Korean Chem. Eng. Res., 55(4), 467-472 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.4.467
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

고분자-알칼리 전해질이 코팅된 Poly(acrylonitrile) 분리막을 적용한 활성탄 수퍼커패시터 특성

김광만† · 이영기 · 고장면*

한국전자통신연구원 ICT소재부품연구소 융복합센서연구그룹
34129 대전광역시 유성구 가정로 218
*한밭대학교 화학생명공학과
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125
(2017년 1월 24일 접수, 2017년 4월 24일 수정본 접수, 2017년 5월 22일 채택)

Electrochemical Properties of Activated Carbon Supecapacitor Adopting Poly(acrylonitrile) Separator Coated by Polymer-Alkaline Electrolytes

Kwang Man Kim†, Young-Gi Lee and Jang Myoun Ko*

Research Group of Multidisciplinary Sensors, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), 218, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejon, 34129, Korea
**Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejon, 34158, Korea*
(Received 24 January 2017; Received in revised form 24 April 2017; accepted 22 May 2017)

요 약

Poly(acrylonitrile) (PAN) 부직포 분리막 상에 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinyl alcohol) (PVA), potassium poly(acrylate) (PAAK)의 각 고분자와 6 M KOH로 조성된 전해질을 코팅하고 이를 활성탄 수퍼커패시터에 적용하여 고분자 종류에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. 특징적으로 PEO와 PVA는 그 고분자 사슬의 자체 구조로 인해 알칼리 전해액 성분 (KOH)과의 상호작용이 활성적이지 않은데 반하여, PAAK는 3 wt% 함량만으로도 주사슬 및 곁사슬에 분포하는 COO^-K^+ 이온쌍과 전해액 내 해리되어 있는 K^+ 및 OH^- 이온들과의 상호작용이 활성적으로 진행되어 하이드로겔을 형성하며, 이것이 이온전도 및 수퍼커패시터의 전기화학적 특성에 큰 영향을 주었다. 결과적으로 PAAK-KOH 전해질/PAN 분리막으로 포함한 활성탄 수퍼커패시터가 가장 우수한 축전용량 (100 mV s^{-1}에서 46.8 F g^{-1})을 나타내었다.

Abstract – Alkaline electrolytes consisting of 6 M KOH and polymer (PEO, PVA, and PAAK) are coated on PAN nonwoven fabrics as a separator, and the electrochemical properties of the activated carbon supercapacitor adopting them are investigated in terms of redox behavior, specific capacitance, and interfacial impedance. Although the interaction between polymer and KOH are comparatively inactive in PEO and PVA, PAAK (3 wt.%)-KOH forms a hydrogel phase by active interactions between COO^-K^+ in side-chain of PAAK and K^+OH^- from alkaline electrolyte solution, improving ionic conduction of electrolytes and the electrochemical properties of the supercapacitor. As a result, the activated supercapacitor adopting the PAAK-KOH shows the superior specific capacitance of 46.8 F g^{-1} at 100 mV s^{-1}.

Key words: Polymer-alkaline electrolyte, Potassium poly(acrylate), Poly(acrylonitrile) separator, Activated carbon supercapacitor, Specific capacitance

1. 서 론

활성탄을 전극재로 사용하는 수퍼커패시터(supercapacitor), 혹은 전극/전해질 계면에서 전하의 정전기적 상호작용으로 전기에너지를 저장/방출하는 성질을 중점적으로 고려하는 전기이중층 커패시터(electric double-layer capacitor)는 일반적으로 높은 충방전 속도와 장수명의 특성을 보이며, 활성탄 전극재를 개선하고 전해질의 성분을 보완하여 더욱 높은 이온전도도와 에너지밀도 및 출력밀도를 얻을 수 있었다. 그러나 액체 전해질을 사용하는 수퍼커패시터에서는 전해질의 누액과 부식성 등에 의해 셀의 안전성(safety) 및 장기 안정성(long-term stability) 등의 문제가 발생하여 실제 응용이 제한적일 수 있었다. 이를 극복하기 위하여 수퍼커패시터에 고분자 전

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.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.

해질을 채택하는 연구가 전개되었는데, 초기에는 전해질 내 염의 용해도를 향상시키기 위해 poly(ethylene oxide) (PEO)계 고분자 고체 전해질 착체[1,2] 연구가 이루어졌고, 그 이후 poly(acrylonitrile) (PAN)을 적용한 고분자 겔 전해질[3-5]는 물론 poly(vinyl alcohol) (PVA)[6-10] 및 potassium poly(acrylate) (PAAK) 혹은 potassium salt로 부분가교된 poly(acrylic acid)계 하이드로겔 고분자 전해질[11-16]까지 이르렀다. 이러한 겔 고분자 전해질을 채택한 수퍼커패시터는 전반적으로 누액 염려가 적고 전극-전해질 접촉계면의 형성이 용이하며 경량성, 고안전성, 형태 유연성 등의 특성 확보에 유리하다.

그러나 이러한 겔 고분자 전해질을 채택하는 수퍼커패시터 셀은 기계적 강도가 매우 약하고 전극간 단락의 위험성이 있어서, polyethylene이나 polypropylene과 같은 폴리올레핀계 분리막 표면에 겔 고분자 전해질을 침적 혹은 코팅하여 전해질/분리막의 역할을 함께 수행하도록 구성하는 경우가 많다. 그러나 상용 폴리올레핀계 분리막은 50% 이하의 낮은 기공도, 전해액에 대한 낮은 젖음성으로 인한 이온전도도의 저하 등의 문제를 안고 있어서, 전기방사법으로 조성된 PAN [17,18], poly(vinylidene fluoride) [19], poly(ethylene terephthalate) [20] 등의 부직포 분리막을 사용하면, 리튬이온전지에서 특유의 다공구조와 탁월한 기공도로 인해 높은 이온전도도와 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있었다. 이러한 부직포 분리막 중에서도 PAN계 분리막은 전기방사법으로 제조된 치밀한 섬유상으로 구성되어 수퍼커패시터의 분리막으로 적용하면 전해액과의 상용성 및 젖음성의 상승에 따른 전해액-분리막 계면밀착성의 향상[19]을 기대할 수 있었다.

본 연구에서는 수퍼커패시터의 전해질로서 PEO, PVA, PAAK 3종의 고분자와 KOH 수용액으로 구성되는 알칼리 고분자 전해질(alkaline polymer electrolyte), 즉 PEO-KOH, PVA-KOH, PAAK-KOH을 제조하고 이들을 각각 PAN 부직포 분리막이 포함된 활성탄 수퍼커패시터에 적용하여 고분자 종류 및 이들의 알칼리 전해질 환경을 비교하고 이에 따른 커패시터 특성을 조사하고자 한다. 구체적으로 PAN 분리막에 코팅되어 있는 각 고분자 전해질의 전해질 환경, 즉 K^+와 OH^- 이온이 해리되어 있는 수계 알칼리 매질($KOH-H_2O$) 내에서 각 고분자 사슬의 관능기와의 상호작용 정도를 비교하고 이들이 활성탄 수퍼커패시터의 전기화학적 성질에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실 험

본 연구에서 사용한 PAN 부직포는 전기방사법으로 제조한 미세섬유(섬유직경 평균 30 nm)로 구성된 부직포(Toray, 두께 22 μm, 기공도 65%)이었다. 기본 코팅액으로서 6 M KOH (Aldrich) 수용액을 준비하였다. 우선 고분자 재료인 PEO (Aldrich, 평균 분자량 100,000), PVA (Aldrich, 평균 분자량 90,000), PAAK (poly(acrylic acid) partial potassium salt, Aldrich #43532-5)를 각각 증류수로 용해시켜 3 wt% 수용액을 만들고, 이에 PAN 분리막(크기 2 cm × 2 cm로 미리 재단)을 담근 후 꺼내어 상온에서 건조시키고 다시 6 M KOH 수용액에 넣어 3시간 동안 침적시키고 이를 상온에서 1일간 재건조시켜 PAN/PEO-KOH, PAN/PVA-KOH, PAN/PAAK-KOH 전해질을 각각 완성하였다. 코팅된 분리막/전해질의 두께는 대략 26±2 μm로서, 코팅층은 PAAK-KOH의 경우(6 μm)가 가장 두꺼웠다. 전자주사 현미경 (Hitachi S-4800)을 사용하여 제조된 고분자 전해질/분리막의 표면 모폴로지를 관찰하였으며, Autolab 장비(PGstat 100, Eco Chemie)를 사용하여 각 고분자 전해질/분리막의 양면에 스테인레스 스틸 전극을 대고 10^{-2}~10^5 Hz의 주파수 범위에서 임피던스 측정을 하여 얻어지는 벌크저항으로부터 상온 이온전도도를 계산하였다.

수퍼커패시터 내 활성탄 전극을 제조하기 위해서, 우선 활물질인 활성탄(MSC-30, Kansai Cokes and Chemicals, 80 wt%), 도전재인 기상성장 탄소섬유(vapor-grown carbon fiber; Showa Denko, 10 wt%), 결착재인 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich, 10 wt%)을 *N*-methyl-2-pyrrolidone 용매로 용해, 교반시켜 점성 슬러리를 만들고 니켈 포일 위에 코팅한 후 110 °C 오븐에서 2시간 건조한 후 활성탄 전극을 얻었다. 이 때 활성탄 전극의 단위면적당 중량은 니켈포일을 제외하고 1.7~2.1 mg cm^{-2}이었다. 이 활성탄 전극(1 cm × 1 cm) 2장 사이에 각 고분자 전해질이 코팅된 PAN 분리막을 위치시킨 후 알루미늄 파우치에 넣고 진공밀봉하여 대칭형 활성탄 수퍼커패시터 셀을 얻었다. 따라서 수퍼커패시터 내 활성탄의 loading density는 3.5~4.2 mg cm^{-2}으로 결정되었다.

이렇게 조립된 수퍼커패시터들의 산화환원 거동을 알아보기 위해 동일한 Autolab 장비(PGstat 100, Eco Chemie)를 사용하여 0~1.5 V (vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 100~1000 mV s^{-1}의 스캔속도로 사이클릭 볼타메트리 실험을 실시하였다. 이 때 비축전용량(specific capacitance; C)은 사이클릭 볼타모그램으로부터 $C=|q_a+q_c|/(2\,m\Delta V)$의 식에 의해 계산되었는데, 여기에서 q_a, q_c, m, ΔV는 각각 음극과 양극의 전하량, 활물질 질량 및 전위 범위이다. 또한 동일한 Autolab 장비를 사용하여 10^{-2}~10^5 Hz의 주파수 범위에서 수퍼커패시터의 임피던스 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용하는 알칼린 고분자 전해질의 환경은 K^+와 OH^- 이온이 해리되어 있는 KOH 수용액에 PEO, PVA, PAAK의 각기 다른 고분자 성분이 포함되고, 이들이 각각 PAN 분리막 상에 코팅되어 있는 상황이라 할 수 있다. 여기에서 사용하는 고분자 성분들은, 우선 산소원자가 고분자 사슬 내에 위치하는 PEO, 포화된 탄소사슬에서 일정 간격을 두고 분지된 (branched) OH기를 갖는 PVA, 그리고 PVA의 분지된 OH기보다 훨씬 bulky한 COOK기를 분지 관능기로 가지는 PAAK로 구분할 수 있으며(각 고분자 사슬의 화학구조는 Fig. 1 참조), 이러한 각 고분자 사슬이 KOH 수용액 상에 분포되어 있는 전해질 상황은 Fig. 2와 같이 모식적으로 나타낼 수 있다. 즉 PEO-KOH의 경우 고분자 사슬 내부에 산소원자가 분포되

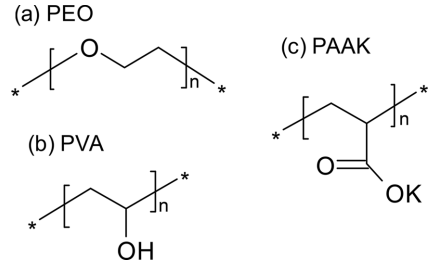

Fig. 1. Chemical formula of polymer components used in this study: (a) PEO, (b) PVA, and (c) PAAK.

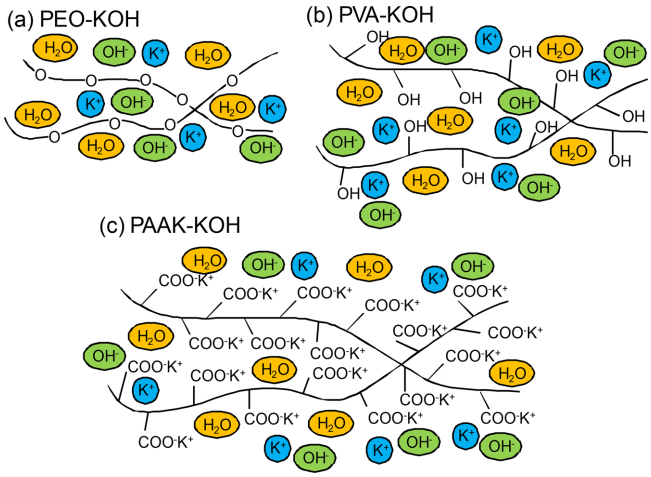

Fig. 2. Schematic illustrations of polymer-containing alkaline electrolyte solutions: (a) PEO-KOH, (b) PVA-KOH, and (c) PAAK-KOH.

어 있고 분지된 관능 그룹이 없어 매질 내 이온종과 사슬과의 상호작용은 그다지 강하지 않으리라 예상된다(구체적인 PEO-KOH-H_2O계의 전기화학적 특성은 기존의 연구예[22-27]를 참조). 반면에 PVA-KOH의 경우 고분자 사슬의 분지된 OH 그룹이 매질 내 이온종과의 상호작용을 나타내어 이온전도 특성에 영향을 주리라 생각할 수 있다(구체적인 PVA-KOH-H_2O계의 전기화학적 특성도 기존 연구예[6-9,28]를 참조). 또한 PAAK-KOH는 KOH 전해질 용액 내 해리된 K^+ 이온과 상용성이 있는 고분자 PAAK의 측쇄(COO^-K^+) 그룹과 공존하고 있어서, 매우 강한 상호작용이 일어나 하이드로겔의 형성[14]까지 진행되고 있다.

이온전도도의 측면에서 이상과 같은 알칼린 고분자 전해질의 상황을 고려하면(Table 1의 기존 이온전도도 참조), 고분자 전해질을 구성하는 각 성분의 조성에 따라 이온전도도 값이 약간씩 달라지지

Table 1. Compositions and room-temperature ionic conductivities of PEO, PVA, and PAAK-based alkaline electrolytes

Composition (wt%)	Ionic conductivity (S cm^{-1})	Ref.
PEO-KOH-H_2O		
60-30-10	$< 10^{-3}$	[22-24]
60-40-0	3×10^{-5}	[25]
76-21-3	4×10^{-5}	[26]
76-21-3 (TiO_2, 7.5 wt%)	3.3×10^{-4}	[26]
44-56-0	10^{-3}	[27]
PVA-KOH-H_2O		
40-(25~30)-(30~35)	10^{-3}	[6]
30-30-40	4.7×10^{-2}	[7]
40-40-20	1.9×10^{-2}	[7]
22.5-32-45.4	4.0×10^{-2}	[8]
45-15-40	2.3×10^{-3}	[9]
60-40-0	8.5×10^{-4}	[28]
4~20 M KOH aqueous solution	$> 4\times10^{-1}$	[29]
7 wt% PAAK-(4~20 M KOH)	$> 2\times10^{-1}$	[29]
When using PAN separator		
6 M KOH	4.5×10^{-2}	This
3 wt% PEO-6M KOH	1.4×10^{-2}	study
3 wt% PVA-6M KOH	1.6×10^{-2}	
3 wt% PAAK-6M KOH	4.2×10^{-2}	

만 대체적으로 PEO < PVA < PAAK의 순서로 이온전도도 경향을 보인다. 즉 PEO계 고분자 전해질은 PEO 함량이 40~50 wt% 범위에 있을 때 최대 10^{-3} S cm^{-1} 정도의 이온전도도를 보일 수 있으나 그 이상의 함량에서는 PEO 자체의 높은 결정화도에 의한 절연성[27]이 지배적인 요소가 되어 이온전도도는 크게 저하된다. 반면에 PVA계 고분자 전해질은 PVA 함량이 대략 20~40 wt%일 때 10^{-2} S cm^{-1} 정도의 높은 이온전도도를 보이는데 이는 분지된 OH 그룹과 이온종과의 상호작용에 의해 이온전도성이 구현됨을 알 수 있다. 그리고 PAAK가 KOH 수용액과 함께 혼합된 전해질은 PAAK 7 wt%일 때 최대 이온전도도[29]와 고분자 겔 전해질의 특성을 나타내고 있다. 이것은 PAAK 함량이 증가함에 따라 전해질의 이온전도도는 감소하지만, KOH 함량이 낮을 때 전하 이동체(charge carrier) 수가 적어 이온전도도가 감소하고 KOH 농도가 높을 때도 이온 이동도(ionic mobility)의 제한 때문에 역시 이온전도도가 감소하는 경향이 나타나는 최적 PAAK의 함량이 7 wt% 부근으로 산정[29]된데 기인한다.

한편 PAN 분리막을 사용하여 측정한 본 연구의 상온 이온전도도(Table 1 참조)는, 우선 6 M KOH/PAN(전해액/분리막)의 경우에는 4.5×10^{-2} S cm^{-1}으로서 KOH 수용액만의 4×10^{-1} S cm^{-1} [29]보다 낮은 값을 나타내는데, 이는 PAN 분리막의 존재 때문이다. 그리고 이 6 M KOH/PAN에 3 wt% 함량의 PEO 혹은 PVA를 적용하면 고분자 절연성의 영향으로 이온전도도가 감소하는 반면에, 동일 함량의 PAAK를 적용하면 6 M KOH/PAN 자체의 이온전도도와 거의 같은 수준인 4.2×10^{-2} S cm^{-1}의 값을 나타낸다. 이것은 Fig. 2c와 같이 PAAK의 측쇄와 전해액 매질 내 K^+ 이온의 상용성으로 인한 강한 상호작용에 기인하여 이온전도성이 증가된 때문이다. 그리고 이 값이 문헌상[29] PAAK-KOH의 이온전도도(2×10^{-1} S cm^{-1} 이상)보다 낮은 이유는 PAN 분리막의 존재에 의한 것이다.

이상과 같이 고분자가 포함된 전해액과 PAN 분리막이 구성하는 전해질/분리막의 표면 모폴로지를 관찰하면, 우선 PAN 부직포 자체(Fig. 3a)는 평균직경 40 nm 이하의 fibril들이 임의의 방향으로 배향되어 층을 이루고 있으며 fibril 사이의 공간으로 적정 기공도가 유지되는 구조(참조: 제조사 스펙상 기공도 65%)를 하고 있다.

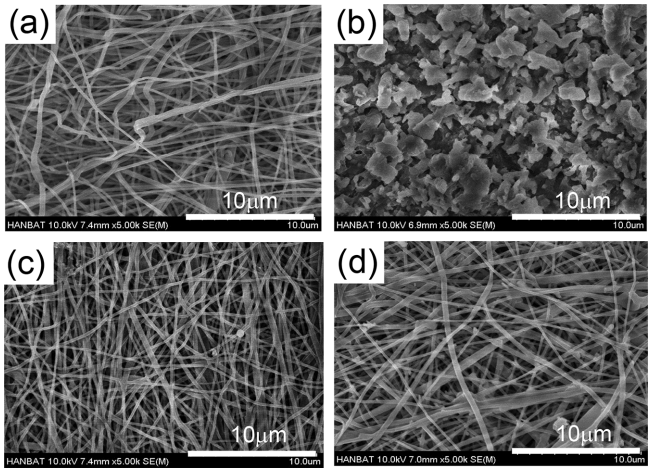

Fig. 3. Scanning electron microscopic surface morphology of polymer-containing alkaline electrolyte solutions when using PAN separator: (a) bare PAN separator, (b) PAAK-KOH, (c) PVA-KOH, and (d) PEO-KOH.

그리고 PVA-KOH/PAN와 PEO-KOH/PAN(전해질/분리막) (Fig. 3c,d)에서는 PVA (3 wt%)-KOH와 PEO (3 wt%)-KOH 전해질이 유동성이 큰 액상의 형태로 PAN의 섬유조직 내로 스며들어 모폴로지 관찰로는 거의 나타나지 않으나, 다만 PAN 섬유상 strand간 교차점에서 부분적으로 약간의 점성질 전해액이 존재하는 형태로 PVA와 PEO 고분자 성분이 포함되었음을 보이고 있다. 즉 전해질/분리막 내 액상 매질의 함량이 충분치 못하여 함습성 및 팽윤성의 열화를 예상할 수 있다. 반면에 PAAK-KOH/PAN는 3 wt%의 PAAK만으로 KOH 수용액 내에서 하이드로겔이 형성되어 PAN 부직포상에 코팅된 경우 PAN의 섬유조직이 아니라 겔화된 PAAK 성분이 표면에 우선 관찰된다(Fig. 3b). 동일한 농도의 PAAK-KOH를 코팅한 경우(코팅층 두께 4 μm) [21]에는 코팅층의 두께가 얇아 PAN 섬유조직이 부분적으로 관찰되지만, 반면에 본 연구에서는 코팅층이 약간 더 두꺼워(6 μm) 하이드로겔의 응집체가 PAN 섬유조직을 피복한 상태로 관찰된다. 이러한 PAAK-KOH 하이드로겔 및 그 응집체의 존재로 인해 전해액 함습성이 증가하고, 따라서 Table 1에서와 같이 이온전도도의 향상과 연관될 수 있다.

이상의 고분자-KOH 수용액/PAN 분리막을 적용한 수퍼커패시터의 산화환원 거동은 저속 스캔(100 mV s^{-1})의 경우 Fig. 4a과 같으며, 스캔속도 변화에 따른 축전용량은 사이클릭 볼타모그램으로부터 계산하여 Fig. 4b에 제시하였다. 이 활성탄 수퍼커패시터의 낮은

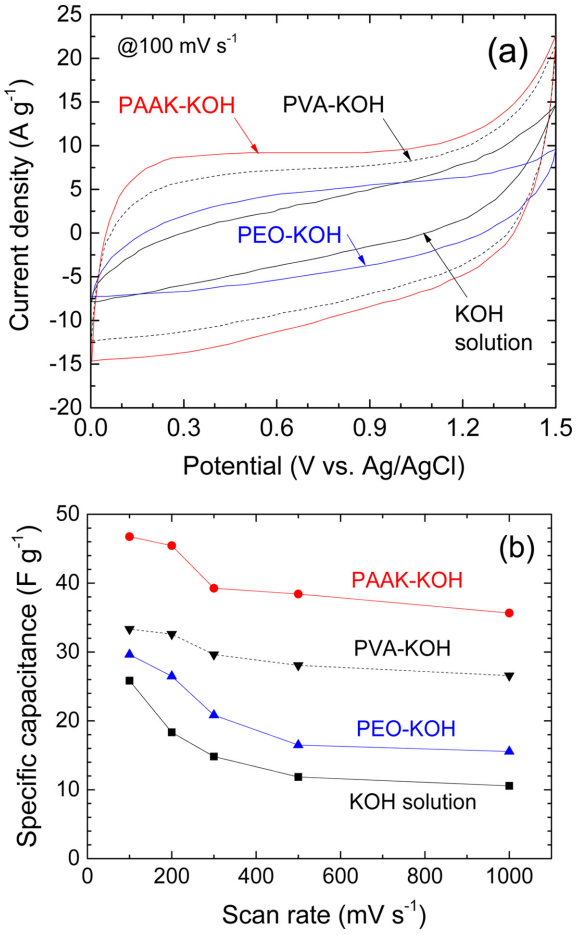

Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms obtained at a low scan rate (100 mV s^{-1}) and (b) specific capacitance of activated carbon supercapacitors adopting different polymer-KOH/PAN separators as a function of scan rate.

스캔속도에서의 산화환원 거동은, 1.2 V 이상의 고전위 영역에서 나타나는 급격한 산화피크를 제외하고는 활성탄의 전형적인 전기이중층 응답인 사각형 형태 사이클릭 볼타모그램[30]을 보이고 있는데, 이는 활성탄과 전해질 계면에서 형성되는 전기이중층에서 가역적으로 산화환원이 일어남을 위미하는 것이다. 전해액 내 고분자 매질이 달라짐에 따라서는 이 산화환원 반응의 지지체 및 계면전하의 이동매질로서 기여하는 정도의 차이를 보이게 되는데, 이는 전류밀도 응답의 절대값 크기로 비교할 수 있다. 즉 0.2 V 이하의 저전위 환원 영역에서 PEO-KOH 전해질은 KOH 용액의 경우와 거의 동일한 환원전류 응답을 보이며, 그 다음에 PVA-KOH, PAAK-KOH의 차례로 환원전류 응답이 증가하고 있다. 이것은 환원에 따른 전기이중층 계면전하의 이동량이 이러한 순서에 따르는 것으로 생각되며, 반면에 1.2 V 이상의 고전위 영역에서는 산화에 의한 전하수송이 PEO-KOH가 가장 적게 나타나고 KOH 용액, PVA-KOH, PAAK-KOH의 순서로 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서 스캔속도에 따른 축전용량(Fig. 4b)도 이러한 경향을 따르고 있는데, 즉 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 포함하는 활성탄 전극이 낮은 스캔속도(100 mV s^{-1})에서 46.8 F g^{-1}, 높은 스캔속도(1000 mV s^{-1})에서 35.7 F g^{-1}의 높은 축전용량을 나타낸다. 이 축전용량 값은 활성탄 수퍼커패시터의 이전 보고치[31]보다 전 스캔속도 영역에 있어서 약 10 F g^{-1} 이상 개선된 값으로 PAAK-KOH 하이드로겔의 장점을 강조하고 있다. 또한 동일한 조건의 PAAK (3 wt%)-KOH 하이드로겔과 PAN 분리막을 채택한 이전의 결과(1000 mV s^{-1}에서 27.5 F g^{-1}) [21]와 비교하면, 축전용량의 차이는 활성탄의 종류(이전 연구에서는 MSP-20, 본 연구에서는 MSC-30) 및 하이드로겔 코팅층의 두께(각각 4 μm와 6 μm)에 의한 기여 차이에 해당함을 알 수 있다.

한편 상기 고분자-KOH 전해질/PAN 분리막을 채택한 활성탄 수퍼커패시터의 임피던스 특성을 Fig. 5와 같은 Nyquist plot로 나타내었다. Fig. 5의 내부그림에 제시한 Randles 등가회로를 기준으로 하여 임피던스 스펙트럼을 고려하면, 우선 저주파수 영역에서 Warburg 임피던스(W)의 스펙트럼이 직선형으로 나타나는데 이는 이온의 확산거동에 해당한다. 그리고 고주파수 영역의 반원형 스펙트럼으로부터 반원의 직경에 해당하는 전하이동 저항(charge

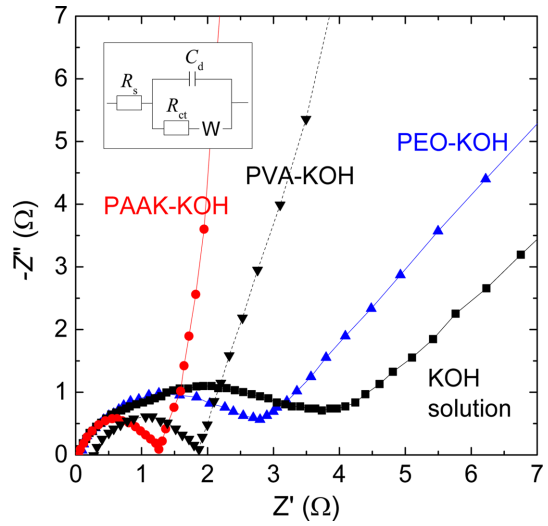

Fig. 5. Nyquist plot and an equivalent circuit of activated carbon supercapacitors adopting different polymer-KOH/PAN separators.

transfer resistance; R_{ct})과 Z'축 절편에 해당하는 벌크 저항(bulk resistance; R_s)의 값을 각 전해질별로 비교할 수 있으며, 특히 R_{ct}는 여기에서 활성탄 전극과 전해질 사이 계면의 저항에 해당되는 것으로 고려할 수 있다. 따라서 고분자 종류에 따른 계면저항을 비교해 보면, 고분자를 사용하지 않은 KOH 용액을 채택한 경우 3.79 $\Omega \cdot cm^2$ (측정 셀의 면적이 1.0 cm^2 이므로)이고, PEO 2.91 $\Omega \cdot cm^2$, PVA 1.55 $\Omega \cdot cm^2$, PAAK 1.23 $\Omega \cdot cm^2$의 순서로 감소한다. 이로부터 PAAK-KOH 하이드로겔 전해질을 코팅한 경우에 활성탄 수퍼커패시터의 전하이동 저항이 가장 낮아서 전극/전해질 계면 상용성 (interfacial compatibility)이 가장 우수하게 유지됨을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 6 M KOH 수용액에 PEO, PVA, PAAK를 각각 3 wt%씩 첨가한 액상 및 하이드로겔 전해질을 PAN 분리막에 코팅한 전해질/분리막 체계를 준비하여, 이를 활성탄 수처커패시터에 적용하여 각 고분자 성분의 영향을 조사하였다. PEO-KOH와 PVA-KOH는 전해액 성분과의 상호작용이 그다지 크지 않은 반면, PAAK-KOH는 고분자 주사슬 및 곁사슬의 이온간 상호작용이 활성화되어 하이드로겔을 형성하여 전해액 함유량이 충분히 확보되어 이온전도도 특성의 향상에 기여한다. 이에 따라 활성탄 수퍼커패시터의 산화환원 거동 및 축전용량의 개선에도 영향을 주어 낮은 스캔속도(100 mV s^{-1})에서 최대 46.8 F g^{-1}의 우수한 축전용량을 나타낸다. 이는 PAN 부직포 상에 코팅된 PAAK 하이드로겔 전해질이 활성탄 전극과의 계면에서 우수한 계면 상용성을 유지하기 때문이다.

감 사

이 논문은 2016년 정부(산업통산자원부)의 재원으로 중대형 이차전지 상용화 기술개발사업의 일환(제3세부, 10067183)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Matsuda, Y., Morita, M., Ishikawa, M. and Ihara, M., "New Electric Double-Layer Capacitor Using Polymer Solid Electrolytes Containing Tetraalkylammonium Salts," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), L109-L110(1993).
2. Ishikawa, M., Morita, M., Ihara, M. and Matsuda, Y., "Electric Double-Layer Capacitor Composed of Activated Carbon Fiber Cloth Electrodes and Solid Polymer Electrolytes Containing Alkylammonium Salts," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1730-1734(1994).
3. Ishikawa, M., Ihara, M., Morita, M. and Matsuda, Y., "Electric Double Layer Capacitors with New Gel Electrolytes," *Electrochim. Acta*, **40**(13-14), 2217-2222(1995).
4. Liu, X. and Osaka, T., "Properties of Electric Double-Layer Capacitors with Various Polymer Gel Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), 3066-3071(1997).
5. Lewandowski, A. and Krzyżanowski, M., "A New Polymer Electrolyte Poly(acrylonitrile)-Dimethylsulphoxide-Salt for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **48**(10), 1325-1329(2003).
6. Lewandowski, A., Skorupska, K. and Malinska, J., "Novel Poly(vinyl alcohol)-KOH-H_2O Alkaline Polymer Electrolyte," *Solid State Ionics*, **133**(3-4), 265-271(2000).
7. Yang, C.-C. and Lin, S.-J., "Preparation of Composite Alkaline Polymer Electrolyte," *Mater. Lett.*, **57**(4), 873-881(2002).
8. Yang, C.-C., "Chemical Composition and XRD Analyses for Alkaline Composite PVA Polymer Electrolyte," *Mater. Lett.*, **58**(1-2), 33-38(2003).
9. Palacios, I., Castillo, R. and Vargas, R. A., "Thermal and Transport Properties of the Polymer Electrolyte Based on Poly(vinyl alcohol)-KOH-H_2O," *Electrochim. Acta*, **48**(14-16), 2195-2199(2003).
10. Wada, H., Yoshikawa, K., Nohara, S., Furukawa, N., Inoue, H., Sugoh, N., Iwasaki, H. and Iwakura, C., "Electrochemical Characteristics of New Electric Double Layer Capacitor with Acidic Polymer Hydrogel Electrolyte," *J. Power Sources*, **159**(2), 1464-1467(2006).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. Lee, H. S., Park, J. W., Lee, Y. M., Ryou, M. H., Kim, K. M. and Ko, J. M., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Supercapacitors Adopting Hydrophilic Silica and Hydrogel Electrolytes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(3), 293-298(2016).
17. Cho, T. H., Sakai, T., Tanase, S., Kimura, K., Kondo, Y., Tarao, T. and Tanaka, M., "Electrochemical Performances of Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Nonwoven Separator for Lithium-ion Battery," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**(7), A159-A162(2007).
18. Carol, P., Ramakrishnan, P., John, B. and Cheruvally, G., "Preparation and Characterization of Electrospun Poly(acrylonitrile) Fibrous Membrane Based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(23), 10156-10162(2011).
19. Yang, C., Jia, Z., Guan, Z. and Wang, L., "Polyvinylidene Fluoride Membrane by Novel Electrospinning System for Separator of Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **189**(1), 716-720(2009).
20. Hao, J., Lei, G., Li, Z., Wu, L., Xiao, Q. and Wang, L., "A Novel Polyethylene Terephthalate Nonwoven Separator Based on Electrospinning Technique for Lithium Ion Battery," *J. Memb. Sci.*, **428**, 11-16(2013).

21. Latifatu, M., Ko, J. M., Lee, Y.-G. and Kim, K. M., "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).
22. Fauvarque, J. F., Guinot, S., Bouzir, N., Salmon, E. and Penneau, J. F., "Alkaline Poly(ethylene oxide) Solid Polymer Electrolytes. Application to Nickel Secondary Batteries," *Electrochim. Acta*, **40**(13-14), 2449-2453(1995).
23. Salmon, E., Guinot, S., Godet, M. and Fauvarque, J. F., "Structural Characterization of New Poly(ethylene oxide)-Based Alkaline Solid Polymer Electrolytes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**(3), 601-607(1997).
24. Guinot, S. Salmon, E., Penneau, J. F. and Fauvarque, J. F., "A New Class of PEO-Based SPEs: Structure, Conductivity and Application to Alkaline Secondary Batteries," *Electrochim. Acta*, **43**(10-11), 1163-1170(1998).
25. Hassan, M. F. and Arof, A. K., "Ionic Conductivity in PEO-KOH Polymer Electrolytes and Electrochemical Cell Performance," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **202**(13), 2494-2500(2005).
26. Yuan, A. and Zhao, J., "Composite Alkaline Polymer Electrolytes and Its Application to Nickel-Metal Hydride Batteries," *Electrochim. Acta*, **51**(12), 2454-2462(2006).
27. Vassal, N., Salmon, E. and Fauvarque, J.-F., "Electrochemical Properties of an Alkaline Solid Polymer Electrolyte Based on P(ECH-*co*-EO)," *Electrochim. Acta*, **45**(8-9), 1527-1532(2000).
28. Mohamad, A. A., Mohamed, N. S., Yahya, M. Z. A., Othman, R., Ramesh, S., Alias, Y. and Arof, A. K., "Ionic Conductivity Studies of Poly(vinyl alcohol) Alkaline Solid Polymer Electrolytes and Its Use in Nickel-Zinc Cells," *Solid State Ionics*, **156**(1-2), 171-177(2003).
29. Iwakura, C., Nohara, S., Furukawa, N. and Inoue, F., "The Possible Use of Polymer Gel Electrolytes in Nickel/Metal Hydride Battery," *Solid State Ionics*, **148**(3-4), 487-492(2002).
30. Kwon, S. H., Kim, B.-S., Kim, S.-G., Lee, B.-J., Kim, M.-S. and Jung, J. C., "Preparation of Activated Carbon Aerogel and Its Application to Electrode Material for Electric Double Layer Capacitor in Organic Electrolyte: Effect of Activation Temperature," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(2), 248-254(2015).
31. 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).