

# 산소 플라즈마를 이용하여 율속 성능이 개선된 불화탄소 기반 리튬 일차전지의 제조 및 전기 화학적 특성

천서영\* · 하나은\* · 임채훈\* · 명성재\* · 이인우\* · 이영석\*,\*\*,†

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*충남대학교 탄소융복합기술연구소  
(2023년 8월 25일 접수, 2023년 9월 8일 수정, 2023년 9월 10일 채택)

## Fabrication and Electrochemical Characterization of Carbon Fluoride-based Lithium-Ion Primary Batteries with Improved Rate Performance Using Oxygen Plasma

Seoyeong Cheon\*, Naeun Ha\*, Chaehun Lim\*, Seongjae Myeong\*, In Woo Lee\* 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 August 25, 2023; Revised September 8, 2023; Accepted September 10, 2023)

### 초 록

일차전지 환원극의 활물질로 널리 사용되고 있는 불화탄소는 낮은 전기 전도도, 표면 에너지 및 전해질 투과도 등의 요인에 의하여  $\text{Li}/\text{CF}_x$  일차전지의 율속 성능 저하를 초래한다. 따라서 본 연구에서는 산소 플라즈마를 이용한 표면처리를 통하여 표면이 개질된 불화탄소를 리튬 일차전지의 환원극으로 사용하여 전기 성능을 향상시키고자 하였다. XPS 및 XRD 분석을 통해 산소 플라즈마 처리에 의해 변화된 불화탄소의 표면 화학적 특성 및 결정 구조 변화를 분석하였으며, 이에 따른 리튬 일차전지의 전기 화학적 특성에 대한 변화를 분석하고 고찰하였다. 그 결과, 탄소 대 불소 비율(F/C) 비율이 가장 낮은 산소 플라즈마 처리 조건(7.5 min)에서 반이온성 C-F 결합이 가장 많이 형성되었다. 또한, 이 조건에서 제조된 불화탄소를 환원극의 활물질로 사용한 일차전지는 가장 높은 3 C의 율속 특성을 보였으며, 고율속에서도 비교적 높은 용량(550 mAh/g)을 유지하였다. 본 연구를 통하여, 산소 플라즈마 처리를 통해 불화탄소의 불소 함량 및 탄소-불소 간의 결합 유형을 조정하여 고율속 성능을 가진 리튬 일차전지를 제조할 수 있었다.

### Abstract

The high-rate performance is limited by several factors, such as polarization generation, low electrical conductivity, low surface energy, and low electrolyte permeability of  $\text{CF}_x$ , which is widely used as a cathode active material in the lithium primary battery. Therefore, in this study, we aimed to improve the battery performance by using carbon fluoride modified by surface treatment using oxygen plasma as a cathode for lithium primary batteries. Through XPS and XRD analysis, changes in the surface chemical characteristics and crystal structure of  $\text{CF}_x$  modified by oxygen plasma treatment were analyzed, and accordingly, the electrochemical characteristics of lithium-ion primary batteries were analyzed and discussed. As a result, the highest number of semi-ionic C-F bonds were formed under the oxygen plasma treatment condition (7.5 minutes) with the lowest fluorine to carbon (F/C) ratio. In addition, the primary cell prepared under this condition using carbon fluoride as the active material of the cathode showed the highest 3 C rate-performance and maintained a relatively high capacity (550 mAh/g) even at high rates. In this study, it was possible to produce lithium primary batteries with high-rate performance by adjusting the fluorine contents of carbon fluoride and the type of carbon-fluorine bonding through oxygen plasma treatment.

**Keywords:**  $\text{CF}_x$ , Lithium primary batteries, Electrical conductivity, Plasma treatment

## 1. 서 론

$\text{Li}/\text{CF}_x$  일차전지는 높은 이론적 에너지 밀도와 넓은 작동 온도 범위, 안정적인 작동전압, 그리고 긴 저장 수명으로 인해 국방, 항공우주 및 의료 분야를 포함하여 널리 사용되고 있다[1-10].  $\text{Li}/\text{CF}_x$  배터리의 이론적 용량은 불소 함량이 증가함에 따라 증가한다.  $\text{Li}/\text{CF}_x$  배터리는  $X = 1$ 일 때 이론적 용량 865 mAh/g으로 나타난다[11]. 그러나  $\text{Li}/\text{CF}_x$  일차전지의 환원극 활물질로 사용되는 불화탄소는 불화탄소

† Corresponding Author: Chungnam National University  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea  
Tel: +82-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

내의 과불소화 결합으로 인하여 매우 낮은 전도도를 갖는다. 이러한 낮은 전기 전도도의 특성으로 인하여 불화탄소는 낮은 율속 특성, 초기 전압 지연 및 방전 시 열 발생의 단점이 나타난다고 알려져 있다 [12-17].

따라서, 불화탄소의 낮은 전기 전도도 문제를 해결하기 위한 여러 노력이 지속되고 있다[17-19]. 전기전도성이 높은 물질을 추가하거나 불화탄소 표면에 전도성이 높은 금속층을 코팅하여 불화탄소의 전도성을 향상시키고, 초기 전압 지연을 제거할 수 있다. 또한 불소함량이 낮은 불화탄소의 합성을 통해 전기전도도를 개선시킬 수 있다. 이외에 불화탄소의 전력밀도를 향상시키고 전기 전도도를 개선할 수 있는 여러 방안들이 발표되고 있다[18-22]. 이 중 UV 처리, 플라즈마 처리 등 표면 처리를 통해 불화탄소의 탄소와 불소의 결합 유형을 전환하여 반이온성 C-F 결합을 형성한 결과, 율속 특성이 개선된다고 알려져 있다[12,13,23-26]. 표면처리를 이용한 불화탄소 내 탄소-불소의 결합 유형의 전환은 Li/CF<sub>x</sub> 배터리의 용량 손실을 최소화하는 동시에 율속 특성을 개선시킬 수 있어 불화탄소의 단점을 극복하기 위한 가장 효과적인 방법으로 여겨진다. 특히 플라즈마 처리는 고에너지를 이용하여 상온에서도 짧은 시간에 효과적으로 재료 표면을 수정할 수 있는 방법이다[27-30].

따라서, 본 연구에서는 불화탄소의 탄소와 불소의 결합 구조를 수정하여 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 산소 플라즈마 방법을 시도하였다. 산소 플라즈마 처리 시간에 따라 제조된 불화탄소를 Li/CF<sub>x</sub> 일차전지의 환원극 활물질로 사용하였을 때 그 율속 특성 및 저항의 감소 정도를 분석하였다. 또한, 이렇게 제어된 불화탄소의 탄소 대 불소(F/C) 비율 및 탄소와 불소의 결합 구조의 변화가 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 상용 불화탄소(ARC1000, Advanced Research Chemical, USA)를 산소 플라즈마 처리하여 리튬 일차전지의 환원극 활물질로 사용하였다. ARC1000의 표면처리를 위한 산소 플라즈마는 고순도 산소 가스(99.999%, Deokyang Co., Korea)를 사용하였다. 리튬 일차전지 전극의 슬러리로서는 도전재로 carbon black (Super-P, Timcal, USA), 바인더로 6 wt%의 PVDF (polyvinylidene fluoride in N-methyl-2-pyrrolidone, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 또한, 슬러리의 점도 조절제로 NMP를 사용하였으며 셀의 전해액으로 0.75 M LiClO<sub>4</sub> (PC (propylene carbonate): DME (1,2-dimethoxyethane): THF (tetrahydrofuran) = 1:1:1)을, 분리막으로는 polypropylene 분리막(PP separator, Celgard 2400, porosity 33.5%, Celgard, USA)를 사용하였다.

### 2.2. 산소 플라즈마 표면처리

불화탄소를 구성하는 탄소와 불소의 결합 구조를 수정하기 위하여 CUTE 플라즈마 반응기(CUTE, Femto Science Co., Korea)를 이용하여 수행하였다. ARC1000 1.5 g을 140 × 200 × 110 mm 크기의 반응기 내부에 위치시켰다. 반응기 내부를 진공까지 압입한 후 산소 가스를 100 sccm의 유속으로 주입하여 반응시켰다. 이때 50 kHz, 90 W의 주파수와 전력으로 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 반응은 2.5, 5, 7.5 그리고 10 min의 시간동안 수행하였다. 이때, 플라즈마 처리된 ARC1000은 반응 시간에 따라 OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC, OP(10)-ARC으로 각각 명명하였다.

### 2.3. 산소 플라즈마 표면 처리된 불화탄소의 표면 및 구조 특성 분석

산소 플라즈마 표면 처리된 불화탄소의 표면 화학적 특성을 확인하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS, K-alpha+, Thermo scientific, USA)를 수행하였다. 또한, X-선 회절분석기(XRD, Bruker D8 Advance diffractometer, Bruker, USA)을 이용하여 산소 플라즈마 표면 처리된 불화탄소의 결정 구조 특성을 확인하였다. 이후 산소 플라즈마 처리 여부(처리시간 7.5 min)에 따른 불화탄소의 표면 변화를 확인하기 위해 장방출 주사전자현미경(SEM, SU7000, HITACHI, Japan)을 이용하였다.

### 2.4. 전기화학적 분석

산소 플라즈마 처리된 불화탄소의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 2032 코인 셀(CR2032) 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다. 환원극 제조 시 활물질(불화탄소): 도전재(carbon black):바인더(PVDF) = 90:5:5 wt%로 혼합하여 슬러리를 제조 하였으며, NMP를 슬러리의 용매(농도 조절제)로 사용하였다. 제조된 전극 슬러리는 알루미늄 호일 위에 코팅하여 진공 오븐에서 8 h 동안 90 °C로 진공 건조하였으며, 압연 및 절단한 후 코인 셀 조립을 실시하였다. 이때, 코인 셀은 리튬 금속을 상대 전극, 제조된 전극을 환원극으로 하는 일차전지이다. 셀 조립 시 PP 분리막을 사용하였으며, 전해질로는 0.75 M LiClO<sub>4</sub> (PC (propylene carbonate):DME (1,2-dimethoxyethane):THF (tetrahydrofuran) = 1:1:1)를 사용하였다. 코인 셀의 다양한 C-rate에서의 방전 성능 평가는 멀티채널 배터리 테스트 장비(PNE solution, Korea)를 이용하여 평가하였다. 전기화학 임피던스 분광기(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)는 IviumStat 전기화학 워크스테이션(Ivium Technologies, Netherland)으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산소 플라즈마 처리 시간에 따른 불화탄소의 특성

산소 플라즈마 처리 시간에 따른 불화탄소의 결정화도 및 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. ARC1000과 산소 플라즈마 처리된 불화탄소에서 불소화된 상에 해당하는 전형적인 넓은 피크가 모두 관찰되었으며, 산소 플라즈마 처리가 불화탄소의 결정구조에 큰 변화를 주지 않았음을 알 수 있다. XRD 스펙트럼에 따르면  $2\theta = 13.9^\circ$ 의 위치 주위에서 피크를 관찰할 수 있었다. 이는 (001) 결정면에 해당하는 피크이며, 불화탄소의 다결정 구조에 해당한다[30]. 불화탄소의 층간 간격을 확인하기 위하여 Bragg식(식 (1))을 이용하여 층간 간격을 계산하였다.

$$d = n\lambda / \sin 2\theta \quad (1)$$

이때, 보강간섭 n은 1로 고정하였으며,  $\lambda$ 는 CuK $\alpha$ 의  $\lambda$  값인 1.54 Å,  $\theta$ 는 XRD 스펙트럼에서 (001) 피크가 발생하는 입사각이다. (001) 결정면에 대한 층간 거리  $d_{001}$  값의 계산을 통하여 산소 플라즈마 처리에 따른 불화탄소의 결정구조의 변화를 자세히 알 수 있다.  $d_{001}$  값은 ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5.0)-ARC, OP(7.5)-ARC 그리고 OP(10)-ARC에서 각각 7.28, 7.26, 7.16, 7.12, 그리고 7.22 Å으로 산소 플라즈마 처리시간이 증가할수록 감소하다가 가장 긴 처리시간에서 다시 증가하는 경향을 보여주었다. 플라즈마 처리시간이 증가할

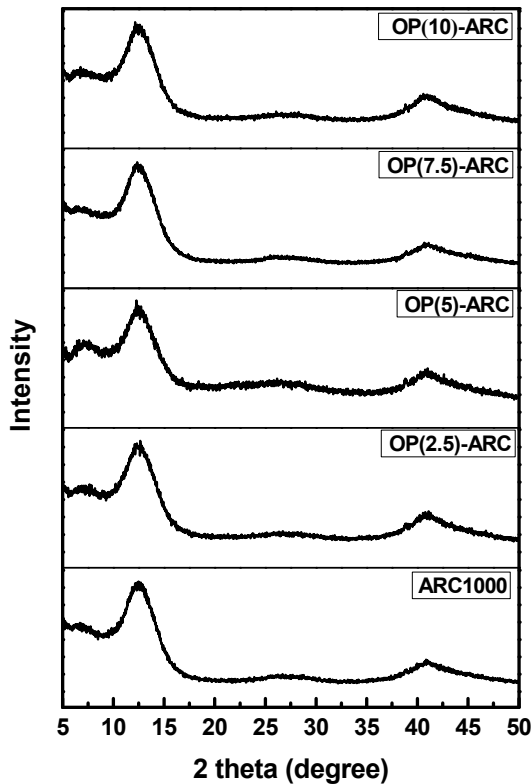


Figure 1. XRD pattern of ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC, and OP(10)-ARC.

수록  $d_{001}$  값이 감소하는 것은 불화탄소 표면에서 탈 불소화가 진행되었기 때문으로 사료된다. 플라즈마 처리에 의한 반응은 재료 표면에서 이루어진다고 알려져 있으며, 본 연구에서도 불화탄소의 표면에서 탈 불소화가 진행되었다고 판단된다. 또한, 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 탈 불소화로 인하여 표면에 드러난 탄소가 반응에 참여하게 되고, 이때 표면에 드러난 탄소들이 반응을 통해  $\text{CO}_2$  등과 같은 기체 상태로 배출되면 다시 새로운 불화탄소 층이 표면에 나타나게 되어, 산소 플라즈마 처리시간이 가장 긴 OP(10)-ARC는 위와 같은 반응으로  $d_{001}$  값이 증가하였다고 사료된다. 불화탄소에 air (공기) 플라즈마 처리 시 플라즈마 시간이 과도하게 증가할 경우에 탄소 대 불소 비율(F/C)이 감소하다가 다시 증가한다고 보고한 선행 연구가 있다[12]. 이 연구의 경우 플라즈마 반응기 내부에 불소가 다시 붙었다고 주장하였으나 본 연구에서 사용한 CUTE 플라즈마 반응기의 경우 연속적으로 흐르는 가스를 플라즈마 반응시키고 감압 시켜 배출하므로 플라즈마의 고에너지로 인해 탈 불소화 이후에 드러난 탄소 층이 식각 되어 내부 불소층이 노출되었다고 판단하였다.

또한, 산소 플라즈마 반응에 의한 불화탄소의 표면 화학적 특성 변화를 확인하기 위하여 XPS 분석을 실시하였으며, XPS 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 산소 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 F/C 비율이 감소하다가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고에너지의 플라즈마 처리로 인하여 불화탄소 표면의 불소 함량이 감소하고 상대적으로 탄소의 함량이 증가하여 F/C 비율이 감소하게 되는 것으로 사료된다. 반면, 플라즈마 처리시간이 가장 길었던 OP(10)-ARC는 F/C의 비율이 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서  $d_{001}$  값의 변화와도 그 경향성이 일치한다. 처리시간이 가장 길었던

Table 1. Elemental Contents of ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC, OP(10)-ARC

Samples	Elemental content (at%)			F/C ratio
	C	O	F	
ARC1000	45.14	1.86	53.00	1.17
OP(2.5)-ARC	46.15	2.63	51.21	1.11
OP(5)-ARC	48.36	3.81	47.83	0.99
OP(7.5)-ARC	51.01	5.35	43.64	0.86
OP(10)-ARC	47.00	2.86	50.14	1.07

OP(10)-ARC는 불화탄소 표면에 존재하던 불소의 제거로 노출된 탄소가 고에너지의 산소 플라즈마로 인하여 기체상태로 배출되었다고 사료된다. 산소 플라즈마 처리에 따른 불화탄소 표면상의 상세한 화학조성 변화를 알아보기 위하여  $\text{C1s}$  및  $\text{F1s}$  피크를 세부 피크로 분할하여 Figure 2에 나타내었으며, 각 세부 피크의 함량을 Table 2에 나타내었다. 각 세부 피크의 함량은 아래의 식(2)으로부터 계산하였다.

$$F(E) = H \left[ (1-S) \exp \left( -\ln(2) \left( \frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2 \right) + \frac{S}{1 + \left( \frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2} \right] \quad (2)$$

이때,  $F(E)$ 는 에너지  $E$ 에서의 강도,  $H$ 는 피크 높이,  $E_0$ 는 피크 중심,  $FWHM$ 은 반폭, 그리고  $S$ 는 대칭 및 gaussian-Lorentz mixing ratio와 관련된 형상 함수이다.

$\text{C1s}$ 를 세부 피크로 분할한 결과 불화탄소에서는 284.5, 285.8, 289.2, 290.2, 292.0 및 293.0 eV에서 각 피크가 관찰되었으며, 이 피크들은 각각 C-C ( $\text{sp}^2$ ), C-C ( $\text{sp}^3$ ), 반이온성 C-F, 공유 C-F, C-F<sub>2</sub> 및 C-F<sub>3</sub> 결합에 해당한다[31]. Table 2에서 확인할 수 있듯이 산소 플라즈마 처리 시간이 7.5 min 이하의 산소 플라즈마 처리 시 불화탄소의 낮은 전도성의 원인이 되는 C-F<sub>2</sub> 및 C-F<sub>3</sub> 결합이 감소함과 동시에 반이온성 C-F 결합이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, C-C ( $\text{sp}^2$ ) 및 C-C ( $\text{sp}^3$ ) 결합 함량도 모두 증가하였다. 이때 C-C ( $\text{sp}^3$ ) 결합이 C-C ( $\text{sp}^2$ ) 결합보다 더 큰 폭으로 증가하였으며 탄소와 산소의 결합 또한 증가함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 산소 플라즈마 처리에 인하여 불화탄소 표면의 불소가 감소하고, 플라즈마의 높은 에너지로 인하여 탄소 또한 C-C ( $\text{sp}^2$ )이 C-C ( $\text{sp}^3$ ) 결합으로 전환되며 산소가 도입된 것으로 사료된다. 반면, 산소 플라즈마 처리시간이 가장 길었던 OP(10)-ARC에서는 그 경향성이 역전되었음을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 논의하였던 탈 불소화 이후 추가적인 플라즈마 처리에 인한 탄소 층의 식각 반응으로 불소층이 다시 노출되는 것과 일치하는 결과이다. 불화탄소 표면에서 탄소와 불소의 결합의 유형은 불화탄소의 특성을 결정하는 중요한 요인 중 하나로 알려져 있다[12]. 본 연구에서는 산소 플라즈마 처리에 따라  $\text{C1s}$ 에서는 C-F 반이온성 결합이 증가하였으며, OP(7.5)-ARC에서 3.57%로 가장 높은 함량을 나타내었다. 또한 Table 2에서  $\text{F1s}$  세부 피크 함량에 따르면 C-F<sub>2</sub>, C-F<sub>3</sub> 결합이 감소함에 따라 반이온성 C-F 결합이 증가함을 확인할 수 있다. OP(7.5)-ARC에서의 증가된 반이온성 C-F 결합은 불화탄소의 낮은 전도도를 극복하고 높은 윌속 특성을 나타낼 것으로 기대할 수 있다.

산소 플라즈마 처리에 따른 불화탄소의 표면 형상을 확인하기 위하여 플라즈마 처리하지 않은 ARC1000과 플라즈마 처리로 전기화학적 성능이 우수할 것으로 예상되는 OP(7.5)-ARC 시료의 FE-SEM 분석

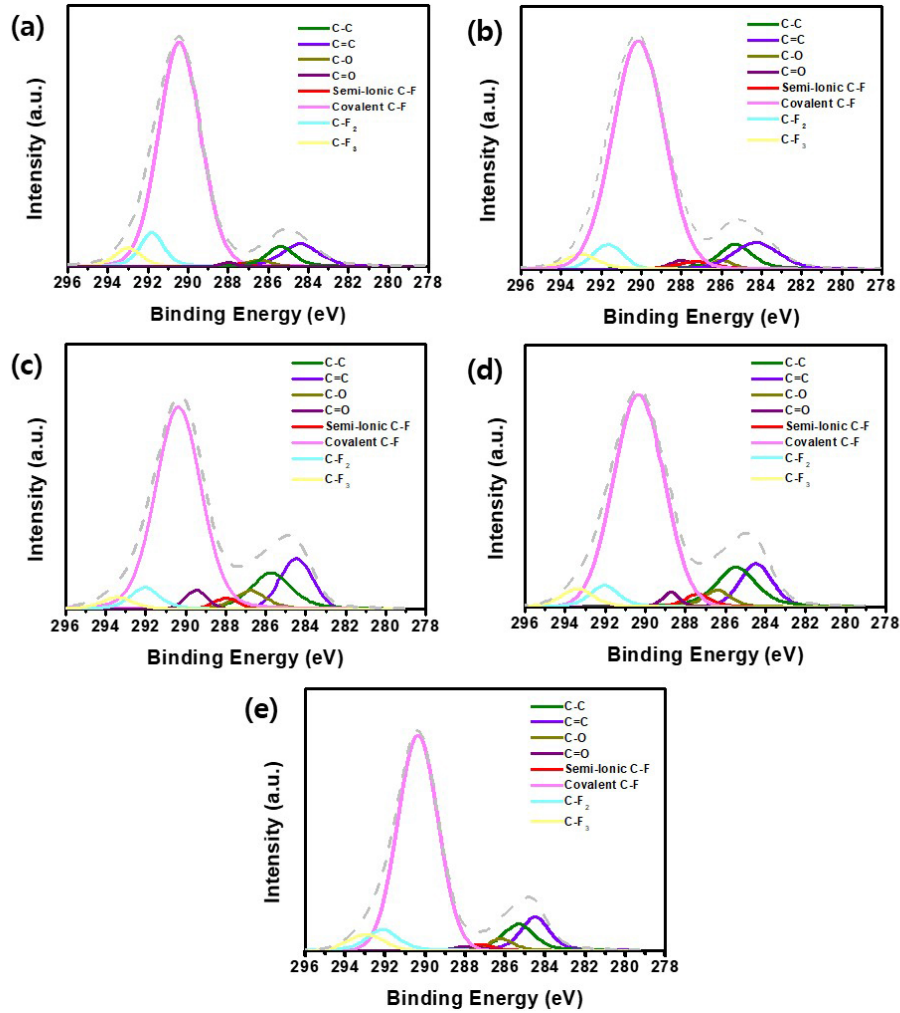


Figure 2. XPS peaks of (a) ARC1000, (b) OP(2.5)-ARC, (c) OP(5)-ARC, (d) OP(7.5)-ARC and (e) OP(10)-ARC.

Table 2. Deconvolution Results Showing the Peak Parameters of ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC and OP(10)-ARC

Components	Concentration (%)				
	ARC1000	OP(2.5)-ARC	OP(5)-ARC	OP(7.5)-ARC	OP(10)-ARC
<b>Cl<sub>s</sub></b>					
284.8 (C=C)	7.78	9.99	10.36	12.43	8.22
285.4 (C-C)	5.22	5.86	11.13	15.19	6.67
286 (C-O)	1.53	2.02	4.50	4.80	3.15
288 (C=O)	0.57	1.84	1.87	1.94	1.79
289.2 (semi-ionic C-F)	0.12	1.41	2.70	3.57	1.81
290.2 (Covalent C-F)	72.67	69.79	61.51	57.42	67.57
291.2 (C-F <sub>2</sub> )	7.48	5.71	4.98	3.41	6.19
292.0 (C-F <sub>3</sub> )	4.60	3.38	2.95	1.23	4.61
<b>F1<sub>s</sub></b>					
687.8 (Semi-ionic C-F)	0.10	2.66	2.93	4.39	2.62
688.8 (Covalent C-F)	86.70	85.80	86.77	85.67	86.67
689.9 (Perfluorinated -CF <sub>2</sub> /-CF <sub>3</sub> )	12.30	11.54	10.30	9.93	10.71

을 수행하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 산소 플라즈마 처리를 7.5 min 동안 진행한 OP(7.5)-ARC의 경우 플라즈마 처리를 하지

않은 ARC1000에 비해 거친 표면이 확인되었다. 이는 불화탄소 표면이 산소 플라즈마의 식각에 의한 것으로 여겨진다. 이처럼 거칠어진

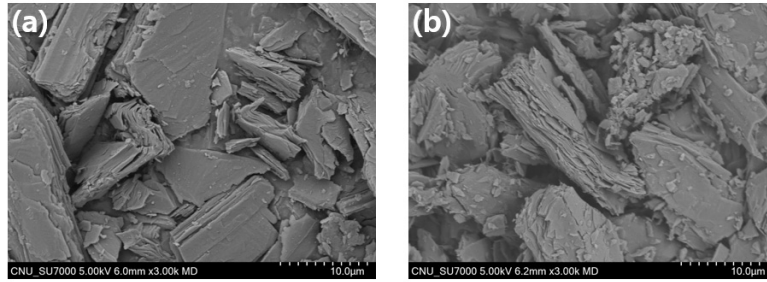


Figure 3. SEM image of (a) ARC1000 and (b) OP(7.5)-ARC.

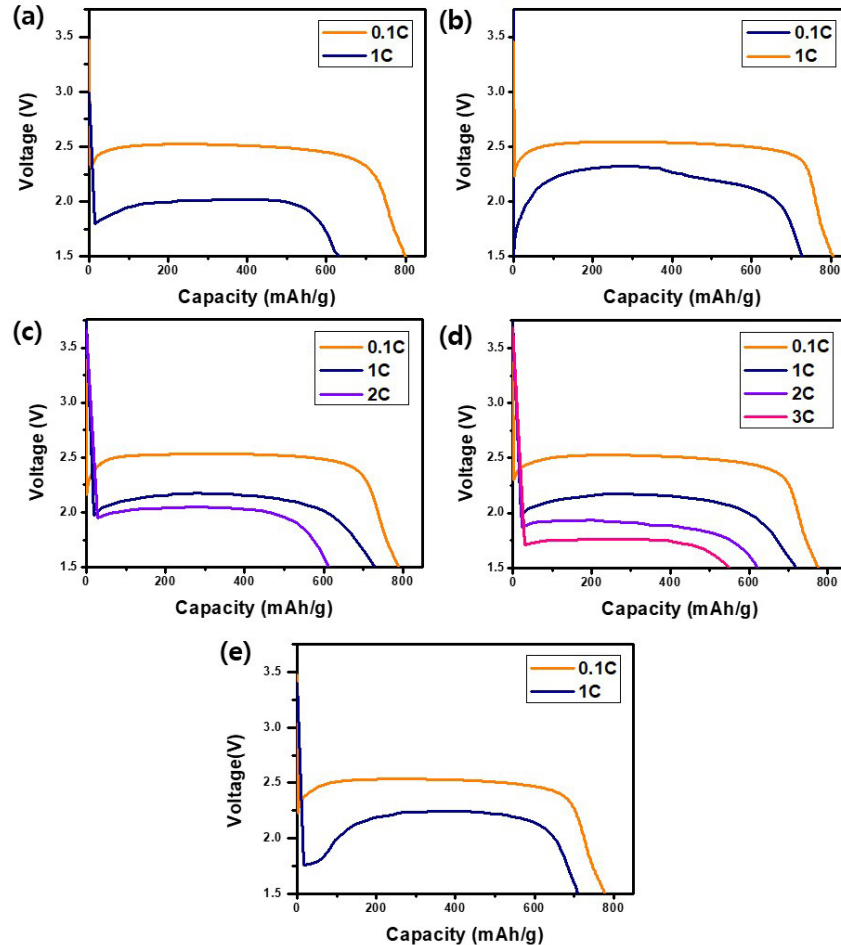


Figure 4. The galvanostatic discharge of specific capacities at different discharge rates of (a) ARC1000, (b) OP(2.5)-ARC, (c) OP(5)-ARC, (d) OP(7.5)-ARC and (e) OP(10)-ARC.

표면은 불화탄소와 전해질 간의 접촉 면적을 증대시킨다고 알려져 있다[13].

### 3.2. 전기화학적 분석

산소 플라즈마 처리된 불화탄소를 리튬 일차전지의 환원극으로 활용하여 제조한  $\text{Li}/\text{CF}_x$  반쪽 전지를 조립하고 이에 따른 전기화학적 성능을 조사하였다. 방전 테스트는 0.1, 1, 2 및 3 C 율속에서 수행되었으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

ARC1000의 경우 0.1 C의 율속에서 방전용량이 800 mAh/g으로 나타났다. 산소 플라즈마 처리한 OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC

및 OP(10)-ARC의 방전용량은 0.1 C의 율속에서 각각 805, 790, 776 그리고 779 mAh/g으로 나타났다. 그리고 Table 1에서 확인할 수 있듯이, ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC 및 OP(10)-ARC F/C의 비율은 각각 1.17, 1.11, 0.99, 0.86 및 1.07로 나타났다. 본 실험결과에서 알 수 있듯이 0.1 C의 율속에서 불화탄소의 방전용량은 F/C 비율과 유사한 경향을 보였다. 이때 OP(2.5)-ARC의 방전용량은 805 mAh/g으로 ARC1000보다 낮은 F/C 비율임에도 약간 더 높은 방전용량이 확인되었다. 이는 F/C의 감소에 따른 용량감소의 영향과, 반이온성 C-F 결합 함량의 증가로 인한 전도성 증가에 따른 영향 중 전도성 증가에 대한 영향이 더 크게 작용하였기 때문으로 판단된

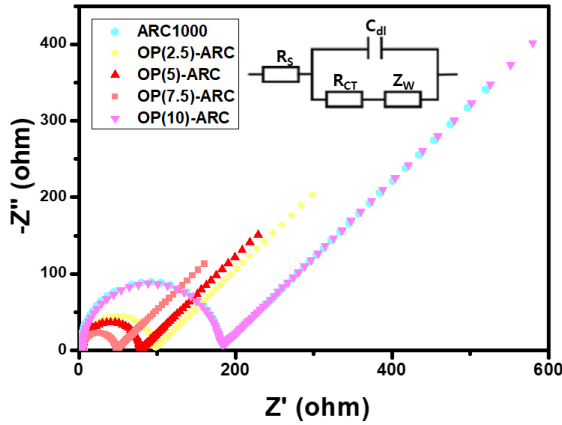


Figure 5. Impedance spectra of ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC and OP(10)-ARC.

다. 1 C의 전류 밀도에서 방전에서는 F/C 비율이 1.17인 ARC1000이 가장 낮은 방전용량을 갖는 것을 확인할 수 있었다. ARC1000보다 낮은 F/C 비율이지만 더 높은 방전용량을 가질 수 있는 것은 산소 플라즈마 처리로 탈 불소화 반응이 진행되었고, 불화탄소의 전도성이 개선되었기 때문인 것으로 사료된다. ARC1000은 1 C 이상의 율속에서 방전할 수 없었지만 산소 플라즈마 처리를 5, 7.5 min 진행한 OP(5)-ARC와 OP(7.5)-ARC는 2 C 율속에서 610 및 622 mAh/g의 방전용량을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 더 많은 반이온성 C-F 결합의 함량을 갖는 OP(7.5)-ARC의 비교적 높은 전도성으로 인하여 높은 전류 밀도에서 안정적인 방전이 가능하기 때문으로 여겨진다. OP(7.5)-ARC는 3 C의 율속에서 550 mAh/g의 방전용량이 확인되었지만 OP(5)-ARC의 경우 최대 2 C 율속에서 방전되었으며, 이를 통하여 본 실험의 산소 플라즈마 처리조건에서 OP(7.5)-ARC가 리튬 일차전지의 환원극으로 제조될 시 고투속의 전지 성능을 가질 수 있음을 확인할 수 있었다.

임피던스 측정은 산소 플라즈마로 처리된 불화탄소를 리튬 일차전지의 환원극으로 하여 제조한 Li/CF<sub>x</sub> 반쪽전지를 이용하여 측정하였으며, 이때 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)에 의한 분석의 결과는 Figure 5에 나타내었다. EIS 분석은 100 kHz~10 mHz의 주파수 범위에서 0.01 V의 진폭으로 측정하였다. EIS 분석은 전극과 전해질의 계면에서 발생하는 전하 이동 저항을 관찰할 수 있으며, 불화탄소의 전도도 변화를 간접적으로 알 수 있다. ARC1000, OP(2.5)-ARC, OP(5)-ARC, OP(7.5)-ARC 및 OP(10)-ARC의 전하 이동 저항(charge transfer Impedance, R<sub>ct</sub>)은 각각 178.1, 89.6, 88.4, 73.9 그리고 177.8 Ω이다. 이 전하 전달 저항값은 Figure 5의 반원의 크기를 의미하며 OP(7.5)-ARC가 가장 작은 반원을 갖는 것을 알 수 있다. 이때 OP(7.5)-ARC는 전하 전달 저항값은 ARC1000과 비교하여 58.5% 감소함을 확인할 수 있다. 증가한 반이온성 C-F 결합의 함량과 부분적인 탈 불소화는 전하 전달 저항을 감소시켜 불화탄소의 전도도를 향상시키는 것으로 여겨진다. 산소 플라즈마 처리를 이용한 탈 불소화를 진행한 OP(7.5)-ARC는 불화탄소의 불소함량 및 탄소-불소 간의 결합 유형의 조정에 의해 율속 특성과 전하 전달 저항 감소 등으로 산소 플라즈마 처리가 Li/CF<sub>x</sub> 일차전지의 환원전극 활물질인 불화탄소의 단점을 극복할 수 있는 방법 중 하나임을 확인하였다.

## 4. 결 론

X-선 광전자 분광법을 통해 불화탄소 표면상의 원소 간의 결합 유형 및 결합 비율을 분석한 결과 산소 플라즈마 처리된 불화탄소는 처리 시간에 증가함에 따라 표면 불소 함량 비율이 감소하였다. 또한, 산소 플라즈마 처리를 7.5 min 동안 진행할 경우 반이온성 C-F 결합 비율이 최대인 것을 확인할 수 있었다. 반면, 플라즈마 처리시간이 7.5 min을 초과한 경우 불소함량 비율이 오히려 증가하는 경향을 보였다. 이러한 표면 특성을 가진 불화탄소를 이용하여 일차전지 성능을 테스트 한 결과 OP(2.5)-ARC 전지가 0.1 C 율속에서 방전 용량이 805.3 mAh/g로 가장 높았다. 이는 반이온성 C-F 결합 증가의 영향으로 전도도가 향상됨에 따라 전하 이동 저항이 감소하여 전극과 전해질 사이 전류흐름이 원활하게 이루어짐에 따라 방전 용량이 증가한 것으로 판단된다. 또한, 반이온성 C-F 결합 비율이 가장 높았던 OP(7.5)-ARC에서는 기존 ARC1000이 최대 1 C의 율속 성능밖에 나타내지 못한 것에 반해 3 C에서 550 mAh/g의 방전 용량을 유지함으로써 가장 우수한 율속 특성을 가졌다. 이와 같은 결과를 바탕으로 산소 플라즈마 처리를 통한 불화탄소의 표면 특성 개질을 통하여 우수한 율속 및 에너지 저장 특성을 지닌 Li/CF<sub>x</sub> 일차전지를 제조할 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 산업통상부/한국산업기술평가관리원의 탄소사업기반조성사업(바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘산화물인조 흑연 복합체 개발: 20006777)에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

## References

1. M. A. Reddy and M. Fichtner, Batteries based on fluoride shuttle, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059-17062 (2011).
2. A. Hamwi, K. Guérin, and M. Dubois, Fluorine-intercalated graphite for lithium batteries, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, 1<sup>st</sup> ed., 369-395, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2005).
3. R. Hagiwara, M. Lerner, N. Bartlett, and T. Nakajima, A lithium/C<sub>2</sub>F primary battery, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2393 (1988).
4. N. Sharma, M. Dubois, K. Guerin, V. Pischedda, and S. Radescu, Fluorinated (nano)carbons: CF<sub>x</sub> electrodes and CF<sub>x</sub>-based batteries, *Energy Technol.*, **9**, 2000605 (2020).
5. 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).
6. P. Lam and R. Yazami, Physical characteristics and rate performance of (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> (0.33<x<0.66) in lithium batteries, *J. Power Sources*, **153**, 354-359 (2006).
7. G. Zhong, H. Chen, Y. Cheng, L. Meng, H. Liu, Z. Liu, G. Zheng, Y. Xiang, X. Liu, Q. Li, Q. Zhang, H. Yue, C. Lu, and Y. Yang, Insights into the lithiation mechanism of CF<sub>x</sub> by a joint high-resolution <sup>19</sup>F NMR, in situ TEM and <sup>7</sup>Li NMR approach, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 19793-19799 (2019).
8. Z. Luo, X. Wang, D. Chen, Q. Chang, S. Xie, Z. Ma, W. Lei, J. Pan, Y. Pan, and J. Huang, Ultrafast Li/fluorinated graphene primary batteries with high energy density and power density, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 18809-18820 (2021).

9. Q. Li, W. Xue, X. Sun, X. Yu, H. Li, and L. Chen, Gaseous electrolyte additive  $\text{BF}_3$  for high-power Li/CF<sub>x</sub> primary batteries, *Energy Storage Mater.*, **38**, 482-488 (2021).
10. G. Zhong, H. Chen, X. Huang, H. Yue, and C. Lu, High-power-density, high-energy-density fluorinated graphene for primary lithium batteries, *Front. Chem.*, **6**, 50 (2018).
11. S. S. Zhang, D. Foster, J. Wolfenstine, and J. Read, Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF<sub>x</sub> cell, *J. Power Sources*, **187**, 233-237 (2009).
12. 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<sub>x</sub> primary battery, *J. Alloys Compd.*, **905**, 164151 (2022).
13. G. Chen, H. Zhou, S. Zhang, Z. Zhang, T. Feng, Z. Xu, and M. Wu, Surface De-fluorination and bond modification of CF<sub>x</sub> by high-density hydrogen plasma processing, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 8615-8620 (2021).
14. B. Sayahpour, H. Hirsh, S. Bai, N. B. Schorr, T. N. Lambert, M. Mayer, W. Bao, D. Cheng, M. Zhang, and K. Leung, Revisiting discharge mechanism of CF<sub>x</sub> as a high energy density cathode material for lithium primary battery, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103196 (2022).
15. Y. Ahmad, M. Dubois, K. Guerin, A. Hamwi, and E. Flahaut, High energy density of primary lithium batteries working with sub-fluorinated few walled carbon nanotubes cathode, *J. Alloys Compd.*, **726**, 852-859 (2017).
16. E. V. Astrova, V. P. Ulin, A. V. Parfeneva, A. M. Rumyantsev, V. B. Voronkov, A. V. Nashchekin, V. N. Nevedomskiy, Y. M. Koshtyal, and M. V. Tomkovich, Silicon-carbon nanocomposites produced by reduction of carbon monofluoride by silicon, *J. Alloys Compd.*, **826**, 154242 (2020).
17. J. Wang, M. Sun, Y. Liu, J. Lin, L. Wang, Z. Xu, W. Wang, Z. Yuan, J. Liu, and X. Bai, Unraveling nanoscale electrochemical dynamics of graphite fluoride by in situ electron microscopy: Key difference between lithiation and sodiation, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 6105-6111 (2020).
18. Y. Liu, L. Jiang, H. Wang, H. Wang, W. Jiao, G. Chen, P. Zhang, D. Hui, and X. Jian, A brief review for fluorinated carbon: Synthesis, properties, and applications, *Nanotechnol. Rev.*, **8**, 573-586 (2019).
19. Y. Zhu, L. Zhang, H. Zhao, and Y. Fu, Significantly improved electrochemical performance of CF<sub>x</sub> promoted by SiO<sub>2</sub> modification for primary lithium batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 796-803 (2017).
20. N. Ha, S. G. Jeong, C. Lim, and Y. S. Lee, Preparation, and electrochemical characteristics of waste-tire char-based CF<sub>x</sub> for lithium-ion primary batteries, *Carbon Lett.*, **33**, 1013-1018 (2023).
21. 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).
22. K. H. An, K. A. Park, J. G. Heo, J. Y. Lee, K. K. Jeon, S. C. Lim, C. W. Yang, Y. S. Lee, and Y. H. Lee, Structural transformation of fluorinated carbon nanotubes induced by in situ electron-beam irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10 (2003).
23. J. Ma, Y. Liu, Y. Peng, X. Yang, J. Hou, C. Liu, Z. Fang, and X. Jian, UV-radiation inducing strategy to tune fluorinated carbon bonds delivering the high-rate Li/CF<sub>x</sub> primary batteries, *Compos. Part B Eng*, **230**, 109494 (2022).
24. Z. Fang, Y. Peng, X. Zhou, L. Zhu, Y. Wang, X. Dong, and Y. Xia, Fluorinated carbon materials and the applications in energy storage systems, *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 3966-3978 (2022).
25. S. S. Zhang, D. Foster, J. Wolfenstine, and J. Read, Electrochemical characteristic and discharge mechanism of a primary Li/CF<sub>x</sub> cell, *J. Power Sources*, **187**, 233-237 (2009).
26. C. Lim, S. Ha, N. Ha, S. G. Jeong, and Y. S. Lee., Plasma treatment of CF<sub>x</sub>: the effect of surface chemical modification coupled with surface etching, *Carbon Lett.*, Doi: 10.1007/s42823-023-00597-x.2023.09.05.
27. C. Lim, C. H. Kwak, S. G. Jeong, and Y. S. Lee., Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption of activated carbon with simultaneous surface etching and functionalization by nitrogen plasma treatment., *Carbon Lett.*, **33**, 139-145 (2023).
28. S. Myeong, C. Lim, S. Kim, and Y. S. Lee, High-efficiency oil/water separation of hydrophobic stainless steel Mesh filter through carbon and fluorine surface treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, **40**, 1418-1424 (2023).
29. S. H. So, S. Ha, C. G. Min, and Y. S. Lee, Effects of nitrogen plasma treatments on hydrogen storage capacity of microporous carbon at room temperature and its feasibility as a hydrogen storage material, *Carbon Lett.*, **33**, 1027-1034 (2023).
30. R. Lee, C. Lim, H. Lee, S. Kim, and Y. S. Lee, Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> with carbon-fluorine heteroatoms simultaneously introduced by CF<sub>4</sub> plasma., *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 3334-3342 (2022).
31. 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**, 1423-1428 (2009).

#### Authors

Seoyeong Cheon; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; syc9096@o.cnu.ac.kr  
 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  
 Chaehun 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  
 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  
 In Woo Lee; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; In530u@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