

꺇련형 담배 바이오매스 기반의 슈퍼커패시터용 탄소의 제조 및 응용

김지원^a, 제갈석^b, 김동현^a, 윤창민^{c†}

Preparation of Heated Tobacco Biomass-derived Carbon Material for Supercapacitor Application

Jiwon Kim^a, Suk Jekal^b, Dong Hyun Kim^a, Chang-Min Yoon^{c†}

(Received: Apr. 7, 2022 / Revised: Apr. 19, 2022 / Accepted: Apr. 22, 2022)

ABSTRACT: In this study, heated tobacco biomass was prepared as an active material for supercapacitor device. Retrieved tobacco leaf from the heated tobacco was carbonized at various temperature(800/850/950°C). Carbonized tobacco leaf material synthesized at 850°C exhibited the highest C/O ratio, indicating the finest carbon quality. In addition, polypyrrole was coated onto the carbonized leaf material for increasing the electrochemical performance *via* low-temperature polymerization method. As-synthesized carbonized leaf material at 850°C(CTL-850)-based electrode and polypyrrole-coated carbonized leaf material(CTL-850/PPy)-based electrode displayed outstanding specific capacitances of 100.2 and 155.3F g⁻¹ at 1 A g⁻¹ with operating window of -1.0V and 1.0V. Asymmetric supercapacitor device, assembled with CTL-850 as the negative electrode and CTL-850/PPy as the positive electrode, manifested specific capacitance of 31.1F g⁻¹(@1 A g⁻¹) with widened operating voltage window of 2.0V. Moreover, as-prepared asymmetric supercapacitor device was able to lighten up the RED Led (1.8V), suggesting the high capacitance and extension of operating voltage window. The result of this research may help to pave the new possibility toward preparing the effective energy storage device material recycling the biomass.

Keywords: Biomass, Eco-Friendly, Heated tobacco, Supercapacitor, Polypyrrole, Electrochemistry

초 록 본 연구에서는 꺇련형 담배의 담뱃잎 바이오매스 폐기물을 수거하여 슈퍼커패시터용 활물질로 제조 및 응용하였다. 수거한 담뱃잎 폐기물을 질소 환경에서 다양한 온도(800/850/950°C)로 탄화하였으며, 탄소/산소 성분비(C/O ratio) 분석을 통해 850°C에서 가장 우수한 품질의 탄소 물질이 제조되었음을 확인하였다. 추가적으로 담뱃잎 기반의 탄소 물질에 폴리피롤(Polypyrrole)을 저온중합법을 통해 코팅하여 전기화학적 성능을 향상시켰다. 탄소 물질(CTL-850)과 폴리피롤을 코팅한 탄소 물질(CTL-850/PPy)을 기반으로 한 전극의 전기화학적 성능을 측정된 결과, -1.0-0.0V와 0.0-1.0V의 전위창에서 각각 100.2F g⁻¹@1 A g⁻¹과 155.3F g⁻¹@1 A g⁻¹의 우수한 비정전용량(Specific capacitance)를 나타내었다. 두 개의 전극을 활용하여 비대칭형 슈퍼커패시터 소자(Asymmetric supercapacitor device)를 제작하였으며, 제조한 비대칭형 CTL-850//CTL-850/PPy 소자는 2.0V의 구동전압 범위와 비정전용량(31.1F g⁻¹@1 A g⁻¹)을 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 제조한 슈퍼커패시터 소자의 방전을 통해 1.8V의 Red Led를 점등할 수 있음을 확인하였다. 본 연구 결과를 통해 바이오매스를 우수한 성능의 친환경 에너지 저장매체로 활용하는 후속 연구에 대한 방향성을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어: 바이오매스, 친환경성, 꺇련형 담배, 슈퍼커패시터, 폴리피롤, 전기화학

^a 한밭대학교 화학생명공학과 학사과정(Undergraduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^b 한밭대학교 화학생명공학과 석사과정(Graduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^c 한밭대학교 화학생명공학과 조교수(Assistant Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

† Corresponding author(e-mail: cmyoon4321@hanbat.ac.kr)

1. 서론

바이오매스(biomass)는 인간이 활용하고 폐기하는 소재들을 포함하여 낙엽 및 나무와 같은 식물성 폐기물과 다양한 동물성 폐기물들을 의미한다¹⁾. 이러한 바이오매스 폐기물들은 소각 혹은 매립을 통해 처리되며, 그 과정에서 많은 처리 비용 및 환경오염이 야기된다²⁾. 최근에는 이러한 바이오매스를 재활용하는 다양한 연구들이 수행되고 있으며 물리학적, 열화학적 및 생물화학적 변환을 통하여 에너지 저장매체용 소재, 바이오 연료, 및 친환경 플라스틱 등으로 활용되고 있다³⁾.

다양한 종류의 바이오매스 중에서도 담배꽂초는 일상생활에서 가장 많이 발생하는 폐기물이며 전 세계적으로 연간 약 4.5조 개비가 버려지고 있다⁴⁾. 이러한 담배꽂초 중 일부는 수집되어 소각 및 매몰되고 있으나, 많은 양이 길거리에 방치되어 유해한 타르와 플라스틱 성분이 환경오염을 유발하고 있다^{4,5)}. 담배의 구조는 담뱃잎, 종이, 및 필터부로 이루어져 있으며, 흡연 후 담배는 필터부를 제외하고는 대부분 연소되어 사라진다. 때문에, 바이오매스로 폐기되는 담배들은 대부분 필터부의 형태로 버려지고 있으며, 이러한 담배 필터 폐기물을 간단한 열분해법을 통해 전기이중층(electric double layer capacitor, EDLC) 슈퍼커패시터용 소재로 활용한 사례가 보고된 바도 있다⁶⁾. 하지만, 최근에는 일반 담배와는 구조적으로 다른 켈런형 담배의 소비량이 급격히 증가하고 있다. 켈런형 담배는 일반 담배처럼 연소를 시키면서 흡연을 하는 것이 아닌 열을 가해 찌는 방식을 택하고 있다⁷⁾. 이러한 흡연 방식의 차이로 인해 켈런형 담배는 흡연 후 필터부를 제외하고 연소된 일반 담배와는 다르게 담뱃잎, 종이 및 필터가 온전한 형태로 남아 더욱 많은 폐기물을 발생시킨다(Fig. 1).

에너지 저장 매체의 한 종류인 슈퍼커패시터는 일반적인 커패시터와 배터리의 중간 특성을 가지고 있다(Fig 2). 일반 커패시터의 경우 높은 출력밀도(>10kW/kg)의 장점이 있지만 낮은 에너지밀도(<0.1Wh/Kg)로 인해 지속성이 낮다⁸⁾. 반대로, 배터리는 낮은 출력밀도(<1kW/kg)를 지니지만, 높은 에너지밀도(<150Wh/kg)로 인해 다양한 소재, 기계 및 설비 등에 적용되었다⁹⁾.

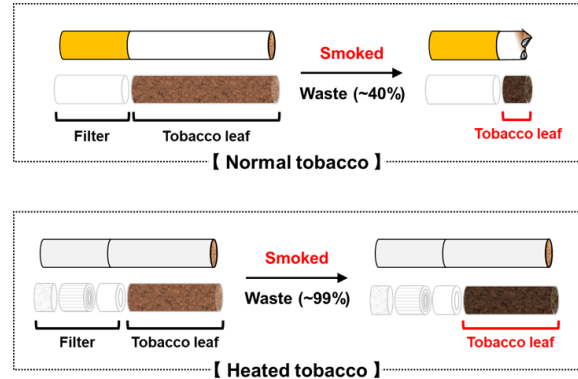


Fig. 1. Schematic illustration of proportional comparison of wasted tobacco leaf biomass for normal tobacco and heated tobacco after being smoked.

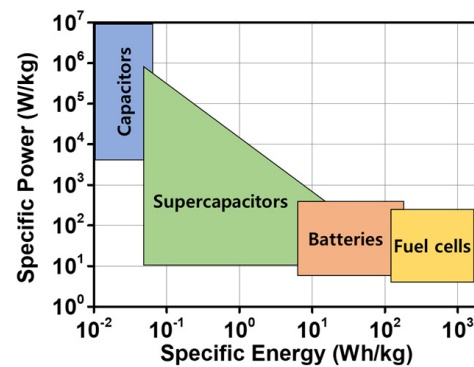


Fig. 2. Ragone plot of various energy storage devices including supercapacitor.

슈퍼커패시터는 일반 커패시터와 배터리의 양쪽 특성을 구현하기 위해 개발된 에너지 저장 매체이며, 일반 커패시터 대비 높은 에너지밀도(<42Wh/Kg)와 배터리 대비 높은 출력밀도(<30kW/kg)를 가지고 있어 4차산업시대에 맞추어 고출력과 지속성이 필요한 다양한 분야에 적용되고 있다^{10,11)}.

슈퍼커패시터는 탄소를 전극의 활물질로 활용하고¹²⁾, 탄소 표면에서 이온의 흡/탈착을 통한 전하의 빠른 충/방전을 진행하는 EDLC가 가장 많이 상용화 되어 있다^{13,14)}. 또한, 고에너지밀도를 얻기 위해 산화/환원 반응을 일으키는 금속산화물과 전도성 고분자를 활물질로 한 슈도커패시터(pseudo capacitor)와 탄소와 금속산화물 등을 혼합한 하이브리드(hybrid capacitor)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^{15,16)}. 더불어, 바이오

매스 폐기물은 탄소를 만들 수 있는 전구체를 많이 포함하고 있기에 탄화 및 열분해를 통해 EDLC용 탄으로 제조하는 연구 사례들이 보고되고 있다¹⁷⁻²⁰.

특히, 나뭇잎과 같은 식물성 바이오매스들은 탄화 수소 기반의 섬유질을 많이 내포하고 있으며 폐기량이 많기에 탄화 및 금속산화물과 전도성 고분자의 혼합을 통해 다양한 슈퍼커패시터용 활물질로의 제조 및 높은 성능의 에너지 저장 매체화에 성공한 연구 사례들이 다수 보고되었다²¹⁻²³. 상세히는 침엽수, 연잎, 은행잎을 탄화하여 탄으로 제조하고 EDLC용 전극에 응용한 사례들이 존재한다^{24,25}. 앞서 언급한 꺠련형 담배는 흡연한 후 담뱃잎이 그대로 남기에 일반 담배 대비 더 많은 양의 폐기물을 발생시키지만, 나뭇잎과 같이 탄소화 할 수 있는 담뱃잎이 존재하기에 EDLC용 탄소 활물질로 활용할 수 있을 것으로 예상되었다.

본 연구에서는 꺠련형 담배의 담뱃잎을 전구체로 한 탄소를 제조하고 전도성 고분자인 폴리피롤(polypyrrole)의 추가적인 코팅을 통해 바이오매스를 기반으로 한 고성능 슈퍼커패시터용 소재를 제조하고자 하였다. 담뱃잎의 탄소화를 위해 탄화 온도 조절을 통해 높은 전기전도성을 지닌 탄소를 제조하였으며, 염화철을 개시제로 한 저온 중합법을 통해 탄소의 표면에 폴리피롤을 도입하였다²⁶. 이렇게 제조된 탄화담뱃잎/폴리피롤 소재의 특성을 다양한 화학적 분석을 통해 확인하였으며, 슈퍼커패시터용 소재로 활용하기 위해 3-전극 실험을 통해 전기화학적 성능을 확인하였다. 최종적으로 탄화담뱃잎과 탄화담뱃잎/폴리피롤 소재를 각각의 전극으로 활용한 2-전극 슈퍼커패시터 소자를 제조하였으며, 빨간색 LED (1.8V)의 점등 실험까지 성공적으로 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 시약

꺠련형 담뱃잎의 잔여물을 세척하기 위해 아세톤(99%, Acetone)을 사용하였다. 탄소의 표면에 폴리피롤의 코팅을 진행하기 위해 피롤 단량체(98%, Pyrrole monomer)와 염화철(99%, Iron(III) chloride hexahydrate)을 사용하였다. 슈퍼커패시터 소자 전극의 바인더 물

질로 1-메틸-2-피롤리돈(99%, NMP)과 폴리비닐리덴 플로라이드($M_w \sim 534,000$, PVDF)를 사용하였으며, 전해질의 염으로 황산나트륨(99%, Na_2SO_4)을 사용하였다. 사용 시약들은 전처리 혹은 추가적인 정제 없이 실험에 사용되었다.

2.2. 꺠련형 전자담배 폐기물의 수거 및 탄소화

꺠련형 담배는 HEETS (Philip Morris International)의 폐기물을 수거하였다. 수집한 꺠련형 담배의 담뱃잎을 분리하였다. 분리한 담뱃잎(5.0g)을 바이알에 위치한 후 아세톤(20mL)을 투입하고 소니케이터에서 3회 \times 10분간 반복적으로 세척을 진행하였다. 세척된 담뱃잎은 밤새 오븐(80°C, 12시간)에서 건조하였다. 건조된 담뱃잎은 막자사발을 활용하여 분말 형태로 만들었으며, 효과적인 슈퍼커패시터용 소재로 만들기 위한 탄화 조건은 다음과 같다. 담뱃잎 분말(2.0 g)을 질소(N_2 , 50 mL/min) 분위기의 석영관 관상로(Quartz tube furnace)에서 5°C/min의 속도로 승온한 뒤, 각 800°C, 850°C, 900°C에서 2시간 동안 온도를 유지하여 담뱃잎 기반의 탄소 물질인 CTL-800, CTL-850, 및 CTL-900 (CTL, Carbonized tobacco leaf)을 얻었다. 탄화에 사용한 관상로의 석영관의 외경, 내경 및 길이 규격은 40, 36 및 800mm이다.

2.3. 탄화된 담뱃잎 물질의 표면에 전도성 고분자의 코팅

앞서 언급한 탄소 물질의 표면에 전도성 고분자인 폴리피롤을 도입하기 위해, 탄소 물질(2.0g)과 개시제인 염화철(1.0g)을 증류수(200mL)에 투입한 후, 2시간 동안 교반(450rpm)하였다. 염화철이 도입된 탄소 물질은 원심분리기(6,500rpm, 15분)를 통해 용매에서 분리한 후, 증류수(200mL)에 재투입한 뒤 교반(450rpm)을 진행하였다. 폴리피롤의 균일한 코팅을 위해 반응기의 온도를 4°C로 낮춘 후, 피롤 단량체(1mL)를 투입하고 2시간 동안 교반을 진행하였다. 반응이 끝난 용액의 원심분리(6,500rpm, 20분)를 통해 폴리피롤이 코팅된 탄소 물질(CTL-850/PPy)을 얻었으며, 수분의 제거를 위해 밤새 오븐(80°C, 12시간)에서 건조하였다.

2.4. 담뱃잎 기반의 탄소/폴리피롤 물질의 물리화학적 특성 분석

탄화 온도에 따른 탄소의 형상 및 피롤의 코팅 조성을 확인하기 위해 FE-SEM (Field emission-scanning electron microscopy, Hitachi S-4800)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, HORIBA EX-250) 분석을 진행하였다. 탄소 물질의 구조와 결합을 검증하기 위해 Raman 분석(HORIBA LabRAM HR-800)을 진행하였다. 탄화 온도에 따른 담뱃잎의 무게 변화를 살펴보기 위해 TGA(Thermogravimetric analysis, Labsys Evo TG-DTA) 분석을 진행하였다.

2.5. 전극의 제조 및 전기화학적 성능 분석

제조된 담뱃잎 기반의 CTL-800/850/900 탄소 물질과 전도성 고분자가 도입된 CTL-850/PPy 물질의 전기화학적 전극 특성을 확인하기 위해, 제조된 물질(2.0mg)들을 NMP 및 PVDF와 8:1:1의 비율로 혼합한 활물질을 Nickel ($2 \times 2 \text{cm}^2$) 집전체에 코팅하여 작동 전극(working electrode)을 제작하였다. 활물질이 코팅된 작동 전극은 오븐(80°C , 12시간)에서 건조한 후, 단선을 연결하여 완성하였다.

제작한 작동 전극의 전기화학적 평가는 3전극 셀 측정 방식으로 진행되었다. 상세히는 작동 전극과 함께 백금(Pt) 카운터 전극 및 Ag/AgCl ($\text{Ag}^+ : 0.01\text{M}$, $+0.682\text{V vs NHE}$) 기준 전극을 $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 전해질에 함침하고 10분의 시간을 유지하여 전극 내부로 전해질이 침투할 수 있도록 해주었다. 완성된 3전극 셀에 Potentiostat(ZIVE SP1, Wonatech)를 이용하여 순환전

압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 및 정전류충방전법(Galvanostatic Charge-Discharge, GCD)을 통해 전기화학적 전극 특성을 평가하였다. 추가적으로 CTL-850과 CTL-850/PPy 활물질의 무게비를 1:0.64로 맞추어 제작한 음극과 양극의 작동 전극($2 \times 10 \text{cm}^2$)들을 $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 에 함침하고 비대칭형 2전극 슈퍼커패시터 소자(Asymmetric CTL-850//CTL-850-PPy device)를 제조하였으며, 전기화학적 특성평가 및 Red LED (구동 전압 : 1.8V)의 구동평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 담뱃잎 기반의 탄소/전도성 고분자 물질의 물리적-화학적 특성

Fig. 3은 껌련형 담배의 담뱃잎을 수거하여 세척한 후 탄화를 거쳐 담뱃잎 기반의 탄소 물질로의 제조 및 저온중합을 통해 전도성 고분자인 폴리피롤을 표면에 코팅하는 제조법에 대한 모식도이다. 수거한 담뱃잎은 갈색의 색상을 띠고 있었지만, 질소 환경에서의 탄화를 통해 검은색의 탄소 소재로 제조가 된 것을 확인할 수 있다. 탄화 온도에 따라 CTL-800/850/900 물질간 미세한 색상 차이가 발생하며, CTL-800의 경우 색상이 덜 어두운 색상이며 반대로 CTL-900의 경우 일부 회색 색상이 보였으며, 이는 과도한 탄화로 인해 탄소가 형성되지 못하고 일부 담뱃잎이 재로 변하였기 때문이다. 따라서, CTL-850 소재가 가장 슈퍼커패시터용 로 적합한 탄소 소재로 제조가 되었을

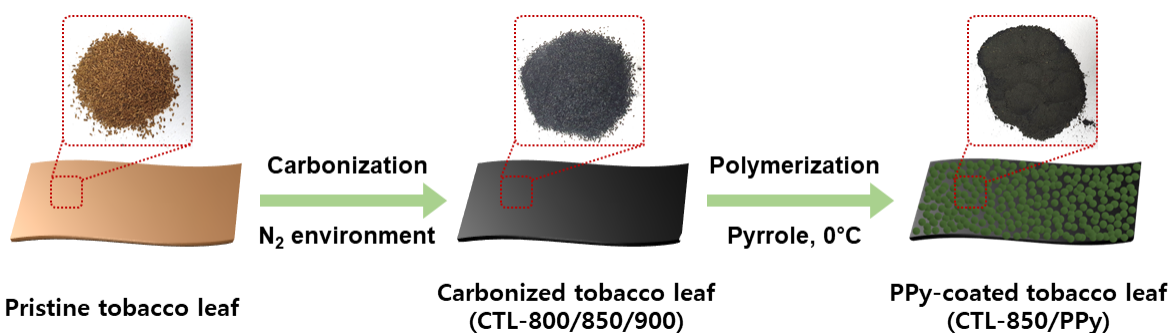


Fig. 3. Schematic illustration for synthesis of carbonized tobacco leaf (CTL-800/850/900) and ppy-coated carbonized tobacco leaf (CTL-850/PPy).

것으로 예상하였다. 추가적으로, 저온중합법을 통해 CTL-850 소재의 표면에 폴리피롤을 코팅하여 CTL-850/PPy 소재로 제조하였으며, 폴리피롤의 고유한 초록색상이 발현되는 것을 확인할 수 있었다.

SEM 분석을 통해 CTL-800/850/900과 CTL-850/PPy 물질의 표면 형상 및 성분 조성을 확인할 수 있었다 (Fig. 4). 담뱃잎 기반의 소재들은 형상에서 큰 차이가 없었으나, 폴리피롤이 코팅된 CTL-850/PPy 물질의 경우 표면에 미세한 폴리피롤 입자들이 성공적으로 도입된 것을 확인할 수 있었다. EDS 성분 분석을 통해 탄화 온도의 변화와 폴리피롤 코팅에 따른 물질의 성분 변화를 확인하였다(Table 1). 담뱃잎 기반의 탄소 소재들인 CTL-800, CTL-850 및 CTL-900의 탄소/산소비(C/O ratio)는 3.0, 6.1 및 4.1로 확인되었으며, 850°C의 온도에서 담뱃잎이 가장 높은 탄소 성분 비율을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 800°C의 온도에서는 담뱃잎이 전부 탄소로 바뀌지 못했으며, 900°C의 온도에서는 일부 담뱃잎이 재로 변하였기 때문이다. 따라서, 850°C의 온도에서 담뱃잎을 탄화시켰을 때, 가장 우수한 탄소 소재로 탈바꿈하는 것을 확인하였다. 또한, CTL-850/PPy 소재의 경우 폴리피롤의 존재로 인해 탄소(C) 및 산소(O) 성분과 더불어 질소(N)가 검출되는 것을 확인할 수 있었으며, 폴리피롤에 존재하는 탄소 성분으로 인해 탄소/산소비가 7.2까지 증가한 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 폴리피롤은 산화/환원 반응이 가능하여 EDLC 커패시터의 탄소 소재에 도입함으로써 추가적인 충/방전용량의 상승을 이끌어낼 수 있다²⁷⁾.

일반적으로 탄소의 결합구조와 결합은 Raman 분석을 통해서 확인할 수 있다. 담뱃잎을 기반으로 제조한 CTL-800/850/900 물질과 CTL-850/PPy 물질을 Raman 분석을 통해서 살펴보았다(Fig. 5). Raman 스펙트럼에서 1340cm⁻¹ 부근의 D피크(D band)는 결정 내의 결합과 관련된 피크이며, 탄소 내의 결합이 많고 SP³ 혼성구조 비율이 높을수록 D피크 값이 커진다²⁸⁾. 또한, 1580cm⁻¹ 부근의 G피크(G band)는 SP² 혼성구조의 그래핀과 같은 육각형 구조의 탄소 원자들의 존재를 의미하며²⁹⁾, G피크 값이 높을수록 전기전도성이 좋은 탄소의 비율이 높은 것으로 알려져 있다³⁰⁾. 따라서, Raman 스펙트럼에서 탄소 물질의 D피크와

G피크 비율(I_D/I_G ratio) 확인을 통해 탄소 물질의 전기전도성 관련 특성을 확인할 수 있다³¹⁾. CTL-800, CTL-850 및 CTL-900 소재들의 I_D/I_G ratio를 살펴본 결과,

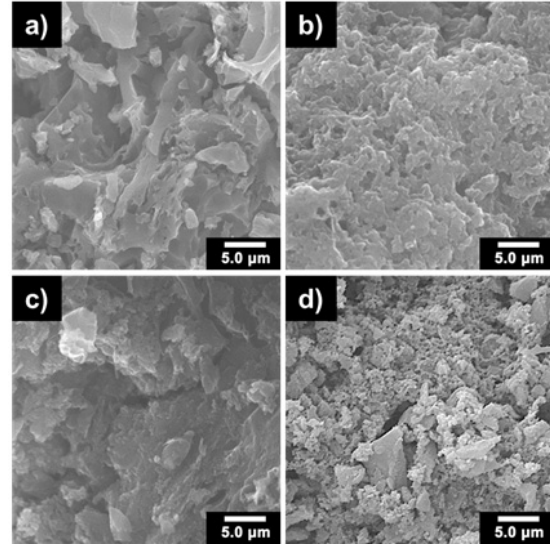


Fig. 4. SEM images of (a) CTL-800, (b) CTL-850, (c) CTL-900, and (d) CTL-850/PPy materials.

Table 1. Elemental Compositions of CTL-800/850/900 and CTL-850/PPy Materials

Sample	Elemental ratio (wt%)			C/O ratio
	C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	
CTL-800	75.1	24.9	-	3.0
CTL-850	85.9	14.1	-	6.1
CTL-900	80.6	19.4	-	4.1
CTL-850/PPy	82.7	11.5	5.8	7.2

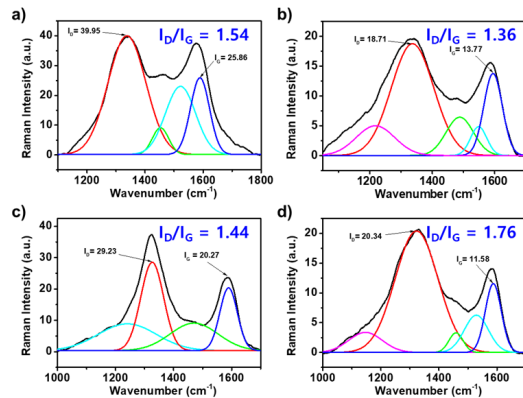


Fig. 5. Raman spectra of (a) CTL-800, (b) CTL-850, (c) CTL-900, and (d) CTL-850/PPy materials.

1.54, 1.36 및 1.44으로 확인되었다. 따라서, CTL-850이 가장 낮은 I_D/I_G ratio를 가지고 있기에 우수한 전기전도성을 가진 탄소로 제조되었음을 확인할 수 있었다. 추가적으로 CTL-850/PPy 물질의 경우 폴리피롤의 입자의 코팅으로 인해 결합이 증가하여 I_D/I_G ratio가 1.76으로 증가한 것을 확인할 수 있었다.

순수한 담뱃잎(Pristine tobacco leaf, PTL)과 탄소 성능이 가장 우수한 850°C에서 탄화 및 폴리피롤을 코팅한 CTL-850과 CTL-850/PPy 물질의 온도 증가에 따른 무게 변화를 TGA 분석을 통해 확인하였다 (Fig. 6). 분석한 온도의 범위는 0-900°C이며, 질소 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 순수한 담뱃잎의 경우 200-350°C 구간에서 약 50%의 무게 손실이 발생하였으며, 이는 담뱃잎에 포함된 탄화수소 및 관능기들이 분해되어 이산화탄소(CO_2)의 형태로 증발하였기 때문이다³². 하지만, 이미 탄화를 통해 탄소 물질로 변화한 CTL-850과 CTL-850/PPy 물질은 같은 온도의 구간에서 약 10% 정도의 무게 감소만을 나타내었다. 최종적으로 900°C에 이르렀을 때, 순수한 담배는 약 20%의 초기 무게만을 유지하고 대부분의 성분이 열분해되어 증발하였으며, CTL-850과 CTL-850/PPy의 경우 초기 대비 80과 85%의 무게를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, CTL-850 물질이 성공적으로 탄화되어 열안정성을 갖춘 것을 확인하였다. 또한, CTL-850/PPy 물질의 경우 우수한 열안정성을 지닌 폴리피롤의 성공적인 코팅으로 인해 낮은 무게 감소 경향성을 나타내었다.

3.2. 담뱃잎 기반의 탄소/전도성 고분자 물질의 전기화학적 특성

담뱃잎 기반의 CTL-800, CTL-850, CTL-900 물질들의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 각 탄소 물질을 활물질로 하여 전극을 제작하였다. 완성된 전극은 1M Na_2SO_4 전해액에 함침 후 3전극 셀을 구성하고, 순환전압전류법(CV)과 정전류충방전법(GCD)을 통하여 전극의 성능 측정 결과를 도출하였다(Figs. 7a, 7b). 3전극 셀의 전기화학적 성능 측정은 모두 -1.0-0.0 V (vs. Ag/AgCl)의 전위차에서 측정되었다. CV 그래프를 통해 전기화학적 특성을 비교한 결과, 세 종류의 물질 모두 탄소를 기반으로 한 EDLC 슈퍼커패시터의 특

징적인 직사각형의 그래프를 나타내었다. 그 중에서도, CTL-850 전극의 CV 그래프가 가장 넓은 면적을 나타내었고, 이를 통해 가장 우수한 전기화학적 성능을 확인할 수 있었다. 또한, 각 물질의 비정전용량(C_{sp} , specific capacitance)을 GCD 방전 그래프의 결과 수치를 다음의 공식에 대입하여 해석할 수 있다.

$$C_{sp} = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (1)$$

여기서 I는 방전시 정전류량, Δt 는 방전에 걸리는 시간, m은 활물질의 무게, ΔV 는 전위차를 의미한다. GCD 방전 그래프를 통해 구한 CTL-800, CTL-850, CTL-900의 비정전용량은 83.8 F g^{-1} , 100.2 F g^{-1} 및 89.1 F g^{-1} 이었다. CV와 GCD 그래프의 해석 결과, 모두 CTL-

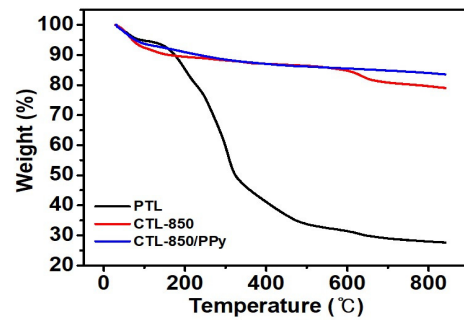


Fig. 6. TGA curves of PTL, CTL-850, and CTL-850/PPy materials.

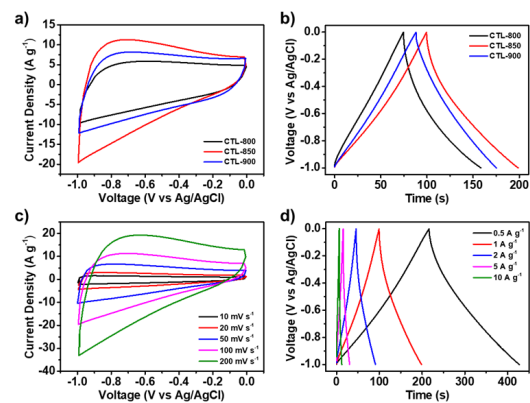


Fig. 7. (a) CV curves at a scan rate of 100 $mV s^{-1}$ and (b) GCD curves of CTL-800-, CTL-850-, and CTL-900-based electrodes at a current density of 1 $A g^{-1}$ over a voltage range of 0 to -1.0V in 1M Na_2SO_4 . (c) CV curves of CTL-850-based electrodes at different scan rates. (d) GCD curves of CTL-850-based electrodes at different current densities.

850 전극의 전기화학적 성능이 가장 우수하였으며, 이는 앞선 물리적·화학적 분석 결과와 일치한다. 추가적으로 CTL-850 전극의 순환전압 전류곡선의 변화 (10 mV s^{-1} 에서 200 mV s^{-1})를 살펴본 결과, 모든 주사속도에서 직사각형의 개형을 나타내었다(Fig. 7c). 또한, 정전류 전압 변화를 통해 $0.5, 1, 2, 5, 10 \text{ A g}^{-1}$ 에 대한 CTL-850 전극의 비정전용량은 각 $105.9, 100.2, 91.7, 77.9, 65.1 \text{ F g}^{-1}$ 로 전기화학적으로 커패시터 성능을 나타내는 물질임을 확인할 수 있었다(Fig. 7d).

또한, 가장 우수한 탄소 소재인 CTL-850에 폴리피롤을 도입하여 추가적인 성능 향상을 도모한 CTL-850/PPy 전극의 전기화학적 성능을 3전극 셀에서 CV와 GCD 분석을 통해 살펴보았다 (Fig. 8). 그 결과, CTL-850/PPy 전극은 CTL-850 전극의 전압 범위와 다르게 $0.0\text{-}1.0\text{V}$ 전위창에서 전기화학적 성능이 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 탄소 성분이 주를 이루는 CTL-850 전극과는 다르게, 표면에 코팅된 폴리피롤의 존재로 인해 구동전압 범위가 바뀐 것을 확인할 수 있었다³³⁾. CTL-850/PPy 전극의 CV 그래프를 살펴본 결과, 주사속도의 증가($10\text{-}200\text{mV s}^{-1}$)에 따라 이상적인 직사각형 형태의 CV 그래프의 개형이 유지되며 그래프의 면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. GCD 방전 그래프를 통해 측정된 CTL-850/PPy 전극의 비정전용량은 $0.5, 1, 2, 5, 10 \text{ A g}^{-1}$ 에서의 정전류 전압 변화에서 $160.6, 155.3, 145.8, 138.1, 125.6 \text{ F g}^{-1}$ 으로 측정되었으며, CTL-850 전극과 마찬가지로 커패시턴스를 지니는 물질임을 확인할 수 있었다.

앞서 언급하였듯이 CTL-850과 CTL-850/PPy 전극의 작동 전압 범위는 $-1.0\text{-}0.0\text{V}$ 와 $0.0\text{-}1.0\text{V}$ 로 다른 것을 확인할 수 있으며, 두 전극의 CV 그래프를 통해 명확하게 확인할 수 있다(Fig. 9). 슈퍼커패시터 소자는 두 개의 전극을 조립하는 방식으로 제작할 수 있으며, 같은 활물질이 도입된 전극 두 개를 활용한 대칭형 슈퍼커패시터 소자(Symmetric supercapacitor device)와 전극별로 다른 활물질을 활용한 비대칭형 슈퍼커패시터 소자(Asymmetric supercapacitor device)가 존재한다³⁴⁾. 일반적으로 비대칭형 슈퍼커패시터 소자는 다른 구동전압 범위를 가진 전극을 사용하기에 대칭형 슈퍼커패시터 소자보다 구동전압 범위가 증가하는 장점을 지닌다. 또한, 구동전압 범위가 다른 물질들은

탄소 기반의 음극으로 활용하고, 전도성 고분자 및 금속산화물을 양극으로 활용할 경우 비정전용량도 증가하는 효과가 발생하기에, 많은 비대칭형 하이브리드 슈퍼커패시터 소자의 응용 및 개발 연구가 이뤄지고 있다³⁵⁾.

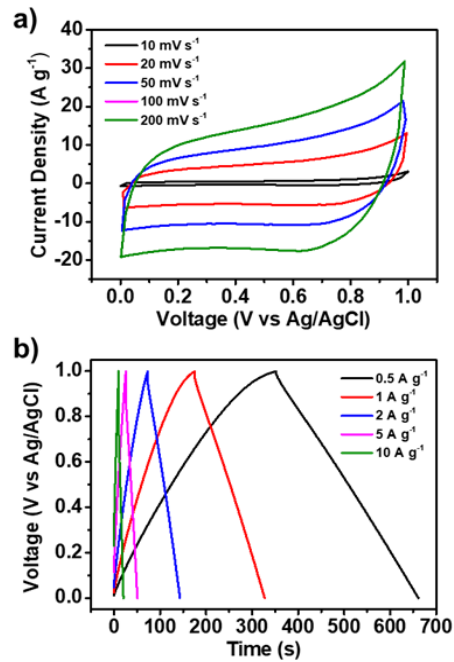


Fig. 8. (a) CV curves of CTL-850/PPy-based electrodes at different scan rates over a voltage range of 0 to 1.0V in 1M Na₂SO₄ solution. (b) GCD curves of CTL-850/PPy-based electrodes at different current densities in 1M Na₂SO₄ solution.

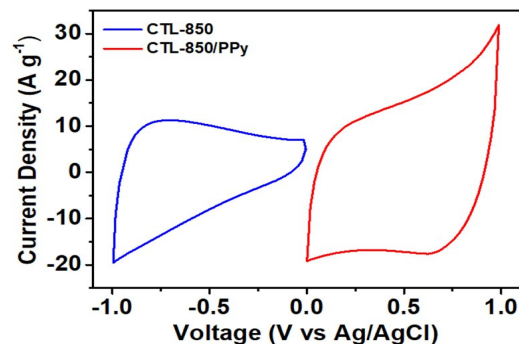


Fig. 9. CV curves of CTL-850- and CTL-850/PPy-based electrodes at a scan rate of 100 mV s^{-1} over a voltage range of 0 to -1.0V and 0 to 1.0 V ($1\text{M Na}_2\text{SO}_4$), respectively.

CTL-850과 CTL-850/PPy 전극을 각각 음극과 양극으로 하여 2전극 비대칭형 슈퍼커패시터 소자를 제조하였다. 각 전극에 도입하는 활물질의 무게는 음극과 양극의 전하량을 동일하게 맞추는 것에 의해 결정된다($Q_+ = Q_-$). 여기서 Q_+ 는 양극의 전하량이며, Q_- 는 음극의 전하량이다. 각 전극에 저장되는 전하량은 다음의 식을 통하여 얻을 수 있다^{36,37}.

$$Q = C \times \Delta V \times m \quad (2)$$

여기서 C 는 전극의 비정전용량($F g^{-1}$), ΔV 는 전위차(V), m 은 활물질의 무게(g)를 의미한다.

$Q_+ = Q_-$ 조건을 만족하기 위해서는 다음과 같은 식이 성립하여야 한다^{36,37}.

$$m_+/m_- = (C_- \times \Delta V_-) / (C_+ \times \Delta V_+) \quad (3)$$

여기서 m_+ 와 m_- 는 양극과 음극의 활물질의 무게, C_+ 와 C_- 는 양극과 음극의 비정전용량, V_+ 와 V_- 는 양극과 음극의 전위차를 의미한다. $1 A g^{-1}$ 의 정전류에서 CTL-850 음극의 비정전용량과 전위차는 $100.2 F g^{-1}$ 과 $1.0V$ 이며, CTL-850/PPy 양극의 경우는 $155.3 F g^{-1}$ 과 $1.0V$ 이다. 이를 통해 양극과 음극의 활물질 무게비(m_+/m_-)를 0.64로 맞추어 각 전극을 제조할 수 있었다. 제조한 음극과 양극을 $1M Na_2SO_4$ 에 함침 시켜 비대칭형 2전극 슈퍼커패시터 소자를 제조하였다.

제작된 비대칭형 슈퍼커패시터 소자인 CTL-850//CTL-850/PPy ($1M Na_2SO_4$)를 CV와 GCD 측정을 통해 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과, $0.0-2.0V$ 의 구동전압 범위에서 CV 그래프의 직사각형의 그래프가 나타났으며, 다양한 주사속도에서($10-200mV s^{-1}$) 개형이 안정적으로 유지되는 것을 통해 비대칭형 슈퍼커패시터 소자가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다(Fig. 10a). GCD 그래프의 해석을 통해 비정전용량을 측정된 결과, 0.5 와 $1 A g^{-1}$ 에서의 정전류 전압 변화에 대해 $42.0, 31.1 F g^{-1}$ 의 성능을 나타내었다(Fig. 10b). 비대칭형 슈퍼커패시터 소자의 실제 작동 여부 및 구동전압 범위의 확인을 위해 충전 후 Red LED ($1.8V$)를 연결한 결과, LED의 불빛이 점등되었으며 CTL-850과 CTL-850/PPy 전극들의 합산으로 인해 $2.0V$

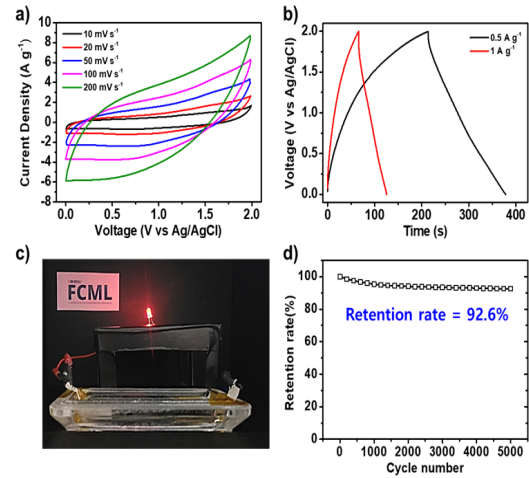


Fig. 10. (a) CV curves of the CTL-850//CTL-850/PPy ASC device with different scan rates. (b) GCD curves of the ASC cell with different current densities. (c) Digital photographs of the ASC device lighting the red LED (operating voltage : $1.8V$). (d) Long-term retention test of the ASC device with a current density of $1 A g^{-1}$.

의 구동전압 범위를 확보한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 제조한 비대칭형 슈퍼커패시터 소자의 충방전 사이클 수명을 확인하기 위해 정전류 충방전($1 A g^{-1}$) 테스트를 진행하였다. 그 결과, 5,000회의 충방전을 반복한 후에도 92.6%의 안정된 용량 특성 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

담배 궤초는 지구상에서 연간 4.5조 개비가 폐기되는 가장 많은 바이오매스의 한 종류이다. 특히, 궤련형 전자 담배의 소모량은 급속하게 증가하고 있으며 켜는 방식으로 흡연을 하기에 일반 담배보다 폐기물의 양이 증가하는 문제가 발생하고 있다. 이러한 궤련형 담배 폐기물에서 담뱃잎을 수거하고 질소 환경에서 $800-900^{\circ}C$ 까지 탄화를 시켜 EDLC 슈퍼커패시터용 활물질로 적합한 탄소 물질을 제조하였다. 탄화 온도에 따른 담뱃잎 기반의 탄소 물질의 성분비와 전기전도성 관련 특성을 확인한 결과, $850^{\circ}C$ 에서 탄화를 진행한 CTL-850 물질이 6.1의 C/O ratio와 1.36의 I_D/I_G

ratio를 나타내어 가장 우수한 탄소 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다. 또한, 추가적인 전기화학적 성능의 부여를 위해 저온중합을 통해 폴리피롤 물질을 CTL-850위에 코팅하여 CTL-850/PPy 물질을 제조하였으며, SEM 형상 분석과 EDS 성분비 확인 결과 질소가 검출되어 폴리피롤 물질이 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

전기화학적 분석을 위해 제조한 CTL-800/850/900을 활물질로 한 전극을 제작하였고, 3전극 셀 구성(1M Na₂SO₄ 전해액)을 통해 CTL-850 물질이 -1.0-0.0V 전위창에서 가장 높은 비정전용량(100.2F g⁻¹@1 A g⁻¹)을 가지고 있음을 확인하였다. 폴리피롤을 추가적으로 도입한 CTL-850/PPy 전극은 0.0-1.0V 전위창에서 CTL-850 물질 대비 상승한 비정전용량(155.3F g⁻¹@1 A g⁻¹)을 나타내었고, 이는 폴리피롤의 산화 및 환원 반응을 통해 일반 탄소 대비 전하를 충방전 하는 효율이 증가하였기 때문이다. 실제적인 슈퍼커패시터 소자의 성능을 확인하기 위해, CTL-850과 CTL-850/PPy 물질을 음극 및 양극으로 한 비대칭형 2전극 슈퍼커패시터 소자(CTL-850//CTL-850/PPy)를 제작하였다. 비대칭형 슈퍼커패시터 소자는 CTL-850과 CTL-850/PPy 전극의 구동전압 범위가 더해져 2.0V의 구동전압 범위를 확보할 수 있었으며, 우수한 비정전용량(31.1F g⁻¹@1 A g⁻¹)을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 비대칭형 슈퍼커패시 소자의 실제 구동전압을 확인하기 위해 Red LED(1.8V)를 충전 후 연결하자, LED가 점등되었으며 2.0V에 가까운 실제 구동전압 범위가 확인되었다. 또한, 싸이클 수명 시험 결과 비대칭형 슈퍼커패시터 소자는 5,000회의 충방전(정전류 1 A g⁻¹)을 반복한 후에도 92.6%의 초기 용량을 유지함을 확인하였다.

본 연구를 통하여, 꺀련형 담배의 담뱃잎 바이오매스 폐기물을 효과적인 방법으로 슈퍼커패시터용 활물질로 제조할 수 있었으며 우수한 전기화학적 성능을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구 결과를 통해 친환경성을 확보하며 폐기물을 재활용할 수 있는 미래세대에 부합한 바이오매스 재활용 소재의 제조 및 응용에 대한 방안을 제시하였다.

사 사

본 과제(결과물)는 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력 기반 지역혁신 사업의 결과입니다.(과제번호: 2021RIS-004)

References

1. Qu, S., Wan, J., Dai, C., Jin, T. and Ma, F., "Promising as high-performance supercapacitor electrode materials porous carbons derived from biological lotus leaf", *Journal of Alloys and Compounds*, 751, pp. 107~116. (2018).
2. Cherubini, F., Peters, G. P., Berntsen, T., Stromman, A. H. and Hertwich, E., "CO₂ emissions from biomass combustion for bioenergy: Atmospheric decay and contribution to global warming", *GCB Bioenergy*, 3(5), pp. 413~426. (2011).
3. Stöcker, M., "Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials", *Angewandte Chemie*, 47(48), pp. 9200~9211. (2008).
4. Novotny, T. E. and Slaughter, E., "Tobacco Product Waste: An Environmental Approach to Reduce Tobacco Consumption", *Current Environmental Health Reports*, 1(3), pp. 208~216. (2014).
5. Mumba, P. P. and Phiri, R., "Environmental Impact Assessment of Tobacco Waste Disposal", *International Journal of Environmental Research*, 2(3), pp. 225~230. (2008).
6. Lee, M., Kim, G.-P., Song, H. D., Park, S. and Yi, J., "Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode", *Nanotechnology*, 25(34), p. 345601. (2014).
7. Gu, J., Abrams, L. C., Broniatowski, D. A. and Evans, W. D., "An Investigation of Influential Users in the Promotion and Marketing of Heated Tobacco Products on Instagram: A Social Network Analysis", *International Journal of Environmental Research and Public Health*,

- 19(3), p. 1686. (2022).
8. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K.-H., Yang, J., Kumar, S., Mehmood, A. and Kwon, E. E., "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, 52, pp. 441~473. (2018).
 9. Ahmad, R., Khan, U. A., Iqbal, N. and Noor, T., "Zeolitic imidazolate framework (ZIF)-derived porous carbon materials for supercapacitors: An overview", *Royal Society of Chemistry*, 10(71), pp. 43733~43750. (2020).
 10. Du, C., Yeh, J. and Pan, N., "High power density supercapacitors using locally aligned carbon nanotube electrodes", *Nanotechnology*, 16(4), pp. 350~353. (2005).
 11. Liu, C., Yu, Z., Neff, D., Zhamu, A. and Jang, B. Z., "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density", *Nano Letters*, 10(12), pp. 4863~4868. (2010).
 12. Frackowiak, E., "Carbon materials for supercapacitor application", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(15), pp. 1774~1785. (2007).
 13. Zhang, L. L. and Zhao, X. S., "Carbon-based materials as supercapacitor electrodes", *Chemical Society Reviews*, 38(9), pp. 2520~2531. (2009).
 14. Ji, H., Zhao, X., Qiao, Z., Jung, J., Zhu, Y., Lu, Y., Zhang, L. L., MacDonald, A. H. and Ruoff, R. S., "Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors", *Nature Communications*, 5(1), p. 3317. (2014).
 15. Augustyn, V., Simon, P. and Dunn, B., "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage", *Energy & Environmental Science*, 7(5), pp. 1597~1614. (2014).
 16. Wu, S. and Zhu, Y., "Highly densified carbon electrode materials towards practical supercapacitor devices", *Science China Materials*, 60(1), pp. 25~38 (2017).
 17. Thirumal, V., Yuvakkumar, R., Ravi, G., Dineshkumar, G., Ganesan, M., Alotaibi, S. H. and Velauthapillai, D., "Characterization of activated biomass carbon from tea leaf for supercapacitor applications", *Chemosphere*, 291(21), p. 132931. (2022).
 18. Yun, Y. S., Park, M. H., Hong, S. J., Lee, M. E., Park, Y. W. and Jin, H.-J., "Hierarchically Porous Carbon Nanosheets from Waste Coffee Grounds for Supercapacitors", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(6), pp. 3684~3690. (2015).
 19. Woo, G. J. and Kim, Y.-M., "Effect of Torrefaction on the Catalytic Pyrolysis of Miscanthus over HZSM-5 and HY", *Journal of Korea Society of Waste Management*, 37(8), pp. 542~548. (2020).
 20. Park, D. K., Kim, D., Gu, J.-H. and Lee, S.-F., "Torrefaction Characteristics of Waste Biomass Derived from Livestock Manure", *Journal of Korea Society of Waste Management*, 37(5), pp. 366~373. (2020).
 21. Xu, J., Wang, D., Yuan, Y., Wei, W., Duan, L., Wang, L., Bao, H. and Xu, W., "Polypyrrole/reduced graphene oxide coated fabric electrodes for supercapacitor application", *Organic Electronics*, 24, pp. 153~159. (2015).
 22. Kim, S. Y., Hong, J. and Palmore, G. T., "Polypyrrole decorated cellulose for energy storage applications", *Synthetic Metals*, 162(15-16), pp. 1478~1481. (2012).
 23. Peng, Z., Wang, C., Zhang, Z. and Zhong, W., "Synthesis and Enhancement of Electroactive Biomass/Polypyrrole Hydrogels for High Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors", *Advanced Materials Interfaces*, 6(23), p. 1901393. (2019).
 24. Jeon, J.-W., Zhang, L., Lutkenhaus, J. L., Laskar, D. D., Lemmon, J. P., Choi, D., Nandasiri, M. I., Hashmi, A., Xu, J., Motkuri, R. K., Fernandez, C. A., Liu, J., Tucker, M. P., McGrail, P. B., Yang, B. and Nune, S. K., "Controlling Porosity in Lignin-Derived Nanoporous Carbon for Supercapacitor Applications", *ChemSusChem*, 8(3), pp. 428~432. (2015).
 25. An, H. J., Kim, N. R., Song, M. Y., Yun, Y. S. and Jin, H.-J., "Fallen-leaf-derived microporous pyropolymers for supercapacitors", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, pp. 223~228. (2017).
 26. Chew, S. Y., Feng, C., Ng, S. H., Wang, J., Guo, Z. and Liu, H., "Low-Temperature Synthesis of Polypyrrole-

- Coated LiV_3O_8 Composite with Enhanced Electrochemical Properties”, *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7), pp. A633~A637. (2007).
27. Choi, M., Lim, B. and Jang, J., “Synthesis of Meso-structured Conducting Polymer-Carbon Nanocomposites and Their Electrochemical Performance”, *Macromolecular Research*, 16(3), pp. 200~203. (2008).
 28. Majumdar, S., Sen, P. and Ray, R., “Graphene oxide induced high dielectricity in CS/PMMA solid polymer electrolytes and the enhanced specific capacitance with Ag decorated MnCoFeO_4 nanoparticles anchored graphene sheets in hybrid solid-state supercapacitors”, *Materials Research Bulletin*, 151, p. 111814. (2022).
 29. Xiong, Q., He, H. and Zhang, M., “Design of Flexible Films Based on Kinked Carbon Nanofibers for High Rate and Stable Potassium-Ion Storage”, *Nano-Micro Letters*, 14(1), p. 47. (2022).
 30. Gangoli, V. S., Barnett, C. J., McGettrick, J. D., White, A. O. and Baron, A. R., “Increased Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Fibers by Thermal and Voltage Annealing”, *Journal of Carbon Research*, 8(1), p. 1. (2021).
 31. Zhao, F., Ling, L., Liu, L., Zafar, A. and Ni, Z., “The dispersion of graphene in conductive epoxy composites investigated by Raman spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(3), pp. 432~436. (2017).
 32. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S., “Effects of microwave irradiation on the basic properties of woodceramics made from carbonized tobacco stems impregnated with phenolic resin”, *Industrial Crops and Products*, 28(2), pp. 143~154. (2008).
 33. Wang, C., Zhan, Y., Wu, L., Li, Y. and Liu, J., “High-voltage and high-rate symmetric supercapacitor based on MnO_2 -polypyrrole hybrid nanofilm”, *Nanotechnology*, 25(30), p. 305401. (2014).
 34. Zhang, D., Tan, C., Zhang, W., Pan, W., Wang, Q. and Li, L., “Expanded Graphite-Based Materials for Supercapacitors: A Review”, *Molecules*, 27(3), p. 716. (2022).
 35. Zhu, Y., Zong, Q., Zhang, Q., Yang, H., Du, W., Wang, Q., Zhan, J. and Wang, H., “Ultra-long lifespan asymmetrical hybrid supercapacitor device based on hierarchical $\text{NiCoP}@C@LDHs$ electrode”, *Electrochimica Acta*, 334(8), p. 135589. (2020).
 36. Yan, J., Fan, Z., Sun, W., Ning, G., Wei, T., Zhang, Q., Zhang, R., Zhi, L. and Wei, F., “Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Graphene}$ and Porous Graphene Electrodes with High Energy Density”, *Advanced Functional Materials*, 22(12), pp. 2632~2641. (2012).
 37. Khomenko, V., Raymundo-pinero, E. and Béguin, F., “Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium”, *Journal of Power Sources*, 153(1), pp. 183~190. (2006).