*Journal of Radiation Industry* 13(3) : 185~190(2019)

# 전기이중층 커패시터용 리그닌 유도 다공성 탄소 전극에 대한 전자빔 조사 효과

이병민[1] · 정의민[1] · 최재학[1] · 홍성권[1,*]

[1]충남대학교 공과대학 고분자공학과

# Electron Beam Irradiation Effects on Lignin-derived Porous Carbons as Electrode Materials for Electric Double-layer Capacitors

Byoung-Min Lee[1], Eui-Min Jeong[1], Jae-Hak Choi[1] and Sung-Kwon Hong[1,*]

[1]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*

**Abstract - In this study, electron beam irradiation effects on lignin-derived porous carbons for electric double-layers capacitors (EDLCs) were demonstrated. Porous carbons (PCs) were prepared from lignin via carbonization, chemical activation, and electron beam irradiation. The carbonized and activated PCs were irradiated with electron beams at various absorbed doses. Based on the analytical results, the pore area and volume of the PCs increased with an increase in the absorbed dose. The PCs prepared at the optimum dose of 300 kGy showed the highest electrochemical performance of the EDLCs. These results indicate that the electron beam irradiation is an effective method to increase the specific surface area and pore volumes of the PCs.**

**Key words : Electron beam irradiation, Lignin, Electric double layer capacitor, Porous carbon, Pore volume**

## 서 론

전기이중층 슈퍼커패시터(electric double-layer capacitors, EDLCs)는 고출력, 빠른 충전 속도, 안전한 구동, 반영구적인 수명 등의 장점이 있어 하이브리드 전기 자동차, 전자 기기, 풍력 발전용 터빈 등에 많이 사용하고 있다(Wang *et al*. 2016). EDLCs는 산화/환원 반응을 원리로 충/방전을 하는 리튬 이차전지와 달리 전해질의 이온이 전극에 흡착/탈착하여 충/방전하는 원리로 구동하므로 전극의 비표면적과 기공 물성(면적, 크기, 부피 등)이 EDLCs의 전하 저장 용량에 큰 영향을 미친다(Frackowiak 2007). EDLCs의 전극소재로 탄소재료를 많이 사용하고 있는데 탄소재료는 다공성 구조로 제작하기 쉽고 가격이 낮으며 전기화학적으로 안정한 장점이 있다. EDLCs의 전극에 많이 사용하고 있는 탄소재료에는 그래핀, 탄소나노튜브, 열분해 탄소, 바이오매스 유도 탄소 그리고 이들의 복합재료 등이 있고 분말, 섬유, 에어로겔, 시트, 모노리스 등의 다양한 형태로 제조하여 EDLCs의 전극으로 사용한 연구 결과들이 발표되고 있다(Zhang and Zhao 2009).

리그닌(lignin)은 셀룰로스, 헤미셀룰로스와 함께 바이오매스(biomass) 대부분을 차지하는 목질계 바이오매스(lignocellulosic biomass)의 주성분으로 para-coumaryl, coniferyl,

* Corresponding author: Sung-Kwon Hong, Tel. +82-42-821-6667, Fax. +82-42-821-8910, E-mail. skhong@cnu.ac.kr

sinapyl alcohol과 같은 방향족 페닐 프로펜(phenyl propane)이 C-C, C-O-C 결합으로 이루어진 무정형 고분자(amorphous polymer)이다(Lee *et al*. 2015). 리그닌은 목질계 바이오매스로부터 주생산물인 셀룰로스와 물리적 결합에 의하여 셀룰로스를 보호하는 'recalcitrance' 역할을 하고 셀룰로스의 단리 후 생성되는 부산물이다. 그러나 리그닌은 밀도가 낮고 생분해성이고 친환경적인 지속 가능한 재생 자원으로 리그닌 유도 고분자의 합성, 코팅, 복합재료 등에 많이 연구되고 있으므로 이용 가능성이 무한하다(Lee *et al*. 2014; Upton and Kasko, 2016). 최근에 발표되고 있는 연구 결과들에 의하면 리그닌은 방향족 구조를 가지므로 탄화수율이 높아서 탄소 전구체로서 많이 사용되고 있다. 리그닌 유도 탄소는 무정형 구조의 탄소 기지(matrix)에 마이크로 크기의 결정을 가지는 graphite가 stacking된 turbostratic 구조로 되어있다. 그러나 리그닌 유도 탄소는 다른 바이오매스와 마찬가지로 분말 자체로는 일반적으로 사용하지 않고 활성화, templating 등의 방법을 사용하여 섬유, 매트, 필름의 형태를 가지는 다공성 탄소로 제조하여 에너지 소자의 전극소재로 사용되고 있다(Chatterjee and Saito 2015; Li *et al*. 2016; Zhang *et al*. 2018).

전자빔 조사를 이용한 다공성 탄소의 제조 등에 관한 연구는 다공성 탄소의 전구체인 유기 고분자재료에 전자빔 조사 시 생성되는 자유 라디칼에 의하여 가교 및 C=C 결합이 형성되는 고리화 메카니즘을 이용하는데 국한되고 있다. 이러한 메카니즘을 이용하여 다공성 탄소의 제조와 관련하여 탄소 전구체로서 가장 많이 사용하고 있는 유기 고분자재료인 polyacrylonitrile (PAN)의 탄화 전 열안정화 단계에 전자빔 조사를 사용할 경우 기존 열안정화 조건보다 낮은 온도에서 짧은 시간에 열안정화가 가능한 효과적인 방법으로 연구되고 있다(Park *et al*. 2016).

본 연구에서는 리그닌 분말을 탄화하고 화학적으로 활성화하여 제조한 다공성 탄소에 다양한 전자빔 흡수선량을 조사하였다. 기존 연구 결과에 의하면 리그닌의 탄화 전 열안정화를 전자빔 조사를 이용한 안정화로 대체한 결과 1000 kGy의 전자빔 흡수선량 조사 후 탄화한 리그닌 유도 탄소의 물성에 미치는 효과가 미미하였다(Lee *et al*. 2013). 그러므로 리그닌 분말을 탄화하고 700°C에서 1시간 동안 화학적으로 활성화하여 제조한 다공성 탄소에 전자빔 조사를 하고 이를 EDLCs의 전극소재로 사용함으로써 다공성 탄소에 대한 전자빔 조사 효과를 알아보았다.

## 재료 및 방법

### 1. 시약 및 재료

본 실험에서 탄소 전구체는 리그닌(alkali-lignin, Mw: ~28,000, Sigma-Aldrich) 분말을 사용하였고 전기화학 측정에 필요한 전극 제조를 위하여 도전재는 카본 블랙(Super P conductive, 99+%, Alfa Aesar), 바인더는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Sigma-Aldrich), 전극의 집전체(current collector)로 nickel stick (100 mm × 10 mm × 1 mm)을 사용하였다. 전기화학적 분석에 사용한 전해질 제조는 85% potassium hydroxide (KOH, Sigma-Aldrich)를 사용하였다.

### 2. 다공성 탄소 제조

리그닌 유도 탄소는 리그닌 분말을 관형로(율산, 한국)에서 분당 5°C의 속도로 1000°C에 도달한 후 1시간 동안 탄화하여 얻었다. 다공성 탄소는 10 wt%의 탄화한 리그닌을 6 M KOH 수용액에 첨가하여 2시간 동안 교반한 후 90°C의 오븐에서 12시간 동안 건조하고 관형로에서 분당 5°C의 속도로 700°C에 도달한 후 1시간 동안 활성화하여 제조하였다. 다공성 탄소의 전자빔 조사는 전자빔 가속기(2.5 MeV, 이비테크)를 이용하여 17.7 mA의 전류 밀도에서 scan 당 25 kGy의 전자빔 조사 선량률로 누적 전자빔 흡수선량이 100, 300, 500 kGy가 되도록 실시하였다.

### 3. 분석

X-선 회절분석기(XRD, D8 DISCOVER, Bruker AXS)와 라만 분광기(LabRam-HR JobinYvon LabRAM system, Horiba Scientific)를 사용하여 다공성 탄소의 탄소 구조를 분석하였다. HR-TEM (FEI TECNAI G2 T-20S, USA)을 이용하여 다공성 탄소의 형태학적 관찰을 하였다. X-선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, ThermoElectron Corporation)를 사용하여 리그닌과 다공성 탄소의 화학적 결합 변화를 분석하였다. 다공성 탄소의 기공 물성은 질소의 흡착/탈착 분석기(NanoPorosity-XQ, Mirae Scientific Instruments, Korea)를 사용하여 측정한 질소의 흡착/탈착 등온선으로부터 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법에 의하여 기공의 비표면적과 부피를 계산하였다(Thommes *et al*. 2015).

### 4. 전기 화학적 성능 평가

전기 화학적 성능은 6 M KOH 전해질 용액에서 3-전극 시스템을 사용하여 평가하였다. 작업전극(working electrode)은 제조한 PCs (활물질)와 카본 블랙(도전재)과 PVDF (바인더)를 8:1:1의 중량비로 혼합하여 제조하였다. 기준전극(reference electrode)과 상대전극(counter electrode)으로 각각 Hg/HgO와 Pt mesh를 사용하여 멀티채널 전위기(ZIVE MP2A, WonATech, Korea)로 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)과 정전류 충/방전(Galvanostatic charge/discharge, GCD)시험으로 평가하였다. 중량 기반의 비축전용량 값(C, $F \cdot g^{-1}$)은 GCD 시험의 결과를 통하여 다음과 같

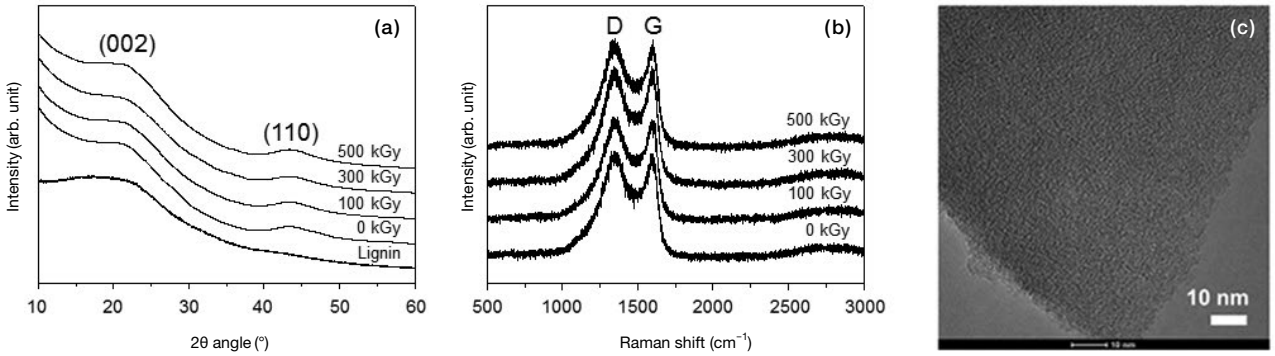


**Fig. 1.** XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of samples as a function of absorbed dose; HR-TEM image of 300 kGy-irradiated porous carbon (c).

은 식으로 계산하였다.

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

이때 $I$는 전류값(A), $\Delta t$는 방전시간(s), $m$은 활물질의 질량(g), $\Delta V$는 전위창이다(Lee *et al*. 2019).

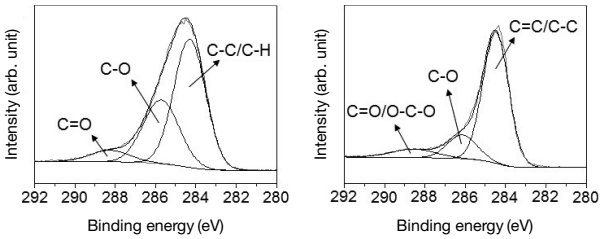


**Fig. 2.** C1 narrow spectra of lignin (a) and carbonized lignin (b).

## 결과 및 고찰

전자빔 흡수선량에 따라 제조한 다공성 탄소의 X-선 회절(XRD) 패턴과 라만 분광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)의 XRD 패턴에서 리그닌은 20° 부근에서 무정형 구조에 해당하는 넓은 특성피크가 관찰된다. 다공성 탄소는 2θ = 22°에서 흑연의 층간 거리를 나타내는 (002) 피크와 44°에서 흑연의 육각형 구조(hexagonal structure)와 관련된 (110) 피크가 나타나므로 제조한 다공성 탄소는 무정형의 유사흑연 구조를 가짐을 알 수 있다(Li *et al*. 2007). Fig. 1(b)의 라만 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이 제조한 다공성 탄소는 무정형 구조를 나타내는 D 밴드(disordered band)와 흑연의 결정 구조를 나타내는 G 밴드(graphitic band)가 각각 1,350~1,358 cm$^{-1}$과 1,560~1,575 cm$^{-1}$에서 존재한다. 이 두 밴드의 비(ratio)의 값($I_D/I_G$)은 탄소의 구조와 결함을 결정하는 데 일반적으로 사용하고 있으며 전자빔 흡수선량이 증가할수록 1.21에서 0.99로 감소하지만, 이 범위의 값은 일반적인 무정형의 유사흑연 구조를 나타낸다(Heise *et al*. 2009). 이러한 XRD와 라만 분광 분석 결과들로부터 제조된 다공성 탄소가 무정형의 유사흑연 구조를 갖는 것을 확인하였다. 또한, Fig. 1(c)의 HR-TEM을 이용한 형태학적 관찰 결과에서 300 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사하여 제조한 다공성 탄소는 무정형 구조임을 알 수 있으며 형태학적 관찰 결과는 라만 분광과 X-선 회절 분석 결과와 일치한다.

리그닌과 리그닌 유도 탄소의 구성 성분과 화학적 결합구조 변화를 XPS를 이용하여 분석을 하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 리그닌의 특성피크인 C=O, C-O, C-C 결합이 각각 288.28, 285.73, 284.33 eV에서 나타난다. 리그닌을 1000°C에서 1시간 동안 탄화하여 제조한 리그닌 유도 탄소는 C=C 결합의 생성과 C-O 결합 세기의 감소는 탄화에 의하여 탄소가 아닌 원소의 제거가 원인이고 O-C-O 결합 생성의 원인은 전자빔 조사를 공기 중에서 시행하였기 때문에 공기 중 산소와의 산화반응으로 판단된다(Haensel *et al*. 2009).

다양한 전자빔 흡수선량에 따라 제조한 다공성 탄소의 기공 특성은 질소 흡착/탈착 등온선 측정에 의하여 분석하였다. Fig. 3에서 다공성 탄소의 질소 흡착/탈착 등온선 곡선의 형태는 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)의 기준에 의하여 type IV으로 분류된다. 상대 압력($P/P_o$)이 0.1 이하에서 질소의 흡착은 2 nm 이하의 크기를 가지는 micro-pore가 존재함을 의미하고 상대 압력 0.4~0.8의 범위에서 질소의 흡착과 탈착 곡선이 다르게 나타나는 물리적 이력현상(hysteresis)은 2~50 nm의 크기를 가지는 meso-pore가 존재한다는 것을 의미한다. 또한, 상대적으로 높은 상대 압력(0.95~1.0)에서 흡착 등온선이 급격히 상승하는 것은 50 nm 이상의 macro-pore가 존재한다는 것을 의미한다(Thommes *et al*. 2015). 그러므로 다공성 탄소의 질소 흡착/탈착 등온선 곡선 결과는 다양한 전자빔 흡수선량에 따라 제조한 다공성 탄소가 micro-, meso-, macro-pore가 모두 존재하는 계층적(hierarchical) 기공 구조를 가진다는

**Table 1.** Specific surface area ($S_{BET}$), pore size, BJH pore area, and BJH pore volume of porous carbon as a function of absorbed dose

| Absorbed dose (kGy) | $S_{BET}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) | Average pore size (nm) | BJH pore area ($m^2 \cdot g^{-1}$) | BJH pore volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 60.03 | 3.36 | 24.94 | 0.03 |
| 100 | 57.72 | 3.29 | 26.55 | 0.03 |
| 300 | 55.99 | 3.42 | 30.90 | 0.04 |
| 500 | 75.22 | 3.36 | 30.37 | 0.03 |

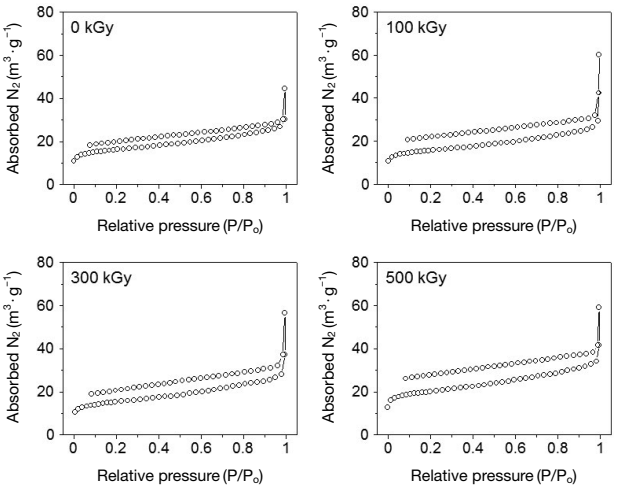


**Fig. 3.** $N_2$ adsorption/desorption isotherms curves as a function of absorbed dose.

것을 알 수 있다. Table 1에서 전자빔 흡수선량에 따른 다공성 탄소의 비표면적과 기공 특성을 정리하여 나타내었다. 전자빔 흡수선량에 따른 기공의 부피와 평균 크기의 변화는 미미하였고 300 kGy의 전자빔 흡수선량으로 제조한 다공성 탄소의 경우 이온의 이동 저항을 감소시키는 동시에 빠른 이온 확산의 역할을 하는 BJH 기공 면적의 비율이 전체 비표면적에 대비하여 가장 높은 것을 확인하였다. 그러나 비표면적의 경우 500 kGy의 전자빔 흡수선량으로 제조한 다공성 탄소의 비표면적이 가장 높은 것으로 분석되었다. EDLCs의 전기화학적 성능은 비표면적뿐만 아니라 기공의 부피, 크기, 면적 등 잘 발달되고 연결된 기공 구조에 따라 좌우된다. 그러므로 전자빔 흡수선량에 따른 다공성 탄소 내 기공의 누적 면적과 부피 변화를 분석하여 Fig. 4(a)와 (b)에 나타내었다. 전자빔 흡수선량이 300 kGy까지 증가함에 따라 다공성 탄소 내 기공의 누적 면적과 부피가 증가하였다. 그리고 Fig. 4(c)~(f)에서 기공의 크기 분포 결과를 나타낸 바와 같이 300 kGy의 전자빔 흡수선량으로 제조한 다공성 탄소가 meso-pore의 크기에 해당하는 2~50 nm 영역에서 가장 큰 부피를 차지하므로 앞서 언급한 Table 1과 Fig. 4(a)와 (b)의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 500 kGy의 전자빔 흡수선량에서는 다공성 탄소 구조가 파괴되어 기공의 누적 면적과 부피가 감소한 것으로 판단된다

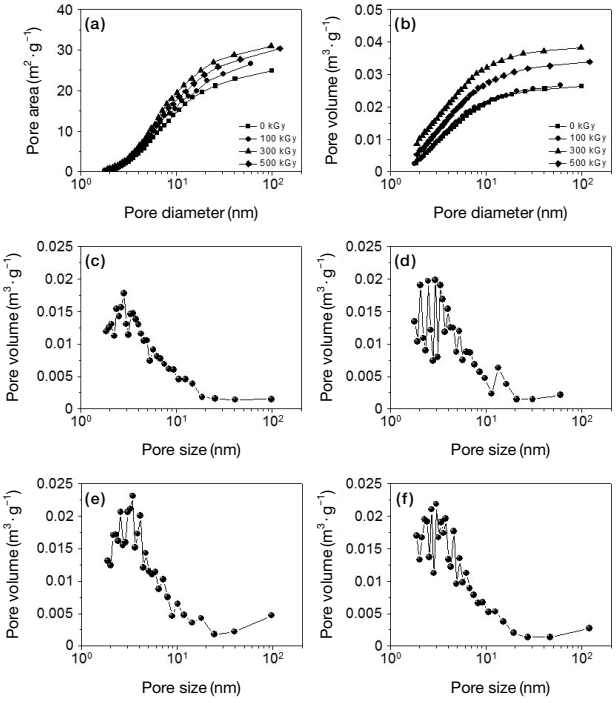


**Fig. 4.** Cumulative pore area (a) and volume (b) of porous carbon as a function of absorbed dose; pore size distribution of porous carbon irradiated at absorbed doses of 0 kGy (c), 100 kGy (d), 300 kGy (e), and 500 kGy (f).

(Jo *et al*. 2017). 따라서 비표면적과 부피가 가장 큰 300 kGy의 전자빔 흡수선량으로 조사된 다공성 탄소를 EDLCs의 전극으로 사용 시 계층적이고 큰 면적과 부피를 가지는 기공 구조로 인하여 이온 저장 증가와 이온의 이동 및 확산이 용이하기 때문에 EDLCs의 전기화학적 성능이 가장 우수할 것으로 예상된다(Zhang *et al*. 2018; Lee *et al*. 2019).

다공성 탄소를 활물질로 사용하여 제조한 전극의 전기화학적 특성은 CV로 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 다공성 탄소 전극의 전기화학적 특성은 −1.0~0 V의 전위창에서 10~100 $mV \cdot s^{-1}$의 주사속도(scan rate)로 측정하였다. CV 곡선은 일반적인 EDLCs의 거동을 보이는 직사각형 형태를 가지며 산화와 환원 피크가 발견되지 않으므로 다공성 탄소 전극과 전해질의 계면에서 전해질 이온의 흡착과 탈착이 일어난다는 것을 알 수 있다. 주사속도가 10 $mV \cdot s^{-1}$에서 100 $mV \cdot s^{-1}$으로 증가함에 따라 CV 곡선의 뒤틀림(distortion)

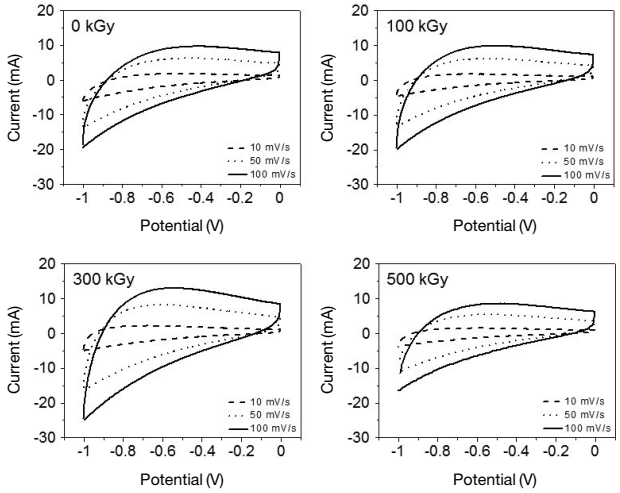


**Fig. 5.** CV curves as a function of absorbed dose.

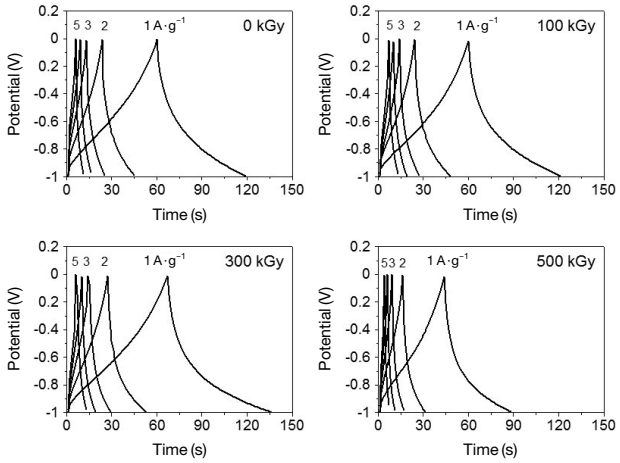


**Fig. 6.** GCD curves as a function of absorbed dose.

현상이 관찰되지 않았는데 이는 전위 범위(−1~0 V)에서 가역적인 반응이 일어난다는 것을 의미한다. CV 곡선 안쪽을 적분한 넓이는 같은 주사속도에서 전자빔 흡수선량이 300 kGy일 때 가장 크며 500 kGy의 전자빔 흡수선량에서는 감소하였다. 이러한 결과는 앞서 Fig. 6에서 언급한 바와 같이 300 kGy의 전자빔 흡수선량으로 조사된 다공성 탄소가 가지는 기공의 면적과 부피 등의 우수한 기공 특성으로 인하여 빠른 이온 확산과 이동으로 인해 더 큰 전하 저장 용량을 가지는 것을 예상할 수 있다.

다공성 탄소 전극의 GCD 특성은 1~5 A·g$^{-1}$의 다양한 전류밀도(current density)에서 평가하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 GCD 곡선은 EDLCs의 전형적인 거동에 기초한 대칭형의 삼각형 형태를 보이며 제조한 다공성 탄소 전극과 전해질 이온의 효과적인 흡착과 탈착에 의하여 전기화학적 가역성을 가지는 것을 의미한다.

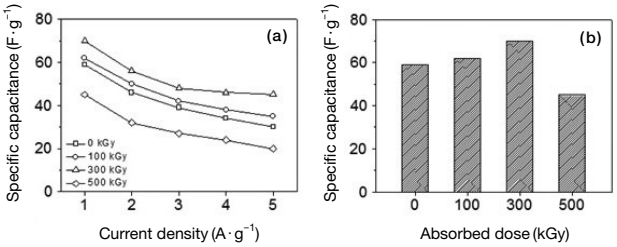


**Fig. 7.** Specific capacitances as a function of absorbed dose.

300 kGy의 전자빔 흡수선량으로 조사한 다공성 탄소의 경우 100, 500 kGy의 전자빔 흡수선량으로 조사한 다공성 탄소보다 기공의 비표면적과 부피가 크므로 같은 전류밀도에서 충/방전 시간이 증가하였다. 충전/방전 시간의 증가는 더 많은 양의 전해질의 이온이 다공성 탄소 전극에 흡착/탈착이 가능하기 때문에 더 높은 전하 저장 용량을 의미한다. GCD 곡선에서 계산한 다공성 탄소의 전하 저장 용량을 Fig. 7에 나타내었다. 비축전용량은 언급한 바와 같이 1 A·g$^{-1}$의 전류밀도에서 59 F·g$^{-1}$에서 300 kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 70 F·g$^{-1}$로 증가하고 500 kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 45 F·g$^{-1}$로 감소하였다. 이러한 커패시턴스의 결과는 앞서 말한 바와 같이 기공의 면적과 부피가 전자빔 흡수선량이 300 kGy일 때 증가한 결과이며 500 kGy의 전자빔 흡수선량 조사 시 기공 구조가 파괴되므로 이온 확산과 이동이 감소하여 비축전용량 또한 감소함을 보여준다.

## 결 론

본 연구에서는 바이오매스인 리그닌 분말을 탄화하고 화학적 활성화하여 제조된 다공성 탄소에 전자빔을 조사한 후 전기이중층 커패시터용 전극 소재로 적용하여 성능을 평가하였다. 전자빔 흡수선량이 300 kGy까지 증가함에 따라 다공성 탄소의 기공 특성이 향상되었다. 300 kGy 조사한 다공성 탄소의 경우 전자빔을 조사하지 않은 다공성 탄소에 비하여 비축전용량이 18% 이상 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이는 전자빔 조사에 의하여 다공성 탄소 내 기공의 면적과 부피가 증가하여 이온의 빠른 확산과 이동이 가능하였기 때문으로 판단된다. 이러한 결과를 바탕으로 전자빔 조사에 의하여 에너지 소자용 다공성 탄소 전극의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

## 사 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

## 참 고 문 헌

Chatterjee S and Saito T. 2015. Lignin-derived advanced carbon materials. *ChemSusChem* **8**:3941-3958.

Frackowiak E. 2007. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**:1774-1785.

Haensel T, Comouth A, Lorenz P, Ahmed SIU, Krischok S, Zydziak N, Kauffmann A and Schaefer JA. 2009. Pyrolysis of cellulose and lignin. *Appl. Surf. Sci.* **225**:8183-8189.

Heise HM, Kuckuk R, Ojha AK, Srivastava A, Srivastava V and Asthana B. 2009. Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *J. Raman Spectrosc.* **40**:344-353.

Jo H, Jung MJ and Lee YS. 2017. Enhancement of electrochemical properties of activated carbon fibers with controlled surface structure by electron beam irradiation. *Polym.-Korea* **41**:500-506.

Lee BM, Eom JJ, Baek GY, Hong SK, Jeun JP, Choi JH and Yun JM. 2019. Cellulose non-woven fabrics-derived porous carbon films as binder-free electrodes for supercapacitors. *Cellulose* **26**:4529-4540.

Lee BM, Kang PH and Jeun JP. 2013. Electron beam effects on lignin stabilization during carbonization. *J. Radiat. Ind.* **7**:167-170.

Lee BM, Lee JY, Kang PH, Hong SK and Jeun JP. 2014. Improved pretreatment process using an electron beam for optimization of glucose yield with high selectivity. *Appl Biochem. Biotechnol.* **174**:1548-1557.

Lee BM, Lee JY, Kang PH and Jeun JP. 2015. A facile pretreatment method for rice straw using electron beam irradiation and 4-methylmorpholine-n-oxide solution. *Microbiol. Biotechnol. Lett.* **43**:16-21.

Li Y, Hu YS, Li H, Chen L and Huang X. 2016. A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**:96-104.

Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y and Luo Z. 2007. X-ray diffraction pattern of graphite and turbostratic carbon. *Carbon* **45**:1686-1695.

Upton BM and Kasko AM. 2016. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: review and perspective. *Chem. Rev.* **116**:2275-2306.

Park S, Yoo SH, Kang HR, Jo SM, Joh HI and Lee S. 2016. Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment. *Sci. Rep.* **6**:27330.

Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J and Sing KSW. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. *Pure Appl. Chem.* **87**:1051-1069.

Wang Q, Yan J and Fan Z. 2016. Carbon materials for high volumetric performance supercapacitors: design, progress, challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* **9**:729-762.

Zhang LL and Zhao XS. 2009. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **38**:2520-2531.

Zhang W, Yu C, Chang L, Zhong W and Yang W. 2018. Three-dimensional nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from cross-linked lignin derivatives for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta* **282**:642-652.

Zhang Y, Fan W, Lu H and Liu T. 2018. Highly porous polyimide-derived carbon aerogel as advanced threedimensional framework of electrode materials for high-performance supercapacitors. *Electrochim. Acta* **283**:1763-1772.

Received: 5 June 2019
Revised: 28 June 2019
Revision accepted: 11 July 2019