

# 전기화학캐패시터용 MWNT 및 MWNT/DAAQ 나노 복합체의 제조 및 전기화학적 거동

김홍일 · 박수길\*

충북대학교 공업화학과

(2007년 4월 25일 접수 : 2007년 6월 7일 채택)

## Preparation and Electrochemical Behavior of MWNT and MWNT/DAAQ Nanocomposite Materials for Electrochemical Capacitor

Hong-Il Kim, Soo-Gil Park\*

Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Korea

(Received April 25, 2007 : Accepted June 7, 2007)

### 초 록

화학적 중합방법을 이용하여 MWNT/DAAQ를 합성하여 전기화학적 캐패시터용 전극 소재로서 전기화학적 특성을 연구하였다. XRD pattern 결과에서 MWNT/DAAQ의 표면에 DAAQ가 oligomer 상태로 존재하는 것을 확인 하였으며, SEM image를 통해 표면을 관찰하였고, TGA를 통해 열적안정성을 확인하였다. 활성탄과 MWNT/DAAQ에 기초한 전극의 용량은 1M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 상에서 97F/g의 비방전용량을 확인되었으며, 또한 MWNT/DAAQ 복합 전극은 우수한 전기화학적 거동을 보이는 것을 관찰하였다.

**Abstract :** MWNT/DAAQ(1,5-diaminoanthraquinone) composites were prepared by chemical polymerization of DAAQ onto MWNT and their capacitance was evaluated by means of cyclic voltammetry in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. The performances of such cells have been compared with pure MWNT and DAAQ based electrodes. The SEM image shows that DAAQ was coated onto MWNT during polymerization and thermal stability from th TG analysis. The highest specific capacitance values of 97F/g were observed with AC-MWNT/DAAQ composite electrode. And MWNT/DAAQ based composite electrode also showed relatively good electrochemical behaviors better than MWNT electrode in sulfuric acid electrolyte.

**Keywords :** Activated carbon, MWNT, MWNT/DAAQ.

### 1. 서 론

전기 에너지를 저장 및 활용하는 과정에서의 에너지 입 · 출력(즉, 동력)적 측면에서는 배터리 보다 캐패시터가 우수한 성능을 가진다. 이는, 캐패시터가 갖는 에너지 저장 메커니즘이 산화 환원과정이 있는 열역학적인 메커니즘에 의존하는 배터리와는 달리 매우 빠르고 가역적인 이온들이 운동학적인 메커니즘에 기인하는 것이어서 충전 속도가 빠르고 충 · 방전 효율이 배터리보다 높으며, 충 · 방전, 반복 사용수명이 매우 길어지기 때문이다. 전기화학캐패시터에서 높은 출력을 얻기 위한 하나의 방법론은 전기 전도성을 최대로 함으로써 다공성 구조의 내부 전기저항을 최대로 줄이는 것이다. 따라서, 캐패시터의 가장 핵심이 되는 부분으로 전극에 사용되는 재료의 선택은 전기전도성이 크고, 비표면적이 높아야 하며 전기화학적으로 안정해야하

고 가격이 저렴한 것이어야 한다. EDLC(electric double layer capacitor)의 경우 충전시에 전하가 흡착이 되고 방전시에 전하가 탈착이 되는 원리에 의해서 구동이 되기 때문에 전극활물질은 비표면적이 크고 세공분포가 제어된 활성탄소/섬유를 사용하여 고밀도의 전하를 전기이중층 내에서 축전하게 된다. 이러한 캐패시터의 전극활물질 조건을 만족시키기 위하여 최근 π-결합 전도성 고분자를 2차전지와 전기화학적 캐패시터의 전극재질과 복합화하여 전기화학적 시너지 효과를 얻는 연구가 보고되어지고 있다.<sup>1-8)</sup> 고분자 물질간의 최대 에너지와 파워 밀도의 범위는 30~50 Wh/kg 그리고 2~20 W/kg 이다.<sup>9)</sup> 이 고분자의 비정 전용량(specific capacitance)은 EDLC의 활성화된 탄소나 탄소 섬유와 같이 탄소 물질의 높은 표면적(200 m<sup>2</sup>/g) 보다 대략 5~6배 높다. 전도성고분자를 기초로 한 전기화학적 캐패시터의 단점은 고분자의 부피변화를 일으키는 상대 이온들의 삽입/탈리에 필요한 매우 높은 도핑정도이다. 그 결과로서 물리적 압력은 고분자 시슬의 사이클 수명에 직접적인 영향을 준다.<sup>10)</sup> 본 연구

\*E-mail: sgpark@chungbuk.ac.kr

에서는 전기이중층 캐패시터의 전도성 향상을 목표로 다공성 기질의 비표면적이 매우 큰 탄소재를 전극 활물질로 활용하여 높은 축전 용량을 구현하기 위해 사용하였다. 또한, 전도성 향상을 목표로 전도성 고분자를 이용, 비 전기적 용량이 높고 순환과정 유용성이 높은 새로운 물질을 만들기 위해 전도성 고분자인 DAAQ (1, 5-diaminoanthraquinone)를 높은 비표면적을 이용하여 기존 전극재료의 반응좌석을 늘려 축전용량을 향상시키고 동시에 전극 저항을 감소시켜 동력밀도를 증가시키기 위하여 탄소나노튜브와 복합화하여 전기화학적 거동을 관찰하였다.<sup>11-12)</sup>

## 2. 실험

시작물질로서 1, 5-diaminoanthraquinone( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ , TCI), sulfuric acid( $H_2SO_4$ , 97% Assay, Tokyo Ohka Kogyo)를 용매로서 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. 사용된 MWNT(Ijinnanotech. Co., Korea)의 평균 직경은 15~20 nm이며 길이는 10~20  $\mu m$ 이다. MWNT에 DAAQ의 화학중합은 10wt.% PPA(polyphosphoric acid, 116% junsei chemical)에서 실행되었다. PPA에 분산시킨 후  $P_2O_5$ 를 첨가하여 축합반응을 유도하였고, 혼합온도는 16시간동안 130°C로 유지되었다. 후에, 묽은 염화 수산화물로 세척하고, 48시간동안 물로 여과시키고, 16시간동안 에탄올로 여과시켰다.<sup>13-14)</sup> 제조된 물질은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-70)을 사용하여 표면을 관찰한 후 X-선 회절 분석기(XRD, SCINTAG DMS2000)를 통해서 결정구조를 확인하였다. 또한, 열중량분석기(TGA, TA4100)를 통하여 열적 특성 및 안정성을 확인하였다.

전기화학적 측정은 반응면적  $1 cm^2$ 의 작업 전극을 제조하고 상대전극과 기준전극으로 Pt 금속과 Ag/AgCl sat. KCl을 사용하였다. 전기화학캐패시터용 전극을 제조하기 위해서 비표면적이 큰 활성탄(YP-17, kuraray chemical Co.)과 바이더로써 PVDF (polyvinylidene fluoride, Aldrich, Co.), 첨가제로 탄소나노튜브(carbon nanotube, MWNT, Nano tech Co. Ltd.), Super P, MWNT/DAAQ를 각각 사용하였다. 전기화학캐패시터용 활성탄소(activated carbon, AC)를 이용한 복합전극의 조성은 활물질과 바인더의 비율을 75 wt.% : 5 wt.%로 고정하고 용매로 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone, Kanto Chemical Co. Inc. 99%)를 이용하여 점성(3000 cP)이 생길 때 까지 혼합한 후 일정한 두께로 제조하였다. 이 전극의 전기적 특성을 비교하기 위해서 도전재로 사용되는 Super P와 그리고 MWNT, MWNT/DAAQ를 각각 20 wt.% 혼합하여 사용하였다. 이 만들어진 슬러리를 carbon paper에 코팅시켜 용매로 사용된 NMP가 완전히 건조될 수 있게 진공건조를 12시간 이상 하여 제조하였다. Cyclic Voltammetry 와 Impedance(IVIUMSTAT, IVIUM Technology Co.) 그리고 충·방전 측정하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 주사속도를 변화시켜 다양하게 평가하였으며, 전해질로서는 전기전도도가 커서 기본 cell의 내부저항을 줄일 수 있고 특히 전도성 고분자인 DAAQ가 활성을 가지는 수용성 전해질  $1M H_2SO_4$ 를 사용하였다.<sup>11)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 MWNT/DAAQ의 구조적 분석

Fig. 1은 MWNT에 DAAQ를 코팅 하였을 경우 결정 구조 확인을 위한 XRD(X-Ray Diffraction) 분석 결과이다. Fig. 1은

DAAQ 모노머와 DAAQ 중합체의 XRD 패턴을 명백히 보여준다. XRD 스펙트럼에서  $2\theta$  값이  $5\sim 15^\circ$  사이에서 monomer 상

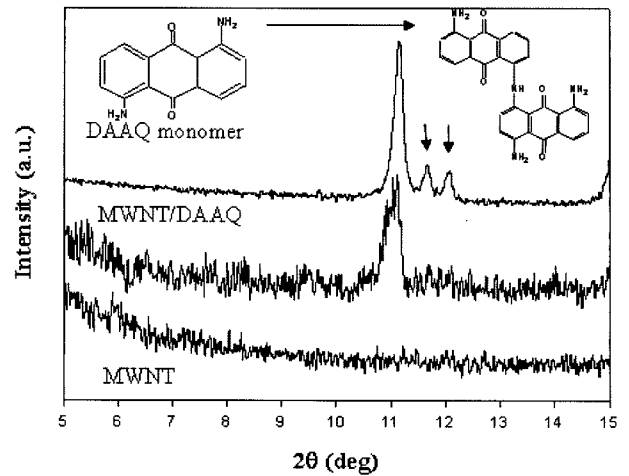
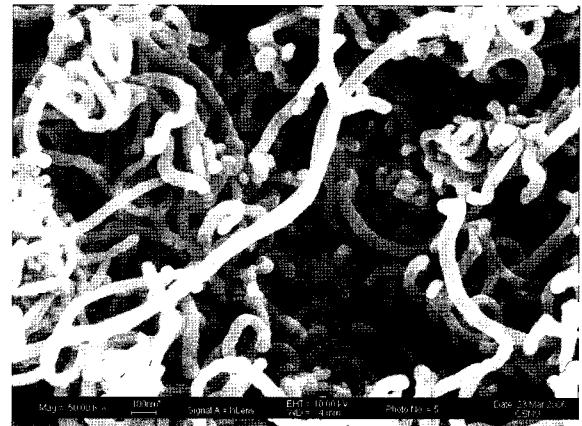
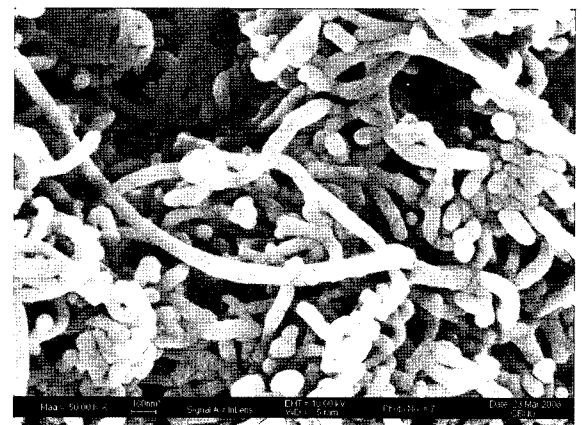


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of DAAQ monomer, MWNT and MWNT/DAAQ composite material.



(a)



(b)

Fig. 2. SEM image of pure MWNT and MWNT/DAAQ (a) MWNT (b) MWNT/DAAQ.

태의 경우 주 피크 및 monomer 상태일 때의 피크가 나타나지만 oligomer 상태가 될 경우 DAAQ는 oligomer 화후에도 결정성을 유지 하려고 하며, monomer 간의 선회 확장에 의해 monomer 간의 거리가 멀어져 피크가 사라진다. XRD 스펙트럼에서 DAAQ monomer의 피크는  $2\theta = 11.16(d = 7.92 \text{ \AA})$ 이고 MWNT와 코팅되어 있는 DAAQ oligomer의 피크는  $2\theta = 11.12(d = 7.95 \text{ \AA})$ 이다. 따라서 XRD pattern 결과에서 보여 지듯이 MWNT/DAAQ의 경우 표면에 DAAQ가 oligomer 상태로 존재하는 것을 확인하였다.<sup>11)</sup>

Fig. 2는 MWNT와 MWNT/DAAQ 복합체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진으로 코팅 전(a)과 후(b)의 표면 관찰을 통해, 코팅전의 MWNT의 경우에 비해 코팅 후 MWNT/DAAQ의 표면은 MWNT간의 간격이 조밀하며, 뭉쳐있는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 2(a)에서 관찰된 것은 코팅 전의 MWNT는 비교적 뭉쳐 있지 않고 직경도 20 nm 정도 이지만 코팅 후 Fig. 2(b)의 이미지를 보면 응집되어 있는 것과 그리고 두께가 증가한 것을 확인 할 수 있다.

열안정성이 우수하지 않은 고분자의 특성에 따라 DAAQ 코팅 전 후의 TGA(thermogravimetric analysis) 분석 및 DTA(differential thermal analysis)분석을 수행하였다.(Fig. 3) TGA

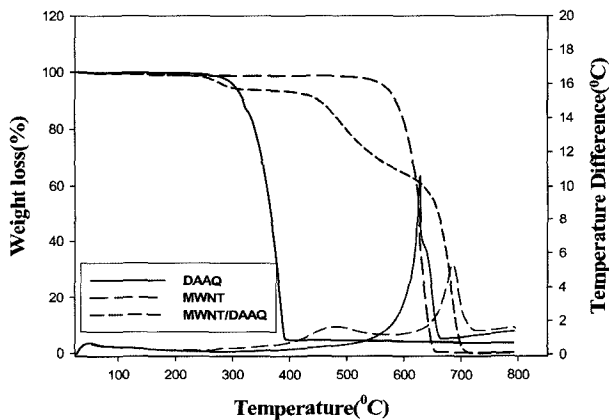


Fig. 3. TG analysis of DAAQ monomer, MWNT and MWNT/DAAQ composite material.

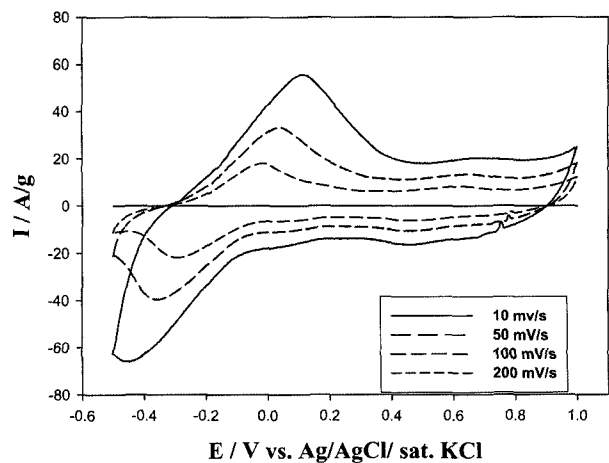


Fig. 4. The dependence of the scan rate with MWNT/DAAQ electrode in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

분석을 통해 열적안정성이 우수하지 않은 DAAQ의 경우에는 약 250°C 이상의 온도에서 급격한 질량 손실이 일어나고 있으며 400°C에서 완전히 연소한 것을 확인 할 수 있었다. MWNT의 경우 550°C 이상에서의 질량손실을 보이며 고분자 650°C에서 완전히 연소한 것을 확인 하였다. 그러나 전도성 고분자 DAAQ를 MWNT에 코팅시킨 MWNT/DAAQ 복합체의 경우 열적안정성이 비교적 높아지는 것을 확인 할 수 있으며, 초기 250°C 부근에서 약간의 질량감소는 미반응된 DAAQ monomer로 보이며 450°C 부근에서 질량 감소가 일어나는 것은 DAAQ가 oligomer 상태로 MWNT 표면에 코팅이 이루어지면서 열적으로 안정되고 monomer에서 oligomer 상태로 변하면서 인력의 증가로 생기는 현상으로 볼 수 있다. 또한 DTA 곡선을 통해서 그 변화를 확실히 관찰 할 수 있다. 즉, MWNT에서 나타나지 않던 변화가 보이며 이후에 또한 MWNT의 질량 감소로 보이는 변화가 나타났다. 따라서 450°C에서 550°C 간의 질량손실은 DAAQ의 oligomer 상태의 변화 된 원인으로 고찰된다.

### 3.2 전기화학적 특성

DAAQ가 코팅된 탄소나노튜브의 전기화학적 산화·환원 거동 및 특성을 알아보기 위하여 cyclic voltammetry 법을 통하여 관찰하였다. 우선 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 주사속도에 따른 대전류 방전 특성을 평가하였다.(Fig. 4) 주사속도가 증가하면서 일정하게 산화·환원 피크가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 대전류 방전 거동은 커패시터의 특성평가에서 비교적 중요한 부분을 차지한다. 슈퍼커패시터의 대전류 방전 시 산화·환원 피크가 이동하거나 치우치는 현상은 내구성에 문제가 있거나 전극이 흡착이 잘 이루어지지 않았을 경우 생긴다. 이를 주사속도에 따라서 산화 전위에 따른 전류값을 보면 거의 일직선으로 나타나는 것을 확인하였다. 따라서, 커패시터 전극으로서의 내구성 및 코팅상태가 균일함을 고찰하였다.

제조된 MWNT/DAAQ 복합전극의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 -0.4와 1.0 V 사이의 전압 범위에서 순환 전류·전압법(CV, Cyclic voltammetry)을 수행하였다. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용성 전해질에서 MWNT 전극 및 MWNT/DAAQ 복합전극의 전기화학적 거동은 Fig. 5에 나타내었다. 순수한 MWNT 전극은 -0.1 V에서 0.8 V까지의 전위창을 보인다. -0.2 V가 되면서

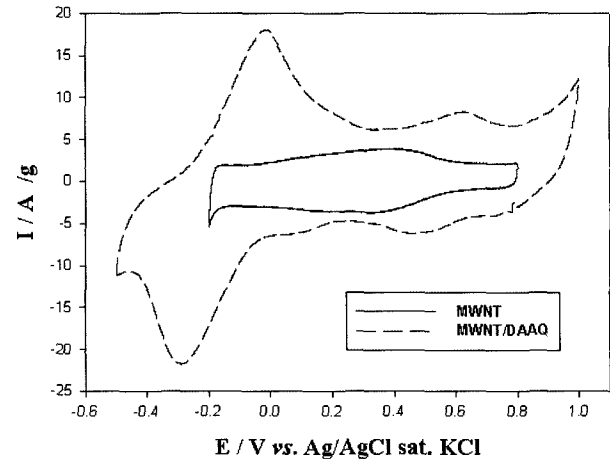


Fig. 5. Cyclic voltammograms of MWNT and MWNT/DAAQ electrode in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution at 50 mV s<sup>-1</sup>.

분해가 일어나기 시작하는데 MWNT/DAAQ 복합전극은 DAAQ의 산화·환원 거동에 의해서 -0.4 V 까지 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 전기화학적 가역 반응에 의해서 redox반응에 따른 용량이 증가한 것을 확인할 수 있다. 산화피크는 약 0.2, 0.65 V에서 그리고 환원피크는 0.45, -0.3 V에서 관찰되었다. 따라서 수용성 전해질에서 약 ~1.4 V의 전위차를 갖는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 이미 보고된 문헌<sup>11)</sup>을 통해 DAAQ 전도성 고분자가 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용성 전해질에서 활성을 띄며 전기화학적 가역적 반응과 우수한 용량(< 50 Ah/kg) 특성을 지니고 있음으로 인한 결과라 할 수 있다.

또한 제조된 MWNT/DAAQ 복합전극의 응용성을 평가하기 위하여 현재 EDLC에 주로 사용되고 있는 활성탄과 복합전극을 제조하여 전형적인 Half Cell을 구성하여 전기화학적 거동을 평가하였다.(Fig. 6) 전도성 고분자 DAAQ의 산화-환원 피크가 확인되었다. 전위는 0.0~0.8 V에서 관찰하였고 주사속도는 50 mVs<sup>-1</sup>에서 수행하였다. Fig. 6의 결과에서 각 전극은 전형적인 물리적 탈흡착 거동을 보이고 있으나 AC-MWNT/DAAQ전극의 경우 DAAQ oligomer의 redox 거동을 확인하였다. Super P의 경우 압분체의 저항이 가장 작기 때문에 순수한 MWNT가 첨가되었을 경우보다 우수한 거동을 보이고 있지만 MWNT/DAAQ가 첨가된 복합전극의 경우 redox적인 영향과 문헌<sup>11)</sup>을 통해 DAAQ 전도성 고분자가 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용성 전해질에서 활성을 띄며 전기화학적 가역적 반응과 우수한 용량(< 50 Ah/kg) 특성을 지니고 있음으로 인하여 우수한 거동을 보이는 것으로 사려된다. 또한 각 전극의 용량 거동은 식 1을 통해서 고찰하였다.

비용량(specific capacitance, C)는 전기용량의 전위 범위 안에서 평균 전류 I, 주사속도 dv/dt, 그리고 전극의 무게 m의 식으로써 순환 전류·전압법 결과로 계산된다.(수식 1)

$$\text{Specific Capacitance(F/g)} = I(A) \cdot \Delta(s) / \Delta E(V) \cdot m(g) \quad [1]$$

식 1을 통해서 Fig. 6의 결과로부터 MWNT/DAAQ가 첨가된 복합전극의 95 F/g의 방전용량을 보이고 있다.

Fig. 7에서는 Fig. 6의 결과를 토대로 하여 주사속도별로 용량을 환산하여 도시하였다. 초기의 방전용량은 AC-MWNT/

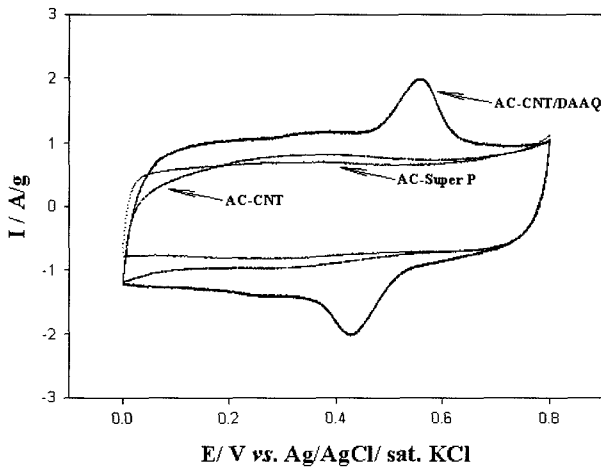


Fig. 6. Cyclic voltammograms of AC-MWNT, AC-MWNT/DAAQ and AC-Super P electrode at 50 mVs<sup>-1</sup> in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution.

DAAQ가 우수한 거동을 보이고 있으나 대전류 방전 즉 주사속도가 증가하면서 급격한 용량감소를 보이고 있다. 이는 전형적인 고분자의 열화 현상에 의한 것으로 보이며 전도성 고분자가 지는 문제점으로 지적할 수 있다.

전극의 전해질 확산도 및 저항을 알아보기 위해 Impedance를 수행하였다. Fig. 8의 Niquist plot을 통해서 각 복합체의 첨가에 따른 내부저항을 알아 보기위해 전극 제조시 각각 MWNT, MWNT/DAAQ, Super P를 20 wt.%를 사용하여 10 mHz와 50 kHz의 주파수 범위에서 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용성전해질에서 복합전극의 거동을 확인하였다. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용성전해질에서 복합전극의 벌크저항은 1.8~1.9 Ω·cm<sup>2</sup> 나타났다. 확산도의 경우 첨가재로써 Super P와 DAAQ가 코팅된 MWNT의 경우 커다란 차이가 나타나지 않았지만, 저항에 있어서 super P의 경우 압분체의 저항이 가장 작기 때문에 좀 더 우수한 것을 확인 할 수 있었다. MWNT를 도전재로 사용하였을 경우 저항에 있어서는 super P와 유사하였지만, 전해질 확산도가 감소하는 것을 확인, 저항을 줄이기 위한 연구 및 고찰이 좀 더 필요함을 알 수 있다. 또한 전도성 고분자가 코팅된 MWNT/DAAQ의 경우

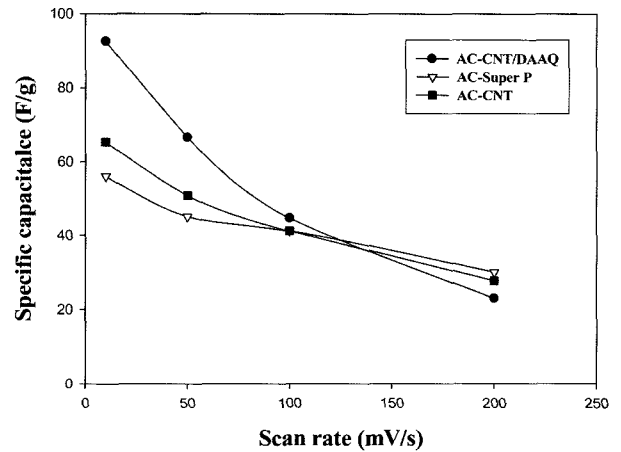


Fig. 7. The dependence of specific capacitances on the scan rate in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution.

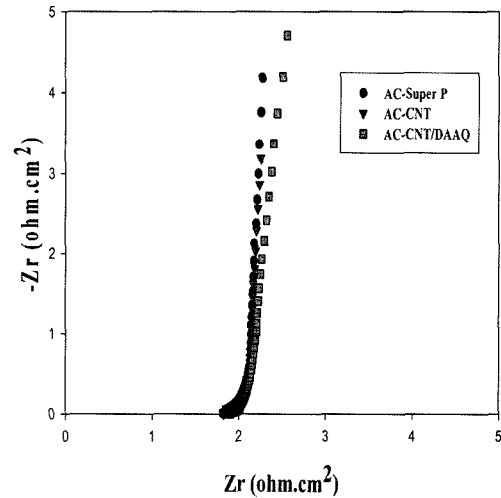


Fig. 8. Nyquist plots of AC-MWNT, AC-MWNT/DAAQ and AC-Super P composite electrode in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution.

DAAQ가 우수한 용량 특성을 보이지만 저항이 크기 때문에 확산전항이 증가한 것을 관찰하였다.

수명 안정성에 대한 평가를 위하여 100 cycle 동안 충방전을 수행한 후 SEM image를 통해 표면 변화를 관찰하였다. Fig. 9에서 사이클 전과 후의 표면 변화를 보면 가장 큰 변화는 응집된 것이라 할 수 있다. AC-Super P 및 AC-MWNT의 경우 사이클 후에 서로 응집되는 현상이 큰 것을 확인하였다. 이는 사이클 수가 증가하면서 용량이 감소하는 원인을 제공한다. 그러나 AC-MWNT/DAAQ 전극의 경우 사이클 후 응집되지 않는 것을 확인 할 수 있었으나 표면에 변화가 있으며 이는 고분자의 열화현상으로 분해가 조금씩 일어나는 것으로 사려되며 이

는 결과적으로 Fig. 7에서 관찰한 결과와 일치함을 알 수 있다. 또한 Fig. 10에서 500사이클까지 지속적인 순환을 통해서 관찰한 결과 사이클이 증가할수록 전해질과의 접촉저항이 감소하는 것을 관찰하였으며 Super P의 경우 첫 사이클과 100번째 사이클의 전기화학적 거동이 큰 차이를 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 Super P를 첨가제로 사용하였을 경우 초기에 안정화가 필요함을 알 수 있다. 전도성 고분자 DAAQ가 코팅된 MWNT의 경우 안정한 사이클 특성을 보이고 있지만 Fig. 9의 표면 관찰을 통해서 수명안정성에 대한 연구가 좀 더 필요함을 알 수 있다.

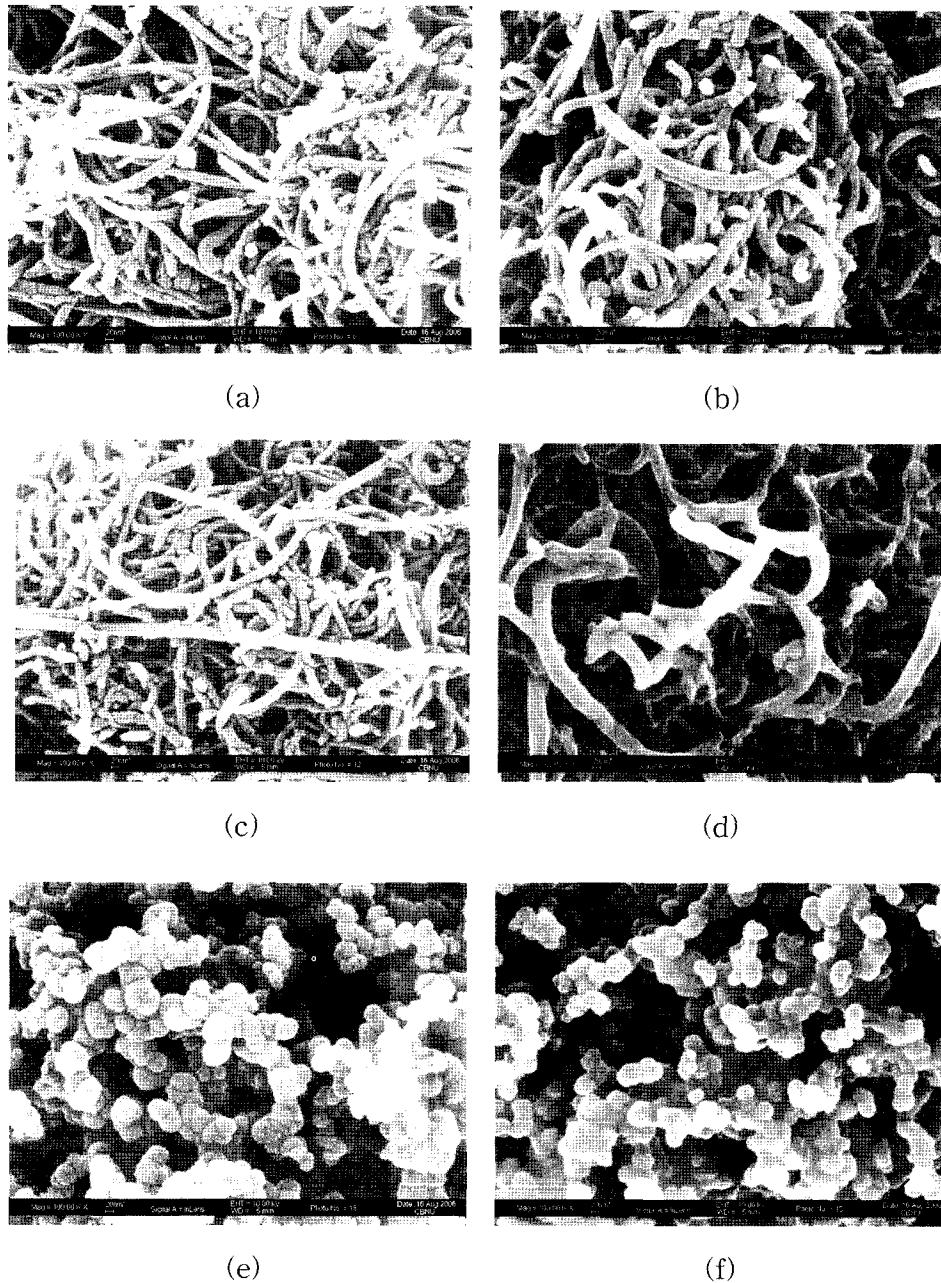
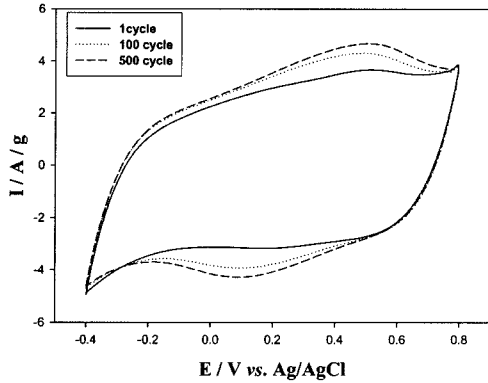
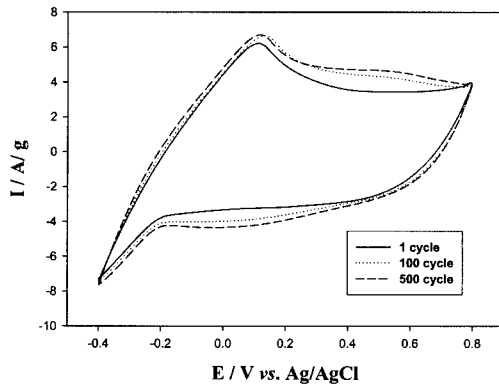


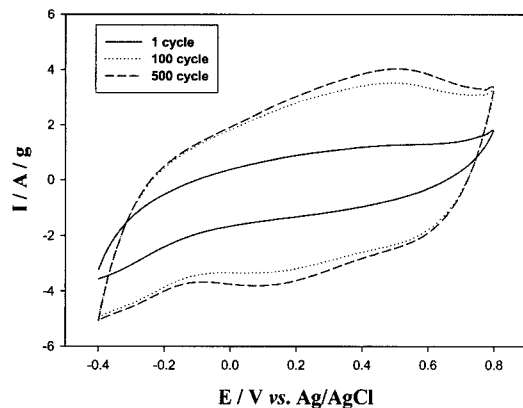
Fig. 9. SEM images of composite electrode (a) AC-MWNT electrode, (b) AC-MWNT after 100cycle, (c) AC-MWNT/DAAQ electrode, (d) AC-MWNT/DAAQ after 100cycle, (e) AC-Super P electrode, (f) AC-Super P after 100cycle.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Cyclic voltammograms of (a)AC-MWNT, (b)AC-MWNT/DAAQ and (c)AC-Super P electrode at  $50 \text{ mVs}^{-1}$  in  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution after 100 and 500 cycle.

## 4. 결 론

캐패시터의 전극물질에서 전도도가 낮은 전극 활물질 입자가 집전체 위에 코팅될 때, 전극 전체에서 고른 전도도를 유지하고, 전극의 전도도를 향상시켜 균일한 전기화학 반응이 원활히 일어나도록 하기 위하여 첨가하는 첨가재료를 개선하고자 실험을 진행하였다. 현재 보편화 되어있는 도전재로서 Super P를 많이 사용하고 있지만 본 연구에서는 Super P보다 구성재료 무게의 최적화를 통하여 중량감소에 따른 특성향상 연구로써 탄소나노튜브를 도입 연구를 수행하였다. 탄소나노튜브에 DAAQ를 코팅시킨 전극을 통해  $97\text{F/g}$ 의 방전용량을 확인 할 수 있었으며, 넓은 전압 범위( $\sim 1.4 \text{ V}$ )에서 탄소나노튜브에 전도성 고분자인 DAAQ를 코팅시킨 전극이 우수한 전기화학적 거동을 보이는 것을 확인하였지만 수명안정성에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

## 감사의 글

본 논문은 산업자원부에서 시행한 에너지·자원 기술개발사업의 지원으로 추진한 에너지관리공단 학술진흥사업(과제번호: 2005-E-ID03-P-01-0-000)에 의해 수행된 연구입니다.

## 참고문헌

1. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York (1999).
2. S. H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *J. Carbon*, **42**, 138 (2004).
3. Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang, Z. L. Yu., *Materials Letters*, **57**, 988 (2002).
4. M. Morita, J. L. Qiao, N. Yoshimoto, M. Ishikawa. *Electrochimica Acta*, **50**, 837 (2004).
5. X. Zhang, J. Zhang, Z. Lin., *Carbon*, **43**, 2186 (2005).
6. S. H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *J. Carbon*, **42**, 138 (2004).
7. C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, *Electrochimica Acta*, **41**, 21 (1996).
8. J. H. Park, J. M. KO, O. O. Park, *J. Power Sources*, **105**, 20 (2002).
9. X. Ren, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris, *Electrochem. Soc. Proc.*, **95**, 138 (1996).
10. J. H. Park and O. O. Park, *J. Power Sources*, **111**, 185 (2002).
11. S. Suematsu and K. Naoi, *Journal of Power Sources*, **97-98**, 816-818 (2001).
12. H. I. Kim, H. J. Kim, W. K. Choi, T. Osaka and S. G. Park, *KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications*, **5-C(4)**, 171-175 (2005).
13. J. B. Baek and L. S. Tan, *Polymer*, **44**, 4135-4147 (2003).
14. D. H. Wang, J. B. Baek and L. S. Tan, *Materials Science and Engineering: B*, **132**, 103-107 (2006).