전도성 고분자 기반 에너지 저장 장치

이영관 · 이 혁

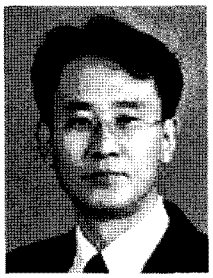
1. 서론

최근 전세계적으로 유가의 지속적인 상승과 화석연료 고갈이 진행되면서 대체에너지 개발과 에너지 저장 기술에 대한 관심이 증가하고 있다. 석유 등의 화석연료로 인한 환경오염 문제 해결과 수입에 의존하는 에너지 원료 의존도를 줄일 수 있어 경제성 및 에너지 자립차원에서도 이러한 대체 에너지 기술 및 에너지 저장 기술의 보유는 매우 중요하다. 현재 태양력, 조력, 풍력, 지열 등 다양한 대체 에너지원들이 연구되고 있지만, 이러한 에너지원들은 기존의 화력이나 원자력처럼 지속적인 에너지 생산 측면에서 한계를 가지고 있기 때문에 에너지의 저장과 이동이 더욱 중요한 주제로 부각되고 있다.

에너지 저장 장치에는 이차 전지와 슈퍼커패시터가 있다. 이차 전지는 전기적 에너지를 화학적 에너지의 형태로 변환하여 에너지를 저장하는 장치로 일회성 사용에 한정되는 일차전지와 다르게 재충전을 통한 재사용이 가능하다. 이차 전지는 전극물질 또는 특성에 따라 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 그리고 리튬계 이차 전지 등이 있으며, 각각의 에너지 또는 출력 특성에 적합한 분야에서 활용된다. 최근에는 친환경에 대한 관심이 증가하면서 납, 카드뮴과 같은 환경 오염 물질에 대한 대체와, 휴대용 기기의 사용증대 추세와 맞물려 리튬 이차 전지에 대한 연구가 많이 이루어 지고 있으며, 그 활용범위 또한 점차 확대되고 있다.[1,2]

리튬계 이차 전지는 산화-환원 시 전극 활물질 외부 또는 내부로의 리튬 이온의 삽입/탈리에 의한 3차원적인 반응에 의해 전하를 저장하며, 높은 에너지 밀도를 가지는 것이 특징이다. 따라서 이차 전지는 많은 양의 에너지를 저장하여 오랜 시간 동안 일정한 양의 에너지를 공급하는 곳에 적합한 에너지원이다. 그러나 최근의 휴대용 전자·통신기기 및 전기 자동차 등의 구동용 전원은 높은 에너지 밀도뿐 만 아니라 높은 출력의 에너지원을 요구하고 있다. 리튬계 이차 전지의 경우 이러한 고출력의 에너지를 제공할 수 있는 능력이 부족하며, 또한 이러한 환경에 따라 전지수명이 큰 영향을 받는다. 이러한 문제점을 극복하고 리튬 이차 전지의 저가격화, 출력특성 향상에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.[1,2]

또 다른 에너지 저장장치인 슈퍼커패시터는 기존의 커패시터에 비하여 비약적으로 큰 축전용량을 가지며 우리말로는 초고용량 커패시터라 불린다. 일반 커패시터가 정전기식(electrostatic)이나 전해식(electrolytic) 방법을 통하여 축전을 하지만 슈퍼커패시터는 전기화학적인 성질을 이용하여 에너지를 저장하므로 전기화학(electrochemical) 커패시터라고 칭하기도 한다. 일반 커패시터는 출력 밀도는 우수하지만 저장할 수 있는 에너지 밀도가 매우 낮다는 한계를 가지고 있다. 현재로서는 저장 전기 에너지량의 측면에서 이차 전지를 능가하는 저장장치는 개발되지 못한 실정이지만 슈퍼커패시터는 큰 용량의 에너지를 빠르게 축적 및 방출하는 능력 즉, 동력적 측면에서는 배터리보다 우수한 성능을 지닌다. 이는 커패시터의 에너지 저장 메커니즘이 이온들의 운동학적인 메커니즘에 바탕을 두기 때문인데 산화-환원 반응을 기본으로 한 배터리의 열역학적인 메커니즘에 비하여 충전이 빠르고 충·방전의 효율이 높으며 그 반복 수명 또한 우수하다.[3-5] 즉, 슈퍼커패시터는 일반 커패시터의 장점인 고 출력 특성과 전지의 장점인 고 에너지 밀도 특성의 중간 단계에 위치한 소자라 할 수 있다(**그림 1**). 슈퍼커패시터는 크게 그 구동원리에 따라 전극/전해질 계면 간 전기이중층(electric double layer)에서의 정전기적 인력에 의한 전하의 분리로 인해 발현되는 전기이중층 커패시터와 전극/전해질 계면 간 가역적인 Faradaic 산화-환원 반응에 의한 의사 커패시터(pseudo capacitor)로 구분된다. 전기이중층 커패시



이영관

1978~1982	성균관대학교 화학공학과(학사)
1986~1991	Univ. of Southern Mississippi Polymer Engineering(박사)
1991~1992	Univ. of Florida(박사 후 연구원)
1992~1993	Reichhold Chem. Scientist of NC. USA 선임연구원
1993~현재	성균관대학교 화학공학과 교수
2010~현재	성균관대학교 산학협력중심대학육성사업단 단장

이 혁

2000~2007	성균관대학교 재료공학과(학사)
2007~2009	성균관대학교 화학공학과(석사)
2009~현재	성균관대학교 화학공학과 박사과정

Conducting Polymer Based Energy Storage Device

성균관대학교 화학공학과(Youngkwan Lee and Hyuck Lee, School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University of Korea, Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 420-743, Korea) e-mail: yklee@skku.edu

터는 고체전극과 전해질 사이에 발생하는 전기이중층에 축적되는 전하를 이용하는 장치이다. 의사 커패시터는 전극에서의 이차원적인 산화-환원 반응을 이용하므로 전기이중층 커패시터보다 우수한 축전용량을 나타내게 된다.

전도성 고분자는 고분자 주쇄를 따라 단일 결합과 이중 결합이 순차적으로 연결된 공액구조를 가지며 분자 간 또는 분자 내에 전자가 쉽게 이동하기 때문에 높은 전도도를 갖는 고분자이다. 이런 고분자가 산화될 경우 전기적 안정성을 유지하기 위해 전해질 용액으로부터 반대전하를 갖는 상대이온이 고분자 내로 이동하게 되는데 이를 도핑(doping)되었다고 한다. 이러한 전도성 고분자 재료의 도전성, 산화-환원 특성, 응용성은 에너지 저장용 전극재료로서 적용 가능하게 한다. n형 전도성 고분자는 음극으로 p형 전도성 고분자는 양극으로 활용이 가능하며, n형, p형 도핑이 모두 가능한 전도성 고분자인 폴리아세틸렌이나 폴리사이오펜은 양극, 음극 모두 적용 가능하다. 전도성 고분자를 전극 물질로 사용하면 하나의 재료로 전기 전도성과 전지 용량을 모두 얻을 수 있다.[6,7] 또한 전도성 고분자는 유연성, 친환경성, 안전성, 구조 설계 자유도, 낮은 가격이라는 기존 무기물 재료와 차별되는 장점들을 가지고 있다. 하지만 전도성 고분자는 충전용량이 무기재료에 비하여 낮고, 반복수명이 좋지 못하다는 단점을 가지고 있다.

이에 본 글에서는 이러한 특성을 보유한 전도성 고분자 에너지 저장 매체 연구에 대해 간략히 소개하고자 한다.

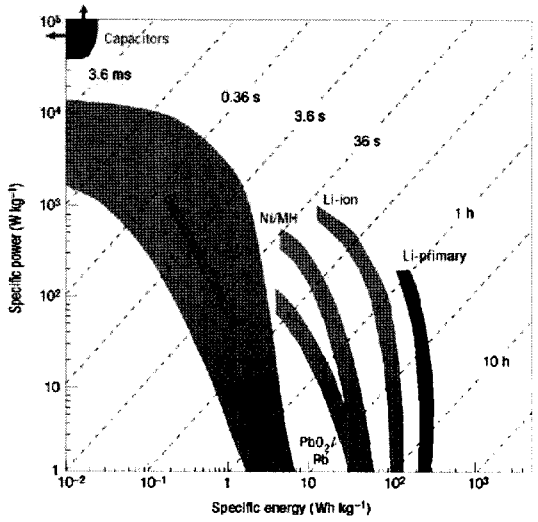


그림 1. 에너지 저장 매체에 따른 Ragone plots.[5]

2. 본론

2.1 Battery

1980년대, 전도성 고분자의 이차 전지 전극재료로서 적용에 대한 많은 연구가 진행되었고 이러한 연구들은 1997년 Haals[7] 등에 의해 잘 정리되었다(**그림 2**). 전도성 고분자의 산화-환원능력은 도핑 상태에 따라 양극, 음극 모두 적용 가능하지만 대부분 이차 전지 연구에서는 전도성 고분자의 낮은 가격, 화학적 개질의 용이성 때문에 양극으로서 금속계 음극물질과의 조합이 많이 이루어졌다.[8] 하지만 순수한 전도성 고분자들을 양극으로 적용하였을 때 낮은 반복 수명성과 전기전도성, 충전용량이라는 한계성을 가지고 있다. 이러한 점을 극복하기 위해 전도성 고분자와 무기물 또는 탄소계 재료의 복합체 전극에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.[8]

리튬이차 전지에서 충방전 과정은 Li ion의 삽입과 탈리에 의해 일어

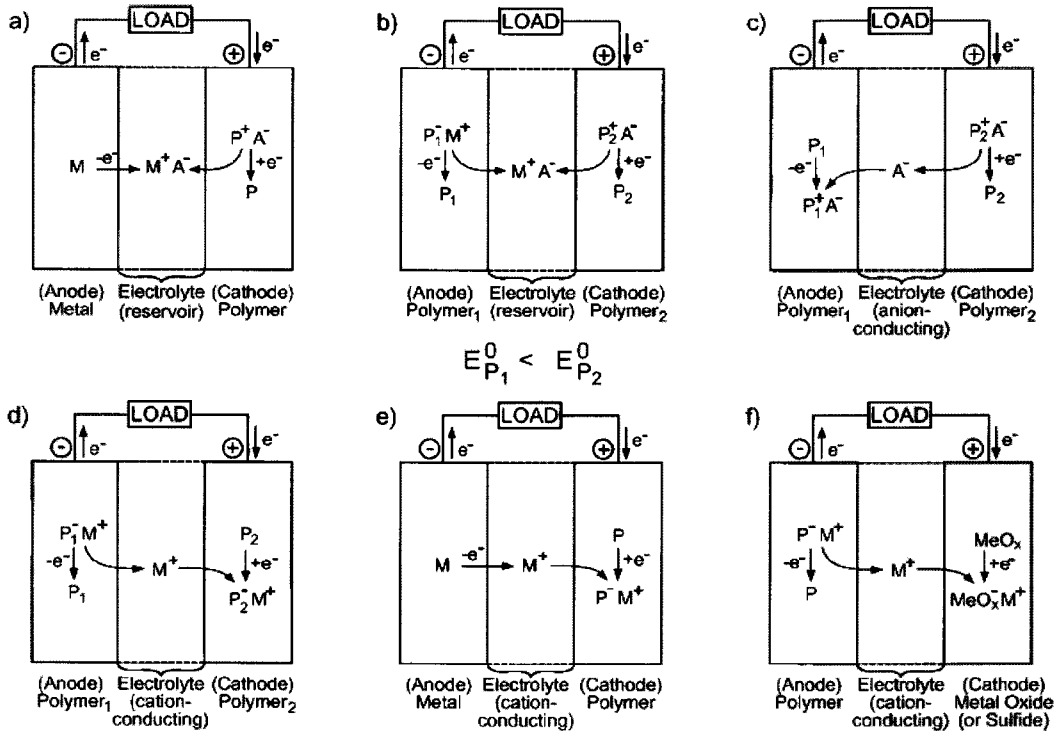


그림 2. 전도성 고분자를 이용한 이차 전지의 충전 원리; (a) 금속/고분자(음이온 삽입), (b) 폴리머/폴리머(P1 양이온 삽입, P2 음이온 삽입), (c) 폴리머/ 폴리머(모두 음이온 삽입), (d) 폴리머/폴리머(모두 양이온 삽입), (e) 금속/고분자(양이온 삽입), (f) 고분자/금속 산화물 또는 황화물(P 양이온 삽입).[7]

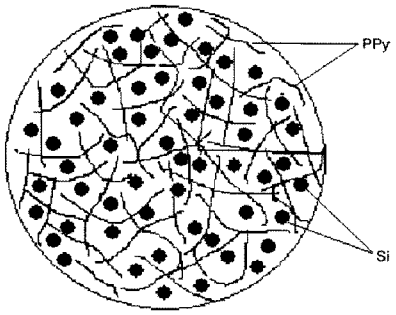


그림 3. Schematic diagram of the Si/PPy composite.[9]

나기 때문에 이 과정에서 충방전과정을 통한 전극물질의 부피팽창이 일어나고, 그에 따른 구조붕괴는 전극 용량 및 수명을 줄이는 원인 중 하나이다. 이러한 문제는 양극, 음극 모두 문제로 작용하지만 특히 실리콘이나 주석, 알루미늄 등의 금속이나 준금속은 충 방전 반복 과정에서 부피팽창과 수축이 매우 심하여 구조붕괴가 일어나 전지 수명을 단축시킨다. Z.P. Guo 등은[9] 실리콘과 전도성 고분자의 복합전극 제작을 통해 순수한 실리콘에 비해 향상된 반복 수명성을 보고하였다. 전도성 고분자는 복합체 내에서 금속 또는 준금속의 부피팽창 완충작용을 하여 응력을 완화시키고, 전기적으로 집전체와 연결을 유지시키므로 안정적인 수명특성을 기대할 수 있다(**그림 3**).

전도성 고분자와 V_2O_5 복합 전극에서 전도성 고분자는 V_2O_5 내부로 intercalation되어 V_2O_5 층간 거리를 확장시키고 이에 따라 충전용량의 향상 효과가 있기 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되었다.[10-13] Huguenin 등 은 V_2O_5/PANi 복합체에서 Li ion의 확산의 향상에 따른 반복 안정성 개선을 보고 하였다.[12] V_2O_5과 polyaniline nanocomposite/hexadecylamine를 10 μm의 나노 파이버 형태 복합체로 제작한 경우 안정성이 개선되는 동시에 150 A h kg^{-1}의 높은 용량을 가지는 것으로 보고되었다.[13]

이차 전지 성능에 있어 활물질과 함께 큰 영향을 주는 것이 바인더이다. 현재 사용되는 바인더 물질은 대부분 절연성 재료이며 전극 내에서 내부 저항으로 작용한다. Yoneyama 등은 4 V의 전압에서 작동 가능한 PPy 또는 PANi 와 $LiMn_2O_4$ 복합체 전극을 제작하고, 전도성 고분자를 전극물질 및 바인더 역할로 동시에 활용하고 그 특성에 대해 보고하였다.[14] 다른 연구에서도 양극으로 적용된 PPy/PEG-$LiFePO_4$(**그림 4**) 내에서 PPy/PEG network가 전기 전도성을 증가시키는 동시에 안정성을 향상시키는 역할을 한다고 보고 되었다.[15] 전도성 고분자를 전극 물질로 활용할 경우 전극용량에 대한 향상뿐만 아니라 전도성 바인더로서 전기 전도성에 대한 확보도 가능한 장점이 있다.[14-16]

전도성 고분자의 또 다른 특징 중 하나는 전도성이 있는 물질에 쉽게 전해중합이 가능하다는 것이다. 이와 같은 특성은 나노구조로 설계된 전극이나 다공성 물질과 복합전극으로 활용 시 전극 구조를 유지하는 동시에 전극성능을 향상 시킬 수 있으므로 더 큰 효과를 볼 수 있다. 그 예로 다공성 니켈 폼에 전해 중합된 PANi 복합전극(**그림 5**)은 보다 향상된 전기 전도성과 용량, 안정성을 제공한다는 연구가 보고 되었다.[17] 정렬된 CNTs에 전해 중합시킨 PANi 복합 전극에서 CNTs의 큰 비표면적과 PANi의 산화-환원 특성에 의해 향상된 에너지 밀도 증가 및 전극 안정성이 제공되는 것이 보고되었다.[18]

유연한 디스플레이 전극이나, 웨어러블 컴퓨팅과 같은 가볍고, 유연하고, 부드러운, 휴대용 전자 기기의 실현을 위해 얇고, 유연하고 휘어질 수 있는

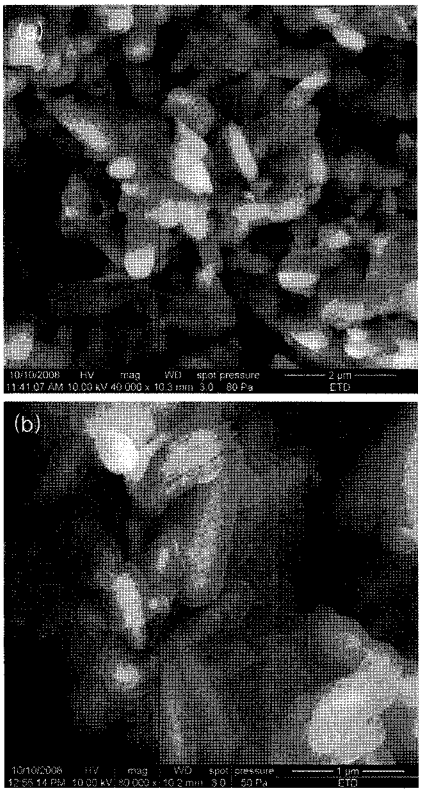


그림 4. SEM images of (a) pure $LiFePO_4$ particles, (b) PPy /$LiFePO_4$ particles.[15]

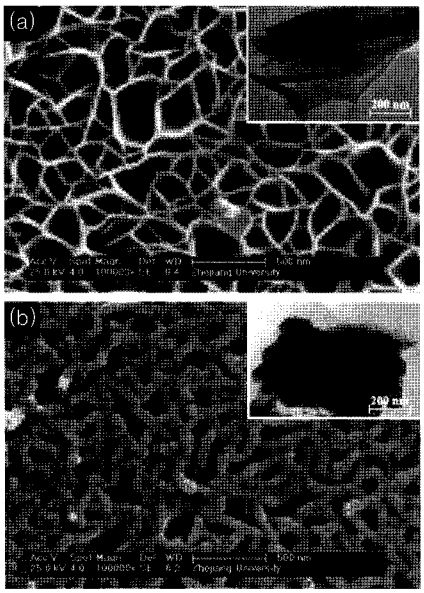


그림 5. SEM and TEM(inserts) images (a) NiO, (b) NiO/PANi film.[17]

에너지 저장 매체가 필수적이다.[19-22] 또, 시장으로부터 RFID, IC smart card와 같이 이미 사회적으로 많이 사용되고 있는 기술에 대한 내구성 향상과 성능 향상을 위해서도 유연하고 휘어질 수 있는 전지 기술(**그림 6**)이 요구되고 있다. 고분자 물질이 가지는 장점들 중 가볍고 자유로운 형태 변화는 이러한 요구에 부응하는 전극 설계를 가능하게 한다.[20-22]

유연한 전극을 제작하는 방법으로 CNTs paper와 같은 유연한 지지체를 기반으로 전도성 고분자를 코팅한 전극이나,[20] 도핑상태가 다른 전도성 고분자를 각각 양극과 음극으로 사용하는 방식 등이 보고되었다.[21]

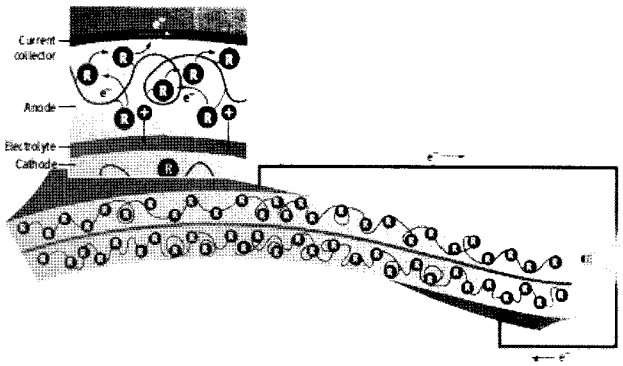


그림 6. 유연한 배터리의 예.[19]

Wang등은 PPy-$LiFePO_4$ 복합 전극을 전해 중합을 통해 제작해 충전용량이 기존보다 크게 향상된 유연한 전극에 대해 보고하였다.[22]

2.2 Supercapacitor

전도성 고분자는 전이 금속화합물과 함께 대표적인 의사 커패시터 물질(pseudo capacitor)이다. 전도성 고분자를 이용한 슈퍼커패시터는 낮은 가격, 높은 에너지 밀도, 유연성, 구조 제어의 용이성과 같은 장점이 있는 반면, 안정성 면에서 단점을 갖고 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위해 나노구조 전극이나 탄소계 재료와 하이브리드 복합체, 전이 금속화합물과 복합체 연구들이 진행되고 있다. 또, 가볍고, 유연한 전극을 제작함에 있어서 고분자 특성의 활용이 가능하다.[23]

비표면적이 큰 전극을 사용하는 것은 슈퍼커패시터의 충전 용량 향상과 직결되기 때문에 나노 구조 제어는 슈퍼커패시터 전극 개발에 있어 중요한 이슈이다. 나노 구조는 비표면적 가질 뿐만 아니라 전극 내에서 전하 확산 거리를 감소시켜 향상된 충방전 성능을 확보할 수 있다. 이러한 이유로 전도성 고분자 나노 재료 제작에 대한 다양한 방식들이 연구되어 왔다. 템플레이트를 이용한 나노 전극을 제작하는 방법은 anodic aluminum oxide(AAO) membrane, track-etched polycarbonate(PC) 같은 hard template와 surfactant, liquid crystal 같은 soft template를 사용하는 방식으로 구분할 수 있다. 그 밖에 전기 방사나 자가 조립 등을 이용해 템플레이트를 사용하지 않고 나노 구조 전극을 제작할 수 있다. 특히 AAO를 이용해 전도성 고분자 나노 전극 제작 시 정렬된 구조를 가지기 때문에 비표면적과 전하 이동도가 크게 향상되고, 그 정전용량 또한 크게 증가된다(**그림 7**).[24]

또한, AAO 템플레이트를 이용하여 코어 셸 형태의 PEDOT과 MnO_2 nanowires 복합체를 전기화학적으로 합성한 경우, AAO에 의한 나노 구조와 전도성 고분자가 망간산화물의 낮은 전도성을 보완하여 성능이 향상되는 것이 보고된 바 있다.[28] Kuila 등은 block copolymer를 템플레이트로 이용하여 10 nm의 얇은 PANi 나노로드를 합성하여 3407 F/g의 높은 비정전용량을 가지는 것을 확인하였다.[26] Jhang 등은 Soft 템플레이트로 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)를 이용하여 PPy nanowire를 제작하고, 벌크 상태의 PPy에 비해 30% 정도 비정전용량이 향상되는 것을 확인하였다.[27] Bao-Hang Han 등은 템플레이트를 사용하지 않고 Grahene oxide에 정렬된 PANi을 합성하여, 향상된 비정전용량과 안정성을 확인하였다.[28] 이렇게 나노구조로 합성된 전극들은 비표면적 증가와 전하 이동도 증가로 정전용량이 향상될 뿐만 아니라 산화-환원 과정에서 발생하는 부피 팽창과 전도성 고분자의 열화를[29] 개선하여 물리적 특성과 반복 수명성을

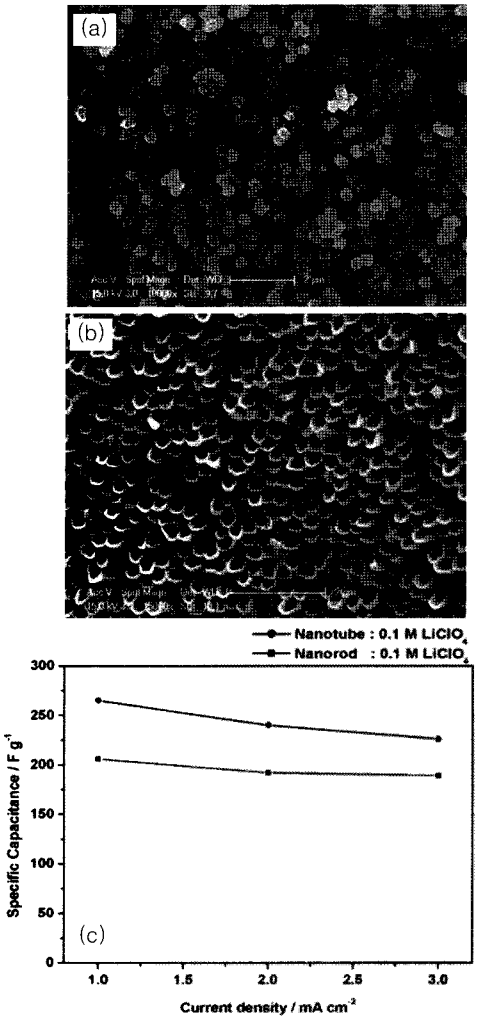


그림 7. (a) AAO 템플레이트로 제작한 PPy nanorods,[24] (b) PPy nanotubes, (c) 비정전용량 비교.

향상시킬 수 있다고 보고된 바 있다.[23,25]

섬유 구조 물질이나 전기 방사된 고분자 물질에 전도성 고분자를 코팅하거나(**그림 8**),[30,31] 전도성 고분자 자체를 전기 방사하면 높은 비표면적을 가진 동시에 유연한 전극을 제작하는 것이 가능하다.[32-34] 상업적으로 잘 알려진 흑연 섬유에 전도성 고분자를 반복 증착하는 방법으로 제작된 전극의 경우 400 F/g의 용량과 96~99%의 충방전 효율을 가진 것으로 보고 되었다.[31] 전기 방사한 고분자를 탄화시켜 카본 나노 섬유와 전도성 고분자 복합체를 형성시킬 경우, 전도성 고분자가 의사커패시턴스를 부가할 뿐만 아니라 섬유간의 네트워크를 제공하기 때문에 향상된 충전용량을 얻을 수 있다.[33] 또는 전도성 고분자 자체를 전기 방사하여 간단한 공정을 통해 향상된 비표면적의 대면적 전도성 고분자 전극을 구성할 수 있다.[34] 유연한 전극을 제작하는 다른 방식으로 전도성 고분자와 고체 전해질을 이용한 전극 구성이 있다. 대부분 전도성 고분자와 합성된 고체 또는 겔 형태의 고분자 전해질의 결합으로 셀을 제작한다. 이와 차별화되는 방법으로 전해액을 포함 가능한 고분자 매트릭스에 전도성 고분자를 중합시킨 후, 전해액에 함침시켜 단일체 고체 슈퍼커패시터를 제작할 수 있다.[35] 이렇게 제작된 전극을 통해 전해질과 전극 물질간의 접촉 개선과 향상된 전하 이동효과를 얻을 수 있다.

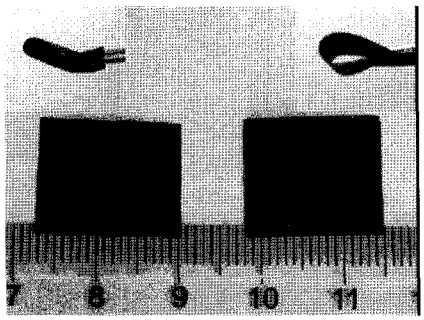


그림 8. CNF paper(좌)와 PANi-CNF paper(우).[30]

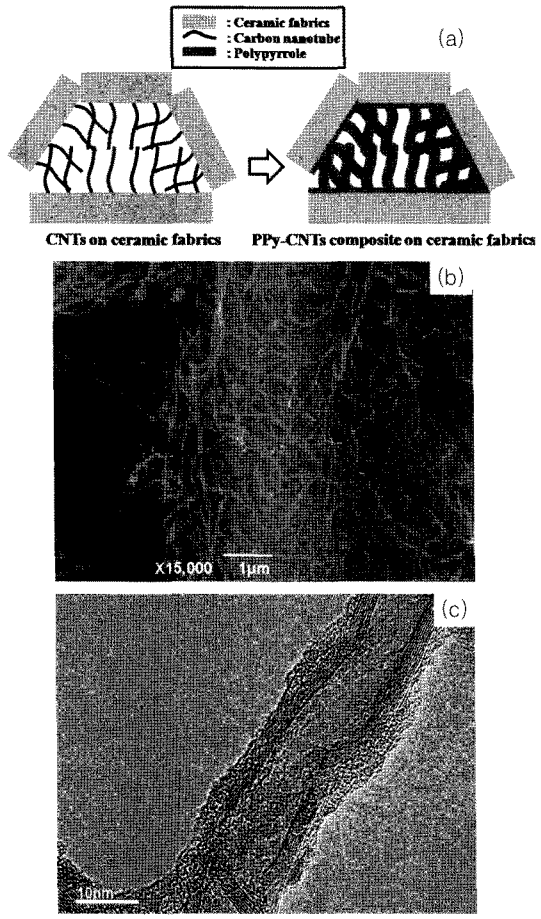


그림 9. (a) Illustration, (b) SEM image, and (c) TEM image of PPy-CNTs composite on ceramic fabric.[16]

전도성 고분자가 가지는 부족한 전도성 문제와 낮은 반복수명 안정성을 탄소계 재료와 복합전극을 구성하여 극복하고자 하는 많은 연구가 진행되었다. 특히 탄소계 재료가 가지는 특성 때문에 전도성 고분자와 탄소 나노튜브와의 복합재료 형태가 많이 연구되었다(**그림 9**). 탄소나노튜브의 높은 표면적과 전도도는 전도성 고분자의 산화-환원 특성 및 충방전 효율을 증가시킨다. 특히 전도성 고분자와 탄소나노튜브 복합체는 탄소나노튜브의 벽면에 정렬된 공액 구조와 전도성 고분자의 공액구조의 결합으로 벌크 상태로 제작된 전도성 고분자보다 향상된 정렬성을 가져 전기전도성과 안정성이 증가되는 것으로 보고되었다.[16] 또 다른 탄소계 재료인 그래핀에 대한 관심이 높아지면서, 그래핀과 전도성 고분자에 대한 연구도 많이 진행되고 있다. 특히 수 층의 그래핀은 탄소나노튜브에 비해 작은 무게를 가지면서 유사하거나 그 이상의

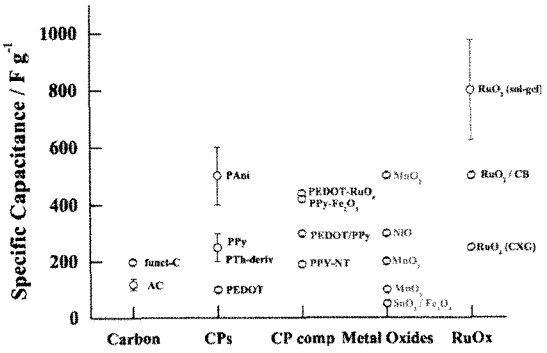


그림 10. 슈퍼캐패시터 전극물질에 따른 비정전용량.[23]

효과를 보이기 때문에 향후 복합전극으로 발전가능성이 크다고 생각된다.

전이금속화합물과 전도성 고분자 복합전극에 대한 연구 역시 다양한 목적에 의해 이루어져 왔다(**그림 10**). 축전용량은 우수하나 고가인 RuOx와 저가의 전도성 고분자의 복합체를 통한 개선된 충전용량과 저가의 전극 개발이 가능하다.[36-39] 전도성 고분자와 소량의 RuO_x 나노입자를 복합체로 제작하여 전도성 고분자의 안정성 및 충전용량을 향상시킨 연구들이 보고된 바 있다.[36,37] 망간 산화물은 가격이 싸고 이론 용량 값이 커서 슈퍼커패시터 전극물질로 많은 연구가 진행되었지만 낮은 전기 전도성 때문에 전극 활용에 한계가 있다. 따라서 망간 산화물에 낮은 전기 전도성을 전도성 고분자로 보완하여 충전용량을 개선하는 연구들이 많이 진행되었다.[28,40-43] 다른 전이금속과 복합체로, PEDOT-MoO_3 복합체는[44] 300 F/g, PPy와 Fe_2O_3 복합체는[45] 400 F/g 정도의 용량이 보고되기도 하였다. 전도성 고분자가 가지는 반복 수명성 문제를 극복하기 위한 다른 방법으로 Nafion과 전도성 고분자의 복합체로 안정성을 개선할 수 있다. Nafion과 PANi 복합체에서 충전 과정 중에 생성된 라디칼 양이온이 PANi의 안정성을 개선한다고 보고된 바 있다.[38]

3. 결론

전도성 고분자는 에너지 저장 물질로서 가벼운 무게와 낮은 가격, 높은 전도성, 구조 제어의 용이성, 유연성 등 다양한 장점을 가지고 있으나, 반복 수명성, 탄소 또는 금속보다 낮은 이온 전도성 등의 단점으로 전극물질로서 한계성을 가지고 있다. 따라서 에너지 저장 물질로 적용하기 위해 문제점들을 극복하기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 특히 전도성 고분자의 나노구조 설계 용이성과 유연성, 경량성은 차후 에너지 저장 장치 시장에서 요구하는 특성을 만족시킬 수 있는 큰 가능성을 가지고 있다고 판단된다.

참고문헌

1. W. A. van Sghalkwijk and B. Scrosati, *Advanced in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic, New York, 2002.
2. G. A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries*, Kluwer Academic, New York, 2004.
3. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Academic, New York, 1999.
4. A. Burke, *J. Power Sources*, **91**, 37 (2000).

5. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, **7**, 845 (2008).
6. H. K. Song and G. T. R. Palmore, *Adv. Mater.*, **18**, 1764 (2006).
7. P. Novák, K. Műller, K. S. V. Santhanam, and O. Haas, *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997).
8. C. Li, H. Bai, and G. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2397 (2009).
9. Z. P. Guo, J. Z. Wang, H. K. Liu, and S. X. Dou, *J. Power Sources*, **146**, 448 (2005).
10. V. D. Pokhodenko, V. A. Krylov, Y. I. Kurys, and O. Y. Posudievsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 905 (1999).
11. N. G. Park, K. S. Ryu, Y. J. Park, M. G. Kang, D. K. Kim, S. G. Kang, K. M. Kim, and S. H. Chang, *J. Power Sources*, **103**, 273 (2002).
12. F. Huguenin, R. M. Torresi, and D. A. Buttry, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A546 (2002).
13. M. Malta, G. Louarn, N. Errien, and R. M. Torresi, *Electrochem. Commun.*, **5**, 1011 (2003).
14. A. H. Gemeay, Nishiyama, H. Kuwabata, and S. H. Yoneyama, *J. lectrochem, Soc.* **142**, 4190 (1995).
15. A. Fedorková, A. Nacher-Alejos, P. Gómez-Romero, and R. Oriňáková Dušan Kaniansky, *Electrochim. Acta*, **55**, 943 (2010).
16. H. Lee, H. Kim, M. S. Cho, J. Choi, and Y. Lee, *Electrochim. Acta*, accepted (2011).
17. X. H. Huang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, and J. Y. Xiang, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1288 (2008).
18. S. R. Sivakkumar and D. W. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A134 (2007).
19. H. Nishide and K. Oyaizu, *Science*, **319**, 737 (2008).
20. G. Nystrom, A. Razaq, M. Stromme, L. Nyholm, and A. Mihranyan, *Nano Lett.*, **9**, 3635 (2009).
21. J. Z. Wang, S. L. Chou, J. Chen, S. Y. Chew, G. X. Wang, K. Konstantinov, Ji. Wu, S. X. Dou, and H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, **10**, 1781 (2008).
22. T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, and H. Nishide, *Adv. Mater.*, **21**, 1627 (2009).
23. G. A. Snook, P. Kao, and A. S. Best, *J. Power Sources*, **196**, 1 (2011).
24. S. Y. Lee, M. S. Cho, J. D. Nam, and Y. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 5036 (2008).
25. R. Liu and S. B Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2942 (2008).
26. B. K. Kuila, B. Nandan, M. Böhme, A. Janke, and M. Stamm, *Chem. Commun.*, 5749 (2009).
27. Q. Fu. Wu, K. X. He, H. Y. Mi, and X. G. Zhang, *Mater. Chem. and Phys.*, **101**, 15 (2007).
28. J. Xu, K. Wang, S. Z. Zu, B. H. Han, and Z. Wei, *ACS nano*, **4**, 5019 (2010).
29. R. Kotz and M. Carlen, *Electrochim. Acta*, **45**, 2483(2000).
30. X. Yan, Z.Tai, J. Chena, and Q. Xue, *Nanoscale*, **3**, 212 (2011).
31. J. H. Park, J. M. Ko, O. O. Park, and D. W. Kim, *J. Power source*, **105**, 205580 (2002).
32. Y. Fang, J. Liu, D. J. Yu, J. P. Wicksted, K. Kalkan, C. O. Topal, B. N. Flanders, J. Wu, and J. Li, *J. Power Sources*, **195**, 674 (2010).
33. Y. Xia and Y. Lu, *Composites Science and Technology*, **68**, 1471 (2008).
34. H. D. Nguyen, J. M. Ko, H. J. Kim, S. K. Kim, S. H. Cho, J. D. Nam, and J.Y. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 47184 (2008).
35. S. Y. Lee, M. S. Cho, J. D. Nam, and Y. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol*, **8**, 4722 (2008).
36. H. Lee, M. S. Cho, I. H. Kim, J. D. Nam, and Y. Lee, *Synthetic Metals*, **160**, 1055 (2010).
37. L. M. Huang, T. C. Wen, and A. Gopalan, *Electrochim. Acta* , **51**, 3469 (2006).
38. R. Y. Song, J. H. Park, S. R. Sivakkumar, S. H. Kim, J. M. Ko, D. Y. Park, S. M. Jo, and D. Y. Kim, *J. Power Sources*, **166**, 297 (2007).
39. L. Chen, C. Yuan, B. Gao, S. Chen, and X. Zhang, *Journal Of Solid State Electrochemistry*, **13**, 1925 (2009).
40. Z. Zhou, N. Cai, and Y. Zhou, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 371 (2005).
41. L. J. Sun, X. X. Liu, K. K. T. Lau, L. Chen, and W. M. Gu, *Electrochim. Acta*, **53**, 3036 (2008).
42. X. Zhang, R. Liu, and S. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2942 (2008).
43. S. R. Sivakkumar, J. M. Ko, D. Y. Kim, B. C. Kim, and G. G. Wallace, *Electrochim. Acta*, **52**, 7377 (2007).
44. A. V. Murugan, *J. Power Sources*, **159**, 312 (2006).
45. M. Mallouki, F. Tran-Van, C. Sarrazin, P. Simon, B. Daffos, A. De, C. Chevrot, and J. Fauvarque, *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 398 (2007).