

Styrene-Acrylonitrile 기반 다공성 탄소의 전기화학적 특성에 활성화 온도가 미치는 영향

이지한 · 허건영 · 박수진[†]

인하대학교 화학과

(2012년 5월 29일 접수, 2012년 7월 6일 수정, 2012년 7월 6일 채택)

Influence of Activation Temperature on Electrochemical Performances of Styrene-Acrylonitrile Based Porous Carbons

Ji-Han Lee, Gun-Young Heo, and Soo-Jin Park[†]

Department of Chemistry, Inha University, 203 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received May 29, 2012; Revised July 6, 2012; Accepted July 6, 2012)

초록: 본 연구에서는 합성한 styrene-acrylonitrile(SAN) 전구체를 기반으로 한 탄소를 제조하였다. 그 제조된 탄소는 화학적 환원법으로 활성화하였고, 그 활성화된 SAN 기반 탄소를 A-SAN이라 명명하였다. 전기이중층 커패시터의 전극용 A-SAN 기반 탄소의 표면 특성과 전기화학적 특성에 있어서 활성화 온도에 의한 효과를 확인하기 위해 다양한 온도에서 활성화를 진행하였다. A-SAN의 특성분석을 위해 X-선 회절분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM) 그리고 비표면적 장치에 의해 조사되었다. 또한 전기화학적 거동은 순환전류전압과 정전류 충방전법으로 측정하였다. 그 실험 결과로부터, A-SAN 700이 우수한 전기화학적 특성과 가장 높은 비축전용량 값을 보였지만, 활성화 온도가 700 °C가 넘으면 이러한 특성들은 감소했다. 이것은 700 °C 이상의 온도에서의 활성화가 마이크로 기공 구조의 변형을 야기하기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract: In this work, we prepared the carbons from synthesized styrene-acrylonitrile carbon precursor. The prepared carbons were chemically activated, and then the activated SAN-based carbons were named as A-SANs. The activations were carried out at different temperatures to investigate the effect of activation temperature on the surface and electrochemical properties of the activated SAN-based carbons for using as an electrode of electric double layer capacitors (EDLC). The characteristics of A-SAN were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), surface area and pore size analysis. Also, the electrochemical behaviors were observed by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge method. From the results, the A-SAN 700 showed excellent electrochemical property and the highest specific capacitance, but these properties decreased when the activation temperature was above 700 °C. This is due to the fact that the activation at a temperature over 700 °C causes deformation of micropore structures.

Keywords: electric double layer capacitors (EDLC), styrene-acrylonitrile (SAN), chemical activation, electrochemical properties.

서 론

지구 온난화 및 석유자원 고갈 등이 심각한 문제로 대두되면서 태양광, 풍력 등 신재생에너지 개발의 중요성이 증가되고 있다. 그러나 이러한 종류의 에너지 자원들은 환경변화에 따른 출력변화가 심하여 전력의 안정적 공급이 불확실하기 때문에 안정적인 에너지 공급을 위한 저장장치가 요구되고 있다.¹

슈퍼커패시터라고도 불리는 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitors, EDLC)는 이러한 에너지 저장장치의 하나로서, 전해질과 전극의 활성물질 사이에서의 이온 이동에 의한 전기화학적 반응과 축전현상을 이용한다. 이에 따라 급속 충·방전이 가능하고 이차전지보다 출력 밀도가 높으며 수명이 긴 장점을 가지고 있다.² 또한 이 전기이중층 커패시터는 반영구적인 사이클수명 특성을 가질 뿐 아니라 기존의 커패시터보다 에너지 밀도 및 충·방전효율이 높고, 전극 물질로 쓰이는 탄소에 독성이 없으며 가격이 낮아 보조전지나 전지 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지 저장장치로서 각광받고 있다. 특히, 하이브리드 전기자동차의 등장과

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

휴대용 전자기기 발달로 인하여 그 수요가 더욱 증가하고 있으며, 기술적 면에서 에너지 밀도의 향상이 중요과제로 인식되고 있다.^{3,4}

일반적으로 커패시터의 에너지 밀도를 증가시키기 위해서는 비표면적이 넓고 전해질과의 계면에서 활성이 잘 일어나는 물질을 전극소재로 사용하여 비축전용량을 높이거나, 작동전압을 증가시키는 방법이 사용된다.⁵⁻⁸ 현재 상업적으로 제조되고 있는 EDLC에서 에너지 밀도를 높이기 위해 사용되는 전극소재로는 활성탄소,^{9,10} 카바이드탄소,¹¹ 탄소에어로겔,¹² 탄소나노튜브,¹³ 탄소섬유¹⁴ 등의 탄소물질을 주로 이용하고 있으며, 이와 관련된 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 활성탄소는 비표면적이 넓어 높은 커패시턴스를 보이며, 전기전도도 및 전기화학적 안정성이 우수하여 전극물질에 가장 적합한 물질로 여겨지고 있다.^{15,16}

한편, EDLC의 특성에 영향을 미치는 인자는 비표면적 외에도 탄소 물질의 기공 형태, 크기, 분포 등을 들 수 있으며, 이러한 인자들은 초기 탄소 전구체 물질의 종류나 활성화 방법 및 조건에 의해 조절되어진다.¹⁷⁻¹⁹ 특히 활성화 방법 중 화학적 활성화는 위의 인자들을 가장 쉽게 조절할 수 있는 방법으로 널리 사용되어져 왔고, 보고된 바에 따르면 일반적으로 화학적 활성화를 통해 얻어진 활성탄소의 비표면적이 2000 m²/g 정도는 되어야 높은 커패시턴스를 가지는 것으로 알려져 있다.²⁰⁻²² 또한 이러한 높은 커패시턴스를 가지기 위한 화학적 활성화 방법에 있어서 중요 인자인 활성화 온도의 경우, 초기 탄소 전구체에 따른 최적 온도의 선정이 매우 중요한데 아직까지 PAN 기반 탄소섬유를 포함하는 탄소재료의 활성화 최적조건 연구는 보고된 바 있지만 styrene-acrylonitrile copolymer(SAN) 기반 탄소 전구체에 관한 최적 활성화 온도에 관한 연구는 진행된 바가 없었다.

따라서 본 연구에서는 SAN를 탄소 전구체로 사용하였으며, 탄화에 의해 제조된 SAN 기반 탄소(C-SAN)를 KOH 활성화를 사용하여 활성화 온도별 활성탄소(A-SAN)로 전극물질을 제조하였다. 이때 기존 PAN 구조에 단위가격이 낮은 styrene이 들어가면 탄화 및 활성화 과정에서의 기공형성과 경제성 면에서 PAN 보다 유리하게 작용하게 되는지 알아보고자 하였다. 이를 위해 KOH 활성화 온도에 따른 A-SANs의 기공 및 비표면적 변화를 확인하고, 그에 따른 EDLC용 전극으로의 특성을 평가하기 위해 충·방전 용량, 사이클 테스트, 순환전압전류 등을 통한 전기화학적 거동을 살펴보고자 하였다.

실 험

재료 및 실험방법. 본 실험에서 사용한 탄소 전구체 물질의 합성 초기물질인 styrene과 acrylonitrile은 각각 Sigma-aldrich와 Samchun chemicals사에서, 용매와 반응 개시제로

사용된 *N,N*-dimethylformamide(DMF)과 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)은 각각 Burdick & Jackson과 Samchun chemicals에서 공급받아 사용하였다. 추가적으로 탄화 및 KOH 활성화를 통해 활성탄소(A-SAN)를 만들었다.

SAN의 합성은 질소분위기 하에서 4구 플라스크에 styrene과 acrylonitrile을 1:8의 몰비로 넣은 후 용매로 DMF(400 mL)와 소량의 AIBN(1 g)을 첨가한 후 80 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후 이 반응물을 증류수에 침전시키고 필터링하여 진공오븐에서 24시간 건조한 후 사용하였다. 활성화를 위한 SAN 기반 탄소재료는 이 얻어진 SAN을 1000 °C에서 탄화하여 탄화 SAN(C-SAN)을 제조하여 사용하였다.

C-SAN의 활성화는 SAN과 KOH 양을 무게 비 1:4로 수행하였으며, 50 mL 증류수를 넣어 60 °C에서 4시간 동안 교반하고, 100 °C에서 24시간 건조시켰다. 이 건조된 물질을 튜브형 탄화로(tube furnace)를 사용하여 질소분위기에서 2시간 동안 700, 800 그리고 900 °C로 각각 다르게 열처리하였으며, 이때 승온속도는 2 °C/min으로 하였다. 활성화 처리 후 0.5 N HCl 용액으로 칼륨이온 및 불순물을 제거하고 증류수로 중성이 될 때까지 세척 및 필터링하여 최종 활성탄소(A-SAN)를 제조하였다. A-SANs는 활성화 온도에 따라 A-SAN 700에서 A-SAN 900까지 명명하였다.

표면 특성 및 기공구조. A-SAN의 결정구조 변화는 X선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction method, D2 PHASER, BRUKER)으로 측정하였으며, 표면 및 형태학적 특성은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Hitach S-4300)을 사용하여 확인하였다.

A-SAN의 비표면적과 기공구조는 질소흡착등온선(N₂/77 K)을 통해 계산하는 비표면적장치(surface area and pore size analyzer, BERSORP, JAPAN, INC)를 이용하여 측정하였다. 비표면적(S_{BET} , specific surface area)은 BET식(Brunauer-Emmett-Teller equation)을 이용하였으며, 총 기공부피(V_t , total pore volume)는 $P/P_0 = 0.99$ 에서 흡착된 질소의 양을 통해 구하였다. 또한 미세기공부피(V_m , mesopore volume)는 BJH식(Barret-Joyner-Halenda equation)을 이용하여 구하였고, 평균 기공직경(D)은 다음 식 (1)을 사용하여 구하였다.

$$D(nm) = \frac{4V_t \times 1000}{S_{BET}} \quad (1)$$

전기화학적 특성. 활성화 온도별로 제조된 A-SAN의 전기화학적 측정은 전기화학 분석장치(iviumstat, ivium technologies)에서 3전극셀을 이용하여 실시하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl을, 상대전극은 Pt전극을 사용하였으며, 전해질은 6 M KOH 용액으로 상온에서 측정하였다. 작업전극은 80 wt%의 A-SAN, 바인더로 10 wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 그리고 도전제로 10 wt%의 carbon black을 소량의 *N*-methyl-2-pyrrolidone 용매를 사용하여 균일하게 혼합하고

이 균일 혼합물을 니켈 폼에 1 cm²의 넓이로 도포한 후 압착하여 제조하였다.

결과 및 토론

SAN의 구조적 특성. KOH로 활성화 처리한 C-SAN의 미세구조와 분자 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 수행하여 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 C-SAN의 경우 26°와 44.3°에서 각각 (002)와 (101)에 해당하는 탄소 특성피크가 관찰되었다.²³ 그러나 C-SAN과 비교하여 A-SANs는 KOH 처리를 함에 따라 그래파이트 구조를 나타내는 (002) 피크의 세기가 약해지면서 거의 관찰되지 않을 정도로 피크가 감소하는 것을 확인하였다. 일반적으로, KOH에 의한 활성화는 탄소로 이루어진 SAN의 내부에 KOH가 침투하여 다음의 식 (2)~(4)와 같은 반응을 거치게 된다.



탄소 층 내부에 침투한 KOH는 활성화 온도에서 열처리되는 동안 K₂O를 형성하고 생성된 K₂O는 고온에서 탈수화 반응에 의해 다시 K로 환원되며, K₂O가 환원된 만큼 탄소 감량으로 인해 탄소 내부에 기공이 형성된다. 또한 환원된 K가 탄소 내부로 침투하여 탄소와 층간 화합물을 형성하면서 내부 공간을 넓혀준다. C-SAN의 경우 700 °C 이상에서 활성화하게 되면 탄소 내부 결정구조가 무너지면서 탄소구조가 변형되고 대부분을 차지하는 PAN이 탄화되면서 그 특성을 나타내는 26° 피크가 사라지는 것으로 사료된다.²⁴

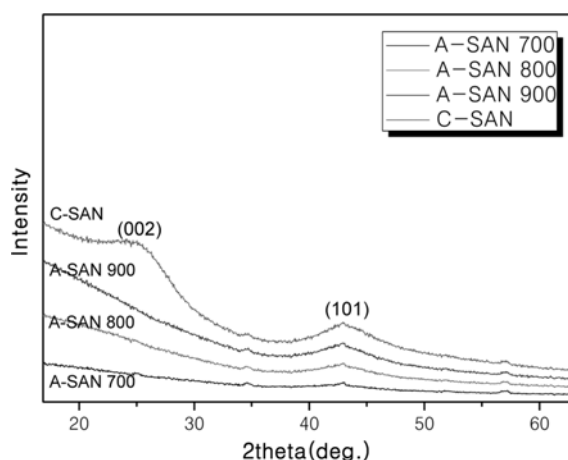


Figure 1. Wide XRD patterns of C-SAN and A-SANs.

Figure 2(a)~(c)에 A-SANs의 SEM 결과를 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 활성화된 A-SANs의 표면 및 구조적 변형상태는 모든 A-SAN에서 표면이 거칠고 배열이 일정하지 않은 불규칙한 경향을 보이며 활성화 온도가 높을수록 구조가 겹쳐 쌓이고 외부로 표면이 돌출된 듯한 구조를 보였다. 이는 XRD의 그래프에서 관찰한 바와 마찬가지로 KOH 활성화에 의해 결정성이 무너지고 무정형에 가까운 구조적 변형이 일어났기 때문으로 사료된다.

제조된 A-SANs의 비표면적, 전체 부피, 기공 크기별 부피, 평균 기공 크기를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 A-SAN 700에서 900까지 비표면적은 1977.1에서 2376.9 m²/g으로, 전체 부피는 1.1392에서 1.4104 cm³/g으로 나타났으며, A-SAN 900의 비표면적 및 전체 부피가 가장 크고, 메조기공 부피는 KOH 활성화 온도가 올라감에 따라 커지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 마이크로 기공의 경우,

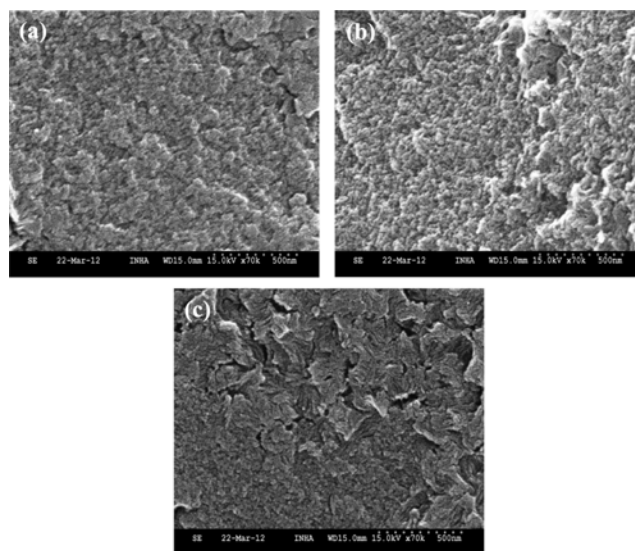


Figure 2. SEM images of A-SANs: (a) A-SAN 700; (b) A-SAN 800; (c) A-SAN 900.

Table 1. N₂/77 K Textural Properties of Samples

Samples	S_{BET}^a (m ² /g)	V_{Total}^b (cm ³ /g)	V_{Micro}^c (cm ³ /g)	V_{Meso}^d (cm ³ /g)	D_p^e (nm)
A-SAN 700	1977.1	1.1392	0.5941	0.5451	2.3048
A-SAN 800	2172.7	1.2369	0.5783	0.6586	2.2772
A-SAN 900	2376.9	1.4104	0.5097	0.9007	2.3735

^a S_{BET} : Specific surface area calculated using Brunauer-Emmett-Teller equation at a relative pressure range of 0.03-0.22.

^b V_{Total} : Total pore volume estimated at a relative pressure $P/P_0 = 0.990$.

^c V_{Micro} : Micropore volume determined from the subtraction of mesopore volume from total pore volume.

^d V_{Meso} : Mesopore volume determined from the Barret-Joyner-Halenda (BJH) equation.

^e D_p : Average pore diameter.

700 °C에서 활성화시켰을 때 기공 부피가 0.594 cm³/g, 마이크로 기공 분율이 52%로 가장 높게 나타나는 반면, 900 °C에서의 마이크로 기공 분율은 36%로 크게 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이는 KOH 활성화 시 고온 탈수화 반응으로 생성된 K가 쉽게 메조기공을 형성하면서 마이크로 기공을 파괴했기 때문인 것으로 사료된다.

N₂ 흡착 등온곡선, BJH식으로 기공 크기 분포를 계산한 결과를 각각 Figures 3, 4에 나타내었다.

Figure 3에서 보면 A-SAN 700은 마이크로 기공이 발달한 Type I의 Langmuir N₂ 흡착 등온곡선을 나타내고, 이는 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되며 일정 압력 이상에서는 압력에 무관하게 일정한 흡착량을 보이게 된다. 이와 비교하여 A-SAN 800과 A-SAN 900의 경우 흡착 등온곡선은 상대압력(P/P_0)이 0.4 이상의 구간에서 다소 상승하는 것을 확인할 수 있었다.²⁵

이는 Figure 4의 BJH식으로 계산한 결과에서 보는 바와 같이 각각의 A-SAN의 기공분포도를 메조기공의 부피가 KOH 활성화 온도의 증가에 함께 증가하는 반면 마이크로 기공의

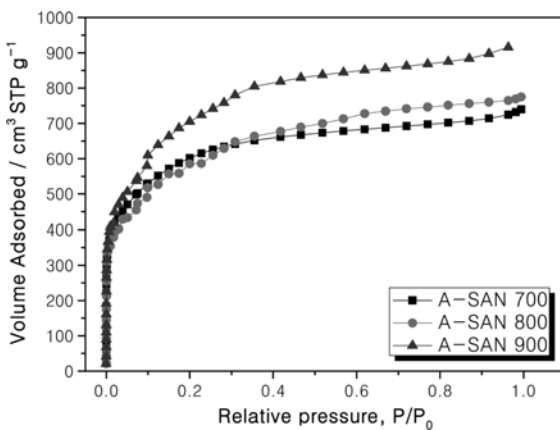


Figure 3. N₂/77 K adsorption isotherms of A-SANs.

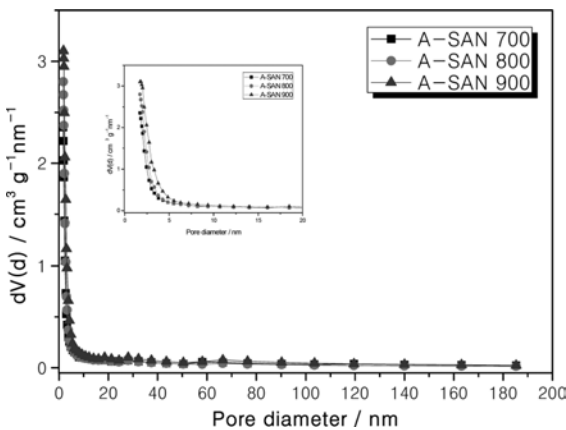


Figure 4. Mesopore size distribution of A-SANs.

분율은 점차 낮아지기 때문인 것으로 사료된다. 다만 이때 생성되는 메조기공의 크기가 2~5 nm 사이의 것이 많아 각 온도별 전체적인 특성이 크게 차이가 나지는 않는 것으로 보인다.

전기화학적 특성. Figure 5에 활성화 온도를 다르게 하여 제조한 A-SAN의 순환전류전압곡선을 순환전류전압법(cyclic voltammetry, CV)으로 측정하여 나타내었다. Figure 5(a)는 SAN과 온도별로 활성화시킨 A-SANs를 20 mV/s의 주사속도로 측정한 결과이다.

Figure 5(a)는 SAN과 온도별로 활성화시킨 A-SANs를 20 mV/s의 주사속도로 측정한 결과이다. 보는 바와 같이 SAN보다 KOH로 활성화시킨 물질이 넓은 직사각형 형태의 곡선을 나타내므로 비축전용량이 증가하고 커패시터로 활용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며, A-SAN 700이 다른 A-SANs에 비해 넓은 면적의 직사각형에 가까운 곡선형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 C-SAN보다 KOH로 활성화시킨 물질이 넓은 직사각형 형태의 곡선을 나타내는 것으로 보아 활성화에 따라 비축전용량이 증가하고 커패시터로 활용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며, 700 °C에서 활성화한 경우가 다른 온도에서 활성화한 A-SANs에 비해 넓은 면적의 직사각형에 가까운 곡선형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 5(b)에 나타난 A-SAN 700의 10, 20, 50, 100 mV/s 주사속도에서의 순환전류전압곡선에서, 주사속도가 50 mV/s 이상일 때, 직사각형 형태가 많이 변형되는 것을 볼 수 있는데, 이는 마이크로 기공이 많이 발달하지 않아 높은 주사속도에서 충·방전 시 이온의 기공출입이 원활하지 않기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 6에 각각의 A-SAN에 대한 충·방전 결과를 나타내었다.

충·방전 측정 시 전류밀도는 0.5 A·g⁻¹로, 전위범위는 -1.0에서 0.0 V로 하였으며, 비축전용량값(C_m)은 식 (6)에 의해 계산하였다.

$$C_m = \frac{i\Delta t}{W\Delta V} \quad (6)$$

W 는 활물질의 질량이며, ΔV 는 변화전압구간(ΔV)에서 방전시간(Δt) 동안에서의 정 전류값이다.

식 (6)으로부터 계산된 각 A-SAN의 비축전용량값을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 A-SAN 700의 경우가 비축전용량이 166 F·g⁻¹로 가장 크고 A-SAN 900이 142 F·g⁻¹로 가장 작았다. 이러한 결과와 Table 1에 나타난 BET 측정 결과로부터, 비표면적은 다소 작지만 마이크로 기공 비율이 52%인 A-SAN 700이 비표면적은 높지만 마이크로 기공비율이 36%로 많이 줄어든 A-SAN 900에 비해 비축전용량 값이 크다는 것을 확인할 수 있었다.²⁶ 이는 KOH 활성화 온도가

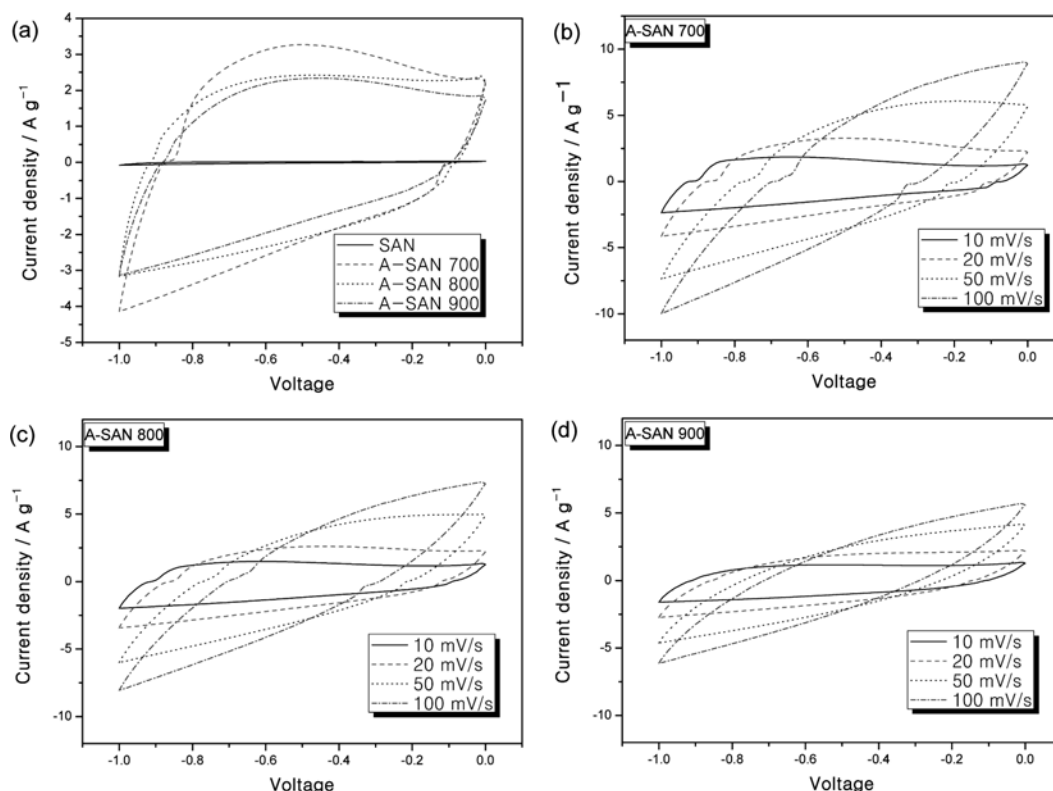


Figure 5. (a) Cyclic voltammograms of A-SANs in potential range of -1.0 to 0 V at a scan rate of 20, (b ~ d) the cyclic voltammograms of A-SANs (700, 800, 900) at 10, 20, 50, and 100 mV/s.

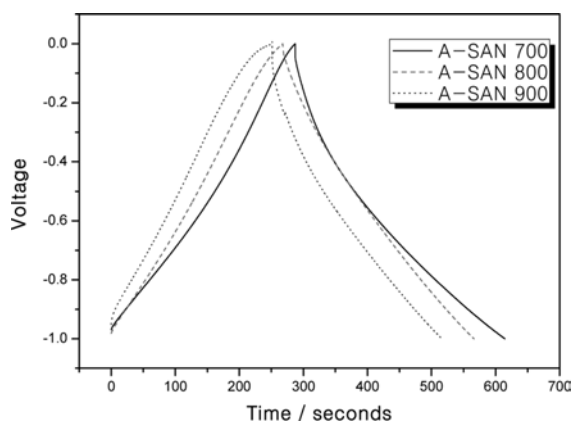


Figure 6. Charge-discharge curves of A-SANs with current density of 0.5 A/g in 6 M KOH as an electrolyte solution.

Table 2. Specific Gravimetric Capacitance of A-SANs

Samples	A-SAN 700	A-SAN 800	A-SAN 900
Specific capacitance ($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)	166	155	142

700 °C 이상일 경우에는 탄소구조가 무너져 그로 인해 비축 전용량 값이 낮아지기 때문인 것으로 관찰된다.²⁷

결론

본 연구에서는 SAN 기반의 탄소를 각각 다른 온도에서 KOH로 활성화하여 A-SAN을 제조하고, 기공 및 표면특성의 변화를 관찰하였으며, 그에 따른 전기화학적 특성에 대해 고찰하였다. 우선 KOH 활성화에 의해 SAN의 비표면적과 전체 기공의 부피가 크게 증가하는 것을 확인하였고, 전기화학적 특성도 향상되는 것으로 보아 KOH 활성화 방법이 SAN 기반 탄소의 전기화학적 활성화에 있어서 유용한 방법이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 활성화 온도가 증가함에 따라 비표면적과 전체 기공의 부피는 더욱 증가하였으나, CV 곡선과 충·방전 실험을 통한 전기화학적 특성의 경우 A-SAN 700이 최대 비축전용량 값인 $166 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 을 가짐을 확인하였다. 이는 비표면적은 다소 작지만 마이크로 기공의 부피가 가장 크고, 분율도 52%로 가장 높기 때문인 것으로 사료된다. 결과적으로 SAN 기반 탄소를 KOH 1:4 비율로 활성화할 때 최적의 활성화 온도는 700 °C이며 KOH 활성화를 통해 커패시터 전극물질로의 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 카본밸리구축사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. R. Miller and P. Simon, *Science*, **321**, 651 (2008).
2. B. Xu, F. Wu, Y. Su, G. Cao, S. Chen, Z. Zhou, and Y. Yang, *Electrochim. Acta*, **53**, 7730 (2008).
3. S. Zhao, C. Y. Wang, M. M. Chen, J. Wang, and Z. Q. Shi, *J. Phys. Chem. Solids*, **70**, 1256 (2009).
4. S. J. Han, Y. H. Kim, K. S. Kim, and S. J. Park, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 1039 (2012).
5. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007).
6. H. Q. Li, R. L. Liu, D. Y. Zhao, and Y. Y. Xia, *Carbon*, **45**, 2628 (2007).
7. M. Sevilla, S. A'lvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, and F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, **52**, 3207 (2007).
8. B. Xu, F. Wu, S. Chen, C. Zhang, G. Cao, and Y. Yang, *Electrochim. Acta*, **52**, 4595 (2007).
9. K. S. Kim and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **13**, 51 (2012).
10. K. C. Roh, J. B. Park, C. T. Lee, and C. W. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 2 (2008).
11. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
12. B. Fang and L. Binder, *Electrochim. Acta*, **52**, 6916 (2007).
13. M. K. Seo and S. J. Park, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 241 (2010).
14. M. K. Seo and S. J. Park, *Mater. Sci. Eng.*, **B 164**, 106 (2009).
15. H. Zheng and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **12**, 243 (2011).
16. B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, and Y. Yang, *J. Power Sources*, **195**, 2118 (2010).
17. M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, M. J. Lee, C. Kim, J. W. Lee, and H. Moon, *Electrochem. Commun.*, **10**, 868 (2008).
18. S. J. Park and W. Y. Jung, *Carbon*, **40**, 2021 (2002).
19. A. Jänes and E. Lust, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A113 (2006).
20. J. I. Kim, I. J. Kim, and S. J. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, **54**, 93 (2010).
21. B. J. Kim and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **35**, 35 (2011).
22. T. Kawano, M. Kubota, M. S. Onyango, F. Watanabe, and H. Matsuda, *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 865 (2008).
23. H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Yamada, and Y. Sato, *Fuel*, **83**, 2427 (2004).
24. S. J. Park, S. Y. Jin, and J. Kawasaki, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 8 (2003).
25. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 1982.
26. J. I. Kim, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **377**, 307 (2012).
27. S. Blazewicz, A. Swiatkowski, and B. J. Trznadel, *Carbon*, **37**, 693 (1999).