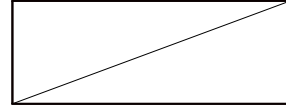


2019년 12월


보고서 번호



## 바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발

Basic Research of Nanocellulose Biomass for IT Convergence Materials

# 최종결과 연구보고서(아래한글)

최종결과 연구보고서				
과제유형	1. 기초미래선도형 ( o )    2. 공공인프라형 (   )    3. 산업화형 (   )			
대과제명	ETRI R&D 역량 강화를 위한 선행적 기획기반 구축사업			
세부과제명	바이오매스의 ICT 융복합 소재화 원천기술 개발			
세부과제 책임자	소속 및 부서	ICT 창의연구소	직위 (직급)	책임
	성명	박 래 만		
총연구기간	2018년 1월 1일 부터 2019년 12월 31일 까지 ( 24개월)			
당해연도 연구기간	2019년 1월 1일 부터 2019년 12월 31일 까지 ( 12개월) (2차년도)			
참여인력(M/Y)	총 연구 기간		7명 ( 2.0 M/Y)	
	당해연도 연구기간		4명 ( 2.6 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), 전사모사(simulation)			
<p>정부출연금사업 연차평가 보고서를 제출합니다.</p> <p style="text-align: right;">2019년 12월 06일</p> <p style="text-align: right;">세부과제책임자 : 박 래 만 </p> <p style="text-align: right;">직 할 부 서 장 : 강 성 원 (인)</p>				
한국전자통신연구원장 귀하				

# 제 출 문

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

2019년 12월

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

# 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
- 기존 기술보다 우수한 CNC의 결정률 제시
- 세계 최초로 CNC를 도핑할 수 있는 방법을 이론 및 실험으로 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

# 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 and experimental 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 based on simulation and experiment

## 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

# 목 차

## 제1장 서론

제1절 연구개발의 중요성.....	10
제2절 연구개발의 제약요인.....	10
제3절 국내외 기술동향 및 수준.....	10
제4절 핵심요소 접근 방법.....	11
제5절 혁신성과 독창성.....	12

## 제2장 본론

제1절 독자적인 셀룰로오스 나노결정(CNC) 추출방법 개발.....	12
1. 고압분산기를 이용한 고효율 CNC 추출기술 개발.....	12
2. 식물 유래종과 동물 유래종의 CNC 소재들에 대한 특성 분석 .....	16
제2절 CNC 구조 시뮬레이션 및 도핑 후보물질 탐색.....	18
1. 구조 시뮬레이션.....	18
2. 도핑 후보물질 탐색.....	20
3. 도핑 실험.....	26

제3장 연구개발의 활용계획.....	30
---------------------	----

제4장 결론 그리고 건의사항.....	31
----------------------	----

## 그림목차

<그림1> 관련 특허들의 응용분야.....	11
<그림2> 원료 소재와 CNC 샘플의 XRD 그래프.....	12
<그림3> 고압분산기 공정온도에 따른 CNC의 결정화율 그래프.....	13
<그림4> CNC 샘플의 Raman 스펙트럼.....	14
<그림5> CNC 샘플의 대표적인 TEM 사진.....	15
<그림6> 본 과제에서 추출된 CNC와 기존 기술로 추출된 CNC의 XPS 비교 스펙트럼.....	16
<그림7> 면섬유에서 추출한 CNC 분산액과 미더덕에서 추출한 CNC 분산액 사진.....	16
<그림8> 미더덕에서 추출한 CNC의 TEM 사진.....	17
<그림9> 미더덕에서 추출한 CNC 샘플의 XRD 결정성 스펙트럼과 결정율 그래프.....	18
<그림10> CNC의 결정 구조.....	19
<그림11> CNC의 밴드 구조와 VBM에서의 전하밀도.....	20
<그림12> TFESI 농도별 TFESI 상태에 따른 CNC와의 반응 에너지.....	21
<그림13> STFESI가 CNC 표면에서 반응하는 형상 이미지.....	22
<그림14> TFESI 농도에 따른 정공 농도와 p-type CNC의 전자구조..	23
<그림15> triclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 states...	24
<그림16> triclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 interstate 위치.....	24
<그림17> monoclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 interstate 위치.....	25
<그림18> CNC 밴그랩 위치(적색) 다이어그램.....	25
<그림19> CNC에 대한 STFESI의 solution 도핑공정 순서.....	26
<그림20> FTIR 스펙트럼.....	27

<그림21> XPS 스펙트럼.....	27
<그림22> TFSI로 도핑된 CNC의 AFM 이미지 및 I-V 특성 그래프...	28
<그림23> AFM C-V 특성 평가를 통한 캐리어 농도.....	29
<그림24> CNC를 응용한 분야 예시.....	30
<그림25> 친환경 신소재 ICT 기술의 개념도.....	31
참고문헌.....	32
약어표.....	32
부록.....	33



# CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction	
SECTION 1 Importance of the research.....	10
SECTION 2 Limit factor of the research.....	10
SECTION 3 State-of-the-art of the research.....	10
SECTION 4 Strategy of core technology.....	11
SECTION 5 Novelty.....	12
CHAPTER 2 Results and discussion	
SECTION 1 Development of new extraction method of CNC.....	12
1. Development of highly efficient technology to extract CNC using high-pressure homogenizer.....	12
2. Property analysis of CNCs from plant and animal....	16
SECTION 2 Simulation of CNC structure and exploration of dopant of CNC.....	18
1. Simulation of CNC structure.....	18
2. Exploration of dopant of CNC.....	20
3. Doping experiment.....	26
CHAPTER 3 Application plan of results.....	30
CHAPTER 4 Results and proposition.....	31

## FIGURES

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

<Figure 18> Diagram of CNC bandgap(red box).....	25
<Figure 19> Doping solution process flow of STFSI on CNC.....	26
<Figure 20> FTIR spectra.....	27
<Figure 21> XPS spectra.....	27
<Figure 22> AFM images and I-V curves of TFSI-doped CNC.....	28
<Figure 23> Carrier density from AFM C-V measurement.....	29
<Figure 24> Application areas with CNC.....	30
<Figure 25> Concept of eco-friendly ICT material.....	31
<b>References.....</b>	<b>32</b>
<b>Acronym lists.....</b>	<b>32</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>33</b>

## 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
- 관련 특허들의 응용분야를 보면 다음과 같음 (2013년 기준)[1]

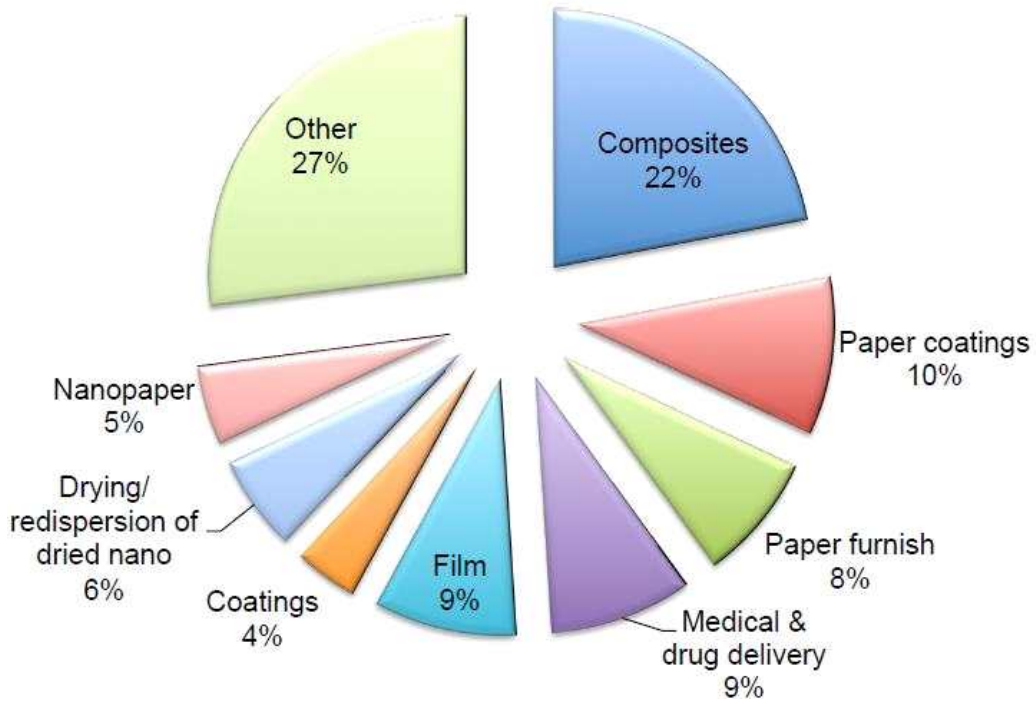


그림 1. 관련 특허들의 응용분야 (2013년 기준)

#### 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

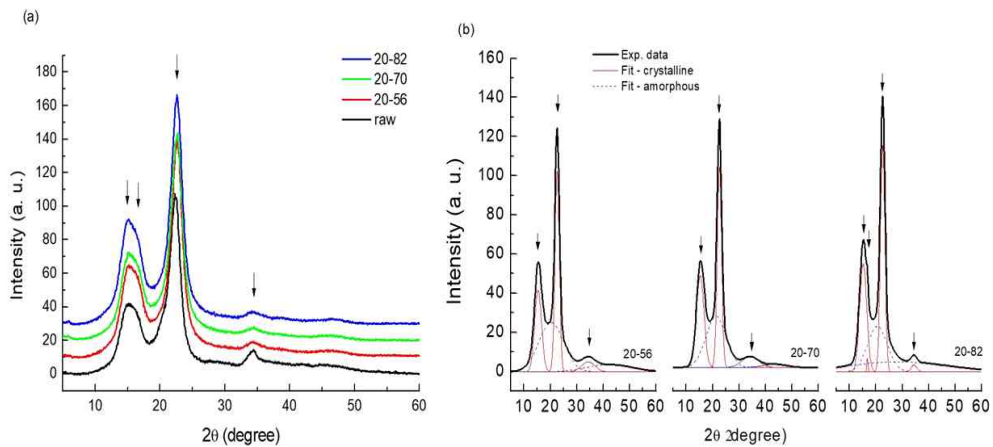


그림 2. 원료 소재와 CNC 샘플의 XRD 그래프

- 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 결정성을 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

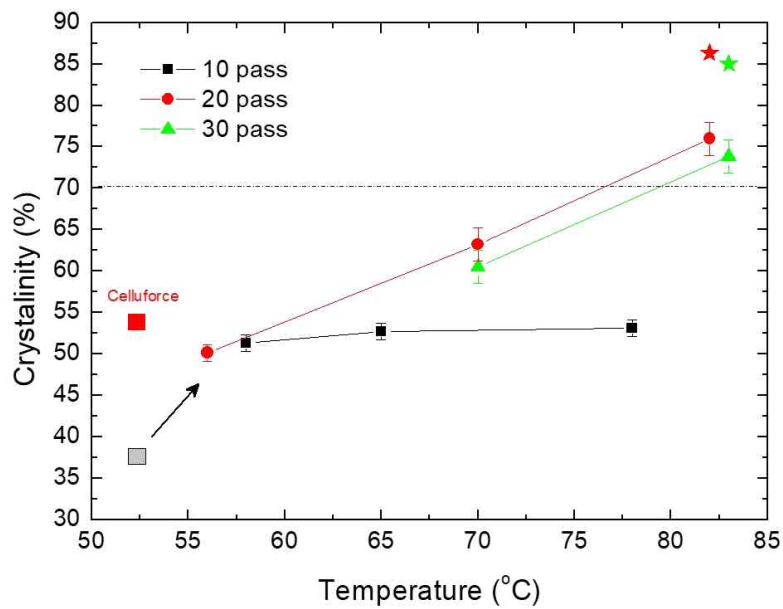


그림 3. 고압분산기 공정온도에 따른 CNC의 결정화율 그래프

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

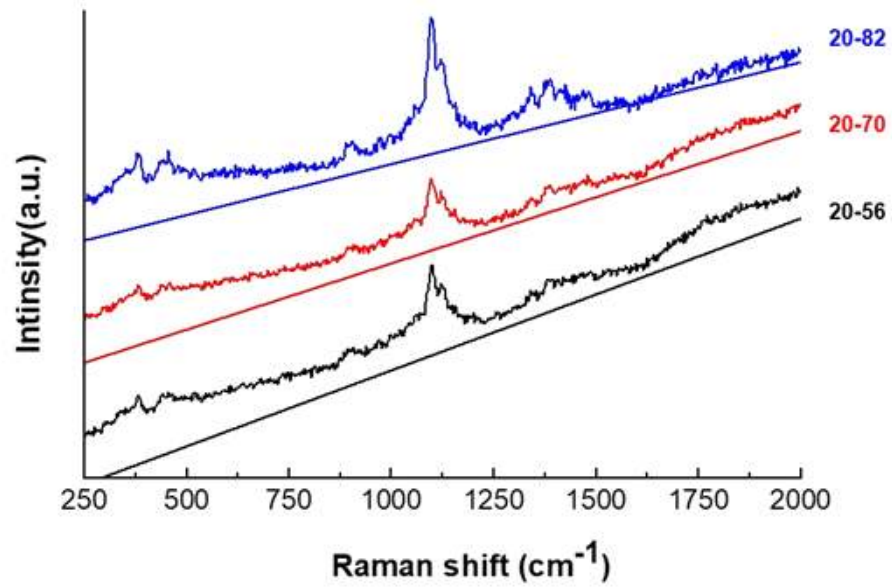


그림 4. CNC 샘플의 Raman 스펙트럼

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



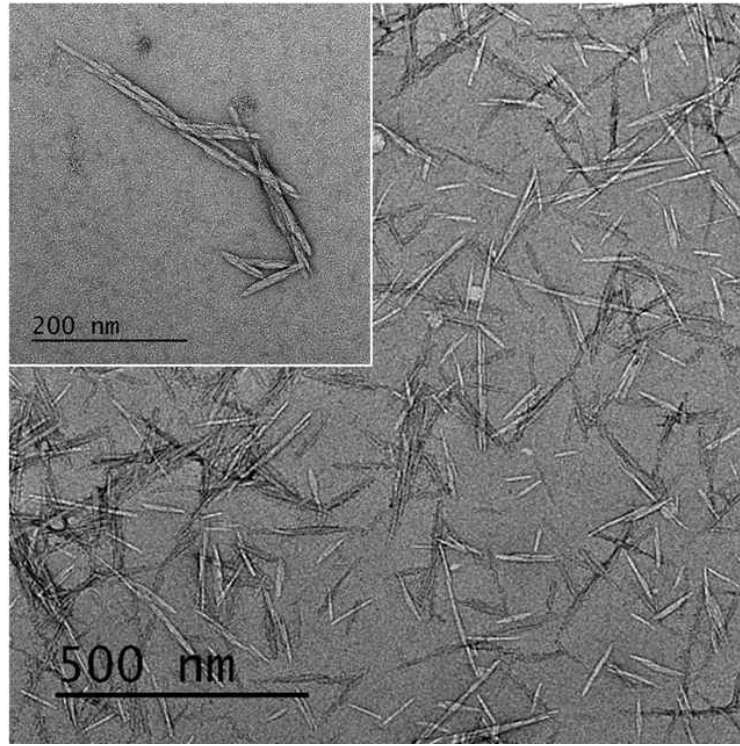


그림 5. CNC 샘플의 대표적인 TEM 사진

○ 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

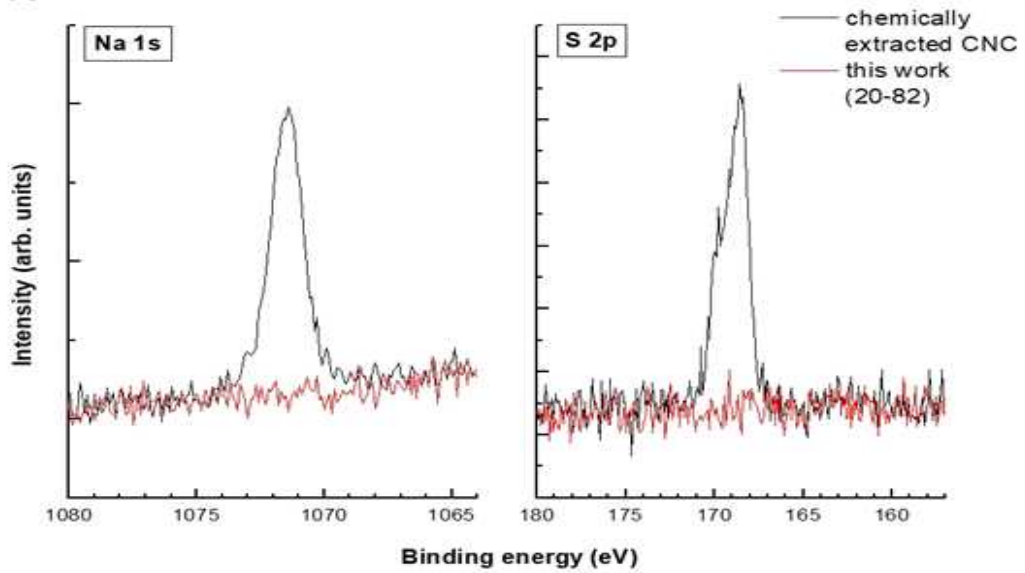


그림 6. 본 과제에서 추출된 CNC와 기존 기술로 추출된 CNC의 XPS 비교 스펙트럼

## 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 $\mu$ m 이상으로 매우 길어 향후 새로운 응용기술 개발에 유리한 측면이 있는데 이를 그림 8의 TEM으로 확인함

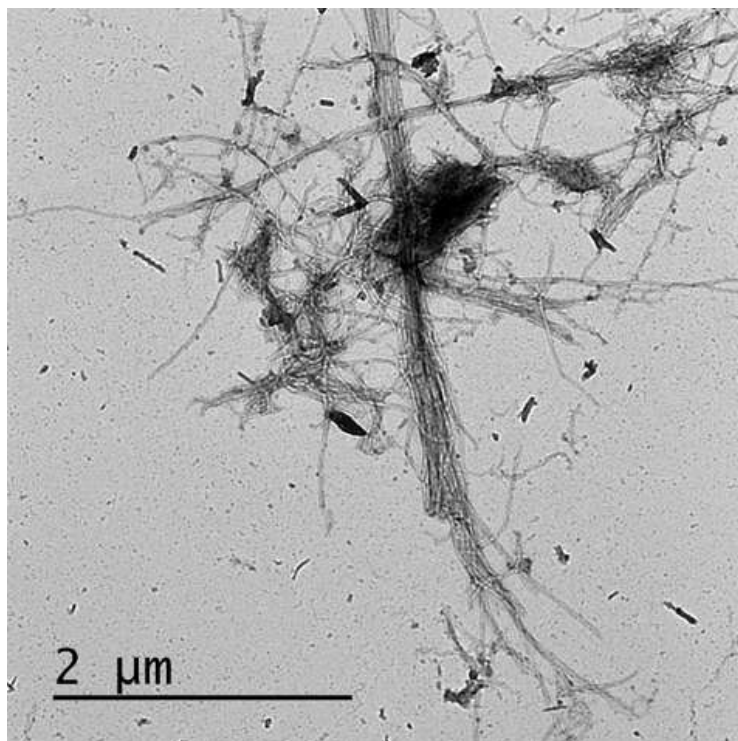


그림 8. 미더덕에서 추출한 CNC의 TEM 사진

- 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

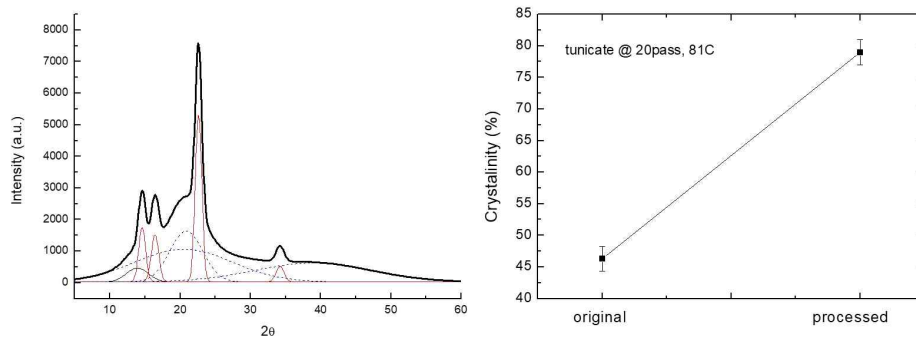


그림 9. 미더덕에서 추출한 CNC 샘플의 XRD 결정성 스펙트럼과 결정율 그래프

## 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 판상구조를 가지며 표면에 CH<sub>2</sub> 또는 CH 기를 가지고 있음[2]

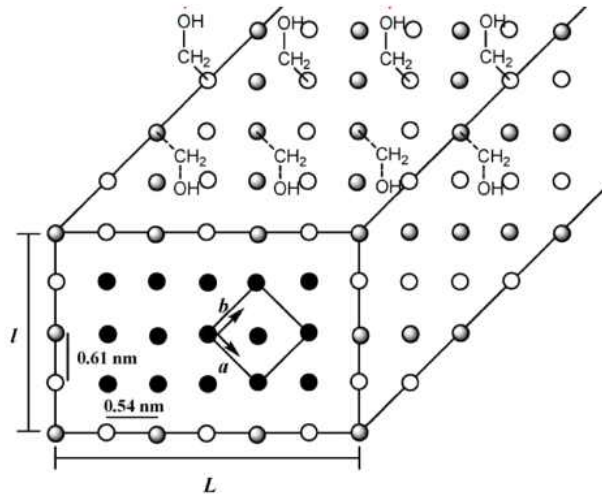


그림 10. CNC의 결정 구조

- 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

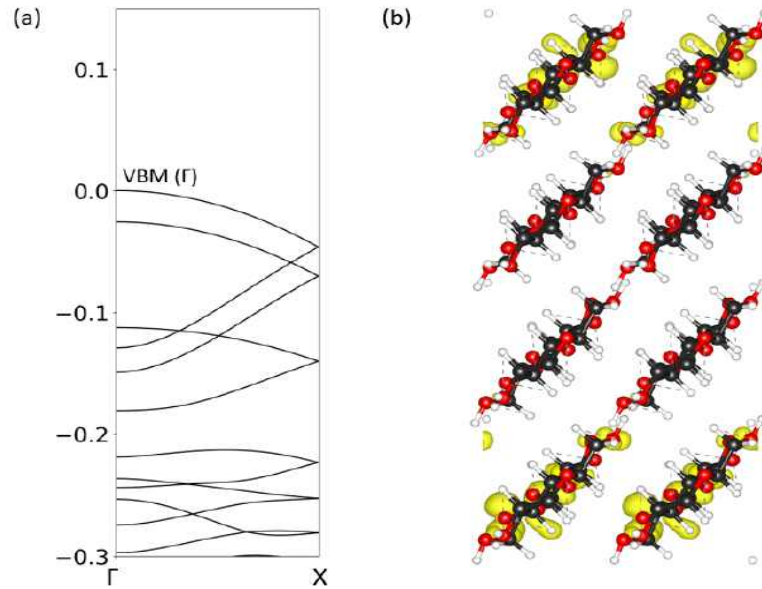


그림 11. CNC의 밴드 구조와 VBM에서의 전하밀도

- 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)

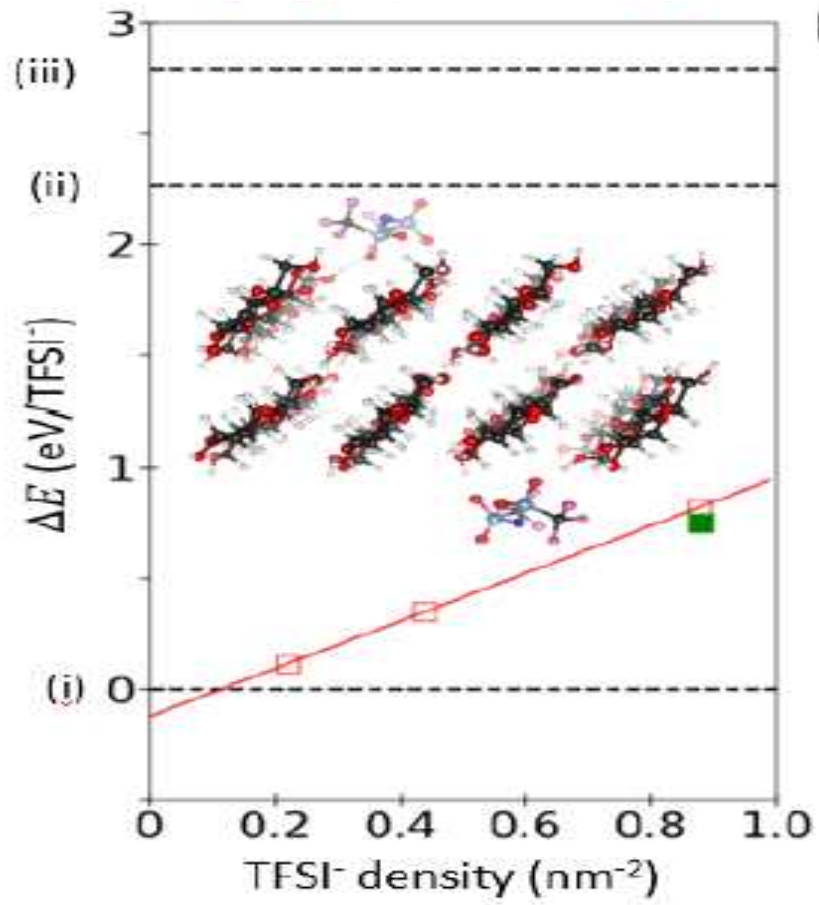


그림 12. TFSI 농도별 TFSI 상태에 따른 CNC와의 반응 에너지

- 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

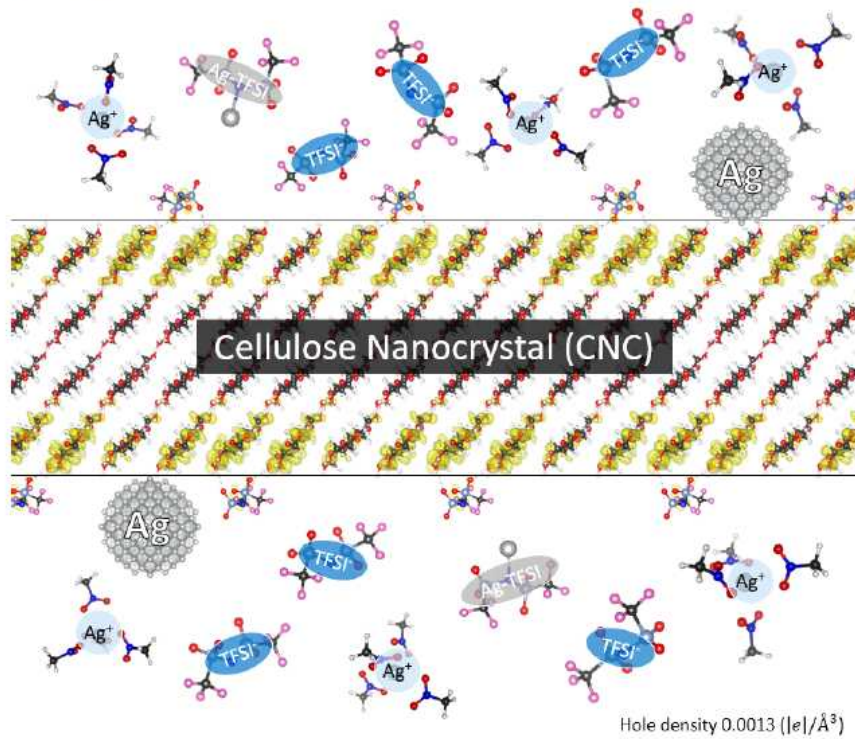


그림 13. STFSI가 CNC 표면에서 반응하는 형상 이미지

- 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



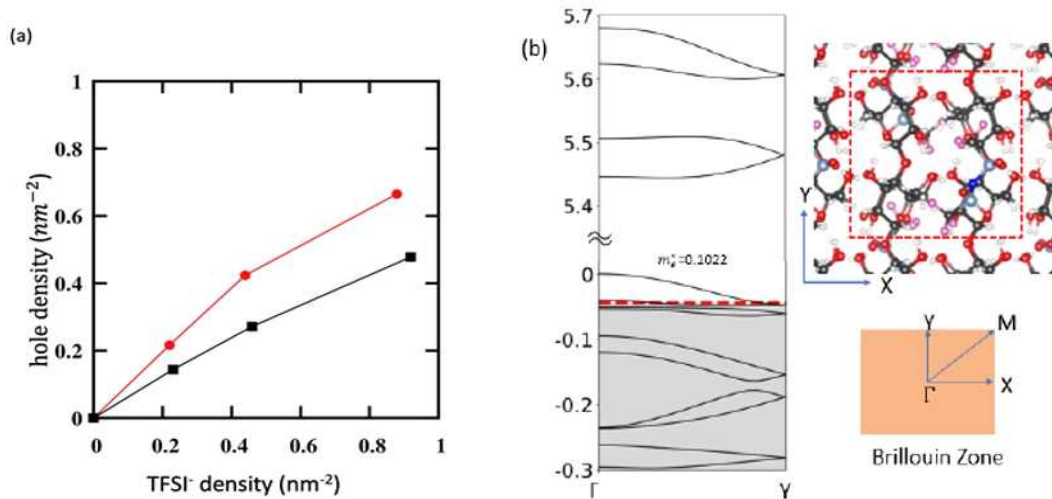


그림 14. TFSI 농도에 따른 정공 농도와 p-type CNC의 전자구조

- 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
- CNC 표면에 존재하는 -OH기가 CNC 밴드갭 내에 interstate를 형성한다는 것을 새롭게 알게 되었음
  - 또한, -OH기의 방향에 따라서 interstate의 위치가 CNC 결정구조에 따라 차이함을 발견함
  - 해초류나 박테리아 셀룰로오스에 주로 존재하는 triclinic 결정구조에서는 이러한 interstate의 위치가 조건에 따라 크게 변함
  - 반면, 목질계 셀룰로오스에서 주로 존재하는 monoclinic 결정구조에서는 이러한 interstate의 위치가 조건에 따라 크게 변하지 않음

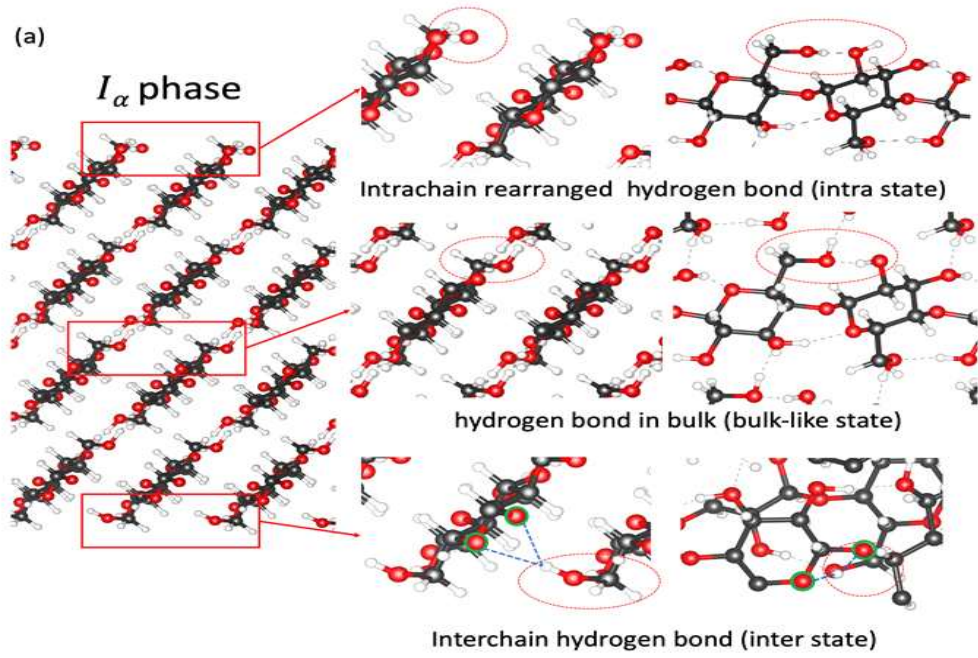


그림 15. triclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 states

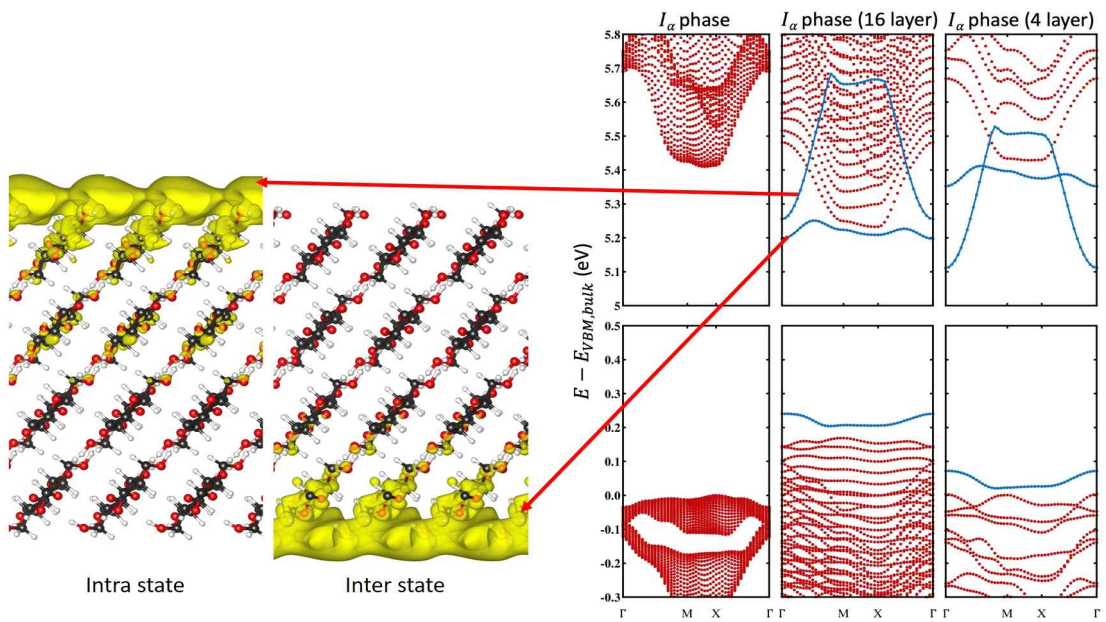


그림 16. triclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 interstate 위치

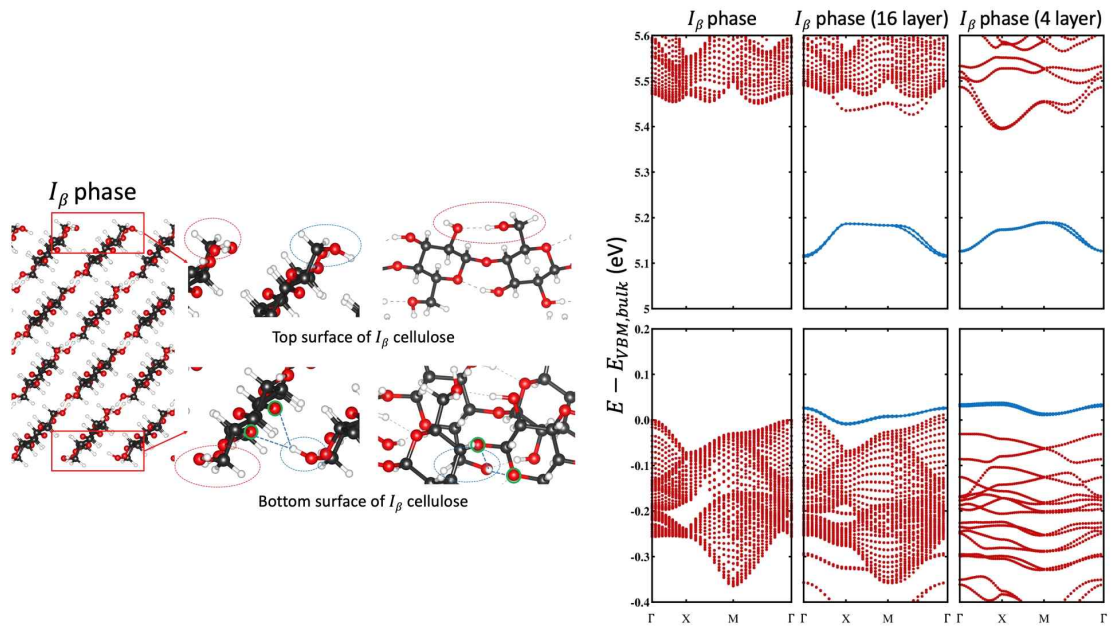


그림 17. monoclinic 결정구조에서 -OH기의 상태에 따른 interstate 위치

- 이론적 계산을 통해 CNC 밴드갭 위치를 알아냄
- 이를 다른 소재들과 비교함으로써 향후 연구에 도움이 될 것으로 사료됨

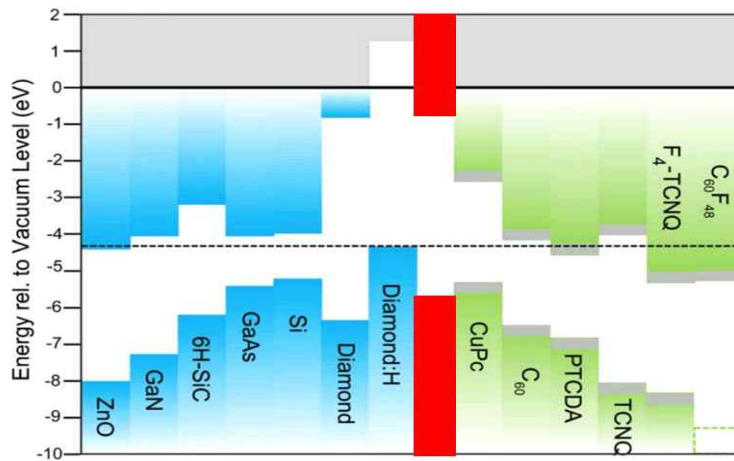


그림 18. CNC 밴드갭 위치(적색) 다이어그램

### 3. 도핑 실험

- 도핑 후보물질 중에 하나인 STFSI를 활용하여 CNC 표면에 TFSI를 부착시키는 실험을 진행하였음 (그림 19 참조).
- CNC 0.1 wt.% 농도의 solution에 Nitromethane에 녹인 TFSI의 농도를 바꿔가며 시료를 제작하였음.

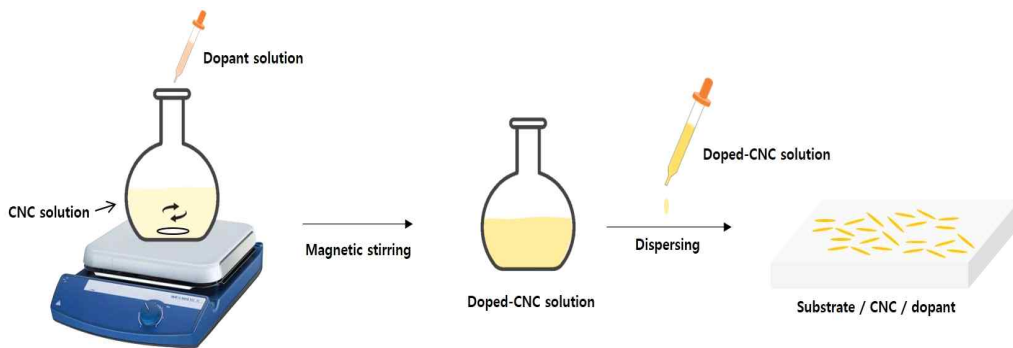


그림 19. CNC에 대한 STFSI의 solution 도핑공정 순서

- 그림 20과 21은 TFSI로 도핑된 CNC의 FTIR 및 XPS 성분분석 결과
  - 그림 20의 FTIR 스펙트럼에서 도핑된 CNC 시료에서 C-F peak와 S=O peak가 더 크게 나타나는데 이는 TFSI로 기인한 것임
  - 그림 21의 XPS 스펙트럼에서는 도핑된 CNC 시료에서 O와 F peak가 이동한 모습을 보임
  - 결과적으로, 두 스펙트럼을 통해 TFSI의 F는 CNC 표면에 존재하는 O와 결합한 것을 알 수 있음

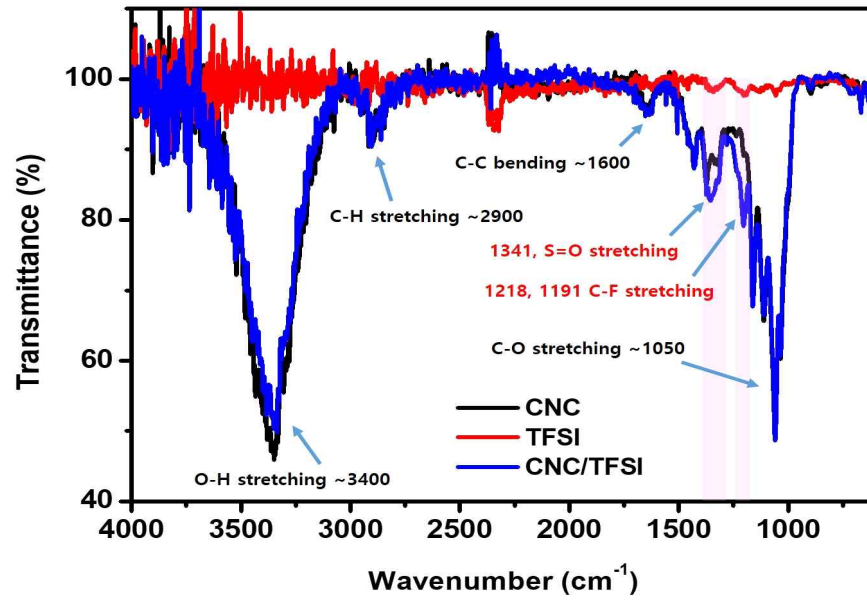


그림 20. FTIR 스펙트럼

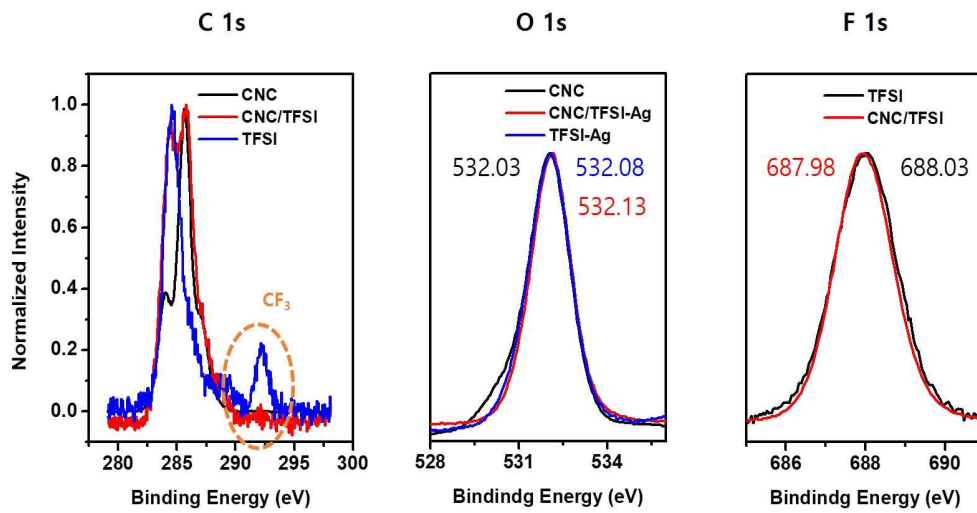


그림 21. XPS 스펙트럼

- 그림 22는 도핑 전후에 대한 CNC의 AFM 이미지 및 AFM으로 측정한 I-V 특성 그래프로서 도핑이 되지 않은 CNC는 이미 알려진 대로 부도체 특성을 보이나 TFSI로 도핑된 CNC는 100만배 이상으로 전기전도성이 향상되는 것을 알 수 있으며, I-V 특성 그래프가 0V를 기준으로 대칭이 아닌 것으로부터 반도체 특성을 지니는 것을 알 수 있음

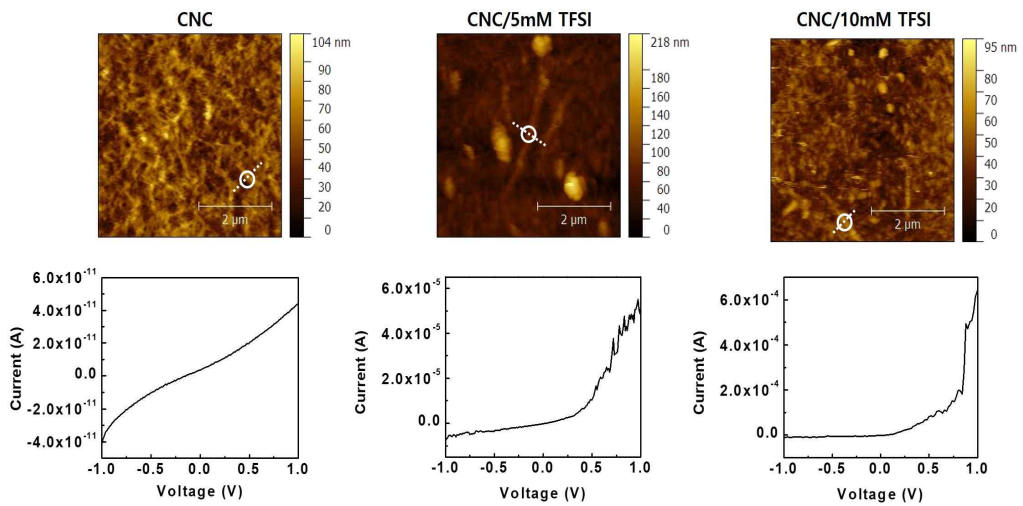


그림 22. TFSI로 도핑된 CNC의 AFM 이미지 및 I-V 특성 그래프

- 그림 23은 TFSI로 도핑된 CNC를 AFM을 사용한 전압-정전용량 (C-V) 특성에 대한 평가를 통하여 캐리어 농도를 산출한 결과이다. 약 10 kHz에서 측정된 C-V 측정결과를 토대로 캐리어 농도를 추측해 본 결과 약  $4E18 / \text{cm}^3$ 의 캐리어 농도를 얻을 수 있었다.



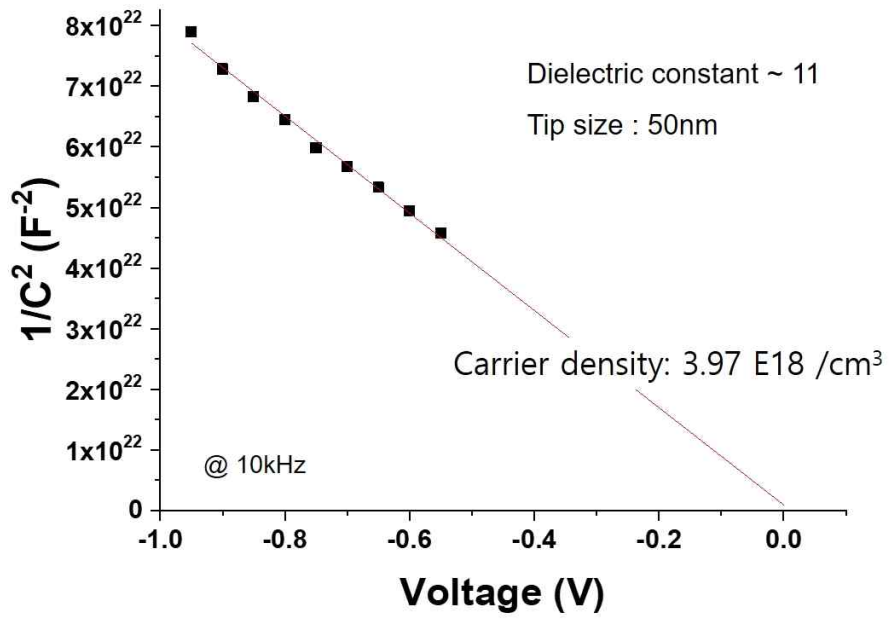


그림 23. AFM C-V 특성 평가를 통한 캐리어 농도

### 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 24. 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



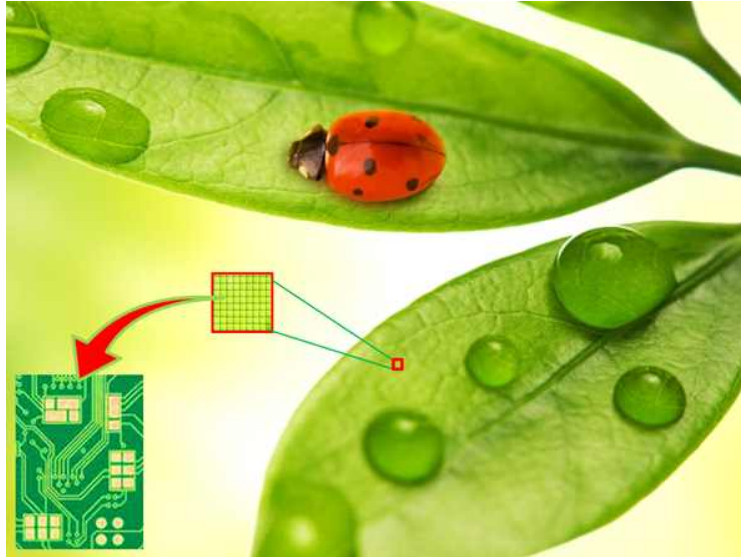


그림 25. 친환경 신소재 ICT 기술의 개념도

#### 제4장 결론 그리고 건의사항

○ 간단하고, 환경 친화적이면서 공정효율성이 우수한 CNC 추출 방법에 대한 독자기술을 최초로 개발하였으며, 결정성 70% 이상을 확보하여 기존 기술과 비교하여도 월등히 우수한 수준을 가지는 것으로 평가됨.

○ CNC를 전기적으로 도핑할 수 있는 방법을 이론적으로 제안하였으며, 최대  $8E19\text{cm}^{-3}$  정도의 정공 농도를 가질 수 있음을 보였음.

○ 이론을 바탕으로 CNC를 전기적으로 도핑한 실험적 결과를 최초로 얻었으며, 반도체 특성을 가질 수 있음을 확인하였음.

○ 개발된 기술들과 관련하여 **국내 특허 1건 출원, 국제/국내 특허 각 1건이 출원 중이고, 상위 5% 논문 1건을 게재하였으며, 1건이 작성 중에 있어 내년 (2020년)에 투고할 예정임.**

○ 개발된 기술의 일부를 활용하여 셀룰로오스 배터리 분리막 관련한 **국제공동 연구과제(3년, 1.8억/년)를** 수주하여 2019년 9월부터 수행하고 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

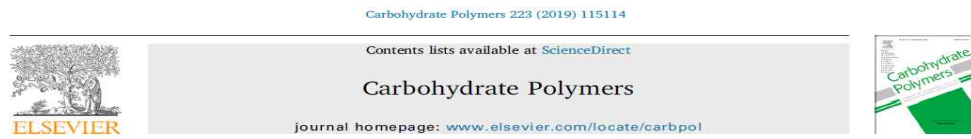
AFM	Atomic force Microscopy
CNC	Cellulose NanoCrystal
C-V	Capacitance-Voltage
DFT	Density functional theory
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
I-V	Current-Voltage
STFSI	Silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
TEM	Transmission Electron Microscopy
TFSI	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

## <부록>

### 1. 특허 2건

- 셀룰로오스 나노결정 제조방법 (출원번호: 2018-0124764, 출원일: 2018-10-18)
- 셀룰로오스 나노결정 도핑 방법 (관리번호: PR20190539)

### 2. 표준화된 IF 상위 5% 이내 논문 1건



#### Facile extraction of cellulose nanocrystals

Nae-Man Park<sup>a,b,\*</sup>, Sukyung Choi<sup>a</sup>, Jee Eun Oh<sup>b</sup>, Dae Youn Hwang<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Materials and Components Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Daejeon, 34129, Republic of Korea

<sup>b</sup> ETRI School, University of Science and Technology, Daejeon, 34113, Republic of Korea

<sup>c</sup> Department of Biomaterials Science, College of Natural Resources and Life Science/Life and Industry Convergence Research Institute, Pusan National University, Gyeongsangnam-do, 50463, Republic of Korea

#### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Cellulose nanocrystal  
High-pressure homogenizer  
Mechanical extraction

#### ABSTRACT

A simple process for extracting cellulose nanocrystals (CNCs) is proposed that only uses high-pressure homogenization (HPH) controlling a process temperature. The proposed process was assessed and compared with normal production through acidic hydrolysis. Temperature-controlled HPH produced CNCs with high crystallinity, which linearly increased with increasing process temperature over 20 passes. The CNCs had uniform widths and lengths in the ranges of 4–14 nm and 60–320 nm, respectively. Undesirable chemical reaction can be avoided with the proposed process because no chemical was used to promote the CNC extraction. This method is an efficient and sustainable green approach to CNC production.

#### Acknowledgements

This work was supported by Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI) grant funded by the Korean government (18ZB1500).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115114.

#### References

- Agarwal, P. (2014). 1064 nm FT-Raman spectroscopy for investigations of plant cell walls and other biomass materials. *Frontiers in Plant Science*, 5, 490.
- Amin, K., Annamalai, P., Morrow, I., & Martin, D. (2015). Production of cellulose nanocrystals via a scalable mechanical method. *RSC Advances*, 5, 57133–57140.
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Liu, J., & Ren, Z. (2017). Facile one-step extraction and oxidative carboxylation of cellulose nanocrystals through hydrothermal reaction by using mixed inorganic acids. *Cellulose*, 24, 3243–3254.
- Dang, S., Bortner, M. J., & Roman, M. (2016). Analysis of the sulfuric acid hydrolysis of wood pulp for cellulose nanocrystal production: A central composite design study. *Industrial Crops and Products*, 93, 76–87.
- French, A. (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21, 885–896.
- French, A., & Cintron, M. (2013). Cellulose polymorphism, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose*, 20, 583–588.
- Garvey, J., Parker, H., & Simon, P. (2005). On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 1568–1575.
- Grishkevich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, C. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, 32–45.
- Habibi, Y., Lucia, L., & Rojas, O. (2010). Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly,

- and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479–3500.
- Janoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y., et al. (2015). Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review. *Cellulose*, 22, 935–969.
- Khalil, H. P. S. A., Bhat, A. H., & Yusara, A. F. I. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87, 963–979.
- Lee, M., Heo, M. H., Lee, H., Lee, H.-H., Jeong, H., Kim, Y.-W., et al. (2018). Facile and eco-friendly extraction of cellulose nanocrystals via electron beam irradiation followed by high-pressure homogenization. *Green Chemistry*, 20, 2596–2610.
- Li, M.-C., Wu, Q., Song, K., Lee, S., Qing, Y., & Wu, Y. (2015). Cellulose nanoparticles: Structure-morphology-rheology relationships. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 821–832.
- Li, Y., Liu, Y., Chen, W., Wang, Q., Liu, Y., Liu, J., et al. (2016). Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide electrothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation. *Green Chemistry*, 18, 1010–1018.
- Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale*, 6, 5384–5393.
- Liu, Q., Cai, Z., Lin, F., Tang, L., Wang, S., & Huang, B. (2016). Extraction of cellulose nanocrystals with a high yield of 88% by simultaneous mechanochemical activation and phosphotungstic acid hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 2165–2172.
- Matharu, A. S., de Melo, E. M., Remón, J., Wang, S., Abdulina, A., & Konturi, E. (2018). Processing of citrus nanostructured cellulose: A rigorous design-of-experiment study of the hydrothermal microwave-assisted selective scissoring process. *ChemSusChem*, 11, 1344–1353.
- Morais, J. P. S., Rosa, M. F., Filbo, M. M. S., Nascimento, L. D., Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(229), 235.
- Nascimento, J. H. O., Luzz, R. F., Galvão, F. M. F., Melo, J. D. D., Oliveira, F. R., Ladehuanandassism, R., et al. (2015). Extraction and characterization of cellulose nanowhisker obtained from discarded cotton fibers. *Mater. Today: Proceedings*, 2, 1–7.
- Novo, L., Bras, J., Garcia, A., Beigaeren, N., & Curvelo, A. (2015). Subcritical water: A method for green production of cellulose nanocrystals. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 2839–2846.
- Park, N.-M., Koo, J. B., Oh, J.-Y., Kim, H. J., Park, C. W., Ahn, S.-D., et al. (2017). Electroluminescent nanocellulose paper. *Materials Letters*, 196, 12–15.
- Park, S., Baker, J., Himmel, M., Parilla, P., & Johnson, D. (2010). Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase

주 의

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