

단일벽 탄소나노튜브 상에 석출된 산화루테튬과 루테튬-코발트 혼합산화물의 수퍼커패시터 특성

고장면* · 김광만†

한국전자통신연구원 융합부품소재 연구부문 차세대에너지기술팀
305-700 대전광역시 유성구 가정로 138
*한밭대학교 응용화학생명공학부
305-719 대전광역시 유성구 덕명동 산16-1
(2009년 1월 21일 접수, 2009년 1월 31일 채택)

Supercapacitive Properties of RuO₂ and Ru-Co Mixed Oxide Deposited on Single-Walled Carbon Nanotube

Jang Myoun Ko* and Kwang Man Kim†

Research Team of Next-Generation Energy Technology, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI),
138 Gajeongno, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

*Department of Applied Chemistry & Biotechnology, Hanbat National University, San 16-1, Duckmyoung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 21 January 2009; accepted 31 January 2009)

요 약

단일벽 탄소나노튜브의 표면 위에 동력학적 전위법으로 산화루테튬(RuO₂)의 석출 및 루테튬-코발트 혼합산화물(Ru-Co mixed oxide)의 공석출에 의해 산화환원 수퍼커패시터용 복합전극을 제조하였다. 루테튬 성분이 13.13 wt%, 코발트 성분이 2.89 wt%가 석출된 Ru-Co 혼합산화물 전극은 낮은 전위 스캔속도(10 mV s⁻¹)에서는 RuO₂ 전극과 유사한 비용량(~620 F g⁻¹)을 나타내지만, 높은 스캔속도(500 mV s⁻¹)에서는 RuO₂ 전극보다 큰 비용량을 보인다. 높은 스캔속도에서 Ru-Co 혼합산화물 전극이 비용량의 증가를 나타내는 것은 Ru 성분을 통한 전기전도성을 Co 성분이 구조적으로 지지해주기 때문이다.

Abstract – Composite electrodes for redox supercapacitor were prepared potentiodynamically by the deposition of RuO₂ and the co-deposition of Ru-Co mixed oxide on the surface of single-walled carbon nanotube. Electrode of Ru-Co mixed oxide, in which Ru(13.13 wt%) and Co(2.89 wt%) were deposited on the carbon nanotube, exhibited a similar specific capacitance(~620 F g⁻¹) with RuO₂ electrode at a low potential scan rate(10 mV s⁻¹), but showed a superior one (570 F g⁻¹) at a high scan rate(500 mV s⁻¹) than that of RuO₂(475 F g⁻¹). Such increase in the specific capacitance at high scan rate by the co-deposition of Ru and Co species was due to the structural support of Co species to provide the electronic conduction through Ru species.

Key words: Supercap Acitor, Single-Walled Carbon Nanotube, RuO₂, Ru-Co Mixed Oxide

1. 서 론

최근 전기화학적 수퍼커패시터는 기존 커패시터보다 높은 에너지 밀도, 2차전지보다 높은 출력밀도[1], 그리고 기타 에너지 저장소자보다 훨씬 우수한 사이클 수명 등의 특성으로 인해 신규 에너지 저장소자로서 각광을 받고 있다. 수퍼커패시터의 에너지 저장 메커니즘은 전극 내 활물질에서 일어나는 패러데이 반응의 유사 커패시턴스(pseudo-capacitance)에 그 기초를 두고 있다. 이러한 수퍼커패시터의 전기활성 소재로서는 polyaniline, polypyrrole 등과 같

은 전도성 고분자[2, 3], RuO₂, MnO₂ 등의 전이금속 산화물[4, 5] 및 이들의 복합체[6, 7] 등이 보통 사용되고 있다. 전이금속 산화물 중 특히 산화루테튬(RuO₂)은 매우 높은 비용량(specific capacitance), 우수한 가역성(reversibility), 산화환원 반응의 넓은 전위창 및 장수명 등의 특성 때문에 가장 유망한 수퍼커패시터용 전극재료로 알려져 있다[8-10]. 그러나 RuO₂ 전극으로 수퍼커패시터를 제작하고 실제 충방전 실험에서 관찰되는 비용량은 그 이론용량보다 매우 낮은 경우가 생길 수 있는데, 이것은 활물질 전극구조상 벌크층 내에서의 전기화학적 이용률이 낮은 때문이며, 이를 개선하려는 노력이 집중적으로 행해지고 있다[11, 12].

한편 커패시터의 성능은 전극의 표면적, 기공구조, 조립방법은

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.kr

물론 전해질의 이온 크기에 의해서도 크게 영향을 받을 수 있는데, 최근 RuO_2 에 관한 보고[12, 13]에 의하면 매우 적은 양의 RuO_2 (10 wt% 이하)가 매우 큰 표면적을 갖는 탄소계 재료 내에 균일하게 분포되어 있는 경우 매우 높은 비용량을 얻을 수 있었다. 즉 비용량을 최대화하기 위하여 큰 표면적을 갖는 탄소계 재료를 채택하는 것은 매우 바람직하다. 구체적으로는, 큰 표면적을 갖는 전기적으로 전도성인 탄소계 재료 위에 매우 얇은 활물질층을 구성하는 것이 금속산화물 전극재료의 비용량을 향상시키는 방법으로 시도되었다[14, 15]. 이러한 목적에서, 탄소나노튜브가 그 낮은 밀도와 저항, 강력한 내화학성, 그리고 매우 큰 표면적과 넓은 전기화학적 안정성 등의 특성[8, 9] 때문에 현재까지 개발된 가장 유망한 재료 중 하나로 인정받고 있다. 특히 탄소나노튜브는 큰 표면적, 탄소 구조의 큰 종횡비(aspect ratio) 때문에 구조적으로 많은 메조기공(mesopore)을 포함할 수 있다. 따라서 이러한 특성을 활용하는 측면에서, 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube; SWCNT)를 슈퍼커패시터용 전극재료로 사용하려는 연구가 상당히 시도되었으며[8, 16-18], 결과적으로 다양한 조건에 따라 $90\text{--}205\text{ F g}^{-1}$ 이라는 넓은 범위의 비용량이 얻어질 수 있었다. 최근에는 다양한 RuO_2 /탄소나노튜브 복합체 전극들이 제안되어, RuO_2 와 탄소나노튜브 각각 단독으로 사용하는 경우보다 훨씬 큰 비용량을 얻기도 하였다[10, 19, 20]. 본 연구에서는 SWCNT 필름 위에 각기 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물을 석출시킨 활물질 재료들을 제조하고, 이들을 슈퍼커패시터용 전극으로 만들어 그 전기화학적 특성을 조사하고 분석한다.

2. 실험

본 연구에 사용한 SWCNT(HiPco, batch no. Pf278)는 Carbon Technologies Inc로부터 입수하여 정제하였으며, 루테튬은 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FW 115.07)의 형태로 Kojima Corp으로부터 입수하여 그대로 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Aldrich로부터 입수하였다. 우선 SWCNT가 코팅된 전극을 제조하였다. 즉 현탁제인 carboxy methylcellulose 0.015 g과 용매인 증류수 1.47 g이 혼합되어 있는 용액에 SWCNT 0.035 g을 첨가하여 overnight 교반, 분산시켰다. 이어서 결합제인 styrene butadiene rubber 0.025 g을 현탁액 상태로 투입하고 30분 초음파 분산시켰다. 완전히 분산된 SWCNT를 백금판(1 cm×1 cm) 위에 캐스팅하고 50°C 에서 1시간 건조시켰다.

다음으로 동력학적 전위법(potentiodynamic method)으로 SWCNT의 표면상에 금속 산화물을 석출시켰는데, 이때 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물은 각각 0.05 M의 RuCl_3 와 0.1 M $\text{CoCl}_2 + 0.05\text{ M RuCl}_3$ 용액이 담겨 있는 석출조에서 행하여졌다. 이 전기화학적 석출이 진행되는 동안 0.25~1.45 V(vs. Ag/AgCl)의 전위 범위에서 50 사이클 동안 10 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry; CV) 측정이 행해졌는데, e-corder 401(EDAQ)로 그 결과가 기록되었다. 이 CV에 사용된 전기화학적 셀은 3전극 체계로 구성되었는데, 작동전극은 SWCNT가 코팅된 백금판(1 cm×1 cm), 상대전극과 기준전극은 각각 백금판(2 cm×3 cm)과 Ag/AgCl (3 M NaCl)이 사용되었다. 석출된 산화물의 양은 석출 전후의 전극 중량을 측정하여 구하였는데, SWCNT 표면에 석출된 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물의 중량은 0.0067 g 정도로 거의 같았다.

전기화학적 석출 후 전기화학적 특성조사를 하기 전에 증류수로

전극을 세척하고 50°C 에서 1시간 건조시켰다. SWCNT 표면상에 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물을 각각 석출시킨 복합체 전극의 표면 모폴로지를 전자주사 현미경(scanning electron microscope; Philips)으로 관찰하고 그 표면성분은 함께 장착된 energy dispersive spectrometer로 측정하였다. 석출된 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물 전극들의 산화환원 거동과 비용량을 측정하기 위하여, 다른 전해액인 0.1 M H_2SO_4 를 사용하여 0~1 V(vs. Ag/AgCl)의 전위범위에서 $10\text{--}500\text{ mV s}^{-1}$ 의 스캔속도로 CV를 실행하였다. CV 실험에서 얻은 사이클릭 볼타모그램으로부터 각 전극의 비용량을 스캔속도의 함수로 계산하였는데, $C = (|q_a| + |q_c|) / 2mDV$ 의 방정식을 사용하였다. 이 때 C는 비용량, q_a 와 q_c 는 각각 anodic charge와 cathodic charge, m은 활물질 질량, DV는 전위범위를 나타낸다. 또한 슈퍼커패시터 내에서 일어나는 산화환원 반응의 패턴을 알아보기 위해 주파수 범위 $10^{-2}\text{--}10^5\text{ Hz}$ 에서 frequency response analyzer(Autolab)를 사용하여 임피던스 실험을 행하였는데, 각 전극에 적용한 bias 전압을 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0 V로 변화시켜가면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SWCNT 표면에 석출된 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물 복합체 전극의 표면 모폴로지를 나타낸 것이다. 여기에서는 SWCNT가 코팅된 전극의 표면 이미지를 나타내지 않았지만, 전형적인 SWCNT의 모폴로지를 제시하고 있는 이전의 보고[18]를 참조하면, 약 40 nm의 직경을 갖는 섬유상들이 서로 엉켜 있는(entangled) 상태에서 섬유상 연결점(fibrillar interconnectivity)을 통해 전도경로(conduction pathway)를 제공해주고 있다. 또한 bulky한 SWCNT는 탄소나노튜브의 묶음(bundle)들이 조밀하게 충전되어 로프 네트워크(rope network) 형태로 나타남을 알 수 있다[17]. 이와는 달

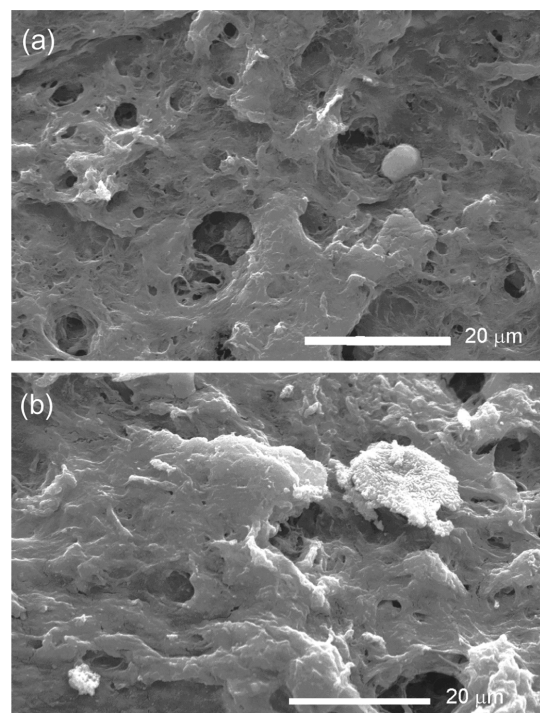


Fig. 1. Scanning electron microscopic images of (a) RuO_2 and (b) Ru-Co mixed oxide deposited potentiodynamically on SWCNT.

리 산화물 전극의 표면은 응집체들이 불규칙적으로 배열되어 상당한 거친 이미지를 보이고 있으며, SWCNT의 섬유상이 관찰되지 않는 것으로 보아 금속 산화물층으로 거의 피복되어 있는 것으로 보인다. 그러나 자세히 표면을 관찰해보면, 금속 산화물 성분이 거의 둘러싸고 있는(wrapped) 미세한 실(thin thread)과 같은 형상의 SWCNT 흔적들이 많이 관찰되는데, 석출시간이 경과될수록 이렇게 둘러싸는 과정이 심화되는 현상은 첨가제 양 증가에 따라 나타나는, 이전의 보고[18]에서와 유사한 결과이다. 즉 석출시간이 길어지거나 첨가제의 함량이 증가될 때 SWCNT의 벌크 표면이 피복되는 현상과 일치한다. 한편 많은 벌크 기공을 가지는 RuO_2 석출 표면은 Ru-Co 혼합산화물의 공석출 표면보다 기공성이 많은데, 이것은 코발트 성분이 비교적 작은 dimension을 가지고 있어 벌크 기공을 메워버리기 때문이라 생각된다. 즉 Ru-Co 혼합산화물의 이러한 고충진성은 높은 스캔속도에서 활물질의 효과적인 이용을 향상에 기여하는 바가 있으리라 생각된다. 그러나 벌크상으로는 Fig. 1(b)와 같이 코발트 성분이 전극 표면에 불규칙적으로 석출된 것으로 보이는데, 이것은 Fig. 2(b)와 같이 공석출하는 도중에 동역학적 전위법으로 측정된, Ru-Co 혼합산화물 전극 생성시의 CV 결과와 일치한다.

Fig. 2는 SWCNT 표면에 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물을 석출시키면서 0.2~1.4 V의 전위범위에서 CV 측정을 행한 결과를 나타

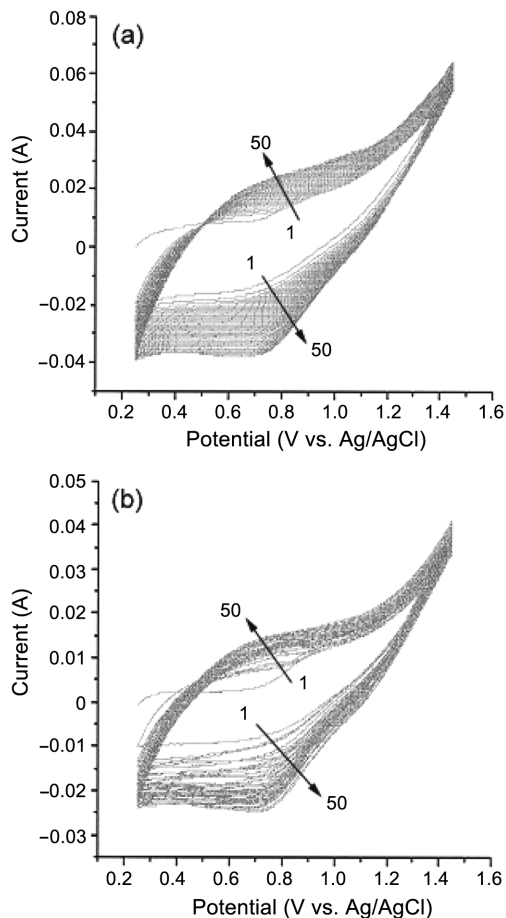


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained during the potentiodynamic deposition of (a) RuO_2 in 0.05 M RuCl_3 and (b) Ru-Co mixed oxide in 0.1 M CoCl_2 +0.05 M RuCl_3 . The numbers before and after the arrow in the figure indicate the cycle number.

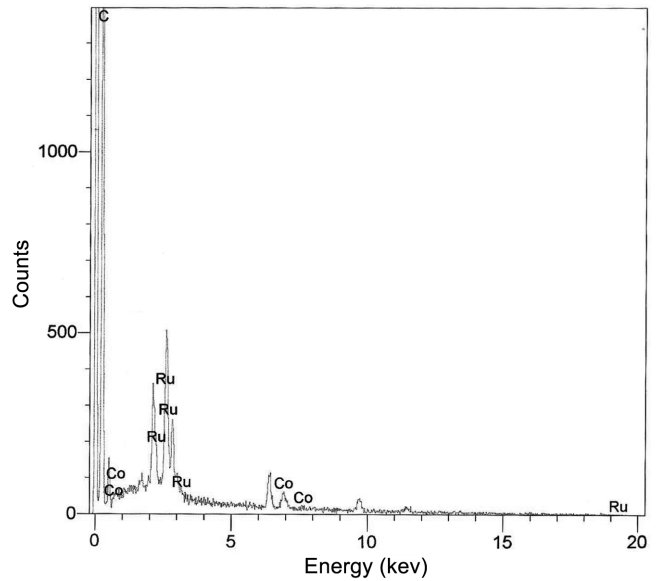


Fig. 3. Energy dispersive spectrum obtained from the electrochemical co-deposition of RuO_2 and CoO_2 .

낸 것이다. 두가지 산화물 복합체 전극의 경우 모두 초기 사이클에서 석출전하(deposition charge)(또는 석출속도)가 증가하다가 50 사이클에 이르면서 거의 포화되는 경향을 보인다. 그러나 Ru-Co 혼합산화물 전극의 공석출(co-deposition)시에 RuO_2 의 경우보다 비가역적인 경향이 두드러진다. 이것은 Ru-Co 혼합산화물의 경우 사이클 경과에 따르는 석출전하의 전류 절대치가 RuO_2 경우보다 점점 작아지는 현상 때문인데, Fig. 1(b)의 표면 이미지와 같이 동역학적 전위법이 반복되는 동안 SWCNT 표면에 Ru-Co 혼합산화물이 불규칙적으로 석출되고 이것들이 계속 중첩되기 때문이다. 또한 이 동역학적 전위법에 의한 석출시, 최종 석출에 대한 볼타모그램의 전하량으로 활물질의 함량을 조절할 수 있는데, 즉 최종 석출 전하량을 일정하게 유지함으로써 일정량의 활물질(본 연구에서는 약 0.0067 g)을 석출시킬 수 있다. 예를 들어 Ru-Co 혼합산화물 전극의 경우, Fig. 3과 같은 energy dispersive spectrum을 이용하여 각 원소별 함량 비교를 통해 계산하여 활물질 석출량을 확인할 수 있는데, 여기에서는 탄소(C) 83.98%, 코발트(Co) 2.89%, 루테늄(Ru) 13.13%로 조사되었다. 즉 Ru-Co 혼합산화물 전극에서 코발트 성분의 양은 $0.0067 \times 2.89 / (2.89 + 13.13) = 0.0012$ g, 루테늄 성분의 양은 $0.0067 \times 13.13 / (2.89 + 13.13) = 0.0055$ g이 된다.

금속 산화물 전극의 커패시터 특성을 조사하는 이상적이 방법 중 하나가 CV 측정법이다. CV 형태상 전형적인 커패시터 특성은 큰 전류치, 사각형 볼타모그램, 산화 및 환원 피크의 대칭성이다. 동일한 양의 활물질을 갖는 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물 전극에 대해 0.1 M H_2SO_4 전해질을 사용하여 여러 전위 스캔속도에서 측정한 CV 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 두 전극 모두 낮은 스캔속도에서 볼타모그램 형태가 사각형에 가깝지만 스캔속도가 증가할수록 사각형에서 벗어나 산화환원 피크가 나타난다. 높은 스캔속도에서 커패시터적 특성이 충분히 나타나지 않는 것은 전해질이 비교적 두꺼운 필름층을 효율적으로 통과하지 못하는 장벽이나 활물질 자체의 낮은 전기전도도 때문이라 알려져 있다[21]. RuO_2 및 Ru-Co 혼합산화물 전극은 활물질의 종류에 상관없이 유사한 커패

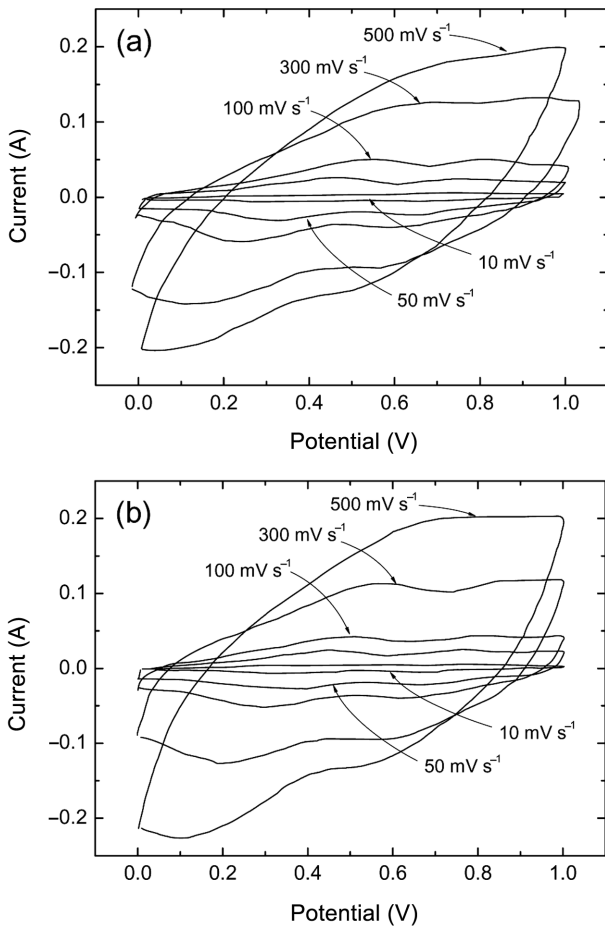


Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) RuO_2 and (b) Ru-Co mixed oxide electrodes deposited by potentiodynamic method on SWCNT. Electrolyte: 0.1 M H_2SO_4 .

시터 특성을 보이고 있는데, 이는 볼타모그램 형태의 유사성과 $\pm 0.20 \text{ A}/0.0067 \text{ g}$ 의 범위에서의 전류치가 거의 비슷한 점 때문이라 생각된다. 또한 약간 비대칭적인 CV 곡선의 형태도 전극/전해질 계면의 커패시터적 특성상 낮은 효율을 보이는 원인[18]으로 생각된다.

이러한 커패시터 특성의 열화에도 불구하고, Fig. 5에서와 같이 낮은 스캔속도에서 얻어지는 높은 비용량(약 620 F g^{-1})은 특기할 만하다. 이것은 RuO_2 와 Ru-Co 혼합산화물이 비교적 균일하게 석출되었고, 이에 따라 커패시터적 활성을 띠는 Ru 성분이 효과적으로 전도성에 기여한 때문이라 생각된다. 이 비용량 값은, 최근 탄소 나노튜브 위에 나노크기로 석출한 RuO_2 의 3차원 기공전극의 비용량 값(10 mV s^{-1} 에서 $1,170 \text{ F g}^{-1}$)[22]에 비하면 매우 낮은 값이지만, 탄소 나노튜브 위에 3차원 배열로 RuO_2 를 코팅한 나노기공 전극의 경우(10 mV s^{-1} 에서 628 F g^{-1})[23]에 비하면 거의 유사한 값이다. 스캔속도가 증가함에 따라 Ru-Co 혼합산화물 전극은 RuO_2 전극보다 높게 비용량 값이 유지되는데, 이것은 코발트 성분이 루테튬 성분과 함께 SWCNT 표면에 석출될 때 그 비용량이 높은 스캔속도에서 더욱 안정적으로 유지될 수 있다는 의미이다. 즉 Ru-Co 혼합산화물 전극에서 코발트 성분의 효과는, 높은 전류전하에 대해 루테튬 성분의 전기전도성을 구조적으로 지원해주는 역할을 한다고 할 수 있다. 이것은 Fig. 1(b)의 모폴로지 관찰에서와 같

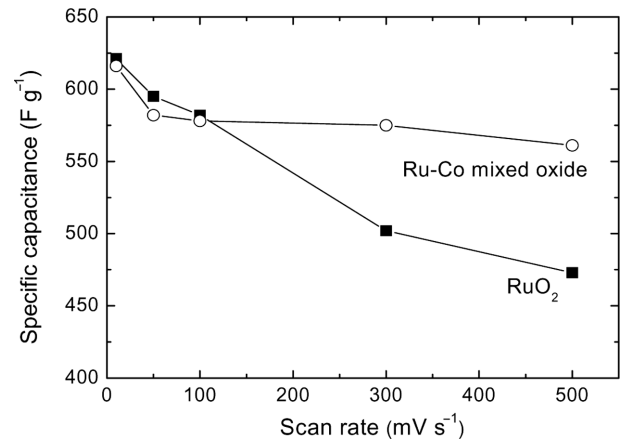


Fig. 5. Variation of specific capacitances of RuO_2 and Ru-Co mixed oxide deposited on SWCNT as a function of scan rate.

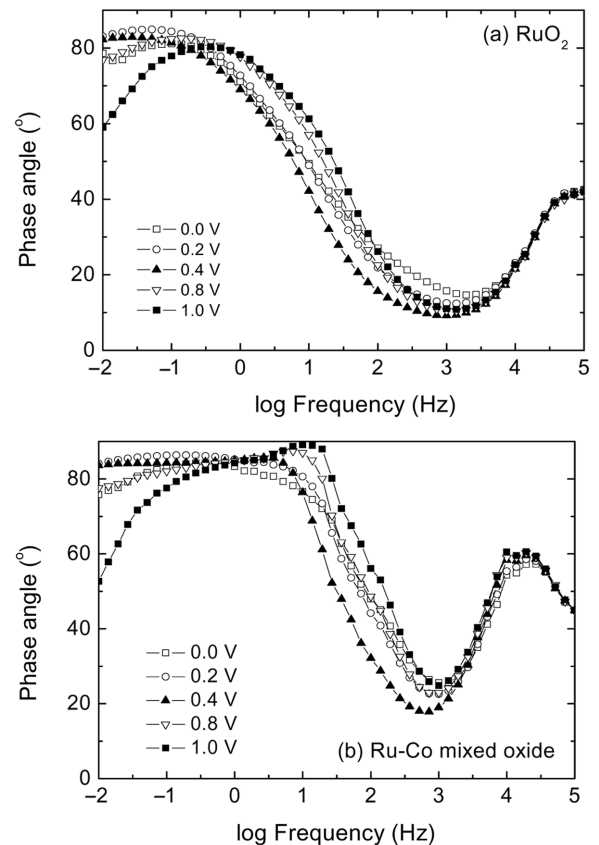


Fig. 6. Impedance spectra (phase angle vs. frequency) of (a) RuO_2 and (b) Ru-Co mixed oxide electrodes deposited by potentiodynamic method on SWCNT. Electrolyte: 0.1 M H_2SO_4 .

이 루테튬 성분의 주위에 코발트 성분이 불규칙적으로 분포되어 있는 점으로도 확인할 수 있다. 또한 높은 스캔속도에서의 큰 비용량은 RuO_2 전극(루테튬 성분 0.0067 g)보다 Ru-Co 혼합산화물 전극 내에서 활물질 함량을 적게 포함(루테튬 성분 0.0055 g)하고 있기 때문이기도 하다.

한편 임피던스 데이터로부터 각 전극의 커패시터적 거동을 살펴 보면, Fig. 6과 같이 주파수에 따른 phase angle의 변화를 통해 분석할 수 있다. 임피던스의 저항치 분석($-Z''$ vs. Z' plot)을 통해서 는 전하이동 저항(charge transfer resistance)의 대소에 따라 전기

전도에 미치는 영향을 알 수 있는 반면, 주파수 변화에 따르는 phase angle의 거동을 통해서서는 아래와 같이 커패시터 전극의 전도 메카니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이상적인 커패시터적 특성은 높은 각도의 phase angle이 유지되는 경향에 대응되는데, RuO₂ 전극의 경우 1.0 V의 bias 전위에서는 비이상적 커패시터적 거동이 두드러지게 나타나며 이 경향은 Ru-Co 혼합산화물 전극에서도 동일하게 나타난다. 그러나 그 외의 낮은 bias 전위에서는 Ru-Co 혼합산화물 전극이 이상적인 커패시터적 거동을 더욱 넓은 주파수 영역에서 보이고 있다. 이 사실은 Fig. 4의 CV 패턴에서 나타나는, 저전위 영역의 지배적인 커패시터적 특성(전극표면과 전해액의 계면에서 양성자 전도를 통해 일어나는 non-Faradaic 산화환원 반응)과 일치한다. 또한 Sugimoto 등[24]에 의하면 phase angle이 -45°에 대응되는 주파수를 커패시터 응답 주파수(capacitor response frequency, f_{45})로 정의하고 이상적인 커패시터 거동의 기준으로 할 수도 있다. 이 기준에 의하면 RuO₂ 전극의 경우 f_{45} =8~32 Hz의 범위에서 나타나고 이를 환산하면 32~120 ms 정도의 응답시간으로 계산된다. 또한 Ru-Co 혼합산화물의 경우에는 f_{45} =40~360 Hz의 범위에서 나타나고 응답시간은 3~25 ms로 계산된다. 이 값들은 기존의 RuO₂ 슈퍼커패시터 전극의 응답시간 200~500 ms[24]보다 훨씬 빠른 응답시간에 해당되며, 따라서 전극 활물질 벌크에서의 이온전도(ionic conduction)보다 전극 활물질 표면에서의 양성자 전도(proton conduction)가 전체적인 전도 메카니즘을 지배하는 것으로 판단할 수 있다. 또한 두 전극을 비교하면 Ru-Co 혼합산화물 전극의 표면 양성자 전도가 더욱 지배적으로 이루어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

이상의 결과와 토의를 통하여 SWCNT 표면에 석출시킨 RuO₂와 Ru-Co 혼합산화물 전극의 커패시터 특성을 조사하였다. 결론적으로 금속 산화물/SWCNT 복합체 전극은 유용한 정도의 비용량을 나타내며, Ru-Co 혼합산화물을 석출시킨 경우에 높은 스캔속도에서도 큰 비용량 값이 유지되는 점은 활성적인 루테늄 성분의 전자 전도에 대해 코발트 성분이 구조적으로 지지하기 때문임을 파악할 수 있었다.

감 사

저자 중 JMK는, 본 연구가 교육과학기술부의 “세계수준의 연구중심대학(WCU) 육성사업”(R33-2008-000-10147-0)의 재정적 지원을 일부 받은데 대해 감사드립니다.

참고문헌

- Conway, B. E., *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer, New York (1999).
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S. and Ferraris, J. P., “Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors,” *J. Power Sources*, **47**(1-2), 89-107(1994).
- Chen, G. Z., Shaffer, M. S. P., Coleby, D., Dixon, G., Zhou, W., Fray, D. J. and Windle, A. H., “Carbon Nanotube and Polypyrrole Composites: Coating and Doping,” *Adv. Mater.*, **12**(1), 522-526(2000).
- Nam, K.-W., Yoon, W.-S. and Kim, K.-B., “X-Ray Absorption Spectroscopy Studies of Nickel Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, **47**(19), 3201-3209(2002).
- Prasad, K. R. and Miura, N., “Electrochemically Deposited Nanowires of Nickel Oxides as a High-Power Pseudocapacitive Electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, **85**(18), 4199-4201(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).
- Song, R. Y., Park, J. H., Sivakkumar, S. R., Kim, S. H., Ko, J. M., Park, D.-Y., Jo, S. M. and Kim, D. Y., “Supercapacitive Properties of Polyaniline/Nafion/Hydrous RuO₂ Composite Electrodes,” *J. Power Sources*, **166**(1), 297-301(2007).
- Ahn, K. H., Kim, W. S., Park, Y. S., Moon, J. M., Bae, D. J., Lim, S. C., Lee, Y. S. and Lee, Y. H., “Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes,” *Adv. Funct. Mater.*, **11**(5), 387-392(2001).
- Hughes, M., Shaffer, M. S. P., Renouf, A. C., Singh, C., Chen, G. Z., Fray, D. J. and Windle, A. H., “Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole,” *Adv. Mater.*, **14**(5), 382-385(2002).
- Chang, K.-H. and Hu, C.-C., “Coalescence Inhibition of Hydrous RuO₂ Crystallites Prepared by a Hydrothermal Method,” *Appl. Phys. Lett.*, **88**(19), 193102(2006).
- Lin, H., Ritter, J. A. and Popov, B. N., “Development of Carbon-Metal Oxide Supercapacitors from Sol-Gel Derived Carbon-Ruthenium Xerogels,” *J. Electrochem. Soc.*, **146**(9), 3155-3166(1999).
- Hu, C.-C., Chen, W.-C. and Chang, K.-H., “How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2), A281-A290(2004).
- Kim, H. and Popov, B. N., “Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide/Carbon Nanocomposite Supercapacitors Prepared by Colloidal Method,” *J. Power Sources*, **104**(1), 52-61(2002).
- Ramani, M., Haran, B. S., White, R. E., Popov, B. N. and Arsov, L., “Studies on Activated Carbon Capacitor Materials Loaded with Different Amounts of Ruthenium Oxide,” *J. Power Sources*, **93**(1-2), 209-214(2001).
- Park, J. H. and Park, O. O., “Morphology and Electrochemical Behavior of Ruthenium Oxide Thin Film Deposited on Carbon Paper,” *J. Power Sources*, **109**(1), 121-126(2002).
- Lee, J. Y., An, K. H., Heo, J. K. and Lee, Y. H., “Fabrication of Supercapacitor Electrodes Using Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Phys. Chem. B*, **107**(34), 8812-8815(2003).
- Zhou, C., Kumar, S., Doyle, C. D. and Tour, J. M., “Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes Treated with Pyrrole for Electrochemical Supercapacitor Membranes,” *Chem. Mater.*, **17**(8), 1997-2002(2005).
- Gupta, V. and Miura, N., “Polyaniline/Single-Walled Carbon Nanotube(PAN/SWCNT) Composites for High Performance Supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, **52**(4), 1721-1726(2006).
- Qin, X., Durbach, S. and Wu, G. T., “Electrochemical Characterization on RuO₂xH₂O/Carbon Nanotubes Composite Electrodes for High Energy Density Supercapacitors,” *Carbon*, **42**(2), 451-453(2004).

20. Ye, J.-S., Cui, H. F., Liu, X., Lim, T. M., Zhang, W.-D. and Sheu, F.-S., "Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube-Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors," *Small*, **5**(5), 560-565(2005).
21. Hu, C.-C., Chang, K.-H., Lin, M.-C. and Wu, Y.-T., "Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors," *Nano Lett.*, **6**(12), 2690-2695(2006).
22. Kim, I.-H., Kim, J.-H., Lee, Y.-H. and Kim, K.-B., "Synthesis and Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Supercapacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(11), A2170-A2178(2005).
23. Lee, J.-K., Pathan, H. M., Jung, K. D. and Joo, O.-S., "Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Loading Carbon Nanotubes with Ruthenium Oxide," *J. Power Sources*, **159**(2), 1527-1531(2006).
24. Sugimoto, W., Iwata, H., Yokoshima, K., Murakami, Y. and Takasu, Y., "Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance," *J. Phys. Chem. B*, **109**(15), 7330-7338(2005).