

폴리(비닐 알코올)로부터 이온빔 조사 및 탄화에 의한 다공성 탄소 필름 제조

최범석* · 이장용* · 이병민* · 권다솔** · 최재학***†^{ORCID}

*충남대학교 고분자공학과, **충남대학교 에너지과학기술학과
(2018년 3월 19일 접수, 2018년 4월 26일 수정, 2018년 5월 23일 채택)

Preparation of Porous Carbon Films from Poly(vinyl alcohol) by Ion Beam Irradiation and Carbonization

Beom-Seok Choi*, Jang-Yong Lee*, Byoung-Min Lee*, Da-Sol Kwon**, and Jae-Hak Choi***†^{ORCID}

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Department of Energy Science and Technology, Chungnam National University Daejeon 34134, Korea

(Received March 19, 2018; Revised April 26, 2018; Accepted May 23, 2018)

초록: 본 연구에서는 폴리(비닐 알코올)(PVA)로부터 이온빔 조사 및 탄화에 의하여 다공성 탄소 필름(porous carbon film, PCF)을 제조하였다. 비용매 유도 상전이 법에 의하여 제조된 다공성 PVA 필름에 다양한 조건으로 이온빔을 조사한 후, 비활성 분위기 하에 1000 °C로 탄화하여 PCF를 제조하였다. 실험 결과 이온빔 조사에 의한 탈수 소화, 탈수, 가교 등의 화학 반응에 의하여 PVA에 가교화된 폴리엔 구조가 형성되며, 이러한 구조들은 탄화 과정에서 유사 흑연 구조로 변화하였다. 형태학적 분석 결과, 이온빔 조사량이 증가함에 따라 탄화 과정에서 기공구조가 잘 유지되었다. 제조된 PCF의 전기 전도도는 이온빔 조사량에 따라 큰 차이는 없었으며 평균 1.20×10^2 S/cm의 전기 전도도를 가지고 있었다.

Abstract: In this study, porous carbon film (PCF) was prepared from poly(vinyl alcohol) (PVA) by ion beam irradiation and carbonization. Porous PVA film prepared by non-solvent-induced phase separation method was irradiated with ion beam under various conditions and then carbonized at 1000 °C under inert atmosphere. It was confirmed that crosslinked polyene structures were formed in the PVA by ion beam irradiation-induced dehydrogenation, dehydration, and cross-linking reactions, and that the formed polyene structures were converted into pseudo-graphitic structures by carbonization. The results of the FE-SEM analysis revealed that pore structures of porous PVA films irradiated at a high fluence were well maintained during carbonization. The electrical conductivity of the prepared PCF was not significantly changed with fluence and exhibited an average electrical conductivity of $\sim 1.20 \times 10^2$ S/cm.

Keywords: poly(vinyl alcohol), phase inversion, ion beam, carbonization, porous carbon film.

서 론

다공성 탄소 필름(porous carbon film, PCF)은 우수한 내열성, 기계적 특성, 전기적 특성 및 흡착 특성을 가지고 있어 에너지, 환경, 바이오 등 다양한 분야에 이용되고 있다.¹⁻³ PCF는 일반적으로 다공성 고분자 필름의 탄화에 의하여 제조된다.⁴ PCF 제조를 위한 고분자 재료로는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(비닐 알코올)(PVA), 폴리이미드, 폴리비닐리덴클로라이드, 페놀 수지 등이 사용되고 있다.⁵ 이들 재료 중 PVA는 다른 고분자 재료들과 비교하여 공정상 유기용매를 사용

하지 않는 친환경적인 수용성 재료이며, 섬유 및 필름 등 다양한 형태로 제조하기 용이하며, 탄소 함량이 높은 장점이 있다.^{6,7} 그러나 PVA는 직접 탄화 시 탄화 수율이 매우 낮아 오드화 등의 전처리 과정과 열 안정화 단계가 필요하다. 오드화 및 열 안정화 과정 시 PVA의 사슬 구조가 가교화된 네트워크 구조를 갖는 폴리엔(polyene) 구조로 변하게 되어 탄화 공정 시 탄화 수율이 증가하게 된다.^{8,9} 이러한 전처리 과정이나 열처리 과정은 유독한 화학약품을 사용하거나 시간 및 에너지가 많이 소모되기 때문에, 친환경적인 단순 공정에 의하여 탄화 수율을 증가시킬 수 있는 새로운 방법이 필요하다.

최근 PAN 등의 고분자 재료에 이온빔 조사를 통해 전처리 및 열 안정화 공정을 대체하여 탄화 수율을 증가시키는 연구들이 수행되고 있다. 이온빔을 고분자 재료에 조사하게 되면 탈수소화, 가교, 고리화 등의 화학 반응을 일으키게 된다. 이

†To whom correspondence should be addressed.
jaehakchoi@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-7101-646X
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

러한 화학 반응 때문에 사슬 구조가 3차원적 네트워크 구조로 변화하여 내열성이 증가하게 되며, 탄화 공정 시 수율이 증가한다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 비용매유도 상분리(non-solvent-induced phase separation, NIPS) 방법을 이용하여 다공성 PVA(P-PVA) 필름을 제조하였다.^{13,14} 제조된 P-PVA 필름을 이온빔 조사 및 탄화를 통하여 PCF를 제조하였다. 또한 제조된 PCF의 형태학적 특성, 광학적 특성, 구조적 특성, 전기적 특성을 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. PCF 제조를 위한 전구체로 PVA(분자량: 89000-98000 g/mol, 검화율: 99%)를 Sigma-Aldrich에서 구매하여 사용하였다. 비용매로 사용된 에탄올(99.5%)은 삼전순 약공업(주)에서 구매하여 사용하였다.

다공성 PVA 필름 제조. PVA 7.0 g을 초순수 93.0 g에 넣고 90 °C에서 3시간 동안 교반하여 PVA 용액을 제조하였다. 제조된 PVA 용액을 SiO₂/Si wafer 위에 회전 도포(1500 rpm, 60 s)한 후 에탄올에 24시간 동안 담가 상 분리를 유도하였다. 제조된 P-PVA 필름을 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

이온빔 조사 및 탄화. P-PVA 필름(두께 ~1.0 μm)에 한국 원자력연구원 첨단방사선연구소의 300-keV 이온 주입 장치를 사용하여 이온빔을 조사하였다. 이때 이온원은 수소, 에너지는 150 keV, 전류밀도는 1.0 μA/cm²이었으며, 이온빔 조사량은 6×10¹⁵, 1.2×10¹⁶, 1.7×10¹⁶ ions/cm²으로 조절하였다. 이온빔 조사된 필름(I-PVA)을 관형 탄화로에 넣고 질소 분위기 하에서 1000 °C에서 1시간 동안 탄화시켜 PCF를 제조하였다.

특성 분석. P-PVA, I-PVA 및 PCF의 형태학 분석은 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 광학적 특성 분석은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-vis, S-3100, Scinco, Korea)를 사용하여 분석하였다. 화학적 구조와 조성 분석은 감쇠전반사 푸리에 변환 적외선 분광분석기(ATR-FTIR, Varian 640, Australia)와 X-선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, ThermoElectron Corporation, England)를 사용하여 분석하였다. PCF의 탄소 구조 및 결정성 분석은 X-선 회절 분석기(XRD, X'Pert PRO Multi-Purpose X-ray Diffractometer, CuKα), 라만 분광기(Raman, LabRam-GR 800, Horiba Jobin-Yvon, France, 514 nm)를 사용하여 분석하였다. 필름의 두께 및 면저항은 Alpha-step IQ surface profiler(KLA Tencor, USA)와 4-탐침 표면저항 측정기(SR-1000N, AIT, Korea)를 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 기판에 영향을 미치지 않으면서 PVA 필름

을 균일하게 투과할 수 있도록 가벼운 수소 이온을 선택하였으며, 수소 이온의 에너지는 SRIM-2013을 이용하여 결정하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 계산된 수소 이온의 투과 깊이는 약 1.6 μm이었다.

화학적 구조 분석. P-PVA 필름의 이온빔 조사 및 탄화에 의한 화학적 구조 변화를 ATR-FTIR을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이, P-PVA의 스펙트럼에서는 PVA의 특성 피크인 3340(-OH), 2918(지방족 -CH/CH₂), 1419(지방족 -CH/CH₂), 1096(C-OH)cm⁻¹을 확인하였다. 이온빔 조사 후(Figure 2(b))에는 이러한 특성 피크들의 세기는 감소하고 1725, 1612 cm⁻¹에서 C=O와 C=C에 해당하는 피크들이 나타났으며, 탄화 후(Figure 2(c))에는 흑연성 C=C 피크만이 존재함을 확인하였다. 이러한 결과들로부터 이온빔 조사에 의한 PVA의 탈수소, 탈수, 가교 등의 화학 반응으로 가교화된 폴리엔 구조가 형성되며, 탄화 후에는 흑연성 C=C 구조로 변화됨을 확인하였다.^{15,16}

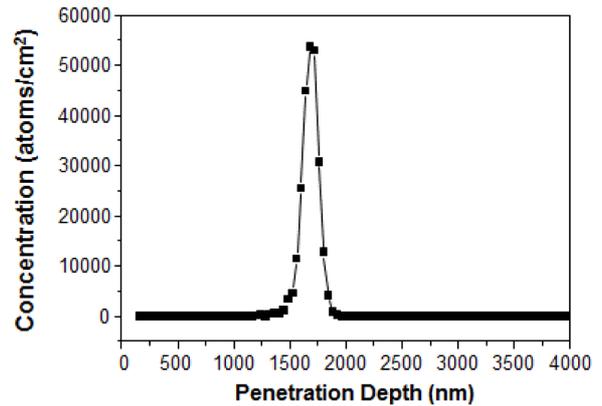


Figure 1. Penetration depth profile of 150 keV proton ions into a PVA thin film obtained by the SRIM-2013 simulation program.

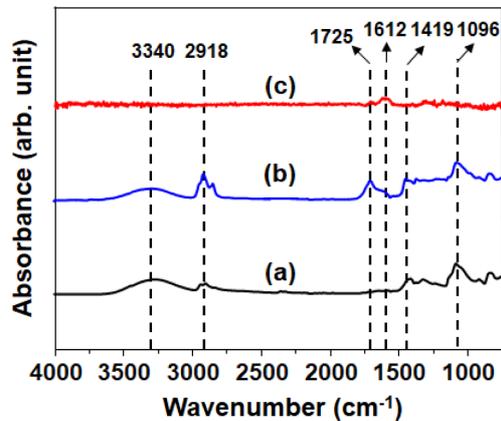


Figure 2. ATR-FTIR spectra of (a) P-PVA; (b) I-PVA (1.7×10¹⁶ ions/cm²); (c) PCF.

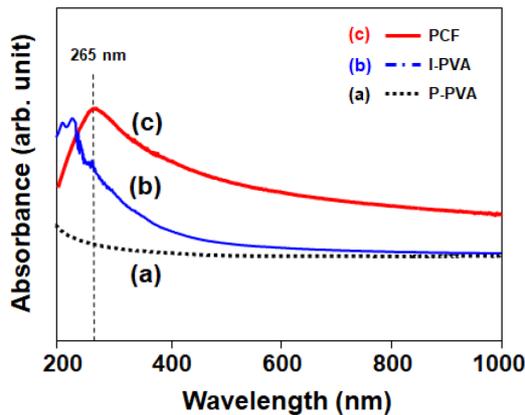


Figure 3. UV-Vis absorption spectra of (a) P-PVA; (b) I-PVA; (c) PCF prepared at a fluence of 1.7×10^{16} ions/cm².

광학적 특성 분석. P-PVA 필름의 이온빔 조사 및 탄화 과정에서 광학적 특성 변화를 관찰하기 위해 UV-vis 분광 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 순수한 PVA 필름과 비교하였을 때, 이온빔 조사 후 200 nm 근처에서 π - π^* 흡수에 해당하는 피크가 생성되었다(Figure 3(b)).¹⁷ 이러한 이유는 ATR-FTIR 분석 결과에서 언급한 바와 같이, 이온빔 조사에 의하여 PVA의 탈수소화, 탈수, 가교 등의 화학반응이 일어나 폴리엔 구조가 형성되었기 때문이다. Figure 3(c)에서 보는 바와 같이, 탄화 후 PCF에서는 흑연성 C=C 구조에 해당하는 ~265 nm에서 넓은 피크가 생성되었다.¹⁸ 이러한 결과들로부터 I-PVA의 탄화에 의하여 흑연성 C=C 구조를 갖는 PCF가 형성되었음을 확인하였다.

형태학적 분석. P-PVA 필름의 이온빔 조사 및 탄화에 의한 형태학적 변화를 FE-SEM을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이, NIPS 방법에 의하여 P-PVA 필름이 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있다. Figure 4(b-d)에서 보는 바와 같이 이온빔 조사 후에도 기공이 잘 유지되고 있었으며, 이온빔 조사량에 따른 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 그러나 탄화 과정 후, Figure 4(e-g)의 결과를 통해 6.0×10^{15} 와 1.2×10^{16} ions/cm²의 이온빔 조사량에서는 탄화 후 기공이 손상되었으며, 1.7×10^{16} ions/cm²의 이온빔 조사량에서 제조된 PCF에서 탄화 후에도 기공 구조가 잘 유지되고 있었다. 이러한 결과는 이온빔 조사량이 낮은 경우 충분한 가교 구조가 형성되지 못하여 낮은 열적 안정성으로 탄화 과정에서 기공 구조가 손상되었으며, 이온빔 조사량이 증가함에 따라 PVA의 가교 반응으로 가교화된 폴리엔 구조를 갖는 3차원적 네트워크 구조가 많이 형성되어 충분한 열적 안정성이 증가되어 탄화 후에도 기공 구조가 유지되었기 때문으로 판단된다.¹⁹

화학적 조성 분석. P-PVA 필름의 이온빔 조사 및 탄화 후의 화학적 조성 변화를 관찰하기 위해 XPS 분석을 하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 분석한 모든 샘플들은 C와 O

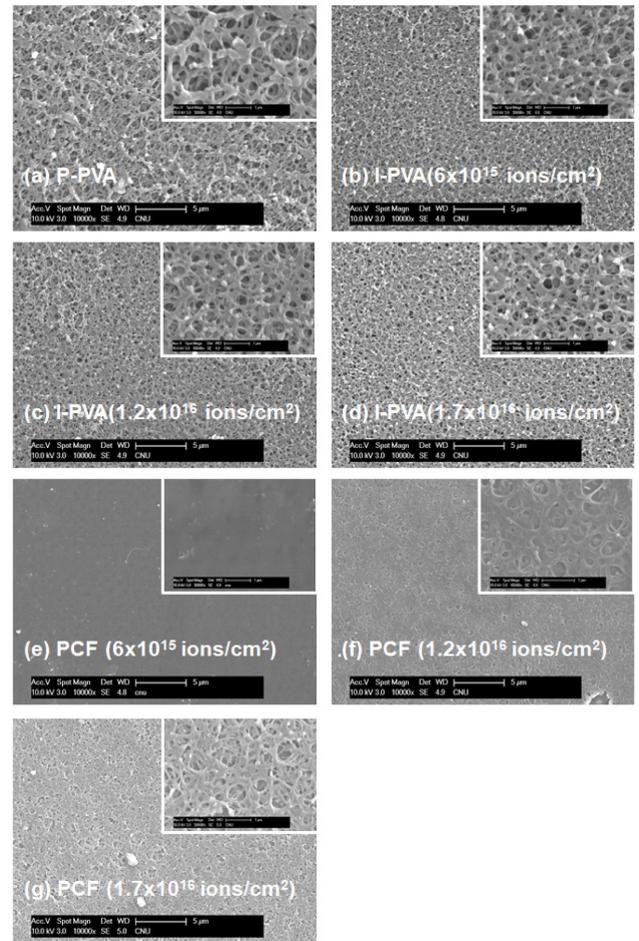


Figure 4. FE-SEM images of P-PVA (a); I-PVA (b-d); PCF (e-g) prepared at fluences of 6×10^{15} , 1.2×10^{16} , and 1.7×10^{16} ions/cm².

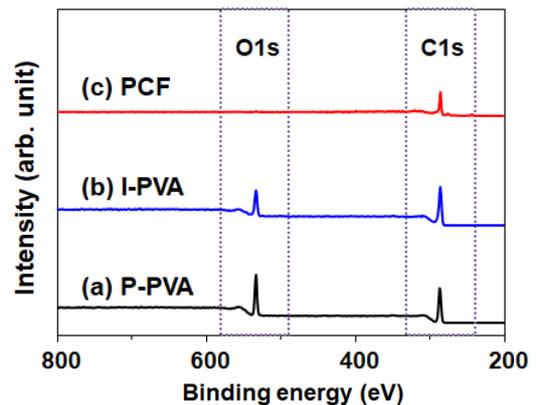


Figure 5. XPS survey spectra of (a) P-PVA; (b) I-PVA; (c) PCF prepared at a fluence of 1.7×10^{16} ions/cm².

로 구성되어 있으며, 순수한 PVA의 경우 이론적 C, O 함량과 비슷하였다. Figure 6에서 보는 것처럼 이온빔 조사 후 탈수소화, 탈수, 가교 등의 반응으로 O 함량이 감소하였으며,

탄화 후에는 O 함량이 거의 5% 미만으로 탄화가 성공적으로 일어났다. Figure 7(a)의 P-PVA의 XPS C1s 스펙트럼에서는 PVA 화학 구조에 해당하는 C-C(284.8 eV), C-O-H(286.8 eV), C=O(288 eV) 피크들을 확인하였다.²⁰ 이온빔 조사 후 (Figure 7(b))에는 C=C, C=O, O-C=O 에 해당하는 피크들이 각각 284.5, 287.9, 289.3 eV에서 새롭게 나타났으며, 이는 이온빔 조사에 의하여 탈수소, 탈수, 가교 등의 화학반응으로 가교화된 폴리엔 구조가 형성되었기 때문이다.²¹ 탄화 후(Figure 7(c))에는 다른 피크들은 대부분 감소하였으며, 흑연성 C=C 에 해당하는 피크가 284.6 eV에서 명확하게 관찰되었다. 이러한 결과들로부터 가교화된 폴리엔 구조를 갖는 I-PVA로부터 탄화에 의하여 흑연성 C=C 구조를 갖는 PCF가 제조되었음을 확인하였다.^{22,23}

결정 구조 분석. PCF의 결정성 변화를 관찰하기 위해 XRD

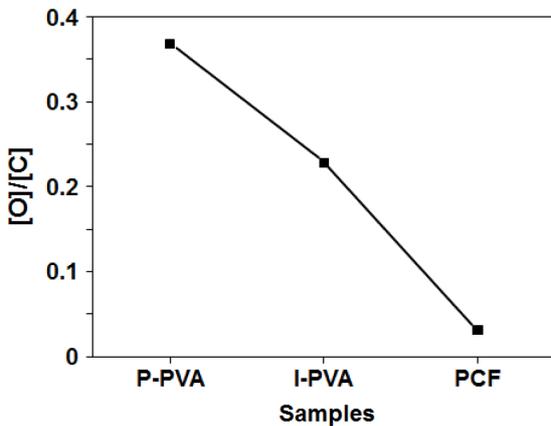


Figure 6. [O]/[C] ratios of P-PVA, I-PVA, and PCF prepared at a fluence of 1.7×10^{16} ions/cm².

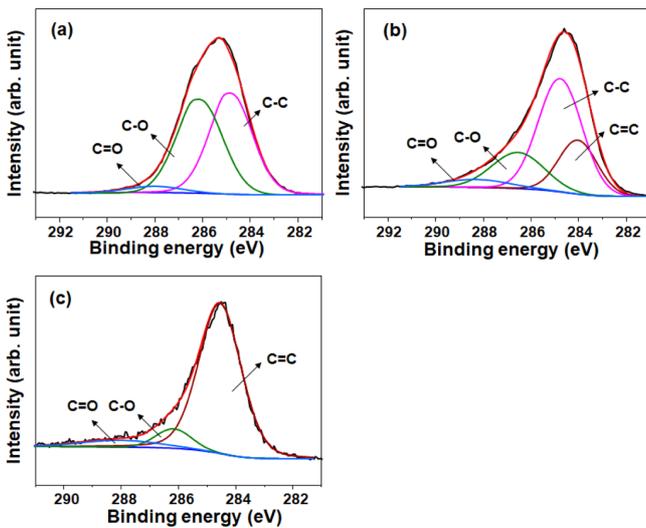


Figure 7. C1s narrow spectra of (a) P-PVA; (b) I-PVA; (c) PCF prepared at a fluence of 1.7×10^{16} ions/cm².

분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 순수한 PVA의 경우, $2\theta=19^\circ$ 에서 (101)면의 결정 구조에 해당하는 피크가 관찰되었다.²⁴ 이온빔 조사 및 탄화 후 PCF에서는 $2\theta=21^\circ$ 근처에서 넓은 피크가 관찰되었다.²⁵ XRD 분석시 $2\theta=18\sim 28^\circ$ 에서 나타나는 피크는 흑연 구조의 (002)면에 해당하는 피크로써 PVA로부터 이온빔 조사 및 탄화 공정을 통해 유사 흑연 구조를 갖는 PCF가 제조됨을 확인하였다.^{26,27}

탄소 구조 분석. 제조된 PCF의 탄소 구조를 Raman 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 보는 바와 같이, 모든 PCF 스펙트럼에는 D (1350 cm^{-1})와 G(1580 cm^{-1}) 피크들이 나타났으며, D 피크는 비결정성 탄소 구조, G 피크는 흑연 결정 구조를 각각 나타낸다.^{28,29} 또한, D와 G 피크 세기의 비(I_D/I_G)는 0.87-0.93 범위에 있으며 이온빔 조사량에 의해 크게 변하지 않았다. 이러한 결과로부터 이온빔 조사와 탄화 공정에 의하여 비결정성 구조와 결정성 구조가 동시에 존재하는 유사 흑연(pseudo-graphite) 구조를 갖는 PCF가 제조되었음을 확인하였다.^{19,29}

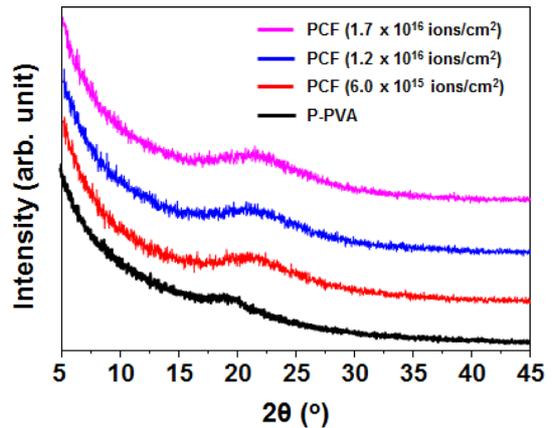


Figure 8. XRD curves of PCF prepared at various fluences.

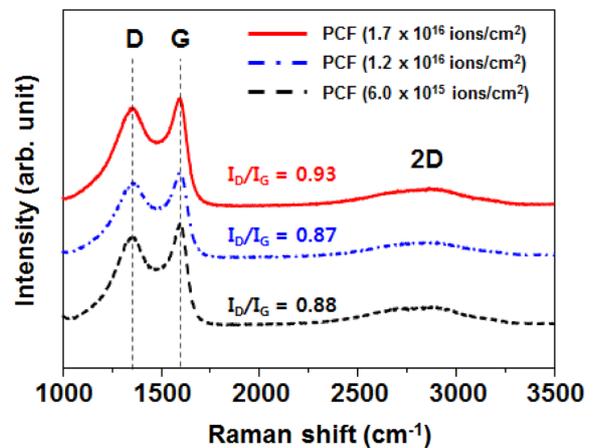


Figure 9. Raman spectra of PCF prepared at various fluences.

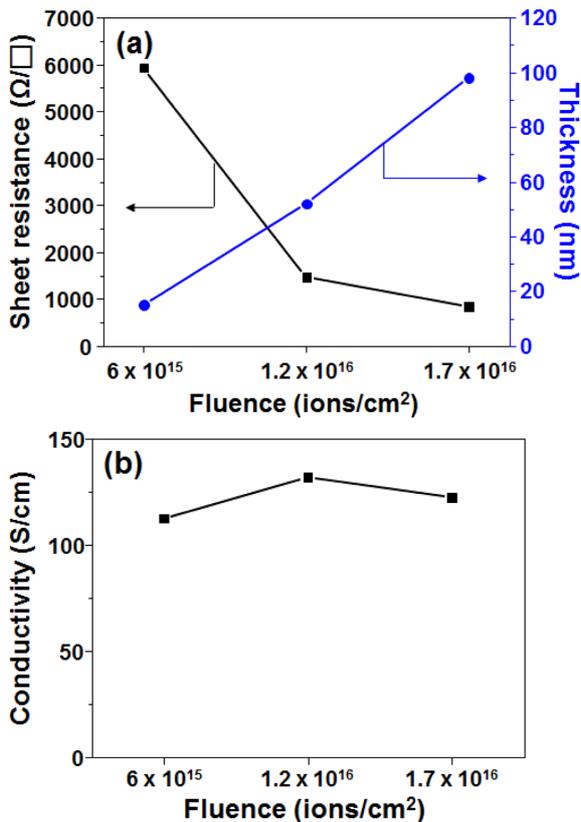


Figure 10. (a) Sheet resistance and thickness; (b) conductivity of PCF as a function of fluence.

전기 전도도 분석. 제조된 PCF의 전기적 특성을 분석하기 위해 표면 저항 측정기를 이용하여 PCF의 면 저항 값을 측정하였다. Figure 10에서 보는 바와 같이, 이온빔 조사량이 증가할수록 탄소 필름의 두께는 증가하였으며, 면 저항 값은 0.84 kΩ/□까지 감소하였다. 면 저항 값과 두께로부터 계산된 전기 전도도는 조사량에 따른 큰 변화는 없었으며 평균 1.2×10² S/cm의 우수한 전기전도도를 가지고 있었다.

결 론

본 연구에서는 NIPS법에 의하여 제조된 P-PVA 필름에 이온빔 조사 및 탄화를 진행하여 PCF를 제조하였다. FE-SEM 분석 결과, 높은 이온빔 조사량에서 탄화 과정 동안 기공 구조가 잘 유지되고 있음을 확인하였다. ATR-FTIR, UV-vis, XPS, Raman 분석을 통하여 이온빔 조사에 의한 탈수소, 탈수, 가교 등의 화학 반응으로 인해 가교된 폴리엔 구조가 형성되었고, 이러한 구조는 탄화에 의하여 유사 흑연 구조로 변화함을 확인하였다. 제조된 PCF는 ~1.20×10² S/cm의 우수한 전기전도도를 가지고 있었다. 따라서 본 연구 방법에 의하여 제조된 PCF는 축전식 탈염 기술, 슈퍼커패시터뿐만 아니라

다양한 에너지, 전자 소자의 전극으로 활용될 것으로 판단된다.

Acknowledgement: This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No. 20164010201070) and by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT No. 2015M2A2A6A01043822).

참 고 문 헌

1. J. Wang, Q. Chen, C. L. Renschler, and C. White, *Anal. Chem.*, **66**, 1988 (1994).
2. C. Kim, Y. I. Jeong, B. T. N. Ngoc, K. S. Yang, M. Kojima, Y. A. Kim, M. Endo, and J. W. Lee, *Small*, **3**, 91 (2007).
3. Y. Liu, G. Li, Z. Chen, and X. Peng, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 9775 (2017).
4. S. M. Saufi and A. F. Ismail, *Carbon*, **42**, 241 (2004).
5. T. A. Centeno and A. B. Fuertes, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 379 (2001).
6. M. S. Enayati, T. Behzad, P. Sajkiewicz, R. Bagheri, L. G. Mobarakeh, W. Lojkowski, Z. Pahlevanneshan, and M. Ahmadi, *Iran. Polym. J.*, **25**, 647 (2016).
7. H. J. Lee and Y. S. Seo, *Polym. Korea*, **40**, 941 (2016).
8. U. K. Fatema, C. Tomizawa, M. Harada, and Y. Gotoh, *Carbon*, **49**, 2158 (2011).
9. U. K. Fatema, A. J. Uddin, K. Uemura, and Y. Gotoh, *Text. Res. J.*, **81**, 659 (2011).
10. Y. A. Aggour and M. S. Aziz, *Polym. Test.*, **19**, 261 (2000).
11. H. Dong and T. Bell, *Surf. Coat. Technol.*, **111**, 29 (1999).
12. J. C. Pivin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **84**, 484 (1994).
13. T. H. Young and L. W. Chen, *Desalination*, **103**, 233 (1995).
14. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259 (1992).
15. E. S. Mojica, M. Lohrasbi, and S. S. C. Chuang, *Top. Catal.*, **57**, 1490 (2014).
16. J. M. Gohil, A. Bhattacharya, and P. Ray, *J. Polym. Res.*, **13**, 161 (2006).
17. H. Yang, S. Xu, L. Jiang, and Y. Dan, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **51**, 464 (2012).
18. H. Tian, A. J. Bergren, and R. L. McCreery, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 1246 (2007).
19. H. S. Lee, G. Y. Baek, I. T. Hwang, C. H. Jung, and J. H. Choi, *Radiat. Phys. Chem.*, **141**, 369 (2017).
20. X. Xu, J. Yu, C. Zhang, S. Xu, L. Xue, and D. Xie, *Polym. Korea*, **40**, 947 (2016).
21. K. K. H. Wong, J. L. Hutter, M. Z. Allmang, and W. Wan, *Eur. Polym. J.*, **45**, 1349 (2009).
22. H. G. Nam, J. M. Jung, I. T. Hwang, J. H. Shin, C. H. Jung, and

- J. H. Choi, *Carbon Lett.*, **24**, 55 (2017).
23. C. H. Jung, W. J. Kim, C. H. Jung, I. T. Hwang, D. Y. Khim, D. Y. Kim, J. S. Lee, B. C. Ku, and J. H. Choi, *Carbon*, **87**, 257 (2015).
24. Y. Zhang, X. Huang, B. Duan, L. Wu, S. Li, and X. Yuan, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 855 (2007).
25. J. Wang, X. Wang, C. Xu, M. Zhang, and X. Shang, *Polym. Int.*, **60**, 816 (2011).
26. S. J. Zhang, H. M. Feng, J. P. Wang, and H. Q. Yu, *J. Colloid Interface Sci.*, **321**, 96 (2008).
27. M. Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata, and H. Konno, *Carbon*, **39**, 921 (2001).
28. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, and S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.*, **80**, 440 (1996).
29. J. M. Jung, J. H. Hong, I. T. Hwang, J. H. Shin, Y. J. Kim, Y. G. Jeong, C. H. Jung, and J. H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **39**, 188 (2016).