

## 레이온/폴리에틸렌옥사이드 분리막과 하이드로겔 전해질이 적용된 활성탄 슈퍼커패시터 특성

이혜수<sup>1</sup> · 김광만<sup>\*,2</sup> · 장윤석<sup>3</sup> · 김광영<sup>3</sup> · 유정준<sup>4</sup> · 김종휘<sup>4</sup> · 고장면<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup>한밭대학교 화학생명공학과,

<sup>2</sup>한국전자통신연구원 전력제어소자연구실

<sup>3</sup>한국기계연구원 인쇄전자연구실,

<sup>4</sup>한국에너지기술연구원 에너지저장연구단

(2015년 7월 14일 접수 : 2015년 8월 3일 수정 : 2015년 8월 4일 채택)

## Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Adopting Rayon/Poly(Ethylene Oxide) Separator and a Hydrogel Electrolyte

Hea Soo Lee<sup>1</sup>, Kwang Man Kim<sup>\*,2</sup>, Yunseok Jang<sup>3</sup>, Kwang Young Kim<sup>3</sup>, Jung Joon Yu<sup>4</sup>,  
Jong Huy Kim<sup>4</sup>, and Jang Myoun Ko<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

<sup>2</sup>Research Section of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications

Research Institute (ETRI), Daejeon 305-700, Korea

<sup>3</sup>Department of Printed Electronics, Korea Institute of Machinery & Materials, Daejeon 305-343, Korea

<sup>4</sup>Energy Storage Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received July 14, 2015 : Revised August 3, 2015 : Accepted August 4, 2015)

### 초 록

Rayon 분리막에 poly(ethylene oxide) (PEO)를 코팅하고 potassium polyacrylate (PAAK)-KOH 하이드로겔 전해질을 사용하여 기계적 강도 및 전기화학적 성질을 시험하였고, 이를 활성탄 슈퍼커패시터에 적용하여 커패시터 특성을 조사하였다. PEO 코팅량의 증가에 따라 기계적 강도는 증가하였으며, PEO 함량을 5 wt.% 이하로 유지하면 이온전도도가  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  이상을 유지하여 실제 커패시터에의 활용이 가능하였다. 결과적으로 Rayon/PEO 분리막과 PAAK/KOH 전해질을 적용한 활성탄 슈퍼커패시터는  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ 의 높은 스캔속도에서도 비축적용량이 1000 사이클까지 안정하게 나타나는데, 이는 PEO 코팅이 Rayon의 장섬유 필라멘트간 엉킴점을 고정시켜 고출력 안정성을 얻을 수 있기 때문이다.

**Abstract :** The mechanical and electrochemical properties of poly(ethylene oxide) (PEO)-coated Rayon separator were characterized using potassium polyacrylate (PAAK)-KOH electrolyte. The supercapacitive properties of activated carbon supercapacitor adopting the Rayon/PEO separator and PAAK-KOH electrolyte was also tested. As the PEO content increased, the mechanical strength increased. Room-temperature ionic conductivity of over  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  was obtained at the PEO content lower than 5 wt.%, applicable to a supercapacitor. As a

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

result, the specific capacitance at  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  of the activated carbon supercapacitor adopting the Rayon/PEO separator and PAAK-KOH electrolyte was highly stable after 1000th cycle. This was due to high rate-capability provided by the fact that PEO coating could fix the entanglements among fiber filaments of Rayon.

**Keywords :** Rayon, Potassium Poly(acrylate), Supercapacitor, Cyclic Voltammetry, Specific Capacitance

## 1. 서 론

신세대 에너지저장소로서의 수퍼커패시터의 성능 및 제조단계는 일반적으로 제조공정, 전극 활물질 및 전해질/분리막 특성 등에 크게 의존한다. 이 중에서도 전해질/분리막은 전극 사이에서 박막으로 존재하면서 수퍼커패시터의 고출력 특성을 나타낼 수 있도록 높은 이온전도도를 가지며, 동시에 단락을 방지할 수 있는 충분한 기계적 강도 이외에도 급팽, 균열 등의 외력에도 전극 사이에서 이탈, 박리되지 않는 유연성을 가져야 한다. 이와 같은 특성을 갖는 고출력 수퍼커패시터용 분리막/전해액으로서 고강도 폴리에틸렌계 고분자/하이드로겔 전해질<sup>1)</sup>이나 전기방사법으로 제조된 poly(acrylonitrile) 부직포 분리막/하이드로겔 전해질<sup>2)</sup> 등이 사용된 바 있다. 그러나 이들 분리막/전해액계는 각각의 장단점을 가지고 있는데, 우선 폴리에틸렌계 분리막은 기계적 물성은 우수하나 미세공극으로 인해 이온전도에 대한 저항으로 작용할 수 있는데 반하여, 부직포 분리막은 높은 공극율에 의해 이온전도도는 크게 나타나지만 제조비용이 매우 높은 단점이 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해서는 우수한 전해액 흡습성과 높은 기계적 강도를 갖는 분리막/전해액 시스템의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 전해액 흡습성의 향상을 위해 재생 섬유 펄프를 주원료로 제조된 Rayon (인조견사)을 분리막으로 사용하는데 있어서, 수용액상에서 Rayon 분리막의 기계적 강도가 약화되는 현상을 보완하기 위해 poly(ethylene oxide) (PEO)를 코팅하고, KOH 수계 전해액에 하이드로겔을 형성시키는 potassium poly(acrylate) (PAAK)를 첨가한 전해질을 사용하여 활성탄 수퍼커패시터의 전기화학적 특성을 향상시키고자 한다. 여기에서 사용하는 아크릴계 하이드로겔인 PAAK-KOH 수계 전해질은 수계 환경에서 아크릴계 고분자의 측쇄로부터  $\text{K}^+$  이온이 해리되면서 전해액 매질 내 수소이온 ( $\text{H}^+$ ; proton)의 전달이 용이해져 높은 이온전도도를 유지할 수 있다는 장점<sup>3)</sup> 때문에 초기에 니켈-수소 2차전지<sup>4,6)</sup>에 사용되어 왔다. 여기에서는 우선적으로 PAAK-KOH 수계 전해질을 사용하지 않, 참고로 최근에는 이 PAAK로 조성되는 하이드로겔을 KOH 전해액 뿐만 아니라 다른 수계 전해액과

도 조합하여 활성탄 전극,<sup>7-8)</sup>  $\text{MnO}_2$  전극,<sup>9-11)</sup>  $\text{RuO}_2$  전극,<sup>12)</sup> polyaniline 전극<sup>13)</sup>을 사용하는 대칭형 및 비대칭형 수퍼커패시터의 전해질로 사용하는 연구도 이루어진 바 있다.

따라서 본 연구는 i) Rayon 분리막에 PEO를 코팅함에 따라 기계적 강도가 향상되는 효과를 제시하고, ii) 이를 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질에 포함시켜 전기화학적 안정성 및 이온전도도를 측정 및 분석하고, iii) 활성탄 전극이 포함된 대칭형 수퍼커패시터에 상기 분리막/전해질을 적용하여, 순환전위법 (cyclic voltammetry)에 의한 전기화학적 성능을 검증함과 동시에 임피던스 측정에 의한 계면저항 특성을 해석하는 단계로 진행된다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 Rayon은 일반적인 viscous Rayon으로서 섬유상의 평균직경이 약 0.5 mm인 필라멘트 장섬유가 30-60 denier 크기로 제조된 것으로서 두께는 약 20 mm인 제품을 사용하였다. 또한 코팅제로 사용하는 PEO는 OH기로 종결된 poly(ethylene glycol) (Aldrich,  $M_n \sim 3500$ )을 증류수에 대해 1~10 wt.% 함량 사용하였는데, 60°C에서 6시간 가열 후 다시 상온에서 12시간 교반된 액체를 Rayon 분리막 상에 균일 코팅하였다. 또한 수계 전해액은 6 M KOH 수용액에 PAAK가 3 wt.% 포함된 하이드로겔을 조성하여 사용하였다. 이어서 상기의 Rayon/PEO 분리막을 하이드로겔에 함침시킨 후 상온에서 충분히 건조한 후 표면 모폴로지를 전자주사 현미경 (Hitachi S-4800)으로 관찰하고, 또한 정적유압식 만능시험기 (Universal Testing Machine, Instron)을 이용하여 PEO 농도에 따른 연신율 및 인장강도를 측정하였다.

제조된 Rayon/PEO 분리막에 PAAK-KOH 전해질이 함침되어 있는 시료에 대해, 0.0~2.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전위범위에서  $200 \text{ mV s}^{-1}$ 의 스캔속도로 linear sweep voltammetry (PGstat 100, Eco Chemie)를 실시하여 전기화학적 안정성을 측정하였다. 또한 PAAK 하이드로겔 고분자 전해질을 포함하는 분리막의 영면에 스테인레스 스틸 전극을 대고  $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 임피던스 측정을 하여 얻어지는

벌크저항 값으로부터 상온 이온전도도를 계산하였다.

활성탄 수퍼커패시터를 제작하기 위해 우선 활물질로서 활성탄 (MSP-20, Kansai Coke & Chemicals) (80 wt.%), 도전재로 기상성장 탄소섬유 (vapor-grown carbon fiber, Showa Denko) (10 wt.%), 결합재로 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich) (10 wt.%), 용매로 *N*-methyl-2-pyrrolidone을 사용하여 점성 슬러리를 만들고 Ni 포일 위에 균일코팅한 후 110°C에서 2시간 건조하여 활성탄 전극을 얻었다. 이 활성탄 전극 (1 cm × 1 cm) 2장 사이에 PAAK-KOH 하이드로겔이 포함된 Rayon/PEO 분리막을 위치시켜 Al 파우치 내에 넣고 진공밀봉하여 대칭형 수퍼커패시터를 제작하였다. 이 수퍼커패시터의 산화환원 거동을 알아보기 위해 Autolab 장비 (PGstat 100, Eco Chemie)를 사용하여 0~1.5 V (vs. Ag/AgCl)의 전위범위에서 1000 mV s<sup>-1</sup>의 스캔속도로 1000 사이클 동안 순환전위법 실험을 실시하였다. 이 때의 비축전용량 (specific capacitance,  $C$ )은 순환전위도로부터  $C = |q_a + q_c| / (2 m \Delta V)$ 의 식에 의해 계산되었는데, 여기에서  $q_a$ ,  $q_c$ ,  $m$ ,  $\Delta V$ 는 각각 음극과 양극의 전하량, 활물질 질량 및 전위범위이었다. 또한 동일한 Autolab 장비를 사용하여 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz의 주파수 범위에서 수퍼커패시터의 임피던스 특성도 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 수퍼커패시터의 전해액으로 사용하는 수계 KOH 용액에서는 K<sup>+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온이 해리되어 있는 상태에 있다. 이에 아크릴계 고분자 PAAK를 첨가하여 교반하면 아크릴 성분에 의한 하이드로겔화와 더불어 고분자 사슬의 측쇄에 있는 COOK기가 COOK<sup>+</sup>기로 라디칼 반응성을 띠어, 결과적으로 전해액 KOH 단독의 경우보다 겔 내에서 K<sup>+</sup> 이온의 농도 증가를 수반할 수 있다. Lee 등<sup>9,10)</sup>의 연구에 의하면, 이러한 K<sup>+</sup> 이온 농도의 증가가 비축전용량의 향상에 영향을 주지는 않는다. 대신 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질이 KOH 전해액의 경우와 유사하게 활성탄 전극의 미세표면까지 스며들어 H<sup>+</sup> 이온의 방출을 돕는 역할을 하여 결국 PAAK의 소량 첨가라도 전해액 이온전도도를 거의 유지함과 동시에 겔화에 따른 고전류 저항성, 즉 고율특성 (high-rate capability)도 향상시키는 것으로 생각된다. 이는 높은 스캔속도의 순환전위법 실험시 나타나는 적절한 축적용량 값으로 증명될 수 있다.

Fig. 1(a)를 보면 본 연구에서 사용하는 Rayon 분리막의 모폴로지가 평균직경이 약 0.5 mm인 장섬유 필라멘트가 임의적으로 분포하고 있는데, 이는 Rayon의 원료상 천연필프로부터 형성된 것이어서 수계에서

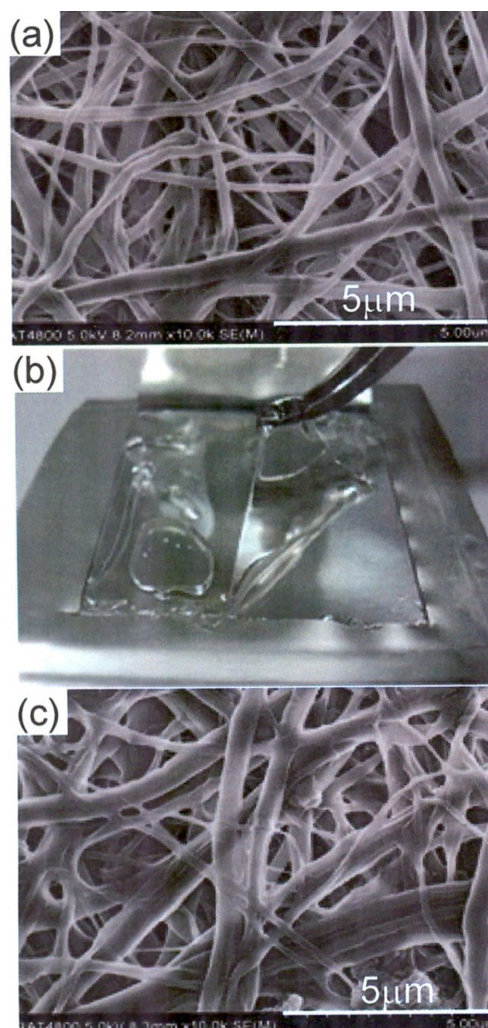


Fig. 1. (a) Surface morphology of Rayon separator, (b) image of hydrogel electrolyte consisting of 6 M KOH aqueous solution and PAAK (3 wt.%), and (c) surface morphology of PEO (3 wt.%) coated Rayon separator impregnated in the PAAK-KOH hydrogel electrolyte.

는 흡수성이 높아 매우 기계적 강도가 낮다. 즉 Fig. 2의 연신시험 결과 Rayon 자체의 기계적 강도는 PAAK-KOH 수계 전해질 (예를 들어 Fig. 1(b)와 같이 PAAK 함량이 3 wt.%인 경우)에서 약 9 N mm<sup>-2</sup>의 낮은 강도를 나타낸다. 그러나 PEO를 코팅하면 Fig. 2과 같이 분리막/전해질의 기계적 강도의 증가를 확인할 수 있는데, 예를 들어 Fig. 1(c)와 같이 PEO 함량이 3 wt.%인 경우에는 표면 모폴로지상 장섬유 필라멘트간 연결성이 더욱 강화되어 결국 기계적 강도가 약 9 N mm<sup>-2</sup> 정도로 증가함을 알 수 있다. 즉 여

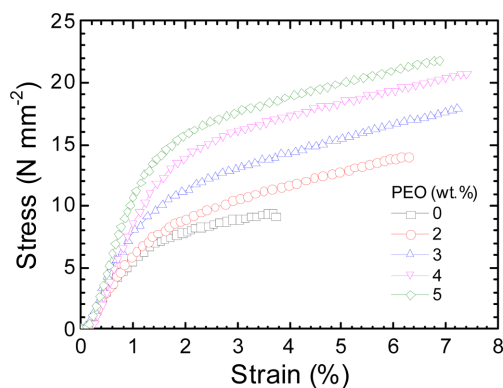


Fig. 2. Stress-strain curves of Rayon/PEO separators as a function of PEO content.

기에서 Rayon에 코팅되어 있는 PEO는 분리막의 기공을 막거나 이온의 이동을 방해하는 구조로 코팅되지 않고, 섬유상의 엉킴 부분을 접착하는 효과를 강화하여 수용액에서도 섬유의 풀어지지 않게 작용함으로써 기계적 물성을 향상시키는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이러한 효과적 모폴로지에 의해 강화된 기계적 강도 값은 기존 폴리올레핀계 분리막의 기계적 강도에 버금가므로 리튬이온전지<sup>14,15)</sup> 혹은 슈퍼커패시터의 분리막<sup>16)</sup>으로 충분히 사용 가능함을 알 수 있다.

제조된 Rayon/PEO 분리막과 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질 복합체의 전기화학적 특성은 Fig. 3의 전기화학적 안정성과 상온 이온전도도로 알아볼 수 있는데, 코팅되는 PEO의 농도가 증가할수록 전기화학적 안정성은 강화되고 상온 이온전도도는 감소하는 경향을 보인다. 즉 Fig. 3(a)에서 전기화학적 안정성은 전류밀도 응답 1 mA cm<sup>-2</sup> 이하로 나타날 때를 기준으로 하면, PEO를 코팅하지 않은 경우 1.67 V (vs. Ag/AgCl)까지, PEO의 함량이 2, 3, 4 wt.%로 증가함에 따라 각각 1.75, 1.79, 1.83 V (vs. Ag/AgCl)까지 전기화학적 창이 증가한다. 이는 PEO 자체의 절연성으로 인해 코팅 함량 증가에 따라 안정적인 전위 창을 보이는 것으로 이해할 수 있으며, 이는 상온 이온전도도의 경향과도 일치한다. 즉 Fig. 3(b)에서 PEO를 코팅하지 않은 Rayon 분리막/PAAK-KOH 전해액 계는  $5.4 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>의 높은 상온 이온전도도를 보이지만 PEO의 함량이 증가함에 따라 이온전도도는 감소하고 있다. 그러나 PEO 함량이 5 wt.% 이상인 경우에는 PEO의 절연성이 전기화학적 성질을 지배하기 때문에 급격한 이온전도도의 감소가 나타나는데 반해 5 wt.% 이전에서는 이온전도도가 아직  $10^{-2}$  S cm<sup>-2</sup> 이상을 유지하고 있는 점을 이용하여 이 범위 내로 PEO 농도를 조절하면 우수한 전기화학적 안정성과 높은 상

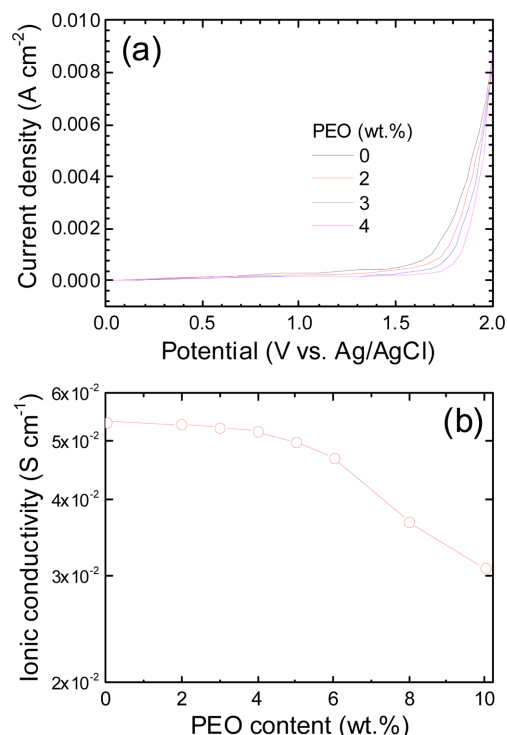


Fig. 3. (a) Electrochemical stability and (b) room-temperature ionic conductivity of Rayon/PEO separators in PAAK (3 wt.%) KOH hydrogel electrolyte as a function of PEO content.

온 이온전도도를 동시에 구현할 수 있는 장점이 있다. 따라서 대표적으로 이 범위 내에서 PEO 농도를 3 wt.%로 조정 한, Rayon/PEO (3 wt.%) 분리막과 PAAK (3 wt.%) KOH 전해질을 사용하는 활성탄 슈퍼커패시터에 대한 순환전위법 시험을 진행하여 PEO 코팅 효과를 조사하였다.

Fig. 4(a)는 Rayon/PEO 분리막 적용에 의한 고출력 안정성을 알아보기 위해 1000 mV s<sup>-1</sup>의 높은 스캔 속도에서 측정 한 활성탄 슈퍼커패시터의 순환전위도이다. 일반적인 KOH 전해액을 사용하는 활성탄 슈퍼커패시터의 낮은 스캔속도에서는 표면이온의 흡착에 따른 전기 이중층 효과 (electric double-layer capacitive effect)가 사각형 (rectangular-type) 볼타모그램<sup>1,2)</sup>으로 나타나는데 반해, 높은 스캔속도에서는 산화환원 반응이 빠르게 일어나는 변형된 볼타모그램으로 나타난다. 이것은 PEO를 코팅한 경우의 고출력 특성이 더욱 우수하게 나타나는데, 이것은 Rayon 분리막에 코팅된 PEO가 Rayon 필라멘트들의 엉킴을 견고하게 유지시켜 활성탄 전극과 분리막의 접촉을 더욱 밀접하게 하여 계면저항 감소에도 영향을 줌과 동시에,

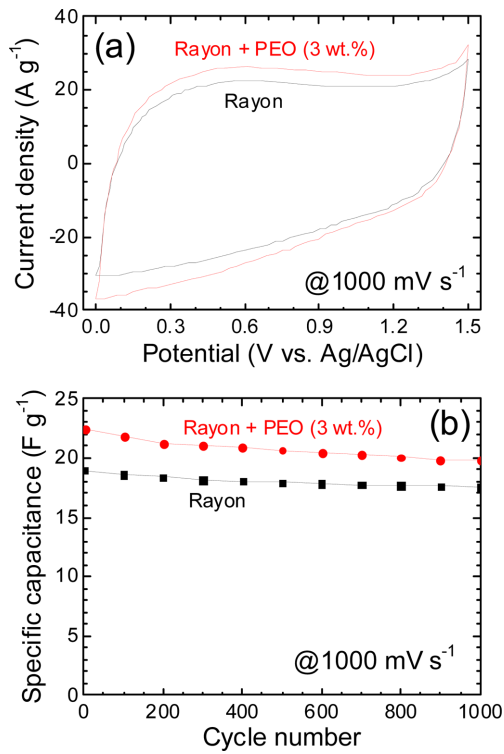


Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms and (b) their cycle performance of activated carbon supercapacitors adopting Rayon and Rayon/PEO (3 wt.%) separators in PAAK-KOH hydrogel electrolyte.

고전류에서도 그 구조의 변형을 막아주기 때문이라 생각된다. 이러한 영향으로 이 볼타모그램으로부터 계산되는 비촉적용량도 PEO를 코팅한 경우가 코팅하지 않은 경우보다 높은 값을 나타내며, 1000회의 사이클 반복시에도 그대로 유지되고 있다 (Fig. 4(b) 참조).

Fig. 5는 Rayon/PEO (3 wt.%) 분리막과 PAAK (3 wt.%) KOH 전해질을 채택한 활성탄 수퍼커패시터의 계면저항 특성을 알아보기 위해 실시한 임피던스 시험의 결과이다. Fig. 5(a)의 Nyquist plot에서는 분리막/전해질 개입에 의한 전극-전해질 계면저항이 반원의 직경으로 평가될 수 있는데, 즉 PEO가 코팅된 경우에는 계면저항이 약 0.7 W로서 코팅되지 않은 경우 (약 1.0 W)에 비해 낮은 값을 나타낸다. 이것은 상기의 설명에서와 같이 PEO 코팅에 의한 Rayon 섬유들의 엉킴점 고정 효과에 의해 섬유들이 수계 전해액 내에서 호트리지지 않고 전극과의 접촉을 더욱 용이하게 유지할 수 있기 때문이라 생각된다.

또한 활성탄 수퍼커패시터 내의 전기이중층 거동과 산화환원 거동의 차이를 주파수 ( $f$ ) 변화에 따른 위상각의 변화 (Fig. 5(b)의 Bode plot 참조)로 검증할

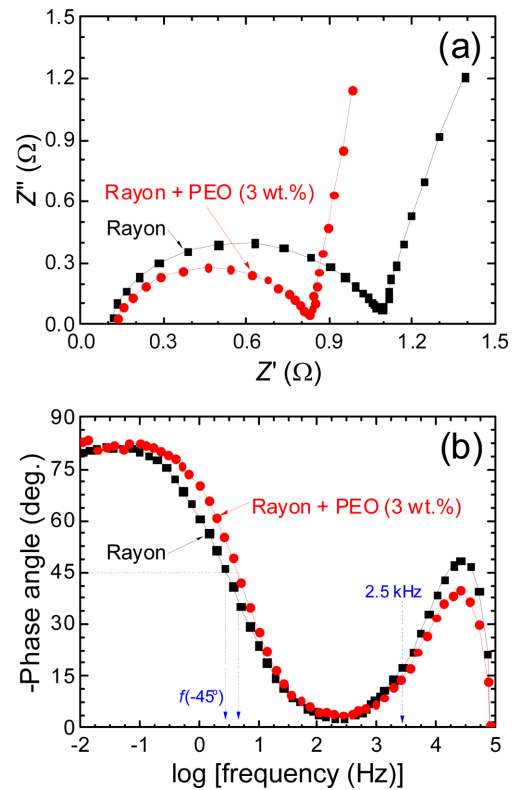


Fig. 5. (a) Nyquist and (b) Bode plots obtained from complex impedance spectroscopy of activated carbon supercapacitors adopting Rayon and Rayon/PEO (3 wt.%) separators in PAAK-KOH hydrogel electrolyte.

수 있는데, 즉 이상적 커패시터의 응답시간 (response time)에 대한 해석<sup>17)</sup>을 참조하면, 2.5 kHz 이상의 고주파수 영역에서는 전해질과 접촉하고 있는 전극표면의 전하이동이 지배적으로 나타나며 (산화환원 거동), 그 이하의 저주파수 영역에서는 비활성점의 불균일 확산이 지배적이다 (전기이중층 거동). 또한 위상각이  $-90^\circ$ 에 가까울수록 이상적 커패시터 거동과 유사하다는 점에서 저주파수 영역에서는 PEO 코팅한 경우가, 고주파수 영역에서는 PEO를 코팅하지 않은 경우가 이상적 커패시터 거동에 더욱 가까운 것으로 생각된다. 그리고 저주파수 영역에서 이러한 거동들의 경계가 되는, 위상각이  $-45^\circ$ 일 때의 주파수  $f(-45^\circ)$ 로부터 커패시터의 이상적 응답시간을 도출할 수 있다. 즉 PEO를 코팅하지 않은 경우에는  $f(-45^\circ) = 2.512 \text{ s}^{-1}$ 로서 약 0.4초, PEO 3 wt.%를 코팅한 경우에는  $f(-45^\circ) = 5.012 \text{ s}^{-1}$ 로서 약 0.2초의 이상적 응답시간을 보인다. 결과적으로 PEO 코팅에 의한 계면저항의 감소가 전류밀도의 응답시간을 빠르게 조절하는 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다.



#### 4. 결 론

본 연구에서는 대칭형 활성탄 전극을 사용하는 수퍼커패시터의 고출력 안정성을 강화하기 위해, 우선 Rayon에 PEO를 일정량 코팅한 분리막과 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 사용하여 기계적 강도 및 전기화학적 성질을 시험하였고, 이를 활성탄 수퍼커패시터에 적용하여 커패시터 특성을 조사하였다. PEO 코팅량의 증가에 따라 기계적 강도는 증가하였으며, 전기화학적 안정성은 심화되었으나 상온 이온전도도는 감소하였다. 그러나 PEO 함량을 5 wt.% 이하로 유지하면 이온전도도의 감소가 크지 않고  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  이상의 수준을 유지하여 실제 커패시터에의 활용이 가능하였다. Rayon/PEO 분리막과 PAAK/KOH 전해질을 적용한 활성탄 수퍼커패시터에서는  $1000 \text{ mV s}^{-1}$ 의 높은 스캔속도에도 불구하고 비축적용량이 1000 사이클까지 안정되게 유지됨을 알 수 있는데, 이는 PEO 코팅으로 인해 Rayon 시트의 장섬유 필라멘트간 엉킴점을 고정시켜 고출력 안정성이 얻어지는 효과에 따른 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 국가과학기술위원회와 융합연구사업(CAP-10-1-KIMM)의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### References

1. C.S. Yoon, J.M. Ko, M. Latifatu, H.S. Lee, Y.-G. Lee, K.M. Kim, J.H. Won, J. Jo, Y. Jang, and J.H. Kim, "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Sulfonated Polypropylene Separator Coated with a Hydrogel Polymer Electrolyte", *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 553 (2014).
2. M. Latifatu, J.M. Ko, Y.-G. Lee, K.M. Kim, J. Jo, Y. Jang, J.J. Yoo, and J.H. Kim, "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Poly(acrylonitrile) Nonwoven Separator Coated by a Hydrogel Polymer Electrolyte", *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 550 (2013).
3. Y. Nishiyama and M. Satoh, "Solvent- and Counterion-Specific Swelling Behavior of Poly(acrylic acid) Gels", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2791 (2000).
4. C. Iwakura, N. Furukawa, T. Ohnishi, K. Sakamoto, S. Nohara, and H. Inoue, "Nickel/Metal Hydride Cells Using an Alkaline Polymer Gel Electrolyte", *Electrochemistry*, **69**, 659 (2001).
5. C. Iwakura, S. Nohara, N. Furukawa, and H. Inoue, "The Possible Use of Polymer Gel Electrolytes in Nickel/Metal Hydride Battery", *Solid State Ionics*, **148**, 487 (2002).
6. C. Iwakura, M. Horiguchi, S. Nohara, N. Furukawa, and H. Inoue, "Suppression of Electrolyte Creepage with Polymer Hydrogel Electrolyte for Nickel/Metal Hydride Batteries", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 293 (2005).
7. C. Iwakura, H. Wada, S. Nohara, N. Furukawa, H. Inoue, and M. Morita, "New Electric Double Layer Capacitor with Polymer Hydrogel Electrolyte", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A37 (2003).
8. S. Nohara, T. Asahina, H. Wada, N. Furukawa, H. Inoue, N. Sugoh, H. Iwasaki, and C. Iwakura, "Hybrid Capacitor with Activated Carbon Electrode,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  Electrode and Polymer Hydrogel Electrolyte", *J. Power Sources*, **157**, 605 (2006).
9. K.-T. Lee and N.-L. Wu, "Manganese Oxide Electrochemical Capacitor with Potassium Poly(acrylate) Hydrogel Electrolyte", *J. Power Sources*, **179**, 430 (2008).
10. K.-T. Lee, J.-F. Lee, and N.-L. Wu, "Electrochemical Characterizations on  $\text{MnO}_2$  Supercapacitors with Potassium Polyacrylate and Potassium Polyacrylate-co-Polyacrylamide Gel Polymer Electrolytes", *Electrochim. Acta*, **54**, 6148 (2009).
11. H.-S. Nam, N.-L. Wu, K.-T. Lee, K.M. Kim, C.G. Yeom, L.R. Hepowit, J.M. Ko, and J.-D. Kim, "Electrochemical Capacitances of a Nanowire-Structured  $\text{MnO}_2$  in Polyacrylate-Based Gel Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A899 (2012).
12. K.M. Kim, J.H. Nam, Y.-G. Lee, W.I. Cho, and J.M. Ko, "Supercapacitive Properties of Electrodeposited  $\text{RuO}_2$  Electrode in Acrylic Gel Polymer Electrolytes", *Curr. Appl. Phys.*, **13**, 1702 (2013).
13. J.M. Ko, J.H. Nam, J.H. Won, and K.M. Kim, "Supercapacitive Properties of Electrodeposited Polyaniline Electrode in Acrylic Gel Polymer Electrolytes", *Synth. Metals*, **189**, 152 (2014).
14. Y.M. Lee, J.-W. Kim, N.-S. Choi, J.A. Lee, W.-H. Seol, and J.-K. Park, "Novel Porous Separator Based on PVdF and PE Non-Woven Matrix for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
15. A. Sheidaei, X. Xiao, X. Huang, and J. Hitt, "Mechanical Behavior of a Battery Separator in Electrolyte Solutions", *J. Power Sources*, **196**, 8728 (2011).
16. H. Yu, Q. Tang, J. Wu, Y. Lin, L. Fan, M. Huang, J. Lin, Y. Li, and F. Yu, "Using Eggshell Membrane as a Separator in Supercapacitor", *J. Power Sources*, **206**, 463 (2012).
17. 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).