

# 전극 내부의 전해질 농도 변화에 따른 다공성 탄소전극의 전기화학적 특성

박병희 · 최재환<sup>†</sup>

공주대학교 화학공학부  
(2009년 8월 21일 접수, 2009년 9월 21일 채택)

## Electrochemical Properties of Porous Carbon Electrode as a Function of Internal Electrolyte Concentration

Byeong-Hee Park and Jae-Hwan Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 331-717, Korea  
(Received August 21, 2009; accepted September 21, 2009)

본 연구에서는 다공성 탄소전극의 내부 전해질 농도에 따른 전극의 전기화학적 특성 변화를 연구하였다. 다공성 탄소전극의 내부를 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M KCl 용액으로 채우고 양이온교환막을 결합한 후 cyclic voltammetry, chronoamperometry, impedance spectroscopy 분석을 실시하였다. 실험결과 전극의 특성은 전극 내부의 전해질 농도에 따라 큰 차이를 보였으며 농도가 높을수록 전극 내부의 charging 저항이 감소하여 전기용량이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 실험결과로부터 이온교환막을 결합한 축전식 탈염공정에서 전극 내부의 전해질 농도를 높임으로써 저 농도의 염수를 효과적으로 탈염할 수 있을 것으로 기대된다.

The electrochemical properties of porous carbon electrodes as a function of their internal electrolyte concentration were investigated. Cyclic voltammetry, chronoamperometry, and impedance spectroscopic analysis were conducted for carbon electrodes equilibrated with 0.01, 0.05, 0.1, and 0.5 M KCl solution and covered with a cation-exchange membrane. The specific capacitance of the electrodes increased as the internal electrolyte concentration increased, due to a decrease in charging resistance. Experimental results indicated that the salt removal efficiency of the membrane capacitive deionization process could be enhanced by increasing the internal electrolyte concentration, even for an influent with a low salt concentration.

**Keywords:** carbon electrode, capacitive deionization, capacitance, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy

### 1. 서 론

수용액에서 이온성 물질을 분리하기 위한 기술로 증발법, 이온교환법, 역삼투막법, 전기투석법 등의 공정들이 이용되고 있다[1,2]. 이들 기술들은 효과적으로 이온들을 제거할 수 있지만 공정을 운전하는 과정에서 2차 오염물질을 배출하거나 에너지 비용이 높다는 단점이 있다. 최근 에너지와 환경에 대한 관심이 고조되면서 기존 탈염 공정의 문제점들을 극복할 수 있는 새로운 탈염기술로 축전식 탈염(capacitive deionization, CDI)기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-10].

CDI 기술은 전극 계면에 형성되는 전기이중층에서 정전기적인 힘에 의해 이온들을 흡착 및 탈착시키는 기술이다. CDI는 전극 표면에서 전기화학적 산화나 환원 반응이 일어나지 않는 낮은 전위 영역에서 운전되기 때문에 에너지 소모량을 획기적으로 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 흡착 후 방전을 시키거나 전극의 전위를 바꾸어 줌으로써 쉽게 흡착된 이온들을 탈착시킬 수 있어 전극의 재생이 매우 간편하고 재생과정에서 오염물질을 발생시키지 않는 환경 친화적

인 공정으로 알려져 있다[3,8,11-13].

현재까지 CDI 기술과 관련된 대부분의 연구들은 전극의 전기용량(capacitance)을 높이기 위한 전극 제조에 초점을 맞추어 진행되었다. 비표면적이 높고 전도성이 우수한 다양한 탄소체들이 CDI용 전극을 제조하는데 사용되었다. 탄소섬유, 탄소 나노튜브, 카본 에어로겔 등과 같이 비표면적이 높으면서 전기전도성이 우수한 전극재료를 사용하여 높은 성능의 탄소전극들이 개발되었다[3,4,14-17].

전극의 전기용량은 전해질의 농도에 큰 영향을 받는데 전해질의 농도가 증가할수록 전기용량도 증가한다[18]. 일반적으로 CDI 공정은 전극의 전기용량에 한계가 있기 때문에 해수와 같이 이온의 농도가 높은 염수에는 적당하지 않고 수 천 ppm 이하의 염수를 탈염하는데 적합한 공정으로 알려져 있다[19]. 결국 염농도가 낮은 유입수를 탈염할 경우 전극의 전기용량이 감소하게 되어 흡착시킬 수 있는 이온의 양은 줄어들게 된다. 따라서 CDI 공정에서 탈염효율을 높이기 위해서는 전극 내부의 전해질 농도를 증가시켜 전기용량을 향상시키는 것이 필요하다.

CDI 공정의 탈염 효율을 높이기 위해서는 전극의 전기용량을 향상시키는 것이 중요하다. 그러나 일정한 전기용량을 가진 전극이라 하

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: jhchoi@kongju.ac.kr)

더라도 전극 계면에서의 흡착 및 탈착메커니즘에 따라 염의 제거율은 큰 차이를 나타낼 수 있다. 최근 전극과 이온교환막을 결합한 membrane capacitive deionization (MCDI) 공정을 통해 CDI 공정의 탈염효율을 크게 향상시킨 연구가 소개되었다[15,20]. MCDI 공정은 이온교환막의 선택성으로 전극에서의 흡착효율을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 실제로 박 등은 MCDI 공정을 power plant wastewater의 탈염에 적용하여 CDI 공정보다 염 제거율이 19% 향상되었다는 결과를 보고하였다[20]. 또한 Li 등은 carbon nanotube와 nanofibres 전극을 이온교환막과 결합한 MCDI 공정을 운전한 결과 MCDI 공정이 CDI 공정에 비해 염 제거율이 49.2% 향상되는 결과를 얻었다[15]. 한편 MCDI 공정은 전극과 이온교환막이 결합되어 있기 때문에 전극이 직접 유입수와 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 따라서 전극 내부의 전해질 농도를 높게 유지하더라도 일정한 전해질 농도를 유지할 수 있어 MCDI 공정의 탈염효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 배경에서 본 연구에서는 다공성 탄소전극의 내부 전해질 농도에 따른 전극의 전기용량과 흡착 및 탈착 특성을 연구하여 MCDI 공정의 탈염효율 향상 가능성을 확인하고자 하였다. 전극의 내부 전해질 농도를 변화시킨 후 cyclic voltammetry, chronoamperometry, impedance spectroscopy를 측정하여 전극 내부의 전해질 농도에 따른 전기화학적 특성 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 다공성 탄소전극의 제조

고분자바인더를 유기용매에 용해시킨 후 활성탄소분말과 혼합하여 탄소전극을 제조하였다. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Aldrich, M.W. = 275000)를 di-methylacetamide (DMAc, Aldrich)에 녹인 후 활성탄소분말(P-60, Daedong AC Corp.)과 혼합한 후 12 h 동안 교반하여 균일한 전극슬러리를 제조하였다. Doctor blade를 이용하여 전극슬러리를 graphite sheet (F02511, Dongbang carbon Corp.) 위에 casting 한 후 50°C의 건조 오븐에서 1 h 동안 건조하였다. 전극에 잔류하는 DMAc를 모두 제거하기 위해 전극을 다시 50°C의 진공 오븐에서 2 h 동안 건조하였다. 건조된 전극에서 고분자바인더의 함량비는 10 wt%가 되도록 제조하였다. 제조된 전극들은 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M KCl 용액에 담근 후 진공 오븐에서 전극의 내부에 존재하는 기체들을 완전히 제거하였다. 그리고 각각의 전해질 용액에서 24 h 동안 담가두어 다공성 탄소전극의 내부가 전해질 용액과 평형을 유지할 수 있도록 하였다.

### 2.2. 전기화학적 특성 분석

제조된 전극을 3-전극 시스템에 연결하여 전극 내부의 전해질 농도에 따른 전극의 전기화학적 특성을 분석하였다. 전극 내부의 전해질 농도가 일정한 상태를 유지할 수 있도록 전극표면에 양이온교환막을 결합하여 외부 전해질과 혼합되는 것을 방지하였다. 직경 15 mm의 작업전극 holder에 양이온교환막을 결합한 탄소전극을 결합하여 고정하였다. 양이온교환막은 일본의 Astom Inc.에서 구입한 Neosepta CMX를 사용하였다. 기준전극으로 Ag/AgCl, 상대전극으로 백금 전극을 사용하였다. FRA impedance analyzer를 갖춘 AutoLab PGST30 potentiostat을 이용하여 cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), impedance spectroscopy (IS) 분석을 실시하였다. 전해질은 0.1 M KCl을 사용하였으며 항온조를 이용하여  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 일정한 온도를 유지한 상태에서 실험을 수행하였다.

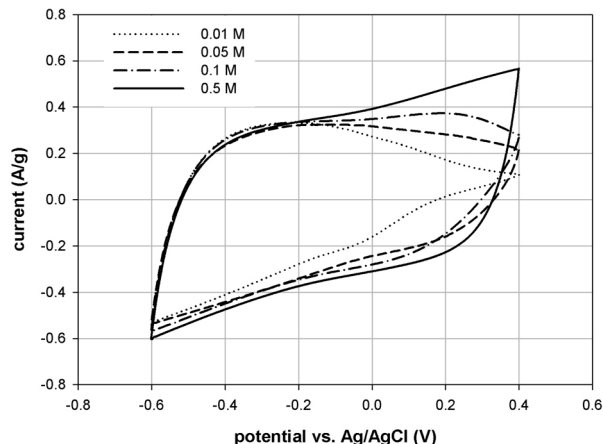


Figure 1. Cyclic voltammograms for carbon electrodes with different internal electrolyte concentrations at a potential sweep rate of 5.0 mV/s.

Cyclic voltammetry는  $-0.6 \sim 0.4$  V (vs. Ag/AgCl)의 전위구간에서 5.0, 10.0 mV/s의 전위주사속도로 측정하였다. 또한 일정한 전위에서 흡착되는 이온의 양을 측정하기 위하여 chronoamperometry를 측정하였다. 전극전위를  $-0.10$  V에서 100 s 동안 안정화시킨 후  $-0.15$  V로 변화시킨 후 20 s 동안 전극에 흐른 전하량을 측정하였다.

또한 주파수의 변화에 따른 전극 내부에서의 충전저항(charging resistance)과 전기용량의 변화를 측정하기 위하여 임피던스 분석을 실시하였다. 전극전위를 0.0 V로 유지한 상태에서 100 Hz에서 20 mHz 까지 주파수를 변화시켜 가면서 임피던스를 측정하였다. 인가된 교류의 amplitude는 25 mV에서 실험을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전극내부의 전해질 농도에 따른 cyclic voltammetry의 특성 변화

전극전위  $-0.6 \sim 0.4$  V의 구간에서 5회 반복하여 전위를 주사한 결과 전위 주사가 반복되어도 cyclic voltammogram은 동일한 결과를 나타내었다. 이로부터 전위주사가 반복되는 동안 전극 내부에서 전해질의 농도는 일정하게 유지되는 것으로 판단되었다. Figure 1은 동일한 탄소전극에 대해서 전극의 내부 전해질 농도를 변화시킨 후 5.0 mV/s의 전위주사속도에서 측정한 cyclic voltammogram을 나타낸 것이다. 일반적으로 다공성 탄소전극은 직사각형 모양의 cyclic voltammogram을 보이지만 그림에서 보는 것처럼 기울어진 모양을 나타내고 있다. 이러한 원인은 전극의 저항이 증가하거나 전극에서 산화 또는 환원반응이 일어날 때 생기는데 전극표면에 양이온교환막을 결합함으로써 전극의 저항이 증가했기 때문인 것으로 해석된다.

전류의 변화량으로부터 전극의 영전하전위(potential of zero charge, PZC)는 대략  $-0.1$  V가 됨을 알 수 있다. PZC를 기준으로 음전위와 양전위 구간에서의 전류변화가 확연히 차이가 남을 볼 수 있다. 음전위 구간( $-0.6 \sim -0.1$  V)에서는 일반적인 축전기에서와 거의 유사한 거동을 나타내고 있다. 이는 음전위가 인가될 때 양이온이 전극표면의 양이온교환막을 쉽게 통과하여 전극에 흡착되기 때문인 것으로 판단된다. 전극에 흐른 전류의 양은 전극의 전기용량을 나타내는데 그림에서 보는 것처럼 전극 내부의 전해질 농도가 높을수록 많은 전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 이는 동일한 전극이라 하더라도 전극 내부의 전해질 농도를 증가시킴으로써 전기용량을 높일 수 있다는 것을 의미한다.

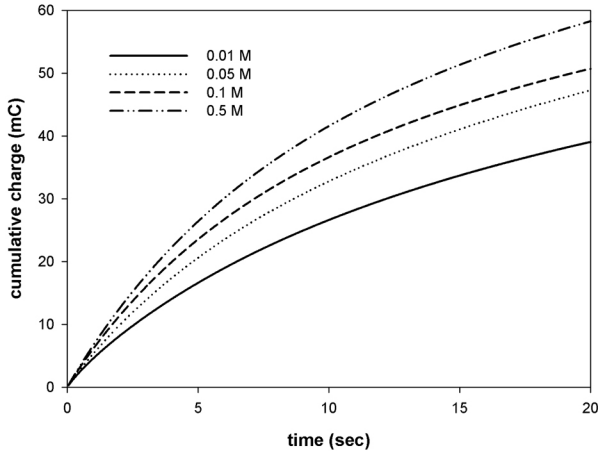


Figure 2. Changes in cumulative charge for carbon electrodes with different internal electrolyte concentrations upon application of a step potential of 50 mV.

한편, 양전위 구간(-0.1~0.4 V)에서는 전극내부의 전해질 농도에 따라 전류변화에서 큰 차이를 나타내고 있다. 전극 내부가 0.5 M KCl로 채워진 경우 양전위 구간에서도 음전위 구간과 유사한 전류 변화를 보이고 있다. 그러나 전극 내부의 전해질 농도가 감소할수록 전류는 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 양전위가 인가될 경우 전극에는 음이온들이 흡착되게 되는데 전극 표면에 결합된 양이온교환막의 영향으로 흡착될 수 있는 음이온은 전극 내부에 존재하는 전해질로 제한된다. 따라서 전극내부의 전해질 농도가 감소할수록 흡착할 수 있는 이온의 양이 줄어들어 전위가 증가할수록 전류가 감소하는 결과를 보인 것으로 해석된다.

### 3.2. 전극 내부의 전해질 농도에 따른 흡착 전하량의 변화

전극 내부의 전해질 농도에 따른 전극의 전기용량 변화를 살펴보기 위하여 potential step method (chronoamperometry)을 사용하여 분석하였다. 전극 전위를 -0.1 V로 일정하게 유지한 상태에서 -0.15 V (potential pulse = 50 mV)의 전위를 인가한 후 전극에 흐르는 전하량을 측정하였다. Figure 2는 전위를 인가한 후 20 s 동안 전극에 흐른 누적 전하량의 변화를 나타낸 것이다. 전위가 인가된 후 전하는 급격히 증가한 후 최대 전기용량에 다다르면서 일정한 값으로 수렴하고 있다.

Figure 2에서 그래프의 기울기는 이온들이 전극에 흡착되는 속도를 의미한다. 전극의 내부 전해질 농도가 증가할수록 이온들의 흡착속도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이처럼 농도가 높을수록 흡착속도가 증가하는 것은 전극에 전위가 인가되었을 때 전극내부에서 이온들의 분포를 통해 설명할 수 있다. 즉, 양이온교환막이 결합된 전극에 음전위를 인가하게 되면 전극 내부에 존재하는 음이온들은 전극에 흡착되고 양이온들은 정전기적 반발력을 받게 된다. 그러나 전극 표면에 양이온교환막의 영향으로 이온교환막 외부의 전해질 용액으로 이동하지 못하고 양이온교환막의 내부 표면에 쌓이게 된다. 이와 같이 음이온들이 이온교환막의 안쪽 면에 농축되면 이온교환막 사이에 기전력이 발생하게 되고 이 힘에 의해 이온교환막 외부의 전해질로부터 양이온들을 쉽게 이동시킬 수 있는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 전극 내부의 전해질 농도가 높을수록 이온교환막 사이의 기전력은 증가하게 되어 이온의 이동속도가 증가하는 것으로 판단된다.

Gouy-Chapman의 전기이중층 모델에 따르면 전극의 전기용량은 다

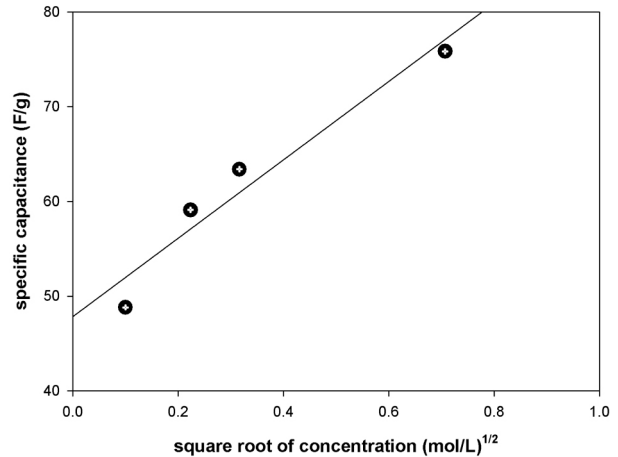


Figure 3. Variation of specific capacitances with electrolyte concentration.

음과 같이 표현된다[21].

$$C = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0 z^2 e_o^2 c_o}{kT} \right)^{1/2} \cosh \left( \frac{ze_o \Psi}{2kT} \right) \quad (1)$$

여기서,  $C$ 는 전기용량,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $\epsilon$ 는 전해질의 유전 상수,  $z$ 는 이온의 전하 수,  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $T$ 는 절대온도,  $\Psi$ 는 전극전위를 나타낸다. 전기용량은 전극이 접하고 있는 전해질 농도의 제곱근에 비례하여 증가한다는 것을 알 수 있다.

전극전위를 인가하면서 20 s 동안 흐른 총 전하량은 전극 내부의 전해질 농도가 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M일 때 각각 39.1, 47.3, 50.7, 58.3 mC로 전극 내부의 전해질 농도가 증가할수록 증가하였다. 전극의 전기용량은 인가된 전위에서 전극에 흐른 총 전하량으로 정의된다. 20 s 동안 흐른 전하량을 기준으로 비 전기용량(specific capacitance)을 계산하여 Figure 3에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 전기용량과 전극 내부의 전해질 농도의 제곱근이 대체적으로 비례하는 관계에 있음을 알 수 있다.

전기이중층 축전기(electric double layer capacitor, EDLC)에서는 전기용량을 높이기 위하여 내부 전해질의 농도를 높게 유지하지만 CDI 공정은 제거하고자 하는 염수를 전극 사이에 흘려주어 이온들을 제거하기 때문에 전해질의 농도가 낮은 경우가 대부분이다. 본 연구를 통해 동일한 전극이라 하더라도 전극 내부의 전해질 농도에 따라 전기용량은 큰 차이를 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 CDI 공정을 통해 저 농도의 염수를 효율적으로 제거하기 위해서는 높은 전기용량을 갖는 전극을 제조하는 것도 중요하지만 전극 내부의 전해질 농도를 높게 유지시키는 것도 매우 중요하다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 전극의 내부 저항 및 전기용량에 대한 영향

전기이중층에서의 전기용량을 측정하는 가장 좋은 방법은 impedance spectroscopy 분석을 이용하는 것이다. 주파수를 100~0.02 Hz로 변화시켜 가면서 전극 내부의 전해질 농도에 따른 전극들의 임피던스를 측정하여 Figure 4에 도시하였다.

전극 내부의 전해질 농도가 높을수록 다공성 전극에서 보이는 일반적인 임피던스 변화 경향을 나타내고 있다. 즉, 높은 주파수 범위에서는 임피던스의 real part ( $Z'$ )와 imaginary part ( $Z''$ )가 약 45°의 각도로 증가하다가 낮은 주파수 영역에서 imaginary part가 급격히 증가하는

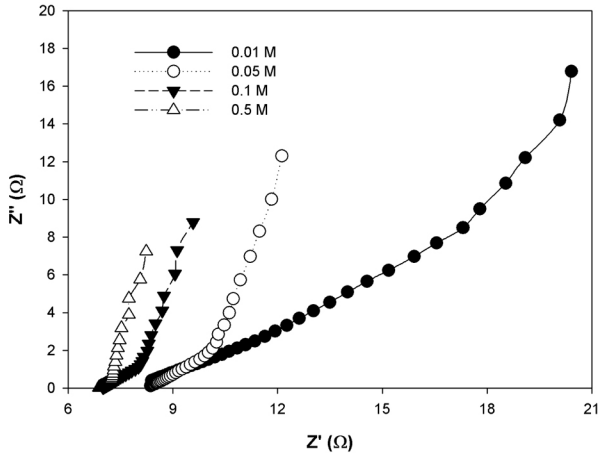


Figure 4. Complex plane (Nyquist) plot for carbon electrodes with different internal electrolyte concentrations.

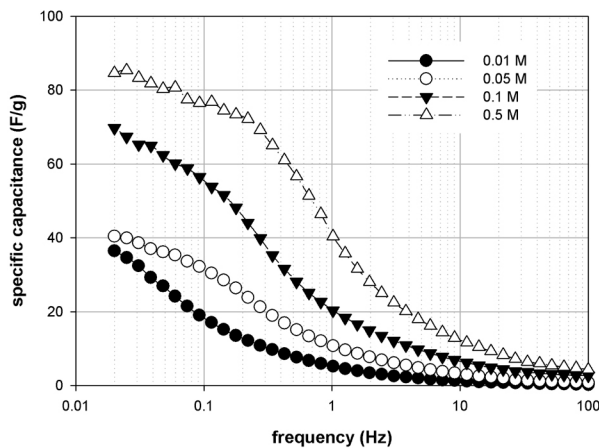


Figure 5. Specific capacitance of carbon electrodes derived from impedance data as a function of frequency.

것을 볼 수 있다. 주파수에 따른 임피던스의 변화에서 imaginary part가 증가한다는 것은 전극에 전하가 축전되면서 교류파의 위상각 (phase angle)이 증가한다는 것을 의미한다. 또한 임피던스의 real part는 전극의 저항의 변화에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. Figure 4를 통해 알 수 있듯이 전극 내부의 전해질 농도가 증가할수록 탄소전극은 이상적인 축전용 전극의 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

한편, 전극의 전기용량 ( $C$ )은 임피던스의 imaginary part ( $Z''$ )로부터 다음 식에 의해 구할 수 있다[22].

$$C = \left| \frac{1}{\omega Z''} \right| \quad (2)$$

여기서  $\omega$ 는 공급된 AC-signal의 angular frequency를 의미한다. 각각의 전극에서 측정된 impedance 결과로부터 전기용량을 구하여 Figure 5에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 주파수가 감소함에 따라 전기용량이 점점 증가하고 있다. 특히 전극 내부가 0.5 M KCl 용액으로 채워진 경우에는 3~0.2 Hz의 주파수 범위에서 전기용량이 급격히 증가하다가 그 이하의 주파수에서는 거의 일정한 값을 보이고 있다. 주파수에 따라 전기용량이 이와 같이 변화하는 것은 주파수가 감소할수록 AC-signal이 전극의 내부 기공까지 도달하여 이온들을 흡

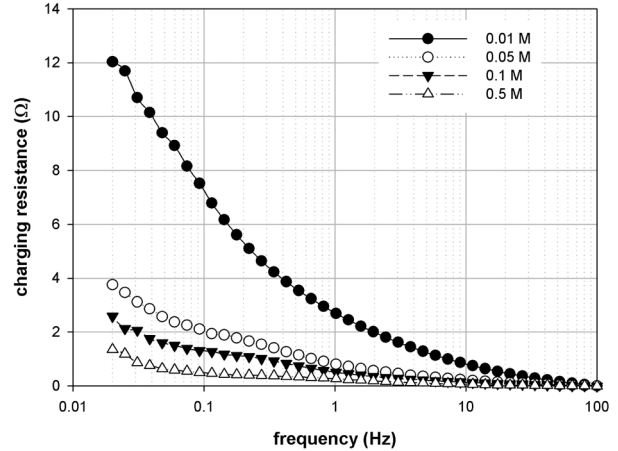


Figure 6. Resistance of carbon electrodes derived from impedance data as a function of frequency.

착시키기 때문인 것으로 해석할 수 있다[23]. 주파수가 0.2 Hz 이하에서는 AC-signal이 거의 모든 탄소의 표면에 도달하여 전기용량이 일정한 값을 나타내게 된다. 또한 전극의 내부 전해질 농도가 감소할수록 동일한 주파수에서의 전기용량은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 전극 내부의 전해질 농도가 낮아 전극표면에 흡착시킬 수 있는 이온들이 제한을 받기 때문인 것으로 사료된다.

인가되는 전원의 주파수가 감소하면서 AC-signal이 전극의 내부 기공으로 전파(propagation)됨에 따라 이온들의 이동경로가 길어지게 되고 그 결과 임피던스의 real part 값은 증가하게 된다. 따라서 주파수가 감소하면서 증가하는 저항은 하전 저항(charging resistance)으로 해석할 수 있다[22,23]. 또한 각각의 주파수와 100 Hz의 real part 값의 차이로부터 주파수에 따른 charging 저항의 변화를 계산할 수 있다. Figure 6은 각각의 전극들에 대한 charging 저항을 주파수의 함수로 도시한 것이다. 모든 경우에서 주파수가 감소함에 따라 저항은 증가하지만 전극 내부의 전해질 농도에 따라 저항이 증가하는 경향이 큰 차이를 나타내고 있다. 내부의 농도가 0.5 M인 경우 charging 저항은 주파수에 따라 큰 차이를 보이지 않지만 농도가 0.01 M인 경우에는 높은 주파수에서부터 저항이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 앞서 설명한 것처럼 전극 내부의 농도가 감소함에 따라 전극표면에 흡착되는 이온들이 전달하는데 제한을 받기 때문인 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

전극 내부의 전해질 농도에 따른 전극의 전기용량과 흡착 특성을 다양한 전기화학적 분석법을 통해 연구하였다. 다공성 탄소전극의 내부를 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M KCl 용액으로 채우고 양이온교환막을 결합한 후 cyclic voltammetry, chronoamperometry, impedance spectroscopy 분석을 실시하였다. 실험결과 전극 내부의 전해질 농도가 증가할수록 전기용량은 크게 증가하였고 전기저항도 감소하는 것으로 나타났다.

전극의 전기용량을 높이기 위해서는 전해질의 농도가 높아야 하지만 CDI 공정은 비교적 낮은 농도의 염수를 탈염하는데 적용되기 때문에 많은 양의 이온들을 흡착시키는데 한계가 있다. 따라서 전극의 전기용량을 높이기 위해서는 전극 내부의 전해질 농도를 높이는 것이 필요하다. 최근 전극에 이온교환막을 결합하여 이온선택성을 부여함으로써 탈염효율을 향상시킬 수 있는 새로운 형태의 MCDI 공정이 소

개되었다. 본 연구 결과 전극 내부의 전해질 농도를 일정한 상태로 유지할 수 있다면 저 농도의 염수를 탈염하는데 MCDI 공정이 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 참 고 문 헌

1. T. Younos and K. E. Tulou, *J. Contemporary Water Res. Educat.*, **132**, 3 (2005).
2. H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, (2004).
3. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. C. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
4. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. C. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007 (1996).
5. K. C. Leonard, J. R. Genthe, J. L. Sanfilippo, W. A. Zeltner, and M. A. Anderson, *Electrochim. Acta*, **54**, 5286 (2009).
6. J. A. Lim, N. S. Park, J. S. Park, and J. H. Choi, *Desalination*, **238**, 37 (2009).
7. L. Zou, G. Morris, and D. Qi, *Desalination*, **225**, 329 (2008).
8. P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, *Water Res.*, **42**, 2605 (2008).
9. L. Zou, L. Li, H. Song, and G. Morris, *Water Res.*, **42**, 2340 (2008).
10. T. Y. Ying, K. L. Yang, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, 18 (2002).
11. M. W. Ryoo, J. H. Kim, and G. Seo, *J. Colloid Interface Sci.*, **264**, 414 (2003).
12. C. J. Gabelich, T. D. Tran, and I. H. Suffet, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3010 (2002).
13. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, *Desalination*, **183**, 327 (2005).
14. M. W. Ryoo and G. Seo, *Water Res.*, **37**, 1527 (2003).
15. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, *Water Res.*, **42**, 4923 (2008).
16. Y. Gao, L. Pank, Y. P. Zhang, Y. W. Chen, and Z. Sun, *Surf. Rev. Lett.*, **14**, 1033 (2007).
17. C. M. Yang, W. H. Choi, B. W. Cho, W. I. Cho, K. S. Yun, and H. S. Han, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 294 (2004).
18. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).
19. Y. Oren, *Desalination*, **228**, 10 (2008).
20. K. K. Park, J. B. Lee, P. Y. Park, S. W. Yoon, J. S. Moon, H. M. Eum, and C. W. Lee, *Desalination*, **206**, 86 (2007).
21. J. O. M. Bockris, A. K. Reddy, and M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodeics*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2000).
22. H. Pröbstle, C. Schmitt, and J. Fricke, *J. Power Sources*, **105**, 189 (2002).
23. H. Pröbstle, M. Wiener, and J. Fricke, *J. Porous Mat.*, **10**, 213 (2003).