(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0155193
(43) 공개일자 2023년11월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/324 (2017.01) *B01J 19/08* (2015.01)
C01B 32/30 (2017.01) *C01B 32/366* (2017.01)
H01G 11/22 (2013.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/324 (2017.08)
B01J 19/088 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0054742
(22) 출원일자 2022년05월03일
심사청구일자 2022년05월03일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이영석
대전광역시 유성구 엑스포로 448(전민동, 엑스포아파트) 506동 901호
이란은
대전광역시 유성구 계룡로105번길 20(봉명동, 케이타운) 323호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

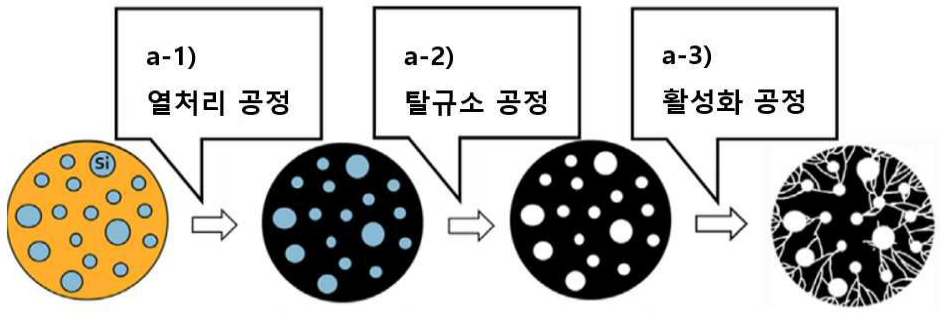
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **농업부산물 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 농업부산물 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 a) 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조하는 공정; 및 b) 상기 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정;을 포함하며, 상기 a) 공정은 a-1) 농업부산물 바이오매스를 비활성 분위기에서 열처리하는 공정; a-2) 상기 a-1) 공정의 산물을 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 공정; 및 a-3) 상기 a-2) 공정의 산물을 활성화제와 혼합한 다음, 비활성 분위기 하에서 열처리하는 공정;을 포함하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01B 32/30 (2021.01)
C01B 32/366 (2017.08)
H01G 11/22 (2023.08)
C01P 2002/85 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자
곽철환
대전광역시 유성구 대학로141번길 26 105호
이혜련
대전광역시 중구 평촌로 9(태평동, 새롬아파트) 103동 1304호
임채훈
대전광역시 유성구 노은동로 111(노은동, 열매마을 10단지아파트) 1007동 601호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20006777
과제번호	K_G012000677704
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	탄소산업기반조성-고부가가치인조흑연소재기술개발사업
연구과제명	바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물인조흑연 복합체 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)동양환경
연구기간	2019.07.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조하는 공정; 및

b) 상기 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정;을 포함하며,

상기 a) 공정은,

a-1) 농업부산물 바이오매스를 비활성 분위기에서 열처리하는 공정;

a-2) 상기 a-1) 공정의 산물을 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 공정; 및

a-3) 상기 a-2) 공정의 산물을 활성화제와 혼합한 다음, 비활성 분위기 하에서 열처리하는 공정;을 포함하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a-1) 공정은,

비활성 분위기 하에서 300 내지 700℃로 열처리하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 a-2) 공정은,

상기 a-1) 공정의 산물을 50 내지 120℃의 1 내지 8M 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 a-3) 공정의 활성화제는 수산화칼슘(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 암모니아수(NH_4OH) 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 중 적어도 하나를 포함하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 a-3) 공정에서

상기 a-2) 공정의 산물과 활성화제의 중량비는 1:1 내지 1:10인 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 a-3) 공정에서의 열처리 온도는 500 내지 1200℃인 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 b) 공정의 플라즈마 처리는,

질소 또는 산소 가스를 유입한 다음, 전력 100 내지 500W, 주파수 10 내지 100kHz 조건 하에서 플라즈마 처리하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 b) 공정의 플라즈마 처리는,

0분 초과 30분 이내로 수행하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된, 바이오매스 기반 활성탄소 재료.

청구항 10

Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 원소 분석 시 at%로, O: 5 내지 15%, N: 1 내지 3%, Si: 1.5% 이하, 나머지 C 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는, 바이오매스 기반 활성탄소 재료.

청구항 11

제10항에 있어서,

Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS C_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률값이 하기 C(1) 내지 C(4)를 만족하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료:

C(1) : C-C결합 면적률 50 내지 70%;

C(2) : C-O결합 및 C-N결합 면적률 15 내지 25%;

C(3) : C=O결합 및 C=N결합 면적률 5 내지 15%;

C(4) : O-C=O결합 면적률 0% 초과 10% 이하.

청구항 12

제10항에 있어서,

Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS N_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률 값이 하기 N(1) 내지 N(4)를 만족하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료:

N(1) : 피리디닉N 면적률 10 내지 25%;

N(2) : 피롤릭N 면적률 40 내지 65%;

N(3) : 쿼터널리N 면적률 20 내지 30%;

N(4) : 피리디닉 N^{+}-O^{-} 면적률 5 내지 15%.

청구항 13

제10항에 있어서,

비표면적이 2500m^2/g 이상인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 포함하는, 전극.

청구항 15

제14항에 따른 전극을 포함하는, 전기화학소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 농업부산물 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 사회적으로 친환경 기술에 대한 관심이 증대됨에 따라 전기자동차를 비롯하여 친환경 에너지 저장장치에 대한 수요가 급증하고 있다. 이에 따라 고용량/고효율의 에너지 저장장치가 필수적으로 요구되고 있는 실정이다. 이러한 에너지 저장장치 중 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에너지를 방출할 수 있어 전기자동차 같은 장치에 보조 전원으로 많이 응용되고 있다.

[0003] 상기 전기 이중층 커패시터의 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. 이러한 기준으로 볼 때, 탄소재료는 가장 적합한 재료이고, 따라서 다공성 탄소의 물성이 전기 이중층 커패시터에 적합하도록 제조되는 것이 매우 중요하다.

[0004] 일반적으로, 활성탄소는 화석 연료에서 제조되며, 이는 자원이 고갈될 우려가 있기 때문에 대체품이 필요하다. 바이오매스는 화석 연료와 달리, 자원이 풍부하기 때문에 고갈될 문제가 없어 바이오매스를 이용한 다공성 탄소재 제조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 농업부산물 바이오매스는 농업 국가에서 매우 풍부한 바이오매스 폐기물 자원이다.

[0005] 농업부산물 바이오매스로는 볏짚, 보릿짚, 콩대, 고춧대, 들깻대, 수숫대, 옥수수대, 도토리껍질, 은행껍질, 땅콩껍질 및 쌀겨 등을 들 수 있으며, 이중 특히 쌀겨는 쌀의 부산물로 대규모 쌀을 생산하는 농업 국가에서 매우 풍부한 바이오매스 폐기물 자원이다. 쌀겨는 무기질인 회분을 약 15% 정도 포함하고 있으며, 쌀겨 내 회분의 주성분은 실리카 성분으로 쌀겨의 표면과 내피에 주로 분포한다. 상기 쌀겨 내 무기질 성분은 소각이 어렵고, 미생물에 의한 분해가 되지 않으며, 표면의 뾰족한 무기질 구조 때문에 식용으로 활용하기에는 더욱 어렵다. 이에 따라, 대부분 축사의 바닥재, 축분 퇴비, 일부의 소각, 방치 등 처리에 대한 어려움을 겪고 있다. 이러한 쌀겨를 이용하여 부가가치가 높은 새로운 물질을 생산한다면 폐기 자원을 재활용한다는 점에서 의미가 크다.

[0006] 쌀겨 기반의 활성탄소를 이용한 전극 제조는 특수한 기공 구조와 높은 비표 면적 때문에 에너지 저장 분야에서 높은 전기화학적 성능과 산업적 응용이 가능하여, 최근 활발한 연구가 이루어지고 있다. 전극의 전기화학적 특성을 향상시키는 방법은 기공 제어뿐 만 아니라 이종 원소를 음극 탄소 재료에 도입시키는 방법이 있다. 이종 원소를 도입하는 방법 중 산 처리 방법을 이용하여 탄소 재료표면에 질소와 산소 등과 같은 작용기를 부여하는 방법이 있다.

[0007] 그러나, 이와 같은 방법들은 강산, 강염기를 이용하기 때문에 굉장히 위험하고, 반응 후 추가적인 처리 공정이 필요로 하며, 값비싼 전구체를 사용하기 때문에 많이 비용과 시간이 소요된다는 단점이 있다. 따라서, 손쉽게 기공 특성 및 표면 작용기를 제어할 수 있는 효율적인 표면처리 방법에 대한 연구, 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2010-0118865호 (공개일자: 2010년11월08일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 농업부산물 바이오매스로부터 전기화학적 특성이 우수한 새로운 바

이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 간단한 표면처리 방법으로 우수한 기공 특성, 표면 특성 및 전기화학적 특성을 확보할 수 있는 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상술된 목적을 달성하기 위한 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 a) 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조하는 공정; 및 b) 상기 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정;을 포함하며, 상기 a) 공정은 a-1) 농업부산물 바이오매스를 비활성 분위기에서 열처리하는 공정; a-2) 상기 a-1) 공정의 산물을 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 공정; 및 a-3) 상기 a-2) 공정의 산물을 활성화제와 혼합한 다음, 비활성 분위기 하에서 열처리하는 공정;을 포함하는 것인, 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-1) 공정은 비활성 분위기 하에서 300 내지 700℃로 열처리하는 것일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-2) 공정은 상기 a-1) 공정의 산물을 50 내지 120℃의 1 내지 8M 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 것일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-3) 공정의 활성화제는 수산화칼슘(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 암모니아수(NH_4OH) 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-3) 공정에서 상기 a-2) 공정의 산물과 활성화제의 중량비는 1:1 내지 1:10인 것일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-3) 공정에서의 열처리 온도는 500 내지 1200℃인 것일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 b) 공정의 플라즈마 처리는 질소 또는 산소 가스를 유입한 다음, 전력 100 내지 500W, 주파수 10 내지 100kHz 조건 하에서 플라즈마 처리하는 것일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 b) 공정의 플라즈마 처리는 0분 초과 30분 이내로 수행하는 것일 수 있다.

[0019] 또한, 상술된 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 제조방법에 따라 제조된 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0020] 또한, 상술된 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 원소 분석 시 at%로, O: 5 내지 15%, N: 1 내지 3%, Si: 1.5% 이하, 나머지 C 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 바이오매스 기반 활성탄소 재료을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS C_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률값이 하기 C(1) 내지 C(4)를 만족하는 것인 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0022] C(1) : C-C결합 면적률 50 내지 70%;

[0023] C(2) : C-O결합 및 C-N결합 면적률 15 내지 25%;

[0024] C(3) : C=O결합 및 C=N결합 면적률 5 내지 15%;

[0025] C(4) : O-C=O결합 면적률 0% 초과 10% 이하;

[0026] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS N_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률 값이 하기 N(1) 내지 N(4)를 만족하는 것인 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0027] N(1) : 피리디닉N 면적률 10 내지 25%;

[0028] N(2) : 피롤릭N 면적률 40 내지 65%;

[0029] N(3) : 쿼터널리N 면적률 20 내지 30%;

[0030] N(4) : 피리디닉 N^{+}-O^{-} 면적률 5 내지 15%;

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 비표면적이 2500m^2/g 이상인 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0032] 또한, 상술된 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 포함하는 전극을 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 상술된 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 전극을 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법은 농업부산물 바이오매스로부터 전기화학적 특성이 우수한 새로운 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법은 반응 후 추가적인 처리 공정을 수행하지 않고, 값비싼 전구체를 사용하지 않고도 간단한 표면처리 방법으로 우수한 기공 특성 및 표면 작용기를 확보할 수 있는 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 농업부산물 바이오매스 기반 활성탄소 제조공정 순서도이다.

도 2a는 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 흡착 등온선이다.

도 2b는 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 기공 사이즈 분포를 DFT 식을 이용하여 분석한 기공분포도이다.

도 3a 및 도 3b는 RH, RH-Si_{free}, RHAC를 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3c 및 도 3d는 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC를 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4a 내지 도 4d는 각각 Al-Kα X-선원을 이용해 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 표면 XPS C_{1s} 세부 피크 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4e 내지 도 4g는 각각 Al-Kα X-선원을 이용해 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 표면 XPS N_{1s} 세부 피크 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5a는 전압주사속도 5 mV/s일 때 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 CV 결과 그래프이다.

도 5b는 전압주사속도 50 mV/s일 때 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC 활성탄소의 CV 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세하게 설명한다. 다만, 이는 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다. 또한, 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것도 아니다.

[0038] 또한, 본 발명의 설명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 본 발명을 특별한 정의가 없는 한, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다. 본 발명자들은 상술한 종래기술의문제점을 해결하기 위하여 비교적

공정이 간단하고 주입하는 가스에 따라 다양한 종류의 작용기를 재료 표면에 도입할 수 있는 플라즈마 표면처리법을 활용하고자 하였다. 또한, 플라즈마 표면처리법은 재료의 기공 특성이 비교적 적게 변화하여 과한 작용기 도입에 의한 기공 구조 붕괴가 적다는 장점도 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면 a) 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조하는 공정; 및 b) 상기 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정;을 포함하며, 상기 a) 공정은 a-1) 농업부산물 바이오매스를 비활성 분위기에서 열처리하는 공정; a-2) 상기 a-1) 공정의 산물을 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 공정; 및 a-3) 상기 a-2) 공정의 산물을 활성화제와 혼합한 다음, 비활성 분위기 하에서 열처리하는 공정;을 포함하는 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0042] 상기 농업부산물 바이오매스는 특별히 제한되는 것은 아니나, 일 예에 따른 농업부산물 바이오매스는 볏짚, 보릿짚, 콩대, 고춧대, 들깻대, 수숫대, 옥수수대, 도토리껍질, 은행껍질, 땅콩껍질 및 쌀겨 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 본 발명에 의하면 a-2) 탈규소 공정으로 바이오매스 내 무기질 성분을 제거할 수 있으므로, 상기 농업부산물 바이오매스는 바람직하게는 무기질을 많이 함유하고 있어 재활용이 어려운 쌀겨일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 a) 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조하는 공정은 a-1) 열처리 공정 - a-2) 탈규소 공정 - a-3) 활성화 공정에 의해 농업부산물 바이오매스를 활성탄소로 제조할 수 있다. 이하, a) 공정의 각 공정에 대해 상세히 설명하도록 한다.

[0044] a-1) 열처리 공정

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-1) 열처리 공정은 농업부산물 바이오매스를 비활성 분위기에서 열처리하는 것에 의해 농업부산물 바이오매스를 탄화시킬 수 있다.

[0046] 일 예에 따르면 상기 a-1) 열처리 공정은 비활성 분위기 하에서 300 내지 700℃, 또는 400 내지 700℃, 또는 400 내지 700℃, 또는 400 내지 600℃에서 6시간 이내, 또는 5시간 이내, 또는 4시간 이내로 열처리하는 것일 수 있다. 상기 비활성 분위기는 질소 분위기일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0047] a-2) 탈규소화 공정

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-2) 탈규소화 공정은 상기 a-1) 공정의 산물, 탄화된 농업부산물 바이오매스를 알칼리 수용에 투입하여 반응시킴으로써 농업부산물 바이오매스 내 함유된 무기질 성분 특히 실리카 성분을 제거할 수 있다. 상기 탈규소화 공정으로 탄화된 농업부산물 바이오매스 내 실리카 성분을 제거함으로써 메조 기공을 더욱 발달시킬 수 있다. 메조기공이 발달된 결과 탄화된 농업부산물 바이오매스의 비표면적을 향상시킬 수 있으며, 추후 전기화학소자의 소재로 적용 시 비정전용량 증가에 영향을 줄 수 있다.

[0049] 일 예에 따르면 상기 a-2) 공정은 상기 a-1) 공정의 산물을 50 내지 120 ℃, 또는 50 내지 110 ℃, 또는 80 내지 120 ℃, 또는 80 내지 110 ℃의 알칼리 수용액에 투입하여 반응시키는 것일 수 있다.

[0050] 일 예에 따르면 상기 a-2) 공정의 알칼리 수용액의 농도는 1 내지 8 M, 또는 1 내지 6 M, 또는 1 내지 5M, 또는 3 내지 8 M, 또는 3 내지 6 M, 또는 3 내지 5M일 수 있다.

[0051] 일 예에 따르면 상기 a-2) 공정의 알칼리 수용액은 pH 7 초과의 다양한 조성의 알칼리 수용액을 모두 사용할 수 있다. 구체적인 예로, 알칼리 수용액은 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH) 수용액일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 탈규소화 공정으로 알칼리성이 된 탄소 재료를 중화시키기 위해 a-2) 공정의 산물을 증류수로 세척하는 공정을 추가적으로 포함할 수 있으나, 이에 특별히 제한될 것 없이 중화시킬 수 있는 당해 기술분야에서 알려진 방법들을 모두 활용할 수 있다.

[0053] a-3) 활성화 공정

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a-3) 활성화 공정은 상기 a-2) 공정의 산물, 무기질 성분이 제거된 바이오매스 기반 탄소재료를 활성화제와 혼합한 다음, 비활성 분위기 하에서 열처리함으로써 활성탄소로 제조할 수 있다. 상기 활성화 공정으로 탄소재료 내 미세기공을 더욱 발달시킬 수 있다. 미세기공이 발달된 결과 탄소재료의 비표면적을 향상시킬 수 있으며, 추후 전기화학소자의 소재로 적용 시 비정전용량 증가에 영향을 줄 수 있다.

[0055] 상기 a-3) 공정의 활성화제는 예를 들어 수산화칼슘(KOH), 수산화나트륨(NaOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산나트륨

(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 암모니아수(NH_4OH) 및 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0056] 상기 a-3) 공정에서 상기 a-2) 공정의 산물과 활성화제의 중량비는 예를 들어1:1 내지 1:10, 또는 1:1 내지 1:8, 또는 1:1 내지 1:6, 또는 1:1 내지 1:5일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 a-3) 공정의 열처리는 예를 들어 500 내지 1200 ℃, 또는 500 내지 1000℃, 또는 600 내지 1200℃, 또는 600 내지 1000℃, 또는 700 내지 1000℃에서 6시간 이내, 또는 5시간 이내, 또는 4시간 이내, 또는 3시간 이내로 수행되는 것일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0058] 상기 비활성 분위기는 예를 들어 질소 분위기일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0059] 일 예에 따르면 상술한 a) 공정에 의해 제조되는 활성탄소는 비표면적이 2500 m^2/g 이상, 또는 3000 m^2/g 이상일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 a) 공정에 의해 제조되는 활성탄소의 전기화학적 특성을 더욱 향상시키기 위해 b) 상기 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정;을 포함할 수 있다. 이하, b) 공정에 대해 상세히 설명한다.

[0061] b) 플라즈마 표면 처리 공정

[0062] 본 발명의 일 실시예 따르면 b) 상기 a) 공정으로 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리하여 질소 또는 산소를 도입하는 공정을 수행할 수 있다. 제조된 활성탄소의 표면을 플라즈마 처리함으로써 활성탄소의 표면 거칠기를 증가시킴으로써 비표면적을 높이고, 활성탄소 내 메조 기공의 부피를 높일 수 있다. 그 결과, 상기와 같이 플라즈마 처리된 활성탄소는 추후 전기화학소자의 소재로 적용 시 많은 이온의 저장뿐만 아니라, 이온의 이동 확산의 저항을 줄여 전하의 흡·탈착이 용이할 것으로 기대된다. 또한, 플라즈마 처리로 표면에 도입된 질소 또는 산소 작용기로 전자를 보다 더 잘 수용함으로써 활성탄소의 전기화학적 활성을 높일 수 있다.

[0063] 일 예에 따르면 상기 b) 공정의 플라즈마 처리는 질소 또는 산소 가스를 유입한 다음, 전력 100 내지 500W, 또는 100 내지 400W, 또는 100 내지 300W, 또는 150 내지 500W, 또는 150 내지 400W, 또는 150 내지 300W에서 주파수 10 내지 100kHz, 또는 10 내지 80kHz 조건 하에서 플라즈마 처리하는 것일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명에 따르면 짧은 시간의 플라즈마 처리로 활성탄소 재료의 표면을 효율적으로 개질할 수 있다. 일 예에 따르면 상기 b) 공정의 플라즈마 처리는 0분 초과 30분 이내, 또는 0분 초과 20분 이내, 또는 0분 초과 15분 이내일 수 있다.

[0065] 그러나, 플라즈마 처리 시간이 지나치게 길어지면 플라즈마 처리로 탄소재 표면에 식각(etching)에 의해 미세기공이 형성되는 것보다 기공 구조 붕괴가 더 우세하게 일어나서 기공 특성이 열위해질 우려가 있다. 또한, 플라즈마 처리를 장시간으로 수행하는 경우 표면에 도입된 질소 작용기가 플라즈마 반응기 내부에 있는 다른 활성종과 반응하여 도입되는 작용기가 떨어져 도입된 질소 함량이 감소될 수 있다. 또한, 특히 도입된 질소 작용기 중 피롤릭 질소(pyrollic N)는 탄소재료의 표면에서 pseudo-faradaic과 같은 반응을 유도하여 다른 질소 작용기들에 비해 전자를 더 잘 받아들이는 특징이 있으므로 이러한 피롤릭 질소를 활성탄소 재료의 표면에 더 많이 도입하는 것이 바람직하다. 상기 관점에서 b) 공정의 플라즈마 처리는 바람직하게는 0분 초과 10분 이내, 또는 3분 내지 10분, 또는 3분 내지 8분, 또는 3분 내지 7분일 수 있다.

[0066] 전술한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법은 농업부산물 바이오매스로부터 전기화학적 특성이 우수한 새로운 바이오매스 기반 활성탄소 재료 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 제조방법은 반응 후 추가적인 처리 공정을 수행하지 않고, 값비싼 전구체를 사용하지 않고도 간단한 표면처리 방법으로 우수한 기공 특성 및 표면 특성을 확보할 수 있는 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 실시예들 중 일 실시예에 따른 제조방법에 따라 제조된 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 원소 분석 시 at%로, O: 5 내지 15%, N: 1 내

지 3%, Si: 1.5% 이하, 나머지 C 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는, 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 제공할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따르면 상기 원소 조성을 만족하는 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 기공 특성, 표면 특성 및 전기화학적 특성이 우수할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 본 발명에 따르면 실리카를 제거하여 메조 기공을 형성함으로써 우수한 기공 특성 및 표면 특성을 확보할 수 있다. 이를 고려하여 일 예에 따르면 바이오매스 기반 활성탄소 재료 내 Si 함량은 1.5 at% 이하, 또는 1.2 at% 이하, 또는 1.0at%, 또는 0.9 at% 이하일 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명에 따르면 질소 또는 산소를 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 표면에 도입함으로써 우수한 기공 특성, 표면특성 및 전기화학적 특성을 확보할 수 있다. 이를 고려하여 일 예에 따르면 바이오매스 기반 활성탄소 재료 내 O 함량은 5 내지 15 at%, 또는 7 내지 15 at%, 또는 8 내지 15 at%일 수 있다. N 함량은 1 내지 3 at%, 또는 1 내지 2.5 at%, 또는 1.2 내지 3 at%, 또는 1.2 내지 2.5 at%일 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 나머지 C를 포함할 수 있다. 다만, 통상의 제조 과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로 이를 배제할 수는 없다. 상기 불순물들은 통상의 제조 과정의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS C_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률값이 하기 C(1) 내지 C(4)를 만족할 수 있다.

[0075] C(1) : C-C결합 면적률 50 내지 70%;

[0076] C(2) : C-O결합 및 C-N결합 면적률 15 내지 25%;

[0077] C(3) : C=O결합 및 C=N결합 면적률 5 내지 15%;

[0078] C(4) : O-C=O결합 면적률 0% 초과 10% 이하;

[0079] 질소 또는 산소가 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 표면에 많이 도입될수록 C(1) 면적률 값이 낮아지며, C(2), C(3) 및 C(4) 면적률 값이 높아질 수 있다. 특히 C(4) 값이 0을 초과하는 경우는 플라즈마 표면처리의 특성으로 반응 종료 후 표면에 남아있던 활성점이 반응기 외부의 산소와 반응하기 때문일 수 있다.

[0080] 상기 C(1) ~ C(4)의 면적률 범위를 만족하는 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 충분한 질소 또는 산소를 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 표면에 도입함으로써 우수한 기공특성, 표면특성 및 전기화학적 특성을 확보할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS N_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 피크의 면적률 값이 하기 N(1) 내지 N(4)를 만족할 수 있다.

[0082] N(1) : 피리디닉N 면적률 10 내지 25%;

[0083] N(2) : 피롤릭N 면적률 40 내지 65%;

[0084] N(3) : 쿼터널리N 면적률 20 내지 30%;

[0085] N(4) : 피리디닉 N^{+}-O^{-} 면적률 5 내지 15%;

[0086] 상기 N_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 각각의 N(1)은 피리디닉 질소(pyridinic N)에서 유래한 피크이며, N(2)는 피롤릭 질소(pyrolic N)에서 유래한 피크이며, N(3)은 쿼터널리 질소(quaternary N)에서 유래한 피크이며, 그리고 N(4)는 피리디닉 N^{+}-O^{-}(pyridinic-N-oxide)에서 유래한 피크일 수 있다.

[0087] 질소 또는 산소가 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 표면에 많이 도입될수록 N(1), N(2), N(3) 및 N(4) 피크 면적률 값이 높아질 수 있다. 특히 이중 활성탄소 재료의 표면에서 pseudo-faradaic과 같은 반응을 유도하여 전기화학적 활성에 도움을 주며, 다른 질소 작용기들에 비해 전자를 잘 받아들이는 피롤릭N에서 유래한 피크인 N(2) 피크 면적률 값이 높을수록 활성탄소 재료의 전기화학적 특성이 우수하다. 이를 고려하여 N(2) 피크의 면적률은 바람직하게는 45 ~ 65%, 또는 50 ~ 65%, 또는 55 ~ 65%일 수 있다.

[0088] 상기 N(1) ~ N(4)의 면적률 범위를 만족하는 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 충분한 질소 또는 산소를 바이오매스 기반 활성탄소 재료의 표면에 도입함으로써 우수한 기공특성, 표면특성 및 전기화학적 특성을 확보할 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료는 비표면적이 2500 m^2/g 이상, 또는 3000 m^2/g 이상일 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 실시예들 중 일 실시예에 따른 바이오매스 기반 활성탄소 재료를 포함하는 전극을 제공할 수 있다. 본 발명의 일 예에 따르면 상기 전극은 전술한 활성탄소 재료, 도전재 및 분산매에 바인더를 녹인 용액을 혼합한 슬러리를 전극 기재에 도포함으로써 마련되는 것일 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 전극을 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다. 전기화학소자는 공지된 모든 전기화학소자일 수 있으며, 예를 들면 전지, 커패시터를 들 수 있으나 특별히 제한되지 않는다. 커패시터의 구체적인 예로는 전기 이중층 커패시터(EDLC)를 들 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0092] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0093] {실시예}

[0094] **제조예 1**

[0095] a) 활성탄소 제조

[0096] a-1) 열처리 공정 : 농업부산물 바이오매스 원재료로 쌀겨(Yangju, Korea)를 이용하였으며, 원재료인 쌀겨 10.0 g을 증류수에 여러 번 세척한 뒤, 질소 분위기 하에서 550 ℃, 4 시간 동안 열처리하였다.

[0097] a-2) 탈규소 공정 : 쌀겨에 포함된 실리카 성분을 제거하기 위하여 상기 열처리된 쌀겨(RH, 수득률 = 52.7%)를 100 ℃, 4 M 수산화나트륨(NaOH, sodium hydroxide, Samchun, 98.0%) 수용액에 넣고 교반하여 2시간 동안 반응시켰다. 이렇게 얻어진 샘플(RH-Si_{free}, 수득률 = 44.4%)을 pH 7까지 증류수로 여러 번 세척한 후, 100 ℃의 오븐에서 건조하였다.

[0098] a-3) 활성화 공정 : 실리카가 제거된 쌀겨 샘플(RH-Si_{free})과 활성화제인 수산화칼륨(KOH, potassium hydroxide, Samchun, 95.0%)를 중량비 1:4로 고체 상으로 섞어준 뒤, 질소 분위기에서 800 ℃, 2시간 동안 열처리하여 활성화를 진행하였다. 활성화된 샘플을 1 M 염산(HCl, hydrochloric acid, Sigma-Aldrich, 35.0~36.0%)과 증류수를 이용하여 불순물 제거 및 pH 7까지 세척하였다. 상기 조건 및 방법으로 제조한 샘플을 쌀겨 기반 활성탄소(rice husk activated carbon)의 영문 약어인 RHAC(수득률 = 44.9%)로 명명하였다.

[0099] 상기 농업부산물 바이오매스 기반 활성탄소 제조공정은 첨부된 도 1에 요약하였다.

[0100] b) 플라즈마 표면 처리

[0101] 상기 쌀겨 기반 활성탄소(RHAC)의 질소 플라즈마 반응은 COGRADE 장비(Femto science, Korea)를 이용하였다. 상온에서 RHAC 0.40 g을 알루미나 보트에 넣고 반응기에 투입하였다. 반응기가 15 L인 내부를 2.00 X 10^{-2} bar까지 감압해준 뒤, 질소 가스(N_2 gas, special gas, 99.999%)를 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.

[0102] 전극 제조

[0103] 전극의 제조방법은 상기 플라즈마 표면 처리되거나, 표면 미처리된 쌀겨 기반 활성탄소, 도전재인 카본블랙 및 분산매인 1-메틸-2-피롤리돈(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP, Sigma-Aldrich, 99.5%)에 바인더 폴리비닐리덴 플로라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, Mw 534,000, Sigma-Aldrich)를 10 wt%로 녹인 용액을 8:1:1 무게비로 첨가하여 Thinky mixer에서 2000 rpm에서 10분, 2200 rpm에서 2분 동안 섞어준다. 이렇게 제조한 슬러리를 Ti 판에 바 코팅방법을 이용하여 약 200 μm 두께로 코팅한 후, 120 ℃의 오븐에서 12 시간 건조하였다. 제조된

전극은 3 X 3 cm^2의 크기로 절단하여 사용하였다.

[0104] **평가예 1: 비표면적 및 기공 특성**

[0105] 미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소의 기공 특성을 확인하기 위하여 77 K에서 질소 기체의 흡· 탈착(3-Flex, Micromeritics Ins. Corp.)을 통하여 실시하였다. 첨부된 도 2a는 질소 플라즈마 표면처리에 따른 활성탄소의 흡착 등온선이다. 도 2a를 참조할 때, 제조예 1에서 제조된 활성탄소(RHAC)는 마이크로 사이즈의 기공을 포함하고 있어 고압부에서 x축과 수평에 가까운 그래프 양상을 띠지만, 소량의 메조 사이즈 이상의 메조 기공을 포함하고 있어 상대압력이(P/P_0)이 약 0.1 이상부터는 그래프가 점차 상승하는 형태를 보여준다.

[0106] 또한, 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소(N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC)의 흡착 등온선은 미처리 활성탄소(RHAC)와 마찬가지로 비슷한 그래프 양상을 띠지만, 상대압력이 약 0.1 이상부터는 그래프가 점차 상승하므로, 실리카 제거에 의한 메조 기공이 포함되는 것을 알 수 있다. 즉, 실리카 제거에 의해 메조 기공 형성이 우세해진 것으로 판단된다.

[0107] 이하의 표 1에 질소 플라즈마 표면처리에 따른 활성탄소의 비표면적 및 기공 특성 변화를 정리하였다. 비표면적(specific surface area)은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식, 미세기공 부피 V_{micro}는 t-plot 식, 메조기공 부피 V_{meso}는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 식을 이용하여 분석하였다. 그리고 기공 부피 분포도는 Non-Local Density Functional Theory (NLDFT) 식을 통하여 평가하였다.

표 1

[0108]

	비표면적 (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	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

[0110] 표 1을 참조하면 질소 플라즈마 표면 처리된 기반 활성탄소 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC의 반응 시간이 증가함에 따라 비표면적은 미처리 활성탄소 RHAC와 비교하여 증가하였으나, 반응 시간이 가장 긴 N15-RHAC에서는 감소한 것을 확인하였다. 이는 플라즈마 표면 처리 시 플라즈마 에너지로 탄소재 표면에 식각에 의한 미세기공이 형성되는 것과 동시에 기공 구조 붕괴가 동시에 일어나게 되며, 반응 시간이 지나치게 길면 탄소재 표면에 받는 에너지가 증가하여 미세기공의 형성보다 기공 구조 붕괴가 더 우세하게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 상기 결과에 의하면 넓은 비표면적을 확보하기 위해서 플라즈마 처리는 0분 초과 15분 이내로 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0111] N5-RHAC는 비표면적 3471 m^2/g으로 가장 높은 비표면적 특성을 나타내었으며, 메조기공의 부피 V_{meso}도 0.5572 cm^3/g으로 가장 높았다. 이러한 비표면적 및 기공 특성은 추후 이온이 용이하게 이동할 수 있는 통로를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

[0112] 또한, 총 기공부피에 대한 미세기공 부피의 비율 V_{micro}/V_{total}을 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 활성탄소들 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC은 총 기공부피에 대한 미세 기공의 부피가 증가하였으며, 특히 N5-RHAC와 N10-RHAC에서 높은 비율을 가지는 것을 확인하였으며, 높은 비율의 미세기공 부피는 전하를 저장할 수 있는 자리(site)가 증가하였음을 의미하므로 추후 전기화학소자의 소재로 활용 시 용량 향상에 영향을 미칠 것으로 기대된다. 미세 기공 비율에 비하여 2500 m^2/g 이상의 높은 비표면적이 측정되었는데, 이는 활성탄소의 기공 사이즈 분포를 DFT 식을 이용하여 분석한 도 2b의 기공분포도에서 확인한 결과, 기공 사이즈가 2~3 nm 사이의 기공이 주로 분포 되어있으며, 미세기공에 가까운 메조기공이 형성이 주를 이루었기 때문에 높은 비표면적에 비해 낮은 미세기공율을 가지는 것으로 판단된다.

[0113] 도 2b의 결과에서 알 수 있듯이 질소 플라즈마 표면처리에 의하여 활성탄소의 기공 분포는 전체적으로 큰 변화는 없으나, 약 2.5 nm 이상에서 질소 도핑된 활성탄소의 메조 기공 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 표 1에서 BJH 식을 통해 계산된 메조기공 부피가 증가하는 것과도 상응한다. 이러한 결과들로부터 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소의 기공 특성은 전기화학소자의 용량 특성을 향상시키는 주요인이 될 것으로 기대된다.

[0114] **평가예 2: 표면 특성**

[0115] 미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소의 표면 특성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab 2000, Thermo)분석을 실시하였다. Al의 X-ray source (Kα)를 사용하여 활성탄소 표면 상의 원소 조성, 작용기 조성 및 화학적인 결합 상태를 확인하였으며, 그 결과를 도 3a 내지 도 3d에 나타내었다.

[0116] 제조예 1의 실리카 성분을 녹인 탄소재($RH\text{-}Si_{free}$), 그리고 제조예 1의 수산화칼륨 활성화제를 이용하여 활성화된 활성탄소(RHAC)의 세 가지 원소 조성 및 함량을 도 3a 및 도 3b에 나타내었다. 도 3a 및 도 3b에 따르면 Si 함량은 RH에서는 2.50%였으나, $RH\text{-}Si_{free}$에서는 0.20%로 거의 관찰되지 않은 것으로 보아 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 쌀겨에 있는 실리카 성분을 거의 녹인 것으로 보인다.

[0117] 도 3c 및 도 3d는 질소 플라즈마 표면처리 시간에 따른 활성탄소의 표면 화학적 특성의 변화를 보여주는 그래프이며, 하기 표 2는 상기 활성탄소를 Al-Kα X-선원을 이용해 표면 XPS 원소 분석한 결과이다. 질소 플라즈마 표면처리한 활성탄소 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC의 표면화학적 특성을 분석한 도 3c, 도 3d 및 표 2를 참조하면 탄소와 산소 원자와 미량의 실리콘 원자만 확인되던 활성탄소의 표면에서 질소 원자가 확인되었다. 활성탄소 표면에 이종원소인 질소 원자를 도입하면 전기화학소자의 용량을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다. 질소 플라즈마 표면 처리 시간이 증가함에 따라서 더 많은 질소 작용기가 도입되어 질소 함량이 증가하였으나, 15 분 노출한 N15-RHAC의 경우에는 오히려 감소하는 것으로 보인다. 이는 장시간의 플라즈마 표면처리로 표면에 도입되었던 질소 작용기가 반응기 내부에 있던 다른 활성종과 반응하여 오히려 작용기가 떨어져 질소 함량이 줄어든 것으로 사료된다.

표 2

[0118]

	원소 함량(at%)			
	C	O	Si	N
RHAC	89.83	9.40	0.87	-
N5-RHAC	89.02	8.23	0.73	2.02
N10-RHAC	88.28	8.99	0.56	2.17
N15-RHAC	88.94	9.17	0.44	1.45

[0119] 질소 플라즈마 표면처리 시간 조건에 따른 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 도 4a 내지 도 4d에 나타내었으며 그로부터 얻어진 피크 위치 및 분할된 피크의 면적률을 표 3에 정리하였다. 또한, N_{1s} 주 피크의 세부 분할 결과 그래프는 도 4e ~ 도 4g에 나타내었으며 그로부터 얻어진 피크 위치 및 분할된 피크의 면적률을 표 4에 정리하였다. 표 3, 표 4에서의 각 피크의 면적률은 전체 피크의 총 면적을 기준으로 각 분할된 피크의 면적의 백분율로 도출하였다.

표 3

[0120]

피크	결합	결합에너지 (eV)	면적률(%)			
			RHAC	N5-RHAC	N10-RHAC	N15-RHAC
C(1)	sp^2, sp^3 C-C	284.7	72.6	59.5	65.6	64.8
C(2)	C-O, C-N	286.1	25.2	19.2	19.8	20.7
C(3)	C=O, C=N	287.4	2.2	12.5	9.8	10.6
C(4)	O-C=O	289.1	-	8.8	4.8	3.9

표 4

[0121]

피크	결합	결합에너지 (eV)	면적률(%)		
			N5-RHAC	N10-RHAC	N15-RHAC
N(1)	피리디닉N	398.6	13.4	21.1	20.9
N(2)	피롤릭N	399.6	57.5	42.8	44.7
N(3)	쿼터널리N	400.9	23.1	25.7	23.1
N(4)	피리디닉 N^{+}-O^{-}	402.9	6.1	10.4	11.3

[0122] C_{1s} 세부 피크 분석 결과, 분할된 각각의 피크 C(1)는 sp^2, sp^3 C-C 탄소 결합 에서 유래한 피크이며, C(2)는 C-O/C-N 결합에서 유래한 피크이며, C(3): C=O/C=N 결합 등에서 유래한 피크이며, 그리고 C(4)는 O-C=O 결합 등에서 유래한 피크일 수 있다.

[0123] 질소 플라즈마 표면처리한 활성탄소 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC에서 C(3)의 피크 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 C=O 피크와 C=N 피크가 비슷한 위치에서 관찰되기 때문에 C=N 피크가 형성되면서 그 강도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 기존에 나타나지 않았던 C(4)의 주 피크가 289.1 eV의 결합에너지에서 관찰되었으며, 이는 플라즈마 표면처리의 특성으로 반응 종료 후 표면에 남아있던 활성점이 반응기 외부의 산소와 반응하였기 때문에 피크가 관찰된 것으로 사료된다.

[0124] 또한, 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소 N5-RHAC, N10-RHAC, N15-RHAC의 N_{1s} 피크는 각각 398.6eV, 399.6eV, 400.9eV 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)은 피리디닉 질소(pyridinic N)에서 유래한 피크이며, N(2)는 피롤릭 질소(pyrolic N)에서 유래한 피크이며, N(3)은 쿼터널리 질소(quaternary N)에서 유래한 피크이며, 그리고 N(4)는 피리디닉 N^{+}-O^{-}(pyridinic-N-oxide)에서 유래한 피크일 수 있다. 특히, 피롤릭 (N(2)) 질소 작용기는 탄소전극의 표면에서 pseudo-faradaic과 같은 반응을 유도하여 전기화학적 활성에 도움을 주며, 다른 질소 작용기들에 비해 전자를 잘 받아들인다. 표 4에 의하면 특히 N5-RHAC의 경우 N(2) 작용기 형성이 다른 샘플들에 비해 우세한 것을 알 수 있다.

[0125] **평가예 3: 에너지 저장 특성**

[0126] 플라즈마 표면처리에 따른 활성탄소 전극의 에너지 저장 특성을 확인하기 위하여 Computer-controlled potentiostat/galvanostat(Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하여 3 전극으로 분석을 실시하였다. 작업전극으로 미처리 및 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소 전극, 기준 적극으로 Ag/AgCl 전극, 상대전극으로 백금(Pt)을 이용하였다. Cyclic Voltammetry (CV) 측정은 1 M NaCl 전해질을 사용하여 0~1 V 범위에서 5mV/s 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/cm^2으로 진행하였다. 도 5a, 도 5b는 질소 플라즈마 처리에 따른 활성탄소의 CV 결과 그래프이며, 표 5는 용량을 계산한 결과이다.

표 5

[0127]

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

[0128] 도 5a, 도 5b를 참조하면 50 mV/s의 전압주사속도에서 나뭇잎 모양의 곡선 그 래프를 보여주고 있으며, 5 mV/s에서는 기울어진 직사각형 모양의 CV 그래프를 보여준다.

[0129] 표 5에 따르면 5 mV/s에서 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, 및 N15-RAPC의 비정전용량은 각각 111 F/g, 200 F/g, 144

F/g, 및 154 F/g으로 계산되었다. 결과를 참조하면 질소 플라즈마 표면처리 시 활성탄소의 에너지 저장 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 질소 플라즈마 표면처리에 의해 도입된 소량의 질소 작용기에 의해 전기화학적 활성점 및 전자 전달의 이동통로 역할을 하여 전극의 에너지 저장 특성을 향상시킨 것으로 사료된다. 특히나, 비정전용량은 N5-RHAC에서 가장 컸으며, 이는 질소 플라즈마 반응 시간이 가장 짧았음에도 불구하고 에너지 저장 특성이 가장 우수함을 알 수 있다. 이는 N_{1s} XPS의 세부 피크 분할 결과, 피롤릭 피크가 다른 샘플들에 비해 우세하게 많았으며, 이 피크에서 전기화학적 반응을 유도하여 전기화학적 특성이 향상됨을 알 수 있다. 샘플의 질소 작용기 형성을 확인하기 위하여, 각 샘플들의 분체 저항 값을 측정한 결과, 700 kgf/cm^{2}에서 RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC, 그리고 N15-RHAC의 값은 각각 0.18 Ω · cm, 0.25 Ω · cm, 0.26 Ω · cm, 그리고, 0.20 Ω · cm로 측정되었다. 이는 표면에 질소 작용기가 도입되어 각각의 저항이 미처리한 활성탄소에 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. 또한, 전술한 기공 특성 평가에서도 N5-RHAC가 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, 전하의 흡탈착이 용이하게 일어났을 것으로 사료된다.

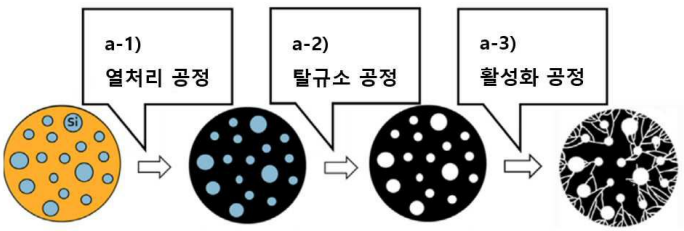
[0130] 한편, 50 mV/s의 전압주사속도 조건에서 질소 플라즈마 표면 처리된 활성탄소의 에너지 저장 특성을 비교하였으며, RHAC, N5-RHAC, N10-RHAC 및 N15-RHAC의 비정전용량은 각각 23 F/g, 51 F/g, 44 F/g, 그리고 46 F/g으로 계산되었다. N5-RHAC에서 가장 큰 비정전용량 값을 가지며, 이는 5 mV/s의 전압 주사속도에서의 결과와 상응한다. 또한, 앞서 실험된 다른 활성탄소와 마찬가지로 전압주사속도가 느릴수록 높은 비정전용량을 얻을 수 있었다. 느린 전압주사속도에서는 미세 기공까지 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.

[0131] 도 5a 및 도 5b에서 나타내었듯이 50 mV/s의 전압주사속도에서는 곡선의 나뭇잎 모양의 그래프를 나타내며, 5 mV/s의 저속의 전압주사속도에 서는 기울어진 직사각형 모양의 그래프를 나타내었다. 직사각형 형태로 그래프가 기울어지는 현상은 전해질의 탄소 기공 안에서 전기 이중층을 형성할 때 오믹(ohmic) 저항의 영향 때문인 것으로 판단된다.

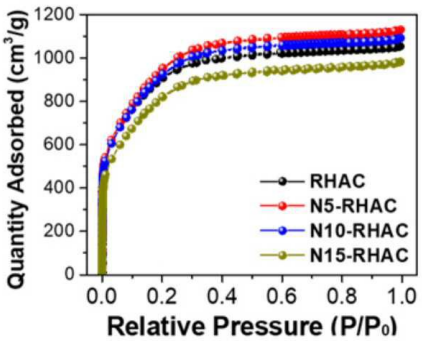
[0132] 본 발명에서는 농업부산물 바이오매스의 활용을 증가시키기 위해 활성탄소를 제조하고, 활성탄소의 표면에 플라즈마 표면처리 방법으로 질소 작용기를 도입하였다. 제조된 활성탄소의 비표면적이 2500 m^2/g 이상으로 미세기공이 많이 발달하며, 기공 크기가 3 nm까지 분포됨을 확인하였다. 이러한 결과들은 활성탄소에 함유된 실리카의 제거에 의한 메조 기공 발달 및 수산화칼륨 화학적 활성화로 인한 미세기공의 발달에 의해 비표면적이 크게 증가한 것으로 보인다. 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 플라즈마 처리에 의하여 비정전용량이 N5-RHAC에서 가장 높은 값을 나타내었다. 특히 N5-RHAC는 5 mV/s에서 플라즈마 처리되지 않은 RHAC에 비해 81% 증가된 비정전용량을 보인다. 본 발명에 따른 플라즈마 표면처리 시간이 3 내지 7분일 때 미세기공 부피가 최대가 되는 최적의 반응 시간이며, 상기 반응 시간에서 질소 작용기인 피롤릭 N 그룹의 증가를 극대화할 수 있어 81% 상향된 비정전용량을 가질 수 있었다.

도면

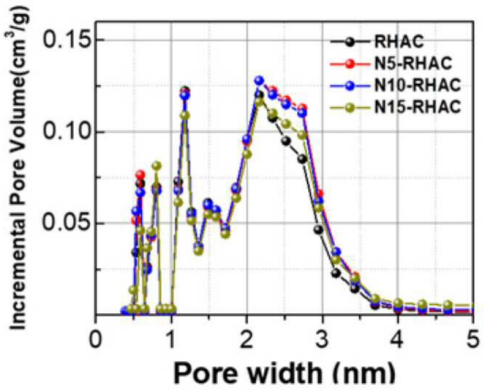
도면1



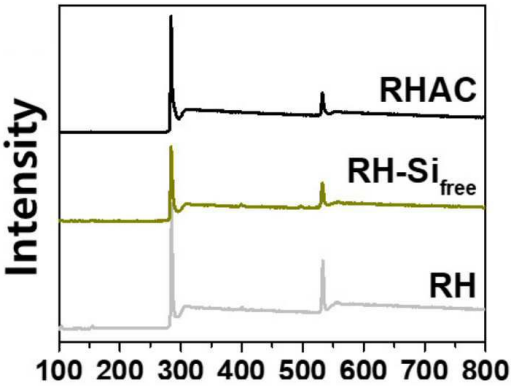
도면2a



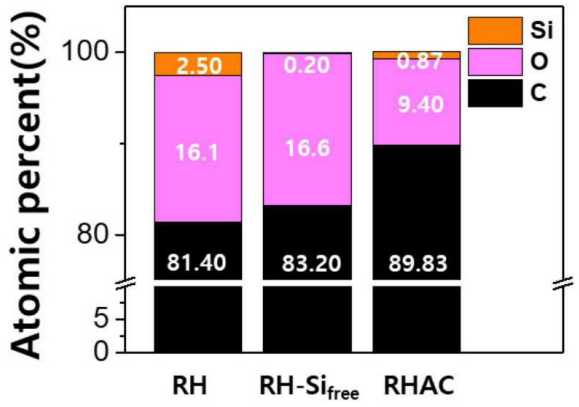
도면2b



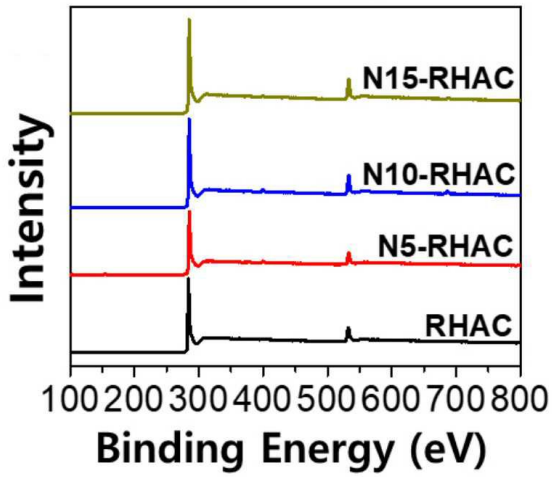
도면3a



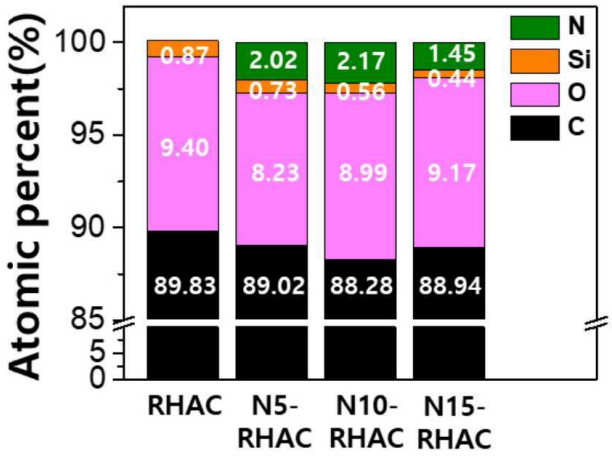
도면3b



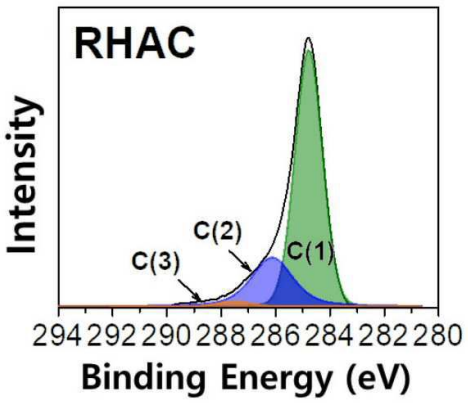
도면3c



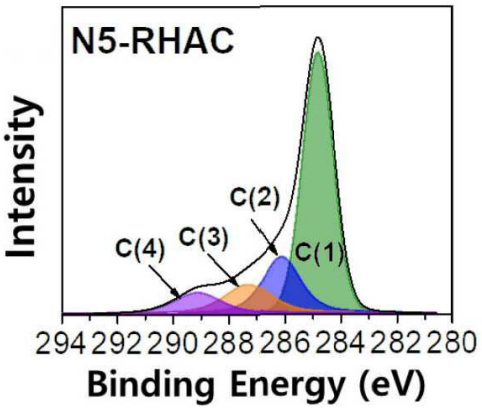
도면3d



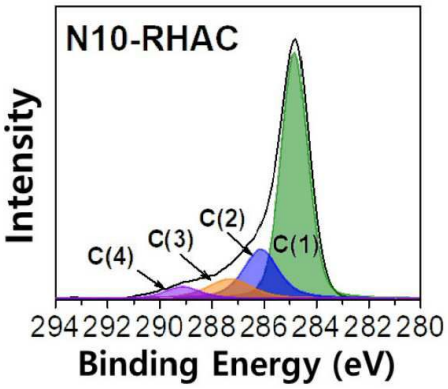
도면4a



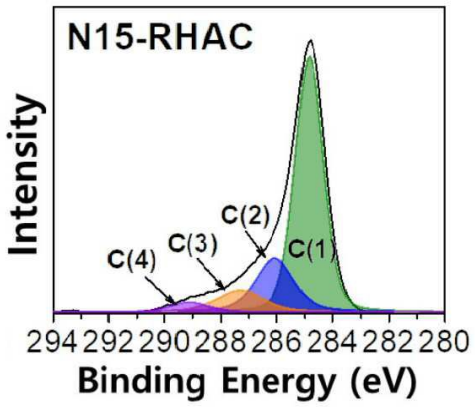
도면4b



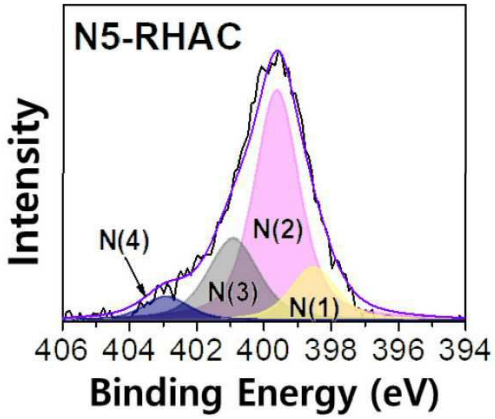
도면4c



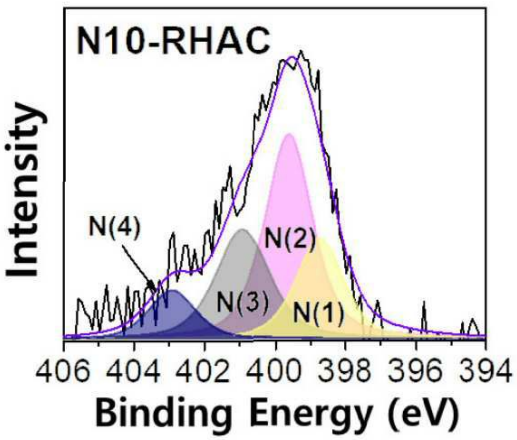
도면4d



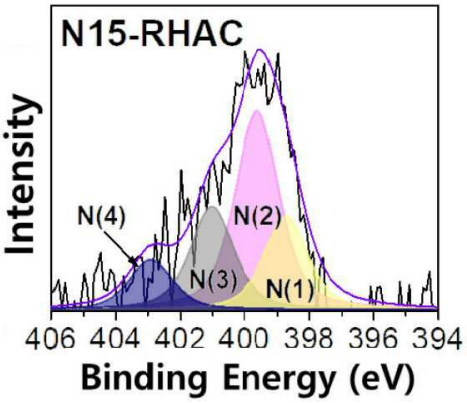
도면4e



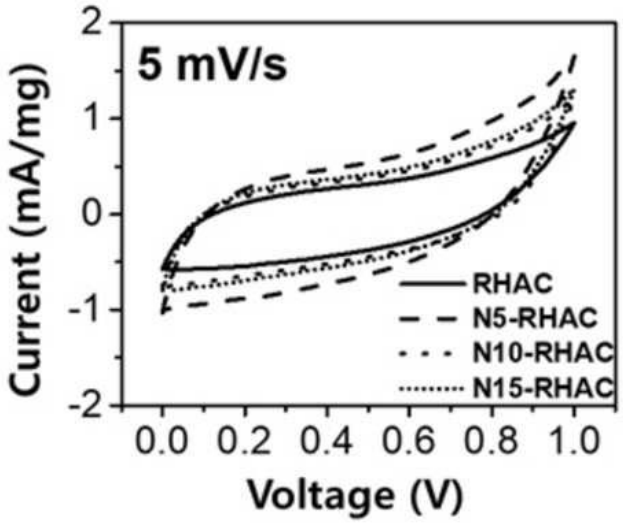
도면4f



도면4g



도면5a



도면5b

