



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023년 8월
박사학위 논문

생체 고분자 키토산 기반의 다목적 응용 및 특성 분석

조선대학교 대학원

화 학 과

김 재 석

생체 고분자 키토산 기반의 다목적 응용 및 특성 분석

Multipurpose Application and Characterize Analysis
Based of Biopolymer Chitosan

2023년 8월 25일

조선대학교 대학원

화 학 과

김 재 석

생체 고분자 키토산 기반의 다목적 응용 및 특성 분석

지도교수 임 종 국

이 논문을 이학박사학위신청 논문으로 제출함

2023년 4월

조선대학교 대학원

화 학 과

김 재 석

김재석의 박사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손 홍 래 (인)

위 원 조선대학교 교수 임 종 국 (인)

위 원 조선대학교 교수 김 호 중 (인)

위 원 전남대학교 교수 정 현 담 (인)

위 원 순천대학교 교수 심 상 덕 (인)

2023년 6월

조선대학교 대학원

TABLE OF CONTENT

TABLE OF CONTENT	i
LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS	Vii
LIST OF PICTURES	Viii
LIST OF SCHEMES	x
LIST OF FIGURES	x

INTRODUCTION

1. 키토산.....	1
1.1 키토산 추출.....	1
1.2 키토산의 응용.....	3
2. 본 연구에서의 키토산.....	4
3. References.....	5

Chapter 1. 키토산 고체 전해질용 필러로서 기능화된 탄소나노튜브의 물성 및 계면 적합성

Abstract	7
1. Introduction.....	8
1.1 고분자 고체 전해질.....	9
1.1.1 고분자 고체 전해질.....	9
1.1.2 이온 전달 메커니즘.....	10
1.2 고분자에서의 필러 특성.....	11
1.2.1 필러와 고분자의 계면 호환성.....	11
1.2.2 필러의 기계적 특성.....	12
1.3 필러가 첨가된 고분자 고체 전해질.....	13
2. Experiment.....	14
2.1 Material.....	14
2.2 기능화된 MWCNT 합성.....	14

2.2.1 MWCNT-COOH 합성.....	15
2.2.2 MWCNT-COCl 합성.....	15
2.3 MWCNT가 첨가된 고체 전해질 합성.....	15
2.4 물리적 특성 분석.....	16
2.5 이온전도도 분석.....	17
3. Results and Discussion.....	18
3.1 기능화된 MWCNT의 Raman 분석.....	19
3.2 기능화된 MWCNT의 FT-IR 분석.....	21
3.3 기능화된 MWCNT의 TGA 분석.....	23
3.4 기능화된 MWCNT의 형태 분석.....	25
3.5 SPEs의 물리적 특성 분석.....	27
3.6 SPE의 이온전도도 분석.....	30
4. Conclusion.....	32
5. References.....	34

**Chapter 2. 키토산이 첨가된 PDMS 기반 에멀전을
 이용한 다공성 구조 두께, 기공 크기 조절 및
 압력센서로서의 응용**

Abstract	40
1. Introduction.....	41
1.1 압력센서.....	43
1.1.1 압력센서의 정의.....	43
1.1.2 압력센서의 분류.....	43
1.2 다공성.....	44
2. Experiment.....	46
2.1 Material.....	46
2.2 PDMS기반 압저항식 압력센서 제조.....	46
2.2.1 CS solution 제조.....	46
2.2.2 CS가 함유된 PDMS 제조.....	46

2.2.3 CS가 제거된 PDMS 제조.....	47
2.2.4 PEDOT:PSS 코팅.....	47
2.3 전극 제조.....	48
2.3.1 압력 증가에 따른 전극 제조.....	48
2.3.2 Motion에 따른 전극 제조.....	48
2.4 에멀전에서의 CS 형태 분석.....	49
2.5 에멀전에서의 CS 두께 분석.....	49
2.6 PDMS 표면 다공성 구조 형태 분석.....	49
3. Results and Discussion.....	50
3.1 에멀전에서의 CS 형태 분석.....	50
3.2 에멀전에서의 CS 두께 분석.....	52
3.3 다공성 구조 형태 분석.....	54
3.4 압력과 표면면적의 관계 분석.....	56

3.5 FT-IR 특성 분석.....	58
3.6 압저항식 압력센서 전류 측정.....	59
3.7 신체에서의 전류 측정.....	62
4. Conclusion.....	64
5. References.....	65

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

mg	Milligram
g	Gram
μm	Micrometer
nm	Nanometer
ml	Milliliter
CS	Chitosan
CSX1	1x the density of CS
CSX5	5x the density of CS
RCS	Removed chitosan
SPEs	Solid polymer electrolytes
MWCNTs	multi-walled carbon nanotubes
MWCNT-COOH	Carboxy functionalized MWCNTs
MWCNT-COCl	Acyl chloride functionalized MWCNTs
SOCl ₂	Thionyl chloride
PDMS	Polydimethylsiloxane
Raman	Raman spectroscopy
FT-IR	Forier-transform infrared spectroscopy
FE-SEM	Feild emission scanning electron microscope
TGA	thermogravimetric analysis

LIST OF PICTURES

INTRODUCTION

Picture 1 Chitosan 합성 방법

Picture 2 키토산의 활용 분야

Chapter 1. 키토산 고체 전해질용 필러로서 기능화된 탄소나노튜브의 물성 및 계면 적합성

Picture 1 리튬이온 배터리에 사용되는 전해질의 화재 및 유기용매

Picture 2 고체 전해질의 안정성 및 고분자의 종류

Picture 3 필러와 고분자 매트릭스 계면 적합도

Picture 4 필러에 발생한 결함에 따른 기계적 강도와 작용기의 관계

Picture 5 인장강도 분석기 및 아령 형태 피컨 칼날

Picture 6 이온전도도 분석기 및 샌드위치 유형 셀

Picture 7 필러가 첨가된 고분자 고체 전해질의 기계적 강도와 계면 호환성의 관계

Chapter 2. 에멀전을 이용한 PDMS 기반 다공성 구조 두께, 기공 크기 조절 및 압력센서로서의 적용

Picture 1 다공성 구조 기공의 직경에 따른 분류

Picture 2 CS 함유 및 제거된 PDMS 기반 압력센서 제조

Picture 3 전극 제조

Picture 4 에멀전에서의 CS 분산액 크기 분석

LIST OF SCHEMES

Chapter 1. 키토산 고체 전해질용 필러로서 기능화된 탄소나노튜브의 물성 및 계면 적합성

Schemes 1 산 처리시간에 따른 기능화된 MWCNT

LIST OF FIGURES

Chapter 1. 키토산 고체 전해질용 필러로서 기능화된 탄소나노튜브의 물성 및 계면 적합성

- Figure 1 Functionalized MWCNT의 Raman 분석
- Figure 2 Functionalized MWCNT의 FT-IR 분석
- Figure 3 Functionalized MWCNT의 열 중량 분석
- Figure 4 Functionalized MWCNT의 FE-SEM 분석
- Figure 5 SPE의 물리적 특성 분석
- Figure 6 SPE의 이온전도도 특성 분석

Chapter 2. 에멀전을 이용한 PDMS 기반 다공성 구조 두께, 기공 크기 조절 및 압력센서로서의 적용

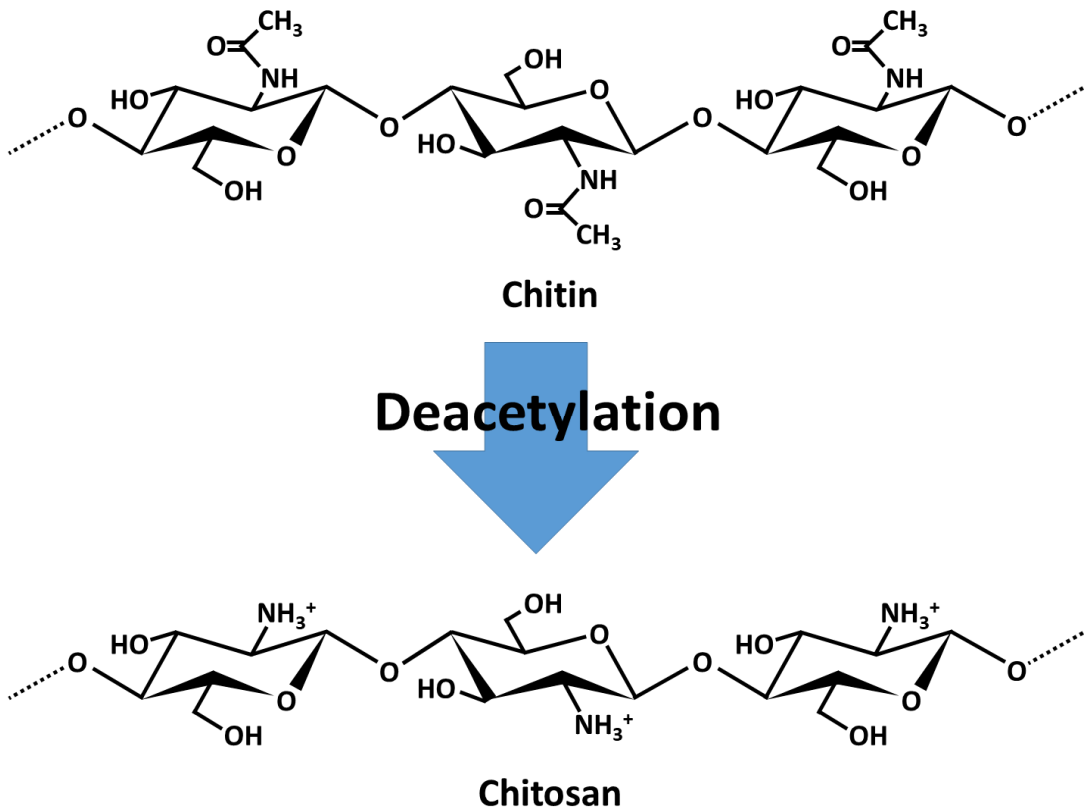
- Figure 1 에멀전에서의 분산액 CS의 크기 분석
- Figure 2 PDMS에 첨가된 CS의 두께 변화
- Figure 3 표면에 형성된 다공성 구조의 FE-SEM 분석
- Figure 4 내부에 형성된 다공성 구조의 FE-SEM 분석
- Figure 5 압력에 따른 표면면적 증가의 Microscope 분석
- Figure 6 PDMS 내 CS 존재 여부 확인을 위한 FT-IR 분석
- Figure 7 압력 변화에 따른 전류 분석
- Figure 8 움직임에서의 전류 분석

INTRODUCTION

1 키토산

1.1 키토산 추출

키토산(Chitosan, CS)은 새우[1], 게[2] 껍질 등에서 키틴(Chitin)을 추출 후, 효소 또는 화학적 공정을 통해 얻을 수 있다. 키토산을 추출하기 위해 사용되는 방법인 화학적 공정은 비용이 낮고 대량 생산에 적합하며, 일반적으로 탈아세틸화(Deacetylation)를 적용하고 있다[3]. 탈아세틸화는 높은 NaOH 농도(50~60%)와 온도(130~150℃)에서 2시간 이하의 과정을 통해 키틴에서 키토산으로 전환하여 얻을 수 있다[4].

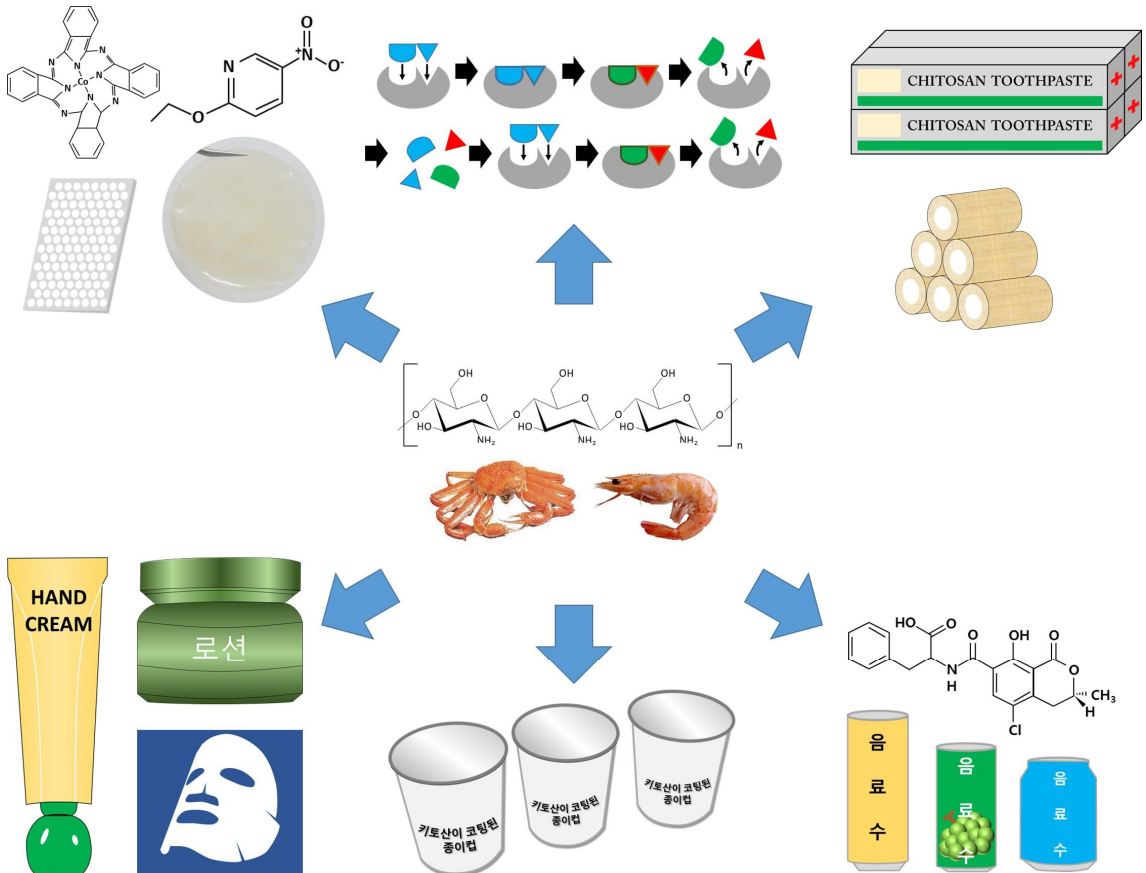


Picture. 1. Chitosan 합성 방법

위 공정을 통해 얻은 키토산은 d-glucosamine과 N-acetylglucosamine으로 이루어져있으며 $\alpha(1\rightarrow4)$ glycosidie 결합에 의해 선형 다당류로 형성되어 있다. 이러한 키토산을 추출하는 과정에서 탈아세틸화 정도가 약 50%에 도달하면 쉽게 용해되고 사슬의 마이노기가 양성자화 및 고분자가 양이온이 진행되어 유일한 양이온 해양 다당류로 전환된다.

1.2 키토산의 응용

탈아세틸화(Deacetylation)를 통해 얻은 키토산은 친수성 성질을 띠고 있고 아민기(Amine group)와 하이드록실기(Hydroxyl group)가 형성되어 있기 때문에 다른 분자 혹은 고분자와 결합을 할 수 있어 다양한 분야에 적용하기 쉬운 장점을 가지고 있다.



Picture. 2. 키토산의 활용 분야

이러한 작용기가 형성된 키토산을 이용하여 많은 분야에서 응용되고 있다. 1970년부터 현재까지 키토산은 화학[5, 6], 약학[7, 8], 농어업[9], 산업[10, 11], 섬유[12] 및 제지[13] 등 많은 분야에서 응용되고 있다.

2. 본 연구에서의 키토산

본 논문의 첫 번째 챕터에서는 고분자 고체 전해질 제조의 기반을 키토산, 고분자 고체 전해질에 첨가되는 필러를 카본 나노튜브로 지정한다. 작용기가 형성되지 않은 카본 나노튜브를 키토산에 첨가하면 고분자 매트릭스와 화학적 결합을 하지 않은 상태가 되고, 응력을 가하면 고분자 매트릭스가 필러에 응력을 전달하지 않아 stress transfer가 낮아 쉽게 훼손된다. 하지만 작용기가 형성된 카본 나노튜브를 키토산에 첨가하면 키토산의 아민기(Amine group)와 결합을 할 수 있다. 응력을 가하면 고분자 매트릭스가 응력을 카본 나노튜브에 전달할 수 있어 쉽게 훼손되지 않는다. 이를 통해 필러를 첨가하여 고분자 매트릭스와 필러의 결합에 의한 계면 적합도와 기계적 강도의 상관 관계를 연구하고자 한다. 또한 가소제를 첨가하여 이온전도도를 분석하고, 이미 보고된 고분자 고체 전해질의 이온전도도와 비교하고자 한다.

두 번째 챕터에서는 PDMS(Polydimethyl siloxane) 기반의 압저항식 압력센서 제조하고 감도를 더 높이기 위해 표면과 내부에 다공성 구조를 형성시키고자 한다. 표면과 내부에 다공성 구조를 형성시키기 위해 에멀전의 원리를 이용한다. 연속상으로는 PDMS, 분산액으로는 키토산으로 지정한다. 소수성과 친수성의 특성을 가지고 있는 두 물질은 물리적으로 두 개의 상이 존재하되, 화학적으로 결합을 하지 않은 현상을 이용하여 다공성 구조를 형성시키고 내부의 두께와 표면에 형성된 기공의 크기와 수를 조절하고자 한다. 이를 위해 PDMS에 첨가되는 키토산의 밀도를 조절함으로써 기공의 크기를 조절하고, 키토산의 양을 조절함으로써 기공의 수를 조절할 수 있을 것으로 보인다.

3. References

- [1] M. S. Hossain and A. Iqbal, Production and characterization of chitosan from shrimp waste, *Journal of the Bangladesh Agricultural University*, 12 (2014) 153-160
- [2] Ming-Tsung Yen, Joan-Hwa Yang, Jeng-Leun Mau, Antioxidant properties of chitosan from crab sheels, *Carbohydrate Polymers*, 74 (2008) 840-844
- [3] Renata Czechowska-Biskup, Diana Jarosińska, Bożena Rokita, Piotr Ulański, Janusz M. Rosiak, Determination of degree of deacetylation of chitosan-comparison of methods, 17 (2012) 5-20
- [4] Marguerite Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31 (2006) 603-632
- [5] Sepideh Valizadeh, Zarrin Ghasemi, Aziz Shahrissa, Behrouz Notash, Mahtab Pirouzmand, Roya Kabiri, Magnetic chitosan nanocomposite: As a novel catalyst for the synthesis of new derivatives of N-sulfonylamidine and N-sulfonylimidate, *Carbohydrate Polymers*, 226 (2019) 115310
- [6] Teklit Gebregiorgis Ambaye, Mentore Vaccari, Shiv Prasad, Eric D. van Hullebusch, Sami Rtimi, Preparation and applications of chitosan and cellulose composite materials, *Journal of Environmental Management*, 301 (2022) 113850
- [7] Suzana Gonçalves Carvalho, Amanda Letícia Polli Silvestre, Aline Martins dos Santos, Bruno Fonseca-Santos, Winner Duque Rodrigues, Maria Palmira Daflon Gremiao, Marlus Chorilli, Janaína Cecília Oliveira Villanova, Polymeric-based drug delivery systems for veterinary use: State of the art, *International Journal of Pharmaceutics*, 604 (2021) 120756

- [8] M.Abd Elgadir, Md.Salim Uddin, Sahena Ferdosh, Aishah Adam, Ahmed Jalal Khan Chowdhury, Md. Zaidul Islam Sarker, Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review, *Journal of Food and Drug Analysis*, 23 (2015) 619–629
- [9] Benedict Terkula Iber, Donald Torsabo, Chik Che Engku Noramalina Che Engku, Fachrul Wahab, Siti Rozaimah Sheikh Abdullah, Hassimi Abu Hassan, Nor Azman Kasan, A study on the recovery and characterization of suspended solid from aquaculture wastewater through coagulation/flocculation using chitosan and its viability as organic fertilizer, *Journal of Agriculture and Food Research*, 11 (2023) 100532
- [10] Xuedong Xi, Antonio Pizzi, Hong Lei, Bengang Zhang, Xinyi Chen, Guanben Du, Environmentally friendly chitosan adhesives for plywood bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 112 (2022) 103027
- [11] Yunzhi Ling, Yuqiong Luo, Jiwen Luo, Xiaoying Wang, Runcang Sun, Novel antibacterial paper based on quaternized carboxymethyl chitosan/organic montmorillonite/Ag NP nanocomposites, *Industrial Crops and Products*, 51 (2013) 470–479
- [12] Ngoc Bich Duong, Chih-Liang Wang, Li Zhen Huang, Wan Ting Fang, Hsiharng Yang, Development of a facile and low-cost chitosan-modified carbon cloth for efficient self-pumping enzymatic biofuel cells, *Journal of Power Sources*, 426 (2019), 111–119
- [13] Shybang Bhardwaj, Nishi Kant Bhardwaj, Yuvraj Singh Negi, Surface coating of chitosan of different degree of acetylation on non surface sized writing and printing grade paper, *Carbohydrate Polymers*, 269 (2021) 117674

ABSTRACT

Chapter 1. Mechanical properties and interfacial compatibility of functionalized carbon nanotubes as fillers for chitosan solid polymer electrolytes

Kim Jae Seok

Advisor : Prof. Lim Jong Kuk, Ph.D.

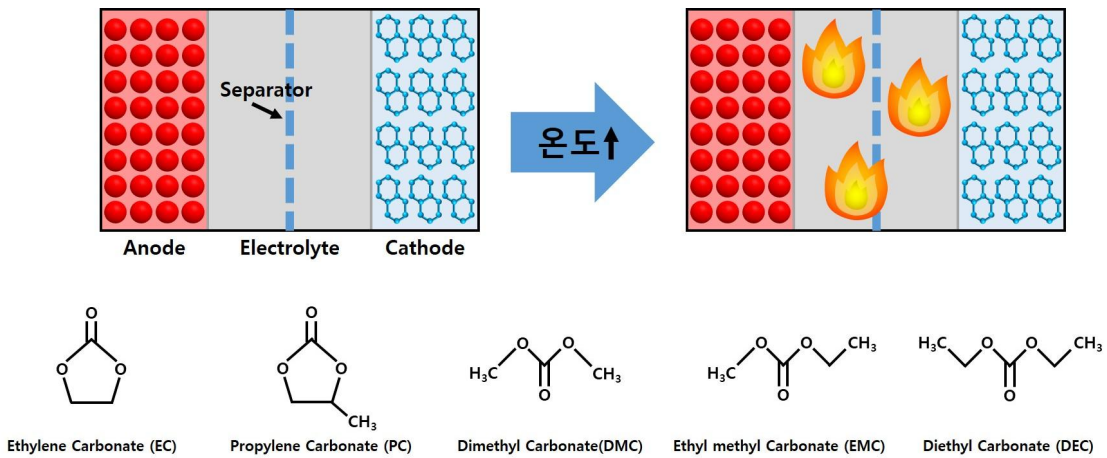
Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

The polymer solid electrolyte (SPE) has flexible and green characteristics, but has low ion conductivity. Plasticizers are added to SPE for increase of the ionic conductivity. Excessive addition of plasticizer to SPE expands and increases the amorphous region, reducing mechanical properties. Fillers are added to increase the reduced mechanical properties. The carbon nanotubes (CNT) have excellent mechanical strength and can be functionalized, it has the ability to chemically bond to a polymer matrix. However, the two capabilities of CNTs contradict each other. As the number of functional groups formed on the walls of CNTs to bond with the polymer matrix increases, the mechanical strength decreases. Conversely, when CNTs without functional groups are added to the polymer, the polymer solid electrolyte is easily damaged due to low interfacial compatibility. Therefore, it is necessary to find the appropriate range of two abilities to maximize the advantages of CNTs. this study aims to analyze the relationship between mechanical strength and interfacial suitability by controlling the number of functional groups formed in carbon nanotubes and adding them to SPE. in addition, plasticizers and dopants are added to improve the ionic conductivity of SPE.

1. Introduction

리튬이온 배터리는 높은 기전력, 경량화, 메모리 효과 없음, 높은 에너지 밀도 등의 우수한 특성으로 인해 1991년 상용화 이후 휴대용 전자기기, 전기자동차, 에너지 저장 등 다양한 분야에서 사용되고 있다[1, 2]. 이러한 장점에도 불구하고, Li-ion 배터리의 폭발 사고가 다수 보고되고 있으며, 안전성 측면에서 개선이 지속적으로 요구되고 있다[3-5]. 이러한 전지에서는 전지 내부의 온도(130~150℃)에서 기화가 용이하고 가연성인 카보네이트계 액상 유기용매가 전해액으로 일반적으로 사용되기 때문에 이러한 사고를 일으키는 Li-ion 전지의 핵심 구성요소 중 하나가 전해액이다[2, 5-9]. 또한, 셀 내부에서 기화된 전해액이 새어나와 공기와 함께 폭발성 가스를 형성할 수 있다. 전해액의 누출을 방지하기 위해, 셀은 콤팩트하게 밀봉되어야 하며, 이러한 요구 사항은 제조 공정에서 추가적인 단계를 요구하고 유연한 장치의 적용을 제한한다. 안전한 리튬이온 배터리에 대한 요구로 인해 이전에 사용된 액체 전해질보다 고체 고분자 전해질(SPE)이 관리하기 쉽고 안전한 물질로 대체되었다[10].

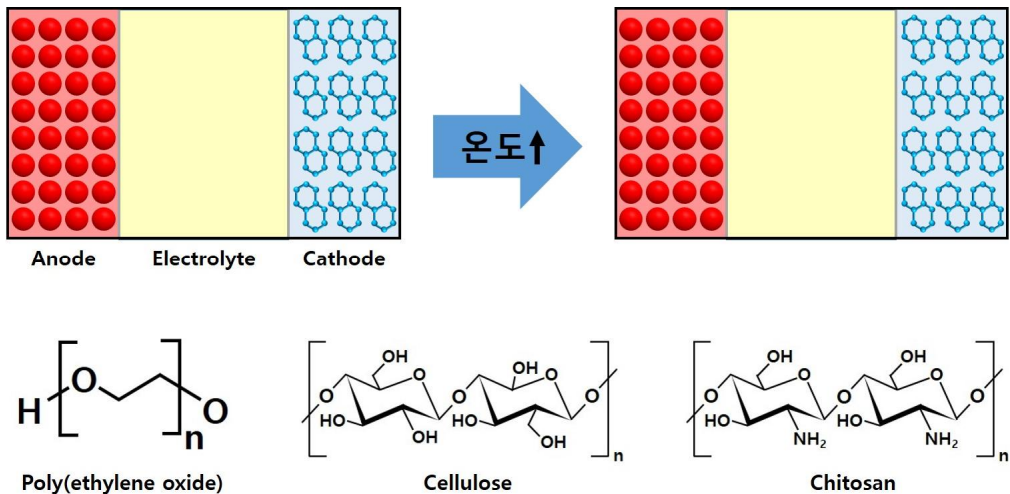


Picture. 1. 리튬이온 배터리에 사용되는 전해질의 화재 및 유기용매

1.1 고분자 고체 전해질

1.1.1 고분자 고체 전해질

일반적으로, SPE는 생산 및 분해 과정에 따라 (i)천연 고분자와 (ii)합성 고분자의 두 가지 범주로 분류될 수 있다[11]. 이름에서 알 수 있듯이, 천연 고분자는 새우 껍질, 쌀 또는 옥수수과 같은 천연 물질로부터 추출되며, 이는 효소적 과정에 의해 환경적으로 허용되는 화학종(Biode Gradeability)으로 분해될 수 있다. 반면에 합성 고분자는 인공 화학 반응을 통해 석유 오일로부터 파생되며 생분해되지 않는다. SPEs에 대한 연구는 1973년부터 지금까지 SPEs의 주재료로 널리 사용되는 폴리(에틸렌옥사이드) 합성 고분자를 사용하여 시작되었지만[12], 합성 고분자의 폐기 문제와 석유 등 자원의 고갈로 인해 천연 고분자의 사용으로 전환해야 한다는 요구가 증가하고 있다[13, 14]. 환경 문제를 강조하는 이러한 연구 동향은 셀룰로오스, 녹말, 키토산, 한천, 펙틴 및 젤라틴을 포함한 천연 고분자와 SPE로서의 적용 가능성에 상당한 관심을 불러일으켰다 [15]. 다양한 천연 고분자들 중 키토산은 셀룰로오스[16] 다음으로 풍부함과 동시에 이온을 포함한 수용액을 다량 흡수 및 보유할 수 있고 높은 이온전도도[17]를 나타낼 수 있기 때문에 가장 많이 연구되는 물질이다. 많은 연구자들이 키토산 SPE의 이온전도도를 증가시키려고 시도했지만, 신온에서의 이온전도도는 여전히 10^{-3} - 10^{-2} S · cm⁻¹ 범위로서 액체 전해질의 이온전도도 값을 달성하지 못한다[18].



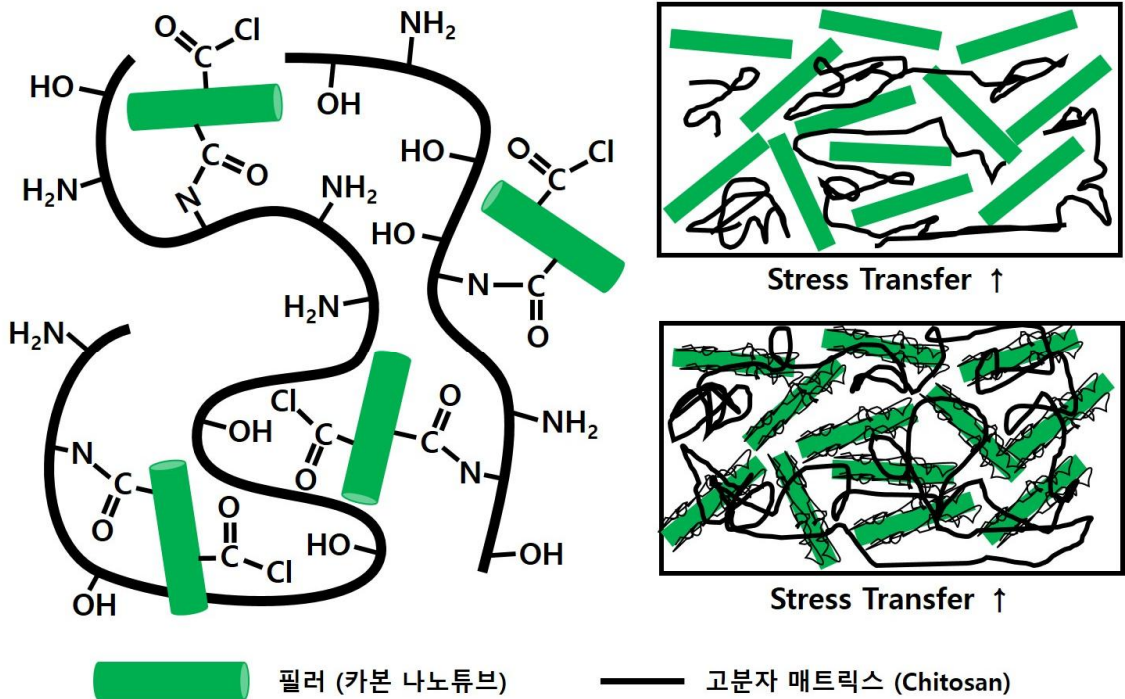
Picture. 2. 고체 전해질의 안정성 및 고분자 종류

1.1.2 이온 전달 메커니즘

일반적으로 SPE에서 받아들여지는 이온 전달 메커니즘에 따르면, 고분자의 극성 그룹은 양이온이 불안정한 결합을 통해 결합하고 고분자의 세그먼트 운동을 통해 인접한 부위로 이동하는 배위 부위를 제공한다[19]. 또한 SPE의 이온전도도는 일반적으로 비정질 영역의 비율에 따라 증가하는데, 이는 고분자 세그먼트가 더 쉽게 이동하고 비정질 영역에서 양이온을 효과적으로 전달할 수 있기 때문이다. 분자량이 낮은 비휘발성 물질[20]인 가소제를 고분자 매트릭스에 첨가하면 SPE의 비정질 영역이 증가할 수 있다. 가소제가 고분자 사슬 사이에 삽입되어 사슬-사슬 상호작용을 감소시켜 결정성이 감소하고 비정질 영역의 비율이 증가하는 것으로 추측된다[21, 22]. 많은 연구에서 첨가되는 가소제의 양[23-25]이 증가할수록 이온전도도가 증가하지만, 가소제의 과도한 사용은 SPE의 기계적 특성을 감소시킨다. 이러한 기계적 특성의 감소를 방지하기 위해, 다양한 재료와 모양을 가진 필러로 알려진 무기 재료가 가소제와 함께 사용된다. 탄소나노튜브(CNT)는 필러에 필요한 필수 특성인 우수한 기계적 강도 및 폴리머 매트릭스와의 계면 적합성으로 인해 SPE의 기계적 특성을 향상시키는 데 사용되는 대표적인 물질이다.

1.2 고분자에서의 필러 특성

1.2.1 필러와 고분자 계면 호환성

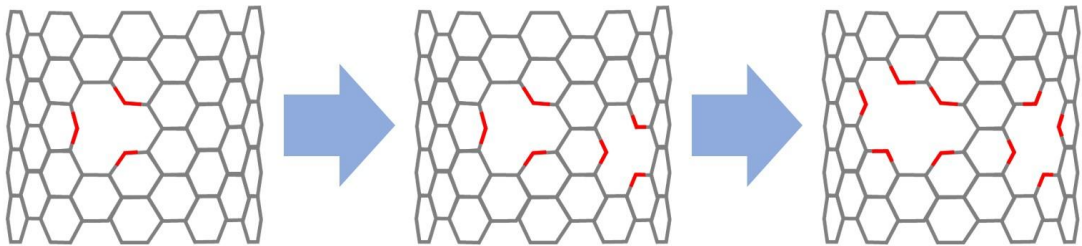


Picture. 3. 필러와 고분자 매트릭스 계면 적합도

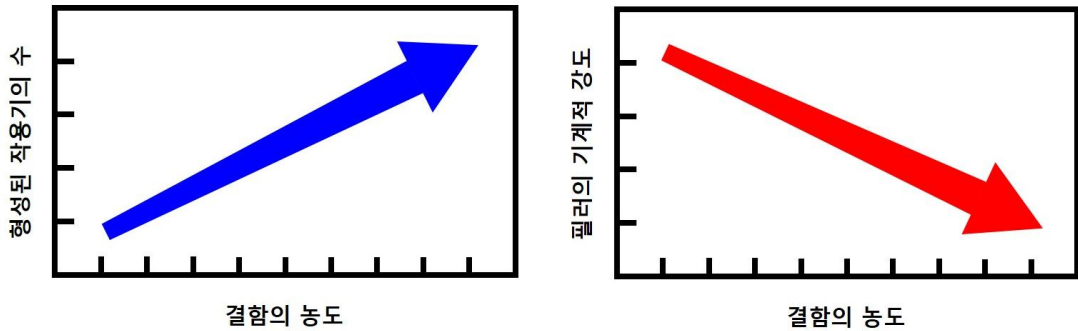
CNT의 탄성 계수 및 인장 강도는 강철보다 각각 최대 몇 배 또는 수십 배 높다 [26]. 이러한 CNT의 주목할 만한 특성은 SPE에서 충전제로 사용될 때 SPE의 기계적 특성을 효과적으로 향상시킬 것으로 예상된다. CNT의 기계적 강도 외에도, 폴리머 매트릭스와의 양호한 계면 적합성을 보여준다[27]. 계면 적합도는 필러와 고분자 매트릭스 사이의 공유 결합의 수에 비례하며, 고분자 매트릭스에 적용되는 응력은 계면 적합도가 증가함에 따라 CNT로 효율적으로 전달될 수 있다. CNT 외벽이 화학적으로 기능화될 수 있기 때문에 CNT가 고분자 매트릭스와 공유 결합을 할 수 있으며 CNT와 고분자 사이의 계면 적합도는 CNT 외벽에 형성된 작용기의 수가 증가함에 따라 증가할 것으로 예상된다.

1.2.2 필러의 기계적 특성

CNT의 기능화는 CNT/폴리머 복합체의 기계적 특성을 악화시킬 수 있다. 왜냐하면 CNT의 기계적 강도는 CNT 벽에 작용기가 도입될 때 필연적으로 발생하는 결함에 의해 감소될 수 있기 때문이다. 기존 연구에 따르면 CNT의 여러 결함은 응력과 변형률을 크게 감소시킬 수 있으며, 산처리 후 CNT의 50 μm 길이당 몇 시간 동안에도 수십 개의 결함이 발생할 수 있다[28-30]. 서로 모순되는 CNT의 기능화의 이러한 양면 효과는 산 처리가 필러로서 CNT의 최고 성능을 달성하기 위해 신중하게 최적화되어야 함을 지시한다. CNT 기능화의 이러한 절충은 이미 여러 연구자에 의해 해결되었지만, 충전제로서 CNT의 최고 성능을 달성하기 위한 산 처리 프로세스의 체계적인 조사와 최적화를 보고한 연구는 거의 없다.



카본 나노튜브에 발생한 결함의 농도 증가



Picture. 4. 필러에 발생한 결함에 따른 기계적 강도와 작용기의 관계

1.3 필러가 첨가된 고분자 고체 전해질

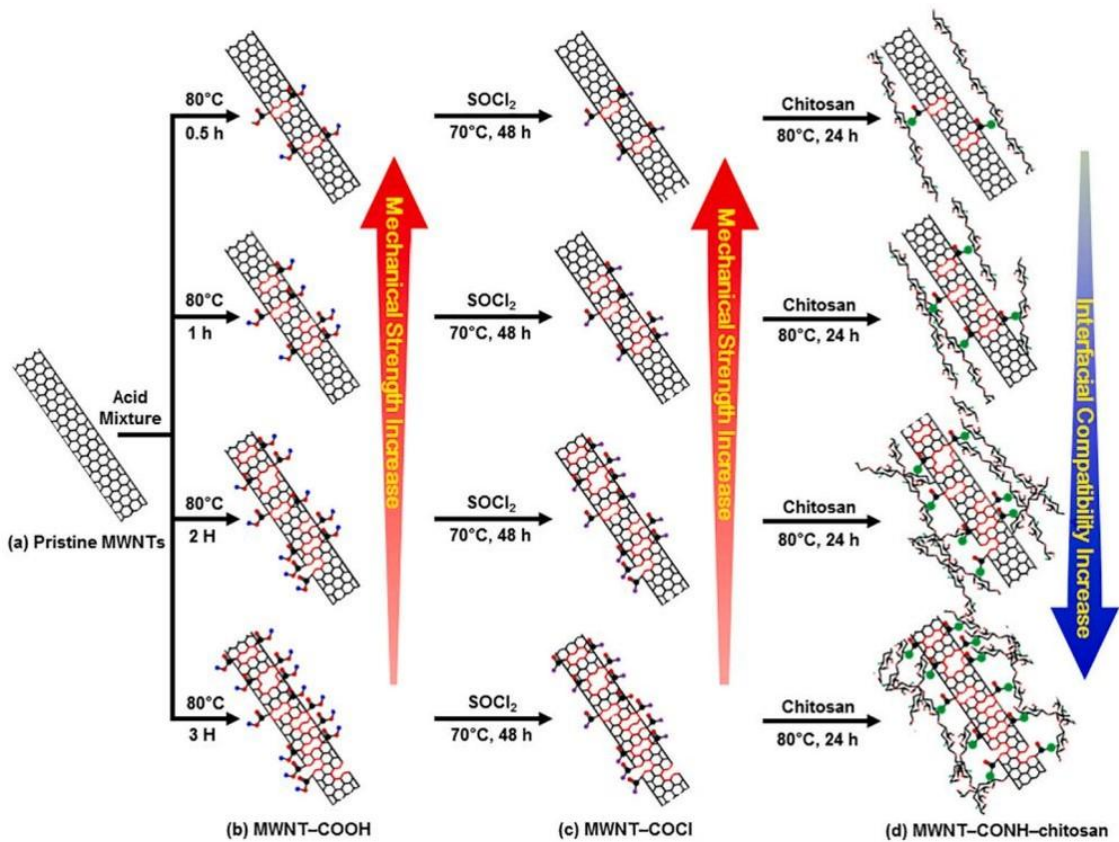
카본 나노튜브를 필러로 지정하고 산처리를 통해 발생하는 카본 나노튜브의 결함의 농도를 통해 형성되는 작용기의 수를 조절하여 기능화된 카본 나노튜브를 합성하였다. 이를 키토산 SPE에 첨가하여 기계적 특성을 분석하였다. 기능화된 카본 나노튜브가 첨가된 키토산 SPE 중 기계적 특성이 가장 우수한 것을 확인 후, 가소제(Glycerol)와 도판트(LiClO₄)를 첨가하고 이온 전도도를 측정하였다. 또한 키토산 SPE에 가소제를 첨가함으로써 고분자 사슬의 세그먼트 운동, 비정질 영역의 증가 등으로 인해 발생하는 기계적 강도의 감소폭을 키토산 SPE에 첨가된 카본 나노튜브가 감소시킬 것으로 예상한다.

2. Experiment

2.1 Material

MWNTs(Pristine MWNTs; 20~50 nm OD, 길이 5~20 μm)는 Alfa Aesar, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, SOCl₂는 대정화금, 염화리튬(LiClO₄, ACS, ≥95%)은 Sigma Aldrich, 멤브레인 필터(Mixed Cello ester, pore diameter 200 nm)는 Hyundai Micro에서 구매하였다. 본 실험에서 사용하기 위해 구입한 제품들은 추가적인 정제없이 사용하였다.

2.2 기능화된 MWCNT 합성



Scheme. 1. 기능화된 MWCNT 합성과 기계적 강도, 계면 적합도 관계

2.2.1 MWCNT-COOH 합성

MWNT의 기능화는 두 단계, 즉 pristine MWNT 벽에 카르복실산을 형성시키고 형성된 카르복실산을 산성염화물로 전환하는 방법으로 수행되었다. 구체적으로는 산 혼합물 [$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3(3:1, v/v)$] 200 mL에 구입한 MWNTs 100 mg을 분산시키고, MWNT-산 혼합물을 80°C에서 Reflux하여 순수한 MWNT의 벽에 카르본실산을 도입하였다. Reflux 후 해당 용액을 일정한 시간 간격(각각 0.5, 1, 2, 3시간 후, MWNT-COOH 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h로 칭함)으로 50 mL를 추출하고, pH가 ~4가 될 때까지 5 M 수산화나트륨(NaOH) 수용액으로 중화하였다. 이 용액은 멤브레인 필터 (Mixed Cello ester, pore diameter 200 nm, Hyundai Micro, Ltd.)를 이용하여 여과하고, 탈이온수(DI)(18.2 M Ω cm)로 수회 세척한 후 상온에서 건조 및 수거하였다.

2.2.2 MWCNT-COCl 합성

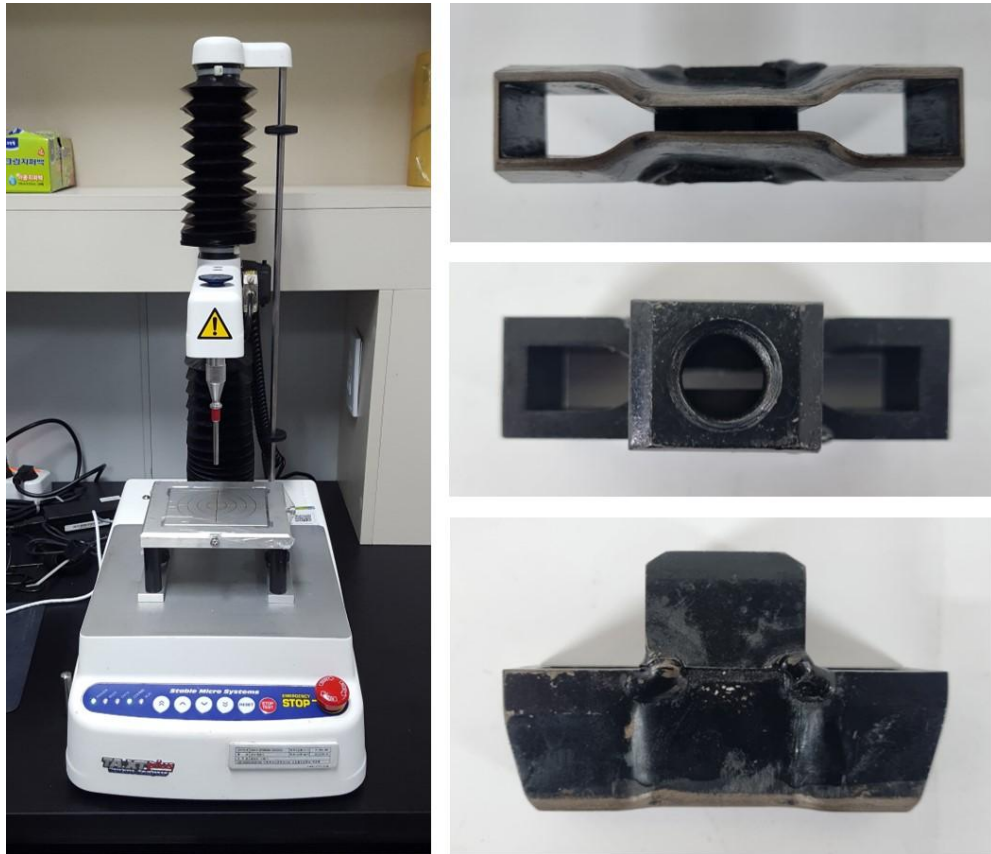
카르복실산을 산성염화물로 전환하기 위해 각 MWNT-COOH(MWNT-COOH 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h) 100 mg을 SOCl_2 200 ml에 첨가 및 48 시간 동안 70°C에서 Reflux하였다. 해당 용액을 상온에서 냉각 시킨 후, 과량의 DI water를 조금씩 첨가하여 SOCl_2 를 제거하였다. 이 과정에서 $\text{HCl}(l)$, $\text{SO}_2(g)$ 로 분해되었다. HCl 용액은 NaOH 용액으로 중화하였으며, 각각 MWNT-COOH 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h로부터 얻어진 산염화물(이하, MWNT-COCl 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h)로 치환된 각각의 MWNT 시료를 멤브레인 필터를 이용하여 여과하고, 상기와 동일한 방법으로 DI water로 세척하여 키토산 SPE에 첨가되는 필터로 사용하였다.

2.3 MWCNT가 첨가된 고체 전해질 합성

키토산 SPE는 키토산(Ave. MW 500,000; TCI Co., Ltd.) 500 mg을 아세트산 수용액 (3%, v/v)에 첨가 및 20시간 동안 450 rpm으로 교반하여 제조하였다. 용액을 각각 20 mL씩 포함된 5개의 상이한 비커에 분산시키고 MWNT-COCl 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 h를 10 mg과 혼합하였다. 각 혼합물은 80°C에서 24시간 동안 400 rpm으로 교반하여 키토산 아민과 MWNTs의 산염화물 사이에 아미드 결합을 형성하였다. 반응 후, 각 혼합물을 Petri dish (직경 5 cm)에 붓고 65°C에서 48시간 동안 건조하여 키토산 SPE를 제조하였다.

2.4 물리적 특성 분석

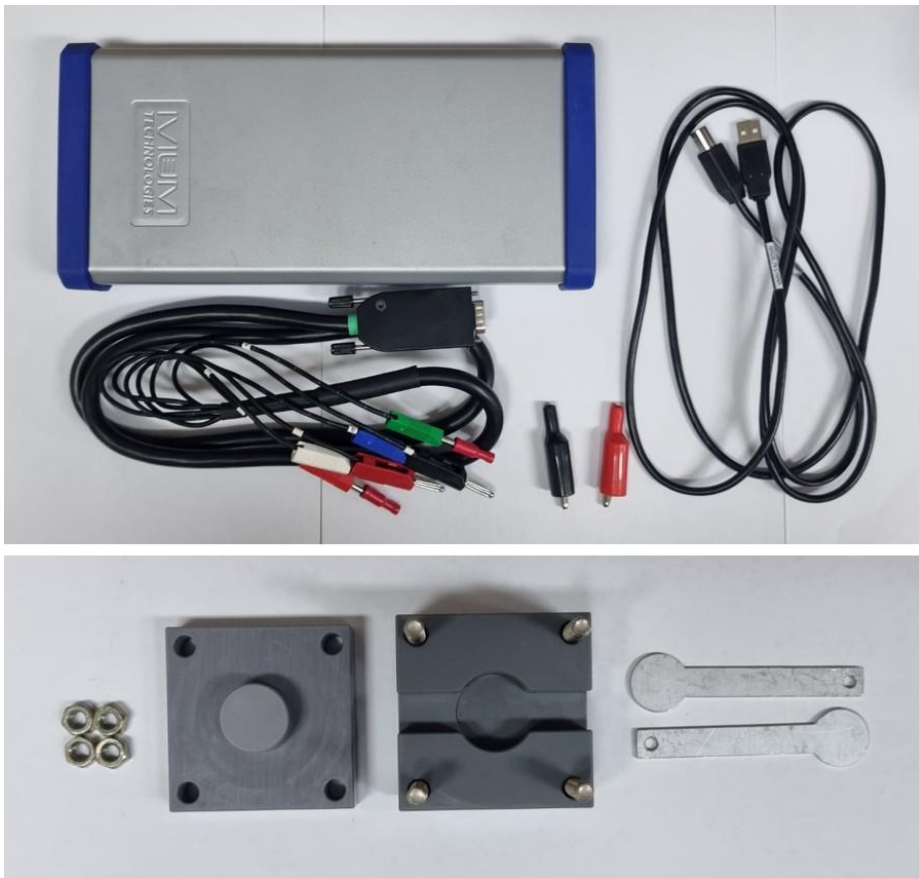
제조된 키토산 SPE는 blade(HSB 508-03; Hammacher GmbH, 독일 Solingen)를 사용하여 Petri 접시에서 조심스럽게 분리하고 아령 형태의 시편 칼날로 절단함으로써 얻은 아령형 시편으로 기계적 특성을 측정하였다. 기계적 특성은 초기 크로스 헤드 거리가 4.2cm이고 신장률이 $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 인 텍스처 분석기(TA-XT2i; Stable Micro Systems Ltd., Godalming, UK)를 사용하여 얻은 응력-변형 곡선(Stress-Strain Curve)을 기반으로 분석되었다.



Picture. 5. 인장강도 분석기 및 아령 형태 시편 칼날

2.5 이온전도도 분석

이온전도도는 MWNT-COCl 0.5h가 첨가된 키토산 SPE이 측정되었으며, 가소제 [0, 1, 2 또는 3%(v/v)의 글리세롤(Extra pure, 99.0%, 대정화금)과 염화리튬(LiClO₄, ACS reagent, ≥95%)의 도판트가 첨가되었다. MWNT-COCl 0.5h가 첨가된 키토산 SPE의 이온전도도는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)를 통해 분석하였으며, 이는 홈메이드 샌드위치 유형 셀과 AC 임피던스 분석기(CompactStat. standard; IVUM Technologies, Eindhoven, 네덜란드)를 사용하여 얻은 것으로, 주파수 범위는 1Hz ~ 100kHz 이다. 그리고 15초의 Equilibration time으로 조정하여 측정하였다.



Picture. 6. 이온전도도 분석기 및 샌드위치 유형 셀

3. Results and Discussion

CNT의 일종인 MWNT는 기계적 특성이 우수한 강력한 재료라는 것은 잘 알려져 있다. CNT는 알려진 재료 중 가장 큰 인장 강도와 탄성 계수를 가지고 있다. MWNT의 인장 강도 및 탄성 계수의 특정 값은 구조(예: 벽의 수, 헬리시티 및 직경)에 따라 다르지만 일반적으로 각각 60 - 130 GPa 및 300 - 1000 GPa 범위이다[33]. 이러한 값은 인장 강도 측면에서 스테인리스강의 값보다 수십 배에서 수백 배 더 크고 탄성 계수의 경우 몇 배 더 크다. MWNT의 우수한 기계적 특성은 복합 재료의 기계적 특성을 개선하기 위해 필러로서 적용이 용이하다. MWNT는 다양한 매트릭스(예: 고분자, 금속 및 세라믹)에서 필러로 사용되었으며, 기계적 특성이 향상되었다[26, 27, 31]. 이전 연구에 따르면, 보강제로 MWNT를 포함하는 복합체의 기계적 특성은 사용된 필러의 기계적 특성뿐만 아니라 고분자 매트릭스와 MWNT 사이의 계면 적합성에도 의존한다[27, 31, 34]. 계면 적합성이 우수한 MWNT를 복합체 내 필러로 사용하면 복합체에 가해지는 기계적 응력이 MWNT로 전달된다. 이러한 계면 적합성을 증가시키는 전통적인 방법은 매트릭스와 화학적 결합을 쉽게 형성할 수 있는 작용기를 가진 MWNT 벽의 기능화를 포함하여 복합 재료의 향상된 기계적 특성을 초래한다. 계면 적합성을 고려할 때, MWNT 벽의 특정 작용기에 대한 치환 정도가 클수록 MWNT를 포함하는 복합체의 기계적 특성이 우수하다. 그러나, MWNT의 구조를 고려할 때, MWNT 벽에 형성된 작용기가 증가하면 결합의 비율도 증가할 수 있다. MWNT 벽의 결합 수가 증가함에 따라 MWNT의 기계적 특성이 악화된다는 것이 이론적 및 실험적으로 검증되었다[28 - 30]. 기계적 특성과 계면 적합성 사이의 이러한 균형은 Scheme 1에 나와 있다. Scheme 1에 나타난 바와 같이, 치환된 작용기들은 탄소 원자들 사이의 sp² 결합을 파괴하고 MWNT들의 벽에 결합을 발생시킨다. 이러한 결합은 각각 ~1320, ~1590 및 ~2630 cm⁻¹에서 일반적으로 관찰되는 D(Disorder), G(Graphite) 및 D*(overtone band of D) 대역(I_G, I_D, I_{D*}, respectively)의 상대적 강도를 비교하여 라만 분광법을 통해 모니터링할 수 있다. 라만 스펙트럼을 사용하여 기능화된 MWNT에 형성된 작용기를 확인할 수 있다.

3.1 기능화된 MWCNT의 Raman 분석

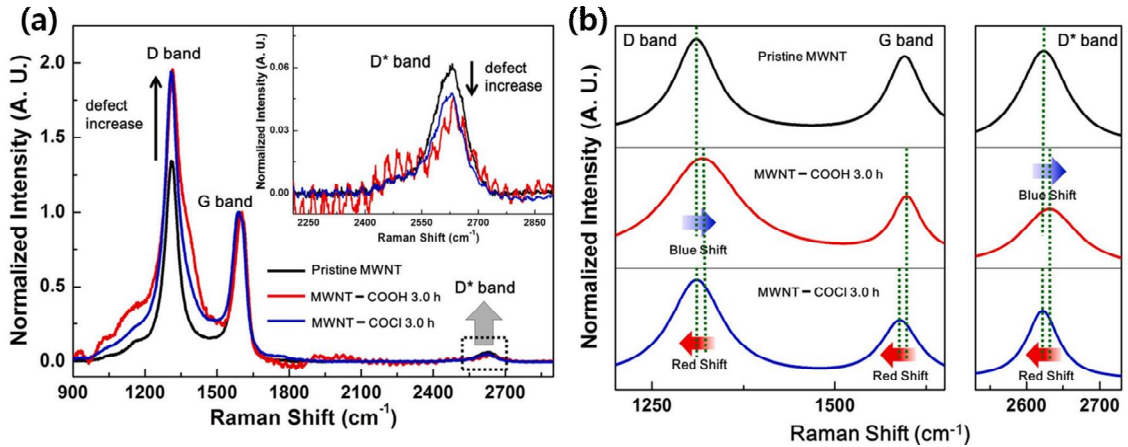


Figure. 1. Functionalized MWCNT의 Raman 분석

Fig. 1(a)는 스플라인형 기준선을 사용하여 보정되고 G band의 최대 강도에 의해 정규화된(Normalized) pristine MWNT(검은색 실선), MWNT-COOH 3.0 h(빨간색 실선) 및 MWNT-COCl 3.0 h(파란색 실선)의 대표적인 라만 스펙트럼을 보여준다. 세 개의 피크는 여기서 테스트된 모든 MWNT에 대해 ~1320, ~1590 및 2630 cm⁻¹에서 명확하게 관찰되며, 이는 각각 D, G 및 D* band에 해당한다. MWNT의 sp² 탄소 원자의 늘어나는 진동에 해당하는 G band의 세기는 MWNT 벽의 구조가 결함이 없는 완벽한 흑연 구조이기 때문에 세기가 증가한다. 반대로, D band는 MWNT 벽에 존재하는 무질서한 구조물 또는 결함에 의해 활성화되며, 그 세기는 결점의 수에 비례한다. D* band는 D band의 오버톤(overtone)이지만, 그 세기는 MWNT 벽에 존재하는 결함의 수에 반비례한다. 따라서 결함 수가 증가하면 G band(I_G)의 세기에 따라 D(I_D) 및 D* band(I_{D*})의 상대적 세기가 각각 증가하고 감소한다. 이러한 경향은 fig 1(a)에서 관찰되며 I_D/I_G의 비율이 pristine MWNT의 경우 1.345에서 MWNT - COOH 3.0h 및 MWNT - COCl 3.0h로 각각 1.960 및 1.941로 증가한다(fig. 1a에서 위쪽을 가리키는 검은 화살표). 대조적으로, I_{D*}/I_G의 비율은 fig. 1a의 D* band의 영역을 확대한 그림에서 아래쪽을 가리키는 검은 화살표로 표시된 것처럼 pristine MWNT는 0.062이지만, MWNT-COOH 3.0h는 0.045로 감소한다. 이러한 증가 및 감소된 비율은 MWNT의 벽에 형성된 작용기의 치환으로 볼 수 있지만, 카르복실산을 산성 염화물로 전환하는 것을 보장하지는 않는다. 형성된 작용기가 치환되었다는 것을 스펙트럼의 band 이동에

의해 확인되었다. 작용기의 특성에 따라 MWNT의 전자 구조와 결합 강도가 다르며, 그에 따라 라만 band가 이동한다. 라만 band 이동의 정확한 측정을 위해 보정 및 정규화된 라만 스펙트럼(fig. 1a)을 로렌츠 함수(fig. 1b)로 확인하였으며, 각 반응 단계에서 각 band의 라만 이동을 측정하여 서로 비교하였다. fig. 1(b)의 빨간색 실선에 파란색 화살표로 표시된 바와 같이, D 및 D* band는 MWNT-COOH 3.0h에서 각각 $1311 \sim 1319 \text{ cm}^{-1}$ 및 $2623 \sim 2631 \text{ cm}^{-1}$ 로 이동하였다. 먼저 band가 파란색 화살표(blue shift) 방향으로 이동한 것은 카르복실산과 같은 전자 인출 그룹으로 기능화된 CNT에서 일반적으로 관찰된다. 카복실산이 산성 염화물로 전환되면, fig. 1(b)의 빨간색 실선(MWNT-COOH)에서 빨간색 화살표(red shift) 방향으로 이동한 파란색 실선(MWNT-COCl)처럼 모든 band가 다시 낮은 에너지 영역으로 반대 방향으로 이동한다. 각 반응 단계에서 이러한 상이한 이동은 치환된 작용기가 각 반응 단계에서 서로 다르다는 것을 나타낸다. 따라서 Fig. 1(a)의 라만 스펙트럼을 통해 MWNT의 결합 발생 및 작용기의 형성을 확인할 수 있었고, Fig. 1(b)의 라만 스펙트럼을 통해 MWNT에 카르복실산 형성 및 산염화물로 치환된 것을 알 수 있다.

3.2 기능화된 MWCNT의 FT-IR 분석

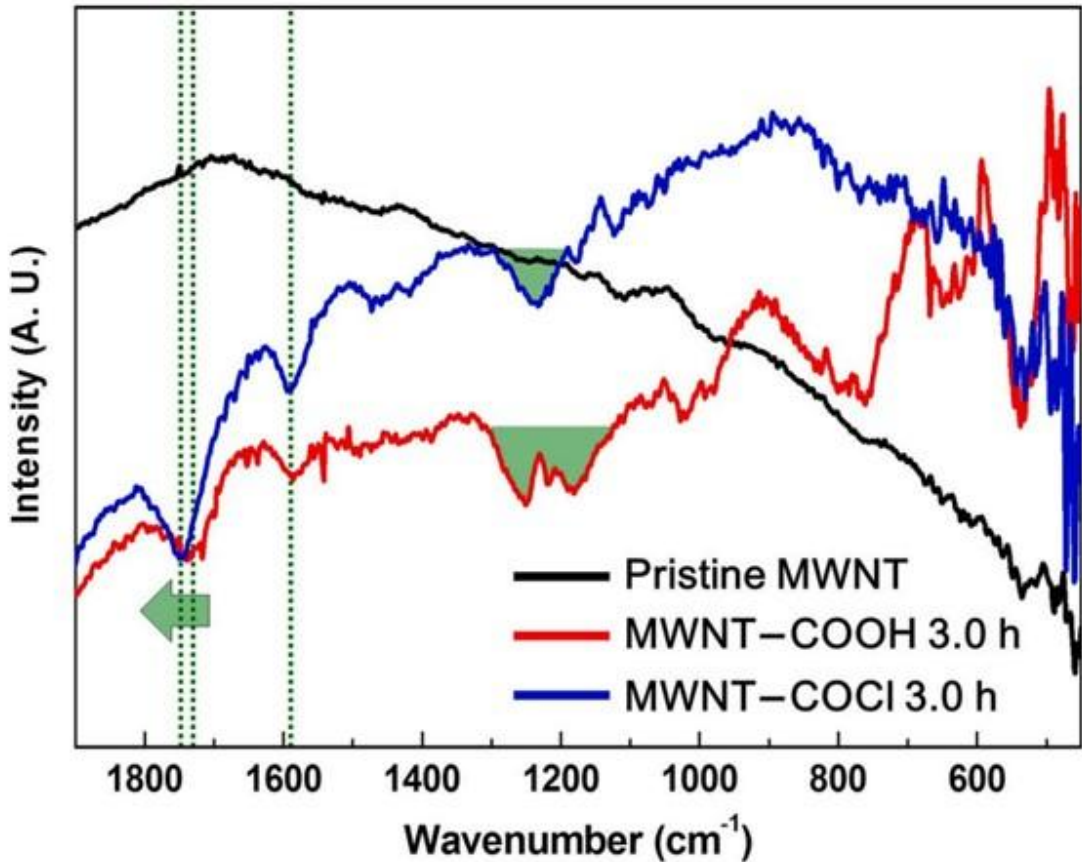


Figure. 2. Functionalized MWCNT의 FT-IR 분석

카복실산과 산염화물은 모두 카르보닐기를 가지고 있기 때문에 $1400 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 에서 공통적인 피크를 확인할 수 있음으로써 IR 분광법에 의해 피크의 존재를 감지할 수 있으며, 정확한 위치는 카르보닐기에 부착된 인접 원자와 pH 및 수소 결합과 같은 환경 조건에 따라 달라진다. Fig. 2는 pristine MWNTs(검은색 실선), MWNT-COOH 3.0 h(빨간색 실선), MWNT-COCl 3.0 h(파란색 실선)의 IR 스펙트럼을 보여준다. Fig. 2의 녹색 점선으로 표시된 것은 MWNT-COOH 및 MWNT-COCl은 모두 카르보닐 그룹에 해당하는 ~ 1590 및 $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개의 구별되는 피크를 보여주는 반면, Pristine MWNT의 스펙트럼에서는 이러한 피크가 관찰되지 않았다. $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ 의 band는 카르복실레이트의 비대칭 신장에 할당될 수 있다. 일부 카복실산은 Pristine

MWNT의 산 처리 후 중화 과정 중에 카르복실레이트으로 이온화된다. 이러한 이온화된 카르복실레이트는 염화티오닐과 반응하기 어렵기 때문에 MWNT-COCl 3.0h의 벽에 여전히 남아 스펙트럼에서 검출될 수 있다. 언뜻 보기에 MWNT-COOH 3.0h와 MWNT-COCl 3.0h의 스펙트럼 모두에서 $\sim 1730\text{cm}^{-1}$ 의 두 피크는 동일한 것으로 보이지만, 자세한 검사 결과 MWNT-COOH 3.0h에서 $\sim 1745\text{cm}^{-1}$ 로 약간의 변화가 그림 2와 같이 관찰된다. 이 스펙트럼 이동은 측정 중 기계적 오류(예: 광학 경로 및 성분 정렬 오류)로 인해 발생하지 않는다. 이는 $\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 이러한 이동이 관찰되지 않기 때문이다. 이러한 변화는 MWNTs의 산염화물에서 카르보닐기에 부착된 염소의 전자 인출 효과로 인해 발생할 수 있으며, 이는 카르복실산을 산염화물로 전환하는 증거를 제공한다. Fig. 2에 녹색으로 표시된 MWNT-COOH 3.0h 및 MWNT-COCl 3.0h 스펙트럼 모두에서 1235cm^{-1} 에서 단일 피크와 $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 에서 다중 피크가 관찰된다. 이전 연구에 따르면 산 처리는 MWNT 벽에서 카르복실산뿐만 아니라 알코올(C-OH)도 생성할 수 있다[35, 36]. MWNT-COOH 3.0h의 벽에는 일정한 수의 알코올이 생성되어 존재하는 것으로 추측되며, MWNT-COCl 3.0h의 벽에도 남아 있다. 두 스펙트럼에서 유사한 위치에 나타나는 여러 개의 단일 피크는 산 처리 동안 추가 생성물로 형성된 알코올의 C-O 신장에 할당될 수 있다. MWNT-COOH 3.0h의 알코올은 인접한 카복실산과 반응하거나 수소 결합을 형성할 수 있기 때문에 알코올에서 C-O의 결합 길이(결합 에너지)는 근처에 존재하는 작용기에 따라 다르며, 이는 MWNT-COOH 3.0h의 스펙트럼에서 여러 피크로 이어진다.

3.3 기능화된 MWCNT의 TGA 분석

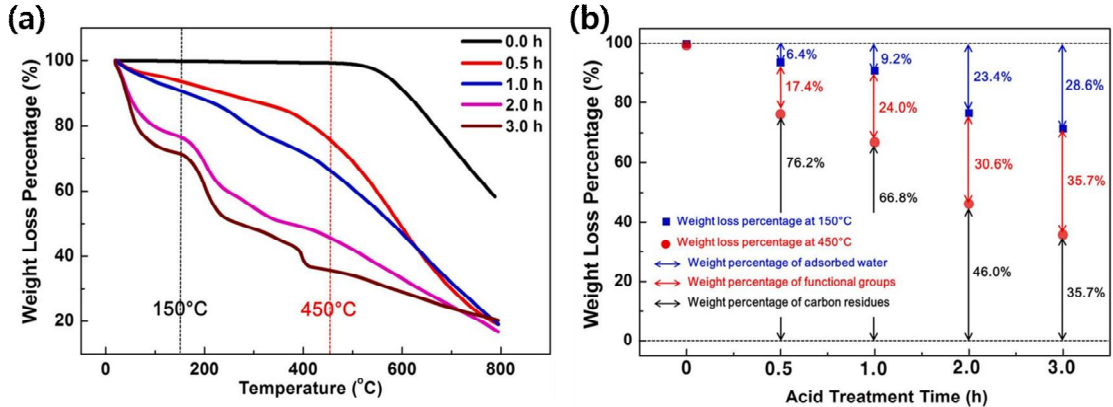


Figure. 3. Functionalized MWCNT의 열 중량 분석

산처리시 형성되는 카르복실산의 수가 최종 시료에서 키토산과 MWNT 사이의 화학결합의 수에 비례한다고 가정하고, 열중량분석기를 사용하여 산처리 시간에 따라 생성되는 카르복실산의 양을 정량화하였다(Fig. 3). 카르복실산이 산염화물로의 전환 및 산염화물과 아민 사이의 아미드 결합 형성과 같은 산 처리 후의 추가 반응은 일반적으로 사용되는 매우 효율적인 반응이기 때문에 이 가정은 유효하다. Fig. 3(a)는 열 중량 분석을 통해 Pristine MWNTs Fig. 3a의 검은색 실선과 MWNT-COOH 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h (fig. 3a의 빨간색, 파란색, 분홍색, 갈색 실선)의 무게 감소율을 확인할 수 있다. 전체적으로 무게 감소율은 온도 상승에 따라 감소하지만 산 처리 시간에 따라 무게 감소율이 다르다. 예를 들어, MWNT - COOH 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 h는 실온(RT)에서 150°C로 가열하는 동안 6.4, 9.2, 23.4 및 28.6%(fig. 4b)의 파란색 사각형 및 화살표]의 무게가 감소하고, 450°C 이상의 온도에서는 각각 17.4, 24.0, 30.6, 35.7%의 무게가 감소되었다. RT와 150°C 사이에 발생하는 무게 감소는 MWNT에 흡착된 물의 손실로 인한 것으로 잘 알려져 있으며, MWNT 벽에 형성된 작용기는 150~450°C에서 분해된다.

참고 문헌[37,38]의 계산 방법과 fig. 3의 데이터를 고려하면, 산 처리 시간에 따라 MWNT 벽에 치환된 작용기의 수를 정량화할 수 있다.

$$\frac{\text{The number of functional group}}{\text{The number of carbon}} \quad \text{식. 1}$$

먼저 TGA의 결과 값을 이용하여 탄소당 작용기의 수를 식. 1을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{(\text{The weight at } 450^{\circ}\text{C} - \text{the weight at } 150^{\circ}\text{C})/\text{the molecular weight of carboxylic acids}}{\text{The lost weight of carbon}/\text{the molecular weight of carbon}} \quad \text{식. 2}$$

산처리 과정에서 MWNT 벽에 형성된 작용기는 카르복실산이며 150~450°C 범위의 온도에서 MWNT를 포함한 탄소를 제외하고 분해가 된다는 것을 가정하면, 해당 범위의 온도에서 발생한 무게의 감소는 식. 1을 통해 식. 2로 계산하였다.

$$\frac{\text{The weight loss percentate (150 ~ 450}^{\circ}\text{C})/\text{the molecular weight of carboxylic acids}}{\text{The remained weight percentage at } 450^{\circ}\text{C}/\text{the molecular weight of carbon}} \quad \text{식. 3}$$

식. 2의 분자는 카르복실산의 분자량, 분모는 탄소의 분자량으로 나누는 식을 이용하여 퍼센세이지로 지정하면 식. 3을 얻을 수 있으며, 이를 통해 탄소당 카르복실산 수를 계산하였다. 이러한 계산식을 통해 MWNT-COOH를 합성하기 위해 실시한 산처리 시간이 0.5에서 1, 2, 3h로 각각 증가함에 따라 탄소당 추정 작용기 수는 0.0609에서 0.0958, 0.201, 0.267로 증가하였다.

$$\frac{17.4/45.0}{76.2/12.0} = 0.0609 \quad \frac{24.0/45.0}{66.8/12.0} = 0.0958$$

MWNT-COOH 0.5 h MWNT-COOH 1.0 h

식. 4

$$\frac{30.6/45.0}{46.0/12.0} = 0.201 \quad \frac{35.7/45.0}{35.7/12.0} = 0.267$$

MWNT-COOH 2.0 h MWNT-COOH 3.0 h

3.4 기능화된 MWCNT의 형태 분석

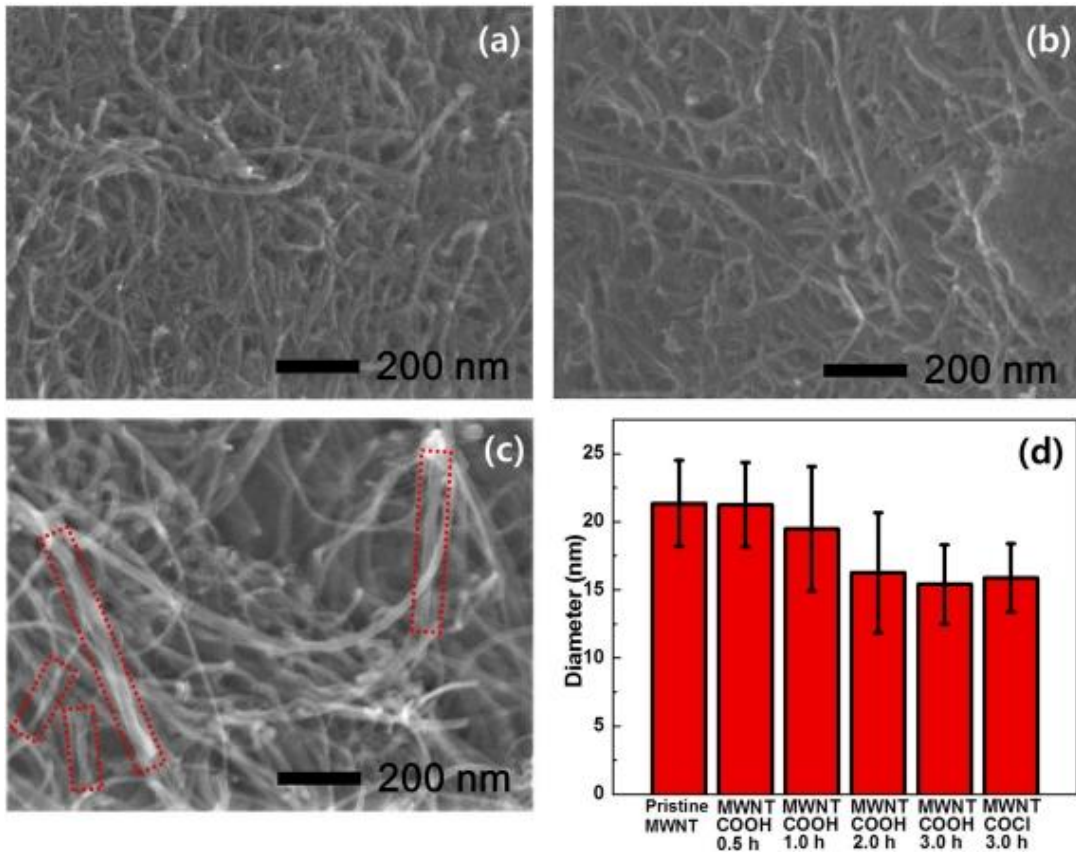


Figure. 4. Functionalized MWCNT의 FE-SEM 분석

MWNT가 키토산 SPE의 필러로 사용될 때, MWNT 벽에 형성된 각 작용기는 키토산과 MWNT 사이의 결합 형성을 위한 잠재적인 위치가 될 수 있다. 이러한 결합은 SPE에 가해지는 응력을 전달하는 데 핵심적인 역할을 할 수 있기 때문에, 더 많은 작용기로 형성된 MWNT는 키토산 SPE의 기계적 강도를 향상시키는 데 더 기여할 수 있다. 반대로, MWNT를 작용기로 대체하면 MWNT 구조에 결합이 발생하기 때문에, MWNT의 기계적 강도가 약화되어 쉽게 파괴될 수 있다.

MWNT-COOH 3.0h (fig. 4a)와 MWNT-COCl 3.0h (fig. 4b)의 형태를 FE-SEM을 통해 pristine MWNT의 형태와 비교하였다 (fig. 4c). 언뜻 보기에는 샘플 간에 형태학적으로 큰 차이가 관찰되지 않았고, MWNT의 길이가 짧아지거나 파괴된 것으로 보이지 않는다. 그러나 작용기가 형성된 MWNT의 직경을 자세히 비교하면 산처리 시간이

증가함에 따라 MWNT 직경이 점차 감소하였다 (fig. 4d). 오차 범위가 넓지만 MWNT의 평균 직경은 pristine MWNT의 경우 21 ± 3 nm에서 MWNT-COOH 3.0 h의 경우 15 ± 3 nm, MWNT-COCl 3.0 h의 경우 16 ± 3 nm로 감소하였다. 작용기가 형성된 MWNT 직경의 감소는 기능화된 MWNT 사이의 반 데르 발스 상호 작용의 감소로 인해 발생할 수 있다[39]. Fig. 4c의 빨간색 점선 사각형으로 표시된 것처럼 MWNT는 여러 영역에 번들로 존재하는 반면, fig. 4a, 4b에서는 MWNT 번들이 확인되지 않았다. 이는 산처리 과정에서 일부 번들로 존재한 MWNT가 분산되고 작용기가 형성된 것으로 추측된다. 이전 연구에 따르면, 산처리를 몇 시간 동안 수행하면 MWNT의 50 μ m 당 수십 개의 결함이 발생할 수 있으며, MWNT의 인장 강도는 약 70% 감소할 수 있다[28 - 30]. 이러한 선행 연구와 본 연구에서 얻은 TGA 데이터를 바탕으로 카르복실화로 인해 MWNT의 벽에 많은 결함이 발생해야 한다. 본 연구에서 수행한 산처리에 의해 MWNT의 모폴로지가 크게 변화하지는 않지만, MWNT의 기계적 강도가 크게 저하될 수 있으며, MWNT의 기능화를 통해 MWNT를 충전재로 사용한 복합체의 기계적 강도를 감소시킬 수 있을 것으로 예상된다.

3.5 SPEs의 물리적 특성 분석

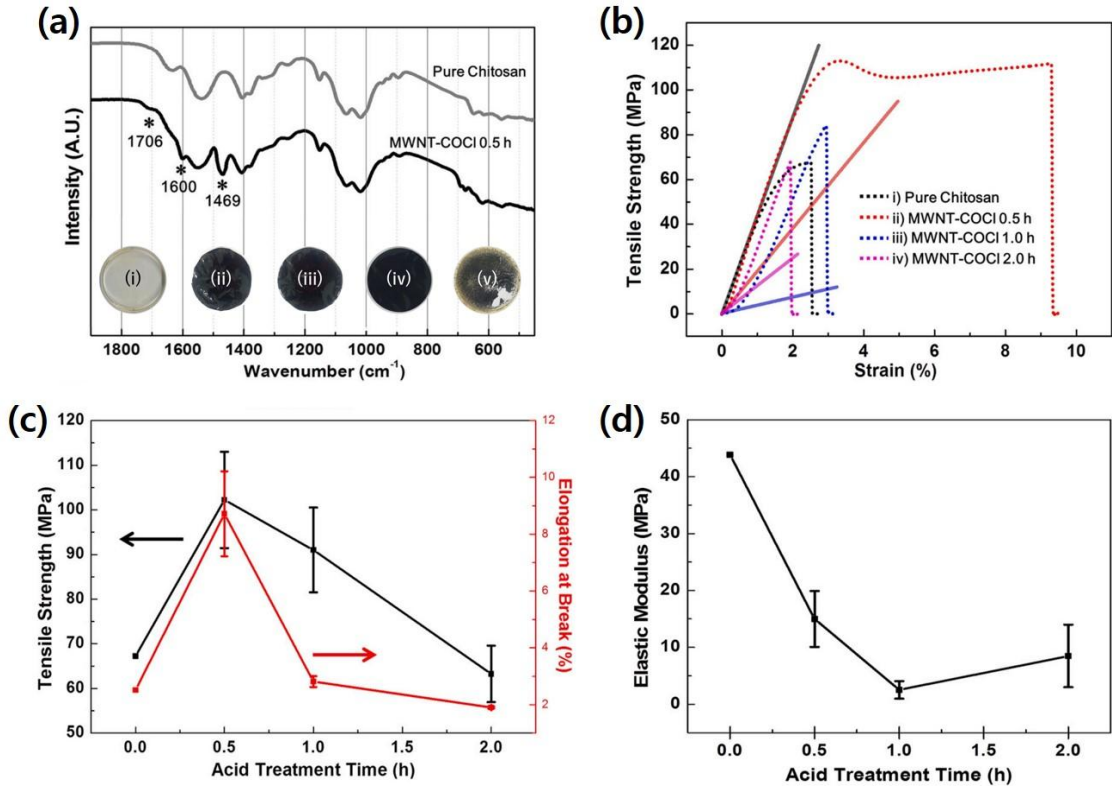


Figure. 5. SPE의 물리적 특성 분석

MWNTs와 MWNT-COCl 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h가 첨가된 키토산 SPE와 MWNT를 첨가하지 않은 순수한 키토산 SPE를 준비했다. 먼저 fig. 5a에 첨부된 순수한 키토산 SPE (i), MWNT-COCl 0.5 (ii), 1.0 (iii), 2.0 (iv) h가 첨가된 키토산 SPE의 기계적 물성을 분석하였다. MWNT-COCl 3.0 3.0 (v) h가 첨가된 키토산 SPE의 기계적 물성을 분석하지 않았는데 위 사진과 같이 MWNT가 키토산 SPE에서 균일하게 분산되지 않음을 확인하여 기계적 물성을 분석하는데 있어 객관적인 결과를 얻기 어려울 것으로 판단하였기 때문이다.

Fig. 5a에 순수한 키토산 SPE와 MWNT-COCl이 첨가된 키토산 SPE의 FT-IR을 측정된 결과 MWNT-COCl의 산염화물과 키토산 아민 사이의 아미드 결합의 형성이 확인되었다. MWNT-COCl이 첨가된 키토산 SPE에서 아미드 결합은 카르보닐 비대칭 신장과 새로운 C-N 결합을 확인할 수 있다[40-42]. 순수 키토산 SPE의 IR 스펙트럼

(Fig 5a의 회색 실선)과 비교하면, MWNT-COCl 0.5h를 포함하는 키토산 SPE에서 $\sim 1706\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 및 $\sim 1469\text{ cm}^{-1}$ 에서 세 개의 새로운 피크가 확인되었고, 이 세 개의 피크는 적색 시프트(red shift)된 카르보닐 신장으로 볼 수 있다. 산 염화물의 카르보닐 신장이 $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ 에서 사라지고 $\sim 1706\text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크가 나타나는 것은 아미드에서 공명 효과에 의한 이중 결합 특성의 손실로 인해 카르보닐 그룹의 강도가 약해진다는 것을 나타낸다. 카르복실레이트의 비대칭 신장은 $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 이온화된 카르복실레이트가 키토산의 아민과 반응하기 어렵기 때문에 이러한 작용기는 여전히 MWNT의 벽에 남아 있을 수 있다. $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 결합은 순수 키토산 SPE뿐만 아니라 MWNT에서도 피크가 관찰되지 않기 때문에 새로 형성된 C-N(아미드 결합) 신장으로 보인다.

이러한 분석을 고려할 때 MWNTs와 키토산은 아미드 결합을 통해 화학적으로 연결되어 있다는 결론을 내릴 수 있다. 제조된 키토산 SPE에 대한 대표적인 응력-변형 곡선 (Fig. 5b)과 기계적 특성에 대한 평균 값의 비교 (Fig. 5c, 5d)에서 볼 수 있듯이, MWNT-COCl 0.5h를 포함하는 키토산 SPE는 $102 \pm 11\text{ MPa}$ (Fig. 5c)의 가장 높은 인장 강도를 보여준다. 과단점에서 가장 긴 연신율은 $8.7 \pm 1.5\%$ (Fig. 5c의 빨간색 점선 및 실선)로 MWNT-COCl 0.5h가 첨가된 키토산 SPE이다. 이 값은 순수 키토산 SPE의 ~ 1.6 배 및 ~ 3.5 배이며, 인장 강도의 경우 91 ± 10 및 $63 \pm 6\text{ MPa}$ 이다. 하지만 MWNT - COCl 1.0 및 2.0h를 포함하는 키토산 SPE의 경우 2.8 ± 0.2 및 $1.9 \pm 0.04\%$ 로 감소한다. 산 처리 시간의 증가에 따른 이러한 감소는 산 처리 중에 MWNT 벽에 발생하는 결합의 증가의 결과로서 도입부에서 제안한 가설과 일치한다. SPE의 실용적인 적용을 위한 또 다른 중요한 기계적 특성은 탄성 계수이며, 탄성 영역 내에서 종방향 응력을 변형률로 나눈 값으로 정의된다. 탄성률이 낮다는 것은 작은 힘으로 변형이 용이하다는 것을 의미하므로, 연성 및 변형이 가능한 황화물계 고체 전해질의 장점에서 알 수 있듯이, 탄성률이 낮은 SPE는 전극과의 적합성 측면에서 유리할 수 있다[43].

SPE의 탄성 계수는 SPE의 이온전도도와도 밀접한 관련이 있다(fig. 5d). 탄성 계수는 이온전도도[44]에 반비례하므로, 탄성 계수가 낮은 SPE에서 높은 이온전도도가 예상된다. Fig. 5(b)의 대표적인 응력-변형 곡선의 실선으로 나타낸 것과 같이, 키토산 SPE와 MWNT-COCl 0.5, 1.0, 2.0h가 첨가된 키토산 SPE의 탄성 계수가 각각 $\sim 44\text{ MPa}$ 에서 15 ± 5 , 2.5 ± 1.6 , $8.5 \pm 5.5\text{ MPa}$ 로 감소였다. 이를 통해 산처리 시간이 증가할수록 탄성 계수가 감소하는 것을 알 수 있다. MWNT-COCl 1.0h이 첨가된 키토

산 SPE는 상대적으로 높은 탄성 계수를 가져 전극과의 최고의 적합성과 가장 높은 이온전도도를 보여줄 수 있다. 그러나, Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이, MWNT-COCl 1.0h가 첨가된 키토산 SPE는 낮은 인장강도와 짧은 파단 연신율을 나타냈다. 이는 MWNT-COCl 0.5h가 첨가된 키토산 SPE에 비해 약하게 가해진 힘 또는 약간의 변형으로 쉽게 파괴되거나 손상될 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 모든 기계적 특성을 고려하여 MWNT-COCl 0.5h가 첨가된 키토산 SPE를 지정하여 이온전도도 하였다.

3.6 SPE의 이온전도도 분석

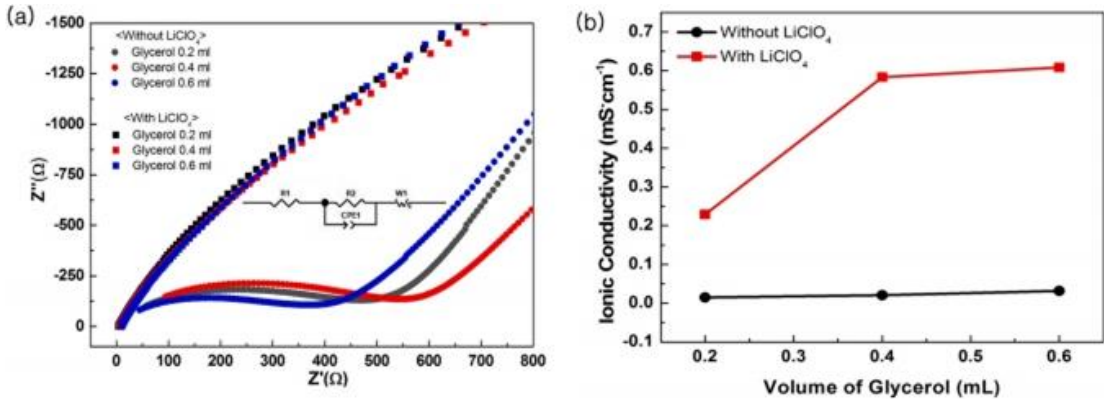


Figure. 6 SPE의 이온전도도 특성 분석

가소제가 첨가되지 않은 키토산 SPE의 이온전도도는 일반적으로 너무 낮아 안정적으로 측정할 수 없으므로 가소제가 포함된 샘플에 대해서만 이온전도도를 측정해야 한다. 그러나 도입부에서 설명한 바와 같이 가소제가 첨가되면 SPE의 기계적 특성이 저하될 수 있다. 이러한 기계적 특성의 저하를 방지하기 위해 MWNT를 필러로 사용했다. MWNT-COCl 0.5h(0.05%, w/v)를 키토산 SPE에 첨가하면 SPE의 기계적 특성을 유지하면서 가소제(글리세롤 0.6mL)를 첨가할 수 있으며, 키토산 SPE의 이온전도도를 안정적으로 측정할 수 있다. Fig. 6a의 검정, 빨강, 파랑 원형태의 점선에서 알 수 있듯이, LiClO₄를 첨가하지 않은 키토산 SPE 경우 임피던스 측정 결과는 고주파 영역에서 반원을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 이러한 전형적인 특성은 fig. 6a의 검은색, 빨간색 및 파란색 사각형 형태의 점선과 같이, 키토산 SPE에 LiClO₄(1%, w/v)가 도핑되면 사라지며, 이는 전도성이 주로 Li 이온 전달에 의해 발생함을 나타낸다[45].

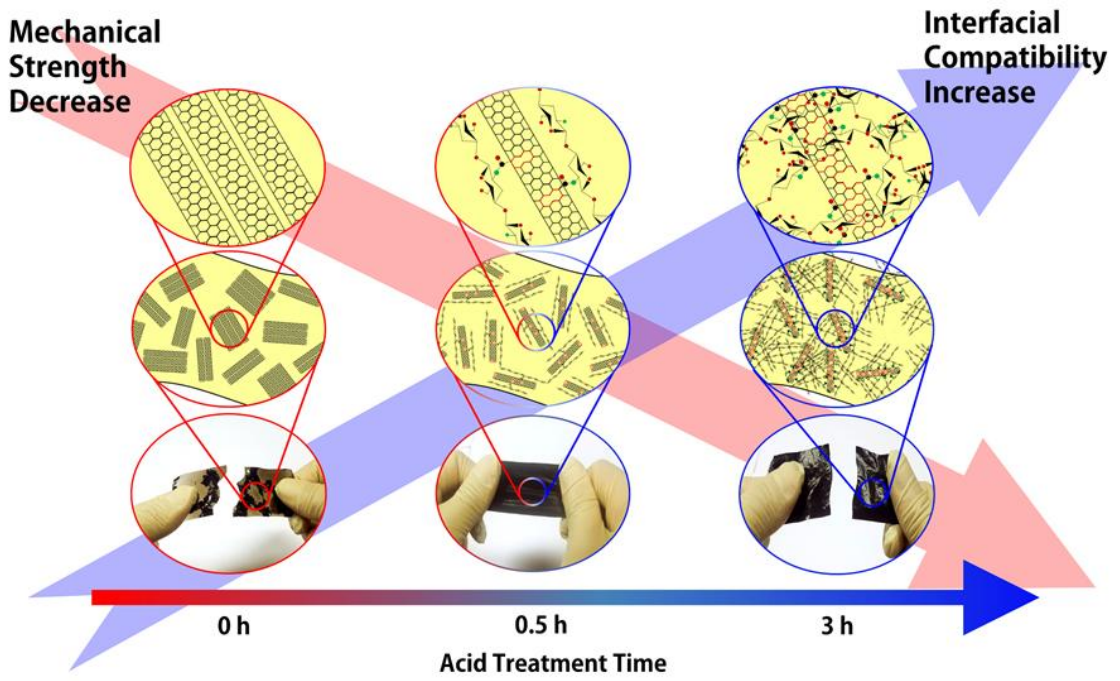
벌크 저항은 fig. 6a의 inset에 표시된 등가회로를 통해 계산하였고 fig. 6b의 glycerol volume의 함수로 플롯하였다. 10 mg의 MWNT-COCl 0.5 h(0.05%, w/v)가 첨가된 키토산 용액 20 mL에서 글리세롤 첨가량이 0.2, 0.4, 0.6 mL로 증가함에 따라 이온전도도는 15~21 및 32 $\mu\text{S}\Omega\text{cm}^{-1}$ (Fig. 6b)에서 비례적으로 증가한다. 글리세롤을 첨가하는 것은 고농도의 LiClO₄를 키토산 SPE에 도핑을 가능하게 한다. 도핑 농도는 이온전도도를 결정하는 중요한 요소이다. 글리세롤을 첨가하지 않은 경우 65°C에서 오븐에서 어닐링 과정에서 염이 침전되기 시작하기 때문에 MWNT-COCl 0.5 h(0.05%, w/v) 10

mg이 첨가된 키토산 용액 20 mL에 100 mg의 LiClO_4 (0.5%, w/v)를 도핑하기가 매우 어렵다. 대조적으로 글리세롤 0.2, 0.4, 0.6 mL를 첨가하면 LiClO_4 (1%, w/v) 200 mg을 쉽게 도핑할 수 있으며, 이온전도도는 각각 0.23, 0.58, 0.61 $\text{mS}\Omega\text{cm}^{-1}$ 로 증가한다(Fig. 6b). 상기 도핑량은 키토산 SPE에 첨가되는 MWNT-COCl 0.5 h의 양이 증가함에 따라 더욱 증가하며 MWNT-COCl의 양이 0.05 내지 0.1%(w/v)로 증가하는 경우, LiClO_4 의 최대 도핑량은 2.5%(w/v)로 증가할 수 있다. 그러나, 과도한 도핑 농도는 도판트 첨가로 인한 고분자 매트릭스의 강성 때문에 이온전도도를 감소시킨다[46]. 증가된 도핑 농도에서 높은 이온전도도를 구현하기 위해서는 가소제, 고분자 및 필러의 농도 간의 균형이 필요하다.

4. Conclusion

기능화된 MWNT는 SPE의 기계적 강도를 향상시키기 위해 필러로 사용될 때 양면 효과가 있다. MWNT 벽에 치환된 작용기는 고분자 매트릭스와 공유결합을 형성할 수 있다. 이러한 공유결합은 고분자 매트릭스에 가해지는 응력이 필러로 첨가된 MWNT에 적절하게 전달될 수 있도록 하여 SPE의 기계적 강도를 증가시킨다. 따라서 응력 전달을 고려할 때 치환된 작용기의 수가 많을수록 SPE의 기계적 강도가 높아진다.

그러나 MWNT의 기계적 강도를 고려할 때, MWNT의 기능화는 필연적으로 결함을 생성하여 MWNT의 기계적 강도를 감소시킬 수 있기 때문에 MWNT의 기능화가 반드시 유리한 것은 아니다. 이러한 양면 효과를 조사하기 위해 MWNT의 벽을 다른 농도의 산성 염화물로 대체했다. 높은 농도의 산 염화물은 키토산 폴리머 매트릭스의 아민 그룹과 다수의 아미드 결합을 형성할 수 있지만 MWNT 벽에 많은 결함을 초래할 수도 있다. 반대로, 낮은 농도의 산성 염화물은 반대의 효과를 나타낸다. 산염화물은 카르복실산으로부터 전환되어 산처리에 의해 형성되기 때문에 산처리시간(0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 h)에 따라 형성되는 수를 조절하였다. 산염화물의 농도가 다른 MWNT는 키토산 SPE의 필러로 사용되며, 산 처리 시간 측면에서 그 기계적 특성이 조사된다. MWNT-COCl 0.5h를 포함하는 SPE의 기계적 특성은 최고의 성능을 보여주며, 이온전도도는 다양한 농도의 첨가제(예: 가소제, 도펀트 및 필러)로 측정하여 실제 SPE에 대한 잠재적 적용 가능성을 조사하였다.



Picture. 7. 필러가 첨가된 고분자 고체 전해질의 기계적 강도와 계면 호환성의 관계

5. References

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359 - 367.
- [2] Da Deng, Li-ion batteries: basics progress, and challenges, *Energy Sci. Eng* 3 (2015) 385 - 418.
- [3] E. Dan Doughty, Peter Roth, A general discussion of Li ion battery safety, *The Electrochem. Soc. Interface* 21 (2012) 37 - 44.
- [4] Qingsong Wang, Jinhua Sun, Guanquan Chu, Lithium ion battery fire and explosion, in: *Fire Safety Science-Proceedings of the Eighth International Symposium, 2021*, pp. 375 - 382.
- [5] Lingxi Kong, Chuan Li, Jiuchun Jiang, Michael G. Pecht, Li-ion battery fire hazards and safety strategies, *Energies* 11 (2018) 2102.
- [6] A. Mauger, C.M. Julien, Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? *Sustainable Ionics* 23 (2017) 1933 - 1947.
- [7] Wenqiang Zhang, Jinhui Nie, Fan Li, Zhong Lin Wang, Chunwen Sun, A durable and safe solid-state lithium battery with a hybrid electrolyte membrane, *Nano Energy* 45 (2018) 413 - 419.
- [8] Perla B. Balbuena, Electrolyte materials-Issues and challenges, in: *AIP Conference Proceedings* 1597, 2014, pp. 82 - 97.
- [9] E. Peter Roth, Christopher J. Orendorff, How electrolytes influence battery safety, *Electrochem. Soc. Interface* 21 (2012) 45 - 49.

- [10] Jeffrey W. Fergus, Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries 195, 2010, pp. 4554 - 4569.
- [11] Koh Sing Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, Joon Ching Juan, A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications, *Ionics* 22 (2016) 1259 - 1279.
- [12] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide), *Polymer* 14 (1973) 589.
- [13] Graham Swift, Directions for environmentally biodegradable polymer research, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 105 - 110.
- [14] N.S. Salleh, Shujahadeen B. Aziz, Z. Aspanut, M. F. Z., Kadir, Electrical impedance and conduction mechanism analysis of biopolymer electrolytes based on methyl cellulose doped with ammonium iodide, *Ionics* 22 (2016) 2157 - 2167.
- [15] Pradeep K. Varshney, Shikha Gupta, Natural polymer-based electrolytes for electrochemical devices: a review, *Ionics* 17 (2011) 479 - 483.
- [16] Marguerite Rinaudo, Chitin and chitosan: properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603 - 632.
- [17] Izabela Stepniak, Maciej Galinski, Krzysztof Nowacki, Marcin Wysokowski, Paulina Jakubowska, Vasilii V. Bazhenov, Tilmann Leisegang, Hermann Ehrlich, Teofil Jesionowski, A novel chitosan/sponge chitin origin material as a membrane for supercapacitors-preparation and characterization, *RSC Adv.* 6 (2016) 4007 - 4013.

- [18] Y.N. Sudhakar, M. Selvakumar, D. Krishna Bhat, LiClO₄-doped plasticized chitosan and poly(ethylene glycol) blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors, *Ionics* 19 (2013) 277 - 285.
- [19] Shujahadeen B. Aziz, Thompson J. Woo, M.F.Z. Kadir, Hameed M. Ahmed, A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models, *J. Sci* 3 (2018) 1 - 17.
- [20] Asghar Bodaghi, An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers, *Polym. Adv. Technol.* 31 (2020) 355 - 367.
- [21] Tizazu Mekonnen, Paolo Mussone, Hamdy Khalil, David Bressler, Progress in bio- based plastics and plasticizing modifications, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13379 - 13398.
- [22] Maëva Bocque, Coline Voirin, Vincent Lapinte, Sylvain Caillol, Jean- Jacques Robin, Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 54 (2016) 11 - 33.
- [23] Agnieszka Pawlicka, Marins Danczuk, Wladystaw Wieczorek, Ewa Zygałło- Monikowska, Influence of plasticizer type on the properties of polymer electrolytes based on chitosan, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8888 - 8895.
- [24] G.O. Machado, H.C.A. Ferreira, A. Pawlicka, Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3827 - 3831.
- [25] Shikha Gupta, Pradeep K. Varshney, Effect of plasticizer concentration on structural and electrical properties of hydroxyethyl cellulose (HEC)-based polymer electrolyte, *Ionics* 23 (2017) 1613 - 1617.

- [26] A.V. Radhamani, Hon Chung Lau, S. Ramakrishna, CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions, *Composites Part A* 114 (2018) 170 - 187.
- [27] Ying-Ling Liu, Wei-Hong Chen, Yu-Hsun Chang, Preparation and properties of chitosan/carbon nanotube nanocomposites using poly(styrene sulfonic acid)-modified CNTs, *Carbohydr. Polym.* 76 (2009) 232 - 238.
- [28] Weiwei Zhou, Shun Sasaki, Akira Kawasaki, Effective control of nanodefects in multiwalled carbon nanotubes by acid treatment, *Carbon* 78 (2014) 121 - 129.
- [29] Go Yamamoto, Ji Won Suk, Jinho An, Richard D. Piner, Toshiyuki Hashida, Toshiyuki Takagi, Rodney S. Ruoff, The influence of nanoscale defects on the fracture of multi-walled carbon nanotubes under tensile loading, *Diam. Relat. Mater.* 19 (2010) 748 - 751.
- [30] Steven L. Mielke, Diego Troya, Sulin Zhang, Je-Luen Li, Shaoping Xiao, Roberto Car, Rodney S. Ruoff, George C. Schatz, Ted Belytschko, The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 413 - 420.
- [31] Mohammad Moniruzzaman, Karen I. Winey, Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules* 39 (2006) 5194 - 5205.
- [32] Akira Takakura, Ko Beppu, Taishi Nishihara, Akihito Fukui, Takahiro Kozeki, Takahiro Namazu, Yuhei Miyauchi, Kenichiro Itami, Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures, *Nat. Commun.* 10 (2019) 3040.

- [33] Hyung-ick Kim, Mei Wang, Stephanie K. Lee, Junmo Kang, Jae-Do Nam, Lijie Ci, Jonghwan Suhr, Tensile properties of millimeter-long multi-walled carbon nanotubes, *Sci. Rep.* 7 (2017) 9512.
- [34] Z. Moridi, V. Mottaghitalab, A.K. Haghi, A detailed review of recent progress in carbon nanotube/chitosan nanocomposites, *Cellul. Chem. Technol.* 45 (2011) 549 - 563.
- [35] C. PirLOT, I. Willems, A. Fonseca, J.B. Nagy, J. Delhalle, Preparation and characterization of carbon nanotube/polyacrylonitrile composites, *Adv. Eng. Mater.* 4 (2004) 109 - 114.
- [36] H.W. Goh, S.H. Goh, G.Q. Xu, K.P. Pramoda, W.D. Zhang, Crystallization and dynamic mechanical behavior of double-C60-end-capped poly(ethylene oxide)/multi-walled carbon nanotube composites, *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 236 - 241.
- [37] Le Thi Mai Hoa, Characterization of multi-walled carbon nanotubes functionalized by a mixture of HNO₃/H₂SO₄, *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 43 - 51.
- [38] Matteo D'Este, Macro De Nardi, Enzo Menna, A co-functionalization approach to soluble and functional single-walled carbon nanotubes, *Eur. J. Org. Chem.* 2006 (2006) 2517 - 2522.
- [39] Shaolei Liang, Guangfen Li, Run Tian, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxylic and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 3513 - 3524.

- [40] B.R.C. de Menezes, F.V. Ferreira, B.C. Silva, E.A.N. Simonetti, T.M. Bastos, L. S. Cividanes, G.P. Thim, Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 14311 - 14327.
- [41] S.T. Dube, R.M. Moutloali, S.P. Malinga, Hyperbranched polyethyleneimine/multi-walled carbon nanotubes polyethersulfone membrane incorporated with Fe-cu bimetallic nanoparticles for water treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103962.
- [42] Sabrina Weigl, Klaus Bretterbauer, Günter Hesser, Wolfgang Schofberger, Christian Paulik, Synthesis, Characterization, and description of influences on the stabilizing activity of antioxidant-functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 81 (2015) 305 - 313.
- [43] Zhanlai Ding, Jianlong Li, Jiao Li, Cunran An, Review - interfaces: key issue to be solved for all solid-state lithium battery technologies, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020), 070541.
- [44] Davide Grazioli, Osvalds Verners, Vahur Zadin, Daniel Brandell, Angelo Simone, Electrochemical - mechanical modeling of solid polymer electrolytes: impact of mechanical stresses on Li-ion battery performance, *Electrochim. Acta* 296 (2019) 1122 - 1141.
- [45] M.M.E. Jacob, S.R.S. Prahakaran, S. Radhakrishna, Effect of PEO addition on the electrolyte and thermal properties of PVDF-LiClO₄ polymer electrolytes, *Solid State Ionics* 104 (1997) 267 - 276.
- [46] S. Rajendran, M. Sivakumar, R. Subadevi, Effect of salt concentration in poly(vinyl alcohol)-based solid polymer electrolytes, *J. Power Sources* 124 (2003) 225 - 230.

ABSTRACT

Chapter 2. Control of porous structure thickness and pore size on based PDMS using eulsion and application of pressure sensor

Kim Jae Seok

Advisor : Prof. Lim Jong Kuk, Ph.D.

Department of Chemistry,

Graduate School of Chosun University

A pressure sensor is a device that converts pressure into an electrical signal, and the type of pressure sensor is determined by various conditions such as measurement target, operating range, selectivity, stability, sensitivity, and response speed. Research is steadily being conducted to develop pressure sensors with a wider operating range, high sensitivity, and fast response speed. Among them, the frequency of applying a piezo-resistance type pressure sensor is increasing. In order to increase the sensitivity, a hierarchical structure such as a pattern or microstructure was applied to the surface of the pressure sensor to show higher sensitivity at the same pressure. Studies have been reported to form porous structures in patterns entered on surfaces to exhibit high sensitivity at very small pressures (<1,000 Pa). Very low sensitivity was confirmed at a relatively high pressure (>10 kPa). This is because when the pressure sensor is compressed by applying pressure, it tends to have saturation or low compressibility of the pattern and hierarchy applied to the surface. Conversely, the sponge-type pressure sensor appeared at high pressure, but there was a problem of low sensitivity at low pressure. In this study, porous structures were formed on the surface and inside to expand the operating range of pressure sensors and increase sensitivity. It is intended to develop a pressure-resistant pressure sensor that can expand the operating range and increase the sensitivity by adjusting the thickness of the porous structure formed inside and the size and amount of surface pores.

1. Introduction

압력센서는 압력을 전기신호로 변환하는 장치이며, 측정대상, 동작범위, 선택도, 안정성, 감도, 응답속도 등 여러 조건에 따라 압력센서의 종류가 결정된다. 많은 연구자들은 더 넓은 동작범위, 높은 감도, 빠른 응답속도를 갖는 압력센서를 개발하기 위한 연구를 진행하고 있으며, 그중에서 압저항식 압력센서의 원리를 적용하고 있다[1]. 압저항식 압력센서는 빠른 응답속도, 높은 감도, 넓은 동작범위를 가지고 있으며, 특히 소형화 및 가벼운 무게를 적용하기 위해 Polydimethylsiloxane(PDMS)이 널리 사용되고 있다[2]. PDMS는 독성이 낮고 불연성인 특징을 가지고 있기 때문에 일상 생활, 산업적으로 널리 사용되고 있는 물질이며 물성은 분자량, 가교도, 표면 특성 등에 적용되고 있다. 또한 투명하고 고무와 같은 특성을 가지고 있어 반도체, 바이오 미세전기전자시스템(Bio-MEMS)의 핵심 공정인 소프트 리소그래피 공정, 압력센서의 핵심 부품은 측정 요소에 사용된다.

최근 이를 더 높이기 위해 전극에 닿는 압저항식 압력센서의 표면을 패턴 혹은 미세구조와 같은 계층 구조[3-5]를 적용하거나 나노입자, 와이어, 탄소 화합물[6] 등 첨가하는 연구가 많이 보고되고 있다. 표면에 이러한 패턴이 적용된 압저항식 압력센서는 낮은 압력에서 높은 감도를 나타내었다. 또한 더 높은 감도를 나타내기 위해 압저항식 압력센서 표면에 형성된 패턴 및 미세구조에 다공성 구조를 형성시키는 연구가 보고되었다. 다공성 구조가 형성된 압저항식 압력센서는 다공성 구조가 형성되지 않은 압저항식 압력센서보다 동일한 압력 대비 더 높은 감도를 나타내었다. 하지만 상대적으로 높은 압력(>10 kPa)에서 매우 낮은 감도가 확인되었다. 이러한 원인은 압력을 가하여 압력센서가 압축이 되면 표면에 적용된 패턴 및 계층 구조의 포화 혹은 낮은 압축성을 가지는 경향이 있기 때문이다. 반대로 스펀지 형태의 압저항식 압력센서[7]는 높은 압력에서 나타내었지만 낮은 압력에서는 낮은 감도를 나타내는 문제점이 발생하였다[8, 9].

압저항식 압력센서 표면에 패턴 및 다공성 구조를 형성시켜 낮은 압력에서 높은 감도를 나타내지만 높은 압력에서 낮은 감도를 나타내는 문제점을 보완하기 위해 압저항식 압력센서에 표면에 형성된 다공성 구조를 표면 및 내부에 적용시켰다. 내부에 형성된 다공성 구조의 두께를 조절함으로써 낮은 압력에서 더 높은 감도를 나타냄과 동시에 표면에 다공성 구조가 형성된 압저항식 압력센서보다 더 높은 압력에서 기존 압저항식 압력센서보다 낮지 않은 감도가 관측하는 압저항식 압력센서를 제조하였다. 이러

한 압저항식 압력센서를 제조하기 위해 밀도를 조절한 친수성 고분자 키토산 용액을 분산액, PDMS를 연속상으로 하여 에멀전 상태를 유도하였다. 키토산의 밀도가 PDMS보다 높아 밀도로 가라앉게 된다. 또한 건조하면 키토산 용액의 용매인 증류수가 천천히 증발하면서 키토산 고분자 매트릭스가 압축 및 굳어져서 구체의 형태로 형성된다. 또한 첨가된 키토산의 양이 증가할수록 이러한 형태의 크기 및 내부에 형성되는 두께가 증가하게 된다. 키토산이 구체 형태로 형성 및 함유된 PDMS를 Acetic acid로 키토산을 제거함으로써 다공성 구조를 유도할 수 있다.

1.1 압력 센서

1.1.1 압력 센서의 정의

압력 센서는 물리량을 측정하고 이를 신호로 변환하는 장치이며 신호는 전기적 혹은 광학적으로 구분된다. 액체 또는 기체가 표면에 가하는 힘으로 정의되며 표면적 단위 당 힘의 단위로 측정된다. 일반적인 단위는 파스칼(Pa), 바(bar), N/mm² 또는 psi(제곱 인치당 파운드)이다.

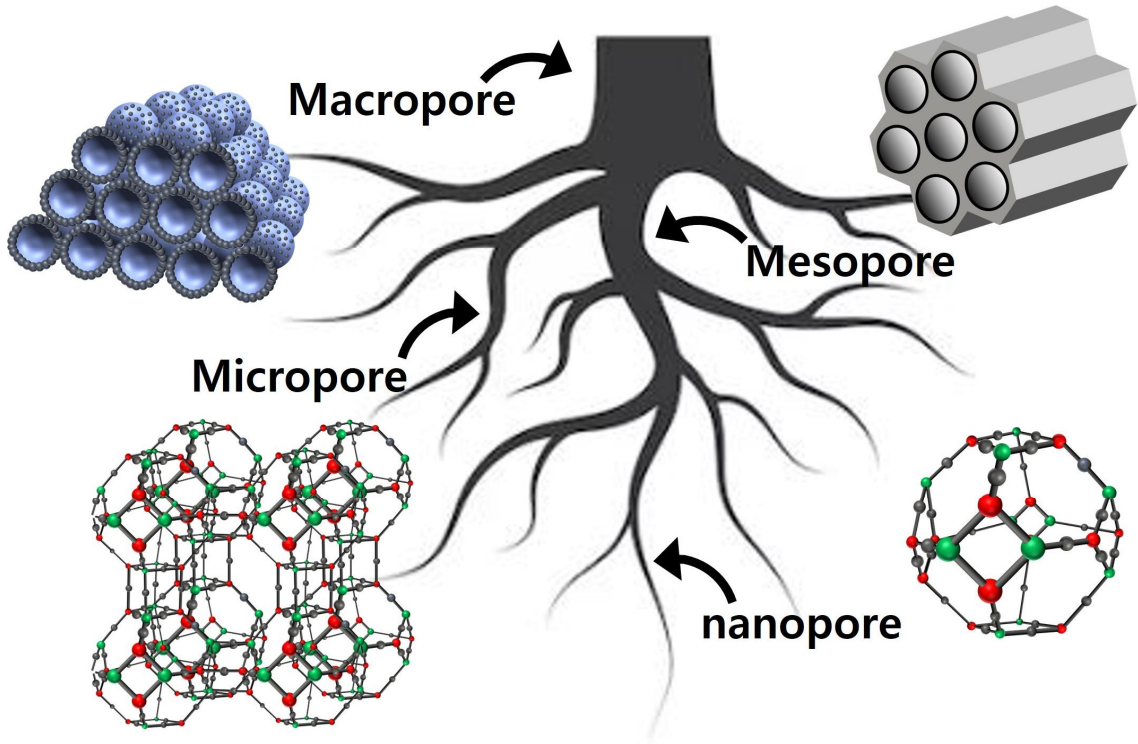
1.1.2 압력 센서의 분류

압력 센서는 정확한 결과를 도출하기 위한 과정과 범위에 따라 종류가 결정된다. 특히 환경에 따른 압력의 변화를 감지하기 위해 Capacitive 압력 센서, 피에조 저항 압력 센서가 주로 사용되고 있다[10]. Capacitive 압력 센서는 압력 캐비티와 다이어프램을 사용하여 가변 cavity를 생성하고 압력이 가해지면 다이어프램(Diaphragm)이 변형되고 그에 따라 capacitance가 감소한다. 이 capacity 변화는 전기적으로 측정할 수 있으며 적용된 압력과 관련하여 설정된다. 또한 Caprcitive 압력 센서의 부품 중 다이어프램과 기판(Substrate) 재료의 특성과 형태, 크기에 따라 감도와 안정성 등의 조건, 제조 방법 등이 결정된다[11].

피에조 저항 압력 센서는 센서에 적용된 압력의 결과로 변형을 감지하는 통합 스트레인 게이지와 함께 실리콘으로 제조된 다이어프램으로 구성하거나 표면에 패턴 및 미세 구조를 입력할 수 있다. 특히 피에조 저항 압력 센서는 우수한 감도 및 안정성을 나타내고 다른 센서에 비해 상대적으로 저렴한 비용으로 작은 형태로 제조할 수 있다[12].

1.2 다공성

다공성 구조를 형성한 물질의 기공 직경은 Macropore, Mesopore, Micropore, Nanopore로 불리고 있으며, Macropore의 직경은 50nm 이상, Mesopore의 직경은 2-50nm, Micropore의 직경은 1-2nm, Nanopore의 직경은 1nm 이하의 단위로 분류되고 있다[13].



Picture. 1. 다공성 구조 기공의 직경에 따른 분류

다공성 구조를 전극에 닿는 표면 혹은 전체를 압저항식 압력센서에 적용한 연구가 많이 보고 되었다. 이러한 연구는 압저항식 압력센서에 다공성 구조를 형성시켜 더 적은 압력으로 더 높은 전류값을 나타내는 결과가 도출되었다. 압저항식 압력센서에 다공성 구조를 형성시키고 압력을 가하면 적용되는 압축 계수의 감소로 인해 적은 힘으로 더 많이 압축된다[14]. 이는 전극에 닿는 압저항식 압력센서 표면의 면적이 증가하여 측정되는 전류의 값이 증가하는 결과를 유도한다[15]. 또한 압저항식 압력센서에 다공성 구조를 형성함으로써 무게가 가볍고[16, 17], 압력을 가함에 따라 압력센서에 발생하는 충

격 및 진동[18]을 흡수할 수 있다. 또한 PDMS의 높은 탄성과 기계적 강도의 특성이 기반이기 때문에 다공성 구조의 형성은 특성이 향상된다.

전극에 닿는 압저항식 압력센서의 표면 면적이 다공성 구조가 형성되지 않은 압저항식 압력센서보다 동일한 압력 대비, 감도가 증가하는 결과가 보고되었다. 이러한 결과를 인용하여 압저항식 압력센서 표면 및 내부에 다공성 구조 형성시키고 크기 및 두께를 조절하였다.

2. Experiment

2.1 Material

본 실험에서 사용된 Chitosan(MW : 1,000 kDa)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. Acetic acid(99.5%, EP)는 대정화금에서 구입하였다. PEDOT:PSS는 Peraus에서 구입하였다. PDMS(SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer Kit)와 Curing agent는 DOW에서 구입하였다. 구매한 시료 및 시약은 추가적인 정제 없이 사용하였다. 전극 주 재료인 Copper tape와 패턴 입력으로 사용된 Sandpaper는 아마존에서 구입하였으며 세척 및 건조 후 사용하였다.

2.2 PDMS기반 압저항식 압력센서 제조

2.2.1 CS solution 제조

Vial에 3% (v/v) Acetic acid Solution 50 ml 에 Chitosan 0.75 g을 50 ml 첨가하고 혼합물을 실온에서 8시간 동안 상온에서 교반하였다. 그 후, 데시게이터에 넣어 진공상태로 4시간 동안 유지하여 chitosan solution 내부에 존재하는 air를 제거하여 CS solution을 제조하였다.

2.2.2 CS가 함유된 PDMS 제조

Vial에 PDMS와 Curing agent를 10:1 비율(v/v)로 혼합 후, CS solution을 일정한 비율에 첨가한다. 그 후, 30분동안 400 rpm의 세기로 상온에서 교반하였다. 위 혼합물을 진공상태에서 약 2시간동안 방치하여 PDMS 내부의 공기를 제거하였다. Sandpaper 밀면에 양면테이프를 붙인 후 Petri Dish(50 × 15 mm)에 부착하여 고정시켰다. 공기가 제거된 CS가 함유된 PDMS를 Sandpaper가 부착된 Petri Dish에 부은 후, 진공상태에서 약 2시간동안 방치하여 여분의 공기를 제거하였다. 70℃에서 6시간동안 건조하고 CS가 함유된 PDMS와 Sandpaper를 분리하여 CS가 함유된 PDMS를 얻었다. CS가 함유된 PDMS를 10 × 10 mm의 크기 및 정사각형 모양으로 잘라 상온에서 보관하였다.

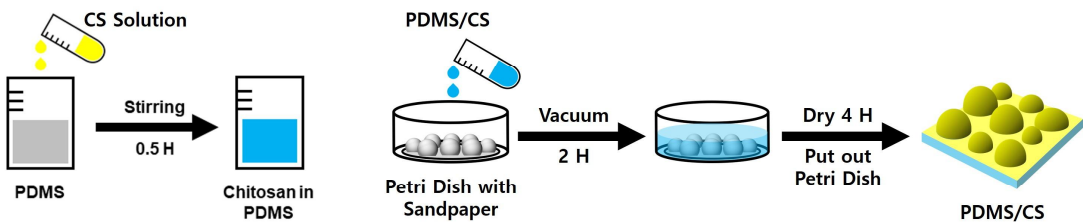
2.2.3 CS가 제거된 PDMS 제조

CS가 함유된 PDMS를 20% (v/v) Acetic acid solution 50ml가 담긴 Vial에 넣은 후, 상온에서 12시간 동안 교반하여 표면의 CS를 제거하였다. DI water로 5회 세척하여 PDMS 표면에 존재하는 Acetic acid와 CS를 제거하였다. PDMS 내부에 CS가 존재할 수 있기 때문에 PDMS를 20% (v/v) Acetic acid solution 50ml가 담긴 Vial에 넣은 후, 2시간동안 sonication 하였다. sonication이 완료되면 DI water로 5회 세척하고 위 방법을 1회 추가 진행하여 CS가 제거된 PDMS를 얻었다.

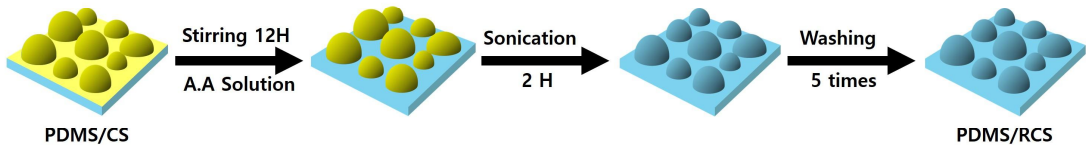
2.2.4 PEDOT:PSS 코팅

CS가 함유된 PDMS와 CS가 제거된 PDMS의 Sandpaper와 닿은 표면이 위로 향하게 하여 Slide glass에 올린 후, 15분동안 산소 플라즈마 처리하였다. 산소 플라즈마 처리가 완료 되면 PDMS 표면에 PEDOT:PSS를 한방울 떨어뜨린 후, 700 rpm의 세기로 10분동안 스핀코팅 및 125℃에서 어닐링하였다.

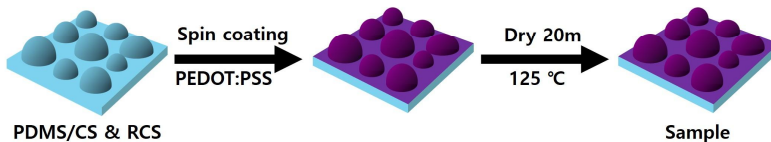
(a) CS가 함유된 PDMS 용액 (b) CS가 함유된 PDMS 기반 압력센서



(c) CS가 제거된 PDMS 기반 압력센서

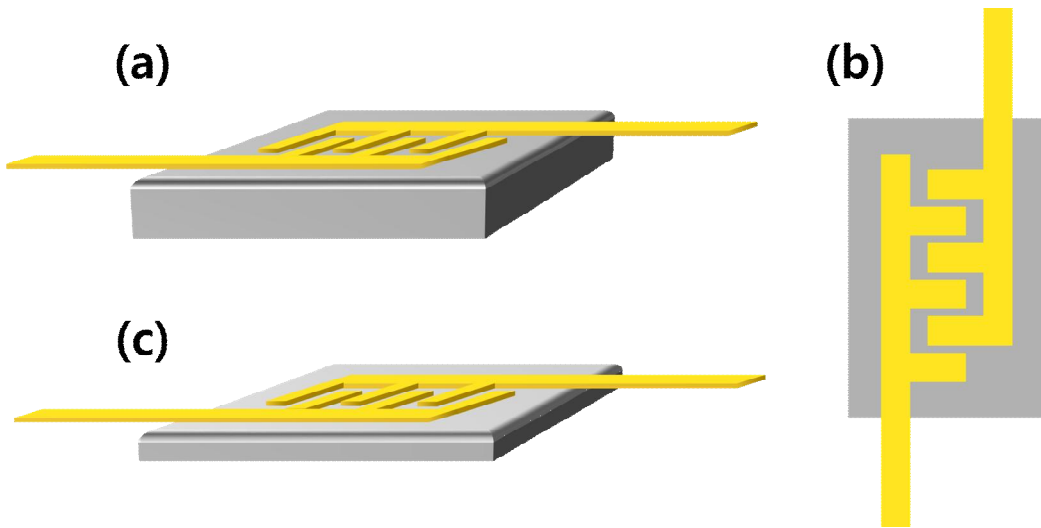


(d) PDMS 기반 압력센서 표면에 전도성 물질 코팅



Picture. 2. CS 함유 및 제거된 PDMS 기반 압력센서 제조

2.3 전극 제조



Picture. 3. 전극 제조

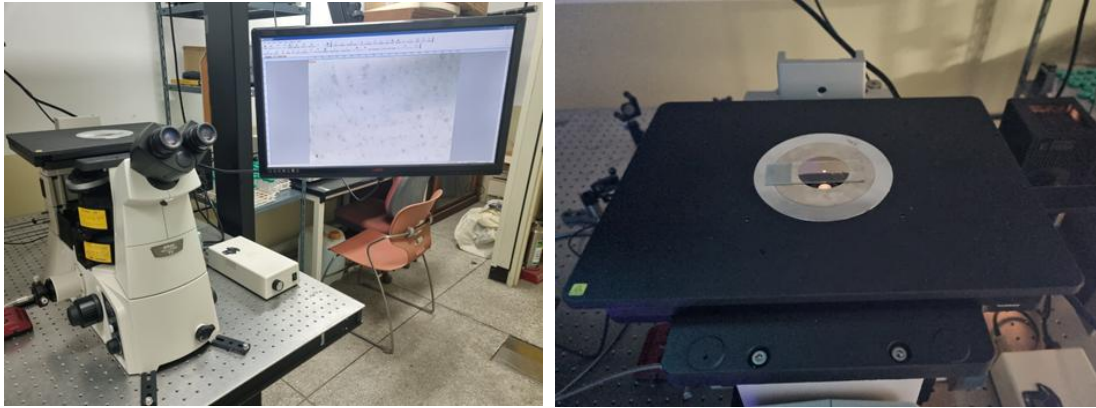
2.3.1 압력 증가에 따른 전극 제조

압력 증가에 따른 전극을 제조하기 위해 Picture. 4a, 4b와 같은 형태로 제조한다. 먼저 Copper tape를 picture. 4b의 노랑색 전극에 맞게 도면을 그린다. 도면따라 잘라진 Copper tape 접착면에 부착된 종이를 분리하고 Copper tape 접착면에 양면테이프를 부착하여 Copper tape 모양에 맞춰 자른다. Figure. 4a와 같이 아크릴판에 양면테이프가 붙여진 Copper tape를 붙인다.

2.3.2 Motion에 따른 전극 제조

움직임으로서 전류를 측정할 위한 전극을 제조하기 위해 Picture. 4b, 4c와 같은 형태로 제조한다. 먼저 Copper tape 접착면에 부착된 종이에 Figure. 4b의 도면을 그린 후 자른다. 도면따라 잘라진 Copper tape와 접착면에 부착된 종이를 분리하고 Copper tape 접착면에 양면테이프를 부착하여 Copper tape 모양에 맞춰 자른다. picture. 4c와 같이 PET film에 양면테이프가 붙여진 Copper tape를 붙이고 Copper tape의 형태에 맞춰서 PET film을 자른다.

2.4 에멀전에서의 CS 방울 분석



Picture. 4. 에멀전에서의 CS 분산액 크기 분석

PDMS, Curing agent, 밀도가 다른 CS solution이 첨가된 혼합물과 공기가 제거된 혼합물을 각각 0.3 ml씩 채취하여 Slide glass 위에 올린 후, 10배의 배율로하여 Microscope로 촬영하였다.

2.5 PDMS 표면 다공성 구조 형태 분석

Pure PDMS, CS가 첨가된 PDMS, CS가 제거된 PDMS의 표면과 내부에 형성된 다공성 구조의 형태를 분석하고자 조선대학교 공동실험실습관에 FE-SEM 촬영을 의뢰하였다. FE-SEM 촬영하기 전, 백금 코팅을 진행하고 촬영하였다.

2.6 에멀전에서의 CS 두께 분석

공기가 제거된 상태의 혼합물이 담긴 Vial을 오븐에 넣고 70°C에 건조를 진행하였다. Vial에 담긴 혼합물의 평균 높이는 약 4.8-5.1 cm 이며, 건조하는 시간이 경과됨에 따라 혼합물에 존재하는 CS가 하부로 이동 및 상부에는 PDMS만 존재하는 것을 촬영하여 CS의 두께를 촬영하였다.

3. Results and Discussion

3.1 에멀전에서의 CS 형태 분석

다른 밀도와 일정량의 비율(v/v)의 CS를 PDMS에 첨가 및 혼합하여 합성한 혼합물과 내부의 공기를 제거한 혼합물(에멀전)을 일정량 채취하여 CS 방울의 크기를 Microscope를 이용하여 분석하였다. 또한 실험 과정에서 공기를 제거하는 과정이 요구되는 목적을 알 수 있다.

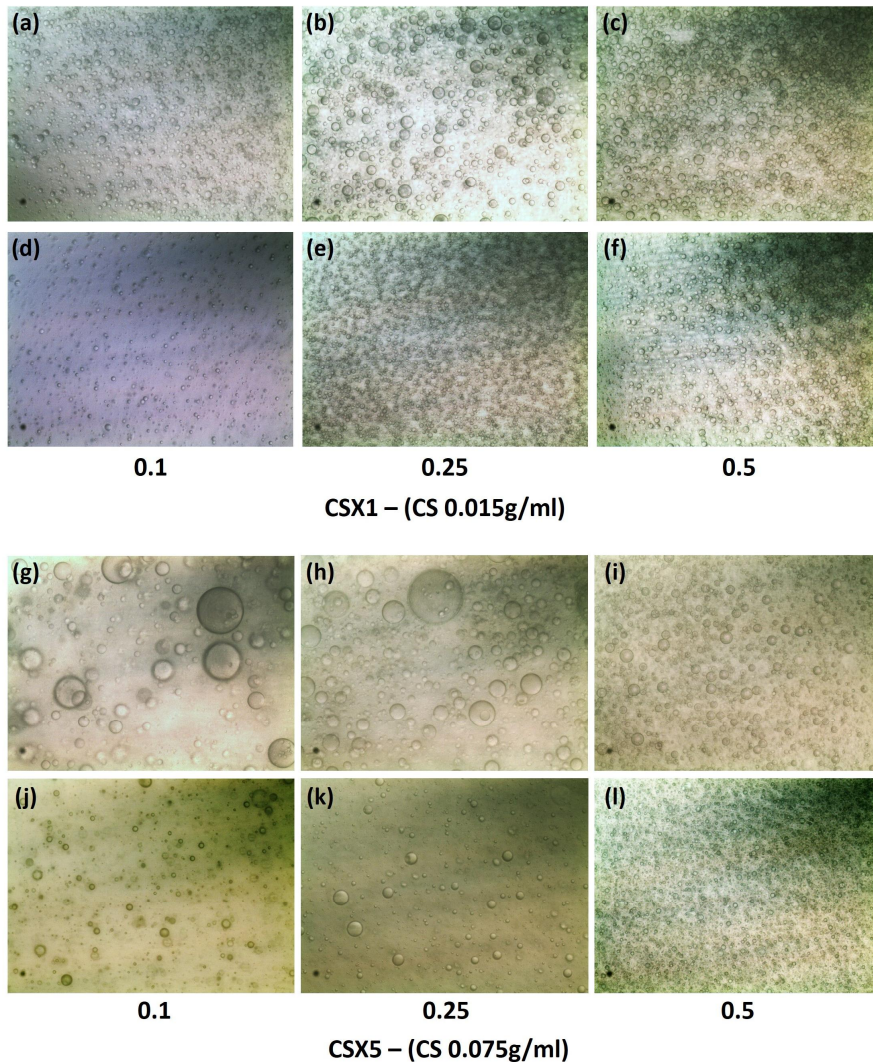


Figure. 1. 에멀전에서의 분산액 CS의 크기 분석

Fig. 1a ~ 1f는 CSX1 (0.015g/ml)가 PDMS에 혼합되어 있으며 첨가된 비율은 각각 0.1, 0.25, 0.5 (v/v)이다. Fig. 1a, 1b, 1c는 혼합물 내부에 존재하는 공기를 제거하지 않은 상태이고, fig. 1d ~ 1f는 공기를 제거한 상태이다. Fig. 1g ~ 1l은 CSX5 (0.075g/ml)가 PDMS에 혼합되어 있으며 첨가된 비율은 각각 0.1, 0.25, 0.5 (v/v)로 Fig. 1a, 1b, 1c와 동일하다. 또한 Fig. 1g, 1h, 1i는 Fig. 1a와 같이 공기가 제거되지 않은 상태이며, fig. 1j, 1k, 1l은 공기가 제거된 상태이다. 공기가 제거하지 않은 혼합물의 경우 PDMS와 CS가 서로 다른 성질을 띄고 있어 CS와 기포를 구분하기 어렵고 크기가 불일정하기 때문에 압력센서의 기공의 크기를 조절하는 데 있어 어려움이 있다. 하지만 혼합물 내부에 존재하는 공기를 제거함으로써 PDMS 내부에 존재하는 구체 형태의 방울은 CSX1, CSX5인 것을 쉽게 알 수 있다. 또한 PDMS는 소수성, CS는 친수성의 성질을 띄고 있으며 CS 용액에 사용된 용매는 증류수로서 에멀전 상태를 유지하는데 어려움이 없었다. 이러한 결과를 통해 압저항식 압력센서 표면과 내부에 다공성 구조를 형성시키고 생성된 기공은 CS 방울이라는 것을 예상할 수 있다.

3.2 에멀전에서의 CS 두께 분석

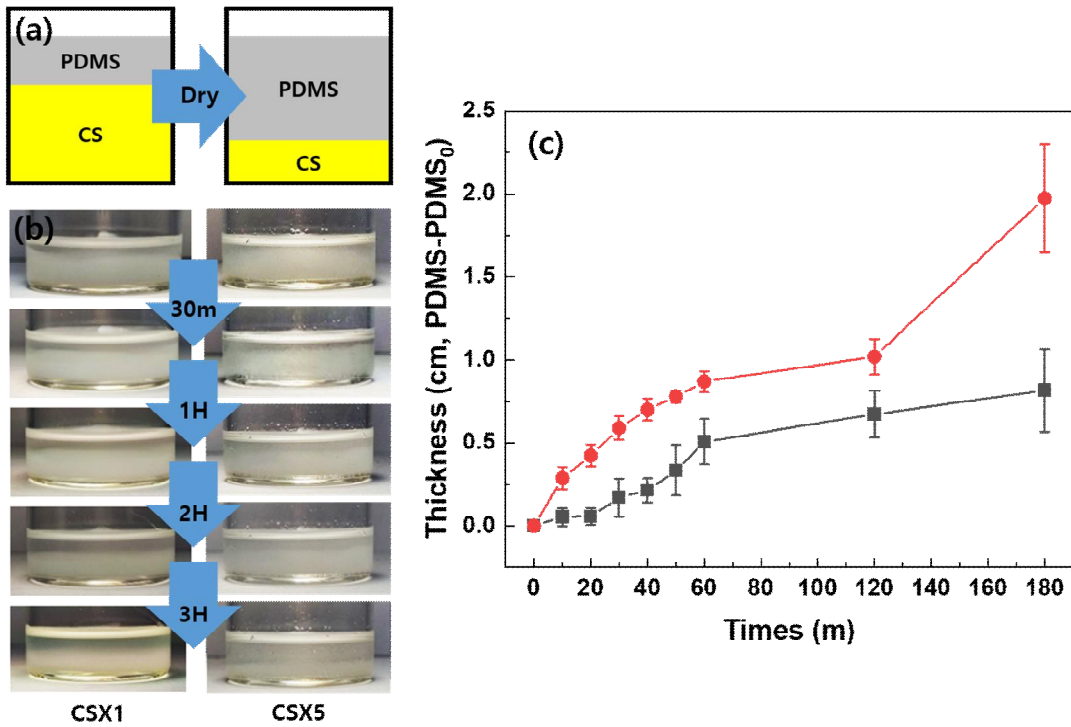


Figure. 2. PDMS에 첨가된 CS의 두께 변화

PDMS에 밀도가 다른 CS solution을 첨가 및 내부의 공기를 제거한 후, 건조하는 시간이 경과됨에 따라 PDMS에 첨가된 CS가 가라앉는 두께를 측정하였다. PDMS에 첨가된 밀도가 1, 5배인 CS의 양은 동일하며, 180분을 건조 완료시간으로 지정하였다. Fig. 2a는 건조하는 시간이 경과됨에 따라 PDMS 중, 하단에 위치한 CS가 하단으로 가라앉는 그림이다. Fig. 2b는 건조하는 시간이 누적되면서 CS가 하단으로 가라앉는 사진이다. 상단에 투명한 액체는 Pure PDMS, 중단 및 하단에 불투명한 하얀색 액체는 PDMS와 CS가 혼합된 상태이다. 매니스커스 부분에 흰색으로 보이는 현상은 빛반사로 인해 흰색으로 보이는 것이며 실제 각도를 다르게 하며 관찰한 결과 투명한 Pure PDMS로 확인되었다. 건조 시간 전에 CSX1과 CSX5의 PDMS와 CS가 혼합된 위치는 비슷하였으나, 건조하는 시간이 진행됨에 따라 중단에 위치한 PDMS와 CS가 혼합된 부분이 점차 하단으로 가라앉게 된다. 건조가 완료되면 CSX5가 CSX1보다 더

많이 가라앉은 것을 확인하였다. Fig. 2c는 Fig. 2b의 하단으로 가라앉은 CS의 두께를 정량적으로 확인하기 위해 측정 및 표준편차 계산한 그래프이다. 검정색, 빨강색 선은 CSX1, CSX5이며 진공 상태에서 공기를 제거가 완료된 시점을 기점으로 하여 건조 완료까지의 시간을 지정하였고, 일정 시간마다 측정한 두께와 처음 측정한 두께의 차이를 평균 및 표준편차를 계산하였다. 건조 시간이 60분이 경과될때 까지 CSX5가 CSX1보다 많은 양이 하단으로 빠르게 가라앉은 것을 확인하였다. 120분이 경과되었을 때, 가라앉은 속도는 비슷하였으나 건조 완료시간인 180분에는 차이가 커진 것을 확인하였다. CS의 용매인 증류수가 증발하면서 CS가 구체 형태로 코팅 및 분산되어 육안으로 확인이 불가능 혹은 하단으로 가라앉은 것으로 추측할 수 있다.

3.3 다공성 구조 형태 분석

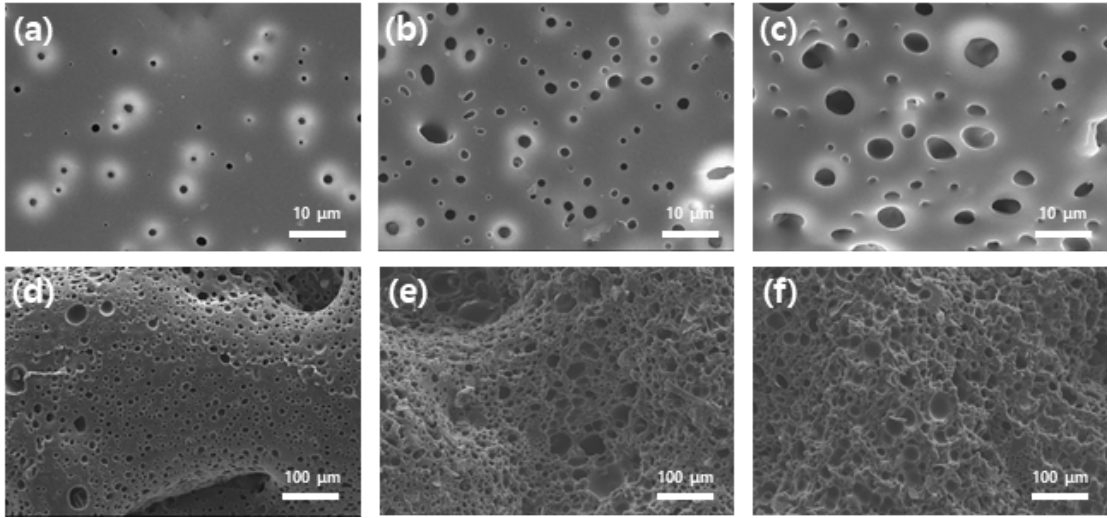


Figure. 3. 표면에 형성된 다공성 구조의 FE-SEM 분석

CS를 제거한 PDMS 표면에 형성된 다공성 구조를 확인하고자 FE-SEM으로 촬영하였다. Fig. 3a, 3b, 3c는 PDMS에 첨가된 CSX1이며 각 0.1, 0.25, 0.5의 비율(v/v)이고, Fig. 3d, 3e, 3f는 CSX5이며 첨가된 비율은 0a, 0b, 0c와 각각 동일하다. PDMS에 첨가된 CS의 양이 증가할수록 표면에 형성된 기공의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었고, 예멸전에서의 CS 방울보다 다공성 구조의 기공의 크기가 작은 것을 확인하였다. 이는 CS 방울이 건조하는 과정에서 용매에 증발하면서 감소하는 부피가 풀어진 고분자 사슬이 압축되기 때문인 것으로 예상된다. 또한 기공의 크기가 증가함과 동시에 기공의 수가 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 PDMS에 첨가된 CS의 비율이 증가하면서 기공의 수가 증가한 것으로 추측된다. 그리고 CSX5는 CSX1보다 밀도가 5배 더 큰 상태인데 표면에 형성된 기공의 크기와 수가 CSX1보다 수배 증가한 것으로 보인다. 증가한 주 원인으로서는 PDMS에 첨가된 CS의 양이 동일하나 밀도가 다른 샘플을 비교하였을 때, 예멸전 상태에서 분산액인 CS는 CSX5가 CSX1보다 더 많은 CS를 함유하고 있기 때문에 건조하였을 때, 크기가 더 큰 것으로 추측된다.

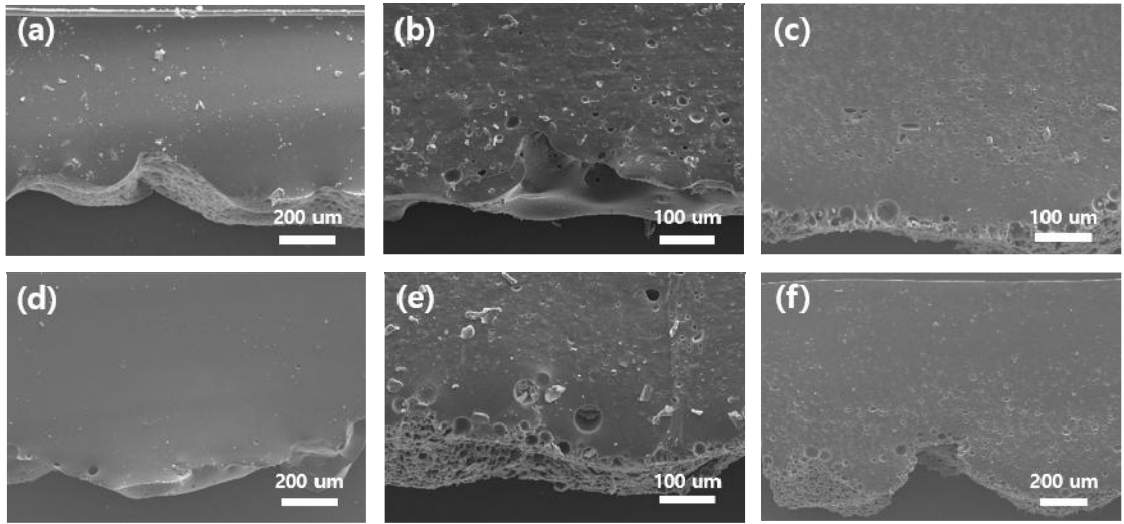


Figure. 4. 내부에 형성된 다공성 구조의 FE-SEM 분석

CS를 제거한 PDMS 내부에 형성된 다공성 구조를 확인하고자 FE-SEM으로 촬영하였다. Fig. 4a, 4b, 4c는 PDMS에 첨가된 CSX1이며 각 0.1, 0.25, 0.5의 비율(v/v)이고, Fig. 4d, 4e, 4f는 CSX5이며 첨가된 비율은 4a, 4b, 4c와 각각 동일하다. 밀도는 다르지만 첨가된 CS의 양이 동일한 샘플을 비교하였을 때, 비슷한 양상을 띄는 것을 확인하였다. Fig. 4a, 4d는 첨가된 CS의 비율이 0.1 (v/v)이며 내부를 확인한 결과 표면에 다공성 구조를 있었지만, 내부에 다공성 구조가 형성되지 않았다. Fig. 4b, 4e는 첨가된 CS의 비율이 0.25 (v/v)이며, 표면과 가까운 위치에 다공성 구조의 형성 되었다. 하지만 표면에 형성된 기공의 크기와 비교하였을 때, 내부의 크기가 컸다. 이는 건조할 때 하단으로 가라앉는 CS가 내부에서 합쳐진 것으로 추측된다. Fig. 4c, 4f는 첨가된 CS의 비율이 0.5 (v/v)이며, 내부 중앙까지 다공성 구조가 형성된 것을 확인하였다. 다공성 구조가 내부 중앙까지 형성된 이유는 첨가된 CS의 비율이 높아 상단까지 CS가 존재하였고, 가라앉으면서 응고되어 해당 위치에 고정된 것으로 추측된다. 이를 통해 첨가된 CS 비율에 따라 내부에 형성된 다공성 구조의 두께를 조절할 수 있을 것으로 보인다.

3.4 압력과 표면면적의 관계 분석

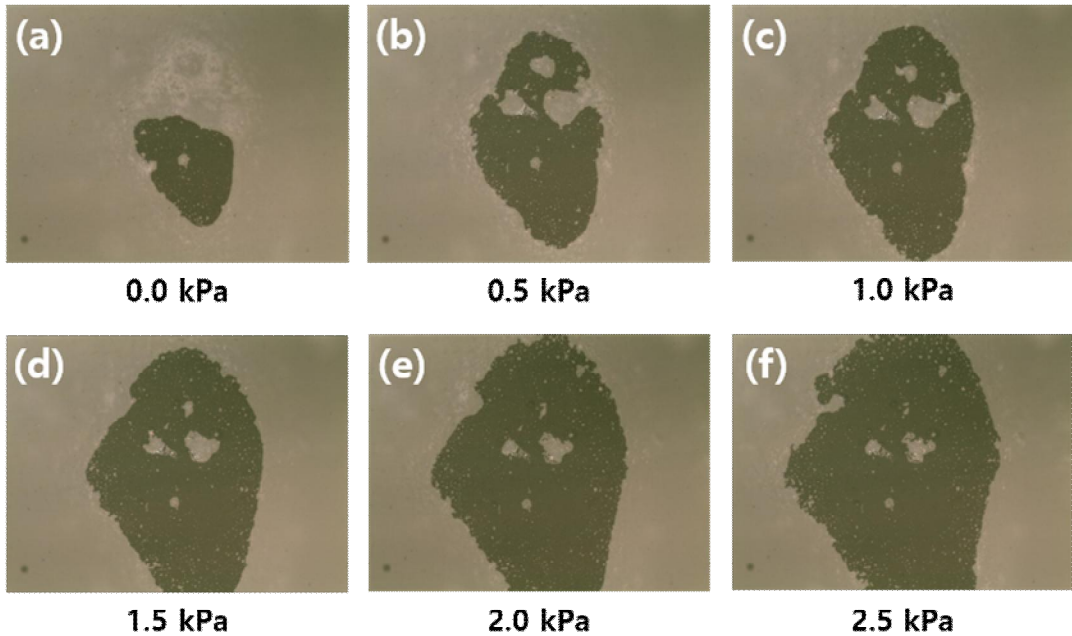


Figure. 5. 압력에 따른 표면면적 증가의 Microscope 분석

Fig. 5는 CS가 제거된 PDMS를 슬라이드 글라스에 올려두고, 일정한 압력을 가함에 따라 증가하는 압력센서의 표면 면적을 Microscope로 촬영하였다. 공통적으로 어두운 부분은 슬라이드 글라스와 PDMS가 접촉한 면적이고, 면적 내부에 존재하는 밝고 작은 흰색 원 형태는 기공이고, 형태가 일정하지 않은 형태의 흰색 면적은 Sandpaper로 인해 생성된 파인 면적으로서 슬라이드 글라스와 접촉하지 않은 면적이다. Fig. 5a는 압력을 가하기 전 PDMS의 접촉면적이며, Fig. 5b ~ 5f의 순서에 따라 압력을 0.5 kPa 단위로 최대 2.5 kPa로 지정 및 단계적으로 증가시켜 촬영하였다. 압력이 증가하면서 슬라이드 글라스에 접촉하는 PDMS의 면적이 점차 넓어지면서 동시에 fig. 5a에서 볼 수 있었던 기공의 크기와 파인 부분의 면적이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 압력이 증가함에 따라 PDMS가 슬라이드 글라스와 접촉한 표면의 면적이 증가되면서 표면에 위치한 기공 및 넓은 빈 면적과 접촉한 면적이 외부 방향으로 면적이 증가하여 새로운 면적을 발견할 수 있다. 또한 가장자리에 새로운 면적이 슬라이드 글라스와 접촉함에 따라 해당 범위에 존재하는 기공의 크기와 수를 확인할 수 있다. 추가적으로 압력이 더 증가하면서 기공의 크기와 수가 감소하였고, 새로운 면적이 반복적으로 관

찰할 수 있다. 이를 통해 PDMS에 압력을 가함에 따라 전극에 접촉하는 면적 증가 및 기공 크기와 수가 감소함으로서 전체 면적의 차이를 계산할 수 있었으며, 이 차이를 이용하여 압력에 따른 전류의 차이를 분석할 수 있다.

3.5 FT-IR 특성 분석

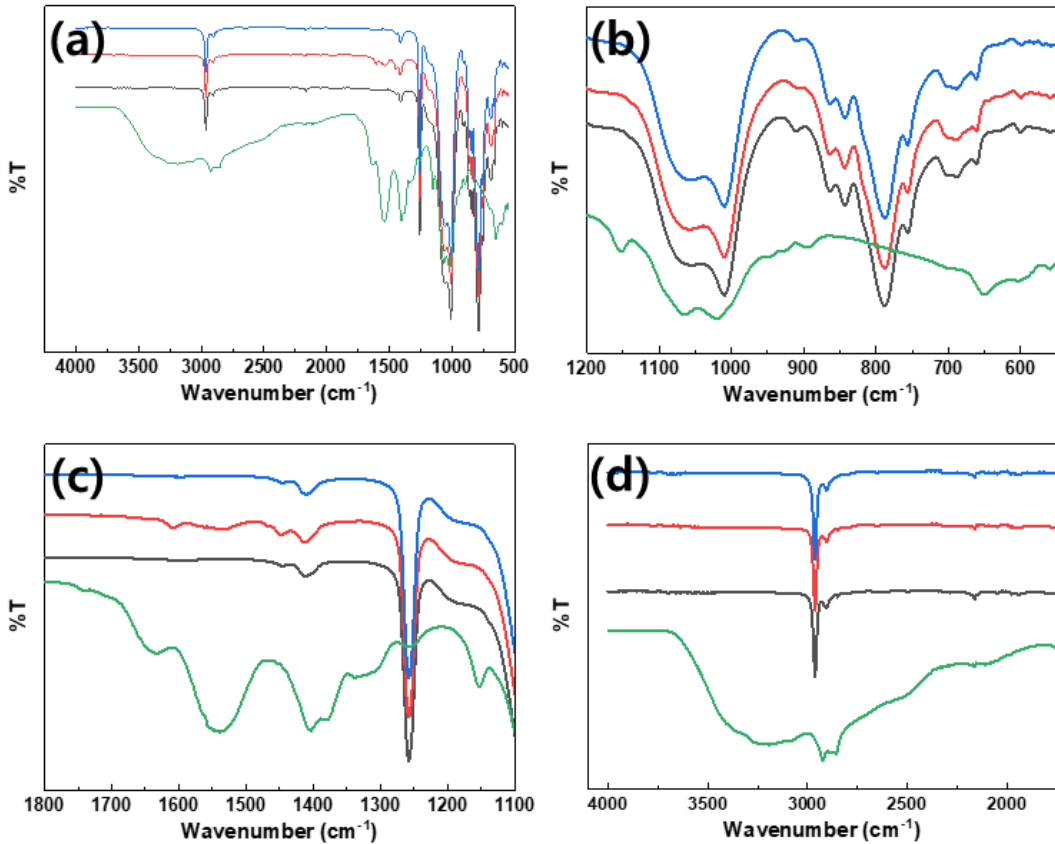


Figure. 6. PDMS 내 CS 존재 여부 확인을 위한 FT-IR 분석

CS와 PDMS, CS가 함유된 PDMS, CS가 제거된 PDMS를 FT-IR을 통해 CS가 제거된 PDMS가 성공적으로 CS가 제거되었는지 확인하기 위해 분석하였다[19]. PDMS, CS가 함유된 PDMS, CS가 제거된 PDMS, CS는 각 검정색, 빨강색, 파란색, 초록색으로 구분되어 있다[20, 21]. 약 3000-3500 cm^{-1} 는 NH_2 , -OH band를 나타내며, 약 2921, 2877 cm^{-1} 의 흡수 band는 각각 C-H 대칭 및 비대칭 신장(stretching)에 기인할 수 있다[22-25]. 잔류 N-아세틸 그룹의 존재는 각각 약 1638 cm^{-1} (아미드 I의 C=O 신장)과 1339 cm^{-1} (아미드 III의 C-N 신장)에서 band에 의해 확인되었다. Amide II의 N-H 굽힘에 대응하는 1540 cm^{-1} 에서 확인되었다[25-28]. 아미드 II의 N-H 굽힘에 대응하는 1550 cm^{-1} 에서 작은 band가 확인되었다. 잔류 N-아세틸 그룹의 존재는 각각 약 1637 cm^{-1} (아미드 I의 C=O 신장), 1334 cm^{-1} (아미드 III의 C-N 신장)에서 band에 의해 확

인되었다. absorption band는 C-O-C bridge의 비대칭 연장에 기인할 수 있으며, 1153 cm^{-1} 에서 발견되었다. $-\text{CH}_2$ 의 변형과 $-\text{CH}_3$ 의 대칭 변형은 각각 약 1404 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} 에서 확인되었다. 1065 및 1019 cm^{-1} 에서 C-O Stretching이며, 350 - 3300 cm^{-1} 영역의 band는 분자 내 수소 결합, N-H 및 O-H Stretching에 해당한다. 이러한 band는 다당류의 전형적인 특성이며 자일란[29], 글루칸[30] 및 카라기난[31]과 같은 다른 다당류 스펙트럼에서 확인할 수 있으며 이를 포함한 모든 band는 이미 보고된 키토산 샘플의 스펙트럼이다. CS가 첨가된 PDMS는 CS와 근접한 부근에서 CS의 존재를 확인하였다[32]. 1534-1562 cm^{-1} (R-NH₂), 1609 cm^{-1} (N-H)에서 amine group의 피크가 존재하였다[22, 23]. 이는 CS와 PDMS가 새로운 특성 흡수를 나타내지 않았으며, CS의 amide group과 PDMS의 Methyl group의 결합이 형성되지 않고 존재하는 것을 시사한다[32-36]. CS를 제외한 PDMS, CS가 함유된 PDMS, CS가 제거된 PDMS는 공통적으로 789-861 cm^{-1} (Si-CH₃), 1010-1055 cm^{-1} (Si-O-Si), 1258 cm^{-1} (Si-CH₃)와 동일한 피크를 확인하였다[30-33, 37]. CS와 CS가 함유된 PDMS에서 CS를 제거한 PDMS는 PDMS와 피크가 동일한 것을 통해 CS의 완벽하게 제거되어 PDMS만 존재하는 것을 확인하였다.

3.6 압저항식 압력센서 전류 측정 분석

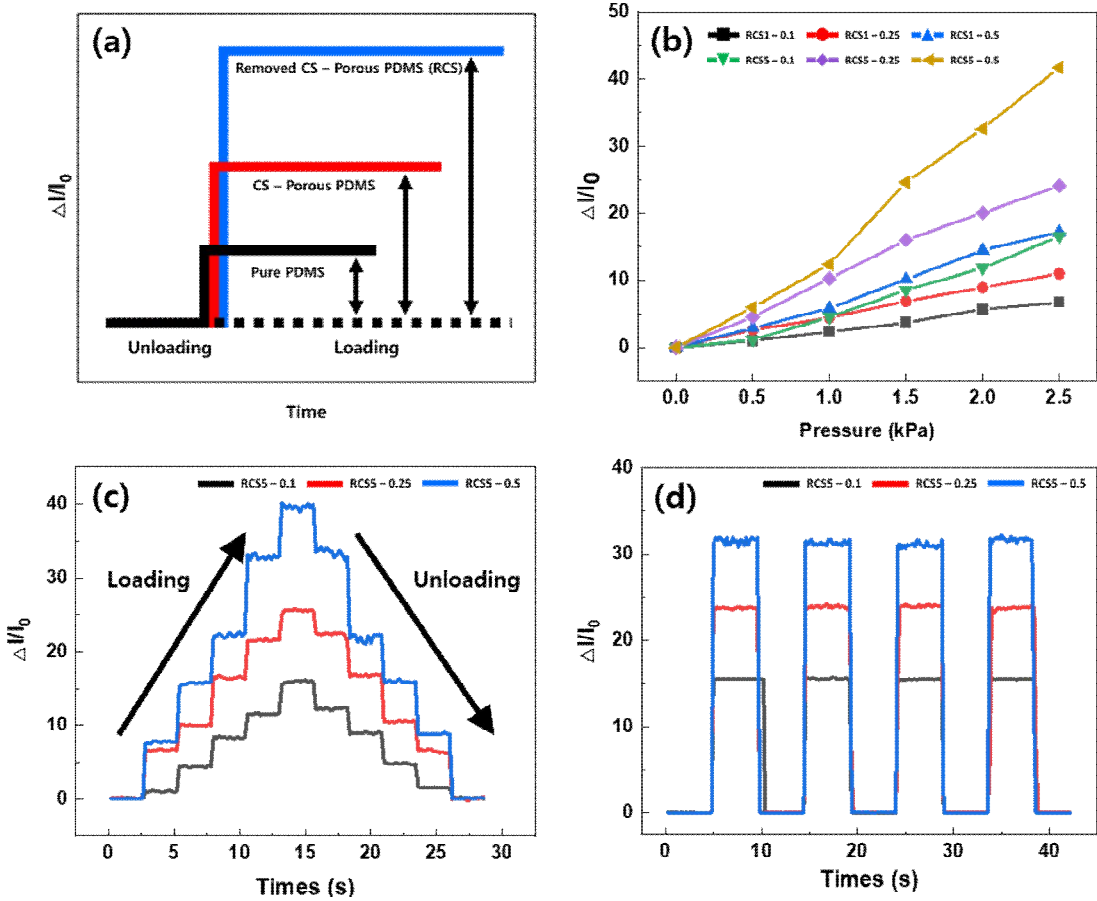


Figure. 7. 압력 변화에 따른 전류 분석

본 연구에서 제조한 샘플을 이용하여 전류를 측정하였다.

$$\Delta(I-I_0)/I_0$$

압력을 가하기 전에 출력된 전류 값을 I_0 로 지정하고, 압력을 가하여 출력된 전류 값을 I 로 지정 및 위 식을 통하여 전류의 변화량을 계산하였다. 압력을 가하기 전에 측정된 전류를 위 식을 통해 계산한 결과 0에 수렴하는 값이 도출되었고, 압력을 가했을 때 측정된 전류 값은 0보다 더 높은 결과가 도출되었다[38-40]. Fig. 6a는 Pure PDMS, CS가 첨가된 PDMS, CS가 제거된 PDMS를 동일한 압력을 가했을 때, 출력된

전류의 값을 나타낸 그래프다. 동일한 압력을 가했을 때, CS가 첨가된 PDMS가 Pure PDMS보다 더 높은 전류의 값이 출력되었다. CS가 첨가된 PDMS에 다공성 구조가 형성되었기 때문에 Pure PDMS보다 더 높은 전류가 출력된 것을 의미한다. 또한 CS가 제거된 PDMS가 더 높은 전류가 출력 되었다. 이러한 이유는 CS가 첨가된 PDMS에 압력을 가했을 때, CS가 존재함으로써 PDMS가 압축에 영향이 있는 것으로 보인다[14]. Fig. 6b는 CS가 제거된 PDMS에 첨가되었던 CS의 양(0.1, 0.25, 0.5 v/v)과 밀도(CSX1, CSX5)을 다르게 하여 전류를 측정 및 비교하였다. CSX1이 첨가된 PDMS를 RCS1(Remove Chitosan X1), CSX5가 첨가된 PDMS를 RCS5(Remove Chitosan X5)로 지정하였다. RCS5의 전류 값이 RCS1보다 더 높은 전류 값을 나타내었다. 이러한 이유는 Fig 3, 4에서 다공성 구조 형성 및 기공의 크기와 내부의 두께로 인해 차이가 발생한 것으로 추측된다. Fig. 6c는 Fig. 6b에서 높은 전류 값이 나왔던 RCS5에 0 kPa ~ 2.5 kPa 범위의 압력을 0.5 kPa 단위로 계단식 증가 및 감소>Loading & Unloading)를 진행함으로써 출력된 전류의 값과 안정성을 비교하였다. 동일한 압력을 가한 상태에 출력된 전류의 값을 비교하였을 때, Unloading 상태가 더 높은 전류의 값이 출력되었다. 압력센서에 가해진 압력이 감소하면 압축된 압력센서가 탄성으로 팽창해야하나 덜 팽창하여 전극에 닿은 압력센서의 표면 면적이 덜 감소한 것으로 추측된다. 하지만 출력된 전류의 값의 차이가 미세하였고 히스테리시스 매우 적고, 응답속도가 빠른 점을 보아 신뢰성 있는 결과가 나온 것으로 보인다. Fig. 6d는 RCS5를 동일한 압력을 반복적으로 Loading & Unloading 하여 전류를 측정함으로써 압력센서의 안정성과 응답속도의 성능을 조사하였다[41]. CSX5 기반의 0.1, 0.25, 0.5 (v/v) 비율의 양을 첨가하였던 압력센서를 동일하고 반복적인 동일한 압력(2.5 kPa)을 Loading & Unloading 하였다. Fig. 6b에서 출력된 전류의 값과 비슷한 값이 도출되고 안정적이고 연속적인 응답을 확인함으로써 신뢰성 있는 결과를 도출하였다.

3.7 신체에서의 전류 분석

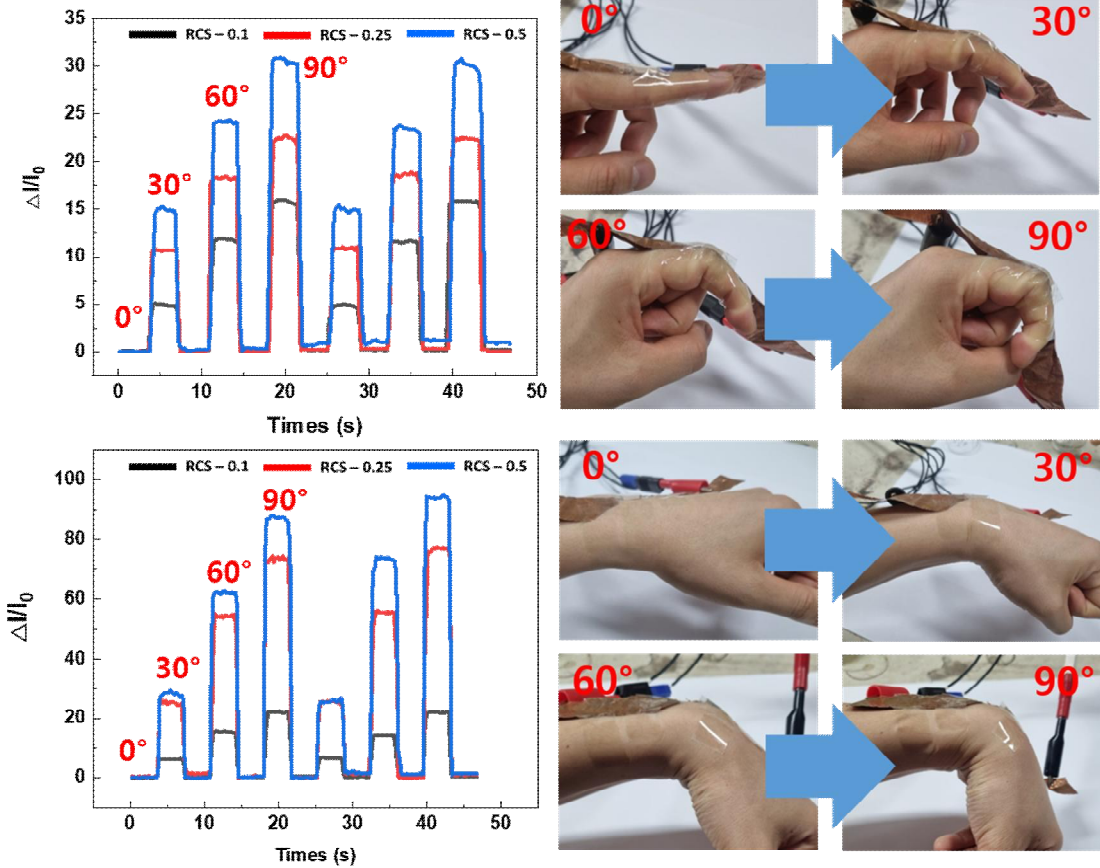


Figure. 8. 움직임에서의 전류 분석

Fig. 7은 손가락과 손목의 움직임에 따른 전류의 변화를 분석하였다[42-44]. 측정을 위해 사용된 압력센서에 첨가된 CS는 CSX5이며 RCSX5로 과정을 진행 후 측정하였다. Fig. 7a, 7b는 손가락의 움직임(각도)에 따라 그에 변화하는 전류를 분석하였다. 손가락을 30°, 60°, 90°로 지정하여 구부리고 피는 동작을 반복하였으며, Copper 전극과 샘플을 검지손가락 첫 번째 관절에 부착하였다. Fig. 7c, 7d는 손목의 움직임에 따라 그에 변화하는 전류를 분석하였다. 손목을 손가락과 동일한 각도인 30°, 60°, 90°로 지정하여 구부리고 피는 동작을 반복하였으며, Copper 전극과 샘플을 손목 관절 정중앙에 부착 및 고정하였다.

공통적으로 일정 각도로 움직이고 펴는 반복적인 움직임을 통해 측정된 전류 값은 해당 각도에서 비슷한 결과가 도출되었다. 이는 fig. 6d와 같이 PDMS 고유의 우수한 탄성으로 인해 빠른 응답속도와 안정적인 전류 값이 출력되었다고 볼 수 있다. RCS-0.5 샘플은 손목이 손가락보다 더 높은 전류 값이 출력되었는데 이는 손목에 장착된 전극에 닿은 RCS-0.5 샘플이 손가락보다 면적이 더 넓은 것으로 추측된다. 손가락을 90°로 구부리면서 RCS-0.5 옆부분이 전극과 닿지 않게 된 것을 확인하였고, 손목을 90°로 구부렸을 때 RCS-0.5의 모든 면적이 전극과 닿고 있었다는 것이 주 원인으로 보인다. 이를 통해 신체 부위에 따라 면적의 크기를 조절하여 측정을 함으로서 더 정확한 전류의 값을 도출할 수 있을 것으로 예상된다.

4. Conclusion

본 연구에서는 소수성의 성질을 가진 PDMS 기반으로 하여 친수성의 성질을 가진 생체 고분자 키토산을 첨가함으로써 에멀전 형태의 혼합물을 합성하였다. 이러한 원리를 이용하여 압저항식 압력센서를 적용하였다[45]. PDMS보다 높은 밀도를 가진 키토산은 다른 성질을 가지고 있어 화학적 결합을 하지 않는 현상을 기반으로 하여 압력센서 표면과 내부에 다공성 구조를 형성 및 크기를 조절하는 것을 제공하였다. PDMS에 첨가되는 키토산의 밀도와 양에 따라 표면에 형성되는 다공성 구조 기공의 크기와 양이 증가하였고, 내부에 다공성 구조가 형성되는 것을 확인하였다. 이렇게 제작한 압저항식 압력센서 표면과 내부에 함유된 키토산을 Acetic acid를 이용하여 제거하고 전도성 물질인 PEDOT:PSS를 코팅하여 감도를 분석하였다. 압저항식 압력센서에 형성된 다공성 구조의 기공 크기와 수가 증가함에 따라 감도가 증가하였고 이를 신체(손가락, 손목)에 적용하는 것을 시도하였다. 이 압저항식 압력센서는 신체의 움직임에 감지하기에 충분한 감도를 보여주었으며 높은 감도를 요구하는 웨어러블 전자 제품에 적용할 수 있는 충분한 잠재력을 가지고 있을 것으로 예상된다.

5. References

- [1] Feng Chen, Huihui Chai, Zhaoxi Song, Ling Yu and Can Fang, Hydrophilic Porous Polydimethylsiloxane Sponge as a Novel 3D Matrix Mimicking Heterogeneous Pores in Soil for Plant Cultivation, *Polymers*, 12 (2020) 140
- [2] Subhadra Panda and Bibhudendra Acharya, PDMS/MWCNT nanocomposites as capacitive pressure sensor and electromagnetic interference shielding materials, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (2021) 16215–16229
- [3] Longquan Ma, Xingtian Shuai, Yougen Hu, Xianwen Liang, Pengli Zhu, Rong Sun and Ching-ping Wong, A highly sensitive and flexible capacitive pressure sensor based on a micro-arrayed polydimethylsiloxane dielectric layer, *Journal of Materials Chemistry C*, (2018) 6 13232
- [4] Donald Erb, Kathy Lu, Influence of vinyl bonds from PDMS on the pore structure of polymer derived ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, (2018) 209 217–226
- [5] Yeongjun Kim, Hyeondong Yang, Je Hoon Oh, Simple fabrication of highly sensitive capacitive pressure sensors using a porous dielectric layer with cone-shaped patterns, *Materials and Design*, 197 (2021) 109203
- [6] Yaoguang Shi, Xiaozhou Lü, Jihao Zhao, Wenran Wang, Xiangyu Meng, Pengfei Wang, Fan Li, Flexible Capacitive Pressure Sensor Based on Microstructured Composite Dielectric Layer for Broad Linear Range Pressure Sensing Applications, *Micromachines*, 13 (2022), 223

- [7] Hoo Min Lee, Do Hyeong Kim, Dong-Yoon Kim, Min Seong Kim, Junhong Park, Gil Ho Yoon, Enhancement of vibration attenuation and shock absorption in composite sandwich structures with porous foams and surface patterns, *Composite Structures*, 295 (2022) 1175755
- [8] Qingsong Luo, Hongzhi Zheng, Yijie Hu, Hao Zhuo, Zehong Chen, Xinwen Peng and Linxin Zhong, Carbon Nanotube/Chitosan-Based Elastic Carbon Aerogel for Pressure Sensing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (2019) 17768-17775
- [9] Simin Masihi, Masoud Panahi, Dinesh Maddipatla, Anthony J. Hanson, Arnesh K. Bose, Sajjad Hajian, Valliammai Palaniappan, Binu B. Narakathu, Bradley J. Bazuin and Massood Z. Atashbar. Highly Sensitive Porous PDMS-Based Capacitive Pressure Sensors Fabricated on Fabric Platform for Wearable Applications, *ACS sensors* (2021) 6 938-949
- [10] Goran J. Radosavljevic, Ljiljana D. Zivanov, Walter Smetana, Andrea M. Maric, Michael Unger and Laslo F. Nad, A wireless Embedded Resonant Pressure Sensor Fabricated in the Standard LTCC Technology, *IEEE Sensor J.*, 9 (2009) 1956-1962
- [11] Wen H. Ko, Qiang Wang, Touch mode capacitive pressure sensors, *Sensors and Actuators*, 75 (1999) 242-251
- [12] S. Samaun, K. Wise, E. Nielsen and J. Angell, An IC piezoresistive pressure sensor for biomedical instrumentation, *IEEE international Solid-State Circuits Conference*, (1971) 104-105

- [13] Yang Wang, Yanming Zhu, Rui Zhang, Lawrence M. Anovitz, Markus Bleuel, Shimin Liu and Shangbin Chen, SANS coupled with fluid invasion approaches for characterization of overall nanopore structure and mesopore connectivity of organic-rich marine shales in China, *International Journal of Coal Geology*, 217 (2020) 103343
- [14] Jun Chang Yang, Jin-Oh Kim, Jinwon Oh, Se Young Kwon, Joo Yong Sim, Da Won Kim, Han Byul Choi and Steve Park, Microstructured Porous Pyramid-Based Ultrahigh Sensitive Pressure Sensor Insensitive to Strain and Temperature, *Acs applied materials & interfaces* (2019) 11 19472-19480
- [15] Tianyu Liu, Feng Zhang, Yu Songa and Yat Li, Revitalizing Carbon Supercapacitor Electrodes with Hierarchical Porous Structures, *Journal of materials Chemistry A*, 5 (2017) 17705-17733
- [16] Peitao Xie, Yuan Liu, Mei Feng, Mang Niu, Chunzhao Liu, Nannan Wu, Kunyan Sui, Rahul Rangrao Patil, Duo Pan, Zhanhu Guo and Runhua Fan, Hierarchically porous Co/C nanocomposites for ultralight high-performance microwave absorption, *Advanced Composites and hybrid Materials*, 4 (2021) 173-185
- [17] Kexuan Hu, Hehe Wang, Xiang Zhang, Hui Huang, Tai Qiu, Yang Wang, Chuanfang (John) Zhang, Limei Pan and Jian Yang, Ultralight Ti₃C₂T_x MXene foam with superior microwave absorption performance, *Chemical Engineering journal*, 408 (2021) 127283
- [18] Shakib Hyder Siddiqui, Paul J. Hazell, Hongxu Wang, Juan P. Escobedo and Ail A.H. Ameri, Lessons from nature: 3D printed bio-inspired porous structures for impact energy absorption - A review, *Additive manufacturing*, 58 (2022) 103051

- [19] Metha Rutnakornpituk, Paradorn Ngamdee, Pranee Phinyocheep, Preparation and properties of polydimethylsiloxane-modified chitosan, *Carbohydrate Polymers* 63 (2006) 229-237
- [20] Fangong Kong, Yanquan Guo, Zhongming Liu, Shoujuan Wang, Lucian A. Lucia, Synthesis of Cationic Xylan Derivatives and Application as Strengthening Agents in Papermaking, *BioResources* 13(2) (2018), 2960-2976
- [21] Enas Mahmoud Amer, Saber H. Saber, Ahmad Abo Markeb, Amal A. Elkhawaga, Islam M. A. Mekhemer, Abdel-Naser A. Zohri, Steve Harakeh, Elham A. Abd-Allah, Enhancement of β -Glucan Biological Activity Using a Modified Acid-Base Extraction Method from *Saccharomyces cerevisiae*, 26 (2021), 2113
- [22] Moacir Ferlanders Queiroz, Karoline Rachel Tedodosio Melo, Diego Araujo Sabry, Guilherme Lanzi Sasaki and Hugo Alexandre Oliveira Rocha, Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation, *Marine drugs*, 13 (2015) 141-158
- [23] Amma Drabczyk, Sonia Kudlacik-Kramarczyk, Magdalena Glab, Magdalena Kedzierska, Anna Jaronmin, Dariusz Mierzwinski and Bozena Tyliczszak, Physicochemical Investigations of Chitosan-Based Hydrogels Containing Aloe Vera Designed for Biomedical Use, *Materials* 13 (2020) 3073
- [24] Chaoyou Tao, Xinshu Zou, Kai Du, Lin Zhang, Hongwei Yan and Xiaodong Yuan, Ultralow-refractive-index optical thin films built from shape-tunable hollow silica nanomaterials, *Optics Letter* 43 8 (2018) 1802-1805

- [25] Stoica-Guzun Anicuta, Loredana Dobre, Marta Stroescu and Iuliana Jipa, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for characterization of antimicrobial films containing chitosan, *Zootehnie și Tehnologii de Industrie Alimentară; Analele Universităţii din Oradea Fascicula: Ecotoxicologie, România,* (2010) 1234-1240
- [26] Trong-Nghia Le and Cheng-Kang Lee, Surface Functionalization of Poly(N-Vinylpyrrolidone) onto Poly(Dimethylsiloxane) for Anti-Biofilm Application, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2020 191:29-44
- [27] Jingyi Yang, Quan Zhou, Kang Shen, Ning Song and Lizhong Ni, Controlling nanodomain morphology of epoxy thermosets templated by poly(caprolactone)-block-poly(dimethylsiloxane)-block-poly(caprolactone) ABA triblock copolymer, *RSC Advances*, 2018 8 3705-3715
- [28] Andra-Cristina Humelnicu, Petrisor Samoila, Mihai Asandulesa, Corneliu Cojocaru, Adrian Bele, Adriana T. Marinoiu, Ada Sacca and Valeria Harabagiu, Chitosan-Sulfated Titania Composite Membranes with Potential Applications in Fuel Cell: Influence of Cross-Linker Nature, *Polymers*, 12 (2020) 1125
- [29] Fangong Kong, Yanquan Guo, Zhongming Liu, Shoujuan Wang, Lucian A. Lucia, Synthesis of Cationic Xylan Derivatives and Application as Strengthening Agents in Papermaking, *BioResources* 13(2) (2018), 2960-2976
- [30] Enas Mahmoud Amer, Saber H. Saber, Ahmad Abo Markeb, Amal A. Elkhawaga, Islam M. A. Mekhemer, Abdel-Naser A. Zohri, Steve Harakeh, Elham A. Abd-Allah, Enhancement of β -Glucan Biological Activity Using a Modified Acid-Base Extraction Method from *Saccharomyces cerevisiae*, 26 (2021), 2113

[31] Joy Wei Yi Liew, Kee Shyuan Loh, Azizan Ahmad, Kean Long Lim, Wan Ramli Wan Daud, Synthesis and characterization of modified κ -carrageenan for enhanced proton conductivity as polymer electrolyte membrane, Plos One 12, 0185313

[32] Daniela Enescu, Viorica Hamciuc, Lucia Pricop, Thierry Hamaide, Valeria Harabagiu and Bogdan C. Simionescu, Polydimethylsiloxane-modified chitosan I. Synthesis and structural characterisation of graft and crosslinked copolymers, Journal of Polymer Research 16 (2009) 73-80

[33] Fábio A. B. Silva, a Fátima A. Chagas-Silva, Fábio H. Florenzano and Fábio L. Pissetti, Poly(dimethylsiloxane) and Poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions, journal of the Brazilian Chemical Society, (2016) 27 2181-2191

[34] Danjie Shi, Pei Li and Bing Cao, Preparation of PDMS/PVDF Composite Pervaporation Membrane Modified with Hydrophobic TiO₂ Nanoparticles for Separating Formaldehyde Solution, Polymer sciences (2016) 2 1:4 2471-9935

[35] Samia Hamouni, Omar Arous, Djamel Abdessemed, Ghania Nezzal and Bart Van der Bruggen, Alcohol and Alkane Organic Extraction Using Pervaporation Process, Macromolecular Symposia, 386 (2019) 1800247

[36] Lixia Wang, Kathy Lu and Ruixin Ma, Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics, Applied Physics A, 125 (2019) 395

[37] Dongyoung Kim, Iqubal Hossain, Yeonho Kim, Ook Choi and Tae-Hyun Kim, PEG/PPG-PDMS-Adamantane-Based Crosslinked Terpolymer Using the ROMP Technique to Prepare a Highly Permeable and CO₂-Selective Polymer Membrane, *Polymer* 12 (2020) 1674

[38] Jose Gonzalez-Rivera, Rossella Iglio, Giuseppe Barillaro, Celia Duce and Maria Rosaria Tine, Structural and Thermoanalytical Characterization of 3D porous PDMS Foam Materials: The Effect of impurities Derived from a Sugar Templating Process, *Polymers* 10 (2018) 616

[39] Zongrong Wang, Shan Wang, Jifang Zeng, Xiaochen Ren, Adrian J. Y. Chee, Billy Y. S. Yiu, Wai Choi Chung, Yong Yang, Alfred C. H. Yu, Robert C. Roberts, Anderson C. O. Tsang, Kwok Wing Chow and Paddy K. L. Chan, High Sensitivity, Wearable, Piezoresistive Pressure Sensors Based on Irregular Microhump Structures and Its Applications in Body Motion Sensing, *Small* 12, (2016) 28 3827-3836.

[40] Shiqiang Song, Cuifen Zhang, Weizhen Li, Jincheng Wang, Pinhua Rao, Jin Wang, Tiantian Li, Yong Zhang, Bioinspired engineering of gradient and hierarchical architecture into pressure sensors toward high sensitivity within ultra-broad working range, *Nano Energy*, 100 (2022) 107513

[41] Qifeng Du, Lanlan Liu, Ruitao Tang, Jun Ai, Zhijian Wang, Qiqi Fu, Chongxiao Li, Ying Chen and Xue Feng, High-Performance Flexible Pressure Sensor Based on Controllable Hierarchical Microstructures by Laser Scribing for Wearable Electronics, *Advanced materials technologies*, 6 (2021) 2100122

[42] Chii-Rong Yang, Liang-Jyun Wang, Shih-Feng Tseng, Arrayed Porous polydimethylsiloxane/barium titanate microstructures for high-sensitivity flexible capacitive pressure sensor, *Ceramics International*, 48 (2022) 13144-13153

[43] Heeun Kang, Eugene Lee, and Gilsoo Cho, Fabrication of PEDOT:PSS/AgNW-based Electrically Conductive Smart Textiles Using the Screen Printing Method and its Application to Signal Transmission Lines, Fashion & Text. Res. J. (2021) 23 4 527-535

[44] Sunghyun Yoon, Minho Seok, Mookyum Kim & Young Ho Cho, Wearable porous PDMS layer of high moisture permeability for skin trouble reduction, Scientific Reports, (2021) 11 938

[45] Mickael Pruvost, Wilbert J. Smit, Cecile Monteux, Philippe Poulin and Annie Colin, Polymeric foams for flexible and highly sensitive low-pressure capacitive sensors, npj Flex. Electron, (2019) 3 7.

감사의 글

2018년에 입학해서 석사생활을 마치면서 지인들에게서 들려오는 취업 소식과 화학이라는 학문을 더 배우고 싶어 박사 진학을 고심을 하던 때가 엇그제처럼 선명한데, 벌써 4년이라는 시간이 지나갔습니다. 4년이라는 길지만 짧은 기간을 지내면서 회상해보면 외롭고 아쉽고 힘든 일이 많았습니다. 해당 기간동안 무엇을, 왜 라는 생각을 많이 했었던 것 같습니다. 하지만 더 깊어보면 즐겁고 좋은 점이 더 많았다는 것을 다시 알게 되었습니다. 부정적인 생각을 할수록 힘들어했던 저를 믿어주시고 도와주시고 응원 해주신 분들께 감사의 인사를 드리고 싶습니다.

먼저 정신적인 지주가 되어주시고, 연구 지도를 해주신 임종국 교수님께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 바쁘신 가운데 논문 심사를 맡아주시고 올곧은 자세와 연구 방향을 지도해주신 손홍래 교수님, 정현담 교수님, 심상덕 교수님, 김호중 교수님께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 대학원에 진학하고 생활하면서 긍정적인 방향으로 지도해주신 이범규 교수님과 고문주 교수님께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. Raman spectrum과 운용 방법을 가르쳐주시고 좋은 이야기를 많이 해주신 신희원 박사님께 감사의 인사를 드리고 싶습니다. 그리고 석사학위를 마치고 박사진학을 하면서 랩실에 혼자 남게된 제가 걱정되서 많이 챙겨준 경국이형, 대학원에 입학한 후배들과 서먹하지 않도록 도와주었던 범찬, 서로 믿어주고 도움을 준 하연, 천호, 그리고 멀리서 응원 해준 준혁이형께 감사드립니다.

4년이라는 박사과정을 마무리함과 동시에 새로운 시작이라는 생각을 하게 됩니다. 알에서 부화하여 높은 하늘을 나는 새들처럼 대학원 생활을 마치고 새로운 길을 나아가 미래를 맞이하고자 합니다. 처음 가보는 길이라 어색하고 힘들 수 있겠지만, 즐겁고 긍정적인 점이 더 많을거라 생각합니다.