

에너지저장용 파이로폴리머의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Pyropolymers for Energy Storage

윤영수 | Young Soo Yun

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
346 Joongang-ro, Samcheok-si, Gangwon-do 25913, Korea
E-mail: ysyun@kangwon.ac.kr

1. 서론

휴대폰, 태블릿 PC와 같은 소형의 전자기기에서 전지자동차 및 대용량 에너지저장장치에 이르기까지 현대 사회의 주요 산업은 에너지 저장기술과 함께 발전하고 있다. 가장 널리 사용되고 있는 에너지저장기기인 리튬 이온전지는 약 $200\sim 250 \text{ Whkg}^{-1}$ 의 에너지밀도와 수백 회의 수명안정성을 나타내고 있지만, 더 높은 전기화학적 성능을 구현하기 위해서 핵심 소재인 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 현재 상업화되어 사용되고 있는 활물질인 흑연과 금속산화물의 경우, 리튬의 고상확산을 통해 활물질의 지정된 위치에 전하가 저장되기 때문에 가역용량 및 율특성에서 한계를 지니며, 리튬이온의 반복적인 삽입/탈리 과정에서 부피의 팽창/수축이 수반되기 때문에 수명특성 또한 제한적이다.³⁻⁵ 이와는 대조적으로 표면에서 전하가 저장되는 의사커패시터 반응의 경우 활물질 내에서 리튬 이온의 고상확산과 활물질의 부피변화가 없기 때문에, 매우 우수한 율특성과 수명특성을 나타낼 수 있다. 또한 활물질 표면에 발달된 산화환원 중심을 극대화함에 따라 매우 큰 가역용량을 성취할 수 있다.⁵⁻⁸ 최근에는 의사커패시터 반응을 나타내는 탄소기반 활물질 소재를 음극과 양극 모두에 적용한 에너지저장기기가 보고되고 있으며, 이를 통해 고에너지와 고출력 특성은 물론 장기간 수명안정성까지 확보할 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다.⁸⁻¹²

파이로폴리머는 고분자 전구체를 $1,000^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 열분해(pyrolysis)함으로써 제조되며 육각형 고리구조의 방향족 탄소를 기반으로 하는 일종의 탄소소재로써, 탄소 기본구조단위체(basic-structural-unit, BSU)가 $2\sim 5 \text{ nm}$ 정도로 작고 위상적 결함(defect)과 이종원소(heteroatom)를 많이 포함하고 있는 고분자 및 탄소와는 다른 성질을 나타내는 중간체적 물질이다.¹³ 파이로폴리머는 저렴한 고분자 전구체로부터 간단한 공정을 통해 제조될 수 있으며, 우수한 전기전도도를 나타내고 전기화학적 활성 면적이 매우 넓으며 표면에 산화환원 중심이 매우 발달해 있어, 의사커패시터 반응을 통해 전하를 저장할 수 있는 최적의 물질 중 하나로 생각된다. 파이로폴리머는 고분자 전구체의 종류에 따라 특성이 매우 다르게 나타나며, 열분해 조건과 공정에 따라서도 그 물성이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 특히 전기화학적 성질에 영향을 주는 탄소 미세구조의 발달 형태와 결함구조 및 이종원소의 분포가 전구체에 의해 상당부분 결정되기 때문에, 고성능의 에너지저장 특성을 구현하기 위해서는 목적에 맞는 전구체의 선택이 가장 중요하며, 열분해 속도와 온도, 전처리 조건 및 활성화

Author



윤영수

2007 인하대학교 화학공학과 (학사)
2010 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2013 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2013~2015 서울대학교 신소재공동연구소 (Post-Doc.)
2015~2016 University of Illinois at Urbana-Champaign(UIUC) (Post-Doc.)
2016~현재 강원대학교 에너지공학부 조교수

제의 농도 등 다양한 변수들을 최적의 상태로 제어해야 한다.¹²⁻¹⁴

본 특집에서는, 의사커패시터반응에 의한 에너지저장용 파이로폴리머의 전구체, 제조방법 및 전기화학적 특성에 대해서 기술하고자 한다.

2. 본론

2.1 파이로폴리머의 전구체

고분자 전구체의 열분해 거동은 분자구조에 따라 다양하게 나타난다. 선형고분자의 경우 골격을 이루는 주쇄(main chain)에 방향족 탄소 고리구조를 가지거나 수소결합과 같은 강한 분자간력을 형성할 수 있는 측쇄(side chain)를 가질 경우 열분해 과정을 통해 연도가스로 배출되기 보다는 파이로폴리머로 전이가 될 가능성이 높다. 또한 망상고분자와 열분해 과정에서 가교구조를 형성할 수 있는 고분자 전구체의 경우, 고온에서도 열에 견디며 방향족 탄소 고리구조로 전이되어 파이로폴리머를 형성하게 된다. 이렇게 고분자가 파이로폴리머로 전이 되는 과정에서 형성되는 초기의 방향족 고리 구조를 탄소 기본구조단위체라 하며, 약 10~20개 정도의 sp^2 결합구조의 탄소육각고리로 구성된다.¹⁵ 그러나 많은 양의 위상적 결함과 이종원소를 포함하고 있어 평면형태 보다는 3차원적으로 뒤틀리거나 구겨진 형태의 시트 형상을 나타내며, 탄소 기본구조단위체 물성의 조합이 곧 파이로폴리머의 물성으로 나타나게 된다. 그림 1은 환원된 산화그래핀의 표면특성을 보여주며, 이를 통해 파이로폴리머의 표면에 나타날 수 있는 다양한 위상적 결함을 알 수 있다.¹⁶ 육각고리의 탄소원자가 결합의 중점에서 90°회전하여 형성된 Stone-Wales 결함과 공격자점 형성에 의한 오각형과 칠각형 및 팔각형과 같은 전형적인 위상적 결함구조 외에도, 결정구조와 결함구조의 경계면에서 나타나는 선결함과 압축되거나 늘어난 고리구조 등 비전형적인 결함구조 또한 관찰된다. 이를 통해 파이로폴리머의 표면에 발달되어 있는 결함구조는 무수히 많은 구성을 가지고 있음을 예상할 수 있다.

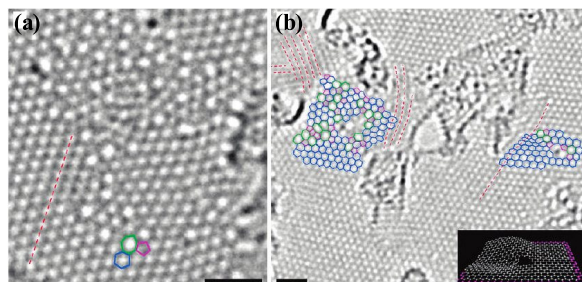


그림 1. (a), (b) 환원된 산화그래핀 표면에 발달되어 있는 위상적 결함구조를 보여주는 고배율 투과전자현미경 이미지.¹⁶ Reproduced with permission of *Nano Lett.* Copyright (2010) American Chemical Society.

또한 그림 2와 같이 이종원소들이 탄소 결합구조와 함께 발달되어 있으며, 이종원소의 함량 및 분포는 전구체의 종류에 따라 다양하게 나타난다.¹⁷ 최근에는 셀룰로오스, 키토산, 단백질 등 생체고분자뿐만 아니라 굴껍질, 커피찌꺼기, 낙엽 등 천연고분자로부터 유래된 폐고분자 물질도 파이로폴리머의 전구체로 활용되고 있으며, 이들의 제조공정에 따라 다양한 나노구조, 미세기공구조, 비표면적, 이종원소의 종류 및 함량을 제어 할 수 있고 그에 따라 전기화학적 특성 또한 현저히 다르게 나타난다.^{8-10,12,15,18-22}

2.2 파이로폴리머의 제조방법

파이로폴리머는 고분자 전구체를 비활성기체 분위기하에서 열을 가하는 단순한 열분해 공정을 통해 제조될 수 있다. 파이로폴리머의 열분해 공정에서 중요한 두 가지 변수는 승온 속도와 열처리 온도이다. 고분자전구체의 종류에 따라 승온 속도와 열처리 온도가 달라지며 일반적으로 승온 속도가 빠르고 열처리 온도가 낮을수록 위상적 결함과 이종원소를 많이 포함하게 되지만, 낮은 전기전도도와 불안정한 탄소구

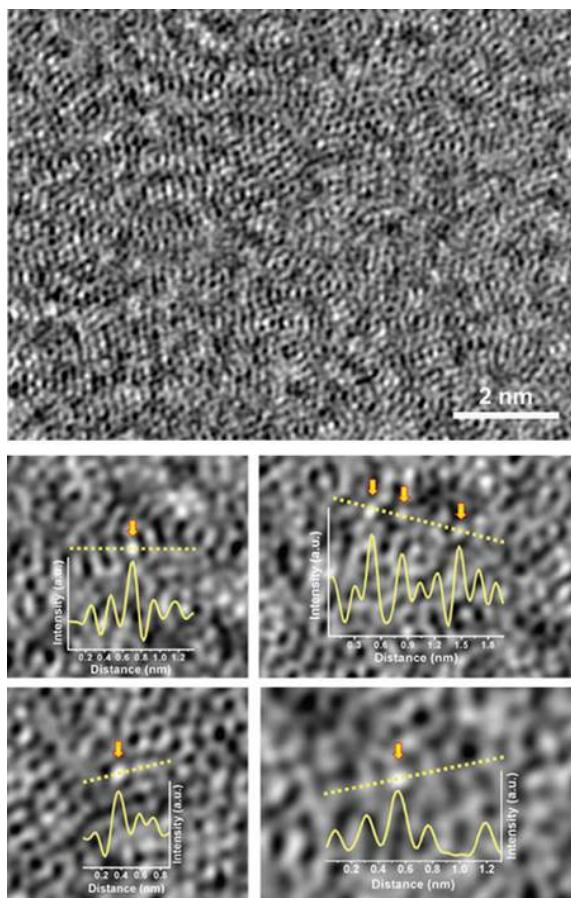


그림 2. 환원된 산화그래핀 표면에 도입된 위상적 결함구조 및 산소족 이종원소를 보여주는 고배율 투과전자현미경 이미지.¹⁷ Reproduced with permission of *NPG Asia Mater.* Copyright (2016) Nature Publishing Group.

조를 나타내기 때문에 최적의 승온 속도와 열처리 온도를 찾는 공학적 노력이 필요하다. 예를 들어 폴리아닐린의 경우 분당 50 °C의 매우 빠른 승온 속도에서 제조할 경우에도 안정적인 파이로폴리머로 전이가 일어나며, 풍부한 이종원소와 위상적 결함구조가 산화환원 중심 역할을 수행하여 높은 가역용량과 율특성을 보여 준다(그림 3).¹⁴ 반면, 셀룰로오스 기반 소재의 경우 승온 속도가 분당 10 °C 이상으로 빠를 경우에 수율이 급격히 저하되며 매우 불안정한 탄소구조를 나타내기 때문에 120~200 °C에서 추가적인 안정화 공정을 필요로 하며 상대적으로 느린 승온 속도를 적용해야 한다. 열분해 온도는 탄소 기본구조단위체가 형성되는 600 °C 이상의 온도가 요구되며 주로 700~800 °C의 온도범위에서 제조된다. 파이로폴리머의 형상은 대부분 고분자 전구체의 형상에 의

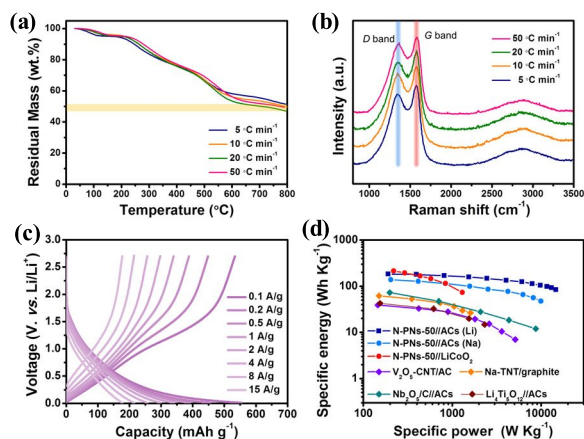


그림 3. (a) 승온속도에 따른 폴리아닐린의 열분해 거동을 보여주는 TGA 데이터 및 (b) 탄소 미세구조를 보여주는 Raman 분광기 데이터. 분당 50 °C의 매우 빠른 승온속도에서 제조된 폴리아닐린 유래 파이로폴리머의 우수한 리튬 이온 저장 특성 거동을 보여주는 (c) 정전류 충/방전 곡선 및 (d) 이를 활용한 에너지저장기기의 에너지 및 출력 특성을 나타내는 Ragone plots.¹⁴ Reproduced with permission of *J. Power Sources*, Copyright (2016) Published by Elsevier Ltd.

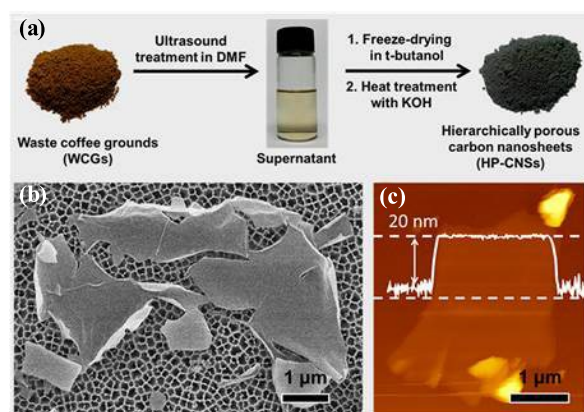


그림 4. (a) 커피찌꺼기로부터 제조된 파이로폴리머 나노시트의 제조과정 및 모폴로지를 보여주는 (b) 주사전자현미경과 (c) 원자현미경 이미지.²⁰ Reproduced with permission of *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Copyright (2015) American Chemical Society.

해 결정되므로, 나노구조의 파이로폴리머를 제조하기 위해서는 고분자를 나노구조로 가공한 후 열분해 함으로써 제조하게 된다. 따라서, 스핀코팅에 의한 나노박막과 전기방사법에 의한 나노섬유 등 종래에 알려진 나노기술을 이용하여 고분자 나노구조체를 제조한 후 열분해를 통해 나노구조화된 파이로폴리머를 제조할 수 있다.

그림 4는 커피찌꺼기로부터 나노시트 형상의 고분자 전구체를 분리한 후 제조된 파이로폴리머 나노시트의 형상을 보여준다. 이처럼 자연계에 존재하는 천연고분자를 전구체로 사용하는 경우 고유한 나노구조를 이용하여 나노구조의 파이로폴리머를 제조할 수 있다. 한편 고분자 전구체와 화학적 활성화제를 혼합하여 열처리함으로써 미세기공구조를 발달시키고 비표면적을 극대화시킬 수 있다.^{8,12,20-26} 수산화칼륨이 활성화제로써 가장 많이 사용되고 있으며, 수산기에 의한 탄소의 에칭과 칼륨의 삽입/탈리 과정에서 미세기공이 형성되면서 비표면적이 극대화될 수 있다.

그림 5는 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 안정화 과정을 거친 후에 수산화칼륨과 함께 열처리 함으로써 얻어진 파이로폴리머 나노섬유의 특성을 보여주고 있으며, 비표면적이 약 3,900 m²g⁻¹에 달하며 나노기공이 잘 발달되어 있음을 보여준다.²⁵ 이처럼 수산화칼륨을 이용하여 제조된 파이로폴리머는 매우 넓은 표면적과 나노기공을 포함하고 있으며, 3,000 m²g⁻¹ 이상의 비표면적을 가지는 파이로폴리머를 간단한 공정으로 제조할 수 있다.²⁴⁻²⁶

2.3 파이로폴리머의 전기화학적 특성

전술한 바와 같이 파이로폴리머의 위상적 결함과 이종원소들은 알칼리 이온의 산화환원 중심 역할을 수행할 수 있다. 그림 6은 탄소 육각고리구조에 형성된 위상적 결함에서

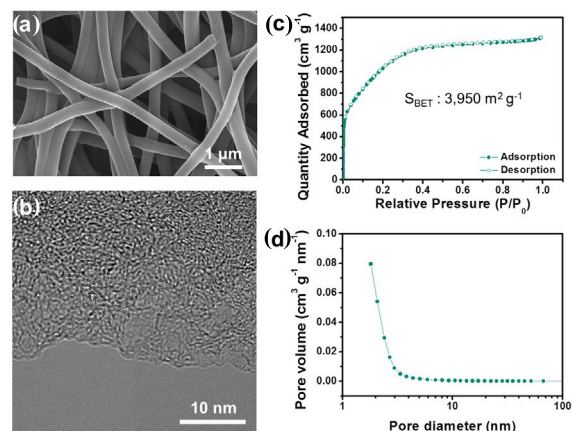


그림 5. 폴리아크릴로니트릴 나노섬유로부터 제조된 파이로폴리머의 물성 데이터. (a) 주사전자현미경 및 (b) 투과전자현미경 이미지, (c) 질소흡탈착법에 의해 측정된 비표면적 및 (d) 기공크기분포 데이터.²⁵ Reproduced with permission of *Electrochimica Acta*, Copyright (2017) Published by Elsevier Ltd.

의 리튬 이온 저장 거동을 보여주고 있다.²⁷ 에지 결함을 제외한 대부분의 위상적 결함에 리튬 이온이 저장될 경우 1 V 이하의 작동전압을 가지며, 따라서 위상적 결함이 많은 파이로폴리머의 경우 산화전극으로써 잠재성이 있다. 또한 탄소 구조에 도입된 산소, 질소 및 황 이종원소들도 리튬과 반응하여 1 V 이하의 저전압에서 산화환원 중심으로 기능하며 이종원소가 많을수록 높은 가역용량을 구현할 수 있다.⁸ 더욱 흥미로운 사실은 산소와 산소, 산소와 질소 또는 산소와 황과 같이 두 개의 이종원소가 협력하여 하나의 리튬 이온과 결합할 경우에는 2 V 이상의 상대적으로 높은 작동전압을 가지며, 이에 따라 이종원소를 많이 포함하고 있는 파이로폴리머는 환원전극으로도 잠재성을 가진다는 점이다.⁸

그림 7은 굴뚝질로부터 제조된 파이로폴리머 나노시트가

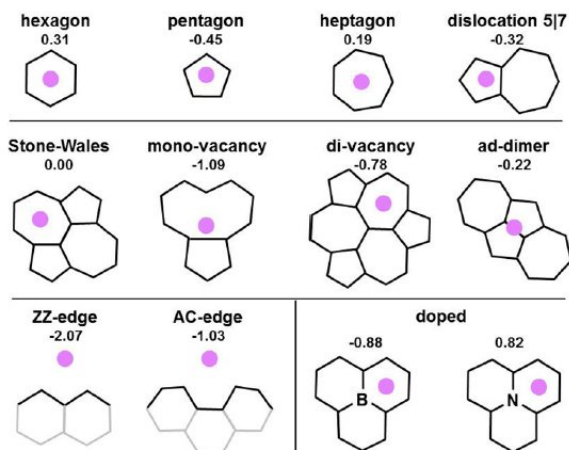


그림 6. 제일원리계산을 통해 탄소 육각고리구조에 형성된 다양한 위상적 결함에서의 리튬 이온 저장 특성을 보여주는 이미지.²⁷ Reproduced with permission of *J. Phys. Chem. Lett.* Copyright (2013) American Chemical Society.

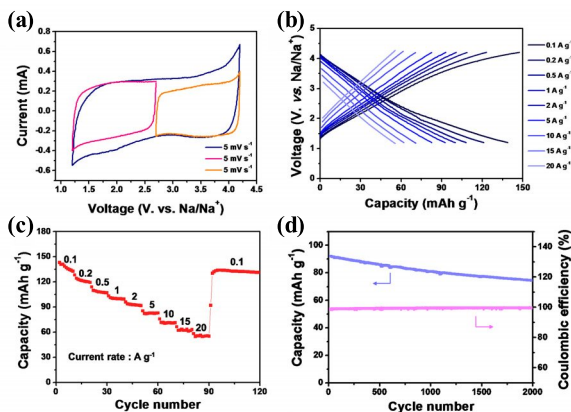


그림 7. 굴뚝질로부터 제조된 파이로폴리머 나노시트의 전기화학적 특성: (a) 순환전압전류법 및 (b) 정전류 충/방전법에 의해 측정된 데이터. (c) 다양한 전류 속도에서의 율특성 및 (d) 수명특성을 보여주는 데이터.²¹ Reproduced with permission of *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Copyright (2016) American Chemical Society.

나트륨 이온을 저장하는 환원전극으로 사용될 경우에 고출력 및 고안정성을 나타내는 점을 확인시켜준다. 현재 다양한 종류의 고분자 전구체로부터 제조된 파이로폴리머가 리튬이온 전지 및 나트륨이온전지의 산화전극과 환원전극으로 연구되고 있으며, 높은 가역용량과 고율특성 및 장기간 수명안정성을 나타내며 새로운 전극소재로써 부상하고 있다.^{8-10,12,14,17,21,25,26} 뿐만 아니라, 의사커패시터 거동을 통해 높은 가역용량을 구현할 수 있기 때문에, 슈퍼커패시터의 전극소재로도 활발히 연구되고 있다.^{20,22-24,27} 이외에도 파이로폴리머에 기초한 탄소기반 소재들은 리튬공기전지, 레독스흐름 전지 등 다양한 에너지저장장치의 전극소재로써도 사용될 수 있을 것으로 전망된다.^{18,19}

3. 결론

앞서 살펴본 바와 같이, 파이로폴리머는 저렴한 고분자 전구체로부터 단순한 공정을 통해 제조할 수 있으며, 나노구조와 미세기공특성을 제조공정에서 쉽게 부여할 수 있기 때문에, 다양한 에너지저장장치의 전극소재로써 응용가능성이 매우 높은 소재이다. 파이로폴리머의 위상적 결함구조와 이종원소가 산화환원 중심 역할을 수행하기 때문에, 이들의 함량이 가역용량에 매우 중요한 역할을 한다. 하지만 너무 많은 양의 결함구조와 이종원소의 도입은 전기전도도를 저하시키는 원인이 되기 때문에, 적절한 양의 결함구조와 이종원소가 포함된 파이로폴리머를 제조하는 것이 중요하다. 현재 리튬이온 전지 및 나트륨이온전지의 음극과 양극 소재로써 활발하게 연구가 진행되고 있으며, 슈퍼커패시터, 리튬공기전지, 레독스흐름전지 등 다양한 에너지저장장치의 전극소재로도 연구되고 있다.

참고문헌

1. M. Armand and J.-M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).
2. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243 (2011).
3. T.-H. Kim, J.-S. Park, S. K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
4. J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, and M. R. Palacín, *Adv. Energy Mater.*, **22**, E170 (2010).
5. Y. S. Yun, V.-D. Le, H. Kim, S.-J. Chang, S. J. Baek, S. Park, B. H. Kim, Y.-H. Kim, K. Kang, and H.-J. Jin, *J. Power Sources*, **262**, 79 (2014).
6. L. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, and X. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2682 (2011).
7. S. W. Lee, N. Yabuuchi, B. M. Gallant, S. Chen, B.-S. Kim, P. T. Hammond, and Y. Shao-Horn, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 531 (2010).

8. Y. S. Yun, D.-H. Kim, S. J. Hong, M. H. Park, Y. W. Park, B. H. Kim, H.-J. Jin, and K. Kang, *Nanoscale*, **7**, 15051 (2015).
9. M. Y. Song, N. R. Kim, S. Y. Cho, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 616 (2017).
10. Y. S. Yun, S. Y. Cho, H. Kim, H.-J. Jin, and K. Kang, *ChemElectroChem*, **2**, 359 (2015).
11. H. Kim, K.-Y. Park, J. Hong, and K. Kang, *Sci. Rep.*, **4**, 5278 (2014).
12. Y. S. Yun, K.-Y. Park, B. Lee, S. Y. Cho, Y.-U. Park, S. J. Hong, B. H. Kim, H. Gwon, H. Kim, S. Lee, Y. W. Park, H.-J. Jin, and K. Kang, *Adv. Mater.*, **27**, 6914 (2015).
13. G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Polymeric Carbons-Carbon Fibre, Glass and Char*, Cambridge University Press, London, New York, Melbourne, 1976.
14. Y. S. Yun, Y. H. Kim, M. Y. Song, N. R. Kim, K. Ku, J. S. An, K. Kang, H. J. Choi, H.-J. Jin, *J. Power Sources*, **331**, 507 (2016).
15. S. Y. Cho, Y. S. Yun, S. Lee, D. Jang, K.-Y. Park, J. K. Kim, B. H. Kim, K. Kang, D. L. Kaplan, and H.-J. Jin, *Nat. Commun.*, **6**, 7145 (2015).
16. C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, and U. Kaiser, *Nano Lett.*, **10**, 1144 (2010).
17. Y. S. Yun, G. Yoon, M. Park, S. Y. Cho, H.-D. Lim, H. Kim, Y. W. Park, B. H. Kim, K. Kang, and H.-J. Jin, *NPG Asia Mater.*, **8**, e338 (2016).
18. H.-D. Lim, Y. S. Yun, S. Y. Cho, K.-Y. Park, M. Y. Song, H.-J. Jin, and K. Kang, *Carbon*, **114**, 311 (2017).
19. H.-D. Lim, Y. S. Yun, Y. Ko, Y. Bae, M. Y. Song, H. J. Yoon, K. Kang, and H.-J. Jin, *Carbon*, **118**, 114 (2017).
20. Y. S. Yun, M. H. Park, S. J. Hong, M. E. Lee, Y. W. Park, and H.-J. Jin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3684 (2015).
21. N. R. Kim, Y. S. Yun, M. Y. Song, S. J. Hong, M. Kang, C. Leal, Y. W. Park, and H.-J. Jin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 3175 (2016).
22. H. J. An, N. R. Kim, M. Y. Song, Y. S. Yun, and H.-J. Jin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 223 (2017).
23. Y. S. Yun, S. Y. Cho, J. Shim, B. H. Kim, S.-J. Chang, S. J. Baek, Y. S. Huh, Y. Tak, Y. W. Park, S. Park, and H.-J. Jin, *Adv. Mater.*, **25**, 1993 (2013).
24. S. Y. Cho, H. J. Yoon, N. R. Kim, Y. S. Yun, and H.-J. Jin, *J. Power Sources*, **329**, 536 (2016).
25. H. J. Yoon, M. E. Lee, N. R. Kim, S. J. Yang, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *Electrochim. Acta*, **242**, 38 (2017).
26. N. R. Kim, S. M. Lee, M. W. Kim, H. J. Yoon, W. G. Hong, H. J. Kim, H. J. Choi, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.201700629 (2017).
27. Y. Liu, V. I. Artyukhov, M. Liu, A. R. Harutyunyan, and B. I. Yakobson, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1737 (2013).