

## 슈퍼커패시터용 PVA-g-POEM 가지형 공중합체로 구성된 고분자 전해질막

박민수·김도현·이재훈·김중학<sup>†</sup>

연세대학교 화공생명공학과  
(2019년 10월 15일 접수, 2019년 10월 28일 수정, 2019년 10월 28일 채택)

### Polymer Electrolyte Membranes Consisting of PVA-g-POEM Graft Copolymers for Supercapacitors

Min Su Park, Do Hyun Kim, Jae Hun Lee, and Jong Hak Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 03722, Korea  
(Received October 15, 2019, Revised October 28, 2019, Accepted October 28, 2019)

**요약:** 인류의 에너지 수급은 항상 인간의 삶에 중요한 문제이며, 최근에는 전기 생산 및 공급 문제로 이어지고 있다. 이에 관련하여 본 연구에서는 에너지 저장장치의 일환으로 슈퍼커패시터 용도의 고체 전해질막을 제조하였다. 제조한 전해질막은 poly(vinyl alcohol) (PVA) 주사슬에 poly(oxyethylene methacrylate) (POEM) 곁사슬을 그래프팅하여 사용하였으며, 그래프팅은 자유 라디칼 중합법을 통해 합성하였다. 본 연구에서 사용한 PVA-g-POEM 가지형 공중합체를 슈퍼커패시터 전해질에 적용한 사례는 처음이다. POEM 그래프팅을 통해 PVA가 고유하게 가지고 있던 구조가 변화하였으며, 이를 FT-IR을 통해 분석하였다. 또한, 합성한 공중합체를 이용한 슈퍼커패시터 성능은 cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), ragone plot 등을 통해 분석하였다. 이를 통해 기존에 수계 전해질로 PVA 단일 고분자만 사용하던 분야에 그래프팅 방법이라는 새로운 접근법을 제시하였다.

**Abstract:** It is a highly important problem for mankind to supply sufficient energy, which has been connected to production and supply of electricity. In terms of the problems, this study fabricated a new sort of solid polymer electrolyte membrane for supercapacitors. The fabricated electrolyte employed grafting poly(oxyethylene methacrylate) (POEM) side chain on poly(vinyl alcohol) (PVA) main chain by free-radical polymerization. It is the first time to utilize PVA-g-POEM graft copolymer as an electrolyte membrane for supercapacitor. The chain behavior of PVA was transformed by grafting POEM side chains, which was analyzed by FT-IR spectra. Also, the capacitance performances of fabricated supercapacitors were explored by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge/discharge (GCD), and ragone plot. We suggest a new point, the grafting of the electrolyte of supercapacitor in this study.

**Keywords:** graft copolymer, grafting, supercapacitor, solid electrolyte

#### 1. 서론

과거로부터 인류는 에너지원에 대한 문제를 안고 살아왔다. 특히, 현대에서 전기 에너지의 수요가 폭발적으로 증가함에 따라 수요에 맞는 공급을 하는 문제가 매우 중요해졌다[1-3]. 전기는 효율적으로 생산하는 것도 물론 중요하지만, 그 이상으로 생산한 전기 에너지를 손

실 없이 저장하여 필요할 때 사용하는 문제도 중요하다 [4-6]. 전기 에너지는 최근 리튬-이온 전지, 연료전지, 슈퍼커패시터 등 다양한 방향으로 연구되어 왔다[7-10]. 그 중 슈퍼커패시터는 적절한 전류 밀도와 전압 밀도를 가지고 있으며, 최근 많은 연구가 되고 있는 분야 중 하나이다[11-15].

슈퍼커패시터는 타 2차 전지에 비해 빠른 충전이 가

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jonghak@yonsei.ac.kr](mailto:jonghak@yonsei.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-5858-1747>)

능하고 높은 전압 밀도를 가지고 있으며 지속력이 강하다. 이러한 슈퍼커패시터는 충·방전 방식에 따라 크게 전기 이중층 커패시터(electric double-layer capacitors, EDLC)와 유사축전 커패시터(pseudo capacitor)로 나뉜다. 이 중 EDLC는 화학 반응을 함께 이용한 유사축전 커패시터에 비해 성능은 떨어지지만 상대적으로 가격이 저렴한 탄소 전극 물질을 사용하며 안정성이 매우 뛰어나므로 활발하게 연구가 이루어지고 있다[16-18]. 이러한 탄소 전극 물질 중 가장 경제성이 좋은 물질 중 하나로 알려진 것이 활성탄(activated carbon, AC)이다 [19-21].

슈퍼커패시터의 성능은 전극 물질도 물론 중요하지만 전해질의 성능에도 큰 영향을 받는다[22-24]. 전해질 역시 물을 사용한 수계 전해질과 그렇지 않은 비수계 전해질로 나뉘는데, 수계 전해질은 물을 바탕으로 하기 때문에 비수계 전해질에 비해 높은 전도도를 가진 반면, 물의 전기분해 반응의 한계로 인해 낮은 전압창(potential window)을 가진다[25]. 따라서 이러한 수계 전해질 향상을 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 가장 널리 사용되는 수계 전해질이 폴리비닐알코올 [poly(vinyl alcohol), PVA]과 인산의 혼합막 전해질이다. PVA는 물과의 상호작용이 매우 좋은 고분자이며, 인산과 함께 건조하였을 때 고체 형태의 높은 기계적 강도를 가지는 동시에 좋은 이온 전도도를 보인다[26].

앞에서 언급한 개념을 통해 본 연구에서는 PVA 계열 고분자 물질을 자유 라디칼 중합법(free-radical polymerization)을 통해 PVA-g-POEM [poly(vinyl alcohol)-graft-poly(oxyethylene methacrylate)] 그래프트 공중합체를 합성하고, 이를 전기 이중층 커패시터의 고체 전해질에 활용하였다. 본 공중합체는 기체분리막으로 활용했던 적은 있으나, EDLC의 전해질로 사용된 적은 없다[27]. 탄소 종이(carbon paper) 집전체에 탄소 전극 물질로 활성탄과 카본 블랙(carbon black) 혼합물을 활용하였으며, 양쪽 전극을 같은 물질로 제조하여 대칭형 커패시터를 제조하였다. 합성한 공중합체는 적외선 분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)를 통해 확인하였으며, cyclic voltammetry (CV) 및 galvanic charge-discharge (GCD), ragone plot을 통해 제조한 커패시터의 성능을 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 시약

고분자 합성 시 단량체로 사용된 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 poly(oxyethylene methacrylate) (POEM,  $M_n = 500 \text{ g mol}^{-1}$ ), ATRP에서 개시제로 사용된 ceric ammonium nitrate (CAN), 전극 물질에 사용된 활성탄(100 mesh), 전극 물질에 사용한 바인더[PVDF, Poly(vinylidene fluoride), average  $M_w \sim 534,000$  by GPC]는 Sigma-aldrich사에서 구매하였다. 전극 물질에 추가로 사용된 carbon black은 alpha aesar에서 구입하였으며, 고분자의 합성 용매인 dimethyl sulfoxide (DMSO) (99.9%), 합성한 고분자의 비용매로 사용된 2-propanol (IPA) 및 n-hexane (absolute, 99.9%)는 덕산(한국)에서 구매하였다.

### 2.2. PVA-g-POEM 그래프트 고분자 제조

PVA-g-POEM 공중합체는 기존에 사용했던 자유 라디칼 중합법을 이용해 합성하였다[27]. 먼저, 둥근 바닥 플라스크에 3 g의 PVA와 95 mL의 DMSO 용매를 60 °C 조건에서 녹인다. 이와 동시에 0.25 g의 CAN을 5 mL의 DMSO에 용해시킨다. 완전한 용해가 이루어지고 나서 상온으로 다시 식힌 후, 7 mL의 POEM 단량체를 첨가한다. 고무마개로 둥근 바닥 플라스크를 밀폐시킨 뒤, 30분의 질소 퍼징을 통해 용액 내 산소 및 기타 기체를 제거한다. 퍼징과 동시에 CAN 용액 5 mL를 주사기로 반응 용액에 첨가 후 20시간, 60°C 조건에서 반응을 진행한다. 반응이 끝난 용액을 IPA/n-hexane 1 : 1 부피비 혼합 비용매에 침전 과정을 거친 후, 같은 비용매에 씻어준다. 이후 50°C에서 진공 오븐에 공중합체를 건조시킨다.

### 2.3. PVA-g-POEM 전해질 및 전기 이중층 커패시터 (EDLC) 제조

0.3 g의 PVDF를 17 mL의 NMP에 3시간 교반하여 녹인다. 고분자가 완전히 용해된 후, 0.3 g의 카본 블랙과 2.7 g의 활성탄을 차례로 넣어서 분산시킨다. 분산 과정은 초음파 발생기 및 교반을 활용한다. 이렇게 제조된 전극 슬러리(slurry)를 집전체인 탄소 종이에 RK coater를 활용하여 코팅한다. 활성 면적은  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 가 되도록 한다. 코팅 후 전극을 80°C 조건에 밤새 건조한다. 전극 물질은 평균 5 mg 코팅된다.

다음으로 1.5 g의 PVA-g-POEM 공중합체를 12.75

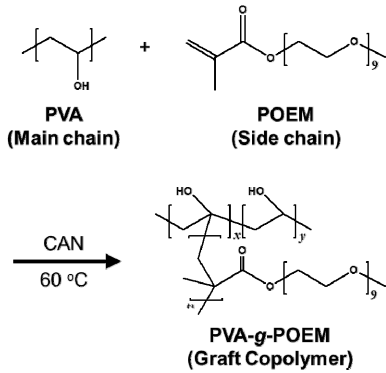


Fig. 1. Synthetic route of PVC-g-POEM graft copolymer.

mL의 증류수에 80°C 조건에서 용해시킨 후, 상온으로 용액을 식힌다. 이후에 2.25 mL의 인산을 공중합체 용액에 첨가한 후 상온에서 2시간 동안 교반시킨다. 교반시킨 용액을 제조한 전극 위에 드랍 캐스팅(drop casting) 방법으로 코팅한 후 상온에서 밤새 건조한다. 이후, 전해질 용액 한 방울을 전극에 올린 후 샌드위치 방식으로 조립한다.

2.4. 분석

합성한 PVA-g-POEM 공중합체의 작용기는 적외선 분광기(FT-IR, Spectrum 100, PerkinElmer, USA)를 이용하여 4,000~500 cm<sup>-1</sup> 파수 범위에서 측정 및 분석을 진행하였다. 전극 물질을 코팅할 때는 RK coater (Model 101, Control RK Print-Coat Instruments Ltd., UK)를 이용하였으며, 전기화학 성능은 임피던스/전기화학 분석기(ZIVE MP1, 원아테크, 한국)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVA-g-POEM 그래프트 공중합체 합성

PVA를 주사슬로 사용한 PVA-g-POEM 그래프트 고분자 합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다. PVA는 하이드록실기를 포함하며, 본 연구에서 주사슬 역할을 하는 고분자이다. 특히, 인산을 첨가했을 때, 물과 함께 팽윤 현상이 일어나며, 이는 높은 이온 전도도를 얻는데 큰 역할을 한다. POEM의 경우, 산화 에틸렌 반복 단위를 가지는 단량체로, 이온 전도도를 높이는 것으로 알려져 있다.

공중합체의 합성을 확인하기 위하여 주사슬, 단량체 및 합성한 공중합체에 대해 적외선 분광법을 활용하였다

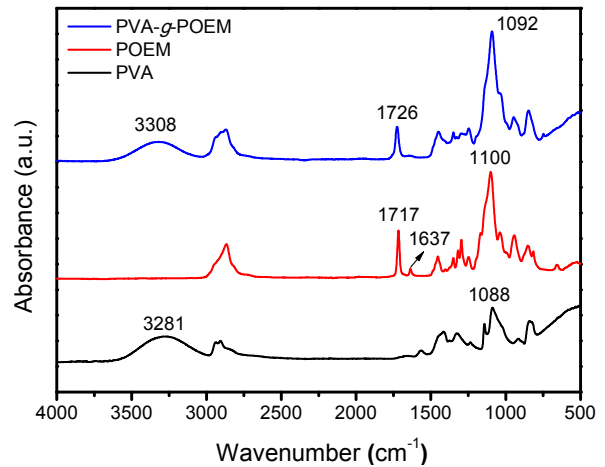
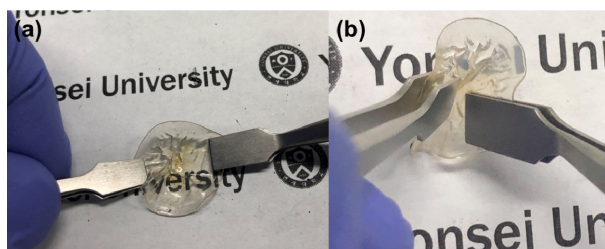


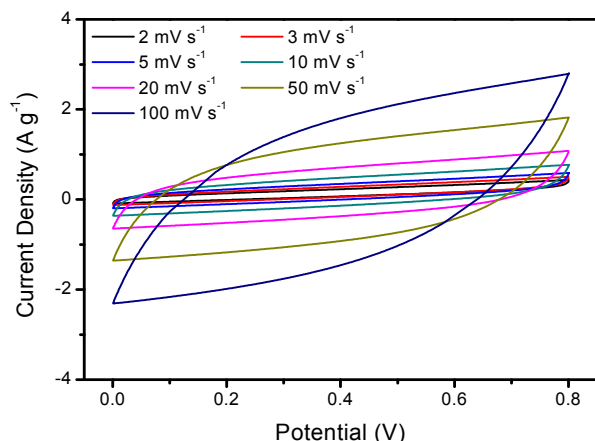
Fig. 2. FT-IR spectra of PVC main chain, POEM monomer and synthesized PVC-g-POEM graft copolymer.

(Fig. 2). PVA의 특징적인 밴드는 3,281 cm<sup>-1</sup>에 나타나며, 이것은 하이드록실기 그룹을 나타낸다. 또한, POEM의 단량체 역시 특징적인 밴드가 나타난다. 이는 1,717 cm<sup>-1</sup>, 그리고 1,100 cm<sup>-1</sup>이 대표적이며, 각각 C=O 결합의 신축 진동 및 에테르 작용기 내 C-O 결합의 신축 진동을 의미한다.

또한, 단량체의 특징으로서 1,637 cm<sup>-1</sup> 밴드에서 C=C 이중결합 신축 진동이 나타난다. 각각의 주사슬 및 단량체는 그래프팅을 통해서도 작용기를 여전히 가지기 때문에 특징적인 밴드가 여전히 관찰되지만, 각각 작용기의 결합 세기는 동일하지 않으므로 밴드의 위치에 변화가 생기게 된다. 먼저, 하이드록실기가 발견되던 3,281 cm<sup>-1</sup> 밴드는 3,308 cm<sup>-1</sup>로 27 cm<sup>-1</sup> 만큼이나 이동하였으며, 이는 O-H 결합이 강해졌음을 의미한다. 이는 POEM의 결합을 통해 결합에 입체 장애가 생기게 되었으며, 이는 O-H 결합 강화에 영향을 끼치기 때문이다. 특히 Fig. 1에서 볼 수 있듯이, POEM 결합에 직접적으로 이 작용기가 결합되어 있으므로 더욱 밴드가 많이 움직임을 확인하였다. 또한, POEM 단량체 내의 C=O 결합 밴드 역시 1,717 cm<sup>-1</sup>에서 1,726 cm<sup>-1</sup>로 이동하였으며, 이는 O-H 결합 이동과 같은 이유이다. POEM 단량체의 경우에 이중결합으로 상대적으로 자유롭던 C=O 이중결합이 Fig. 1과 같이 결합하면서 상대적으로 입체 장애가 생겼기 때문이다[27]. 1,100 cm<sup>-1</sup>에서 밴드를 나타내던 에테르 작용기 내 C-O 결합이 1,092 cm<sup>-1</sup>로 이동한 이유는 PVA에서 C-O 결합이 나타내는 1,088 cm<sup>-1</sup> 밴드와 겹쳤기 때문이다. 또한, 결합 후 단량체의 특징



**Fig. 3.** A photograph of an PVC-g-POEM/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte membrane.

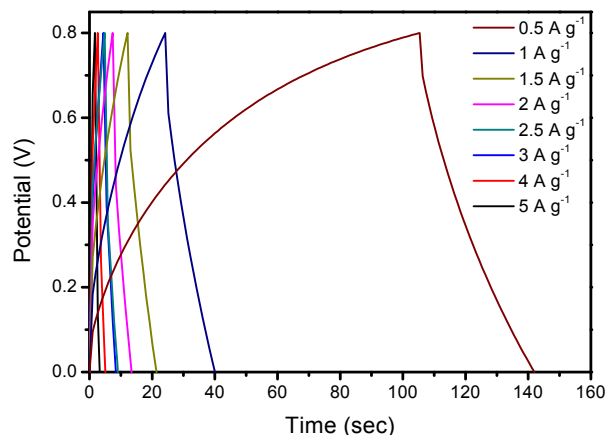


**Fig. 4.** Cyclic voltammetry (CV) curve of the fabricated supercapacitor with the polymer electrolyte using both PVC-g-POEM and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

인 C=C 이중결합(1,637 cm<sup>-1</sup>) 밴드가 사라진 것까지 종합해 봤을 때, 자유 라디칼 중합 반응을 통한 PVA-g-POEM 그래프트 공중합체의 합성이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있었다.

### 3.2. 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성 분석

탄소 전극 물질과 합성한 PVA-g-POEM 및 인산을 전해질로 활용한 슈퍼커패시터의 cyclic voltammetry (CV) 곡선을 Fig. 4에 나타냈다. 이 곡선은 주사 속도(scan rate)를 2, 3, 4, 10, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup> 순서로 측정했으며, 수계 전해질이므로 물의 전기 분해의 영향을 받지 않는 0.8 V의 전위창을 적용하였다. 주사 속도가 증가함에 따라 곡선의 면적이 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 축전 용량은 83.1, 64.9, 45.8, 32.6, 36.1, 20.4, 15.8 F g<sup>-1</sup>로 측정되었다. 83.1 F g<sup>-1</sup>은 기존의 PVA/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질을 활용한 성능인 38.3 F g<sup>-1</sup>[28]에 비해 우수하다. 이는 PVA에 비해 그래프트 고분자인 PVA-g-POEM이 더 높은 이온전도도를 가질 것

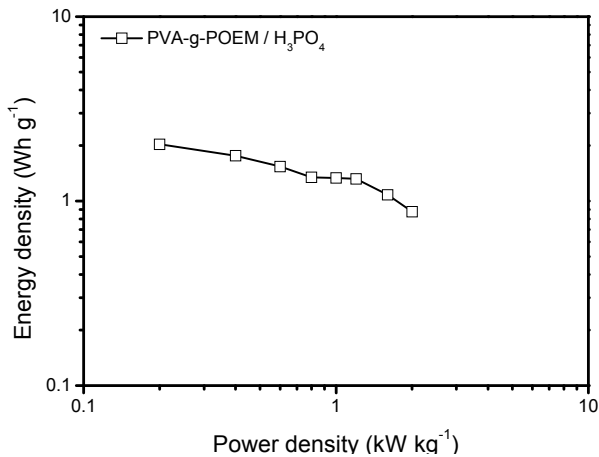


**Fig. 5.** Galvanic charge/discharge (GCD) curve of the fabricated supercapacitor with the polymer electrolyte using both PVC-g-POEM and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

으로 예상된다. 또한, 주사 속도가 50 mV s<sup>-1</sup>까지는 이상적인 평행사변형 형태를 나타내었으며, 이는 우수한 슈퍼커패시터의 지표이다. 다만, 낮은 주사 속도인 2 mV s<sup>-1</sup>에서 측정된 83.1 F g<sup>-1</sup>의 높은 축전 용량에 비해 20.4 F g<sup>-1</sup> (24.5%)까지 떨어지는데, 이는 차후 연구에서 보충할 예정이다.

다음 전기화학적 특성 평가를 위해 다양한 전류 밀도에 따라 galvanic charge/discharge (GCD) 곡선을 나타내었다. 전류 밀도를 다양하게 적용하여(0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5 A g<sup>-1</sup>) 측정했으며, 이에 따라 축전 용량은 22.9, 19.8, 17.3, 15.1, 15.0, 14.9, 12.2, 9.9 F g<sup>-1</sup>로 측정되었다. 전류 밀도의 감소에 따라 충전 및 방전 시간이 길어지는 일반적인 현상을 보였다. 방전 시간을 바탕으로 비축전용량을 계산한 결과, 0.5 A g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서 보인 결과는 3 A g<sup>-1</sup>의 전류밀도에서의 비축전용량(전류밀도 0.5 A g<sup>-1</sup>에 비해) 65.0%까지 보존되었으나, 고전류밀도에서는 9.9 F g<sup>-1</sup>의 비축전용량(전류밀도 0.5 A g<sup>-1</sup>에 비해) 43.1%까지 떨어졌다. 고전류밀도에서의 급격한 성능 저하는 전해질의 낮은 전류 밀도에서 충전 속도 한계 때문이며 차후에 추가적인 연구를 통해 이 문제를 해결할 예정이다.

전류 및 전압 밀도는 슈퍼커패시터에서의 중요한 성능 중 하나이다. 이를 측정된 GCD 및 축전 용량을 바탕으로 ragone 그래프를 나타내었으며, 식 (1), (2)를 통해 계산하였다(Fig. 6)[15].



**Fig. 6.** Ragone plot of the fabricated supercapacitor with the polymer electrolyte using both PVC-g-POEM and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

$$E = \frac{1}{2} C(\Delta V)^2 \quad (1)$$

$$P = \frac{E}{t} \quad (2)$$

위에서  $E$ 는 에너지 밀도(Wh g<sup>-1</sup>),  $P$ 는 전압 밀도(kW kg<sup>-1</sup>),  $C$ 는 축전 용량(F g<sup>-1</sup>),  $t$ 는 방전 시간(s),  $\Delta V$ 는 전압차(V)를 의미한다. 전압차는 CV 그래프와 같이 0.8 V를 적용하였다. 측정 결과, 0.2 kW kg<sup>-1</sup>의 전압 밀도에 2.03 Wh g<sup>-1</sup>을 보였으며, 이는 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 2 kW kg<sup>-1</sup>로 전압 밀도가 변화하면서 1.76, 1.54, 1.34, 1.33, 1.32, 1.08, 0.88 Wh g<sup>-1</sup>로 감소하면서 일반적인 경향을 보였다. 이는 전류 밀도가 전압 밀도와 축전 용량에서 계산한 결과로 축전 용량과 같은 경향성이기 때문에 나타난 결과이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PVA 계열 공중합체인 PVA-g-POEM를 합성하여 이를 슈퍼커패시터 중 하나인 전기 이중층 커패시터의 전해질에 활용하였다. PVA와 마찬가지로 자유 라디칼 중합을 통해 합성한 공중합체 역시 물을 활용하였으며, 인산을 첨가하여 활용하였다. 합성한 PVA-g-POEM 그래프트 공중합체는 슈퍼커패시터용 고체 전해질로는 처음으로 활용한 사례이다. POEM 단량체를 그래프팅하여 PVA 고유의 구조가 변화하였으며, 이는 FT-IR이나 전기화학 성능 실험 결과를 통해 확인

하였다. 그 결과, CV 그래프에서 2 mV s<sup>-1</sup>의 주사 속도에서 83.1 F g<sup>-1</sup>의 축전 용량의 높은 성능을 확인하였으며, 이는 새로운 PVA 계열 그래프팅 고분자의 활용성을 보여준 연구이다.

#### Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) of South Korea funded by the Ministry of Science and ICT, Republic of Korea (NRF-2017-R1D1A1B06028030, NRF-2018M3A7B4071535).

#### Reference

1. N. S. Lewis and D. G. Nocera, "Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **103**, 15729 (2006).
2. P. V. Kamat, "Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion", *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2834 (2007).
3. P. Palensky and D. Dietrich, "Demand side management: Demand response, intelligent energy systems, and smart loads", *IEEE Trans. Ind. Informat.*, **7**, 381 (2011).
4. T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets, and D. G. Nocera, "Solar energy supply and storage for the legacy and non-legacy worlds", *Chem. Rev.*, **110**, 6474 (2010).
5. B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, "Electrical energy storage for the grid: A battery of choices", *Science*, **334**, 928 (2011).
6. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems", *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5884 (2012).
7. J. M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, **414**, 359 (2001).
8. M. K. Debe, "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells", *Nature*, **486**, 43 (2012).

9. M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells", *Accounts Chem. Res.*, **42**, 1788 (2009).
10. M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
11. G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, "A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
12. Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, "Supercapacitor devices based on graphene materials", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13103 (2009).
13. X. Y. Yu and X. W. Lou, "Mixed metal sulfides for electrochemical energy storage and conversion", *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701592 (2018).
14. M. R. Benzigar, S. N. Talapaneni, S. Joseph, K. Ramadass, G. Singh, J. Scaranto, U. Ravon, K. Al-Bahily, and A. Vinu, "Recent advances in functionalized micro and mesoporous carbon materials: Synthesis and applications", *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 2680 (2018).
15. D. J. Kim, J. K. Kim, J. H. Lee, H. H. Cho, Y.-S. Bae, and J. H. Kim, "Scalable and bendable organized mesoporous TiN films templated by using a dual-functional amphiphilic graft copolymer for solid supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, **4**, 12497 (2016).
16. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, "Carbon properties and their role in supercapacitors", *J. Power Sources*, **157**, 11 (2006).
17. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, "Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene", *Science*, **332**, 1537 (2011).
18. E. Frackowiak and F. Béguin, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons", *Carbon*, **40**, 1775 (2002).
19. M. Sevilla and R. Mokaya, "Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1250 (2014).
20. H. Shi, "Activated carbons and double layer capacitance", *Electrochim. Acta*, **41**, 1633 (1996).
21. V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, and F. Béguin, "Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium", *J. Power Sources*, **153**, 183 (2006).
22. Y. Huang, M. Zhong, F. Shi, X. Liu, Z. Tang, Y. Wang, Y. Huang, H. Hou, X. Xie, and C. Zhi, "An intrinsically stretchable and compressible supercapacitor containing a polyacrylamide hydrogel electrolyte", *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **56**, 9141 (2017).
23. J. Y. Hwang, M. F. El-Kady, M. Li, C.-W. Lin, M. Kowal, X. Han, and R. B. Kaner, "Boosting the capacitance and voltage of aqueous supercapacitors via redox charge contribution from both electrode and electrolyte", *Nano Today*, **15**, 15 (2017).
24. J. H. Lee, J. Y. Lim, J. T. Park, J. M. Lee, and J. H. Kim, "Polymethacrylate-comb-copolymer electrolyte for solid-state energy storage devices", *Mater. Des.*, **149**, 25 (2018).
25. M. Karnan, K. Subramani, P. K. Srividhya, and M. Sathish, "Electrochemical studies on corncob derived activated porous carbon for supercapacitors application in aqueous and non-aqueous electrolytes", *Electrochim. Acta*, **228**, 586 (2017).
26. Z. Niu, L. Zhang, L. Liu, B. Zhu, H. Dong, and X. Chen, "All-solid-state flexible ultrathin micro-supercapacitors based on graphene", *Adv. Mater.*, **25**, 4035 (2013).
27. D. H. Kim, M. S. Park, Y. Choi, K. B. Lee, and J. H. Kim, "Synthesis of PVA-g-POEM graft copolymers and their use in highly permeable thin film composite membranes", *Chem. Eng. J.*, **346**, 739 (2018).
28. J. Y. Lim, J. K. Kim, J. M. Lee, D. Y. Ryu, and J. H. Kim, "Amphiphilic block-graft copolymer electrolyte: Synthesis, nanostructure, and use in solid-state flexible supercapacitors", *J. Mater. Chem. A*, **4**, 7848 (2016).