

금속유기골격체(Metal-organic Framework) 소재가 첨가된 다공성 활성탄소 복합재료 전극 기반의 에너지 저장 매체 제조 및 전기화학적 특성 분석

이규석¹ · 정현택[†]

대진대학교 에너지환경공학부, 학생
대진대학교 에너지환경공학부, 교수
(2020년 4월 3일 접수: 2020년 4월 28일 수정: 2020년 4월 28일 채택)

Fabrication and analysis of electrochemical performance for energy storage device composed of metal-organic framework(MOF)/porous activated carbon composite material

Kyu Seok Lee · Hyeon Taek Jeong[†]

*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University,
1007 Hoguk-Ro, Pocheon-Si, Gyeonggi-Do 11159, Korea
(Received April 3, 2020; Revised April 28, 2020; Accepted April 28, 2020)*

요약 : 본 연구에서는 “이온젤” 이라고 불리는 고분자 기반의 PVA(polyvinyl alcohol) 기반의 고체 전해질에 이온성 액체 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)를 첨가하여 제조한 전고체 전해질과 활성탄소와 금속유기골격체 복합재료 기반의 전극 재료를 이용하여 슈퍼커패시터를 제작하였으며, 유기골격체의 유 무에 따른 전기화학적 특성을 분석하여 보았다. 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성은 순환전압전류법(CV), 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 및 전정류 충·방전법(GCD)을 통하여 비교 및 분석하여 보았다. 그 결과로, 금속유기골격체가 함유되지 않은 슈퍼커패시터의 전기용량값은 380 F/g 으로 확인 할 수 있었고, 이 값은 금속유기골격체를 첨가하였을 때 340 F/g로 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 1 wt%의 금속유기골격체의 함유량은 전기화학적 특성 감소에 영향을 주는 것으로 사료되며 이러한 결과를 바탕으로 금속유기골격체의 첨가량을 최적화 할 필요가 있다고 판단된다.

주제어 : 이온젤, 이온성 액체, 슈퍼커패시터, 활성탄소, 금속유기골격체

Abstract : In this study, supercapacitor based on the all solid state electrolyte with PVA(polyvinyl alcohol), ionic liquid as a BMIMBF₄(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) and activated carbon/Ni-MOF composite was fabricated and characterized its electrochemical properties with

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

function of MOF. In order to analysis and comparison that electrochemical performances [including cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and galvanostatic charge/discharge test] of prepared supercapacitor based on activated carbon/Ni-MOF composite and all solid state electrolyte. As a result, specific capacitance of the supercapacitor without Ni-MOF was 380 F/g which value decreased to 340 F/g after adding Ni-MOF to activated carbon as a electrode material. This result exhibited that decreased electrochemical property of the supercapacitor effected on physical hinderance in the electrode. In further, it needs to optimization of the Ni-MOF amount (wt%) in the electrode composite to maximize its electrochemical performances.

Keywords : Ion gel, ionic liquid, supercapacitor, activated carbon, metal-organic framework(MOF)

1. 서론

전기·전자 기술과 반도체 기술의 발달로 전자 기기에 다양한 제어가 가능하게 되어 전자 제품의 소형화, 디지털화, 저전력화 등이 발달하고 신·재생에너지 등 분산전원 시장이 급격하게 성장하고 화석연료의 한계성과 에너지 문제가 지속적으로 대두되면서, 효율적 에너지 사용과 기후변화 대응을 위한 고성능 에너지 저장 장치의 중요성이 크게 대두되고 있다[1-3]. 대표적인 전기화학적 에너지 저장 시스템으로는 슈퍼커패시터, 커패시터, 리튬이온 이차전지로 나누어지며, 각각의 시스템에 따라 다른 특성을 가지고 있다. 특히, 이차전지 분류에 속하는 슈퍼커패시터는 일반적으로 활성탄소를 전극소재로 사용하는 저장 장치로써 1978년 일본의 마쓰시타 전기에 의하여 최초로 상용화된 이후로 메모리 백업용으로 주로 사용되고 있다. 슈퍼커패시터는 반영구적인 수명과 고출력 특성으로 최근 각종 전자제품과 신재생에너지 분야, HEV 및 UPS 분야에 이르기까지 그 수요량이 지속적으로 확대되고 있다[4].

슈퍼커패시터의 장점을 최대한 이용하기 위해서는 전극소재의 개발이 중요하다고 할 수 있으며, 그 중 탄소나노재료로써 각광을 받고 있는 물질 중에 하나인 활성탄소(activated carbon)는 여타의 다공성 탄소에 비해 매우 큰 비표면적을 가지고 있으며 활성화 공정에 의해 기공분포를 조절할 수도 있다. 또한, 높은 열적 전기적 전도성, 화학적 안정성 등 많은 장점으로 인해 관심이 집중되고 있다. 이러한 활성탄소의 장점을 이용하여 오래전부터 리튬이온전지나 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장 매체의 전극 소재로 많은 응용이 되어 왔으며 다른 소재와 함께 복합화를

하고 두 가지 이상의 하이브리드 재료의 시너지 효과를 통하여 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성을 향상시키려는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

금속이온이나 금속을 포함한 물질들이 유기적으로 연결된 다공성 물질인 금속유기골격체(metal-organic framework)는 다공성 배위 고분자의 일종으로 최근 에너지 저장 소재로써 많은 관심을 받고 있다. 나노시트로 구성된 계층적 다공성 니켈 기반의 metal-organic framework(Ni-MOF)은 trimesic acid 및 니켈 이온의 열수 작용에 의해 제조된다[6-8]. Trimesic acid 및 니켈 이온의 몰 비를 조정함으로써 Ni-MOF의 다양한 구조를 얻을 수 있으며, 얻어진 다공성 Ni-MOF는 최적의 계층적 다공성 구조를 나타내고 있다. 또한, 얻어진 Ni-MOF는 가장 큰 비표면적을 갖는다[13]. Nano sheets로 구성된 계층적 다공성 구조는 더 많은 전기화학적영역이 활성화되어 향상된 전기 화학적 특성을 나타낼 수 있다[9]. 먼저 보고된 논문에 따르면 층상 계층적 다공성 Ni-MOF는 1 A/g의 전류 밀도에서 1057 F/g의 높은 전기용량 값을 나타내고 있으며, 30 A/g의 전류 밀도에서도 649 F/g의 높은 전기용량 값을 나타내고, 최대 30 A/g까지 63.4%의 우수한 속도 성능을 가진다. 계층적 다공성 Ni-MOF는 10 A/g의 전류 밀도에서 원래 값의 70%를 최대 2,500회의 충·방전이 가능하다. 또한, 비대칭 슈퍼 커패시터(ASC)는 계층적 다공성 Ni-MOF 및 활성탄소(AC)을 기반으로 만들어지며, ASC는 0.5 A/g의 전류 밀도에서 87 F/g의 비정전 용량을 가지고 높은 에너지 밀도 값을 가진다. 또한, 21.05 Wh/kg 및 전력 밀도 6.03 kW/kg 값을 보여준다. 이는 계층적 다공성

Ni-MOF는 고성능 슈퍼커패시터에서 큰 가능성을 가지고 있음을 의미한다[10-12].

슈퍼커패시터의 안전성 및 전기화학적 특성과 전기용량의 효율을 증가시키는 것 또한 중요한데, 이온성 액체를 이용한 전해질의 개질을 통하여 그 특성을 향상 시키려는 연구가 많이 진행 중에 있다. 이온성 액체는 일반적인 이온성 염과는 다르게 양이온과 음이온의 크기가 상대적으로 커서 결정체를 이루지 못하고 액체 상태로 존재하는 물질을 말하며, 기존 염의 특성과 달리 100°C 이하의 온도에서 액체로 존재한다. 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체라고 한다. 또한 녹는점, 밀도, 점도, 친수성 및 소수성 등의 특징은 주어진 이온성 액체의 양이온과 음이온을 적절히 선택하면 얼마든지 조절이 가능해 이온성 액체를 Designer Solvent 라고도 부르고 있다. 유기 전해액의 경우 증기압이 높고 가연성을 나타내지만 이온성 액체는 낮은 휘발성과 불에 잘 타지 않아 우수한 안전성을 나타내고 있기 때문에 유기합성, 촉매와 같은 정밀화학이나 커패시터, 태양전지 등 전해질의 재료로서 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 이러한 이온성 액체의 장점들을 이용하여 슈퍼커패시터의 안전성 및 전기화학적 특성과 전기용량의 효율을 향상시키기 위해 기존에 고체 전해질로 많이 사용되고 있는 PVA에 이온성 액체인 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)를 추가하여 그 특성을 분석하여 보았다[13-15].

따라서 본 연구에서는 슈퍼커패시터를 제조하기 위해 전극소재로써는 다공성의 활성탄과 금속유기골격체를 도입하고, 전극의 전기화학적 특성을 향상시키기 위해서 기존에 많이 사용되어 왔던 PVA 기반의 고체 전해질에 이온성 액체인 BMIMBF₄를 첨가하여 전해질의 이온 전도성을 향상 시키려는 시도를 하였다. 이러한 두 가지 소재를 도입하여 다공성의 활성탄 기반의 슈퍼커패시터를 제조 하였으며, 다양한 분석 방법을 통하여 전기 화학적 특성을 분석하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 전극물질로 활성탄(Activated Carbon, AC, 비표면적 2000~ m²/g)과 Ni 기반

금속유기골격체는 (Ni-MOF) Sigma-Aldrich사에서 구매하여 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. 다공성 전극 물질을 만들 때 바인더로는 CMC(Carboxymethyl-cellulose)와 BM-400B를 사용하였으며, 도전재로는 Super-P (카본블랙)를 Imerys Graphite & Carbon사에서 구매하여 사용하였다. 전해질 제조를 위해 이용된 PVA (Polyvinyl Alcohol, (-CH₂CHOH-)_n)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며 용매로는 증류수(D.I. water)를 사용하였다. 요오드화칼륨(Potassium iodide, KI, Mw=166.00)은 대정화학사에서 구매하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다. EC(Ethylene Carbonate, EC, C₃H₄O₃, Mw = 88.06)와 이온성 액체 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, C₈H₁₅BF₄N₂, Mw= 226.02)는 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 다공성의 전극 개발을 위한 탄소소재기반의 슬러리 제조

비표면적이 넓은 탄소나노재료 기반의 전극을 제조하기 위해 다공성 활성탄소를 전극 활물질로 이용 하였다. 먼저 증류수(D.I. water) 1.5 g에 바인더인 CMC(Carboxymethyl-cellulose) 0.0013 g을 첨가한 후 도전재(Super-p) 0.03g을 넣어 혼합 시켜준다. 그 후, 활성탄소 0.8 g 와 Ni-MOF 0.08 g 을 넣고 충분히 혼합시킨 후 바인더로 BM-400B 0.2 ml를 추가로 넣어 호모지나이저로 혼합시킨다. 모든 재료를 혼합한 후 혼합물을 Planetary Vacuum Mixer에 넣고 10분 동안 진공상태에서 2000 rpm의 속도로 교반하여 전극제조용 슬러리를 제조한다.

2.3. 고분자와 이온성 액체 기반의 고체 전해질 제조

먼저 PVA(polyvinyl Alcohol, (-CH₂CHOH-)_n, Aldrich) 1.8 g를 증류수 20 ml에 넣고 80 °C 2 시간 가열 교반 후 KI 3.78 g 첨가하여 80 °C에서 2 시간동안 가열 교반한다. 이후 EC 6.37 g를 첨가하여 80 °C에서 1 시간동안 추가로 가열 교반한다. 이후 이온성 액체인 BMIMBF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Aldrich) 0.5 ml 80 °C에서 1 시간동안 가열 교반하여 젤 형태의 전해질을 제조한다[16].

2.4. 다공성 탄소나노재료 슈퍼커패시터의 제조

제조된 활성탄소 및 Ni-MOF 기반의 전극 슬러리와 이온성 액체를 함유한 고체 전해질을 이용하여 슈퍼커패시터를 제조하기 위해 가로 1 cm, 세로 5 cm의 알루미늄 철판을 준비한다. 각각의 알루미늄 판의 무게를 측정 후 활성탄소 및 Ni-MOF 기반 페이스트형태의 전극 슬러리를 닥터블레이드 방법으로 알루미늄 판 위에 1cm x 1cm 의 크기로 얇게 펴 바른 후 건조기에서 100 °C로 6시간동안 건조하여 남아있는 수분을 제거한다. 건조 후, 고체 전해질을 전극 위에 코팅하여 상온에서 1시간 동안 전극으로 흡수시키며 건조를 진행 한다. 건조 후 제조 된 두 개의 전극을 샌드위치 형태로 겹친 후 추가적으로 1 시간동안 건조하여 수분을 추가로 제거한다. 제조 된 슈퍼커패시터는 ZIVE SP2 Workstation (원아테크)를 이용하여 EIS (electrochemical impedance spectroscopy), CV(cyclic voltammetry) 및 GCD(Galvanostatic charge discharge)의 분석을 통하여 전기화학적 특성을 관찰하였다.

3. 분석방법

3.1. 전자주사현미경을 이용한 전극의 표면분석

전극의 표면을 분석하기 위하여 전자주사현미경(SEM)을 (Philips XL30SFEG SEM) 사용하였으며, 가속전압은 5 kV 방출전류는 210 μ A를 적용하여 관찰하였으며, 전극 표면을 Ni-MOF의 포함유무에 따라 각각 배율을 1000배와 5000배를 측정하여 비교하였다.

3.2. 전기화학적 특성 분석

전기화학 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석법은 슈퍼커패시터의 내부에 존재하는 두 개의 전극과 전해질 사이에서 일어나는 전기화학반응을 등가 전기회로의 형태로 모형화 하고, 주파수가 다른 미소한 교류신호를 셀에 부여하여 임피던스를 측정하는 방법으로, 주파수 범위를 0.1 Hz ~ 100 KHz로, open circuit에서 10 mV (rms)의 진폭하에서 측정하였다. 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)은 전극과 전해액의 계면에 주기적으로 전압을 가하여 이 때 발생하는 전류 변화를 관찰하는 전기화학적 실험방법으로 본 실험에서는 구동전

압을 0~1.5 V로 하고, 50 mV/sec, 100 mV/sec, 200 mV/sec 의 scan rate로 측정하였다. 정전류 충·방전(Galvanic charge/discharge, GCD)은 0~1.5 V까지 1 A/g의 일정한 전류밀도로 충전한 후 다시 1 A/g의 일정한 전류밀도로 0 V까지 방전시키어 전기화학적 특성을 관찰하였으며, 모든 전기 화학적 분석은 ZIVE SP2 Workstation (원아테크)를 이용하여 2전극 시스템을 사용하였다. 또한 충·방전 결과를 이용하여 슈퍼커패시터의 전기용량 값을 아래의 식에 의해서 계산 하였다[15].

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

여기서, C 는 전기 용량 값, I 는 전류, Δt 는 방전시간, ΔV 는 방전시간 동안의 전압변화를 나타내며, m 은 전극물질의 무게를 나타낸다. 이때 ΔV 는 iR drop 수치를 제외하여 계산하였다.[28-30]

4. 결과 및 고찰

4.1. 순환전압전류법 분석

제작된 슈퍼커패시터의 전극에서 Ni-MOF 소재의 첨가 전과 후의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해서 순환 전압전류법을 사용하여 비교 및 분석해 보았으며, Fig. 1 에 나타났다. 그 결과로 Ni-MOF가 첨가된 전극소재로 제조한 슈퍼커패시터의 current 값이 활성탄소만 전극 활물질로 사용하여 슈퍼커패시터를 제조하였을 때보다 낮은 것을 확인할 수 있었으며, Ni-MOF를 첨가하지 않은 전극으로 제조한 슈퍼커패시터의 순환 전압전류 곡선에서는 사각형 모양의 전형적인 전기이중층 슈퍼커패시터의 특성을 관찰할 수 있었다. 그러나 Ni-MOF를 첨가 후 순환 전압전류곡선에서는 current가 감소하고, 슈퍼커패시터의 특성이 아닌 저항체의 전기화학적 거동이 관찰되었다. 이러한 현상은 Ni-MOF의 첨가에 의해 전자의 이동을 방해하여 저항이 증가되고 current 값이 감소하는 원인을 야기했다고 판단된다[16].

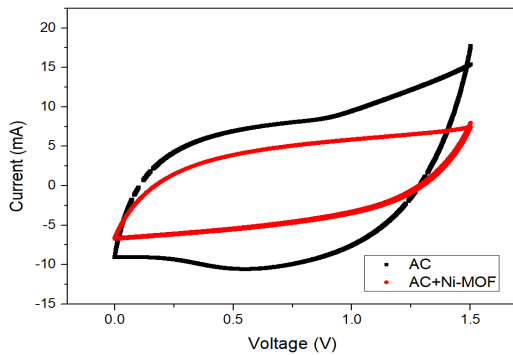


Fig. 1. Cyclic voltammetry(CV) of the supercapacitor as a function of Ni-MOF (scan rate : 100 mV/sec)

4.2. 전기화학적 임피던스 분광법

전기화학적 임피던스 분광법을 사용하여 슈퍼커패시터의 전극과 전해질 계면 사이의 전기화학적 특성을 분석하여 Fig. 2 에 나타내었다. 그 결과로, Ni-MOF를 첨가하기 전 슈퍼커패시터의 전극의 초기 내부저항은 6.3Ω 으로 측정되었으나 Ni-MOF 첨가하여 전극을 제조하였을 때에는 초기 내부저항이 15.9Ω 으로 증가되는 경향을 나타내었다. 또한, 고주파수 영역에서 나타나는 반원의 크기를 보면 활성탄소에 Ni-MOF를 첨가하지 않았을 때의 반원 영역이 더 작게 나타나는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 Ni-MOF가 내부저항을 증가시키는 요소로 작용이 되었으며, 전극과 전해질 계면에서의 전하이동과 관련된 저항이 증가함에 따라서 나타나는 현상으로 관측된다[16].

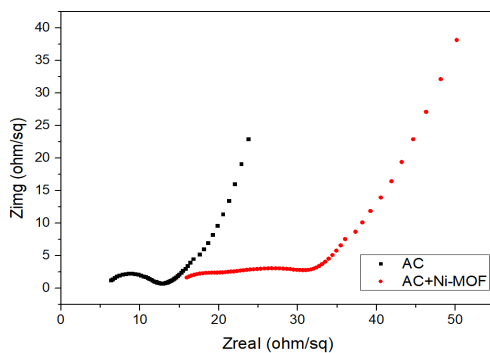


Fig. 2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the supercapacitor as a function of Ni-MOF

4.3. 정전류 충·방전 분석법

슈퍼커패시터의 충·방전 특성을 분석하기 위해서 정전류 충방전 분석법을 이용하였으며 Fig 3 에 나타냈다. 그 결과 Ni-MOF를 첨가하기 전과 Ni-MOF 첨가 후의 충방전 시간의 큰 차이를 보였다. Ni-MOF를 첨가하기 전의 방전시간과 Ni-MOF 첨가 후 방전시간은 60.0초에서 35.0 초로 감소하는 결과를 확인할 수 있었다. 이러한 Ni-MOF 첨가 유무 따른 충·방전 특성의 감소 현상은 앞에서 확인하였던 순환 전압전류법과 임피던스 분광법에서와 마찬가지로 Ni-MOF가 내부저항을 증가시키는 요소로 작용이 된 것으로 판단되며, 그 결과 슈퍼커패시터의 전기전도도 감소와 전극과 전해질 계면에서의 내부저항 증가에 기인한 전기화학적 특성의 감소에 따른 결과라고 사료된다[17].

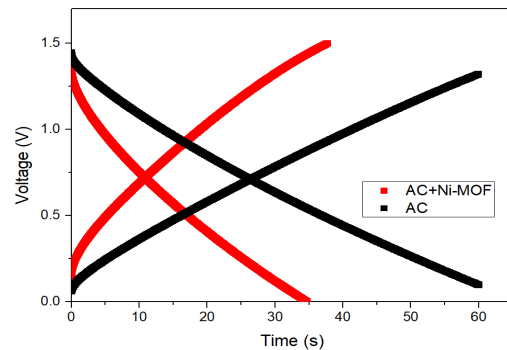


Fig. 3. Galvanostatic charge-discharge (GCD) graphs of the supercapacitor as a function of Ni-MOF

4.4. 전기용량값 분석

충·방전 그래프를 이용하여 슈퍼커패시터의 전기용량 값과 에너지 및 출력밀도를 계산하였으며 이를 Fig. 4 에 나타내었다. 그 결과로 Ni-MOF를 첨가하지 않은 슈퍼 커패시터의 전기용량 값은 380 F/g 으로 확인할 수 있었으며, 이 값은 Ni-MOF를 첨가하여 슈퍼커패시터를 제조하였을 때 340 F/g 으로 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 순환전류법과 전기화학적 임피던스 법으로 확인한 전기화학적 특성과 부합되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전기용량 값을 이용하여 에너지밀도와 출력밀도를 계산하였으며, Ni-MOF를 첨가하지 않은 슈퍼커패시터의 에너지밀도와 출력밀도는 각각 118.75 Wh/kg , 28500 W/kg 이며, Ni-MOF를

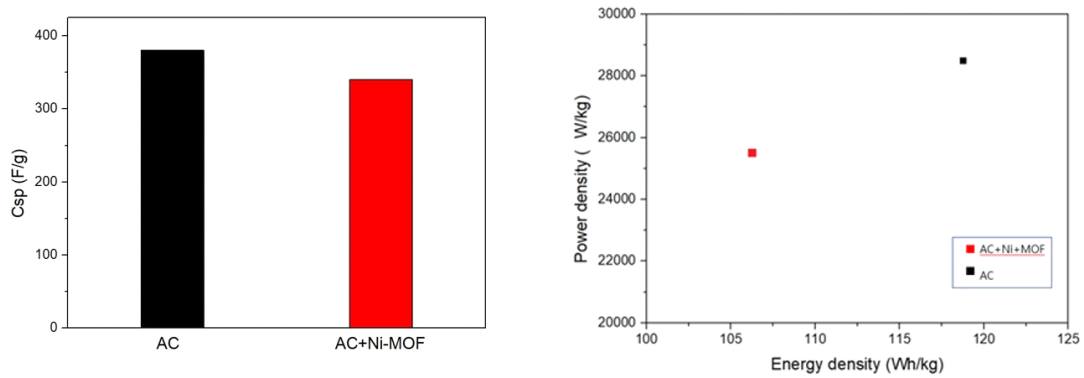


Fig. 4. Specific capacitance, energy and power density of the supercapacitor.

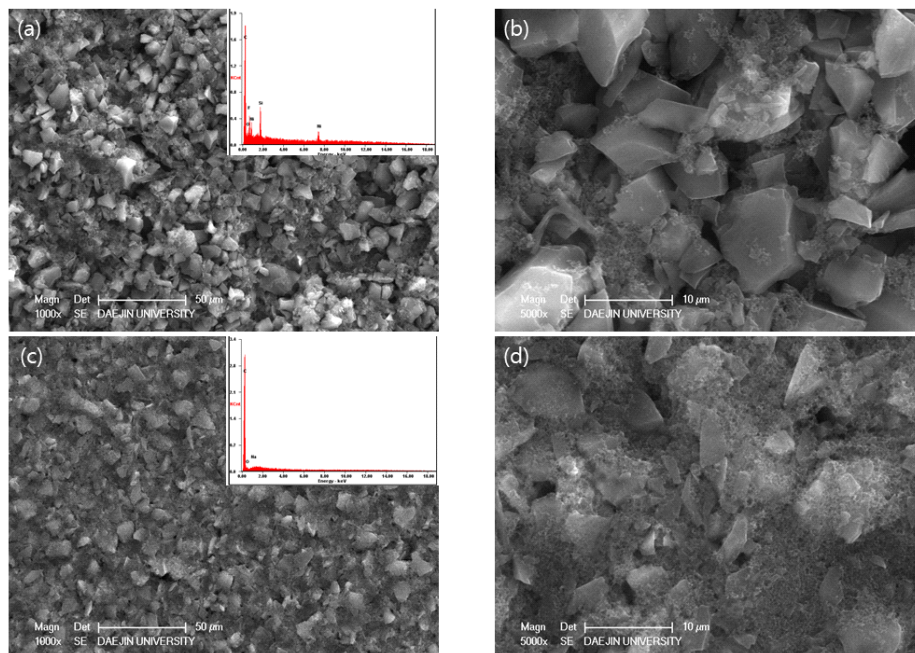


Fig. 5. SEM images of the electrode surface; (A)unbent, (b) after 100 bending cycle.

첨가하여 제조한 슈퍼커패시터의 에너지밀도와 출력밀도는 각각 106.25 Wh/kg 및 25500 Wh/kg로 확인할 수 있었다. 이는 중량과 부피를 최소화한 상태로 축전할 수 있는 에너지와 출력에너지가 상당히 높다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

4.5. 전극의 표면 분석

Ni-MOF의 포함유무에 따른 전극표면 특성을 전자주사 현미경(SEM)을 통하여 관찰해 보았으

며 Fig. 5에 나타내었다. Ni-MOF 첨가하여 제조된 전극의 표면 모습은 Fig 5의 (a)와 (b)에 나타내었으며, 전극 표면의 매끄럽지 않고 굴곡져있는 모습을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig 5의 (c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 Ni-MOF 첨가하지 않은 전극의 표면은 표면이 매끄럽고 고르게 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 전극과 전해질 계면에서 전자의 원활한 이동을 방해하여 내부 저항을 증가 시키는 요소로

작용할 수 있고, 전극의 전기전도도 역시 감소시키는 결과로 작용하였다고 판단된다. 결과적으로 Ni-MOF 첨가 후 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 감소시키는 요인으로 작용하였다고 사료된다. 또한 이러한 Ni-MOF의 포함유무의 전극 표면 변화는 다른 전기화학적 특성을 분석하는 결과에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

5. 결론

본 연구는 다공성의 활성탄소와 고체 전해질을 이용하여 제조된 슈퍼커패시터의 Ni-MOF 따른 전기화학적 특성 및 효과를 분석하고자 하였으며, 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy), 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry), 정전류 충·방전법(Galvanostatic Charge/Discharge) 등과 같은 전기화학적 분석 기법을 이용하였다.

슈퍼커패시터를 전기화학적 임피던스 분광법으로 내부저항을 측정한 결과 Ni-MOF의 유무에 따라 6.3 Ω에서 15.9 Ω로 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전극 소재에 Ni-MOF를 첨가하면서 내부 저항이 증가하고, 이는 순환전류 곡선의 current의 감소에 기인한다고 사료된다. 또한, 정전류 충·방전법으로 슈퍼커패시터의 충·방전 특성을 분석한 결과를 이용하여 전기용량 값을 확인하였으며, Ni-MOF를 첨가하지 않은 전극으로 제조된 슈퍼커패시터의 전기용량 값은 380 F/g에서 Ni-MOF를 첨가한 후 전기용량 값이 340 F/g으로 감소된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 전기화학적 특성의 감소에도 불구하고 높은 에너지밀도와 출력밀도의 값을 확인하였으며, 이러한 슈퍼커패시터는 효율적 에너지 사용과 기후변화 대응을 위한 소형화된 고성능에너지 장치에 적용이 가능한 에너지 저장매체의 전극 및 전해질 소재로서의 응용이 가능하다고 판단된다. 또한, 추후 Ni-MOF의 함량을 변화시키면서 전기화학적 특성의 최적화 실험이 필요하다고 판단된다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임

(No.2019R1F1A1059469).

References

1. Yang Zhou, Xuefeng Zou, Zhiheng Zhao, Bin Xiang, Yuxin Zhang, "CoO/rGO composite prepared by a facile direct-flame approach for highpower supercapacitors", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.16900–16907 (2018)
2. Minjae Kim, Yeongseon Kim, Kyung Min Lee, Seon Young Jeong, Eunsoo Lee, Sung Hyeon Baeck, Sang Eun Shim, "Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor", *Carbon*, Vol. 99, pp. 607–618 (2016)
3. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S.Passerini, "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp. 922–927 (2007)
4. Xinhua Liu, Max Naylor Marlow, Samuel J. Cooper, Bowen Song, Xiaolong Chen, Nigel P. Brandon, Billy Wu, "Flexible all-fiber electrospun supercapacitor", *Journal of Power Sources*, Vol. 384, pp. 264–269 (2018)
5. K. Zin Htut, Minjae kim, Eunsoo Lee, Sung Hyeon Baeck, Sang Eun Shim, "Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors", *Synthetic Metals*, Vol. 227, pp. 61–70 (2017)
6. Nali Chen, Yapeng Ren, Peipei Kong, Lin Tan, Huixia Feng, Yongchun Luo, "In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors", *Applied Surface Science*, Vol. 392, pp. 71–79 (2017)
7. Wenling Wu, Yanfeng Li, Liuqing Yang, Yingxia Ma, Duo Pan, Yantao Li, "A

- Facile One-pot Preparation of Dialdehyde Starch Reduced Graphene Oxide/ Polyaniline Composite for Supercapacitors”, *Electrochimica acta*, Vol. 139, pp. 117–126 (2014)
8. Jisoo Park, Young Shik Cho, Sae Jin Sung, Minhoo Byeon, Seung Jae Yang, “Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses”, *Energy Storage Materials*, Vol. 14, pp. 8–21 (2018)
 9. S. Korkmaz, F. Meydaneri Tezel, İ.A. Kariper, “Synthesis and Characterization of GO/V₂O₅ Thin Film Supercapacitor”, *Synthetic Metals*, Vol. 242, pp. 37–48 (2018)
 10. Shu-Juan Bao, Chang Ming Li, Chun-Xian Guo, Yan Qiao, “Biomolecule-assisted synthesis of cobalt sulfide nanowires for application in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, Vol. 180, pp. 676–681 (2008)
 11. A. Tahri, H. El Fadil, F.Z. Belhaj, K. Gaouzi, A. Rachid, F. Giri, F.Z. Chaoui, “Management of fuel cell power and supercapacitor state-of-charge forelectric vehicles”, *Electric Power Systems Research*, Vol. 160, pp. 89–98 (2018)
 12. Fuhui Zheng, Yanxia Li, Xusheng Wang, “Study on effects of applied current and voltage on the ageing of supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, Vol. 276, pp. 343–351 (2018)
 13. Periyasamy Sivakumar, Milan Jana, Manikantan Kota, Min Gyu Jung, Aharon Gedanken, Ho Seok Park, “Controllable synthesis of nanohorn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application”, *Journal of Power Sources*, Vol. 402, pp. 147–156 (2018)
 14. Graeme A. Snook, Pon Kao, Adam S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 1–12 (2011)
 15. Jizhang Chen, Kaili Fang, Qiongyu Chen, Junling Xu, Ching-Ping Wong, “Integrated paper electrodes derived from cotton stalks for high-performance flexible supercapacitors”, *Nano Energy*, Vol. 53, pp. 337–344 (2018)
 16. Yuki Uchida, Enno Kätelhön, Richard G. Compton, “Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 801, pp. 381–387 (2017)