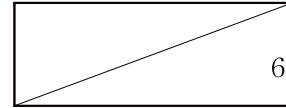



2018년 12월

보고서 번호



바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발

Basic Research of Nanocellulose Biomass for IT Convergence Materials

본 문서에서 음영처리된 부분은 () 정보공개법 제9조의 비공개대상정보와 저작권법 및 그 밖의 다른 법령에서 보호하고 있는 제3자의 권리가 포함된 저작물로 공개대상에서 제외되었습니다.


제 출 문

본 연구보고서는 주요사업인 “바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발”의 1차년도 결과로서, 본 과제에 참여한 아래의 연구팀이 작성한 것입니다.

2018년 12월

연구책임자 : 책임연구원 박래만 (ICT 부품소재연구소)
연구참여자 : 연 구 원 최수경 (ICT 부품소재연구소)
 UST 연수생 오지은 (ICT 부품소재연구소)

세부과제 연차실적 보고서(아래한글)

연차실적 보고서				
과제유형	1. 기초미래선도형 (<input type="radio"/>) 2. 공공인프라형 (<input type="checkbox"/>) 3. 산업화형 (<input type="checkbox"/>)			
대과제명	ETRI R&D 역량 강화를 위한 선행적 기획기반 구축사업			
세부과제명	바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발			
세부과제 책임자	소속 및 부서	CT 소재부품연구소	직위 (직급)	책임
	성명	박 래 만		
총연구기간	2018년 1월 1일 부터 2019년 12월 31일 까지 (24개월)			
당해연도 연구기간	2018년 1월 1일 부터 2018년 12월 31일 까지 (12개월) (1차년도)			
참여인력(M/Y)	총 연구 기간		3명 (1.8 M/Y)	
	당해연도 연구기간		3명 (1.3 M/Y)	
참여기관	기관명	연구책임자	기관명	연구책임자
참여연구기관				
위탁연구기관	DGIST	강준구		
키워드 (6~10개)	바이오매스(biomass), 셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystal), 전기적 도핑(electrical doping), CNC 소자(CNC device), 기계적 추출 (mechanical extraction), 박막 트랜지스터 (thin film transistor)			
<p>정부출연금사업 연차평가 보고서를 제출합니다.</p> <p style="text-align: right;">2018년 12월 10일</p> <p style="text-align: right;">세부과제책임자 : 박 래 만 </p> <p style="text-align: right;">직 할 부 서 장 : 엄 낙 용 (인)</p>				
한국전자통신연구원장 귀하				

요 약 문

I. 제 목

바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발

II. 연구목적 및 중요성

- 생물자원을 ICT 소재화하는 융합기술로서 다부처간 융복합 기술
- 새로운 ICT 패러다임을 선도할 수 있는 핵심 원천 소재기술

III. 연구내용 및 범위

- 독자적인 셀룰로오스 나노결정 추출 기술 개발
- 셀룰로오스 나노결정의 전기적 특성 조절 가능성 제시

IV. 연구결과

- 세계 최초로 기계적 방식으로 CNC 추출기술 개발
- CNC의 결정화율이 기존 기술보다 우수한 수준의 기술임
- 세계 최초로 CNC를 도핑할 수 있는 방법을 이론적으로 제안

V. 연구개발결과의 활용계획

- 바이오매스의 첨단산업 응용을 통한 고부가가치 자원화
- 다양한 유기물 관련 능동소자 및 인체 부착형/삽입형 소자에 응용이 가능

VI. 기대성과 및 건의

- 인건비 총액이 고정되어 새로운 정규직 참여가 어려운 문제가 있음

ABSTRACT

I . TITLE

Basic Research of Nanocellulose Biomass for IT Convergence Materials

II . THE OBJECTIVES

- Convergence technology using biomass for ICT materials
- Core technology leading to new paradigm of ICT technology

III . THE CONTENTS AND SCOPE OF THE STUDY

- Development of new technology to extract CNC
- Theoretical suggestion of electrically doping CNC

IV . RESULTS

- Development of the world-first mechanical method to extract CNC
- Development of CNC extraction method superior to existing technologies
- World-first suggestion of electrical doping method of CNC

V . APPLICATION PLAN OF RESULTS

- Higher-value added resource by applying biomass in high-technology industries
- Feasibility of CNC in various fields such as organic electrical and optical devices

VI . EXPECTED RESULT & PROPOSITION

- Fixed labor cost causes limited manpower in full-time position

목 차

제1장 서론

제1절 연구개발의 중요성.....	8
제2절 연구개발의 제약요인.....	8
제3절 국내외 기술동향 및 수준.....	8
제4절 핵심요소 접근 방법.....	9
제5절 혁신성과 독창성.....	10

제2장 본론

제1절 독자적인 셀룰로오스 나노결정(CNC) 추출방법 개발.....	10
1. 고압분산기를 이용한 고효율 CNC 추출기술 개발.....	10
2. 식물 유래종과 동물 유래종의 CNC 소재들에 대한 특성 분석	14
제2절 CNC 구조 시뮬레이션 및 도핑 후보물질 탐색.....	16
1. 구조 시뮬레이션.....	16
2. 도핑 후보물질 탐색.....	18

제3장 연구개발의 활용계획.....

21

제4장 결론 그리고 건의사항.....

23

그림목차

<그림1> 관련 특허들의 응용분야.....	9
<그림2> 원료 소재와 CNC 샘플의 XRD 그래프.....	10
<그림3> 고압분산기 공정온도에 따른 CNC의 결정화율 그래프.....	11
<그림4> CNC 샘플의 Raman 스펙트럼.....	12
<그림5> CNC 샘플의 대표적인 TEM 사진.....	13
<그림6> 본 과제에서 추출된 CNC와 기존 기술로 추출된 CNC의 XPS 비교 스펙트럼.....	14
<그림7> 면섬유에서 추출한 CNC 분산액과 미더덕에서 추출한 CNC 분산액 사진.....	14
<그림8> 미더덕에서 추출한 CNC의 TEM 사진.....	15
<그림9> 미더덕에서 추출한 CNC 샘플의 XRD 결정성 스펙트럼과 결정율 그래프.....	16
<그림10> CNC의 결정 구조.....	17
<그림11> CNC의 밴드 구조와 VBM에서의 전하밀도.....	18
<그림12> TFSI 농도별 TFSI 상태에 따른 CNC와의 반응 에너지....	19
<그림13> STFSI가 CNC 표면에서 반응하는 형상 이미지.....	20
<그림14> TFSI 농도에 따른 정공 농도와 p-type CNC의 전자구조..	21
<그림15> CNC를 응용한 분야 예시.....	22
<그림16> 친환경 신소재 ICT 기술의 개념도.....	23

참고문헌.....	24
-----------	----

약어표.....	24
----------	----

부록.....	25
---------	----

CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction	
SECTION 1 Importance of the research.....	8
SECTION 2 Limit factor of the research.....	8
SECTION 3 State-of-the-art of the research.....	8
SECTION 4 Strategy of core technology.....	9
SECTION 5 Novelty.....	10
CHAPTER 2 Results and discussion	
SECTION 1 Development of new extraction method of CNC.....	10
1. Development of highly efficient technology to extract CNC using high-pressure homogenizer.....	10
2. Property analysis of CNCs from plant and animal....	14
SECTION 2 Simulation of CNC structure and exploration of dopant of CNC.....	16
1. Simulation of CNC structure.....	16
2. Exploration of dopant of CNC.....	18
CHAPTER 3 Application plan of results.....	21
CHAPTER 4 Results and proposition.....	23

FIGURES

<Figure 1> Application area of CNC patents.....	9
<Figure 2> XRD graphs of raw material and CNC.....	10
<Figure 3> CNC crystallinity with process temperature.....	11
<Figure 4> Raman spectra of CNC.....	12
<Figure 5> TEM images of CNC.....	13
<Figure 6> XPS spectra of CNCs extracted by this work and previous work.....	14
<Figure 7> Photographs of CNC solutions made with cotton and tunicate.....	14
<Figure 8> TEM image of CNCs extracted from tunicate.....	15
<Figure 9> XRD spectra and crystallinity of CNC extracted from tunicate.....	16
<Figure 10> Crystal structure of CNC (simulation).....	17
<Figure 11> Band structure and carrier density at VBM of CNC.....	18
<Figure 12> reaction energy of TFSI state with CNC as a function of TFSI concentration.....	19
<Figure 13> Reaction of STFSI with CNC (simulation).....	20
<Figure 14> Hole concentration with varying TFSI concentration and electronic structure of p-type CNC.....	21
<Figure 15> Application area with CNC.....	22
<Figure 16> Concept of eco-friendly ICT material.....	23
References.....	24
Acronym lists.....	24
Appendix.....	25

제1장 서론

제1절 연구개발의 중요성

- 생물정제기술 분야를 확장시켜 ICT 소재산업으로 발전시킴으로써 새로운 연구분야를 개척할 수 있음
- 4차 산업혁명을 위한 융복합화는 다양한 분야에 효과를 과급할 수 있는 기술이 필요한데 이에 부합하는 기술임
- 최근 소재 개발 관련 키워드 중에 하나는 ‘친환경’인데 이에 대응할 수 있는 기술임
- ICT 융복합 소재로서 가장 적합한 생물자원인 셀룰로오스 나노결정은 아직 미개척 소재이기 때문에 이에 대한 원천기술 개발이 필요
- 생물자원을 ICT 소재로 활용하고자 하는 최초의 제안으로서 특히, 셀룰로오스 나노결정을 전자소자(TFT 채널층)로 활용하기 위한 시도임

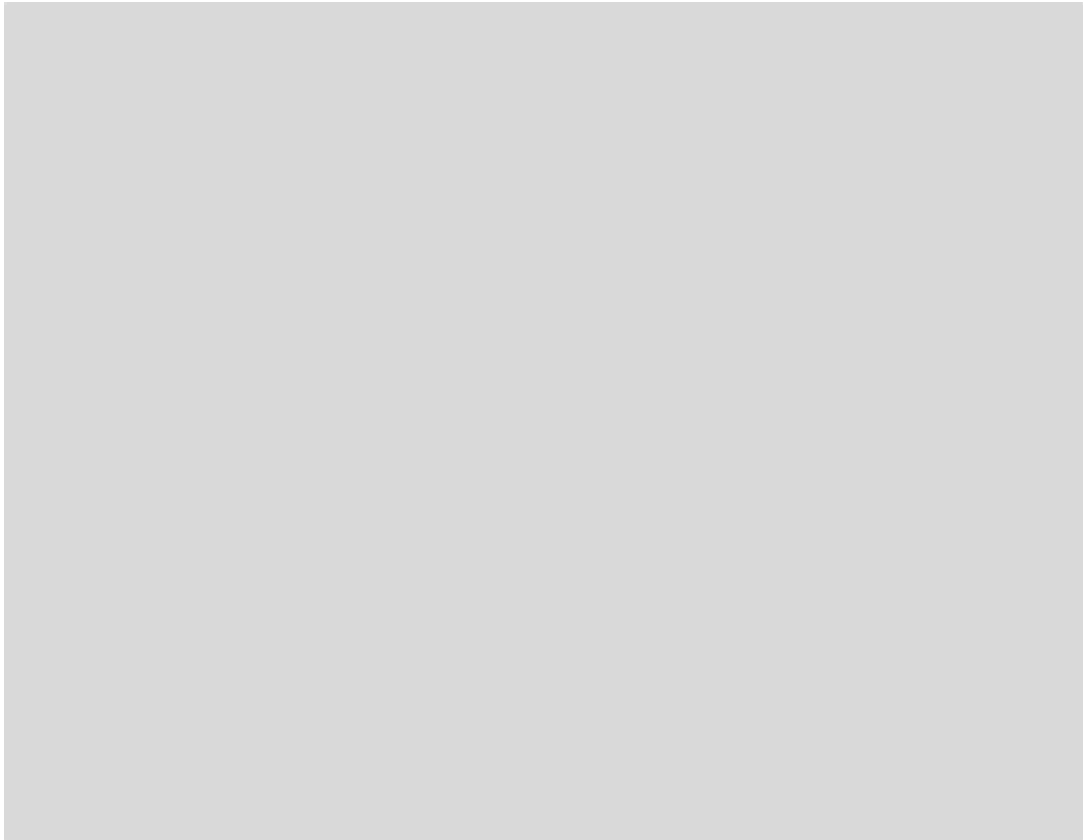
제2절 연구개발의 제약요인

- 아직 아무도 시도해 보지 않은 연구로서 실패 위험이 있음
- 또한, 참고할 만한 연구결과 역시 부족하여 과제 진척에 부담이 있음

제3절 국내외 기술동향 및 수준

- 국내외 여러 대학에서 셀룰로오스 파이버와 유기 고분자를 섞은 composite를 활용한 센서, 기관, 분리막 등을 연구
- 타 연구소에서 셀룰로오스 파이버 소량 생산기술 및 포장기술 관련 연구
- 무림 P&P에서 셀룰로오스 파이버 생산에 관한 기술 개발 중
- ETRI에서 파이버를 활용한 종이 면조명 응용 연구
- 국외 여러 기업에서 파이버나 셀룰로오스 나노결정의 양산을 위한 기술 개발 중이나 아직 생산량이 절대적으로 부족함
- 세계적인 응용 범위는 현재 주로 첨가제로 사용되고 있으며, 디스플레이 및 전자소자 응용과 관련해서는 기관이나 광확산 필름 등이 전부임

- 관련 분야의 특허 건수는 2008년 이후로 크게 증가하고 있으며 가장 많은 특허를 보유하고 있는 상위 3개국은 중국, 일본, 미국임



제4절 핵심요소 접근 방법

- 기존의 화학 반응에 의한 셀룰로오스 나노결정 추출법의 비효율성을 개선하고자 생산성이 높은 기계적 방법 제안
- 셀룰로오스 나노결정 구조의 시뮬레이션을 통해 도핑이 용이한 물질을 탐색하여 실험적으로 검증하는 효과적인 방법 적용
- 도핑된 셀룰로오스 나노결정의 응용성을 확인하기 위해 TFT 전자소자의 채널층에 적용

제5절 혁신성과 독창성

- 생물자원을 ICT 소재로 활용하고자 하는 최초의 제안으로서
- 특히, 셀룰로오스 나노결정을 전자소자 (TFT 채널층)에 활용하기 위한 핵심 원천기술

제2장 본론

제1절 독자적인 셀룰로오스 나노결정(CNC) 추출방법 개발

1. 고압분산기를 이용한 고효율 CNC 추출기술 개발

- 세계 최초의 기계적 (화학적 처리가 아닌) 방식에 의한 CNC 추출 공정기술 개발
- 면섬유를 이용해 공정조건에 따라 추출된 나노결정의 결정성 특성을 분석한 결과 그림 2와 같은 결과를 얻었으며, 공정조건에 따라 결정성이 다르게 나타남

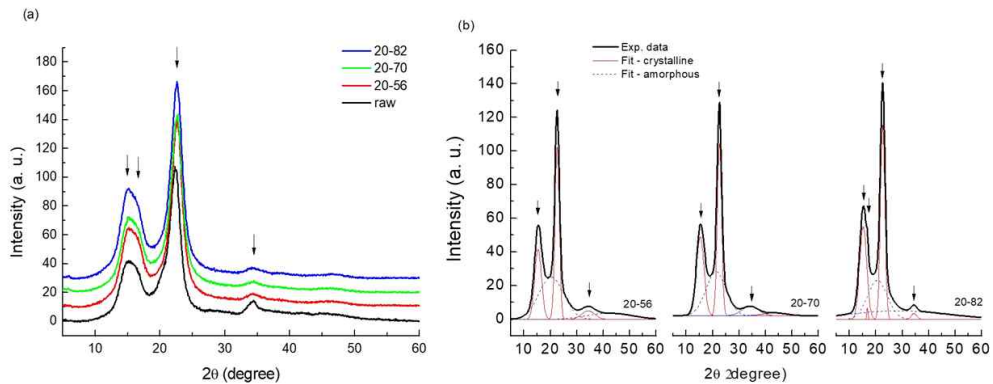


그림 2. 원료 소재와 CNC 샘플의 XRD 그래프

- 고압분산기를 이용한 반복 공정시 고압에 의한 기계적 파쇄가 일어나는데 이 때 공정온도를 조절하면 CNC 추출효율을 높일 수 있음을 확인
- CNC의 결정성이 높을수록 고품질의 CNC라고 할 수 있는데, 세계 최대의 CNC 파일럿 생산시설을 가지고 있는 celluforce의 제품과 비교하여 더 우수한 결

정성을 보이는 것이 그림 3에 잘 나타남

○ 초기 시료의 결정성 비율은 약 37%에서 최적조건인 20pass(@82도)에서 약 77%의 결정성을 가지는 CNC를 얻을 수 있었고, 이는 XRD 분석으로 얻어지는 결정성 평가방법 중에서 가장 보수적인 방법으로 평가하였을 경우이고, 그렇지 않은 방법으로 평가하면 77%의 결정성을 가지는 시료가 약 86%의 결정성(그림 3의 별표)을 보이는 것으로 나타남

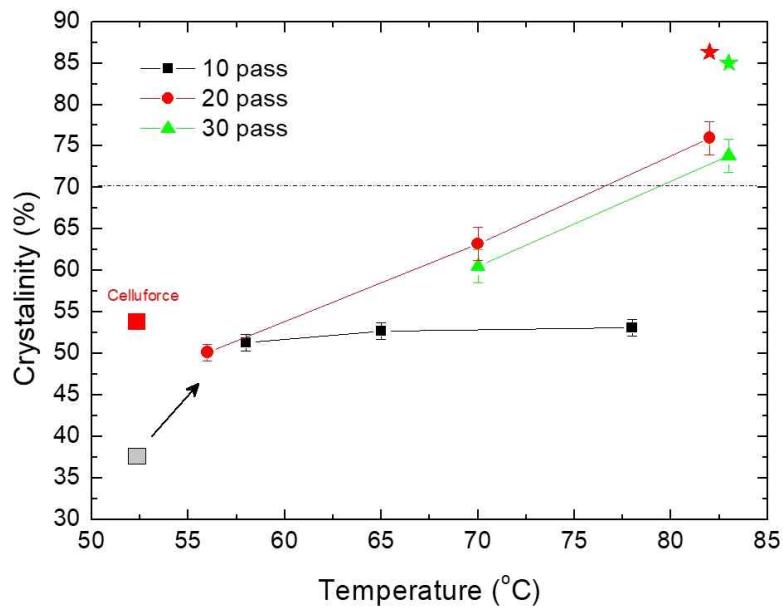


그림 3. 고압분산기 공정온도에 따른 CNC의 결정화율 그래프

○ XRD 결과를 Raman 분석으로 재확인한 결과 CNC의 결정성이 증가할수록 라만 스펙트럼에서 관련 피크의 모양이 더 날카로워짐을 확인 (다만, 정량적 평가는 어려움)

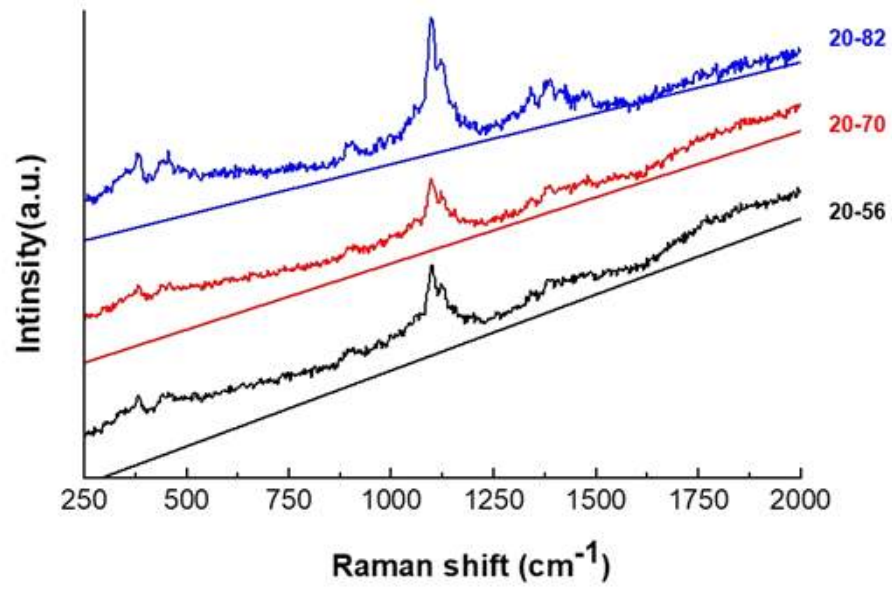


그림 4. CNC 샘플의 Raman 스펙트럼

○ 추출된 CNC 의 형상을 TEM으로 분석한 결과, 길이는 약 200-500nm, 굵기는 약 10-20nm의 판상형 막대 형태를 가지는 것을 확인함 (그림 5)

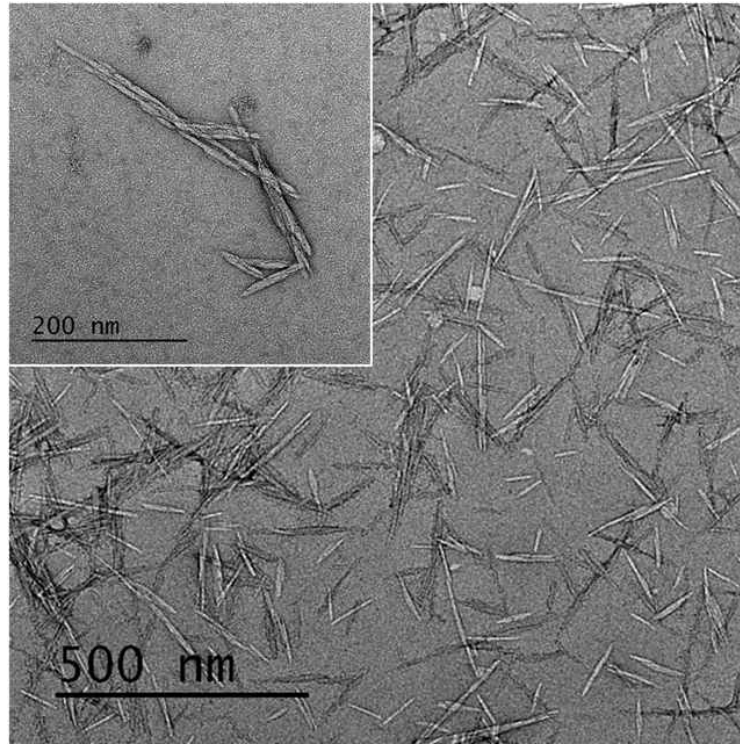


그림 5. CNC 샘플의 대표적인 TEM 사진

○ 개발된 기술은 기존의 화학적 처리 방법보다 생산성이 우수한 기계적 방식 일 뿐만 아니라 화학적 방법시 사용한 chemical에 의해 필수적으로 야기되는 CNC 표면 오염 문제도 없는 매우 깨끗한 공정이며, 약품 폐수 문제까지 제거할 수 있는 환경 친화적인 공정임

○ 그림 6의 XPS 결과를 보면 일반적인 화학적 공정에 의해 추출된 CNC의 경우에는 사용된 산성 용액의 종류에 따라 Na나 S등의 원소가 CNC 표면에 결합되어 있는 것을 확인할 수 있음

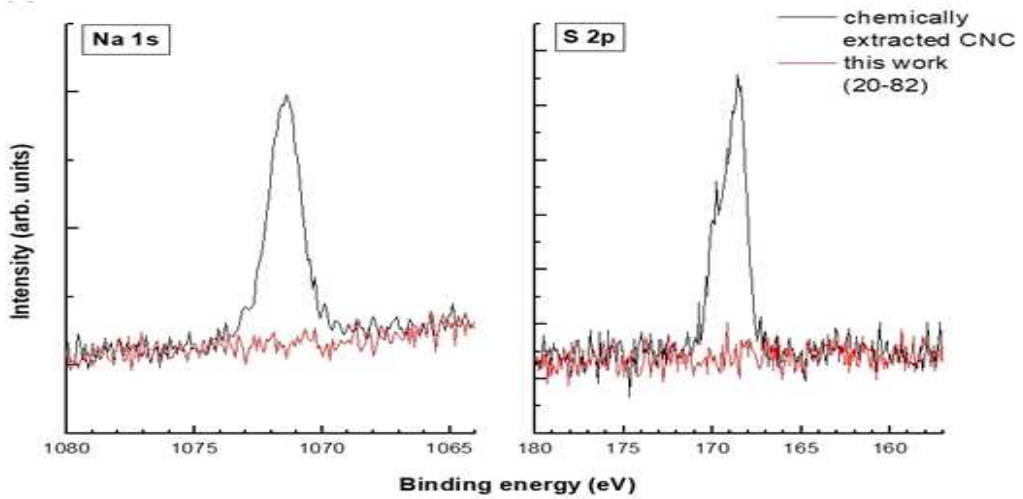


그림 6. 본 과제에서 추출된 CNC와 기존 기술로 추출된 CNC의 XPS 비교 스펙트럼

2. 식물 유래종과 동물 유래종의 CNC 소재들에 대한 특성 분석

- 개발된 CNC 추출기술은 식물 중에서 면섬유를 기반으로 공정을 개발하였으나 해양 동물 중에서 미더덕의 겉껍질에서도 결정성이 우수한 CNC를 추출할 수 있음을 증명하였는데 미더덕 껍질은 매우 질겨서 CNC 추출이 어려운 소재인데 이러한 소재도 가능함을 확인
- CNC 분산액은 점성이 증가해 잘 흐르지 않는 특성이 있고 이것은 CNC 농도에 비례하는 특성이 있음

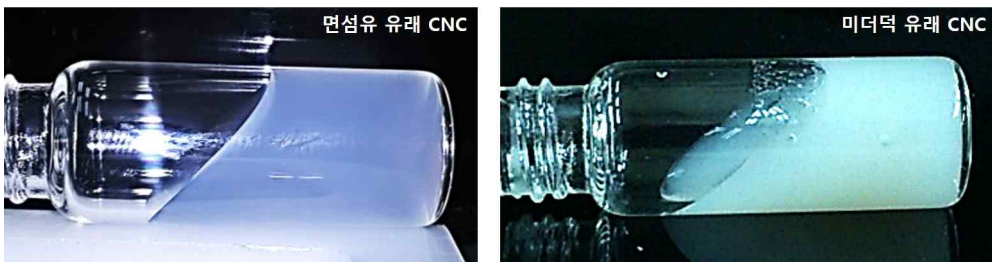


그림 7. 면섬유에서 추출한 CNC 분산액과 미더덕에서 추출한 CNC 분산액 사진

- 미더덕 유래 CNC는 면섬유 유래 CNC에 비해 길이가 1 μ m 이상으로 매우 길

어 향후 새로운 응용기술 개발에 유리한 측면이 있는데 이를 그림 8의 TEM
으로 확인함

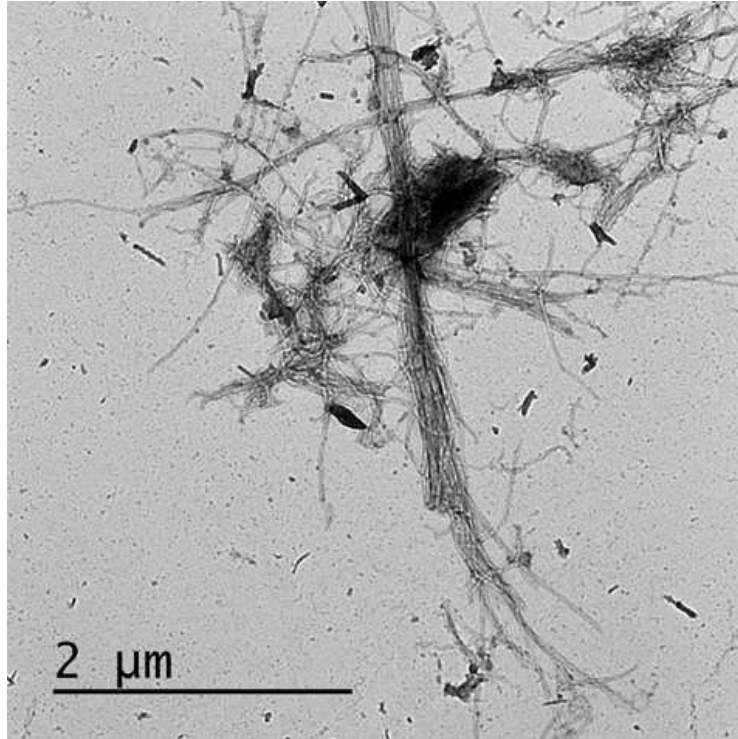


그림 8. 미더덕에서 추출한 CNC의 TEM 사진

- 미더덕 유래 CNC의 경우에도 초기 원료의 결정성 비율이 약 46% 정도로 낮았지만 개발된 공정을 활용하여 CNC를 추출하게 되면 약 80% 정도의 우수한 결정성을 가지는 것을 그림 9의 XRD 결과를 통해 확인하였음

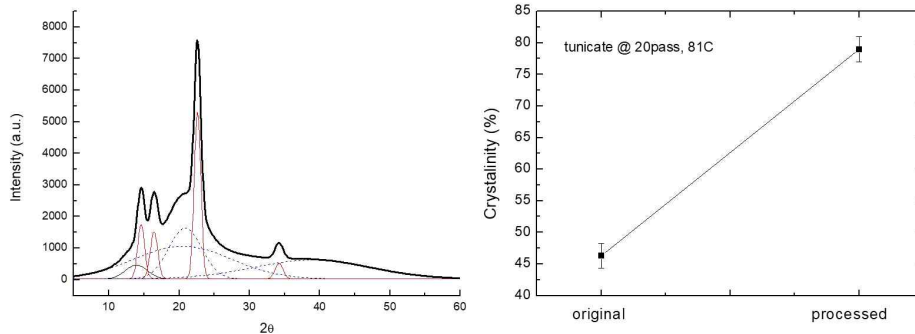


그림 9. 미더덕에서 추출한 CNC 샘플의 XRD 결정성 스펙트럼과 결정율 그래프

제2절 CNC 구조 시뮬레이션 및 도핑 후보물질 탐색

1. 구조 시뮬레이션

- 제일원리 밀도범함수(DFT) 이론 계산을 통해 부도체인 셀룰로오스 나노결정의 전기 전도성을 획기적으로 향상 시킬 수 있는 도핑 방법을 연구하여 가능성을 제시하였음
- 도핑된 셀룰로오스의 형성 에너지 및 분자동역학 계산을 통해 도핑의 열적 및 화학적 안정성을 조사하여 실제로 존재할 수 있는 구조인지에 대해 평가하고 이를 바탕으로 도핑 후보물질을 처음으로 제안하였음
- 셀룰로오스 나노결정을 p-type으로 도핑할 수 있는 도핑 물질을 1차 제시하였음
- DFT 계산조건은 다음과 같음
 - energy cut-off : 800 eV
 - k-point samplings : $2 \times 2 \times 2$
 - Exchange correlation : PBE
 - Convergence change : $1E-7$ eV/cell
- 셀룰로오스 나노결정 내부 격자구조는 아래 그림 10과 같은데 긴 관상구조를 가지며 표면에 CH₂ 또는 CH 기를 가지고 있음[2]

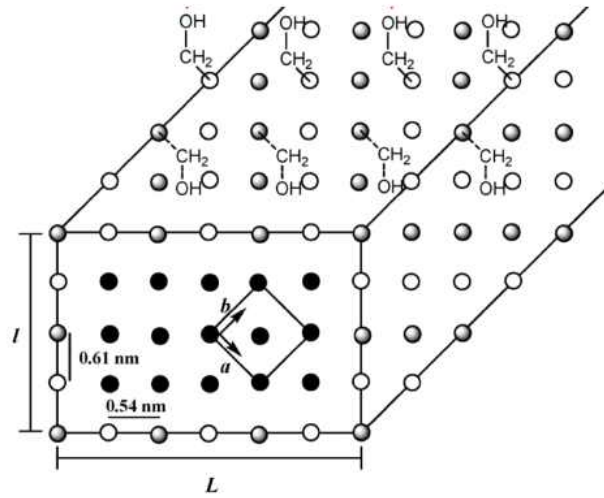


그림 10. CNC의 결정 구조

- 판상구조의 셀룰로오스 나노결정은 그림 11과 같은 전자밀도를 가지고 있으며 VBM에서의 전하밀도는 4 개의 층들 중 진공층과 맞닿은 두 개의 셀룰로오스 층에서 전하가 고르게 퍼져있는 형상으로 분포되어 있음

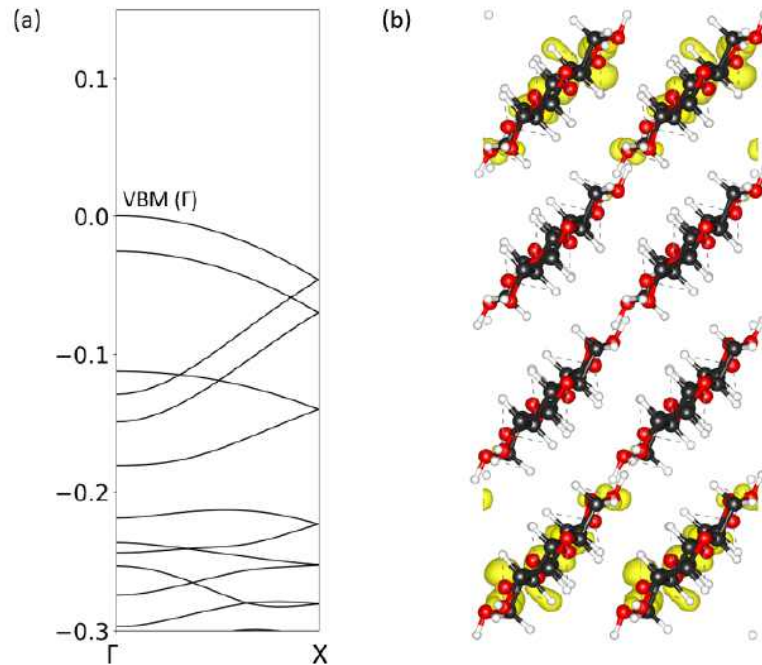


그림 11. CNC의 밴드 구조와 VBM에서의 전하밀도

○ 판상물 모형에서 surface states가 VBM 부근에서 존재하는 것을 확인하여 이를 근거로 표면에서의 도핑 방법을 모색하였음

2. 도핑 후보물질 탐색

- 음이온을 CNC 표면에 부착시키는 방법으로 CNC를 p - t y p e 도핑을 할 수 있는 방법을 탐색하였음
- 도핑물질 후보군 중에 하나로 STFSI가 결정(i)일 때보다는 단분자(ii)나 이온(iii)으로 존재할 때 셀룰로오스 나노결정과 반응이 쉽게 일어나는 것을 계산을 통해 알아냄 (그림 12)

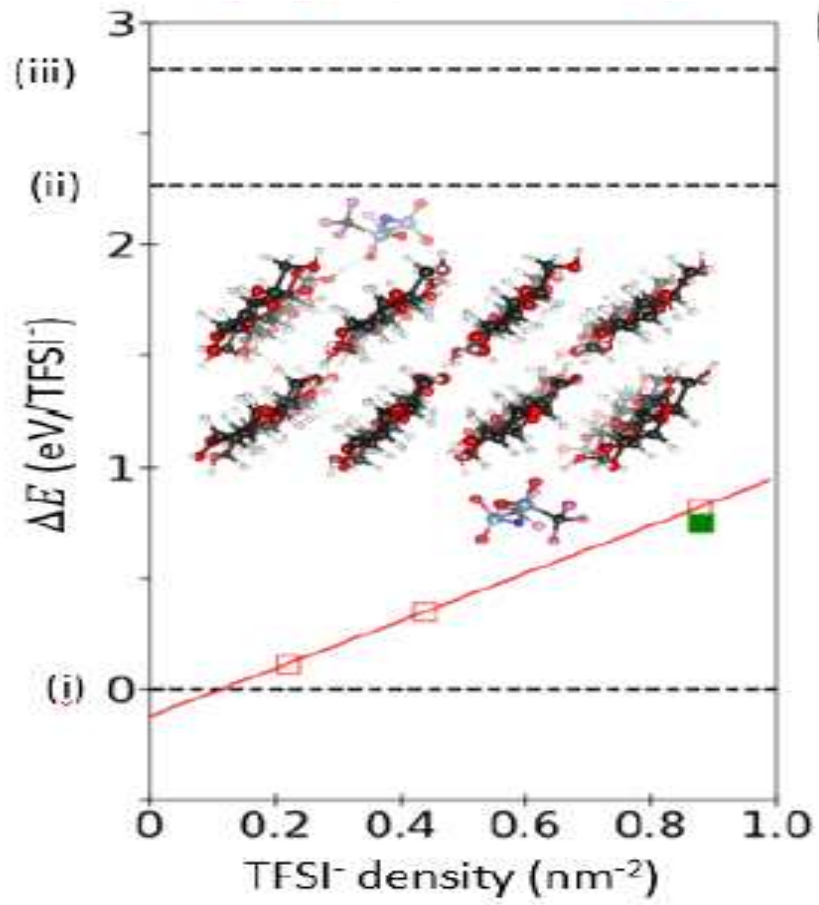


그림 12. TFSI 농도별 TFSI 상태에 따른 CNC와의 반응 에너지

- 환상구조의 셀룰로오스 나노결정이 STFSI 에 의해 p-type 도핑에 성공했을 때 정공의 분포가 어떻게 되는지를 시뮬레이션을 통해 알아 보면 그림 13 처럼 되고 CNC 표면에 상당히 균일하게 도핑되는 것을 확인하였음

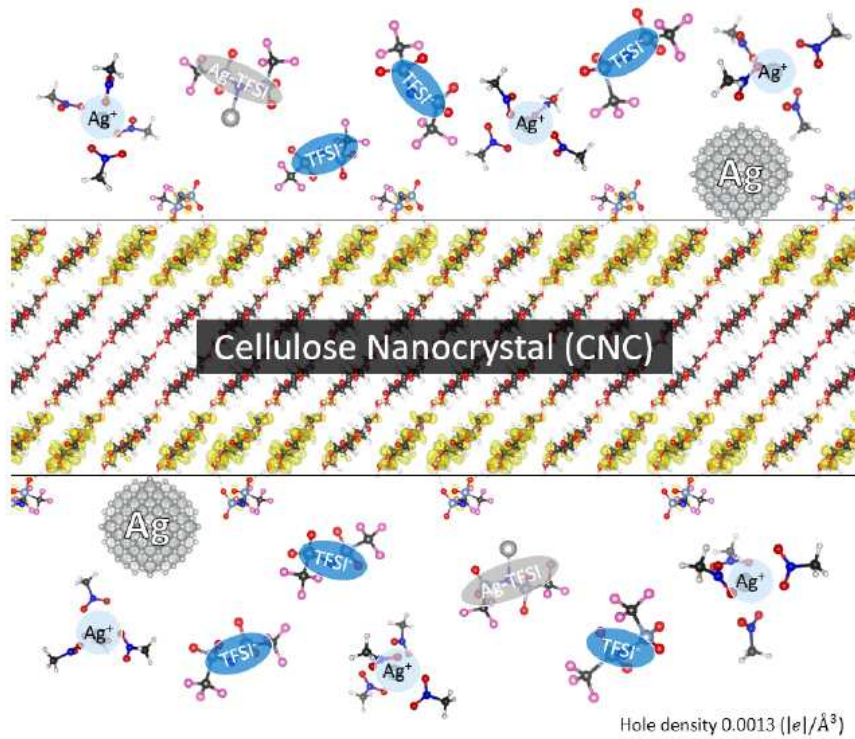


그림 13. STFSI가 CNC 표면에 반응하는 형상 이미지

- 또한, 도핑물 후보인 STFSI에서 TFSI의 농도에 따라 hole 농도의 변화를 살펴보고, p-type으로 도핑되었을 때의 fermi 준위와 전자구조를 계산하여 실제로 구현이 가능함을 확인함 (그림 14)
- STFSI를 사용하여 CNC를 p-type 도핑시 최대 $8E-19 \text{ cm}^{-3}$ 의 hole (캐리어) 농도를 가질 수 있음을 그림 14의 계산결과로부터 알 수 있음

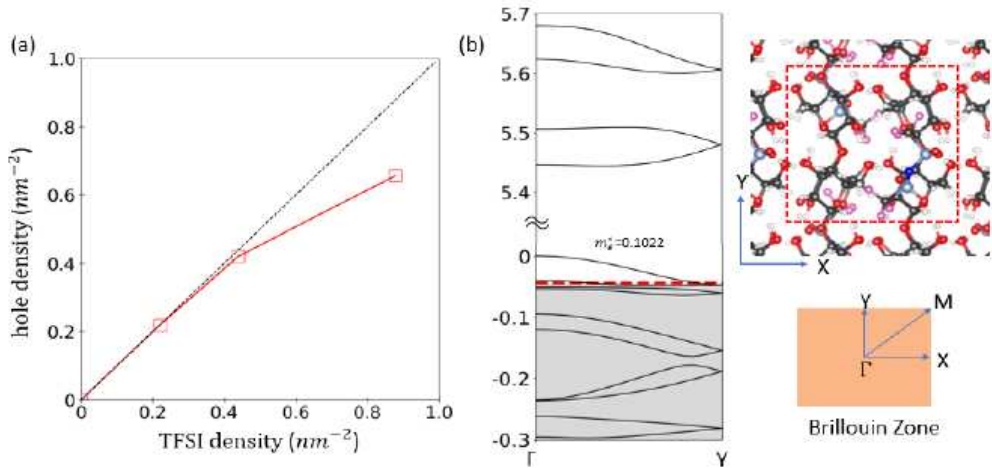


그림 14. TFSI 농도에 따른 정공 농도와 p-type CNC의 전자구조

- STFSI가 CNC 표면을 도핑할 수 있는 원리를 아래와 같이 간단히 정리할 수 있음
 - STFSI의 은이온이 CNC 표면에서 전자를 얻어 은 클러스터를 형성
 - CNC 표면에서 전자를 잃을 수 있는 포텐셜이 작아 가능
 - 전자를 잃은 CNC 표면이 양전하를 띠고 음전하를 띤 TFSI가 CNC 표면에 붙어 있어 capacitor와 같은 형태로 표면을 안정화

제3장 연구개발의 활용계획

- 바이오매스의 첨단산업 응용을 통한 고부가가치 자원화
- 다양한 유기물 관련 능동소자 및 인체 부착형/삽입형 소자에 응용이 가능
- 아래 그림은 응용 분야 예시임

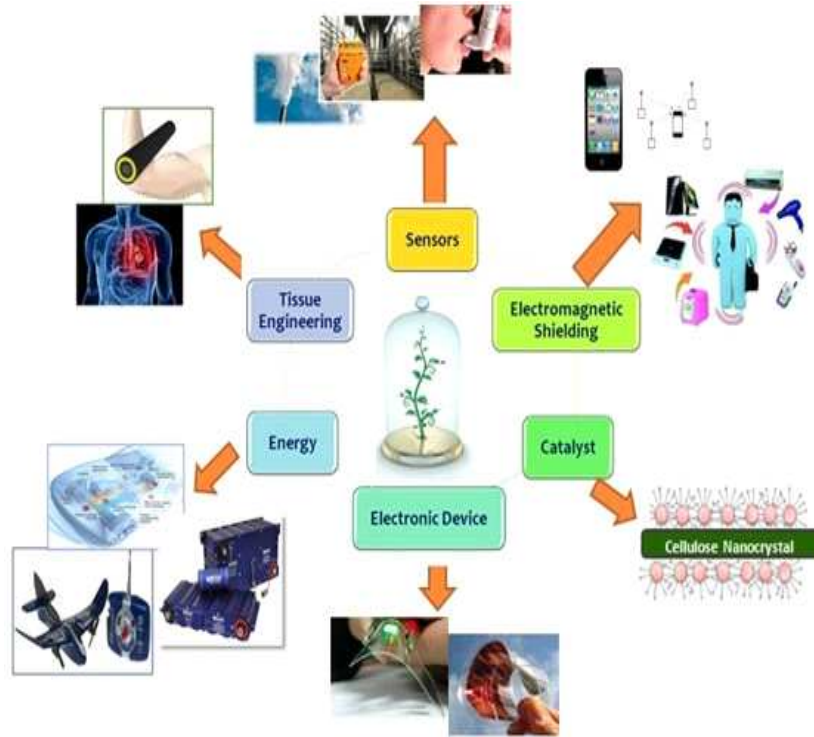


그림 15. CNC를 응용한 분야 예시

- OLED에 시험 적용할 경우 세계 최고 수준인 국내 OLED 기술에 있어서 차세대 신소재 개발 및 OLED 시장에서의 점유율 확대 예상
- OTFT에 적용할 경우 Flexible(foldable) 고성능 유기 전자소자의 핵심 소재 및 기술 개발 가능
- 친환경 신소재 관련 ICT 신기술 개발이 예상
- 아래 그림은 ‘친환경 신소재 ICT 기술’을 개념적으로 표현한 것임



그림 16. 친환경 신소재 ICT 기술의 개념도

제4장 결론 그리고 건의사항

- 간단하고, 환경 친화적이면서 공정효율성이 우수한 CNC 추출 방법에 대한 독자기술을 최초로 개발하였으며, 결정성 70% 이상을 확보하여 기존 기술과 비교하여도 동등 이상의 수준을 가지는 것으로 평가됨.
- CNC를 전기적으로 도핑할 수 있는 방법을 이론적으로 제안하였으며, 최대 $8E19\text{cm}^{-3}$ 정도의 정공 농도를 가질 수 있음을 보였음.
- 개발된 기술들과 관련하여 국제특허 1건이 출원 중이고, 논문 2건을 작성 중에 있으며 올해 (2018년) 안에 투고할 예정임.
- 내부 인건비가 고정되어 있어 추가인력 투입에 어려움이 있음

참고문헌

- [1] Future Markets, Inc, 2015
- [2] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas “Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications” Chem. Rev., 2010, 110 (6), 3479-3500

약어표

CNC	Cellulose NanoCrystal
DFT	Density functional theory
STFSI	Silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFSI	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
VBM	Valence Band Maximum
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

<부록>

1. 출원 중인 국제 특허 ETRI 관리번호

국내용임대인터넷부 - Internet Explorer											
접수											
관리번호	PR20180327KR(PR20180327)/PR20180327						구관리번호				
주담당자	최장식						부담당자	유지연			
관리구분	특허						소속부서	유연소재연구그룹			
특허구분							출원국가	KOREA			
삼극특허구분											
삼극특허 출원 실적년도	년						삼극특허 등록 실적년도	년			
공개 여부	없음						공개예정일				
발명의명칭(한)	셀룰로오스 나노결정 제조방법										
발명의명칭(영)	Manufacturing method of cellulose nanocrystal										
Family 특허	PR20180327US										
상태	출원서류 확인대상										
기술분류											
접수일											
*연구사업정보	No	주	실명	과제	과제	과제	과제	과제	과제	과제	과제
	1	182B1510	박재민	100		182B1500	정부출연물리화학연구소(포스텍)	바이오프로세서 ICT 융합형 소재 및 공정기술개발	바이오프로세서 ICT 융합형 소재 및 공정기술개발	바이오프로세서 ICT 융합형 소재 및 공정기술개발	바이오프로세서 ICT 융합형 소재 및 공정기술개발
											2018-01-01 ~ 2018-12-31

2. 작성 중인 논문 2건

Facile and eco-friendly extraction of cellulose Nanocrystals

Nae-Man Park

Materials and Components Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 34129, South Korea
ETRI School, University of Science and Technology, Daejeon 34113, South Korea
Tel. +82-42-860-5987; Fax. +82-42-860-6836; e-mail: nmpark@etri.ac.kr

Abstract

A simple process for extracting cellulose nanocrystals (CNCs) is proposed that uses a one-step high pressure homogenization (HPH) controlling a process temperature and compared with the normal production by acidic hydrolysis. Temperature-controlled HPH produced CNC with a high crystallinity which was linearly increased with a process temperature over 20 passes. CNCs had a uniform width and length of 10–20 nm and 200–500 nm, respectively. No chemical contamination with CNCs could also be achieved because only mechanical process was used. This method offers an efficient and green approach with a sustainability for CNC industry.

Keywords: cellulose nanocrystal, high-pressure homogenizer, Regenerated fiber, mechanical extraction

Introduction

Cellulose, one of the world's most abundant, natural and renewable biopolymer resources, is widely present in various forms of biomasses. Cellulose microfibrils have disordered (amorphous) regions and highly ordered (crystalline) regions. In the crystalline regions, cellulose chains are closely packed together by a strong and highly intricate intra- and intermolecular hydrogen-bond network, while the amorphous domains are regularly distributed along the microfibrils (Zhou et al. 2012). These microfibrils break down into shorter crystalline parts with high crystalline degree, which are generally referred to as cellulose nanocrystals (CNCs) with a proper combination of chemical, mechanical and/or enzymatic treatment (Habibi et al. 2010; Cheng et al. 2017). However, conventional methods impede commercial availability of CNCs primarily due to the time consuming and polluting production process with low yield. To overcome these problems such as long

“Capacitive” P-Type Doping of Cellulose Nanocrystals Leading to the Two-Dimensional Hole Gas at the Surfaces

Juhyung Lee,¹ Hyunyoung Kim,¹ and Joongoo Kang¹

Department of Emerging Materials Science, DGIST, Daegu 42988, Korea

¹These authors contributed equally.

*Corresponding author: joongoo.kang@dgist.ac.kr

Cellulose, like most biological materials, cannot conduct electricity and thus has limited applications as templates for functional nanocomposites. Here, using first-principles calculations, we propose a thermodynamically viable method for p-type doping of cellulose nanocrystals (CNCs) via the formation of the capacitive electric double layers (EDLs) at the nanocrystal surfaces. When clean CNCs are in the solution of $[(CF_3SO_2)_2N]^+$ (TFSI⁺) anions and silver (Ag⁺) cations, it is found to be energetically more favorable for the TFSI⁺ anions to be adsorbed on the CNC surfaces by inducing holes in the surface states as a counterpart. The EDL formation between the TFSI⁺ anions and the hole-doped CNC simultaneously reduces the Ag⁺ cations to Ag particles for the charge balance. The low ionization energy of the CNC is responsible for the highly exothermic redox reaction, effectively inducing the two-dimensional hole gas at the surfaces and making the CNC itself conductive.

주 의

1. 이 연구보고서는 한국전자통신연구원의 주요사업으로 수행한 1차년도 연구결과입니다.
2. 이 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 한국전자통신연구원에서 수행한 주요사업 결과임을 밝혀야 합니다.