

친환경성 확보를 위한 고분자 포함 바이오매스 폐기물의 재활용 및 전기화학적 응용

Eco-friendly Recycling Methods of Polymer-containing Biomass Waste for Electrochemical Applications

강다희¹ · 김찬교¹ · 라윤호¹ · 사민기¹ · 임지수² · 박규식² · 윤창민¹ |

Dahee Kang · Chan-Gyo Kim · Yoon-Ho Ra · Minki Sa · Jisu Lim · Gyu-Sik Park · Chang-Min Yoon

¹Department of Chemical and Biological Engineering,

²Department of Intelligent Nano Semiconductor,

Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon 34158, Korea

E-mail: cmyoon4321@hanbat.ac.kr

1. 서론

산업의 고도화와 기술의 발전으로 인간의 삶의 질은 향상되었지만, 이에 따라 바이오매스 폐기물, 생활 폐기물, 전자 폐기물 등 다양한 종류의 폐기물이 발생하고 있다. 이중 바이오매스는 재사용이 가능한 폐기물 자원으로, 낙엽과 나무 같은 식물성 폐기물뿐만 아니라 다양한 동물성 폐기물을 포함한 유기 물질들을 의미한다.¹ 대부분의 바이오매스 폐기물은 주로 소각과 매립을 통해 처리되어 왔으며, 이는 대기오염, 수질오염, 토양오염과 같은 환경 문제를 야기하고 있다. 최근에는 바이오매스를 바이오 연료로 전환하거나, 열분해를 통해 바이오차로 전환하는 연구가 이루어지고 있으나, 급격히 늘어나는 바이오매스의 양과 이로 인한 환경 오염을 줄이기 위해서는 추가적인 재활용 방안이 필요한 실정이다.

특히, 최근 인간의 편의성 향상과 기호식품의 사용 증가로 가장 많이 발생하는 바이오매스 폐기물은 비닐, 담배, 커피 찌꺼기 등으로, 이들은 공통적으로 고분자 물질을 포함하고 있다.² 바이오매스에 포함된 고분자 물질은 대부분 탄화수소로 이루어져 있으며, 이들은 탄화와 용해법을 통해 재활용될 수 있다.³ 탄화는 고온에서 바이오매스를 분해하여 탄소 기반 물질을 얻는 과정이며, 용해법은 유기 용매를 사용하여 고분자를 용출시켜 새로운 소재를 제조하는 방식이다. 특히, 바이오매스 기반의 탄소 소재는 슈퍼커패시터와 배터리 같은 에너지 저장 장치의 전극 물질로 활용될 수 있기에 재활용 가치가 매우 높다.

Author

강다희 2021-현재 	김찬교 2023 	라윤호 2024
사민기 2024 	임지수 2024 	박규식 2024
윤창민 2013 2018 2018-2021 2021-2023 2023-현재 	The Pennsylvania State University–University Park, Chemistry (학사) 서울대학교 화학생물공학부 (박사) 삼성전자 TSP총괄 책임엔지니어 국립한밭대학교 화학생물공학과 조교수 국립한밭대학교 화학생물공학과 부교수	국립한밭대학교 화학생물공학과 (학사) 국립한밭대학교 화학생물공학과 (석사과정) 국립한밭대학교 화학생물공학과 (학사) 국립한밭대학교 화학생물공학과 (학사) 국립한밭대학교 지능형나노반도체 학과 (석사과정)

에너지 저장 장치는 전기화학적 반응을 통하여 에너지를 충전 및 방전하여 출력을 발생시키는 장치로, 최근에는 고출력과 긴 수명 특성을 필요로 하는 에너지 저장 장치에 대한 수요가 증가함에 따라 슈퍼커패시터가 주목받고 있다.⁴ 일반적인 커패시터는 출력 밀도가 10 kW kg^{-1} 이상으로 매우 높지만, 에너지 밀도는 상대적으로 낮다. 반면, 배터리의 경우 1 kW kg^{-1} 이하의 낮은 출력 밀도를 보이지만, 높은 에너지 밀도를 지니고 있어 다양한 장치와 설비에 널리 사용된다. 슈퍼커패시터는 이러한 커패시터와 배터리의 장점을 모두 얻기 위해 개발된 에너지 저장 장치로, 높은 에너지 밀도와 출력 밀도를 동시에 갖추고 있어 고출력과 지속성을 요구하는 4차 산업 시대의 다양한 산업 분야의 에너지 저장 장치로 적용되고 있다.⁵

본 특집에서는 고분자가 포함된 바이오매스 폐기물을 재활용하여 에너지 저장 장치의 구성 소재를 제조하고, 이를 슈퍼커패시터 소자로 응용하는 방법과 전략에 대해 소개하고자 한다. 특히, 바이오매스 폐기물 중 인간의 생활에 많이 활용되는 궤련형 담배, 커피, 폐비닐을 활물질, 플렉서블 전극기판과 분리막으로 재활용 및 응용하는 전략을 통해 친환경성을 확보하면서도 폐기물을 에너지 저장 장치용 소재로 효과적으로 전환할 수 있는 가능성을 살펴보았다.

2. 본론

2.1 슈퍼커패시터의 종류, 구조 및 원리와 연구동향

슈퍼커패시터는 배터리와 커패시터의 중간적 특성을 지니고 있기에, 두 기술의 한계를 보완할 수 있는 다양한 응용 분야에서 활용되고 있다(그림 1a). 배터리는 산화/환원 반응에 의해 에너지를 저장하기 때문에 충방전 속도가 느리며, 낮은 출력 밀도로 인해 순간적인 고출력이 요구되는 분야에 적용하는 데 한계가 있다.⁶ 반면, 슈퍼커패시터는 높은 출력 밀도를 지니고 있어, 순간적인 피크 출력 지원, 백업용 보조 전원, 배터리 부하 감소가 필요한 곳에 주로 사용된다.

이와 같이 슈퍼커패시터는 활물질의 종류와 특성에 따라 전기 이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC),

슈도커패시터, 그리고 하이브리드 커패시터로 분류된다. EDLC는 전극 표면에서 이온이 물리적으로 흡착되어 전하를 저장하며, 넓은 비표면적과 우수한 전기전도성을 가진 탄소 재료를 활물질로 사용한다. 슈도커패시터는 산화/환원 반응을 통해 전하를 저장하며, 전극으로 화학적 반응이 일어날 수 있는 금속 산화물과 전도성 고분자를 사용한다. 마지막으로 하이브리드 커패시터는 EDLC의 물리적인 전하 저장과 슈도커패시터의 화학적인 반응을 복합적으로 이용하기에 탄소 소재와 금속 산화물 및 전도성 고분자 모두 전극의 소재로 사용한다(그림 1b).

슈퍼커패시터는 이와 같이 다양한 종류와 성능을 가지지만, 기본 구성요소는 다른 에너지 저장 장치들과 동일하게 전극, 전해질, 분리막으로 구성된다. 전극은 일반적으로 높은 표면적을 가진 소재가 사용되며, 탄소계열 물질로는 활성탄이나 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유 및 그라핀이, 전도성 고분자로는 폴리피롤(PPy), 폴리아닐린(PANI)이, 금속 산화물로는 MnO_2 , RuO_2 가 많이 사용된다.⁷ 전해질은 수계와 유기계 전해질로 구분되며, 수계의 경우 KOH , NaOH , H_2SO_4 와 같은 무기계 산, 염기가 주로 사용된다. 수계 전해질은 H_2O 의 전기화학적 안정성의 한계로 작동 전압 범위가 1.0 V 내외로 제한되며, 유기계 전해질은 더 넓은 전압 범위에서 작동하지만 이온 이동성이 상대적으로 낮아진다.⁸ 분리막은 주로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 고분자로 이루어진 반투과성 막으로, 이온은 통과시키면서 전자 이동은 차단하는 성질을 가지며, 작동 전압 범위 내에서 전기적 및 화학적 안정성을 가져야 한다.⁹

또한, 최근에는 슈퍼커패시터 연구가 주목받게 되면서 에너지 밀도의 향상과 더불어 응용 범위가 점차 확대되는 추세이다. 그 예시 중 하나로, 소형 스마트기기와 웨어러블 기기에서도 슈퍼커패시터가 점차 활용이 증가하고 있다. 특히, 웨어러블 기기의 경우 착용자의 운동성을 저해하지 않는 디자인을 추구하므로 플렉서블한 특성을 갖도록 설계된 슈퍼커패시터가 각광받고 있다. 그러나, 기계적인 유연성, 안전성, 영구적인 변형에 대한 저항성 등의 특성을 가지면서도 높은 전기 전도도와 에너지 밀도를 가지는 소재는 한정적이며 추가적인 연구와 개발이 필요하다.

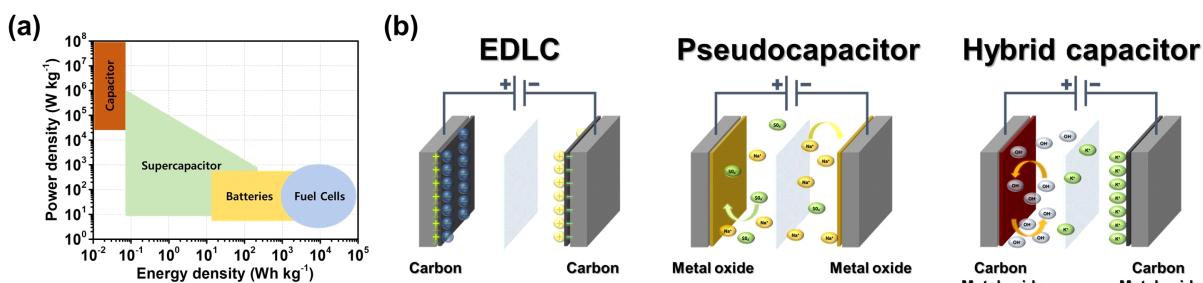


그림 1. (a) 커패시터, 배터리, 슈퍼커패시터 및 연료전지의 전력 밀도 및 에너지 밀도를 나타낸 라운드 그래프. (b) EDLC, 슈도커패시터, 하이브리드 커패시터의 구조 모식도.

2.2 커피 및 담뱃잎 폐기물을 재활용한 전극의 제조 및 전기화학적 성능 평가

식물성 바이오매스 중 커피와 담배는 탄소화가 용이한 탄화수소 기반의 섬유질을 다량 함유하고 있어, EDLC의 전극 활물질로 활용될 수 있다.¹⁰ 또한, 카페인과 아데노신은 질소를 포함하고 있어 질소가 도핑된 탄소를 수득할 수 있으며, 전극의 활물질로 사용 시 전기전도성 및 전기화학적 성능을 향상시킨다.¹¹

국립한밭대학교 윤창민 교수팀은 커피 폐기물을 고분자 물질과 혼합한 후 전기방사법을 활용하여 커피 폐기물 기반 나노섬유(coffee waste-derived nanofiber, CWNF)를 제조하고, 이를 탄화하여 질소가 포함된 다공성 탄소 섬유를 제조하였다(그림 2a). 또한, 이를 EDLC의 전극 활물질로 응용하여 우수한 전기화학적 성능을 확인하였다.¹² 상세히는, 원두 추출 후 발생한 커피 폐기물을 폴리비닐파리론(PVP) 및 N,N-다이메틸폼아마이드(DMF)와 혼합하여 전기방사를 진행한 후, 탄화함으로써 질소가 도핑된 다공성 탄소 나노섬유를 제조하였다. 이후, field emission scanning microscope(FE-SEM) 분석을 통해 탄화 이후에도 Carbonized-CWNF 물질의 섬유구조가 잘 유지되는 것을 확인하였다(그림 2b). 추가적으로, FT-IR 분석을 통해 카페인, 아데노신과 같이 질소가 포함된 유기물의 C-N 결합 피크가 1,259 및 809 cm⁻¹영역에서 검출되었다(그림 2c). 또한, 제조한 질소 도핑된 다공성 탄소 나노섬유를 활물질로 사용하여 3전극 셀을 제조하고 전기화학적 성능을 측정한 결과, -1.0~0.0 V의 전압 범위에서 123.8 F g⁻¹ @ 1 A g⁻¹의 가장 높은 비정전용량을 얻을 수 있었다(그림 2d,e). 이는 카페인 및 아데노신의 탄화로 인해 생성된 질소가 탄소 전극의 습윤성을 향상시켜 이온의 이동 속도와 충방전 속도를 향상시켰기 때문이다. 또한, Carbonized-

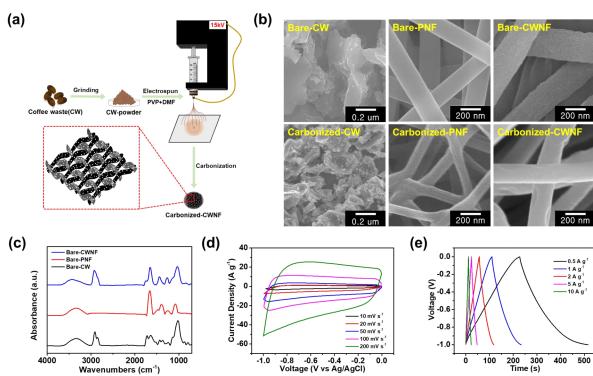


그림 2. (a) 커피 폐기물이 포함된 다공성 탄소 섬유 제조 실험의 모식도. (b) 커피 폐기물, PAN 기반 나노섬유, 커피 폐기물 나노섬유의 탄화 전후 FE-SEM 이미지. (c) 커피 폐기물, PAN 기반 나노섬유, 커피 폐기물 나노섬유의 FT-IR 분석결과. (d) 커피 폐기물 나노섬유 기반 전극의 주사속도에 따른 cyclic voltammetry(CV) 곡선. (e) 커피 폐기물 나노섬유 기반 전극의 전류 밀도에 따른 galvanostatic charge-discharge(GCD) 곡선.

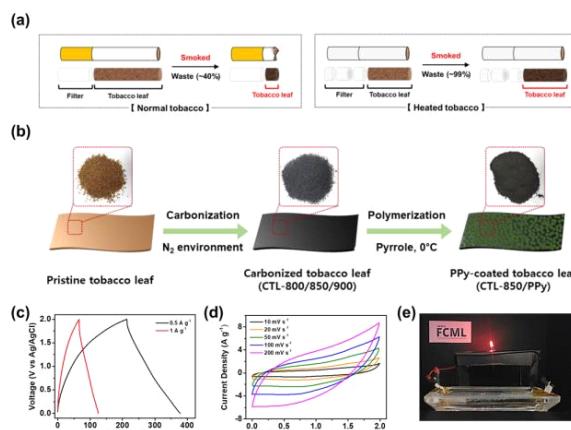


그림 3. (a) 일반 담배와 궤연형 전자담배의 구조. (b) 담뱃잎 폐기물을 재활용하여 탄화 및 폴리파리를 코팅하는 실험의 모식도. (c) 담뱃잎 폐기물 기반 전극의 전류 밀도에 따른 GCD 곡선. (d) 담뱃잎 폐기물 기반 전극의 주사속도에 따른 다른 CV 곡선. (e) 제조한 담뱃잎 폐기물 기반 전극을 이용한 LED 점등 사진.

CWNF의 다공성 섬유 구조는 이온의 이동 경로를 단축시키고 비표면적을 향상시켜 우수한 전기화학적 성능을 발현할 수 있다. 결론적으로, 커피 폐기물을 재활용하여 고성능 EDLC 탄소 소재로써 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

한편, 또 다른 바이오매스 폐기물인 담배는 흡연 시 담뱃잎이 연소되며 필터 부분만 남아 폐기된다. 하지만, 궤연형 담배는 일반 담배와 달리 담뱃잎을 찌는 방식으로 가열하기 때문에 담뱃잎 종이 및 필터가 온전히 남아 더 많은 폐기물이 발생한다(그림 3a). 이러한 담배 필터 폐기물은 탄화를 통해 전극 활물질 소재로 활용될 수 있다.¹³ 또한, 담뱃잎은 탄화수소 기반 섬유질을 많이 함유하고 있어 높은 수율의 탄소를 형성할 수 있다.

국립한밭대학교 윤창민 교수팀은 궤연형 담배의 담뱃잎을 탄화한 후, 저온 중합법을 통해 전도성 고분자인 PPy를 코팅하여 고성능 슈퍼커패시터용 전극을 제조하였다(그림 3b).¹⁴ 또한, 이를 2전극 셀로 조립하여 전기화학적 성능을 측정한 결과, 0.5, 1 A g⁻¹에서 각각 42.0, 31.1 F g⁻¹의 비정전 용량을 나타냈으며, 다양한 주사속도(10~200 mV s⁻¹)에서 안정적인 개형의 CV 그래프가 나타남을 확인하였다(그림 3c,d). 또한, 소자의 실제 작동 여부 및 구동 전압 범위 확인을 위해 LED(1.8 V)를 연결한 결과, LED의 불빛이 점등되는 것을 확인하였다(그림 3e). 이는 PPy의 산화/환원 반응으로 구동 전압 범위가 증가하였기 때문이다.

2.3 궤연형 담배 필터의 PLA 재활용을 통한 고성능 플렉서블 전극의 개발 및 응용

플렉서블 디스플레이, 폴더블 스마트폰 같은 플렉서블 전자 기기는 유연성을 가진 소재를 활용하기 때문에, 이를 구동하기 위해서는 작고 가벼우며 플렉서블한 에너지 저장 장치가 필요하다.¹⁵ 특히, 플렉서블 슈퍼커패시터는 우수한

기계적 유연성과 안정성을 가지며, 다양한 변형 조건에서도 성능을 유지할 수 있어 플렉서블 전자 기기의 에너지 저장 장치로 주목받고 있다.¹⁶ 그러나 높은 에너지 밀도와 긴 수명을 보장하기 위해 전기 전도도와 전기화학적 성능을 개선하는 것이 필수적이다.¹⁷

국립한밭대학교 윤창민 교수팀은 궤련형 담배 폐기물을 완전히 재활용하여 polylactic acid(PLA) 필터를 플렉서블 기판으로 활용하여 고성능 플렉서블 전고체 비대칭 슈퍼카페시터(flexible all-solid-state asymmetric supercapacitor, FASC) 장치를 개발하였다. 상세히는, 궤련형 담배 폐기물에서 담뱃잎과 필터부는 탄화를 통해 탄소 전구체(heated tobacco waste-derived carbon, HTW-C)로 사용되었다. PLA 필터는 dichloromethane(DCM) 용액에 용해한 후, 간단한 드롭 캐스팅 및 건조 공정을 통해 플렉서블 기판으로 제작되었다(그림 4a). 플렉서블 전극을 제조하기 위하여 PLA 필터를 1, 3, 5, 7, 9개로 조절하여 기판의 유연성, 굽힘 및 인장 테스트를 수행하였다(그림 4b). PLA 필터의 개수가 적을 경우에는 찢어짐 현상이 발생하였으며 반대로 PLA 필터의 개수가 많을 경우에는 굽힘이 아닌 접힘 현상이 발생하였다. 결론적으로, 플렉서블 전극을 제조하기 위해 5개의 PLA 필터를 사용하였을 때 균열 없이 부드러운 굽힘 특성을 유지하는 것을 확인하였다.

또한, 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 플렉서블한 탄소 기반 전극에 MnO_2 와 Fe_3O_4 를 각각 양극과 음극에 코팅하여 페이스트 혼합 방식을 통해 금속 산화물을 도입하였다(그림 5a). 금속 산화물의 첨가로 인해 비전도성 PLA 기반

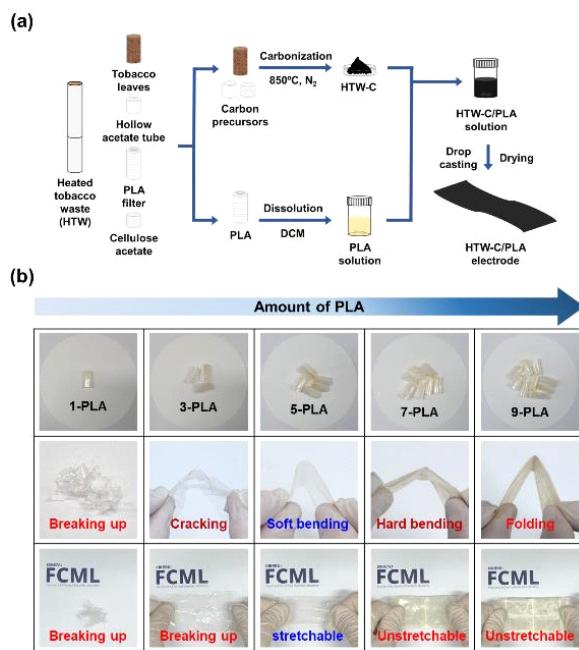


그림 4. (a) 가열된 담배 폐기물을 활용한 플렉서블 전극 재활용 방법 모식도. (b) PLA 필터 개수에 따른 플렉서블 기판의 굽힘 및 인장 시험 결과.

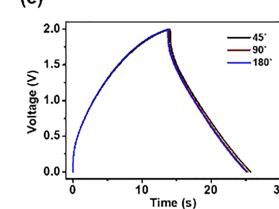
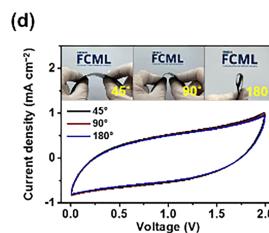
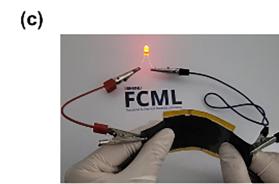
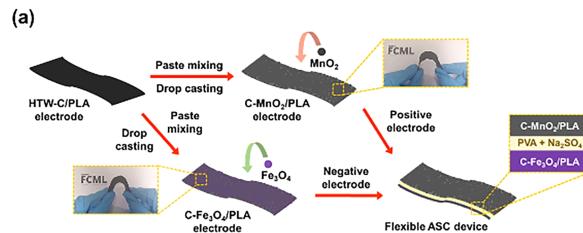


그림 5. (a) 금속 산화물 코팅을 통한 FASC 장치 제조 모식도. (b) 제조한 FASC 장치의 디지털 이미지. (c) 제조한 FASC 소자를 이용한 LED 점등 확인. (d) 45°, 90°, 180° 굽힘 각도에서 FASC 소자의 CV 및 (e) GCD 곡선.

조성물 내에서 금속 산화물이 치환 및 충전 역할을 하여 전극의 전기 전도도를 향상시켰으며, 금속 산화물이 일정 양을 초과할 경우 전기 전도도가 감소하는 현상을 확인하였다.¹⁸ 금속 산화물 별 최적의 전기 전도도는 PLA와 탄소가 혼합된 용액에 MnO_2 를 0.4 g 첨가하여 제조한 전극이 $378 \mu\text{S cm}^{-1}$, Fe_3O_4 를 0.3 g 첨가하여 제조한 전극은 $660 \mu\text{S cm}^{-1}$ 으로 나타났다. 최적화된 금속 산화물을 함유량을 기반으로 제조된 C- MnO_2 /PLA 및 C- Fe_3O_4 /PLA 전극은 각각 1 mA cm^{-2} 에서 34.8 및 47.9 mF cm^{-2} 의 뛰어난 정전 용량을 확인하였다. 최종적으로 FASC 장치는 C- MnO_2 /PLA를 양극으로, C- Fe_3O_4 /PLA를 음극으로 사용하여 조립되었다(그림 5b). 제조한 FASC 장치는 1 mA cm^{-2} 에서 5.8 mF cm^{-2} 의 우수한 정전 용량을 나타내었다. 또한, 금속 산화물 코팅으로 인하여 전압 범위가 0.0–2.0 V로 증가하였으며 이로 인해 1.8 V의 빨간 LED를 성공적으로 점등하였다(그림 5c). 추가적으로, 제조한 FASC 장치는 45°, 90°, 180°의 다양한 굽힘 및 인장 조건에서도 안정적인 전기화학적 성능을 유지하였으며, 친환경성 확보를 위해 궤련형 담배 폐기물을 재활용한 플렉서블 슈퍼카페시터 전극의 제조 가능성을 입증하였다(그림 5d,e).

2.4 폐비닐을 재활용한 분리막의 제조 및 전기화학적 성능 평가

폐비닐은 폴리에틸렌(PE)의 고분자 중합 반응에 의해

합성되며, PE는 비닐뿐만 아니라 에너지 저장 장치에서 사용되는 분리막의 제조에도 활용된다. 분리막은 에너지 저장 장치 내에서 양 전극 간의 직접적인 접촉을 방지하고, 전기적으로 절연된 상태를 유지하는 역할을 수행한다.¹⁹ 분리막의 높은 기공도는 배터리의 내부 저항을 감소시키고, 전해액 내의 이온 이동 속도를 향상시킬 수 있다.²⁰ 또한, 높은 젖음성을 가지는 분리막은 배터리 내부에서 전해액의 부분적 건조를 방지함으로써 배터리의 안정성을 향상시킨다. 전기방사법은 고분자를 통해 분리막을 제조할 수 있는 방법 중 하나로, 점도가 적절한 고분자 용액에 고전압을 인가하여 나노섬유 형태의 분리막을 형성할 수 있다.²¹

국립한밭대학교 윤창민 교수팀은 폐비닐에서 추출한 PE를 전기방사법을 통해 얇은 섬유 형태의 분리막으로 제조하였다.²² 상세히는, 고분자의 농도에 따른 분리막의 형상을 확인하였으며, 10.0 wt%의 폐비닐로 제조된 분리막은 bead가 형성되지 않는 약 400 nm의 두께의 나노섬유로 구성되어 높은 기공도와 우수한 기계적 물성을 갖춘 최적 조건의 분리막(vinyl waste-derived separator, VWS)을 형성하였다(그림 6a). 그러나 PE는 소수성을 지니고 있어

수계 슈퍼커패시터 전해액과의 젖음성이 저하되고, 이로 인해 이온전도도가 감소하는 문제가 발생한다.²³ 따라서, 상압 산소 플라즈마 처리를 통해 분리막 표면에 친수성 작용기를 도입하여 젖음성을 향상시켰다.²⁴ 플라즈마 처리 전 Pristine VWS의 경우 107.1°의 접촉각을 나타냈으며, 플라즈마 세기를 100 W로 처리했을 때 접촉각은 68.4°로 향상된 친수성 특성을 확인하였다(그림 6b). 폐비닐 기반 분리막의 전기화학적 성능 평가를 위해 양극과 음극으로 각각 MnO₂, Fe₂O₃를 사용하여 2전극 슈퍼커패시터 소자를 구성하고, 0~1.5 V의 전압 범위에서 순환전압전류법으로 성능을 측정하였다. 그 결과, 플라즈마 처리된 폐비닐을 재활용 분리막(VWS-100W)을 적용한 소자의 비정전용량은 100 mV s⁻¹ 주사속도에서 57.9 F g⁻¹으로 측정되었으며, 안정적인 전기화학적 특성을 나타내는 것을 확인하였다(그림 6c). 또한, 교류임피던스 분석을 통해 4.3 Ω의 전하 전달 저항을 확인하였으며, 이를 통해 100 W로 플라즈마 처리된 PE 기반 분리막으로 제조된 소자가 가장 낮은 전하 전달 저항과 높은 이온 확산 속도를 제공함을 확인하였다(그림 6d).

3. 결론

본 특집에서는 최근 급증하고 있는 바이오매스 폐기물을 에너지 저장 장치 소재로 활용할 수 있는 다양한 방법에 대하여 소개하였다. 특히, 커피 및 담배와 같은 기호식품의 폐기물에서 유래한 바이오매스는 다양한 화학적 방법을 통해 고부가가치 탄소 기반 소재로 전환될 수 있었다. 또한, 전기방사, 플라즈마, 전도성 고분자 코팅을 적용하여 비표면적과 전기 전도성을 향상시키며 고성능 에너지 저장 장치의 활물질로 활용할 수 있음을 확인하였다. 추가적으로, 바이오매스에서 추출한 고분자를 활용하여 제조한 플렉서블 전극과 폐비닐 기반의 분리막은 유연성과 경량화가 필요한 다양한 전자 기기에도 바이오매스 폐기물이 사용될 수 있음을 보여준다. 이러한 재활용 방법은 바이오매스 폐기물의 환경오염 문제를 해결할 뿐만 아니라, 자원순환의 새로운 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

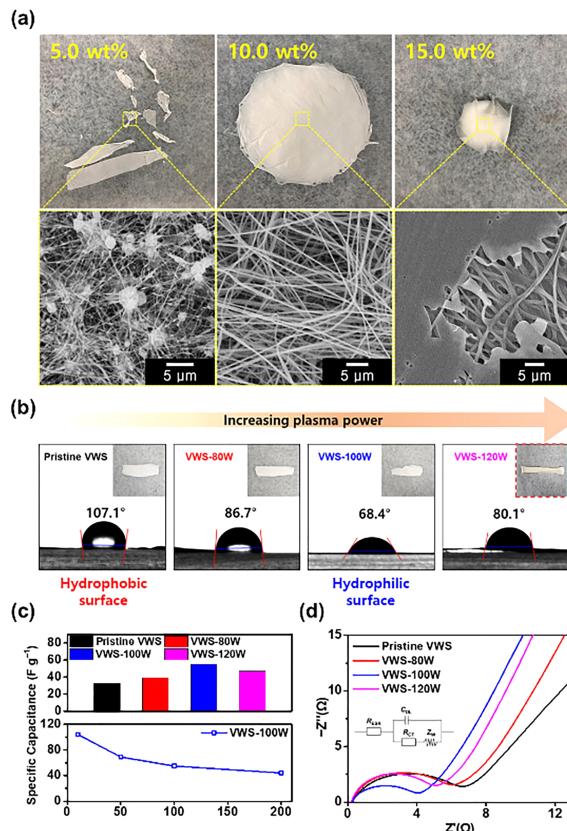


그림 6. (a) 5.0, 10.0, 15.0 wt% 농도의 폐비닐 기반 분리막(VWS)의 디지털 및 FE-SEM 이미지. (b) 플라즈마 세기에 따른 VWS의 접촉각을 통한 친수성 평가. (c) 100 mV s⁻¹에서 계산된 VWS 기반 소자의 비정전용량(위)과 VWS-100W 기반 소자의 주사속도에 따른 비정전용량(아래). (d) VWS 기반 소자의 교류 임피던스 분석.

- A. Demirbaş, *Energy Convers. Manag.*, **42**, 1357 (2001).
- M. Hassan, A. K. Mohanty, and M. Misra, *Mater. Des.*, **237**, 112558 (2024).
- X.-L. Zhou, H. Zhang, L.-M. Shao, F. Lü, and P.-J. He, *Waste Biomass Valor.*, **12**, 1699 (2021).
- B. Zhu, R. Raza, H. Qin, Q. Liu, and L. Fan, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2986 (2011).
- E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001).

6. R. T. Yadlapali, R. R. Alla, R. Kandipati, and A. Kotapati, *J. Energy Storage*, **45**, 104194 (2022).
7. R. R. Mamaghani, R. Sarraf-Mamoory, and K. Yousefpour, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **35**, 1228 (2024).
8. X. Yuan, F. Ma, L. Zuo, J. Wang, N. Yu, Y. Chen, Y. Zhu, Q. Huang, R. Holze, Y. Wu, and T. van Ree, *Electrochim Energ Rev.*, **4**, 1 (2021).
9. X. Huang, *J. Solid State Electrochem*, **15**, 649 (2010).
10. D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. Á. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, and H. Pereira, *Ind. Crops Prod.*, **50**, 423 (2013).
11. A. Baratloo, A. Rouhipour, M. M. Forouzanfar, S. Safari, M. Amiri, and A. Negida, *Anesth. Pain Med.*, **6**, e33193 (2016).
12. D. H. Kim, M. S. Kim, S. Jekal, J. Kim, H.-Y. Kim, Y.-R. Chu, C.-G. Kim, H. S. Sim, and C.-M. Yoon, *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, **31**, 57 (2023).
13. M. Lee, G.-P. Kim, H. D. Song, S. Park, and J. Yi, *Nanotechnology*, **25**, 345601 (2014).
14. J. Kim, S. Jekal, D. H. Kim, and C.-M. Yoon, *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, **30**, 5 (2022).
15. D. Kasprzak, C. C. Mayorga-Martinez, and M. Pumera, *Energy Fuels*, **37**, 74 (2022).
16. Y. Du, P. Xiao, J. Yuan, and J. Chen, *Coatings*, **10**, 892 (2020).
17. X.-P. Gao and H.-X. Yang, *Energy Environ. Sci.*, **3**, 174 (2010).
18. R. Liang, Y. Du, P. Xiao, J. Cheng, S. Yuan, Y. Chen, J. Yuan, and J. Chen, *Nanomaterials*, **11**, 1248 (2021).
19. W. Tang, T. Zhao, K. Wang, T. Yu, R. Lv, L. Li, F. Wu, and R. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2314045 (2024).
20. S. Wang, Z. Ma, W. Zhao, Z. Guo, H. Zhao, and L. Ren, *Appl. Energy*, **364**, 123136 (2024).
21. D. M. D. Babiker, Z. R. Usha, C. Wan, M. M. EL. Hassaan, X. Chen, and L. Li, *J. Power Sources*, **564**, 232853 (2023).
22. C.-G. Kim, Y.-H. Ra, S. Jekal, and C.-M. Yoon, *J. Korea Org. Resour. Recycl. Assoc.*, **32**, 31 (2024).
23. Y. Jiang, C. Sun, F. Dong, H. Xie, and L. Sun, *Particuology*, **91**, 29 (2024).
24. Y. Ding, Y. Jiang, C. Zeng, and H. Jin, *J. Mater. Sci.*, **59**, 12154 (2024).