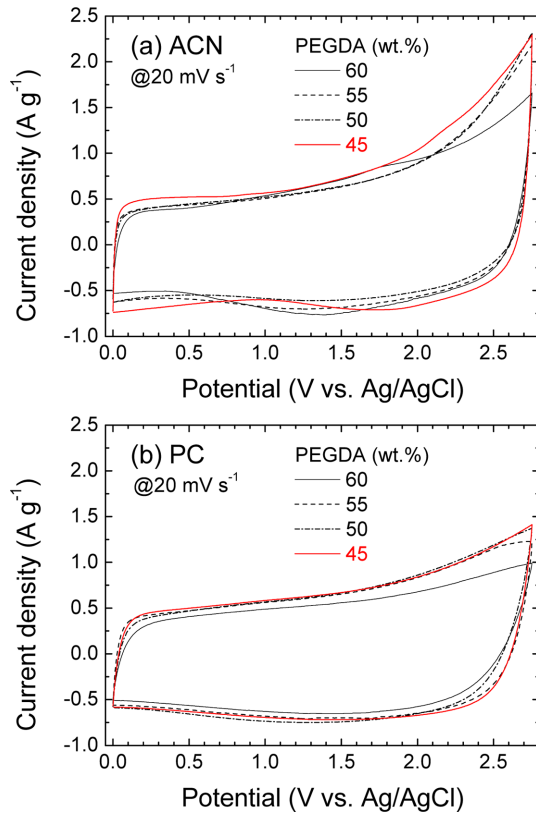


Fig.4. Cyclic voltammograms of activated carbon supercapacitors at 20 mVs^{-1} , in which are containing (a) EMIBF₄/ACN and (b) EMIBF₄/PC solid polymer electrolyte films, varying the PEGDA content from 45 to 60 wt. %.

이고 있는데 반하여, 전위 스캔속도를 증가시키면 (Fig.5 참조) 용매의 종류에 따라 사이클릭 볼타모그램의 형태와 전류밀도 응답치도 다르게 나타난다. 즉 PC보다 ACN 용매를 사용하는 경우에 더욱 넓은 사이클릭 볼타모그램 (큰 축전능력에 대응됨)과 높은 전류밀도를 나타낸다. 이것은 앞의 설명에서와 같이 EMIBF₄ 이온성 액체 전해질염계에서는 PC보다 ACN의 전기화학적 활성도가 크게 유지되기 때문이다. 이러한 사이클릭 볼타모그램으로부터 방정식 $C_{sp} = (q_a + q_c) / 2m\Delta V$ 를 이용하면 비축전용량 (specific capacitance, C_{sp})을 계산할 수 있으며 그 결과는 Fig.6과 같다. 여기에서 q_a 와 q_c 는 각각 음전하량과 양전하량, m 과 ΔV 는 각각 활물질 질량과 전기화학적 전위 범위를 나타낸다. 예상과 같이 ACN 용매계를 사용한 슈퍼커패시터가 PC 용 용매를 사용한 경우보다 대체로 높은 비축전용량을 나타내며, 특히 PEGDA 45 wt.%로 자외선 경화시킨 경우가 가장 높은 비축전용량, 즉 스캔속도 20 mVs^{-1} 에서 46 Fg^{-1} 을 나타낸다. 이 값은 금속

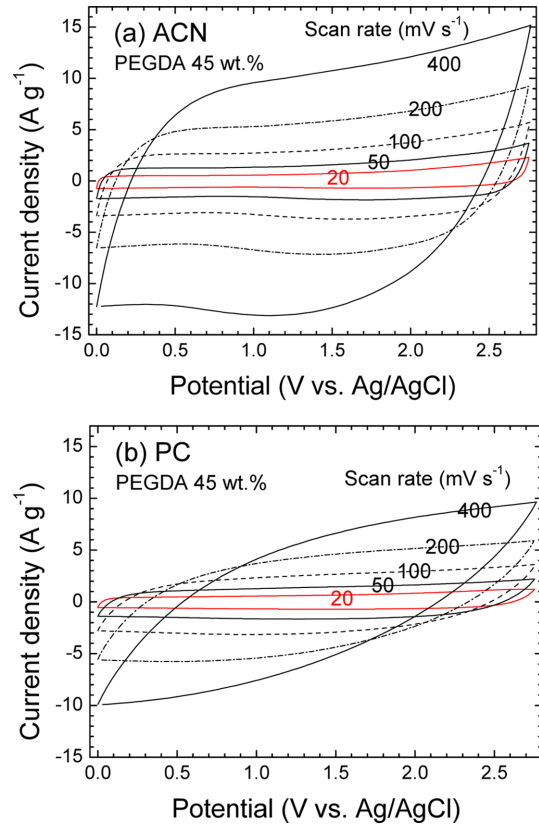


Fig.5. Cyclic voltammograms of activated carbon supercapacitors at $20\text{--}400 \text{ mVs}^{-1}$, in which are containing (a) EMIBF₄/ACN and (b) EMIBF₄/PC solid polymer electrolyte films at the PEGDA content of 45 wt. %.

산화물이나 전도성 고분자 양전극을 사용하는 비대칭성 슈퍼커패시터의 경우^{24,25)}보다는 낮은 값이지만, 활성탄 전극만을 사용하는 대칭성 슈퍼커패시터에서는 EMIBF₄를 사용하는 액체 전해질계는 물론 trimethylammonium 및 EMI계 이온성 액체 전해질을 사용하는 경우²³⁾보다 높은 비축전용량이다. 위 고찰에서와 같이 EMIBF₄/ACN 및 EMIBF₄/PC계 액체 전해질보다 낮은 이온전도도를 보이는 본 연구의 자외선 경화된 고체 고분자 전해질 필름이 그보다 높은 비축전용량을 보이는 것은, 고체 전해질의 채택으로 누액이 적어서 이온성 액체 내를 이동하는 이온종의 움직임이 잘 보존되고, 그래서 전기이중층을 이루는 활성탄 내 거의 모든 활성점에서 효율적으로 전기화학적 산화환원 반응을 일으키는 확률이 높음을 의미한다. 또한 높은 스캔속도에서도 EMIBF₄/ACN에 PEGDA 45 wt.%로 자외선 경화시킨 경우가 가장 높은 비축전용량을 나타내는 점도, 급격한 전위속도의 인가에 대해 고체 고분자 필름 내 이온성 액체의 이온종 이동성이 활발하게 유지되어 적

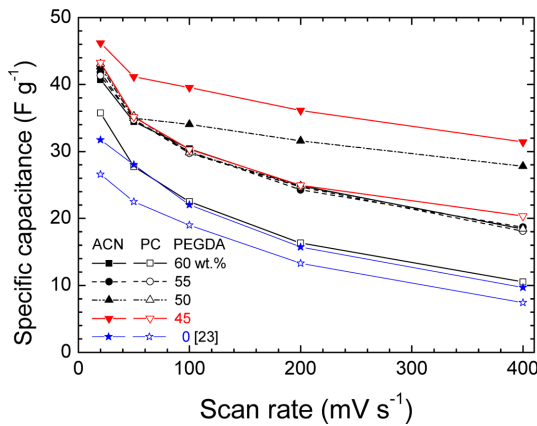


Fig. 6. Specific capacitance of activated carbon supercapacitors as a function of scan rate, in which are containing EMIBF₄/ACN and EMIBF₄/PC solid polymer electrolyte films at the PEGDA content from 45 to 60 wt.%. Specific capacitances obtained when using 0.5 M EMIBF₄/ACN and 0.5 M EMIBF₄/PC solutions [23] are also indicated for comparison.

정한 전류밀도 응답을 나타내기 때문이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서 다루는, 자외선 경화에 의한 고체 고분자 전해질 필름은 넓은 범위의 스캔속도에 대해서 충분한 비축전용량을 발휘할 수 있는 슈퍼커패시터의 전해질로서 매우 실용적이라 할 수 있다.

Fig. 7은 고체 고분자 전해질 필름을 적용한 활성탄 전극 슈퍼커패시터의 임피던스 분석 결과이다. Fig. 7a의 반원형 스펙트럼 (Nyquist plot)에서 일반적으로 고주파수 영역의 x축 절편은 활성탄 전극과 전해질 필름간의 계면저항, 반원의 직경은 고체 고분자 필름 저항으로 고려할 수 있다. ACN 용매계의 고활성에 의해서 계면저항은 PC보다 낮게 나타나며, PEGDA의 함량이 많을수록 자외선 경화에 의한 필름의 경직성 향상 때문에 필름저항이 증가함을 알 수 있다. 이러한 사실은 슈퍼커패시터 셀의 이온전도도 및 전하이동도 혹은 전류밀도 응답과 연관되며, 용매의 종류 및 PEGDA 함량 변화에 대한 경향이 상기 전해질의 이온전도도 및 사이클릭 볼타메트리의 전류밀도 응답 혹은 비축전량의 경향과 일치함을 알 수 있다.

또한 임피던스 실험시 주파수 (f) 변화에 따른 위상각 (phase angle)의 변화 (Bode plot, Fig. 7b 참조)를 통해서 이상적 커패시터의 응답시간에 대한 해석이 가능하다. 일반적으로 Bode plot에서 2.5 kHz 이상의 고주파수 영역에서는 전해질과 접촉하고 있는 전극의 최외각 표면에서 일어나는 전하이동이 지배적인 메커니즘이며, 저주파수 영역에서는 전류 누전이나 비활성점의 비균일 확산이 지배적이다.²⁶⁾ 특히 저주파수

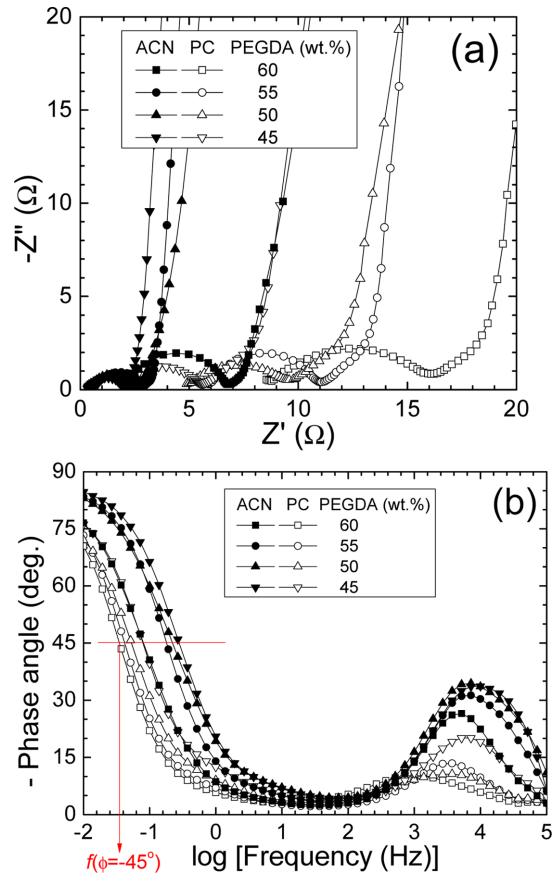


Fig. 7. (a) Nyquist and (b) Bode plots of activated carbon supercapacitors as a function of scan rate, in which are containing EMIBF₄/ACN and EMIBF₄/PC solid polymer electrolyte films at the PEGDA content from 45 to 60 wt.%. $f(\phi=-45^\circ)$

영역의 경계가 되는, 위상각 (ϕ)이 -45° 가 되는 주파수 ($f(\phi=-45^\circ)$)로부터 이상적 커패시터의 응답시간을 결정할 수 있는데,²⁶⁾ 예를 들어 Fig. 7b에서 EMIBF₄/PC의 PEGDA 60 wt.% 전해질을 채택한 슈퍼커패시터의 $f(\phi=-45^\circ)$ 는 대략 $1/5.6 \times 10^{-2} \text{ s}$, 즉 17.86초 내에 커패시터 응답을 나타낸다. 이를 이용하면 EMIBF₄/ACN의 PEGDA 60 wt.% 전해질을 채택한 슈퍼커패시터는 상대적으로 $1/5 \times 10^{-1} \text{ s}$, 즉 2초 내의 빠른 응답을 보인다. 따라서 PEGDA의 함량이 증가할수록 자외선 경화가 강하게 이루어져 고분자의 경직도가 상승하고 커패시터의 전류밀도 응답시간도 느려짐을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 이온성 액체 전해질염과 용매로 구

성되는 EMIBF₄/ACN 및 EMIBF₄/PC 전해액에 대하여 PEGDA를 첨가하고 자외선 경화를 통해 고체 고분자 전해질을 제조하고, 이를 활성탄 전극을 사용하는 슈퍼커패시터에 적용할 가능성을 타진해 보았다. 결과적으로는 고전위에서의 높은 활성을 보이는 ACN 용매계가, 또한 PEGDA가 45 wt.%의 저함량으로 첨가되어 자외선 조사에 의한 고분자 경직도가 낮게 유지되는 고체 고분자 전해질 필름이 형성되었을 때 가장 우수한 이온전도도 및 비축전용량이 얻어졌다. 본 연구를 통해서 활성탄 슈퍼커패시터 뿐만 아니라 액체 전해질을 사용하는 관련 슈퍼커패시터 시스템에도 본 연구와 같은 자외선 경화 고체 고분자 전해질을 적용하여 더욱 우수한 커패시터 특성을 구현할 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 산업기술연구회에서 지원하는 협동연구사업 (B551179-10-01-00)으로 수행되었습니다. 또한 이 논문은 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (2012K001259).

References

1. H.-B. Gu, J.U. Kim, H.-W. Song, G.-C. Park, and B.-K. Park, 'Electrochemical Properties of Carbon Composite Electrode with Polymer Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitor', *Electrochim. Acta*, **45**, 1533 (2000).
2. P. Staiti, M. Minutoli, and F. Lufrano, 'All Solid Electric Double Layer Capacitors Based on Nafion Ionomer', *Electrochim. Acta*, **47**, 2795 (2002).
3. A. Lewandowski, M. Zajder, E. Frackowiak, and F. Béguin, 'Supercapacitor Based on Activated Carbon and Polyethylene Oxide-KOH-H₂O Polymer Electrolyte', *Electrochim. Acta*, **46**, 2777 (2001).
4. R.L. Lavall, R.S. Borges, H.D.R. Calado, C. Welter, J.P.C. Trigueiro, J. Rieumont, B.R.A. Neves, and G.G. Silva, 'Solid state Double Layer Capacitor Based on Polyether Polymer Electrolyte Blend and Nanostructured Carbon Black Electrode Composites', *J. Power Sources*, **177**, 652 (2008).
5. C.-P. Tien, W.-J. Liang, P.-L. Kuo, and H.-S. Teng, 'Electric Double Layer Capacitors with Gelled Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide) Cured with Poly(propylene oxide) Diamines', *Electrochim. Acta*, **53**, 4505 (2008).
6. T. Osaka, X. Liu, and M. Nojima, 'Acetylene Black/Poly(vinylidene fluoride) Gel Electrolyte Composite Electrode for an Electric Double-Layer Capacitor', *J. Power Sources*, **74**, 122 (1998).
7. S.K. Tripathi, A. Kumar, and S.A. Hashmi, 'Electrochemical Redox Supercapacitors Using PVdF-HFP Based Gel Electrolytes and Polypyrrole as Conducting Polymer Electrode', *Solid State Ionics*, **177**, 2979 (2006).
8. S. Nohara, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, M. Morita, and C. Iwakura, 'Electrochemical Characterization of New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte', *Electrochim. Acta*, **48**, 749 (2003).
9. S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki, and C. Iwakura, 'Hybrid Capacitor with Activated Carbon Electrode, Ni(OH)₂ Electrode and Polymer Hydrogel Electrolyte', *J. Power Sources*, **157**, 605 (2006).
10. K.-T. Lee and N.-L. Wu, 'Manganese Oxide Electrochemical Capacitor with Potassium Poly(acrylate) Hydrogel Electrolyte', *J. Power Sources*, **179**, 430 (2008).
11. M.K. Parvez, I. In, J.M. Park, S.H. Lee, and S.R. Kim, 'Long-Term Stable Dye-Sensitized Solar Cells Based on UV Photo-Crosslinkable Poly(ethylene glycol) and poly(ethylene glycol) Diacrylate Based Electrolytes', *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **95**, 318 (2011).
12. M.-K. Song, J.-Y. Cho, B.W. Cho, and H.-W. Rhee, 'Characterization of UV-Cured Gel Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries', *J. Power Sources*, **110**, 209 (2002).
13. K.-S. Kum, M.-K. Song, Y.-T. Kim, H.-S. Kim, B.-W. Cho, and H.-W. Rhee, 'The Effect of Mixed Salts in Gel-Coated Polymer Electrolyte for Advanced Lithium Battery', *Electrochim. Acta*, **50**, 285 (2004).
14. M.-K. Song, Y.-T. Kim, J.-Y. Cho, B.W. Cho, B.N. Popov, and H.-W. Rhee, 'Composite Polymer Electrolytes Reinforced by Non-woven Fabrics', *J. Power Sources*, **125**, 10 (2004).
15. C.-M. Yang, J.B. Ju, J.K. Lee, W.I. Cho, and B.W. Cho, 'Electrochemical Performances of Electric Double Layer Capacitor with UV-Cured Gel Polymer Electrolyte Based on Poly[(ethylene glycol)diacrylate]-Poly(vinylidene fluoride) Blend', *Electrochim. Acta*, **50**, 1813 (2005).
16. M. Ue and M. Takeda, 'Application of Ionic Liquids Based on 1-Ethyl-3-methylimidazolium Catio and Fluoroanions to Double-Layer Capacitors', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **5**, 192 (2002).
17. M. Ue, M. Takeda, T. Takahashi, and M. Takehara, 'Ionic Liquids with Low Melting Points and Their Application to Double-Layer Capacitor Electrolytes', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A119 (2002).
18. M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, and Y. Ito, 'Application of Low-Viscosity Ionic Liquids to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A499 (2003).
19. A. Balducci, U. Bardi, S. Caporali, M. Mastragostino, and F. Soavi, 'Ionic Liquids for Hybrid Supercapacitors', *Electrochem. Commun.*, **6**, 566 (2004).
20. A. Lewandowski and M. Galinski, 'Carbon-Ionic Liquid Double-Layer Capacitors', *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 281 (2004).
21. J.N. Barisci, G.G. Wallace, D.R. MacFarlane, and R.H.

- Baughman, 'Investigation of Ionic Liquids as Electrolytes for Carbon Nanotube Electrodes', *Electrochem. Commun.*, **6**, 22 (2004).
22. T. Sato, G. Masuda, and K. Tagaki, 'Electrochemical Properties of Novel Ionic Liquids for Electric Double Layer Capacitor Applications', *Electrochim. Acta*, **49**, 3603 (2004).
23. W.-J. Cho, C.G. Yeom, B.C. Kim, K.M. Kim, J.M. Ko, and K.-H. Yu, 'Supercapacitive Properties of Activated Carbon Electrode in Organic Electrolytes Containing Single- and Double-Cationic Liquid Salts', *Electrochim. Acta*, **89**, 807 (2013).
24. Y.I. Kim, J.K. Yoon, J.S. Kwon, and J.M. Ko, 'Supercapacitive Properties of a Hybrid Capacitor Consisting of Co-Mn Oxide Cathode and Activated Carbon Anode', *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 440 (2010).
25. M. Selvakumar and S. Pitchumani, 'Hybrid Supercapacitor Based on Poly(aniline-co-m-aniline acid) and Activated Carbon in Non-Aqueous Electrolyte', *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 977 (2010).
26. W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, and Y. Takasu, 'Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance', *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7330(2005).