

탄소섬유강화플라스틱 유래 폐 탄소섬유로 제조된 불화탄소 기반 리튬일차전지의 전기화학적 특성

하나은* · 임채훈* · 하성민* · 명성재* · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2023년 7월 13일 접수, 2023년 7월 29일 수정, 2023년 8월 1일 채택)

Electrochemical Characteristics of CF_x Based Lithium Primary Batteries Produced by Carbon Fiber Reinforced Plastic -Derived Waste Carbon Fibers

Naeun Ha*, Chaehun Lim*, Seongmin Ha*, Seongjae Myeong* 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 July 13, 2023; Revised July 29, 2023; Accepted August 1, 2023)

초 록

본 연구에서는 탄소섬유강화플라스틱(CFRP)을 열분해하여 얻은 폐 탄소섬유를 이용하여 기상 불소화를 통해 불화탄소를 제조하고 리튬일차전지의 환원극 소재로 재활용하고자 하였다. 먼저 열분해로 얻은 폐 탄소섬유의 물리화학적 특성을 파악하였으며, 이 폐 탄소섬유에 기상 불소화 효과를 평가하기 위하여 불화탄소의 구조적, 화학적 특성을 분석하였다. XRD 분석에 의해 폐 탄소섬유의 육각망탄소 적층구조(002피크)는 기상 불소화의 온도가 증가함에 따라 점차 불화탄소 구조(001피크)로 전환되었음을 확인하였다. 이 불화탄소를 이용하여 제조된 리튬일차전지의 방전용량은 최대 862 mAh/g이었다. 이는 다른 탄소 재료로 제조한 불화탄소 기반 리튬이온차전지의 방전용량과 비교하였을 때 우수한 성능을 보였다. 이러한 결과는 폐 CFRP 기반 폐탄소섬유를 이용한 불화탄소는 리튬일차전지의 환원극 소재로 활용할 수 있을 것으로 여겨진다.

Abstract

In this study, waste carbon fiber obtained by pyrolysis of carbon fiber reinforced plastic (CFRP) was used to produce carbon fluoride through vapor phase fluorination and recycled as a reducing electrode material for lithium primary batteries. First, the physicochemical properties of the waste carbon fiber obtained by pyrolysis were determined, and the structural and chemical properties of carbon fluoride were analyzed to evaluate the effect of vapor phase fluorination on the waste carbon fiber. XRD analysis confirmed that the hexagonal network carbon laminated structure (002 peak) of the waste carbon fiber was gradually converted into a carbon fluoride structure (CF_x, 001 peak) as the temperature of gas phase fluorination increased. The discharge capacity of the lithium primary battery produced using this carbon fluoride was up to 862 mAh/g. This was compared to the discharge capacity of carbon fluoride-based Li-ion batteries made of other carbon materials. These results suggest that carbon fluoride made from waste CFRP-based carbon fibers can be used as a reducing electrode material for Li-ion batteries.

Keywords: Carbon fiber, Carbon fiber reinforced plastics, Carbon fluoride, Fluorination, Lithium primary batteries

1. 서 론

탄소섬유강화플라스틱(Carbon fiber reinforced plastic, CFRP)은 주로 Polyacrylonitrile (PAN)계 탄소섬유를 폴리머와 복합화하여 제조되

는 탄소소재로, 스포츠, 운송 등의 많은 운용 분야에서 사용되어 왔으며 그 수요는 꾸준히 증가하고 있다[1,2]. 또한 CFRP는 높은 비강도와 강성 및 가벼운 무게를 강점으로 그 산업은 최근 항공, 육상 및 해상 차량, 풍력 터빈, 저장 탱크 및 스포츠 장비 등과 같은 대중적인 시장으로 확산되어 금속 부품을 대체하는 형태로 사용되고 있다[1-3]. 이렇게 CFRP의 수요가 증가함에 따라 탄소섬유 강화 폴리머의 폐기물 또한 증가하고 있으며 전 세계 CFRP 폐기물은 2025년까지 매년 최대 20 kton에 이를 것으로 예상된다[1-3]. 그러나 CFRP는 경화된 열경화성 폴리머의 비가역적 가교 구조 특성상 용융, 재가공, 재성형 등의 어려움이 있어, 많은 양의 폐 CFRP가 매립되고 있으며 그 재활용 방

† 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

안에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[3-9].

CFRP를 탄소섬유(carbon fiber, CF)로 재활용하는 방법 중 열분해는 낮은 에너지 소비, 낮은 비용 등의 장점이 있어 각광받고 있다[10-12]. 이때 CFRP를 600 °C 이상의 고온에서 열분해를 진행하면, 고형분, 오일, 가스 등이 나온다[11,12]. 그 중 고형분은 대부분 폐 탄소섬유로 구성되어 있으며, 오일은 벤젠, 톨루엔, 페놀 등의 산소 함유 방향족화합물의 유기상으로 구성되어 있고, 가스는 CO₂, CO, CH₄, H₂로 구성되어 있다[11,12]. 그러나 이러한 방법으로 회수된 탄소 섬유는 구조적 결합이 심하게 재활용 시 장섬유 형태의 복합체 소재로 재사용되기 어려우며, 주로 단섬유 형태로 재사용되어 그 응용처가 제한된다는 문제가 있다[12,13]. 또한 이러한 재활용 처리를 반복할수록, 재사용 탄소 섬유의 기계적 물성이 계속해서 열화되어 복합 구조체 용도로 사용되지 못하게 된다[1-2,13]. 따라서 더 이상 구조체로 기능을 못하게 되는 폐 탄소섬유의 활용처에 대한 연구가 필요한 실정이다.

한편, Li/CF_x 배터리는 불화탄소계 물질을 환원극으로 사용하며 리튬 금속을 상대전극으로 사용하는 리튬일차전지다. 이와 같은 불화탄소 기반 리튬일차전지는 긴 저장 수명 높은 에너지 밀도, 우수한 안전성, 높은 작동 범위 및 긴 저장 수명 등의 장점이 있어 의료 기기 및 군사 장비들 여러 분야에 널리 사용된다[14,15]. 또한, 불화탄소의 C-F 결합은 탄소 전구체를 불소화 하는 온도에 따라 결합 강도가 변하여 이온성(ionic), 반이온성(semi-ionic), 공유(covalent) 결합으로 구분된다[16]. 불화탄소의 반이온성 C-F는 약 3.2 V (vs. Li/Li+)의 높은 방전 전압 및 우수한 율속 성능을 가진다. 반면에 C-F 공유결합은 광범위한 방전 전위를 가지며 높은 에너지 밀도를 가지는 특성이 있지만 매우 낮은 전기전도도를 가지고 있다. 또한 CF₂ 또는 CF₃와 같은 과불소화 작용기는 산화/환원 반응에 참여하지 않으며 매우 낮은 전기전도도를 가지고 있어 절연의 성질을 가지고 있어 과불소화 그룹이 많을 시 셀의 용량 및 율속이 저하된다는 문제를 가지고 있다. 따라서 공유 결합과 반이온성 결합 사이의 조정 비율은 불화탄소의 에너지 및 전력 밀도를 최적화하는데 중요한 요인이다[16].

최근, 흑연, 코크스, 그래핀, 하드카본, 카본블랙, CNT 등 탄소계 원료를 다변화하여 불소를 도입하는 연구가 시도되어 오고 있다[17-24]. 특히 Li/CF_x 배터리의 작동원리는 리튬 이온이 불화탄소 내 불소 원자와 결합하는 반응이기 때문에 카본블랙 및 하드카본과 같은 상대적 으로 결정성이 낮은 탄소 재료로 불화탄소를 제조하여도 그 전기 특성이 흑연, 코크스에 비하여 뒤쳐지지 않는 것으로 알려져 있다[17, 20-21].

따라서, 본 연구에서는 폐 CFRP 기반 불화탄소의 리튬일차전지용 환원극 소재로의 활용을 통하여 CFRP 재활용 분야에 대한 새로운 가능성 여부를 고찰하고자 한다. 이를 위하여 폐 탄소섬유를 온도에 따른 기상 불소화를 통해 불소를 증간 삽입시켜 C-F 결합 구조의 불화탄소로 제조하였다. 이후 제조된 불화탄소의 구조, 화학적 특성 및 전기화학적 특성을 평가하였다. 또한 폐 탄소섬유 기반 불화탄소로 제조한 리튬일차전지의 방전 용량을 기존의 다른 탄소소재로 제조한 불화탄소 기반 전지와 비교하여 일차전지 전극 소재로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. CFRP의 열분해를 이용한 폐 탄소섬유 제조 및 기상 불소화

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유(3K, T300, Zhongfu, China) 및 에

폭시를 이용하여 제조된 CFRP를 폐 탄소섬유를 얻기 위한 모체재료로 사용하였다. CFRP를 5 °C/min의 승온속도로 900 °C에서 2 시간 열분해하였으며 반응기 내부를 N₂ 분위기로 유지하기 위해 N₂를 100 cc/min으로 주입하였다. 열분해하여 얻은 폐 탄소섬유를 불밀링하여 분말 형태로 분쇄하여 분말형 폐 탄소섬유를 얻었고 이를 W-CF (waste-carbon fiber)로 명명하였다. W-CF 2 g을 F₂ 가스(99.8% purity, Messer Gricheim GmbH, Germany)를 이용하여 불소화 하였으며 200, 300, 400, 500 °C에서 8시간 1 bar의 압력 하에서 기상 불소화를 진행하여 불소화된 폐 탄소섬유를 얻었으며 이를 FX-CF (Fluorinated X-carbon Fiber)라 명명하였다. 이때 X는 기상 불소화의 온도이다.

2.2. W-CF 및 CF 기반 불화 탄소의 표면 및 구조 특성 분석

CFRP를 열분해하여 얻은 W-CF의 물성을 파악하기 위하여 자동원소분석기(EA, Thermo Fisher Scientific, EA 1112, USA)를 이용하여 원소분석을 진행하였다. 또한 기상 불소화하여 얻은 불화탄소의 표면 화학적 특성을 확인하기 위하여 X선 광전자분광기(XPS, K-alpha+, Thermo scientific, USA)를 수행하였다. 이후 라만 분광 분석기(Raman, LabRAM HR-800, Horiba, Japan) 및 X-선 회절 분석기(XRD, Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K α radiation, USA)를 실시하여 W-CF 및 F-CF의 결정성 및 구조적 특성을 파악하고자 하였다. 또한 불소화 온도에 따른 FX-CF의 표면 변화를 확인하기 위해 장방출 주사전자현미경(SEM, SU7000, HITACHI, Japan)을 이용하였으며 FX-CF의 열안정성을 확인하기 위해 질소 분위기 30-800 °C의 온도 범위에서 열중량-시차주사열량계(Simultaneous TGA-DSC, Setaram, France) 분석을 이용하였다.

2.3. 제조된 셀의 전기 화학적 특성 분석

일차전지 특성을 확인하기 위하여 상대전극을 리튬금속으로 사용하는 2032 코인 셀(CR2032) 반쪽 전지(Half-cell)를 제조하였다. 전극의 슬러리는 활물질로는 FX-CF, 도전재로는 super C65 (Sigma-Aldrich, USA), 바인더로는 6 wt%의 PVDF (polyvinylidene fluoride in N-methyl-2-pyrrolidone, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였으며 활물질, 도전재, 바인더를 90:5:5의 질량비율로 혼합하여 슬러리를 만들었다. 슬러리의 점도조절은 바인더의 유기용매인 NMP를 사용하였다. 전극 제조를 위하여 닥터 블레이드를 이용하여 알루미늄 호일 위에 전극 슬러리를 코팅하였으며 이후 373 K 진공오븐에서 12 시간 건조하였다. 건조된 전극을 압연 및 절단한 후, 제작된 전극, 리튬 금속, 전해질 및 분리막으로 구성된 2032형 리튬 코인 반쪽전지를 Ar 분위기의 글러브 박스에서 조립하였다. 이때 조립한 코인 셀은 리튬 금속을 산화극, 제조한 전극을 환원극으로 하고, Celgard 2320 분리막을 사용하였으며, 전해질로는 0.75 M LiClO₄ (PC (propylene carbonate):DME (1,2-dimethoxyethane):THF (Tetrahydrofuran) = 1:1:1) 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도에 따라 기상 불소화된 W-CF의 표면 및 구조적 특성 평가

폐 탄소섬유를 불소화 하기 전에 CFRP로부터 얻어진 폐 탄소섬유의 물성 평가를 평가하였다. 먼저 CFRP를 열분해하여 얻은 W-CF의 구성 성분을 알아보기 위하여 원소분석(EA)을 실시하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다. W-CF는 일반적인 탄소섬유와 마찬가지로 대부분(95% 이상) 탄소가 이루어져 있으며 소량의 질소, 수소, 산소 등이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. The Chemical Species of W-CF

Sample	Elemental contents (%)				
	C	O	H	N	S
W-CF	95.57	0.68	0.15	3.59	-

이 W-CF를 이용하여 온도에 따른 기상 불소화를 통하여 일차전지의 활물질로 사용할 불화탄소를 제조하였다. 기상 불소화 온도에 따라 제조된 불화탄소의 결정성 및 구조적 특성을 확인하기 위해 XRD 및 Raman 분석을 진행하였으며 이를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1 (a)에서 기상 불소화를 진행하지 않은 W-CF와 상대적으로 낮은 온도에서 기상 불소화를 진행한 F200-CF, F300-CF은 모두 (002) 결정구조가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이때 (002) 피크는 탄소의 결정구조를 나타내는 특성피크이다[25,26]. 이는 기상 불소화의 온도가 낮아 결정구조의 변화가 이루어지지 않았으며 이로 인하여 탄소의 결정구조인 (002) 결정구조가 나타난 것으로 사료된다. 불소화가 진행되면 탄소의 층 사이로 불소가 삽입(층간삽입)되어 탄소의 결정구조가 불화탄소의 결정구조로 전환되며 이는 (001) 결정구조로 나타난다 [15]. 이러한 (001) 결정구조는 300 °C 이상의 온도에서 기상 불소화를 진행한 F300-CF, F400-CF, F500-CF에서 확인할 수 있다. 다만 F300-CF는 (001) 및 (002) 결정구조가 모두 나타나는데, 이는 낮은 기

상 불소화 온도로 인해 탄소 구조와 불화탄소 구조가 혼재되어 나타난 것으로 사료된다. 반면 400 °C 이상의 온도에서 기상 불소화를 진행한 F400-CF, F500-CF는 (001) 결정구조만 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 W-CF 내 탄소 구조가 완전히 불화탄소 구조 전환되어 불화탄소 구조만 나타난 것으로 판단된다. Figure 1 (b)에서는 W-CF, F200-CF, F300-CF 모두 1350 cm⁻¹의 D 피크와 1580 cm⁻¹의 G 피크를 가지고 있는 것을 볼 수 있다. 약 1580 cm⁻¹에서 발견되는 G 피크는 흑연화 정도를 나타내는 피크에 해당되며, 1350 cm⁻¹ 정도에 발견되는 D 피크는 탄소 구조의 결함을 나타내는 피크이다[27,28]. 따라서 G 피크 및 D 피크의 존재로 인하여 W-CF, F200-CF, F300-CF 내부에 탄소 구조가 있다는 것을 확인할 수 있었다. 반면 400, 500 °C의 온도에서 기상 불소화를 진행한 F400-CF, F500-CF는 D 피크 및 G 피크가 사라진 것을 알 수 있었다. 이는 높은 온도에서의 진행된 기상 불소화로 인하여 W-CF의 탄소 구조가 모두 불화탄소 구조로 전환된 것으로 판단된다. 따라서 XRD 및 Raman 분석 결과로부터 기상 불소화 온도가 증가함에 따라 점층적으로 탄소 구조가 불화탄소로 전환된 것을 확인할 수 있었다. 또한 기상 불소화의 온도가 400 °C 이상인 F400-CF, F500-CF에서는 W-CF의 탄소 구조가 완전히 불화탄소 구조로 결정구조가 전환되었다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, W-CF를 불소화하여 제조된 불화탄소의 표면 변화를 확인하기 위해 SEM 분석을 진행하였으며 이를 Figure 2에 나타내었다.

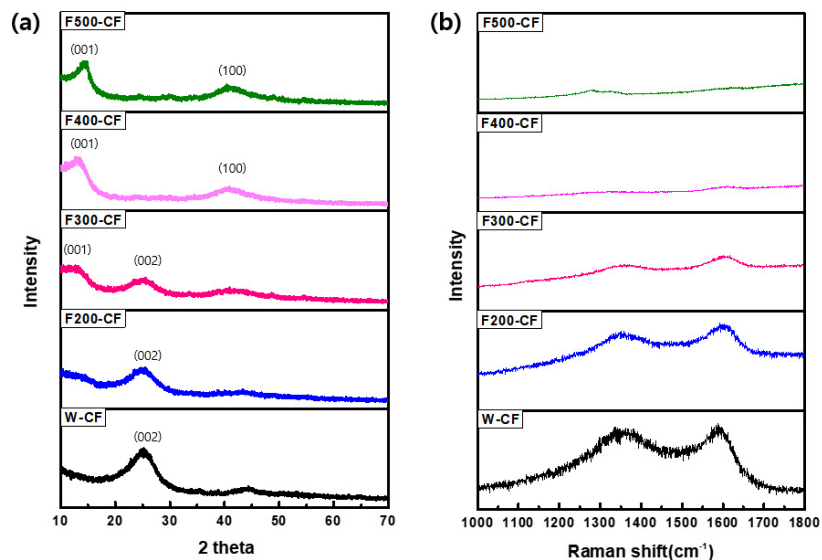
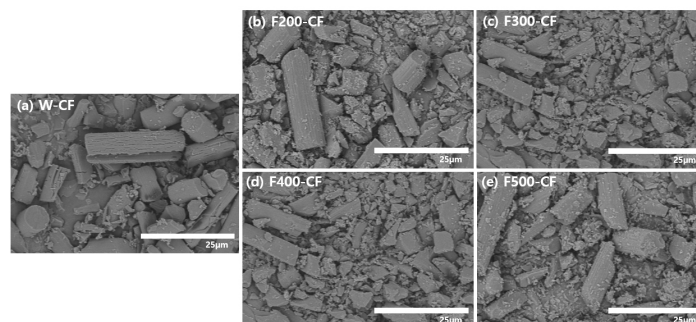
**Figure 1. XRD (a) and Raman data (b) of the prepared W-CF and F-CF.****Figure 2. SEM data of (a) W-CF, (b) F200-CF, (c) F300-CF, (d) F400-CF, (e) F500-CF.**

Figure 2에서 확인할 수 있듯이, 불소화 전후 나타나는 외부 탄소층의 표면상의 형상 변화는 보이지 않았다. W-CF 및 F-CF는 단섬유의 형태를 가지고 있으며, 단섬유의 길이는 평균적으로 20~30 μm 로 나타났으며 직경은 6~7 μm 인 것으로 확인되었다.

W-CF를 기상 불소화하여 제조된 불화탄소의 XPS survey spectrum을 Figure 3에 도시하였으며 XPS F/C를 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, F200-CF, F300-CF의 F/C는 각각 0.34, 0.65로 완전하게 불소화가 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 반면, F200-CF, F300-CF는 1 이상의 F/C를 가지며 이는 탄소 구조가 모두 불화탄소 구조로 전환되었다는 것을 의미한다. 일반적으로 리튬일차 전지에 쓰이는 불화탄소의 F/C는 1 이상의 값을 가지는 것으로 알려져 있다[14,15]. F200-CF, F300-CF 각각 1.04, 1.16에 해당하는 F/C를 가지고 있어 일반적으로 리튬일차전지에 쓰이는 불화탄소의 F/C의 비율과 유사했다. 또한 W-CF의 기상 불소화 온도가 증가함에 따라 불화탄소의 F/C가 증가한다는 것을 확인할 수 있었으며 기상 불소화 온도가 증가함에 따라 F의 중간 삽입이 증가하여 F/C 값도 증가한 것으로 사료된다. 이는 Figure 3의 XPS survey spectrum에서도 확인할 수 있었다. W-CF에서는 탄소 및 산소 피크가 존재하지만 F의 피크는 나타나지 않는다. 반면, 불소화가 진행된 F200-CF, F300-CF, F400-CF, F500-CF에서는 F의 피크가 존재하며, 불소화의 온도가 증가함에 따라 F의 함량 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 Figure 3 및 Table 2의 XPS 결과는 앞서 설명한 Figure 2의 XRD 및 라만 데이터와 일치한다는 것을 알 수 있었다.

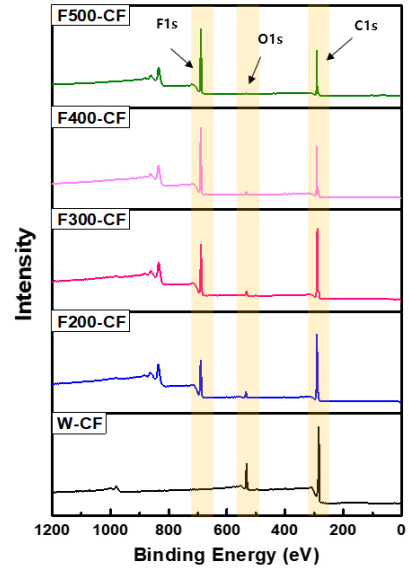


Figure 3. XPS survey spectra of prepared W-CF and F-CF.

W-CF 기반 불화탄소의 F_{1s} 스펙트럼 피크를 세부 피크로 분할하여, 불화탄소 표면에 존재하는 결합구조와 그 비율을 Figure 4 및 Table 2에 도시하였다. 불화탄소의 표면에는 반이온성 탄소-불소 결합 (semi-ionic C-F), 공유성 탄소-불소 결합(covalent C-F) 및 C-F₂의 결

Table 2. F_{1s} Species of As-prepared F-CF

Samples	Samples			
	F200-CF	F300-CF	F400-CF	F500-CF
C-F semi-ionic bond	76.97	74.67	62.61	59.21
C-F	21.97	22.42	29.65	31.86
CF ₂	1.07	2.91	7.74	8.93
F/C	0.34	0.65	1.16	1.16

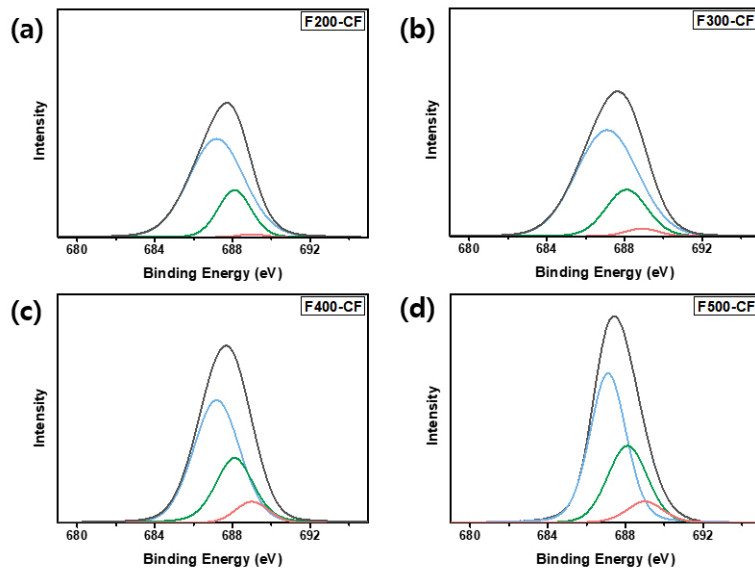


Figure 4. XPS F_{1s} peaks of (a) F200-CF, (b) F300-CF, (c) F400-CF, (d) F500-CF.

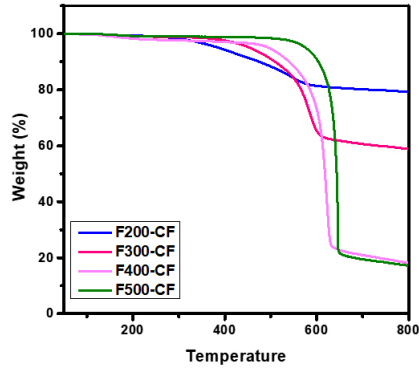


Figure 5. TGA data of F-CF.

합이 혼재하여 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 4와 Table 2에서 확인할 수 있듯이, 불소화 온도가 증가함에 따라 반이온성 결합 (semi-ionic C-F)의 수가 감소하고 공유 결합(covalent C-F) 및 CF_2 결합의 수가 증가함을 알 수 있다. 이는 불소화 온도가 높아짐에 따라 결합에너지가 약한 반이온성 C-F 결합이 결합에너지가 강한 공유 C-F 결합으로 전환되기 때문이다. 반면 기상 불소화 온도를 300 °C에서 400 °C로 증가시킬 시, F의 삽입이 포화되고 F/C의 변화가 미미하며 CF_2 결합으로의 전환이 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 500 °C 이상 온도에서의 불소화는 불필요하다고 판단된다.

기상 불소화를 진행하여 제조된 불화탄소의 TGA를 수행하였으며 이를 Figure 5에 나타내었다. TGA는 질소하의 30~800 °C의 범위 내에서 10 °C/min 승온속도로 진행되었다. W-CF 기반 불화탄소는 600 °C에서부터 급격한 속도로 분해되어 최대 약 70%의 중량 손실을 발생시켰다. 불소화가 많이 이루어지지 않은 F200-CF 및 F300-CF는 각각 19.03%, 37.46%의 중량 손실이 나타났으며 효과적으로 불소화가 이루어진 F400-CF, F500-CF는 각각 67.07, 68.48%의 중량 손실을 발생시켰다. 열중량분석 결과 불소화 정도에 따라 차등적으로 중량손실이 일어났다. 불화탄소는 400 °C 이상의 온도에서 탄소-불소의 결합이 끊어진다[29]. 이러한 이유로, 불화탄소 내 불소 함량에 따라 중량 손실에 차등이 있으며, 불소함량이 증가할수록 더 많은 질량손실을 보인 것으로 사료된다.

3.2. CFRP 유래 폐 탄소섬유 기반 불화탄소를 이용하여 제조한 리튬일차전지의 전기화학적 특성

CFRP 유래 W-CF 기반 불화탄소를 환원극 소재로 활용하여 제조한 리튬일차전지의 방전 용량 데이터를 Figure 6 및 Table 3에 도시하였다. Table 3에서 알 수 있듯이, F200-CF, F300-CF, F400-CF, 및 F500-CF를 이용하여 제조한 리튬일차전지를 0.1 C로 방전시켜 얻은 방전 용량은 각각 175, 397, 778, 및 862 mAh/g으로 나타났다. F200-CF의 경우 불소화 정도가 낮아 F200-CF 내에 남아있는 탄소 구조로 인하여 높지 않은 방전용량이 나타난 것으로 사료된다. 이처럼 W-CF의 기상 불소화 온도가 증가함에 따라 불소화 정도가 증가하여 리튬일차전지의 방전 용량 역시 증가한 것으로 보인다. 이전 연구에서 발표된 다양한 종류의 탄소 재료를 불소화하여 제조한 불화탄소 기반 리튬일차전지의 방전 용량과 본 연구에서 제시한 F500-CF 기반 리튬일차전지의 방전 용량을 비교하여 Table 4에 나타내었다. 앞서 기술한 대로 CFRP를 이용하여 제조한 불화탄소 기반 일차전지의 방전 용량은 최대 862 mAh/g에 이르는 것을 확인할 수 있는데, 이는 다른

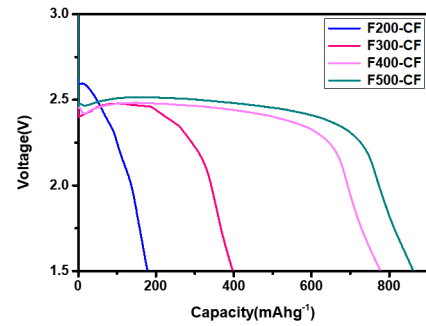


Figure 6. The specific capacity of prepared F-CF based lithium primary batteries.

Table 3. The Specific Capacity of As-prepared Lithium Primary Batteries

Samples	Capacity (mAh/g)
F200-CF	175
F300-CF	397
F400-CF	778
F500-CF	862

Table 4. Comparison of W-CF from This Work and Previous Studies

Specific capacity ⁶ (mAh/g)	Carbon source	Fluorination temperature (°C)	Ref.
862	Waste carbon fibre	500	This work
837	Graphite	450	[16]
799	CNTs	400	[17]
770	Graphene	460	[18]
924	Ketjen black	520	[19]
759	Mesoporous carbon	230	[20]

탄소 재료로 제조한 불화탄소 기반 리튬일차전지의 방전 용량과 비교하여도 뒤지지 않는다는 사실을 확인할 수 있다. 또한 CFRP 유래 W-CF를 이용하여 제조한 불화탄소 기반 리튬일차전지의 경우 탄소 재료의 가격 경쟁력이 우수하며, 환경오염성 폐기물 자원을 재활용하여 처리한다는 장점이 있다. 따라서 전기화학적 특성 평가를 통하여 일차전지 소재로서 폐 CFRP 기반 불화탄소의 응용 가능성 및 경쟁력을 가질 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CFRP를 열분해하여 얻은 폐 탄소섬유를 재활용하여 리튬일차전지의 환원극 소재로 활용하고자 하였다. 폐 탄소섬유는 온도에 따른 기상 불소화를 이용하여 불화탄소로 제조되었다. 200 및 300 °C의 온도에서 제조된 불화탄소는 탄소 구조와 불화탄소 구조가 혼재된 양상으로 나타났으며, 400 °C 이상의 온도에서 제조된 불화탄소는 완전 불소화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 이처럼 기상 불소화를 통해 제조된 불화탄소는 기상 불소화의 온도가 증가함에 따라 불소의 중간삽입 또한 증가하는 경향을 보였다. 또한 불화탄소 내 불소의 중간삽입 정도를 나타내는 F/C의 비율이 높을수록 불화탄소 기

반 리튬일차전지는 더 높은 방전 용량을 나타내었으며 최대 862 mAh/g의 방전용량을 보였다. 이와 같은 방전용량은 다른 탄소소재로 제조된 불화탄소 기반 리튬일차전지의 방전용량과 유사한 것으로 나타났다. 따라서 CFPR 또는 CF를 리튬일차전지의 환원극의 소재로 사용하였을 시, 재활용 방면으로 경쟁력이 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2023학년도 충남대학교 4단계 BK21 대학원혁신사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

- R. A. Witik, R. Teuscher, V. Michaud, C. Ludwig, and J. A. E. Månson, Carbon fibre reinforced composite waste: An environmental assessment of recycling, energy recovery and landfilling, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **49**, 89-99 (2013).
- J. Zhang, V. S. Chevali, H. Wang, and C. H. Wang, Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling, *Compos. B: Eng.*, **193**, 108053 (2020).
- L. Giorgini, T. Benelli, G. Brancolini, and L. Mazzocchetti, Recycling of carbon fiber reinforced composite waste to close their life cycle in a cradle-to-cradle approach, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, **26**, 100368 (2020).
- S. K. Gopalraj and T. Kärki, A review on the recycling of waste carbon fibre/glass fibre-reinforced composites: Fibre recovery, properties and life-cycle analysis, *SN Appl. Sci.*, **2**, 433 (2020).
- I. Okajima and T. Sako, Recycling of carbon fiber-reinforced plastic using supercritical and subcritical fluids, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **19**, 15-20 (2017).
- I. Okajima, M. Hiramatsu, Y. Shimamura, T. Awaya, and T. Sako, Chemical recycling of carbon fiber reinforced plastic using supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluids*, **91**, 68-76 (2014).
- J. H. Zhu, P. Chen, M. Su, C. Pei, and F. Xing, Recycling of carbon fibre reinforced plastics by electrically driven heterogeneous catalytic degradation of epoxy resin, *Green Chem.*, **21**, 1635-1647 (2019).
- S. R. Naqvi, H. M. Prabhakara, E. A. Bramer, W. Dierkes, R. Akkerman, and G. Brem, A critical review on recycling of end-of-life carbon fibre/glass fibre reinforced composites waste using pyrolysis towards a circular economy, *Resour. Conserv. Recycl.*, **136**, 118-129 (2018).
- S. A. Hadigheh, Y. Wei, and S. Kashi, Optimisation of CFRP composite recycling process based on energy consumption, kinetic behaviour and thermal degradation mechanism of recycled carbon fibre, *J. Clean. Prod.*, **292**, 125994 (2021).
- L. O. Meyer, K. Schulte, and E. Grove-Nielsen, CFRP-recycling following a pyrolysis route: Process optimization and potentials, *J. Compos. Mater.*, **43**, 1121-1132 (2009).
- L. Guo, L. Xu, Y. Ren, Z. Shen, R. Fu, H. Xiao, and J. Liu, Research on a two-step pyrolysis-oxidation process of carbon fiber-reinforced epoxy resin-based composites and analysis of product properties, *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**, 107510 (2022).
- E. Pakdel, S. Kashi, R. Varley, and X. Wang, Recent progress in recycling carbon fibre reinforced composites and dry carbon fibre wastes, *Resour. Conserv. Recycl.*, **166**, 105340 (2021).
- M. K. Hagnell and M. Åkermo, The economic and mechanical potential of closed loop material usage and recycling of fibre-reinforced composite materials, *J. Clean. Prod.*, **223**, 957-968 (2019).
- N. Sharma, M. Dubois, K. Guerin, V. Pischedda, and S. Radescu, Fluorinated (Nano)Carbons: CF_x Electrodes and CF_x-Based Batteries, *Energy Technol.*, **9**, 2000605 (2020).
- S. Ha, C. Lim, and Y. S. Lee, Fluorination methods and the properties of fluorinated carbon materials for use as lithium primary battery cathode materials, *J. Ind. Eng. Chem.*, **111**, 1-17 (2022).
- Y. Peng, Y. Liu, R. Ali, J. Ma, J. Hou, X. Yang, and X. Jian, Air plasma-induced carbon fluoride enabling active CF bonds for double-high energy/power densities of Li/CF_x primary battery, *J. Alloys Compd.*, **905**, 164151 (2022).
- D. Damien, P. M. Sudeep, T. N. Narayanan, M. R. Anantharaman, P. M. Ajayan, and M. M. Shaijumon, Fluorinated graphene based electrodes for high performance primary lithium batteries, *RSC Adv.*, **11**, 1-17 (2013).
- C. Delabarre, M. Dubois, J. Giraudet, K. Guérin, and A. Hamwi, Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries, *Carbon*, **44**, 2543-2548 (2006).
- Y. Li, X. Wu, C. Li, S. Wang, P. Zhou, T. Zhou, Z. Miao, W. Xing, S. Zhou, and J. Zhou, Fluorinated multi-walled carbon nanotubes as cathode materials of lithium and sodium primary batteries: effect of graphitization of carbon nanotubes, *J. Mater. Chem.*, **3**, 25702 (2019).
- S. Jiang, P. Huang, J. Lu, and Z. Liu, The electrochemical performance of fluorinated ketjenblack as a cathode for lithium/fluorinated carbon batteries, *RSC Adv.*, **11**, 25461-25470 (2021).
- P. F. Fulvio, S. S. Brown, J. Adcock, T. Mayes, B. Guo, X. G. Sun, S. M. Mahurin, G. M. Veith, and S. Dai, Low-temperature fluorination of soft-templated mesoporous carbons for a high-power lithium/carbon fluoride battery, *Chem. Mater.*, **23**, 4420-4427 (2011).
- T. I. Jeon, J. H. Son, K. H. An, Y. H. Lee, and Y. S. Lee, Terahertz absorption and dispersion of fluorine-doped single-walled carbon nanotube, *J. Appl. Phys.*, **98**, 3 (2005).
- J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, The metal-carbon-fluorine system for improving hydrogen storage by using metal and fluorine with different levels of electronegativity, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**(3), 1423-1428 (2009).
- N. Ha, S. G. Jeong, C. Lim, S. Ha, C. G. Min, Y. Choi, and Y. S. Lee, Preparation and electrochemical characteristics of waste-tire char-based CF_x for lithium-ion primary batteries, *Carbon Lett.*, **33**, 1013-1018 (2023).
- C. Lim, Y. Ko, C. H. Kwak, S. Kim, and Y. S. Lee, Mesophase pitch production aided by the thermal decomposition of polyvinylidene fluoride, *Carbon Lett.*, **32**, 1329-1335 (2022).
- C. Lim, C. H. Kwak, Y. Ko, and Y. S. Lee, Mesophase pitch production from fluorine-pretreated FCC decant oil, *Fuel*, **328**, 125244 (2022).
- D. B. Schuepfer, F. Badaczewski, J. M. Guerra-Castro, D. M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, and P. J. Klar, Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon*, **161**, 359-372 (2020).
- S. E. Lee, J. H. Kim, Y. S. Lee, B. C. Bai, and J. S. Im, Effect of crystallinity and particle size on coke-based anode for lithium ion batteries, *Carbon Lett.*, **31**, 911-920 (2021).

29. J. H. Lim, Y. Myung, M. H. Yang, and J. Lee, Facile formation of a LiF-carbon layer as an artificial cathodic electrolyte interphase through encapsulation of a cathode with carbon monofluoride, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 31741-31748 (2021).

Authors

Naeun Ha; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; naen0216@o.cnu.ac.kr

Chahun Lim; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; 201502629@o.cnu.ac.kr

Seongmin Ha; M.Sc., Ph.D. Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; haseongmin93@cnu.ac.kr

Seongjae Myeong; B.Sc., Master Course, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; seongj99@o.cnu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr