

에어로졸 공정에 의한 Multiwall carbon nanotube/Graphene 복합체 제조 및 슈퍼커패시터 특성평가

조 은 희^{1),2)} · 김 선 경¹⁾ · 장 한 권^{1),2)} · 이 총 민^{1),2)} · 박 수 련^{1),2)} · 최 지 혁¹⁾ · 장 희 동^{1),2),*}

¹⁾한국지질자원연구원 자원활용연구센터, ²⁾한국과학기술원대학원대학교 나노재료공학전공

(2016년 9월 30일 투고, 2016년 12월 21일 수정, 2016년 12월 25일 게재확정)

Synthesis of Multiwall Carbon Nanotube/Graphene Composite by Aerosol Process and Its Characterization for Supercapacitors

Eun Hee Jo^{1),2)}, Sun Kyung Kim¹⁾, Hankwon Chang^{1),2)}, Chong Min Lee¹⁾,
Su-Ryeon Park¹⁾, Ji-hyuk Choi²⁾, Hee Dong Jang^{1),2),*}

¹⁾*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,*

²⁾*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science & Technology*

Abstract

A multiwall carbon nanotube (MWCNT)/graphene (GR) composite was synthesized for an enhanced supercapacitor. Aerosol spray pyrolysis (ASP) was employed to synthesize the MWCNT/GR composites using a colloidal mixture of MWCNT and graphene oxide (GO). The effect of the weight ratio of the MWCNT/GO on the particle properties including the morphology and layered structure were investigated. The morphology of MWCNT/GR composites was generally the shape of a crumpled paper ball, and the average composite size was about 5 μ m. MWCNT were uniformly dispersed in GR sheets and the MWCNT not only increase the basal spacing but also bridge the defects for electron transfer between GR sheets. Thus, it was increasing electrolyte/electrode contact area and facilitating transportation of electrolyte ion and electron in the electrode. Electrochemical data demonstrate that the MWCNT/GR (weight ratio=0.1) composite possesses a specific capacitance of 192 F/g at 0.1 A/g and good rate capability (88% capacity retention at 4 A/g) using two-electrode testing system.

Keywords : Supercapacitor, MWCNT/Graphene, aerosol spray pyrolysis

* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-3612

E-mail : hdjang@kigam.re.kr

1. 서 론

고에너지 및 고출력 밀도를 가지는 에너지 저장 장치에 대한 요구가 증가함에 따라 차세대 친환경 에너지 저장소자 중 하나로 슈퍼커패시터가 주목을 받기 시작하였다. 이러한 슈퍼커패시터는 기존의 이차전지에 비해 높은 출력밀도와 충·방전 효율, 반영구적인 사이클 수명을 가지고 있으며 전류변화에 안정적인어서 폭발의 위험이 낮은 장점을 가진다. 따라서 안정적인 에너지공급을 필요로 하는 휴대전자기기나 보조배터리, 전기자동차의 순간가속 및 메모리백업을 위한 전원으로 활발히 이용되고 있다. 또한 슈퍼커패시터는 전극 활물질로서 탄소소재를 사용하여 환경친화적이면서도 안전성이 우수한 특성을 가진 차세대 에너지 백업 및 저장장치라 할 수 있다(Miller et al. 2008; Frackowiak et al. 2001).

슈퍼커패시터의 전기화학적 성능은 전극물질에 의해 결정될 수 있는데, 높은 전기전도도, 넓은 비표면적, 고온 안정성, 균일한 기공구조, 낮은 가격 등의 요구조건을 충족시켜야 한다. 주로 활성탄(Activated carbon; AC) (Zhu et al. 2011), 탄소나노튜브(Carbon nanotubes; MWCNTs) (Frackowiak et al. 2002), 그래핀(Graphene; GR) (Xu et al. 2011; Zhang et al. 2010)을 포함한 탄소계 소재가 슈퍼커패시터의 전극재료로 널리 이용되고 있다. 그 중 활성탄이 넓은 비표면적과 저렴한 비용으로 인하여 슈퍼커패시터용 소재로 많이 이용되고 있다. 하지만 활성탄전극은 다량의 마이크로/매크로 공극을 가지고 있음에도 전극표면으로 전해질 흡착 성능이 낮아 비축전용량이 낮은 문제점을 나타낸다(Kim et al. 2012). 따라서 넓은 비표면적(이론치 2,600 m²/g), 빠른 전자 이동도 및 우수한 기계적 특성을 가지는 그래핀이 에너지 저장 장치를 위한 소재로 주목받고 있다(Allen et al. 2010; Shao et al. 2015). 이러한 그래핀은 슈퍼커패시터 외에도 태양전지 및 전기화학 센서 등의 분야에서 유망하게 사용되고 있다(Jo et al. 2013; Kim et al. 2014).

최근, 전해질과 전극물질 표면간 접근성을 향상시키기 위하여 기공을 가진 그래핀 전극을 제조한 연구들이 보고되었다(Luo et al. 2013; Zhang et al. 2013). 하지만, 이러한 전극들은 광범위한 기공과 그래핀 시트의 무분별한 적층으로 인하여 기존 활성

탄 전극보다 부피당 축전용량이 낮은 것으로 나타났다. 이에 슈퍼커패시터의 부피당 축전용량을 향상시키기 위한 접근 방법으로, 탄소나노튜브와 활성탄과 같은 탄소계 소재를 포함한 그래핀 복합체 제조에 대한 연구가 진행되었다(Huang et al. 2014; Lu et al. 2011). 하지만, 2 차원 구조의 그래핀 시트 사이의 재적층과 응집 현상이 계속해서 발생됨에 따라 복합체 전극으로의 전해질 침투가 어려운 문제점을 유발하였다. 또한 탄소나노튜브 사이의 반데르발스 인력으로 인하여 탄소나노튜브 간의 군집현상이 발생하여 전류밀도 증가에 따른 비축전용량이 감소하는 경향을 보였다. 따라서 2 차원 그래핀과 탄소나노튜브를 적용하였을 때 발생하는 재적층과 응집 문제를 해결하여, 높은 전류밀도에서의 비축전용량 유지와 이에 따른 출력밀도를 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Graphene oxide(GO)와 Multiwall Carbon nanotube(MWCNT)가 혼합된 콜로이드 용액으로부터 에어로졸 자기조립 공정(Aerosol spray pyrolysis; ASP)을 이용하여 3차원 구조의 MWCNT/GR 복합체를 제조하고, 이를 전기이중층 커패시터의 작업전극으로 적용하였다. 이때 MWCNT와 GR 복합체는 상호보완적 결합으로 인하여 그래핀의 재적층과 MWCNT의 응집을 억제하였다. 특히, GR 표면과 가장자리에 증착된 MWCNT는 GR 시트간의 가교역할로 인한 전기전도도 향상과 면간격 증대로 인한 전해질 접근성을 촉진 시킬 것으로 기대되었다. SEM, TEM, XRD, Raman 분석을 통하여 GO와 MWCNT의 혼합비에 따른 MWCNT/GR 복합체의 물성(형상, 면간격, 결합)을 조사하였다. 또한 제조된 복합체는 전기화학측정장비를 이용하여 전기이중층 커패시터 성능평가를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 MWCNT/GR 복합체 제조

그래핀 제조를 위한 원료로 사용된 Graphene Oxide(GO)는 흑연으로부터 Modified Hummer's 방법(Hummers and Offeman 1958; Cote et al. 2009)에 따라 제조한 후 증류수에 분산시켜 준비하였다. 또한 Multi-walled carbon nanotube (MWCNT; 95% purity,

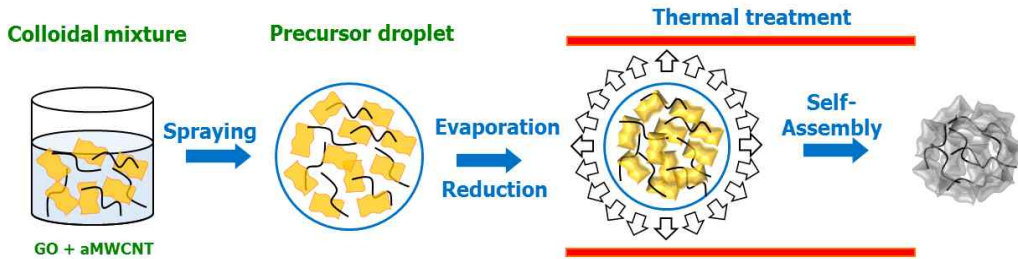


Fig. 1. Schematic illustration of the formation of MWCNT/GR composite from colloidal mixture of MWCNT and GO via aerosol spray pyrolysis.

NANOLAB)는 물에 대한 분산성을 향상시키기 위해 산 처리를 수행하였다. 1 g의 MWCNT를 150 mL의 H₂SO₄ (99.5%)와 50 mL의 HNO₃ 혼합용액에 분산시킨 후 70 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 이후 5%의 HCl 용액으로 필터링 세척하고 공기 중에 건조하였다(Byon et al. 2011). 산처리한 MWCNT는 GO와 무게 비(weight ratio) 0.01~ 0.5로 혼합하여 출발용액으로 제조하였다. 이때 GO용액의 농도는 0.25 wt%로 고정하였다. MWCNT/GO 복합체를 제조하기 위하여 이류체 노즐이 장착된 에어로졸 반응기를 이용하였으며, 반응의 모식도를 Fig. 1.에 나타내었다. 이 에어로졸 반응기는 MWCNT/GO 합성용 출발용액의 주입을 위한 이류체 노즐, 열처리 반응기, 사이클론, 필터로 구성되어 있다. MWCNT와 GO 혼합용액은 이류체 노즐을 통하여 분사되어 액적을 형성하고, 생성된 액적이 반응기로 주입되어 액적의 용매가 증발하게 된다. 제조된 시료는 사이클론을 통하여 필터에 포집하게 되며, 최종적으로 3차원의 구겨진 형상으로 제조된 MWCNT/GO 복합체로 제조된다. 이때 사용된 이류체 노즐의 직경은 1.4 mm이며, 반응기 온도는 200°C, 이송가스는 Ar으로 8 L/min의 유량으로 주입되었다. 이 에어로졸 공정으로 제조된 MWCNT/GO 복합체는 GO의 환원을 위하여, Muffle furnace(250°C, Ar 1 L/min)에서 2시간 동안 열처리 한 후 최종적으로 MWCNT/GR 복합체를 제조하였다.

2.2 전기 이중층 커패시터 제작

전기이중층 커패시터로서의 특성을 측정하기 위하여 활물질전극을 미리 제조된 MWCNT/GR 복합체와 Polyvinylidene difluoride(PVDF) 바인더를 이용

하여 제조하였다. 복합체와 PVDF는 무게비율 9:1로 하여 n-methyl-2-pyrrolidone(NMP)용매와 함께 Mixer를 이용하여 20 분 동안 충분히 교반시켰다. 교반이 완료된 전극활물질은 집전체인 Carbon paper(P50) 위에 100 μm의 두께로 코팅하였다. 코팅된 전극은 80 °C에서 2 시간 동안 건조하여 ~ 2 cm²의 면적으로 천공하였으며, 단위전극당 무게는 약 5 mg으로 측정되었다. 분리막(separator)으로는 Filter paper(Waterman, GF/C)를 지름 14 mm로 잘라서 사용하였으며, 전해질로는 5 M의 KOH가 사용되었다. 제조된 작업전극의 조립을 위해 2전극인 HS FLAT CELL(HOHSEN Corp., Japan) 이용하여 조립하였다.

2.3 분석

MWCNT/GR 복합체의 형상과 복합체 내 MWCNT의 존재여부를 관찰하기 위해 Field emission scanning electron microscope(FE-SEM; Sirion, FEI)와 Transmission Electron Microscopy(TEM; JEM-ARM200F, JEOL)을 이용하였으며, X-ray diffractometry(XRD; SmartLab, Rigaku Co.)를 이용하여 복합체의 결정상과 면간격을 확인하였다. Raman spectra(Lambda Ray, LSI Dimension P1) 분석을 통하여 그래핀의 결함 정도를 조사하였다. MWCNT/GR 복합체로 제조된 셀의 전기화학적 측정은 Potentiostat(VSP, Bio-logics) 전기화학 측정 장비에서 진행되었다. 전착 전위에 따른 용량과 전기화학적 안정성을 조사하기 위해 충·방전시험(charge-discharge test)과 순환전압전류(cyclic voltammetry test)를 측정하였으며, 임피던스 시험(Impedance spectroscopy test)을 통하여 전극과 전해질과의 계면저항을 조사하였다.

3. 결과 및 토론

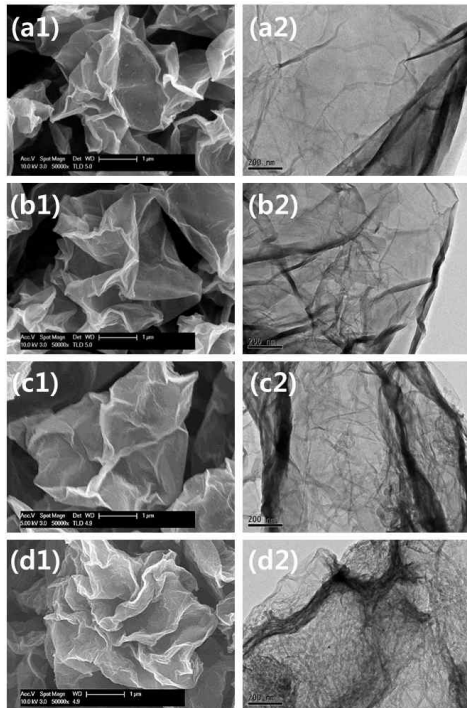


Fig. 2. FE-SEM and TEM images of the MWCNT/GR composites prepared at different MWCNT/GO ratio of (a1, a2) 0.01, (b1, b2) 0.05, (c1, c2) 0.1, (d1, d2) 0.5 (@ GO: 0.25 wt%).

에어로졸 공정에 의해 제조한 MWCNT/GR 복합체의 FE-SEM과 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. FE-SEM 결과, 제조한 분말은 3차원 형상의 종이 구조(crumpled) 형태로 관찰되었으며, 직경이 약 $\sim 5 \mu\text{m}$ 로 나타났다. MWCNT/GO 무게 비(weight ratio)에 따른 복합체의 형상 변화는 나타나지 않았으며, 그래핀 시트 사이에 MWCNT가 존재할 것으로 판단되었다. 따라서 복합체 내 MWCNT 존재 여부를 TEM 관찰로부터 확인할 수 있었다. TEM 관찰 결과, 구겨진 그래핀 시트 내에 MWCNT가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, MWCNT/GO 무게비가 증가할수록 그래핀 시트에 존재하는 MWCNT 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 무게비가 0.01 - 0.1 인 MWCNT/GR 복합체는 그래핀 시트 사이에 MWCNT가 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 무게비가 0.5인 MWCNT/GR 복합체의 경우,

그래핀 시트 내에 존재하는 MWCNT 량이 많아 응집하여 뭉쳐진 (bundles) MWCNT가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

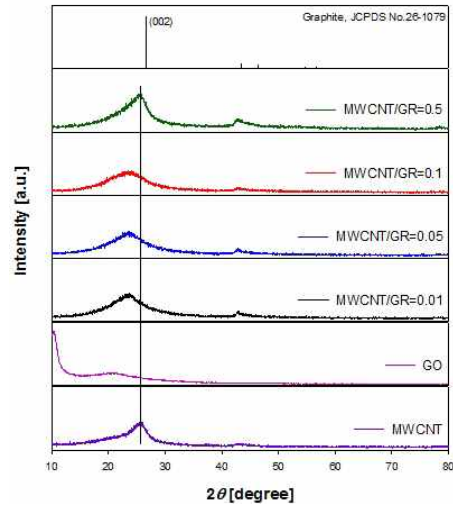


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the MWCNT, GO, and MWCNT/GR composites prepared at different MWCNT/GO ratio of 0.01, 0.05, 0.1, and 0.5 (@ GO: 0.25 wt%).

Fig. 3은 제조된 MWCNT/GR 복합체의 XRD 분석 결과를 보여준다. 제조한 MWCNT/GR 복합체의 XRD 피크(peak)는 약 23.5° 와 42.9° 부근에서 넓게 나타나고 있다. 이는 10° 에 존재하는 GO 피크가 환원되어 GR 피크로 이동하였기 때문이다. 또한 환원된 MWCNT/GR 복합체의 XRD 피크는 Graphite의 피크보다 왼쪽으로 Shift된 형태인데, 이는 그래핀 내에 잔류하는 다양한 산소 작용기와 MWCNT 도입으로 인하여 복합체의 면간격(interlayer spacing)이 증대되었기 때문이라 판단된다(Lu et al. 2011). Bragg's law 식 (1)에 의한 면간격 계산결과, 무게 비 0.01, 0.05, 0.1, 0.5인 MWCNT/GR 복합체시료는 각각 0.37, 0.37, 0.36, 0.34 nm로 모든 시료에서 Graphite의 면간격 0.33 보다 증가한 것을 확인하였다. 한편, 복합체 무게비가 0.5인 시료의 경우 다른 MWCNT/GR 복합체보다 면간격이 감소한 것을 볼 수 있는데, 이는 MWCNT 주입량 증가로 인하여 MWCNT 간의 응집이 복합체의 면간격을 감소시킨 것으로 판단된다.

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

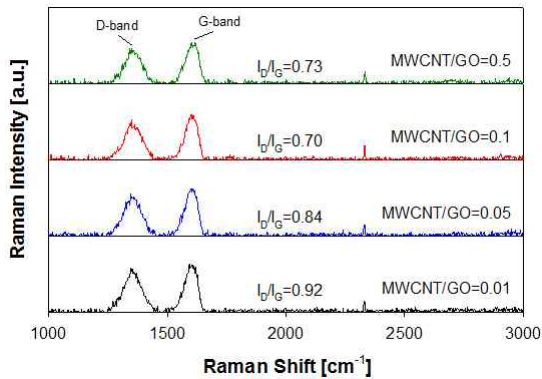


Fig. 4. Raman spectra of the MWCNT/GR composites prepared at different MWCNT/GO ratio of 0.01, 0.05, 0.1, and 0.5 (@ GO: 0.25 wt%).

제조된 MWCNT/GR 복합체의 Raman 분석결과로부터, 그래핀을 나타내는 D와 G 피크가 각각 1350, 1600 cm^{-1} 에서 관찰되는 것을 확인하였다(Fig. 4.). 여기서 G 피크는 흑연의 탄소를 나타내는 피크이고, D 피크는 그래핀 sp^2 구조의 결손(defect)과 치환 또는 무질서도(disorder)를 나타내는 피크이다. 따라서 D 피크와 G 피크의 강도 비로부터 그래핀의 결함정도를 확인할 수 있다. 제조된 시료의 경우 MWCNT/GO 무게비가 증가함에 따라 D/G band 비가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 그래핀 시트보다 상대적으로 결함정도가 낮은 MWCNT의 도입으로 인하여 복합체의 결함정도가 줄어든 것으로 판단된다.

Fig. 5a.는 MWCNT/GR 복합체로부터 제조된 전기 이중층 커패시터의 성능을 평가하기 위한 순환전압

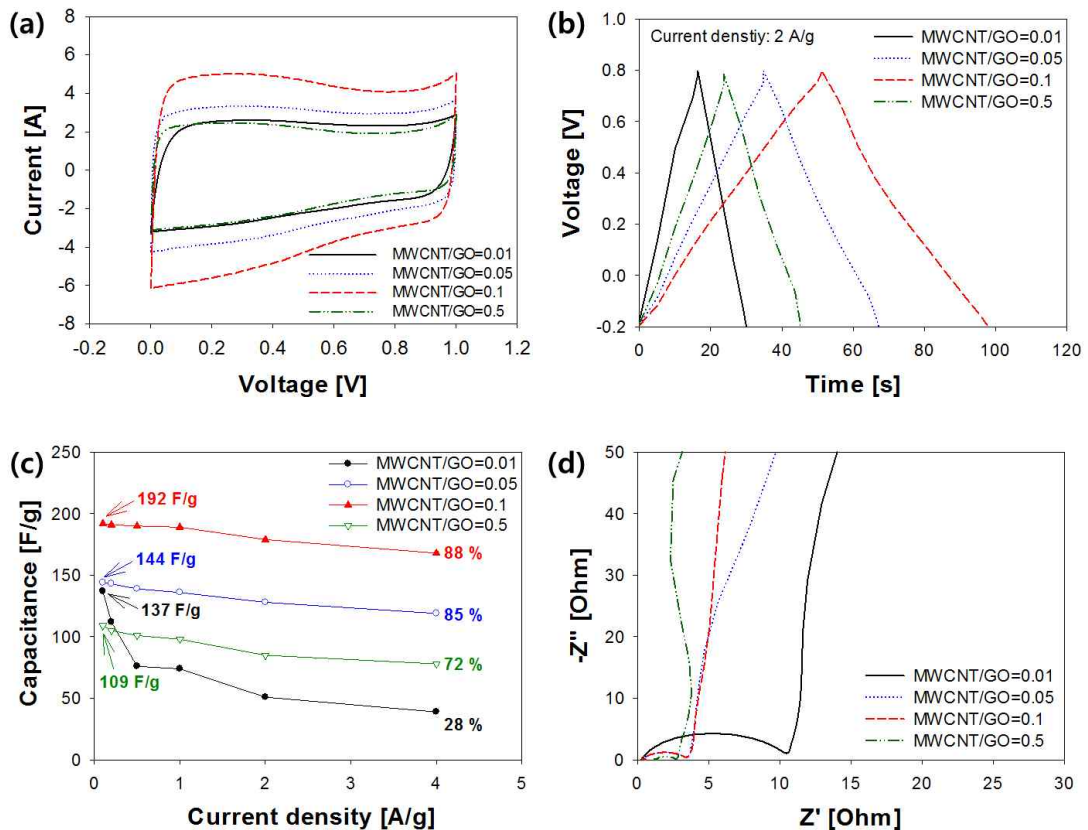


Fig. 5. Electrochemical properties of electrodes prepared with different MWCNT/GR composites. (a) CV curves recorded at a scan rate of 10 mV/s, (b) galvanostatic charge/discharge curves at a current density of 2 A/g, (c) specific capacitance variation at different current density, (d) Nyquist plots of these electrodes.

전류시험 결과를 나타내고 있다. 일반적으로 KOH 수용액을 전해액으로 사용하는 전기이중층 커패시터는 표면이온의 흡착에 의한 전기이중층 효과가 직사각형에 가까운 그래프 개형으로 나타나며, 직사각형 면적이 증가할수록 비축전용량이 증가하게 된다. 따라서 제조된 MWCNT/GR 복합체의 순환전류 전압 시험결과, 모든 전극에서 이상적인 전기이중층 커패시터 거동을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 MWCNT/GO 복합체 비가 0.01에서 0.1로 증가할수록 순환전류전압곡선의 면적이 증가하였으나, 0.5에서는 면적이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 그래핀에 도입된 MWCNT 주입량이 증가가 높은 전기전도도와 그래핀의 면간격 증대를 유도함에 따라 전해질 이온이 큰 저항을 느끼지 못하고 전극물질 계면에 잘 배열되었기 때문이라 생각된다. 한편, MWCNT/GO 복합체 비가 0.5인 경우 MWCNT 간의 뭉침이 그래핀의 면간격을 급격히 감소시켜 전해질의 이온전달 속도를 늦춘 것으로 판단된다.

Fig. 5 b, c는 충·방전 시험 결과와 이로부터 계산된 비축전용량을 스캔속도의 함수로서 나타내고 있다. 충·방전 시험결과, 모든 전극은 가역성을 의미하는 대칭되는 충방전 곡선을 나타내었고, 이때 비축전용량은 식 (2)에 의해 구할 수 있다.

$$C_p = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

여기서 I는 방전 전류, Δt 는 방전시간, m은 활물질의 질량, ΔV 는 측정 전압 범위를 의미한다. MWCNT/GR 복합체 전극의 비축전용량은 전류밀도 0.1 A/g에서 각각 137, 144, 192, 109 F/g으로 나타났으며, 무게 비가 0.01에서 0.1로 증가함에 따라 비축전용량이 증가하는 경향을 보였으나 0.5 일 때는 비축전용량이 오히려 감소하였다. MWCNT/GR 복합체의 무게비가 0.1인 시료의 경우 높은 비축전용량을 나타냄과 동시에 스캔속도가 증가함에 따른 비축전용량 또한 높게 유지되었다. 이로부터 MWCNT와 GO 혼합비의 최적 조건이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이것은 앞의 CV 결과에서도 언급하였듯이 MWCNT의 도입으로 인한 면간격 증가가 전극 내부까지 전해질 이온의 침투를 향상시키고 전기전도도를 향상시켜 높은 스캔 속도에서도 비축전용량을 유지할 수 있었던 것으로 판단된다. 한편, 무게 비가

0.5인 경우 전류밀도 증가에 따른 비축전용량의 감소는 크지 않지만, 모든 전류밀도에서 비축전용량이 다소 낮은 것을 알 수 있다. 이는 그래핀에 비해 낮은 비축전용량을 나타내는 MWCNT의 과량 도입과 TEM에서 관찰된 MWCNT의 응집현상으로 인한 전해질 계면저항증가가 복합체의 비축전용량을 낮춘 것으로 판단된다.

한편 전극과 전해질과의 계면저항을 조사하기 위해 실시한 임피던스 시험결과, MWCNT/GO 비가 증가함에 따라 벌크저항(bulk resistance, Fig. 5d의 Z'축의 절편값에 해당)은 MWCNT/GR 비 0.5를 제외하고 거의 유사하게 나타나지만, 계면저항(interfacial resistance, Fig. 5d의 Nyquist plot에서 반원의 직경에 대응)은 MWCNT 주입량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 MWCNT의 빠른 전기전도도로 인한 저항 감소를 나타냄은 물론 그래핀과의 면간격 증대로 인한 전해질과 접촉면적을 증가시켜 이온전도에 따른 계면저항을 크게 감소시키기 때문이라 할 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 슈퍼커패시터의 고출력 안정성을 향상시키기 위해, 에어로졸 공정을 이용하여 MWCNT/GR 복합체를 제조하였다. MWCNT/GR 복합체는 대체로 평균 입자크기가 5 μm 의 크기를 갖는 구형의 3차원 형상으로 제조되었으며, MWCNT가 그래핀 시트 사이에 분산되어 있었다. MWCNT/GR 복합체로 제조한 전기이중층 커패시터로서의 성능을 조사한 결과, MWCNT/GO 비가 0.1 일 때 192 F/g으로 가장 높은 비축전용량을 나타내었다. 또한 이 복합체 전극은 높은 전류밀도에서도 비축전용량이 유지되는 것을 알 수 있었다. 이에, 그래핀에 MWCNT의 도입은 전기전도도, 이온전도도, 그래핀 면간격 증대 등의 특성이 향상시킬 수 있는 것으로 판단되었다. 특히 높은 전류밀도에서도 비축전용량이 잘 유지되는 것은 MWCNT가 그래핀 내에서 물리적 가교점을 추가적으로 형성시킴과 더불어 3차원으로 제조된 MWCNT/GR 복합체 내 기공이 전극과 전해질 간의 계면저항을 감소시켰기 때문이라 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 주요연구사업인 [흑연을 이용한 그래핀계 에너지저장소재 제조 실증화 기술개발]에 관한 일련의 연구로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

Reference

- Allen, M. J., Tung, V. C., and Kaner, R. B. (2010). Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 110, 132-145.
- Byon, H. R., Lee, S. W., Chen, S., Hammond, P. T., and Shao-Horn, Y. (2011). Thin films of carbon nanotubes and chemically reduced graphenes for electrochemical micro-capacitors, *Carbon*, 49, 457-467.
- Cote, L. J., Silva, R. C., and Huang, J. (2009). Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 11027-11032.
- Frackowiak, E., and Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E., and Beguin, F. (2002). Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons, *Carbon*, 40, 1775-1787.
- Huang, N., Kirk, D. W., Thorpe, S. J., Liang, C., Xu, L., Li, W., Zhang, S., and Sun, M. (2014). Effect of carbon nanotube loadings on supercapacitor characteristics, *International Journal of Energy Research*, 39, 336-343.
- Hummers, W. S., and Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339.
- Jo, E. H., Kim, S. K., Jang, H. D., Chang, H., Roh, K. M., and Kim, T. O. (2013). Preparation of graphene-TiO₂ composite by aerosol process and its characterization for dye-sensitized solar cell, *Particle and Aerosol Research*, 9, 51-57.
- Kim, J., Kwon, Y., Lee, J. K., and Choi, H. S. (2012). Influence of Oxygen-/Nitrogen-containing Functional Groups on the Performance of Electrical Double-Layer Capacitor, *Korean Chemical Engineering Research*, 50, 1043-1048.
- Kim, S. K., Jang, H. D., Chang, H., and Choi, J. W. (2014). Preparation of Graphene-Palladium Composite by Aerosol Process and Its Characterization for Glucose Biosensor, *Particle and Aerosol Research*, 10, 53-59.
- Lu, X., Dou, H., Gao, B., Yuan, C., Yang, S., Hao, L., Shen, L., and Zhang, X. (2011). A flexible graphene/multiwalled carbon nanotube film as a high performance electrode material for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 56, 5115-5121.
- Luo, J., Jang, H. D., and Huang, J. (2013). Effect of Sheet Morphology on the Scalability of Graphene-Based Ultracapacitors, *ACS Nano*, 7, 1464-1471.
- Miller, J. R. and Simon, P. (2008). Electrochemical Capacitors for Energy Management, *Science*, 321, 651-652.
- Shao, Y., El-Kady, M. F., Wang, L. J., Zhang, Q., Li, Y., Wang, H., Mousavi, M. F., and Kaner, R. B. (2015). Graphene-based materials for flexible supercapacitors, *Chemical Society Reviews*, 44, 3639-3665.
- Xu, B., Yue, S., Sui, Z., Zhang, X., Hou, S., Cao, G., and Yang, Y. (2011). What is the choice for supercapacitors: graphene or graphene oxide?, *Energy & Environmental Science*, 4, 2826-2830.
- Zhang, L. L., Zhou, R., and Zhao, X. S. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983-5992.
- Zhang, L., Zhang, F., Yang, X., Long, G., Wu, Y., Zhang, T., Leng, K., Huang, Y., Ma, Y., Yu, A., and Chen, Y. (2013). Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, *Scientific Reports*, 3, 1408.
- 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. (2011). Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 332, 1537-1541.