

망간산화물/기능화된 그래핀 나노복합체에 기반한 고성능 슈퍼커패시터 개발

최봉길

강원대학교 화학공학과
(2016년 6월 30일 접수, 2016년 7월 8일 심사, 2016년 7월 12일 채택)

Development of High-performance Supercapacitors Based on MnO₂/Functionalized Graphene Nanocomposites

Bong Gill Choi

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, South Korea
(Received Jun 30, 2016; Revised July 8, 2016; Accepted July 12, 2016)

초 록

본 연구에서는 MnO₂ 나노입자들이 기능화된 그래핀에 증착된 나노복합체를 제조하고 이의 우수한 전기화학적 특성을 순환전압전류법, 정전류 충전-방전법 및 임피던스 분석을 통하여 증명하였다. 환원된 그래핀 산화물의 표면 개질을 위하여 이온성 액체를 도입함으로써, 그래핀 시트들 간의 뭉침현상을 제어하고 MnO₂ 나노입자들의 성장부위를 제공하였다. 상기 제조된 MnO₂/RGO 나노복합체는 전자주사현미경, 투과전자현미경, X선 광전자 분광기, X선 회절기를 사용하여 분석하였다. MnO₂/RGO 전극의 전기화학적 특성은 Na₂SO₄ 전해액을 사용하여 3상 전극 시스템 하에서 분석 실시하였다. MnO₂/RGO 전극은 높은 비정전용량(251 F/g), 고속 충방전(80.5% 용량 유지율) 및 장수명 특성(93.6% 용량 유지율)을 나타내었다.

Abstract

In this report, MnO₂ nanoparticle-deposited functionalized graphene sheets were prepared and their superior electrochemical performances were demonstrated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge, and impedance analysis. Ionic liquids were employed to functionalize the surface of reduced graphene oxides (RGOs), leading to prevention of the aggregation of RGO sheets and abundant growth sites for deposition of MnO₂ nanoparticles. As-prepared MnO₂/RGO nanocomposites were characterized using scanning electron microscope, transition electron microscope, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. Electrochemical properties of MnO₂/RGO electrode were evaluated using Na₂SO₄ electrolyte under a three-electrode system. The MnO₂/RGO electrode showed a high specific capacitance (251 F/g), a high rate capability (80.5% retention), and long-term stability (93.6% retention).

Keywords: MnO₂, graphene, supercapacitor, nanocomposite, ionic liquid

1. 서 론

대체 에너지 산업이 발달함에 따라 고용량, 안정성 및 친환경적인 에너지 시스템이 요구되고 있다. 현재 가장 활발하게 연구가 진행 중인 리튬이온 이차전지(lithium ion batteries)를 비롯한 에너지 저장소자들이 개발되고 있으며 에너지 산업 분야로의 응용이 늘어나고 있다 [1-3]. 리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도 특성을 갖지만 낮은 출력 밀도로 인해 이의 응용분야가 제한되고 있다. 최근에는 정전용량이 매우 높은 슈퍼커패시터(supercapacitor) 또는 울트라커패시터(ultracapacitor)가

주목받기 시작했다[4,5]. 슈퍼커패시터는 전극과 전해질 계면에서의 이온흡착이나 전기화학적 반응에 의해 에너지를 저장하는 장치로서 기존 리튬이온 이차전지에 비해서 높은 출력 밀도를 나타낼 뿐만 아니라 높은 충방전 효율 및 반영구적인 수명특성 등의 장점을 지니고 있다[4,5].

슈퍼커패시터는 에너지 저장에 사용되는 전극 활물질의 종류 및 저장메커니즘에 따라 크게 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitors, EDLCs)와 의사커패시터(pseudocapacitors, PCs)로 분류된다[6-8]. EDLC는 이온들의 흡착·탈착 반응을 이용하는 에너지 저장 장치로서 주로 기공이 잘 발달된 활성탄이나 탄소계 소재를 이용한 전극물질을 사용하고 있다. 현재 상용 제품의 탄소 전극 소재는 목재, 야자수 및 석유계 피치 또는 코크스 등과 같은 저가 원료를 중심으로 제조되고 있다[8]. EDLC의 성능을 향상시키기 위하여 균일한 미세 기공 구조를 형성하고 순도를 높일 수 있는 다양한 방법들이 시도되고 있다. 하지만, 이러한 탄소 기반의 전극소재는 EDLC의 이온 흡탈착

Author: Kangwon National University,
Department of Chemical Engineering, 346 Joongang-ro, Samcheok, Gangwon-do 25913, South Korea
Tel: +82-33-570-6545 e-mail: bgchoi@kangwon.ac.kr

을 이용하는 저장메커니즘상 비정전용량 및 에너지 밀도(200 F/g, 10 Wh/kg 미만)가 매우 낮기 때문에 에너지 저장 장치로 적용되는데 한계가 있다[9,10]. 이에 반해 금속산화물(metal oxide)이나 전도성 고분자(conductive polymer)의 산화/환원 반응을 이용하여 전하를 저장하는 PCs는 EDLC 보다 높은 비정전용량 및 에너지 밀도 특성을 보인다[11]. PC용 전극 소재들 중에서는 수화된 루테늄 산화물(hydrous RuO₂)이 가장 우수한 비정전용량(1000 F/g) 특성을 나타내었다[12]. 하지만, 루테늄 산화물의 원료 가격이 매우 비싸기 때문에 상용화에 어려움을 겪고 있다. 최근에는 루테늄 산화물에 비해서 저가이면서도 친환경적인 여러 금속산화물(망간, 철, 코발트, 니켈 산화물 등)들이 PC용 전극물질로 개발되고 있다[13,14]. 이 중에서도 망간산화물(MnO₂)은 높은 이론용량(1100 F/g), 친환경성 및 낮은 단가로 인하여 차세대 슈퍼커패시터용 전극 소재로 각광받고 있다[16]. 대부분의 산화/환원 반응을 수반하는 금속산화물 기반의 전극 물질들은 금속산화물의 낮은 전기전도도로 인하여 출력 및 수명 특성이 EDLC에 비해서 떨어지는 단점이 있다[13,14]. 이러한 문제를 해결하고자 EDLC용 탄소 소재와 PC용 금속산화물을 결합한 하이브리드 전극(hybrid electrode)물질이 개발되고 있다. 우수한 성능의 하이브리드 전극을 개발하기 위해서 이온 및 전자 전달이 용이한 나노구조체 제어 기술이 수반된 연구가 진행되고 있다[16-20].

본 연구에서는 나노 크기 수준의 망간산화물 입자들이 이온성 액체로 기능화된 그래핀 표면 위에 합성된 나노복합체를 제조하였다. 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)을 이용한 환원된 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, RGO)로의 환원 반응 시 이온성 액체를 도입하여 RGO 표면을 기능화 시켰다. 이온성 액체에 의해서 RGO 시트들 간의 뭉침(aggregation)현상이 제어 되어 RGO의 비표면적을 크게 향상 시켰을 뿐만 아니라 MnO₂ 나노입자들이 용이하게 성장될 수 있도록 하였다. MnO₂/RGO 나노복합체는 전극활물질로 사용하여 황산나트륨(Na₂SO₄)용액 전해질 기반에서 전기화학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서는 기능화된 그래핀 소재를 제조하기 위하여 Sigma-Aldrich에서 제조된 흑연(powder, < 20 μm)을 사용하였고, 이온성 액체(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)는 (주)씨트리에서 제조된 시약을 사용하였다. 망간산화물 전구체는 Sigma-Aldrich에서 제조된 potassium permanganate (KMnO₄)가 사용되었다.

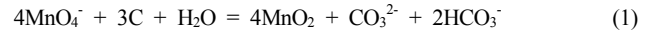
2.2. 실험 방법

2.2.1. 이온성 액체로 기능화된 환원된 그래핀 산화물 제조

RGO의 기능화를 위하여 먼저 GO가 Hummers 방법에 의하여 제조되었다[21]. 상기 제조된 GO (10 mg)는 1 h 동안 초음파(Fisher Scientific model 500 ultrasonic, 50/60 Hz, 350 W) 처리하여 수용액(10 mL) 상에서 분산시켰다. 분산된 GO 용액에 이온성 액체(10 μg)과 hydrazine 용액(30 μL)을 첨가하여 100 °C에서 24 h 동안 교반하면서 열처리하였다. 기능화된 RGO 샘플은 증류수와 에탄올 용매를 사용하여 세척한 다음 60 °C 진공 하에서 건조하였다.

2.2.2. 망간산화물/기능화된 그래핀 나노복합체 제조

MnO₂ 나노입자들은 탄소 표면 위에서 아래와 같은 함침법 반응에 의하여 제조된다[7].



KMnO₄ 용액을 이온성 액체로 기능화된 그래핀과 혼합을 하면, MnO₄⁻ 이온들이 RGO 표면으로 접근하게 된다. 이후 레독스 반응(redox reaction)에 의해서 망간 전구체들은 MnO₂로 성장하게 되며 탄소 원자들은 CO₃²⁻이나 HCO₃⁻ 형태로 변환된다. KMnO₄ (1 mg) 시약을 증류수 100 mL에 넣어 용해 시킨 다음 기능화된 RGO (10 mg)을 넣어 혼합한 후 30 min 동안 상온에서 교반시킨다. 합성된 MnO₂/RGO 시료를 수용액으로 여과한 후 증류수와 에탄올을 사용하여 여러 차례 세척한다. 처리된 시료는 60 °C 오븐에서 24 h 동안 건조하였다. 제조된 샘플은 MnO₂/RGO로 명명하였다.

2.2.3. 제조된 샘플의 특성평가

제조된 샘플의 표면 특성과 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope (SEM), Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy (TEM), JEOL Ltd., JEM-2100F)로 분석하였고, 표면 화학구조를 분석하기 위하여 X선 광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Thermo MultiLab 2000)를 사용하였다. 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction (XRD), Bruker-D-5005)를 사용하였다.

2.2.4. 전기화학적 특성 평가

전기화학적 특성은 3상 전극 시스템 하에서 VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research) 장비를 사용하였다. MnO₂/RGO를 전극활물질로 사용하여 활물질과 도전재(Super-P), 바인더(polytetrafluoroethylene)의 중량비가 80 : 10 : 10으로 혼합한 것을 사용하여 Ti foil 집전체(current collector) 표면 위에 압착하였다. 전해질로는 1M Na₂SO₄ 용액을 사용하였다. 상대전극으로 백금전극과 Ag/AgCl (3M KCl)을 기준전극으로 사용하였다. 다양한 주사속도에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 사용하여 MnO₂/RGO의 전기화학적 특성을 관찰하였으며, 슈퍼커패시터용 성능을 측정하기 위하여 0~1.0 V의 전압 범위에서 다양한 전류밀도로 충방전 특성을 측정하였다. 전극의 계면 저항은 VersaSTAT 4 장비를 사용하여 10 mHz~100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MnO₂/RGO의 미세구조 분석

제조된 샘플의 표면 형상 이미지를 Figure 1에 나타내었다. 기능화된 그래핀 나노시트(nanosheet)는 서로 뭉침현상 없이 박리(exfoliation)된 형태를 유지하고 있음을 관찰하였다(Figure 1(a)). 기능화된 RGO 샘플은 수용상에서도 분산이 가능하였다. 이온성 액체를 이용한 RGO 표면의 기능화는 conjugated된 RGO 표면과 이온성 액체의 이미다졸리움(imidazolium) 양이온 간의 π-π stacking과 cation-π interaction에 기인한다[22]. Figure 1(b)와 1(c)는 망간산화물 나노입자가 그래핀 시트 위에 코팅된 후의 표면 형상 이미지를 나타내고 있다. 수십 나노미터 크기(48 ± 3.5)의 구형입자들이 그래핀 표면 위에 고르게 분포되어 합성되었음을 관찰하였다. 고배율의 투과전자현미경 관찰에서도 망간산화물의 나노입자들이 잘 합성되었음을 확인하였다(Figure 1(d)).

3.2. MnO₂/RGO의 표면 및 결정 구조 분석

제조된 MnO₂/RGO 시료의 표면 특성에 대하여 알아보하고자 X선 광전자 분광기를 사용하여 표면 분석을 수행하였다. Inset of Figure 2는

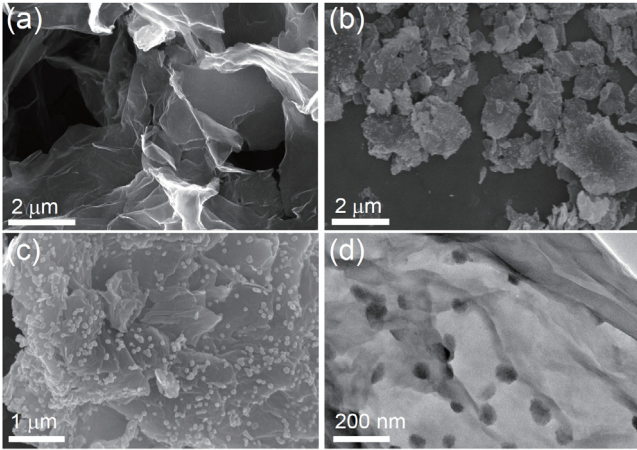


Figure 1. SEM images of (a) functionalized RGO and (b and c) MnO₂/RGO. (d) TEM image of MnO₂/RGO.

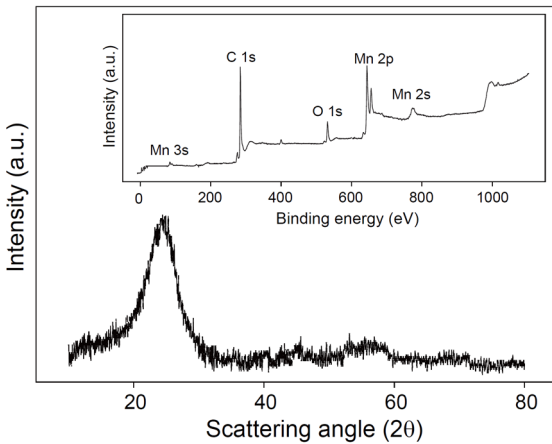
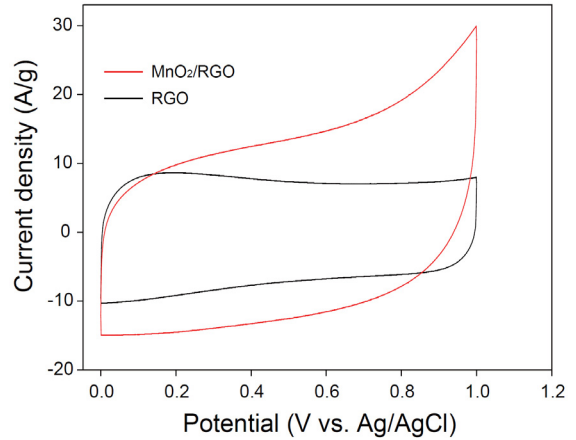
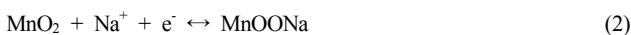


Figure 2. XRD pattern of MnO₂/RGO. Inset is XPS spectrum of MnO₂/RGO.

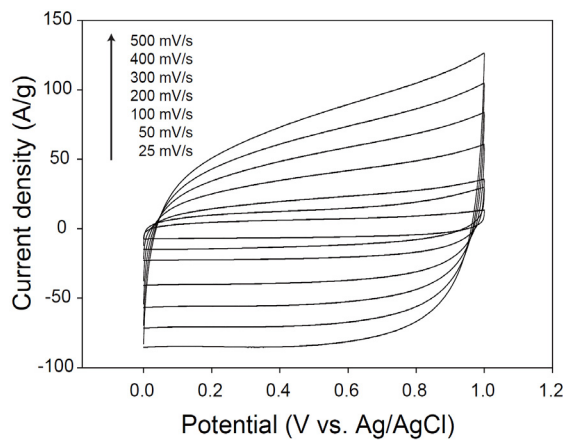
MnO₂/RGO의 표면 구성 원소들을 나타내고 있다. C 1s와 O 1s의 피크들을 통하여 RGO 존재와 Mn 3s, Mn 2p, Mn 2s 피크들 통하여 MnO₂의 존재를 확인함으로써 MnO₂/RGO 나노복합체 형태를 확인할 수 있었다. XRD 분석 결과는 Figure 2에 나타냈듯이 MnO₂ 나노입자는 무정형(amorphous)의 비결정 구조를 나타내었다. 23° 근처의 피크는 그래핀 산화물이 환원반응에 의하여 환원된 그래핀 산화물로 전환되면서 그래핀 시트들이 재적층(restacking)되어 형성된 피크이다[23].

3.3. MnO₂/RGO의 전기화학적 특성 평가

MnO₂/RGO의 전기화학적 특성 평가를 위하여 순환전압전류법을 1M Na₂SO₄ 용액 전해질을 사용하여 3상 전극계에서 측정하였다. 측정 전압범위는 0.0~1.0 V이며 주사속도를 각각 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500 mV/s로 설정하여 측정하였다. Figure 3(a)는 전형적인 RGO와 MnO₂/RGO 전극의 CV 곡선을 나타내고 있다. 두 전극의 CV 곡선이 사각형에 가까운 곡선 모양을 나타내었으며 이는 이상적인 전하 저장 메커니즘 거동임을 확인하였다. MnO₂의 정전용량은 Mn⁴⁺/Mn³⁺의 산화/환원 반응에 기인하며 전해액 내의 Na⁺이온과 아래와 같은 반응이 일어난다[7].



(a)



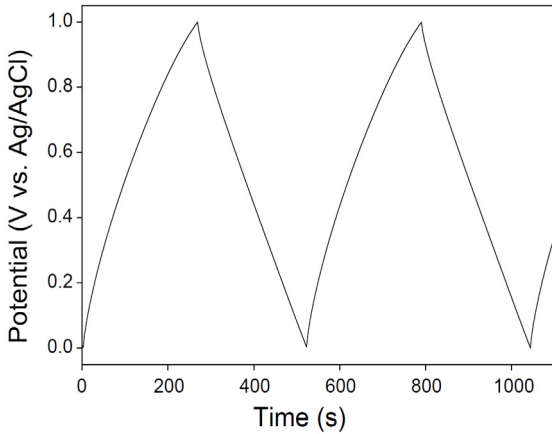
(b)

Figure 3. (a) CV curves of RGO and MnO₂/RGO. (b) CV curves of MnO₂/RGO measured at different scan rates of 25-500 mV/s. The electrolyte solution is 1 M Na₂SO₄.

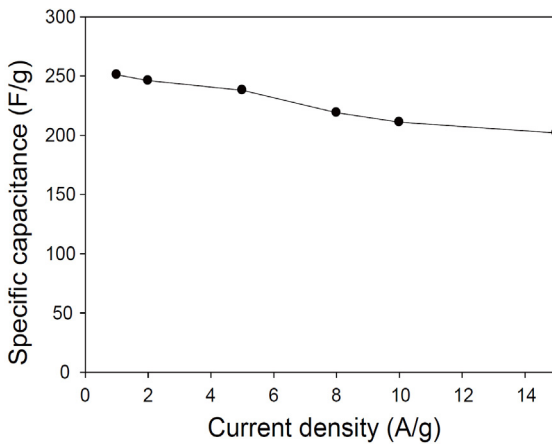
MnO₂/RGO 전극의 CV 곡선이 RGO 전극에 비해서 직사각형이 아닌 이유는 반응식 (2)에 나타낸 것과 같이 MnO₂ 전극 표면에서 산화/환원 반응이 일어나기 때문이다. MnO₂/RGO 전극의 CV 면적이 RGO 전극의 CV 면적보다 더 넓다는 것을 관찰하였으며 이는 MnO₂/RGO 전극이 더 높은 정전용량을 가지기 때문이다. 주사 속도를 25 mV/s에서 500 mV/s로 증가시키에 따라서 CV 곡선변화를 관찰한 결과 산화/환원 전류밀도가 증가하면서 곡선모양이 유지됨을 확인하였다. 이는 MnO₂/RGO 전극이 빠른 충방전 속도에서도 정전용량을 유지할 수 있음을 의미한다. Figure 4(a)는 1 A/g의 일정한 전류밀도에서 측정된 전형적인 충전-방전 곡선을 나타내고 있다. 충전과 방전의 기울기가 거의 일정한 형태는 MnO₂/RGO 전극의 CV 곡선에서 관찰한 결과와 동일하다. 이러한 가역성 곡선 형태는 이상적인 전하 저장 메커니즘을 의미한다. 충전-방전 곡선으로부터 방전용량을 다음 식 (3)에 의해 구할 수 있다[16].

$$C = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (3)$$

여기서 I는 방전전류, Δt는 방전 시간, m은 전극활물질의 무게, ΔV는 측정 전압 범위를 의미한다. 여러 일정한 전류 밀도에서 MnO₂/RGO



(a)



(b)

Figure 4. (a) Galvanostatic charge-discharge curve of MnO₂/RGO and (b) specific capacitance of MnO₂/RGO calculated from discharge curves measured at different current densities of 1-15 A/g.

전극의 계산된 방전용량은 각각 251 F/g (1 A/g), 246 F/g (2 A/g), 238 F/g (5 A/g), 219 F/g (8 A/g), 211 F/g (10 A/g), 202 F/g (15 A/g)이었다. Figure 4(b)는 계산된 방전용량을 전류밀도에 따라서 도시화하였다. 전류 밀도가 증가함에 따라서 MnO₂/RGO 전극의 정전용량이 소폭 감소함을 관찰하였다. 이는 높은 전류 밀도에서 전해액 이온들의 침투가 전극 내로 이동함에 있어서 용이하지 않을 것으로 판단된다. 하지만, 15 A/g의 높은 전류 밀도에서도 MnO₂/RGO 전극은 1 A/g의 전류 밀도에서 얻은 정전용량의 80.5%를 유지하였다. 이러한 결과는 MnO₂/RGO 전극이 고속 충전-방전이 가능함을 의미한다. Figure 5는 MnO₂/RGO 전극의 수명특성을 나타내고 있다. 이 데이터는 1 A/g의 일정한 전류 밀도에서 충전-방전을 1000 cycle 동안 반복하면서 방전 용량을 계산한 값들이다. MnO₂/RGO 전극의 용량 유지율은 93.6%로 매우 안정적인 장수명 특성을 나타내었다. 망간산화물 기반의 전극은 망간산화물의 기공구조, 크기, 형태 및 구조 등에 의해서 많은 영향을 받는다[24]. 본 연구에서는 이온성 액체에 의해서 기능화된 그래핀 소재를 도입함으로써 무정형의 MnO₂ 나노입자 제조가 가능하였고 그래핀의 넓은 비표면적과 높은 전기전도도에 의해서 우수한 전기화학적 성능을 도출할 수 있었다.

MnO₂/RGO 전극의 우수한 전기화학적 특성 원인을 분석하기 위하

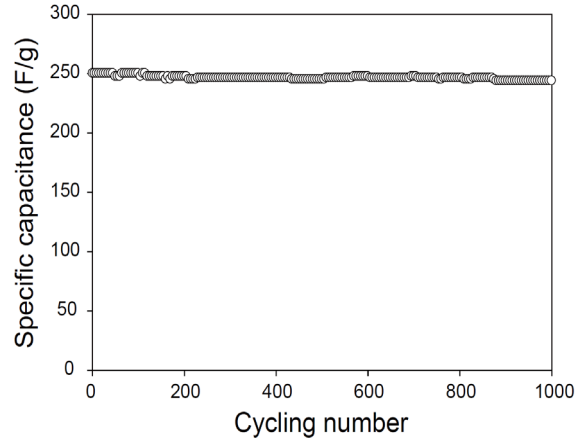


Figure 5. Cycle life of MnO₂/RGO measured at constant current density of 1 A/g during 1000 cycles.

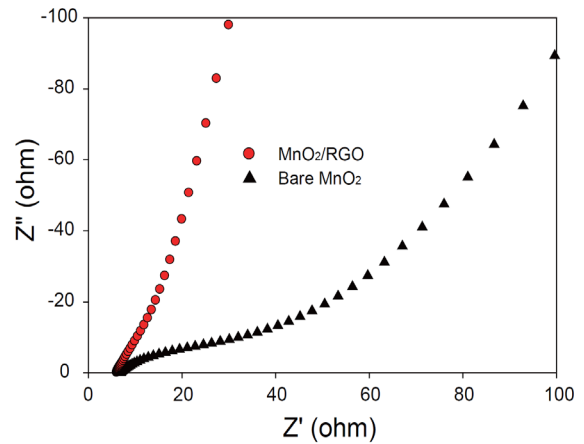


Figure 6. Nyquist plots of bare MnO₂ and MnO₂/RGO.

여 impedance를 측정하였다. 측정 실험은 10 mHz~100 kHz의 주파수 범위에서 이루어졌다. 벌크 형태의 MnO₂ 전극의 impedance를 측정하여 MnO₂/RGO 전극과 비교해 보았다. Figure 6에 나타내었듯이 MnO₂/RGO 전극이 MnO₂ 전극에 비해서 계면 저항이 크게 감소하였음을 확인할 수 있었으며 낮은 주파수범위에서 MnO₂/RGO 전극에서 이온 확산이 더 용이하게 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 RGO가 나노복합체에 도입됨으로써 MnO₂의 낮은 이온 및 전기전도도를 크게 향상시킴으로써 전기화학적 특성을 증가시키는 결과를 초래하게 된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 EDLC용 그래핀 소재와 PC용 MnO₂ 소재를 혼합하여 MnO₂/RGO 나노복합체를 제조한 후, 이의 전기화학적 특성을 분석하였다. 특히 이온성 액체를 사용하여 그래핀 표면을 기능화하여 MnO₂ 나노입자들이 고르게 성장할 수 있도록 유도하였다. MnO₂/RGO 나노복합체는 슈퍼커패시터의 전극활물질로 사용하여 여러 전기화학 분석을 통하여 그 특성을 분석하였다. MnO₂/RGO 전극은 1 A/g의 전류 밀도에서 가장 높은 251 F/g의 정전용량을 얻었으며 15 A/g의 높은 전류 밀도에서도 80.5%의 용량 유지율을 보임으로써 고속 충전 특성을 확인하였다. 또한 1000 cycle 동안의 충전-방전 실험에서

93.6%의 매우 높은 용량 유지율을 나타내었다. MnO₂ 나노입자와 기능화된 그래핀의 나노복합체 전극이 슈퍼커패시터로의 응용에서 이온 및 전기전도도를 향상시킴으로써 정전용량, 충방전 효율, 장수명 특성 등의 전기화학적 특성을 개선할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입(No. 2015R1C1A1A02036556).

References

1. J. Yan, Q. Wang, T. Wei, and Z. Fan, Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1300816-1300859 (2014).
2. Y. Gogotsi, Energy storage wrapped up, *Nature*, **509**, 568-570 (2014).
3. J.-M. Jeong, K. G. Lee, S.-J. Chang, J. W. Kim, Y.-K. Han, S. J. Lee, and B. G. Choi, Ultrathin sandwich-like MoS₂@N-doped carbon nanosheets for anodes of lithium ion batteries, *Nanoscale*, **7**, 324-329 (2015).
4. J.-K. Sun, E.-H. Um, and C.-T. Lee, Electrochemical characteristics of the activated carbon electrode modified with the microwave radiation in the electric double layer capacitor, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 11-17 (2010).
5. R.-G. Oh, J.-E. Hong, W.-G. Yang, and K.-S. Ryu, Study of lithium ion capacitors using carbonaceous electrode utilized for anode in lithium ion batteries, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 489-548 (2013).
6. J. W. Lim, E. Jeong, M. J. Jung, S. I. Lee, and Y.-S. Lee, Preparation and electrochemical characterization of activated carbon electrode by amino-fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 405-410 (2011).
7. M. Yang, S. B. Hong, and B. G. Choi, Hierarchical core/shell structure of MnO₂@polyaniline composites grown on carbon fiber paper for application in pseudocapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 29874-29879 (2015).
8. S. Zhang and N. Pan, Supercapacitors performance evaluation, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401401-1401420 (2015).
9. K. Naoi, S. Ishimoto, J.-I. Miyamoto, and W. Naoi, Second generation 'nanohybrid supercapacitor': evolution of capacitive energy storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9363-9373 (2012).
10. M. Acerce, D. Voiry, and M. Chhowalla, Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 313-318 (2015).
11. V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1597-1614 (2014).
12. X. Zhao, B. M. Sánchez, P. J. Dobson, and P. S. Gran, The role of nanomaterials in redox-based supercapacitors for next generation energy storage devices, *Nanoscale*, **3**, 839-855 (2011).
13. V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, and S. Madhavi, Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors, *Chem. Rev.*, **144**, 11619-11635 (2014).
14. F. Wang, S. Xiao, Y. Hou, C. Hu, L. Liu, and Y. Wu, Electrode materials for aqueous asymmetric supercapacitors, *RSC Adv.*, **3**, 13059-13084 (2013).
15. B. G. Choi, M. Yang, W. H. Hong, J. W. Choi, and Y. S. Huh, 3D macroporous graphene frameworks for supercapacitors with high energy and power densities, *ACS Nano*, **6**, 4020-4028 (2012).
16. M. Yang, K. G. Lee, S. J. Lee, S. B. Lee, Y.-K. Han, and B. G. Choi, Three-dimensional expanded graphene-metal oxide film via solid-state microwave irradiation for aqueous asymmetric supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 22364-22371 (2015).
17. H. Chen, S. Zhou, and L. Wu, Porous nickel hydroxide-manganese dioxide-reduced graphene oxide ternary hybrid spheres as excellent supercapacitor electrode materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8621-8630 (2014).
18. J. Zhang and J. W. Lee, Supercapacitor electrodes derived from carbon dioxide, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2**, 735-740 (2014).
19. S. Ye, J. Feng, and P. Wu, Deposition of three-dimensional graphene aerogel on nickel foam as a binder-free supercapacitor electrode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7122-7129 (2013).
20. W. Chen, R. B. Rakhi, L. Hu, X. Xie, Y. Cui, and H. N. Alshareef, High-performance nanostructured supercapacitors on a sponge, *Nano. Lett.*, **11**, 5165-5172 (2011).
21. W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
22. B. G. Choi and H. S. Park, Controlling size, amount, and crystalline structure of nanoparticles deposited on graphenes for highly efficient energy conversion and storage, *ChemSusChem*, **5**, 709-715 (2012).
23. B. G. Choi, H. Park, T. J. Park, M. H. Yang, J. S. Kim, S.-Y. Jang, N. S. Heo, S. Y. Lee, J. Kong, and W. H. Hong, Solution chemistry of self-assembled graphene nanohybrids for high-performance flexible biosensors, *ACS Nano*, **4**, 2910-2918 (2010).
24. W. Wei, X. Cui, W. Chen, and D. G. Ivey, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1697-1721 (2011).