

나노탄소섬유/MnO₂ 복합전극의 초고용량 캐패시터 특성

이병준 · 윤여일 · 고장면[†]

한밭대학교 응용화학생명공학부
305-719 대전시 유성구 덕명동 산16-1
(2007년 10월 19일 접수, 2007년 10월 20일 채택)

Supercapacitive Properties of Carbon-Nano Fiber/MnO₂ Composite Electrode

Byung Jun Lee, Yu Il Yoon and Jang Myoun Ko[†]

Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, San 16-1, Dukmyung-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 19 October 2007; accepted 20 October 2007)

요 약

비정형 MnO₂의 초고용량 캐패시턴스 특성을 향상시키기 위하여 망간산화물을 높은 전기전도를 갖는 나노탄소섬유(vapour-grown carbon nanofibers, VGCF)와 복합화하여 나노탄소섬유/망간 산화물(VGCF(40 wt%)/MnO₂) 복합 전극을 제조하여 cyclic voltammetry(CV), impedance spectroscopy 및 chronopotentiometric charge/discharge 기법을 사용하여 1.0 M Na₂SO₄ 전해질에서 초고용량 캐패시터 특성을 조사하였다. 40 wt% VGCF를 포함한 복합전극에서 0.8 mg/cm² 망간산화물을 로딩한 VGCF/MnO₂ 복합전극은 주사속도 20 mV/s에서는 380 F/g, 500 mV/s에서는 230 F/g의 비용량 값을 나타냈다. 또한, 2.0 mA/cm²의 일정전류로 충방전 실험을 수행한 결과 3,000회에서 97%의 초고용량을 유지하였다.

Abstract – In order to improve the specific capacitance of amorphous hydrous manganese oxide (MnO₂) for supercapacitors, it is made into composites with vapour-grown carbon nanofibers (VGCF) having the VGCF ratio as 40 wt% in the composites. The electrochemical properties of these composites are investigated in 1.0 M Na₂SO₄ by cyclic voltammetry (CV), impedance measurements and chronopotentiometric charger/discharger. The composite with 40 wt% VGCF shows the superior electrochemical performance, whose specific capacitance (based on the mass of MnO₂, 0.8 mg/cm²) is 380 F/g at 20 mV/s and 230 F/g at 500 mV/s. Also, the cycle-life testing of this electrode carried out for 3,000 charge/discharge cycles at 2.0 mA/cm² shows 97% capacitance retention.

Key words: Supercapacitor, Metal Oxides, Composite Electrode Carbon Nanofiber, Capacitance

1. 서 론

최근 정보통신 부품 산업, 자동차 산업 및 에너지 산업의 발전과 더불어 고출력 및 고에너지 밀도의 특성을 갖는 초고용량 캐패시터에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 초고용량 캐패시터는 배터리에 비해 매우 높은 출력밀도를 가지고 있어 전원장치가 높은 파워를 요할 때 배터리의 부담을 줄여주며, 특히 급가속을 요구하는 전기자동차나 하이브리드 자동차의 보조 핵심전원으로 활용될 수 있어, 그 중요성이 크게 증가하고 있다.

초고용량 캐패시터는 크게 전기이중층 캐패시터와 산화환원 캐패시터로 분류된다[2, 3]. 전기이중층 캐패시터는 표면에 전기이중층이 생성되어 전하를 축적하는 반면, 산화환원 캐패시터는 전극물질 표면에 형성되는 전기 이중층과 함께 산화환원 반응에 의해 전하를

축적함으로써 상대적으로 더 많은 에너지를 축적할 수 있는 장점이 있다[4]. 초고용량 캐패시터의 전극물질에는 비표면적이 큰 활성탄소, 전도성 고분자, 금속 산화물이 있는데 이들의 소재는 초고용량 캐패시터의 제반 특성에 있어 각각 장단점이 있다. 가령, 금속산화물은 높은 비용량을 나타내나 전극 두께가 증가하면 산화환원 반응이 표면 영역에 국한되어 용량이 급격히 감소하는 단점이 있고, 활성탄소는 가격이 저렴하고 고출력 특성을 나타내는 장점이 있지만 축전용량이 비교적 낮으며, 전도성 고분자는 고분자 특성에 기인한 전극의 형태의 다변화, 제조과정, 축전용량 면에서 장점이 있지만 수명이 상대적으로 떨어지는 단점이 있다[4-6].

본 연구에서는 초고용량 캐패시터 전극물질의 축전용량, 수명특성 및 출력특성을 향상을 시키기 위하여 높은 전기전도도를 갖는 VGCF(vapor grown carbon fiber)와 환경 친화적인 MnO₂를 화학적으로 복합화한 전극을 제조하여 초고용량 캐패시터의 전극소재로서 제반물성을 조사하였다[7-8]. VGCF는 전기전도성이 떨어지는 망간산화물의 전도도를 향상시키고 표면적을 증가시키는 역할을 한다

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

*이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

[9-15]. 제조한 복합전극의 제반 물성은 CV(cyclic voltammetry) 및 임피던스 spectroscopy, charger/discharger를 이용하여 조사하였고, 전극의 morphology 특성과 충전특성과의 관계도 연구하였다.

2. 실험

탄소전극의 도전재료 널리 사용되는 Super-P(M.M.M. carbon, Belgium; 비표면적 60.3 m²/g)는 물에 잘 젖지만 VGCF는 잘 젖지 않는다. 따라서 VGCF/망간 산화물 조성물을 합성하기에 앞서 VGCF 자체가 갖는 소수성 잔기를 제거하여 친수성으로 만들어 주기 위해 HNO₃(70 vol.%) 용액에 넣어, 70 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 후에 위의 용액을 감압여과 시키는데 이때 증류수로 수회 세척한 후 진공건조기에서 12시간 건조시켜 산처리된 VGCF 분말을 얻었다. 얻은 VGCF 분말을 증류수 180 ml에 4.74 g의 KMnO₄를 녹인 용액에 첨가하였다. 3시간 동안 교반시킨 후 3시간 동안 초음파 처리 하였다. 300 ml의 증류수에 11.04 g의 Mn(OAc)₂·4H₂O를 넣어 교반한 후 완전히 섞였을 때 미리 준비되어 있는 VGCF/KMnO₄ 용액을 천천히 섞어주었다[15]. 혼합용액을 3시간 동안 교반하고 초음파 처리를 반복하였다. 완전히 섞였을 때 감압여과 및 진공건조를 통해 분말을 얻은 후 막자사발을 이용해 분쇄하였다. 얻어진 분말을 200 rpm으로 하여 12시간동안 ball milling 하였다.

캐패시턴스 특성을 분석하기 위하여 PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 바인더로 사용하여 전극을 제조하였고, 용매로는 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용하였다. 바인더는 전극물질을 기준으로 10 wt%를 혼합하였으며, 용매는 전극물질 무게의 5배 가량 사용하였다. 바인더와 용매 용액만을 따로 12시간 동안 볼밀(ball milling) 하였다. 여기에서 바인더와 전극물질과 용매를 한꺼번에 혼합하지 않는 이유는 고분자인 바인더가 용매에 골고루 용해되기 전에 전극물질과 함께 덩어리져 불균일한 슬러리가 생성 되는 것을 방지하기 위함이었다. 모든 볼밀 과정이 끝나면 전극물질 분말과 바인더 용액을 혼합하여 다시 12시간 가량 볼밀 하였다. 이렇게 얻어진 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 타 이타늄 호일위에 코팅하였다. 완성된 타이타늄 전극을 40 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후 70 °C에서 2시간 동안 소결시켰다. 건조가 끝난 전극은 롤-프레스를 이용하여 압연한 후 전극물질 부분이 1×1 cm²이 되도록 제조하였다. 위와 같은 방법으로 각각 VGCF(20 wt%)/망간산화물, VGCF(40 wt%)/망간산화물을 제조하였고, 도전재료로서 VGCF의 특성을 비교하기 위하여 Super-P(20 wt%)/망간산화물, VGCF(40wt%)/망간산화물을 제조하여 초고용량 캐패시터의 제반의 특성을 비교하였다[10-15].

충전 특성 분석에 있어서 기준전극의 모세관과 작업 전극의 간격은 1~2 mm로 유지하여 용액의 iR 전압강하를 최소화하였다. 전해질 용액은 사용하기 전에 1시간 가량 질소가스 퍼지를 시켜 전해질 용액 내의 산소를 제거 하였다. 전기화학적인 특성과 비용량을 계산하기 위하여 기준전극으로 Ag/AgCl(3M KCl, 0.196 vs. SCE, Metrohm)을 사용하고, 상대 전극으로는 2×2 cm²의 백금을 사용하여 CV법을 실행 하였다. 모든 실험은 1.0 M Na₂SO₄ 전해질을 사용하여 수행하였다. 전해질은 사용하기 전에 30분 가량 질소가스로 퍼지하여 장시간 싸이클 실험을 할 때 전해질 내 용존 산소를 질소를 이용하여 배제하였다. 모든 실험은 상온에서 수행하였으며 전극에 코팅된 전극물질의 질량은 1.0 μg의 정밀도를 갖는 전자저울

(metler toledo)을 이용하여 측정하였다. CV(cyclic voltammetric) 실험은 EG&G(Model 273A)를 사용하여 수행하였으며, 임피던스는 FRA(frequency response analysis)(auto lab)를 이용하여 측정하였으며, 100 kHz-10 mHz의 주파수 범위에서 5 mV의 진폭으로 측정하였다. 전극물질의 형태를 확인하기 위하여 전자주사현미경(SEM, JEOL, JSM-6300)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 VGCF/MnO₂ 및 Super-P/MnO₂ 복합 전극의 표면 나타낸 것이다. VGCF를 사용한 전극들은 복합전극 내 VGCF가 골고루 분포된 열린 구조를 갖고 있으며 나노크기의 섬유상을 갖는 형태로 인해 MnO₂ 입자들을 효율적으로 연결시켜 높은 전기적 전도도를 부여할 뿐 아니라 다공성 구조로 인해 전해질의 이온이 더 빠르게 전극물질 내부로 접근할 수 있게 해준다. 분말상의 도전제인 super-P를 사용한 전극들은 다소 조밀한 구조를 나타내며 탄소 입자와 MnO₂ 입자의 구분이 어려운데 이는 탄소와 MnO₂ 입자가 모두 유사한 구형 형상을 하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 복합전극 VGCF(20 wt%)/MnO₂, VGCF(40 wt%)/MnO₂, Super-P(20 wt%)/MnO₂, Super-P(40 wt%)/MnO₂의 전기전도도를 측정한 결과, 각각 1.3, 3.6, 0.3, 1.4 S/cm로 나타났으며 상대적으로 VGCF를 포함한 전극에서 더 높은 전기전도도를 나타내었으며, 이러한 특성은 상대적으로 더 우수한 캐패시턴스 특성을 발휘하리라 예상된다.

Fig. 2는 제조한 복합전극의 캐패시턴스 특성을 1.0 M Na₂SO₄ 용액에서 주사속도 20~500 mV/s에서 측정한 CV 곡선이다. 바인더와 탄소물질을 제외하고 MnO₂의 질량을 0.8 mg/cm²으로 동일하게 전극을 제조하였다. 그림에서와 같이 VGCF(40 wt%)/MnO₂ 전극이 가장 좋은 직사각형의 곡선을 나타내고 super-P(20 wt%)/MnO₂ 전극이 가장 비대칭성에서 벗어난 곡선을 나타냈다. 주어진 주사속도 영역에서 VGCF(20 wt%)/MnO₂ 전극과 super-P(40 wt%)/MnO₂ 전극은 거의 유사한 형태와 크기를 나타내었고, VGCF(40 wt%)/MnO₂ 전극이 거의 이상적인 직사각형의 곡선을 나타내며, 500 mV/s의 높은 주사속도에서도 이러한 형태를 거의 유지하였다. 분말상의 도전

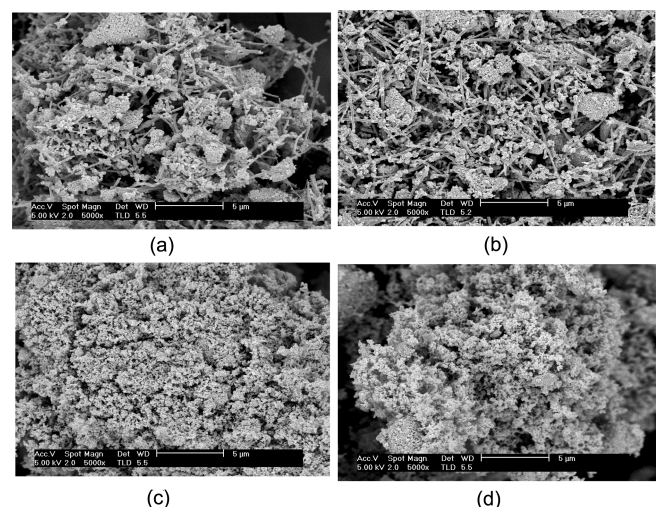


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) VGCF (20 wt%)/MnO₂, (b) VGCF (40 wt%)/MnO₂, (c) Super-P (20 wt%)/MnO₂ and (d) Super-P (40 wt%)/MnO₂ composites.

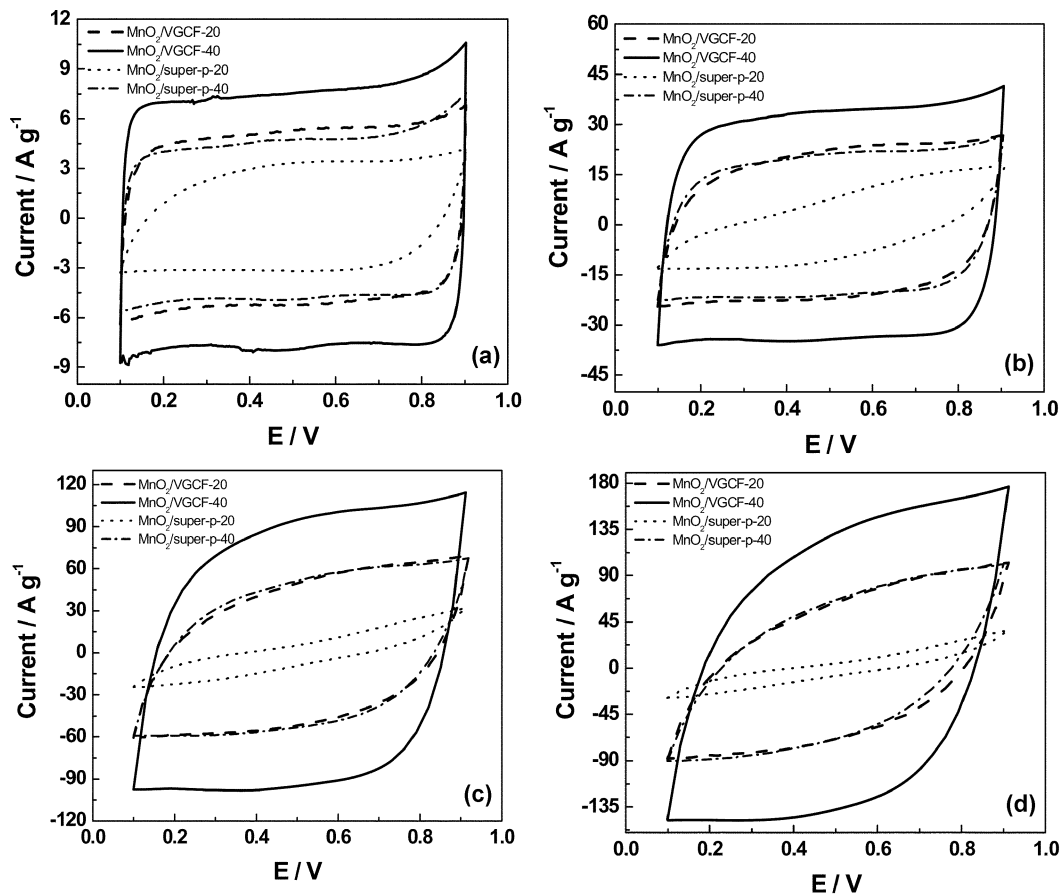


Fig. 2. Cyclic voltammograms of composite electrodes recorded in 1.0 M Na_2SO_4 electrolyte at the scan rates of (a) 20 mV/s, (b) 100 mV/s, (c) 300 mV/s and (d) 500 mV/s.

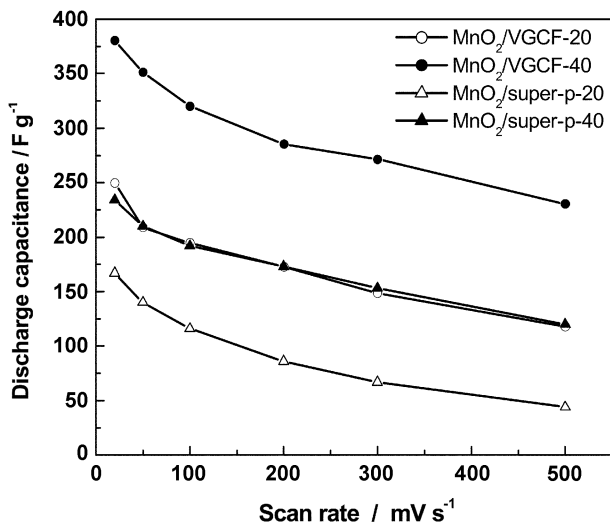


Fig. 3. Specific capacitances of the composite electrodes as a function of scan rate.

재인 super-P를 사용하여 제조한 복합 전극의 경우 낮은 주사속도에서는 직사각형의 CV 곡선을 나타내지만 주사속도가 증가함에 따라 비대칭적으로 변화되었는데 이는 낮은 전기 전도도와 함께 전해질의 이동이 쉽지 않은 조밀한 구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다 그러나 VGCF(40 wt%)/ MnO_2 전극의 우수한 가역성 및 대

칭성은 망간산화물에 VGCF의 첨가로 인해 높은 전기 전도도와 함께 이온의 이동이 쉬워졌기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 각 혼합 전극들의 비용량을 주사속도와 비교하여 나타내었다. VGCF와 super-P만을 이용하여 전극을 제조해 CV를 이용하여 캐패시턴스 용량 측정을 한 결과 각각 1.0과 4.5 F/g으로 매우 낮은 값을 나타내기 때문에 그들의 용량 기여도는 무시하고 MnO_2 의 질량으로만 비용량을 계산하였다. VGCF(40 wt%)/ MnO_2 전극은 20 mV/s에서는 380 F/g을, 500 mV/s에서는 230 F/g의 높은 용량을 나타낸 반면 같은 함량의 super-P 복합 전극은 234 및 120 F/g으로 낮은 용량을 나타냈다. 이 결과를 통해 MnO_2 전극에서는 VGCF의 첨가가 super-P보다 더 효율적임을 확인할 수 있다. VGCF가 40 wt% 일때 20 wt%보다 높은 용량을 발현하는 것을 통해 함량이 높을수록 MnO_2 가 산화·환원 반응에 쉽게 참여할 수 있게 됨을 알 수 있다. 또한 VGCF(40 wt%)/ MnO_2 전극을 500 mV/s에서 측정했을 때 20 mV/s에서 얻은 용량의 60%에 해당하는 230 F/g의 용량 값을 나타내었는데 이는 super-P(120 F/g)와 비교했을 때 두 배에 가까운 용량 값이다. 이러한 현상은 기존에 보고 되어진 흑연계, 카본블랙, 카본 나노 튜브, 카본 에어로겔을 첨가제로 사용한 MnO_2 복합전극 보다 더 우수한 결과이다[11-14].

제조한 전극들의 더 많은 전기 화학적 특성을 조사하기 위하여 0.01~100 kHz 사이에서 임피던스 측정을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 전극들은 높은 주파수에서는 약간의 전하 이동 저항(R_{CT})을 나타냈으며 90°에 가깝게 그래프가 뛰어 오르

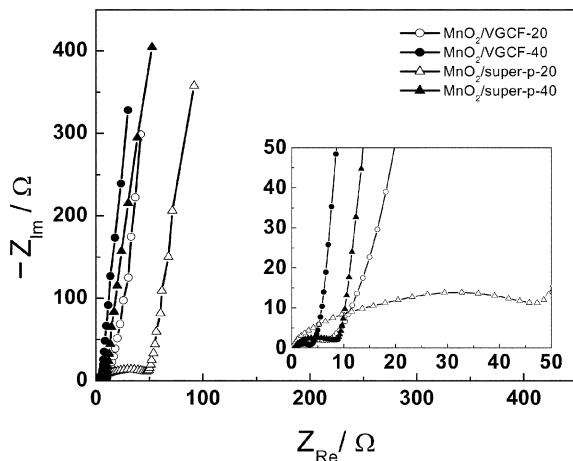


Fig. 4. Impedance spectra of the composite electrodes recorded in the frequency range of 100 kHz to 0.01 Hz at a bias potential of 0.45 V and an ac perturbation of 10 mV. Inset: Magnified view of the impedance data obtained during initial high-frequency measurements.

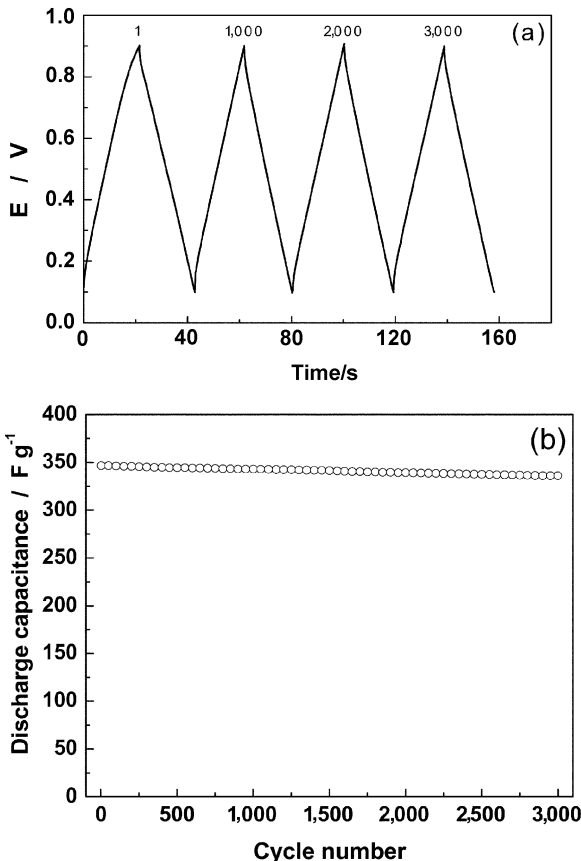


Fig. 5. Cycling performances of the VGCF (40 wt%)/MnO₂ composite electrode obtained by applying a current loading of 2.0 mA/cm². (a) Charge/discharge curves vs time and (b) specific discharge capacitance as a function of cycle number. Numbers in the top figure represent the cycle number.

면서 용량거동을 나타낸다. Nyquist 그래프를 통해 얻은 VGCF (20 wt%)/MnO₂, VGCF(40 wt%)/MnO₂, super-P(20 wt%)/MnO₂, super-P(40 wt%)/MnO₂ 전극들의 전하 이동저항은 각각 6.0, 2.6, 46.5, 8.3 Ω을 나타내었다. 이러한 임피던스 결과는 VGCF를 사용

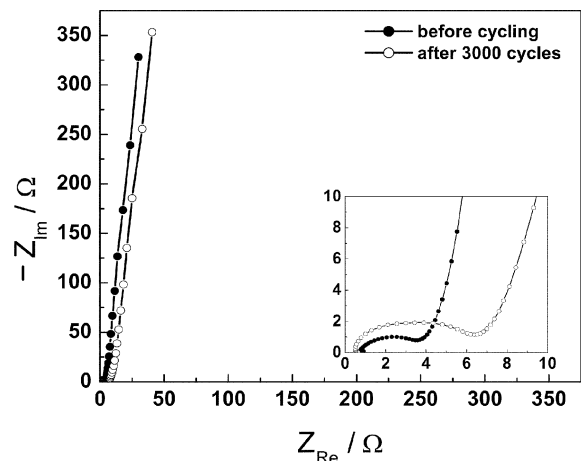


Fig. 6. Impedance spectra of the VGCF (40 wt%)/MnO₂ composite electrode measured before and after 3,000 cycles at an applied current loading of 2.0 mA/cm². Frequency: 100 kHz to 0.01 Hz; dc bias: 0.45 V ac perturbation: 10 mV. Inset: Magnified view of the impedance data obtained during initial high-frequency measurements.

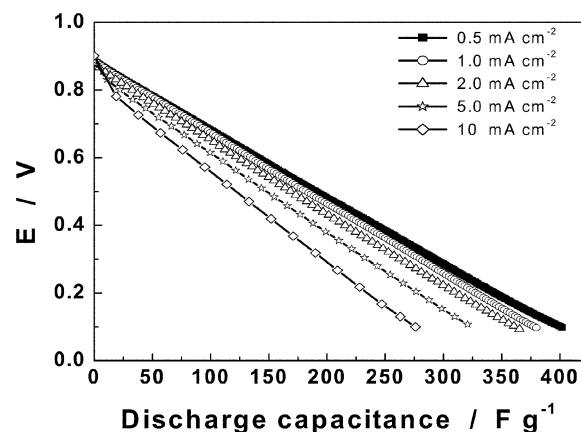


Fig. 7. Rate capability of the VGCF (40 wt%)/MnO₂ composite electrode at various applied current densities.

한 전극의 전기 화학적인 특성이 super-P를 이용한 전극 보다 더 우수함을 나타내는 것이며, 이는 CV에서 얻은 결과와 일치하였다.

캐패시터의 싸이클 안정성은 중요한 파라미터이기 때문에 가장 좋은 결과를 나타낸 VGCF(40 wt%)/MnO₂ 전극에 대해 chronopotentiometric charge/discharge를 사용하여 2.0 mA의 전류로 3,000회 싸이클 실험을 진행하였다. 충방전 실험 결과 그래프와 함께 싸이클에 대한 비용량 값을 Fig. 5에 나타내었다. 대칭되는 그래프를 통해 전극이 전기 화학적으로 가역적이며 훌륭한 pseudocapacitance를 나타낸다는 것을 확인 할 수 있다. 첫 싸이클의 용량과 마지막 3,000 번째 싸이클의 용량을 비교해 보면 각각 347 F/g과 336F/g으로 97%의 용량 잔류율을 나타낸다.

또한 3,000 싸이클 전과 후를 임피던스 시험을 수행한 결과 전하 이동 저항은 약 2 Ω 이하의 증가만을 보였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. 이를 통해 VGCF(40 wt%)/MnO₂ 전극의 장시간 싸이클 특성이 우수함을 확인 하였다.

마지막으로 VGCF(40 wt%)/MnO₂ 전극의 율속 특성을 확인하기 위하여 0.5~10 mA의 다양한 방전 전류로 방전 테스트를 하였으며

이를 Fig. 7에 나타내었다. 전류의 증가에 따라 방전 커브의 특성은 소폭의 용량감소를 제외하고는 큰 차이가 없었다. 10 mA/cm²의 높은 전류에서만 0.12 V의 iR 강하를 나타냈다. 1.0 mA에서 10.0 mA로 전류를 증가시키기에 따라 27% 이하의 용량 손실이 나타났다.

4. 결 론

탄소 나노섬유/망간 산화물 복합 전극은 화학적으로 합성하였으며, VGCF의 경우에는 친수성을 부여하기 위하여 질산 용액으로 전처리를 하여 사용하였다. VGCF와 super-P를 이용하여 각각 20 wt%, 40 wt%의 조성으로 망간 산화물과 복합전극을 제조하였으며 VGCF(20 wt%)/MnO₂, VGCF(40 wt%)/MnO₂, super-P(20 wt%)/MnO₂, super-P(40 wt%)/MnO₂ 전극들은 각각 1.3, 3.6, 0.3 그리고 1.4 S/cm의 전기 전도도를 나타냈다. VGCF를 이용하여 제조한 전극의 표면은 열린 형태를 갖는 반면, super-P를 이용한 전극은 상대적으로 밀집되어 있는 형태를 보인다. 각 전극들은 20 mV/s의 주사 속도에서 VGCF(20 wt%)/MnO₂, VGCF(40 wt%)/MnO₂, super-P(20 wt%)/MnO₂, super-P(40 wt%)/MnO₂ 전극 순서대로 각각 250, 380, 167, 234 F/g을, 500 mV/s에서는 118, 230, 44, 120 F/g의 용량을 발현하였다. VGCF를 사용한 복합전극이 super-P를 이용한 복합전극보다 더 높은 비용량과 함께 높은 율속 특성을 나타냈다. VGCF의 함량이 높을수록 더 우수한 전기 화학적 특성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 이처럼 VGCF(40 wt%)/MnO₂ 복합 전극이 뛰어난 결과를 보이는 것은 전극물질이 갖는 열린 구조와 함께 VGCF에서 기인하는 높은 전기 전도도 때문이다. VGCF(40 wt%)/MnO₂ 복합 전극은 3,000회의 사이클 후에도 97%의 용량 잔류율을 보이며 안정한 사이클 특성을 보였다. 또한 1.0 mA에서 10 mA까지 전류를 증가시키며 용량을 확인한 결과 27% 이하의 용량 감소를 보이며 안정한 고율특성을 나타냈다.

참고문헌

- Kim, K. M., Ryu, K. S., Kang, S.-G., Chang, S. H. and Chung, I. J., "The Effect of Silica Addition on the Properties of Poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene-Based Polymer Electrolytes," *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 866-872(2001).
- Lee, H. Y., Maivannan, V. and Goodenough, J. B., "Electrochemical Capacitors with KCl Electrolyte," *Comptes Rendus Chimie* **2**(11-13), 565-577(1999).
- Dai, Y., Wang, K., Zhao, J. and Xie, J., "Manganese Oxide Film Electrodes Prepared by Electrostatic Spray Deposition for Electrochemical Capacitors from the KMnO₄ solution," *J. Power Sources*, **161**(1), 737-742(2006).
- Reddy, R. N. and Reddy, R. G., "Sol-gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **124**(1), 330-337(2003).
- Wan, C., Azumi, K. and Konno, H., "Hydrated Mn(IV) Oxide-exfoliated Graphite Composites for Electrochemical Capacitor," *Electrochim. Acta*, **52**(9), 3061-3066(2007).
- Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S. and Sebastian, P. J., "A New Type of MnO₂·xH₂O/CRF Composite Electrode for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **160**(2), 1501-1505(2006).
- Gemeay, A. H., Mansour, I. A., E-Sharkawy, R. G. and Zaki, A. B., "Preparation and Characterization of Polyaniline/manganese Dioxide Composites Via Oxidative Polymerization: Effect of Acids," *Eur. Polym. J.*, **41**(11), 2575-2583(2005).
- R, E. C., Rosario, A. V., Mello, R. M. Q. and Micaroni, L., "Poly(3-methylthiophene)/MnO₂ Composite Electrode as Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **163**(2), 1137-1142(2007).
- Subramanian, V., Zhu, H. and Wei, B., "Nanostructured MnO₂: Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties as a Supercapacitor Electrode Material," *J. Power Sources*, **159**(1), 361-364(2006).
- Zolfaghari, A., Ataherian, F., Ghaemi, M. and Gholami, A., "Capacitive Behavior of Nanostructured MnO₂ Prepared by Sonochemistry Method," *Electrochim. Acta*, **52**(8), 2806-2814(2007).
- Shinomiya, T., Gupta, V. and Miura, N., "Effects of Electrochemical-deposition Method and Microstructure on the Capacitive Characteristics of Nano-sized Manganese Oxide," *Electrochim. Acta*, **51**(21), 4412-4419(2006).
- Machefaux, E., Brousse, T., Belanger, D. and Guyomard, D., "Supercapacitor Behavior of New Substituted Manganese Dioxides," *J. Power sources*, **165**(2), 651-655(2007).
- Broughton, J. N. and Brett, M. J., "Investigation of Thin Films for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **49**(25), 4439-4446 (2004).
- Sivakkumar, S. R., Ko, J. M., Kim, D. Y., Kim, B. C. and Wallace, G. G., "Performance Evaluation of CNT/Polypyrrole/MnO₂ Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **52**(25), 7377-7385(2007).
- Lee, B. J., Sivakkumar, S. R., Ko, J. M., Kim, J. H., Jo, S. M. and Kim, D. Y., "Carbon Nanofibre/Hydrous RuO₂ Nanocomposite Electrodes for Supercapacitors," *J. Power sources*, **168**(2), 546-552(2007).