1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)의 탈불화를 이용한 PVDF와 PTFE로부터 메조포러스 탄소의 합성

손인식¹ · 황버들¹ · 전상은^{1,2,*}

¹경북대학교 신소재공학부

²경북대학교 융합대학원

Synthesis of Mesoporous Carbon from PVDF and PTFE via Defluorination of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)

In-Sik Son¹, Beodl Hwang¹, and Sang-Eun Chun^{1,2,*}

¹Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Daegu 41566, Republic of Korea

²School of Industrial Technology Advances, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

Abstract: Porous carbon has found commercial applications as a filter material based on the sorption ability of its pores. The pore size and surface properties of the carbon can be varied depending on the type of particles to be filtered. Here, mesoporous carbon was induced through the pyrolysis of polyvinylidene fluoride (PVDF) to fabricate a porous material for microparticle filtration. Because removal of the constituent fluorine at elevated temperature leaves small-sized micropores, the PVDF precursor mainly generates micropores during pyrolysis. To suppress the micropore evolution mechanism, the PVDF precursor was defluorinated before the heat treatment using 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene(DBU) and then pyrolyzed. The suppressed evolution of the micropores during carbon synthesis leads to a lower specific surface area, suggesting low adsorption capacity. The polytetrafluoroethylene (PTFE) was mixed with the PVDF precursor to induce mesoporosity. The PVDF precursor mixed with the PTFE enhanced the surface area since the PTFE could be removed, leaving mesopores after pyrolysis. The effect of the defluorination process on the porosity was investigated by varying the ratio of DBU to vinylidene fluoride unit (1, 5, 10, 20) in the precursor solution. With higher DBU content in the precursor, the micropore evolution was reduced with a lower specific surface area. The porous carbons synthesized from the precursor with a high DBU amount (DBU/vinylidene fluoride unit = 5, 10, 20) were almost entirely composed of mesopores. In addition, the higher DBU content reduced the hydrophilicity of the synthesized carbon. In summary, to separate and absorb relatively large impurities, the mesoporous carbon should be synthesized using a mixture of PVDF and PTFE precursor with an appropriate amount of DBU for a higher specific surface area.

(Received February 17, 2021; Accepted March 18, 2021)

Keywords: polyvinylidene Fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), micropore, mesopore

1. 서 론

다공성 구조를 갖는 탄소 소재는 작은 기공의 물질 흡착

능력 덕분에 에너지 저장, 입자 및 이온 필터 등 다양한 응용 분야에서 널리 사용되는 소재이다 [1-5]. 존재하는 기공의 크기에 따라 흡착 또는 분리하는 물질의 종류가 달라지므로 다공성 탄소의 활용 목적에 따라 기공 크기의 제어는 상당히 중요하다 [1,6]. 예를들면 미세먼지 흡착을 위한 다공성 탄소필터는 미세먼지 크기의 기공 크기를 가져야 한다. 따라서, 다공성 탄소를 합성하고자 하는 대부분의 연구

- 손인식·황버들: 석사졸업, 전상은: 교수

*Corresponding Author: Sang-Eun Chun

[Tel: +82-53-950-5566, E-mail: sangeun@knu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

들의 주요한 목표는 기공 크기를 제어하는 것이었으며 이를 위해 다양한 탄소 합성법을 통해 기공 크기를 조절하고자 하는 시도가 주로 진행되었다. 널리 사용되는 상용 다공성 탄소 합성법인 물리적 또는 화학적 활성화 방법은 기공의 구조를 정교하게 제어하기 어려운 문제가 있다. 뿐만 아니라 주로 작은 크기의 마이크로 기공을 생성시키므로 메조 기공을 갖는 다공성 탄소를 합성하기는 어렵다. 본 연구에서는 메조 기공을 갖는 다공성 탄소를 합성하기 위해 Polyvinylidene Fluoride (PVDF) 폴리머 전구체로부터 다공성 탄소 합성 공정을 개발하고자 하였다.

PVDF는 탄소의 주 사슬(backbone)에 두 개의 불소(fluorine) 원소와 두 개의 수소(hydrogen) 원소가 차례로 연결된 구성을 갖고 있다 [7]. PVDF를 비활성 기체 분위기에서 고온 열처리하면 불소와 수소원소가 결합하여 HF 기체 형태로 방출되는 동시에 탄소원소들은 육각형으로 결합하여 적층 구조의 그래핀 적층 구조(graphene layered structure)가 형성된다. 이 때 불소가 빠져나간 자리는 작은 크기의 마이크로 기공(지름 < 2 nm)을 형성하므로 무수히 많은 미세 기공을 갖는 다공성 탄소가 합성된다 [8-10]. 한편, 앞서 언급하였던 것처럼 탄소 입자의 응용 분야에 따라 큰 입자의 흡착을 위해서는 마이크로 기공보다 큰 메조 기공을 발달시킬 필요가 있다. 특히 2 nm 이상의 입자 제거를 위해서는 마이크로 크기의 기공 양은 적으면서 메조 크기($2 \text{ nm} < \text{지름} < 50 \text{ nm}$)의 기공을 많이 보유하는 탄소의 합성이 필요하다 [11].

PVDF 전구체의 열분해시 마이크로 기공의 생성을 억제하기 위하여 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) 용매를 이용하여 PVDF 전구체를 탈불화시킨 후 탄소를 합성하고자 하였다 [12]. 한편, 다공성 탄소가 갖는 비표면적은 탄소 소재의 미세 입자를 흡착할 수 있는 능력 즉, 입자 흡착 용량에 비례하는데 탈불화에 의한 미세기공의 감소는 탄소의 흡착 용량을 감소시킬 수 있다. 따라서 입자 흡착 용량의 향상을 위해서는 메조 기공을 충분히 형성시킬 필요가 있다. 메조 기공을 형성하는 일반적인 방법은 템플레이팅(templating), 졸-겔법(sol-gel method)에 의한 기공 형성, 폴리머 블렌딩(blending) 방법 등 다양하다. 이러한 전략 중 간편하고 손쉬운 방법으로 열적 안정성이 다른 두 전구체를 블렌딩하여 탄화하면 열적 안정성이 높은 전구체는 탄화하고 상대적으로 낮은 열 안정성을 갖는 전구체는 사라져서 기공을 형성할 수 있다 [13-17]. 전구체로 사용한 PVDF는 열적 안정성이 높은 물질이므로 낮은 열 안정성을 갖는 전구체를 혼합하여 탄화시켜 기공을 생성시키는 블렌딩 방법으로 메조기공을 형성하고자 하였다. 따

라서, PVDF보다 낮은 열적 안정성을 가지며 PVDF와 비슷한 화학 구조를 갖는 PTFE를 블렌딩 물질로 활용하고자 하였다. 특히 PTFE는 480°C 정도의 온도에서부터 분해되기 시작하여 600°C 의 온도에서 거의 완전하게 분해되어 사라진다 [18].

본 연구에서는 비교적 큰 크기의 입자를 분리 또는 제거하기 위한 탄소 소재를 합성하기 위하여 단순한 열처리로만 높은 비표면적을 형성하는 PVDF를 전구체로 사용하여 탄소를 합성하고자 하였다. 특히 PVDF를 탈불화시켜 마이크로 기공 생성을 억제하고자 하였다. 마이크로 기공 감소에 의한 비표면적 감소를 상쇄시키는 동시에 큰 입자의 분리 및 제거를 위하여 메조 기공을 갖는 한 다공성 탄소를 형성하고자 하였다. 합성된 다공성 탄소를 수용액내 불순물 입자 제거에 활용하기 위하여 합성된 탄소의 젖음성을 분석하였으며 흡착 성능의 분석을 위해서 전기화학적 방법을 사용하여 흡착 용량과 메조 기공의 발달을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 Materials

탄소 합성을 위한 전구물질인 Polyvinylidene fluoride (PVDF)는 Fisher Scientific Korea Ltd.에서 구입하였으며 Polytetrafluoroethylene (PTFE; 입자 지름 $1 \mu\text{m}$)는 Sigma Aldrich Inc.에서 구입하였다. 폴리머 기반의 전구체를 용해시키기 위하여 Dimethylformamide(DMF)와 탈불화 처리를 위한 용매로 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene(DBU)는 Samchun chemicals에서 구매하였다. 합성 중에 사용한 에탄올은 Duksan pure chemicals에서 구매하였다. 모든 화학 물질은 상업적으로 구매되었으며 추가적인 정제과정 없이 활용되었다.

2.2 Carbon synthesis

탄소 전구체인 PVDF (2 g)와 메조 기공 형성을 위한 PTFE (2 g)를 용해하기 위하여 DMF 용매(100 ml)를 사용하였다. 두 가지 폴리머가 완전히 용해된 용액에 DBU용매를 추가로 첨가하여 탈불화 공정을 진행하였다. 전구체인 PVDF로부터 불소의 제거 양을 조절하기 위하여 첨가하는 DBU의 양을 조절하였다. DBU와 PVDF의 비율을 DBU/vinylidene fluoride unit = 1, 5, 10, 20의 4가지 비율로 조절하였다. 용액내에서 두 가지 폴리머와 DBU용매가 잘 혼합되게 하기 위해 에탄올 11 ml를 추가로 첨가하였다. 따라서, 용액내에서 에탄올(11 ml)과 DMF(100 ml)의 비율은 약 1:9로 조절되었다. 첨가 후 유리막대를 사용하

여 폴리머 전구체가 용매에 완전히 용해되도록 충분히 저어준 후 70 °C의 온도에서 24 h 동안 유지하며 탈불화과정을 수행하였다. 탈불화가 완료된 후 DMF와 DBU를 제거하기 위해 진공 여과장치(vacuum filtration)를 활용하여 에탄올로 여러 번 세척과 동시에 여과시켜 주었다. 여과된 물질은 상온(25±2 °C)에서 24 h 동안 자연 건조하여 준비되었다. 건조된 물질은 tube furnace 내에서 분당 5 °C의 승온 속도조건에서 열을 가하여 900 °C에서 2시간 동안 질소분위기(flow rate: 300 cm³ min⁻¹)에서 열처리하여 탄소를 합성하였다. 합성된 탄소는 DBU의 비율에 따라서 xDBU(x: DBU/vinylidene fluoride unit)라고 명명되었다. 예를 들어 5DBU 샘플은 PVDF 2 g과 PTFE 2 g의 용질과 DBU/vinylidene fluoride = 5의 비율로 DBU용매가 사용된 용액으로부터 합성된 다공성 탄소를 의미한다.

2.3 Material Characterization

제조된 탄소의 형상학적 특성 분석을 위해 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) (SU9220, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였으며, 5 kV 가속 전압 및 10 mm 작동 거리에서 탄소 샘플의 표면 구조를 관찰하였다. FE-SEM 장비에 결합된 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (X-max n80, Horiba, Japan) 장비를 이용하여 합성된 탄소의 화학적 성분 분석을 실시하였다.

탄소에 존재하는 평균 기공 크기, 기공 분포 및 비표면적을 측정하기 위하여 질소 흡착가스를 이용하여 Gas sorption analyzer를 이용하였고, 비표면적은 측정된 등온 흡착곡선을 multi-point Brunauer-Emmett-Teller (BET) 이론을 바탕으로 계산하였다. 얻어진 등온 흡착 곡선으로부터 quenched solid density functional theory (QSDFT) 방법을 사용하여 기공 분포도 곡선을 나타내었다.

합성된 탄소의 모든 전기 화학적 분석은 전위차계(VMP3, Bio-Logic Science Ins, France)를 사용하여 다음의 조건에서 전극을 제작한 후 분석하였다. 합성된 탄소, PTFE, Acetylene black을 85:10:5의 질량비로 마노유발(agate mortar)과 마노유봉(agate pestle)을 이용하여 물리적으로 섞어 혼합하였다. 제조된 혼합물은 니켈 메쉬 기판 위에 유압프레스(hydraulic press; 200 Mpa)를 사용하여 압착하여 전극을 제조하였다. 전극 물질의 전기화학적 특성은 비커형태의 삼 전극 셀(three-electrode cell)을 구성하여 반쪽 전지 구성으로 측정 및 분석하였으며 사용된 전해질은 0.5 M Na₂SO₄를 사용하였다. 혼합된 탄소 전극은 작동 전극(working electrode)으로 사용하였다. 상대 전극(counter electrode)으로 백금 선을 사용하였고 참조 전극(reference

electrode)으로 saturated calomel electrode(-0.241 V vs. Normal hydrogen electrode(NHE))를 사용하였다.

전극/전해질 계면에서의 반응을 분석하기 위하여 임피던스 분석을 사용하였고 0.1 Hz-1000 kHz 주파수 범위에서 5 mV 진폭을 갖는 사인 파형을 가하여 0 V의 조건에서 수행하였다 [19]. 제조된 탄소의 비 전기용량(specific capacitance)과 전기화학적 거동의 변화는 cyclic voltammetry(CV) 방법을 이용하여 분석하였으며 주사 속도(scan rate)를 50, 20, 10, 5 mV s⁻¹로 변화하며 전기화학 반응의 변화를 관찰하였다. 비 전기용량은 5 mV s⁻¹의 느린 주사 속도에서 측정된 voltammogram으로부터 얻어진 값으로 계산하였다. 주사 속도에 따른 비 전기용량의 변화는 5 mV s⁻¹에서 계산된 비 전기용량 값을 기준으로 다른 주사 속도에서 측정된 비 전기용량 값의 비를 백분율로 나타내어 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PVDF 전구체의 열처리로 합성한 탄소(PVDF-only)를 질소 흡착법을 이용하여 기공 크기 별 분포를 분석한 결과이다. 2 nm보다 작은 크기의 마이크로 기공이 메조 크기의 기공에 비해 상당히 많이 형성된 것을 확인할 수 있다. PVDF의 열처리로 합성된 다공성 탄소에 형성된 작은 마이크로 기공은 PVDF의 불소원자와 수소원자가 고온 열처리시 HF로 발생하여 제거된 불소 자리로부터 형성된다. 작은 미세기공은 비표면적을 향상시키고 나노 단위의 흡착질(adsorbate)의 흡착 및 분리를 가능하게 하므로 다양한 분야에서 활용될 수 있다. 하지만, 응용분야에 따라서 큰 크기의 기공을 갖는 다공성 탄소를 필요로 하기도 한다. 예를들면, 큰 크기 입자의 흡착 또는 분리를 필요로 하는 필터소재의 경우에는 메조 기공(2 nm < 지름 < 50 nm)을 갖는 다공성 구조가 필요하다 [20]. 따라서, 본 연구에서는 큰 입자의 흡착 또는 분리를 위한 다공성 탄소 합성을 위해 큰 입자 흡착에 불리한 마이크로 기공의 형성을 억제하고자 하였다. PVDF내 불소원소 제거 즉, 탈불화 공정을 통하여 마이크로 기공 형성 반응을 억제하고자 하였다.

PVDF의 탈불화 공정은 DBU용매를 이용하였다. 먼저, PVDF전구체를 DMF(100 ml)와 에탄올(11 ml) 혼합용매에 넣어 유리막대를 사용하여 폴리머 전구체가 혼합용매에 충분히 용해될 수 있도록 저어주었다. 이때 불소원소를 충분히 제거하기 위하여 충분한 양의 DBU를 사용하였다(DBU/vinylidene fluoride unit = 10). 혼합된 용액으로부터 탄소의 합성은 실험 방법에 언급된 절차를 따라 수행되었으며 이렇게 합성된 탄소는 PVDF-10DBU로 명명되었다. 합성된 탄

Fig. 1. (a) Pore size distribution of the carbon samples derived from the PVDF precursor and the DBU-processed PVDF (DBU/vinylidene fluoride unit = 10) and (b) cyclic voltammogram of the corresponding samples measured at a scan rate of 5 mV s^{-1} (inset: rate capability).

Table 1. Specific surface area, mesopores ratio, and specific capacitance obtained from the synthesized carbon samples.

	Specific surface area	Mesopores ratio	Specific capacitance
PVDF-only	$971 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	17%	78.4 F g^{-1}
PVDF-10DBU	$93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	100%	2.8 F g^{-1}

소에 대해 측정한 기공 구조는 마이크로 기공이 거의 존재하지 않으며 3-20 nm 크기의 메조기공을 갖는 다공성 탄소 합성되었다 (그림 1(a)). PVDF내 백본(backbone)에 있는 탄소원자들은 열처리시 응집하여 그래핀 적층 구조의 탄소 입자를 형성하는데 탄소입자 사이의 공간은 큰 크기의 메조기공을 형성하는 것으로 생각된다. 기공 구조의 분석과 함께 합성된 탄소들에 대한 비표면적 분석결과 PVDF-only와 PVDF-10DBU 샘플은 각각 $971 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 과 $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 을 나타내었다 (표 1). DBU를 이용하여 탈불화된 전구체로부터 합성된 PVDF-10DBU샘플의 경우 마이크로 기공의 형성이 억제되고 또한 메조 기공량도 감소하여 비표면적이 상당히 낮아진 것으로 간주된다.

두 가지 합성된 다공성 탄소의 기공 구조를 cyclic voltammetry를 이용하여 전기화학 측정법으로 분석하였다 (그림 1(b)). 다공성 탄소로 제작된 전극을 전해질에 담근 후 일정한 전압 포텐셜 구간에서 일정한 속도로 포텐셜을 증가시키면 전해질내 존재하는 이온들이 전극에 흡착하며 전류가 흐르게 되는데, 이때 측정되는 전류값은 전해질 이온들이 탄소 전극에 흡착되는 양에 비례한다. 즉, 측정된 voltammogram곡선에서 계산된 비 전기용량 값은 탄소 전극에 흡착된 이온 흡착량에 비례한다. 따라서 voltammetry 실험으로부터 탄소 전극의 전해질 용액내 존재하는 Na^+

(0.358 nm), SO_4^{2-} (0.379 nm) 이온 흡착 능력을 정량적으로 계산할 수 있다 [21]. 표 1에서 보이는 것처럼 PVDF-10DBU샘플로부터 계산된 비전기용량 2.8 F g^{-1} 은 PVDF-only의 78.4 F g^{-1} 에 상당히 낮은 값을 보여준다. 즉, 마이크로 크기의 기공이 거의 사라지고 메조 기공으로만 구성된 다공성 탄소는 나노 크기의 이온 흡착 능력이 상당히 낮다는 것을 voltammogram 결과로부터 알 수 있다. 따라서 PVDF-10DBU샘플의 경우 PVDF-only샘플에 비하여 비록 메조기공의 비율은 증가하였으나 절대적인 기공량 감소로 인한 표면적의 감소로 인하여 이온 흡착량이 감소한 것으로 생각된다.

다공성 탄소에 존재하는 기공의 평균 크기가 증가하면 전해질 이온의 전극 표면으로 흡착이 용이하게 된다. 따라서 높은 주사 속도의 voltammetry에서도 높은 비 전기용량을 나타낼 것으로 기대된다. 하지만, 그림 1(b)의 삽도를 살펴보면 메조 기공의 비율이 높은 PVDF-10DBU샘플의 용량 보존율이 오히려 더 낮은 것을 볼 수 있다. 낮은 용량 보존율의 이유는 비록 메조기공의 비율은 높아졌으나 탈불화에 의해서 마이크로 기공 생성 억제와 함께 메조 기공 또한 감소하여 이온의 이동이 PVDF-only에 비해서 오히려 더 감소하였기 때문으로 생각된다. 따라서 메조기공의 비율과 함께 메조기공의 절대량을 증가시키기 위하여 PVDF와 함께 PTFE를 전구체로 사용하여 탄소를 합성하고자 하였다. $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ 의 화학식을 갖는 PTFE는 열처리시 불소원소가 탄소원소와 함께 C_2F_4 의 기체상으로 99.97% 이상이 제거가 되며 PVDF와 함께 혼합하여 탄화시키면 PTFE가 차지한 공간이 메조 기공으로 형성한다 [18,20]. 게다가 PTFE는 PVDF와 유사한 화학 구조의 가지며, PVDF와 달리 DBU에 의한 탈불화가 일어나지 않으므로

Fig. 2. SEM micrographs of the carbon samples derived from the DBU-processed PVDF precursors (DBU/vinylidene fluoride unit = 1, 5, 10, 20) (upper row: $\times 300$, upper row: $\times 3000$).

Table 2. Elemental composition of carbon and oxygen measured on the DBU-processed carbons (EDS analysis result).

Sample	C (At.%)	O (At.%)
1DBU	82.34	17.66
5DBU	92.61	7.39
10DBU	88.53	11.47
20DBU	91.82	8.18

메조 기공 형성에 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 이후 논의되는 탄소 샘플들은 모두 PVDF와 PTFE의 혼합 전구체로부터 합성되었다.

PVDF와 함께 PTFE를 혼합한 전구체를 DBU 용매를 이용하여 탈불화 한 후 열처리 공정을 통하여 합성된 탄소의 표면 형상을 전자 주사 현미경(FE-SEM)을 사용하여 측정하였다 (그림 2). 다양한 양의 DBU용매를 사용하여 탈불화의 정도를 달리하여 4가지 종류의 샘플이 합성되었다. 합성된 탄소의 원자 조성 비율은 EDS분석을 통하여 측정하였으며 산소(O)이외의 다른 불순물은 존재하지 않는 것이 확인되었다 (표 2). 다만, 수소 원소는 EDS분석에 의해 측정되지 않으므로 XPS를 이용하여 수소원소와의 결합은 분석되었다 [22]. 1DBU샘플의 경우 탄소 표면이 상당히 매끈한 것을 확인할 수 있다. 매끈한 표면으로 관측되는 이유는 표면에 생성된 기공의 크기가 상당히 작기 때문에 낮은 해상도를 갖고 있는 SEM 사진에서는 다공성의 구조가 관측되기 어렵기 때문으로 생각된다 [20]. 그에 반하여 많은 DBU양을 사용하여 탈불화된 전구체로부터 합성된 탄소의 경우에는 거친 표면이 SEM 사진에서 관찰된다. 이는 DBU첨가에 따라 큰 크기의 기공이 표면에 많이

생성되었다고 생각할 수 있다. 또한 DBU첨가량을 늘려 합성된 탄소의 경우 산소의 비율이 증가한 것을 볼 수 있다 (표 2). 따라서 산소 비율의 증가에 따라 산소를 포함한 표면 작용기가 점차 증가할 것으로 생각된다. DBU양에 따라 생성되는 작용기의 변화는 후에 분석되었다.

전구체 용액 내 첨가되는 DBU양을 달리하여 합성된 탄소의 기공 구조를 정량적으로 분석하기 위하여 질소 흡착법을 사용하여 얻어진 등온 흡착곡선과 이로부터 계산된 기공 크기 별 분포도를 그림 3에 나타내었다. PVDF와 함께 PTFE를 첨가한 전구체에 DBU의 첨가량을 DBU/vinylidene fluoride unit = 1로 하여 합성된 탄소(1DBU)의 경우 등온 흡착곡선에서 상대압력(P/P_0) 0.1에서 가장 높은 질소 흡착량을 보였다. 이는 마이크로 기공에서의 질소 흡착량을 의미하는 것으로 합성된 탄소는 상당한 양의 마이크로 기공을 가진 것으로 생각되며 따라서 높은 비표면적을 가질 것이다. 상대압력 0.3이하의 구간에 대한 흡착 곡선으로부터 계산된 비표면적은 $1,357 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 높은 비표면적을 보여주었다. 또한 모든 샘플의 등온 흡착 곡선에서 흡착과 탈착 곡선 사이의 이력곡선(hysteresis loop)이 확인된다. 이는 메조 기공내부로 질소 기체의 흡착과 탈착 메커니즘이 차이가 때문에 나타나는 것으로 합성된 다공성 탄소는 메조기공을 갖는 것을 알 수 있다 [23].

DBU 사용량을 증가하여 합성된 탄소의 경우 상대기압 0.1에서의 질소 흡착량이 점차 낮아지는데 이는 마이크로 기공의 생성량이 줄어드는 것을 의미한다 (그림 3(a)). 마이크로 기공의 생성량 감소는 전구체내 DBU양 증가에 따라 탈불화가 더 용이하게 진행되어 열처리시 불소원소제거에 의한 마이크로 기공 생성이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3. (a) N_2 adsorption-desorption (isotherm) curve and (b) pore size distribution of the carbon samples derived from the DBU-processed PVDF precursors (DBU/vinylidene fluoride unit = 1, 5, 10, 20).

Table 3. Specific surface area and mesopores ratio of the fabricated carbon samples

Sample	Specific surface area	Mesopores ratio
1DBU	$1357.1 m^2 g^{-1}$	25%
5DBU	$641.1 m^2 g^{-1}$	100%
10DBU	$450.4 m^2 g^{-1}$	100%
20DBU	$481.8 m^2 g^{-1}$	100%

마이크로 기공의 감소는 기공 크기 별 분포도에서도 직관적으로 확인되며 DBU/vinylidene fluoride unit 비율이 5 이상인 샘플들 모두 거의 메조 기공으로만 구성되어 있는 것이 확인된다 (그림 3(b), 표 3). 평균 기공 크기의 증가는 합성된 탄소의 비표면적을 감소시키며 DBU와 vinylidene fluoride unit사이의 비율이 10과 20인 전구체에서 합성된

Fig. 4. High resolution XPS spectra of C 1s for the synthesized carbon samples (gray line: experimental value, black line: fitting value).

Table 4. Compositional ratio of the functional groups in the synthesized carbons based on XPS analysis.

	C-C (carbon)	C-OH (phenol)	C=O (quinone)	-COOH (carboxylic acid)
1DBU	54.1	24.1	17.1	4.6
5DBU	46.5	38.4	10.7	4.4
10DBU	55.3	29.0	11.3	4.3
20DBU	54.0	35.1	9.4	1.5

10DBU 샘플과 20DBU 샘플은 $450.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 와 $481.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 낮은 비표면적을 보여준다.

탄소내 존재하는 특정 표면 작용기는 순수한 탄소의 소수성을 변화시킬 수 있다 [24]. 특히 페놀(-OH) 작용기와 카르복실산(-COOH) 작용기는 탄소구조내에 수소이온과 결합을 하고 있는 구조로 극성의 성질을 보유하고 있기 때문에 물과의 친수성이 좋은 작용기이다 [25,26]. 따라서 탄소 합성 시 이러한 작용기의 형성 비율이 높으면 탄소는 친수성을 띄게 된다. 합성된 탄소에 생성된 여러가지 작용기를 분석하기 위하여 XPS 고해상도 스캔을 이용하여 C와 결합된 여러가지 작용기를 분석하여 그림 4와 표 4에 나타내었다. 고해상도 스캔에서 탄소 1s 스펙트럼은 C-C ($284.3 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$), C-OH (285.6 eV), C=O (287.5 eV), 그리고 -COOH (288.9 eV)의 4개의 작용기에 대한 피크로 분리할 수 있다. 전구체내 DBU 양 증가에 따라 페놀과 카르복실산 작용기의 비율이 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. DBU 사용량이 증가할수록 DMF 또는 에탄올에 결합되어 있는 수소원자가 탄소 원소와 결합하여 친수성 작용기의 생성을 방해하는 것으로 추측된다. 따라서 전구체에 DBU 사용량을 늘려 탈불화를 많이 시킨 탄소일수록 친수성이 감소할 것으로 예상된다.

그림 5는 표면 작용기 양에 따른 친수성의 변화를 살펴기 위하여 수행한 접촉각 실험 결과를 보여준다. 합성된

탄소가 수용액내 불순물 흡착 및 필터 소재로 활용되기 위해서는 수용액과의 젖음성이 좋아야 한다 [27,28]. 따라서 친수성은 합성된 탄소가 가져야할 중요한 물성으로 간주될 수 있다. 합성된 탄소의 친수성을 sessile 방법으로 떨어뜨린 물방울이 60초 동안 펠렛 형태의 샘플에 흡수되는 속도를 측정하였다. 전구체 용액에 사용된 DBU 양이 증가할수록 초기(1초) 접촉각이 증가하며 또한 시간에 따라 접촉각이 거의 줄어들지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 앞의 XPS분석에서 확인되었던 것처럼 합성된 탄소표면에 형성된 페놀과 카르복실산 작용기 양과 관계있다. 즉, DBU를 적게 사용하여 합성된 탄소에 비하여 DBU를 많이 사용하여 제조한 탄소의 경우에는 친수성 작용기인 페놀과 카르복실산 작용기의 비율이 줄어들었기 때문이다.

합성된 탄소의 결정구조를 분석하기 위하여 측정된 Raman 실험 결과를 그림 6에 나타내었다. DBU의 양 증가에 따라 D 밴드값이 점차 오른쪽으로 이동하는 것을 살펴볼 수 있다. D 밴드의 오른쪽으로의 이동은 탄소를 구성하는 그래핀 도메인의 평균 크기가 점차 커지는 것을 의미한다 [12]. D 밴드의 오른쪽 이동과 함께 I_D/I_G 값이 DBU증가와 함께 점차 증가하는 것을 볼 수 있다 (표 5). I_D/I_G 값은 그래핀들의 적층으로 이루어진 그래핀 도메인내에서 결합의 상대적인 수와 비례하는 정량적인 관계를 갖고 있다. 즉, DBU 양을 늘려서 합성된 탄소의 경우에는 결합의 수가 많다는 것을 의미하는데 이러한 결과는 기공 분포 분석에서 확인하였던 것처럼 메조크기의 기공이 점차 많아졌기 때문으로 생각할 수 있다 [29]. Raman 분석 결과는 기공 분석 결과와 함께 전구체내 사용되는 DBU양이 기공 생성량에 직접적인 영향을 미친다는 것을 잘 보여준다.

DBU양을 달리하여 합성된 탄소의 수용액내 이온 흡착 용량은 Na_2SO_4 전해질을 사용하여 cyclic voltammetry 방법으로 비 전기용량으로 확인하였으며 탄소내 메조기공의

Fig. 5. Contact angle measurements of the pellet-type carbon electrodes using the deionized water droplet for 60 s.

Fig. 6. Raman spectra of the carbon samples synthesized from the DBU-processed PVDF precursors.

Table 5. D and G band measured from the Raman spectra.

	ν_D (cm ⁻¹)	ν_G (cm ⁻¹)	I_D	I_G	I_D/I_G
1DBU	1340.49	1589.27	14.11690	15.95100	0.8850
5DBU	1350.14	1583.48	20.30373	22.75510	0.8923
10DBU	1350.14	1583.48	20.38520	22.28600	0.9147
20DBU	1353.99	1589.27	19.51626	21.51157	0.9072

생성비율은 율속 특성 분석을 통하여 확인하였다 (그림 7). 그림 7(a)는 PVDF의 직접적인 열분해로부터 합성된 PVDF-only 탄소 샘플에 비하여 PVDF와 PTFE의 혼합 전구체를 DBU로써 탈불화하여 합성된 탄소들은 더 낮은 비 전기용량 결과를 보여준다. 낮은 비 전기용량은 전해질 내 Na^+ 이온과 SO_4^{2-} 이온에 대해 낮은 흡착특성을 보여주는

것으로 비 전기용량 측정 결과로부터 DBU의 양을 늘려서 탈불화 한 후 합성된 탄소 전극일수록 이온 흡착용량이 더 낮아진다는 것을 알 수 있다. 한편, DBU 첨가량이 증가하여 합성된 다공성 탄소일수록 율속 특성은 점차 증가하다가 DBU/vinylidene fluoride unit 비율이 5이상인 샘플들은 거의 비슷한 율속 특성을 보여준다 (그림 7(b)). 다공성 탄소의 율속 특성이 증가하는 이유는 수용액 전해질내 이온이 다공성 표면으로 빠르게 이동하였기 때문이다. 따라서 높은 율속 특성은 다공성 탄소내 평균 기공 크기 증가를 간접적으로 보여주는 결과이다. 일정 이상의 DBU를 사용하여 합성된 다공성 탄소가 비슷한 율속 특성을 보이는 이유는 앞의 기공 분포도 결과에서 확인한 것처럼 생성된 기공은 모두 메조 기공으로만 구성되어 있기 때문으로 생각된다. 앞서 PVDF전구체를 DBU로 탈불화시켜 합성한 PVDF-10DBU 샘플은 PVDF의 직접적인 탄화로 합성된 PVDF-only 샘플에 비해서 율속 특성이 감소하였다. 이러한 율속특성의 감소는 탈불화에 의한 마이크로 기공의 형성이 억제되었기 때문으로 생각되었다. 그에 반해 PVDF와 PTFE의 혼합 전구체를 탈불화한 후 합성된 탄소의 경우에는 마이크로 기공량의 감소와 함께 메조 기공량이 증가하였고 그에 따라 율속 특성이 향상되었다.

본 연구에서는 PVDF와 PTFE의 혼합 폴리머를 DBU 용매를 이용하여 탈불화한 전구체를 탄화하여 적은 마이크로 기공과 높은 메조 기공 비율을 갖는 다공성 탄소를 합성하고자 하였다. DBU사용량 증가에 따라 다공성 탄소내 마이크로 기공의 감소는 줄어든 비 전기 용량으로 확인되었다. 또한 메조 기공 비율의 증가는 증가된 율속 특성으로 확인되었다. 즉, 탈불화시 사용하는 DBU의 양에 따라 합성된 다공성 탄소의 마이크로 기공 양과 메조 기공 비율을 조절할 수 있다는 것을 보여준다. 기공의 변화 이외에

Fig. 7. (a) specific capacitance and (b) rate performance measured on the carbon samples fabricated from the PVDF and DBU-processed PVDF precursors.

도 사용하는 DBU양에 따라 생성된 탄소의 친수성이 변화하였다. 본 연구에서 합성된 증가된 메조 기공 비율과 친수성을 갖는 다공성 탄소는 수용액내에서 큰 입자를 분리하기 위한 필터 소재로 사용될 수 있다는 것을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVDF전구체를 DBU로 탈불화하여 마이크로 기공 생성 메커니즘을 억제하는 동시에 메조 기공을 갖는 다공성 탄소를 합성하고자 하였다. 메조 기공 형성을 위하여 PTFE를 PVDF와 함께 혼합한 전구체를 탄화하여 메조 기공을 유도하였다. 탈불화 공정에서 사용하는 DBU 용매의 양이 합성된 다공성 탄소의 기공 구조에 미치는 영향을 분석하였다. PVDF와 PTFE의 혼합 전구체를 DBU/vinylidene fluoride = 1의 비율로 DBU를 사용하여 합성한 탄소는 높은 비표면적($1357.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)을 갖는 탄소가 합성되었다(1DBU 샘플). 첨가하는 DBU 양이 증가함에 따라 마이크로 기공량이 감소하는 동시에 상대적인 메조 기공량이 증가하였다. 이는 많은 DBU 사용에 따라 용이해진 탈불화 공정으로 마이크로 기공 형성이 억제되었기 때문으로 생각된다. 마이크로 기공은 비표면적 향상에 기여하므로 DBU양을 증가하여 합성한 10DBU와 20DBU 샘플의 경우 각각 $450.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 와 $481.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 낮은 비표면적이 얻어졌으며 탄소전극의 비 전기용량 값 감소로도 확인되었다. 증가한 메조 기공 비율은 향상된 율속 특성으로도 확인되었다.

DBU에 의한 탈불화 공정을 거치고 나면 특정 작용기가 형성되었는데, DBU사용량 증가에 따라 친수성 작용기인 페놀과 카르복실산 작용기의 양이 감소하였다. 따라서, 많은 양의 DBU를 사용하여 합성된 탄소는 물과의 낮은 젖음성을 보여주었다. 친수성은 수처리 필터가 가져야할 특성으로 합성된 탄소를 수처리용 필터로 활용하기 위해서는 DBU의 사용량을 줄여야 할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구 결과는 PVDF와 PTFE의 혼합 전구체를 DBU로 탈불화 한 후 탄화하여 다공성 탄소를 합성할 때, 사용하는 DBU양은 기공의 크기와 친수성을 조절할 수 있다는 것을 보여준다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (Ministry of Science, ICT & Future Planning)

(NRF-2020R1F1A1075601) (NRF-2021R1A4A2001658).

REFERENCES

1. H. Marsh and F. R. Reinoso, *Activated Carbon*, 1st ed., pp.13-508, Elsevier Science, Netherlands (2006).
2. T. J. Bandoz, J. Jagie-l-lo, K. Putyera, and J. A. Schwarz, *Langmuir* **11**, 3964 (1995).
3. E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon* **39**, 937 (2001).
4. A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, and D. Aurbach, *J. Mater. Chem. A* **5**, 12653 (2017).
5. S. Dutta, A. Bhaumik, and K. C. W. Wu, *Energ. Environ. Sci.* **7**, 3574 (2014).
6. L. Zhang, X. Yang, F. Zhang, G. Long, T. Zhang, K. Leng, Y. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, M. Zhang, and Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5921 (2013).
7. J. E. Lee, Y. Guo, R. E. Lee, and S. N. Leung, *RSC Advances* **7**, 48712 (2017).
8. S. S. Chebotaryov, A. A. Volegov, L. A. Pesin, S. E. Evsyukov, N. A. Moskvina, I. V. Gribov, and V. L. Kuznetsov, *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* **36**, 184 (2007).
9. S. Zulfikar, M. Zulfikar, M. Rizvi, A. Munir, and I. C. McNeill, *Polym. Degrad. Stabil.* **43**, 423 (1994).
10. M. Xue, D. Chen, X. Wang, J. Chen, and G. F. Chen, *J. Mater. Chem. A* **3**, 7715 (2015).
11. Y.-J. Liu, S. Liu, Z.-W. Li, M.-G. Ma, and B. Wang, *RSC Advances* **8**, 7892 (2018).
12. Y. Yang, A. Centrone, L. Chen, F. Simeon, T. Alan Hatton, and G. C. Rutledge, *Carbon* **49**, 3395 (2011).
13. J. Ozaki, N. Endo, W. Ohizumi, K. Igarashi, M. Nakahara, A. Oya, S. Yoshida, and T. Iizuka, *Carbon* **35**, 1031 (1997).
14. H. Tamai, T. Kakii, Y. Hirota, T. Kumamoto, and H. Yasuda, *Chem. Mater.* **8**, 454 (1996).
15. H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, and M. Okazaki, *Carbon* **35**, 791 (1997).
16. T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita, *Chem. Mater.* **9**, 609 (1997).
17. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *nature* **359**, 710 (1992).
18. L. Odochian, C. Moldoveanu, A. M. Mocanu, and G. Carja, *Thermochimica Acta* **526**, 205 (2011).
19. J.-H. An, J. Lee, Y.-S. Kim, W.-C. Kim, and J.-G. Kim, *Met. Mater. Int.* **25**, 304 (2019).
20. I.-S. Son, Y. Oh, S.-H. Yi, W. B. Im, and S.-E. Chun, *Carbon* **159**, 283 (2020).

21. E. R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* **63**, 1381 (1959).
22. N. Stojilovic, *J. Chem. Educ.* **89**, 1331 (2012).
23. S. Park and S.-E. Chun, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 896 (2020).
24. T. Kim, S.-H. Yi, and S.-E. Chun, *J. Mater. Sci. Technol.* **58**, 188 (2020).
25. L. Poussard, F. Burel, J. P. Couvercelle, Y. Merhi, M. Tabrizian, and C. Bunel, *Biomaterials* **25**, 3473 (2004).
26. J. Zhao, H. Lai, Z. Lyu, Y. Jiang, K. Xie, X. Wang, Q. Wu, L. Yang, Z. Jin, and Y. Ma, *Adv. Mater.* **27**, 3541 (2015).
27. S.-W. Nam, D.-J. Choi, S.-K. Kim, N. Her, and K.-D. Zoh, *J. Hazard. Mater.* **270**, 144 (2014).
28. L. Piai, J. E. Dykstra, M. G. Adishakti, M. Blokland, A. A. M. Langenhoff, and A. van der Wal, *Water Res.* **162**, 518 (2019).
29. M. Li, H. Xiao, T. Zhang, Q. Li and Y. Zhao, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 4716 (2019).