

고분자 용해 반응을 이용한 전기 이중층 커패시터용 다공성 활성화탄 제조

성기욱¹ · 신동요² · 안효진^{1,2†}

¹서울과학기술대학교 신소재공학과

²서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Fabrication of Activated Porous Carbon Using Polymer Decomposition for Electrical Double-Layer Capacitors

Ki-Wook Sung¹, Dong-Yo Shin² and Hyo-Jin Ahn^{1,2†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

²Program of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received September 12, 2019 : Revised July 31, 2019 : Accepted September 12, 2019)

Abstract Because of their excellent stability and highly specific surface area, carbon based materials have received attention as electrode materials of electrical double-layer capacitors(EDLCs). Biomass based carbon materials have been studied for electrode materials of EDLCs; these materials have low capacitance and high-rate performance. We fabricated tofu based porous activated carbon by polymer dissolution reaction and KOH activation. The activated porous carbon(APC-15), which has an optimum condition of 15 wt%, has a high specific surface area(1,296.1 m² g⁻¹), an increased average pore diameter(2,3194 nm), and a high mesopore distribution(32.4 %), as well as increased surface functional groups. In addition, APC has a high specific capacitance(195 F g⁻¹) at low current density of 0.1 A g⁻¹ and excellent specific capacitance(164 F g⁻¹) at high current density of 2.0 A g⁻¹. Due to the increased specific surface area, volume ratio of mesopores, and surface functional groups, the specific capacitance and high-rate performance increased. Consequently, the tofu based activated porous carbon can be proposed as an electrode material for high-performance EDLCs.

Key words electrical double layer capacitor, polymer dissolution, KOH activation, activated porous carbon.

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈 및 환경오염의 문제가 심각해지고 있으며, ‘4차 산업혁명’에 의해 인공지능(AI), 사물인터넷(IoT) 및 정보통신기술(ICT) 등이 발전함에 따라 그에 맞는 에너지 저장 소자에 관한 관심이 점점 높아지고 있다.^{1,2)} 다양한 에너지 저장 소자 중 전기화학 커패시터는 높은 출력밀도, 빠른 충전 속도, 긴 수명 및 낮은 작동 온도 등의 장점을 갖고 있는 에너지 저장 소자이며, 백업 시스템, 회생제동, 디지털 카메라 및 전기

자동차 등의 전력 공급원으로 다양한 분야에 사용되고 있다. 이러한 전기화학 커패시터는 에너지 저장 원리 및 작동 원리에 따라 전기 이중층 커패시터(electrical double layer capacitors), 의사 커패시터(pseudo capacitors) 및 하이브리드 커패시터(hybrid cpapcitors) 등으로 나뉜다. 이 중 전기 이중층 커패시터는 전극 표면에 이온들의 물리적인 흡착 및 탈착에 의해 에너지를 저장하는 소자이며, 높은 출력밀도, 빠른 충전 및 방전속도, 높은 사이클 안정성 및 수명 유지 특성 등의 장점을 갖고 있어 많은 관심을 받고 있다.³⁾ 또한 전기 이중층 커패시터는

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. of Sci. and Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전극, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있으며, 전극과 전해질의 계면사이에 전하가 축적되어 전기 이중층을 형성하고 에너지를 저장한다.⁴⁾ 전기 이중층 커패시터의 전극 소재로는 높은 비표면적 및 화학적 안정성을 갖는 탄소 기반의 소재가 주로 사용되며, 활성탄(activated carbon), 그래핀(graphene) 및 탄소나노튜브(carbon nanotube) 등에 관한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다.^{5,6)} 이 중 활성탄은 높은 비표면적, 전기전도도 및 화학적 안정성 등의 장점을 가지고 있으며, 주로 코크스, 피치, 석탄 및 바이오 소재 기반으로 제조된다.⁷⁾ 특히 바이오 소재(해초, 마, 나뭇잎, 효모, 곰팡이 및 두부 등) 기반의 활성탄은 피치 및 코크스 원자재보다 비교적 원자재 확보가 용이하고, 주로 매립되어 버려지는 바이오 소재를 자원화하여 환경오염 문제를 해결할 수 있다는 장점이 있어 다양한 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 예를 들어, Wang 등은 해초를 이용하여 2차원 구조의 탄소 소재를 만들었으며,⁹⁾ Sun 등은 효모를 이용하여 3차원 구조의 다공성의 활성탄을 제작하였으며,¹⁰⁾ Biswal 등은 죽은 나뭇잎을 이용하여 전도성의 활성탄을 제조하여 전기 이중층 커패시터에 적용하였다.¹¹⁾ 이러한 바이오 소재 중 두부와 같이 단백질로 구성된 바이오 소재는 탄소 원자를 기본 골격으로 질소를 포함한 곁사슬을 보유하고 있어 탄화 공정을 통해 질소 원자가 도핑된 고성능 탄소 소재 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.^{13,14)} 하지만 이러한 장점에도 불구하고, 아직까지 단백질계 바이오 소재를 기반으로 한 활성탄 제조 기술, 용량 향상 기술, 급속 충전 특성 개선 연구는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 단백질 기반 두부 활성탄 제조 기술을 개발하고, 이들의 용량 및 급속 충전 특성 개선을 위하여 친수성의 기공형성 고분자[Poly(vinylpyrrolidone), (C₆H₉NO)_n]를 이용하여 두부 활성탄의 비표면적, 중기공 비율, 표면 작용기 제어를 수행하였으며 그들의 전기화학적 특성을 규명하였다.

2. 실험방법

단백질 기반 다공성 활성탄은 PVP 용해, 수산화 칼륨 활성화법을 이용하여 제조하였다. 먼저 증류수에 polyvinylpyrrolidone(PVP, M_w = 130,000 g mol⁻¹, Aldrich)를 용해시킨 후 두부(pulmuone Co., Ltd)를 첨가하여 12시간 교반 및 초음파 처리를 하여 고르게 분산시킨 후 100 °C의 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 그 후 샘플을 400 °C에서 3시간동안 안정화 열처리한 후 수산화 칼륨(potassium hydroxide, KOH, Aldrich) 및 안정화 샘플을 4:1의 질량비로 혼합한 후 800 °C에서 2시간동안

고순도의 질소(99.999 %) 분위기에서 수산화 칼륨 활성화를 진행하였다. 그 다음, 잔류 수산화 칼륨을 제거하기 위해 염산(hydrochloric acid, HCl, Aldrich) 및 증류수로 세척을 진행한 후 80 °C의 건조기에서 12시간 동안 건조하여 단백질 기반 다공성 활성탄을 제조하였다. 또한 PVP의 첨가량에 따른 다공성 및 전기 이중층 커패시터 성능을 비교하기 위해 본 논문에서는 PVP를 5, 15 및 25 wt%로 조절한 단백질 기반 다공성 활성탄 제작하였고 이것을 각각 APC-5, APC-15 및 APC-25로 언급할 것이며, 비교를 위해 PVP를 첨가하지 않은 단백질 기반 활성탄(activated carbon)을 제작하였고, 이것을 AC로 언급하겠다.

샘플의 구조 및 형태분석은 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM, Hitachi S-4800) 및 투과전자현미경(transmission electron microscopy, MULTY/TEM; Tecnai G2, KBSI Gwangju Center)을 이용하여 분석하였으며, 그들의 표면 구조 및 다공성 구조를 분석은 질소 흡,탈착 등온선을 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller(BET)로 분석하였으며, 기공 크기 분포는 Barret-Joyner-Hallender(BJH) 및 Micropore(MP) plot으로 분석하였다. 또한 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Ring 2500)을 이용하여 결정구조를 분석하였으며, 표면의 화학결합상태는 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250)을 이용하여 분석하였다.

제조된 샘플의 전기화학 특성 평가는 2전극시스템으로 진행되었다. 먼저 전극 슬러리는 제조된 샘플을 활물질(70 wt%)로, Ketjen black(Mitsubishi Chemical, EC-600JD)을 도전성 탄소(10 wt%)로, polyvinylidene difluoride(PVDF, Aldrich, 20 wt%)를 바인더로 하였으며, N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Aldrich, 99.5 %)를 용매로 하여 제조되었다. 그 후 전극은 집전체인 Nickel foam(Mtikorea, surface density: 350 g m⁻², area: 0.3 m²)에 제조한 슬러리를 1 cm × 1 cm로 배치시킨 후 80 °C의 건조기에서 12시간 동안 건조하였다. 2전극 시스템의 전해질은 6 M 수산화 칼륨 용액으로 진행하였으며, 순환전류전압법(cyclic voltametry, CV)은 potentiostat/galvanostat(Autolab PGSTAT302N, FRA32M)을 이용하였다. Scan rate 및 전압 범위는 10 mV s⁻¹와 0.0-1.0 V로 진행하였다. 또한 정전류전압법(galvanostatic charging/discharging)은 배터리 사이클 시스템(Won-A tech., WMPG 3000)을 이용하여 0.0-1.0 V의 전압범위 내에서 0.2-2.0 A g⁻¹의 전류밀도로 충전 및 방전을 진행하였으며, 전극의 수명성능을 평가하기 위해 1 A g⁻¹의 전류밀도로 600회 충전 및 방전을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 단백질 기반 다공성 활성탄의 제조방법에 관한 모식도이며, 단백질 기반 활성탄은 안정화, 수산화 칼륨 혼합 및 활성화 과정을 거쳐 제조된다. 순수한 두부의 활성화[Fig. 1(a)]과정의 경우 400 °C에서 두부가 안정화할 때 수분이 제거되며, 수산화 칼륨과 혼합 시 수산화 칼륨이 안정화한 두부의 표면에만 배치되게 되고, 그로 인해 활성화 및 탄화 시에 두부의 표면에만 기공이 형성되게 된다. 반면에, PVP를 첨가한 두부의 활성화[Fig. 1(b)]과정의 경우, 친수성의 PVP가 증류수에 잘 용해되며, 순수한 두부에 잘 흡수되기 때문에 교반 및 초음파처리를 하여 PVP가 내부로 고르게 침투하게 된다.^{12,15)} 여기서 PVP는 산소를 포함한 고리형태의 단분자인 N-vinylpyrrolidone(C₆H₉NO)의 중합체로, 친수성이며 녹는점이 150 °C이므로 두부에 적합한 기공 형성 고분자이다.^{16,17)} PVP가 침투해 있는 두부를 400 °C에서 안정화 시 PVP가 용해되면서 제거되어 1차로 기공이 생기며 주위의 탄소와 강한 상호작용을 하여 산소를 포함한 작용기를 형성하게 된다.¹⁶⁾ 그 후 수산화 칼륨과 혼합 시 PVP에 의해 생성된 기공으로 수산화 칼륨이 두부 표면 뿐만 아니라 내부에도 고르게 분포되어 활성화 단계에서 PVP에 의해 형성된 기공의 크기를 증가시키고 두부 내부에 추가적인 기공을 형성시켜 높은 비표면적을 갖는 활성탄이 합성된다.

모든 샘플의 표면 기공을 분석하기 위해 전계방사형 주사전자현미경을 진행하였고, Fig. 2는 각각 저 배율[Fig. 2(a)-(d)] 및 고 배율[Fig. 2(e)-(h)]의 AC, APC-5, APC-15 및 APC-25의 전계방사형 주사전자현미경 이미지를 나

타낸다. 저 배율의 주사전자현미경에서 볼 수 있듯이 AC [Fig. 2(a)]의 표면 기공 크기는 0.2-0.7 μm, APC-5[Fig. 2(b)]는 0.2-0.9 μm 및 APC-15[Fig. 2(c)]는 0.3-1.4 μm의 범위를 갖는다. 주사전자현미경 분석 결과 PVP의 첨가에 따라 표면 기공의 크기가 증가함을 알 수 있는데, 이것은 안정화 단계에서 두부 내부의 PVP가 용해되어 외부로 배출되며 표면에도 기공이 생겨 수산화 칼륨의 배치가 용이해졌기 때문에 표면 기공의 크기도 증가한 것이다. 또한 APC-25[Fig. 2(d)]의 경우 표면 기공이 거의 보이지 않고 입자의 크기가 작은 것을 알 수 있는데, 이것은 PVP가 과량 첨가되어 안정화시 용해되어 기공을 형성하고, 수산화 칼륨과 혼합시 안정화 두부 내부에 과량의 수산화 칼륨이 배치되고 이로 인해 탄화 및 활성화 단계시 과도하게 활성화가 일어나 구조가 무너졌기 때문이다.¹³⁾ 이로 인해 APC-15의 PVP첨가량인 15 wt%가 최적화된 첨가량을 알 수 있다. 또한 고 배율의 주사전자 현미경에서 볼 수 있듯이 AC[Fig. 2(e)]에서는 두부 표면에 얇은 깊이의 기공을 갖지만, PVP가 첨가된 APC-5[Fig. 2(f)] 및 APC-15[Fig. 2(g)]의 기공이 깊어지는 것을 알 수 있는데, 이것은 PVP의 첨가에 따라 수산화 칼륨이 두부 내부로 침투할 수 있게 되어 더 깊은 기공을 만들고, 이로 인해 높은 비표면적을 갖게 됨을 알 수 있다. 또한 넓은 비표면적으로 인해 전기 이중층 형성이 용이해져 전기 이중층 커패시터의 정전용량이 증가할 것이다.¹⁵⁾

PVP 첨가량이 최적화된 APC-15의 나노 구조 및 형태를 분석하기 위해 투과전자현미경 분석을 진행하였고, Fig. 3은 각각 APC-15의 저배율[Fig. 3(a)] 및 고배율[Fig. 3(b)] 투과전자현미경 이미지를 나타낸다. 투과전

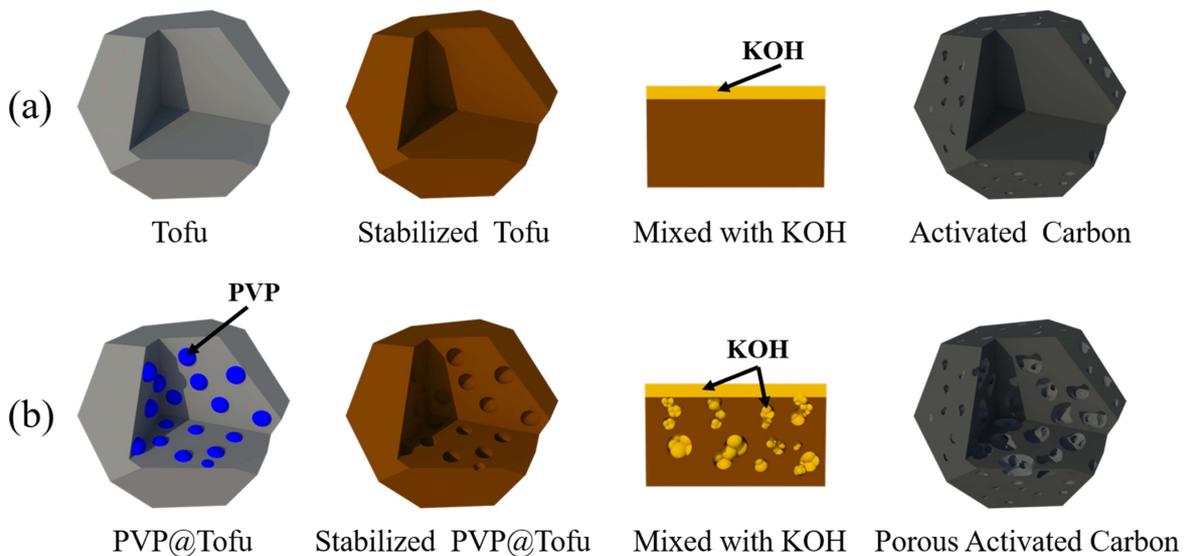


Fig. 1 Schematic illustration of process order for fabrication of (a) Activated Carbon, and (b) Porous Activated Carbon.

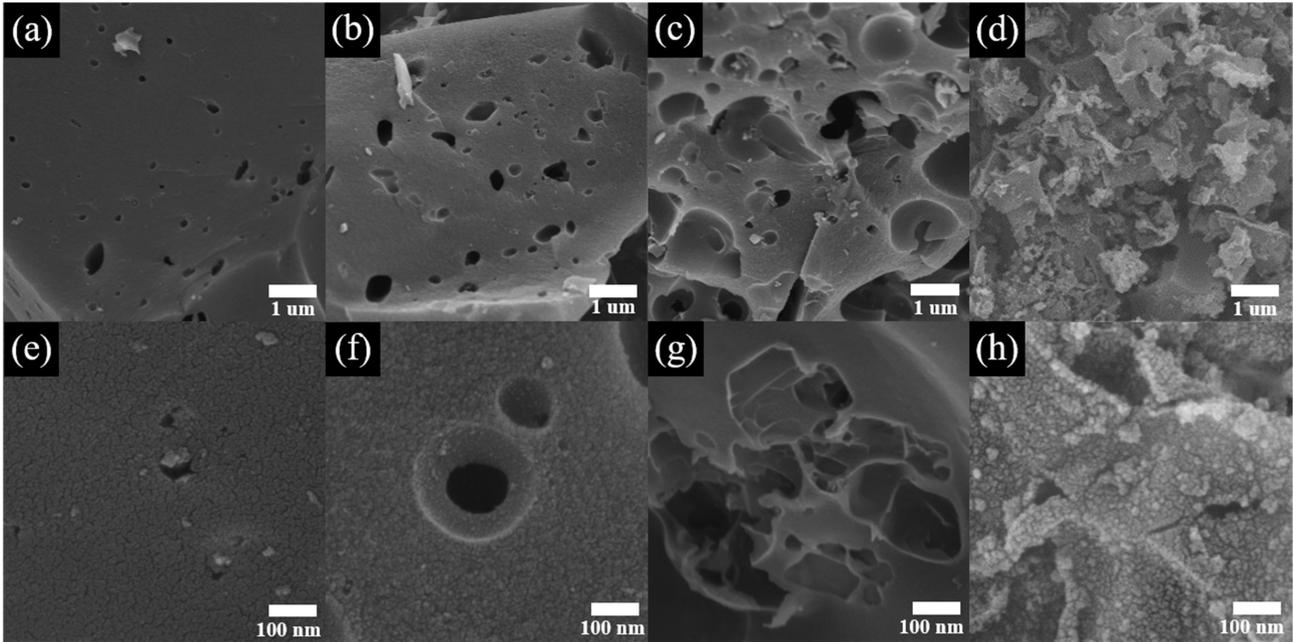


Fig. 2 (a-d) Low-resolution and (e-h) high-resolution FESEM images of AC, APC-5, APC-15, and APC-25.

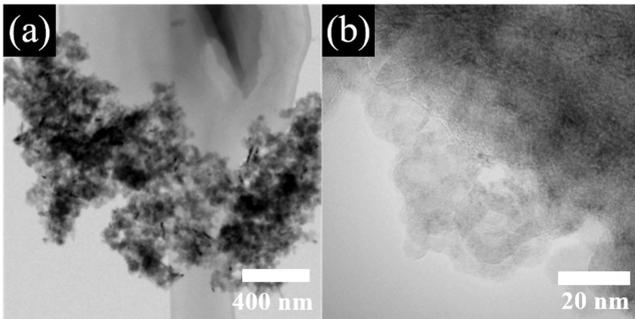


Fig. 3 (a) Low-resolution, (b) medium-resolution, (c) high-resolution TEM images of APC-15.

자현미경 분석 결과 APC-15는 내부까지 기공이 고르게 생성된 것을 알 수 있다. 즉 PVP의 첨가시 두부의 내부에도 기공이 증가하며, 이러한 높은 비표면적의 구조로 인해 전기 이중층 커패시터의 정전용량이 증가할 것이다.

제조한 샘플들의 기공 구조 및 다공성 구조를 분석하기 위해 질소 흡착 및 탈착 등온선을 이용하여 BET, MP 및 BJH 분석을 수행하였다. Fig. 4(a)는 각각 AC 및 APC-15의 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다. 국제 순수 응용 화학 연합에 의해 기공의 크기는 미세기공(micro-pore, <2 nm) 및 중기공(meso-pore, 2-50 nm)로 분리할 수 있다. AC의 등온선은 I 유형의 특징을 보이므로 미세기공(<2 nm)이 존재함을 알 수 있다. 그러므로 미세기공은 수산화 칼륨 활성화 반응인 탄소와 수산

화 칼륨의 열분해 과정 중에 생긴 것임을 알 수 있으며, 활성화 중 미세기공 형성 과정은 다음의 식으로 표현될 수 있다[식 (1)].¹³⁾



반면에 APC-15의 등온선은 I 유형 및 IV 유형이 혼합된 특징을 보이며, 이것은 높은 압력($P/P_0 > 0.4$)에서 중기공(2-50 nm)이 존재함을 나타낸다.¹³⁾ 또한 Fig. 4(b)는 AC 및 APC-15의 2 nm 이하의 크기를 갖는 미세기공들의 크기 분포인 MP plot을 나타낸다. AC의 경우 0.7 nm 크기의 기공이 가장 높은 분포를 나타냈으며, APC-15의 경우 0.9 nm 크기의 기공이 가장 높은 분포를 나타냈다. 즉 APC-15의 경우 PVP 첨가로 인해 미세기공의 크기가 증가한 것을 알 수 있다. Fig. 4(c)는 AC 및 APC-15의 20 nm 이하의 크기를 갖는 중기공들의 크기 분포인 BJH plot이며, APC-15의 경우 AC에 비해 중기공의 부피가 증가함을 알 수 있다. 또한 비표면적, 총기공 부피, 평균 기공의 크기 및 기공 크기 분포의 자세한 정보는 Table 1에 나타났다. APC-15의 중기공 비율(32.4%) 및 총 기공 부피($0.7191 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)은 AC의 중기공 비율(21.1%) 및 총 기공 부피($0.4402 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)에 비해 각각 1.54 및 1.63배 높다. 이를 통해 PVP첨가되면 안정화 단계에서 용해되어 1차 미세기공을 만들며, 수산화 칼륨과 혼합 시 수산화 칼륨이 1차 기공에 침투하여 고르게 배치되고, 이로 인해 활성화 및 탄화 단계에

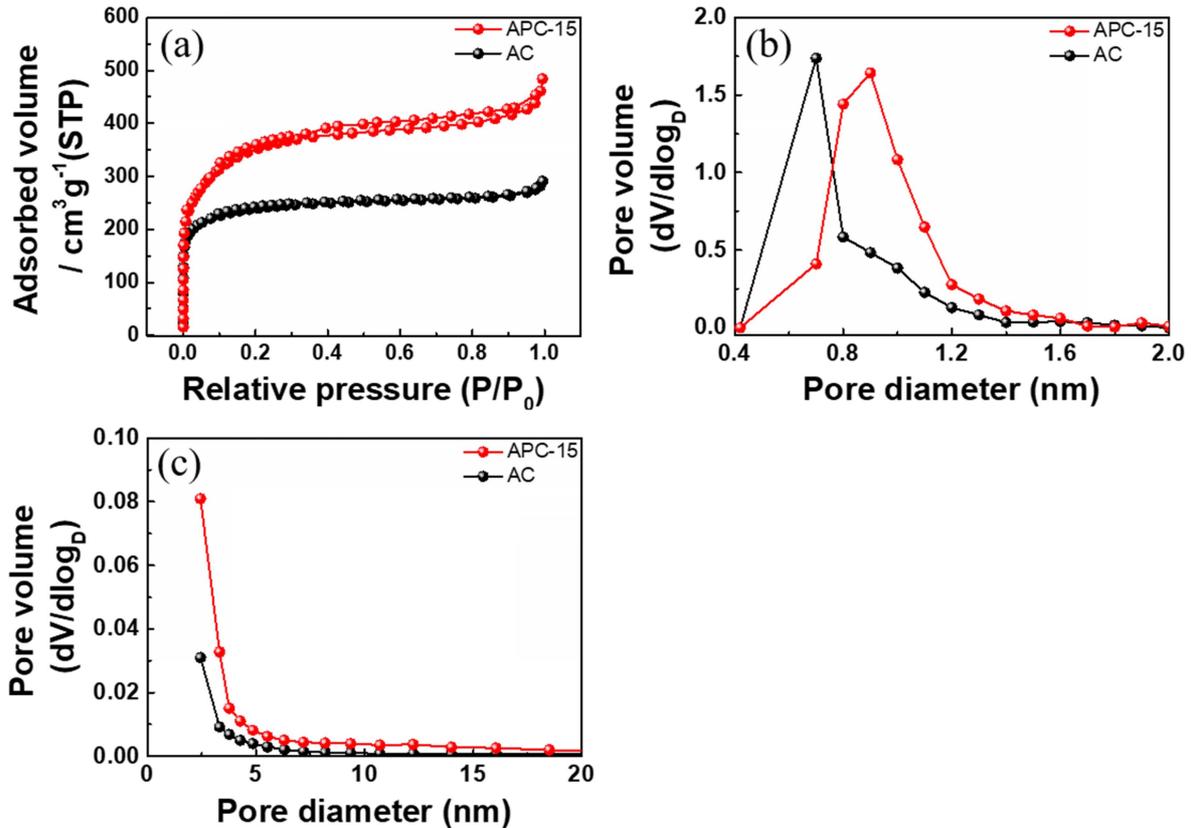


Fig. 4 (a) BET data, (b) MP plot and (c) BJH plot of AC, and APC-15.

Table 1. List of the specific surface area, pore volume, average pore diameter, and pore volume fraction of the Activated Carbon, and APC-15.

Samples	S _{BET} [m ² g ⁻¹]	Total pore volume (p/p ₀ =0.990) [cm ³ g ⁻¹]	Average pore diameter [nm]	Pore size distribution	
				V _{micro} (%)	V _{meso} (%)
AC	885.57	0.4402	1.9885	78.9	21.1
APC-15	1296.1	0.7191	2.3194	67.6	32.4

서 평균 기공의 크기 및 총 기공 크기를 증가시킬 수 있다. 이러한 중기공이 포함된 다공성 구조는 이온의 이동 거리를 줄이기 때문에 급속 충전 및 방전 성능을 향상시킬 것이다.¹⁴⁾

Fig. 5(a)는 AC, APC-5, APC-15 및 APC-25의 결정 구조 분석을 위한 X선 회절분석 결과를 나타낸다. 모든 샘플들은 약 25°에서 흑연의 (002)면의 회절 피크가 나타나며, 이것은 PVP의 용해과정은 탄소의 결정구조를 변화시키지 않음을 의미한다.¹⁵⁾ 또한 PVP 첨가에 따른 샘플 표면의 화학적 결합 상태를 규명하기 위해 AC 및 APC-15의 X선 광전자 회절 분석을 진행하였으며, AC 및 APC-15의 X선 광전자 주사법 분석결과와 모든 피크들은 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정한 후 Fig. 5b 및 Fig. 5c에 나타냈다. 두 샘플의 C 1s 경우 284.5 eV의 C-C결합, 285.8 eV의 C-O결합, 287.4 eV의 C=O

결합 및 288.9eV의 O-C=O 결합의 피크가 관찰되었다. C-O 결합 및 C=O결합 피크는 하이드록실기(-OH)에 상응하며, O-C=O 결합 피크는 카르복실기(-COOH)에 상응한다.¹⁷⁾ APC-15의 산소를 포함한 작용기의 비율(43%)은 AC의 산소를 포함한 작용기의 비율(40%)에 비해 증가되었고, 이것은 교반 및 초음파 처리를 통해 두부 안에 위치한 PVP가 안정화시 용해하며 분해되고, 이때 두부의 탄소 원자와 PVP의 산소 원자가 강한 상호작용을 하여 생긴 것임을 알 수 있다.¹⁸⁾ 표면의 산소 작용기는 전해질의 젖음성을 개선시켜 전해질의 침투성을 향상시키고, 사이클 안정성을 증가시킬 수 있다.^{17,19)}

전기화학적 특성을 분석하기 위해서 순환 전류 전압법을 진행하였으며, potentiostat/galvanostat을 이용하여 0.0-1.0 V의 전압범위 내에서 10 mV s⁻¹의 scan rate으로 6 M 농도의 수산화 칼륨 전해질에서 수행하여 Fig.

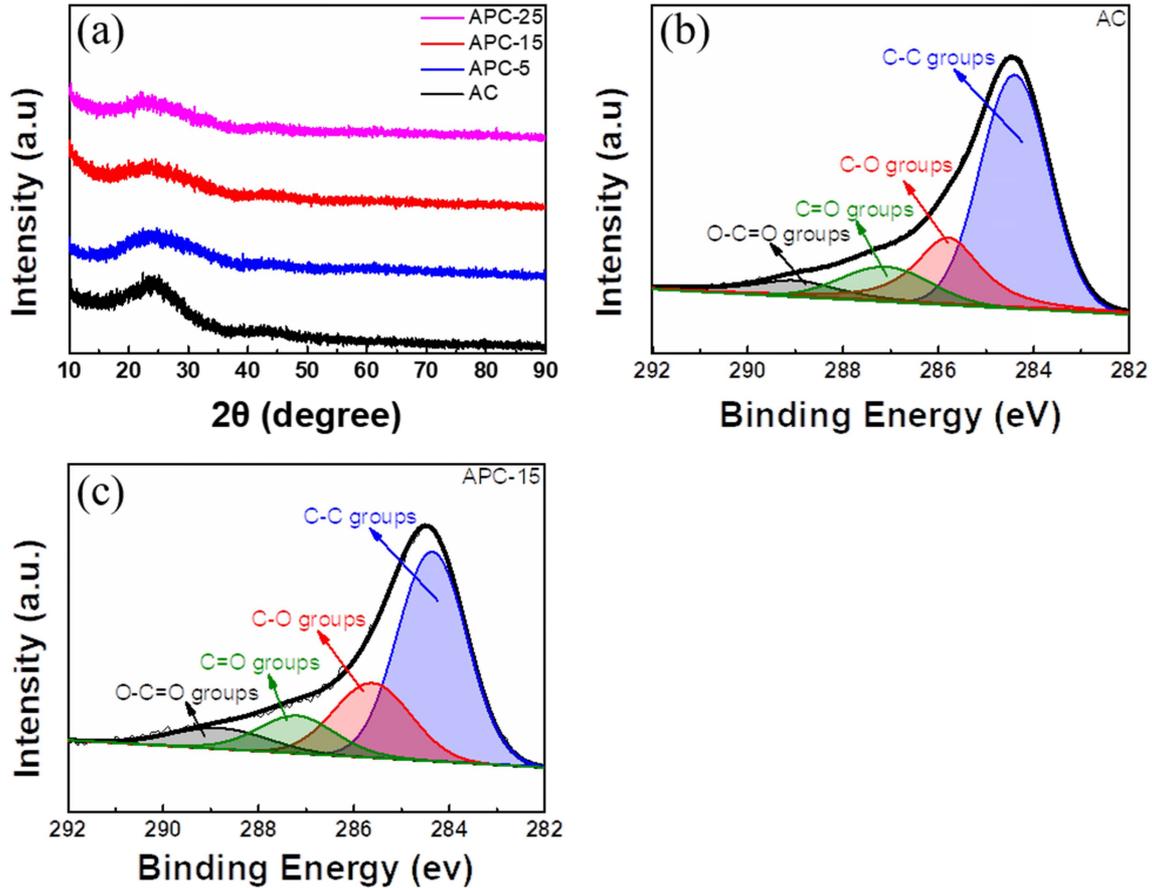


Fig. 5 (a) XRD data of samples, (b) XPS data of AC, and APC-15.

5(a)에 나타냈다. 모든 전극의 그래프는 직사각형과 비슷한 모양을 띄고 있으며, 이것은 전극 표면에 전기 이중층이 존재함을 의미한다.¹⁸⁾ 또한 APC-15의 미세기공을 포함하고 있는 다공성 구조의 비표면적이 가장 넓기 때문에 APC-15의 그래프의 면적이 가장 넓은 것을 알 수 있다. 또한 제조된 샘플들의 급속 충전 및 방전 성능을 분석하기 위해 0.2-2.0 A g⁻¹의 전류밀도 범위에서 충전 및 방전을 진행하였고, 정전용량은 다음의 식을 따라 계산하여 Fig. 6(b)에 나타냈다[식 (2)]:^{15,19)}

$$C_{sp} = \frac{4I}{m dV dt^{-1}} \quad (2)$$

여기에서 I (A), m (g), dV 및 dt (s)는 각각 충전/방전 전류, 활물질의 총 질량, 방전 시 전압 강하 및 충전 시간을 의미한다. AC, APC-5, APC-15 및 APC-25 전극의 정전용량은 0.2 A g⁻¹에서 각각 142 F g⁻¹, 177 F g⁻¹, 195 F g⁻¹ 및 170 F g⁻¹을 갖는다. AC 전극은 가장 낮은 정전용량을 나타냈는데, 이것은 순수한 수산화칼륨 활성화시 샘플 내부는 활성화 반응의 진행이 어려워 기공이 형성되지 않아 비표면적이 낮기 때문이다. 반

면 PVP를 첨가한 샘플들은 PVP 첨가로 인해 수산화칼륨 활성화가 샘플의 내부에서도 원활히 이루어져 기공이 형성되고 비표면적이 증가하기 때문에 향상된 정전용량을 나타내었다. 또한 2.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에서 충전 및 방전을 진행하였고 이때 AC, APC-5, APC-15 및 APC-25는 각각 120 F g⁻¹, 152 F g⁻¹, 164 F g⁻¹ 및 140 F g⁻¹의 정전용량을 갖는다. 일반적으로, 높은 전류밀도에서 충전 및 방전 진행 시 전극 및 전해질 사이의 이온 확산 시간 부족으로 인해 정전 용량은 감소하게 된다. 하지만 PVP의 용해반응시 탄소와 강한 상호작용으로 샘플 표면에 산소를 포함한 작용기가 형성되었고, 또한 수산화칼륨 활성화시 내부 기공의 크기를 증가시켜 중기공이 증가하게 되어 이온의 확산경로가 짧아지고 경로의 저항이 줄어들기 때문에 APC-5, APC-15 및 APC-25가 AC에 비해 높은 전류밀도에서도 정전용량이 높음을 알 수 있다.¹⁴⁾ 또한 APC-25가 PVP의 양이 증가함에도 불구하고 다른 샘플들에 비해 낮은 정전용량을 나타내는 이유는 주사전자 현미경에서 확인했듯이 과량의 PVP 첨가로 인해 수산화칼륨 활성화가 과도하게 일어나 구조가 붕괴하여 기공 증가 효과가 크게

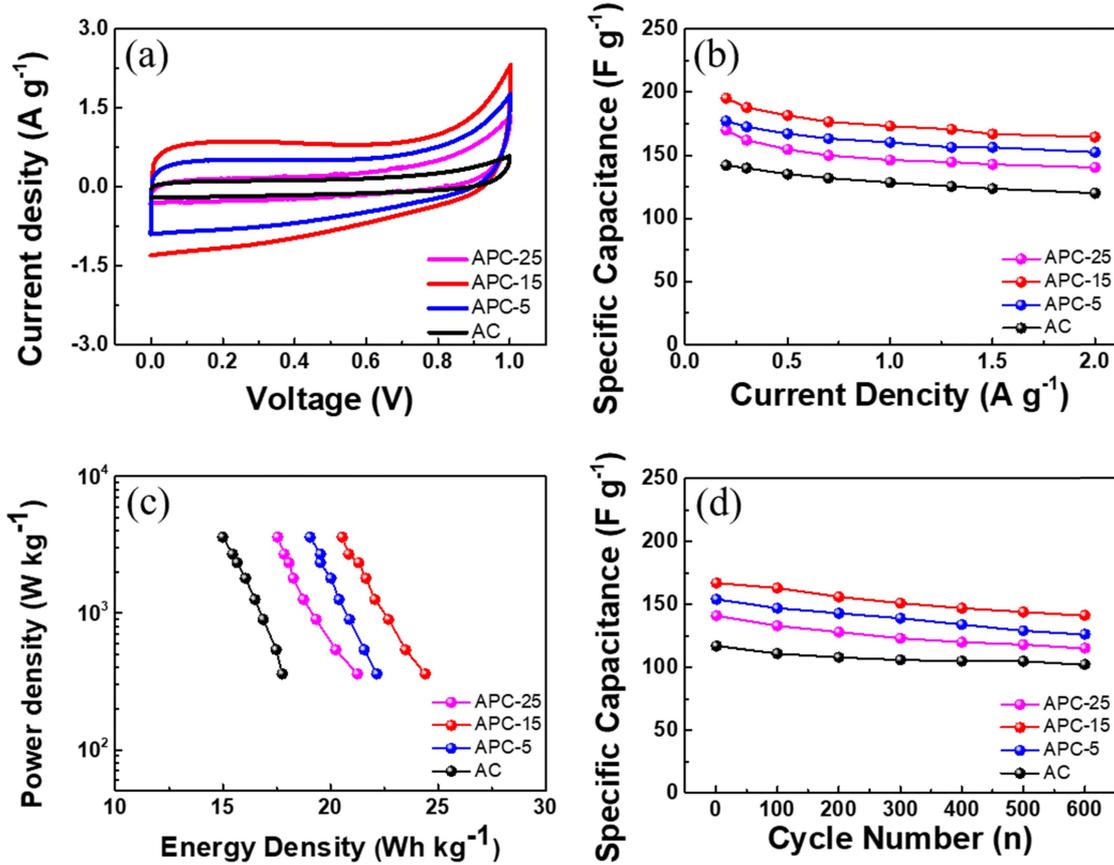


Fig. 6 (a) Cyclic voltammetry (CV), (b) specific capacitance at a current density, (c) ragone plot, and (d) cycling durability measurement of AC, APC-5, APC-15, and APC-25.

나타나지 않기 때문이다. 또한 Fig. 6(c)는 정전용량을 이용하여 에너지밀도 및 출력밀도를 계산한 그래프이며 에너지밀도 및 출력밀도는 다음의 식을 따라 계산하였다 [식 (3, 4)]:^{15,19)}

$$E = \frac{C_{sp} V^2}{8} \quad (3)$$

$$P = \frac{E}{dt} \quad (4)$$

여기에서 C, V 및 dt는 각각 정전용량, 방전 전압 및 총 방전 시간을 의미한다. 모든 샘플은 에너지밀도가 감소함에 따라 출력밀도가 증가하는 경향을 보이며, AC, APC-5, APC-15 및 APC-25는 360 W kg⁻¹의 에너지밀도에서 각각 17.8 Wh kg⁻¹, 22.2 Wh kg⁻¹, 24.4 Wh kg⁻¹ 및 21.3 Wh kg⁻¹의 출력밀도를 가지며, 3,600 W kg⁻¹의 에너지밀도에서 각각 15 Wh kg⁻¹, 19.1 Wh kg⁻¹, 20.1 Wh kg⁻¹ 및 17.6 Wh kg⁻¹의 출력밀도를 갖는다. Fig. 6(d)는 각각 AC, APC-5, APC-15 및 APC-25를 1.0 A g⁻¹의 전류 밀도에서 각각 600회 충전 및 방전을 진행한 후 정전용량을 나타낸 그래프이다. 각각의 샘플들은 초

기에 각각 117 F g⁻¹, 154 F g⁻¹, 167 F g⁻¹ 및 141 F g⁻¹의 정전용량을 나타내며, 600회 충전 및 방전 진행 후 각각 102 F g⁻¹, 126 F g⁻¹, 141 F g⁻¹ 및 115 F g⁻¹의 정전용량을 나타냈다. 즉 APC-15의 경우 600회 충전 및 방전 진행 후에도 가장 우수한 정전용량을 나타냈으며, 특히, 600회 충전 및 방전 이후에도 AC, APC-5 및 APC-25에 비해 각각 12%, 22% 및 38% 높은 정전용량을 나타냈다. 결과적으로, PVP가 첨가된 다공성 활성탄은 다음의 세가지 원인에 의해 향상된 전기화학 특성을 나타냈다. 첫째로, 향상된 정전 용량은 전하가 저장될 수 있는 비표면적의 증가에 기인하고, 둘째로 향상된 급속 충전 및 방전 성능은 PVP 첨가에 따른 중기공 비율의 증가로 이온확산거리가 감소되었기 때문이며, 셋째로 향상된 사이클 특성은 산소를 포함한 표면 작용기의 증가에 의해 젖음성 및 이온의 침투성이 증가하였기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기 이중층 커패시터의 성능 향상을 위해 두부를 활용하여 고분자(PVP) 용해 및 수산화 칼륨

(KOH) 활성화를 이용한 단백질 기반 다공성 활성탄을 성공적으로 제조하였다. 특히 다공성 활성탄의 제조 과정 중 수용성인 PVP를 초음파 처리하여 두부 내부로 고르게 침입시켰고, 안정화 열처리시 PVP와 탄소의 강한 상호작용으로 인해 샘플에 탄소를 포함한 작용기가 생기며 1차 기공이 형성되며, 수산화 칼륨 활성화가 내부에서도 고르게 일어나 비표면적 상승 및 중기공의 비율이 증가하게 되었고, 이러한 샘플들의 구조적 및 화학적 특징을 규명하였다. 단백질 기반 다공성 활성탄 샘플들 중 PVP를 15 wt% 첨가한 APC-15의 경우 $1,296.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 비표면적 및 32.4 %의 높은 중기공 비율을 갖는다. 이 샘플을 전기 이중층 커패시터 전극으로 제작하여 평가한 결과, 0.1 A g^{-1} 의 전류밀도에서 195 F g^{-1} 의 정전 용량을 나타냈으며, 2.0 A g^{-1} 의 높은 전류밀도에서 급속 충전 및 방전을 진행했을 때도 164 F g^{-1} 의 우수한 전기화학 특성을 나타냈으며, 1.0 A g^{-1} 의 전류밀도로 600회 충전 및 방전을 진행한 후에도 126 F g^{-1} 의 높은 정전용량을 나타냄으로써 우수한 전기화학 특성을 확인하였다. 단백질 기반 다공성 활성탄의 성능이 향상된 이유는 높은 비표면적으로 인한 전기화학 반응 영역의 증가, 높은 중기공 비율로 인한 전극과 전해질 사이의 이온의 확산거리 감소, 활물질 표면에 산소를 포함한 작용기의 증가로 인한 이온의 확산속도 향상에 따라 전기화학 정전용량, 급속 충전 및 방전 성능이 향상된 것으로 판단된다. 따라서 제조된 단백질 기반 다공성 활성탄은 전기 이중층 커패시터의 고성능화를 위한 활물질로 제안할 수 있다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1 A2 C1005836).

References

1. X. Dong, L. Chen, X. Su, Y. Wang and Y. Xia, *Angew. Chem.*, **128**, 7600 (2016).
2. H. Yu, C. Zhu, K. Zhang, Y. Chen, C. Li, P. Gao, P. Yang and Q. Ouyang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4551 (2014).
3. H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald and R. S. Ruoff, *Nat. Commun.*, **5**, 3317 (2014).
4. H.-G. Jo, D.-Y. Shin and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **29**, 167 (2019).
5. L. Wei and G. Yushin, *Nano Energy*, **1**, 552 (2012).
6. H.-J. Ahn, J. I. Shon, Y.-S. Kim, H.-S. Shin, W. B. Kim and T.-Y. Seong, *Electrochem. Commun.*, **8**, 513 (2006).
7. D.-Y. Shin, K.-W. Sung and H.-J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.*, **478**, 499 (2019).
8. E. Raymundo-Piñero, F. Leroux and F. Béguin, *Adv. Mater.*, **18**, 1877 (2006).
9. H. Wang, Z. Xu, A. Kohandehghan, Z. Li, K. Cui, X. Tan, T.J. Stephenson, C.K. King'andu, C.M.B. Holt, B.C. Olsen, J.K. Tak, D. Harfield, A.O. Anyia and D. Mitlin, *ACS Nano*, **6**, 5131 (2013).
10. H. Sun, W. He, C. Zong and L. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **5**, 2261 (2013).
11. M. Biswal, A. Banerjee, M. Deo and S. Ogale, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1249 (2013).
12. C. Long, X. Chen, L. Jiang, L. Zhi and Z. Fana, *Nano Energy*, **12**, 141 (2015).
13. D.-Y. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Alloys Compd.*, **52**, 121 (2017).
14. G.-H. An, D.-Y. Lee and H.-J. Ahn, *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**, 423 (2018).
15. G.-H. An, B.-R. Koo and H.-J. Ahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 6587 (2016).
16. H. Fan, F. Ran, X. Zhang, H. Song, W. Jing, K. Shen, L. Kong and L. Kong, *J. Energy Chem.*, **23**, 684 (2014).
17. M. E. Achaby, Y. Essamlali, N. E. Miri, A. Snik, K. Abdelouahdi, A. Fihri, M. Zahouily and A. Solhy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41042 (2014).
18. D.-Y. Sin, I.-K. Park and H.-J. Ahn, *RSC Adv.*, **6**, 58823 (2016).
19. G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Electroanal. Chem.*, **744**, 32 (2015).