

KOH 활성화 효과에 의한 흑연나노섬유의 전기화학적 거동

유혜민 · 민병각* · 이규환** · 변준형*** · 박수진†

인하대학교 화학과, *충주대학교 고분자공학과, **재료연구소 표면기술연구본부, ***재료연구소 복합재료연구센터

(2011년 9월 26일 접수, 2011년 11월 18일 수정, 2011년 11월 23일 채택)

Effect of KOH Activation on Electrochemical Behaviors of Graphite Nanofibers

Hye-Min Yoo, Byung-Gak Min*, Kyu-Hwan Lee**, Joon-Hyung Byun***, and Soo-Jin Park†

Department of Chemistry, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Iryu Myon, Chungju 380-702, Korea

**Materials Processing Division, Korea Institute of Materials Science, 66 Sangnam-dong, Changwon 641-010, Korea

***Composite Materials Group, Korea Insititue of Materials Science, 66 Sangnam-dong, Changwon 641-010, Korea

(Received September 26, 2011; Revised November 18, 2011; Accepted November 23, 2011)

초록: 본 연구에서는 화학적으로 활성화 흑연나노섬유를 제조하여 그에 따른 전기화학적 거동을 확인하였다. 활성화제로 KOH를 사용하였으며, KOH와 흑연나노섬유의 비를 무게비로 각각 0, 1, 2, 4, 및 5로 처리하여 표면과 기공 특성을 연구하였고, 그에 따른 전기화학적 거동을 살펴보았다. 활성화된 흑연나노섬유의 결정구조와 표면특성은 각각 X-선 회절분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM) 분석방법을 이용하여 확인하였으며, 기공 특성은 비표면적 장치(BET)를 이용하였으며 질소흡착 등온선에 의해 조사하였다. 전기화학적 특성은 10 mV/s의 주사속도로 순환전류전압(cyclic voltammetry)을 통한 곡선으로 고찰하였으며 정전류법(galvanostatic method)으로 측정된 총방전 곡선을 통해 비축전용량을 계산하였다. 실험 결과로부터, 활성화 흑연나노섬유의 전기화학적 거동은 KOH 양이 증가함에 따라 향상되었으며, 4 배 처리된 활성화 흑연나노섬유가 최대의 비축전용량을 가진 것으로 나타났다. 이것은 KOH 활성화에 의해 활성화 흑연나노섬유의 비표면적과 기공부피가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

Abstract: In this work, we prepared the activated graphite nanofibers (A-GNFs) via chemical activation with KOH/GNFs ratios in a range of 0 to 5. The effect of KOH activation was studied in the surface and pore properties of the samples for electrochemical performance. The surface properties of A-GNFs were characterized by XRD and SEM measurements. The textural properties of the A-GNFs were investigated by N₂/77 K adsorption isotherms using Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation. Their electrochemical behaviors were investigated by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge performance. From the results, electrochemical performances of the A-GNFs were improved with increasing the ratio of KOH reagent. It was found that specific surface area and total pore volume of the A-GNFs were increased by KOH activation.

Keywords: graphite nanofibers, chemical activation, electrochemical properties, specific capacitance.

서 론

탄소재료를 전극으로 하는 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)는 에너지 저장장치의 하나로서,^{1,2} 화학 반응을 이용하는 전지와는 달리 전극과 전해질 계면으로의 단순한 이온의 이동이나 표면화학반응에 의한 축전현상을 이용한다.^{3,4} 이에 따라 급속 충·방전이 가능하고 높은 충·방전효율 및 반영구적인 사이클수명 특성으로 인해 보조전지나 전지 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지 저장장치로서 각광받고 있으며, 이차전지나 연료전지에 비해 출

력밀도가 우수하고 기존의 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 갖고 있어,⁵⁻⁷ 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicles)의 등장과 휴대용 전자기기 발달로 인하여 그 수요가 더욱 증대되고 있다.⁸ 하지만 현재 전기화학 커패시터의 에너지 밀도는 기대에 미치지 못하고 있는 실정이다.

전기화학 커패시터의 에너지 밀도는 식 (1)과 같이 표현되며,

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (1)$$

여기서 C 는 단위 부피당 커패시턴스($F \cdot cm^{-3}$)이며, V 는 작동전압(V)이다.^{9,10}

따라서 전기화학 커패시터의 에너지 밀도를 증가시키기

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

위하여 작동전압을 증가시키거나, 높은 비축전용량 값을 가지는 전극 소재를 개발하여야 한다.¹¹⁻¹⁴ 현재까지 전극 물질로 높은 비표면적을 가지는 활성탄이 주로 사용되어 왔으나 낮은 중량밀도로 인하여 전극물질로서 한계점을 가지고 있다.¹⁵⁻¹⁸

흑연나노섬유(graphite nanofibers)는 중요한 탄소재료 중 하나로, 화학적으로 안정하고, 고유의 전기적 특성들로 인하여 지속적으로 연구되고 있으며, 수소저장, 이산화탄소 흡착제, 충전제, 촉매담체 등으로 많이 연구되고 있지만 전극 소재로서의 흑연나노섬유는 다른 탄소재료와 비교하여 비표면적이 낮기 때문에 한계가 있는 것으로 보고되고 있다.¹⁹⁻²¹

최근 탄소재료의 축전용량 및 전기화학적 특성 개선 및 응용분야의 증대를 위해 표면처리를 통하여 관능기를 도입하는 방법 및 활성화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.²² 그 중 활성화를 이용한 기공제어를 통하여 비표면적을 증가시킬 수 있는데,²³ 활성화 방법에는 물리적 방법과 화학적 방법이 있으나, 화학적 활성화 방법은 여러가지 장점을 지니고 있어 주목받고 있다. 전구체 물질의 탄화없이 수행되는 화학적 활성화 방법은 비교적 낮은 온도에서 수행되고, 높은 탄화수율을 얻을 수 있고, 미세기공을 발달시켜 재료의 높은 비표면적을 유도할 수 있다.²⁴ 이러한 화학적 활성화에 사용되는 시약으로는 KOH, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂ 및 H₃PO₄ 등이 있는데 그 중 KOH나 NaOH와 같은 수산화물에 의한 화학적 활성화 방법은 높은 기공제어 효과로 인해 많이 연구되고 있다.²⁵⁻³⁰

따라서 본 연구에서는 흑연나노섬유를 KOH를 이용한 화학적 활성화법에 의한 활성 흑연나노섬유를 제조하였으며, 기공 및 비표면적 변화를 KOH 양에 따라 변화시켰다. 또한 KOH 양에 따른 비축전용량(specific capacitance)의 최적의 값을 고찰해 보고자 하였다.

실 험

재료 및 실험방법. KOH 침착 과정은 흑연나노섬유(Straight type, Nanomirae Co., Ltd., 길이: 25-30 μm)에 KOH의 양을 무게비로 0, 1, 2, 4, 및 5 배로 달리하였으며, 무게비로 달리하여 준비한 흑연나노섬유와 KOH에 50 mL 증류수를 넣어 4시간 동안 60 °C에서 교반한 후, 24시간 동안 100 °C에서 건조시켰다. 그 후 건조된 시편을 튜브형탄화로(furnace)를 사용하여 질소기체 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 800 °C에서 1시간 유지하였다. 활성화처리 후에 남아있는 칼륨이온과 불순물제거를 위하여, 0.5 N HCl 용액으로 80 °C에서 3시간 동안 처리한 다음, 증류수로 세척하여 활성 흑연나노섬유를 제조하였다. 최종적으로 얻어진 활성 흑연나노섬유는 KOH와의 무게비에 따라 K0GNFs에서 K5GNFs까지 명명하였다.

표면 특성 및 기공구조. KOH 처리된 활성 흑연나노섬유의 결정구조적 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction method, Rigaku Model D/MAX)을

통하여 고찰하였으며, 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, JEOL, JMS-6335F)을 이용하여 표면 및 형태를 관찰하였다.

흑연나노섬유의 비표면적과 기공구조는 질소흡착등온선(N₂/77 K)을 통해 계산하는 비표면적장치(surface area and pore size analyzer, BERSORP, JAPAN, INC)를 이용하여 측정하였다. 흑연나노섬유의 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. 미세기공부피(V_m , mesopore volume)는 BJH식(Barret-Joyner-Halenda equation)을 이용하여 구하였고, 평균기공직경(D)은 식 (2)를 사용하여 구하였다.³¹

$$D(\text{nm}) = \frac{4V_t \times 1000}{S_{BET}} \quad (2)$$

전기화학적 특성. 각각의 제조된 흑연나노섬유의 순환전류전압곡선(cyclic voltammogram) 및 정전류법(galvanostatic method)을 통한 충방전 특성을 측정하기 위해 Autolab PGSTAT 30을 사용하였다. 작업전극은 바인더 및 도전물질을 각각 polyvinylidene fluoride 및 carbon black을 사용하였으며 바인더:도전물질:활물질을 1:1:8의 비율로 용매로 *N*-methyl-2-pyrrolidone을 사용하여 니켈 폼에 도포한 후 압착하여 제조하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl을, 상대전극은 Pt전극을 각각 사용하였다. 모든 전기화학적 특성은 전해질로 6 M KOH 용액을 이용하여 상온조건에서 측정하였다.

결과 및 토론

활성 흑연나노섬유의 표면 및 구조적 특성. KOH 처리한 흑연나노섬유의 미세구조와 분자 결정 구조에 관한 정보를 얻기 위해 X-선 회절분석을 실시하였으며, Figure 1에 이를 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 K0GNFs는

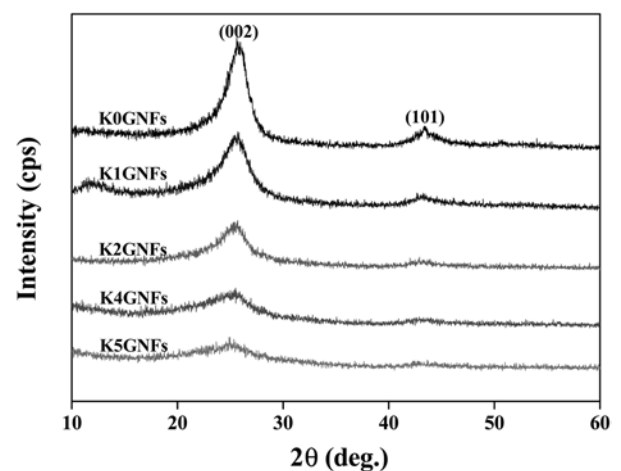


Figure 1. Wide XRD patterns of KOH activated graphite nanofibers.

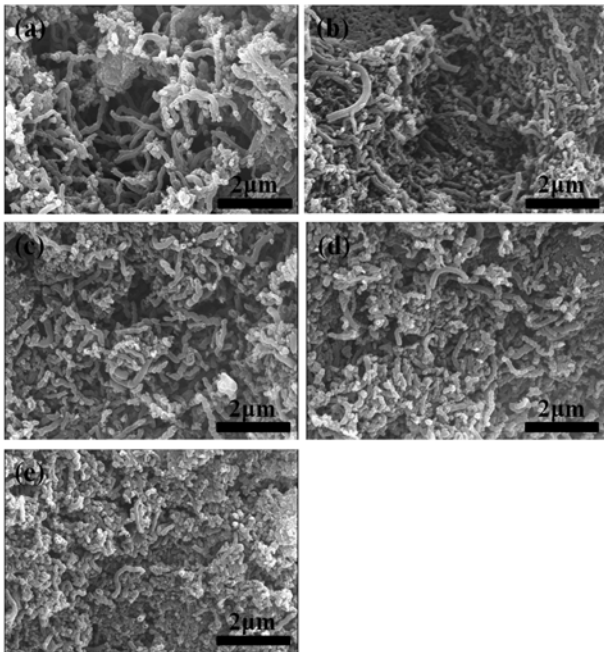


Figure 2. SEM images of the KOH activated graphite nanofibers; (a) K0GNFs; (b) K1GNFs; (c) K2GNFs; (d) K4GNFs; (e) K5GNFs.

26°와 44.3°에서 대칭적이고 폭이 넓은 전형적인 탄소-탄소 결합 피크가 관찰되었다. K0GNFs와 비교하였을 때 KOH의 무게비가 4까지 증가할수록 (002) 및 (101) 피크의 세기가 약해지면서 반가폭이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 KOH에 의해 층간 구조 결합이 유기되는 것으로 판단되며, K5GNFs의 경우 피크의 세기가 K0GNFs에 비해 거의 관찰되지 않을 정도로 작아짐을 관찰할 수 있었다.

Figure 2는 활성화 흑연나노섬유의 SEM 사진을 나타내었다. (a)의 경우 (e)의 경우에 비해 KOH 처리비에 따른 흑연나노섬유의 표면형태와 섬유 다발변화의 차이를 보여주고 있는 것을 알 수 있다. KOH 처리비가 증가할수록 흑연나노섬유들이 다발에서 벗겨져 있으며, 섬유들이 잘려짐에 따라 더 짧아진 것을 관찰할 수 있다.

활성 흑연나노섬유의 기공구조는 질소기체흡착량을 통하여 등온 흡-탈착 등온곡선을 측정하여 관찰하였으며, Figure 3에 이를 나타내었다. K0GNFs 및 K1GNFs의 흡-탈착 등온곡선은 IUPAC에서 분류 중에서 Type-IV임을 확인할 수 있었으며, 이는 KOH 처리한 흑연나노섬유가 중형기공(2-50 nm)을 가지고 있음을 알 수 있다. 그리고 K2GNFs 및 K4GNFs의 경우 Type-I+Type-IV의 그래프형태임을 확인할 수 있었는데, 상대압력(P/P_0)이 0.1 이하에서는 미세기공(2 nm 이하)이 발달되는 Type-I임을 확인할 수 있으며, 상대압력(P/P_0)이 0.4 이상의 구간에서는 중형기공이 발달됨을 확인할 수 있는 Type-IV임을 확인할 수 있었다.³² Table 1에 흡-탈착 등온곡선으로부터 구한 활성화탄소의 비표면적, 중간 기공과 전체기공의 부피, 그리고 기공의 반경을 나

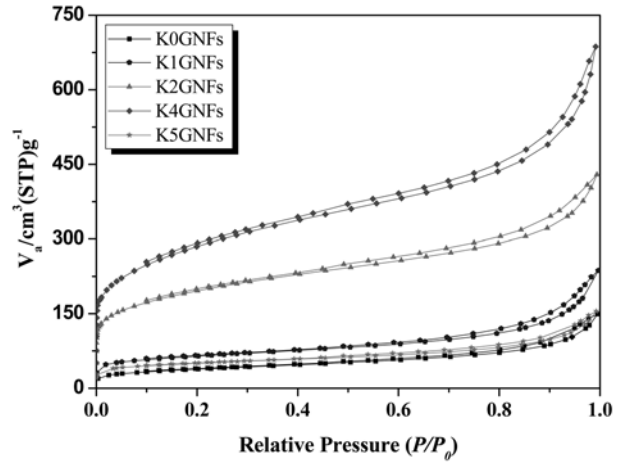


Figure 3. $N_2/77$ K adsorption-desorption isotherms of KOH activated graphite nanofibers.

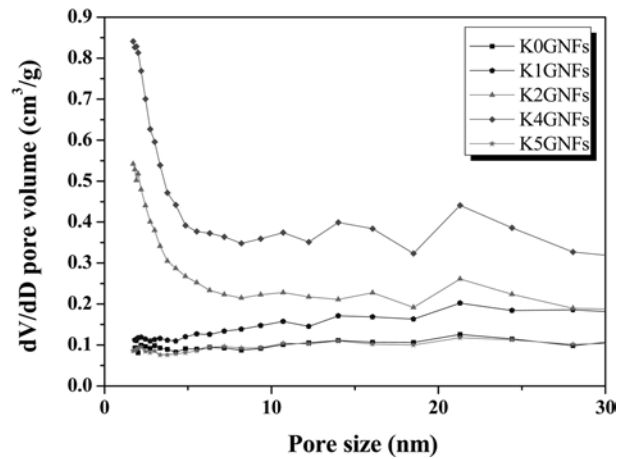


Figure 4. Mesopore size distributions of the KOH activated graphite nanofibers with KOH/GNFs ratios in a range of 0 to 5.

Table 1. $N_2/77$ K Textural Properties of the Samples Studied

Specimens	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)
K0GNFs	133	0.219	0.010	0.209	6.5
K1GNFs	216	0.347	0.035	0.312	6.4
K2GNFs	658	0.650	0.158	0.492	3.9
K4GNFs	970	1.048	0.208	0.840	4.3
K5GNFs	166	0.235	0.042	0.193	5.4

^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.

타내었으며, Figure 4에 제조된 활성 흑연나노섬유의 기공 분포도(PSD, pore size distribution)를 BJH식을 이용하여 계산하였다. 결과에서 알 수 있듯이, K0GNFs~K5GNFs의 기공들이 모두 중형기공(2-50 nm) 범위에 속하나 K2GNFs 및 K4GNF가 특히 2 nm 크기 이하의 기공이 더욱 발달한 것을 확인하였다. K0GNFs와 K4GNFs의 비표면적은 133에서 970 m²/g으로 약 7.3배나 증가하였으며, K0GNFs에서 K4GNFs까지 점차 증가되는 경향을 보였다. 중형기공의 부피는 KOH를 증가시킴에 따라 K0GNFs의 경우 0.209 cm³/g에서 무게비로 4배 처리한 K4GNFs의 경우 0.840 cm³/g으로 확연히 증가하였고, 그에 따른 결과로 전체 기공부피 또한 증가하는 결과를 보였다.

KOH에 의한 활성화는 탄소로 이루어진 흑연나노섬유의 내부에 KOH가 침투하여 다음의 식 (3)~(5)와 같은 반응을 거친다.



탄소 층 내부에 침투한 KOH는 활성화 온도에서 열처리되는 동안 K₂O를 형성하고 고온에서 활성화 시 생성된 K₂O는 탈수화 반응을 통해 다시 K로 환원되며, K₂O가 환원된 만큼 탄소 감량으로 인해 탄소 내부에 기공이 형성되고, 환원된 K가 탄소 내부로 침투하여 탄소와 층간 화합물을 쉽게 형성함과 동시에 탄소내부 공간을 넓혀 주기 때문에 KOH 양이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 것으로 판단된다.¹²

KOH를 이용한 화학적 활성화 방법은 흑연나노섬유의 기공을 증가하는데 여전히 효과적임을 알 수 있으나 K5GNFs의 경우 탄소내부의 간격이 최대로 벌어져 구조가 거의 함몰되어 K0GNFs보다는 전체 기공부피가 0.219에서 0.235 cm³/g로 거의 차이가 없음을 볼 수 있었으며, 비표면적 또한 166 m²/g으로 처리하지 않은 K0GNFs에 비하여 조금 증가하였으나, K1GNFs보다는 감소된 값을 보였다.

활성화된 흑연나노섬유의 전기화학적 특성. Figure 5는 KOH 처리한 활성화된 흑연나노섬유의 전기화학적 특성을 순환전류전압법(cyclic voltammetry, CV)으로 측정하여 도시한 순환전류전압곡선을 나타내었다.

측정 시, 충전전압 하한은 -1.0 V, 충전 전압 상한은 0.0 V로 하였으며, 주사속도는 10 mV/s로 하였다. CV 곡선내의 면적은 비축전용량과 관련이 있는 것으로 보고되어 있으며, K0GNFs에 비하여 K1GNFs의 경우 넓은 면적의 직사각형에 가까운 곡선형태를 보이고, K4GNFs의 경우 그 면적이 더욱 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 K5GNFs의 경우에는 K0GNFs보다는 넓지만 K1GNFs와 비슷한 면적을 가진 곡선이 그려졌다. 다음으로 KOH 처리한 활성 흑연

나노섬유의 전기화학적 활성화 여부를 알아보기 위해 정전류법을 이용한 충·방전 실험을 진행하였다. Figure 6는 각각의 샘플에 대해 -1.0에서 0.0 V의 전위범위에서 0.5 A·g⁻¹의 전류밀도로 충·방전을 진행하여 도시하였고, Table 2에 정전류법을 이용하여 식 (6)에 의해 비축전용량 값(C_m)을 계산하였다.

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

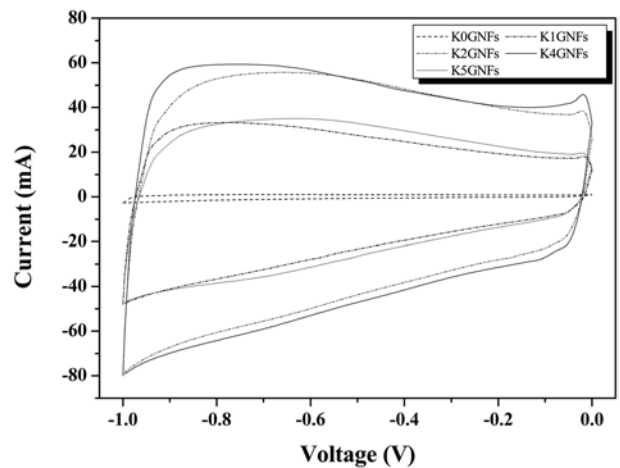


Figure 5. The cyclic voltammograms of the activated graphite nanofibers as a function of KOH ratios at the scan rate of 10 mV/s.

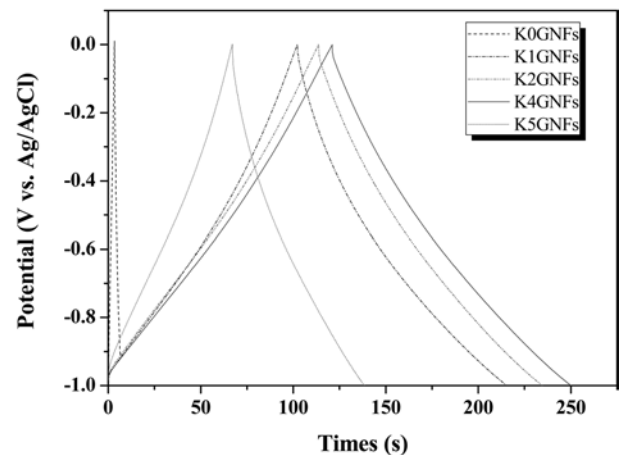


Figure 6. Charge-discharge curves of the KOH activated graphite nanofibers with current density of 0.5 A/g in 6 M KOH as an electrolyte solution.

Table 2. Specific Gravimetric Capacitance of the KOH Activated Graphite Nanofibers

Samples	K0GNFs	K1GNFs	K2GNFs	K4GNFs	K5GNFs
Specific capacitance(F·g ⁻¹)	2.3	55	59	63	34

W 는 활물질의 질량이며, i_s 는 변화전압구간(ΔV)에서 방전시간(Δt) 동안에서의 정전류값을 통해 구하였다.

기존 문헌에 따르면, 미세기공의 발달은 비축전용량 값을 증가시키는 것으로 보고되고 있는데,³³ K0GNFs 및 K1GNFs의 경우 비축전용량이 2.3 및 55 F·g⁻¹ 임에 비해, K2GNFs 및 K4GNFs의 비축전용량은 각각 59 및 63 F·g⁻¹이었다. 이것은 미세기공발달에 따른 비표면적의 증가에 의해 비축전용량 값이 증가한 것으로 판단되며, K5GNFs의 경우에는 탄소층의 함물로 인한 미세기공 및 중형기공의 현저한 감소로 인하여 비축전용량 값이 34 F·g⁻¹으로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 즉, KOH를 무게비로 양을 달리하여 처리하였을 경우 가장 좋은 기공특성을 보이는 4배 처리한 K4GNFs에서 가장 높은 비축전용량 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 KOH를 처리비를 달리하여 활성 흑연나노섬유를 제조하고, 기공특성 및 표면특성에 따라 어떠한 전기화학적 특성을 갖는지에 대해 고찰하였다. 활성 흑연나노섬유의 비표면적과 전체 기공의 부피는 처리비가 증가함에 따라, 전기화학적 특성 및 전기화학적 활성화를 CV 곡선 및 충방전 실험을 통해 비축전용량을 계산해 본 결과, 무게 비로 KOH를 4배 처리한 K4GNFs가 비표면적 및 전체 기공의 부피가 각각 970 m²/g 및 1.048 cm³/g로 최대의 값을 보였으며, 비축전용량 또한 모든 시료중 최대값인 63 F·g⁻¹의 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 KOH를 처리하지 않은 K0GNFs에 비하여 약 27배 증가한 값이며 이러한 결과로부터, KOH 활성화로 인해 미세기공의 발달의 따라 비표면적이 증대되고, 전기화학적 활성화에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 그러나 무게 비로 5배 처리한 K5GNFs의 경우에는, KOH 양을 K4GNFs에 비해 증가시켰음에도 불구하고 실험 값들이 K1GNFs에도 미치지 못하는 결과를 보였는데, 이는 XRD측정에서 탄소-탄소 결합을 뜻하는 (002) 피크가 가장 낮은 것으로 보아 탄소 층을 붕괴하는 것을 확인할 수 있었으며, 비표면장치를 이용하여 질소를 흡착하여 비표면적을 확인한 결과, 탄소층의 붕괴로 인한 기공부피의 현저한 감소로 인해 비축전용량 값이 감소함을 알 수 있었다. 이는 KOH 활성화 처리가 전기화학적 활성화에 있어서 유용한 방법 중 하나임을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 연구는 재료연구소의 Fundamental Research Program의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007).
2. P. Simon and Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **7**, 845 (2008).
3. B. E. Conway, in *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.
4. J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
5. J. R. Miller and P. Simon, *Science*, **321**, 651 (2008).
6. S. W. Yoon, D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, G. Y. Moon, H. S. Byun, and J. W. Rhim, *Polymer(Korea)*, **34**, 45 (2010).
7. S. J. Park, H. J. Jung, and C. H. Na, *Polymer(Korea)*, **27**, 46 (2003).
8. E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, and K. Snyder, *J. Power Sources*, **168**, 2 (2007).
9. A. Burke, *J. Power Sources*, **91**, 37 (2000).
10. E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
11. J. I. Kim and S. J. Park, *J. Solid State Chem.*, **184**, 2184 (2011).
12. H. M. Yoo, G. Y. Heo, and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **12**, 252 (2011).
13. J. Jiang, Q. Gao, K. Xia, and J. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **118**, 28 (2009).
14. C. W. Huang, C. H. Hsu, P. L. Kuo, C. T. Hsieh, and H. Teng, *Carbon*, **49**, 895 (2011).
15. M. S. Balathanigaimani, W. G. Shim, M. J. Lee, C. Kim, J. W. Lee, and H. Moon, *Electrochem. Commun.*, **10**, 868 (2008).
16. T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, and G. Q. Lu, *J. Power Sources*, **195**, 912 (2010).
17. K. Jurevicz, R. Pietrzok, P. Nowichi, and H. Wachowska, *Electrochim. Acta*, **53**, 5469 (2008).
18. A. Burke, *Electrochim. Acta*, **53**, 1083 (2008).
19. B. J. Kim, Y. S. Lee, and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **318**, 530 (2008).
20. S. J. Park, J. M. Park, and M. K. Seo, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 300 (2009).
21. L. Y. Meng and S. J. Park, *J. Colloid Interface Sci.*, **352**, 498 (2010).
22. M. J. Jung, J. W. Kim, J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 410 (2009).
23. B. J. Kim and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, **35**, 35 (2011).
24. O. Kiyoshi, Y. Nobuo, K. Yoshikazu, and Y. Atsuo, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 179 (2003).
25. T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, and M. Morita, *J. Power Sources*, **166**, 462 (2007).
26. J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, and F. N. Ani, *Carbon*, **40**, 2381 (2002).
27. B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, and Y. Yang, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 504 (2010).
28. S. Yorgun, N. Vural, and H. Demiral, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **122**, 189 (2009).
29. K. Li, Z. Zheng, and Y. Li, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 440 (2010).
30. B. J. Kim, M. K. Seo, K. E. Choi, and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **22**, 167 (2011).
31. H. M. Yoo, S. Y. Lee, B. J. Kim, and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **12**, 112 (2011).
32. Y. H. Kim, I. J. Kim, B. G. Min, and S. J. Park, *Res. Chem. Intermed.*, **36**, 703 (2010).
33. K. Xia, Q. Gao, J. Jiang, and J. Hu, *Carbon*, **46**, 1718 (2008).