



AAO (Anodized Aluminium Oxide) template 제조 및 이를 이용해 제조한 탄소 및 산화 금속 나노 섬유 물질에 관한 연구

김 청, 박수길*

충북대학교 공업화학과

The Study of Manufacturing the AAO Template and Fabrication of Carbon and Metal Oxide Nanofibers using AAO Template

Cheong Kim, Soo-Gil Park*

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chungdae-ro 1,
Seowon-gu Cheongju 28644, Korea

(Received August 17, 2016 ; revised August 30, 2016 ; accepted August 30, 2016)

Abstract

In this study, we manufactured the anodized alumina oxide (AAO) template and fabricated the carbon nanofibers and manganese oxide nanofibers using AAO template for application to electrochemical capacitor. Pore diameters of the AAO template were increased from 50 to 90 nm by increasing the acid treatment time after two-step anodizing process. Furthermore nanofibers, which is fabricated by AAO template, showed uniform diameter and micro structure. It is suggested that the surface area is larger than commercial electrode material and it is enhancing the energy density by increasing the specific capacitance.

Keywords : AAO template, Carbon nanofibers, Manganese oxide nanofibers, Electrochemical capacitor

1. 서 론

최근, 친환경적인 대체에너지에 대한 관심이 증가함에 따라 리튬이차전지, 전기이중층 커패시터(EDLC, electric double-layer capacitor)와 같은 대용량 에너지 저장장치의 응용에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 대체 에너지 응용 중에서도 전기화학 커패시터의 한 종류인 전기이중층의 원리를 이용한 전기이중층 커패시터는 빠른 충·방전 속도, 높은 출력 밀도, 긴 수명 특성 등의 장점을 가지고 있어 이에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있는 추세이다[4-6]. 하지만, 전기화학 커패

시터는 낮은 에너지 밀도를 가지고 있다는 단점을 가지고 있어 이를 보완하기 위해 유기 전해질의 개발을 통한 작동 전압 범위 향상[7, 8] 및 전극 물질의 비표면적 증가를 통한 비정전용량 증가[9-11] 등에 관한 연구가 이루어지고 있다. 선행 연구자들은 전기화학 커패시터의 커패시턴스 즉, 용량 값과 구동 전압을 향상 시키는 것은 전극물질의 에너지 밀도를 향상시키는 효과적인 방법이라고 발표하고 있다[1, 3, 5-9]. 활성 탄소를 전극으로 사용하는 EDLC에서 활성탄소 전극재료는 비정전용량의 비표면적에 비례하기 때문에 다공성을 부여하여 에너지밀도의 향상을 모색하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[12,13]. 또한 최근에는 금속 산화물을 활성탄소와 블렌딩 또는 음극으로 사용하여 전압 범위를 향상시켜 에너지 밀도의 향상을 타겟으로 하는 연구도 진행되고 있다[14-16].

*Corresponding Author : Soo-Gil Park
Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Tel : +82-43-261-2492 ; Fax : +82-43-273-8221
E-mail : cjdd190@naver.com

본 연구에서는 양극 산화법을 이용하여 anodized alumina oxide (AAO) template를 제조하고, 이를 이용하여 나노 섬유 형태의 탄소 나노 섬유 및 금속 산화 나노 섬유를 제조하였다. 전기화학 커패시터의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 일차적으로 탄소 나노 섬유의 제조를 통해 활성 탄소의 비표면적을 높여 비정전용량의 향상을 모색하였으며, 2차적으로는 금속 산화물 나노 섬유를 제조한 뒤, 활성 탄소와 블렌딩 하여 작동 전압 범위를 증가시켜 에너지 밀도를 높일 수 있는 방안을 모색하였다. 본 연구에서 진행한 양극 산화법이란 금속으로 이루어진 전극과 전해액과의 계면에서 전기 화학 반응을 일으켜 산화 막을 생성시키는 공정이다[13]. 이를 이용하여 나노 섬유를 제조할 경우 전기를 사용하는 전기방사법에 비해 습도의 영향을 상대적으로 덜 받으며, 10~30 kV를 사용하여 만드는 전기방사에 비해 20~200 V 사이의 적은 전압으로도 쉽게 나노 섬유의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

2. 실험방법

2.1. AAO template의 제조

0.2 mm의 두께를 가지는 고순도 알루미늄(99.99% samhwa co.)을 양극 산화용 전극으로 사용했다. 양극과 음극 동일하게 Al Foil을 이용했으며, 양극은 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 의 면적을 가지는 Al foil을 음극은 양극의 10배의 면적을 가지는 Al foil을 이용하여 양극 산화법을 실시하였다. 전해액으로는 0.3 mol의 옥살산(99.5%, samchun pure chemical)을 사용했다. 1차 양극산화는 40 V에서 50분간 온도를 20°C 로 유지하며 진행했다. 1차 양극산화를 진행하는 동안의 전류 값은 약 1.2 A에서 1.4 A 사이로 일정하게 나타났다. 양극산화를 종료한 이후, 불균일하게 형성된 Al_2O_3 기둥을 제거하기 위해 2 mol의 인산(85.5%, samchun pure chemical) 수용액에 30분간 처리하였다. 2차 양극산화는 40 V에서 1시간 30분간 온도를 20°C 로 유지하며 진행했다. 2차 양극산화를 진행하는 동안의 전류 값은 약 1.4 A에서 1.7 A 사이로 일정하게 나타났다. 2차 양극산화 이후, 기공의 사이즈를 조절하기 위해서 0.7 mol의 인산 수용액에 넣어 135분에서 215분까지 시간을 조절하여 AAO template를 제작했다. 제작된 AAO template의 표면 및 파단면을 확인하기 위해 전기방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeis)을 이용하여 표면 및 파단면을 관찰하였다.

2.2. AAO template를 이용한 나노 섬유의 제조

그림 1은 AAO template를 이용하여 나노 섬유를 제조하는 방법을 모식도로 나타낸 것이다. 양극산화 과정을 통해 제조한 AAO template 표면에 나노 섬유의 구성이 될 물질의 원료 물질을 도포, 열처리를 통한 원료 물질 melting 및 나노 섬유 형성, AAO template 제거 및 필터를 통한 나노 섬유 수득의 3단계 과정을 거쳐 실험을 진행하였다. 탄소 나노 섬유와 망간 산화물 나노 섬유의 자세한 제조 방법은 아래 항목에 나타내었다.

2.2.1. 탄소 나노 섬유의 제조

2.2에서 설명한 방법으로 탄소 나노 섬유를 제조하였으며, 탄소 나노 섬유 형성을 위해 Polyvinylpyrrolidone (PVP, sigma-aldrich, 99.5%)를 사용하였다. AAO template에 원료를 도포하는 과정에서 원료는 파우더 형태로 사용하였다. 표면에 도포된 원료 파우더가 melting 되어 기공 안으로 녹아 들어갈 수 있는 온도를 고려하여 열처리를 진행하였으며, 열처리 과정은 2 step으로 진행하였다. 1 step에서는 상온에서 시작하여 300°C 까지 승온 시킨 뒤 1시간 유지하고, 2 step에서는 300°C 에서 600°C 까지 승온 시킨 뒤 1시간 30분을 유지했으며, 이후 자연 냉각을 진행했다. 두 step 모두 질소 분위기 하에서 승온 속도는 분당 2°C 로 진행하였다. 이후 1 M의 NaOH 수용액을 이용하여 AAO template를 제거하고, 아스피레이터를 이용한 감압 필터를 통

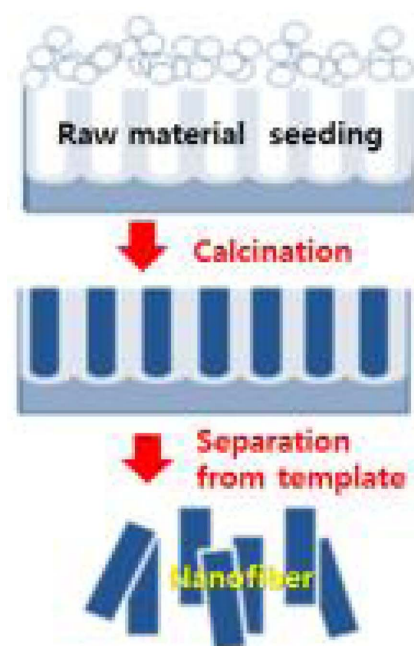


Fig. 1. Schematic synthesis process of nanofibers by AAO template.

해 탄소 나노 섬유를 걸러낸 후, 80°C의 오븐에서 24시간 건조하여 나노 섬유를 얻었다. 제조한 탄소 나노 섬유의 형성 모습을 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeis)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

2.2.2. 망간 산화물 나노 섬유의 제조

2.2에서 설명한 방법으로 나노 섬유를 제조하였으며, 망간 산화물 나노 섬유 형성을 위해 manganese oxide (MnO₂, sigma-aldrich, 99%)를 이용하였다. AAO template에 원료를 도포하는 과정에서 원료는 파우더 형태로 사용하였다. 표면에 도포된 원료 파우더가 melting 되어 기공 안으로 녹아 들어갈 수 있는 온도를 고려하여 열처리를 진행하였으며, 열처리 과정은 2 step으로 진행하였다. 1 step에서는 상온에서 시작하여 600°C까지 승온 시킨 뒤 1시간 유지하고, 2 step에서는 600°C에서 700°C까지 승온 시킨 뒤 1시간 30분을 유지했으며, 이후 자연 냉각을 진행했다. 두 step 모두 공기 분위기 하에서 승온 속도는 분당 2°C로 진행하였다. 이후 1M의 NaOH 수용액을 이용하여 AAO template를 제거하고, 아스피레이터를 이용한 감압 필터를 통해 망간 산화물 나노 섬유를 걸러낸 후, 80°C의 오븐에서 24시간 건조하여 나노 섬유를 얻었다. 제조한 망간 산화물 나노 섬유의 형성 모습을 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, LEO-1530, Carl Zeis)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극 산화법을 이용한 AAO template의 제조

그림 2은 본 연구에서 진행된 양극 산화법을 이용한 AAO template 제조를 모식도로 설명한 것이다. AAO template를 제조하기 위한 양극 산화 반응은 4단계로 진행이 된다고 알려져 있다. [13] 양극 산화 반응의 진행 단계는 (1) 전해액과 맞닿는 Al foil 표면에 Al₂O₃의 형성 (2) 1차 산화 공정을 통한 불규칙한 구조의 AAO template 형성 (3) 불규칙한 구조의 산화막 제거 후, 균일한 기공 형성 (4) 2차 산화 공정 및 산 처리를 통한 기공의 길이 성장 및 기공의 직경 성장 순으로 진행된다. 양극 산화 과정에서 4번째의 2차 산화 공정을 통해 기공의 길이와 직경의 성장 정도를 조절할 수 있는데, 본 실험에서는 2차 양극 산화 공정에서의 산 처리 시간에 따른 기공의 직경이 변화하는 것을 관찰하였다.

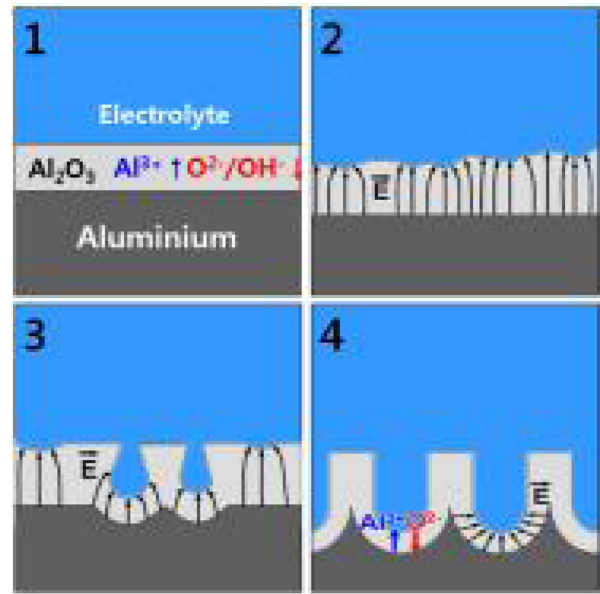


Fig. 2. Schematic diagram of four-step anodizing method for fabrication of AAO template.

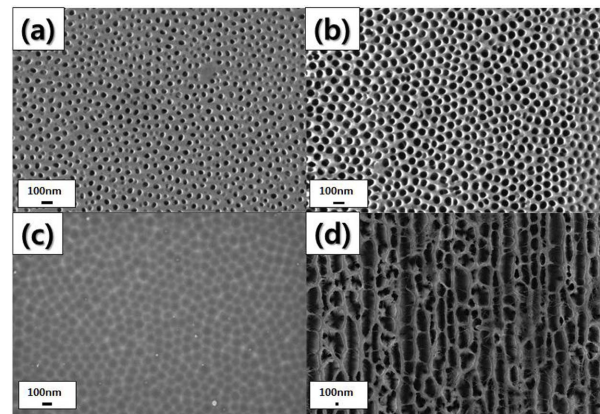


Fig. 3. Surface of AAO template after two-step anodizing process; (a) 135 min, (b) 165 min, (c) 195 min and (d) 215 min.

그림 3은 2차 양극 산화 공정 후 산 처리 시간에 따른 AAO template의 변화를 FE-SEM을 통해 관찰한 것을 나타낸 것이다. 모든 과정은 동일하게 진행하였으며, 2차 양극 산화 공정 이후 산 처리 시간을 변수를 두어 실험을 진행하였다. 각 AAO template의 2차 양극 산화 공정 이후 산 처리 시간은 (a) 135분 (b) 165분 (c) 195분 (d) 215분으로 진행되었다. 각각의 기공의 직경을 FE-SEM으로 가로 방향으로 측정된 결과, 결과 약 53 nm, 75 nm, 90 nm, 500 nm를 나타내었다. 위의 결과를 통해 산 처리 시간이 증가함에 따라 기공의 직경이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 특히, 195분 동안 산 처리를 한 경우 육각 구조 형태의 기공을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 산 처리 시간이 증가함에 따라 육각 구조 형태로 기공이 형성되는 이유는 기

공이 성장하면서 표면적을 증가시키기 위한 방향으로 성장이 진행되는데, 동일 면적 내에서 표면적이 가장 넓은 형태는 일정하게 배열된 육각 구조이기 때문이라고 선행 연구 결과들에 의해서 알려져 있다. [17, 18] 하지만 215분의 산 처리를 거치는 경우에는 기공의 모양이 불규칙하며 불순물이 엉겨 붙는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 표면적이 최대치로 증가한 이후 더 이상 증가할 수 없어 각각의 기공들이 합쳐지면서 나타난 형상이라고 판단된다. 또한 세척 이후 Al foil의 강도가 급격히 줄어들어 부스러지는 현상을 나타내어, 나노 섬유를 제조하기 위한 기판으로 사용하기에 어려움이 있는 것으로 판단되었다. 따라서 이후 나노 섬유를 제조하는 연구에 있어서 2차 양극 산화 공정 이후 산 처리 시간이 215분인 경우를 제외하고 나노 섬유를 제조하는 실험을 진행하였다.

3.2. AAO template를 이용한 carbon nanofibers의 제조

그림 4는 2차 양극 산화 과정 이후 산 처리 시간을 135분으로 제조한 AAO template와 이를 이용해 얻은 탄소 나노 섬유를 나타낸 것이다. 앞서 확인했던 template의 표면 외에 파단면 관찰을 통해 기공의 길이가 약 $7\mu\text{m}$ 인 것을 확인하였으며, 파단면에서의 기공의 직경 또한 약 54nm 로 균일하게 성장된 것을 확인할 수 있었다. 이를 이용해 제조한 탄소 나노 섬유는 약 49nm 의 직경을 가지며, 길이는 약 $2\sim 3\mu\text{m}$ 를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 기공의 직경에 비해 약 5nm 정도 작은 직경의 탄소 나노 섬유를 확인할 수 있었는데, 이는 선행 연구의 연구 결과에서도 나타나는 현상으로, 열처리

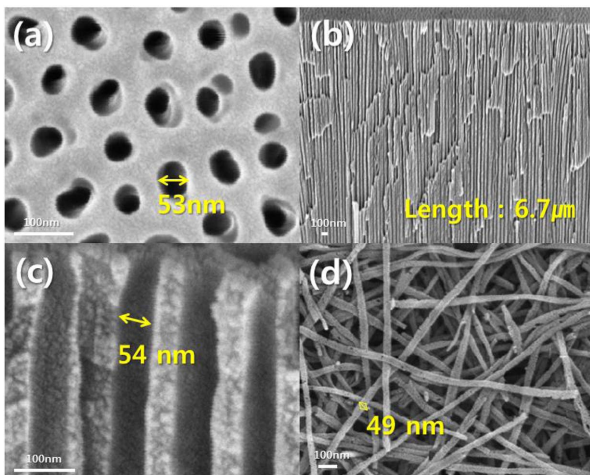


Fig. 4. FE-SEM images of (a) surface of AAO template after 135 min treatment, (b) and (c) cross-section of AAO template and (d) carbon nanofibers.

과정 중에서 탄소의 탄화 과정에서 응집 및 휘발로 인한 것이라고 알려져 있다[11]. 또한 기공의 길이에 비해 짧은 탄소 나노 섬유가 형성된 것은 열처리 과정에서 해당 부분의 응집 및 휘발로 인해 끊어져서 나타나기 때문으로 판단된다.

그림 5는 2차 양극 산화 과정 이후 산 처리 시간을 165분으로 제조한 AAO template와 이를 이용해 얻은 탄소 나노 섬유를 나타낸 것이다. 앞서 확인했던 산 처리 시간 135분에 비해 기공이 약 20nm 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 파단면 관찰을 통해 기공의 길이는 약 $6.9\mu\text{m}$ 으로 비슷한 것을 확인할 수 있었다. 파단면에서의 기공의 직경은 균일하게 약 76nm 인 것을 확인하였으며, 이는 AAO template의 표면과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 이용해 제조한 탄소 나노 섬유는 약 71nm 의 직경을 가지며, 길이는 약 $1\sim 3\mu\text{m}$ 를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 위에서 제조된 탄소 나노 섬유와 마찬가지로 직경이 줄어드는 현상을 나타내었으며, 탄소의 탄화 과정에서의 응집 및 휘발로 인한 것이라고 판단된다. 위의 두 가지 AAO template를 통해 탄소 나노 섬유를 제조한 결과, AAO template를 기반으로 균일한 직경을 가지는 탄소 나노 섬유를 용이하게 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 얻은 탄소 나노 섬유를 전기화학 커패시터에 이용하면 전극 물질의 비표면적이 증가함에 따라 비정전용량이 증가시켜 에너지밀도의 향상을 가져올 수 있을 것이라 판단된다.

3.3. AAO template를 이용한 Metal oxide nanofibers의 제조

그림 6은 2차 양극 산화 과정 이후 산 처리 시간

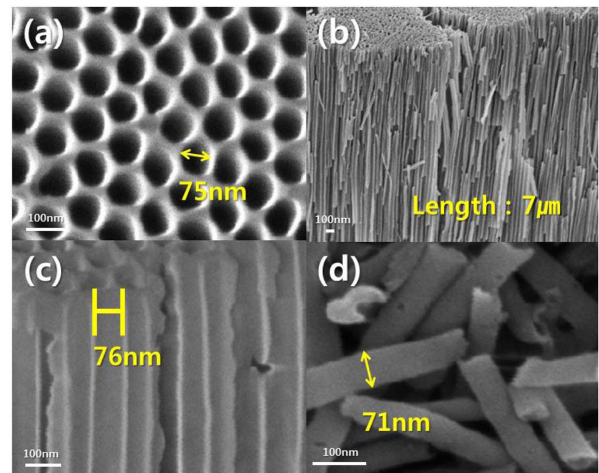


Fig. 5. FE-SEM images of (a) surface of AAO template after 165 min treatment, (b) and (c) cross-section of AAO template and (d) carbon nanofibers.

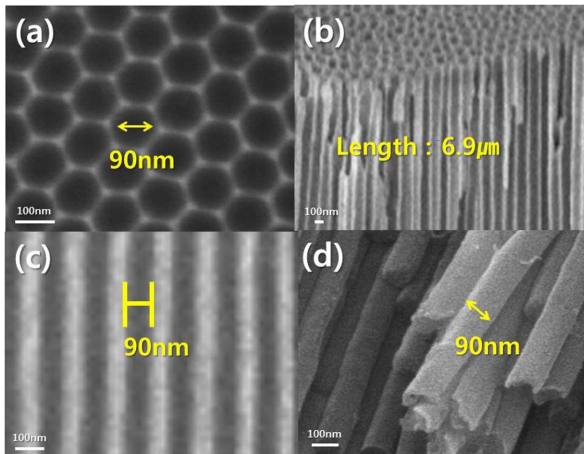


Fig. 6. FE-SEM images of (a) surface of AAO template after 195 min treatment, (b) and (c) cross-section of AAO template and (d) manganese oxide (MnO₂) nanofibers.

을 195분으로 제조한 AAO template와 이를 이용해 얻은 망간 산화물 나노 섬유를 나타낸 것이다. 산 처리 시간을 135분 165분을 했을 경우, 탄소 나노 섬유의 형성이 원활하게 이루어져 195분으로 제조한 template는 금속 산화물을 형성에 이용하였다. template만 확인했을 경우, 산 처리 시간 135분, 165분에 비해 기공이 약 40, 20 nm 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 파단면 관찰을 통해 기공의 직경은 약 90 nm, 길이는 약 7µm 으로 비슷한 것을 확인할 수 있었다. 기공의 형태는 앞의 두 산 처리 시간과 비교하여 균일한 육각 구조의 배열을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 설명했듯이, 육각 구조 형태로 기공이 형성되는 이유는 기공이 성장하면서 표면적을 증가시키기 위한 방향으로 성장이 진행되는데, 동일 면적 내에서 표면적이 가장 넓은 형태는 일정하게 배열된 육각 구조이기 때문이다[17, 18]. 파단면에서의 기공의 직경은 균일하게 약 90 nm 인 것을 확인하였으며, 이는 AAO template의 표면과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 이용해 제조한 망간 산화물 나노 섬유는 약 90 nm의 직경을 가지며, 길이는 약 1~3µm를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 AAO template를 기반으로 균일한 직경을 가지는 망간 산화물 섬유 또한 용이하게 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 위에서 제조한 탄소 나노 섬유와 함께 블렌딩하여 금속 산화 나노 섬유를 전극 물질로 응용하게 되면, 비표면적이 증가뿐만 아니라 비정전 용량이 증가시켜 에너지 밀도의 향상을 가져올 수 있을 것이라고 기대되며, 이를 통해 에너지 밀도가 향상된 전기화학 커패시터의 연구에 응용이 될 것이라고 판단된다.

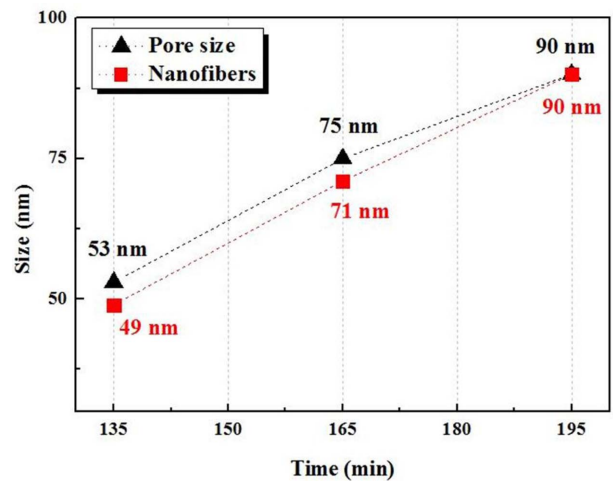


Fig. 7. Graph of pore size and nanofibers size by treatment time.

3.4. AAO template를 이용한 nanofibers의 제조 결과

그림 7은 2차 양극 산화 과정 이후 산 처리 시간에 변화를 주어 제조한 AAO template와 이를 이용하여 만든 nanofibers의 변화를 알아보기 위해 나타낸 그래프이다. 산 처리 시간이 135분에서 195분으로 증가함에 따라 AAO template의 기공의 사이즈가 53 nm에서 90 nm까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 이용해 제조한 nanofibers의 직경 또한 49 nm에서 90 nm 까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 195분의 산 처리를 진행한 template의 경우, 표면적이 가장 넓은 형태를 띠는 육각 구조로 기공이 형성됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해 산 처리시간에 따라 기공의 크기가 변화하는 AAO template를 이용하여 다양한 직경을 가지는 nanofibers의 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 nanofibers를 제조하는 방법에 초점을 두었지만, 후속 연구를 통해 해당 방법으로 제조된 탄소 나노 섬유를 이용하여 전극을 제조하고, 이를 커패시터의 전극으로 적용하여 커패시터에 필요한 출력 특성 및 수명 안정성 등의 측정을 통해 커패시터 전극 소재로서의 응용에 관한 연구를 진행할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 2차 양극 산화 이후 산 처리 시간에 따라 50, 75, 90 nm의 균일한 직경을 가지는 AAO template를 제조하였으며, 이를 이용하여 균일한 직경을 가지는 탄소 나노 섬유 및 망간 산화물 나노 섬유를 제조하였다. 산 처리 시간에 따라

AAO template의 기공 직경은 증가하는 현상을 나타내었으며, 이를 이용해 제조한 나노 섬유 또한 동일한 현상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 AAO template를 이용하여 나노섬유를 제조하는 경우, 균일한 나노 섬유를 제조가 용이하며 비표면적이 높은 물질을 합성할 수 있다는 것을 확인하였다. 이를 전기화학 커패시터의 전극 물질로 응용하게 되면, 비표면적의 향상 효과를 가져와 비정전용량을 증가시켜 에너지 밀도가 향상된 전기화학 커패시터의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문(도서, 작품)은 2015년도 충북대학교 학술 연구지원사업의 교내연구비 지원 및 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20142020104160).

References

- [1] F. Sun, J. Gao, X. Liu, L. Wang, Y. Yang, X. Pi, S. We and Y. Qin, High-energy Li-ion hybrid supercapacitor enabled by a long life Ni-rich carbon based anode, *Electrochim. Acta*, 213 (2016) 626-632.
- [2] J. H. Kim, H. J. Choi, H. K. Kim, S. H. Lee and Y. H. Lee, A hybrid supercapacitor fabricated with an activated carbon as cathode and an urchin-like TiO_2 as anode, *Inter. J. Hydrogen Energy*, 41 (2016) 13549-13556.
- [3] C. Kim, H. Habazaki and S. G. Park, Improved Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) by Surface Modification with Carbon Nanotube (CNT), *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 49 (2016) 191-195.
- [4] H. Chen, D. Liu, Z. Shen, B. Bao, S. Zhao and L. Wu, Functional Biomass Carbons with Hierarchical Porous Structure for Super capacitor Electrode Materials, *Electrochim. Acta*, 180 (2015) 241-251.
- [5] Q. Zhou, C. Jia, X. Ye, Z. Tang and Z. Wan, A knittable fiber-shaped supercapacitor based on natural cotton thread for wearable electronics, *J. Power Sources*, 327 (2016) 365-373.
- [6] T. Ariyanto, B. Dyatkin, G. R. Zhang, A. Kern, Y. Gogotsi and B. J. M. Eyzold, Synthesis of carbon core-shell pore structures and their performance as supercapacitors, *Microporous and Mesoporous Materials* 218 (2015) 130-136.
- [7] N. G. Bretesche, O. Crosnier, F. Favier and T. Brousse, Improving the Volumetric Energy Density of Supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 206 (2016) 458-463.
- [8] E. Kovalska and C. Kocabas, Organic electrolytes for graphene-based supercapacitor: Liquid, gel or solid, *Materials Today Communications*, 7 (2016) 155-160.
- [9] L. Shi, X. Li, Y. Jia, D. Kong, H. He, M. Wagner, K. Mullen and L. Zhi, Continuous carbon nanofiber bundles with tunable pore structures and functions for weavable fibrous supercapacitors, *Energy Storage Materials*, 5 (2016) 43-39.
- [10] Z. Liu, F. Teng, C. Chang, Y. Teng, S. Wang, W. Gu, Y. Fan, W. Yao and Y. Zhu, Charge storage performances of micro-supercapacitor predominated by two-dimensional (2D) crystal structure, *Nano Energy*, 27 (2016) 58-67.
- [11] Z. Y. Li, M. S. Akhtar and O. B. Yang, Supercapacitors with ultrahigh energy density based on mesoporous carbon nanofibers: Enhanced double-layer electrochemical properties, *J. Alloys. Compounds*, 653 (2015) 212-218.
- [12] F. Sun, J. Gao, X. Liu, X. Pi, Y. Yang and S. Wu, Porous carbon with a large surface area and an ultrahigh carbon purity via templating carbonization coupling with KOH activation as excellent supercapacitor electrode materials, *Applied Surface Science*, 387 (2016) 857-863.
- [13] M. W. Liao and C. K. Chung, Growth of porous anodized alumina on the sputtered aluminum films with 2D-3D morphology for high specific surface area, *Applied Surface Science*, 309 (2014) 290-294.
- [14] S. Zhang, B. Yin, Z. Wang and F. Peter, Super long-life all solid-state asymmetric supercapacitor based on NiO nanosheets and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods, *Chemical Engineering Journal*, 306 (2016) 193-203.
- [15] J. Xu, Z. Ju, J. Cao, W. Wang, C. Wang and Z. Chen, Microwave synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon/nickel cobalt hydroxide microspheres for high-performance supercapacitors, *J. Alloys. Compounds*, 689 (2016) 489-499.
- [16] H. Wei, J. Wang, L. Yu, Y. Zhang, D. Hou and T. Li, Facile synthesis of NiMn_2O_4 nanosheet arrays grown on nickel foam as novel electrode materials for high-performance supercapacitors, *Ceramics International*, 42 (2016) 14963-14969.
- [17] O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 1173-1175.
- [18] J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, Anodic oxide films on aluminium, *Chem. Rev.* 69 (1968) 365-405.