

Crystal structural property and chemical bonding nature of cellulose nanocrystal formed by high-pressure homogenizer

Chel-Jong Choi, Nae-Man Park* and Kyu-Hwan Shim[†]

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Semiconductor Physics Research Center (SPRC), Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

**Hyper-Reality Metaverse Research Laboratory, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Daejeon 34129, Korea*

(Received June 7, 2024)

(Revised June 12, 2024)

(Accepted June 13, 2024)

Abstract We investigated the crystal structural property and chemical bonding nature of cellulose nanocrystal extracted directly from cotton cellulose using high-pressure homogenizer. The nanowire-like cellulose nanocrystals were randomly distributed in the form of a dense mesh. Based on calculating the interplanar distance of the Bragg-diffracted crystal plane observed through X-ray diffraction (XRD) analysis, it was found that the cellulose nanocrystals formed by high-pressure homogenizer had a monoclinic crystal structure, corresponding to the cellulose I β sub-polymorph. Solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) analysis for the quantitatively evaluation of the amorphous region in cellulose nanocrystals revealed that the crystallinity index of cellulose nanocrystals was calculated to be 53.06%. The O/C ratio of the surface of cellulose nanocrystal was estimated to be 0.82. Further analysis showed that chemical bonds of C-C bond or C-H bond, C-O bond, O-C-O bond or C=O bond, and O-C=O bond were the main chemical bonding states of the cellulose nanocrystal surface.

Key words Cellulose nanocrystal, High-pressure homogenizer, Crystal structure, Crystallinity index, Chemical bonding state

고압 균질기를 이용하여 형성된 셀룰로오스 나노결정의 결정 구조 및 화학적 결합 특성 연구

최철종, 박래만*, 심규환[†]

전북대학교 반도체화학공학부 반도체물성연구소, 전주, 54896

*한국전자통신연구원 초현실 메타버스 연구실, 대전 34129

(2024년 6월 7일 접수)

(2024년 6월 12일 심사완료)

(2024년 6월 13일 게재확정)

요약 고압 균질기를 이용하여 면 셀룰로오스 원료로부터 직접 셀룰로오스 나노결정을 추출하고 이에 대한 결정 구조 및 화학적 결합 상태에 대한 연구를 수행하였다. 형성된 셀룰로오스 나노결정은 나노와이어 형태의 구조적 특성을 가지며, 조밀한 구조의 메쉬 형태로 분포하였다. X-ray diffraction (XRD) 분석을 통해 관찰된 Bragg 결정면의 면간거리 계산을 통해 고압 균질기로부터 추출된 셀룰로오스 나노결정이 셀룰로오스 I β 하부 다형체인 monoclinic 결정구조를 갖음을 확인하였다. 셀룰로오스 나노결정에 포함된 비정질 영역을 정량적으로 평가하기 위한 Solid-state nuclear magnetic resonance(NMR) 분석 결과 셀룰로오스 나노결정의 결정화도 지수는 53.06%로 계산되었다. 형성된 셀룰로오스 나노결정 표면의 O/C ratio는 0.82로 계산되었으며, C-C 결합 혹은 C-H 결합, C-O 결합, O-C-O 결합 혹은 C=O 결합, O-C=O 결합의 화학적 결합이 셀룰로오스 나노결정 표면의 주요 화학적 상태임을 알 수 있었다.

[†]Corresponding author
E-mail: khshim@jbnu.ac.kr

1. 서 론

최근 지구상에 가장 풍부한 천연 거대분자 중 하나인 셀룰로오스(cellulose)는 인류가 수천년동안 직물, 도자기, 직물, 밧줄, 점토 벽돌 및 연료로 광범위하게 사용해 왔다. 셀룰로오스 미세섬유는 분자간 강한 수소 결합을 갖는 고도로 정렬된 결정질 영역과 미세섬유를 따라 규칙적으로 분포하는 비정질 영역이 공존한다[1]. 이러한 셀룰로오스 미세섬유는 화학적, 기계적 및 효소 처리의 적절한 조합을 통해 셀룰로오스 나노결정이라고 불리는 높은 결정성을 지닌 짧은 결정 부분으로 분해될 수 있다[2,3]. 셀룰로오스 나노결정은 높은 강성, 영률 및 인장 강도 특성이 있으며, 표면 반응성이 우수하고 낮은 열팽창 계수를 가지고 있어 전자제품용 기능성 소재, 약물 전달, 흡착제, 식품 안전 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 가지고 있다[4-6]. 산 가수분해 과정을 통해 셀룰로오스의 비정질 영역을 제거하여 결정 영역만을 남게하는 방법이 가장 전통적인 셀룰로오스 나노결정을 생산 방법이다. 그러나 이 방법은 시간이 많이 걸리고 수율이 낮으며, 공정 오염등의 많은 문제점을 가지고 있어 셀룰로오스 나노결정의 상업적 이용의 제한적인 요소로 작용한다.

고압 균질기(high-pressure homogenizer)는 대규모 상용화 셀룰로오스 나노 섬유 제조에 가장 많이 사용되는 기계적 처리 방법이다. 1~2 wt.% 농도의 셀룰로오스 섬유-증류수 혼합현탁액이 고압 균질기 내 얇은 슬릿을 고속으로 지나가면서 강한 전단력과 충격력을 받아 셀룰로오스 나노 섬유가 생산된다[7]. 전자빔 조사를 이용한 전처리 과정과 고압 균질기 기계적 처리를 통해 셀룰로오스 나노결정을 생산하는 방법이 제안되었다[8]. 그러나, 이 방법은 환경친화적이지 않은 복잡한 과정이 포함되어 있어 CNC의 상업적 활용 가치성을 높이기 위한 효율적이고 친환경적이며 추가적인 접근 방법이 필요하다. 최근 고압 균질기 방법만을 이용하여 원료로부터 직접 셀룰로오스 나노결정을 추출하는 방법이 개발되었다. 고압 균질기 방법은 상용화되어 있어 생산 라인으로의 확장이 용이하고, 반복 공정이 아닌 연속 공정으로 셀룰로오스 나노결정 생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 고압 균질기 방법으로 형성된 셀룰로오스 나노결정의 물리화학적 특성에 대한 연구를 수행하였다. X-ray Diffraction(XRD)와 Solid-state nuclear magnetic resonance(NMR)을 이용하여 각각 셀룰로오스 나노결정의 결정상과 결정화도를 평가하였고, 고압 균질기 과정을 거쳐 원료로부터 추출된 셀룰로오스 나노결정의 전자 결합 구조를 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

셀룰로오스 나노결정은 20 μm 입도를 갖는 상업적으로 판매되는 면(cotton) 셀룰로오스 분말을 고압 균질기 기계적 처리를 통해 추출하였다. 먼저 1 wt.%의 농도로 면 셀룰로오스 분말을 초순수에 분산시킨 현탁액을 2 wt.%의 potassium hydroxide과 2 wt.%의 sodium chlorite으로 60~70도에서 2시간 동안 화학적으로 처리하여 리그닌(lignin)과 헤미셀룰로오스(hemicelluloses)를 제거하였다. 그런 다음 원심분리기를 이용하여 잔류물이 중화될 때까지 시편을 초순수로 세정 하였다. 셀룰로오스 나노결정을 추출하기 위해 셀룰로오스 분말 현탁액을 80도에서 1,400 bar의 압력 하에서 분당 100 ml의 속도로 고압 균질기에 30회 통과시켰다. 셀룰로오스 나노결정의 XRD 분석을 위해 파장이 0.154 nm인 Cu K α X-선을 사용하는 X-ray diffractometer(PANalytical, X'Pert Pro)를 이용하였다. 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope)(Philips, Tecnai T10)와 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)(Thermo Fisher Scientific, Apreo 2 S HiVac)을 이용하여 셀룰로오스 나노결정의 극미세 형상 분석을 수행하였다. NMR(JEOL, JNM-ECZ500R) 분석을 통해 셀룰로오스 나노결정의 결정질 영역과 비정질 영역의 비를 계산하였다. 셀룰로오스 나노결정의 화학적 결합 상태를 Al K α x-선 소스(1486.6 eV)를 갖는 XPS(Thermo-Scientific Co., K-Alpha)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 고압 균질기를 이용하여 추출된 셀룰로오스 나노결정의 형상 및 미세 구조를 보여주는 SEM과 TEM 결과이다. 셀룰로오스 나노결정의 낮은 전기 전도성으로 인해 발생하는 전자빔 charging 현상을 최소화하기 위해 시료 표면을 Au로 코팅 후 SEM 분석을 수행하였다. Figure 1(a)의 SEM 결과에서는 보이는 바와 같이 고압 균질기로 추출된 셀룰로오스 나노결정이 나노 와이어 형태로 서로 응집되어 메쉬 구조로 매우 조밀하게 분포하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 셀룰로오스 나노결정의 폭과 길이의 산포가 비교적 큰 것을 관찰할 수 있는데, 이는 셀룰로오스 나노결정이 셀룰로오스 비정질로부터 물리적 박리에 의해 분리되었기 때문이다. 즉, 원료인 cotton 셀룰로오스에 존재하는 비정질 셀룰로오스로부터 결정질 셀룰로오스가 분리되는 과정에서 물리적 힘에 의해 불규칙적인 박리가 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 보다 세부적인 셀룰로오스 나노결정의 형상을 관찰하기 위해 TEM 분석을 시행하였다. TEM 분석을 위한

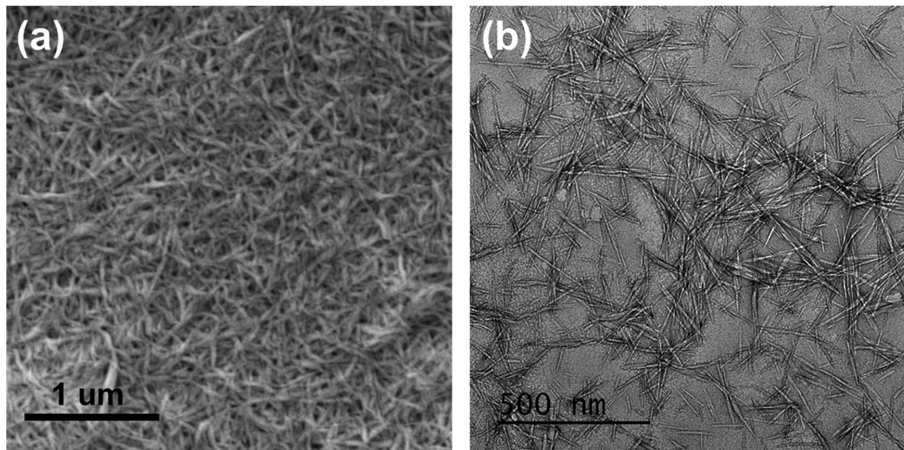


Fig. 1. (a) SEM and (b) TEM images taken from cellulose nanocrystals formed by using high-pressure homogenizer.

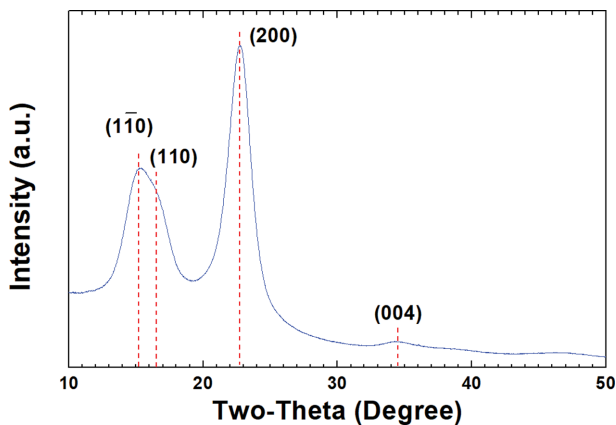


Fig. 2. XRD spectrum of cellulose nanocrystals extracted using high-pressure homogenizer.

시료 전처리 과정으로써 셀룰로오스 나노결정을 10% dimethyl sulfoxide(pH 8.0)와 혼합하고 1% uranyl acetate를 이용하여 염색한 후 가속전압 100 kV의 조건에서 TEM을 이용하여 셀룰로오스 나노결정의 형태를 관찰하였다. SEM 결과와 동일하게 나노와이어 형태의 셀룰로오스 나노결정이 불규칙적으로 분포함을 TEM을 통해 확인할 수 있다. 셀룰로오스 나노결정의 폭과 길이는 각각 약 5~15 nm, 약 50~410 nm로 측정되었다. SEM 및 TEM 결과를 통해 고압 균질기를 이용하여 추출된 셀룰로오스 나노결정은 길이 및 폭의 산포가 비교적 큰 불규칙적인 형태학적 특성을 가지고 있으며, 이는 셀룰로오스 나노결정의 상업적 활용성을 높이기 위해서는 동일한 모양 및 크기를 갖는 셀룰로오스 나노결정 추출할 수 있는 추가적인 공정이 필요하다는 것을 의미한다.

Figure 2는 셀룰로오스 나노결정의 결정 구조 특성을 보여주는 XRD 결과이다. XRD 분석은 Bragg 조건을 만족하는 모든 셀룰로오스 나노결정의 결정면을 확인하기 위해 θ -2 θ 스캔 모드로 수행하였다. 또한, XRD peak 분리를 위해 least squares fitting method를 사용하

Table 1

Interplanar distance of cellulose nanocrystals measured from XRD analysis

	Interplanar distances (nm)		
	($\bar{1}\bar{1}0$)	(110)	(200)
In this work	0.575	0.525	0.391
Hydrothermally treated	0.596	0.532	0.388
Super-critical ammonia and glycerol treated	0.589	0.539	0.391
Liquid ammonia and glycerol treated	0.585	0.539	0.395

였다[9]. Figure 2의 XRD 결과에서 보이는 바와 같이 2 θ 값이 15.4°, 16.9°, 22.8°, 및 34.5°에서 XRD peak가 관찰이 되었으며, JCPDS. No. 03-0226를 통해 각 XRD peak는 셀룰로오스 I의 ($\bar{1}\bar{1}0$), (110), (200), (004) 결정면에 해당하는 알 수 있다[10]. 단 (110), (110) 결정면은 서로 인접하여 하나의 peak로 합쳐진 상태이다. Bragg 법칙을 이용하여 각 결정면에 대한 면간거리를 계산하였으며, 계산 결과는 Table 1에 정리하였다. 또한, Table 1에는 비교를 위해 일반적으로 널리 사용되는 산처리 방법으로 형성된 셀룰로오스 나노결정의 면간거리를 같이 명기하였다[11]. Figure 2의 XRD 결과로부터 계산된 모든 Bragg 결정면의 면간거리는 기존에 보고된 연구결과와 비교하여 다소 낮은 값을 나타내었다. 기존 보고된 연구에서 사용된 셀룰로오스 나노결정은 물리적 박리 방법이 아닌 화학적 박리 방법을 통해 형성되었다는 것을 고려할 때, 고압 균질기 공정 시 높은 압력에 의해 비정질 셀룰로오스에서 결정질 셀룰로오스가 분리되는 과정 중에 압력에 의해 셀룰로오스 나노결정의 결정면이 압축력을 받아 낮은 면간거리 값을 갖는 것으로 판단된다.

셀룰로오스는 원료, 추출방법 및 처리 방법에 따라 각기 다른 총 6개의 다형체(polymorph)(I, II, III, III_{II}, IV_I, IV_{II})가 존재한다. 각각의 셀룰로오스 다형체는 Table 2

Table 2
Crystal information of different polymorphs of cellulose

Polymorph	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	Chain configuration
I α	0.672	0.596	1.04	118.08	114.8	80.38	Parallel
I β	0.778	0.82	1.038	90	90	96.5	Parallel
II	0.808	0.914	1.039	90	90	117	Antiparallel
III _I	0.445	0.785	1.051	90	90	105.1	Parallel
III _{II}	0.445	0.764	1.036	90	90	106.96	Antiparallel
IV _I	0.803	0.813	1.034	90	90	90	Parallel
IV _{II}	0.799	0.81	1.034	90	90	90	Antiparallel

Table 3
Calculated values of interplanar distances of cellulose I α and cellulose I β

	h	k	l	Interplanar distances (nm)
Cellulose I α	1	0	0	0.545
	1	1	0	0.374
	1	1	4	0.227
Cellulose I β	1	$\bar{1}$	0	0.563
	2	0	0	0.387
	0	0	4	0.258

에 명시한 것처럼, 각기 다른 격자상수와 셀룰로오스 체인 층진 구조를 갖는다. 자연적으로 발생하는 셀룰로오스의 결정 구조인 셀룰로오스 I은 셀룰로오스 I α 와 셀룰로오스 I β 라는 두 가지 하위 다형체(sub-polymorph)의 혼합물로 구성되어 있다[12]. 셀룰로오스 내 셀룰로오스 I α 와 셀룰로오스 I β 의 비율은 셀룰로오스의 공급원에 따라 다르지만, 통상 셀룰로오스 I α 는 *Glaucoctysis* 및 *Valonia*와 같은 조류-박테리아 셀룰로오스의 지배적인 셀룰로오스 구조이다[13,14]. 반면, 고등 식물의 세포벽에서는 셀룰로오스 I β 가 지배적인 하위 다형체이다[15]. 셀룰로오스 I α 과 셀룰로오스 I β 는 각각 triclinic one-chain unit cell과 monoclin two-chain unit cell 결정구조를 갖는다[11]. 셀룰로오스 I α 과 셀룰로오스 I β 가 각기 다른 결정구조를 갖음에도 불구하고 셀룰로오스 I α 과 셀룰로오스 I β 의 XRD peak은 서로 겹치기 때문에 일반적인 XRD 분석을 통해 이를 구분하는 것은 어렵다. Table 2에 명시된 셀룰로오스 I α 과 셀룰로오스 I β 의 격자상수 및 결정구조 정보를 바탕으로 각각의 Bragg 결정면에 대한 면간거리를 계산하였고, 이를 Table 3에 정리하였다. Table 1의 XRD 분석을 통해 계산된 셀룰로오스 나노결정의 면간거리를 Table 3의 명시된 면간거리 값과 비교해 볼 때 고압 균질기로 형성된 셀룰로오스 나노결정의 Bragg 결정면에 대한 면간거리가 셀룰로오스 I β 의 값과 보다 유사함을 알 수 있다. 즉, 먼 셀룰로오스 분말을 고압 균질기의 기계적 처리 방법을 통해 추출된 셀룰로오스 나노결정은 셀룰로오스 I β 인 것으로 판단된다. 셀룰로오스에 존재하는 결정질 영역과 비결정질 영역의

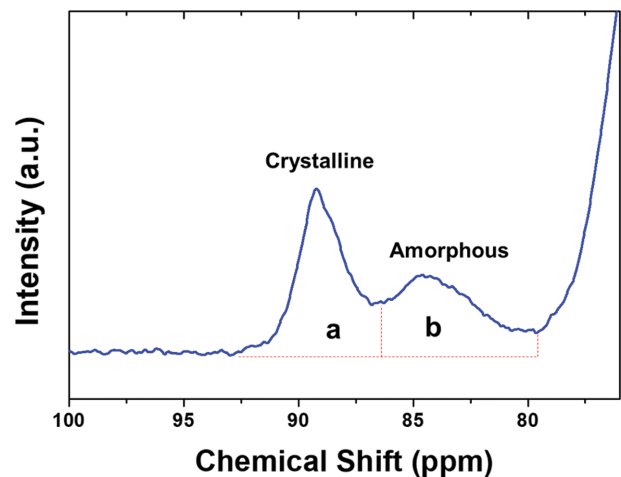


Fig. 3. Solid-state NMR ^{13}C spectrum of cellulose nanocrystals formed by using high-pressure homogenizer.

상대적인 양은 결정화도 지수(Crystallinity Index)로 설명할 수 있다. 고압 균질기의 기계적 처리 방법을 통해 추출된 셀룰로오스 나노결정의 결정화도 지수를 평가하기 위해 solid state ^{13}C NMR 분석을 수행하였다. Figure 3의 NMR ^{13}C 스펙트럼에서 C4 탄소 peak이 분리되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 약 89 ppm에 위치한 peak는 규칙적인 결정 구조를 갖는 셀룰로오스에 포함된 C4 탄소 peak이며 약 84 ppm에 위치한 peak은 비정질 셀룰로오스에 포함된 C4 탄소 peak에 해당한다[16,17]. 즉, C4 탄소 peak의 chemical shift를 통해 결정질 셀룰로오스와 비정질 셀룰로오스를 구분할 수 있다. 이를 기초로 결정화도 지수는 결정질 셀룰로오스에 해당하는 peak (~89 ppm)의 면적(a)을 총 C4 탄소 peak의 면적(a+b)으로 나눔으로써 정의할 수 있다. 이 방법을 이용하여 고압 균질기를 이용하여 형성된 셀룰로오스 나노결정의 결정화도 지수는 53.06%로 계산되었다.

셀룰로오스 나노결정 표면의 화학적 결합 상태를 분석하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. XPS 분석은 base pressure 10^{-7} Pa 하에서 수행되었으며, 시편 표면 방향에 대해서 54.7도의 take-off 각도에서 XPS 데이터를 측정하였다. 또한, XPS 결합 에너지에 대한 보정은 Au 4f_{7/2}(84.0 eV) spectra를 통해서 이루어졌으며, CASAXPS

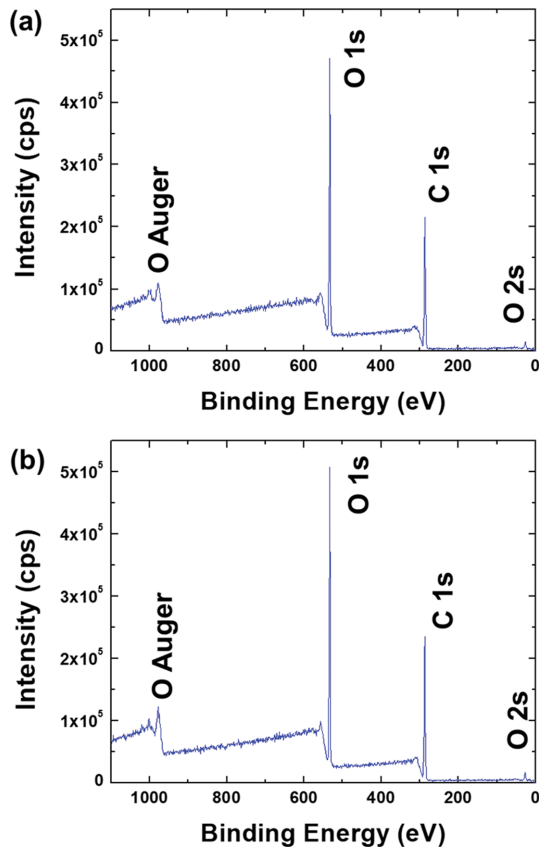


Fig. 4. XPS survey scan of cellulose nanocrystals (a) without and (b) with Ar ion beam treatment.

software(Version 2.3.16.)를 이용하여 XPS spectra를 deconvolution 하였다. Figure 4는 셀룰로오스 나노결정에 대한 XPS survey scan 결과이다. 일반적으로 대기 중에 노출된 시료 표면은 hydrocarbon으로 오염되기 때문에 시편을 XPS 장비에 장입 후 Ar 이온빔으로 시료 표면을 etching 한 후 XPS 분석을 진행하였다. 또한 셀룰로오스 나노결정이 Ar 이온빔 etching 과정 중 표면 손상이 발생하여 화학적 결합 상태의 왜곡이 생길 것을 고려하여 Ar 이온빔을 이용한 etching 과정 없이 분석한 XPS 결과를 상호 비교하였다. Figure 4의 XPS survey scan 결과에서 보이는 바와 같이 Ar 이온빔 etching 유무에 상관 없이 시편 표면에 존재하는 원소는 동일한 것으로 판단된다. Ar 이온빔 etching 전후 모두 O 1s 및 C 1s peak이 확연히 관찰이 되었으며, 높은 결합 에너지 영역과 낮은 결합 에너지 영역에 각각 O Auger peak와 O 2s peak이 존재하는 것을 알 수 있다. 즉, Ar 이온빔을 이용한 etching 시 시편 표면에 존재하는 원소의 변화는 무시할 만큼 적다는 것을 의미한다. O 1s 및 C 1s peak의 면적을 통해 상대적인 O과 C의 비율을 정량화 하였고, Ar 이온빔을 이용한 etching 전후를 상호 비교하여 Table 4에 정리하였다. Ar 이온빔 etching 전 셀룰로오스 나노결정 표면에는 C과 O의 양은 각각 56.84

Table 4
Concentration of C and O atoms in the surface of cellulose nanocrystals with and without Ar ion beam treatment

	C (at.%)	O (at.%)	O/C ratio
With Ar ion beam etching	56.84	42.98	0.76
Without Ar ion beam etching	54.7	45.03	0.82

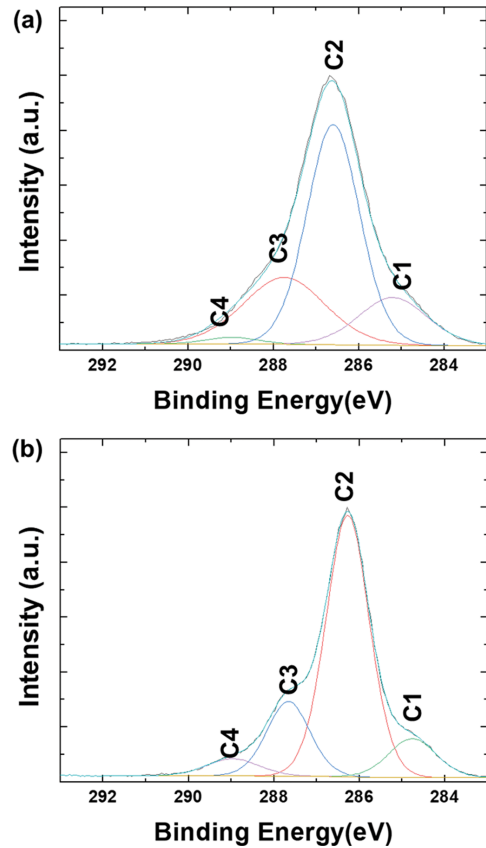


Fig. 5. O 1s core-level XPS spectra of cellulose nanocrystals (a) without and (b) with Ar ion beam treatment.

at.% 42.98 at.%로 측정되었으며, O/C ratio는 0.76으로 계산되었다. 반면 Ar ion beam etching 후 C의 양은 감소하였고, 상대적으로 O 양은 증가하여 O/C ratio는 0.82로 증가하였다. 이는 Ar 이온빔을 이용한 etching 과정 중에 셀룰로오스 나노결정이 대기 중에 노출됨에 따라 표면에 형성된 hydrocarbon이 효과적으로 제거되었다는 것을 의미한다.

Figure 5는 Ar 이온빔 etching 전 후에 대한 셀룰로오스 나노결정의 C 1s와 O 1s XPS 결과이다. Ar 이온빔 etching 유무에 상관 없이 C 1s peak는 비대칭적이며 이는 C 1s peak에 2개 이상의 sub peak이 포함되어 있다는 것을 의미한다. 각각의 sub peak를 찾기 위해 앞서 설명한 바와 같이 C 1s peak를 normalize 한 후 CASAXPS software를 이용하여 deconvolution 하였다. Ar 이온빔을 이용한 etching 전 후 모두 C 1s peak은 4개의 서로 다른

Table 5
Concentration of chemical bonding states in the surface of cellulose nanocrystals with and without Ar ion beam treatment

	C1 (%) (C-C or C-H)	C2 (%) (C-O)	C3 (%) (O-C-O or C=O)	C4 (%) (O-C=O)
With Ar ion beam etching	10.7	65.57	18.57	5.15
Without Ar ion beam etching	15.78	56.18	26.39	1.65

component가 있는 것을 알 수 있다. 각각의 component는 C-C 결합 혹은 C-H 결합, C-O 결합, O-C-O 결합 혹은 C=O 결합, O-C=O 결합이며 이를 편의상 C1, C2, C3, C4로 명명한다[18,19]. 이러한 결합들은 기존에 보고된 유사 연구 결과와 동일하다[20]. Ar 이온빔 etching 전후의 sub peak들의 면적을 산출하여 셀룰로오스 나노결정의 주요 결합들의 양을 계산하였으며, 이를 Table 5에 정리하였다. 각각의 구성요소 별로 살펴보면 Ar 이온빔 etching 후 C1과 C3의 구성요소가 증가하고 C2와 C4의 구성요소가 감소하였다. 이러한 구성 요소의 변화는 셀룰로오스의 친수성(hydrophilic effect)이 증가하는 형태와 비슷하다[21]. 즉, Ar ion beam etching에 의해 셀룰로오스 나노 결정 표면은 친수성으로 변화한다는 것을 의미한다.

4. 결 론

고압 균질기를 이용하여 먼 셀룰로오스 원료로부터 직접 셀룰로오스 나노결정을 추출하고 이에 대한 물리 화학적 특성에 대한 연구를 수행하였다. SEM 및 TEM 분석을 통해 폭과 길이는 각각 약 5~15 nm과 약 50~410 nm인 나노와이어 형태의 셀룰로오스 나노결정이 조밀하게 응집된 메쉬 구조로 분포하는 것을 알 수 있었다. 고압 균질기로 추출된 셀룰로오스 나노결정은 전형적인 셀룰로오스 I β 하부 다형체인 monoclinic 결정구조를 갖으며, 산처리 방법으로 형성된 셀룰로오스 나노결정과 비교하여 낮은 면간거리를 갖는 것을 알 수 있었다. XPS로 분석 결과로부터 대기 노출로 인해 형성된 hydrocarbon을 제거한 셀룰로오스 나노결정의 표면의 O/C ratio는 0.82로 측정되었다. 또한, C-C 결합 혹은 C-H 결합, C-O 결합, O-C-O 결합 혹은 C=O 결합, O-C=O 결합이 셀룰로오스 나노결정의 주요한 화학적 결합 상태인 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구원의 “셀룰로오스의 반도체 소재화 원천연구” 과제의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] L.P. Novo, J. Bras, A. García, N. Belgacem and A.A.S. Curvelo, “Subcritical water: a method for green production of cellulose nanocrystals”, ACS Sustainable Chem. Eng. 3 (2015) 2839.
- [2] M. Cheng, Z. Qin, Y. Chen, J. Liu and Z. Ren, “Facile one-step extraction and oxidative carboxylation of cellulose nanocrystals through hydrothermal reaction by using mixed inorganic acids”, Cellulose 24 (2017) 3243.
- [3] Y. Habibi, L. Lucia and O. Rojas, “Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications”, Chem. Rev. 110 (2010) 3479.
- [4] K. Oksman, A.P. Mathew, D. Bondeson and I. Kvien, “Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites”, Compos. Sci. Technol. 66(15) (2006) 2776.
- [5] T. Nishino, K. Takano and K. Nakamae, “Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs”, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 33(11) (1995) 1647.
- [6] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, “Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites”, Chem. Soc. Rev. 40(7) (2011) 3941.
- [7] H.P.S. Abdul Khalil, A.H. Bhat and A.F. Ireana Yusra, “Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review”, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 963.
- [8] M. Lee, M.H. Heo, H. Lee, H.-H. Lee, H. Jeong, Y.-W. Kim and J. Shin, “Facile and eco-friendly extraction of cellulose nanocrystals via electron beam irradiation followed by high-pressure homogenization”, Green Chem. 20 (2018) 2596.
- [9] S. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti and S. Polizzi, “A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology”, J. Appl. Cryst 21 (1988) 536.
- [10] S. Nanda, P. Mohanty, K.K. Pant, S. Naik, J.A. Kozinski and A.K. Dalai, “Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels”, Bioenergy Res. 6 (2013) 663.
- [11] M. Wada, L. Heux and J. Sugiyama, “Polymorphism of cellulose I family: Reinvestigation of cellulose IVI”, Biomacromolecules 5 (2004) 1385.
- [12] R. Atalla and D. Vanderhart, “Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ^{13}C NMR”, IPC Tech. Pap. Ser. (1987).
- [13] T. Imai, J. Sugiyama, T. Itoh and F. Horii, “Almost pure I α cellulose in the cell wall of Glaucozystis”, J. Struct. Biol. 127 (1999) 248.
- [14] H. Yamamoto and F. Horii, “CPMAS carbon-13 NMR analysis of the crystal transformation induced for Valo-

- nia cellulose by annealing at high temperatures”, *Macromolecules* 26 (1993) 1313.
- [15] M. Wada, T. Okano and J. Sugiyama, “Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings”, *J. Wood Sci.* 47 (2001) 124.
- [16] W.L. Earl and D.L. VanderHart, “Observations by high-resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance of cellulose I related to morphology and crystal structure”, *Macromolecules* 14 (1981) 570.
- [17] D.L. VanderHart and R.H. Atalla, “Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR”, *Macromolecules* 17 (1984) 1465.
- [18] S.E. Ražić, R. Čunko, L. Bautista and V. Bukošek, “Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties”, *Procedia Eng.* 200 (2017) 333.
- [19] M.L. Gars, A. Delvart, P. Roger, M.N. Belgacem and J. Bras, “Amidation of TEMPO-oxidized cellulose nanocrystals using aromatic aminated molecules”, *Colloid Polym. Sci.* 298 (2020) 603.
- [20] Q.-l. Lu, X.-y. Li, L.-r. Tang, B.-l. Lu and B. Huang, “One-pot tandem reactions for the preparation of esterified cellulose nanocrystals with 4-dimethylaminopyridine as a catalyst”, *RSC Adv.* 5 (2015) 56198.
- [21] R.F.S. Barbosa, A.G. Souza, F.F. Ferreira and D.S. Rosa, “Isolation and acetylation of cellulose nanostructures with a homogeneous system”, *Carbohydr. Polym.* 218 (2019) 208.