

비프릴 구조로 더욱 강해지는 그래핀 폴리머 복합체

중국 베이징대학 Jun Liu 교수 연구진은 최근 그래핀 나노구조체의 강도를 크게 향상시킬 수 있는 새로운 방법을 개발하는데 성공했다. 연구진은 그래핀에 폴리머를 결합시켜 나노 복합체를 만들어 그 강도를 향상시키는 데 성공했다.

소재의 기계적 강도를 증가시키기 위해서는 그 미세구조를 이해하는 것은 매우 중요한 역할을 한다. 이번에 그래핀-폴리머 나노복합체의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 새로운 연구결과가 *Nanotechnology*를 통해서 발표되었다. 연구진은 폴리머를 이용하여 미세 섬유 모양의 구조체를 이루는 새로운 복합체를 만들었다. 연구진은 고 방향성 폴리머 피브릴 구조체가 길게 형성되는 과정에 대한 메커니즘을 밝혀내는 데 성공했다. 이번 연구는 나노구조체의 모양을 조절하고 그 모양의 변형을 막는 데 도움이 될 것으로 기대된다.

이러한 구조체의 넓은 표면과 구조적 비 대칭성으로 인해서 그래핀 시트는 폴리머 물질을 강화하는 데 큰 도움이 되는 것으로 확인되고 있다. 나노 구조체의 강도를 강화시키기 위해서는 폴리머 체인과 그래핀 시트의 분산도를 향상시키고 상호 반응하는 면적을 높이는 것이 중요하다. 연구진은 이를 위해서 원자 분자 동역학 시뮬레이션을 적용하였으며 이를 통해서 강도를 높이는 메커니즘을 밝혀내는 데 성공했다.

연구진은 폴리머와 그래핀의 상호작용에 대한 영향을 평가했다. 그래핀과 폴리머 매트릭스의 열동역학과 부피 비율에 대

한 영향을 평가했다. 나노입자의 모양이 폴리머 나노복합체의 강도를 높이는 데 어떠한 영향을 미치는지를 연구했다.

폴리머 피브릴의 구조는 나노구조체의 변형을 막는데 매우 큰 역할을 한다는 것이 실험을 통해서 확인되었다. 이러한 폴리머 피브릴 구조는 넓은 표면적과 강한 상호 작용을 통해서 전체 구조체를 강화시키는 것으로 확인되었다. 나노 구조체의 강도를 강화시키는 데에는 폴리머 체인의 이동성과 유연성이 또한 큰 역할을 하는 것으로 확인되었다. 이는 유동성이 높은 물질보다 고무질의 폴리머가 나노구조체의 강도를 향상시키는데 더 큰 도움이 된다는 것을 보여주는 것이다.

이번 연구는 저널 *Nanotechnology*에 "Revealing the toughening mechanism of graphene-polymer nanocomposite through molecular dynamics simulation"이라는 제목으로 게재되었다.

<J. Liu et al., *Nanotechnology*,

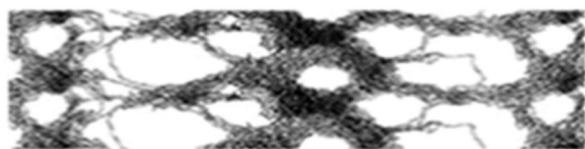
DOI:10.1088/0957-4484/ 26/29/291003 (2015)>

탄소 나노튜브의 3차원 분포를 매핑할 수 있는 새로운 방법

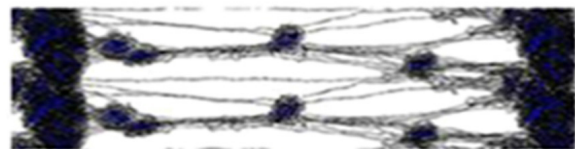
탄소 나노튜브는 작은 크기와 간단한 구조를 가지고 있지만, 매우 유용한 많은 특성들을 가지고 있다. 탄소 나노튜브를 다양한 분야에 적용하기 위해서는 이 나노재료에 대한 비밀을 푸는 것이 중요하다.

이런 비밀의 일부를 벗기기 위한 노력의 일환으로, 미국 표준 기술연구소(National Institute of Standards and Technology), 매사추세츠 공과대학(Massachusetts Institute of Technology)과 메릴랜드 대학(University of Maryland)의 연구진은 3차원 복합재료 속에 나노크기 탄소 나노튜브 구조를 매핑할 수 있는 새로운 기술을 개발했다. 나노튜브가 재료 속에 어떻게 분산되고 어떻게 배열되었는지에 따라서 전체 특성들은 매우 달라진다. 이 새로운 연구결과를 과학자들이 복합 재료의 열적, 전기적, 기계적 특성들을 컴퓨터 모델로 테스트하는데 도움을 줄 수 있을 것이다.

탄소 섬유 복합 재료는 일반적으로 높은 강도와 낮은 무게를 가진 탄소 나노튜브 복합체이다. 이것은 높은 강도를 가질 뿐만 아니라 우수한 열 및 전기 전도성을 가지고 있다. 복합체의 벌크 특성은 신뢰할 수 있게 측정할 수 있지만, 나노복합체가 서로 다



(a) Pure



(b) polymer-graphene nanocomposites

그림 1. (a) 순수한 폴리머 구조체와 (b) 폴리머 그래핀 나노 구조체의 경우 복합체의 강도가 크게 향상됨.

른 특성들을 가지는 이유를 정확하게 알지 못했다. “이런 재료들이 왜 이런 특성을 가지는지를 알기 위해서는 복잡한 3차원 구조에 대한 정량적인 이해가 필요하다”고 Liddle은 말했다. “우리는 먼저 나노튜브의 농도, 형상, 위치를 알아야 했다. 이것들은 재료의 특성들과 관련이 있었다”고 Liddle은 덧붙였다.

복합 재료 속에 존재하는 탄소 나노튜브의 배열을 관찰하는 것은 어렵다. 왜냐하면 그들은 대부분 탄소 원자들로 구성된 에폭시 수지로 둘러싸여 있기 때문이다. 이미지 속에 존재하는 수천 개의 탄소 나노튜브를 구별하는 것은 매우 지루한 작업이다. 그래서 이번 연구진은 탄소 나노튜브와 에폭시 수지를 구별할 수 있는 이미지-처리 알고리즘을 개발했다.

탄소 나노튜브는 일직선으로 있을 때 큰 강도와 뛰어난 열적 및 전기적 전도성을 가진다. “탄소 나노튜브가 에폭시 수지 속에 매달려 있을 때, 그들은 서로 다른 형상으로 분산되고 다발을 이루며 비틀림을 가진다”고 Liddle은 말했다. “우리의 분석결과는 탄소 나노튜브의 농도가 증가할 때 비-선형적으로 특성들이 향상된다는 것을 보여주었다. 농도가 증가하기 때문에, 탄소 나노튜브들은 서로 접하고, 교차 지점의 수가 증가하는데, 이것은 열적 및 전기적 전도성을 증가시킨다. 물리적 접촉은 탄소 나노튜브가 서로 유사한 형상을 가지게 하는데, 이것은 그들을 관계 하고, 재료의 강도를 증가시킨다”고 Liddle은 설명했다.

탄소 나노튜브의 농도를 증가하는 것이 특성들을 향상시킨다는 사실은 놀라운 일이 아니다. 그렇지만 이번 연구진은 이것이 재료의 특성들에 어떤 영향을 끼치는지를 알게 되었고, 나노복합체 성능을 측정하는 이전 모델들이 실제 측정된 수치와 일치하지 않는 이유를 알게 되었다.

“우리는 이런 종류의 재료에 대해서 일부만을 알고 있었다”고 Liddle은 말했다. “그러나 이 연구로 인해서 이런 재료들을 모델링할 수 있게 되었다. 이것은 열적 관리, 기계적 보강, 에너지 저장, 약물 전달, 기타 용도를 위한 최적의 재료를 제조할 수 있게 할 것”이라고 Liddle은 언급했다.

이 연구결과는 저널 *ACS Nano*에 “The Evolution of Carbon Nanotube Network Structure in Unidirectional Nanocomposites Resolved by Quantitative Electron Tomography”라는 제목으로 게재되었다.

<B. Natarajan *et al.*, *ACS Nano*, DOI: 10.1021/acsnano.5b01044 (2015)>.

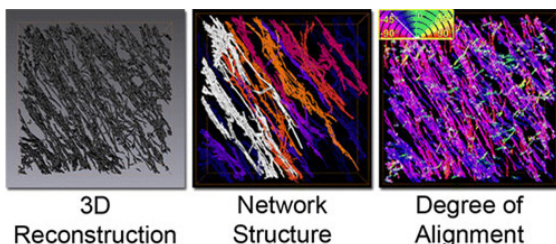


그림 2. 복합 재료 속의 탄소 나노튜브의 3차원 구조를 모델링할 수 있는 새로운 모델링 방법.

바이오유사 촉매를 이용한 가스-액체 전환기술

뮌헨공대(Technische Universität München(TUM)), 아인트호벤공대(Eindhoven University of Technology) 및 암스테르담대(University of Amsterdam)의 연구자들에 의해 개발된 바이오 유사 지올라이트 촉매(zeolite catalyst)가 천연가스를 화학 산업의 원재료물질과 연료로 전환할 수 있는 가스-액체 전환기술의 초석을 닦는데 성공했다.

메탄을 메탄올로 선택적으로 산화하는 과정을 연구하며 연구자들은 지올라이트 미세포어 내부에 활성화센터(active center)로 구리-옥소-클러스터(copper-oxo-cluster)가 존재함을 확인할 수 있었다. 미세랄 오일이 고갈되고 있는 상황에서, 천연 가스는 상대적으로 풍부하다. 비록 이들을 현재 존재하고 있는 인프라에 결합시키는 데는 많은 어려움이 따르지만 말이다. 이러한 문제를 해결하는 것 중 하나는 가스를 액체로 바꾸는 기술이다. 이 기술은 천연가스의 주성분인 메탄을 메탄올이나 탄화수소가 만들어질 때 생성되는 합성 가스로 변환시킬 수 있다. 이 액체들은 배에 선적되어 전 세계의 여러 화학 공장이나 연료 공장으로 운반될 수 있다.

하지만, 이러한 접근 방법은 오늘날 오직 매우 규모가 큰 영역에서만 이용이 가능하다. 현재는 원격지에서의 연료원에서 메탄을 경제적으로 처리할 수 있는 가스-액체 전환기술은 존재하지 않는다. 이러한 이유로 많은 연구자들이 메탄을 전환하는 연구를 수행 중이다. 메탄의 직접 전환과 관련한 가장 가능성 있는 전환 콘셉트 중의 하나로 메탄올의 부분적인 산화를 생각할 수 있는데, 이는 낮은 온도에서 작업이 가능하게 해 보다 안전하고 에너지를 효과적으로 이용할 수 있다는 장점이 있다.

UvA/HIMS의 Moniek Tromp, 아인트호벤공대의 Evgeny Pidko와 Emiel Hensen, 뮌헨공대의 Maricruz Sanchez-Sanchez 및 뮌헨공대 및 퍼시픽 노스웨스트 국립연구소(Pacific Northwest National Laboratory)의 Johannes Lercher로 구성된 연구팀은 현재 부분적인 메탄의 산화가 가능한 바이오유사 기술의 개발에 연구 초점을 맞추고 있다. 연구팀은 뮌헨의

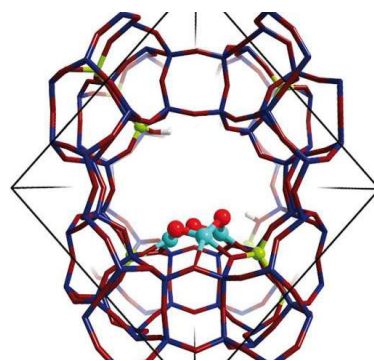


그림 3. 천연가스를 연료 및 화학 연료 물질로 전환시킬 수 있는 바이오유사 지올라이트 촉매.

Lercher의 연구팀에서 개발한 뛰어난 기공성을 지닌 지올라이트에 집중했다. 이 구리가 교환된 형태의 지올라이트는 메탄을 메탄올로 효과적으로 전환시키는 것으로 알려진 효소의 반응을 모방했다. *Nature Communications*에 게재된 논문에서 연구자들은 지올라이트가 효소인 메탄모노옥시게네이스(methane monooxygenase(MMO))의 활성화 위치를 모방하는 방법을 분자 수준에서 보여주었다.

연구자들은 지올라이트의 미세 기공들이 구리를 포함하고 있는 트라이머(trimer) 분자의 선택적인 안정성을 위한 뛰어난 환경을 제공한다는 사실을 보여주었다. 이러한 결과는 뮌헨공대에서의 동역학적 연구, 암스테르담대에서의 뛰어난 분광 분석, 아인트호벤에서공대의 이론적인 모델링에 의해 가능했다. 이에 대해 Johannes Lercher 교수는 “개발된 지올라이트는 지올라이트의 골격구조에 알맞게 분포되어 있는 활성화 위치를 지닌 몇몇 예 중 하나이다. 이를 통해 이전에 보고된 지올라이트에 비해 뛰어난 전환 효율을 지닌 지올라이트가 개발되었다”고 말했다.

더욱이, 연구자들은 활성화 위치의 구조에 따라 촉매 활성이 비편재적으로 연결되어 있다는 사실을 보여주었다. 본 연구 결과는 *Nature Communications*지에 “Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol”이라는 제목으로 게재되었다.

<S. Grundner et al., *Nat. Commun.*,
DOI: 10.1038/ncomms8546 (2015)>

잘 정렬된 분자 구조로 만들어진 태양전지

카를스루에 공과대학(Karlsruhe Institute of Technology)의 연구진은 태양전지에 유용하게 적용될 수 있는 새로운 재료를 개발했다. 단일 구성요소로 유기 태양전지를 작동시킨 것은 금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF) 화합물을 기반으로 해서 최초로 만들어졌다. 이 재료는 고탄성이고 의복의 플렉서블 코팅, 변형 가능한 구조에 사용될 수 있다. 이 연구 결과는 저널 *Angewandte Chemie*의 국제판에 실렸다.

“우리는 이 분야의 새로운 문을 여는데 성공했다”고 Christof Wöll 교수는 말했다. “금속-유기 구조체 화합물의 이 새로운 적용은 단지 시작에 불과하다. 이 개발을 끝마치는데 많은 시간이 걸릴 것”이라고 이번 연구진은 강조했다.

금속-유기 구조체는 간단하게 MOF라고 불리고, 다음과 같은 두 개의 주요 요소로 구성된다: 금속 노드 점(node point)과 유기 분자. 이것은 미세 다공성의 다결정 재료로 조립되어 있다. 약 10년 동안에, MOF는 그들의 기능성이 구성요소를 변화시킴으로써 조절될 수 있기 때문에 과학자들에게 상당한 관심을 끌었다. “재료의 수많은 특성들은 변화될 수 있다”라고 Wöll은 설명했다. 지금까지 20,000개 이상의 서로 다른 MOF 유형들이 개발되었고, 이것들은 가스의 저장 또는 분리를 위해서 대부분 사

용되었다.

이번 연구팀은 포르피린(porphyrine)을 기반으로 하는 MOF를 제조했다. 이런 포르피린 기반의 MOF는 다음과 같은 매우 흥미로운 광 물리적 특성을 가진다: 전하 캐리어를 제조하는데 높은 효율을 가지는 것과 별도로, 전하 캐리어의 높은 이동도가 관찰된다. 이 연구에 참여한 브레멘 국제대학(Jacobs University Bremen)의 Thomas Heine 교수가 이끄는 연구진은 태양 전지의 뛰어난 특성들이 추가적인 메커니즘(간접 밴드 갭의 형성)을 초래한다는 계산 결과를 제시했다. 이런 간접 밴드 갭의 형성은 태양전지에서 중요한 역할을 한다. 자연은 헤모글로빈과 엽록소 등에서 포르피린을 사용한다. 이런 유기 염료들은 빛을 화학 에너지로 전환시킨다. 새로운 포르피린-MOF를 기반으로 하는 금속-유기 태양전지는 이번 연구진에 의해서 제안되었다.

“이것은 태양전지 속에 단일 유기 분자들을 필요로 한다”고 Wöll은 말했다. 이번 연구진은 재료의 광전지 용량이 전하를 방출하고 흡수할 수 있는 분자를 가진 결정질 격자 구조 속에 기공을 채움으로써 향후에 상당히 증가될 수 있다고 예상했다.

이번 연구진에 의해서 개발된 프로세스를 이용해서, 결정질 구조는 투명한 전도성 캐리어 표면 위에 적층식으로 성장되고, 소위 SURMOF라고 불리는 균일한 박막을 형성한다. “SURMOF 프로세스는 연속적인 제조 프로세스에 적합하고, 더 큰 플라스틱 캐리어 표면 위에 코팅을 수행할 수 있다”고 Wöll은 말했다. 그들의 기계적 특성 덕분에, 수백 나노미터의 MOF 박막은 플렉서블 태양전지 또는 의복 재료의 코팅 또는 변형 가능한 구성 요소에 사용될 수 있다. 태양광을 전기로 전환시키는 시스템에 대한 수요는 증가하고 있기 때문에 유기 재료들은 태양전지의 광활성 층에 주로 사용되고 있는 고비용의 실리콘을 대체할 수 있는 대안으로 각광을 받을 수 있을 것이다.

이 연구결과는 저널 *Angewandte Chemie International Edition*에 “Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap?”이라는 제목으로 게재되었다.

<J. Liu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*,
DOI: 10.1002/anie.201501862 (2015)>

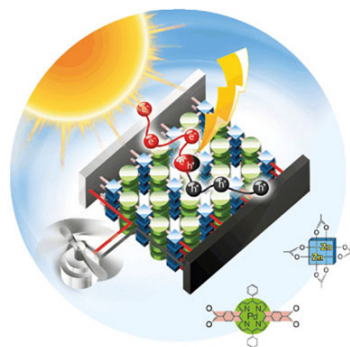


그림 4. 금속-유기 구조체로 만들어진 유기 태양전지.

물에서 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키는 촉매

재생가능한 에너지원으로부터 만들어지는 에너지 혹은 청정 에너지는 개발도상국에 커다란 이익을 가져다 줄 수 있다. 청정 에너지를 만드는 한 가지 방법으로는 태양에너지를 이용해 이를 피셔 트롭쉬(Fischer-Tropsch)라 불리는 화학공정을 이용해 전기에너지로 바꾸는 방법이 있다. 이 방법은 가스 형태의 일산화탄소(carbon monoxide)와 수소를 액체 형태의 탄화수소로 변환시키는 과정을 포함하고 있으며 이는 연료로 이용될 수 있다. 재생가능한 에너지원인 이산화탄소를 통해 많은 양의 연료를 만들어내는 과정에는 이들이 산업적으로 실용적인 방법으로 일산화탄소로 전환되어야 한다. 이 반응은 많은 양의 일산화탄소를 만들어내기 위한 촉매를 필요로 한다. 하지만, 이 반응은 비수용성 용매를 통해 이루어지는 경우가 많아 산업적 규모로 이루어지기에는 한계가 존재한다.

이러한 문제를 해결하기 위해 몽클레어 전기화학연구소(Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire), 소르본대학(Sorbonne Paris Cité) 등의 Cyrille Costentin, Marc Robert, Jean-Michel Saveant, Arnaud Tatin 등이 물 속에서 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키는 촉매를 개발하는데 성공했다. 이 촉매는 또한 시스템의 pH를 조절함으로써 이산화탄소와 수소의 비율을 조절하는데 성공했다. 이들의 연구 결과는 최근 *Proceedings of the National Academy of Science*지에 게재되었다.

이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키는 반응은 에너지적으로 불필요한 라디칼 음이온(radical anion)의 형성을 억제하기 위한 촉매를 필요로 한다. 이러한 과정에 철 포르피린(iron porphyrin)이 매우 유용한데, 그 이유는 철이 전기화학적 방법을 통해 Fe(I)에서 Fe(0)로 환원될 수 있기 때문이다. Fe(0)는 이를 통해 원치 않는 라디칼 음이온 중간체에 결합하게 되고 결국에는 일산화탄소를 만들어낼 수 있게 된다. 하지만 포르피린은 물에 녹지 않는다. 더구나, 산은 반응을 촉진시키기도 하지만 수소 가스를 만들어낼 수도 있다. 일산화탄소와 수소의 생산은 경쟁적이기 때문에 보다 많은 양의 수소가 만들어지면 일산화탄소의 생산량은 줄어든다.

이전의 연구 결과들은 페놀(phenol)이 수소 가스를 만들어내지 않으면서도 산성화된 양성자를 만들어내는 훌륭한 후보가 될 수 있다는 사실을 입증한 바 있다. 이 연구자들은 페놀 그룹을 포르피린 구조에 결합시키는 전략을 이용했다. 하지만, 페놀이 결합된 촉매는 물에 여전히 녹지 않았다. 이러한 문제를 극복하기 위해 이번 연구자들은 파라(para) 위치의 트리메틸아민

(trimethylamine)을 페놀 그룹에 결합시켰다. 그 결과 물에 녹는 포르피린이 만들어지게 되었다.

이 촉매를 이용한 순환전압전류법(cyclic voltammetry)적 실험 결과는 이산화탄소가 존재하지 않는 상황에서 철의 세 가지 형태의 산화 상태의 특징을 고스란히 반영하고 있다. 이 중에서도 흥미로운 특징은 Fe(I)에서 Fe(0)로의 산화과정이다. Fe(0)는 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키는데 필요하다. 순환전압전류법은 또한 이산화탄소가 존재하는 상황에서 촉매활성을 의미하는 전류의 증가를 보여주고 있다.

순환전압전류법과 준비된 규모의 전기분해적 연구 방법은 이 반응 메커니즘이 반응의 pH에 의존한다는 사실을 보여주었다. 한 시간 동안에 걸쳐 이산화탄소를 액체 상태의 촉매에 -0.97 V의 전압으로 주어진 전기분해 데이터가 있으며 이 경우 KOH를 이용해 pH를 증가시킬 수 있었다. 그 결과 90%의 일산화탄소와 7%의 수소가 만들어졌다. 두 번째 전기분해 실험은 보다 긴 시간 동안 -0.87 V의 전압을 가해 이루어졌으며 거의 대부분을 일산화탄소로 만들어낼 수 있었다.

보다 다양한 동역학적 연구 결과가 필요하지만, 연구자들은 중성의 pH에서 일산화탄소의 생성이 극대화되고 수소의 생산이 억제된다는 사실을 발견했다. Costentin은 그들이 이전에 연구했던 타펠분석법(Tafel plot)을 통한 연구 결과에 기초해 이 촉매의 회전주파수(turnover frequency)와 과전압을 측정할 수 있었다. 비록 아직은 보다 많은 연구 결과들이 필요하기는 하지만 연구자들은 중성 pH인 물에서 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시킬 수 있는 촉매를 개발할 수 있었다. 이번 연구 결과는 재생가능에너지원인 이산화탄소를 재생불가능한 에너지원으로 변환시켰다는 점에서 고무적이다. 본 연구 결과는 *Proceedings of the National Academy of Science*지에 "Efficient and selective molecular catalyst for the CO₂-to-CO electrochemical conversion in water"라는 제목으로 게재되었다.

<C. Costentin et al., PNAS, DOI: 10.1073/pnas.1507063112 (2015)>

본 토픽은 KISTI 미리안의 글로벌동향브리핑(<http://mirian.kisti.re.kr>)의 기사를 참조하여 정리하였습니다.

<안석훈, e-mail: ahn75@kisti.re.kr>