

2016년 2월
석사학위 논문

고분자 탄소 나노복합소재 및
탄소소재의 열화학적 합성 및
물성 연구

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김화정

고분자 탄소 나노복합소재 및
탄소소재의 열화학적 합성 및 물성
연구

Thermochemical Synthesis and Characteristics of
Polymer Carbon Nanocomposites and Carbon Materials

2016년 2월 25일

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김화정

고분자 탄소 나노복합소재 및 탄소소재의 열화학적 합성 및 물성 연구

지도교수 이 재 관

이 논문을 이학석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 10월

조선대학교 대학원

탄소소재학과

김 화 정

김화정의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손 흥 래

위 원 조선대학교 교수 이 재 관

위 원 KIST 책임연구원 구 본 철



2015년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Table	iv
List of Figures	v
Abstract	viii
제 1장 서론	1
1.1 탄소나노튜브섬유 (Carbon nanotube Fibers)	2
1.2 아미노산 (Amino acids)	6
1.3 그래핀 (Graphene)	9
1.4 슈퍼캐퍼시터 (Supercapacitor)	11
1.5 참고문헌	13
제 2장 고분자 함침 및 열화학적 합성을 통해 고성능 탄소나노튜브 섬유	
제조	16
2.1 서론	17
2.2 실험	19
2.2.1 시료 및 시약	19
2.2.2 탄소나노튜브섬유 제조	19
2.2.3 PI-CNTF-(PVA/PAA) 및 CL-CNTF-(PVA/PAA) 제조	19
2.3 결과 및 고찰	21
2.3.1 XPS, SEM-EDAX, Raman 분석	21
2.3.2 FT-IR 분석	25
2.3.3 Mechanical, Electrical properties 분석	25
2.3.4 SEM morphology 분석	27
2.4 결론	32
2.5 참고문헌	33

제 3장 에너지 저장장치 전기화학적 촉매로 사용하기 위해 열처리 아미노산으로부터 파생된 질소 도핑 탄소물질의 합성	36
3.1 서론	37
3.2 실험	40
3.2.1 히스티딘으로 파생된 질소 도핑 탄소물질 제조	40
3.2.2 전기화학적 측정을 위한 His-NCMs 제조	40
3.3 결과 및 고찰	41
3.3.1 XPS, Raman, XRD 분석	41
3.3.2 HR-TEM, SEM 분석	43
4.3.3 비표면적, Supercapacitor 성능 분석	43
3.4 결론	48
3.5 참고문헌	49
제 4장 아미노산 열처리를 이용한 헤테로원자 도핑 그래핀 합성 연구	52
4.1 서론	53
4.2 실험	57
4.2.1 시료 및 시약	57
4.2.2 Hummer' s method GO 제조	57
4.2.2 헤테로원자 도핑 된 그래핀 제조	57
4.3 결과 및 고찰	58
4.3.1 XPS 분석	58
4.3.2 Raman, XRD, Electrical Conductivity 분석	62
4.4 결론	65
4.5 참고문헌	66
제 5 장 결론	67
5.1 결론	68

출판 논문 및 학회발표 70

List of Table & Scheme

Table 2.1 (A) Mechanical and electrical properties of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite. (B) Washed out with water. 29

Table 3.1 BET analysis of His-NCMs from N₂ adsorption/desorption isotherm. 46

Table 4.1 Atomic doping concentration of GO, TRG, and heteroatoms doped graphenes. [a] XPS analysis, [b] Element analysis. 60

Table 4.2 Characteristics of GO, TRG, and heteroatoms doped graphenes. 64

List of Figures

<i>Figure 1.1</i> (a,b) SEM images of a CNT yarn in the process of being continuously drawn and twisted during spinning from a CNT forest (c) Schematic of principle forest spinning from Van der Waalse (d) Scheme of explain CNT network between bundle.	4
<i>Figure 1.2</i> Schematic of the direct spinning process. An CNT aerogel is wound out of the (A) hot zone and (B) lower temperature area continuously, images of inner furnace.	5
<i>Figure 1.3</i> Structure of L-amino acid.	7
<i>Figure 1.4</i> Structural image of graphene.	9
<i>Figure 1.5</i> Structural image of graphene oxide (GO).	10
<i>Figure 1.6</i> Family tree of supercapacitor types : Double-layer capacitors, Pseudocapacitors, and Hybrid capacitors.	12
<i>Figure 2.1</i> Schematic illustration of the proposed approach to facilitate continuous textile engineering for mechanically and electrically reinforced CNTFs with solvent resistance.	20
<i>Figure 2.2</i> Characteristics of C 1s peak in XPS spectra of (a) raw CNTFs, (b) PI-CNTF-(PVA/PAA), and (C) CL-CNTF-(PVA/PAA).	22
<i>Figure 2.3</i> SEM images and the ratio of carbon and oxygen (C/O ratio) in the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA)	

composite. 23

Figure 2.4 Raman spectra of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composites, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite obtained after impregnation of CNTFs, with PVA/PAA followed by thermal condensation. 24

Figure 2.5 FT-IR spectra of the PAA film, heat-treated PVA/PAA film, raw CNTFs and CL-CNTF-(PVA/PAA). 26

Figure 2.6 (a) Stress-strain curves and (b) electrical conductivity of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite. 28

Figure 2.7 Stress-strain curves of the PI-CNTF-(PVA/PAA) and CL-CNTF-(PVA/PAA) composites washed out with water. 30

Figure 2.8 SEM images for surface morphologies of (a) raw CNTFs, (b) PI-CNTF-(PVA/PAA), and (c) CL-CNTF-(PVA/PAA). 31

Figure 3.1 (a) Schematic description for formation of carbon materials from amino acids via polycondensation and carbonization processes and TGA thermogram of representative natural amino acids. 39

Figure 3.2 (a,b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (c) Raman, and (d) XRD patterns of His-NCM (1000) and His-NCM (1500) obtained after thermolysis to temperatures of 1000 and 1500 °C, respectively. 42

Figure 3.3 (a,b) HRTEM images of His-NCM (1000) and His-NCM (1500) and (c,d) SEM images of His-NCM (1000). 44

Figure 3.4 (a) N_2 absorption/desorption isotherms of His-NCMs and (b) CV curves at different scan rate, (C) Galvanostatic charge/discharge curves at different current densities, and (d) cyclic stability of His-NCM (1000). 47

Figure 4.1 Schematic depict for synthesis of heteroatoms doped graphene from pyrolyzed amino acids. 55

Figure 4.2 TGA thermogram of amino acids at N_2 atmosphere heating with rate $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 56

Figure 4.3 (a) Wide-range XPS spectra of GO, TRG, N-G(Ala), N-G(Lys), N-G(Trp), NS-G(Cys), and NS-G(Met). High-resolution nitrogen 1s XPS spectra of (b) N-G(Ala), (c) N-G(Lys), and (d) N-G(Trp) which are, respectively, obtained from GO after pyrolyzation with the amino acids of Ala, Lys, and Try at the temperature of $400\text{ }^\circ\text{C}$ 59

Figure 4.4 (a,c) N1s and (b,d) S2p XPS spectra of (a,b) N,S-G(Cys) and (c,d) N,S-G (Met) which are, respectively, obtained from GO after pyrolyzation with the amino acids of Cys and Met at the temperature of $400\text{ }^\circ\text{C}$ 61

Figure 4.5 (a) Raman spectra and (b) powder X-ray diffraction patterns of GO, TRG, N-G(Ala), N-G(Lys), N-G(Trp), NS-G (Cys) and NS-G (Met) chart for the conductivities of pristine and heteroatom-doped graphene samples. 63

Abstract

Thermochemical Synthesis and Characteristics of Polymer Carbon Nanocomposites and Carbon Materials

Hwa Jung Kim

Department of Carbon materials

The Graduate School Chosun University

Chapter 1. Sequential impregnation of a composite of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) (PVA-PAA) into carbon-nanotube fibers (CNTFs) and thermal condensation were investigated as a simple and efficient continuous textile engineering technique to prepare mechanically and electrically reinforced CNTFs. The CNTFs that were physically impregnated with PVA-PAA (PI-CNTF-(PVA/PAA)) and the chemically cross-linked CNTF(CL-CNTF-(PVA/PAA)) exhibited tensile strengths that were ~1.6 and ~2.1 times higher, respectively, and Young's moduli that were ~1.3 and ~2.3 times higher, respectively, than those of direct-spun CNTFs. The electrical conductivity of PI-CNTF-(PVA/PAA) and CL-CNTF-(PVA/PAA) had values that were ~1.5 and ~1.7 times higher, respectively, than that of raw CNTFs. Moreover, the chemically cross-linked networks of CL-CNTF-(PVA/PAA) resulting from the heat treatment enhanced the water resistance of the composite.

Chapter 2. Environmentally benign natural amino acids, especially histidine-derived nitrogen-doped carbon materials were readily synthesized from polycondensation reaction and subsequent carbonization via the stepwise thermolysis process with high yields of 40% even at a high temperature of 1000 °C and the nitrogen-atom contents of around 5 wt%. These materials possessed rolled planar structures as well as thick

2D-like planar structures with specific surface area of 455 m²/g, exhibiting a notable specific capacitance of 58 F/g at current densities of 0.1 A/g and superior stability without deterioration of performance values up to 2000 cycles.

Chapter 3. Heteroatoms-doped graphene has received a great deal of attention due to attractive electronic and catalytic properties for promising applications in the fields of electronics, sensors, and electrocatalysis. Heteroatoms substitution in the graphitic framework also induces unique electronic surfaces or active catalytic sites in graphene due to the difference in electronegativity and atomic size between carbon and heteroatoms. Recently, extending the concept of doped graphenes, there have been significant research attempts to harness synergistic effects in the catalytic activity of graphene by developing multiple doping in graphene structures. This includes dual and triple doping of heteroatoms by incorporating nitrogen and other elements such as phosphorus, boron or sulfur. However, these methods uses chemicals with high toxicity and usually results in the low doped heteroatom contents. Thus, there have been extended investigations on more environmentally friendly and efficient synthesis approaches on the heteroatom-doped graphene materials. In this regard, we have investigated natural amino acids as efficient and versatile heteroatom precursors to generate heteroatoms-doped carbon materials. In this work, we have successfully demonstrated synthesis and characterization of heteroatoms doped graphene from pyrolyzed natural amino acids, which contain nitrogen or sulfur atoms in side chain motifs. We proved that the pyrolyzed amino acids are excellent precursors for nitrogen doping in graphene, and the doping nitrogen atoms were originated from both amino unit and side chain of amino

acids. Moreover, the amino acids such as Cys or Met could be potential candidates as the multi-elemental dopants such as nitrogen and sulfur.

제 1 장 서론

1.1. 탄소나노튜브섬유 (CNTFs)

탄소나노튜브는 육각형 고리형태로 연결된 탄소들이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 형태이다. 인장강력과 강성이 13~53 GPa와 1 TPa에 이를 정도로 기계적 물성이 우수하고 구리보다 전류밀도가 높으며 다이아몬드와 열전도도가 유사한 매우 우수한 특성을 지니고 있다[1-4]. 또한 탄소나노튜브를 구성하는 육각형 고리의 배치와 벽의 수에 따라 그 특성이 달라지며, 개별 탄소나노튜브의 물성은 탄소섬유나 Kevlar 같은 상업화된 고기능성 섬유보다 높다[5-9]. 이러한 특징들로 인해 탄소나노튜브는 투명전극, 복합재료 등 다양한 분야에서 활용되고 있으나, 탄소나노튜브의 낮은 분산성과 탄소나노튜브의 길이가 짧아 실제로 산업체에서 이를 다루기가 굉장히 어렵다는 점이다. 일반적으로 분말 형태의 탄소나노튜브는 길이가 짧고, 밀도가 굉장히 낮기 때문에 공기 중에 쉽게 날리는 특성이 있고, 이는 탄소나노튜브를 다루기 힘든 문제와 더불어 흡입 시 인체 내에서의 독성 문제와 관련 되어 탄소나노튜브의 실용화에 또 다른 큰 장벽이 되어 왔다.

이것과 비교해 탄소나노튜브섬유는 탄소나노튜브가 입자가 아닌 연속적인 섬유상으로 존재하는 물질로 입자형태의 탄소나노튜브의 단점인 분산 문제가 없고, 나노입자 흡입과 같은 안전상의 문제로부터 자유롭다. 또한 탄소나노튜브를 직접 취급할 수 있어 1차원 형태 그대로 혹은 직물과 같은 2차원 구조물로 제작해 방탄복뿐만 아니라 풍력발전기에서 스포츠용품까지 다양한 분야에 활용 가능하다[10]. 특히 밀도가 1.8 g/cm³인 탄소섬유와 비교해 탄소나노튜브섬유의 밀도는 0.2 g/cm³로 극히 가볍기 때문에 초경량 복합재료 분야에서도 충분히 활용할 수 있다[11]. 결국 탄소나노튜브섬유는 입자형 탄소나노튜브의 단점을 해결할 수 있는 하나의 대안이라 볼 수 있다.

탄소나노튜브를 섬유형태로 합성하는 방법 가운데 가장 많이 사용되는 합성법은 forest spinning[12,13]와 direct spinning[14,15]이다. Forest spinning은 Figure 1.1에 제시된 바와 같이 밀폐된 전기로 안에서 실리콘 기판 위에 탄소나노튜브를 수직으로 성장시킨 뒤 꼬임을 주면서 풀어내는 방법이다. 이는 실리콘 기판의 크기 제한과 불연속적인 생산방식으로 인해 대량 생산 기술로 발전하는데 어려움이 있으며, 기판 내 위치에 따라 탄소나노튜브

브의 특성이 다르게 나타나는 문제도 있다. 또 다른 합성법인 direct spinning은 Figure 1.2에 제시된 바와 같이 고온의 전기로에 액상의 탄소 공급원과 촉매를 운반체 가스와 함께 주입하여 전기로 상단에서 탄소나노튜브를 합성하고 단으로 내려온 연속적인 탄소나노튜브 집합체를 권취함으로써 섬유를 얻는 방식이다. 이는 앞서 언급한 forest spinning과 달리 합성과 동시에 연속적으로 탄소나노튜브를 집속해 섬유를 제조하기 때문에 더욱 우수한 성질을 가진다고 보고되어 있으며, 방사속도가 20~30 m/min으로 다른 방법에 비하여 대량의 탄소나노튜브섬유를 제조할 수 있는 장점이 있다 [11, 16, 17]. 실제로 미국의 Nanocomp Tech, Inc.라는 벤처 회사에서 이 방식을 이용하여 탄소나노튜브 섬유를 대량으로 생산하고 있어 현재 산업화에 가장 근접해 있는 방식이다. 이처럼 탄소나노튜브섬유를 연속적으로 생산하는 기술은 이미 개발되어져 있다. 하지만 탄소나노튜브섬유는 이를 구성하는 개개의 탄소나노튜브가 보유한 물성을 그대로 발현하지 못하는 단점이 있다 [10]. 기계적인 특성 측면에서 봤을 때 섬유에 인장력을 가하면 하중을 효과적으로 지지하지 못하고 쉽게 파단 되는데, 이는 탄소나노튜브 표면이 화학적으로 불활성이고 탄소나노튜브 사이에 약한 반데르발스력이 작용하기 때문이다. 결국 섬유의 낮은 강력은 이의 범용적인 사용에 장애가 되고 있으며, 낮은 밀도로 인해 중량대비 강력은 부족함이 없으나 이를 구조물의 복합재료로 사용하기 위해서는 슈퍼섬유 수준의 강력이 확보되도록 연구할 필요가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 탄소나노튜브 합성법, 탄소 공급 물질의 종류 및 조성, 탄소나노튜브 합성 온도 등을 달리하거나, 제작된 섬유를 후처리하는 과정을 통해 기계적, 전기적, 열적 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 제 2장에서는 물리적 처리 및 화학적 처리를 통해 탄소나노튜브섬유의 물성을 향상시키기 위한 목적으로 고분자와의 복합체를 제조하는 연구를 진행하였다.

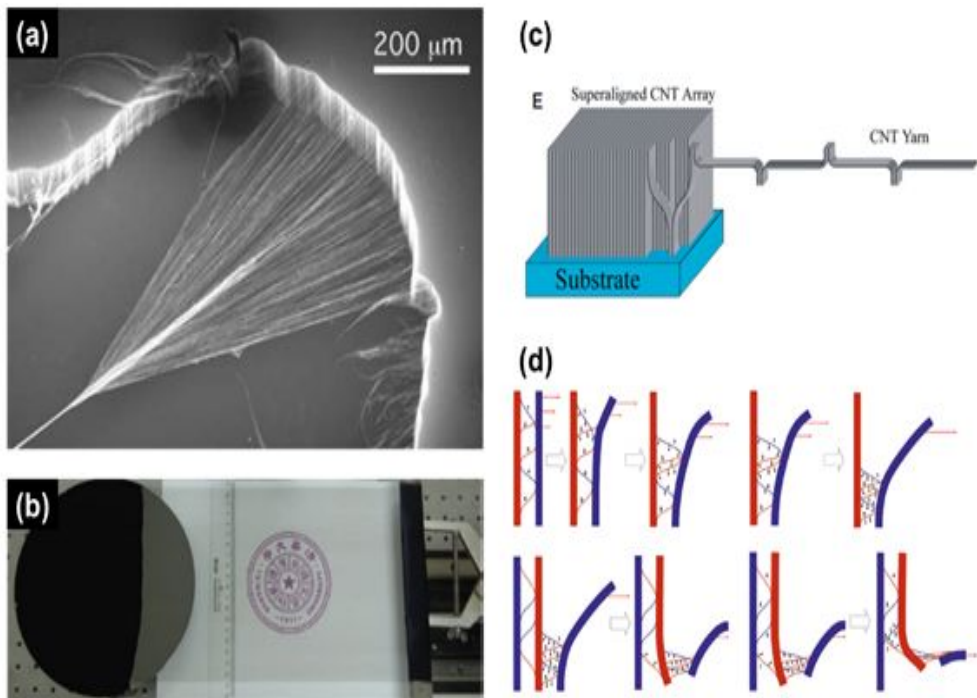


Figure 1.1 (a,b) SEM images of a CNT yarn in the process of being continuously drawn and twisted during spinning from a CNT forest (c) Schematic of principle forest spinning from Van der Waalse (d) Scheme of explain CNT network between bundle.

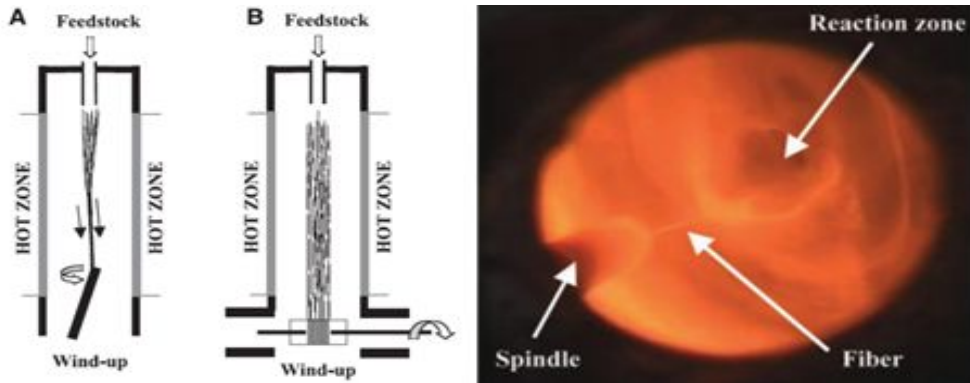
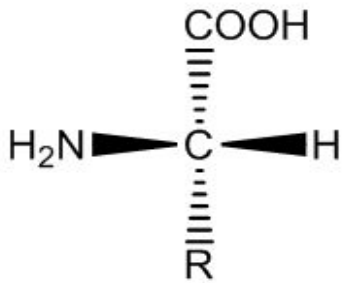


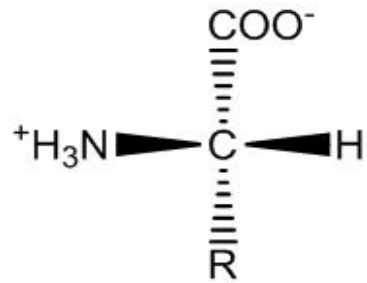
Figure 1.2 Schematic of the direct spinning process. An CNT aerogel is wound out of the (A) hot zone and (B) lower temperature area continuously, images of inner furnace.

1.2 아미노산 (Amino acids)

아미노산은 단백질 구조의 기본이 되는 분자로써 오랫동안 실험적으로나 이론적으로나 연구의 대상이었다[18]. 가장 원시적인 세균으로부터 가장 고등한 생물에 존재하는 모든 단백질은 20가지 종류의 아미노산이 공유결합된 것이다. 이러한 각 아미노산은 각각의 특유의 화학적인 성질을 나타내는 곁사슬을 가지고 있으며, 20 종류의 다른 아미노산이 단백질에서 흔하게 발견된다. 단백질에서 볼 수 있는 20종류의 표준 아미노산은 모두 알파 아미노산이다. 이들은 모두 같은 탄소 원자에 한 개의 카복실기와 한 개의 아미노기가 결합하여 있다. 아미노기와 카복실기를 모두 포함하고 있어 아미노산은 중성에서 쯔비터 이온으로 존재하며, 공명 안정화를 취한다. 아미노산은 곁사슬 또는 R기 (R group)의 구조, 크기, 전하 등이 서로 다르며, 최근 바이오 소재로 많은 연구가 이루어지고 있는 대표적인 생분해성 물질이다. 또한 용융온도 이전 온도에 열 분해되는 성질을 가진다. 이러한 특성을 고려하여 우리는 제 3장에서 아미노산의 열분해를 통해 질소 도핑된 탄소물질을 제조하여 에너지 저장장치 전극 촉매로 사용하는 연구와 제 4장에서는 아미노산을 헤테로원자 도핑 그래핀을 제조하기 위한 효과적인 전구체로 사용하는 연구를 진행하였다.



중성 형태
 (neutral form)



쯔비터 이온
 (zwitterion)

Figure 1.3 Structure of L-amino acid

1.3 그래핀 (Graphene)

탄소 원자 간의 공유결합으로 이루어진 2차원 구조의 물질인 그래핀은 2004년 영국의 맨체스터 대학교의 Konstantin Novoselov 교수와 Andrea Geim 교수에 의해 발견된 이래 재료 자체가 가지는 여러 가지 새롭고 우수한 물성으로 인해서 많은 연구자들이 그래핀 그 자체의 특성을 규명하거나 또는 응용적 측면에서 크게 주목하고 있다[19]. 그래핀은 탄소원자로 이루어진 탄소 동소체 중 하나이다(Figure 1.3). 일반적으로 그래핀은 탄소의 sp^2 혼성으로 이루어진 2차원 단일시트(two-dimensional single sheet)를 일컫는다. 그래핀은 종래의 다른 나노 첨가제(Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG 등)와 비교하여 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열적 그리고 전기적 특성이 매우 우수하고, 유연성과 투명성을 가진다는 장점을 가진다. 따라서 그래핀에 다양한 헤테로원자를 도핑하여 전기적, 촉매적 특성이 우수한 고성능의 기능성 도핑 그래핀 재료를 개발하고 자하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 결과로 그래핀은 미래에 바이오 전극 장치나 나노 전극 장치로 사용되어 중요한 역할을 할 것으로 기대 된다[20,21]. 전기적 장치 안에 금속 전도체를 대체할 수 있는 잠재적인 능력을 가졌다[20,21,22]. 하지만 이는 결함이 없는 그래핀일 경우에 모든 분자와 이온을 위해 투과성을 나타내지만 현 연구 상황에서는 큰 크기의 그래핀과 결함이 없는 그래핀을 제조하는데 어려움을 겪고 있다[20,21,23,24]. 그로 인해 제 4장에서는 좀 더 제조하기 수월한 산화 그래핀을 제조하여 용액 상에서 단층의 그래핀으로 분리한 후 환원시키는 화학적 박리 방법으로 Graphene Oxide를 이용해 도핑 그래핀 제조 연구를 진행하였다(Figure 1.4). 이는 대량생산이 용이하고, 화학적 개질이 용이하며, 다른 소재와의 하이브리드화가 쉽다는 장점을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다.

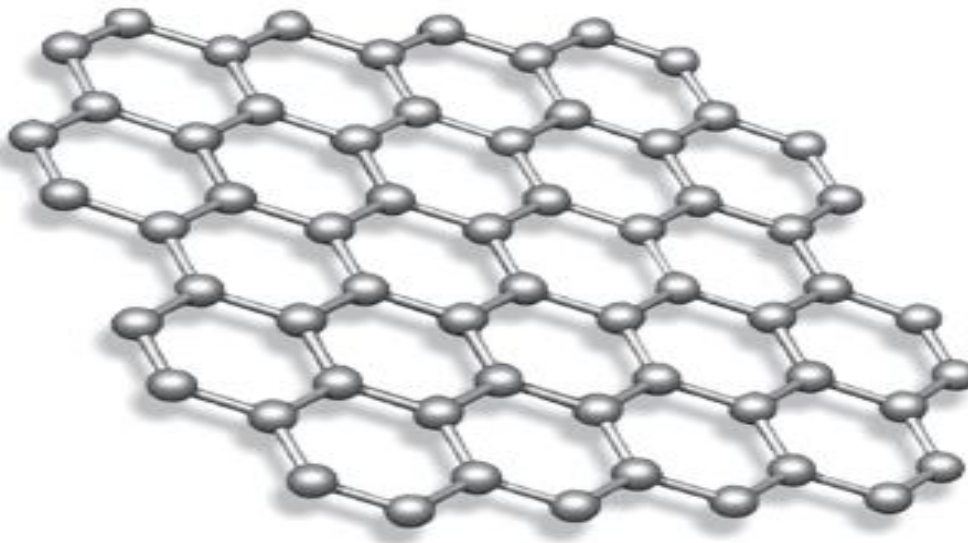


Figure 1.4 Structural image of graphene

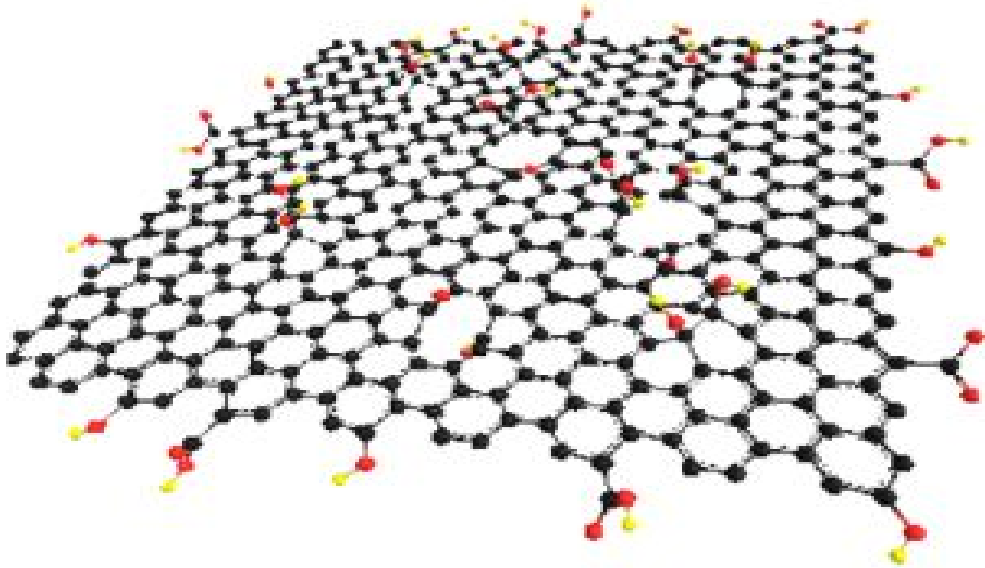


Figure 1.5 Structural image of graphene oxide (GO)

1.4. 슈퍼커패시터 (Supercapacitor)

슈퍼커패시터는 Ultracapacitor로도 불리며, 높은 전력 밀도와 오랜 시간 안정함, 그리고 넓은 온도범위의 특성을 가지기 때문에 고 전력 전기화학적 에너지 저장 장치로 사용된다. 최근 supercapacitor의 에너지 밀도를 향상시키는데 중점을 두고 많은 연구가 진행 되었다. Supercapacitor는 충전과 저장 메카니즘에 따라 3가지 종류인 Double-layer capacitor, Pseudocapacitor, 그리고 Hybrid capacitor로 나뉜다. (Figure 1.6) 1. Double-layer capacitor는 서로 다른 고상과 액상의 2상이 접하는 면에 전계를 가할 때 발생하는 전기 이중층 현상을 이용한 대용량 콘덴서이고 2. Pseudocapacitor는 전극과 전해질 사이에서 산화-환원을 통해 에너지를 축적하는 콘덴서이다. 3. Hybrid capacitor는 하이브리드 전기화학적 에너지 저장 장치로 전기적 double-layer capacitor의 음극과 리튬이온 배터리의 메카니즘이 결합한 것이다.

특히 다공성 탄소 물질은 supercapacitor로 사용하는 주요 물질이다. 왜냐하면 큰 비표면적과 유용성, 다양성, 비용을 고려했을 때 적합한 물질이기 때문이다. 또한 다공성 탄소 물질은 다공성과 화학적 저항, 우수한 전기전도도, 그리고 환경 친화적인 것에 관하여 영향을 준다. 다공성 탄소 물질의 높은 비표면적과 함께 전기화학적 double layer capacitors로써의 주 영향은 높은 정전용량의 값을 제공할 수 있다. 따라서 질소와 산소를 기능화하면 유도전류 산화-환원 반응이 증가하는데 이는 정전용량 값과 supercapacitor의 에너지 밀도를 증가시킨다. 산소 또는 질소의 존재로 이점은 전극의 습윤성과 물질의 전기 전도도가 향상되는 것이다. 이러한 특성을 고려하여 제 3장에서는 저분자인 아미노산을 열화학적 합성을 통해 질소 도핑 탄소재료를 supercapacitor로 응용하는 분야에 대해 연구하였다.

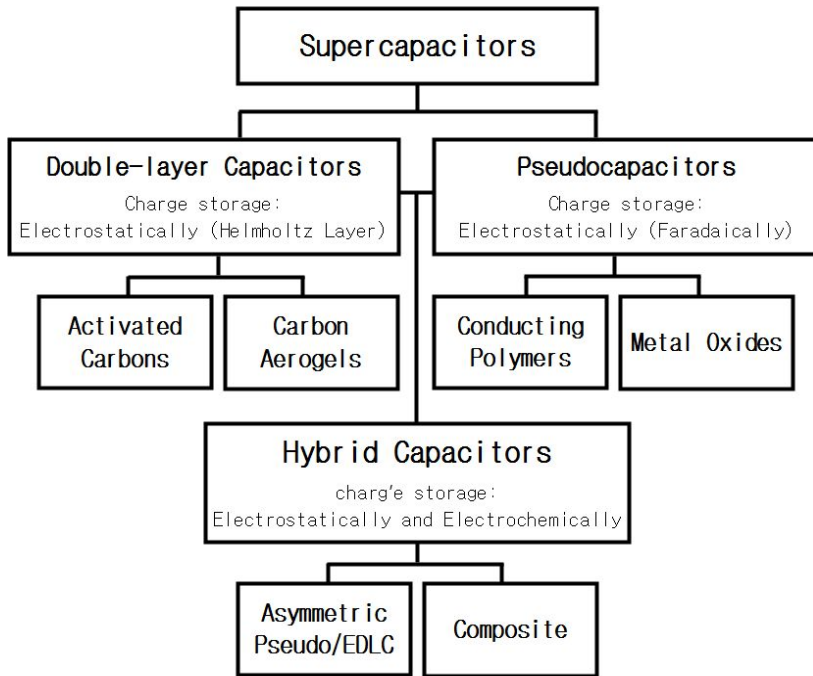


Figure 1.6 Family tree of supercapacitor types : Double-layer capacitors, Pseudocapacitors, and Hybrid capacitors.

1.5. 참고문헌

1. T. Yamamoto, K. Watanabe, E. R. Hernandez, **2008**, 111, 165–194.
2. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, Thessa, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, **1997**, 386, 474–477.
3. J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 666–668.
4. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **2002**, 297, 787–792.
5. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Science*, **2000**, 287, 637–640.
6. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Science*, **1998**, 280, 1744–1746.
7. J. Hone, M. Whitney, and A. Zettl, *Synthetic Metals*, **1999**, 103, 2498–2499.
8. S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tománek, *Physical Review Letters*, **2000**, 84, 4613–4616.
9. Q. Li, Y. L. Li, X. F. Zhang, S. B. Chikkannanavar, Y. H. Zhao, A. M. Dangelewicz, L. X. Zheng, S. K. Doorn, Q. X. Jia, D. E. Peterson, P. N. Arendt, and Y. T. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3358–3363.

10. H. Choo, Y. Jung, Y. Jeong, H. C. Kim, and B. -C. Ku, *Carbon Letters*, **2012**, 13, 191-204.
11. X. Zhang, Q. Li, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, J. Huang, P. D. Kirven, T. G. Clapp, R. F. DePaula, X. Liao, Y. Zhao, L. Zheng, D. E. Peterson, and Y. Zhu, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 4198-4201.
12. M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman. *Science*, **2004**, 306, 1358-1361.
13. K. Liu, Y. H. Sun, R. F. Zhou, H. Y. Zhu, J. P. Wang, L. Liu, S. S. Fan, and K. L. Jiang, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 045708.
14. Y. L. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Science*, **2004**, 304, 276-278.
15. M. Motta, A. Moiala, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3721-3726.
16. D. Conroy, A. Moiala, S. Cardoso, A. Windle, and J. Davidson, *Chemical Engineering Science*, **2010**, 65, 2965-2977.
17. X. Zhang, K. Jiang, C. Feng, P. Liu, L. Zhang, J. Kong, T. Zhang, Q. Li, and S. Fan, *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 1505-1510.
18. D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry* 4th ed. Ny: Worth Publishers, **2005**, 76-78
19. R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A.K. Geim. *Science*, **2008**, 320,

1308.

20. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, 183–191

21. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, *Nature*, **2012**, 490. 192–200

22. M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 132–145

23. O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93.

24. B. M. Yoo, H. J. Shin, H. W. Yoon, H. B. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131

제 2 장 . 고분자 함침 및 열화학적 합성을 통해 고 성능 탄소나노튜브 섬유 제조

2.1 서론

수십 년간 탄소나노튜브(CNTs)는 인장강력과 강성이 ~150 GPa와 1 TPa에 이를 정도로 기계적 물성이 우수하고 구리보다 전류밀도가 높으며 다이아몬드와 열전도도 (~3000 W/mk)가 유사한 매우 우수한 특성을 지니고 있어 가장 활발히 연구가 진행되는 나노재료이다[1-6]. 하지만 CNTs를 다양한 응용분야로 사용할 때 CNTs의 분말형태로 인한 안전성 문제, 낮은 분산성과 길이가 짧아 실제 산업체에서는 어려움을 겪고 있다. 이러한 CNTs의 응용 연구는 2000년대 초반 탄소나노튜브 섬유(CNTFs)의 개발로 새로운 국면을 맞게 되었다. 짧은 탄소나노튜브를 긴 섬유의 형태로 제조할 수 있어 쉽게 다룰 수 있고, 분산에 대한 어려움이 없으며 분말 형태의 CNTs와 달리 공기 중에 쉽게 날리지 않기 때문에 안전성 문제에서도 자유롭다고 할 수 있다[7-9]. 그 중 하나인 CNTs를 화학 증착 기법으로 기판 위에서 성장 시킨 후 (CNT forest) direct-spinning으로 뽑아내는 방법이다[10-12]. 그럼에도 불구하고 직접-방사로 뽑아낸 CNTFs는 낮은 기계적, 물리적, 전기적 특성이 나타나며 정제가 어렵고 CNTs 사이의 반데르발스력이 약하다는 단점이 있다[13-16]. 따라서 최근에는 CNTFs의 특성을 향상시키기 위한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다. 입자 조사를 통해 개개의 CNTs 번들 사이를 강하고 단단하게 cross-linking을 하는 연구[17]와 화학적 cross-linking을 진행하는 연구[18]는 인장강력과 강성을 모두 향상시켰다. 최근 우리는 직접-방사 된 CNTFs의 결함 부분에 질소를 도핑하고 부분적으로 산화 된 표면의 수산기와 함께 수소결합을 이루어 기계적 물성과 전기적 특성이 향상하는 실험을 진행하였다[19]. 하지만 이 접근은 롤투롤 방법으로 연속 섬유기법을 사용하는 데에 가능성이 낮고 대량 생산에 적합하지 않은 방법이다.

고분자 함침 방법은 연속적인 그물망의 구조를 통해 탄소나노튜브 안 (CNTY)과 CNTs의 물리적 특성을 강화하기 위해 사용되어 왔다[20,21]. Jung et al은 폴리스타이렌(Polystyrene), 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile), 폴리바이닐알코올(Polyvinyl alcohol)과 같은 고분자가 함침 된 CNTY이 물리적 작용을 통해 제조되었고, 이는 정렬도와 기계적, 전기적 특성이 향상됨을 보여주었다[20]. 이러한 고분자 함침이 CNTY의 가닥 사이의 계면간의 미끄러지는 현

상을 개선할 수 있지만 함침 된 고분자는 용매에 쉽게 용해될 수 있기 때문에 강화된 특성은 지속이 불가능하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 우리는 기계적, 전기적으로 강화 된 CNTFs를 위한 연속 섬유 기법을 가능하게 하고 용매에 대해 저항성이 있는 효율적인 접근 방법을 연구하였다. 가장 최근 Lee et al은 물 저항성을 향상시킨 PVA와 폴리아크릴릭엑시드 (Polyacrylic acid)의 전기방사 복합섬유를 제조하였고, 열처리를 통해 PVA와 PAA 사이 화학적 cross-linking이 형성되는 연구를 하였다[22]. 이러한 발전에 영향을 받아 우리는 PVA/PAA에 함침 후 열처리를 통해 화학적 cross-linked CNTFs (CL-CNTF-(PVA/PAA))는 물리적, 전기적 특성의 향상뿐만 아니라 열처리 후 물 저항성을 강화시킬 것이라는 가설을 세웠다.

본 연구에서는 PVA와 PAA를 CNTFs에 물리적으로 함침(PI-CNTF-(PVA/PAA))과 더불어 열처리를 통해 섬유 내에서 열화학적 변화로 인해 기계적, 전기적으로 강화된 CNTF-고분자 복합 섬유를 단순하고 효율적으로 제조하는 방법을 진행하였다.

2.2 실험

2.2.1 시료 및 시약

탄소나노튜브섬유 (CNTFs)는 송실대학교에서 공급받았다. 폴리바이닐알코올 (PVA, 146,000 ~ 186,000 Mw, 99% hydrolyzed) 과 폴리아크릴릭엑시드 (PAA, ~ 50,000, 25% aqueous solution)는 시그마알드리치에서 구입하였다.

2.2.2 탄소나노튜브섬유 제조

탄소나노튜브섬유의 제조 방법을 살펴보면 탄소공급원인 acetone 98 wt% 용액에 활성제 역할을 하는 thiophene 0.8 wt%, 촉매 ferrocene 0.2 wt%와 Polysorbate-20 1.0 wt%를 첨가한 뒤 2시간 동안 초음파 처리하여 탄소나노튜브 합성에 사용될 용액을 제조한다[23]. 이를 1200 °C로 설정된 수직형 가열로에 10 mL/hr 속도로 주입하였고, 용액을 전기로 내부까지 이동시키기 위한 목적으로 수소가스를 1000 sccm 속도로 주입해 섬유를 형성시켰다. 제조된 탄소나노튜브섬유는 연속적인 형태로 가열로 하단으로 나와 물을 통과한 뒤 권취 되었다.

2.2.3 PI-CNTF-(PVA/PAA) 와 CL-CNTF-(PVA/PAA) 제조

PVA와 PAA 고분자를 80 °C에서 물에 녹여 준비한다. 이 때 용액의 농도는 0.5 wt%로 제조한다. 방사된 원 탄소나노튜브섬유 (raw CNTFs)를 PVA/PAA 혼합용액에 10분 동안 50 °C에서 함침 시킨 후 60 °C, 24h 오븐 건조 후 샘플을 채취한다. 이 샘플이 PI-CNTF-(PVA/PAA)이다. 이렇게 함침된 PI-CNTF-(PVA/PAA)를 200 °C, 30 min 온도조건으로 아르곤 분위기 퍼니스에서 열 처리를 진행한다. 이렇게 제조된 샘플이 CL-CNTF-(PVA/PAA)이다 (Figure 2.1).

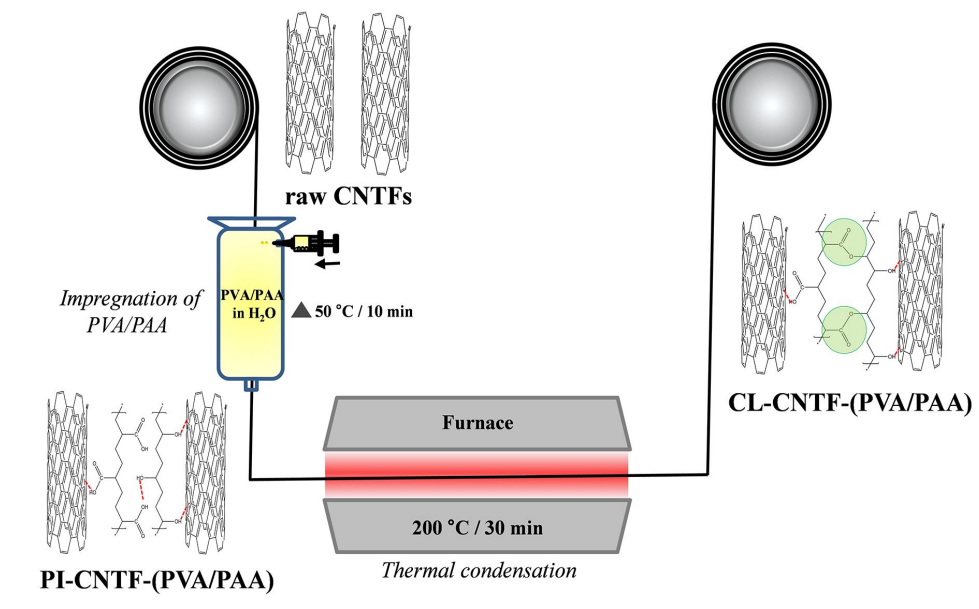


Figure 2.1 Schematic illustration of the proposed approach to facilitate continuous textile engineering for mechanically and electrically reinforced CNTFs with solvent resistance.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 XPS와 EDAX, Raman 분석

Figure 2.2는 raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA), CL-CNTF-(PVA/PAA)의 C 1s XPS 스펙트럼을 나타내었다. raw CNTFs는 부분적으로 CNT 표면에 C-O 결합을 포함하는 것이 확인되었다 (Figure 2.2 (a)). 또한 Figure 2.2 (b)에서 PI-CNTF-(PVA/PAA)의 하이드록실기와 C=O, 카르복실기의 인텐시티가 raw CNTFs와 대조하여 눈에 띄게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 산소 함량이 증가함을 나타냄으로 PVA/PAA가 CNTFs 안으로 동시에 통합되는 것을 확인할 수 있다. 200 °C, 30 min 열처리 후 PVA의 하이드록실기와 PAA의 카르복실기 사이에서 에스터화 반응이 일어나는데 이는 Figure 2.2 (c)에서 -O-C=O-의 결합이 새롭게 나타남으로써 확인할 수 있었다. 또한 섬유 내부에도 고분자의 함침이 골고루 이루어졌는지 확인하기 위해 EDAX 분석을 진행하였다. 샘플 준비는 섬유를 액체질소에 얼린 후 면도칼을 이용하여 잘라 단면을 분석하였다. Figure 2.3은 EDAX 분석 SEM 이미지와 C/O ratio함량을 그래프로 나타내었다. 그 결과 XPS의 함량의 경향성과 일치하는 것으로 보아 고분자가 표면 및 내부까지 골고루 침투된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2.4의 그래프는 라만분광기를 통해 얻은 스펙트럼으로 CNTFs 내의 결합의 구조 및 물질의 비파괴 정보를 파악할 수 있다. G-band의 경우에는 탄소의 sp²결합의 π-π에 의해 나타나며, D-band의 경우 sp²탄소 구조 결합에 따름을 나타낸다. 여기서 D-band는 1356 cm⁻¹, G-band는 1595 cm⁻¹에서 관찰되었다. PI-CNTF-(PVA/PAA)의 D-band의 인텐시티는 raw CNTFs의 인텐시티와 변함이 없음을 확인할 수 있었다. 이는 PVA/PAA 복합재 함침은 raw CNTFs에 영향을 주지 않고, CNTFs의 표면에 물리적으로 흡수된다는 것을 알 수 있었다. 또한 PVA와 PAA를 필름으로 제조하여 200 °C, 30 min 열처리 후 분석한 결과 (heat-treated PVA/PAA) 1123, 1513 cm⁻¹에서 두 개의 강한 피크가 관찰되었다. 이는 PVA와 PAA의 열분해로부터 새롭게 생겨난 피크로 CL-CNTF-(PVA/PAA)의 그래프와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

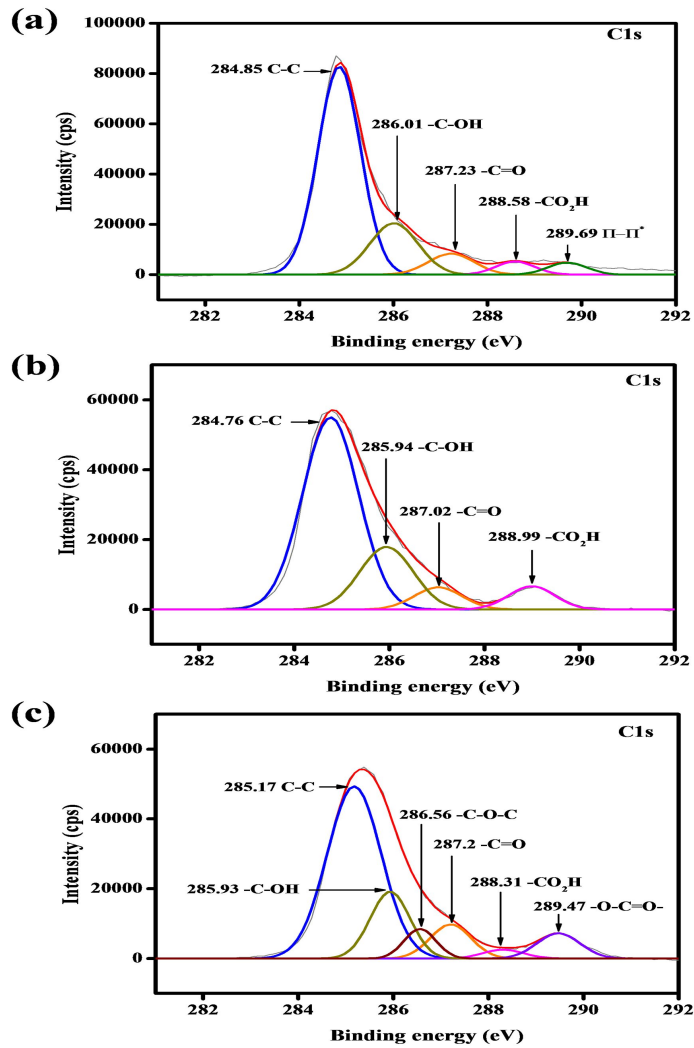


Figure 2.2 Characteristics of C 1s peak in XPS spectra of (a) raw CNTFs, (b) PI-CNTF-(PVA/PAA), and (c) CL-CNTF-(PVA/PAA).

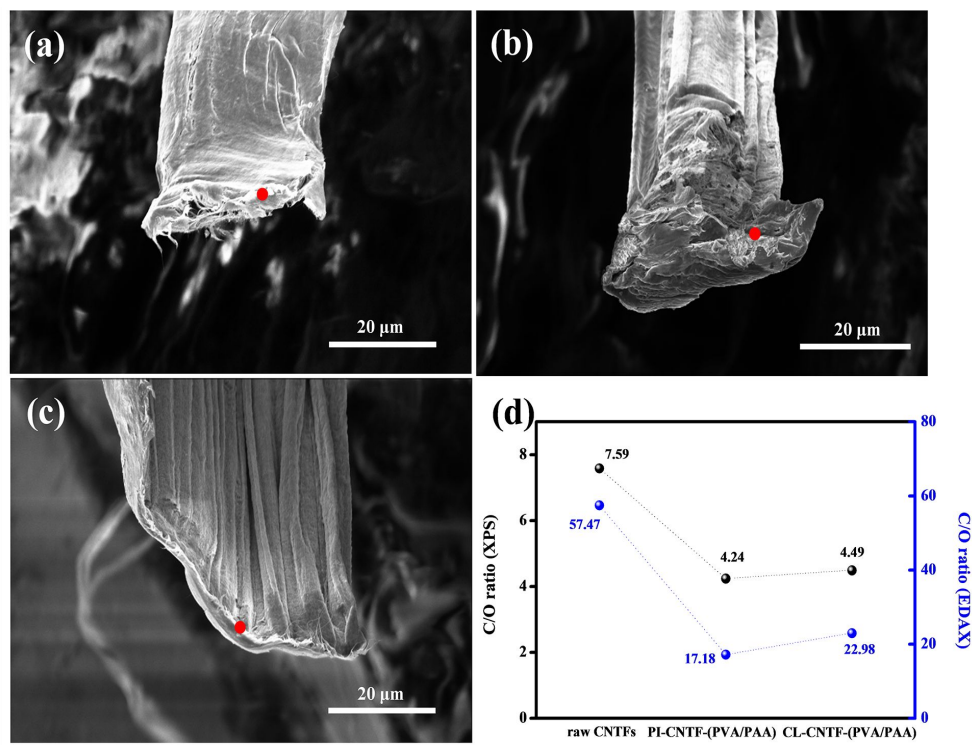


Figure 2.3 SEM images and the ratio of carbon and oxygen (C/O ratio) in the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite.

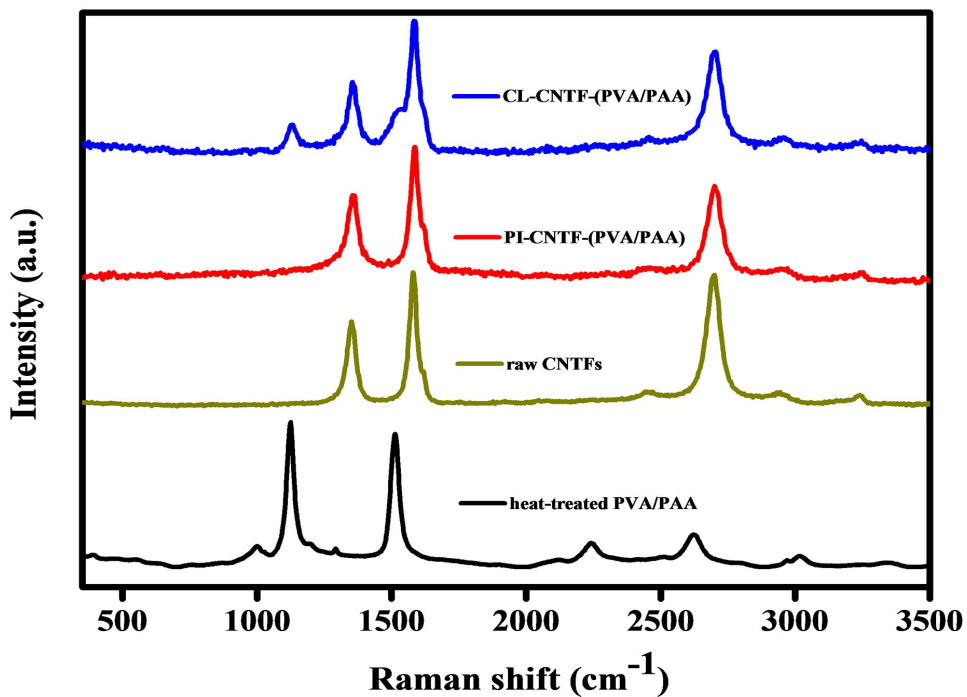


Figure 2.4 Raman spectra of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composites, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite obtained after impregnation of CNTFs, with PVA/PAA followed by thermal condensation.

2.3.2 FT-IR 분석

PI-CNTF-(PVA/PAA)의 열분해로부터 PVA/PAA의 에스터 결합을 확인하기 위해 FT-IR을 통해 분석을 진행하였다. Figure 2.5에서는 PAA film, heat-treated PVA/PAA film, raw CNTFs 그리고 CL-CNTF-(PVA/PAA)의 FT-IR 그래프를 나타내었다. 전형적으로 카르복실기의 C=O 결합의 피크 위치 1690 cm^{-1} 부근에서 나타나며, 에스터기의 C=O 결합 피크 위치는 1700 cm^{-1} 근처에서 관찰된다. Figure 2.5를 보면 PAA film은 C=O의 결합이 1693 cm^{-1} 에서 관찰되고 raw CNTFs는 1573 cm^{-1} 에서 C=C, 2910 cm^{-1} 에서 CH_2 가 나타났다. CL-CNTF-(PVA/PAA)의 C=O 피크는 PAA film과 대조하여 높은 주파수인 1720 cm^{-1} 에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PVA의 하이드록실기와 PAA의 카르복실기가 열분해를 통해 에스터화 반응이 일어나면서 에스터 결합을 생성하는 것으로 확인 할 수 있다.

2.3.3 Mechanical, Electrical properties 분석

Figure 2.6은 raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA), CL-CNTF-(PVA/PAA)의 섬유 인장시험 결과와 전기전도도를 보여주었고, 요약된 값은 Table 2.1 (A)를 통해 확인할 수 있다. PI-CNTF-(PVA/PAA) 복합재료의 인장강도와 강성은 raw CNTFs 보다 각각 1.6배, 1.3배 증가한 것을 확인할 수 있었다. 반면에 신율은 9.3 %에서 4.6 %로 감소하였다. 이는 CNTFs에 함유된 PVA/PAA 복합재는 친밀성으로 인해 분자 수준의 결합을 통해 접합 강도가 향상되어 이러한 변화가 발생한 것이다[19,21]. CL-CNTF-(PVA/PAA) 복합재료는 인장강도와 탄성이 raw CNTFs의 비해 각각 2.1배, 2.3배로 상당히 향상된 것을 알 수 있다. 이 결과 PVA/PAA 사이의 화학적 cross-linking이 발생하는 CNTFs는 물리적으로 흡착된 PI-CNTF-(PVA/PAA)의 강도보다 향상되는 것을 확인할 수 있다. 게다가 전기전도도는 raw CNTFs($\sim 332\text{ S/cm}$), PI-CNTF-(PVA/PAA) ($\sim 506\text{ S/cm}$), CL-CNTF-(PVA/PAA) ($\sim 570\text{ S/cm}$)로 향상됨을 나타내었으며, 이는 각각의 CNTs와 다발 사이의 밀도에 의해 야기되는데 여기서는 섬유의 높은 부피 밀도와 관계하여 전기전도도가 증가한 것으로 보인다[24].

또한 CNTFs의 PVA/PAA 함침은 기계적, 전기적 특성을 강화할 수 있지만

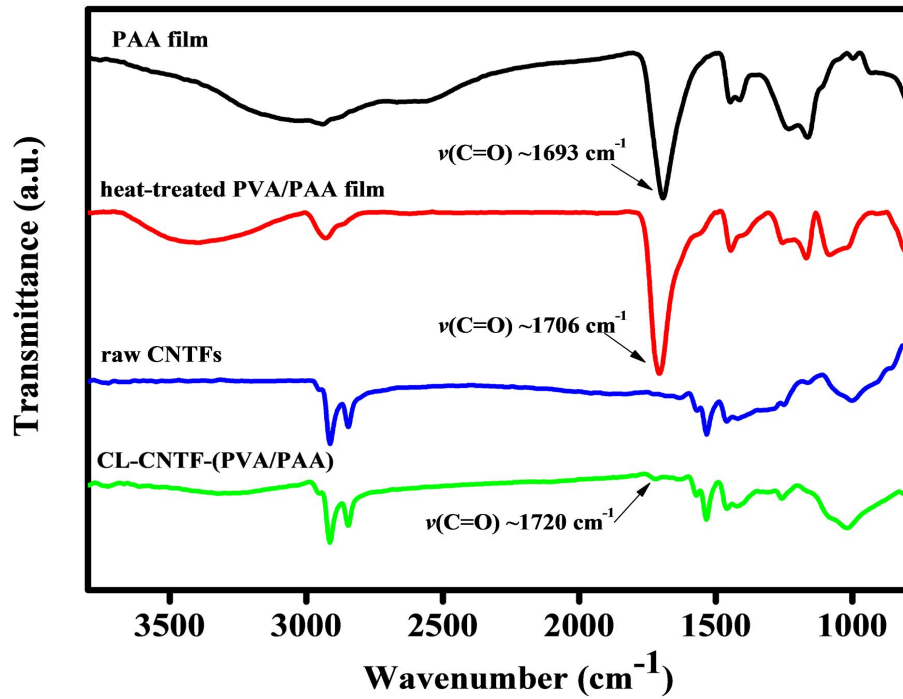


Figure 2.5 FT-IR spectra of the PAA film, heat-treated PVA/PAA film, raw CNTFs and CL-CNTF-(PVA/PAA).

PVA와 PAA의 친수성이 강한 특징 때문에 습한 조건에서는 불안정할 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구에서는 내수성 향상효과를 분석하였다. Figure 2.7은 반응이 끝난 샘플을 물에 씻은 후 측정된 인장시험 결과이다. 요약된 값은 Table 2.1 (B)를 통해 확인할 수 있다. PI-CNTF-(PVA/PAA)는 물에 세척 후 raw CNTFs와 유사한 기계적 특성을 나타내었다. 반면에 CL-CNTF-(PVA/PAA)는 기계적 강도가 향상됨을 보여줌으로써 내수성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이 결과 PVA/PAA가 함침된 CNTF의 열 화학적 처리는 내수성 뿐만 아니라 기계적, 전기적 특성을 향상시켜주는 것을 보여주었다.

2.3.4 SEM Morphology 분석

Figure 2.8은 PI-CNTF-(PVA/PAA), CL-CNTF-(PVA/PAA) 복합섬유의 각각의 CNTs와 다발의 밀도를 SEM을 통해서 보여주었다. raw CNTs의 표면은 많은 기공들이 보였지만 고분자 함침 후 CNTs 사이사이에 고분자가 침투되어 접촉면적이 증가하였고, 열처리 후에는 섬유 정렬도가 확연하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PI-CNTF-(PVA/PAA)와 CL-CNTF-(PVA/PAA) 복합섬유가 다발 내 shear strength와 전기 전도성 경로가 증가함을 통해 전기전도도가 더 좋아짐을 확인할 수 있었다.

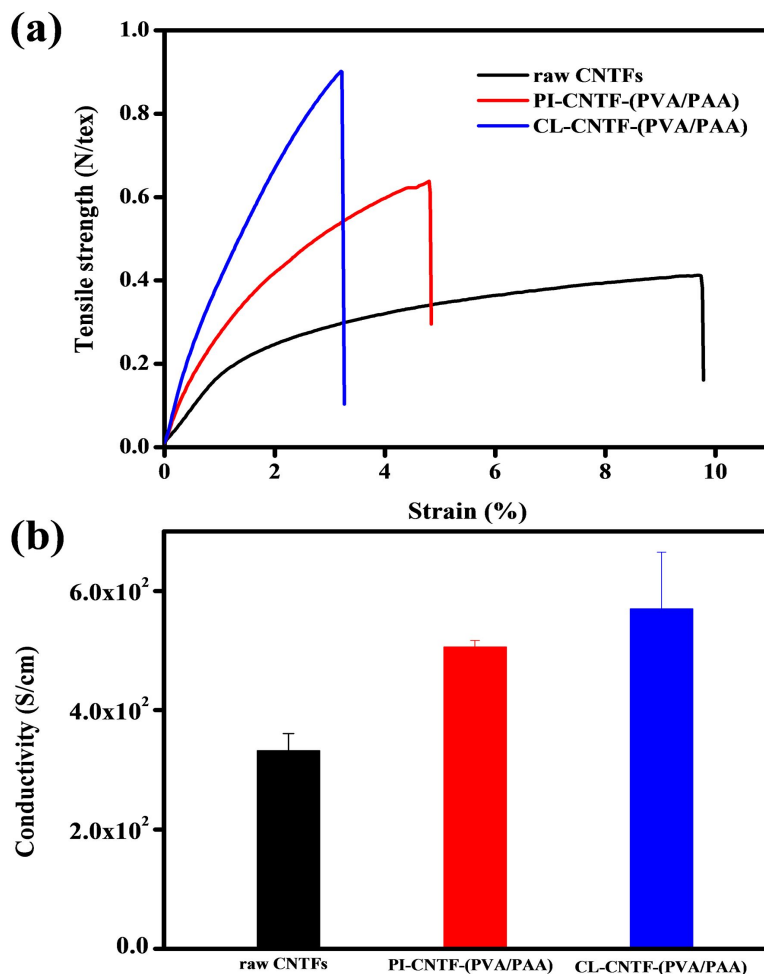


Figure 2.6 (a) Stress-strain curves and (b) electrical conductivity of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite.

Table 2.1 (A) Mechanical and electrical properties of the raw CNTFs, PI-CNTF-(PVA/PAA) composite, and CL-CNTF-(PVA/PAA) composite. (B) Washed out with water

(A)	Electrical Conductivity (S/cm) ^a	Tensile strength (N/tex) ^b	Tensile Modulus (N/tex) ^c	Elongation (%)
raw CNTFs	339 ± 29	0.38 ± 0.03	25.02 ± 3.50	9.38 ± 2.73
PI-CNTF- (PVA/PAA)	506 ± 11	0.60 ± 0.06	33.28 ± 3.43	4.61 ± 0.98
CL-CNTF- (PVA/PAA)	570 ± 95	0.81 ± 0.08	57.97 ± 6.15	3.31 ± 0.61

(B)	Tensile strength (N/tex) ^b	Tensile Modulus (N/tex) ^c	Elongation (%)
PI-CNTF-(PVA/PAA)	0.47 ± 0.10	38.44 ± 4.99	3.72 ± 1.65
CL-CNTF-(PVA/PAA)	0.67 ± 0.14	45.56 ± 11.11	2.78 ± 0.62

(a)Electrical conductivity of each samples were measured using 4-point probe method. Electrical resistivity(ρ) is calculated as: $\rho=R(A/L)$, were R is electrical resistance, L is the length and A is the cross-sectional area of the specimen. Assuming a cylindrical shape, the sample area (A) is calculated as follows, $A = \pi d^2/4$.Electrical conductivity(σ) is calculated as the inverse of resistivity(ρ). (b) Tensile strength is also calculated via stress-strain curves. The highest point of the stress-strain curve is the tensile strength. (c) Tensile modulus of an object is calculated as the slope of its stress-strain curves in the elastic deformation region.

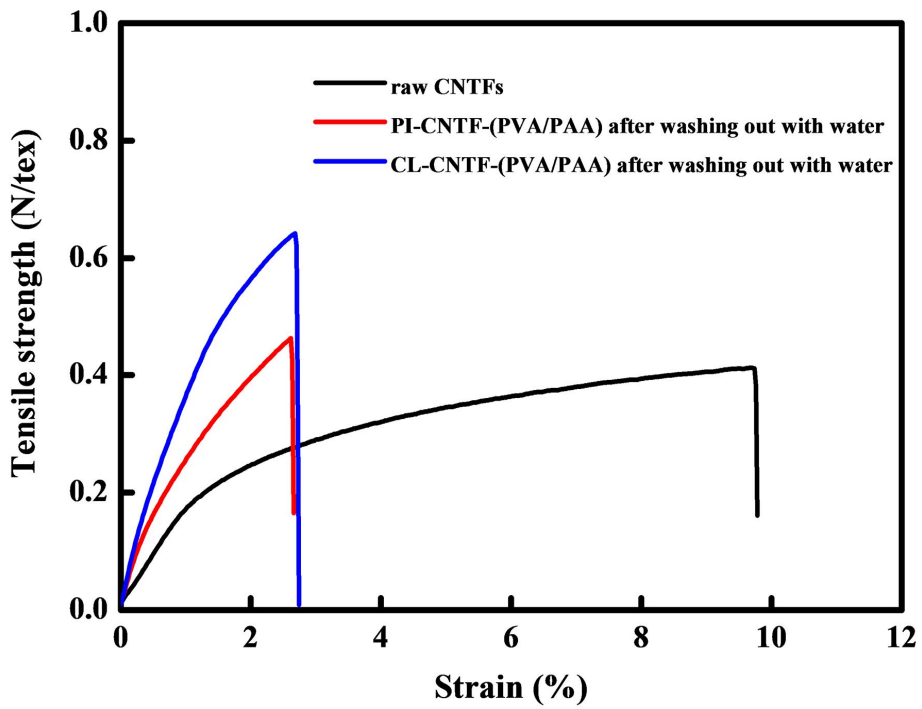


Figure 2.7 Stress-strain curves of the PI-CNTF-(PVA/PAA) and CL-CNTF (PVA/PAA) composites washed out with water.

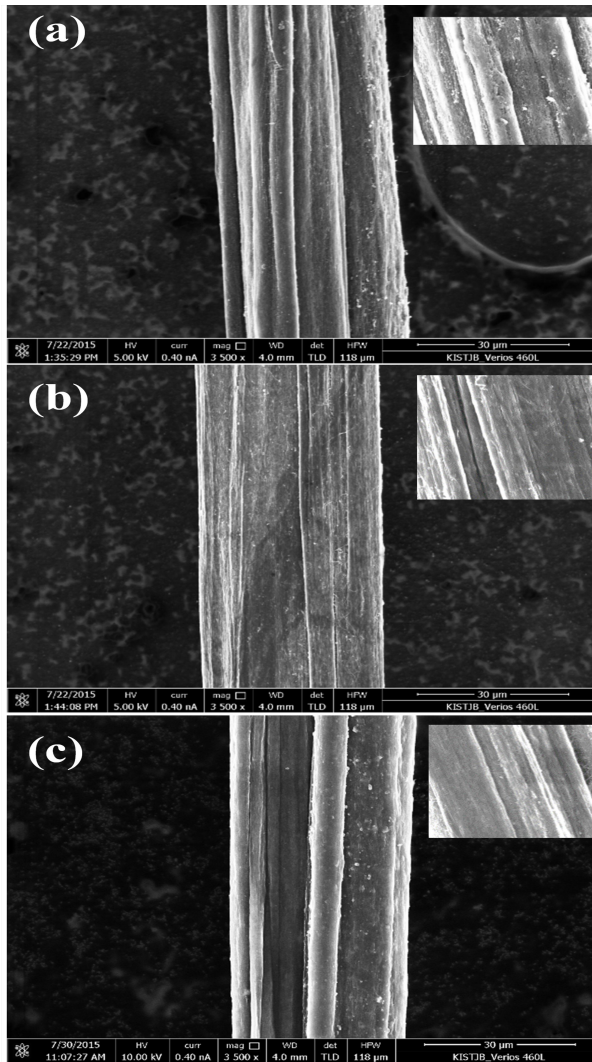


Figure 2.8 SEM images for surface morphologies of (a) raw CNTFs, (b) PI-CNTF-(PVA/PAA), and (c) CL-CNTF-(PVA/PAA).

2.4 결론

본 연구에서는 기계적, 전기적으로 강화된 CNTFs-고분자 복합재 제조를 위해 단순하고 효율적인 방법의 연속 섬유 기법을 입증하였다.

raw CNTFs와 비교하여 기계적 강도 및 전기전도도가 증가하는지를 확인하기 위해 물성을 측정하였으며, 결과적으로 물리적인 함침 방법 (PI-CNTF-(PVA/PAA))과 화학적 열처리를 통해 고분자 사이를 가교결합 (CL-CNTF-(PVA/PAA))하여 높은 기계적 강도와 전기전도도를 가졌다. 게다가 CL-CNTF-(PVA/PAA)는 열처리 후 내수성도 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과를 통해 고분자 함침 및 열화학적 합성법은 인장강도 및 전기전도도를 향상시킨 복합섬유를 제조할 수 있음을 확인하였으며, 차후 고성능 CNTFs를 제조하는데 새로운 방향을 제시할 수 있을 것으로 생각된다.

2.5 참고문헌

1. B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings , M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **2002**, 334, 173.
2. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 5552.
3. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, *Nature*, **1996**, 382, 54.
4. M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 065502.
5. X. Zhang, Q. Li, T. G. Holesinger, P. N. Arendt, J. Huang, P. D. Kirven, T. G. Clapp, R. F. Depaula, X. Lial, Y. Zhao, L. Zheng, D. E. Peterson, Y. Zhu, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4198.
6. N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. W. Ma, E. A. Bengio, R. F. Waarbeek, J. J. Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, M. Pasquali, *Science*, **2013**, 339, 182.
7. Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, *Acc. Chem. Res* **2002**, 35, 1096.
8. Y. Lin, M. J. Meziani, and Y. P. Sun, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1143.

9. Y. Li, M. Kröger, *Carbon* **2012**, 50, 1793.
10. W. Lu, M. Zu, J. H. Byun, B. S. Kim, T. W. Chou, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1805.
11. M. Zhang, K. R. Atkinson, R. H. Baughman, *Science* **2004**, 306, 1358.
12. K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, A. Windle, *Science* **2007**, 319, 1892.
13. L. Ci, Y. Li, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu, *Carbon* **2000**, 38, 1933.
14. M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 245416.
15. M. B. Nardelli, J. L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, J. Bernholc *Carbon* **2000**, 38, 1703.
16. Q.W. Li, Y. Li, X.F. Zhang, S.B. Chikkannanavar, Y.H. Zhao, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, *Adv. Mater.* **19**, 3358 (2007).
17. N.P. O' Brien, M.A. McCarthy, W.A. Curtin, *Carbon*, **53**, 346 (2013).
18. S. Boncel, R. M. Sundaram, A. H. Windle, K. K. K. Koziol, *ACS Nano*, **2011**, 5, 9339.
19. O. K. Park, H. J. Kim, J. Y. Hwang, S. M. Kim, Y. Jeong, J. K. Lee, B. C. Ku, *Nanotechnology*. **2015**, 26, 075705.

20. Y. Jung, T. Kim, C. R. Park, *Carbon* **2015**, 88, 60.
21. W. Ma, L. Liu, Z. Zhang, R. Yang, G. Liu, T. Zhang, X. An, X. Yi, Y. Ren, Z. Niu, J. Li, H. Dong, W. Zhou, P.M. Ajayan, *Nano Lett.* **2009**, 9, 28655.
22. E. S. Lee, D. Lei, K. Devarayan, B. S. Kim, *Compos. Sci. Tech.* **2015**, 110, 111.
23. J. Song, S. Kim, S. Yoon, D. Cho, Y. Jeong, *Fiber. Polym.* **2014**, 15, 762.
24. Y. Wang, M. Li, Y. Gu, X. Zhang, S. Wang, Q. Li, Z. Zhang, *Nanoscale* **2015**, 7, 3060.

제 3 장 . 에너지 저장장치
전기화학적 촉매로 사용하기 위해
열처리 아미노산으로부터 파생된
질소 도핑 탄소물질의 합성

3.1 서론

탄소물질은 높은 전기전도도, 높은 비표면적 그리고 높은 화학적 안정성으로 인해 과학적인 응용분야인 에너지 변환 및 저장분야에 많은 주목을 받고 있다[1-4]. 지난 십년간 다양한 활성방법과 바이오메스류의 탄소화물, 다당류, 리그노 셀룰로오스, 석유기반의 피치, 페놀수지, 고분자 등의 다양한 템플릿을 이용해 다공성 탄소물질을 만드는 것에 대한 많은 연구가 진행되었다[5-13]. 바이오메스는 풍부하고 값이 싼 자원 중에 하나로 간단한 열분해 반응과 수열반응을 통해 다공성 탄소물질 합성에 사용되어져 왔다[8-10]. 특히 글루코사민, 키토산, 젤라틴 등의 질소가 함유된 바이오메스와 그 파생물들은 질소가 함유된 다공성 탄소물질 (NCMs, Nitrogen-doped carbon materials)의 합성에 사용되었다[11-13]. NCMs는 주로 피리디닉, 피롤릭, 쿼터너리 질소의 배열을 보이는데 이렇게 도핑 된 질소는 탄소와의 전기음성도 차이 때문에 전기적 표면과 활성 촉매 측면에서 높은 성능 향상을 유도하며, 이를 통해 다양한 장치를 구조하고 설계하는데 잠재적인 능력을 가지고 있다 [14]. 탄소 전극 물질 안에 질소를 도핑하면 Supercapacitor의 특성을 향상시키는 데 효과적이다[15]. 하지만 대부분의 바이오매스 자원은 리그닌이나 셀룰로오스와 같은 고분자로 구성되어 있다. 그로 인해 금속 촉매와 템플릿을 사용하지 않으면 탄화가 제대로 진행되지 않거나 전기전도도가 낮으며, 높은 온도 (2000 °C)에서 열처리를 진행해야 하는 단점이 있다[4].

최근에는 저분자 물질인 Ionic liquid (이온결합성 액체로서 100 °C 미만의 녹는점을 가진 물질)는 다양한 형태로 분해가 이루어지는 특성 때문에 열분해와 금속촉매를 이용한 반응을 통해 기존의 고분자 전구체를 대신해 NCMs를 합성하는데 사용되고 있다[16,17]. 한편 Ionic liquid는 이미다졸늄 (Imidazolium)과 피리디늄(Pyridinium) 형태의 질소가 포함된 양이온으로 구성되어 있기 때문에 불활성 가스 환경에서 간단한 열분해를 통해 NCMs를 형성할 수 있다는 장점이 있다. Ionic liquid의 가장 큰 특징은 비휘발성이고 끓는점의 온도보다 낮은 온도에서 분해가 이루어진다는 것이다. 이와 같은 특징으로 열처리를 통해 Ionic liquid 프리커서는 중축합(Polycondensation)과 탈 수소화(Dehydrogenation)반응과 함께 방향족화(Aromatization)를 유도

한다. 그 결과 그래파틱 마이크로 구조가 형성된다[18]. 하지만 Ionic liquid는 매우 비싸고 탄화 수율이 매우 낮기 때문에 탄소물질을 합성하기에 좋은 프리커서가 되지 못한다는 단점이 있다.

이와 관련하여 아미노산은 제 1장에서 언급했듯이 쓰비터 이온과 녹는점 이전에 분해가 이루어지는 특성 때문에 탄소물질 합성 프리커서로 매력적인 물질이다. 게다가 아미노산은 값도 싸고 자원이 풍부하고 생태 유기체에서 연속적으로 공급받을 수 있으며 환경 친화적인 물질이다. 천연 아미노산은 열분해에 의해 휘발성 물질로 완벽하게 분해되는 방법은 가스크로마토그래피와 질량 분석법에 의해 설명되었다[19,20]. 하지만 말단 체인에 질소 그룹을 가진 라이신, 알지닌, 트립토판 또는 히스티딘과 같은 아미노산은 숯 같은 형태의 물질을 생산할 수 있다. 비활성 기체 분위기에서 열분해를 통해 분자 사이 또는 분자 내에서 중축합으로부터 구조변화가 일어난다. 그 중에 히스티딘은 다른 종류와 비교하여 높은 탄화 수율을 생산하는 것을 TGA 결과를 통해 발견하였다(figure 3.1). 그러므로 우리는 고온 1000 °C에서 단순 스텝 열처리를 통해 히스티딘으로부터 질소 도핑 탄소물질을 합성하였다 (Figure 3.1). 이로써 얻어진 탄소 재료는 약간의 질소가 포함되어 있고 은빛 검은색을 나타내며 2차원적 판상 구조를 가지고 있다. 또한 1500 °C에서 열분해를 통해 그래파틱 마이크로구조를 가진 물질을 얻었다. 본 연구에서는 히스티딘으로부터 파생된 질소 도핑 탄소물질(His-NCMs)의 특성 분석과 에너지 저장 장치 응용분야에서 전기화학적 성능 분석을 진행하였다.

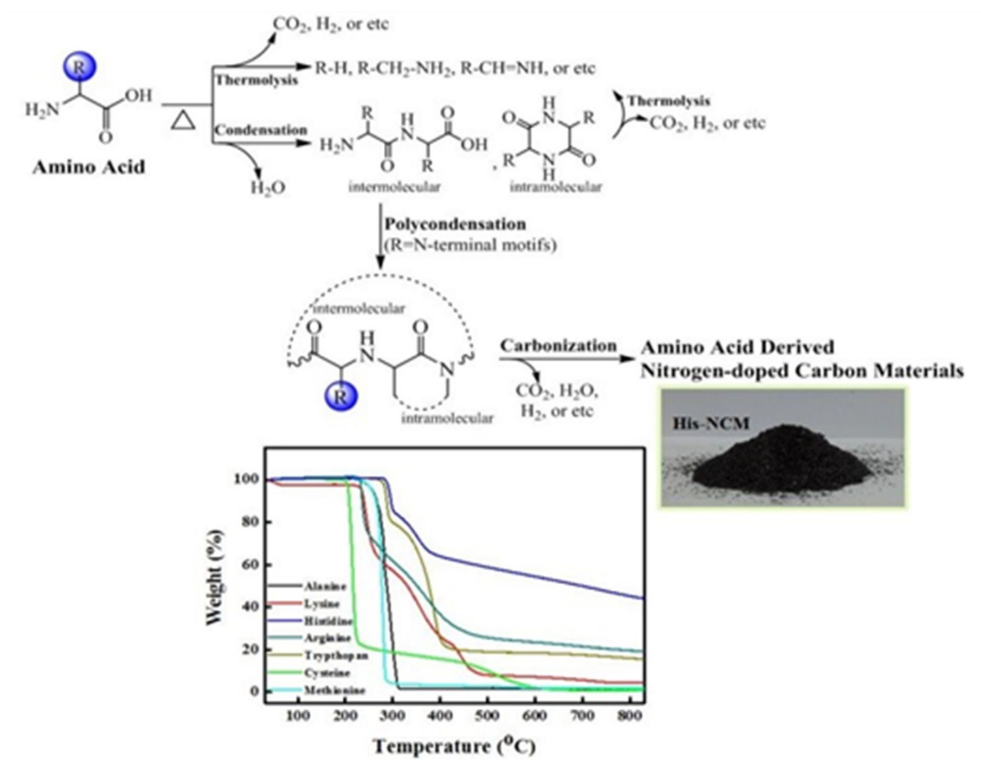


Figure 3.1 (a) Schematic description for formation of carbon materials from amino acids via polycondensation and carbonization processes and TGA thermogram of representative natural amino acids.

3.2 실험

3.2.1 히스티딘으로 파생된 질소 도핑 탄소물질 합성

질소 도핑 탄소물질을 합성하기 위해 히스티딘 (99%, Sigma-Aldrich, USA) 을 사용하였다. 튜브 퍼니스에 히스티딘을 넣고 아르곤 분위기 하에서 300 °C 1시간, 1000 °C 3시간 온도조건으로 분당 5 °C로 승온 시킨다. 상온으로 온도가 떨어지면 His-NCMs을 얻을 수 있다.

3.2.2 전기화학적 His-NCMs 제조

전기화학적 측정을 위해 Supercapacitor 전극은 활성화 물질로 80 wt%는 His-NCMs로 구성되어 있다. 바인더로써 10 wt% poly(tetrafluoroethylene)과 Conducting agent로 10 wt% acetylene black을 사용하였다. 그 혼합물은 직경 15 mm로 필름을 제작하였고 이때의 압력은 5 MPa를 가하였다. 전극 무게는 30 mg이 얻어졌다. Supercapacitor는 2개의 전극으로 구성되어 있다. 니켈 기판은 현재 컬렉터로 사용되었다. 이번 연구에서는 6 M KOH의 전해질 수용액을 사용하였다. 전해질 수용액을 사용하는 시스템의 충전 전압은 용액의 안정성 때문에 1.0 V로 제한된다.

전극의 정전용량(C)은 다음 방정식을 따른다. $C = \frac{1}{4} (I \Delta t) / (W \Delta V)$, 여기서 I는 방전전류이고, Δt 는 방전시간, ΔV 는 초기 전압의 변화량, W는 전극의 활성물질의 무게를 나타낸다. 모든 비정전용량은 다음과 같은 관계식을 따른다: 세 전극 시스템의 정전용량 = 4x(두 전극 시스템의 정전용량)[21-23]. 전형적인 세 개의 칸막이 셀은 분해전압을 확인하기 위해서 사용하였다.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 XPS, Raman, XRD 분석

Figure 3.2 에서는 히스티딘을 1000 °C와 1500 °C의 온도에서 열분해 후 얻은 샘플 His-NCM (1000)과 His-NCM (1500) 샘플의 XPS (a,b), Raman (c), XRD (d)의 스펙트럼을 나타내었다. Figure 3.2 (a)에서는 His-NCM의 XPS survey 결과로 531, 400, 284 eV에서 각각 O1s, N1s, C1s 피크를 나타내었다. 이는 히스티딘이 효율적인 탄소 물질 프리커서로 작용함을 나타낸다. 질소 피크의 인텐시티 비율 결과 His-NCM (1000)은 3.97 wt%, His-NCM (1500)은 1.64 wt%를 나타내었다. 우리는 더 정확한 원소 함량을 알기 위해 원소분석을 통해 함량을 조사하였다. 원소분석 결과로는 His-NCM (1000)은 5.7 wt%, His-NCM (1500)은 3.2 wt%의 질소 함량을 나타내어 XPS의 결과보다 약간 높은 수치를 얻을 수 있었다. 1500 °C까지 열처리를 통해 1000 °C 보다 대조적으로 질소 함량이 적은 이유는 더 탄화됨으로써 더 많은 그래파틱 마이크로 구조가 형성되어 이러한 현상이 나타난다. Figure 3.2 (b)는 His-NCMs의 N 1s 그래프를 보여준다. 각 피리디닉, 피롤릭, 쿼터너리, 산화 질소 종류를 각각 나타낸다. 또한 할당 된 피크의 인텐시티 비교 시 1500 °C 까지 처리한 샘플에서 감소하는 것을 확인할 수 있었다. His-NCM (1000), His-NCM (1500)의 결정성을 확인은 Figure 3.2 (c)와 (d)로 보여주었다. 1000 ~ 2000 cm⁻¹ 사이에서 D band와 G band가 나타났고, I_D/I_G 비율은 His-NCM (1500)가 더 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그래파틱 탄소 격자구조가 형성되었는지 확인하기 위해 XRD 분석 결과 His-NCM (1000)과 His-NCM (1500)은 2 θ = 24 ~ 26 (002 peak) 사이로 나타났으며 His-NCM (1500)이 더 그래프가 샤프한 것을 알 수 있었다. 이는 고온인 1500 °C의 고온에서 열처리 진행은 그래파틱 탄소 격자구조를 더욱 잘 유도하는 것을 확인할 수 있었다.

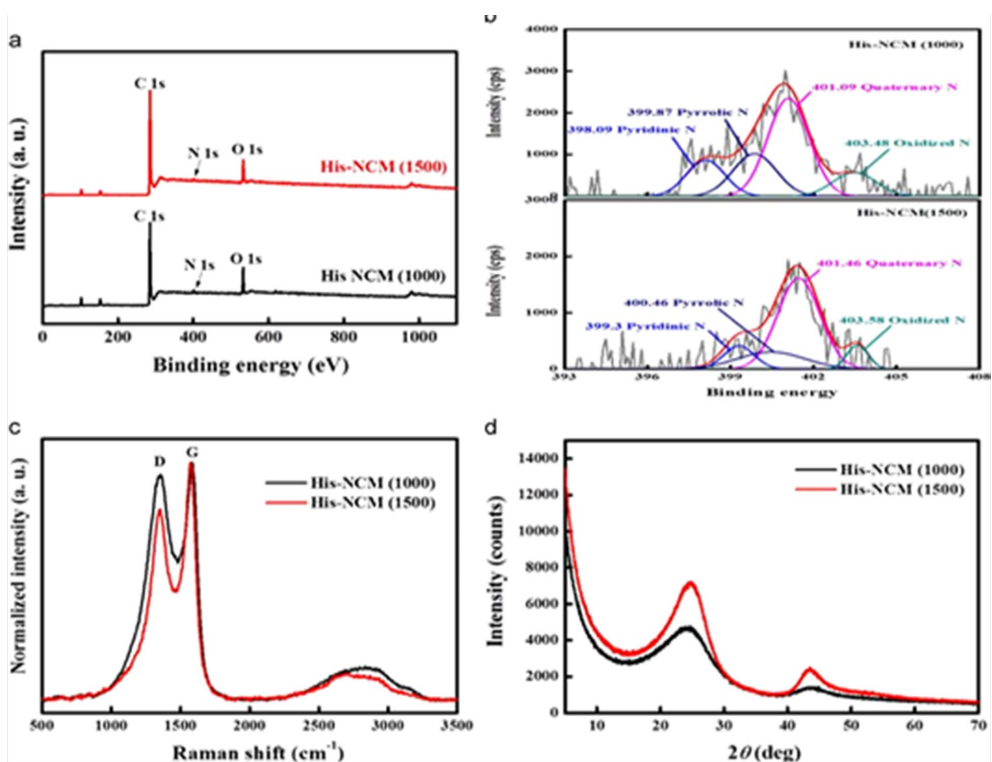


Figure 3.2 (a,b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (c) Raman, and (d) XRD patterns of His-NCM (1000) and His-NCM (1500) obtained after thermolysis to temperatures of 1000 and 1500 °C, respectively.

3.3.2 HR-TEM, SEM 분석

Figure 3.3 (a,b)에서는 그래파틱 구조를 확인하기 위해 고 해상도 전자투과 현미경 (HR-TEM)의 이미지를 보여주었다. His-NCM (1000)과 His-NCM (1500)의 그래파틱 구조는 HR-TEM 이미지에 드문드문하게 보이는 것을 확인하였다. Figure 3.3 (b)에서는 그래파틱 구조가 상당히 늘어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 흑연화가 되면 서 마이크로구조가 붕괴되어 나타나는 현상으로 확인되었다. Figure 3.3 (c,d)는 His-NCM (1000)의 SEM 이미지를 나타내었다. 크기가 큰 판상 구조와 대부분의 두께는 ~200nm로 측정되었다. 흥미롭게도 많은 판상 중 말린 구조 또한 관찰되었다 (Figure 3.3 d).

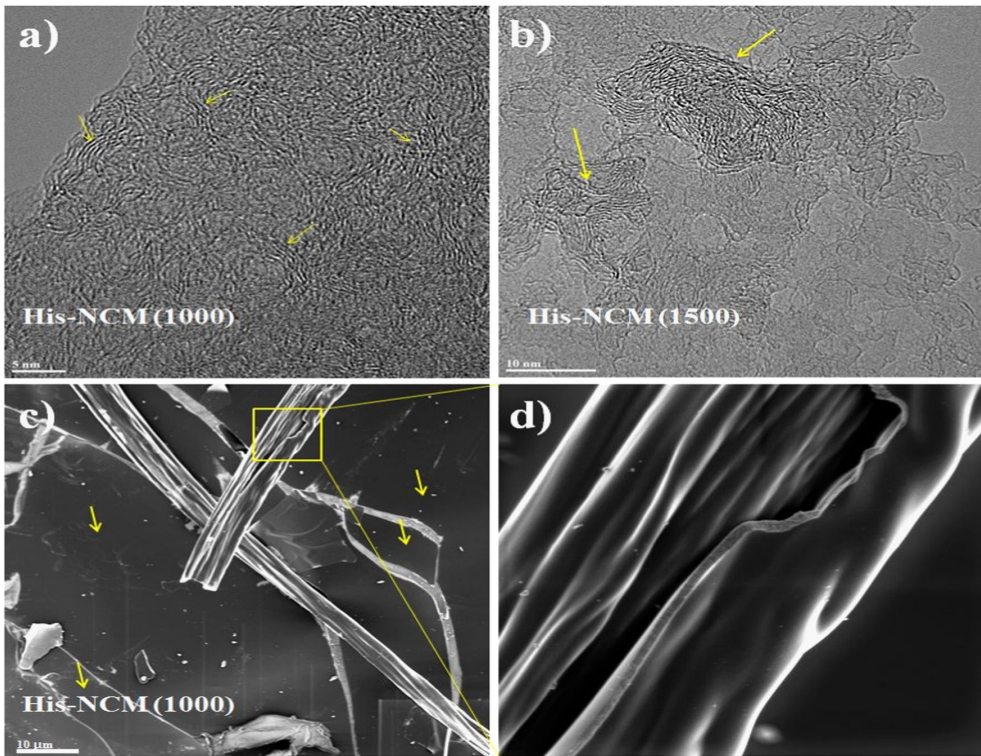


Figure 3.3 (a,b) HR-TEM images of His-NCM (1000) and His-NCM (1500) and (c,d) SEM images of His-NCM (1000).

3.3.3 비표면적, Supercapacitor 특성 분석

Supercapacitor로 응용하기 위해 전기화학적 성능 분석을 진행하여 Figure 3.4에 나타내었다. 질소 흡 탈착 기술을 사용하여 비표면적을 측정하였으며 이는 Table 3.1에 나타내었다. His-NCM (1500)은 His-NCM (1000)보다 비교적 비표면적이 낮게 측정이 되었는데 앞서 언급했듯이 고온에서 흑연화가 진행됨으로써 마이크로구조가 붕괴된 것과 일치한다. 비표면적의 결과로부터 우리는 CV를 측정하였고, Supercapacitor로서의 His-NCMs의 잠재적은 능력을 관찰하였다. His-NCM (1000)의 저장 특성은 직사각형의 모양을 유지하는 것을 보여주었다. 이는 전기 이중층 캐패시터 (Electrical Double-Layer Capacitor - EDLC)의 전형적인 특성 그래프를 나타낸다[24]. Figure 3.4 (C)에서는 다른 전류에서 충-방전 그래프를 통해 확인하였다. 쿨롱 효율과 이상적인 EDLC에서 충-방전 그래프는 선형적이고 대칭적인데[25,26], His-NCM (1000)의 결과 이상적인 그래프를 나타내어 탄소 전극으로 우수한 전기화학적 가역성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. His-NCM (1000)의 비정전용량은 방전 커브를 통해서 전류의 밀도가 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 A/g일 때 각각 비정전용량은 67, 58, 41, 28, 24, 19 F/g를 나타내는 것을 알 수 있었다. 전류 밀도가 증가할수록 정전용량은 감소하였고, 이는 확산 제한 충-방전 처리 때문이다[27]. 비록 His-NCM (1000)의 비정전용량의 절대 값(58 F/g⁻¹, 455 m²/g)은 낮아 보이지만 상용화 되어 있는 코코넛 셸로부터 제조된 활성탄소 YP-17D(85 F/g⁻¹, 1500 m²/g)에 대비하면 활성화 과정 없이 2차원적 판상 구조만으로 무한한 가능성을 가질 수 있는 값을 나타낸다[28]. 또한 전극 물질로 선택하기 위해서는 supercapacitor의 안정성 또한 중요한 기준 중에 하나이다. Figure 3.4 (d)에서는 His-NCM (1000) 전극의 안정성을 전류 밀도 0.1 A/g로 2000 번 Chronopotentiometry로 측정하였다. 200에서 2000번으로 횟수가 증가할수록 비정전용량은 효율 값이 감소하지 않고 일정한 것을 확인할 수 있었다.

Table 3.1 BET analysis of His-NCMs from N₂ adsorption/desorption isotherm

Samples	Alpha-S plots					
	Total SSA (m ² g ⁻¹)	Micropore SSA (m ² g ⁻¹)	External SSA (m ² g ⁻¹)	Micropore Volume (mL g ⁻¹)	Micropore Volume Percent (%)	Average Micropore Width
His-NCM (1000)	455	425	30	0.13	56.5	0.63
His-NCM (1500)	9	6	3	0.00	0.0	0.57

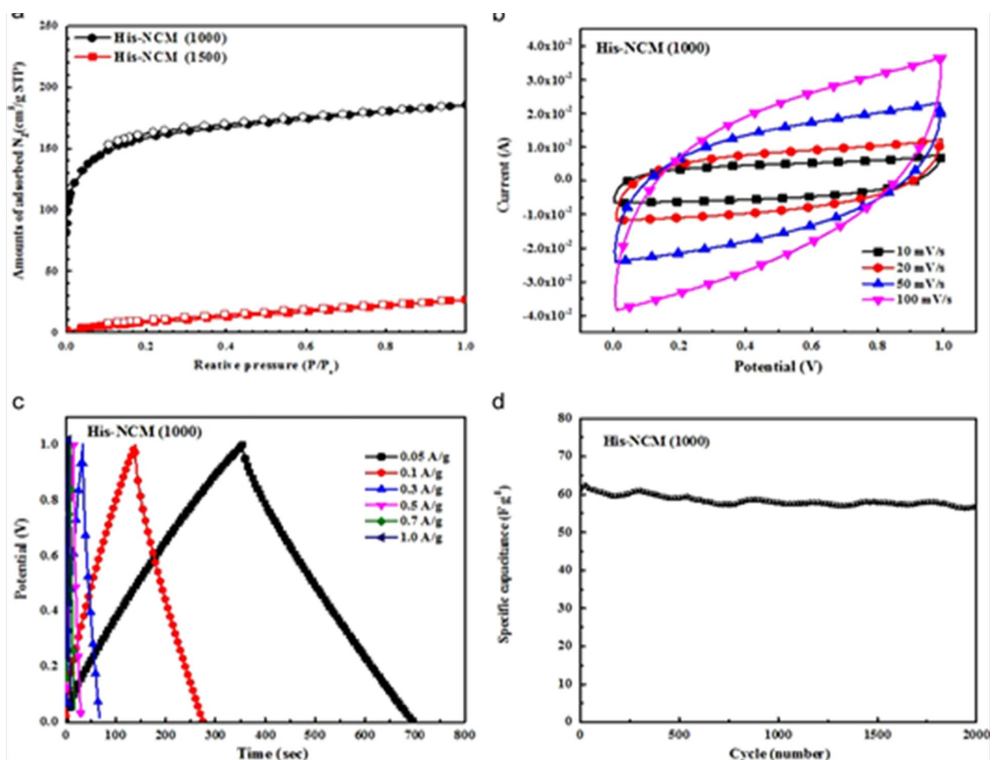


Figure 3.4 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms of His-NCMs and (b) CV curves at different scan rate, (C) Galvanostatic charge/discharge curves at different current densities, and (d) cyclic stability of His-NCM (1000).

3.4 결론

본 연구에서는 환경 친화적이며 천연 아미노산을 탄소물질 합성 프리커서로 사용하는 연구를 진행하였다. 그 중 히스티딘으로부터 질소 도핑 탄소물질을 합성하였고 에너지 저장장치 응용 분야 내의 전기화학적 저장 성능을 분석하였다.

His-NCMs은 판상의 말린 구조 뿐 만 아니라 큰 크기의 판상 구조로 존재하였다. 심지어 2차원적인 판상 구조를 가졌고, His-NCM (1000)의 비표면적은 $455 \text{ m}^2/\text{g}$, 비정전용량은 전류 0.1 A/g 일 때 58 F/g 를 나타내었으며, 2000 cycles이 지나도 성능이 감소하지 않고 우수한 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

본 연구로부터 우리는 환경 친화적인 탄소물질 프리커서의 새로운 발견을 본 연구에서 소개하였고 추후 KOH 활성화 또는 template 접근을 통해 더 높은 비표면적을 유도하여 탄소물질을 합성한다면 무한한 가능성을 가질 수 있을 것이라 생각한다.

3.5 참고문헌

1. C. Liang, Z. Li , S. Dai, *Angew Chem Int Ed* **2008**, 47, 3696-717.
2. E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, 39, 937-50.
3. P. K. Vemula, G. John, *Crops Acc Chem Res* **2008**, 41, 769-82.
4. Y. Zhai , Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes, S. Dai, *Adv Mater* **2011**, 23, 4828-50.
5. A. R. Mohamed, I. M. Mohammad , G. N. Darzi, *Renew Sustain Energy Rev* **2010**, 14, 1591-9.
6. H. T. Wang, J. F. Yao, *Ind Eng Chem Res* **2006**, 45, 6393-404.
7. S. M. Saufi, A. F. Ismail, *Carbon* **2004**, 42, 241-59.
8. J. Lee , J. Kim, T. Hyeon, *Adv Mater* **2006**, 18, 2073-94.
9. M. M. Titirici, A. Thomas, S. H. Yu, J. O. Müller, M. Antonietti, *Chem Mater* **2007**, 19, 4205-12.
10. M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv Funct Mater* **2007**, 17, 1010-8.
11. N. Baccile, M. Antonietti, M. M. Titirich, *Chem Sus Chem* **2010**, 3, 246-53.
12. B. Xu, S. Hou, G. Cao, F. Wu, Y. Yang, *J Mater Chem* **2012**, 22, 19088-93.

13. L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, *Carbon* **2010**, 48, 3778-87.
14. H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal* **2012**, 2, 781-94.
15. M. Zhou, F. Pu, Z. Wang, S. Guan, *Carbon* **2014**, 68, 185-94.
16. S. Zhang, M. S. Miran, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, *J Am Chem Soc* **2014**, 136, 1690-3.
17. C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo. *Green Chem* **2011**, 13, 406-12.
18. P. J. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J Mater Chem* **2010**, 20, 6746-58.
19. M. A. Ratcliff, E. E. Medley, P. G. Simmonds, *J Org Chem* **1974**, 39, 1481-90.
20. G. Chiavari, G. C. Galletti, *J Anal Appl Pyrolysis* **1992**, 24, 123-37.
21. D. Qu, H. Shi. *J Power Source* **1998**, 74, 99-107.
22. C. M. Yang, Y. J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, *J Am Chem Soc* **2007**, 129, 20-1.
23. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, *Science* **2011**, 332, 1537-41.

24. R. Wang, P. Wang, X. Yan, J. Lang, C. Peng, Q. Xue. *ACS Appl Mater Interfaces* **2012**, 4, 5800-6.
25. Y. Li, S. Roy, T. Ben, S. Xu, S. Qiu. *Phys Chem Chem Phys* **2012**, 12, 12909-17.
26. M. Sevilla, A. B. Fuertes. *ACS Nano* **2014**, 8, 5069-78.
27. T. Wang, A. Peng, Y. Wang, J. Tang, G. Zheng. *Sci Rep* **2013**, 3, 2693.
28. L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin. *Adv Energy Mater* **2011**, 1, 356-61.

제 4 장 . 아미노산 열처리를
이용한 헤테로원자 도핑 그래핀
합성 연구

4.1 서론

헤테로 도핑 그래핀은 밀집된 벌집결정 격자 구조로 정렬된 2차원적인 물질 중의 하나로 전기적, 촉매적 특성이 우수하여 전자재료, 센서 및 전기촉매 분야에서 각광받고 있다[1-3]. 그래핀 프레임 안에서 헤테로 원자의 치환은 탄소와 헤테로 원자의 전기음성도 차이와 원자크기 차이로 인해 고유한 전자 표면 또는 활성 촉매 통로를 유도한다. 특히 그래핀에 헤테로 원자 화학적 도핑은 다양한 응용을 통해 입증되었다[3]. 여기서 화학적 도핑 과정은 대표적으로 2가지 방법으로 설명할 수 있다. 첫 번째로 그래핀 표면 위에 가스, 금속 또는 유기 분자와 같은 도펀트의 물리적 흡착 또는 화학적 흡착 방법이다. 두 번째는 그래핀 격자 안에 질소 (Nitrogen) 나 붕소(Boron)과 같은 헤테로 원자를 치환시키는 방법이 있다. 특히 질소가 도핑 된 그래핀 (N-G)은 최근 새로운 나노물질로 광범위하게 연구되고 있다[4]. 도핑 된 질소 원자는 탄소 격자구조 내에서 피리디닉, 피롤릭 그리고 쿼터너리 질소 결합 배열로 존재한다. 질소 도핑 그래핀은 화학 증착 기법을 통한 직접 성장과 탄소와 질소 프리커서 사이의 용매 열 반응, 그리고 그래핀이나 그라파이트 옥사이드 (GO)의 열적 및 화학적 환원 등 다양한 방법으로 합성된다. 최근 도핑 그래핀의 개념을 더 확장하여 그래핀의 촉매 활성 상승효과를 나타내기 위해 그래핀 구조 안에 다수의 도핑을 연구 중에 있다[5,6]. 헤테로 원자의 이중, 삼중 도핑은 질소와 인, 붕소 또는 황과 같은 다른 원소들을 포함한다. 하지만 이러한 방법은 독성이 강한 시약 사용과 헤테로 원자의 도핑 함유량이 낮음을 초래한다. 따라서 환경 친화적이고 헤테로 원자 도핑 그래핀 물질의 효율적인 합성을 위해 확장 연구가 진행 중이다[7]. 효율적이고 헤테로 도핑 탄소 물질 제조를 위해 헤테로 원자 프리커서로 자연적인 아미노산을 연구하였다.

최근 Wang et al.은 질소 도핑 그래핀을 다른 산성 물질과 아미노산을 사용하여 그라파이트 옥사이드 (GO)의 하이드로 겔로부터 수열 합성하여 보고되었다[8]. 하지만 이 접근은 습식 분위기 하에서 진행된다. 이와 같은 연구를 보고 우리는 아미노산의 열분해를 사용하여 건식 분위기 하에서 헤테로 원자 도핑 그래핀을 손쉽게 제조하는 방법을 시도하였다. 아미노산은 프비터

이온이며 녹는점 이전에 열분해가 발생한다는 특징을 가지고 있다. 또한 질소와 황과 같은 다양한 헤테로 원자를 가지고 있기 때문에 다중원소 도펀트로써 잠재적인 능력을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인해 아미노산을 열분해 하는 것은 질소 도핑 그래핀을 제조하기 위한 효과적인 방법이다.

본 연구에서는 질소 또는 황 원소를 포함하는 아미노산의 열분해로 부터 헤테로원자 도핑 그래핀의 합성 및 물성 연구를 진행 한다. 이 연구에는 라이신 (Lys)과 트립토판 (Try)은 질소 도펀트로 사용하고, 시스테인 (Cys)와 메싸이오닌 (Met)은 질소, 황 이중 도펀트로 사용하였다. 알라닌 (Ala)은 아미노산의 사이드 체인과 아미노 부분의 질소 도펀트를 명확하게 하기 위해 사용되었다.

여기서 헤테로원자가 도핑된 그래핀은 단계별 열처리로 그래핀 옥사이드의 환원을 통해 쉽게 준비할 수 있었다. 여기서 그래핀 옥사이드는 허머스 방법에 따라 제조하였다. 도펀트로 사용 된 아미노산과 그래핀 옥사이드의 열처리는 튜브 퍼니스에서 아르곤 분위기 하에서 진행 되었고, 그 온도는 200 - 400 °C 조건이다 (Figure 4.1). 이러한 온도 조건은 아미노산의 열분해 곡선을 통해 최적화 된 것이다 (Figure 4.2). 튜브 퍼니스의 승온 속도는 분당 5 °C으로 하며, 반응이 끝난 후에는 후처리 없이 바로 샘플을 얻을 수 있었다.

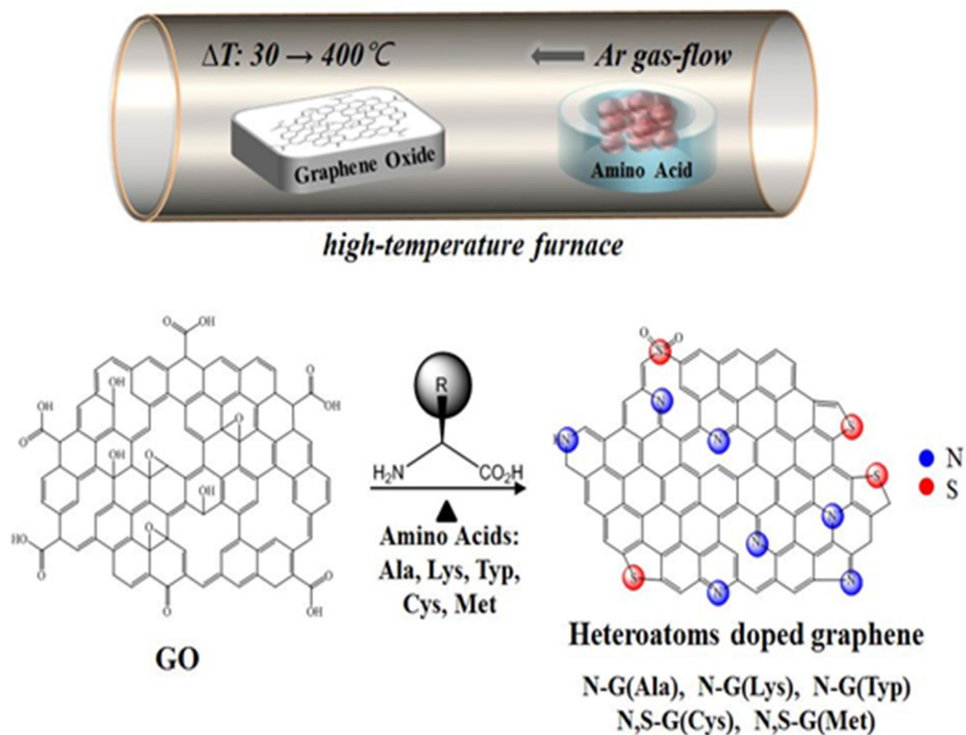


Figure 4.1 Schematic depict for synthesis of heteroatoms doped graphene from pyrolyzed amino acids.

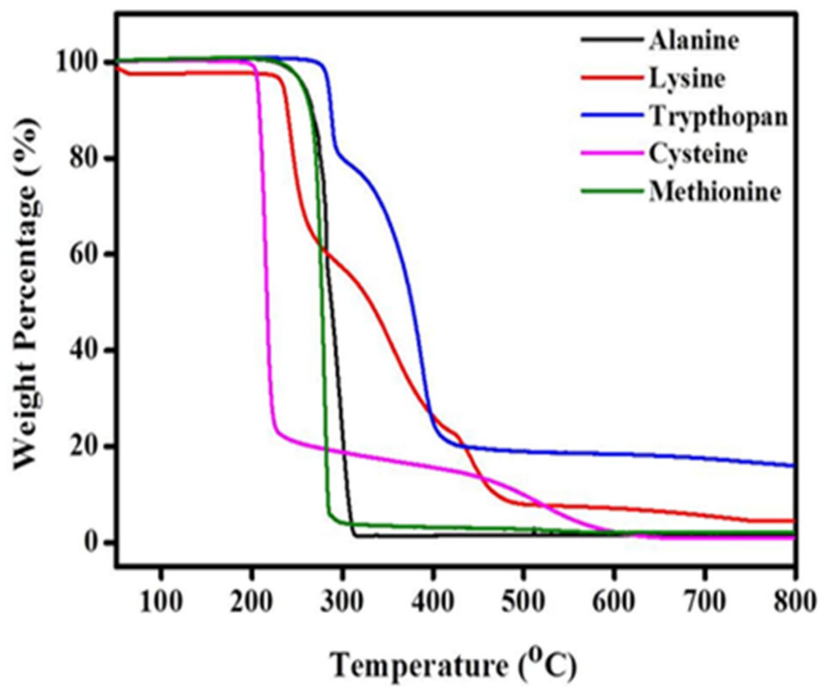


Figure 4.2 TGA thermogram of amino acids at N₂ atmosphere heating with rate 5 °C/min.

4.2 실험

4.2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 아미노산의 종류는 알라닌, 라이신, 트립토판, 시스테인, 메싸이오닌으로 시그마 알드리치에서 구입하였다 (St. Louis, MO, USA). 그래핀 옥사이드 (GO) 제조를 위해 그래파이트 (99.8%, -325 mesh)와 황산 (97%, PFP, Matunoen chemicals Ltd, Japan)은 시그마알드리치에서 구입하였다.

4.2.2 그래핀 옥사이드 제조 (GO)

그래핀 옥사이드는 허머스 방법으로 제조하였다. 그래파이트 (1 g) 을 50 mL 황산에 첨가하여 상온에서 1 시간 동안 교반한다. 1시간 후 과망간산칼륨 5 g을 천천히 첨가한다. 이 혼합물은 50 °C에서 6 시간 교반을 진행한다. 그 후 80 mL의 DI-water를 첨가하는데 열이 발생하므로 아이스 배스 상에서 격렬하게 30 분 동안 교반한다. 그 후 과산화수소수 6 mL를 한 방울씩 첨가하고 30분간 교반을 진행한다. 그래파이트 옥사이드의 침전물을 원심분리기 (10,000 rpm, 30 min)를 통해 산을 제거 후 다이알리시스를 통해 남아있는 산 이온을 제거하여 pH를 중성화 시켜준다. 그 후 얻은 침전물은 동결건조를 통해 건조 후 그래핀 옥사이드를 얻는다.

4.2.3 헤테로원자 도핑 된 그래핀 제조

허머스 방법으로 제조된 그래핀 옥사이드와 아미노산을 석영 도가니에 넣고 figure 4.1과 같이 튜브 퍼니스 안에 놓는다. 이 때 퍼니스는 아르곤 분위기 하에서 진행한다. 온도 조건은 200 °C 1시간, 300 °C 1시간, 350 °C 1시간, 380 °C 1시간, 400 °C 1시간으로 분당 5 °C의 속도로 승온 시켜준다. 이 때 열적 환원과 동시에 아미노산을 통해 헤테로 원자가 도핑 된 그래핀이 합성된다.

4.3 결과 및 고찰

4.3.1 XPS 분석

Figure 4.3은 400 °C까지 단계별로 열처리를 진행 한 샘플의 XPS 결과이다. 열처리 후 환원된 그래핀(TRG)은 헤테로 원자가 도핑된 그래핀과 비교하기 위해 동일한 온도 조건 하에 아미노산 없이 열처리만 진행 한 샘플이다. XPS와 원소분석으로 분석한 원소 함량 결과는 Table 4.1에 요약하여 나타내었다. Figure 4.3(a)에서는 531, 400, 366 and 168 eV에서 피크가 나타나는데 이는 각각 O1s, N1s, C1s 그리고 S2p의 피크를 가리킨다. 이는 아미노산 열분해는 질소가 도핑된 그래핀 (N-G) 또는 질소와 황이 이중 도핑된 그래핀 (N,S-G)을 위해 헤테로 원자 도펀트 프리커서로 효율적임을 나타낸다. Figure 4.3(b-d)는 알라닌과 라이신, 트립토판으로 질소 도핑된 그래핀의 N1s 피크를 피팅 하여 나타내었다. 이 피크들은 각각 피리디닉 질소(398 eV), 피롤릭 질소(399 eV) 그리고 쿼터너리 질소(401 eV)의 종류를 각각 나타내며 이 피크들은 그래핀 옥사이드가 열적 환원이 되는 동안 그래핀 격자에 아미노산이 열 분해되어 질소가 성공적으로 도핑 됨을 나타낸다. 이 결과 질소 도핑은 아미노산의 사이드 체인과 본 아미노 유닛으로부터 유래되는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 4.4은 (a,b) N,S-G(Cys), (c,d) N,S-G(Met)의 N1s 와 S2p 스펙트럼을 나타낸다. N1s의 스펙트럼에는 기존과 동일하게 피리디닉 질소, 피롤릭 질소 그리고 쿼터너리 질소의 종류가 나타났다. 또한 N,S-G(Cys)와 N,S-G(Met)의 S2p 피크에서는 163.8, 164.5, 166.2 그리고 168 eV 인 4개의 위치에서 피크가 나타나는데 이는 각각 싸이오펜 골격에 있는 C-S-C, S2p 3/2, S2p 1/2를 나타내고 높은 바인딩 에너지에서 약한 피크를 나타내는 것은 산화된 황의 종류를 나타낸다. Figure 4.4(b)와 (d)를 보면 시스테인과 메싸이오닌의 열분해로부터 그래핀에 황을 도핑 한 것은 대부분 그래핀 격자 구조 안에 싸이오페닐 구조로 구성되어있다.

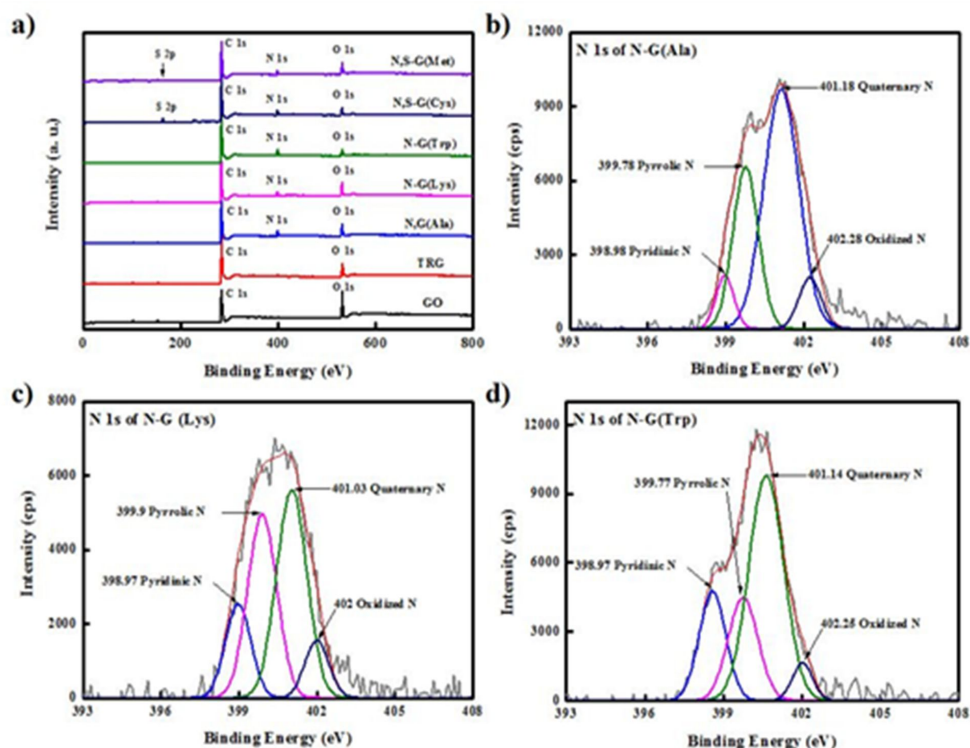


Figure 4.3 (a) Wide-range XPS spectra of GO, TRG, N-G(Ala), N-G(Lys), N-G(Trp), NS-G(Cys), and NS-G(Met). High-resolution nitrogen 1s XPS spectra of (b) N-G(Ala), (c) N-G(Lys), and (d) N-G(Trp) which are, respectively, obtained from GO after pyrolyzation with the amino acids of Ala, Lys, and Try at the temperature of 400 °C.

Table 4.1 Atomic doping concentration of GO, TRG, and heteroatoms doped graphenes

	Atomic concentration (%)					
	C	O	N ^[a]	N ^[b]	S ^[a]	S ^[b]
GO	75.2	24.7	–	–	–	–
TRG	87.2	12.8	–	–	–	–
N-G (Ala)	81.1	10.9	7.9	3.6	–	–
N-G (Lys)	81.9	12.5	5.5	4.9	–	–
N-G (Trp)	85.2	6.8	7.9	6.9	–	–
N,S-G (Cys)	75.7	6.4	5.9	4.7	12.0	3.5
N,S-G (Met)	81.5	11.9	4.8	4.0	1.7	2.6

[a] XPS analysis, [b] Element analysis

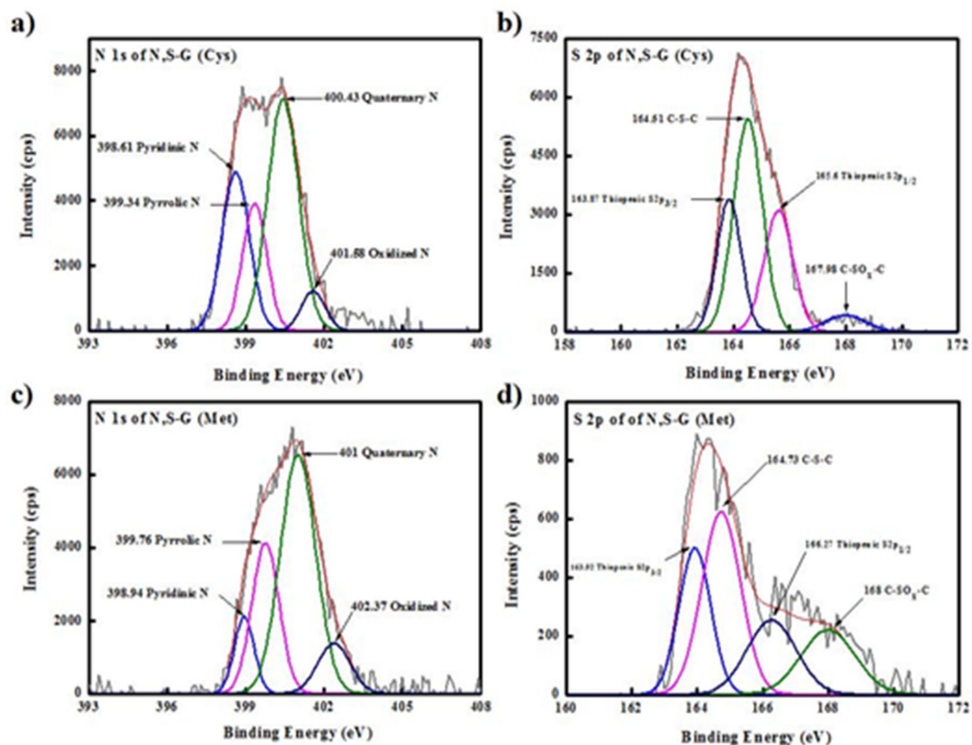


Figure 4.4 (a,c) N1s and (b,d) S2p XPS spectra of (a,b) N,S-G(Cys) and (c,d) N,S-G (Met) which are, respectively, obtained from GO after pyrolyzation with the amino acids of Cys and Met at the temperature of 400 °C.

4.3.2 Raman, XRD, Electrical Conductivity 분석

Figure 4.5는 헤테로원자가 도핑 된 그래핀의 Raman spectroscopy와 XRD spectra, 전기전도도를 나타내었다. 수치 데이터는 Table 4.2에 나타나있다. N-G (Ala), N-G (Lys), N-G (Trp), N,S-G (Cys), N,S-G (Met) 그리고 TRG 샘플의 Raman spectra 비교는 Figure 4.5 (a)에서 보여준다. 여기서 D band와 G band는 전형적으로 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있었다. N-G (Ala), N-G (Lys), N-G (Trp), N,S-G (Cys), N,S-G (Met) 의 모든 Raman spectra는 TRG와 비교했을 때 G band가 downshift 하는 것을 볼 수 있다. 이는 질소 도펀트의 특성에 상관 받지 않고 전기 저항이 감소하는 것을 나타낸다. Figure 4.5(b)는 N-G (Ala), N-G (Lys), N-G (Trp), N,S-G (Cys), N,S-G (Met), TRG, G0의 층간 사이의 거리를 확인하는 XRD 결과이다. G0의 회절 피크인 2θ 값은 10.38로 002 결정성 면에 기여하고 층간 거리 (d-spacing)는 8.51 Å (= 0.85 nm)로 계산되었다. 열처리 후에는 탈 산소화에 의한 열적 환원으로 인해 002 결정성 면의 회절 피크가 전체적으로 사라지고, $2\theta = 23\text{-}25$ 도 사이에서 폭이 넓은 피크가 나타났다. 이 때 N-G (Ala), N-G (Lys), N-G (Trp), N,S-G (Cys), N,S-G (Met)의 d-spacing 값은 각각 3.98, 3.92, 3.94, 3.97, 3.98, 4.06 Å을 나타낸다. 전기 전도도는 두께 0.09-0.1 mm의 압축 분말 필름을 만들어 측정하였다. Figure 4.5 (c)에서 나타나듯 TRG는 G0보다 훨씬 증가한 것을 볼 수 있다. N-G (Ala), N-G (Lys), N-G (Trp), N,S-G (Cys), N,S-G (Met)은 TRG 보다 1.1~3배 정도 약간 향상하는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 비록 I_D/I_G ratio가 TRG와 비슷할지라도 TRG 층에 헤테로원자가 도핑 되어 나타나는 효과로 설명할 수 있다.

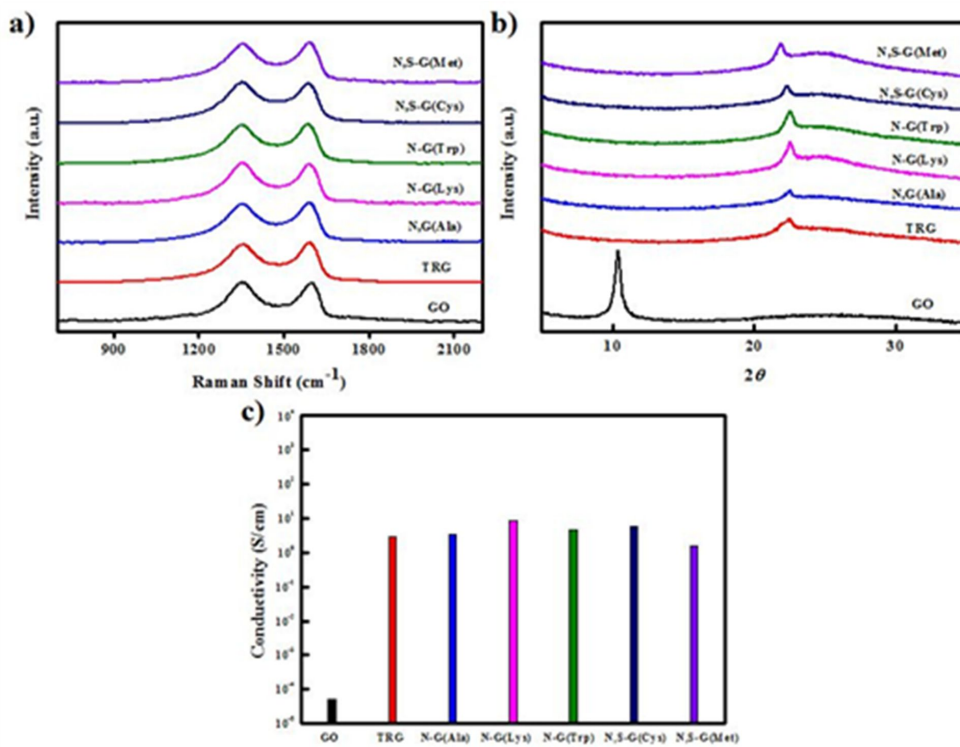


Figure 4.5 (a) Raman spectra and (b) powder X-ray diffraction patterns of GO, TRG, N-G(Ala), N-G(Lys), N-G(Trp), NS-G (Cys) and NS-G (Met) chart for the conductivities of pristine and heteroatom-doped graphene samples.

Table 4.2 Characteristics of G0, TRG, and heteroatoms doped graphenes

	I_D/I_G ratio	G-band position (cm^{-1})	D-spacing (Å)	Electrical conductivity (S/cm)
G0	1.02	1595	8.51	4.9×10^{-5}
TRG	0.96	1592	3.98	2.92
N-G (Ala)	0.96	1584	3.92	3.31
N-G (Lys)	1.03	1590	3.94	8.87
N-G (Trp)	0.97	1582	3.97	4.74
N,S-G (Cys)	1.03	1584	3.98	5.81
N,S-G (Met)	0.97	1584	4.06	1.53

4.4 결론

본 연구에서는 아미노산의 사이드 체인에 질소나 황이 포함되어 있는 화학적 잔기가 존재할 경우 자연적인 아미노산의 열분해로부터 헤테로 원자가 도핑된 그래핀의 합성 방법을 성공적으로 입증하였다.

아미노산은 그래핀에 헤테로원자를 도핑하기 위한 우수한 프리커서이며, 질소가 도핑된 그래핀은 아미노산의 사이드 체인과 아미노 유닛 두군데 모두에서 구성된다. 게다가 시스테인과 메싸이오닌과 같은 아미노산은 질소와 황 이중원소 도펀트로도 잠재적인 가능성을 가진다.

이러한 연구 결과는 추후 그래핀 분자에 도핑 프리커서로써 새로운 물질을 이용하는 연구에 한걸음 더 기여하는 것이라고 생각한다.

4.5 참고문헌

1. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
2. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 652.
3. H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3253.
4. H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* **2012**, 2, 78.
5. J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11496.
6. Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3192.
7. I. Y. Jeon, H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, M. J. Kim, L. Dai, J. B. Baek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1386.
8. T. Wang, L. Wang, D. Wu, W. Xia, H. Zhao, D. Jia, *J. Mater. Chem. A.* **2014**, 2, 8352.

제 5 장 결론

5.1 결론

제 2장에서는 탄소나노튜브섬유의 활용가치를 더욱 높이기 위해 섬유의 물성을 향상시키는 다양한 후처리 공정에 대하여 연구하였다. 본 연구에서 사용된 고분자 함침 방법은 연속적인 그물망의 구조를 통해 탄소나노튜브섬유와 CNTs의 물리적 특성을 강화하기 위해 사용되어져 왔다. CNTs 가닥 사이의 계면간의 미끄러지는 현상을 고분자를 통해 개선하여 기계적, 전기적 특성이 향상됨을 보여주었다. 하지만 고분자는 용매에 쉽게 용해되어 향상된 특성이 지속되지 불가능하여 우리는 기계적, 전기적 특성이 향상되면서 용매에 대해 저항성이 있는 효율적인 접근방법을 연구하였다. 그 결과 섬유의 인장강력과 강성 모두 2배 가량 증가하였으며, 전기전도도 또한 1.7배 향상된 결과를 나타내었다. 최근에는 이러한 방법 외에도 탄소나노튜브섬유 생산 공정을 개선하거나 기존의 물성을 향상시키기 위한 여러 가지 후처리 방법이 개발되고 있으며, 1차원적인 섬유형태 그대로 혹은 직물과 같은 2차원 형태로 제작해 고강도 케이블, 의류, 전극, 스포츠용품과 같은 다양한 분야에 탄소나노튜브섬유를 활용하려는 노력이 계속되고 있다.

제 3장에서는 높은 전기전도도, 높은 비표면적, 화학적 안정성이 높은 탄소 물질은 에너지 변환 및 저장분야에 사용되기에 적합하여 supercapacitor 응용 분야로 많은 연구가 진행되고 있다. supercapacitor의 가장 대표적인 물질로 다공성 탄소재료를 꼽을 수 있다. 다공성 탄소재료는 다양한 활성방법 또는 바이오메스류의 간단한 열분해 반응 및 수열반응을 통해 합성이 되어져 왔다. 특히 질소가 함유된 바이오메스를 통해 합성된 다공성 탄소물질은 탄소와의 전기음성도 차이 때문에 전기적 표면과 활성 촉매 측면에서 높은 성능 향상을 유도한다. 본 연구에서는 바이오메스류의 아미노산의 열분해를 통해 질소가 함유된 다공성 탄소물질을 제조하였다. 히스티딘의 높은 탄화 수율로부터 고온 1000 °C에서 단순 열처리를 통해 질소 도핑 다공성 탄소물질을 제조하였고, supercapacitor 응용 분야로 분석하였다. 그 결과 비표면적은 455 m²/g, 비정전용량은 0.1 A/g일 때 58 F/g를 나타내었으며 2000 cycles이 지나도 성능이 감소하지 않고 안정성이 우수한 것을 확인하였다.

이 외에도 에너지 저장 응용 분야로 많은 연구가 진행되고 있으며 세계적으로 환경문제가 대두됨에 따라 아미노산과 같은 물질로부터 환경 친화적인 연구가 지속되어야 한다.

제 4장에서는 최근 전자재료, 센서 및 전기촉매 분야에서 각광받고 있는 전기적, 촉매적으로 우수한 특성을 가진 도핑 그래핀 합성에 대하여 연구하였다. 그래핀에 화학적으로 도핑 하는 방법 중에 하나인 헤테로원자 도핑은 전기음성도와 원자크기의 차이로 인해 고유 전자 표면 또는 활성 촉매 통로를 유도한다. 이러한 특성으로 그래핀에 헤테로원자를 도핑 하는 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 우리는 친환경 물질인 아미노산의 열분해를 통하여 도핑 그래핀을 제조하는 새로운 방법을 연구하였다. 아미노산의 결사슬 기능기 종류에 따라 이종 도핑 그래핀 또한 합성 할 수 있었다. 이러한 선행 연구결과로 그래핀에 새로운 물질을 도핑 하는 연구는 앞으로 촉진적으로 진행되어야 한다.

발표논문

1. Ok-Kyung Park, Hwa Jung Kim, Jun Yeon Hwang, Seung Min Kim, Youngjin Jeong, Jae Kwan Lee, Bon-Cheol Ku “Effects of nitrogen doping from pyrolyzed ionic liquid in carbon nanotube fibers : enhanced mechanical and electrical properties” *Nanotech.*, 2015, 26, 075706
2. Hanbin Jeong, Hwa Jung Kim, Yang Jin Lee, Jun Yeon Hwang, Ok-Kyung Park, Jae-Hyeung Wee, Cheol-Min Yang, Bon-Cheol Ku, Jae Kwan Lee “Amino acids derived nitrogen-doped carbon materials for electrochemical capacitive energy storage” *Mater. Lett.*, 2015, 145, 273-278
3. Hwa Jung Kim, Bon-Cheol Ku, Jae Kwan Lee “Use of Pyrolyzed Amino Acids as Versatile Dopants for Synthesis of Heteroatoms-doped Graphenes”
Bull. Korean, Chem. Soc., 2015, 36, 1508-1511
4. Hwa Jung Kim, Jae Kwan Lee, Nam-Ho You, Seung Min Kim, Jun Yeon Hwang, Munju Goh, Youngjin Jeong, Bon-Cheol Ku “Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers from Impregnation with Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) and Subsequent Thermal Condensation” *submitting*

학술발표

1. Hwa Jung Kim, Youngjin Jeong, Jae Kwan Lee, Bon-Cheol Ku
“Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanotube Fibers from Impregnation with Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) and Subsequent Thermal Cross-linking” 한국고분자학회 추계 학술대회, 2015
2. Hwa Jung Kim, Jae Kwan Lee, Bon-Cheol Ku “Use of Pyrolyzed Amino Acids as Versatile Dopants for Synthesis of Heteroatoms-doped Graphenes” 대한화학회 춘계 학술대회, 2015
3. Hwa Jung Kim, Hanbin Jeong, Bon-Cheol Ku, Jae Kwan Lee “mino acids derived nitrogen-doped carbon materials for electrochemical capacitive energy storage” 대한화학회 춘계 학술대회, 2015
4. Hwa Jung Kim, Jae Kwan Lee, Bon-Cheol Ku “Use of Pyrolyzed Amino Acids as Versatile Dopants for Synthesis of Heteroatoms-doped Graphenes” 나노튜브연구회, 2015
5. Hwa Jung Kim, Hanbin Jeong, Hyun Ju Kim, Jiye Lee, Jin Won Yu, Seul A Lee, Bon-Cheol Ku, Jae Kwan Lee “Use of Amino Acid as Versatile Dopants for Heteroatom-Doped Graphene” 대한화학회 춘계 학술대회, 2014

감사의 글

학부를 졸업하고 대학원에 진학한지가 엇그제 같은데 벌써 석사과정졸업을 앞두고 있다고 생각하니 2년이라는 시간이 정말 빨리 지나간 것 같습니다. 제가 4학년이 되어서 꿈을 잃고 헤매고 있을 때 저에게 다시 새로운 꿈을 찾게 해주시고 많은 가르침과 때로는 따끔한 충고로 바른길로 인도해주신 탄소소재학과 교수님들과 연구를 함께 진행하면서 여러 가지 조언과 함께 다양한 경험을 할 수 있게 도와주신 한국과학기술연구원(KIST)의 박사님들께 깊은 감사의 말씀을 올립니다.

특히, 부족한 저에게 연구자로서의 바른 마음가짐과 학문적 가르침을 주시고 제가 걸어가는 길에 좋은 길잡이가 되어주신 이재관 교수님과 구본철 박사님께 가장 먼저 머리를 조아려 감사의 말씀을 올립니다.

바쁘신 와중에도 논문심사에 참가해주시고 아낌없이 조언을 해주신 손흥래 교수님, 김호중 교수님께 이 기회를 빌어 진심으로 감사드립니다.

석사과정 및 연수생으로서 한국과학기술연구원에 지내는 동안 연구에 대해 조언해주시고 지켜있을 때 저에게 큰 힘을 실어주신 고문주 박사님, 유남호 박사님, 황준연 박사님, 김승민 박사님께도 특별히 감사를 드립니다.

또한 2년 동안 친동생처럼 아껴 준 박옥경, 채한석, 김현주, 봉세화 언니들과 연구적, 생활적으로 많은 도움 준 홍영범, 최재현, 여현욱, 최용문, 남기호, 정한빈, 유성욱, 김현일, 이동명, 임진성, 고경국 오빠들에게도 감사 인사 올립니다. 그리고 20살부터 지금까지 무슨 일이든 함께 하고 서로 하는 일에 응원해주는 이슬아와 학부부터 석사과정까지 같이 공부해 온 유진원에게도 고마움을 표합니다.

마지막으로 늘 부족한 딸을 믿고 제가 걸어가는 길에 대해 믿음을 가지고 지켜봐주시며 제 그릇에 다 담기에도 부족한 사랑을 베풀어주시는 세상에서 제일 사랑하는 부모님께 감사의 말씀을 드립니다. 감사합니다.