

EDLC의 전기화학적 성능에 대한 메조기공 구조의 효과

이명숙 · 신윤성 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과, 충북대학교 산업과학기술연구소
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2010년 6월 29일 접수 ; 2010년 9월 10일 채택)

Effect of pore structure on electrochemical performance of EDLC

Myung-Suk Lee · Yun-Sung Shin · Jong-Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Sci. & Tech.,
Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Cheongju,
Chungbuk 361-763, Korea

(Received June 29, 2010 ; Accepted September 10, 2010)

Abstract : The electrochemical properties of electric double layer capacitor(EDLC) was studied by controlling pore size distribution and specific surface area of the activated carbon fiber(ACF). The mesoporous ACF, which was prepared by the iron exchange method, showed the tendency of increasing average pore size and decreasing total surface area. The mesoporous ACF (surface area = 2225 m²/g, pore size=1.93 nm) showed increased mesopore(pore size=1~3nm) volume from 0.055 cc/g to 0.408 cc/g compared to its raw ACF. The charging capacity of the EDLC which uses the prepared mesoporous ACF also increased from 0.39 F/cm² to 0.55 F/cm². From these results, it can be known that the electrochemical properties of EDLC are mainly dependent on the specific surface area, but above the surface area 2200 m²/g, it is the mesopore volume that affects the performance of the capacitor considerably. Because the increased mesopore volume results in a decreased ion mobility resistance, the charge capacitance is enhanced.

Keywords : mesopore, ACF, ion exchange, EDLC, specific surface area

1. 서론

전기 전자 기술의 발달로 각종 개인용 단말기와 휴대용 전자기기가 보편화 되고 더불어 하이브리드 전기 자동차에 관한 연구가 활발히 진행됨에 따라 전지 시장과 그에 따른 전지의 적용 분야가 확대되고 있다. 초기에 사용된 이

차 전지로는 니켈카드뮴(Ni-Cd), 니켈 메탈 하이드라이드(Ni-Mh)전지 등이 있었으나, 이 전지 들은 니켈, 카드뮴, 납 또는 수은과 같은 환경오염물질도 첨가되어 점차 그 사용을 줄이려는 추세이다. 이차 전지 시장에서 환경 위험성을 줄인 리튬이온전지가 대체를 이루고 있는데, 휴대전화, 노트북, 캠코더, 메모리 백업용 전원 등의 에너지 저장매체로서 주로 이용되고 있다. 그러나 최근 노트북에 공급되었던 배터리가 폭

[†]주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

발하면서 치명적 위험성 등이 제기되고 있다. 충격이나 과 충전, 장시간 사용 시 급 열화 되는 것을 넘어 발화, 폭발할 수 있다는 것이다. 그리하여 전지 소재의 환경 친화적 소재 개발과 과 충전 또는 고온상태에서 폭발 위험성 방지 및 제조 공정의 단순화된 무공해 에너지원 및 고효율 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다.

저에너지 밀도 특성의 재래식 커패시터(Condenser)와 저출력 밀도 특성을 갖는 이차 전지의 단점을 보완하여 순간적인 고출력 충-방전이 가능한 에너지 전기화학 커패시터(Electrochemical capacitor)가 대두되었다[1]. 전기화학 커패시터는 전기 이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)와 유사축전(Pseudo-capacitance)의 두 형태로 나누어진다. 전기 이중층 커패시터는 활성탄과 같이 상대적으로 전기 전도성이 좋으며 이온과 접촉되는 비표면적이 매우 큰 다공성 물질을 양극과 음극의 전극 소재로 사용함으로써 전기 이중층 원리에 따라 축전되는 전하의 양을 극대화한 전기화학 커패시터이다.

전기 이중층 커패시터 기술 개발은 탄소 전극, 전해액, 분리 막 제조기술 등의 분야로 나누어진다[2,3]. 탄소전극에 관한 연구는 비표면적, 기공크기 분포, 기공부피, 전기 전도도에 관하여 주로 진행되었고[4,5], 전해액에 관한 연구는 이온의 이동성, 전기적 전도도, 이온반경 등을 중심으로 이루어졌으며[6], 균일한 전압, 집전체에 대한 부착력, 낮은 내부 저항 등의 특성을 갖도록 연구가 진행되고 있다.

전기이중층 커패시터의 전극물질인 활성탄의 기공구조와 전기화학특성과 상관관계를 규명하려는 많은 연구가 진행되고 있다[7]. 최근의 연구결과에 따르면 비표면적이 증가하면 충전용량도 증가하다가 어느 정도 비표면적 이상이 되면, 용량에 크게 영향을 미치지 못하고, 그보다는 메조기공의 분율이 증가하면 충전용량이 향상된다는 많은 연구가 보고되고 있다[8,9]. 수용성 전해질보다 이온반경이 큰 유기 전해질의 경우 마이크로 기공에서 전하의 흡착에 많은 저항을 받지만, 비표면적이 다소 작고 메조기공이 발달된 활성탄은 상대적으로 전하이동의 저항을 적게 받아 충전용량이 향상된다는 것이다.

활성탄의 비표면적과 마이크로 기공 또는 메조기공의 크기 또는 분율을 조절하는 방법

[10,11]으로 서로 다른 종류의 고분자를 물리적 또는 화학적으로 혼합하여 고분자를 탄화 시키는 고분자 블렌드 탄화법[12], 전이금속 및 희토류 금속을 촉매로 사용하여 고온에서 활성화시키는 촉매 활성화법[13,14], Resorcinol과 Formaldehyde를 혼합할 때 pH를 조절하여 활성탄의 기공과 비표면적을 조절하는 졸-겔 활성화법[15], 실리카 매트릭스를 사용하는 Template 탄화법[16]등으로 나누어 연구되고 있다. 최근에 urea 또는 melamine 처리를 통해 활성탄 표면의 질소 또는 산소 그룹 관능기를 증가시켜 수용성 전해액을 사용한 경우에 이온의 접근성 향상을 통한 고용량의 커패시터를 얻기도 하였고[17], 이와 관련하여 활성탄 표면의 관능기의 종류 또는 그 양에 관하여 전기화학적 특성을 증가시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[18].

본 연구에서는 메조기공이 발달된 활성탄소섬유를 제조하고, 활성탄소섬유의 기공 특성이 전기 이중층 커패시터의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 철 이온교환방법에 따른 메조기공을 가진 활성탄소섬유를 제조하고 이의 물성 변화와 전기 이중층 커패시터의 성능 변화를 측정하여 활성탄소섬유의 기공 특성과 전기 이중층 커패시터의 전기화학적 성능과의 관계와 제조된 활성탄소섬유의 전기 이중층 커패시터의 전극물질특성을 조사하였다.

2. 실험

전기 이중층 커패시터의 전극 물질로 페놀수지가 원료인 MSP-20(Kansai Coke & Chem.)을 사용하였으며, 활성탄소섬유의 메조기공을 조절하기 위하여 HNO₃(60 %, 덕산화학), Fe(NO₃)₃·9H₂O(98 %, Aldrich), HCl(35 %, 삼진화학)를 사용하였다. 커패시터 전극의 도전체로 Super-P, 바인더로 CMC (Carboxymethyl-cellulose), PTFE(Polytetrafluoroethylene), BS(Butadien styrene)를 사용하였다. 유기성 전해액의 조성은 용질로 사용한 TEABF₄ (Tetraethyl ammonium tetrafluoroborate)를 PC용매(Propylene carbonate)에 1.0 M의 농도로 용해시켜 사용하였다.

본 연구에서 활성탄소섬유의 표면에 메조기공을 형성하기 위하여 촉매활성화 방법으로 철

이온 교환 방법을 선택 하였으며 그 제조 과정은 4단계로 질산처리, 철이온 교환, 열처리 고정화, 탈철 과정으로 구분된다. 질산용액 농도를 조절하여 활성탄소섭유 20g당 질산용액 500 mL의 비율로 처리하여, 활성탄소섭유를 질산용액에 넣고 90~100℃에서 가열하여 표면처리 하였다. 질산처리 후 활성탄소섭유 표면의 잔류 질산을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100 ℃의 오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

건조된 활성탄소섭유를 철 이온의 농도 3 %의 질산철 수용액에 넣고 25 ℃에서 교반 시킨다. 질산 처리에서와 마찬가지로 잔류 질산철 용액을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100 ℃의 오븐에서 12시간 이상 건조하였다. 이온 교환된 활성탄소섭유를 900 ℃에서 2시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리하였다. Tubular Furnace를 사용하였으며, 승온 속도는 5 ℃/min으로 설정하고, 아르곤은 150 cc/min으로 흘려주었다. 승온 과정부터 승온 후 한 시간까지 아르곤을 흘려준 후, 다음 한 시간은 아르곤 추가 없이 처리하였다. 열처리한 활성탄소섭유를 증류수 : 염산의 비율이 3 : 1인 용액에 넣고 100 ℃ 이상에서 30분 동안 가열하여 이온 교환되어 활성탄소섭유 내에 고정되었던 철 이온을 제거하였다. 질산처리에서와 마찬가지로 잔류 염산 용액을 제거하기 위하여 용액의 pH가 7이 될 때까지 수세하고 100 ℃의 오븐에서 12시간 이상 건조하였다.

제조된 메조기공 활성탄소섭유의 기공특성을 N_2 흡-탈착 시험(Autosorb-3B)을 통해 BET법으로 비표면적, 전체 기공 부피, BJH법으로 기공 크기 분포를 측정하였다. 제조된 활성탄소섭유의 표면 형태는 전자주사 현미경(TESCAN study-3)을 통하여 관찰하였다.

제조된 메조기공 활성탄소섭유를 Fig. 1과 같은 공정으로 전기 이중층 커패시터 전극을 제작하였다. 전극물질인 메조기공 활성탄소섭유 : 도전재 : 바인더 = 76 : 17 : 7의 비율로 혼합하여 슬러리를 만들었다. 슬러리를 300 rpm의 속도로 균일하게 혼합한 후 집전체로 사용된 알루미늄 호일에 코팅하였다. 코팅된 전극은 100 ℃의 오븐 건조시킨 후 150 ℃, 200 kgf/cm² Hot press를 사용하여 일정한 두께(100 μm)를 갖도록 압착 한다. 압착된 전극을 2×2 cm²의 크기로 재단한 후 3×3 cm²의 크기

로 준비된 분리막과 함께 130 ℃의 진공 건조기에서 24시간 건조시킨 후 단위 셀을 제작 하였다. 단위 셀 제조의 모든 공정을 아르곤 분위기하의 글러브 박스 내에서 진행하여 유기 전해질이 공기 중의 수분과 접촉하는 것을 방지 하였다. 유기 전해질이 공기 중에 노출되어 수분과 접촉하면 단위 셀의 충·방전 시 물의 전기분해로 전극 사이에 H₂가스가 발생되며, 이것은 전극 특성을 떨어뜨리는 것뿐만 아니라 단위 셀 폭발의 위험성이 있기 때문이다.

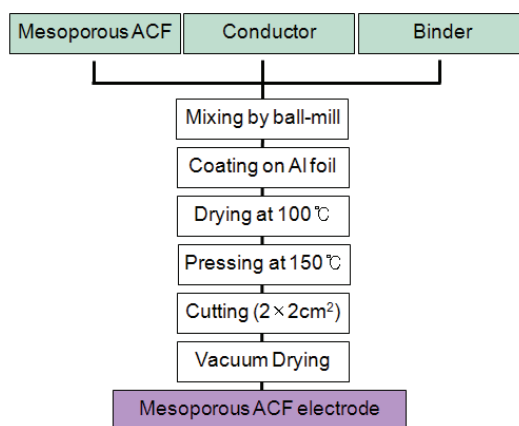


Fig. 1. Manufacturing procedure of electrode.

본 연구에서 충-방전 테스트는 정 전류와 정전압의 충-방전 방법을 이용하였다. 방전 실험을 하기 위해 조립한 전기 이중층 커패시터 단위 셀을 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하였다. 시험 조건은 0~2.5 V까지 5 mA의 일정한 전류로 충전한 후 2.5 V에서 동일한 전류로 10분간 유지시키고 다시 5 mA의 일정한 전류로 0.1 V까지 방전시켰다. 순환 전압 전류 테스트는 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류 변화를 관찰하는 전기화학 실험으로 본 실험에서는 구동전압을 0~2.5 V로 하고 5 mV/sec, 10 mV/sec, 15 mV/sec, 20 mV/sec의 주사속도로 충방전 장치를 이용하여 측정하였다. 누설전류는 충방전 장치를 이용하여 2.5 V까지 1 mA의 일정한 전류로 충전한 후 2.5 V의 정전압 충전 시 전류 값의 변화를 10시간 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메조기공 활성탄소섬유의 물성 분석

활성탄소섬유를 질산 처리하여 표면 개질 한 후 철 이온 교환하고 열처리 한 메조기공을 가진 활성탄소섬유를 제조하고 제조된 활성탄소섬유의 비표면적, 전체 부피, 기공 크기 별 부피, 평균 기공 크기를 Table 1에 나타내었다. 또한 N₂흡-탈착 등온곡선과 BJH 기공 크기 분포도를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 표에서 나타나듯이 원료 활성탄소섬유(샘플 A)와 이온교환법에 의해 메조기공이 약간 발달된 활성탄소섬유(샘플 B), 메조기공이 많이 발달된 활성탄소섬유(샘플 C)의 3가지로 형태로 비교하였다. Fig. 2는 일정한 온도에서 기체압력에 대해 흡착량을 나타내는 활성탄소섬유의 흡착등온곡선이다. Fig. 2에서 원료 활성탄소섬유 샘플 A와 철 이온 교환 후 메조기공이 약간 발달된 샘플 B는 Langmuir형이라고 불리는 Type I의 곡선 형태로 나타나고 이는 흡착이 단 분자 층에서 주로 일어난다. 기체 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력에 이르면 기체 압력에 무관하게 흡착량이 일정해진다. 반면 메조기공이 발달된 샘플 C의 경우에는 흡착량 증가에

따른 메조기공의 모세관 응축현상에 의해 상대 압력(P/P₀)이 0.45~0.95 사이에서의 hysteresis loop 상의 급격한 흡착량 변화를 나타낸 전형적인 Type IV의 메조기공이 발달된 N₂ 흡-탈착 등온곡선을 관찰할 수 있었다 [19].

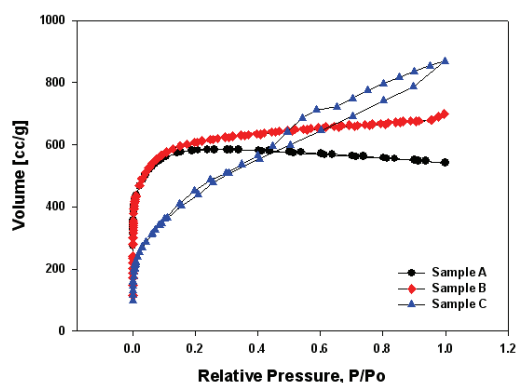


Fig. 2. Isotherm curves of mesoporous ACF.

BET분석으로 활성탄소섬유의 비표면적을 계산한 결과 메조기공이 발달된 샘플 C의 경우 비표면적이 1610 m²/g으로 크게 줄어든 반면, 샘플 B의 경우 원료 활성탄소섬유에 비하여

Table 1. Pore characteristics of mesoporous ACF

		Sample A	Sample B	Sample C
Multipoint BET	m ² /g	2266	2225	1610
BJH Method Cumulative Desorption surface area	m ² /g	292.5	1577	557
Total Pore Volume	cc/g	0.840	1.076	1.350
BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume	cc/g	0.128	0.702	0.729
1~2nm Pore Volume	cc/g	0.049	0.352	-
2~3nm Pore Volume	cc/g	0.006	0.056	-
3~4nm Pore Volume	cc/g	-	0.020	0.054
4~6nm Pore Volume	cc/g	-	0.010	0.041
6~8nm Pore Volume	cc/g	-	0.003	0.010
Average Pore Diameter	nm	1.50	1.93	3.34

2225 m²/g로 비표면적은 약간 줄어들고 1~2 nm의 기공부피가 크게 증가함을 알 수 있었다. BJH식으로 기공 크기 분포도를 계산한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 원료 활성탄소섬유의 경우 평균기공이 1.50 nm로 주로 2 nm 이하의 마이크로 기공이 발달함을 알 수 있었고, 샘플 B의 경우는 평균기공이 1.93 nm로, 전술한 바와 같이 1~2 nm의 기공부피가 크게 증가함을 표와 그림은 보여주고 있다. 샘플 C의 경우 평균 기공크기가 3.34 nm로서 3~6 nm의 크기를 갖는 메조기공이 발달됨을 관찰할 수 있었다. 표면 개질 된 활성탄소 섬유의 FE-SEM 형상을 Fig. 4에 나타내었다. 원료 활성탄소섬유 샘플 A와 1~2 nm의 메조기공이 발달된 활성탄소섬유 샘플 B의 표면사진을 비교할 때 샘플 B의 경우 메조기공이 발달됨을 알 수 있었다.

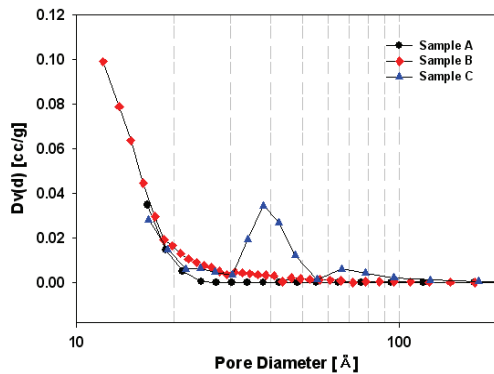


Fig. 3. BJH pore size distributions of mesoporus ACF.

3.2. 충-방전 특성 분석

전기 이중층 커패시터의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 정 전류 충·방전 시험을 사용하여 평가하였다. 전지와는 달리 전기이중층 커패시터는 $dV/dt(\Delta V/\Delta t)$ 가 일정하다. 따라서 정전용량 (capacitance) 및 에너지밀도를 전압-시간 분포에서 간단히 구할 수 있다.

$$C = \left(\frac{dt}{dV}\right)_i = \left(\frac{\Delta t}{\Delta V}\right)_i \quad (1)$$

여기서 $C[F/cm^2]$ 는 단위 면적당 정전용량이며, $A[cm^2]$ 는 전극 면적, $i[A]$ 는 전류이다. 제조된 메조기공 ACF를 전극으로 사용한 전기 이중층 커패시터 단위 셀의 충방전 특성을 Fig. 5에 나타내었다. 충전과 방전 시 전류는 5 mA로 하여 구동전압은 0.1~2.5 V이고, 2.5 V에 도달하면 constant voltage mode는 전지에 과 충전을 방지하기 위해 수행하였고 충전과정과 방전과정 사이에 10분 정도의 휴지시간을 두어 급격한 전위변화에 대한 전지의 불안정성을 최소화 하면서 20 사이클 동안의 충 방전 테스트를 하였다.

Fig. 5을 보면 1~3 nm 크기의 기공 부피가 늘어난 샘플 B의 활성탄소섬유 전극의 경우 0.55 F/cm²으로 가장 우수한 비축전용량을 나타내고 샘플 C의 경우 0.43 F/cm², 원료활성탄의 샘플 A는 0.39 F/cm²을 보여준다. 이로부터 Liu등[20]이 보고한 바와 같이 같은 비표면적을 가진 경우 메조기공 분율이 높은 활성탄소섬유

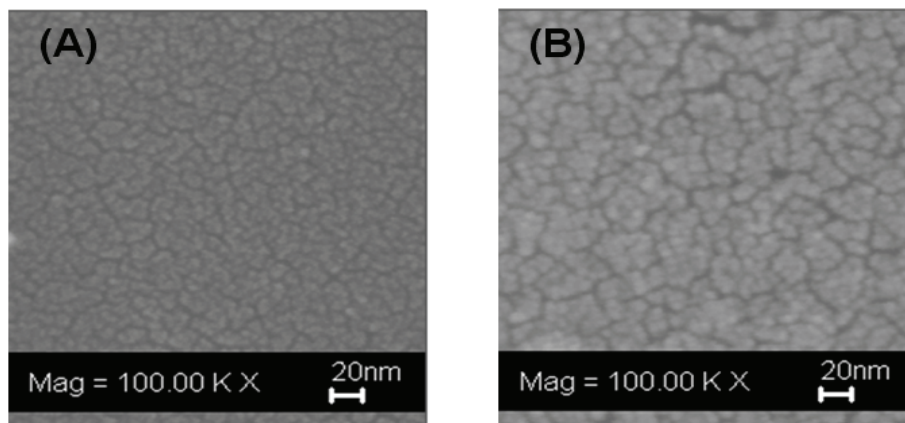


Fig. 4. FE-SEM image of ACF (a) Raw ACF, (b) Prepared Mesoporous ACF.

가 더 큰 용량을 갖는다는 결과와 같은 경향을 보여주고 있고, Gryglewicz 등[7]의 연구에서처럼 1500 m²/g 까지는 비표면적에 따라 선형적으로 충전 용량이 증가하다가 그 이상이 되면 비표면적에 크게 영향을 받지 않는다는 경향과 유사한 경향을 샘플 A와 샘플 C는 보여주고 있다. 그러나 샘플 B와 샘플 C를 비교할 때, Wang 등[21]이 제시한 바와 같이 활성탄소섬유는 활성탄과 다르게 기공이 활성탄소섬유 표면에 주로 형성되어있기 때문에 확산저항의 감소로 비표면적이 2200 m²/g 정도까지는 비표면적의 영향을 받는 것 같다. 그리고 20 사이클까지의 전기 이중층 커패시터의 수명 또한 메조기공이 발달된 순으로 샘플 C의 활성탄소섬유 전극의 경우 95 %, 샘플 B의 경우 90 % 정도로 원료 활성탄소섬유 전극의 54 % 보다 월등히 향상되었음을 보여준다. 이는 활성탄소섬유의 비표면적이 크게 줄어들지 않으면서 표면에 적당한 크기의 메조기공의 존재가 충·방전 시 전극 내에서 이온의 이동도에 대한 저항을 줄임으로 전기적 이중층 형성을 촉진시킬 수 있기 때문이라고 판단된다.

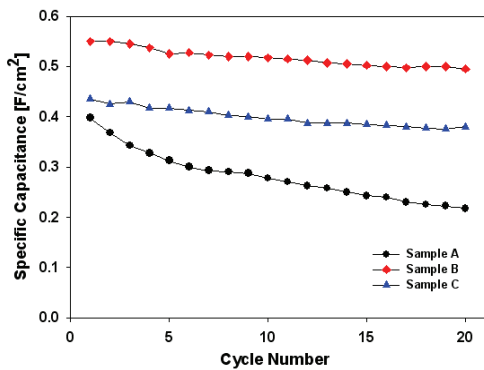


Fig. 5. Cycle performances of EDLC using different carbon electrodes.

3.3. 순환 전압 전류 특성 분석

순환 전압 전류 시험은 전극표면 또는 전극 표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 직접적으로 파악할 수 있다. Fig. 6은 원료 활성탄소섬유와 제조된 메조기공 활성탄소섬유를 전극으로 사용한 단위 셀의 순환 전압 전류 특성을 나타낸 것이다. 순환 전압 전류 시험은 모두 0~2.5 V의 범위에서 5, 10, 15, 20 mV/s의 주사속도로 이루어졌다.

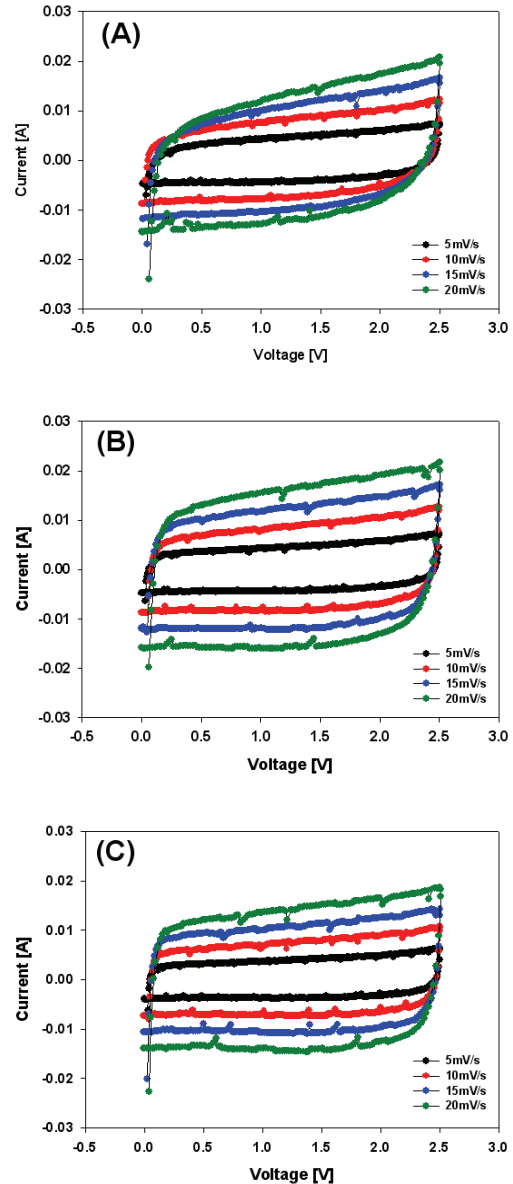


Fig. 6. Cyclic voltammogram for EDLC of using different carbon electrode (A) Raw ACF (B) Sample B (C) Sample C.

전기 이중층 커패시터에 기인한 두 평탄전위 사이의 거리는 전기 이중층 커패시터의 축전용량을 의미하는 것으로 평탄전위 사이의 거리가 클수록 축전 용량도 커지게 되며, 전기 이중층

커패시터 순환 전압 전류 곡선의 경우 단위 셀의 전압에 무관하게 충전용량이 일정하므로 이상적인 형태는 rectangular shape (capacitive behavior)이다. 전기 이중층 커패시터의 이상적인 순환 전압 전류 곡선은 아래 식으로 설명할 수 있다.

$$i = C_{dl} \cdot dV/dt \quad (2)$$

C_{dl} = 전극면적당 비축전용량, dV/dt = 상수

순환 전압 전류의 이상적인 곡선 형태가 직사각형이긴 하지만 충-방전 시 기공 내로 이온이 이동하는 것을 방해하는 요인이 있기 때문에 실제의 커패시터는 이상적인 형태에서 벗어난다. Fig. 6을 비교하여 보면 전기화학적으로 전해질의 분해 없이 안정한 전압 범위가 2.5 V 이고, 거울상의 가역적인 순환 전압 전류 곡선을 보인다. 원료 활성탄소섬유 샘플 A에서 메조기공이 발달된 전극으로(샘플 B, 샘플 C)갈수록 rectangular shape에 가까운 이유는 활성탄소섬유 표면에 충·방전 시 전극 내에서 이온의 기공 출입이 원활하게 하는 적당한 크기의 메조기공이 형성되었기 때문이고 전술한 20회 안정성 테스트한 결과와 같은 경향을 보여주고 있다. 또한 그림에서 나타나듯이 충전용량이 큰 순으로 평탄전위의 거리가 증가함을 알 수 있다.

3.4. 누설 전류 특성 분석

원료 활성탄소섬유와 메조기공을 갖는 활성탄소섬유를 전극물질로 한 전기 이중층 커패시터 단위 셀을 완전히 정 전류로 충전 한 후 정 전압 상태로 충전할 때의 누설전류 값을 측정하였다. 누설전류 값이 크면 전체저항은 아니지만 전해질-전극 물질 사이의 계면저항이 다소 클 것이라고 알려져 있다. 30분의 동일시간을 기준으로 할 때 메조기공이 발달된 샘플 B, 샘플 C의 활성탄소섬유를 전극으로 한 단위 셀에서 각각 49.51 μ A 그리고 46.79 μ A의 누설전류 값이 측정되었다. 누설 전류 값이 가장 작은, 메조기공이 가장 발달된 샘플 C의 활성탄소섬유를 이용한 단위 셀에서 전극으로의 이온 확산 속도가 약간 빠르며, 저항 면에서도 우수하다는 것을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 철 이온 교환 방법에 의한 메조기공이 발달된 활성탄소섬유를 전극 물질로 사용하여 활성탄소섬유 기공의 물리적 특성에 따른 전기 이중층 커패시터의 충 방전 성능을 조사하였다. 메조기공 특성을 조절하여 활성탄소섬유의 비표면적과 평균기공 크기를 각각 2225 m^2/g , 1.93 nm와 1610 m^2/g , 3.34 nm로 제조하였다.

제조된 활성탄소섬유를 전극물질로 사용한 전기이중층 커패시터의 충-방전 특성은 비정전용량이 0.55 F/cm²으로 원료 활성탄소섬유 0.39 F/cm² 보다 우수하고, 단위 셀의 20 사이클 실험에서 메조기공이 발달 될수록 안정성이 향상됨을 알 수 있었다.순환전류 전압 실험에서도 비표면적이 유지되면서 적당한 크기의 1~3 nm 기공의 증가할수록 전극 내 확산저항이 감소하여 전기화학적 특성이 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. B. E. Conway, Transition from 'Supercapacitor' to 'battery' behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(6), 1539 (1991).
2. E. Frackowiak, and F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
3. A. Soffer, G. Salitra, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurbach, Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2486 (2000).
4. S. R. S. Prabakaran, R. Vimala, and Z. Zainal, Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors, *J. Power sources*, **161**, 730 (2006).
5. S. Mitani, S. I. Lee, K. saito, Y. Korai, and I. Mochida, Contrast structure and EDLC performances of activated spherical carbons with medium and large surface areas, *Electrochimica Acta*, **51**, 5487

- (2006).
6. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic and Plenum Publishers, New York (1990).
 7. G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lprenć-Grabowska, G. Lota, and E. Frackowiak, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochimica Acta*, **50**, 1197 (2005).
 8. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kotz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, **43**, 1303 (2005).
 9. A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, and S. G. E. de Jager, Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors, *Carbon*, **44**, 441 (2006).
 10. T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**, 269 (2000).
 11. S. Y. Moon, D. Y. Han, B. H. Lee and Y. S. Lim, Characterization of activation of various carbon fibers via chemical activation with KOH, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**, 43 (2005).
 12. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, and A. Oya, Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend, *Carbon*, **35**, 1031 (1997).
 13. C. Y. Kang, M. G. Kang, and J. D. Lee, Preparation of mesoporous carbon using ion exchange, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, 328 (2009).
 14. E. Lorenc-Grabowska, G. Gryglewicz, and S. Gryglewicz, Development of mesoporosity in activated carbons via coal modification using Ca- and Fe-exchange, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **76**, 193 (2004).
 15. C. Lin, and J. A. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, **35**, 1271 (1997).
 16. L. Li, H. Song, and X. Chen, Ordered mesoporous carbons from the carbonization of sulfuric-acid-treated silica / triblock copolymer / sucrose composites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **94**, 9 (2006).
 17. Z. Chuan-xiang, D. Yu-ling, X. Bao-lin, Z. Liang, Q. Wen-ming, and L. Li-cheng, Influence of nitrogen hetero-substitution on the electrochemical performance of coal-based activated carbons measured in non-aqueous electrolyte, *Journal of China University of Mining & Technology*, **19**, 295 (2009).
 18. M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon*, **46**, 1475 (2008).
 19. K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Appl. Chem.*, **54**(11) 2201 (1982).
 20. H. Y. Liu, K. P. Wang, and H. Teng, A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation, *Carbon*, **43**, 559 (2005).
 21. K. P. Wang, and H. Teng, The performance of electric double layer capacitors using particulate porous carbons derived from PAN fiber and phenol-formaldehyde resin, *Carbon*, **44**, 3218 (2006).