

# 오일 추출에 의해 물성이 향상된 커피 찌꺼기 활성탄소기반 슈퍼커패시터 제조 및 그 전기화학적 특성

김경수\* · 민충기\* · 이영석\*,\*\*,†

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*충남대학교 탄소융복합기술연구소  
(2023년 6월 8일 접수, 2023년 7월 4일 수정, 2023년 7월 5일 채택)

## Preparation of Coffee Grounds Activated Carbon-based Supercapacitors with Enhanced Properties by Oil Extraction and Their Electrochemical Properties

Kyung Soo Kim\*, Chung Gi Min\* and Young-Seak Lee\*,\*\*,†

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

\*\*Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received June 8, 2023; Revised July 4, 2023; Accepted July 5, 2023)

### 초 록

바이오 폐기물의 활용도를 높이기 위해 오일 추출 및 KOH 활성화를 통해 제조된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소를 이용하여 슈퍼커패시터 성능을 고찰하였다. 커피 찌꺼기에 오일 추출은 노말헥산 및 아이소프로필 알코올 용매를 사용한 용매 추출로 수행되었다. 오일 추출 후 KOH 활성화를 통해 제조된 AC\_CG-Hexane/IPA는 오일 추출 없이 KOH 활성화로만 제조된 AC\_CG보다 비표면적은 최대 16% 및 평균 기공 크기는 최대 2.54 nm로 증가되었다. 또한, 커피 찌꺼기의 오일 추출함에 따라 제조된 활성탄소의 pyrrolic/pyridinic N 작용기는 증가되었다. 순환전압전류법 측정 실험으로부터, 10 mV/s의 전압 주사 속도에서 AC\_CG-Hexane/IPA의 비정전용량은 133 F/g으로, AC\_CG (100 F/g)의 비정전용량에 비해 33% 향상된 값을 나타냈다. 그 결과 커피 찌꺼기의 오일 추출을 통한 성분 제거를 통하여 활성탄소의 메조기공의 크기 및 비표면적의 부피 향상과 pyrrolic/pyridinic N 작용기가 전기화학적 활성으로 전기전도도를 증가로 인한 시너지 효과로 향상된 전기화학적 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 바이오 폐기물인 커피 찌꺼기의 재활용 방법 및 적용에 대해 제시하였으며, 고성능 슈퍼커패시터의 전극 재료로 활용할 수 있는 효율적인 방법 중 하나라고 판단된다.

### Abstract

Capacitor performance was considered using coffee grounds-based activated carbon produced through oil extraction and KOH activation to increase the utilization of boiwaste. Oil extraction from coffee grounds was performed by solvent extraction using n-Hexane and isopropyl alcohol solvents. The AC\_CG-Hexane/IPA produced by KOH activation after oil extraction increased the specific surface area by up to 16% and the average pore size by up to 2.54 nm compared to AC\_CG produced only by KOH activation without oil extraction. In addition, the pyrrolic/pyridinic N functional group of the prepared activated carbon increased with the extraction of oil from coffee grounds. In the cyclic voltage-current method measurement experiment, the specific capacitance of AC\_CG-Hexane/IPA at a voltage scanning speed of 10 mV/s is 133 F/g, which is 33% improved compared to the amorphous capacity of AC\_CG (100 F/g). The results show improved electrochemical properties by improving the size and specific surface area of the mesopores of activated carbon by removing components from coffee grounds oil and synergistic effects by increasing electrical conductivity with pyrrolic/pyridinic N functional groups. In this study, the recycling method and application of coffee grounds, a bio-waste, is presented, and it is considered to be one of the efficient methods that can be utilized as an electrode material for high-performance supercapacitors.

**Keywords:** Biomass waste, Coffee grounds, Supercapacitor, Oil extraction

## 1. 서 론

화석 에너지의 고갈과 국제 환경 규제의 강화로 에너지 저장 시스템 개발에 대한 관심이 급증하고 있으며, 현재 우리 사회의 에너지 수요를 충족시키기 위해 많은 양의 에너지를 저장할 수 있는 에너지 저장 시스템이 연구되고 있다[1-4]. 많은 에너지 저장 시스템 중 슈퍼커

† 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

패시터는 높은 전력 밀도, 빠른 충·방전 속도 및 긴 사이클 수명의 장점을 가지고 있다. 슈퍼커패시터는 전극과 전극의 계면에서 전해액 이온의 물리적 흡착 및 탈착을 통해 이온을 저장하기 때문에, 전극 재료의 특성이 전기화학적 성능에 영향을 준다[5-7]. 슈퍼커패시터에 사용되는 다양한 전극 재료 중 다공성 탄소가 널리 사용되고 있으며, 다공성 탄소는 비표면적이 크고 빠른 이온 이동/확산이 용이한 메조기공을 가지고 있다[8-10]. 그러나 다공성 탄소를 생산하기 위해서는 비용이 많이 들고 환경에 악영향을 미치는 단점을 가지고 있기 때문에 이를 해결하기 위하여 바이오 폐기물을 활용하려는 연구가 진행되고 있다[11-19,21]. 특히 바이오 폐기물은 석유나 천연가스보다 탄소, 산소 및 질소 등을 많이 함유하고 있으며, 더 낮은 온도에서도 활성탄소를 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서, 낮은 열처리 공정에서 환경 오염을 줄이기 위해 저비용 탄소 전구체로 사용될 수 있다 [12]. Y. S. Lee[13]는 다공성 전극 재료를 형성하기 위해 간단한 KOH 활성화 공정을 사용하였다. 이와 같이, 일부 연구에서는 다공성 탄소 전구체로서 곡물 잔류물[14], 커피 찌꺼기[15], 망고 씨 껍질[16], 동물 뼈[17], 과일 껍질[18], 차 잔류물[19] 등의 바이오 폐기물이 사용되며, 그 중에서도 수집이 용이하고 널리 사용되는 바이오 폐기물을 개발하는 것이 바람직하다.

커피는 가장 인기 있는 음료 중 하나이며, 소비는 전 세계적으로 꾸준히 증가하고 있다[20]. 커피 찌꺼기는 커피를 만드는 과정에서 발생하며, 매년 수백만 톤의 커피 찌꺼기가 쓰레기로 생성된다. 또한 커피 찌꺼기가 분해될 때 발생하는 환경에 심각한 악영향을 미치는 메탄가스를 해결하고, 이를 경제적으로 유익한 다공성 탄소물질로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다[21]. 커피 찌꺼기(coffee grounds, CG)는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌으로 구성되며, 열처리 과정에서 다양한 성분(카페인, 탄닌, 폴리페놀 등)이 증발하여 많은 공극을 형성한다[22]. L. Y. Lin의 연구팀[23]은 KOH, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>를 포함한 다른 다공성 물질로 커피 찌꺼기를 활성화했다. 또한, 커피 찌꺼기로 만든 전극으로부터 슈퍼커패시터 용량을 향상시키기 위해 다공성 탄소 재료의 구조를 다양한 방식으로 최적화하기 위한 연구가 진행되고 있다[24]. V. Sahajwalla의 연구팀[25]은 비표면적이 개선되고 동시에, 질소 원소가 도핑된 메조 다공성 탄소를 제조하기 위해 서로 다른 열처리 공정에 의해 연구가 진행되었다. 이를 통해 질소와 산소가 도핑된 다공성 탄소재를 제조하였다. 또한, E. Mijowska의 연구팀[26]은 FeCl<sub>3</sub>를 촉매로 열처리하여 메조 다공성 구조를 형성하고, KOH 활성화 공정을 통해 미세기공을 형성하며 비표면적이 개선된 다공성 탄소를 제조하였다. 이러한 연구는 바이오 폐기물과 무기 불순물의 이중 구조를 제거하여 다공성 탄소 구조를 최적화할 수 있으며, 슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

바이오 폐기물의 무기 불순물 및 이중 구조물을 제거하는 방법으로 용매를 통한 오일 추출 방법이 많이 연구되고 있다. 커피 찌꺼기는 일반적으로 약 11~20 wt%의 높은 오일 함량을 가지며, 커피 찌꺼기에서 오일을 추출하여 용매의 가용 성분인 탄소 및 수소 화합물을 제거하는 것으로 알려져 있다. M. Kaltschmitt의 연구팀[27]은 다양한 추출 용매(극성 및 비극성)를 사용하여 커피 찌꺼기의 오일에 가용 성분의 화학적 및 물리적 특성을 연구했다. 또한, G. Prateepchaikul의 연구팀 [28]은 혼합 용매(헥산, 무수 에탄올, 수화 에탄올 및 메탄올)를 사용하여 오일 추출된 커피 찌꺼기의 물리적 및 화학적 특성을 조사했다. 이러한 결과를 통하여 커피 찌꺼기의 오일 추출은 다공성 탄소의 구조를 최적화할 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 용매 추출법을 이용하여 오일이 추출된 커피 찌꺼기

기반의 활성탄소의 슈퍼커패시터 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. 구체적으로는 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 표면 화학적 특성, 기공 구조 변화, 에너지 저장 특성 등을 확인하였다. 이를 통해, 바이오 폐기물인 커피 찌꺼기를 이용한 재활용 방법 및 적용 분야를 제시하고, 고성능 슈퍼커패시터의 전극 재료로서 바이오 폐기물의 사용 가능성을 확인하고자 하였다. 이를 통하여 간단한 오일 추출 방법으로 고성능 슈퍼커패시터 전극 소재로 활용하여 활성탄소의 소재로서 바이오 폐기물의 재활용성을 높였으며, 간단한 소재 처리 방법으로 고부가가치의 탄소를 제조할 수 있기 때문에 지속가능한 연구로서 방향을 제시한다고 생각된다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 논문에서는 전극 활물질의 원재료로 커피 찌꺼기(CG, 한국의 로컬 커피숍)를 사용하였다. 노말헥산(n-Hexane, Sigma-Aldrich, 95%)과 아이소프로필 알코올(IPA, Sigma-Aldrich, 99%) 용매를 사용하여 커피 찌꺼기에서 용매 가용 성분을 제거하였다. 활성화제로는 수산화 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. 슈퍼커패시터용 전극 슬러리를 제조하기 위하여 도전제 및 바인더로는 카본블랙(carbon black, Super-P, LI Timcal Ltd.)과 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF, Mw 534,000, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 분산매로는 메틸피롤리돈(NMP, 1-methyl-2-pyrrolidinone Sigma-Aldrich, 99.5%)을 사용하였다.

### 2.2. 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소 제조

샘플 준비는 Figure 1과 같이 수행되었다. CG는 수분을 제거하기 위해 110 °C에서 48시간 동안 오븐에서 건조하였다. 건조된 CG 20 g의 가용 성분을 제거하기 위해 70 °C에서 n-Hexane 및 n-Hexane과 IPA의 1:1 혼합용매 100 mL로 5시간 동안 오일 추출을 수행하였다. 준비된 오일 추출된 CG의 이름은 CG-X (X는 오일 추출 용매)로 명명하였다. CG-X는 600 °C에서 10 °C/min의 가열 속도로 질소 분위기 하에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리된 CG-X와 KOH (CG-X와 KOH의 질량비 = 1:1)를 혼합한 후, 800 °C에서 10 °C/min의 승온 속도로 1시간 동안 활성화하여 커피 찌꺼기 기반의 활성탄소를 제조하였다. 제조된 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반의 활성탄소는 사용된 추출 용매에 따라 각각 AC CG, AC CG-Hexane, AC CG-Hexane/IPA로 명명하였다.

### 2.3. 특성화

준비된 오일 추출된 CG는 Mettler Toledo (TGA)에 의해 열분해 시 열 거동을 특성화하기 위해 분석되었다. 열처리된 오일 추출된 CG의 원소 함량을 분석하기 위해 elemental analysis (EA, Flash 2000 및 EA1112, Thermo Fisher Scientific)를 수행하였다. 제조된 오일 추출된 CG 기반 활성탄소의 형태는 주사전자현미경(SEM, UHRSU8230, Hitachi)으로 조사하였다. 라만 분석(LabRAM HR-800, Horiba)은 514 nm의 레이저로 수행하여 제조된 시료의 구조를 조사하였다. 준비된 샘플의 화학적 조성은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, K-alpha+, Thermo VG Scientific)으로 조사되었다. 활성탄소의 기공 구조는 77 K에서 질소 기체의 흡·탈착(3-Flex, Micromeritics Instrument Corp.)을 통하여 분석하였고, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 식, 그리고 Barrett-Joyner-

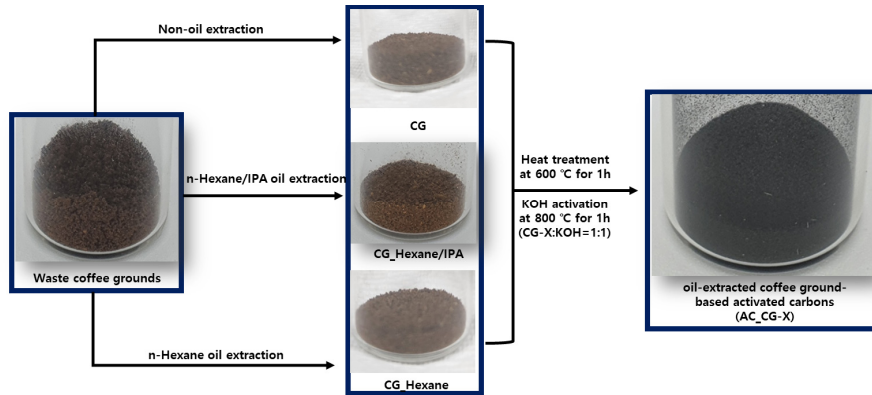


Figure 1. Schematic of oil-extracted coffee grounds based on activated carbon.

Halenda (BJH) 식을 사용하여 각 샘플에 대한 비표면적과 메조기공의 크기와 부피를 계산하였다.

2.4. 전기화학적 측정

제조된 활성탄소의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 다음과 같은 전극 슬러리를 제조하였다. 제조된 활성탄소, 카본블랙 및 분산매인 NMP에 PVDF를 10 wt%를 녹인 용액을 80:10:10의 중량비로 10분 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이후 이 슬러리를 바 코팅법을 이용하여 티타늄 판 위에 200 μm 두께로 코팅하고, 120 °C의 진공오븐에서 8시간 동안 건조하였다. 건조된 전극을 3 × 3 cm<sup>2</sup> 크기로 절단하여 오일 추출에 따른 커피 찌꺼기 기반 활성탄소 전극의 에너지 저장 특성을 확인했으며, computer-controlled potentiostat/galvanostat (Ivium Technologies)을 이용하여 3개의 전극으로 분석을 수행하였다. 작업 전극으로는 커피 찌꺼기 기반 활성탄소와 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소 전극을 사용하였고, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극을 이용하였으며, 상대전극으로는 티타늄을 사용하였다. Cyclic voltametry (CV) 측정은 1 M NaCl 전해질을 사용하여 0 ~ 1 V 범위에서 1 mV/s 및 100 mV/s의 전압 스캔 속도로 분석하였다. 제조된 샘플의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정은 10 mV 진폭으로 100 kHz~10 mHz의 범위에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오일 추출이 커피 찌꺼기의 물성에 미치는 영향

커피 찌꺼기와 오일 추출된 커피 찌꺼기의 온도에 따른 열 안정성을 확인하기 위해 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 커피 찌꺼기 및 오일 추출된 커피 찌꺼기는 크게 세 개의 섹션으로 나눌 수 있다. 먼저 모든 시료는 250 °C 이하 구간까지 약 5%의 무게 감소를 보이며, 거의 유사한 그래프 형태를 보여 오일 추출에 따른 성분 변화는 없는 것으로 판단된다. 그러나 250~350 °C 범위에서 모든 샘플이 동일한 빠른 체중 감소를 보였으며, 350 °C 이후 CG는 CG-Hexane 및 CG-Hexane/IPA보다 더 많은 체중 감소를 보였다. 또한 후속 온도에서 체중 감소 차이를 유지하면서 900 °C까지 작지만 점진적인 체중 변화가 발생하는 것이 관찰되었다[29]. CG의 최종 잔류량은 약 18%인 반면, CG-Hexane 및 CG-Hexane/IPA의 최종 잔류량은 약 22%를 나타내었다. 오일 추출 여부에 따라 약 4%의 중량 감소 차이가 있는 점을 고려하면, 오일 추출 시 커피 찌꺼기에 존재하는 가용성분을 n-Hexane과 IPA 용매가 제거하여 열적 안정성이

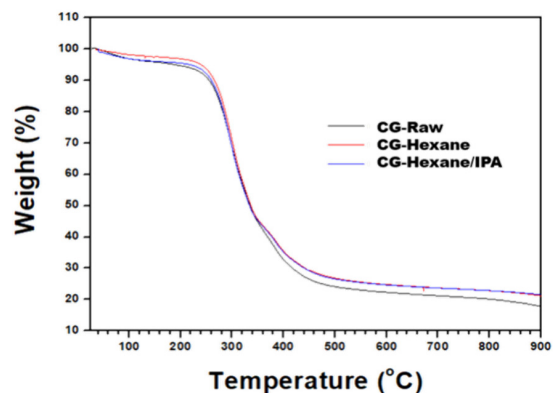


Figure 2. Thermogravimetric analysis (TGA) for CG, CG-Hexane, and CG-Hexane/IPA.

Table 1. Elemental Analysis of CG, CG-Hexane, and CG-Hexane/IPA

	C (at%)	H (at%)	O (at%)	N (at%)
CG	50.49	7.02	33.74	2.51
CG-Hexane	48.38	6.58	35.64	2.67
CG-Hexane/IPA	47.55	6.66	36.13	2.68

향상된 것으로 판단된다. 그리고 최종 시료의 체중 감소는 약 80% 정도로 관찰되었는데, 이는 커피 찌꺼기의 성분인 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 바이오매스 성분들이 분해된 것으로 판단된다. 이들 성분은 열 분해되면서 질소와 산소 원소를 포함하는 탄소 구조로 형성되는 것으로 알려져 있다. 600 °C에서 열처리된 오일 추출된 커피 찌꺼기의 원소 함량을 확인하기 위해, 원소 분석을 수행하여 Table 1에 나타내었다. 오일 추출된 커피 찌꺼기의 경우 산소와 질소 함량은 약간 증가한 반면 탄소 함량은 감소했다. 이는 용매를 이용한 오일 추출에 의하여 커피 찌꺼기의 오일 제거와 동시에 가용성 탄소 화합물 성분 제거로 인해 질소와 산소의 함량이 상대적으로 증가했기 때문으로 사료된다.

3.2. 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 물리화학적 특성

SEM 분석은 Figure 3와 같이 오일 추출 및 KOH 활성화로 제조된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 표면 형태를 확인하기 위해 수행되었다. Figure 3(a,d)는 KOH로 오일 추출하지 않은 커피 찌꺼기를 활성화하

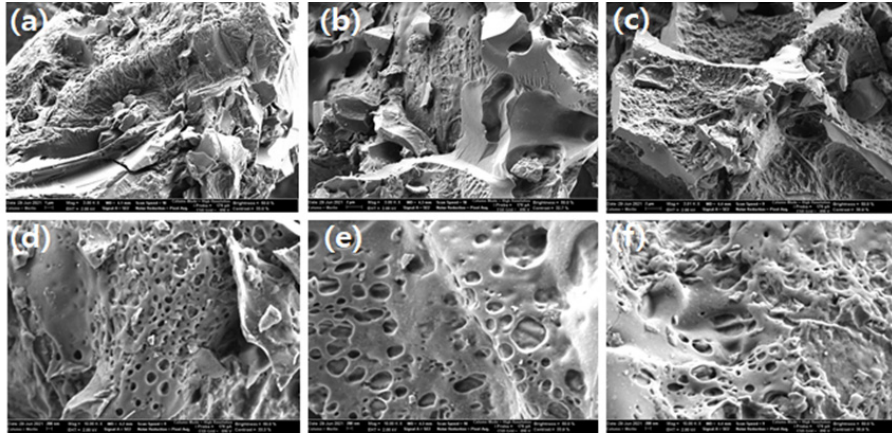
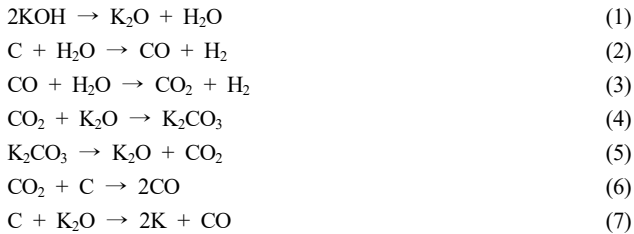


Figure 3. SEM image of (a) AC\_CG (b) AC\_CG-Hexane (c) AC\_CG-Hexane/IPA and Higher magnification view from (d) AC\_CG (e) AC\_CG-Hexane (f) AC\_CG-Hexane/IPA.

여 제조된 AC\_CG의 형상 및 메조기공의 SEM 결과를 보여준다. 활성화 공정을 통해 수 나노미터에서 수십 나노미터에 이르는 다양한 직경의 기공이 관찰된다. KOH 활성화 과정에서 커피 찌꺼기가 각종 칼륨 화합물과 반응해 탄소 구조물에 기공이 형성된 것으로 확인된다 [30]. 커피 찌꺼기 및 오일 추출된 커피 찌꺼기의 KOH로 활성화 동안 주요 화학 반응은 다음과 같다[식 (1)-(7)]:



커피 찌꺼기와 KOH 활성화 반응은 700 °C 이하에서 탄소와 KOH 사이의 반응(1-4)과 700 °C 이상의 온도에서 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 반응(5-7)으로 구분된다. 커피 찌꺼기가 다양한 칼륨 화합물과 반응하여 탄소 프레임 구조에 기공을 형성하였다.

Figure 3(b,e)는 커피 찌꺼기에서 n-Hexane 용매로 오일을 추출하고 KOH를 활성화하여 얻은 AC\_CG-Hexane의 표면 형태가 관찰된다. AC\_CG보다 표면이 거칠고 기공 크기가 큰 것을 확인할 수 있다. 또한, Figure 3(c,f)는 n-Hexane과 IPA의 혼합 용매를 사용하여 커피 찌꺼기에서 오일을 추출한 후 KOH에 의해 활성화된 AC\_CG-Hexane/IPA의 SEM 이미지이며, 표면이 다른 샘플에 비해 제일 거친 표면을 가지는 것을 확인하였다. 매우 거칠어진 표면을 통하여 가장 활성화 반응이 진행된 것으로 판단되며, 기공 크기가 가장 큰 것으로 관찰되었다. 이는 n-Hexane과 IPA의 혼합 용매를 사용하여 오일을 추출할 때 커피 찌꺼기의 오일 성분뿐만 아니라 커피 찌꺼기 표면에 존재하는 가용 성분도 제거되었으며, 이를 통하여 활성화 과정에서 활성화가 더욱 촉진된 것으로 판단된다[29,30]. 한편, 제조된 활성탄소 시료의 표면 구조 성분을 분석하기 위하여 Raman 분석을 수행하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이, 오일 추출 유무에 관계없이 활성탄소의 구조 성분은 거의 유사한 것으로 관찰된다. 따라서, 오일 추출 과정에서 커피 찌꺼기의 가용 성분이 제거되지만, 오일 추출에 의해 활성화된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소는 활성탄소 구조 성분

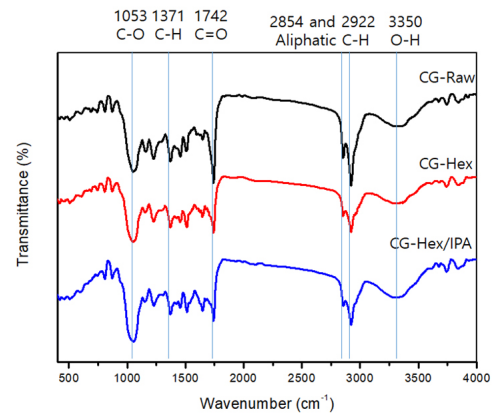


Figure 4. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis of AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA.

에는 큰 변화가 없는 것으로 판단된다[33]. XPS 분석은 AC\_CG, AC\_CG-Hexane 및 AC\_CG-Hexane/IPA 샘플의 표면 화학적 특성을 조사하기 위해 수행되었으며, 샘플 표면의 C, O, N 원소의 비율은 Table 2(a)와 같다. 제조된 활성탄소는 오일 추출에 따라 C 함량이 감소하고 O 및 N 함량이 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 커피 찌꺼기의 오일 추출 과정에서 오일과 가용 성분의 탄소성분이 제거되기 때문에, 제조된 활성탄소 표면의 C 함량이 감소하며, O 및 N 원소비가 증가하는 것으로 확인된다. 또한, 활성탄소 표면에 N 원소 비율을 증가시키면 슈퍼커패시터의 용량을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있으므로[30,34], 오일 추출을 통하여 제조된 활성탄소의 향상된 슈퍼커패시터 성능이 기대할 수 있다. 제조된 활성탄소 표면의 질소 원소의 결합 구조 및 함량을 보다 상세하게 조사하기 위하여 XPS N1s 스펙트럼 피크를 각 결합 구조를 의미하는 세부 피크로 나누어 Figure 5에 나타내었으며, 피크 위치, 작용기 종류 및 함량 값을 Table 2(b)에 나타내었다. 스펙트럼은 각각 398.7, 399.6, 400.9 및 402.9 eV에서 pyridinic-N, pyrrolic-N, graphitic-N 및 N-Oxide와 관련된 네 개의 피크로 구분되었다. AC\_CG-Hexane/IPA 활성탄소는 pyrrolic-N 함량이 매우 높은 것으로 관찰되었다. 일반적으로 pyrrolic-N 작용기는 다른 질소 관능기보다 활성이 높고 전자를 잘 받아들여 전기화학적 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[35]. 따라서 커피 찌꺼기의 오

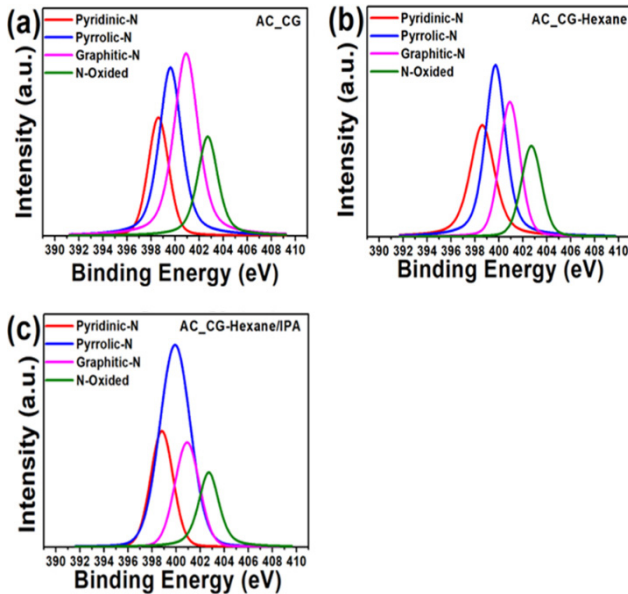
**Table 2. XPS Analysis of AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA (a) Percentage of Each Element and (b) N1s Peak Parameters**

(a) Percentage of each element

	C (%)	O (%)	N (%)
AC_CG	80.74	1.74	17.52
AC_CG-Hexane	77.24	1.91	20.85
AC_CG-Hexane/IPA	75.69	1.89	22.42

(b) N1s peak parameters

Peak Component	Binding energy (eV)	CG (%)	CG-Hexane (%)	CG-Hexane/IPA (%)
Pyridinic-N	398.7	17.2	26.5	19.8
Pyrrolic-N	399.6	30.5	34.0	47.0
Graphitic-N	400.9	36.0	23.6	19.5
N-Oxidized	402.9	16.3	15.9	13.7

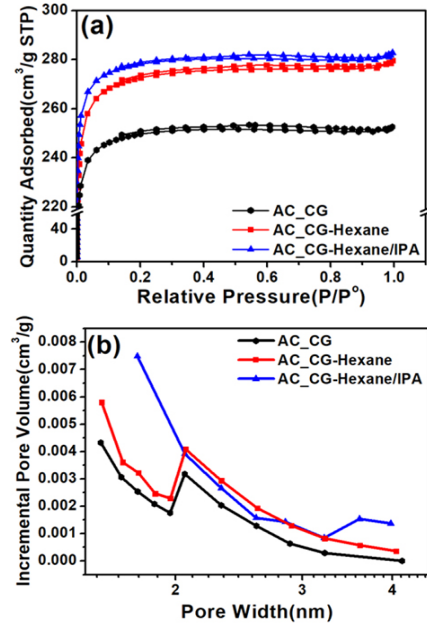


**Figure 5. High resolution XPS spectra of N1s of (a) AC\_CG, (b) AC\_CG-Hexane, and (c) AC\_CG-Hexane/IPA.**

일 추출은 활성탄소 표면 질소 함량과 pyrrolic-N 작용기 함량을 증가시키기 때문에 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능을 향상시킬 것으로 판단된다.

**3.3. 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 비표면적 및 기공구조 특성**

제조된 활성탄소의 기공 특성 변화를 분석하기 위해 N<sub>2</sub> 흡착 및 탈착 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 6 및 Table 3에 나타내었다. 제조된 샘플은 히스테리시스 루프가 있는 흡착/등온선을 보여주며 Figure 6(a)에 나타내었다. 일반적으로 IUPAC는 단일 성분 흡착 등온선을 6가지 유형으로 분류된다. 제1종 그래프는 마이크로 크기의 기공으로 구성된 활성탄소에 나타나는 그래프로서, 고압부에서 x축과



**Figure 6. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis showing the (a) nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore-size distribution of AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA.**

**Table 3. BET Surface Areas, BJH Average Pore Diameters, and BJH Average Pore Volumes of AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA**

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	BJH average pore diameter (nm)	BJH average pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
AC_CG	950.7	2.289	0.014
AC_CG-Hexane	1052.2	2.408	0.017
AC_CG-Hexane/IPA	1107.3	2.537	0.023

평행한 그래프를 보여준다[36]. 이를 통해, 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소는 미세기공과 메조기공을 갖는 다공성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. AC\_CG는 950.7 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지며, AC\_CG-Hexane는 1,052 m<sup>2</sup>/g, AC\_CG-Hexane/IPA는 1,107 m<sup>2</sup>/g의 가장 큰 비표면적을 가지며 AC\_CG보다 16% 증가한 것을 관찰할 수 있다. 활성탄소의 기공 부피는 전해질 이온의 빠른 저장 및 운반에 기여하기 때문에 슈퍼커패시터의 용량에 영향을 미친다. 따라서 비표면적이 가장 큰 AC\_CG-Hexane/IPA에서 가장 높은 용량을 나타낼 것으로 판단된다. 그리고, 제조된 활성탄소의 기공 크기 분포는 BJH 방정식을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 Figure 6(b)에 나타냈다. 제조된 활성탄소의 기공분포는 크게 변화하지 않지만, 평균 기공 크기는 AC\_CG가 2.29 nm, AC\_CG-Hexane/IPA가 2.41 nm, AC\_CG-Hexane/IPA가 2.54 nm로 오일 추출에 따라 생성되는 활성탄의 기공이 증가됨을 확인하였다. 또, 제조된 활성탄소의 평균 기공 부피는 AC\_CG가 0.0144 cm<sup>3</sup>/g, AC\_CG-Hexane이 0.0170 cm<sup>3</sup>/g, AC\_CG-Hexane/IPA가 0.0227 cm<sup>3</sup>/g로 평균 기공 크기와 평균 기공 부피가 증가하는 것이 관찰된다. 이를 통하여 평균 기공 크기와 부피가 가장 큰 AC\_CG-Hexane/IPA는 이온의 흡착 및 탈착에 유리하며, 이는 전극의 용량을 향상시키는 것으로 사료된다[37]. 따라서, n-Hexane과 IPA로 오일 추

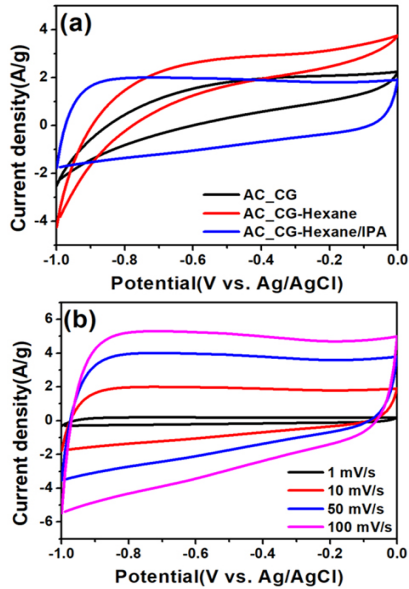


Figure 7. Cyclic voltammograms of (a) AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA at 10 mV/s in 1 M NaCl and (b) CV curves of AC\_CG-Hexane/IPA at different scan rates.

출은 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 비표면적을 증가시키고, 평균 기공 크기를 3 nm에 가까워지게 만들기 때문에 고성능의 슈퍼커패시터 전극 재료로 사용될 수 있음을 알 수 있다[38].

### 3.4. 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 전기화학적 특성

Figure 7은 1.0 M NaCl 수용액에서 3전극 시스템을 이용한 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소 전극의 전기화학적 특성을 나타내었다. Figure 7(a)는 -1.0-0.0 V의 범위에서 10 mV/s의 주사 속도로 측정된 제조된 샘플의 전극 CV 곡선을 나타내며, AC\_CG-Hexane은 일 모양의 CV 곡선 그래프를 나타내고, AC\_CG-Hexane/IPA는 직사각형 CV 곡선 그래프를 나타낸다. AC\_CG-Hexane/IPA의 CV 곡선은 가장 큰 적분 면적을 가지고 있기 때문에 가장 높은 비정전용량을 보여줍니다. 제조된 활성탄소 전극은 주사 속도 10 mV/s에서 AC\_CG 100 F/g, AC\_CG-Hexane 124 F/g, AC\_CG-Hexane/IPA 133 F/g의 비정전용량을 보이며, 제조된 활성탄소의 슈퍼커패시터 비정전용량 결과는 Table 4에 나타내었다. 커피 찌꺼기를 오일 추출함에 따라 커피 찌꺼기 기반 활성탄소의 비정전용량이 증가됨을 확인하였다. 이 결과는 커피 찌꺼기의 오일을 추출하여 커피 찌꺼기의 가용 성분을 제거를 통하여 제조된 활성탄소의 비표면적과 기공 크기 및 부피와 관련이 있다고 판단되며, 높은 비표면적과 큰 평균 기공 크기 및 부피는 전해액의 이온 전달을 위한 이동 경로를 제공하기 때문에 슈퍼커패시터의 비정전용량을 향상시키는 것으로 판단된다[39,40]. 특히 비정전용량은 AC\_CG-Hexane/IPA가 가장 높게 나타나기 때문에 이전의 BET 분석 결과와 상응한 것으로 확인된다. 따라서 AC\_CG-Hexane/IPA가 가장 최적의 샘플이라고 판단하였으며, 속도 성능을 추가로 조사하였다. Figure 4(b)는 1~100 mV/s 범위에서 다양한 스캔 속도에서 AC\_CG-Hexane/IPA 전극의 CV 곡선을 보여준다. 스캔 속도가 증가함에 따라 CV 곡선 폭이 증가하며, CV 곡선의 형상은 고속에서 큰 직사각형으로 유지되어 우수한 속도 특성을 나타낸다[41,42]. 스캔 속도에 따른 전극의 특정 커패시턴스는 다음과 같이 표현된다.

Table 4. Specific Capacitance of AC\_CG, AC\_CG-Hexane, and AC\_CG-Hexane/IPA at 10 mV/s in 1 M NaCl.

	Specific capacitance (F/g)
AC_CG	100
AC_CG-Hexane	124
AC_CG-Hexane/IPA	133

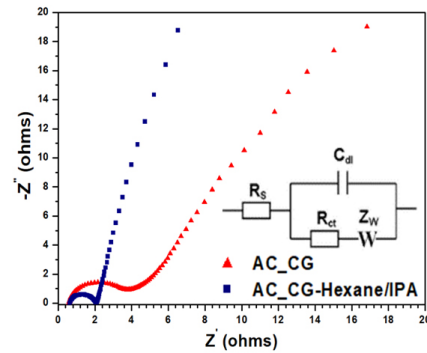


Figure 8. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analysis with Nyquist AC\_CG and AC\_CG-Hexane/IPA plots.

$$C = \frac{\int I(V)dV}{m \times \Delta V \times \gamma} \quad (8)$$

C는 특정 커패시턴스(F/g), Mv는 총 활성 물질 질량(g),  $\gamma$ 는 전위 스캔 속도(mV/s), I(V)는 V1-V2 범위의 전위창 내 CV 곡선의 응답 전류(A)이다.

Figure 8는 100 kHz 내지 10 mHz의 주파수 범위 내에서 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 측정을 적용하여 다양한 이온 확산/전하 전달 특성을 확인하였다. 나이키스트 그림은 고주파 영역에서 반원을 형성하고 저주파 영역에서 Warburg 유형의 직선을 형성한다. 이를 통해 슈퍼커패시터의 전하이동 및 이온전달 거동을 확인할 수 있으며, AC\_CG-Hexane/IPA 비교하여 개략도를 나타내었다. 고주파 영역에서는 AC\_CG-Hexane//IPA 반원의 직경이 1.35  $\Omega$ 으로 AC\_CG 반원인 3.05  $\Omega$ 보다 작기 때문에 AC\_CG[43]보다 상대적으로 빠른 전하 이동 속도를 갖는 것으로 관찰된다. 이러한 결과는 커피 찌꺼기의 오일 추출을 통해 가용 성분을 제거하여 비표면적을 증가시켜 이온 이동 경로를 증가시키고, 제조된 활성탄소의 질소 작용기를 증가시켜 이온 전도도를 증가시키는 것으로 판단된다. 저주파 영역에서 AC\_CG-Hexane/IPA 샘플은 -Z' 축과 거의 평행하며 이온 확산 제한이 없는 보편적인 이중층 커패시턴스 거동을 보여준다. AC\_CG-Hexane/IPA는 AC\_CG보다 가파른 기울기를 나타내는데, 이는 커피 찌꺼기의 오일 추출을 통해 가용 성분이 제거됨에 따라 활성탄소의 제조 기공의 크기와 부피가 증가했기 때문이라고 사료된다[44].

## 4. 결 론

본 연구에서는 n-Hexane과 IPA 용매로 오일 추출된 커피 찌꺼기를 기반으로 활성탄소를 제조하여 슈퍼커패시터 전극에 적용하여 바이오 폐기물인 커피 찌꺼기의 적용분야를 확대시켰다. 오일 추출된 커피 찌꺼기는 KOH와 활성화하여 다공성 구조를 형성하고, 오일 추출에 의해 커피 찌꺼기의 가용 성분이 제거되어 활성탄소의 표면 질소

함량이 17.52%에서 최대 22.42%로 증가함을 알 수 있었다. n-Hexane 과 IPA가 혼합된 용매로서 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소는 비표면적이 1,107 m<sup>2</sup>/g이고, 평균 기공 크기는 2.54 nm 및 평균 기공 부피는 0.0227 cm<sup>3</sup>/g인 것을 확인하였다. 커피 찌꺼기의 가용 성분이 오일 추출 과정에서 제거되어 다공성 구조를 형성하고, 활성화 과정을 통해 기공의 크기와 부피가 증가하여 전체 비표면적이 16% 증가하게 되었다. 앞선 결과에 의하여 AC\_CG-Hexane/IPA 전극은 10 mV/s에서 가장 높은 비정전용량을 보이며, AC\_CG보다 33%의 비정전용량의 증가를 통하여 빠른 충전 및 이온 이동을 확인할 수 있다. 따라서 오일 추출된 커피 찌꺼기 기반 활성탄소는 활성탄소의 기공 특성을 향상시킬 수 있으며, pyrrolic-N 작용기가 활성탄소 표면에서 증가되기 때문에 슈퍼커패시터의 전극으로 유용함을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 산업통상부/한국산업기술평가관리원의 탄소사업기반조성사업(바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물인조 흑연 복합체 개발: 20006777) 및 2022년 정부(방위사업청)의 재원으로 국방과학연구소의 지원(UD2200061D)에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## References

1. S. Vargheese, M. Dinesh, K. V. Kavaya, D. Pattappan, R. T. R. Kumar, and Y. Haldorai, Triazine-based 2D covalent organic framework-derived nitrogen-doped porous carbon for supercapacitor electrode, *Carbon Lett.*, **31**, 879-886 (2021).
2. M. Pershaanaa, S. Bashir, S. Ramesh, and K. Ramesh, Every bite of Supercap: A brief review on construction and enhancement of supercapacitor, *J. Energy Storage*, **50**, 104599 (2022).
3. T. Xu, Z. Li, D. Wang, M. Zhang, L. Ai, Z. Chen, J. Zhang, X. Zhang, and L. Shen, A fast proton-induced pseudocapacitive supercapacitor with high energy and power density, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2107720 (2022).
4. R. Kumar, E. Joanni, S. Sahoo, J. J. Shim, W. K. Tan, A. Matsuda, and R. K. Singh, An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials, *Carbon*, **193**, 298-338 (2022).
5. H. Lin, Z. Tan, J. Yang, R. Mo, Y. Liang, M. Zheng, H. Hu, H. Dong, X. Liu, Y. Liu, and Y. Xiao, Highly porous carbon material from polycyclodextrin for high-performance supercapacitor electrode, *J. Energy Storage*, **50**, 105036 (2022).
6. J. Wang, Y. Huang, X. Han, Z. Li, S. Zhang, and M. Zong, A flexible Zinc-ion hybrid supercapacitor constructed by porous carbon with controllable structure, *Appl. Surf. Sci.*, **579**, 152247 (2022).
7. Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, and G. Yushin, High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon, *ACS Nano*, **4**, 1337-1344 (2010).
8. T. Meenatchi, V. Priyanka, R. Subadevi, W. R. Liu, C. H. Huang, and M. Sivakumar, Probe on hard carbon electrode derived from orange peel for energy storage application, *Carbon Lett.*, **31**, 1033-1039 (2021).
9. H. Itoi, S. Kotani, Y. Tanabe, Y. Kasai, R. Suzuki, M. Miyaji, H. Iwata, and Y. Ohzawa, Study of the mesopore size effect on the electrochemical capacitor behaviors of mesoporous carbon/quinone derivative hybrids, *Electrochim. Acta*, **362**, 137119 (2020).
10. Y. D. Ma, J. F. Gao, X. W. Chen, and L. B. Kong, Regulation of the mesopore proportion of porous carbon for optimizing the performance of electric double layer capacitors, *J. Energy Storage*, **35**, 102299 (2021).
11. A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, **53**, 1083-1091 (2007).
12. Y. Ma, J. Yin, H. Liang, D. Yao, Y. Xia, K. Zuo, and Y. P. Zeng, A two step approach for making super capacitors from waste wood, *J. Clean. Prod.*, **279**, 123786 (2021).
13. R. Lee, C. H. Kwak, H. Lee, S. Kim, and Y. S. Lee, Effect of nitrogen plasma surface treatment of rice husk-based activated carbon on electric double-layer capacitor performance, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 71-77 (2022).
14. A. Chithra, R. Rajeev, and K. Prabhakaran, C/SiO<sub>2</sub> and C/SiC composite foam monoliths from rice husk for thermal insulation and EMI shielding, *Carbon Lett.*, **32**, 639-651 (2021).
15. Y. H. Hung, T. Y. Liu, and H. Y. Chen, Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 16991-16999 (2019).
16. R. C. Andrade, R. S. G. Menezes, R. A. F. Jr, and H. M. C. Andrade, Activated carbon microspheres derived from hydrothermally treated mango seed shells for acetone vapor removal, *Carbon Lett.*, **31**, 779-793 (2021).
17. W. Huang, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, and S. Wei, Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors, *Carbon*, **49**, 838-843 (2011).
18. L. S. Maia, L. D. Duizit, F. R. Pinhatio, and D. R. Mulinari, Valuation of banana peel waste for producing activated carbon via NaOH and pyrolysis for methylene blue removal, *Carbon Lett.*, **31**, 749-762 (2021).
19. A. Khan, R. A. Senthil, J. Pan, S. Osman, Y. Sun, and X. Shu, A new biomass derived rod-like porous carbon from tea-waste as inexpensive and sustainable energy material for advanced supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, **335**, 135588 (2020).
20. M. Pagett, K. S. Teng, G. Sullivan, and W. Zhang, Reusing waste coffee grounds as electrode materials: Recent advances and future opportunities, *Glob. Chall.*, **7**, 2200093 (2023).
21. T. Zhang, K. Tonouchi, Z. Kong, Y. Li, H. Cheng, Y. Qin, and Y. Y. Li, Improvement of coffee grounds high solid thermophilic methane fermentation by co-digestion with in-situ produced waste activated sludge: Performance and stability, *Sci. Total Environ.*, **765**, 142551 (2021).
22. D. R. Vardon, B. R. Moser, W. Zheng, K. Witkin, R. L. Evangelista, T. J. Strathmann, K. Rajagopalan, and B. K. Sharma, Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 1286-1294 (2013).
23. Y. H. Chiu, L. Y. Lin, Effect of activating agents for producing activated carbon using a facile one-step synthesis with waste coffee grounds for symmetric supercapacitors, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **101**, 177-185 (2019).
24. Z. Dai, P.G. Ren, H. Zhang, X. Gao, Y. L. Jin, Nitrogen-doped and hierarchically porous carbon derived from spent coffee ground

- for efficient adsorption of organic dyes, *Carbon Lett.*, **31**, 1249-1260 (2021).
25. R. Hossain, R. K. Nekouei, I. Mansuri, and V. Sahajwalla, In-situ O/N-heteroatom enriched activated carbon by sustainable thermal transformation of waste coffee grounds for supercapacitor material, *J. Energy Storage*, **33**, 102113 (2021).
26. X. Liu, S. Zhang, X. Wen, X. Chen, Y. Wen, X. Shi, and E. Mijowska, High yield conversion of biowaste coffee grounds into hierarchical porous carbon for superior capacitive energy storage, *Sci. Rep.*, **10**, 3518 (2020).
27. Z. Al-Hamamre, S. Foerster, F. Hartmann, M. Kroger, and M. Kaltschmitt, Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing, *Fuel*, **96**, 70-76 (2012).
28. K. Somnuk, P. Eawlex, and G. Prateepchaikul, Optimization of coffee oil extraction from spent coffee grounds using four solvents and prototype-scale extraction using circulation process, *Int. J. Agric. Nat. Resour.*, **51**, 181-189 (2017).
29. J. C. Lee, H. J. Kim, H. W. Kim, and H. Lim, Iron-impregnated spent coffee ground biochar for enhanced degradation of methylene blue during cold plasma application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **98**, 382-388 (2021).
30. C. H. Wang, W. C. Wen, H. C. Hsu, and B. Y. Yao, High-capacitance KOH-activated nitrogen-containing porous carbon material from waste coffee grounds in supercapacitor, *Adv. Powder Technol.*, **27**, 1387-1395 (2016).
31. D. M. Xue, S. C. Qi, X. Liu, Y. X. Li, X. Q. Liu, and L. B. Sun, N-doped porous carbons with increased yield and hierarchical pore structures for supercapacitors derived from an N-containing phenyl-riched copolymer, *J. Ind. Eng. Chem.*, **80**, 568-575 (2019).
32. J. Kim, H. V. T. Nquyen, G. J. Bahk, K. Kwak, and K. K. Lee, Activated carbons effectively purified by post-heat treatment under vacuum conditions, *Carbon Lett.*, **31**, 973-984 (2021).
33. Z. Liu, N. Luo, J. Shi, Y. Zhang, C. Xie, W. Zhang, H. Wang, X. He, and Z. Chen, Raman spectroscopy for the discrimination and quantification of fuel blends, *J. Raman Spectrosc.*, **50**, 1008-1014 (2019).
34. K. Charoensook, C. L. Huang, H. C. Tai, V. V. K. Lanjapalli, L. M. Chiang, S. Hosseini, Y. T. Lin, and Y. Y. Li, Preparation of porous nitrogen-doped activated carbon derived from rice straw for high-performance supercapacitor application, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **120**, 246-256 (2021).
35. T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, 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).
36. A. E. Nemr, R. M. Aboughaly, A. E. Sikaily, M. S. Masound, M. S. Ramadan, S. Ragab, Microporous-activated carbons of type I adsorption isotherm derived from sugarcane bagasse impregnated with zinc chloride, *Carbon Lett.*, **32**, 229-249 (2022).
37. K. Ideta, D. W. Kim, T. Kim, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, J. I. Park, and S. H. Yoon, Effect of pore size in activated carbon on the response characteristic of electric double layer capacitor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **102**, 321-326 (2021).
38. C. Young, J. Lin, J. Wang, B. Ding, X. Zhang, S. M. Alshehri, T. Ahamed, R. R. Salunkhe, S. A. Hossain, J. H. Khan, Y. Ide, J. Kim, J. Henzie, K. C. W. Wu, N. Kobayashi, and Y. Yamauchi, Significant effect of pore sizes on energy storage in nanoporous carbon supercapacitors, *Chem. Eur. J.*, **24**, 6127-6132 (2018).
39. N. Murugan, S. Thangarasu, S. B. Seo, Y. R. Choi, S. S. Magdum, T. H. Oh, and Y. A. Kim, Facile synthesis of interconnected layered porous carbon framework for high-performance supercapacitors, *Carbon Lett.*, **33**, 791-802 (2023).
40. B. M. Lee, B. S. Choi, J. Y. Lee, S. K. Hong, J. S. Lee, and J. H. Choi, Fabrication of porous carbon beads from polyacrylonitrile as electrode materials for electric double-layer capacitors, *Carbon Lett.*, **31**, 67-74 (2021).
41. C. Poochai, A. Srikhaow, J. Lohitkarn, T. Kongthong, S. Tuantranont, S. Tuantranont, V. Primpray, N. Maeboonruan, A. Wisitsoraat, and C. Sriprachuabwong, Waste coffee grounds derived nanoporous carbon incorporated with carbon nanotubes composites for electrochemical double-layer capacitors in organic electrolyte, *J. Energy Storage*, **43**, 103169 (2021).
42. R. Atchudan, T. Nesakumar, J. I. Edison, M. Shanmugam, S. Perumal, R. Vinodh, T. Somanathan, and Y. R. Lee, Biowaste-originated heteroatom-doped porous carbonaceous material for electrochemical energy storage application, *J. Ind. Eng. Chem.*, **98**, 308-317 (2021).
43. J. Cheng, Z. Lu, X. Zhao, X. Chen, Y. Zhu, and H. Chu, Electrochemical performance of porous carbons derived from needle coke with different textures for supercapacitor electrode materials, *Carbon Lett.*, **31**, 57-65 (2021).
44. T. H. Hsieh, H. L. Wang, G. T. Yu, G. M. Huang, J. H. Lin, Meso-pore dominant activated carbon from spent coffee grounds for high-performance electrochemical capacitors in organic electrolyte, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 106418 (2021).

#### Authors

Kyung Soo Kim; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; kskim93@o.cnu.ac.kr  
Chung Gi Min; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr  
Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr