

NaOH 화학적 활성화로 제조된 하이브리드 커패시터의 전기화학적 특성

최정은 · 배기영 · 양정민 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과, 산업과학기술연구소
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2013년 2월 6일 접수, 2013년 3월 10일 채택)

The Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor Prepared by Chemical Activation of NaOH

Jeong Eun Choi, Ga Yeong Bae, Jeong Min Yang and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Sci. & Tech., Chungbuk National Univ.,
410 Sungbong-ro, Heungduk-gu, Chungju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received 6 February 2013; accepted 10 March 2013)

요 약

NaOH 화학적 활성화법을 사용하여 아자각 차로부터 고 비표면적과 미세기공이 발달된 활성탄을 제조하였다. 활성탄 제조 공정은 탄화과정에서 활성화 약품과 아자각 차의 비율과 불활성 기체 유량과 같은 실험변수들을 분석함으로써 수행되었다. 이와 같은 NaOH 화학적 활성화에 의한 2,481 m²/g의 고 비표면적과 2.32 nm의 평균 기공크기를 갖는 활성탄이 얻어졌다. 양극으로 LiMn₂O₄, LiCoO₂와 음극으로 제조된 활성탄을 사용하여 하이브리드 커패시터의 전기화학적 성능을 조사하였다. LiPF₆, TEABF₄의 유기 전해질을 사용한 하이브리드 커패시터의 전기화학적 거동은 정전류 충방전, 순환 전류 전압법, 사이클과 누설전류 테스트에 의해 특성화 되었다. LiMn₂O₄/AC 전극을 사용한 하이브리드 커패시터가 다른 하이브리드 시스템 보다 더 좋은 충방전 성능을 보였으며, 출력밀도 1,448 W/kg와 131 Wh/kg의 고 에너지 밀도를 전달할 수 있다.

Abstract – Active carbons with high specific surface area and micro pore structure were prepared from the coconut shell char using the chemical activation method of NaOH. The preparation process has been optimized through the analysis of experimental variables such as activating chemical agents to char ratio and the flow rate of gas during carbonization. The active carbons with the surface area (2,481m²/g) and mean pore size (2.32 nm) were obtained by chemical activation with NaOH. The electrochemical performances of hybrid capacitor were investigated using LiMn₂O₄, LiCoO₂ as the positive electrode and prepared active carbon as the negative electrode. The electrochemical behaviors of hybrid capacitor using organic electrolytes (LiPF₆, TEABF₄) were characterized by constant current charge/discharge, cyclic voltammetry, cycle and leakage tests. The hybrid capacitor using LiMn₂O₄/AC electrodes had better capacitance than other hybrid systems and was able to deliver a specific energy as high as 131 Wh/kg at a specific power of 1,448 W/kg.

Key words: Chemical Activation, Active Carbon, Hybrid Capacitor, Organic Electrolyte, NaOH

1. 서 론

최근 환경문제와 더불어 석유자원의 고갈, 유가 상승 등이 문제로 대두되면서 신재생에너지 개발 및 관련 기술이 주목받고 있다. 이 중에서 태양광, 조력, 풍력 등은 여러 가지 기상 상황에 따라 급격한 출력 변동에 의해 전력의 안정적 공급 및 전력 확보에 지장을 초래하고 있어 안정적이고 신뢰성 있는 에너지 저장 장치가 필수적으로 요구되고 있다. 따라서 안정적인 전기에너지의 확보와 우수한 에너지 저장 장치로서 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)가 주목받고 있으며 EDLC는 높은 충방전 효율과 출력밀도,

반영구적인 사이클 수명 등의 우수한 특성을 가지고 있다[1,2]. 이러한 EDLC의 전극활물질의 특성은 고 비표면적과 확산저항이 작은 기공 분포, 높은 전기전도도, 화학적 안정성 등이 필요하며 현재까지 활성탄이 가장 많이 사용되고 있다[3,4]. 최근에는 활성탄의 기공구조와 같은 물리적 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사한 많은 연구가 진행되고 있는데, 활성탄의 물리적 특성을 변화시키는 방법으로는 강염기를 이용한 화학적 활성화 방법[5-7], 전이금속 및 희토류 금속을 촉매로 사용하는 이온 교환 방법[8], 고분자 블렌드를 탄화시키는 고분자 탄화법[9] 등이 있다. 활성탄 전극을 다양한 활성화 방법에 의해 비표면적과 기공을 제어하는 많은 연구 중에서도 활성탄 표면의 화학적 개질에 의한 전기화학적 특성을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. Lillo-Rodenas 등[10]은 NaOH를 사용

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

하여 무연탄을 화학적 활성화시킨 연구를 보고하였으며 화학적 활성화된 활성탄은 2,700 m²/g의 비표면적과 1 cm³/g의 기공부피를 가진다고 보고하였으며 Lee 등[11]은 활성탄의 비표면적과 기공크기가 커패시터 용량에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.

최근에는 리튬 이차전지의 높은 에너지 밀도와 슈퍼커패시터의 높은 출력밀도의 장점을 이용하기 위한 하이브리드 커패시터 연구가 주목을 받고 있다[12]. 하이브리드 커패시터 제작 과정 중 한쪽 전극을 리튬이 포함되어 있는 금속산화물을 전극 물질로 사용하는 사례들이 보고되고 있으며 이들은 기존의 커패시터 보다 높은 에너지 밀도를 가지는 것으로 보고되고 있다[13]. Ma 등[14]은 음극으로 MnO₂/CNT, 양극으로 LiMn₂O₄를 사용하고 전해질로는 1M LiClO₄의 전해질염을 포함하는 propylene carbonate(PC) 용매를 사용한 하이브리드 커패시터를 가지고 실험을 수행하여, 이것의 충전 용량이 64 F/g을 가지며 에너지 밀도는 56 Wh/kg, 출력밀도는 300 W/kg로 기존의 전기이중층 커패시터 보다 우수한 용량과 에너지 밀도를 가진다고 보고하였다. 하이브리드 커패시터는 고 용량과 고 출력의 특성을 기반으로 전기자동차, 철도차량, 태양광 및 풍력발전설비 등 기기의 에너지 절감과 자연 에너지의 효과적인 활용을 목적으로 한 환경 에너지 분야에서 새로운 시장을 창출할 수 있는 기술로서 기대를 모으고 있다.

본 연구에서는 NaOH를 이용하여 저가의 야자각 차를 화학적으로 활성화시킴으로서 얻은 활성탄을 음극으로, 금속산화물 소재인 LiCoO₂, LiMn₂O₄를 양극으로 사용하여 하이브리드 커패시터 전지를 제조하여, 전기화학적 실험을 수행하고 전극소재로서 성능 향상 및 상용화 가능성을 조사하였다. 이를 위하여 제조한 활성탄의 비표면적 및 기공특성과 같은 물리적 특성을 측정하였으며, 제조된 하이브리드 커패시터 단위 셀에 대하여 충·방전 테스트, 사이클 테스트, 순환전압전류, 누설전류 등의 전기화학적 특성을 조사하였다. 또한 단위 셀의 전해질 종류에 따른 전기화학적 특성실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 화학적 활성화방법에 의한 고비표면적 활성탄 제조

본 연구에서는 고 비표면적과 미세 기공을 가진 활성탄을 제조하기 위하여 야자 각 차를 사용하였다. 화학적 활성화법에 의한 미세 기공을 형성하기 위하여 NaOH (Sodium hydroxide 98%, OCI)를 사용하였다. 활성탄의 제조 방법으로는 저가의 야자 각 차와 NaOH를 일정 중량 비로 혼합한 후 Ar 분위기에서 1.5시간 동안 750 °C에서 열처리 하였다. 열처리 반응 후 불순물을 제거하기 위해 5 wt% HCl 을 이용하여 80 °C에서 0.5시간 동안 가열하였다. 그런 후 용액의 pH 가 7이 되도록 증류수로 5회 이상 수세처리를 한 뒤 100 °C 오븐에서 12시간 건조하여 활성탄을 제조하였다. 이 때 열처리 동안 흘러주는 불활성 기체 Ar의 유량은 100, 500 cc/min로 변화하여 실험하였다. 화학적 활성화에 의한 활성탄의 제조 방법은 Fig. 1에 개략적인 공정도를 나타내었다. 제조된 하이브리드 전극용 활성탄의 비표면적과 기공특성을 N₂ 흡착실험을 통해 BET법으로 측정하였다.

2-2. 하이브리드 커패시터의 제조 및 전기화학적 특성 분석

화학적 활성화 방법으로 제조한 활성탄으로 하이브리드 커패시터의 음극 전극을 제조하였다. 전극물질인 활성탄 : 도전재 : 바인더=76 : 17 : 7의 비율로 섞어 슬러리를 만든 후, 집전체인 알루미늄 호일에 applicator를 이용해 코팅하여 전극을 제조하였다. 또한 양극은 Li 기반의 금속산화물 소재인 LiCoO₂, LiMn₂O₄를 이용하였다. 전극물질

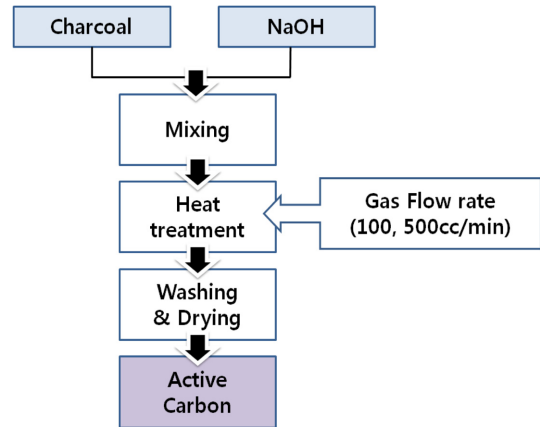


Fig. 1. Manufacturing procedure of active carbon.

인 금속산화물과 도전재, 바인더를 85 : 10 : 5의 비율로 혼합하여 충분히 분쇄하여 슬러리를 제조한 다음 알루미늄 호일에 applicator를 이용하여 코팅해 전극을 제조하였다. 코팅된 전극은 100 °C 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후 150 °C에서 4,000 psi의 압력으로 Hot press를 이용하여 일정한 두께(100 μm)를 갖도록 압착시킨 다음 상온에서 2×2 cm²로 재단하여 전극을 만든다. 만들어진 음극, 양극의 전극 사이에 분리 막을 삽입 후 Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 전해질을 넣어주어 하이브리드 커패시터 단위 셀을 제조하였다. 제조된 셀은 24시간 동안 에이징을 시킨 후 전기화학적 특성을 분석하였다. 음극과 양극 전극의 도전재로는 Super-P를 사용하였고, 바인더로는 PTFE (Polytetrafluoroethylene), BS (Butadiene styrene)을 사용하였다. 유기성 전해액은 EC (Ethylene carbonate), DMC (Dimethyl carbonate), EMC (Ethyl-methyl carbonate)가 1:1:1의 부피비로 구성된 용액에 1 M의 LiPF₆ 염이 용해된 것과 PC (Propylene carbonate)에 1 M의 TEABF₄ 염이 용해되어 있는 것을 사용하였다.

제조된 하이브리드 커패시터 단위 셀의 전기화학적 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 충·방전 테스트의 운전조건은 0~2.5 V까지 일정한 전류로 충전한 다음 2.5 V에서 동일 전류로 30분 동안 유지시키고 다시 일정 전류로 방전을 시켰다. 또한 100회 사이클 충·방전 테스트를 하여 안정성을 실험하였다. 순환 전압 전류 테스트는 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류변화를 관찰하는 전기화학적 실험으로 구동전압을 0~2.5 V로 하고 5, 10, 15, 20 mV/s의 주사 속도로 WBCS 3000 Battery Cycler를 이용하여 측정하였다. 누설전류 실험은 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. 제조된 고 비표면적 활성탄의 물리적 특성

NaOH를 이용한 화학적 활성을 시켜 제조한 활성탄의 비표면적, 평균 기공 크기를 Ar 유량에 따라 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타내는 바와 같이 열처리 중 흘러준 Ar 유량이 100, 500 cc/min

Table 1. Pore characteristics of active carbon

Ar flow rate (cc/min)	S _{BET} (m ² /g)	Mean pore size (nm)
100	2054	2.07
500	2481	2.32

일 때 각각 비표면적은 2,054, 2,481 m²/g이었고, 평균 기공 크기는 각각 2.07, 2.32 nm를 나타내었다. 이는 열처리 중 흘러준 Ar 유량이 빠를수록 아자 각 차와 NaOH의 화학적 활성반응을 향상시켜, 높은 비표면적 및 미세기공 구조를 갖는 활성탄을 제조할 수 있었음을 알 수 있었다. 또한 기준에 알려진 활성탄소섬유(MSP-20, Kansai Coke & Chem., 2,200 m²/g)와 비교하였을 때, 화학적 활성을 통해 얻은 활성탄의 비표면적이 상대적으로 크고, 특히 평균 기공 크기를 살펴보았을 때 NaOH를 이용하여 얻은 활성탄이 MSP-20의 1.7 nm에 비해 다소 큰 메조기공이 발달했음을 알 수 있었다.

3-2. 하이브리드 커패시터의 전기화학적 특성

하이브리드 커패시터 단위 셀의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 정전류 충방전 시험을 사용하여 평가하였다. 이 때 아자 각 차와 NaOH의 중량 비가 1:4이며 열처리 과정 중 흘러준 Ar의 유량을 달리하여 제조한 활성탄을 음극으로 사용하고, 금속산화물인 LiCoO₂, LiMn₂O₄를 양극으로 사용하였으며 유기 전해액은 EC, DMC, EMC가 1:1:1의 부피비로 구성된 용액에 1 M의 LiPF₆ 염이 용해된 것과 PC에 1M의 TEABF₄ 염이 용해되어 있는 것을 사용하여 하이브리드 셀을 제조하였다. 제조된 하이브리드 커패시터 단위 셀의 충방전 용량 특성을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타내는 바와 같이 비표면적이 크고 메조기공이 발달한 활성탄을 음극으로 사용하고, 양극은 LiMn₂O₄를 사용하였으며, 1 M의 LiPF₆ 염이 녹아있는 전해액을 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터의 경우 0.83 F/cm²로 가장 우수한 비축전용량을 나타내었다. 또한 동일한 음극을 사용하고 양극을 LiCoO₂를 사용한 하이브리드 커패시터의 경우에도 0.64 F/cm²로 상대적으로 높은 비축전용량을 나타내었다. 연구결과와 음극활물질의 비표면적이 클수록 비축전용량 또한 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었고, Wang 등[15]과 Lee 등[16]의 결과에서도 활성탄소섬유를 사용하여 제조한 전기이중층 커패시터의 충전용량은 비표면적에 비례한다는 결과를 제시하고 있다. 그러나 일정이상의 비표면적이 되면 수용성 전해질보다 이온크기가 큰 유기 전해질의 경우 기공크기에 의한 확산저항의 영향을 받기 때문에 마이크로 기공보다는 메조기공의 발달이 충전용량에 영향을 미친다는 다른 연구결과[13,14]와 비슷한 실험 결과를 보여주고 있다.

양극을 LiCoO₂를 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터 단위 셀에 대하여 100 cycle의 충방전 테스트 결과를 Fig. 2에서 보여주고 있다. 100 cycle 테스트 결과 역시 Ar 유량을 500 cc/min으로 흘려주어 비표면적이 발달한 활성탄을 음극으로 사용하고, 전해질을 1 M LiPF₆ 염이 녹아있는 것을 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터가 높은 비축전용량과 95%의 사이클 안정성을 나타내었다. 흘러준 Ar 유량이 100 cc/min인 활성탄을 사용한 하이브리드 셀의 사이클 안정성이 86%이고, 유기 전해질로서 TEABF₄ 염을 사용한 하이브리드

Table 2. Capacitance of hybrid capacitors with different electrodes

Positive electrode	Ar flow rate (cc/min)	Electrolyte	Capacitance (F/cm ²)
LiCoO ₂	100	LiPF ₆	0.60
		TEABF ₄	0.33
	500	LiPF ₆	0.64
		TEABF ₄	0.33
LiMn ₂ O ₄	100	LiPF ₆	0.74
		TEABF ₄	0.39
	500	LiPF ₆	0.83
		TEABF ₄	0.48

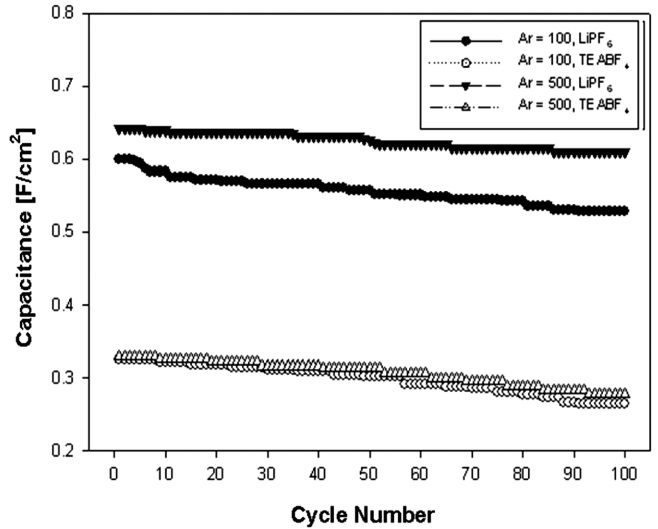


Fig. 2. Cycle performances of hybrid capacitor using LiCoO₂ for positive electrode.

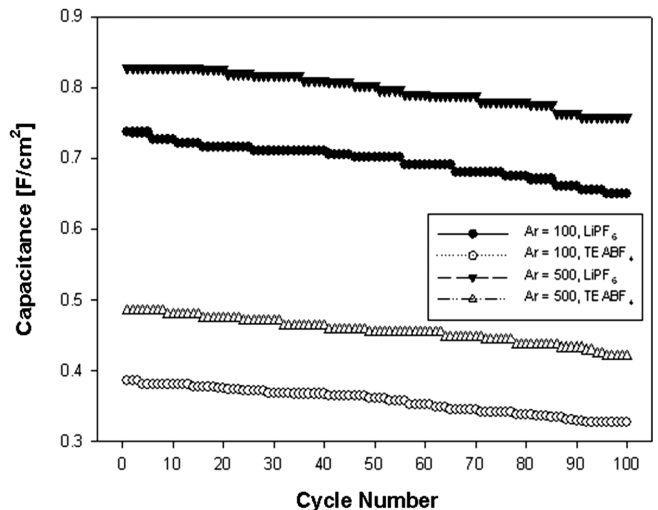


Fig. 3. Cycle performances of hybrid capacitor using LiMn₂O₄ for positive electrode.

셀의 안정성이 85%인 것에 비해 상대적으로 높은 사이클 안정성을 나타내는 것을 알 수 있었다. Kwon 등[17]의 연구결과에서도 TEABF₄ 염보다 LiPF₆ 염을 포함한 전해질에서 더 우수한 용량이 나타난 비슷한 결과를 제시하고 있으며, 리튬염을 포함하는 유기 전해질은 리튬 이온 타입의 하이브리드 커패시터에 보다 효과적이라고 Egashira 등[18]은 제시하고 있다. Fig. 3에서는 양극을 LiMn₂O₄를 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터 단위 셀에 대하여 100 cycle의 충방전 테스트 결과를 보여주고 있다. 마찬가지로 비표면적이 발달한 활성탄을 음극으로 사용하고, LiPF₆ 염이 녹아있는 전해질을 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터가 87%의 사이클 안정성을 나타내었다. 이것은 양극을 LiCoO₂를 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터보다 더 우수한 비축전용량을 나타내었지만 상대적으로 사이클 안정성은 낮게 나타냄을 알 수 있었다. LiMn₂O₄가 LiCoO₂보다 상대적으로 사이클 안정성이 낮은 이유는 전기 화학 반응시 전극표면에서 망간의 용해 등이 원인으로 알려져 있다[19].

충방전 테스트와 100 cycle 충방전 테스트에서 우수한 특성을 나타내는 하이브리드 커패시터 단위 셀 중에서 양극을 각각 LiCoO₂와

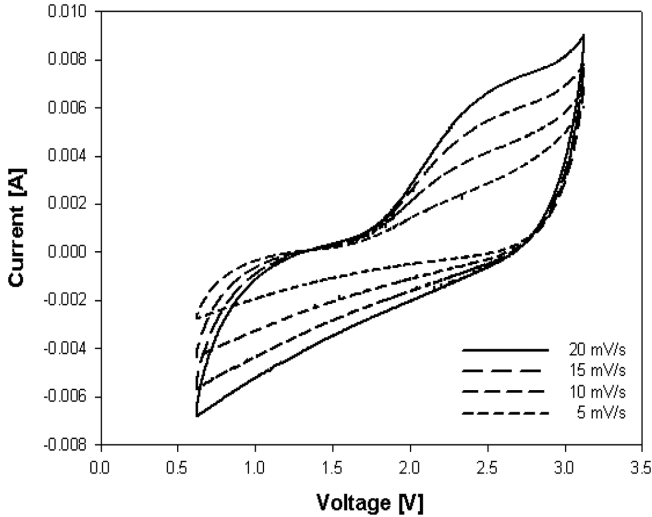


Fig. 4. Cyclic voltammogram of hybrid capacitor using LiCoO₂ for positive electrode.

LiMn₂O₄인 것을 이용하여 순환 전압 전류시험과 누설 전류 시험을 실행하였다. 활성탄 전극은 대표적인 이중층 원리를 가지고 있는 탄소 전극으로 활성탄 표면에 전하가 전기이중층에 흡·탈착 하는 반응으로 Lee 등[11]은 직사각형 모양의 이상적인 순환 전압 전류 형태로 보고하고 있으며 두 평판 전위사이의 거리가 클수록 축전용량이 커지게 되며 메조기공에 비해 마이크로 기공이 발달되면 충방전 시 기공 내로 이온이 이동하는 것이 방해되어 순환 전압 전류 곡선의 거동이 이상적인 형태에서 벗어나게 되는 것을 보고하였다. Fig. 4와 Fig. 5를 비교하면, 양극을 LiMn₂O₄를 사용한 하이브리드 셀이 비교적 우수한 비축전용량을 나타낸 것과 마찬가지로 상대적으로 이상적인 직사각형 형태가 관찰됨을 알 수 있었다. Hu 등[20]의 LiMn₂O₄, AC와 Li₄Ti₅O₁₂ 전극 각각의 순환 전압 전류 실험한 산화 환원 피크를 관찰 한 결과와 유사하게, Fig. 5의 하이브리드 커패시터의 결과는 상대적으로 낮은 전압 범위에서 작동되므로 AC의 전기이중층 특성에 LiMn₂O₄ 전기화학적 특성이 혼합된 형태로 나타남을 알 수 있었다. 반면에 Fig. 4의 양극을 LiCoO₂를 이용한 순환 전압 전류 시험 결과는 이상적인 직사각형 형태를 벗어나는 산화피크 형태가 관찰됨

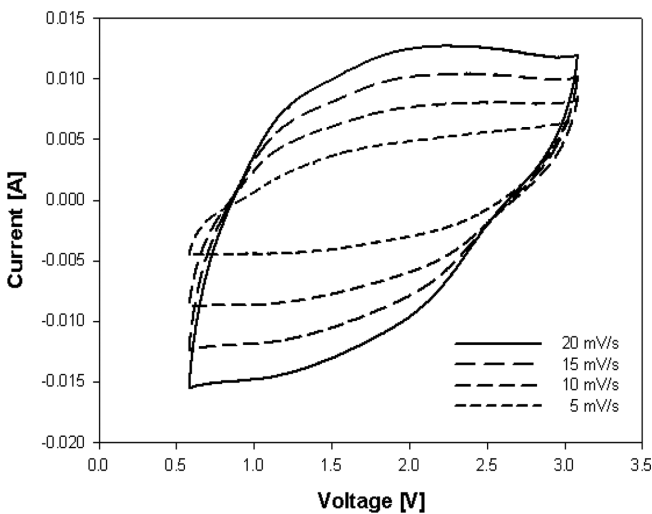


Fig. 5. Cyclic voltammogram of hybrid capacitor using LiMn₂O₄ for positive electrode.

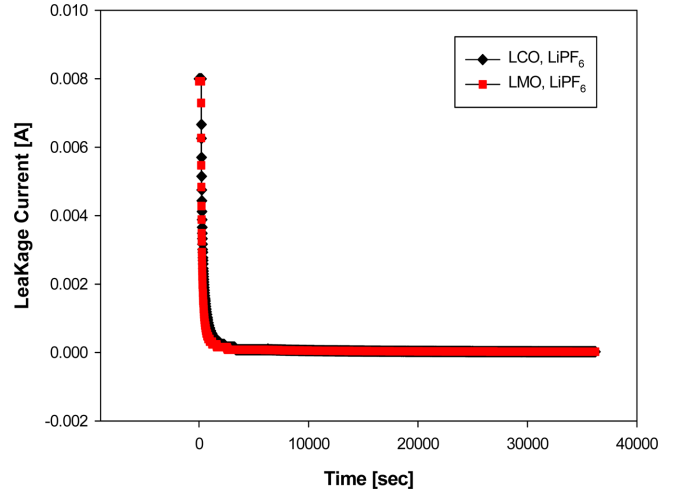


Fig. 6. Leakage current of hybrid capacitor.

Table 3. Energy density and power density of hybrid capacitor

Type	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
LiCoO ₂ /AC	102	1038
LiMn ₂ O ₄ /AC	131	1448

을 알 수 있었다.

Fig. 6은 우수한 특성을 보인 두 하이브리드 커패시터 셀에 대하여 누설전류 값을 측정한 결과이다. 동일시간 1시간을 기준으로 할 때 양극을 LiCoO₂, LiMn₂O₄로 한 단위 셀에서 각각 38 μA, 30 μA의 누설전류 값이 측정되었다. 누설 전류 값이 클수록 전체저항은 아니지만 전해질과 전극 물질 사이의 계면 저항이 다소 클 것으로 사료되는데, 양극을 LiMn₂O₄로 사용한 하이브리드 커패시터 셀의 경우 상대적으로 높은 전극 밀도로 리튬 이온의 탈·삽입 반응이 원활하게 이루어졌으며, 저항 면에서 우수한 것을 알 수 있었다.

하이브리드 커패시터의 에너지밀도(E)와 출력 밀도(P)를 구하기 위하여 다음과 같은 식을 사용하였다.

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

$$P = \frac{E}{\Delta t_d} \quad (2)$$

여기서 C는 커패시터의 비축전용량을 말하며 V는 충방전 전압 범위를 말하고 Δt_d는 방전하는데 걸린 시간을 의미한다. 앞의 실험결과를 바탕으로 우수한 특성을 나타낸 두 단위 셀의 에너지밀도와 출력밀도를 계산하여 Table 3에 나타내었다. 저가의 야자각과 NaOH를 중량 비 1:4로 화학적 활성을 시키고 흘러준 Ar 유량이 500 cc/min인 활성탄을 음극으로, 양극은 LiMn₂O₄를 사용하였으며, 전해질로 LiPF₆를 사용한 하이브리드 커패시터 단위 셀이 에너지 밀도가 131 Wh/kg로 높은 에너지 밀도를 나타냈으며, 출력밀도 또한 1,448 W/kg의 출력밀도로 우수한 특성을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 슈퍼커패시터의 낮은 에너지 밀도를 보완하고자 NaOH를 이용하여 화학적으로 활성화시킨 활성탄을 음극소

재료 사용하고, 고용량의 금속산화물 소재인 LiCoO_2 와 LiMn_2O_4 를 양극소재로 사용하여, 하이브리드 커패시터를 제조하였다. 화학적 활성특성은 열처리 중 흘러준 Ar 유량의 변화를 주어 활성탄의 물리적 특성을 측정하였고, 전극소재와 전해질 종류를 변화하여 하이브리드 커패시터의 전기화학적 성능을 조사하였다.

야자 각 차와 NaOH의 중량 비가 1:4이고 Ar 유량이 500 cc/min 인 경우 얻어진 활성탄은 비표면적이 2,481 m^2/g , 평균 기공 크기가 2.23 nm로 우수한 물리적 특성을 보였다. 음극으로 제조된 활성탄과 양극으로 LiMn_2O_4 를 전해질로서 1M LiPF_6 염의 유기 전해질을 사용한 하이브리드 커패시터의 비축전용량은 0.83 F/cm^2 로 우수한 용량을 얻을 수 있었으며, 131 Wh/kg 높은 에너지 밀도와 1,448 W/kg 의 출력 밀도를 갖는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 2012년도 산학연공동기술개발사업(과제번호 2012020713)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kandalkar, S. G., Lee, H. M., Seo, S. H., Lee, K. T. and Kim, C. K., "Preparation and Characterization of the Electrodeposited Ni-Co oxide Thin Films for Electrochemical Capacitors," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 1464-1467(2011).
- Lee, S. W., Park, D. K., Lee, J. K., Ju, J. B. and Sohn, T. W., "Discharge Capacitance of Electric Double Layer Capacitor with Electrodes Made of Carbon Nanotubes Directly Deposited on SUS304 Plates," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 371-375(2001).
- Tanahashi, I., Yoshida, A. and Nishino, A., "Electrochemical Characterization of Activated Carbon-fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052-3057(1990).
- Tanahashi, I., Yoshida, A. and Nishino, A., "Activated Carbon Fiber Sheets as Polarizable Electrodes of Electric Double Layer Capacitors," *Carbon*, **28**, 477-482(1990).
- Mitani, S., Lee, S. I., Yoon, S. H., Korai, Y. and Mochida, I., "Activation of Raw Pitch Coke with Alkali Hydroxide to Prepare High Performance Carbon for Electric Double Layer Capacitor," *J. Power sources*, **133**, 298-301(2004).
- Roh, K. C., Park, J. B., Lee, C. T. and Park, C. W., "Study on High Density Activated Carbons for Electrode Materials of Supercapacitor," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 381-385(2007).
- Ohta, T., Kim, I. T., Egashira, M., Yoshimoto, N. and Morita, M., "Effects of Electrolyte Composition on the Electrochemical Activation of Alkali-treated Soft Carbon as An Electric Double-layer Capacitor Electrode," *J. Power Sources*, **198**, 408-415(2011).
- Liu, Z., Ling, L., Qiao, W. and Liu, L., "Effect of Hydrogen on the Mesopore Development of Pitch-based Spherical Activated Carbon Containing Iron During Activation by Steam," *Carbon*, **37**, 2063-2066(1999).
- Ozaki, J., Endo, N., Ohizumi, W., Igarashi, K., Nakahara, M. and Oya, A., "Novel Preparation Method for the Production of Mesoporous Carbon Fiber from a Polymer Blend," *Carbon*, **35**, 1031-1033(1997).
- Lillo-Rodenas, M. A., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, A. and Linares-Solano, "Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite II. Activation by NaOH," *Carbon*, **39**, 751-759(2001).
- Gang, C. Y., Sin, Y. S. and Lee, J. D., "The Electrochemical Characteristics of Mesopore Active Carbon Fiber for EDLC Electrode," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 10-14(2011).
- Wang, Y. G. and Xia, Y. Y., "A New Concept Hybrid Electrochemical Supercapacitor Carbon/ LiMn_2O_4 Aqueous System," *Electrochem. Commun.*, **7**, 1138-1142(2005).
- Yoon, J. H., Bang, H. J., Prakash, J. and Sun, Y. K., "Comparative Study of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized Via Different Synthetic Routes for Asymmetric Electrochemical Capacitor Applications," *Matt. Chem. Phys.*, **110**, 222-227(2008).
- Ma, S. B., Nam, K. W., Yoon, W. S., Yang, X. Q., Ahn, K. Y., Oh, K. H. and Kim, K. B., "A Novel Concept of Hybrid Capacitor Based on Manganese Oxide Materials," *Electrochem. Commun.*, **9**, 2807-2811(2007).
- Wang, K. P. and Teng, H., "The Performance of Electric Double Layer Capacitors Using Particulate Porous Carbons Derived from PAN Fiber and Phenol-formaldehyde Resin," *Carbon*, **44**, 3218(2006).
- Lee, M. S., Sin, Y. S. and Lee, J. D., "Effect of Pore Structure on Electrochemical Performance of EDLC," *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27**, 310-317(2011).
- Kwon, J. S., Yoon, Y. I. and Ko, J. M., "Electrochemical Properties of Activated Carbon Nanofiber for Electrochemical Double Layer Capacitor," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **14**, 2857(2008).
- Egashira, M., Sawada, N., Ueda, K., Yoshimoto, N. and Morita, M., "Capacitance of Porous Carbon Electrode in Mixed Salt Non-aqueous Electrolyte," *J. Power Sources*, **195**, 1761-1764(2010).
- Pasquier, A. D., Huang, C. C. and Spittler, T., "Nano $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiMn_2O_4 Batteries with High Power Capability and Improves Cycle-life," *J. Power Sources*, **186**, 508-514(2009).
- Hu, X., Deng, Z., Suo, J. and Pan, Z., "A High Rate, High Capacity and Long Life (LiMn_2O_4 +AC)/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Hybrid Battery-Supercapacitor," *J. Power Sources*, **187**, 635-639(2009).