

## 미생물 셀룰로오스로부터 탄소 나노물질의 제조

김 봉 군 · 송 재 경 · 류 광 경 · † 이 희 찬  
선문대학교 생체분자재설계연구소  
(접수 : 2004. 11. 15., 게재승인 : 2005. 2. 15.)

## Preparation of Carbon Nanomaterial from the Microbial Cellulose

Bong Gyun Kim, Jae Kyung Sohng, Kwangkyoung Liou, and Hei Chan Lee†  
Institute of Biomolecule Reconstruction, Sun Moon University, Asan-si, Chungnam 336-840, Korea  
(Received : 2004. 11. 15., Accepted : 2005. 2. 15.)

Tar is often produced during the carbonization of cellulose that limits the formation fibrous structure of the carbonized sample. This problem was reduced by applying a high temperature (up to 800°C) during carbonization process. Alternatively, dry cellulose was immersed in toluene and ultrasonicated prior to carbonization. In both cases, complete fibrous structures were not achieved. The formation of tar was reduced by the heat treatment of cellulose in the presence of HCl vapor before carbonization process. Such treatment before carbonization yielded mostly the fibrous structures of the carbonized sample as evident from SEM analysis. Similar results were found when the cellulose was subjected to a heat treatment in an inert condition followed by the removal of tar by the oxidation process prior to the carbonization.

**Key Words :** Microbial cellulose, Carbon nanomaterial, carbonization, heat treatment

### 서 론

최근 전자소자의 고집적화, 소형화가 진행되면서 나노수준의 초미세 패턴을 갖는 구조의 필요성이 증대되고 있다. 이러한 초미세 신소재 중 탄소 나노튜브와 탄소 나노섬유로 대표되는 탄소 나노물질들은 높은 비표면적과 전기전도성, 기계적 강도로 인하여 다양한 분야 적용 가능성 때문에 관심이 집중되고 있다.

탄소 나노튜브에 관한 연구에서 합성된 나노튜브의 상업적인 적용을 위해서는 연속적인 대량생산이 불가피하다. 이러한 목적에서 탄소 나노튜브의 연속적인 합성에 대한 연구 분야에서는 몇 가지 새로운 탄소 나노튜브의 합성방법들이(1-3) 시도되고 있으나 만족할 만한 결과를 얻지 못하고 있다.

이러한 탄소 나노물질들의 대량생산 외에도 금속 촉매를 사용하는 문제점들은 나노 크기의 직경을 갖는 섬유 구조의 원료물질을 사용하여 탄화(carbonization) 공정을 통한 탄소 섬유 제조방법을 응용하여 극복될 수 있을 것

으로 예상된다.

탄화를 적용한 탄소 섬유 제조공정에서는 탄소원이 되는 원료물질을 사용하여 방사(spinning)에 의해 섬유 구조를 만들고 안정화과정(stabilization)과 탄화과정을 거쳐서 탄소 섬유를 합성하는 과정으로 이루어지고 이후, 흑연화(graphitization) 과정을 거쳐서 높은 결정성(crystallinity)과 배향성(orientation)을 갖는 탄소 섬유로 제조되는 공정으로 이루어진다. 그러나, 기존의 탄소 원이 되는 원료들은 섬유 구조의 제조에서 현재 방사 기술로는 나노 크기를 갖는 섬유의 제조에 한계가 존재한다. 최근 이러한 방법을 이용한 탄소 나노튜브의 합성은 phenolformaldehyde (PF)와 polyethylene (PE)의 polymer blend 후 방사처리과정을 통해서 섬유구조를 만들고 탄화과정을 거쳐서 약 200 nm의 지름과 50 nm의 두께를 갖는 탄소 나노튜브를 제조를 하였으나, non-graphite로 구성된 탄소 나노튜브만을 얻었다(4).

미생물 셀룰로오스는  $\beta$ -1,4 glucan을 일차구조로 20-50 nm인 fibril이 3차원 망상구조(Fig. 1)를 이루고 있으며, DP (degree of polymerization)가 약 10,000 정도 되는 unbranched polymer chain의 순수한 형태로 높은 결정성을 갖는 특징이 있다. 이러한 미생물 셀룰로오스가 갖는 구조적인 특징으로 인하여 적절한 탄화 과정을 통한 탄소 나노물질의 제조에서 기존의 나노 크기를 갖는 섬유 구조의 대량생산이 가능할 것으로 예상된다. 그러나 셀룰로오스의 탄화에서 생성된 타르(tar)는 셀룰로오스 섬유에 증착(deposition)되어 탄화 후 제

† Corresponding Author : Institute of Biomolecule Reconstruction, Sun Moon University, 100 Kalsan-ri, Tangjeon-myun, Asan-si, Chungnam 336-840, Korea  
Tel & Fax : +82-41-544-2919  
Email : heichan@sunmoon.ac.kr

조된 탄소 섬유 구조에 영향을 준다(5). 따라서, 탄화과정에서 생성된 타르에 의한 섬유 구조에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 탄화 조건의 변화를 통해서 나타나는 결과를 구조적으로 분석하고, 생성된 탄화물에 정제처리를 통해서 섬유 구조의 탄소 나노물질을 생산하는 것이 본 실험의 연구목적이다.

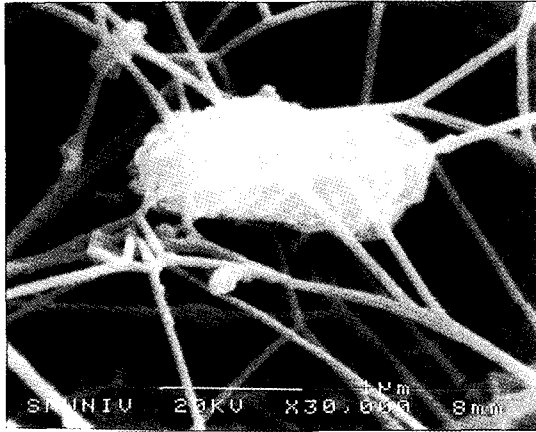


Figure 1. Scanning electron microscopy (SEM) of the microbial cellulose before washing and carbonization.

### 재료 및 방법

#### 사용균주 및 균주 배양배지

*Gluconacetobacter xylinus subsp. xylinus* ATCC 11142를 셀룰로오스 배양을 위한 미생물로 사용하였고 균주의 배양 및 셀룰로오스 생산에서는 최적화된 배지 (peptone 10 g, yeast extract 20 g, glucose 20 g, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 1.56 g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1.8 g, MgSO<sub>4</sub> 0.05 g, FeCl<sub>3</sub> 0.002 g, citric acid 5 g and ethanol 10 ml per liter)를 사용하였다(6).

#### 셀룰로오스 배양

Plate로부터 배양된 colony를 20 ml 배지가 포함된 plastic cylinder tube (volume=50 ml, surface area=6.16 cm<sup>2</sup>)에 접종하여 pH=6.0, 30°C에서 6일간 배양 후, 배지 표면에 생성된 셀룰로오스 막을 5 mm 크기로 자르고 새로운 20 ml 배지와 혼합하고 homogenizer (Biospec products, Inc. Germany)에 의해 2분간 균질화를 한다. 균질물 0.2 ml를 15 ml 배지의 Petri-dish (surface area=59.45 cm<sup>2</sup>)에 접종하여 30°C에서 6일간 배양하여 생성된 셀룰로오스 막을 회수하여 증류수로 수세 후, 100°C에서 4% NaOH로 20분간 처리하고 증류수로 수세하여 cell을 제거하고 0.5% acetic acid와 추가적인 증류수 수세로 남아있는 NaOH를 제거한다.

#### 탄화

셀룰로오스의 탄화는 quartz boat를 사용하여 Tube furnace (F21100, Thermolyne, USA)에서 이루어 졌고(Fig. 2) 가열 전에 20분간 argon gas 흐름 (gas retention time=3.5 min)에 의해서 비활성조건을 만들고 argon gas가 흐르는 상태에서 탄화 과정이 이루어졌다.

탄화에서 온도에 대한 영향은 수세 처리한 셀룰로오스를 동결 건조하여 700°C, 800°C, 900°C에서 8시간 탄화 후 결과 비교를 통해 이루어졌다.

수세 처리한 셀룰로오스 0.035 g (건조질량 기준)에 20 ml hexane 또는 10% Pluronic F68 (non-ionic surfactant)를 첨가하여 210 W, 20 kHz에서 초음파 파쇄기 (ULH-700S, ULSSO-HITECH, Korea)에 의해 80초간 초음파 처리를 하였고 0.1% Pluronic F68을 함유한 배지에서 생성된 셀룰로오스도 같은 조건의 비율로 0.1% Pluronic F68을 용매로 사용에서 초음파 처리하고 800°C에서 8시간 탄화 처리를 하였다.

동결 건조된 셀룰로오스를 toluene에 4일간 침지 후, toluene을 용매로 하여 초음파 처리하고 800°C에서 8시간 탄화 처리를 하였다.

250°C에서 argon flow를 이용한 비활성 조건과 argon flow를 이용한 35% HCl의 bubbling 과정 또는 air flow를 적용한 활성조건에서 30분간 가열 후, quartz tube에 응축된 타르를 제거하고 800°C 비활성 조건에서 8시간 (단, 비활성 조건에서 열처리한 셀룰로오스는 10분) 탄화하여 셀룰로오스의 탄화과정에서 생성된 타르의 영향을 분석하였다 (이때의 gas flow rate = 0.15 L/min).

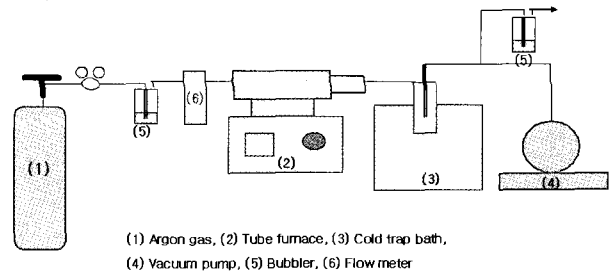


Figure 2. Schematic diagram of experimental set up.

### 결과 및 고찰

#### 셀룰로오스의 생산성

셀룰로오스의 생산성은 최적화된 배지에서 6일 동안 배양하고 수세 처리 후, 동결 건조하여 생성된 셀룰로오스의 질량을 측정하였다. 그 결과 1 g glucose당 0.22 g 건조 셀룰로오스가 생산됨을 알 수 있었다.

#### 탄화

셀룰로오스의 탄화에서 최종온도에 대한 영향은 700°C, 800°C, 900°C에서 8시간 동안 탄화하여 결과를 비교하였다. 이 때의 탄화 수율은 약 11.2%로 비슷하였으나, 800°C와 900°C에 비교하여 700°C의 탄화물은 탄화 전의 셀룰로오스가 갖는 섬유 구조에 증착된 탄소 물질이 더 많이 형성되는 결과가 나타났다(Fig. 3). 비활성조건에서 얻어진 탄화물은 셀룰로오스의 pyrolysis에 의해 생성된 타르가 탄화과정에서 온도가 증가하면서 섬유 구조에 증착되어 섬유 구조 뿐만이 아니라 평면 구조도 나타나는 결과를 갖는다.

700°C에서는 탄화물에 존재하는 대부분이 평면 구조로 Fig. 3(b)와 같이 spot들을 갖는 구조로 존재했다. 이러한 spot들은 탄화과정에서 셀룰로오스가 열분해 되면서 생성된 타르가 온도가 증가하면서 가교결합을 통해서 생성되는 mesophase 구체로 예상되고 이와 같은 spot들과 증착된 탄소 물질들은 800°C 이상의 탄화온도에서 얻어진 탄화물에서는 존재하지 않는 결과로부터 탄화온도가 700°C 이상으로 증가되면서 탄화되는 셀룰로오스 표면에 증착되는 물질 중에서 일부가 분해 되어서 탄화물에서 섬유 구조가 증가되는 결과가 나타나는 것으로 예상된다. 또한 800°C 탄화처리에서 비가열영역의 tube에 응축되어 고체화된 타르의 SEM (Scanning electron microscopy) 결과에서도 spot이 존재하는 평면 구조만이 나타난다는 사실이 앞서 언급한 가정을 뒷받침해준다.

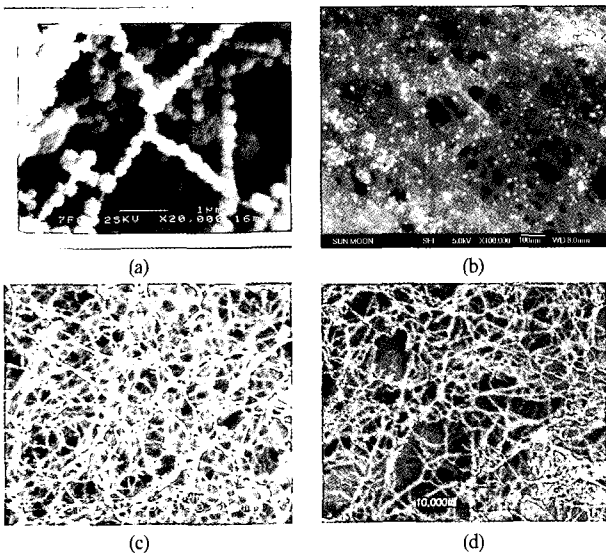


Figure 3. SEM images of the carbonized cellulose in inert condition (a) and (b) at 700°C, (c) at 800°C, (d) at 900°C.

비활성 분위기에서 탄화된 셀룰로오스의 결정성은 XRD (X-ray diffractometer)와 TEM (Transmission electron microscope)로부터 얻은 결과로부터 판단할 수 있다. 800°C에서 탄화하여 얻어진 각각의 결과들은 Fig. 4와 Fig. 5에서 보여준다. XRD 분석에 의해 나타난 탄화 후 셀룰로오스 탄화물의 결정성은 전형적인 무정형 탄소 (amorphous carbon)의 결과를 얻었다. 이것은 탄화 후 얻어진 탄화물은 비결정질상태로 존재한다는 것을 나타낸다. 따라서 미생물 셀룰로오스로부터 높은 결정성을 갖는 흑연화된 탄소 섬유의 제조에서는 고온, 고압에서 이루어지는 흑연화 공정을 필요로 한다. 그러나 탄화 셀룰로오스 섬유의 지름은 20-50 nm로 존재하고 섬유의 바깥 표면에서 부분적으로 배향성을 갖는 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 5). 이러한 배향성을 갖는 면들 사이의 간격은 이상적인 결정구조의 흑연면 (Bernal stacking)에서 나타나는 3.3 Å를 갖는다(Fig. 6). 이러한 독특한 특성은 탄화시 탄소 원으로 사용된 미생물 셀룰로오스가 갖는 높은 배향성, 결정성과 20~50 nm 지름의 섬유구조를 갖는 특성의 영향으로 나타난 결과일 것이다.

셀룰로오스의 건조되지 않은 상태에서의 탄화에서는 과량의 수분의 존재로 인해 탄화 과정에서 산화반응을 증가시킬 것이다. 또한 적절한 용매에서 초음파 처리는 셀룰로오스 섬유들 사이의 간격에도 영향을 줄 것으로 예상된다.

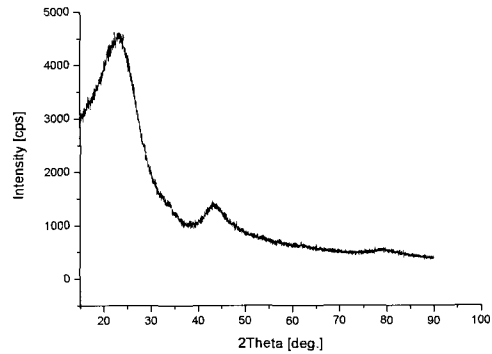


Figure 4. XRD result of the carbonized cellulose at 800°C.



Figure 5. TEM image of the carbonized cellulose at 800°C.

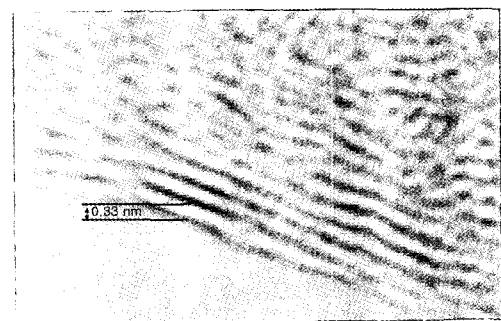


Figure 6. Enlarged TEM image of the orientated part at Fig. 5.

건조되지 않은 상태의 셀룰로오스에 hexane을 용매로 초음파 처리 후 탄화한 결과에서 hexane은 argon 기체의 흐름에 의한 purge 효과와 온도가 증가하면서 hexane이 증발되어 거의 영향을 주지는 않았으나 furnace의 비가열영역에서 응축된 수분은 furnace의 온도가 증가하면서 기화되어 발생한 수증기의 영향으로 비활성 조건일 때와는 다르게 산화반응이 진행되어 탄화 후 얻어진 탄화물의 거친 표면이 불규칙적으로 나타났다(Fig. 7).

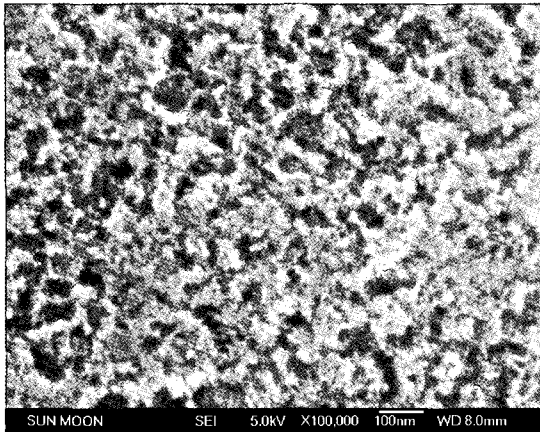


Figure 7. SEM image of the carbonized cellulose after ultrasonication in hexane.

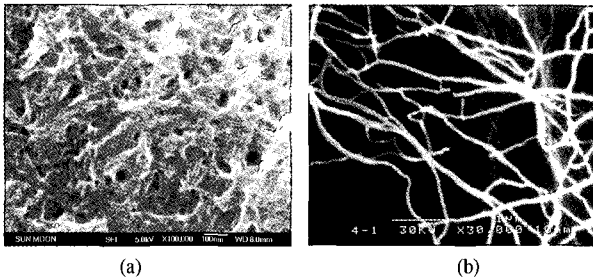


Figure 8. SEM image of the carbonized cellulose after ultrasonication in Pluronic F68; (a) Ultrasonicated in 10% Pluronic F68, (b) Produced cellulose from 0.1% Pluronic F68 media and ultrasonicated in 0.1% Pluronic F68.

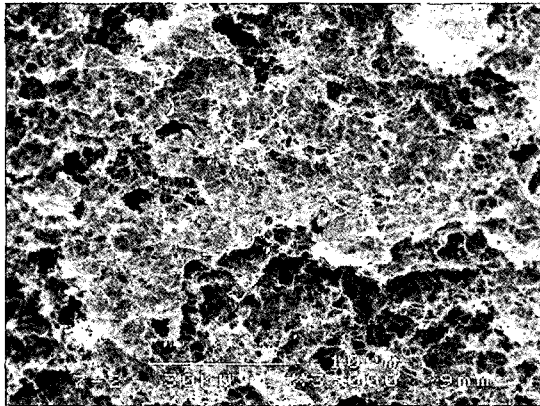


Figure 9. SEM image of the carbonized cellulose after immersing in toluene for 4 days and ultrasonication in toluene.

이러한 영향은 10% Pluronic F68을 용매로 사용하여 초음파 처리 후 탄화과정에서도 발생할 수 있을 것이다. 그러나, 이 때의 탄화물은 탄화 셀룰로오스의 섬유 구조에 탄소 물질이 증착되어 탄화 후 탄화물이 평면 구조의 표면만을 갖는 특징을 나타내었다(Fig. 8(a)).

0.1% Pluronic F68을 포함한 배지에서 생산된 셀룰로오스를 같은 농도의 surfactant에서 초음파 처리하고 탄화한 결과는 건조된 상태에서보다는 수율이 낮게 얻어졌지만 탄화물에서 부분적으로 분리된 섬유가 존재하는 독특한 결과를 얻었다(Fig. 8(b)). 이러한 결과의 원인은 셀룰로오

스 배양 조건에서 surfactant가 셀룰로오스 섬유를 감싸서 섬유 사이에 존재하는 수소결합을 약화시키는 작용으로 섬유 사이의 간격을 증가시키는 영향으로 나타난 결과로 가정할 수 있다.

탄화 전 셀룰로오스의 섬유 간격을 넓히는 영향은 수분이 제거된 건조 셀룰로오스에 유기용매의 처리를 통해서도 나타날 수 있을 것이다. 동결 건조된 상태의 셀룰로오스를 유기용매인 toluene에 침지하고 초음파 처리를 하여 탄화한 결과, 800°C에서 8시간 탄화 후에도 700°C 비활성 조건에서 나타난 spot들이 일부분의 영역에서 존재하지만, 대부분의 영역에서 섬유 구조를 갖는 긍정적인 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 9).

셀룰로오스의 탄화에서 toluene이 갖는 긍정적인 효과는 두 가지의 영향으로 가정할 수 있다. 첫째는, 200°C 근처의 furnace 가열온도에서 비가열영역에서 기체 (수분, toluene)가 응축되고 furnace의 가열온도가 증가하면서 타르도 응축되기 시작한다. 비가열영역에서도 thermal gradient가 형성되어 높은 온도를 갖는 가열영역의 가까운 부분에서부터 응축된 타르의 재기화와 가교결합이 일어난다. 비가열영역에서 재기화된 타르는 purge gas가 흐름에도 불구하고 가열영역으로도 확산되는데, 확산된 타르는 가열영역의 높은 분자량의 타르와 가교 결합하여 탄화물에서 평면 구조를 증가시키는 저해작용을 할 것이다. 그러나 toluene이 비가열영역에서 존재하면 용매로서 작용하고 증가되는 온도에 의해 재기화되면서 저분자량의 타르도 같이 기화시켜서 외부로 배출되는 영향에 의해, 비가열영역에서 응축되어 있는 타르의 양을 감소시켜서 가열영역으로 확산되어 탄화 후 섬유 구조를 저해하는 영향을 줄여주는 것으로 가정할 수 있다. 또 다른 가정은 비가열영역에서 기화된 toluene이 가열영역으로 확산되어 셀룰로오스로부터 pyrolysis에 의해 생성된 저분자량의 타르의 기화를 촉진시키는 작용으로 가열영역에서 타르의 양을 감소시키는 영향으로 가정할 수 있다.

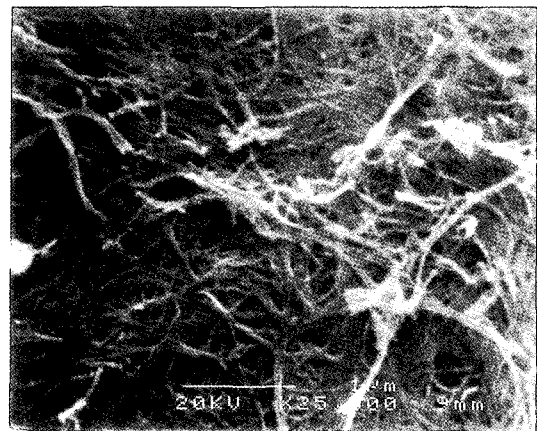


Figure 10. SEM image of the carbonized cellulose after heat-treatment at 250°C in inert condition.

셀룰로오스로부터 탄화처리 후, 섬유구조의 탄화물을 얻는 반응과정에서 생성되는 타르는 탄화 후 섬유구조에 저해작용을 한다. 따라서 탄화되는 셀룰로오스에서 생성되는

타르의 제거는 섬유구조의 탄소 나노물질을 얻는 과정에서 핵심요소로 작용할 것이다. 비활성조건에서 생성되는 타르가 탄화 셀룰로오스의 섬유구조에 끼치는 영향은 타르가 생성되는 온도에서 셀룰로오스를 열처리하고 비가열 영역에 응축된 타르의 제거 후, 열처리된 셀룰로오스에 비활성조건에서의 탄화과정을 적용함으로써 탄화된 셀룰로오스의 섬유구조가 증가하는 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 10).

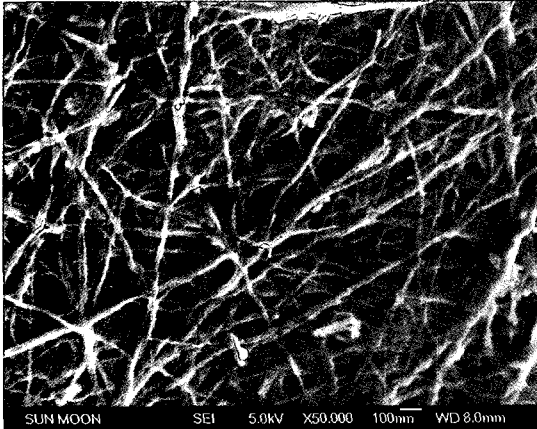


Figure 11. SEM image of the carbonized cellulose after heat-treatment at 250°C in HCl vapor flow.

250°C HCl vapor flow 조건 (공급 기체 평균농도 5.5 (v/v)% HCl, 20.6 (v/v)% H<sub>2</sub>O, 74.0 (v/v)% Ar, bubbling에 의해 발생한 vapor에 의해서 잔류 HCl 농도 변화 없고 vapor를 이상기체로 가정)에서 30분간 열처리 과정에서는 약 120°C에서 셀룰로오스가 pyrolysis되기 시작하였고, 열처리 후 탄화과정에서는 셀룰로오스 탄화물의 섬유형태가 변한 결과를 얻었으나, 대부분이 섬유부분으로 존재하였고 열처리를 하지 않은 탄화에서보다 향상된 16.4%의 탄화수율을 얻을 수 있었다(Fig. 11). 이러한 결과는 셀룰로오스의 탄화과정에서 HCl vapor flow의 적용은 셀룰로오스의 C6 위치의 methylol group을 carboxylic acid group로 산화시켜서 탄화과정에서 탄화물에 증착되는 타르를 생산하는 levoglucosan의 생성을 저해시키고 수소결합을 증가시켜서 셀룰로오스 탄화물의 중간체 사이의 높은 가교결합을 갖게 하여 탄화물의 수율을 증가시키는 영향(7, 8) 때문에 나타난 결과이다. 또한 air flow를 적용한 열처리 조건에서는 셀룰로오스가 약 180°C에서부터 pyrolysis되기 시작하였고 열처리 셀룰로오스를 비활성 조건에서 탄화과정 후에는 3.5%의 낮은 수율과 quartz tube의 비 가열영역에서 타르의 응축이 거의 일어나지 않은 결과를 얻었다. 이는 열처리과정에서 산화반응에 의해 도입된 과잉 oxygen의 영향 때문에 나타난 결과로 예상할 수 있다.

## 요 약

셀룰로오스의 탄화과정에서는 셀룰로오스의 pyrolysis에 의해 생산된 타르에 의해 탄화 후, 셀룰로오스 탄화물의 섬유구조를 저해시키는 문제점이 존재한다. 이와 같은 결과는 800°C 이상의 탄화온도와 건조 셀룰로오스를 toluene에 침지하고 초음파 처리 후 탄화된 탄화물에서 감소되지만, 섬유구조만의 탄화물을 얻을 수 없었다. 그러나 셀룰로오스의 탄화에서 타르의 생산을 감소시키는 HCl vapor flow 조건에서의 열처리 과정의 적용과 탄화과정 중 생성된 타르의 제거를 통해서 탄화 후, 대부분의 영역에서 섬유 구조를 갖는 탄화물을 얻을 수 있었다.

## REFERENCES

1. Matveev, A. T., Golberg, D., Novikov, V. P., Klimkovich, L. L., and Bando, Y. (2001), Synthesis of carbon nanotubes below room temperature, *Carbon* **39**, 155-158.
2. Shioyama, H. and Akita, T. (2003), A new route to carbon nanotubes, *Carbon* **41**, 179-181.
3. Yasuda, A. and Mizutani, W. (2003), Carbon nanostructure formation by a reduction of PTFE, *Thin Solid Films* **438-439**, 313-316.
4. Hulicova, D., Sato, F., Okabe, K., Koishi, M., and Oya, A. (2001), An attempt to prepare carbon nanotubes by the spinning of microcapsules, *Carbon* **39**, 1438-1442.
5. Bacon, R. and Tang, M. M. (1964), Carbonization of cellulose fibers—I. Low temperature pyrolysis, *Carbon* **2**, 211-214.
6. Lee, H. C. and Zhao, H. (1996), The Optimal Medium Composition for the Production of Microbial Cellulose by *Acetobacter xylinum*, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **11**, 550-556.
7. Kilzer, F. J. and Broido, A. (1965), *Pyrodynamics* **2**, 151.
8. Ross, S. E. (1968), *Text Res. J.* **38**, 906.