Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 6, pp. 368~373, 2008.

Effect of Nickel Foam Current Collector on the Supercapacitive Properties of Cobalt Oxide Electrode

Yu Il Yoon, Kwang Man Kim*, and Jang Myoun Ko†

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, Daejon 305-719, Korea
*Energy Conversion Devices Team, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Daejon 305-700, Korea
(Received May 30, 2008; Accepted June 12, 2008)

코발트 산화물 전극의 수퍼커페시터 성질에 미치는 니켈 폼 집전체 효과

윤여일 · 김광만* · 고장면†

한밭대학교 응용화학생명공학부
*한국전자통신연구원 융합부품소재연구부문 에너지전환소자팀
(2008년 5월 30일 접수; 2008년 6월 12일 승인)

ABSTRACT

An electrode for supercapacitor using 3-dimensional porous nickel foam as a current collector and cobalt oxide as an active material was prepared and characterized in terms of morphology observation, crystalline property analysis, and the investigation of electrochemical property. The electrode surface showed that the cobalt oxide was homogeneously coated as the crystalline phase of Co_3O_4. Cyclic voltammetry for the Co_3O_4/nickel foam electrode exhibited higher specific capacitance values (445 F/g at 10 mV/s and 350 F/g at 200 mV/s) and excellent capacitance retention ratio (99% after 10^4 cycles). It was proved that the nickel foam substrate played the roles in reducing the interfacial resistance with cobalt oxide and in improving the electrode density by embedding greater amount of cobalt oxide within it.

Key words* : *Supercapacitor, Cobalt oxide, Nickel foam, Capacitance

1. 서 론

최근 정보통신기기, 자동차 산업 및 에너지 산업의 발전에 따라 고출력밀도, 고효율성 충방전 사이클 특성을 갖는 초고용량 커페시터, 즉 수퍼커페시터에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이 수퍼커페시터는 전극표면에 형성되는 전기이중층에 의한 기여(전기이중층 커페시터)는 물론 활물질의 산화환원 반응에 따라 축적되는 전하에 의한 기여(Faraday 반응에 의한 산화환원 커페시터)가 함께 커패시턴스로 나타나기 때문에 상대적으로 많은 양의 에너지를 축적할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 수퍼커페시터의 전극소재로서는 지금까지 크게 3가지 종류, 즉 탄소계, 금속 산화물계, 전도성 고분자계 재료의 응용이 연구되어 왔다. 탄소계 재료로서 활성탄, 탄소나노튜브, 탄소섬유 및 탄소 에어로젤 등이 사용되어 약 ~250 F/g 정도의 커페시턴스를 보이지만 대체로 낮은 비에너지밀도를 나타내는 단점이 있다.[1] 또한 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 전도성 고분자를 전극소재로 사용하는 경우에는 산화환원 활성이 매우 높아 100~800 F/g 정도의 커페시턴스를 축적할 수 있으나, 소재의 기계적 강도 약화와 매우 열악한 사이클 특성이 단점이다.[2,3] 반면에 RuO_2, IrO_2, MnO_2 및 NiO_x 등과 같은 금속 산화물을 수퍼커페시터의 전극재료로 사용하면, 특히 RuO_2의 경우 1000 F/g 이상의 커페시턴스를 얻을 수 있으나[4] 전하축적이 매우 얇은 표면층에서만 이루어져 내부 활물질 이용율이 현저히 감소하는 점, 고율 특성 약화, 소재 비용이 고가인 점 등이 단점으로 고려되고 있다.[1]

수퍼커페시터 전극용 코발트 산화물은 이러한 RuO_2의 대체재료로 연구되기 시작하여, 다양한 합성법을 통해 제조하여 전극재료서의 특성 조사가 활발하게 진행되고 있다.[5-11] 즉 코발트 산화물 중 특히 Co_3O_4와 CoO_x가 그 삽입성 유사-커페시턴스(intercalative pseudo- capacitance) 성질 때문에 수퍼커페시터용 전극재료로서 매우 유망하며,[7] 150°C에서 소성한 CoO_x 제로젤(xerogel)은 최대 291 F/g의 커페시턴스를 나타낸다.[5] 또한 Co_3O_4가 필름 형태로 제조되어 양전극으로 사용되면 커페시터와 같은 거동을 보이며,[6] 필름상 전극으로는 낮은 전위 주사속도에서 165 F/g

†Corresponding author : Jang Myoun Ko
E-mail : jmko@hanbat.ac.kr
Tel : +82-42-821-1545 Fax : +82-42-822-1562

정도의 커페시턴스를 나타내기도 한다.[10] 특히 이러한 코발트 산화물 전극은 고효율성, 장수명성, 우수한 부식 안정성 등의 특징이 부가되어 있어서 더욱 수퍼커페시터용 전극소재로서의 관심이 증폭되고 있으며, 앞으로 높은 비표면적, 저비용, 산화환원 반응의 높은 가역성 등의 특성을 부여하기 위한 연구가 진행될 것이라 예상된다.

한편 수퍼커페시터의 전기화학적 특성, 특히 커페시턴스 값은 상기와 같은 활물질로 구성되는 전극시료의 조건에 따라 크게 영향받을 뿐만 아니라, 집전체 상태나 전기화학적 측정조건에 따라서도 달라질 수 있다. 전극시료의 조건으로서는 전극 두께, 중량, 모폴로지 등을 들 수 있는데, 예를 들어 전극 두께가 증가할수록 전하저장 과정은 전자전달(electron transfer)이 더 이상 영향을 주기 못하고 대신 확산(diffusion) 과정에 의해 조절된다. 또한 집전체 조건 중에서는 알루미늄, 니켈, 타이타늄 등의 2차원 금속 포일(metallic foil)을 사용하는 경우가 일반적이나, 3차원 금속폼(metallic foam)의 형태로 사용하는 경우도 있을 수 있다. 이러한 3차원 금속폼 집전체는 전극의 치수 안정성을 보장함은 물론 전기전도도의 향상, 집전체와 활물질 사이의 접촉저항 감소 등의 효과를 나타내어 결국 우수한 성능을 기대할 수 있다는 장점이 있다. 특히 3차원 다공성 니켈폼은 니켈-수소(nickel metal hydride) 2차전지 전극의 집전체로서 사용된 바가 있으며,[12,13] 또한 탄소재를 전극 활물질로 하는 수퍼커페시터 전극에도 활용되어 우수한 커페시턴스 성능에 효과을 보이기도 하였다.[14]

본 연구에서는 고에너지밀도 및 고출력 특성을 갖는 수퍼커페시터를 제작하기 위해, 전극 활물질로서 코발토 산화물을 제조하고 이를 니켈폼 집전체와 복합화시킨 복합전극을 제조하였다. 또한 이 복합전극의 표면 모폴로지, 결정성 및 전기화학적 수퍼케페시터 특성을 조사하여, 니켈폼 집전체 사용에 따르는 전하 축적거동과 사이클 안정성에의 기여를 고찰하였다.

2. 실 험

니켈폼은 Fig. 1(a)와 같은 3차원 다공성 구조체(두께 1.0 mm, 기공밀도 110 ppi (pores per inch), Shenzhen Rolinsia Power Materials Ltd.)로서, 복합전극 구성 전에 롤프레스를 통과시켜 두께 0.6 mm로 압연시킨 후 아세톤으로 2~3회, 증류수로 2~3회 세척, 건조하여 사용하였다. 이렇게 준비된 니켈폼의 기본 특성을 알아보기 위해 전자주사현미경(scanning electron microscope; SEM, Jeol JSM-6300)에 의한 표면 이미지 관찰과 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry; CV) 실험을 수행하였다. 이 CV 실험의 조건은 아래 복합전극에 대한 CV 실험의 경우와 동일하다. 코발트 산화물의 출발물질은 1 M 농도의 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액으로서, 미리 준비된 니켈폼 위에 이 수용액을 균일코팅하고 상온에서 1일 건조한 후 공기 중에서 250°C, 2시간 열처리하여 복합전극을 제조하였다. 복합전극에 대한 기본 물성의 측정은 상기의 SEM으로

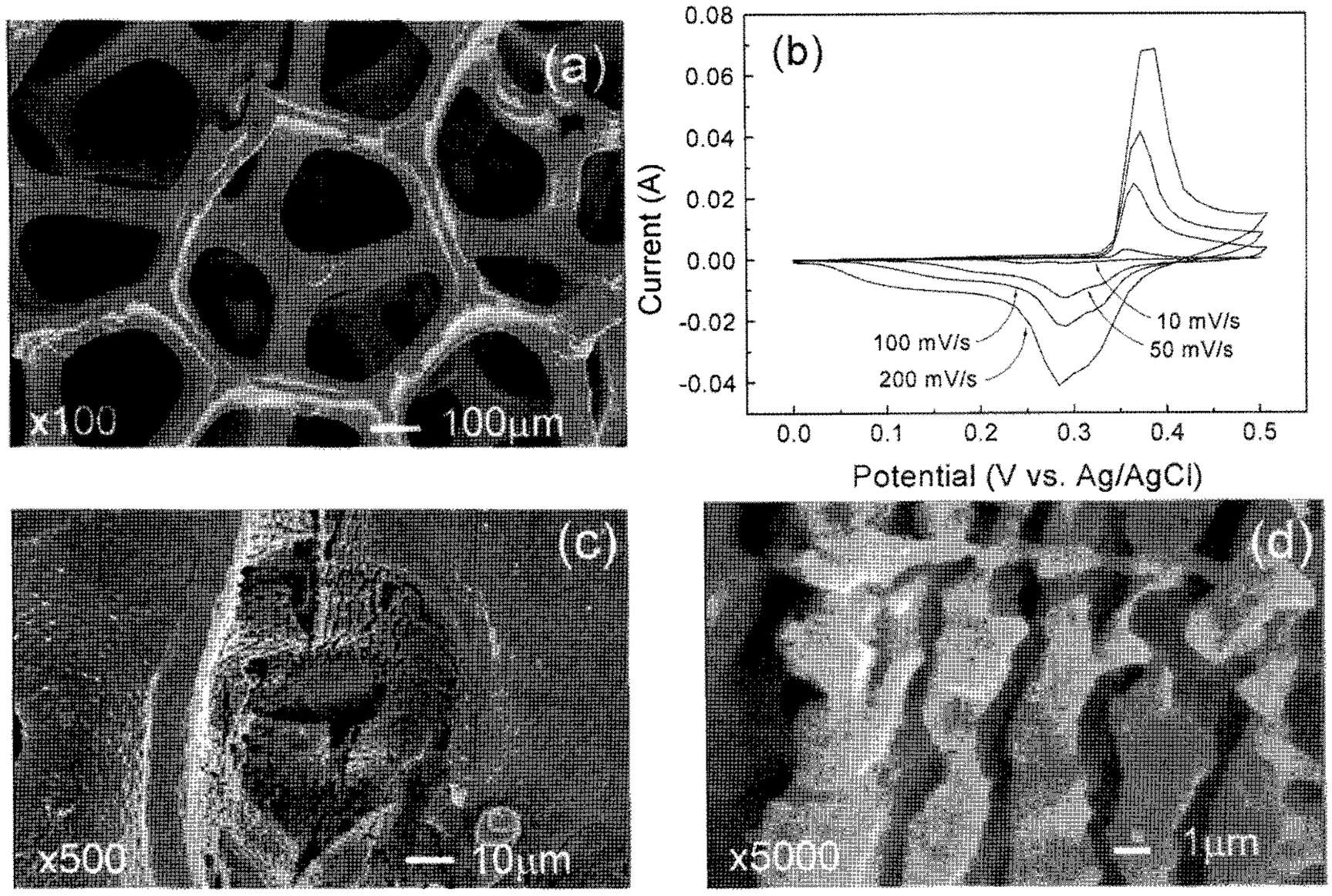

Fig. 1. SEM images of (a) the Ni foam substrate and (c) the composite electrode comprising of Co oxide/Ni foam (× 500). (b) is the cyclic voltammogram of the Ni foam. (d) is a magnified image (× 5000) of (c).

표면을 관찰하고 X선 회절기(X-ray diffractometer; XRD, Rigaku)로 코발트 산화물의 결정성을 조사하였다. 수퍼커패시터 특성의 분석방법으로서 CV (Autolab, P/G-Stat 100)를 선택하였는데, 이 때 사용하는 기준전극 모세관과 작업전극의 간격을 1~2 mm로 유지하여 용액의 전압 (*iR*) 강하를 최소화하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl (3 M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm), 상대전극으로는 백금 포일 (Pt foil, 2×2 cm^2)을 사용하였고, 전위영역 0~0.5 V (vs. Ag/AgCl)에서 전위 주사속도를 10, 50, 100, 200 mV/s로 변화시켜 측정하였다. 이 때의 전해액으로서는 1 M 농도의 KOH 수용액을 사용하였는데, 사용전 1시간 동안 질소가스를 purge시켜 전해액 속 용존산소를 최대한 배제시켰다. 또한 사이클 특성을 측정하기 위해 전위 주사속도 200 mV/s에서 상기의 CV 실험을 10^4회 반복하였다.

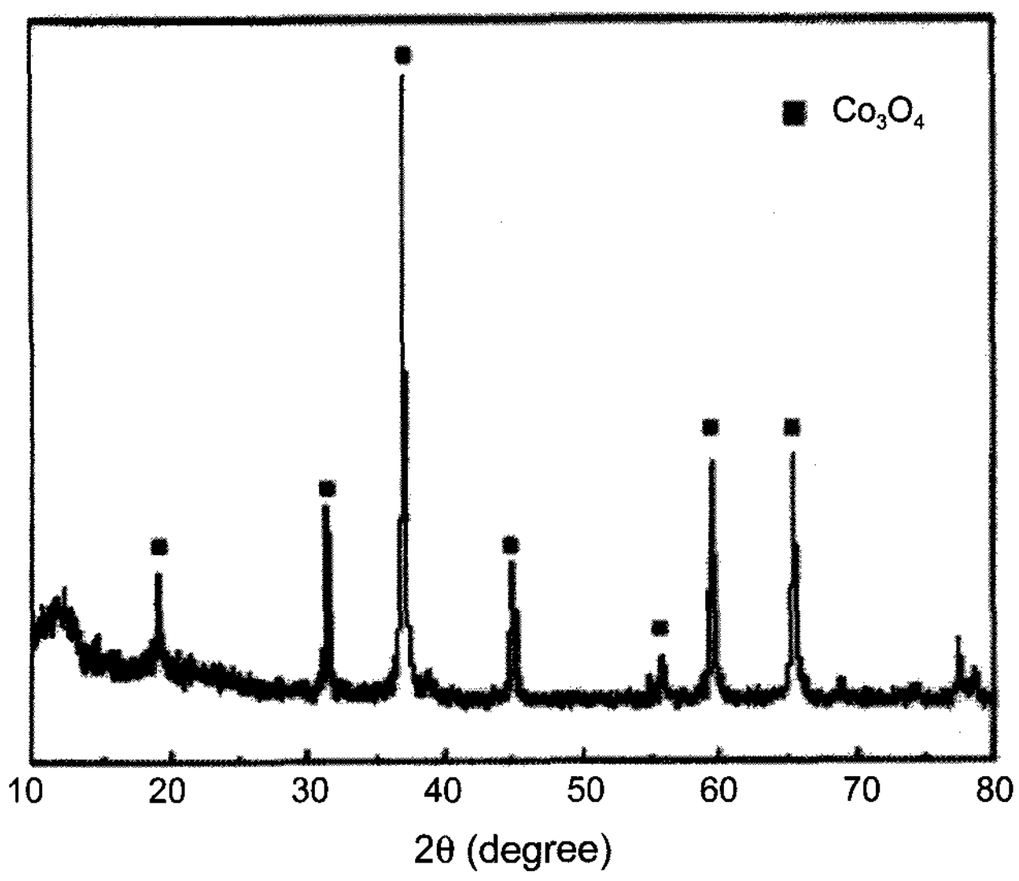

Fig. 2. XRD pattern of the cobalt oxide, which was sampled from the composite electrode of Co oxide/Ni foam.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 본 연구에서 사용한 니켈폼의 표면 이미지로서 3차원 네트워크 형상을 확연히 보여주고 있다. 네트워크 표면 기공과 내부 공극에 코발트 산화물이 충분히 충진될 수 있는 구조라 할 수 있다. 따라서 코발트 산화물은 이러한 네트워크 표면에서 큰 비표면적을 가질 수 있고 또한 내부 공극에서의 고충진율로 인해 전극밀도의 향상 효과를 얻을 수 있다. 또한 니켈폼 자체에 대한 CV 시험결과 얻어진 전류-전압 볼타모그램 (Fig. 1(b) 참조)을 보면, 산화환원 피크가 일정한 전위에서 대칭적으로 나타나고 있는데, 이것으로 보아 니켈폼 자체도 어느 정도 축전능력이 있음을 알 수 있다. 즉 사용한 니켈폼의 표면에서 일어나는 산화환원 반응이 전체적인 수퍼커패시터 거동의 향상에 기여할 수 있음을 의미한다. 참고로 본 연구에서 사용한 니켈폼의 중량에 기준하여 계산된 커패시턴스는 대략 10 mV/s에서 45 F/g, 200 mV/s에서 70 F/g 정도로 나타난다.

본 연구에서 제조한 코발트 산화물/니켈폼 복합전극에 대한 표면 이미지를 Fig. 1(c)와 (d)에 나타내었다. 니켈폼의 표면은 코발트 산화물로 균일코팅되어 있을 뿐만 아니라 니켈폼 내부에서도 코발트 산화물이 결착재 없이 효율적으로 충진되어 있음을 관찰할 수 있다. 고배율 이미지인 Fig. 1(d)에서는 니켈폼 내부에 충진된 코발트 산화물이 일정한 간격의 홈을 가지고 충진되어 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 니켈폼 내부로 전극 활물질이 충진되어 열처리를 거칠 때 견고한 니켈폼의 네트워크 구조로 인해 공극 내부의 활물질이 밀려 형성된 구조라 할 수 있다. 이러한 홈 구조는 실제로 커패시터로서의 축전작용시 표면의 산화환원 반응이 벌크 내부로 진행하기 쉬운 전하 유도경로의 하나로 제공될 수 있는 효율적 모폴로지라 할 수 있으며, 또한 코발트 산화물 전극의 비표면적 증가 요인의 하나로 고려할 수 있다.

이렇게 형성된 코발트 산화물 활물질에 대해서만 시료를 채취하여 X선 회절법으로 그 결정성을 조사한 결과, Fig. 2와 같이 Co_3O_4 결정상의 형성이 확인되었다. 여기에서 $2\theta=10^\circ$, 80° 부근에서 나타나는 피크는 코발트 성분과 무관한 불순물에 의한 noise로 생각할 수 있다.[16] 이 결정상의 확인은 우선 참고문헌[15,16]에서의 결정성 피크와의 비교를 통해 이루어졌는데, 열처리 온도에 따라 코발트 산화물의 결정상이 변화한다는 사실을 참조하면, 160°C 이상에서 무정형 구조의 $Co(OH)_2$가 분해되어 CoO를 형성하고 온도의 계속적 상승에 의해 산화되어 Co_3O_4 결정상으로 변환된다.[5] 따라서 본 연구에서 사용하는 코발트 산화물의 열처리 온도가 250°C임을 감안하면 위 설명과 같이 본 활물질은 Co_3O_4 결정상으로 인정할 수 있다. 또한 일반적인 코발트 산화물의 결정상 분류에 따르면,[9] cobaltous oxide (CoO)는 산소와의 반응성이 매우 강하여 더높은 수준의 산화물로 변환되기 쉬우며, cobaltic oxide (Co_2O_3)는 보통 수화물 형태로만 존재하거나 250°C 이상에서 산소를 흡수하여 안정된 cobaltosic oxide (Co_3O_4)로 변환된다는 사실과 일치한다.

Co_3O_4/니켈폼 복합전극에 대한 사이클릭 볼타모그램을 관찰하면 (Fig. 3(a)) 주사속도 증가에 따라 0.45 V (vs. Ag/AgCl) 이상에서 점차 확연히 환원전극(anodic) 피크가 나타나는 반면 이에 대응되는 산화전극(cathodic) 피크는 200 mV/s의 높은 주사속도에서만 0.42 V에서 나타난다. 이러한 산화환원 피크는 열처리 조건 200°C 이상에서 얻은 시료 Co_3O_4의 반응식[7,15]

$$Co_3O_4 + H_2O + OH^- \leftrightarrow 3CoOOH + e^-$$

에 의한 것이라 설명하고 있다. 즉 충전시에는 Co_3O_4가 CoOOH 상으로 전환되고, 방전시에는 그 역방향으로 전기화학적 반응이 진행된다. 그리고 0.3 V 이전에 나타나는 산화전극 피크는, Fig. 1(b)의 니켈폼 CV와 비교해 보면 니켈폼의 산화전극 피크에 해당하므로, 이를 제외하면 Lin 등[5]이 SCE 기준전극으로 행하였을 때의 CV 형태와 거의 일치한다고 할 수 있다. 따라서 Fig. 3(a)는 Co_3O_4의 산화환원에 의한 기여 뿐만 아니라 집전체인 니켈폼에 의한 기여도 함께 포함하여 수퍼커패시터 특성을 보인다. 단 높은 주사속도에서 니켈폼의 기여가 확연히 나타나는 것으로 보아 고율 충방전(고출력 특성)시에 특히 니켈폼 표면에서의 산화환원 반응이 더욱 활발히 이루어진다고 할 수 있다.

한편 주사속도가 낮을 때에는 전체적으로 전기이중층 거동에 의해 축전과정이 지배받다가 주사속도의 증가에 따라 점차적으로 산화환원 거동으로 옮겨가고 있다. 즉 이 사실은 낮은 주사속도에서의 박스형 CV 형상이 주사속도 증가에 따라 점차 피크형으로 옮겨가는 현상에 의한 것이다. 다시 말하면, 복합전극에 있어서 주사속도가 증가할수록 축전작용이 일어나는 위치가 전극 표면의 전기이중층 반응과정으로부터 벌크 내부로의 확산 및 산화환원 과정으로 옮겨감을 의미한다. 이상의 CV로부터 계산된 Co_3O_4/니켈폼 복합전극의 비용량(중량당 커패시턴스 혹은 specific capacitance)를 Co_3O_4 단독 전극인 경우와 비교하여 Fig. 3(b)에 나타내었다. CV로부터 커패시턴스의 계산은 $C=(q_a+q_c)/2m\Delta V$에 의해 행해졌는데, 이 때 C는 비용량, q_a는 환원전하량, q_c는 산화전하량, m은 전극의 중량, ΔV는 전위차를 각각 나타낸다.

Co_3O_4/니켈폼 복합전극의 비용량은 10 mV/s에서 445 F/g, 200 mV/s에서 350 F/g의 값을 나타내었는데, Co_3O_4 단독

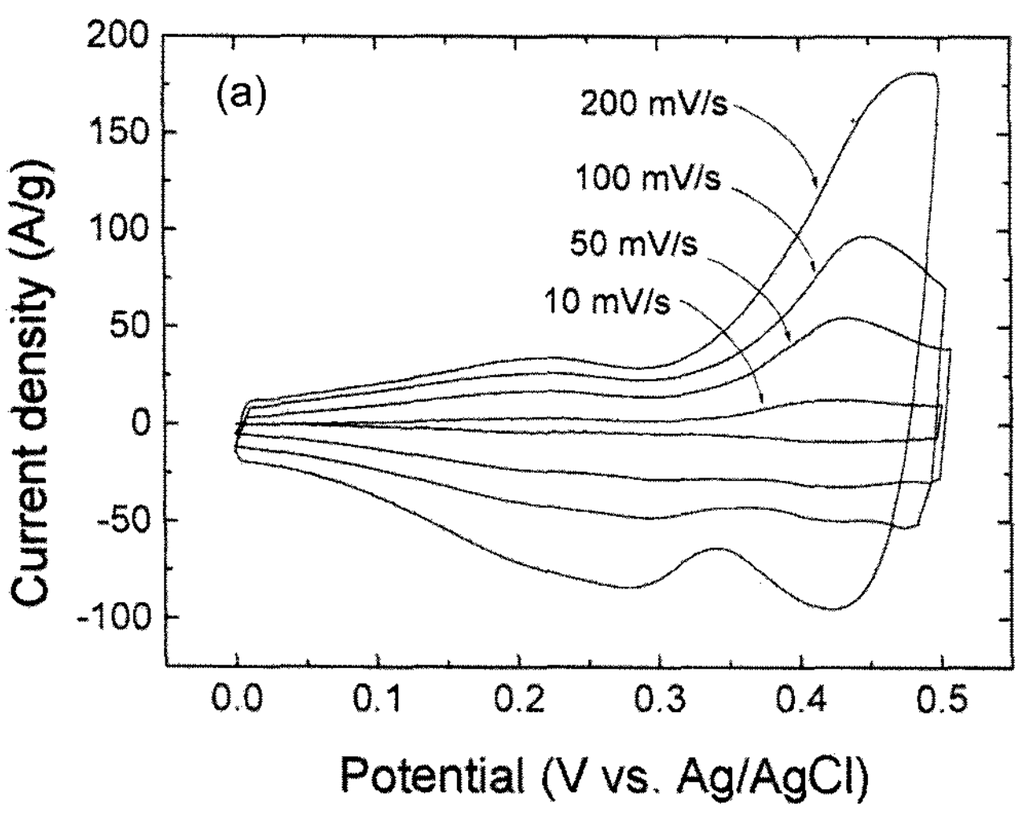

Fig. 3. (a) Cyclic voltammogram of Co_3O_4/Ni foam composite electrode at different scan rates and (b) the specific capacitances of Co_3O_4/Ni foam and Co_3O_4 electrodes as function of scan rate.

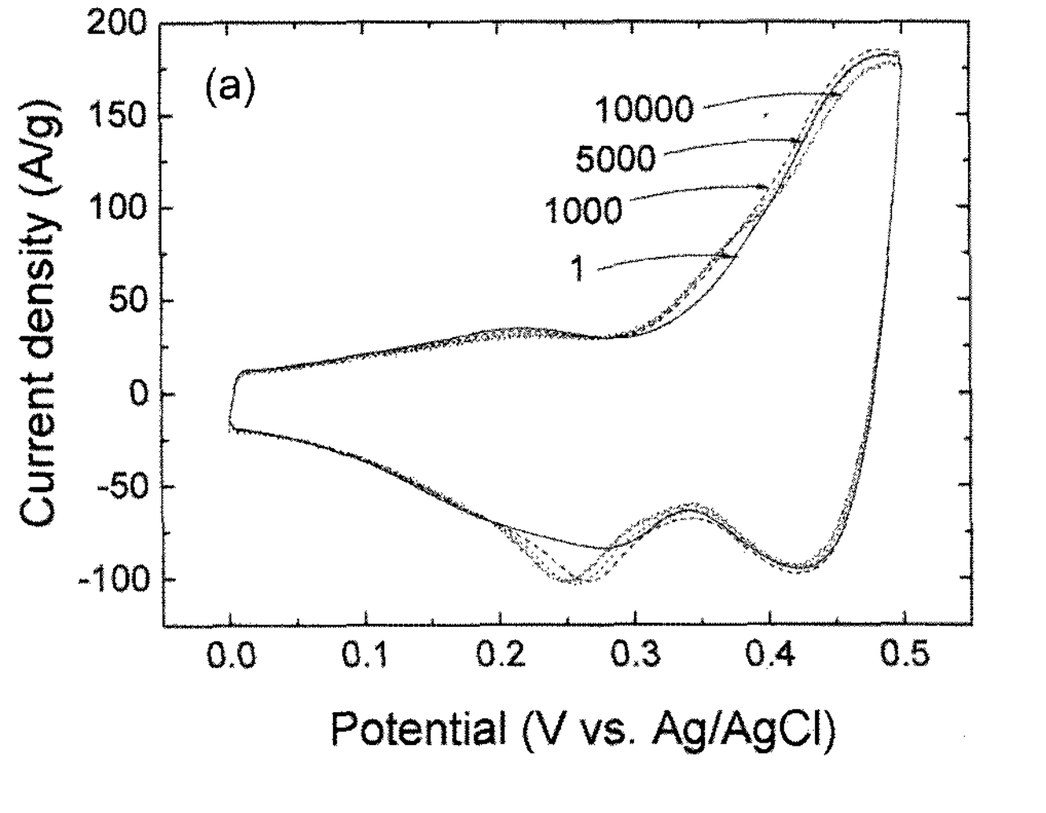

Fig. 4. (a) Cyclic voltammogram of Co_3O_4/Ni foam composite electrode at 200 mV/s during cycle-life test and (b) the specific capacitances of Co_3O_4/Ni foam and Co_3O_4 electrodes as function of cycle number. The numbers in the figure (a) denotes the cycle number.

전극의 경우보다 45~80 F/g 정도 높은 값이다. 이 비용량 차이는 니켈폼이 비용량에 기여하는 정도에 해당한다고 할 수 있다. 그리고 코발트 산화물 전극을 수퍼커페시터에 적용한 기존의 비용량 값과 비교하면, 졸-겔법으로 제조한 CoO_x 제로젤의 경우 최대 291 F/g (주사속도 5 mV/s),[5] 비대칭 Co_3O_4 필름 전극의 경우 최대 164 F/g (주사속도 20 mV/s),[7] 메조기공 나노결정형 Co_3O_4 전극의 경우 최대 401 F/g (방전속도 0.5 A/g),[8] Cu 표면에 석출시킨 코발트 산화물 박막의 경우 최대 165 F/g (주사속도 10 mV/s)[10] 등의 결과보다 본 연구와 같이 니켈폼을 집전체로 사용한 경우가 훨씬 높은 비용량 값을 보인다. 이렇게 높은 커페시턴스가 나타난 것은 3차원 다공성 니켈폼을 비표면적이 높은 집전체로 사용하고 Co_3O_4 활물질을 견실하게 포집, 유지하고 있어 집전체와 활물질의 표면적 뿐만 아니라 활물질의 벌크상 내부에서까지 총체적으로 커페시터 능력이 발휘되기 때문이라 생각된다.

그리고 본 Co_3O_4/니켈폼 복합전극의 사이클 특성을 조사하기 위해 주사속도 200 mV/s에서 CV를 10^4회 반복한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 첫 번째 사이클과 10^4째 사이클의 CV 형상 차이는 0.3 V 이전에 나타나는 산화전극 피크가 낮은 전위방향으로 shift되면서 더욱 선명해지는 점 외에는 별 차이가 없다. 즉 이 산화전극 피크는 니켈폼의 표면에서 일어나는 산화환원 반응에 그 원인을 두고 있으므로, 10^4회나 되는 사이클 경과시 Co_3O_4 활물질에서 일어나는 커페시터 특성의 가역성 외에도 니켈폼의 표면도 적극적으로 커페시터 특성에 가역적인 영향을 주고 있는 것으로 판단할 수 있다. 그 결과 사이클 경과에 따른 커페시턴스 경향을 보면 (Fig. 4(b) 참조), 10^4회 사이클 경과 후에도 초기 비용량의 99%가 유지되는 우수한 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 Co_3O_4 단독전극의 경우와 비교해 보면, Co_3O_4/니켈폼 복합전극에 대해 10^4회 사이클까지 대략 70~90 F/g의 비용량 차이를 보이는데, 이것은 니켈폼 자체가 가지고 있는 주사속도 200 mV/s에서의 비용량과 거의 일치하는 값이라 할 수 있다. 따라서 Co_3O_4/니켈폼 복합전극의 수퍼커페시터 특성에 있어서 니켈폼의 기여는 그 시너지 효과(synergistic effect)로 나타나는 것이 아니라 단순부가형(simple additivity)의 형태로 나타난다고 할 수 있다.

4. 결 론

이상에서 3차원 다공성 니켈폼을 집전체로 사용하여 Co_3O_4/니켈폼 복합전극을 제조하고 이 전극에 대한 수퍼커페시터 특성을 조사하였다. 니켈폼의 다공성 구조및 네트워크 내부로 Co_3O_4 활물질을 충진시킬 수 있는 구조로 인해 높은 전극밀도를 가질 수 있어, 기존 코발트 산화물 전극 수퍼커페시터보다도 높은 비용량을 나타낸다. 즉 본 연구의 Co_3O_4/니켈폼 복합전극은 주사속도 10 mV/s에서 최대 445 F/g의 비용량을 나타내며, 10^4회 반복에서 비용량 체류율 99%의 우수한 특성을 나타낸다. 이러한 결과는 니켈폼 집전체가 활물질인 Co_3O_4의 비표면적 증가에도 기여할 뿐만 아니라 그 자체로서도 표면 산화환원 반응에 의해 비용량 향상에 기여를 하기 때문이다.

Acknowledgment

본 논문은 지식경제부 차세대신기술개발사업과 주)아모센스의 연구지원에 의해 이루어졌으며, 김병규 사장과 양성철 박사께 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. J. Lee, S. R. Sivakkumar, J. M. Ko, J. H. Kim, S. M. Jo, and D. Y. Kim, "Carbon Nanofibre/hydrous RuO_2 Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **168** 546-52 (2007).
2. R. Y. Song, J. H. Park, S. R. Sivakkumar, S. H. Kim, J. M. Ko, D.-Y. Park, S. M. Jo, and D. Y. Kim, "Supercapacitive Properties of Polyaniline/Nafion/Hydrous RuO_2 Composite Electrodes," *J. Power Sources*, **166** 297-301 (2007).
3. K. S. Ryu, S. K. Jeong, J. Joo, and K. M. Kim, "Polyaniline Doped with Dimethyl Sulfate as a Nucleophilic Dopant and Its Electrochemical Properties as an Electrode in a Lithium Secondary Battery and a Redox Supercapacitor," *J. Phys. Chem. B*, **111** 731-39 (2007).
4. I.-H. Kim, J.-H. Kim, Y.-H. Lee, and K.-B. Kim, "Synthesis and Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Supercapacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **152** A2170-78 (2005).
5. C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, "Characterization of Sol-Gel-Derived Cobalt Oxide Xerogels as Electrochemical Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **145** 4097-103 (1998).
6. T.-C. Liu, W. G. Pell, and B. E. Conway, "Stages in the Development of Thick Cobalt Oxide Films Exhibiting Reversible Redox Behavior and Pseudocapacitance," *Electrochim. Acta*, **44** 2829-42 (1999).
7. V. Srinivasan and J. W. Weidner, "Capacitance Studies of Cobalt Oxide Films Formed via Electrochemical Precipitation," *J. Power Sources*, **108** 15-20 (2002).
8. L. Cao, M. Lu, and H.-L. Li, "Preparation of Mesoporous Nanocrystalline Co_3O_4 and Its Applicability of Porosity to the Formation of Electrochemical Capacitance," *J. Electrochem. Soc.*, **152** A871-75 (2005).
9. V. R. Shinde, S. B. Mahadik, T. P. Gujar, and C. D. Lokhande, "Supercapacitive Cobalt Oxide (Co_3O_4) Thin Films by Spray Pyrolysis," *Appl. Surf. Sci.*, **252** 7487-92 (2006).
10. S. G. Kandalkar, J. L. Gunjakar, and C. D. Lokhande, "Preparation of Cobalt Oxide Thin Films and Its Use in Supercapacitor Application," *Appl. Surf. Sci.*, **254** 5540-44 (2008).

11. Y. Shan and L. Gao, "Formation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes/ Co_3O_4 Nanocomposites for Supercapacitors," *Mater. Chem. Phys.*, **103** 206-10 (2007).
12. W. Metzger, R. Westfall, A. Hermann, and P. Lyman, "Nickel Foam Substrate for Nickel Metal Hydride Electrodes and Lightweight Honeycomb Structures," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23** 1025-29 (1998).
13. D. Yan and W. Cui, "Preparation and Properties of No-Binder Electrode Ni/MH Battery," *J. Alloys Comp.*, **293-295** 780-83 (1999).
14. I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, and J. F. Fauvarque, "Possible Improvements in Making Carbon Electrodes for Organic Supercapacitors," *J. Power Sources*, **79** 238-41 (1999).
15. F. Švegl, B. Orel, M. G. Hutchins, and K. Kalcher, "Structural and Spectroelectrochemical Investigations of Sol-Gel Derived Electrochromic Spinel Co_3O_4 Films," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 1532-39 (1996).
16. Z. Fan, J. Chen, K. Cui, F. Sun, Y. Xu, and Y. Kuang, "Preparation and Capacitive Properties of Cobalt-Nickel Oxides/ Carbon Nanotube Composites," *Electrochim. Acta*, **52** 2959-65 (2007).