

하이드로겔 고분자 전해질이 코팅된 술폰화 폴리프로필렌 격리막을 포함하는 활성탄 수퍼커패시터 특성

윤충섭 · 고장면[†] · 모하메드 라티파투 · 이해수 · 이영기* · 김광만* · 원정하 · 조정대** · 장윤석** · 김종휘***

한밭대학교 화학생명공학과/신소재공학과

305-719 대전광역시 유성구 동서대로 125

*한국전자통신연구원 전력제어소자연구실

305-700 대전광역시 유성구 가정로 218

**한국기계연구원 인쇄전자연구실

305-343 대전광역시 유성구 가정북로 156

***한국에너지기술연구원 에너지저장연구단

305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2014년 3월 5일 접수, 2014년 3월 31일 수정본 접수, 2014년 4월 2일 채택)

Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitor Containing Sulfonated Polypropylene Separator Coated with a Hydrogel Polymer Electrolyte

Choong Sub Yoon, Jang Myoun Ko[†], Mohammed Latifatu, Hae Soo Lee, Young-Gi Lee*, Kwang Man Kim*, Jung Ha Won,
Jeongdai Jo**, Yunseok Jang** and Jong Huy Kim***

Department of Chemical and Biological Engineering/Advanced Materials Eng., 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 and Materials (KIMM),
156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

***Energy Storage Department, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 5 March 2014; Received in revised form 31 March 2014; accepted 2 April 2014)

요 약

폴리프로필렌(PP) 격리막의 표면을 황산-acetone 알돌 응축반응을 통해 술폰화 폴리프로필렌(S-PP) 격리막을 제조하고 표면기 분석과 접촉각 측정을 통해 -SO₃H 그룹이 다량 분포된 친수성 표면으로 전환되었음을 밝혔다. 또한 potassium polyacrylate (PAAK) 하이드로겔 고분자 전해질로 S-PP 표면을 코팅하고 이를 활성탄 수퍼커패시터에 적용하여 그 전기화학적 특성을 조사하였다. 결과적으로 S-PP 격리막은 친수성 표면으로 인하여 비록 전기화학적 안정성은 감소하지만, 접촉각 감소, 젖음성 향상, 전해질 함침량 증대, 이온전도도 향상, 계면저항 감소 등의 효과를 발생시켜 결국 커패시터적 특성의 향상, 즉 비축전용량과 사이클 수명의 향상을 구현할 수 있다.

Abstract – Sulfonated polypropylene (S-PP) is prepared by sulfuric acid-acetone aldol condensation reaction of polypropylene (PP) separator to yield hydrophilic separator surface with a moderate amount of -SO₃H groups. Activated carbon supercapacitor is also fabricated adopting the S-PP separator coated with potassium polyacrylate (PAAK) hydrogel polymer electrolyte. As a result, the hydrophilic surface of S-PP separator involves better physical and electrochemical properties such as decrease in contact angle, improvements of wettability, electrolyte uptake, and ionic conductivity to give higher specific capacitance and long cycle-life.

Key words: Polypropylene Separator, Sulfonation, Hydrogel Polymer Electrolyte, Supercapacitor

[†]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.

1. 서 론

오늘날 대용량 데이터 및 전력의 급속한 입출력이 요구되는 정보 통신 휴대용 기기뿐만 아니라 전기자동차와 스마트그리드에 적용되는 전력저장 시스템 등의 응용성에 맞추어 고출력 특성을 갖는 에너지저장 및 변환소자로서 슈퍼커패시터의 역할이 증대되고 있다. 이에 따라 전형적인 슈퍼커패시터의 내부소재, 즉 전극물질[1], 전해질 및 격리막[2] 등에도 성능 향상의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 특히 슈퍼커패시터의 격리막(separator)으로서 보통 사용되고 있는 폴리올레핀계 박막, 즉 다공성 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 박막은 기계적 강도의 지지체 역할과 열폭주 방지를 위한 열적 성질을 보유하고 있는 점은 만족할 만하지만, 전해액에 대한 함침도(uptake)가 낮고 이로 인한 팽윤성(swelling)의 저하로 인하여 이온전도성 측면에서는 열악한 부자재로 인식되고 있다. 더구나 이 격리막의 함침도 혹은 함습성(wettability) 저하로 인하여 전극과의 계면에서 전해액을 유출하여 집전체로의 전하이동을 원활하게 진행할 수 없게 하여 전체적인 전기성능, 특히 사이클 특성의 저하를 초래할 수도 있다. 이것은 폴리올레핀계 격리막의 낮은 전해액 흡수율에 의해 표면 에너지가 낮아 표면 소수성(hydrophobicity)을 띠고 있기 때문이다[3].

폴리올레핀계 격리막에 대한 술폰화(sulfonation) 처리를 통해 표면을 친수성(hydrophilicity)으로 변화시켜 다양한 전해액과의 상용성(compatibility)을 향상시키고 전기화학적 셀의 특성 제고를 시도하는 연구[4,5]가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 폴리올레핀, 특히 PP 격리막을 대상으로 그 표면에 많은 양의 술폰산(sulfonic acid) 그룹($-SO_3H$)을 포함하도록 산촉매 알돌 응축반응(acid-catalyzed aldol condensation reaction), 특히 acetone에 의한 알돌 응축반응으로 술폰화시켜 표면 친수성을 부여한다. 즉 황산 수용액 중에서의 acetone에 의한 알돌 응축반응은, 40~80 wt% 황산 수용액 내 acetone은 가역적으로 황산 분자에 의해 물리적 흡착되는 현상[6]에 기인할 수 있다. 이 반응을 이용하여 PP 격리막의 표면이 $-SO_3H$ 그룹을 다량 포함하도록 진행하고자 한다. 또한 본 연구에서는 술폰화된 PP(sulfonated PP; S-PP) 격리막의 술폰화도 및 표면상태, 전해액에 대한 젖음성 혹은 접촉각 등의 물성을 확인하고, 이를 황성탄 슈퍼커패시터의 격리막으로 적용하기 위한 전기화학적 특성의 측정도 함께 시도한다. 단 여기에서는 6M KOH 전해액에 1.5 wt% 하이드로겔 고분자 전해질이 사용되었던 이전의 연구[7]와는 달리 3 wt% 포타슘 폴리아크릴레이트(potassium polyacrylate; PAAK) 하이드로겔 고분자 전해질을 사용하여 S-PP 격리막의 황성탄 슈퍼커패시터 특성을 고찰한다.

2. 실험

본 연구에서는 상용 폴리프로필렌(Celgard, PP2075) 격리막을 사용하였으며, 그 기본 특성은 두께 20 μm , 기공 크기 0.03~0.1 μm , 기공도 30~50%, 융점 160~170 $^{\circ}C$ 이었다. 우선 PP 격리막을 2 cm \times 2 cm 크기로 재단하고 이를 술폰화를 위해 acetone 액에 1 h 동안 담근 후 다시 50 wt% 황산 수용액에 2 h 담근 후 건져내고 상온에서 충분히 건조시켜 두께 약 26 μm 의 S-PP 격리막을 얻었다. 그리고 기본 코팅액으로서 6M KOH(Aldrich) 수용액을 준비하였으며, 이에 PAAK(Aldrich)를 3 wt% 첨가하고 72시간 교반하여 하이드로겔 상

태의 코팅액도 제조하였다. S-PP 격리막을 PAAK가 포함되어 있는 코팅액에 담그고 건져내어 수직으로 세워 1일간 건조시켜 두께 약 36~40 μm 의 하이드로겔 코팅된 분리막을 얻었다. 그리고 전자주사 현미경(Hitachi S-4800)을 사용하여 제조된 격리막의 표면 모폴로지를 관찰하였으며, 표면의 $-SO_3H$ 그룹 분포를 알아보기 위해 Fourier-transform 적외선 분광기를 사용하였다. 또한 격리막 표면의 친수성 정도를 확인하기 위해 증류수 한 방울을 떨어뜨려 그 표면 접촉각을 정밀 카메라로 관찰, 측정하였다. 상온 이온전도도는, PAAK 하이드로겔 고분자 전해질을 포함하는 격리막의 양면에 스테인레스 스틸 전극을 대고 10^{-2} ~ 10^6 Hz의 주파수 범위에서 임피던스 측정을 하여 얻어지는 벌크저항 값으로부터 계산하였다. 그리고 제조된 격리막에 대해 0~2 V(vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 1000 mV s $^{-1}$ 의 스캔 속도로 linear sweep voltammetry(PGstat 100, Eco Chemie)를 실시하여 전기화학적 안정성(electrochemical stability)을 조사하였다.

황성탄 슈퍼커패시터를 제작하기 위해 우선 활물질로서 황성탄(MSP-20, Kansai Coke & Chemicals) (80 wt%), 도전제로 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 μm)를 이용하여 Ni foil 위에 코팅한 후 110 $^{\circ}C$ 에서 2시간 건조하여 황성탄 전극을 얻었다. 이 황성탄 전극(1 cm \times 1 cm) 2장 사이에 6 M KOH 수용액 및 PAAK 하이드로겔이 코팅된 S-PP 격리막을 위치하여 Al 파우치 내에 넣고 진공 밀봉하여 대칭형 슈퍼커패시터를 제작하였다. 이 슈퍼커패시터의 산화환원 거동을 알아보기 위해 동일한 Autolab 장비를 사용하여 0~1.5 V(vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 100~1000 mV s $^{-1}$ 의 스캔속도로 1000 사이클 동안 사이클릭 볼타메트리 시험을 실시하였다. 이 때의 비축전용량(C)은 사이클릭 볼타그램으로부터 $C = (q_a + q_c) / (2m\Delta V)$ 의 식에 의해 계산되었는데, 여기에서 q_a , q_c , m, ΔV 는 각각 음극과 양극의 전하량, 활물질 질량 및 전위 범위이었다. 또한 동일한 Autolab 장비를 사용하여 10^{-2} ~ 10^6 Hz의 주파수 범위에서 슈퍼커패시터의 임피던스 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

황산-acetone 알돌 응축반응에 의해 PP 격리막 표면에 $-SO_3H$ 그룹을 생성시키는 메커니즘은 Fig. 1과 같이 설명할 수 있다. 즉 반응의 초기에 황산으로부터 수소원자가 acetone의 carbonyl 그룹의 산소원자로 이동하고, 이어서 carbonyl 그룹의 C=O 이중결합이 단일결합으로 전환되면서 황산분자에 남은 산소원자와 결합하고, 그 결과 $-SO_3H$ 그룹이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 술폰화 반응 후 건조된 S-PP 격리막의 표면에는 상대적으로 휘발성이 낮은 $-SO_3H$ 그룹이 분포하게 되고, 황산 수용액에 침적시키는 시간이 경과할수록 다량의 $-SO_3H$ 그룹이 포함될 수 있다. 적외선 분광법으로 PP 및 S-PP의 표면 관능기를 분석한 결과인 Fig. 2에 의하면, 우선 1450~1470 cm $^{-1}$ 과

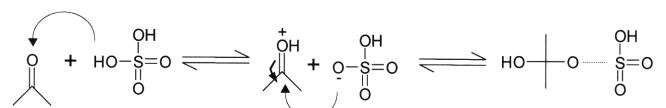


Fig. 1. Mechanism of sulfuric acid-acetone aldol condensation reaction to form $-SO_3H$ groups.

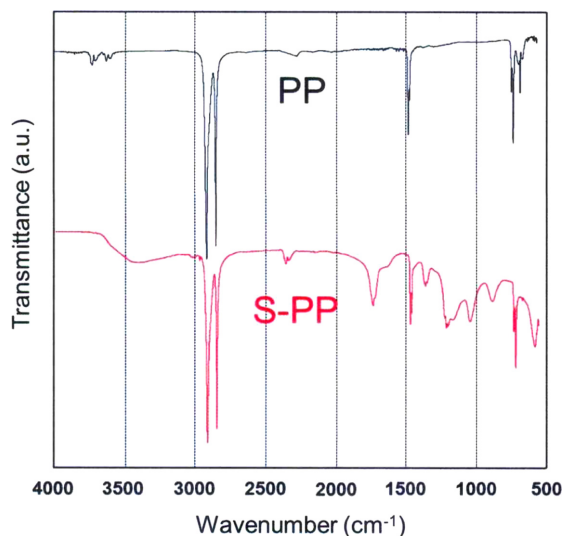


Fig. 2. Fourier-transform infrared spectra of PP and S-PP surfaces.

2800~3000 cm^{-1} 주변의 피크들은 PP와 S-PP 모두에 나타나는데, 이들은 각각 C-C와 C-H stretching에 대응[4] 되므로 PP 격리막 성분의 기본적인 표면 관능기들은 변화없이 유지됨을 알 수 있다. 그리고 PP 격리막과 다르게 나타나는 S-PP 격리막의 피크들에 의해서 숯화기의 포함을 의미할 수 있는데, 즉 저주파수 영역에서 1150~1200 cm^{-1} 과 550~585 cm^{-1} 부근의 피크는 각각 SO_3^- stretching mode[8]와 S-O 결합의 변형[9]에 대응되며, 또한 1050 cm^{-1} 과 980 cm^{-1} 부근의 피크는 각각 HSO_4^- 와 SO_4^{2-} 의 존재에 해당한다[10]. 고주파수 영역에서 나타나는 3400 cm^{-1} 부근의 broad한 피크는 전형적인 -OH stretching mode에 해당하므로, 상기 피크들을 종합적으로 고려하면 - SO_3H 그룹의 존재를 확인할 수 있다.

표면 관능기의 친수성을 결정하는 요소 중 하나인 젖음성은 접촉각으로 평가할 수 있는데, Fig. 3의 사진과 같이 PP보다 S-PP의 경우 접촉각이 훨씬 작아 숯화로 인해 친수성이 매우 증강되었음을 알 수 있다. 즉 PP 격리막은 표면에 methylene기가 다량 존재하기 때문에 140°라는 큰 접촉각을 나타내고 반면에 S-PP 격리막은 숯화에 의해 많은 양의 - SO_3H 그룹이 존재하기 때문에 상대적으로 매우 작은 50°의 접촉각을 나타내는 것이다. 단 Fig. 3에서 보는 S-PP 표면의 거칠기 때문에 그 접촉각을 정확히 판별하기는 어렵지만, 숯화되지 않은 PP의 표면보다 훨씬 낮은 접촉각을 보이는 점은 분명하다. 또한 이 S-PP 경우의 접촉각은 문헌치[4]와 비교하여도 2 h 동안 황산 수용액으로 처리한 경우와 거의 일치함을 알 수 있다. 그리고 여기에서는 밝히지 않고 있으나, 숯화 시간의 경과에 따라 접촉각이 서서히 감소하는데 이는 PP의 표면에 - SO_3H 그룹이 더 많이 잔존하여 친수성이 증대될 수 있음을 의미한다는 사실[4]도 부가적으로 생각할 수 있다.

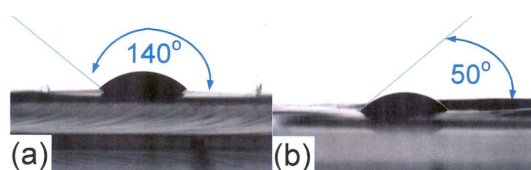


Fig. 3. Images of contact angle measurements of (a) PP and (b) S-PP.

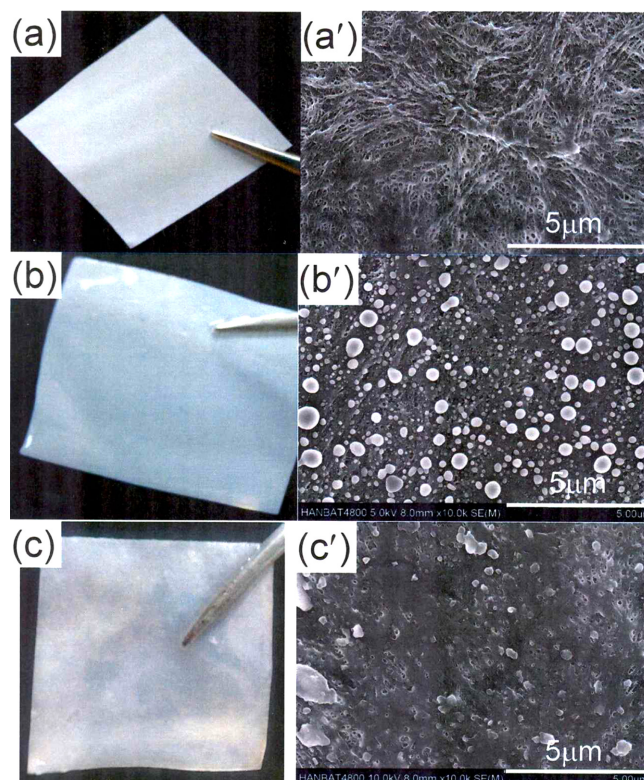


Fig. 4. Real images and scanning electron microscopic images of (a,a') PP, (b,b') S-PP, and (c,c') S-PP coated with PAAK hydrogel polymer electrolyte.

한편 초기 PP, 제조된 S-PP 및 PAAK 하이드로겔 고분자 전해질이 코팅된 S-PP 격리막 등의 표면상태를 관찰한 결과를 각각 실제 이미지와 전자주사 현미경 사진으로 Fig. 4에 비교하고 있다. 실제 이미지 사진을 보면, PP와 S-PP는 매끈한 표면 형상이나 PAAK 전해질을 코팅한 격리막은 표면 거칠기가 어느 정도 유지되고 있다. 전자현미경 사진에서는 초기 PP 격리막은 습식법으로 제조되어 마이크로미터 이하 크기의 기공들이 균일하게 서로 연결되어 있는 구조이지만, 숯화 이후 S-PP 격리막은 기공구조 상에 1 μm 이하의 직경을 갖는 작은 granule들이 분포되어 있다. 이런 모폴로지 변화는 - SO_3H 그룹에 의한 표면기능화(surface functionalization)의 결과로서 - SO_3H 그룹과 다른 관능기와의 결합으로 생성되는 화학종으로 이에 대한 앞으로의 정밀분석이 필요할 것이며 결과적으로는 표면의 기공 크기와 기공도 증가를 초래한다[5]. 그러나 PAAK 전해질이 코팅되면 granule들이 하이드로겔 전해질로 대부분 덮여버려 표면에 그 영향이 확연히 나타나지는 않는다. 그러나 숯화에 의한 친수성 증대로 인하여 전해질과의 밀접한 접촉이 기대된다.

상온 이온전도도는 PP 격리막이 $6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 낮은 반면에 S-PP 격리막은 $2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 값을 보이는데, 숯화에 의해 전해질의 흡수도가 증가하여 격리막을 관통하는 이온전도성이 향상되었음을 알 수 있다. 한편 전기화학적 안정성 측면에서 보면, 고전압에서 나타나는 전류응답은 대개 격리막에 코팅되어 있는 하이드로겔의 분해에 의한 영향이 크다(Fig. 5 참조). 그리고 절연성 PP 격리막은 숯화된 S-PP 격리막보다 전기화학적으로 더욱 안정한데, 즉 PP 격리막은 약 1.5 V(vs. Ag/AgCl)까지 전기화학적 전류응답이 매우 적게 나타나 안정적인 반면에, S-PP 격리막은 표면의 - SO_3H

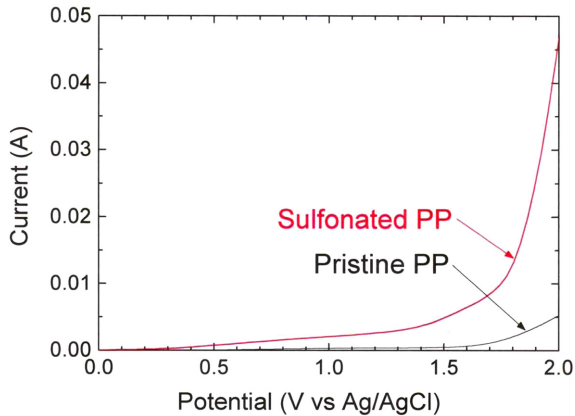


Fig. 5. Electrochemical stability windows of PP and S-PP, measured by linear sweep voltammetry.

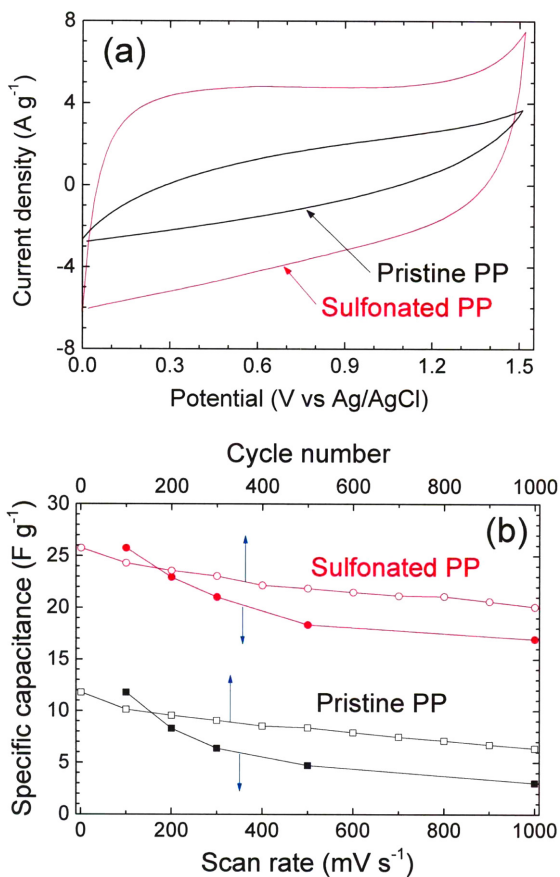


Fig. 6. (a) Cyclic voltammograms of PP and S-PP; (b) specific capacitances of PP and S-PP as functions of scan rate and cycle number.

그룹의 전기화학적 반응성 때문에 약간씩 높은 전류응답을 보여 상대적으로 불안정함을 알 수 있다.

PP와 S-PP 격리막에 코팅된 PAAK 하이드로겔 고분자 전해질을 적용하여 측정된 활성탄 수퍼커패시터의 사이클릭 볼타모그램과 비축전용량을 Fig. 6에 나타내었다. 스캔속도 100 mV s^{-1} 에서의 활성탄 수퍼커패시터의 전압범위 $0 \sim 1.5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)에서의 산화환원 거동은 PP와 S-PP 격리막을 사용한 경우 모두 확인한 산화환원 피크가 나타나지 않고 단지 전극/전해질 계면에서 전기이중층이 형성

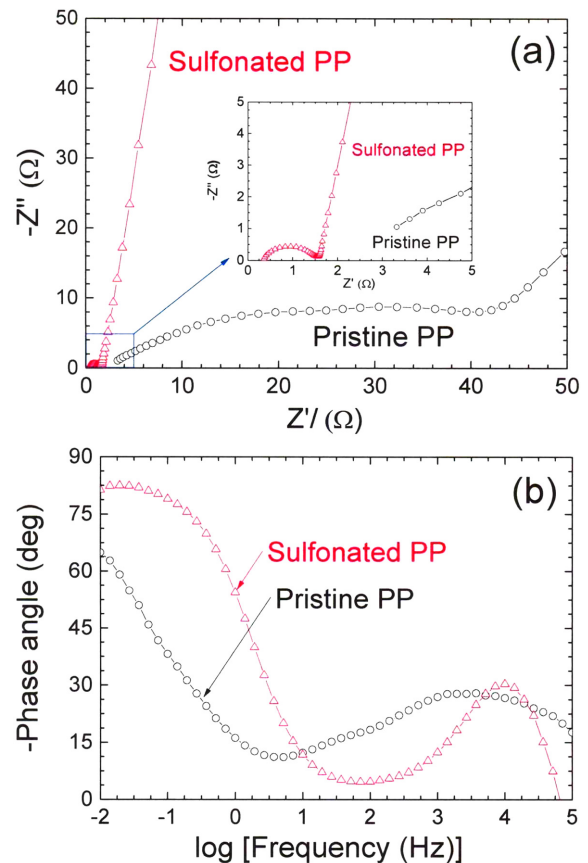


Fig. 7. (a) Nyquist plot and (b) Bode plot of PP and S-PP.

되는 것으로 보아 계면에서의 단순한 충전 및 방전이 이루어짐을 알 수 있다. 그러나 PP보다 S-PP를 채택한 경우가 더욱 우수한 커패시터 특성을 보이고 있으며, 이것은 S-PP의 표면이 술폰화되면서 친수성의 발현으로 전해질 함침량 및 유지성이 크게 향상되었기 때문이다. 따라서 Fig. 6b와 같이 S-PP를 채택한 경우가 더 높은 비축전용량을 나타내고 있으며, 사이클 특성도 비교적 우수하게 나타났다. 즉 1000번째 사이클에서 PP 격리막을 채택하면 초기 비축전용량의 63%만이 유지되는 반면에 S-PP 격리막을 채택하면 83%나 유지되고 있다.

그리고 전극과 전해질 계면의 상용성(compatibility)과 계면저항(interfacial resistance)을 알아보기 위해 활성탄 수퍼커패시터에 대해 임피던스 시험을 한 결과를 Fig. 7에 제시하였다. Fig. 7a의 Nyquist plot과 같이 고주파수 영역의 반원은 전극/전해질 계면에서 형성되는 전기이중층의 전하이동 저항(charge transfer resistance)에 대응되며, 저주파수 영역의 직선형 응답은 전형적인 Warburg 거동으로서 음저항(ohmic resistance)에 대응된다. PP 격리막을 채택한 경우에 비해 S-PP 격리막을 채택한 경우가 훨씬 낮은 전하이동 저항과 음저항을 나타내고 있는데, 낮은 전하이동 저항은 S-PP의 우수한 젖음성과 전극의 접착성에 의해 유도되는 전극/전해질 계면의 우수한 상용성 때문이며, 또한 낮은 음저항은 S-PP의 우수한 이온전도도에 의한 것이라 할 수 있다. 또한 Fig. 7b의 Bode plot에서는 두 경우 모두 45° 이상의 phase angle 영역에서 자세히 보면 S-PP의 경우가 PP에 비해 더욱 빠른 응답시간을 나타내고 있다. 즉 저주파수 영역의 phase angle은 PP가 67° , S-PP가 82° 정도로서 훨씬 빠른 응답시간, 즉 빠

른 속도로 전하이동이 일어난다. 따라서 술폰화에 의한 S-PP 표면의 친수화 처리로 인해 커패시터 특성이 제고됨이 확인되었다. 그러나 하이드로겔 농도에 따른 커패시터적 성질은, 6M KOH 전해액에 1.5 wt% 하이드로겔 고분자 전해질이 사용되었던 이전의 연구[7]와는 달리 3 wt% PAAK 하이드로겔을 적용한 본 연구의 경우가 약간 높은 음저항에 따른 약간 낮은 비축적용량이라는 결과로 나타나므로 앞으로 하이드로겔 농도의 최적화 작업도 필요하리라 예상된다.

4. 결 론

이상에서는 발수성 표면을 가진 PP 격리막을 황산-acetone 알돌 응축반응, 즉 술폰화 처리를 통해 친수성 표면으로 전환시킨 S-PP 격리막을 제조하고 PAAK 하이드로겔 고분자 전해질을 코팅하여, 이를 활성탄 슈퍼커패시터에 적용하여 그 전기화학적 특성을 조사하였다. S-PP 격리막은 PP 격리막에 비해 $-SO_3H$ 그룹이 다량 분포된 친수성 표면으로 인하여 비록 전기화학적 안정성은 감쇠하지만, 그 외 접촉각의 감소, 젖음성의 향상, 전해질 함침량의 증대, 이온전도도 향상, 계면저항 감소 등의 효과를 발생시켜 결국 커패시터적 특성의 향상, 즉 비축전용량과 사이클 수명의 향상을 구현할 수 있다.

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

1. Selvakumar, M. and Pitchumani, S., "Hybrid Supercapacitor Based on Poly(aniline-co-m-anilicacid) and Activated Carbon in Non-aqueous Electrolyte," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(3), 977-

- 982(2010).
2. 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).
3. Kim, J. Y. and Lim, D. Y., "Surface-Modified Membrane as a Separator for Lithium-ion Polymer Battery," *Energies*, **3**(4), 866-885(2010).
4. Wu, G. M. Lin, S. J. and Yang, C. C., "Preparation and Characterization of High Ionic Conducting Alkaline Non-woven Membranes by Sulfonation," *J. Memb. Sci.*, **284**(1-2), 120-127(2006).
5. Wu, G. M., Lin, S. J., You, J. H. and Yang, C. C., "Study on High-Anionic Conducting Sulfonated Microporous Membranes for Zinc-Air Electrochemical Cells," *Mater. Chem. Phys.*, **112**(3), 798-804(2008).
6. Kane, S. M., Timonen, R. S. and Leu, M.-T., "Heterogeneous Chemistry of Acetone in Sulfuric Acid Solutions: Implications for the Upper Troposphere," *J. Phys. Chem. A*, **103**(46), 9259-9265 (1999).
7. 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. Electroceramics*, in press (2014) DOI: 10.1007/s10832-013-9860-6.
8. Sowa, M. G., Fischer, D., Eysel, H. H. and Mantsch, H. H., "FT-IR PAS Depth Profiling Investigation of Polyethylene Surface Sulfonation," *J. Mol. Struct.*, **379**(1-3), 77-85(1996).
9. Tada, H. and Ito, S., "Conformational Change Restricted Selectivity in the Surface Sulfonation of Polypropylene with Sulfuric Acid," *Langmuir*, **13**(15), 3982-3989(1997).
10. Myhre, C. E. L., Christensen, D. H., Nicolaisen, F. M. and Nielsen, C. J., "Spectroscopic Study of Aqueous H_2SO_4 at Different Temperatures and Compositions: Variations in Dissociation and Optical Properties," *J. Phys. Chem. A*, **107**(12), 1979-1991(2003).