

질소 플라즈마 표면처리가 쌀겨 기반 활성탄소의 전기 이중층 커패시터 성능에 미치는 영향

이란은* · 곽철환** · 이해련* · 김석진* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2021년 12월 15일 접수, 2022년 1월 7일 수정, 2022년 1월 8일 채택)

Effect of Nitrogen Plasma Surface Treatment of Rice Husk-Based Activated Carbon on Electric Double-Layer Capacitor Performance

Raneun Lee*, Cheol Hwan Kwak**, Hyeryeon Lee*, Seokjin Kim* and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received December 15, 2021; Revised January 4, 2021; Accepted January 4, 2022)

초 록

바이오매스 활용을 높이기 위하여, 쌀겨 기반 활성탄소(RHAC)를 제조한 뒤 질소 플라즈마 표면처리를 수행하여 전기 이중층 커패시터(EDLC) 성능을 고찰하였다. 질소 플라즈마 표면처리를 통하여, RHAC 표면에 최대 2.17%의 질소가 도입되었으며 특히, 5 min 동안 반응한 샘플의 경우 pyrrolic/pyridine계 N 작용기의 형성이 우세하였다. 또한, 실리카 제거에 의해 쌀겨 기반 탄소재에 메조기공이 형성되었고 질소 플라즈마 표면처리에 의해 탄소재 표면 거칠기가 증가하여 미세기공이 많이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 순환전압전류법 측정 실험으로부터, 5 mV/s의 전압 주사 속도에서 질소 플라즈마 처리된 RHAC의 비정전용량은 최대 200 F/g로, 미처리 RHAC (111 F/g)에 비교하여 80.2% 향상된 값을 나타내었다. 이러한 결과는 질소 플라즈마 표면처리로 인해 탄소재 표면에 도입된 pyrrolic/pyridine계 질소 작용기 도입과 탄소재 표면 미세기공 부피 향상으로 인한 시너지 효과인 것으로 판단된다. 본 연구는 폐기 자원을 재활용하고, 플라즈마 표면처리법을 통해 이중원소 도입을 한다는 점에서 환경적으로 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Abstract

To increase biomass utilization, rice husk-based activated carbon (RHAC) followed by nitrogen plasma surface treatment was prepared and the electric double-layer capacitor performance was investigated. Through nitrogen plasma surface treatment, up to 2.17% of nitrogen was introduced to the surface of RHAC, and in particular the sample reacted for 5 min with nitrogen plasma showed dominant formation of pyrrolic/pyridine N functional groups. In addition, mesopores were formed on the RHAC material by the removal of silica, and the surface roughness of the carbon material increased by nitrogen plasma surface treatment, resulting in the formation of many micropores. As a result of cyclic voltammetry measurement, at a scan rate of 5 mV/s, the specific capacitance of the RHAC treated with nitrogen plasma increased up to 200 F/g, showing an 80.2% improvement compared to that of using untreated RHAC (111 F/g). This is attributed to the synergetic effect of the introduction of pyrrolic/pyridine-based nitrogen functional groups and the increase of the micropore volume on the surface of the carbon material. This study has a positive effect on the environment in terms of recycling waste resources and using plasma surface treatment.

Keywords: Biomass, Rice husk, Electric double-layer capacitor, Plasma surface treatment

1. 서 론

최근 급속한 정보화 사회의 형성에 따라 각종 휴대용 전자 기기를 비롯하여 전기자동차 및 친환경 에너지 저장장치에 대한 관심이 급증하고 있다. 이러한 관심과 수요가 증대됨에 따라, 고용량/고효율의 에너지 저장장치가 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 수 초 또는 수십 초

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

동안에 높은 출력의 에너지를 방출할 수 있어 전기자동차 같은 장치에 보조 전원으로 많이 응용되고 있다. EDLC의 정전용량을 증가시키기 위해서 가장 핵심이 되는 부분은 전극 활물질의 개선이다. 전극 활물질은 최소의 전압 강화를 이루도록 전기 전도성이 높고 비표면적이 큰 전기화학적으로 안정한 물질이어야 한다[1,2]. 이러한 기준으로 볼 때, 탄소재료는 가장 적합한 재료이고, 따라서 다공성 탄소의 물성이 EDLC에 적합하도록 제조하는 것은 매우 중요하다.

일반적으로, 활성탄소는 화석 연료에서 제조되며, 이는 자원이 고갈될 우려가 있기 때문에 대체품이 필요하다. 바이오매스는 화석 연료와 달리, 자원이 풍부하기 때문에, 고갈될 문제가 없어 바이오 매스를 이용한 다공성 탄소재 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다. 특히 쌀겨는 쌀의 부산물로 대규모 쌀을 생산하는 농업 국가에서 매우 풍부한 바이오매스 폐기물 자원이다. 쌀겨는 무기질인 회분을 약 15% 정도 포함하고 있으며, 이 회분의 주성분은 실리카 성분으로 쌀겨의 표면과 내피에 주로 분포한다. 이 무기물질은 소각이 어렵고 미생물에 의한 분해가 되지 않으며, 표면의 뾰족한 무기질 구조 때문에 식용으로는 더욱더 어려운 실정이다[4,5]. 이에 따라, 대부분 축사의 바닥재, 축분 퇴비, 일부의 소각, 방치 등 처리에 대한 어려움을 겪고 있다. 이러한 쌀겨를 이용하여 부가가치가 높은 새로운 생성물을 생산한다면, 폐기 자원을 재활용한다는 점에서 의미가 크다. 쌀겨 기반의 활성탄소를 이용한 EDLC 전극 제조는 특수한 기공 구조와 높은 비표면적 때문에, 에너지 저장 분야에서 높은 전기화학적 성능과 산업적 응용이 가능하며, 최근 활발한 연구가 이루어지고 있다[6-8].

EDLC 전극의 전기화학적 특성을 향상시키는 방법은 기공 제어뿐만 아니라, 이중원소를 음극 탄소 재료에 도입시키는 방법이 있다. 이중 원소를 도입하는 방법 중 산 처리 방법을 이용하여 탄소 재료 표면에 질소와 산소 등과 같은 작용기를 부여하는 방법이 있다[9-11]. 그러나, 이와 같은 방법들은 강산, 강염기를 이용하기 때문에 평상치 위험하고, 반응 후 추가적인 처리 공정이 필요로 하며, 값비싼 전구체를 사용하기 때문에 많이 비용과 시간이 소모된다는 단점이 있다. 따라서, 손쉽게 기공 특성 및 표면 작용기를 제어할 수 있는 효율적인 표면처리 방법에 대한 연구가 필요하다[11,12]. 플라즈마 표면처리법은 공정이 간단하고 재료 표면에 활성 부위를 생성하여 작용기를 도입하고, 주입하는 가스에 따라 다양한 종류의 작용기를 도입할 수 있다는 장점이 있다. 질소, 산소, 아르곤, 그리고 사불화탄소 가스 등을 이용하여 다양한 표면처리가 가능하며, 재료의 기공 특성이 비교적 적게 변화하여, 과한 작용기 도입에 의한 기공 구조 붕괴가 적다는 장점도 있다[13,14]. 또한, 질소 가스는 환경적으로 무해하기 때문에 가장 광범위하게 연구된 이중원소이다[15,16].

따라서, 본 연구에서는 질소 플라즈마 표면처리가 바이오매스 기반 활성탄소의 EDLC 성능에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 바이오매스의 활용을 증가시키기 위해 쌀겨를 원료로 선택하였고 친환경적인 표면처리법을 이용하여 EDLC의 성능을 향상시키고자 하였다. 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 기공 구조 변화, 표면 화학적 특성, 및 에너지 저장 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 논문에서는 음극활물질의 원재료로 쌀겨(Yangju, Korea)를 이용하였다. 쌀겨의 silica 성분을 제거하기 위해 수산화 나트륨(NaOH, sodium hydroxide, Samchun, 98.0%)을 사용하였다. 활성화제로는 수산

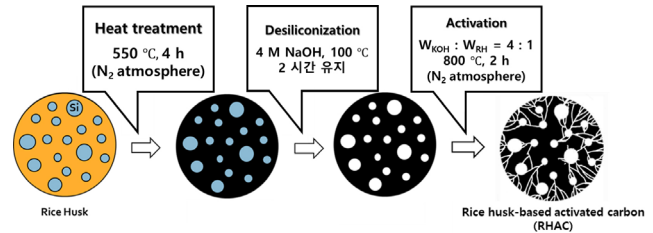


Figure 1. Manufacturing process of rice husk based activated carbon (RHAC).

화 칼륨(KOH, potassium hydroxide, Samchun, 95.0%)을 사용하였으며, 화학적 활성화 후 수세를 위하여 염산(HCl, hydrochloric acid, Sigma-Aldrich, 35.0~36.0%)을 사용하였다. 전극용 슬러리를 제조하기 위해, 도전제로 카본블랙(Carbon black, Super P, Li Timcal Ltd., Switzerland)을 사용하였으며, 바인더로는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Mw 534,000, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 분산매로는 메틸 피롤리돈(NMP, 1-methyl-2-pyrrolidinone Sigma-Aldrich, 99.5%)을 사용하였다. 활물질의 플라즈마 표면처리는 질소가스(N₂ gas, special gas, 99.999%)를 사용하였다.

2.2. 쌀겨 기반 활성탄소 제조

원재료인 쌀겨(10.0 g)를 증류수에 여러 번 세척한 뒤, 질소 분위기에서 550 °C, 4 시간 동안 열처리하였다. 쌀겨에 포함된 silica 성분을 제거하기 위하여, 이 열처리된 쌀겨(RH, 수득률 = 52.7%)를 4 M NaOH 용액에 넣고 교반하였다. 이렇게 얻어진 샘플(RH-Si_{free}, 수득률 = 44.4%)을 pH 7까지 증류수로 여러 번 세척한 후, 100 °C 오븐에서 건조하였다. 실리카가 제거된 쌀겨 샘플과 KOH의 무게 비율을 1:4로 맞추어 고체상으로 섞어준 뒤, 질소 분위기에서 800 °C, 2시간 동안 열처리하여 활성화를 진행하였다. 활성화된 샘플을 1 M HCl과 증류수를 이용하여 불순물 제거 및 pH 7까지 세척하였다. 이렇게 상기 조건 및 방법으로 제조한 샘플을 쌀겨 기반 활성탄소(rice husk activated carbon)의 영문 약어인 RHAC(수득률 = 44.9%)로 명명하였다. 이 쌀겨 기반 활성탄소 제조 방법은 Figure 1에 요약하였다.

2.3. 질소 플라즈마 표면처리

RHAC의 질소 플라즈마 반응은 COGRADE 장비(Femto science, Korea)를 이용하였다. 상온에서 RHAC 0.40 g을 알루미늄 보트에 넣고 반응기에 투입하였다. 반응기가 15 L인 내부를 2.00 × 10² bar까지 감압해준 뒤, 질소 가스를 20 sccm만큼 가스유량으로 주입한다. 또한, 전력은 250 W, 주파수는 50 kHz로 고정하였고, 반응 시간은 5, 10, 그리고 15 min으로 하여 실험을 진행하였다. 상기 반응 시간의 질소 플라즈마 반응으로 제조된 샘플을 각각 N5-RHAC, N10-RHAC, 및 N15-RHAC라고 명명하였다.

2.4. 전극 제조

전극의 제조 방법은 활물질(미처리 및 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소), 도전제인 카본블랙과 분산매인 NMP에 바인더 PVDF를 10 wt%로 녹인 용액을 8:1:1 무게비로 첨가하여 Thinky mixer (모델, 회사, 국가명)에서 2000 rpm, 10분, 2200 rpm에서 2분 동안 섞어준다. 이렇게 제조한 슬러리를 Ti 판에 바 코팅방법을 이용하여 약 200 μm 두께로 코팅한 후, 120 °C 오븐에서 12 시간 건조하였다. 제조된 전극은 3 × 3 cm²의 크기로 절단하여 에너지 저장 특성 분석을 실시하였다.

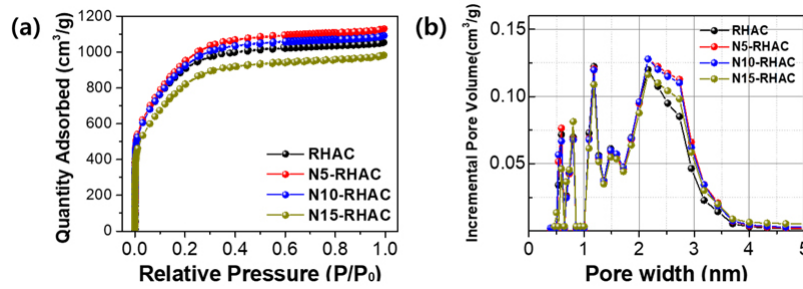


Figure 2. Nitrogen-adsorption isotherms at 77 K (a), and pore size distribution (b) for untreated and nitrogen plasma treated RHAC.

2.5. 특성 분석

미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 표면 작용기 특성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab 2000, Thermo) 분석을 실시하였다. Al의 X-ray source ($K\alpha$)를 사용하여, 활성탄소 표면상의 작용기 조성 및 화학적인 결합 상태를 확인하였다. 미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 기공 특성을 확인하기 위하여 77 K에서 질소 기체의 흡탈착(3-Flex, Micromeritics Ins. Corp.)을 통하여 실시하였고, 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식, 마이크로 기공 부피는 t-plot 식, 메조 크기의 기공 부피는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식, 그리고 기공 부피 분포도는 Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) 식을 통하여 평가하였다. 표면처리에 따른 활성탄소 전극의 에너지 저장 특성을 확인하기 위하여 Computer-controlled potentiostat/galvanostat(Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 3 전극으로 분석을 실시하였다. 작업 전극으로 미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소 전극, 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극, 상대전극으로 백금(Pt)을 이용하였다. Cyclic Voltammetry (CV) 측정에는 1 M NaCl 전해질을 사용하여, 0~1 V 범위에서 5 그리고 50 mV/s의 전압주사속도로 분석하였다. 더하여, 질소 플라즈마 표면 처리된 샘플의 저항 측정을 위하여, 분체 저항 분석(power resistivity measurement system, HAN tech)을 이용하여 측정하였다. 압력은 700 kgf/cm²으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비표면적 및 기공 특성

질소 플라즈마 표면처리에 따른 쌀겨 기반 활성탄소의 흡착 등온선을 Figure 2(a)에 나타내었다. IUPAC에서는 단일성분의 흡착 등온선을 6가지 유형으로 분류하였으며 type I의 그래프는 마이크로 크기의 기공으로 이루어져 있을 때 나타나는 것으로 고압부에서 x축과 수평할 정도의 평행한 그래프 모양을 보인다[14-16]. RHAC의 흡착 등온선은 IUPAC에서 지정한 type I 형태의 그래프 모양을 나타내었지만, 소량 메조 크기 이상의 기공을 포함하고 있어, 상대압력(P/P₀)이 약 0.1 이상부터는 그래프가 점차 상승하는 형태를 보여준다. 또한, 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 흡착 등온선은 미처리 활성탄소와 마찬가지로 type I의 형태를 가지나, 상대압력이 약 0.1 이상부터는 그래프가 점차 상승하므로, 실리카 제거에 의한 메조 기공이 포함되는 것을 알 수 있다. 이전 연구에 의하면, 실리카 제거 유무에 따른 비표면적 측정 결과, 실리카를 제거하였을 때, 메조기공 형성이 우세한 것을 확인할 수 있다[19]. 따라서, 본 연구에서도 실리카 제거에 의해 메조기공 형성이 우세해진 것으로 판단된다. 또한, 미처리에 비해 흡착 등온선의 형태가 크게 다르지 않은 것으로 보아, 전체적인

Table 1. Textural Properties of Untreated and Nitrogen Plasma Treated Rice Husk-Based Activated Carbon (RHAC)

	¹ SSA (m ² /g)	² V _{micro} (cm ³ /g)	³ V _{meso} (cm ³ /g)	⁴ V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} /V _{total} (%)
RHAC	3386	0.2121	0.4506	0.6627	32.0
N5-RHAC	3471	0.3379	0.5572	0.8951	37.8
N10-RHAC	3467	0.3431	0.5214	0.8645	39.7
N15-RHAC	3082	0.2537	0.4957	0.7494	33.8

¹SSA: Specific surface area, ²V_{micro}: micropore volume, ³V_{meso}: mesopore volume, ⁴V_{total}: total pore volume

기공의 형태는 변함이 없는 것으로 사료된다[17,18].

Table 1은 질소 플라즈마 표면처리에 따른 쌀겨 기반 활성탄소의 비표면적 및 기공 특성 변화를 정리하였다. 비표면적은 BET 식을 통해 계산되었으며, 미세기공 부피는 t-plot 식, 메조기공 부피는 BJH 식을 이용하여 분석하였다. 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 반응 시간이 증가함에 따라, 비표면적은 미처리 활성탄소와 비교하여 증가하였으나, 반응 시간이 가장 긴 N15-RHAC에서는 감소한 것을 알 수 있다. 플라즈마는 선행 연구에 의하면, 반도체 식각 공정에 주로 쓰이는데, 반응성 식각 가스를 이용하여 플라즈마를 발생시켜, 이를 통해 물질을 선택적으로 제거하는 원리로 표면 식각이 발생한다[21,22]. 따라서, 플라즈마 에너지에 의해 탄소재 표면에 식각(etching)에 의한 미세기공의 형성과 동시에 기공 구조 붕괴가 동시에 일어나 반응 시간이 증가함에 따라 탄소재 표면에 받는 에너지가 증가하여 기공 구조 붕괴가 더 우세하게 일어난 것으로 판단된다[13,14]. N5-RHAC의 조건에서 3471 m²/g으로, 가장 높은 비표면적 특성을 나타내었다. 또한, 메조 기공의 부피도 0.5572 cm³/g으로 가장 높으며, 이는 EDLC 반응 시, 이온이 용이하게 이동할 수 있는 통로를 제공하는 것으로 판단된다[13,18,19]. 또한, 총 기공부피에 대한 미세 기공 부피의 비율을 계산한 결과 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, 그리고 N15-RHAC에서 각각 32.0, 37.8, 39.7, 그리고 33.8%로 계산되었다. 미처리 RHAC에 비하여 질소 플라즈마 표면 처리된 샘플들은 총 기공부피에 대한 미세 기공의 부피가 증가하였으며 특히나, N5-RHAC와 N10-RHAC에서 높은 비율을 가지는 것을 확인하였다. 높은 비율의 미세기공 부피는 전하를 저장할 수 있는 자리(site)가 증가하기 때문에 EDLC 용량 향상에 영향을 미칠 것으로 보인다. 미세 기공 비율에 비하여 3000 m²/g 이상의 높은 비표면적이 측정되었는데, 이는 Figure 2(b)의 기공분포도에서 확인한 결과, 기공이 2~3 nm 사이에 주로 분포 되어있으며, 미세기공에 가까운 메조기공이 형성이 주를 이루었기 때문에 높은 비표면적에 비해 낮은 미세기공율을 가지

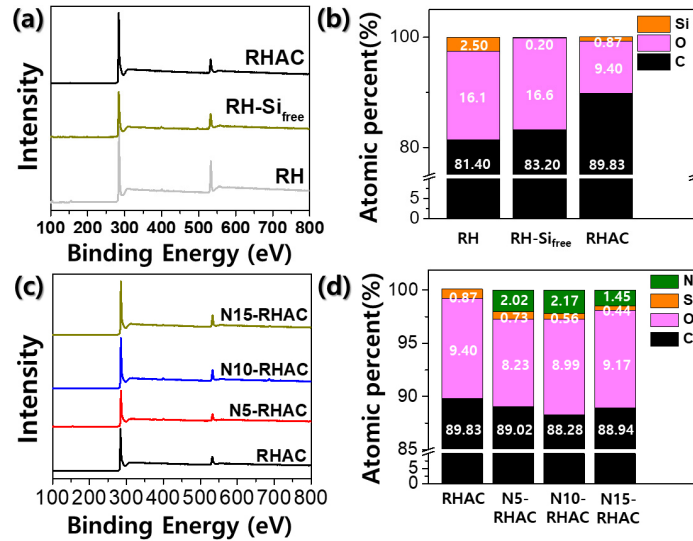


Figure 3. XPS survey spectra according to the presence or absence of silica removal of rice husk[(a) and (b)] and rice husk treated with nitrogen plasma treatment[(c) and (d)].

는 것으로 사료된다[23].

쌀겨 기반 활성탄소의 기공 크기 분포는 DFT 식을 이용하여 분석하였으며, 그 결과 그래프를 Figure 2(b)에 나타내었다. Figure 2(b)에서 알 수 있듯이, 질소 플라즈마 표면처리에 의하여 쌀겨 기반 활성탄소의 기공 분포는 전체적으로 큰 변화는 없으나, 약 2.5 nm 이상에서 질소 도핑 된 쌀겨 기반 활성탄소의 메조 기공 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Table 1에서 BJH 식을 통해 계산된 메조기공 부피가 증가하는 것파도 상응한다. 이러한 결과 들로부터, 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소의 기공 특성은 EDLC의 용량 특성을 향상시키는 주요인이 될 것으로 기대된다[8,13].

3.2. 표면 특성

Figure 3(a) 및 (b)는 XPS survey spectra로 탄화한 쌀겨(RH), 그의 실리카 성분을 녹인 쌀겨(RH-Si_{free}), 그리고 KOH 활성화제를 이용하여 활성화된 쌀겨(RHAC) 세 가지의 원소 조성 및 함량을 보여준다. Figure 3(a) 및 (b)에 따르면, 실리카 함량은 RH에서는 2.50%였으나, RH-Si_{free}에서는 0.20%로 거의 관찰되지 않은 것으로 보아, NaOH 용액으로 쌀겨에 있는 실리카 성분을 거의 녹인 것으로 보인다.

쌀겨 기반 활성탄소를 질소 플라즈마 표면처리 후, 그 표면화학적 특성을 분석하여 보면, 탄소와 산소 원자와 미량의 실리콘 원자만 확인되던 미처리 쌀겨 기반 활성탄소의 표면에서 새로운 질소 원자가 확인되었다. 이러한 활성탄소 표면에 이중원소인 질소 원자의 도입은 EDLC의 용량을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다[24-27]. Figure 3(c) 및 (d)는 질소 플라즈마 표면처리 시간에 따른 쌀겨 기반 활성탄소의 표면 화학적 특성의 변화를 보여주고 있다. 질소 플라즈마 표면처리 시간이 증가함에 따라서 더 많은 질소 작용기가 도입되어 질소 함량이 증가하였으나, 15 분 노출하였을 때는 오히려 감소하는 것으로 보인다. 이는 플라즈마 표면처리의 특성상, 표면에 도입되었던 질소 작용기가 반응기 내부에 있던 다른 활성종과 반응하여 오히려 작용기가 떨어져 그 질소 함량이 줄어든 것으로 사료된다[13,14]. 또한, 각 샘플의 질소 함량은 2.2% 이내로, 적은 양의 질소가 도입되었지만, 이전 연구들에 의하면 2.2% 이내로 탄소재 표면에 도입된 질소 작용

Table 2. C_{1s} (a) and N_{1s} (b) Peak Parameters of Untreated and Nitrogen Plasma Treated RHAC

(a) C_{1s} Peak Parameters

Peak name	eV	Component	RH AC	N5-RHAC	N10-RHAC	N15-RHAC
C(1)	284.7	C-C(sp ²)	72.6	59.5	65.6	64.8
C(2)	286.1	C-O/C-N	25.2	19.2	19.8	20.7
C(3)	287.4	C=O/C=N	2.2	12.5	9.8	10.6
C(4)	289.1	O-C=O	-	8.8	4.8	3.9

(b) N_{1s} Peak Parameters

Peak name	eV	Component	N5-RHAC	N10-RHAC	N15-RHAC
N(1)	398.6	pyridinic N	13.4	21.1	20.9
N(2)	399.6	pyrrolic N	57.5	42.8	44.7
N(3)	400.9	quaternary N	23.1	25.7	23.1
N(4)	402.9	pyridinic-N-oxide	6.1	10.4	11.3

기도 EDLC 성능에 영향을 미친다는 것이 보고된 바 있다[25,26].

질소 플라즈마 표면처리 시간 조건에 따른 쌀겨 기반 활성탄소 표면의 탄소 및 질소 원자의 결합구조와 그 함량을 알아보기 위하여 XPS C_{1s} 및 N_{1s} 코어레벨 주사 스펙트럼 피크를 각각의 결합구조를 의미하는 세부 피크로 분할하였다. C_{1s} 주 피크의 세부 분할 결과 그래프는 Figure 4(a)-(d)에 나타내었으며 그로부터 얻어진 피크 위치, 작용기 종류 및 작용기 함량 값을 Table 2(a)에 정리하였다. 또한, N_{1s} 주 피크의 세부 분할 결과 그래프는 Figure 4(e) ~ (g)에 나타내었으며 그로부터 얻어진 피크 위치, 작용기 종류 및 작용기 함량 값을 Table 2(b)에 정리하였다.

RHAC의 C_{1s} 피크는 각각 284.7, 286.1, 그리고 287.4 eV의 결합에너지에서 C(1), C(2), 그리고 C(3)의 세 가지의 피크로 분할되었다. 분할된 각각의 피크는 C(1): sp², sp³ C-C 탄소 결합, C(2): C-O 결합, 그

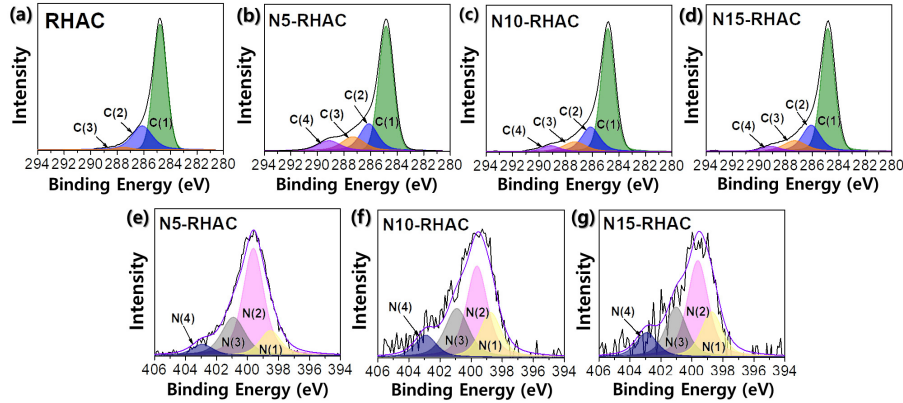


Figure 4. XPS deconvolution of the core-level C_{1s} [(a)~(d)], and N_{1s} [(e)~(g)] spectra of untreated and nitrogen plasma treated RHAC.

리고 C(3): C=O 결합구조를 의미한다[28,29]. 질소 플라즈마 표면처리 이후, C(3)의 피크 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 C=O 피크와 C=N 피크가 비슷한 위치에서 관찰되기 때문에 C=N 피크가 형성되면서 그 함량이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 기존에 나타나지 않았던 C(4)의 주 피크가 289.1 eV의 결합에너지에서 관찰되었으며, 이 피크는 O-C=O 피크이다. 이는 플라즈마 표면처리의 특성으로 반응 종료 후 표면에 남아있던 활성점이 반응기 외부의 산소와 반응하였기 때문에 피크가 관찰된 것으로 사료된다[14].

또한, 질소 플라즈마 표면 처리된 쌀겨 기반 활성탄소의 N_{1s} 피크는 각각 398.6, 399.6, 400.9 그리고 402.9 eV의 결합에너지에서 N(1), N(2), N(3) 그리고 N(4)의 네 가지 세부 피크로 분할되었다. 각각의 세부 피크는 N(1): 피리딘릭(pyridinic), N(2): 피롤릭 (pyrolic), N(3): 쿼터너리(quaternary N), 그리고 N(4): 피리딘 N⁺-O(pyridinic-N-oxide)의 결합구조를 의미한다[26,27]. 특히, 피롤릭 (N(2)) 질소 작용기는 탄소전극의 표면에서 pseudo-faradaic과 같은 반응을 유도하여 전기화학 활성에 도움을 주며, 다른 질소 작용기들에 비해 전자를 잘 받아들이는 것으로 알려져 있다[27]. Table 2(b)에 의하면, N5-RHAC의 경우 N(2) 작용기 형성이 다른 샘플들에 비해 우세한 것을 알 수 있다.

3.3. 에너지 저장 특성

본 실험에서는 CV를 이용하여 질소 플라즈마 표면처리에 의한 쌀겨 기반 활성탄소 전극의 에너지 저장 특성 변화를 확인하였다. Figure 5는 질소 플라즈마 처리에 따른 쌀겨 기반 활성탄소의 CV 결과 그래프이며, Table 3는 그의 용량을 계산한 결과이다. 전압주사속도를 5 그리고 50 mV/s로 측정하였고, Figure 5에서 알 수 있듯이, 각각의 그래프는 50 mV/s의 전압주사속도에서 나뭇잎 모양의 곡선 그래프를 보여주고 있으며, 5 mV/s에서는 기울어진 직사각형 모양의 CV 그래프를 보여준다.

Table 3에 따르면, 5 mV/s에서 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, 및 N15-RHAC의 비정전용량은 각각 111, 200, 144, 및 154 F/g으로 계산되었다. 결과에서 알 수 있듯이, 질소 플라즈마 표면처리에 의해 쌀겨 기반 활성탄소의 에너지 저장 특성이 향상됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 질소 플라즈마 표면처리에 의해 도입된 소량의 질소 작용기에 의해 전기화학 활성점 및 전자 전달의 이동통로 역할을 하여 전극의 에너지 저장 특성을 향상시킨 것으로 사료된다[29].

특히나, 비정전용량은 N5-RHAC에서 가장 컸으며, 이는 질소 플라즈마 반응 시간이 가장 짧았음에도 불구하고 에너지 저장 특성이 가장

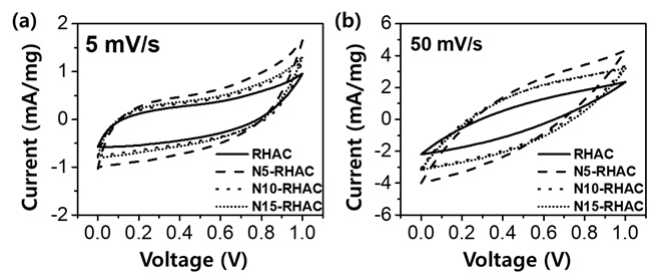


Figure 5. Cyclic voltammograms of untreated and nitrogen plasma treated RHAC.

Table 3. Specific Capacitance of Untreated and Nitrogen Plasma Treated RHAC

Samples	Specific capacitance (F/g)	
	5 mV/s	50 mV/s
RHAC	111	23
N5-RHAC	200	51
N10-RHAC	144	44
N15-RHAC	154	46

우수함을 알 수 있다. 이는 N_{1s} XPS의 세부 피크 분할 결과, 피롤릭 피크가 다른 샘플들에 비해 우세하게 많았으며, 이 피크에서 전기화학 반응을 유도하여 그의 전기화학 특성이 향상됨을 알 수 있다 [32-34]. 이와 관련된 메커니즘을 Figure 6에 나타내었다. 샘플의 질소 작용기 형성을 확인하기 위하여, 각 샘플들의 분체 저항 값을 측정된 결과, 700 kgf/cm²에서 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, 그리고 N15-RHAC의 값은 각각 0.18, 0.25, 0.26, 그리고, 0.20 Ω·cm로 측정되었다. 이는 표면에 질소 작용기가 도입되어 각각의 저항이 미처리에 비해 증가한 것으로 보이며, 질소 함량이 증가함에 따라 저항 값이 증가한다. 질소 함량이 가장 적은 N15-RHAC의 경우, 분체 저항 값이 감소하는 것을 확인할 수 있다[35]. 또한, 앞 절에서 언급한 기공 특성 평가에서도 N5-RHAC에서 질소 플라즈마 표면처리에 의한 표면 거칠기 증가로 인하여 높은 비표면적을 가지고, 메조 기공의 부피도 증가한 것으로 인해 많은 이온의 저장뿐만 아니라, 이온의 이동 확산의 저항을 줄여, EDLC의 전하의 흡·탈착이 용이하게 일어났을 것으로 사료된다[31,32].

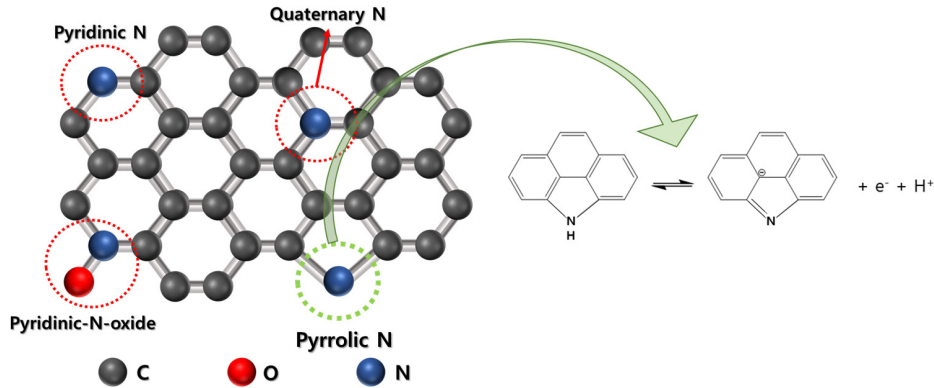


Figure 6. Scheme of the electron transport mechanism in the pyrrolic/pyridine N functional groups.

한편, 50 mV/s의 전압주사속도 조건에서 질소 플라즈마 표면 처리된 싹겨 기반 활성탄소의 에너지 저장 특성을 비교하였으며, RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC 및 N15-RHAC의 비정전용량은 각각 23, 51, 44, 그리고 46 F/g으로 계산되었다. N5-RHAC에서 가장 큰 비정전용량 값을 가지며, 이는 5 mV/s의 전압 주사속도에서의 결과와 상응한다. 또한, 앞서 실험된 다른 활성탄소와 마찬가지로 전압주사속도가 느릴수록 높은 비정전용량을 얻을 수 있었다. 느린 전압주사속도에서는 미세 기공까지 이온이 충분히 확산되어 축적될 수 있으나, 빠른 전압주사속도에서는 이온 확산 시간이 충분하지 못하여 커다란 기공에서만 이온 축적이 일어난다. 따라서, N5-RHAC의 표면에 존재하는 마이크로 및 메조크기 기공 양의 증가는 비정전용량 증가에 영향을 주었으며, 미세 기공은 저속의 전압주사속도에서 더 큰 비정전용량 특성을 나타내는데 영향을 주었다[30].

Figure 5에서 나타내었듯이, 50 mV/s의 전압주사속도에서는 곡선의 나뭇잎 모양의 그래프를 나타내며, 5 mV/s의 저속의 전압주사속도에서는 기울어진 직사각형 모양의 그래프를 나타내었다. 직사각형 형태로 그래프가 기울어지는 현상을 전해질의 탄소 기공 안에서 전기 이중층을 형성할 때, 오믹(ohmic) 저항의 영향 때문이다[34,36,37].

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스의 활용을 증가시키기 위해, 싹겨 기반 활성탄소를 제조하고 그에 플라즈마 표면처리 방법으로 질소 작용기를 도입하여 EDLC 전극에 응용하였다. 제조된 싹겨 기반 활성탄소의 비표면적이 3,386 m²/g으로 미세기공이 많이 발달하며, 기공 크기가 3 nm까지 분포됨을 확인하였다. 이러한 결과들은 싹겨에 함유된 실리카의 제거에 의한 메조 기공 발달 및 KOH 화학적 활성화로 인한 미세기공의 발달에 의해 비표면적이 크게 증가한 것으로 보인다. 질소 플라즈마 처리된 싹겨 기반 활성탄소는 플라즈마 처리에 의하여 비정전용량이 N5-RHAC에서 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 5 mV/s에서 플라즈마 처리되지 않은 RHAC에 비해 81% 증가된 비정전용량을 보인다. 본 플라즈마 표면처리 조건에 의하면, 미세기공 부피가 최대가 되는 최적의 반응 시간이며, 질소 작용기인 피롤릭 N 그룹의 증가로 인하여 81% 상향된 비정전용량을 가지는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부/한국산업기술평가관리원의 탄소산업기

반조성사업(바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물 인조흑연 복합체 개발: 20006777)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. J. Zhao, Y. Jiang, H. Fan, M. Liu, O. Zhuo, X. Wang, Q. Wu, L. Yang, Y. Ma, and Z. Hu, Porous 3D Few-Layer Graphene-like Carbon for Ultrahigh-Power Supercapacitors with Well-Defined Structure-Performance Relationship, *Adv. Mater.*, **29**, 1604569 (2017).
2. S. Zheng, Z.-S. Wu, S. Wang, H. Xiao, F. Zhou, C. Sun, X. Bao, and H.-M. Cheng, Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors, *Energy Storage Mater.*, **6**, 70-97 (2017).
3. M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review, *Nanoscale*, **5**, 72-88 (2013).
4. C. Emmenegger, P. Maunon, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, and A. Züttel, Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials, *J. Power Sources*, **124**, 321-329 (2003).
5. K. H. Kim, M.-S. Park, M.-J. Jung, and Y.-S. Lee, Influence of textural structure by heat-treatment on electrochemical properties of pitch-based activated carbon fiber, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 598-603 (2015).
6. Y. Gao, L. Li, Y. Jin, Y. Wang, C. Yuan, Y. Wei, G. Chen, J. Ge, and H. Lu, Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor, *Appl. Ener.*, **153**, 41-47 (2015).
7. B. Li, Z. Xiao, M. Chen, Z. Huang, X. Tie, J. Zai, and X. Qian, Rice husk-derived hybrid lithium-ion capacitors with ultra-high energy, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24502-24507 (2017).
8. Z. Chen, X. Wang, B. Xue, W. Li, Z. Ding, X. Yang, J. Qiu, and Z. Wang, Rice husk-based hierarchical porous carbon for high performance supercapacitors: the structure-performance relationship, *Carbon*, **161**, 432-444 (2020).
9. T. Eguchi, K. Sawada, M. Tomioka, and S. Kumagai, Energy density maximization of Li-ion capacitor using highly porous activated carbon cathode and micrometer-sized Si anode, *Electrochim. Acta*,

- 394, 139115 (2021).
10. X. Chen, W. Li, C. Tan, W. Li, and Y. Wu, Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment, *J. Power Sources*, **184**, 668-674 (2008).
 11. H. G. Kim and Y.-S. Lee, Effects of two different agents, H₃PO₄ and NaCl, to increase the flame-retardant properties of cellulose fibers, *Carbon Lett.*, **29**, 529-534 (2019).
 12. C.-T. Hsieh and H. Teng, Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics, *Carbon*, **40**, 667-674 (2002).
 13. R. Lee, C. Lim, M.-J. Kim, and Y.-S. Lee, Acetic Acid Gas Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fiber by Plasma and Direct Gas Fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
 14. E. J. Song, *Adsorption Characteristics for Volatile Organic Compounds on Activated Carbon Fibers according to Introduction Method of Fluorine and Oxygen Functional groups*, Masters dissertation, Chungnam National University, Daejeon, Korea (2019).
 15. L. Chen, T. Ji, L. Mu, and J. Zhu, Cotton fabric derived hierarchically porous carbon and nitrogen doping for sustainable capacitor electrode, *Carbon*, **111**, 839-848 (2017).
 16. T. Sharifi, F. Nitze, H. R. Barzegar, C.-W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, and T. Wågberg, Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion, *Carbon*, **50**, 3535-3541 (2012).
 17. S. W. Seo, Y. J. Choi, J. H. Kim, J. H. Cho, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Micropore-structured activated carbon prepared by waste PET/petroleum-based pitch, *Carbon Lett.*, **29**, 385-392 (2019).
 18. J.-Y. Jung and Y.-S. Lee, Electrochemical properties of KOH-activated lyocell-based carbon fibers for EDLCs, *Carbon Lett.*, **27**, 112-116 (2018).
 19. E. K. Motlagh, S. Sharifian, and N. Asasian-Kolur, Alkaline activating agents for activation of rice husk biochar and simultaneous bio-silica extraction, *Bioresour. Technol. Rep.*, **16**, 100853 (2021).
 20. A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, and L. Yang, Application of sulfonium-, thiophenium-, and thioxonium-based salts as electric double-layer capacitor electrolytes, *J. Power Sources*, **195**, 6970-6976 (2010).
 21. H. Notohara, K. Urita, H. Yamamura, and I. Moriguchi, High capacity and stable all-solid-state Li ion battery using SnO₂-embedded nanoporous Carbon, *Sci. Rep.*, **8**, 1-7 (2018).
 22. M.-J. Jung, Y. Ko, K. H. Kim, and Y.-S. Lee, Oxyfluorination of Pitch-based Activated Carbon Fibers for High Power Electric Double Layer Capacitor, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 638-644 (2017).
 23. Z. Jin, X. Yan, Y. Yu, and G. Zhao, Sustainable activated carbon fibers from liquefied wood with controllable porosity for high-performance supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11706-11715 (2014).
 24. D. -Y. Shin, K. -W. Sung, and H. -J. Ahn, Synergistic effect of heteroatom-doped activated carbon for ultrafast charge storage kinetics, *Appl. Surf. Sci.*, **478**, 499-504 (2019).
 25. J. Kim, J. Chun, S.-G. Kim, H. Ahn, and K. C. Roh, Nitrogen and fluorine co-doped activated carbon for supercapacitors, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **8**, 338-343 (2017).
 26. Y. K. Kim and K.-Y. Shin, Functionalized phosphorene/poly-pyrrole hybrid nanomaterial by covalent bonding and its supercapacitor application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 122-126 (2021).
 27. T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraiishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-Lpez, E. Moralln, and D. Cazorla-Amors, Nitrogen-doped seamless activated carbon electrode with excellent durability for electric double layer capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 060523 (2020).
 28. K. V. Sankar, R. K. Selvan, R. H. Vignesh, and Y. Lee, Nitrogen-doped reduced graphene oxide and aniline based redox additive electrolyte for a flexible supercapacitor, *RSC Adv.*, **6**, 67898 (2016).
 29. P. Fu, L. Zhou, L. Sun, B. Huang, and Y. Yuan, Nitrogen-doped porous activated carbon derived from cocoon silk as a highly efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, **7**, 13383 (2017).
 30. F. V. Ferreira, L. P. Souza, T. M. Martins, J. H. Lopes, B. D. Mattos, M. Mariano, I. F. Pinheiro, T. M. Valverde, S. Livi, and J. A. Camilli, Nanocellulose/bioactive glass cryogels as scaffolds for bone regeneration, *Nanoscale*, **11**, 19842 (2019).
 31. S. Polat and G. Atun, Enhanced cycling stability performance for supercapacitor application of NiCoAl-LDH nanofoam on modified graphite substrate, *J. Ind. Eng. Chem.*, **99**, 107-116 (2021).
 32. J. W. Lim, *Effect of surface modification of anode active materials on electrochemical performance of EDLC*, Masters dissertation, Chungnam National University, Daejeon, Korea (2011).
 33. Z. S. Iro, C. Subramani, J. Rajendran and A. K. Sundramoorthy, Promising nature-based activated carbon derived from flowers of *Borassus flabellifer* for supercapacitor applications, *Carbon Lett.*, **31**, 1145-1153 (2021).
 34. K. Tian, J. Wang, L. Cao, W. Yang, W. Guo, S. Liu, W. Li, F. Wang, X. Li and Z. Xu, Single-site pyrrolic-nitrogen-doped sp²-hybridized carbon materials and their pseudocapacitance, *Nat. Commun.*, **11**, 1-10 (2020).
 35. K. S. Kim, S. C. Kang, J. D. Lee, and J. S. Im, Electrochemical Performance of CB/SiO_x/C Anode Materials by SiO_x Contents for Lithium Ion Battery, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 117-123 (2021).
 36. S. J. Kim, B. C. Bai, M. I. Kim, and Y.-S. Lee, Improved specific capacitance of pitch-based activated carbon by KOH/KMnO₄ agent for supercapacitors, *Carbon Lett.*, **30**, 585-591 (2020).
 37. C.-L. Huang, L.-M. Chiang, C.-A. Su, and Y.-Y. Li, MnO₂/carbon nanotube-embedded carbon nanofibers as core-shell cables for high performing asymmetric flexible supercapacitors, *J. Ind. Eng. Chem.*, **103**, 142-153 (2021).

Authors

Raneun Lee; M.Sc., Researcher, Dept. of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; fksdms423@o.cnu.ac.kr

Cheol Hwan Kwak; Ph.D., Researcher, Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; kwakch@cnu.ac.kr

Hyeryeon Lee; M.Sc., Researcher, Dept. of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; hyeryeon13@o.cnu.ac.kr

Seokjin Kim; M.Sc., Researcher, Dept. of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; ksj12096@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Dept. of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr