

전착법을 이용한 슈퍼커패시터용 다공성 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 나노플레이크 박막의 제조 및 전기화학적 특성

이현정 · 김은미 · 정상문[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2015년 8월 21일 접수, 2015년 11월 2일 수정본 접수, 2015년 11월 3일 채택)

Electrochemical Properties of Porous $\text{Co}(\text{OH})_2$ Nano-flake Thin Film Prepared by Electro-deposition for Supercapacitor

Hyeon Jeong Lee, En Mei Jin, and Sang Mun Jeong[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 21 August 2015; Received in revised form 2 November 2015; accepted 3 November 2015)

요 약

다공성 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 나노플레이크 박막은 전위제어 전착법을 이용하여 티타늄 메쉬에 여러 전착전위(-0.75, -1.0, -1.2 및 -1.4 V)에서 전착하여 슈퍼커패시터에 이용하였다. 티타늄 메쉬에 전착된 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 나노플레이크 박막의 두께 및 전착량은 전착전위의 제어에 의해 결정되었고 -1.4 V에서 전착한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 나노플레이크 박막의 두께는 약 34 μm 로 가장 두껍게 전착되었으며 전착량은 17.2 g이다. 전착전위 -0.75, -1.0, -1.2 및 -1.4 V에서 전착한 경우 초기 방전용량은 각각 226, 370, 720 그리고 1,008 mF cm^{-2} 으로 나타났고 1,000 사이클 후 각각 206, 349, 586 그리고 866 mF cm^{-2} 으로 나타났다. 또한 이들의 용량유지율은 각각 91, 94, 81 및 86%로 나타났다.

Abstract – Porous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nano-flake thin films were prepared by a potential-controlled electro-deposition technique at various deposition voltage (-0.75, -1.0, -1.2, and -1.4 V) on Ti-mesh substrates for supercapacitor application. The potential of electrode was controlled to regulate the film thickness and the amount of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nano-flake on the titanium substrate. The film thickness was shown to reach the maximum value of 34 μm at -1.4 V of electrode potential, where 17.2 g of $\text{Co}(\text{OH})_2$ was deposited on the substrate. The specific discharge capacitances were measured to be 226, 370, 720, and 1008 mF cm^{-2} in the 1st cycle corresponding to the films which were formed at -0.75, -1.0, -1.2, and -1.4 V of electrode potentials, respectively. Then the discharge capacities were decreased to be 206, 349, 586 and 866 mF/cm^2 , where the persistency rates were 91, 94, 81, and 86%, respectively.

Key words: Supercapacitor, Deposition, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Pseudocapacitor, Specific capacitance

1. 서 론

에너지에 대한 요구가 증가함에 따라 고용량, 안정성, 환경 친화적인 시스템이 요구되면서 커패시터가 주목을 받기 시작하였다. 에너지저장장치로 가장 많이 사용되고 있는 이차전지에 비해 높은 출력밀도를 가지는 슈퍼커패시터는 기존 전해 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 나타낼 뿐만 아니라 높은 충방전 효율, 전해 속도 및 반영구적인 수명특성 등의 장점을 가진다[1-5]. 슈퍼커패시터는 전

극과 전해질 계면으로의 단순한 이온 이동이나 표면에서 일어나는 화학반응에 의해 에너지를 저장하는 장치이다[6,7]. 따라서 전극의 표면특성과 전기전도도는 전하의 저장과 이온의 흡착에 중요한 역할을 한다[8,9].

슈퍼커패시터는 전극재료의 전하 저장 특성에 따라 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitors, EDLC)와 의사커패시터(Pseudocapacitors, PC), 그리고 이 둘을 하이브리드 형태로 이용한 하이브리드 커패시터(Hybrid capacitors, HC)로 분류된다. EDLC는 주로 기공이 발달된 활성탄이나 탄소계 소재를 이용한 전극표면에서 물리적인 흡착/탈착 반응을 통해 전하를 저장하는 커패시터이고, 의사커패시터는 전기이중층보다는 전극물질과 전해질 사이의 화학적인 반응을 수반하여 전극 벌크 물질에 전하를 저장하는 방식의 커패시터이다. 의사커패시터에는 메조기공과 높은 비표면적 및 우수

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.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.

한 전기전도성을 가지는 탄소 소재와 전도성 고분자, 또는 전이금속 산화물이 이용된다.

탄소계 전극은 주로 전극의 표면에서 이온의 흡착/탈착 반응이 진행되므로 비표면적이 높은 활성탄, 그래핀 등이 이용되고, 고분자계는 polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy), poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 등이 주로 이용된다[10-12]. 금속산화물 전극은 전극과 전해질 계면에서 faradaic redox 반응에 의해 전하를 생성하는 것으로 탄소 및 고분자계 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 나타내며, 현재 금속산화물(MnO_2 , V_2O_5 , Co_3O_4 , NiO, RuO_2)로부터 제조된 탄소계/금속산화물 복합체를 이용한 의사커패시터에 대한 연구가 진행되고 있다[13-19].

층상구조를 갖는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 층간거리가 넓고 이온의 확산이 용이하여 표면에서의 산화환원반응이 빠르게 일어난다[20,21]. 최근 연구에서는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 400 F g^{-1} 이상의 정전용량을 나타내었다[22]. 또한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의사커패시터의 정전용량의 향상을 위하여 $\text{Co}(\text{OH})_2$ -그래핀 등의 복합체를 작업전극으로 이용하여 690 F g^{-1} 이상의 정전용량을 나타내었다[23]. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해서는 넓은 비표면적을 갖는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 제조가 매우 중요하다. 일반적으로 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 는 주로 수열합성법, 솔-젤법, 전착법 등을 통하여 제조한다[24-26]. 수열합성법 및 솔-젤법은 합성 조건이 복잡하고 불순물 형성 우려가 있다. 반면에 전착법은 낮은 온도에서 쉽게 기판에 산화물을 전착시킬 수 있을 뿐만 아니라 전착 시간, 전착 전위 또는 전착 시 사용하는 전해질에 따라 전극의 표면이나 전착량의 제어가 용이하다.

본 연구에서는 0.1 M의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (물:에탄올=1:1 v/v %) 수용액에서 정전압법(chronoamperometry)을 이용하여 티타늄 메쉬(Ti-mesh)에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 전착시켜 의사커패시터의 작업전극을 제조하였고, 전착 전위를 변화시켜 작업전극의 표면 및 전착량을 제어하고자 하였다.

2. 실험

다공성 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막은 티타늄 메쉬에 다양한 전압에서 전착시켜 제조하였다. 전해질은 0.1 M의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, 98-102%, Alfa Aesar) (물:에탄올=1:1 v/v%) 수용액을 사용하였고, 백금전극과 Ag/AgCl (3 M KCl)을 각각 상대전극과 기준전극으로 사용하였다. 전착은 5 mV s^{-1} 의 주사속도에서 순환전압전류법(CV)을 이용하여 제조하였으며, 이때 전착면적은 2 cm^2 이다. 또한 0.1 M의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서의 전착전위의 범위를 확인하기 위하여 티타늄 메쉬에 0.5 V s^{-1} 의 주사속도에서 CV법으로 전착을 시행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 환원반응은 -0.7 V 에서 시작하여 -1.5 V 에서 가장 활발하게 일어나며, 그 이상의 환원전위에서는 물분해가 발생한다. 따라서 본 실험에서는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 두께 및 전착량을 제어하기 위하여 전착 전위를 기준전극에 대하여 -0.75 , -0.1 , -1.2 및 -1.4 V 로 설정하여 각각 2 시간 동안 전착을 진행하였고 전착된 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 전극을 각각 SC1, SC2, SC3 그리고 SC4로 명명하였다. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 전기화학적 생성반응은 아래와 같다[25].

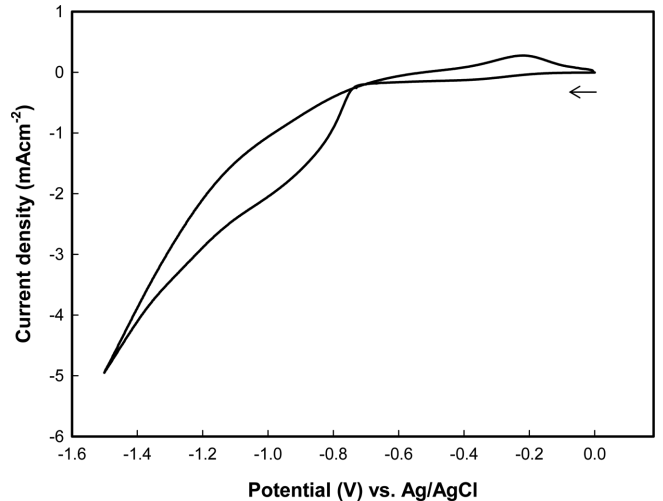
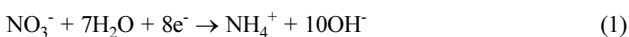


Fig. 1. CV curve of Ti-mesh in 0.1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution at 0.5 mV s^{-1} scan rate.

전착이 완료된 전극은 증류수로 세척한 후 80°C 에서 30분 동안 공기중에서 건조시켰다.

제조된 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 결정구조와 표면형상은 X-선 회절분석법(XRD, D8 Discover with GADDS, Bruker AXS)과 펄드방사 주사전자현미경(FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeiss)을 이용하여 관찰하였다. 전기화학적 특성 평가는 3전극 셀을 이용하여 1 M KOH 수용액에서 진행하였다. 기준전극과 상대전극을 각각 Ag/AgCl (3 M KCl)과 그라파이트를 이용하였다. 모든 전기화학적 측정은 Autolab (PGSTAT 302N, Netherlands) 전기화학 측정 장비에서 진행되었다. 전착 전위에 따른 용량과 산화환원기동을 알아보기 위하여 CV를 수행하였고, 이때 측정 전압 범위는 $-0.1 \sim 0.4 \text{ V}$ 이며 주사속도를 각각 5 , 10 , 20 mV s^{-1} 로 설정하여 진행하였다. 전형적인 충방전 시험은 $-1.0 \sim 0.4 \text{ V}$ 의 전압범위와 2 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 진행하였고, 사이클 특성 시험은 8 mA cm^{-2} 의 전류밀도에서 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전위에 따른 박막 생성 특성

다양한 전착 전위에서 전착된 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. XRD 결과에 따르면 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막은 모두 hexagonal α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 나타났고, 이는 74-1057 JCPDS card의 α - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 이론 피크 위치와 일치한다[27]. 모든 전착 전위에서 전극은 Ti에 해당하는 회절 피크가 38.4° , 40.2° , 53.0° , 62.9° , 70.6° 및 76.2° (JCPDS card No. 44-1294)에서 나타났다. 또한 전착 전위가 낮을수록 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 회절 피크 강도는 증가하는 반면, Ti에 해당하는 회절 피크 강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전착 전위가 낮아질수록 더 많은 양의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 티타늄 메쉬의 표면에 전착되면서 나타난 현상으로 사료된다. XRD 분석결과로부터 전극전위 -1.4 V 에서 전착된 SC4의 박막두께가 최대일 것으로 예상할 수 있으며, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 전착량은 전극의 전기화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

다양한 전착 전위에서 전착된 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 박막의 표면 형상 및 전착 두께를 확인하기 위하여 FE-SEM 이미지를 측정하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 표면 이미지에서 보여주는 것과 같이 모든 전착 전위에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 표면은 나노크기의 플레이크(flake) 모양으로

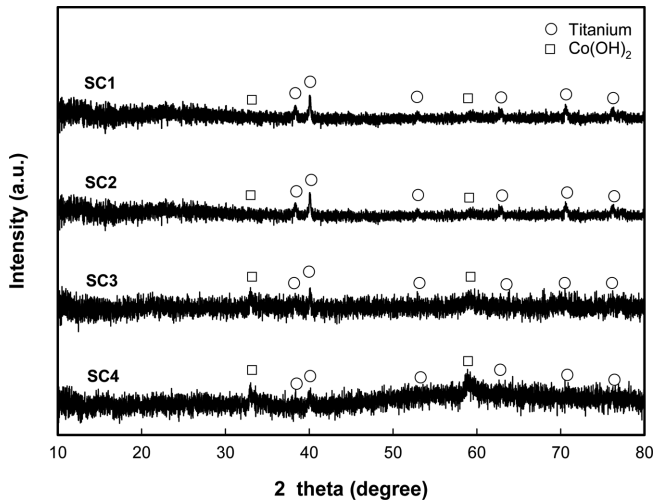


Fig. 2. XRD patterns of the SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes.

나타났고, 이때 전착 전위가 낮아질수록 플레이크 두께가 얇아지고 밀도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Co(OH)₂ 박막의 단면 이미지에서 전착 전위가 낮아질수록 Co(OH)₂ 박막의 두께가 증가하는 것을 확인하였다. 일반적으로 금속산화물 전극은 전극 표면과 전해질 계면에서 faradaic redox 반응에 의해 전하를 생성하기 때문에 나노플레이크 모양의 Co(OH)₂ 박막은 보다 넓은 비표면적을 제공함으로써 OH⁻ 이온의 저장능력을 향상시킨다. 또한 생성되는 flake 모양의 표면은 전자의 이동경로를 제공할 수 있으므로 높은 정전용량을 기대할 수 있을 것이다[13,14,28,29].

Fig. 4는 다양한 전착 전위에서 전착된 Co(OH)₂ 박막의 두께 및 Co(OH)₂의 전착량을 나타낸다. Co(OH)₂ 박막의 전착 두께는 단면 FE-SEM 이미지를 통해 얻었으며, Co(OH)₂ 박막의 두께 및 전착량은 전착 전위가 낮을수록 증가하였다. 전극전위 -0.75, -1.0, -1.2 및 -1.4 V에서 전착한 SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 전착두께는 각각 4.65, 16.36, 22.19 및 33.96 μm로 나타났고, 전극의 전착전후의 무게를 측정하여 계산한 결과 전착량은 각각 4.7, 16.4, 22.2 및 34.0 mg이었다.

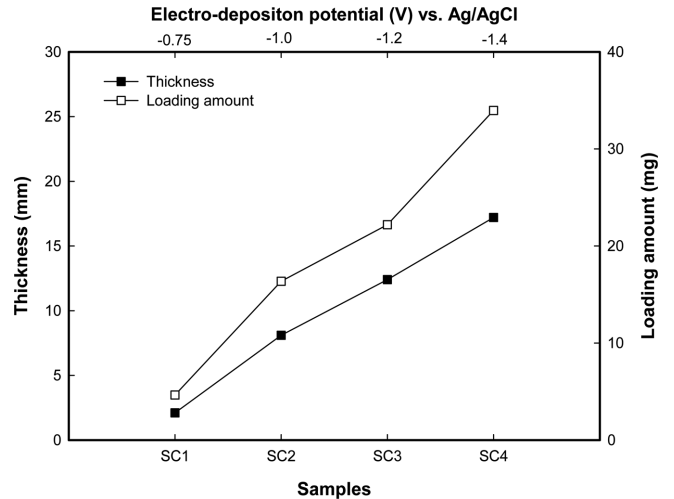
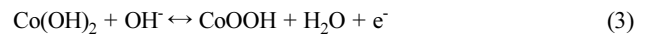


Fig. 4. Thickness and loading amount of SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes electro-deposited at various voltages.

3-2. 전기화학적 특성 평가

Fig. 5는 SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극을 이용한 슈퍼커패시터의 CV 곡선을 나타내었다. CV는 1 M의 KOH 수용액에서 Ag/AgCl (3 M KCl)을 기준전극으로, 상대전극은 그래파이트 막대를 이용하여 3전극 셀로 -0.1~0.4 V의 전압범위에서 주사속도를 각각 5, 10 및 20 mV s⁻¹로 설정하여 측정하였다. 전압범위는 Co(OH)₂의 자체 특성에 의해 결정되었다[26]. 다양한 전착 전위에서 전착된 Co(OH)₂ 박막의 산화피크와 환원피크가 각각 0.12~2.3 V 전압영역과 -0.05~0 V의 전압영역에서 나타났다. Fig. 5에서 나타난 산화-환원피크에서 식 (3)과 같이 Co(OH)₂와 전해액 내의 OH⁻ 이온과의 산화환원반응이 일어난다[30,31].



반응식 (3)에 나타난 것과 같이 전극의 표면에서 Co(OH)₂가 전해액 중의 OH⁻ 이온에 의해 산화되면서 CoOOH를 형성한다. Fig. 5와 같이 다양한 전착 전위에서 전착된 Co(OH)₂ 박막은 직사각형 모양의 CV 곡선이 아닌 산화-환원 반응에 의한 곡선을 나타내었다. 특히 낮은

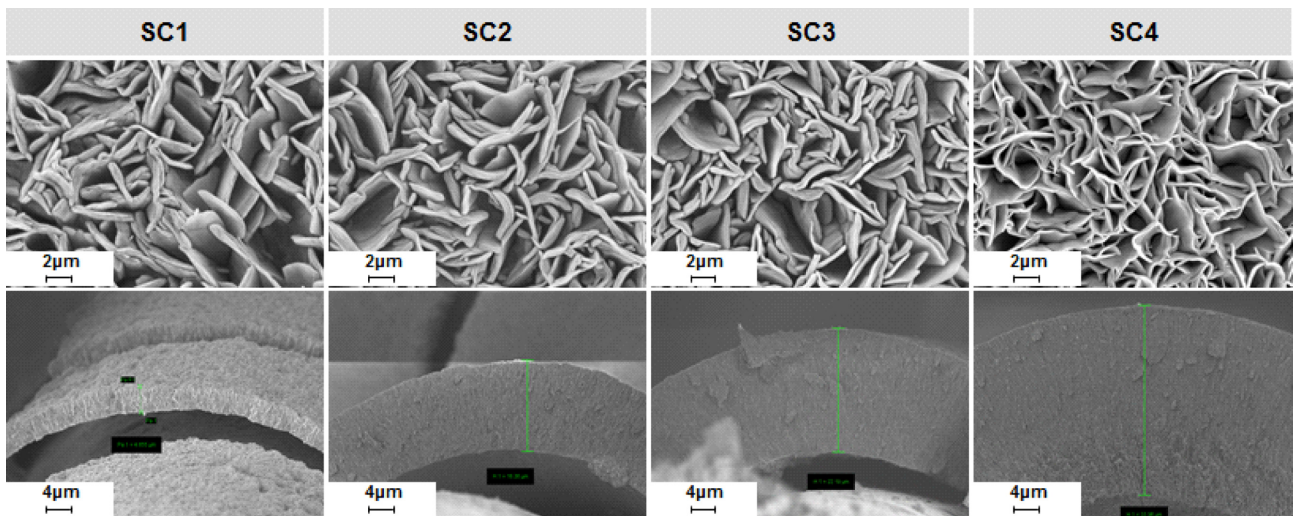


Fig. 3. FE-SEM images of SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes.

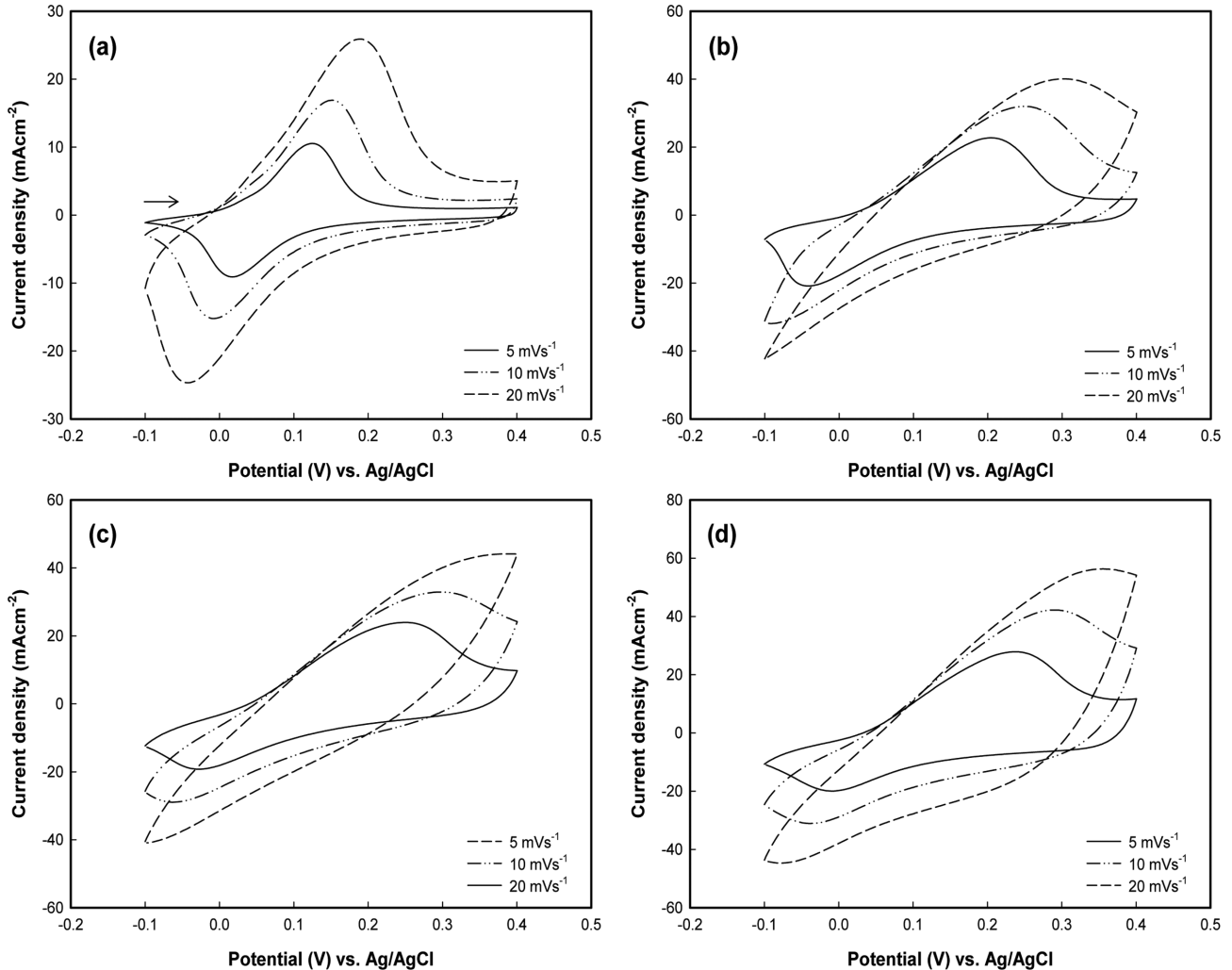


Fig. 5. Typical cyclic voltammograms of (a) SC1, (b) SC2, (c) SC3, and (d) SC4 electrodes in 1 M KOH electrolyte with different scan rate.

주사속도에서 산화환원 반응에 의한 산화-환원피크가 약 0.12 V와 0 V에서 선명하게 나타났다. 그러나 주사속도가 증가함에 따라 산화-환원 피크 위치는 각각 오른쪽-왼쪽으로 전이되었고, 20 mV s⁻¹의 주사속도에서 비가역적인 CV 곡선이 나타났다. 산화-환원 피크 위치의 전이는 Co(OH)₂ 박막 내부로 전해질의 침투가 용이하지 않아 생기는 OH⁻ 이온 확산 저항에 의한 것으로 판단된다. 또한 전착 전위가 낮을수록 산화 피크 전류가 환원 피크 전류보다 크게 나타났다. 이는 낮은 전착 전위일수록 Co(OH)₂ 박막으로의 전자 전달 속도가 저하되어 과전위(overpotential)이 증가하므로 CoOOH가 Co(OH)₂로 환원되는 반응속도가 감소하고, 표면에 생성된 CoOOH가 용액으로 용출되는 현상이 발생하기 때문인 것으로 사료된다. Table 1에는 CV 곡선에서 얻은 전하량(Q)으로부터 계산된 정전용량 값을 나타내었다. 정전용량은 식 (4)와 같이 구할 수 있다.

$$C = \frac{1}{2\Delta V A} \int_{V_{initial}}^{V_{final}} \frac{|i|}{dV/dt} dV \quad (4)$$

여기서 $V_{initial}$ 와 V_{final} 은 CV 곡선의 시작과 종료 전위, $|i|$ 는 주어진 전위에서의 순간 전류, A는 전극의 면적, dV/dt 는 주사속도, ΔV 는 측정 전압범위를 의미한다. 5 mV s⁻¹의 주사속도에서 전착전위가 SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 정전용량은 각각 534, 1,707, 2,145 및 2,390 mF cm⁻²로, 전착 전위가 -1.4 V일 때 가장 높은 정전용량을 나타내었다. 또한, 주사속도가 증가함에 따라 정전용량은 감소하였으며 20 mA s⁻¹일 때 773 mF cm⁻²로 나타났다.

Fig. 6은 2 mA cm⁻²의 전류밀도에서 측정된 전형적인 충방전 곡선을 나타내었다. 모든 전착 전위에서 전착된 Co(OH)₂ 박막은 우수한 전기화학적 특성과 가역성을 의미하는 대칭되는 충전-방전 곡선을 나타내었고, 이때 방전용량은 식 (5)에 의해 구할 수 있다.

$$C = \frac{I \times \Delta t}{A \times \Delta V} \quad (5)$$

여기서 I는 방전 전류, Δt 는 방전시간, A는 전극의 전착 면적, ΔV 는 측정 전압 범위를 의미한다. SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 방전용량은 각각 268, 435, 911 및 1,584 mF cm⁻²이었다.

Table 1. Specific capacitance of SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes calculated by CV results

Scan rate (mV s ⁻¹)	Specific capacitance (mF cm ⁻²)			
	SC1	SC2	SC3	SC4
5	534	1,707	2,145	2,390
10	524	1,486	1,677	1,032
20	492	1,051	1145	773

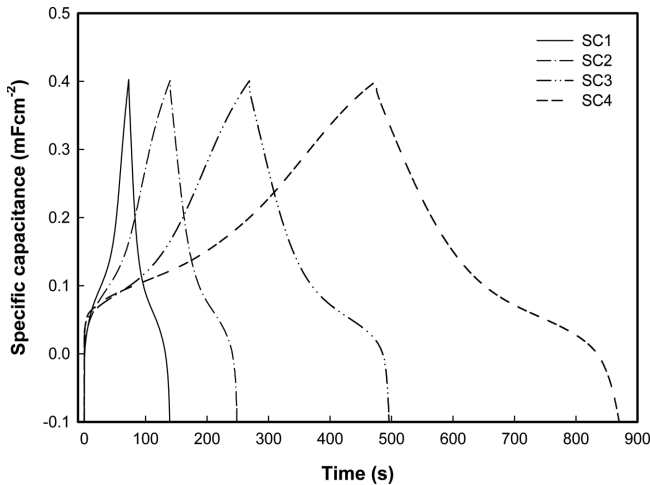


Fig. 6. Galvanostatic charge discharge curves of the SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes.

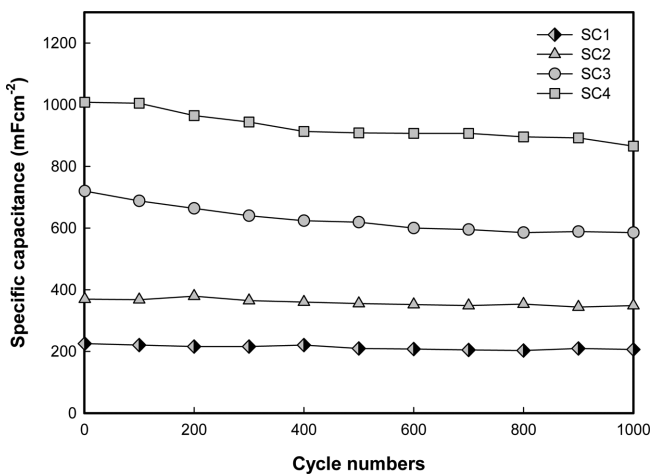


Fig. 7. Cycling performance of SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes in 1 M KOH electrolyte at 8 mA cm⁻².

Table 2. Specific capacitance and cycle retention of SC1, SC2, SC3, and SC4 electrodes in 1 M KOH electrolyte at 0.8 mA cm⁻²

Samples	Specific capacitance (mF cm ⁻²)		Cycle retention (%)
	1 st	1,000 th	
SC1	226	206	91
SC2	370	349	94
SC3	720	586	81
SC4	1,008	866	86

Fig. 7은 다양한 전착 전위에서 전착된 Co(OH)₂ 박막의 사이클 특성을 나타내었고, 그 결과를 Table 2에 수치로 나타내었다. 사이클 특성 시험은 1 M KOH 수용액에서 8 mV cm⁻²의 전류밀도로 -0.1~0.4 V의 전압범위에서 진행하였다. Fig. 7에서 보여진 것과 같이 전착 전위가 낮을수록 방전용량은 사이클이 진행함에 따라 감소폭이 증가하는 경향을 나타내었고, 그 중 SC4 전극이 가장 뚜렷한 용량감소를 보였다. 이것은 앞의 CV 결과에서도 언급하였듯이 지나친 전착으로 인해 Co(OH)₂ 박막의 기공이 감소하여 사이클이 진행함에 따라 전극 내부까지 OH⁻ 이온의 침투가 어려워 나타난 것으로 판단된다. SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 초기 방전용량은 각각 226,

370, 720, 1,008 mF cm⁻²이며, 1,000 사이클에서 각각 206, 349, 586, 866 mF cm⁻²로 나타났다. 이 결과는 기보고된 수열합성법에 의해 제조된 Co(OH)₂의 정전용량(134 F g⁻¹)에 비해 본 연구에서 수행된 전기화학적 전착법(활물질 무게기준 정전용량 : 227 F g⁻¹)이 보다 효과적임을 알 수 있다[32]. 또한 용량 유지율은 SC1 전극에서 91%, SC2 전극에서 94%, SC3 전극에서 81%, 그리고 SC4 전극에서 86%로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 전착법을 이용하여 성공적으로 슈퍼커패시터용 나노플레이크 모양의 Co(OH)₂ 박막을 제조하였고, 전착 전위에 따라 박막의 두께 및 전착량을 제어하였다. 전착 전위는 Co(OH)₂ 박막의 표면 형상과 전착되는 양에 중요한 요인으로 작용했다. 다양한 전착 전위에서 전착한 SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 전착두께(전착량은 각각 4.65 (2.1 mg), 16.36 (8.1 mg), 22.19 (12.4 mg) 및 33.96 μm (17.2 mg)이었고, 전착량이 증가할수록 전극의 방전용량 역시 높게 나타났다. SC1, SC2, SC3 및 SC4 전극의 초기 방전용량은 226, 370, 720, 1,008 mF cm⁻²으로, SC4 전극의 방전용량이 가장 높게 나타났다. 그러나 SC4 전극의 용량 유지율은 SC2 전극(94%)에 비해 낮은 86%로 나타났다. 이것은 전착 전위가 낮을수록 Co(OH)₂의 전착량의 증가되어 전극 표면의 기공을 감소를 야기시켜 전자의 전달 속도가 저하됨에 따라 용량유지율이 감소한 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2015M2B2A9030532).

References

- Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G., Wei, T., Zhang, Q., Zhang, R., Zhi, L. and Wei, F., "Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density," *Adv. Funct. Mater.*, **22**(12), 2632-2641(2012).
- Miller, J. R. and Burke, A. F., "Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications," *The Electrochem. Soc. Interface*, **17**(1), 53-57(2008).
- Simon, P. and Gogotsi, Y., "Materials for Electrochemical Capacitors," *Nat. Mater.*, **7**, 845-854(2008).
- Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P. L., Gogotsi, Y. and Simon, P., "Relation Between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor," *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(9), 2730-2731(2008).
- Venugopal, N. and Kim, W. S., "New α-Zn₂V₂O₇/Carbon Nanotube Nanocomposite for Supercapacitor," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(9), 1918-1923(2015).
- Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J. M. and Schalkwijk, W. V., "Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices," *Nat. Mater.*, **4**, 366-377(2005).
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., "A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors," *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797-828(2012).

8. Choi, B. G., Huh, Y. S. and Hong, W. H., "Electrochemical Characterization of Porous Graphene Film for Supercapacitor Electrode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 754-757(2012).
9. Shinde, N. M., Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Rana, T. R., Kim, J. H. and Lokhande, C. D., "Wet Chemical Synthesis of WO₃ Thin Films for Supercapacitor Application," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(5), 974-979(2015).
10. Gamby, J., Tabernaa, P. L., Simon, P., Fauvarquea, J. F. and Chesneau, M., "Studies and Characterisations of Various Activated Carbons Used for Carbon/carbon Supercapacitors," *J. Power Sources*, **101**(1), 109-116(2001).
11. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J., Pirkle, A., Wallace, R. M., Cychosz, K. A., Thommes, M., Su, D., Stach, E. A. and Ruoff, R. S., "Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene," *Science*, **24**, 1537-1541(2011).
12. Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K. and Béguin, F., "Supercapacitors Based on Conducting Polymers/nanotubes Composites," *J. Power Sources*, **153**(2), 413-418(2006).
13. Jeong, H. and Jeong, S. M., "Electrochemical Properties of Graphene-vanadium Oxide Composite Prepared by Electro-deposition for Electrochemical Capacitors," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(2), 131-136(2015).
14. Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G., Wei, T., Zhang, Q., Zhang, R., Zhi, L. and Wei, F., "Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on Ni(OH)₂/Graphene and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density," *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2632-2641(2012).
15. Nagarajan, N., Humadi, H. and Zhitomirsky, I., "Cathodic Electrodeposition of MnO_x Films for Electrochemical Supercapacitors," *Electrochim. Acta*, **51**(15), 3039-3045(2006).
16. Chen, Z., Augustyn, W., Wen, J., Zhang, Y., Shen, M., Dunn, B. and Lu Y., "High-Performance Supercapacitors Based on Intertwined CNT/V₂O₅ Nanowire Nanocomposites," *Adv. Mater.*, **23**(6), 791-795(2011).
17. Xia, X. H., Tu, J. P., Mai, Y. J., Wang, X. L., Gu, C. D. and Zhao, X. B., "Self-supported Hydrothermal Synthesized Hollow Co₃O₄ Nanowire Arrays with High Supercapacitor Capacitance," *J. Mater. Chem.*, **21**, 9319-9325(2011).
18. Jeong, M. G., Zhuo, K., Cherevko, S. and Chung C. H., "Formation of Nanoporous Nickel Oxides for Supercapacitors Prepared by Electrodeposition with Hydrogen Evolution Reaction and Electrochemical Dealloying," *Korea J. Chem. Eng.*, **29**(12), 1802-1805(2012).
19. Hu, C. C., Wang, C. W., Chang, K. H. and Chen, M. G., "Anodic Composite Deposition of RuO₂/reduced Graphene Oxide/carbon Nanotube for Advanced Supercapacitors," *Nanotech.*, **26**(27), 274004(2015).
20. Jayashree, R. S. and Kamath, P. V., "Electrochemical Synthesis of α -cobalt Hydroxide," *J. Mater. Chem.*, **9**(4), 961-963(1999).
21. Ramesh, T. N., Rajamathi, M. and Kamath, P. V., "Ammonia Induced Precipitation of Cobalt Hydroxide: Observation of Turbostratic Disorder," *Solid State Sci.*, **5**(5), 751-756(2003).
22. Wang, R., Yan, X., Lang, J., Zheng, Z. and Zhang, P., "A Hybrid Supercapacitor Based on Fower-like Co(OH)₂ and Urchin-like VN Electrode Materials," *J. Mater. Chem. A*, **2**, 12724-12732(2014).
23. Zhao, C., Wang, X., Wang, S., Wang, Y., Zhao, Y. and Zheng, W., "Synthesis of Co(OH)₂/graphene/Ni Foam Nano-electrodes with Excellent Pseudocapacitive Behavior and High Cycling Stability for Supercapacitors," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(16), 11846-11852(2012).
24. He, Y. S., Bai, D. W., Yang, X., Chen, J., Liao, X. Z. and Ma, Z. F., "A Co(OH)₂-graphene Nanosheets Composite as a High Performance Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries," *Electrochem. commun.*, **12**(4), 570-573(2010).
25. Luo, H. M., Zhang, F. B., Zhao, X., Zhang, D. Y., Sun, Y. X., and Yang, P., "Preparation and Properties of Coke Powder Activated Carbon/ α -Co(OH)₂ Composite Electrode Materials," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **24**(7), 2473-2478(2013).
26. Zhao, T., Jiang, H. and Ma, J., "Surfactant-assisted Electrochemical Deposition of α -cobalt Hydroxide for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **196**(2), 860-864(2011).
27. Gupta, V., Kusahara, T., Toyama, H., Gupta, S. and Miura, N., "Potentiostatically Deposited Nanostructured α -Co(OH)₂: A High Performance Electrode Material for Redox-capacitors," *Electrochem. Commun.*, **9**(9), 2315-2319(2007).
28. Chang, J. K., Wu, C. M. and Sun, I. W., "Nano-Architected Co(OH)₂ Electrodes Constructed Using an Aasily-Manipulated Electrochemical Protocol for High-Performance Energy Storage Applications," *J. Mater. Chem.*, **20**, 3729-3735(2010).
29. Peng, C., Jin, J. and Chen, G. Z., "A Comparative Study on Electrochemical co-Deposition and Capacitance of Composite Films of Conducting Polymers and Carbon Nanotubes," *Electrochim. Acta.*, **53**(2), 525-537(2007).
30. Cao, L., Xu, F., Liang, Y. Y. and Li, H., "Preparation of the Novel Nanocomposite Co(OH)₂/ultra-Stable Y Zeolite and Its Application as a Supercapacitor with High Energy Density," *Adv. Mater.*, **16**(20), 1853-1857(2004).
31. Kong, L. B., Lang, J. W., Liu, M., Luo, Y. C. and Kang, L., "Facile Approach to Prepare Loose-Packed Cobalt Hydroxide Nano-Flakes Materials for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **194**(2), 1194-1201(2009).
32. Tao, F., Shen, Y., Liang, Y. and Li, H., "Synthesis and Characterization of Co(OH)₂/TiO₂ Nanotube Composites as Supercapacitor Materials," *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 853-858(2007).