

파이로프로테인의 특성 및 응용

Materials Properties of Pyroproteins and Their Application

조세연¹ · 곽효원² · 윤영수³ · 진형준² |

Se Youn Cho¹ · Hyo Won Kwak² · Young Soo Yun³ · Hyoung-Joon Jin²

¹Department of Industrial Engineering, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261, USA

²Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,
100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea

³Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
346 Jungang-ro, Samcheok-si, Gangwon-do 24341, Korea
E-mail: ysyun@kangwon.ac.kr, hjjin@inha.ac.kr

1. 서론

‘실리콘의 시대’가 저물고 ‘탄소의 시대’가 열리고 있다. 실리콘 소재가 과거 반도체 혁명을 이끌며 소재산업은 물론 전후방 산업에 막대한 영향을 미쳤던 것처럼 향후 4차 산업혁명 시대의 과학기술은 탄소소재를 중심으로 진보해 나갈 것으로 전망된다. 현재 산업계에서 응용되고 있는 탄소소재는 대량생산이 용이하고 가격 경쟁력이 우수한 장점을 앞세워 구조재, 보강재, 흡착재, 포장재 및 도전재 등에 주로 사용되고 있지만 점차적으로 고기능성이 강조되는 에너지 변환/저장 시스템, 전자소재, 헬스케어/정밀의료기술 및 우주/항공분야에서 핵심소재로써 역할을 수행할 것으로 예상된다. 탄소소재의 물리화학적 성질은 일차적으로 탄소 단위구조체의 기본구조와 이들의 배향형태/정도 및 집합조직이 형성하는 미세구조에 의해 결정되며 이에 따라 매우 다양한 기능이 발현될 수 있다. 따라서 탄소소재의 미세구조를 제어하여 고기능성을 발현하거나 응용분야를 넓히기 위한 노력이 요구된다.

파이로폴리머는 고상의 고분자전구체를 1,000 °C 이하의 상대적으로 낮은 온도에서 열처리 함으로써 제조되는 일종의 탄소소재를 의미한다. 이들은 탄소로 분류되기에는 다량의 이종원소들을 포함하고 있으며 고분자로 분류되기에는 무기물에 가까운 분자구조를 가지므로 탄소와 고분자의 중간적 형태를 가지는 물질로 이해된다.

Author



조세연

2007 한양대학교 분자시스템공학과 (학사)
2011 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2015 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2015-2017 인하대학교 고분자공학과 (Post-Doc.)
2017-현재 University of Pittsburgh (Post-Doc.)



윤영수

2007 인하대학교 화학공학과 (학사)
2010 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2013 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2013-2015 서울대학교 신소재공동연구소 (Post-Doc.)
2015-2016 University of Illinois at Urbana Champaign (UIUC) (Post-Doc.)
2016-현재 강원대학교 에너지공학부 조교수



곽효원

2010 서울대학교 바이오시스템소재학부 (학사)
2016 서울대학교 바이오시스템소재학부 (박사)
2016 서울대학교 농업생명과학연구원 (Post-Doc.)
2016-2017 University of Sheffield (Post-Doc.)
2017-현재 인하대학교 고분자공학과 (Post-Doc.)



진형준

1994 인하대학교 고분자공학과 (학사)
1996 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2000 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2001-2003 Tufts University (Post-Doc.)
2003-현재 인하대학교 고분자공학과 교수

파이로프로테인은 파이로폴리머의 특수한 형태로써 단백질 전구체의 열처리를 통해 얻어지는 탄소체를 의미하며 분자 내에 질소와 산소를 다량 함유하고 있으며 활성화 공정을 통해 비표면적이 $4,000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 이상으로 극대화될 수 있는 특징을 가진다. 또한 미세구조와 이종원소의 함량제어를 통해 다양한 기능을 부여할 수 있으므로 많은 응용분야에서 활발히 연구되고 있다.

2. 본론

2.1 온도에 따른 단백질의 열적전이 거동 및

파이로프로테인의 형성

고분자 물질을 고온으로 열처리하게 되면 주쇄의 지속적인 열분해 과정을 통하여 연도가스 형태로 배출되거나 고분자 사슬의 열적 전이과정을 통하여 탄소체를 형성하게 된다. 그림 1은 다양한 분자구조를 가진 고분자 전구체들의 온도에 따른 무게변화를 보여주는 열중량분석 곡선이다.¹ High density polyethylene(HDPE)과 Nylon 6와 같은 일반적인 선형 고분자들의 경우 열분해가 시작되는 온도에서 무게가 급속히 감소하며 800°C 에서 잔류물이 거의 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다. 탄소체로 전환되는 고분자는 분자 구조에 따라 공액고분자 물질과 선형 고분자 물질로 분류될 수 있다. Kevlar나 poly(p-phenylene benzobisoxazole) 등과 같이 주쇄에 열에 안정한 공명구조를 포함하고 있는 공액고분자의 경우 열에 의하여 고분자 사슬이 절단되면서 공명구조들의 재배열을 통하여 탄소기본구조단위체(carbon basic structural unit)라는 중간산물을 형성하고 이후의 온도에서 탄소기본구조단위체들간의 중축합을 통하여 탄소구조로 전환된다. 또한 poly acrylonitrile(PAN)과 셀룰로오스와 같은 일부 선형 고분자들의 경우에도 열에 의하여 고분자 사슬이 구조적 전이를 통하여 공명 구조를 형성하고, 이후의 온도에서 탄소체로 전환된다.

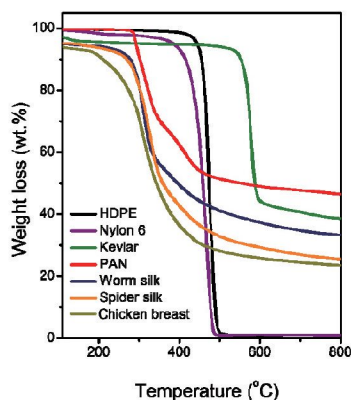


그림 1. 다양한 고분자 전구체의 열중량분석기 곡선 (승온속도: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).¹

한편 그림 1을 보면 Worm silk, Spider silk 및 Chicken breast와 같은 단백질기반 물질들도 800°C 에서 열처리한 후에 각각 35%, 25% 및 22%의 탄화수율을 나타내는 탄소 전구체 물질인 것을 확인할 수 있다. 단백질 물질의 탄소화 메커니즘은 최근에 규명되었으며 단백질의 이차구조가 탄소체로의 열적 전이 거동에 크게 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 아미노산의 펩타이드 결합으로 이루어진 단백질은 카보닐기의 산소 원자와 아민기의 수소 원자 사이에 수소결합이 형성되어 열역학적으로 안정한 2차 구조를 갖게 된다. 특히 인접한 역평행한 단백질 사슬간의 수소결합으로 이루어진 베타시트 결정구조의 경우 탄소 기본구조단위체와 매우 유사한 크기를 가지며 수소결합을 형성하고 있는 분자간 결합이 탄소 고리구조로 전이되기에 적절한 구조를 지니고 있다. 또한 매우 강한 분자간력을 통하여 열분해 온도까지 상전이하지 않는 등 탄소화되기에 적절한 특성을 보여준다. 그림 2는 베타시트 결정구조를 나타내는 단백질 분자가 가교된 후 고리 구조로 전이되는 과정을 묘사하고 있다.¹

2.2 파이로프로테인의 미세구조

그림 3은 단백질 전구체로부터 형성된 파이로프로테인이 $2,800^\circ\text{C}$ 의 고온까지 열적인 전이과정을 보여주는 이미지이다. 다른 탄소 전구체 고분자들과 마찬가지로 단백질로부터

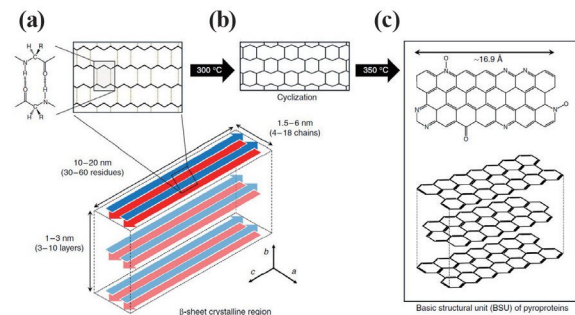


그림 2. 단백질의 베타시트 구조가 열적 전이 과정을 통해 탄소 기본구조단위체를 형성하는 과정을 묘사한 이미지.¹

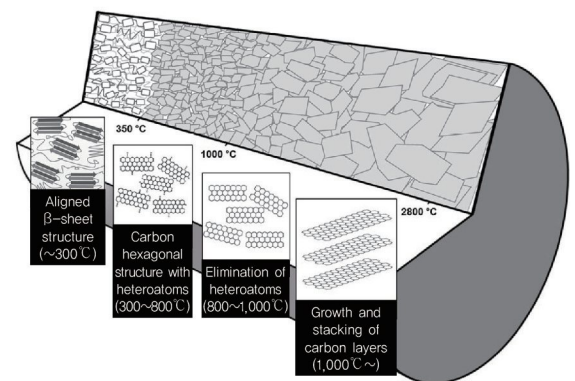


그림 3. 파이로프로테인의 열적전이거동을 묘사한 이미지.

얻어지는 파이로프로테인 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 탄소화, 흑연화 등의 과정들을 거치면서 탄소 미세구조가 발달된다. 표 1은 열처리 온도에 따른 파이로프로테인의 원소 함량을 XPS로 분석한 결과이다. 350 °C에서 베타시트구조의 열처리에 의하여 생성되어지는 탄소기본구조단위체는 질소와 산소를 모두 10 at.% 이상 함유하고 있다. 이러한 높

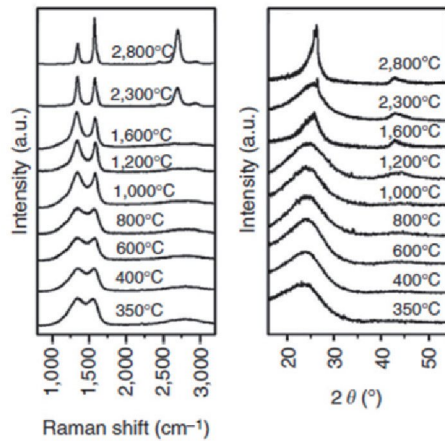


그림 4. 파이로프로테인들의 Raman 분광기 데이터(left) 및 XRD 회절 패턴(right)을 보여주는 이미지.¹

은 이종원소함량은 열처리 온도가 증가함에 따라 점점 감소 되는데 특히 800 °C와 1,000 °C 사이에서 급격한 이종원소함량 감소를 보여주며 이를 통해 파이로프로테인의 탈질소화 와 탈수소 축합반응이 발생되었음을 알 수 있다. 이종원소함량은 이후로도 지속적으로 감소하여 2,800 °C에서 열처리한 파이로프로테인의 경우 질소와 산소를 각각 0.4와 2.2 at% 함유하고 있다.

온도에 따른 탄소결정구조의 발달 과정은 그림 4의 Raman spectroscopy와 X-선 회절 분석(XRD) 결과를 통하여 확인할 수 있다. Raman spectroscopy 분석 결과를 보면 열처리 온도가 증가할수록 탄소의 결정구조에 기인한 1,350 cm⁻¹ 부근 D peak의 강도와 폭이 점점 감소하고 상대적으로 흑연결정 구조의 E_{2g} 모드에 기인한 G peak(1,580 cm⁻¹)의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Raman의 D와 G peak로 부터 계산된 탄소의 결정 크기(L_c)를 보면 350 °C에서 생성된 탄소기본구조단위체는 약 2 nm이며 열처리 온도에 따라 점차 증가하게 된다. 특히 탈질소화와 탈수소 축합반응이 일어나는 800 °C 이상의 열처리 온도부터 본격적으로 결정크기가 증가하여 2,800 °C에서 열처리한 파이로프로테인의 경우 약 16 nm의 결정크기를 지니는 것으로 확인되었다. 또한

표 1. XPS 분석을 통해 다양한 열처리 온도에서 제조된 파이로프로테인의 탄소, 질소 및 산소의 함량비를 분석한 데이터¹

HTT	Atomic composition (%)									
	raw	350 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1,000 °C	1,200 °C	1,600 °C	2,300 °C	2,800 °C
C	63.7	78.2	80.1	81.2	83.1	90.8	92.1	94.3	96.7	97.4
N	15.6	10.6	8.4	8.6	7.4	3.7	2.4	2.1	0.4	0.4
O	20.7	11.2	11.5	10.2	9.5	5.5	5.5	3.7	2.9	2.2

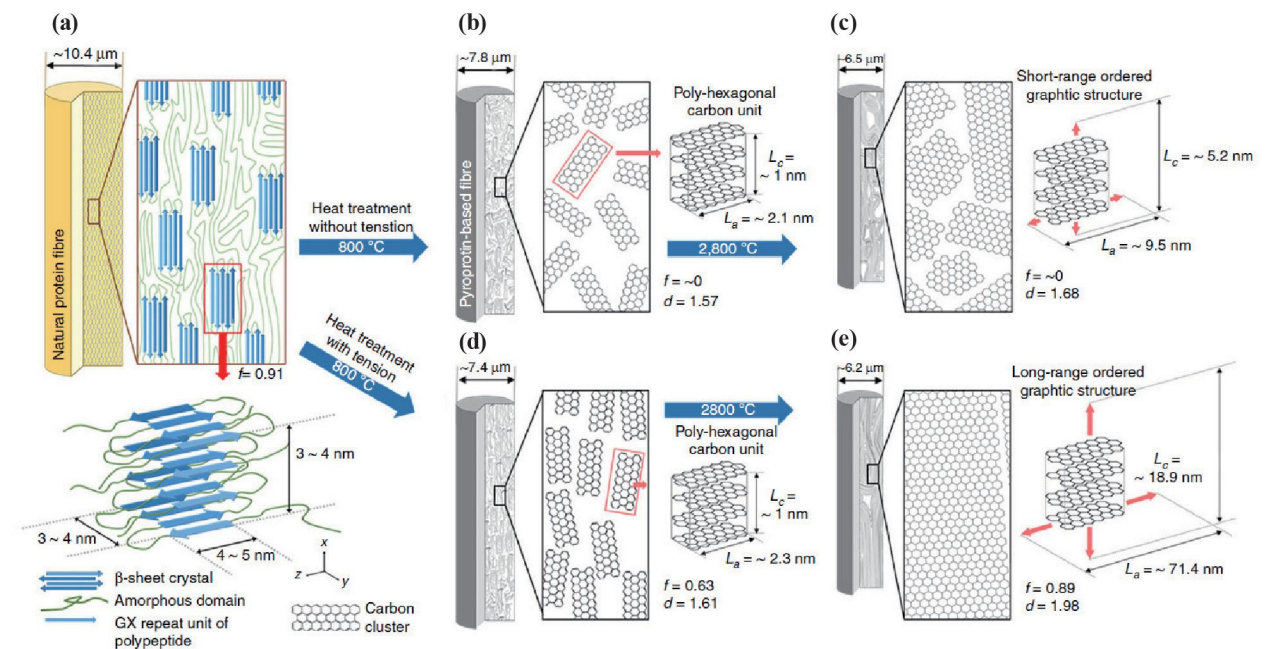


그림 5. 단백질의 열적전이과정에서 tension이 미세구조 발달에 미치는 효과를 보여주는 이미지.²

XRD 결과를 보면, 열처리 온도가 증가함에 따라 $2\theta=24.7^\circ$ 부근의 흑연구조 002 면에 기인한 피크의 폭이 감소함과 동시에 강도가 증가하였으며 이는 탄소 이중원소 및 탄소 결합 등이 제거되면서 탄소 결정구조가 발달되었음을 의미한다. 그러나 $2,800^\circ\text{C}$ 에서의 흑연화 처리에도 불구하고 $2\theta=43^\circ$ 부근의 (100)/(101) 면이 명확하게 발달하지 못하는 것을 확인할 수 있다. 이는 3차원 흑연구조로의 발달이 어려운 난층구조(turbostratic structure)와 무정형 탄소구조의 존재를 의미하며 파이로프로테인이 전형적인 하드 카본(hard carbon) 형태의 탄소체임을 보여주는 결과이다. 그러나 독특한 단백질 2차구조 배열상태를 제어하여 열적전이를 유도하게 되면 탄소결정구조의 성장을 조절할 수 있으며 이를 통해 소프트 카본(soft carbon)에 유사한 미세구조를 유도할 수 있다.² 그림 5는 단백질 섬유의 열처리 과정에서 tension이 주는 효과를 보여주는 이미지이다. 실크 피브로인의 경우 베타시트 결정들이 섬유의 축방향으로 정렬된 독특한 구조를 가지고 있으며 앞서 살펴본 바와 같이 열분해 과정에서 결정들이 탄소화 되어 탄소섬유를 형성한다. 그러나 이 과정에서 발생하는 수축에 의해 형성된 탄소체들이 무질서하게 배향되면서 서로의 성장을 방해하게 되고 결국 하드카본 형태로 발달하게 된다. 따라서 tension과 함께 단백질 전구체의 열적전이를 유도함으로써 수축에 의한 무질서한 배향을 억제하게 되면 형성된 탄소체가 축중합을 통해 거대한 탄소체로 성장하게 되며 소프트 카본에 유사한 결정구조를 가지게 된다. 그림 6은 tension의 유/무에 따라 형성된 탄소체의 배향성을 보여

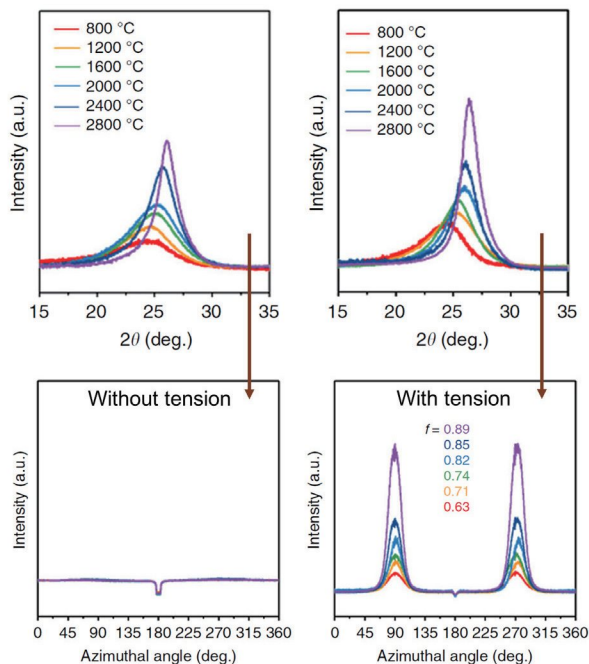


그림 6. 파이로프로테인의 열적전이 과정에서 tension이 탄소체의 배향성에 미치는 영향을 보여주는 XRD 패턴과 1D azimuthal intensity profiles.²

주는 XRD 패턴과 1D azimuthal intensity profiles이다. 단순히 tension을 부여하는 간단한 공정을 통해서 파이로프로테인의 미세구조가 확연히 달라지는 것을 알 수 있다. 미세구조의 발달을 극대화 함에 따라 파이로프로테인으로부터 제조된 탄소섬유의 기계적 물성은 놀라울 정도로 극대화될 수 있다. 특히 tension과 함께 350°C 에서 전처리한 후 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 제조한 탄소섬유의 경우 약 2.6 GPa의 tensile strength를 나타내며, $2,800^\circ\text{C}$ 까지 열처리 온도를 올리면 modulus 값이 ~ 470 GPa까지 극대화될 수 있다(그림 7). 전/후처리 공정 없이 단순한 열처리만으로 제조된 탄소섬유임을 감안하면 PAN 섬유계 탄소섬유의 기계적물성을 능가할 수 있는 가능성을 보여준다. 전기전도도 또한 열처리 온도에 따라 증가하는 거동을 보이며 $\sim 10^3$ S/cm의 우수한 전기전도도를 보여주었다.²

2.3 파이로프로테인의 응용

앞서 언급한 바와 같이 파이로프로테인 유래 탄소섬유의 우수한 기계적/전기적 물성과 미세구조 제어에 따른 용이한 물성제어특성 그리고 전/후처리 공정을 통한 잠재적 성능개선 등을 감안하면 종래의 탄소섬유 산업에서 사용되고 있는 소재들과 견주어도 경쟁력이 있을 것으로 생각된다. 다만 이를 위해서는 장섬유화 기술과 전/후처리 공정 개발, 미세구조 제어기술에 대한 추가연구가 필요하다. 한편, 유연 특성을 나타내는 파이로프로테인 섬유는 웨어러블 디바이스용 전자 섬유로서 응용가능성을 나타내고 있다.^{3,4} 파이로프로테인

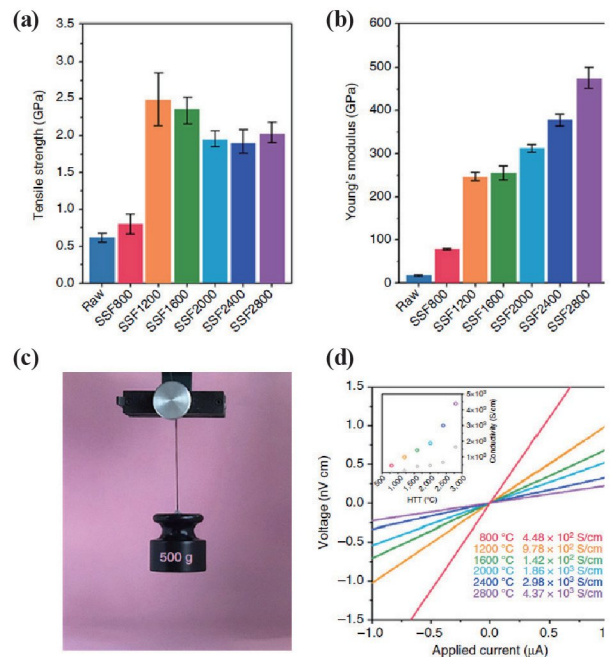


그림 7. 파이로프로테인 유래 탄소섬유의 기계적 물성 및 전기전도도를 보여주는 이미지.²

섬유 특유의 유연성 및 강인성과 더불어 높은 전기전도도로 인하여 다양한 형태의 전자섬유가 개발되고 있다(그림 8).

파이로프로테인은 전구체의 종류에 따라 매우 다양한 형상의 나노물질로 제조가 가능하며 나노기공특성을 부여함에 따라 비표면적이 $\sim 4,000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 까지 극대화될 수 있다. 또한 질소와 산소 등 이종원소를 다량 포함하고 있으며 우수한 전기전도도를 보여준다. 따라서 에너지저장을 위한 활물질로써 많은 연구가 이루어지고 있다. 그림 9는 재생된 단백질을 화학적 활성화제와 혼합하여 캐스팅한 후 열처리하는 간단한 공정을 통해 제조된 다공성 파이로프로테인 나노플레이트를 보여준다.⁵ 위의 공정을 통해 제조된 나노플레이트는 약 $2,500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 넓은 비표면적과 $\sim 1 \text{ nm}$ 의 미세기공을 보유하고 있으며 $\sim 10^2 \text{ S/cm}$ 의 우수한 전기전도도를 보여주었다. 따라서 슈퍼커패시터의 전극으로 응용하여 260 F/g 이상의 높은 정전용량을 보여주었다.⁵ 이후로 0D 중공나노입자,⁶ 1D 나노섬유,⁷ 2D 나노시트,⁸ 3D 마크로구조체 등⁹⁻¹¹ 다양한 형상의 나노구조로 파이로프로테인들이 제조되었으며 리튬이온전지, 나트륨이온전지, 리튬공기전지, 하이브리드

커패시터 등 여러 종류의 에너지저장기기의 활물질 소재로써 응용되어져 오고 있다.⁹⁻¹¹ 이와 더불어 파이로프로테인의 높은 생체적합성으로 인해 이식가능한 에너지저장기기와 생체전자재료로 응용하고자 하는 연구가 진행 중에 있으며 혁신적인 결과가 나타날 것으로 기대된다.

3. 결론

본 총설에서는 파이로프로테인의 제조과정과 특성, 미세구조에 따른 물성변화 및 응용연구에 대해 살펴 보았다. 파이로프로테인의 특성은 단백질 전구체의 종류와 열처리 공정에 의해 매우 다양하게 나타나며 응용분야 또한 탄소소재 전반에 걸쳐 매우 광범위하기 때문에 활발한 연구가 전개될 것으로 기대된다. 특히, 파이로프로테인 유래 탄소섬유 및 전자소재가 관심을 받고 있으며, 에너지저장기기의 활물질로의 응용가능성이 주목된다.

참고문헌

1. S. Y. Cho, Y. S. Yun, S. Lee, D. Jang, K.-Y. Park, J. K. Kim, B. H. Kim, K. Kang, D. L. Kaplan, and H.-J. Jin, *Nat. Commun.*, **6**, 7145 (2015).
2. S. Y. Cho, Y. S. Yun, D. Jang, J. W. Jeon, B. H. Kim, S. Lee, and H.-J. Jin, *Nat. Commun.*, **8**, 74 (2017).
3. J. W. Jeon, S. Y. Cho, Y. J. Jeong, D. S. Shin, N. R. Kim, Y. S. Yun, H.-T. Kim, S. B. Choi, W. G. Hong, H. J. Kim, H.-J. Jin, and B. H. Kim, *Adv. Mater.*, **29**, 1605479 (2017).
4. J. W. Jeon, J. Y. Oh, S. Y. Cho, S. Lee, H.-S. Jang, W. T. Jung, J.-G. Kim, H. Kim, H. J. Kim, S. Y. Kim, S. Han, J. H. Kim, Y. J. Chang, D. Suh, H.-J. Jin, and B. H. Kim, *Mater. Today*, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.038> (2018).
5. Y. S. Yun, S. Y. Cho, J. Shim, B. H. Kim, S.-J. Chang, S. J. Baek, Y. S. Huh, Y. Tak, Y. W. Park, S. Park, and H.-J. Jin, *Adv. Mater.*, **25**, 1993 (2013).
6. Y. S. Yun, S. Y. Cho, H. Kim, H.-J. Jin, and K. Kang, *Chem. Electro. Chem.*, **2**, 359 (2015).
7. S. Y. Cho, N. R. Kim, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *Chem. Electro. Chem.*, **4**, 2079 (2017).
8. Y. S. Yun, K.-Y. Park, B. Lee, S. Y. Cho, Y.-U. Park, S. J. Hong, B. H. Kim, H. Gwon, H. Kim, S. Lee, Y. W. Park, H.-J. Jin, and K. Kang, *Adv. Mater.*, **27**, 6914 (2015).
9. N. R. Kim, S. Y. Cho, H. J. Yoon, H.-J. Jin, and Y. S. Yun, *Electrochim. Acta.*, **222**, 1887 (2016).
10. S. Y. Cho, H. J. Yoon, N. R. Kim, Y. S. Yun, and H.-J. Jin, *J. Power Sources*, **329**, 536 (2016).
11. H.-D. Lim, Y. S. Yun, S. Y. Cho, K.-Y. Park, M. Y. Song, H.-J. Jin, and K. Kang, *Carbon*, **114**, 311 (2017).

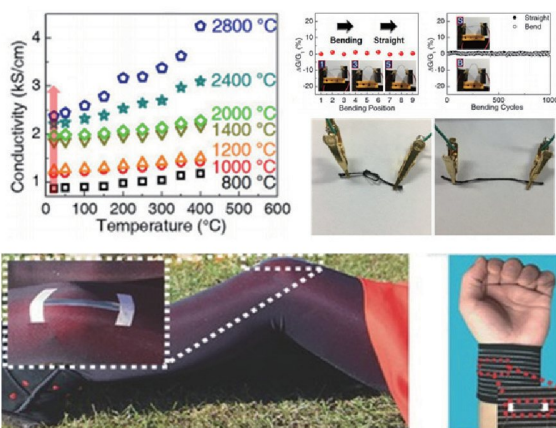


그림 8. 파이로프로테인 섬유로 제조된 전자섬유의 전기전도도 및 유연특성을 보여주는 이미지.⁴

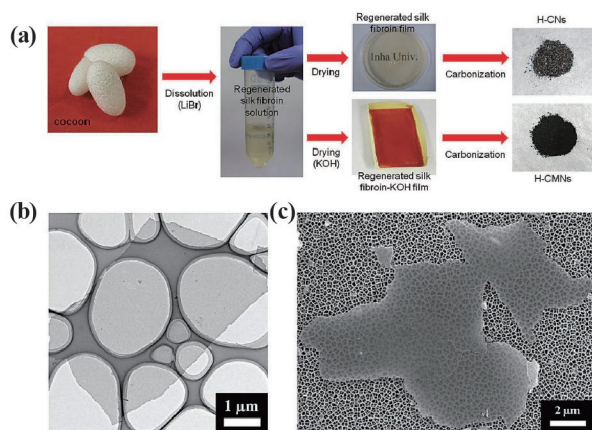


그림 9. 재생된 단백질수용액으로부터 파이로프로테인 나노플레이트 제조 공정을 보여주는 이미지.⁵