



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130771
(43) 공개일자 2017년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/30 (2006.01)
C07K 14/435 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
C01B 32/18 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0061380
(22) 출원일자 2016년05월19일
심사청구일자 2016년05월19일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호
조세연
경기도 의왕시 내손로 14, 213동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김 순 영

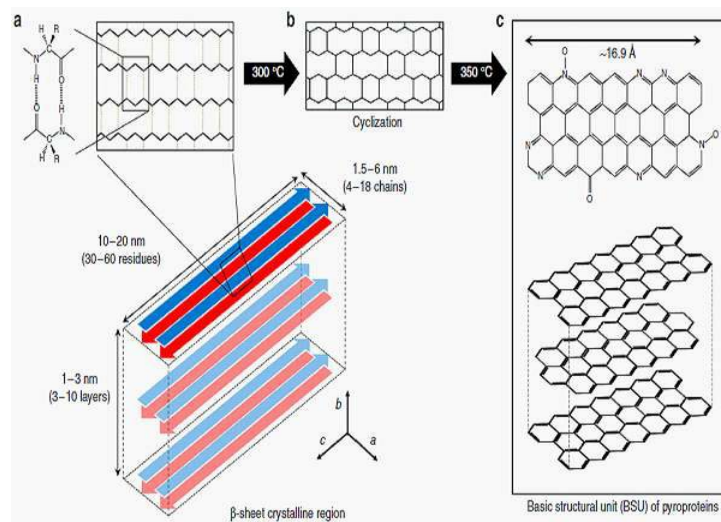
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 단백질로부터 유도된 탄소 물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 탄소 전구체 또는 단백질을 이용하여 탄소 물질을 제조한다. 상기 베타 시트 구조는 열이 가해짐에 따라 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있다. 이에 따라, 탄화 과정이 단순하고, 종래와 달리, 촉매나 유기용매의 사용이 없는 친환경적 탄소 물질 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 베타 시트 함량 조절을 통하여 탄소 물질의 다양한 형태와 미세 구조를 조절할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C01B 32/90 (2017.08)

C07K 14/43518 (2013.01)

C07K 14/43586 (2013.01)

(72) 발명자

윤영수

인천광역시 남구 장천로8번길 35, 602호

이성호

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 전구체로서,

베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 단백질을 포함하고,

상기 베타 시트 구조는 열이 가해짐에 따라 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는 탄소 전구체.

청구항 2

단백질이 탄화된 탄소 물질로서,

상기 단백질은 베타 시트 (β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이며,

탄화 시 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 단백질은 GX의 반복 단위 [G는 글리신, X는 알라닌(A), 세린(S), 또는 테로닌(Threonine)(Y)]를 포함하는 단백질인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 단백질은 실크 단백질인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 단백질은 누에 실크 또는 무당 거미 실크 단백질인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 단백질의 베타 시트 함량은, 30중량% 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 단백질은 결정화에 의하여 베타 시트 함량이 조절된 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 탄소 물질은 유사 흑연 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 탄소 물질은 1차원 형태, 2차원 형태 또는 3차원 형태인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 탄소 물질은 탄소 나노 섬유, 박막형 탄소 구조체 또는 탄소 나노 스피어인 것을 특징으로 하는 탄소 물질.

청구항 11

단백질을 탄화하여 탄소 물질을 제조하는 방법으로서,

상기 단백질은 베타 시트 (β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이며,

탄화 시 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 베타 시트 구조를 포함하는 단백질을 용액화하되 단백질의 베타 시트 구조를 무정형 구조로 바꾸는 용액화 단계;

용액화된 단백질을 이용하여 성형하는 단계; 및

상기 성형 중 또는 성형 후 단백질의 무정형 구조를 결정화하여 베타 시트 구조를 가지도록 하는 결정화 처리 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

결정화 처리는 에너지를 가하거나, 또는 pH 7미만의 산성 물질로 처리하거나, 또는 친수성 극성 용매로 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

결정화 처리는 메탄올을 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

결정화 처리 조건을 조절하여 베타 시트 함량을 30중량% 이상으로 조절하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

탄화를 위한 열처리는 250℃~2800℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 제조 방법은, 결정화 처리된 단백질을 250~350℃에서 1차 열처리 하여 sp^2 혼성 공명 구조를 형성하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 단백질을 추가로 흑연화 온도로 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

1차 열처리 시 승온 속도는, 분당 20℃ 이하인 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

1차 열처리 전 연신하는 과정을 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

결정화 처리된 단백질은 탄화 수율이 30% 이상인 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

청구항 21

제 12 항에 있어서,

단백질 용액에 실리카를 넣고 해당 단백질이 실리카 표면의 하이드록시기들과 수소결합을 통해 베타 시트 구조를 형성하도록 결정화 처리하는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 명세서는 단백질을 이용한 탄소 물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 단백질의 특정 2차 구조인 베타 시트로부터 유도된 탄소 물질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 탄소 물질을 유기 고분자로부터 생성할 수 있다. 일반적으로 유기 고분자는 열을 가하면 다음과 같은 세가지 형태의 열분해 거동을 나타내게 된다.
- [0004] 즉, 탄소-탄소 결합이 절단되면서 저분자량체 혹은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 또는 에틸렌 형태의 가스들로 방출되는 경우가 있거나, 열에 안정적인 고리 분자 구조를 지닌 고분자의 경우 고리 분자들이 메조상을 거쳐 탄소체로 전환(코크, coke type)되는 경우가 있다. 또는, 고분자 체인이 열에 의하여 안정한 공명 혹은 고리 구조를 형성하여 탄소체로 전환되는 경우(차르, char type)가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Omenetto, F. G. & Kaplan, D. L. New opportunities for an ancient material. Science 329, 528-531 (2010).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 구현예들에서는, 일측면에서, 탄화 과정이 단순하고, 종래의 유기 분자를 이용하여 탄소 물질을 제조하는 방법과 달리, 촉매나 유기용매의 사용이 없는 친환경적 탄소 물질 제조 방법 및 이로부터 제조된 탄소 물질을 제공한다.
- [0008] 본 발명의 구현예들에서는, 다른 일측면에서, 용액 공정 및 결정화를 통한 베타 시트 함량 조절을 통하여 탄소 물질의 다양한 형태와 미세 구조를 조절할 수 있는 탄소 물질 제조 방법 및 이로부터 제조된 탄소 물질을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 탄소 전구체로서, 베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 단백질을 포함하고, 상기 베타 시트 구조는 열이 가해짐에 따라 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것 특징으로 하는 탄소 전구체를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 탄소 물질로서, 베타 시트 구조가 전환된 sp^2 혼성 공명 구조를 포함하는 탄소 물질을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 단백질로부터 유도된 탄소 물질로서, 상기 단백질은 베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 것이고, 열이 가해짐에 따라 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것 특징으로 하는 탄소 물질을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한, 단백질을 탄화하여 탄소 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 단백질은 베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 것이며, 탄화 시 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 베타 시트 구조를 가지거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 탄소 전구체 또는 단백질을 이용하여 저가로 용이하게 탄소 물질을 제조할 수 있다. 또한, 이러한 탄소 전구체 제조는 예컨대 수용액 공정만으로 가능하다.
- [0016] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 탄소 물질 제조 과정은 탄화 과정이 단순하고, 종래의 유기 분자를 이용하여 탄소 물질을 제조하는 방법과 달리, 촉매나 유기용매를 사용하지 않을 수 있는 친환경적 공법이라는 이점이 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 예시적인 구현예들에 의하면, 용액 공정 및 결정화를 통한 베타 시트 함량 조절에 의하여 다양한 형태와 미세구조를 지닌 탄소 물질들의 제조가 가능하다.
- [0018] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따라 제조된 탄소 물질은 전자섬유, 투명전극, 에너지 저장소자, 생체전기재료, 의료용 등을 포함하여 탄소 물질이 적용되는 제반 분야에서 사용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시예에서 실크 단백질의 열 분해 거동을 나타내는 사진 및 그래프이다.
- 구체적으로, 도 1에서 (a)는 무당거미 실크 단백질 섬유 사진이고, 이를 800 °C에서 열처리한 사진 (b) 및 2,800°C에서 열처리 한 사진(c)이다. 또한, 도 1에서 (d)는 800°C 및 (e)는 2,800°C에서 각각 열처리 한 무당거미 실크 단백질 섬유의 주사전자현미경 사진들이다. 도 1에서 (f)는 누에고치로부터 얻은 실크 단백질 섬유와 이를 (g) 800°C와 (h) 2,800°C에서 열처리 한 사진들이다. 또한, 도 1에서 (i) 800°C와 (j) 2,800°C에서 열처리 한 누에 실크 단백질 섬유의 주사전자현미경 사진들이다.
- 또한, 도 1에 800°C에서 열처리한 무당거미(주황색)와 누에(남색) 실크 단백질의 (k) 라만분광 결과 및 (l) 엑스선회절분석 결과가 도시되어 있고, 또한 (m) 질소분위기하에서 분당 10°C로 승온한 무당거미(주황색)와 누에(남색) 실크 단백질의 열중량분석 곡선, (n) 250~350°C의 범위에서 열처리한 누에 실크 단백질 시료와 순수 누에 실크 단백질 시료의 푸리에변환적외선 분광 곡선이 표시되어 있다. 단위 막대 길이는 각각 a-c는 5 mm, d,e는 2 μ m, f-h는 5 mm, i,j는 2 μ m이다.
- 도 2는 본 발명의 실험 1에서 열분해 과정에서 나타나는 베타시트가 풍부한 단백질의 구조·화학적 변화를 나타내는 그래프이다.
- 구체적으로, 도 2에서, (a) 250-350°C에서 60분간 열처리 한 실크 단백질의 푸리에변환적외선 곡선 (아마이드 I 영역)[각각의 스펙트럼은 흡광 모드로 32번 스캔하여 측정하였음], (b) 250-350°C에서 열처리 한 실크 단백질의 엑스선회절분석 결과이고[여기서, 9.34° , 20.80° , 그리고 25.78° 에서 (010), (210), 그리고 (002)면에 해당하는 베타 시트 결정 피크들이 관찰됨], (c) 250-350°C에서 열처리 한 실크 단백질의 엑스선광전자분광곡선의 질소 1s 스펙트럼이다[399.7 eV는 O=C-N, 399 eV는 C-N, 402-405 eV는 N-옥사이드(N-oxide), 400.5 eV는 피리도닉 질소(pyridonic N), 398.1eV 은 피리디닉 질소(pyridinic N)에 의해 나타나는 피크임].
- 도 3은 본 발명의 예시적인 실시예에서, 단백질 기반 탄소의 미세구조 형성과 발달을 보여주는 사진이다.
- 구체적으로, 도 3에서 (a,b) 350 °C로 열처리 한 실크 단백질의 원자단위 투과전자현미경(Atomic-scale TEM) 사진들이고[단위막대 길이는 2 nm], 실크 단백질의 열처리 온도에 따른 (c) 라만 분광과 (d) 엑스선회절분석 결과, (e) 2,800°C로 열처리 한 실크 단백질의 투과전자현미경 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 예시적인 실시예에서, 열처리에 의한 베타 시트에서 탄소기본단위로의 전환을 나타내는 개략도이다.
- 구체적으로, 도 4에서, (a) 인접한 단백질 사슬들 간의 수소 결합으로 이루어진 베타시트 구조, (b) 열에 의한 베타시트 구조의 고리화 반응, 및 (c) 350°C의 열처리에 의하여 적층된 탄소기본단위로 전환된 베타시트 구조가 도시되어 있다.
- 도 5는 본 발명의 예시적인 실시예에서, 열처리 온도에 따른 실크 단백질 섬유의 변화를 보여주는 사진 및 그래

프이다.

구체적으로, 도 5에서 (a)는 열처리 온도에 따른 실크 단백질 섬유의 직경 변화를 나타내는 그래프이다. 또한, 도 5에서 (b)는 순수 실크 단백질 섬유 투과전자현미경 사진이고, 각각 (c) 350℃, (d) 400℃, (e) 600℃, (f) 800℃, (g) 1000℃, (h) 1200℃, (i) 1400℃, (j) 1600℃, (k) 2300℃, and (l) 2800℃에서 열처리한 실크 단백질 섬유의 투과전자현미경 사진들이다. 단위막대 길이는 20 μ m이다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시예에서 승온 속도에 따른 실크 단백질 특성을 나타내는 그래프이다.

구체적으로, 도 6은, 승온 속도에 따른 실크 단백질의 (a) 열중량분석과 (b) 시차주사열량측정 결과, (c) 단백질의 열분해와 고리화에 따른 에너지 분포 모식도를 도시한다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시예에서 열처리 온도에 따른 실크 단백질의 전기 전도도 특성을 나타내는 그래프이다.

구체적으로, 도 7은, (a) 전기 전도성 측정을 위해 사용된 장치의 사진과 그 모식도를 나타내고, (b) 실크 단백질 섬유의 열처리 온도에 따른 전류-전압 곡선 및 (c) 열처리 온도에 따른 실크 단백질 섬유의 전기전도도를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 예시적인 실시예에서 누에 및 무당 거미 실크 단백질의 온도에 따른 인시츄 측정을 통한 전도도를 나타낸다.

구체적으로, 도 8은, (a) 누에와 (b) 무당거미 실크 단백질 섬유의 전도도를 각각 나타내며 250℃부터 섬유 색상의 변화가 관찰된다. 단위 막대 길이는 100 μ m이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 실시예에서 베타시트 구조의 탄소 구조로의 전이를 나타내는 개략도이다.

구체적으로, 도 9에서, (a)는 무정형영역과 베타시트 결정으로 구성된 실크 단백질 섬유의 구조와 탄소체로의 전이에 따른 탄소기본단위 형성을 보여주는 개략도이고, (b)는 350℃에서 열처리된 실크 단백질의 투과전자현미경 사진이다. 단위 막대 길이는 10 nm이다.

도 10은 본 발명의 예시적인 실시예에서 400~2800℃의 열처리 온도에 따른 실크 단백질의 라만 스펙트라이다.

도 11은 본 발명의 예시적인 실시예에서 열처리 온도에 따른 실크 단백질의 투과전자현미경 사진들로서, 구체적으로 (a) 400℃, (b) 600℃, (c) 800℃, (d) 1000℃, (e) 1400℃, (f) 1600℃, (g) 2300℃, 그리고 (h) 2800℃에서의 사진이다. 단위막대 길이는 10 nm이다.

도 12는 본 발명의 예시적인 실시예에서 2,800℃까지의 열처리에 따른 실크 단백질 기반 탄소체의 미세 구조 발달을 나타내는 개략도이다.

도 13은 본 발명의 예시적인 실시예에서 실크 단백질 기반 탄소 물질의 전기 수송 특성을 나타내는 그래프로써, 구체적으로, 600~2,800℃에서 열처리 된 (a,b) 누에와 (c) 무당거미 실크 단백질의 전류-전압 곡선 및 (d) 열처리 온도에 따른 누에(원)와 무당거미(삼각형) 실크의 전도도 그래프이다.

도 14는 (a) 쿡(비교예1), (b) 계란 흰자(비교예2), (c) 양모(비교예3), (d) 닭가슴살(실시예2)의 열중량분석 결과 등을 나타내는 도면이다.

도 15는 본 발명 실험 2에서 전기방사법을 이용하여 실크 단백질 나노 섬유를 만들고 이를 탄화하여 나노 섬유 형태의 탄소 물질을 제조한 과정을 보여주는 도면이다. 구체적으로 (a) 전기방사법을 이용한 재생실크 단백질 나노 섬유 제조 모식도, (b) 제조된 재생실크 단백질 나노섬유의 투과전자현미경 사진 및 (c) 800℃에서의 열처리를 통하여 제조된 나노섬유 형태 탄소체의 투과전자현미경 사진이다. 단위막대 길이는 100 μ m이다.

도 16은 본 발명 실험 2에서 나노 섬유로 재생된 실크 단백질을 메탄올로 결정화한 것과 결정화하기 전의 FTIR 스펙트럼 분석 결과이다.

도 17은 본 발명의 실험 2에서 나노 섬유로 재생된 실크 단백질의 결정화에 따른 탄화거동을 나타내는 그래프 및 사진이다. 즉, 도 17은 (a) 결정화된 재생실크(붉은색)와 결정화 처리하지 않은 재생실크(검정색)의 열중량 분석 결과 및 2,800℃에서 열처리한 결정화된 재생실크(붉은색)와 결정화 처리하지 않은 재생실크(검정색)의 (b) 라만분광분석과 (c) 엑스선회절분석 결과, 그리고 2,800℃에서 열처리한 (d) 결정화된 재생실크와 (e) 결정화 처리하지 않은 재생실크의 투과전자현미경 사진들이다. 단위 막대 길이는 10 nm이다.

도 18은 본 발명의 실험 2에서 재생 실크 단백질을 이용한 박막 형태의 탄소구조체 제조를 나타내는 것으로서, 구체적으로, (a)는 수용액공정을 통한 실크 박막 제조 공정 모식도이고, (b-g)는 각각 1000, 3000, 그리고 7000 rpm의 회전 속도로 제조된 실크 단백질 박막을 800℃에서 열처리 한 현미경 사진들이며, 단위 막대 길이는 10 μ m이다. 또한, (h)는 실크 단백질 기반 탄소 박막의 투과전자현미경과 (i) 원자력간현미경 (Atomic Force Microscope, AFM) 사진들이다. 단위막대 길이는 25 μ m이다.

도 19는 본 발명의 실험 2에서 실크 단백질을 이용한 3차원 탄소 나노스피어제조 공정 개략도 및 투과전자현미경 사진들이다. 단위막대 길이는 500 nm이다.

도 20은 본 실험 3에서 (a) 실크 단백질 섬유와 재생 실크 단백질 필름들의 FTIR 아마이드 I 영역을 나타내고, 또한, 디콘볼루션을 통한 천연 실크 단백질 섬유의 베타 시트 함량 분석 결과(b), 결정화하지 않은 재생 실크 단백질 필름의 베타 시트 함량 분석 결과(c), 그리고 재생 실크 단백질 필름을 물(d), 에탄올(e), 메탄올(f)로 결정화한 재생 실크 단백질 필름의 베타 시트 함량 분석 결과이다.

도 21은 본 실험 4에서 결정화 처리한 재생 실크 단백질 필름(실험 2에서 얻어진 결정화 처리한 재생 실크 단백질 필름)을 연신 한 후 2300℃까지 열처리하여 그 효과를 확인한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들을 상세히 설명한다.

[0022] 본 명세서에서 용액 공정(solution process)이란 기체와 액체의 경계면이 가진 평탄화(leveling) 능력을 활용하여 액체 상태의 재료를 가지고 평탄한 표면을 지닌 물질을 제조하는 공정을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 결정화란 베타 시트를 가지는 탄소 전구체 또는 단백질을 용매에 용해하여 무정형 구조로 만든 후 이를 다시 베타 시트를 포함하는 결정 구조로 만드는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 베타 시트 함량은 FTIR의 아마이드 I 영역 분석을 이용하여 측정할 수 있다. 참고로, 베타 시트 함량 측정 방법은 FTIR과 XRD를 이용한 방법이 있다.

[0025] 본 명세서에서 단백질이란 단백질 뿐만 아니라 유사 단백질도 포함하도록 정의된다.

[0026] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 일측면에서, 탄소 전구체로서, 베타 시트 구조를 포함하거나 결정화에 의하여 베타 시트 구조가 형성된 단백질이고, 상기 베타 시트 구조는 열이 가해짐에 따라 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 탄소 전구체를 제공한다.

[0027] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 다른 일 측면에서, 탄소 물질로서, 베타 시트 구조가 전환된 sp^2 혼성 공명 구조를 포함하는 탄소 물질을 제공한다.

[0028] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또한 다른 일측면에서, 단백질이 탄화된 탄소 물질로서, 상기 단백질은 베타 시트 (β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이며, 탄화 시 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 탄소 물질을 제공한다.

[0029] 전술한 바와 같이, 이러한 베타 시트 구조는 예컨대 300~350℃의 온도에서 탄소의 기본구조단위인 sp^2 혼성 공명 구조 (이른바 파이로프로페인 형태)로 전환된다. 이에 따라 해당 단백질은 고리화 구조를 형성하여 열적 안정화될 수 있다. 이후 탄소 구조체의 흑연화 온도에 이르는 열처리를 통해 베타 시트로부터 생성된 탄소기본단위들은 예컨대 하드카본 형태의 의사 흑연 구조로 성장하게 된다. 이와 같이 베타 시트 구조를 형성할 수 있는 단백질을 탄소 전구체로 이용하면 열처리에 의하여 사라지지 않도록 하면서 탄소체를 효과적으로 형성할 수 있다.

[0030] 또한, 실크 단백질과 같이 베타 시트를 형성할 수 있는 단백질 기반 물질을 이용하여 용액을 만들고 이를 전기방사, 스핀 코팅, 템플레이팅 등과 같은 방식을 통해 용액 공정을 수행하여 예컨대 섬유 형태와 같은 1차원, 예컨대 필름 형태와 같은 2차원, 그리고 예컨대 스피어나 스캐폴드 형태와 같은 3차원 형태와 같은 재생 실크 단백질을 제조할 수 있다. 또한, 베타 시트 함량 조절을 통해 다양한 형태와 미세구조를 지닌 탄소 물질들의 제조가 가능하다.

[0031] 예시적인 구현예에서, 상기 단백질은 GX의 반복 단위 [G는 글리신, X는 알라닌(A), 세린(S), 또는 테로닌

(Threonine)(Y)]를 포함하는 단백질이다.

- [0032] 예시적인 구현예에서, 상기 단백질은 특히 글리신(G)과 알라닌(A)을 주성분으로서 포함하는 것으로서, GA의 반복 단위를 포함하는 단백질이다.
- [0033] 이러한 단백질은 예컨대 실크 단백질일 수 있고, 보다 구체적으로 누에 실크 또는 무당 거미 실크 단백질일 수 있다.
- [0034] 관련하여, 누에 실크를 구성하는 주요 아미노산은 글리신(G) (43%), 알라닌 (A) (30%), 그리고 세린 (S) (12%)이다. 누에 실크는 light chain (Mw ~25 kDa, ~220 개의 아미노산)과 heavy chain (Mw ~390 kDa, ~5362 개의 아미노산)이 1:1 비율로 연결되어 있는 구조이다. 여기서, light chain의 아미노산들은 특별한 반복 서열을 지니지 않고, heavy chain은 반복된 서열을 통하여 베타 시트와 같은 결정 영역을 구성하는 부분과 특정한 반복서열 없이 상기 결정 영역을 연결하는 링커(linker) 구조를 형성하는 부분으로 나눌 수 있다.
- [0035] 상기 결정 영역은 평균 381개의 아미노산으로 연결되어 있으며 GX의 반복 단위를 갖는다. 여기서, X는 알라닌(A), 세린(S), 테로닌(Threonine)(Y)이며 GA, GS, 그리고 GY가 각각 57, 20, 그리고 9%의 조성비를 가지고 있다. 구체적으로, 결정영역은 GAGAGS, GAGAGY, GAGAGA or GAGYGA의 헥사펩티드(hexapeptide)와 GAAS or GAGS의 테트라펩티드(tetrapeptide)가 반복적으로 연결되어 있는 구조이다. 링커(linker) 부분은 42-44개의 아미노산으로 구성되어 있으며 특별한 반복 서열을 지니지 않는다.
- [0036] 한편, 무당거미는 실샘부에 다양한 종류의 단백질을 지니고 있으며 용도에 따라 특성이 다른 실(fiber)을 생산하여 집을 짓는데, 이때 거미집의 기본 골격을 형성하는데 사용되는 거미줄을 드래그라인(dragline)이라 한다. 이 드래그 라인(dragline)은 두 종류의 유사 단백질인 major ampullate spidroin1 (MaSp1)과 major ampullate spidroin2 (MaSp2)로 구성되어 있다. MaSp1과 MaSp2는 80% 이상이 G와 A으로 구성되어 있으며 거미줄과 분석 방법에 따라 200-720 kDa의 분자량을 지닌 것으로 보고되어 있다. MaSp1은 (A)_n, GA, 그리고 GGX [X는 알라닌(A), 세린(S), 테로닌(Threonine)(Y)]의 반복 서열을, MaSp2는 GPGXX/GPGGX, GA 그리고 (A)_n의 반복 서열을 지닌다. 여기서, (A)_n, GA은 베타시트 결정구조를 형성하며 GGX 반복서열은 알파헬릭스 구조를 그리고 GPGXX/GPGGX는 베타턴과 같은 엘라스틱한 구조를 형성한다.
- [0037] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 전구체 또는 단백질의 베타 시트 함량은, 탄화 수율의 측면에서, 30중량% 이상, 또는 40 중량% 이상 또는 50 중량% 이상일 수 있다. 구체적으로 예컨대, 32.3중량% 내지 47 중량%일 수 있다. 결정화에 의하여 베타 시트를 형성할 수 있는 탄소 전구체 또는 단백질의 경우 베타 시트 함량은 결정화된 후의 베타 시트 함량을 의미한다.
- [0038] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 전구체 또는 단백질은 특히 결정화에 의하여 베타 시트 함량이 조절된 탄소 전구체 또는 단백질일 수 있다.
- [0039] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 전구체 또는 단백질은, 탄화 수율의 측면에서, 특히 결정화에 의하여 베타 시트 함량이 30% 이상, 또는 40% 이상으로 조절된 탄소 전구체 또는 단백질일 수 있다.
- [0040] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 물질은 2.5Å 이하의 크기를 가지는 육각 구조를 포함할 수 있다. 상기 육각 구조는 단백질의 아마이드 결합이 고리화에 의하여 육각 구조로 전환된 것이다.
- [0041] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 물질은 유사 흑연 구조를 가지는 것이다.
- [0042] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 물질에서 베타 시트 구조로부터 형성된 탄소 단위체들이 섬유 축 방향을 따라 분포할 수 있다.
- [0043] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 물질은 1차원 형태, 2차원 형태 또는 3차원 형태를 가질 수 있다.
- [0044] 예시적인 구현예에서, 상기 탄소 물질은 탄소 나노 섬유, 박막형 탄소 구조체, 탄소 나노 스피어일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 예시적인 구현예들에서는, 또 다른 일측면에서, 단백질을 탄화하여 탄소 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 단백질은 베타 시트 (β -sheet) 구조를 포함하거나 또는 결정화에 의하여 베타 시트(β -sheet) 구조를 형성할 수 있는 단백질이며, 탄화 시 상기 베타 시트 구조가 sp^2 혼성 공명 구조로 전환될 수 있는 것을 특징으로 하는 탄소 물질 제조 방법을 제공한다.
- [0046] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은 베타 시트 구조를 가지는 단백질을 용액화하되 단백질의 베타 시트 구조를 무정형 구조로 바꾸는 용액화 단계; 용액화된 단백질을 이용하여 예컨대 1차원, 2차원, 또는 3차원의 형태

를 가지도록 성형하는 단계; 및 상기 성형 중 또는 성형 후 단백질의 무정형 구조를 결정화하여 베타 시트 구조를 가지도록 하는 결정화 처리 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

- [0047] 이때, 상기 용액화 단계에서 상기 단백질의 2차 구조를 무정형 구조로 바꾸는 화학적 처리를 수행할 수 있다.
- [0048] 비제한적인 예시에서, 상기 화학적 처리는 예컨대 브롬화리튬, 티오시안화리튬 또는 염화칼슘 등의 염 용액에 단백질을 용해한 후 탈염하는 것일 수 있다.
- [0049] 예시적인 구현예에서, 상기 결정화 처리는 예컨대 가열을 하거나, 압력을 가하는 것과 같이 에너지를 가하거나, 또는 pH 7 미만의 산성 물질로 처리하거나, 또는 탈수 효과를 가진 용매, 예컨대 메탄올이나 글리세롤, 프로판올, 아세톤 등과 같은 친수성 극성 용매를 이용할 수 있다.
- [0050] 비제한적인 예시에서, 특히 메탄올을 사용하는 것이 결정화 후 베타 시트의 함량이 높다는 점에서 바람직하다.
- [0051] 비제한적인 예시에서, 결정화 처리는 단백질 용액에 실리카를 넣고 실크 단백질이 실리카 표면의 하이드록시기들과 수소결합을 통해 베타 시트 구조를 형성하도록 결정화 처리하는 것일 수 있다.
- [0052] 이하 실크 단백질 섬유를 예를 들어 구체적으로 더욱 상술한다.
- [0053] 예컨대 실크 단백질 섬유로부터 다양한 형태의 물질을 제조하기 위해 우선 용액화 공정을 진행해야 한다. 이를 위하여 베타시트 구조를 형성하고 있는 단백질 사슬간의 수소결합을 파괴하기 위하여 예컨대 고농도 브롬화리튬 용액(9.3 M lithium bromide solution)에 넣고 60℃에서 6시간 동안 용해시킨 후, 투석막을 이용하여 탈염하면 순수한 실크 단백질 수용액을 얻을 수 있다. 브롬화리튬 대신 티오시안화리튬(LiSCN) 혹은 염화칼슘(CaCl₂)등의 염을 이용할 수도 있다.
- [0054] 이렇게 얻어진 실크 단백질 수용액을 이용하여 전기방사, 스핀코팅(spin coating), 그리고 템플레이팅(templating) 등과 같은 방식으로 섬유, 필름, 그리고 중공스피어 형태 등의 재생 실크 단백질을 제조할 수 있다.
- [0055] 이와 같이 단백질 용액을 제조하게 공정은 액상의 재료를 이용하기 때문에 공정이 간단하고, 저가의 장비를 활용할 수 있기 때문에 생산 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 특히 실크 단백질의 경우 수용액 상태로 이용이 가능하며 공정 중 발생하는 부산물이 거의 없기 때문에 친환경적이며 재료의 이용효율이 높다.
- [0056] 한편, 위 과정을 거쳐 얻은 재생 실크 단백질 물질의 2차 구조는 무정형 구조이며 수용액에 쉽게 다시 용해된다. 따라서 전술한 결정화 공정을 통해 베타 시트 구조를 가지도록 해야 한다.
- [0057] 이러한 결정화 처리 조건에 따라 베타 시트를 포함하는 결정구조 조성이 다르게 나타날 수 있으며, 이를 이용하면 베타시트의 함량을 조절할 수 있다. 그리고 이를 열처리하면 베타시트 부분을 중심으로 탄소화가 진행되기 때문에 형성되는 탄소 물질의 미세 구조를 조절할 수 있게 된다.
- [0058] 예시적인 구현예에서, 상기 열처리는 250℃ 이상, 또는 280℃ 이상 바람직하게는 300℃ 이상에서 수행하는 것이다. 예컨대 열처리는 250℃ 이상 2800℃ 이하에서 수행할 수 있다.
- [0059] 예시적인 구현예에서, 상기 제조 방법은, 상기 단백질을 250~350℃에서 1차 열처리 하여 sp^2 혼성 공명 구조를 형성하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 단백질을 추가로 흑연화 온도로 열처리하는 단계를 더 포함한다.
- [0060] 예시적인 구현예에서, 상기 1차 열처리 시 승온 속도는, 열적 안정화의 측면에서, 분당 20℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 승온 속도는 분당 2~20℃ 일 수 있다. 열적 안정화의 측면에서 더 바람직하게는 승온 속도는 분당 5℃ 이하이다.
- [0061] 예시적인 구현예에서, 상기 열처리 전 연신하는 과정을 수행하면 보다 발달된 그래파이트 구조를 형성할 수 있다.
- [0062] 예시적인 구현예에서, 결정화 처리된 단백질은 탄화 수율이 30% 이상이다.
- [0063] 이하, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 구체적인 실시예를 실크 단백질의 예를 들어 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니며 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예들이 구현될 수 있고, 단지 하기 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 함과 동시에 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 실시를 용이하게 하고자 하는 것임이 이해될 것이다.

- [0065] [실험 1]
- [0066] **재료**
- [0067] 대한민국의 울진 농원에서 구입한 누에고치를 100℃의 0.02 몰 탄산나트륨(Na_2CO_3 , 99%, OCI Co) 수용액에서 25 분 동안 가열하여 실크 단백질을 감싸고 있는 세리신(sericin)과 기타 불순물들을 제거하고 증류수를 이용하여 여러 차례 세척하였다.
- [0068] 참고로, 실크 섬유는 실크 피브로인과 세리신이라는 두 가지 성분으로 구성되어 있으며 실크 단백질은 섬유 내부에 있는 두가닥의 섬유상인 실크 피브로인이다. 순수한 실크 피브로인을 얻기 위해서 외부의 세리신과 기타 이물질들을 제거해야 한다(정련 공정). 세리신의 경우 알칼리 용액에 쉽게 용해되기 때문에 저가의 알칼리 용액을 제조하기 위하여 탄산 나트륨을 사용하였다.
- [0069] 상온에서 72시간 동안 건조시킨 후, 얻어진 섬유질 물질을 실험에 사용하였다. 무당거미 거미줄은 인하대학교 캠퍼스(대한민국)에서 수집하였다.
- [0071] **열처리**
- [0072] 250-350 ℃에서 열처리한 실크 단백질 시료들(실시에 1)은 열중량분석기 (NETZSCH STA 409 PC Luxx simultaneous thermal analyser, 독일)를 이용하여 준비하였다.
- [0073] 약 20 mg의 실크 단백질 섬유를 질소 분위기하에서 5℃ min⁻¹의 속도로 목표 온도까지 가열하였다. 400-1600℃에서 열처리한 실크 단백질 시료들은 알루미나 퍼니스(alumina furnace)에서 제조되었다.
- [0074] 150℃에서 2시간의 수분제거 공정을 거친 후, 분당 5℃의 속도로 승온하여 최종온도에서 1시간 동안 열처리 하였다.
- [0075] 2,300℃ 이상의 온도에서 열처리한 실크 단백질 시료들은 흑연 퍼니스(graphitization furnace, ThermVac, 대한민국)를 이용하여 제조되었다. 흑연 퍼니스에 시료를 넣은 후에 1800℃까지는 분당 10℃로, 2300℃까지는 분당 5℃로, 그리고 2,800℃까지는 분당 3℃로 승온하였다. 400℃ 이후 시료들의 열처리에는 아르곤 가스가 사용되었다. (최소 순도, 99.9990%; 가스 유량, 100 cm³ min⁻¹)
- [0077] **열 전이 과정 분석(Thermal transition analyses) 방법**
- [0078] 브로민화 칼륨(KBr) 디스크 방법을 이용하여 500-4,000 cm⁻¹에서의 푸리에변환적외선 분석(VERTEX 80v, Bruker Optics, 독일) 스펙트럼을 구하였다.
- [0079] 엑스선회절 분석(Rigaku DMAX 2500)은 Cu-K α 방사선 (wavelength λ = 0.154 nm)을 이용하여 40 kV와 100 mA 초 간에서 초당 0.02° 스캔 속도로 측정하였다.
- [0081] **탄소 구조 분석 방법**
- [0082] 엑스선회절분석, 라만분광분석, 그리고 투과전자현미경을 사용하여 실크 단백질의 열처리 온도에 따른 탄소 미세구조의 변화를 분석하였다. 접착 테이프를 사용하여 시료를 슬라이드 글라스 위에 고정시킨 후, 파장이 514.5 nm인 레이저를 사용하여 800-3,500 cm⁻¹ 범위에서 라만 분석을 수행하였다.
- [0083] 100배 대물 렌즈를 사용하여 시료에 초점을 맞춘 후, 10초간 3번 측정하였다.
- [0084] 투과전자현미경 (FE-TEM, JEM2100F, JEOL, 일본) 시료 제조를 위해 열처리한 실크 단백질 기반 탄소 물질을 분말 형태로 제조하고 에탄올에 분산시켰다. 분산된 용액을 격자무늬의 구리판 위에 수 방울 떨어 뜨려 투과전자현미경 시료를 준비하였다.

[0086] **실크 단백질의 열분해 거동 결과**

- [0087] 도 1 및 도 5를 참조하면, 실크 단백질 섬유는 2,800℃까지의 열처리에 의하여 사라지지 않고 탄소체로 전환됨을 확인할 수 있다.
- [0088] 또한, 도 1에서 라만 스펙트럼에 나타나는 탄소 특성 피크인 G ($\sim 1,580\text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 1,350\text{ cm}^{-1}$) 밴드의 생성과 엑스선회절분석 그래프의 흑연 피크($2\theta=24$)는 실크 단백질이 열에 의하여 탄소 구조로 전환 되었음을 확인시켜 준다(도 1의 k 및 l 참조).
- [0089] 비록 길이와 직경이 감소되었지만 섬유 형태를 그대로 유지하고 있는 무당거미와 누에실크 단백질 섬유의 그림을 통하여 실크 단백질이 메조상을 지니지 않는 차르 형태의 탄소 전구체임을 확인할 수 있다(도 1의 a 내지 j 참조 및 도 5 참조).
- [0090] 이와 같은 실크 단백질의 열분해 거동은 탄화되지 않는 콩, 달걀, 양모, 그리고 나일론 6와 같이 단백질이 풍부하거나 아마이드 결합으로 구성된 다른 고분자의 열분해 거동과 구분된다.
- [0091] 그러나 실크 단백질과 마찬가지로 베타시트 구조가 풍부한 닭가슴살의 경우 열에 의하여 탄소화되는 거동을 보여준다.
- [0092] 참고로, 도 14는 (a) 콩(비교예1), (b) 계란 흰자(비교예2), (c) 양모(비교예3), (d) 닭가슴살(실시예2)의 열중량분석 결과 등을 나타내는 도면이다. 도 14는 (e) 800℃에서 열처리 하기 전(좌)과 후(우)의 닭가슴살 사진을 함께 나타낸다. 또한, 도 14에는 800℃에서 열처리한 닭가슴살의 라만 결과(f)와 엑스선 회절분석 결과(g)가 함께 표시되어 있다.
- [0093] 도 14로부터 확인할 수 있듯이, 닭가슴살의 경우, 콩, 계란 흰자, 양모와 달리, 800℃까지의 고온 열처리에도 불구하고 열화되어 사라지지 않고 탄화되어 25 중량% 가량 남아 있는 것을 확인 할 수 있다.
- [0094] 이는 베타시트에 기인하는 것으로서, 베타 시트를 가지는 단백질의 경우 주쇄에 고리 구조가 없음에도 불구하고 열에 의하여 단백질 분자들이 공명 구조로 전환되어 열에 의하여 사라지지 않게 된다.
- [0095] 탄화 수율의 측면에서 예컨대 800℃ 이후에 적어도 25 중량% 이상, 바람직하게는 30% 이상 남아 있어야 하며, 이러한 측면에서 실크 단백질을 사용하는 것이 바람직하고 또한 결정화 처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0096] 한편, 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과를 보면(도 1의 m 참조), 250℃ 부근에서 실크 단백질의 열분해가 시작되는 것을 확인할 수 있으며, 화학적 구조의 변화는 300~350℃ 범위에서 발생하는 것을 푸리에변환적외선 분석(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 통하여 확인할 수 있다 (도 1의 m 참조). 이 구간에서 단백질 고유의 특성 피크인 아마이드 I, II, 그리고 III ($1620, 1520, \text{ 그리고 } 1230\text{ cm}^{-1}$)가 사라지고 고리화합물의 특성 피크 ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$)가 나타남을 볼 수 있다.

[0098] **실크 단백질의 구조적 화학적 전이 특성**

- [0099] 보다 자세한 관찰을 위하여, 250~350℃에서 열처리한 실크 단백질의 푸리에변환적외선 분석 결과의 아마이드 I 영역 ($1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$)을 도 2a에 나타내었다. 250℃에서 300℃로 열처리 온도가 증가함에 따라 $\sim 1629\text{ cm}^{-1}$ 와 $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 에 존재하는 베타시트 특성 피크들의 상대적인 강도가 증가함을 확인할 수 있다(도 2a 참조).
- [0100] 이러한 현상은 일반적으로 실크 단백질의 무정형 혹은 알파헬릭스 구조가 베타시트 구조로 전환되면서 나타나게 된다.
- [0101] 그러나 앞의 열중량분석 결과에서 확인 할 수 있듯이(도 1의 a, e 참조) 이 구간은 실크 단백질의 급격한 무게 감소가 발생하는 구간이다. 따라서 이러한 특성 피크의 변화는 250~300℃ 구간에서 무정형 혹은 알파헬릭스 구조를 지닌 단백질 체인들의 열분해가 베타시트 구조를 지니고 있는 단백질 체인들에 비하여 보다 활발하게 진행 되었다고 해석할 수 있다.
- [0102] 도 2b의 엑스선회절분석 결과 또한 이를 뒷받침 한다. 즉, 9.6, 19.8, 그리고 24.2° 부근에서 나타나는 실크 단백질의 베타시트의 (100), (210), 그리고 (002) 결정면 피크들이 250℃에서 300℃로 갈수록 보다 확연하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

- [0103] 이러한 베타시트 관련 피크들은 300℃ 이후 서서히 감소 되며 350℃가 되면 완전히 사라져 버리는 것을 푸리에 변환적외선과 엑스선회절분석 결과를 통하여 확인 할 수 있다(도 2a 및 2b 참조). 이는 300℃ 이전까지 열에 안정하던 베타시트 구조가 이후의 온도에서 서서히 구조가 파괴되어지기 시작하여 350℃가 되면 완전히 사라진다는 것을 의미한다.
- [0104] 한편, 도 2c는 250~350℃에서의 열처리 온도에 따른 실크 단백질의 화학적 변화와 350℃에서 새로운 고리 화합물의 형성을 보여주는 엑스선광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)의 N 1s결과이다.
- [0105] 도 2c에서 알 수 있듯이, 250℃로 열처리한 실크 단백질 시료의 경우 결합에너지 399.7 eV와 399.0 eV에서 피크들이 관찰되었다. 이는 질소가 아마이드 결합을 통하여 O=C-N과 C-N 형태로 존재하고 있음을 보여주며 열처리하지 않은 순수 실크 단백질의 엑스선광전자분광 결과와 거의 유사한 값을 지니고 있다. 즉, 250℃ 이하의 온도에서는 실크 단백질의 화학적 구조 변화가 거의 없다는 것을 의미한다. 280℃에서 열처리한 실크 단백질 시료의 경우 아마이드 본드에 해당하는 두 개의 피크를 여전히 지니고 있으나 O=C-N결합의 상대적인 세기는 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 상대적으로 결합력이 약한 아마이드의 C-N결합이 끊어짐에 의해 발생하였다.
- [0106] 그러나 이 구간에서도 새로운 결합의 형성은 발견되지 않았다. 그러나 300~340℃에서 열처리한 실크 단백질 시료들의 경우 399.5 eV에 해당하는 아마이드 결합 피크와 함께 402~405 eV에서의 질소산화물 피크가 관찰되었다. 즉 300~340℃의 온도에서도 여전히 아마이드 사슬이 존재함과 동시에 새로운 화학 결합이 생성 되었음을 의미한다.
- [0107] 350℃에서 열처리한 시료의 경우 아마이드 피크가 완전히 사라지게 되고 398.1과 400.5 eV에 해당하는 피리디닉과 피리도닉 질소가 관찰되었다. 이는 350℃ 단백질의 아마이드 결합이 완전히 파괴되었으며 이와 동시에 고리 형태의 새로운 화학 구조가 형성 되었음을 의미한다.
- [0108] 이상의 푸리에 변환적외선분광분석, 엑스선회절분석, 엑스선광전자분석 결과들은 베타시트가 풍부한 단백질이 열에 안정한 고리 화합물 구조로 전환되었음을 보여주며, 실제로 350℃에서 한 시간 동안 열처리한 실크 단백질의 경우 불에 타지 않음을 확인할 수 있다.
- [0109] 선형 고분자의 주쇄가 고리 구조로 전환되는 반응은 발열반응에 해당한다. 그러나 실크 단백질의 시차주사열량 측정(differential scanning calorimetry, DSC) 곡선은 250~350℃ 구간에서 발열이 아닌 흡열반응이 있었음을 보여주고 있다(도 6 참조). 그러나 이는 고리 구조로의 변환(발열반응)과 동시에 단백질의 분해반응(흡열반응)이 동시에 발생하기 때문에, 보다 큰 에너지 값을 보이는 흡열반응에 발열반응이 흡수되어 버린 것으로 해석할 수 있다(도 6 참조).
- [0110] 이를 보다 상술하면, 도 6은 2, 5, 10, 그리고 20℃ min⁻¹로 승온 속도를 다르게 한 실크 단백질의 열중량분석(도 6a)과 시차주사열량분석(도 6b)을 보여준다.
- [0111] 열중량분석 곡선 초기에 나타나는 5 wt.% 가량의 질량감소는 실크 단백질이 보유하고 있는 수분의 증발에 의한 것으로 해석되어지며, 본격적인 열분해거동은 250℃부근에서 시작되었다. 모든 곡선이 250에서 350℃ 부근의 급격한 무게감소 구간과 이후의 지속적인 질량감소 구간을 나타내었다. 800℃에서의 최종 탄화 수율은 2, 5, 10, 그리고 20℃ min⁻¹에서 각각 34.8, 33.3, 28.1, 그리고 26.1 wt.%로 승온 속도가 빠를수록 낮은 탄화 수율을 보여주었다. 이는 승온 속도가 빠를수록 보다 많은 단백질 분자들이 고리화 거동을 통한 열적 안정화를 이루지 못하고 절단되어 가스 형태로 방출되었기 때문으로 해석할 수 있다. 1차 열처리 시 승온 속도가 20℃ min⁻¹을 넘게 되면 열적 안정화가 거의 이루어지지 않아 탄화 수율이 매우 저조해질 수 있다.
- [0112] 실크 단백질 시료의 시차주사열량 분석 결과 또한 이를 뒷받침 한다. 고분자가 열에 의하여 공유 결합이 끊어지고 가스형태 전환되는 것은 흡열반응이며, 열에 안정한 고리 구조를 형성하는 고리화 반응은 발열 반응에 해당한다. 도 6b에서 확인 할 수 있듯이 승온 속도가 느릴수록 흡열반응 피크의 세기가 감소한다. 이는 도 6c에 도시된 바와 같이, 휘발성 가스형태로 전환되는 열분해 거동과 안정한 고리구조로 전환되는 고리화 반응이 동시에 발생하는 온도 구간에서 승온 속도를 천천히 할수록 보다 많은 고리화 반응이 발생하게 되고 상대적으로 적은 흡열반응이 있는 것처럼 표시되는 것이다.
- [0113] 한편, 320℃와 350℃에서의 열처리에 의한 큰 폭의 전기전도성 증가는 고리 구조 형성으로 인한 공명 구조의 형성을 뒷받침 해준다 (도 7 및 8 참조).
- [0114] 보다 상술하면, 도 7a는 고온에서의 전류-전압 특성 측정을 위해 사용된 측정 장치의 사진과 그 모식도이다. 백

금을 신호선으로 사용되었고 시료와 접속되는 부분은 금 와이어를 사용하여 연결하였으며 시료를 알루미늄 기판 사이에 올려 측정 하였다. 도 7b는 250~ 400℃ 범위에서 열처리에 따른 누에 실크 단백질 섬유의 전류-전압 특성을 보여주고 있다.

[0115] 이러한 전류-전압 특성에는 일반적인 이단자법(two-probe method)이 이용되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전류가 증가함을 확인하였다. 1.0 V 전압에서의 전류 측정을 열처리 온도에 따른 실크 단백질의 전도성 변화를 확인하였다 (도 7c 참조).

[0116] 실크 단백질 섬유를 250℃에서 열처리 했을 때 $1.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, 열처리 하지 않은 실크 단백질 섬유의 경우는 $2.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 의 전도도가 측정 되었다. 250~320℃의 열처리 구간에서 점진적으로 증가하던 전도도는(320℃에서의 전도도는 $3.3 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$), 350℃에서 $1.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 급격히 증가하였다. 이는 320℃에서의 전도도 대비 3배 증가한 값이다.

[0117] 도 8a 및 8b는 각각의 전류-전압 곡선으로부터 얻은 누에와 무당거미 실크 단백질 섬유의 전도도를 나타낸다. 두 실크 단백질 섬유 모두 250℃ 부근에서 색상이 변하기 시작하며 350℃ 부근에서 큰폭의 전도도 상승이 있음을 확인할 수 있다.

[0119] 실크 단백질로부터 얻은 탄소의 구조 발달

[0120] 350℃에서 열처리된 실크 단백질의 미세구조 분석을 수행하였다. 350℃에서 열처리된 실크 단백질 시료에서 단백질의 아마이드 결합이 고리화에 의하여 ~2.5 Å의 크기를 지닌 육각 구조로 전환되었음을 고해상도 투과전자현미경 사진을 통하여 확인하였다(그림 3a).

[0121] 또한, 섬유 축 방향을 따라 정렬되어있는 베타시트의 구조와 유사한 형태로 탄소기본단위체들이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다(도 3b, 도 9 참조).

[0122] 더욱 상술하면, 펩타이드 결합을 통하여 이루어진 단백질 메인 체인은 회전이 가능한 구조이기 때문에 다양한 분자 구조를 이룰 수 있다. 특히 수소결합, 반데르발스힘과 같은 분자간력을 통하여 알파헬릭스, 베타시트, 베타턴이나 루프 같은 2차 구조를 형성한다. 실크 단백질은 일반적으로 GX 특히 GA 단위체가 반복적으로 연결된 아미노산 서열을 지니고 있으며, 이로 인하여 인접한 단백질 체인간 수평적 수소결합 통한 베타시트가 풍부한 구조를 지니고 있다. 또한 메틸기나 수소원자 같이 크기가 작으며 수소성의 관능 기를 지니고 있는 GA 반복단위로 인하여 평면구조의 베타시트가 3차원적으로 적층된 나노 구조를 형성하게 된다.

[0123] 실크 단백질의 베타시트 결정구조는 시트구조와 수직된 방향으로 배향되어있는 아미노산의 관능기, 단백질 체인간의 수소결합, 그리고 아미노산의 펩타이드 결합 방향을 각각 x-, y-, 그리고 z-축으로 가지는 직방정계의 형태를 지니며, 이때 각 격자 간격은 $a = 0.938 \text{ nm}$, $b = 0.949 \text{ nm}$, and $c = 0.698 \text{ nm}$ 이다.

[0124] 실크 단백질 섬유는 이처럼 강직한 베타시트 구조가 부드러운 무정형 매트릭스내부에 섬유 축 방향으로 고르게 분산되어 있는 코폴리머 형태의 구조를 지닌다. 따라서 이러한 베타시트 구조로부터 형성된 육각 구조 탄소 기본 단위체들 또한 섬유 축 방향을 따라 분포하게 된다.

[0125] 한편, 상술한 투과전자현미경 분석 결과는 탄소기본단위체들이 베타시트로부터 350℃의 열처리에 의하여 형성되었음을 뒷받침 한다. 350℃에서 열처리한 실크 단백질의 라만 스펙트럼에 나타나는 두 개의 탄소 특성 피크, G ($\sim 1,580 \text{ cm}^{-1}$)밴드와 D ($\sim 1,350 \text{ cm}^{-1}$)밴드 그리고 엑스선 회절분석 그래프의 흑연 피크($2\theta=24.7^\circ$)는 실크 단백질이 열에 의하여 0.38 nm의 (002) 면간 간격과 1.6nm의 평면 크기를 지닌 탄소기본단위체를 지닌 탄소 물질로 전환 되었음을 확인시켜준다.

[0126] 이후 실크 단백질의 열처리에 의하여 형성된 탄소 물질을 파이로프로테인으로 명명할 수 있다. 이후의 2,800℃까지의 열처리에 의하여 파이로프로테인은 의사 흑연과 같은 미세구조를 지닌 하드카본 형태로 발달되는 것을 확인하였다(도 3c 및 3d 참조, 도 10 내지 12 참조).

[0127] 보다 상술하면, 실크 단백질로부터 얻어진 탄소체의 미세구조 관찰을 위하여 라만분광 곡선의 1차 영역 ($1100\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$)의 G밴드와 D밴드를 분리하여 도 10에 나타내었다.

[0128] 400℃에서 열처리한 시료에서 나타나는 탄소의 특성 피크인 G밴드와 D밴드는 실크 단백질이 탄소 물질로 전환

되었음을 확인시켜주며, 대략 2 nm 정도의 크기를 지닌 탄소 결정들로 구성되어 있음을 ~2.6의 값을 보이는 D밴드 대비 G밴드 비율을 통하여 계산하였다. 이러한 탄소 결정의 크기는 800℃ 까지 유지되며 1,000℃가 되면 D밴드 대비 G밴드 비율이 감소하고 두 밴드가 확연히 분리된 형태로 존재하게 되는데 이는 온도가 상승함에 산소나 질소 같은 이종원소들이 제거(아래 표 1의 XPS 결과 참조)되면서 sp^2 탄소 구조가 발달되기 때문이다.

[0129] 표 1은 광전자분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 통한 열처리 온도에 따른 실크 단백질 기반 탄소체의 탄소, 산소, 그리고 질소의 함량 변화 분석 결과이다.

표 1

atomic composition (%)												
HTT	raw	250°C	300°C	350°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1600°C	2300°C	2800°C
C	63.7	61.0	61.6	78.2	80.1	81.2	83.1	90.8	92.1	94.3	96.7	97.4
N	15.6	17.9	18.1	10.6	8.4	8.6	7.4	3.7	2.4	2.1	0.4	0.4
O	20.7	21.2	20.3	11.2	11.5	10.2	9.5	5.5	5.5	3.7	2.9	2.2

[0130]

[0131] 한편, 1,000℃ 이후 탄소 결정구조는 지속적으로 성장하여 2,800℃에서 16 nm의 크기를 지닌 탄소 결정 구조를 보여준다.

[0132] 열처리 온도를 파이로프로테인 뒤에 붙여 명명하도록 한다. 예를 들면 파이로프로테인-400은 실크 단백질을 400℃에서 한시간동안 열처리한 시료이다. 라만분광분석 결과 나타나는 파이로프로테인-400, 600, 800의 G밴드 대비 D밴드의 비율은 ~2.6으로, 이는 400~1,000℃의 열처리에 의하여 파이로프로테인이 ~2 nm의 크기를 지닌 탄소결정들을 지니고 있음을 나타낸다.

[0133] 열처리온도가 1,000~2,300℃인 구간에서 G밴드와 D밴드는 점점 확연하게 구분되며 G밴드 대비 D밴드의 비율이 감소된다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 탄소결정들이 결합되면서 탄소구조가 발달되기 때문이다.

[0134] 특히, 파이로프로테인-2,300의 경우 라만분광분석의 $2,691\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관찰되는 2D 피크를 통하여 탄소평면들이 적층되면서 3차원적 구조가 형성 되었음을 보여준다. 파이로프로테인-2,800의 경우 면간 간격 0.338 nm와 16 nm의 크기를 지닌 탄소 결정을 지닌 의사흑연 구조로 성장하였음을 보여주며, $2,699\text{ cm}^{-1}$ 로 이동한 2D 밴드는 적층 구조의 발달을 보여준다(도 3c 및 3d).

[0135] 참고로, 흑연 구조는 sp^2 혼성궤도를 지닌 탄소 여섯 개로 이루어진 육각고리들에 의하여 형성된 2차원 평면 구조가 6.696Å의 c값(층간 간격의 2배)을 가지며 적층되어 있는 구조이다. 의사 흑연(pseudo graphite) 구조란, 흑연 구조와 유사하지만, sp^3 궤도를 지닌 탄소들이 존재하며 (이로 인하여 완전한 평면구조를 형성하지 못하게 된다), c값이 6.696Å 보다 큰 구조를 가지는 것이다.

[0136] 이와 같은 흑연구조의 발달로 인하여 파이로프로테인-2,800의 경우 $\sim 1,600\text{ Scm}^{-1}$ 의 높은 전도성을 지니게 된다. 이와 같이 베타시트로부터 형성되는 실크 단백질의 탄화 거동을 이용하여 나노섬유, 박막, 나노스피어 등과 같이 다양한 형태의 실크 단백질 전구체를 제조하고 이를 열처리하여 구조와 형태가 제어된 나노탄소 물질 제조가 가능하다.

[0137] 참고로, 도 4는 열처리에 의해 단백질의 베타시트 구조가 파이로프로테인 전환되는 메커니즘의 모식도를 나타낸다. 2가닥 이상의 인접한 단백질 사슬간의 수소결합들로 이루어진 베타시트 구조가 300℃ 이상의 온도에서 고리화 혹은 가교 반응을 통하여 고리 구조로 전이되면서 탄소기본단위들을 형성하게 된다. 또한, 실크 단백질의 베타시트는 글리신과 알라닌과 같이 작은 관능기들을 지니고 있기 때문에 반데르바알스(van der Waals interactions) 같은 소수성 물리적 결합을 통하여 적층된 구조를 지니고 있어 탄화과정을 통하여 적층된 탄소 결정 구조 형성하게 된다.

- [0139] [실험 2]
- [0140] 실험 2에서는 재생 실크 단백질을 이용하여 나노 섬유 형태의 탄소체, 박막 형태의 탄소 구조체, 3차원 탄소 나노 스피어를 각각 제조하였다.
- [0141] 도 15는 본 발명 실험 2에서 전기방사법을 이용하여 실크 단백질 나노 섬유를 만들고 이를 탄화하여 나노 섬유 형태의 탄소 물질을 제조한 과정을 보여주는 도면이다. 구체적으로 (a) 전기방사법을 이용한 재생실크 단백질 나노 섬유 제조 모식도, (b) 제조된 재생실크 단백질 나노섬유의 투과전자현미경 사진 및 (c) 800℃에서의 열처리를 통하여 제조된 나노섬유 형태 탄소체의 투과전자현미경 사진이다. 단위막대 길이는 100 μm 이다.
- [0142] 우선 실험 1의 실시예에서 사용한 실크 단백질을 수용액을 동결건조하고 이를 포름산에 10~20 중량%로 용해 시킨 후, 전기방사하여 실크 단백질 나노 섬유를 제조하였다.
- [0143] 참고로, 전기방사란 전기적인 힘을 이용하여 초극세 섬유를 제조하는 방법으로 1~200 poise의 충분한 점도를 지닌 고분자 용액을 실린지 펌프를 통하여 밀어내면 바늘 끝부분에서 중력과 표면장력 사이에 평형을 이루며 반구형 방울을 형성하게 된다. 이때 표면장력보다 높은 전기장을 가하게 되면 방울 표면에 전하가 유도되면서 고분자 방울은 테일러 콘(Taylor cone)이라는 원추형 모양을 지니게 되고 그 끝에서 고분자 용액의 제트(jet)가 방출된다. 이 제트는 집전판(collector)을 향하여 날라가면서 용매가 증발하거나 고화되어 섬유화되어 쌓이게 된다.
- [0144] 본 실험 2의 전기 방사에서 가해진 전압은 15 kV, 바늘과 집전체와의 간격은 15 cm, 상대 습도는 40% 이하였다.
- [0145] 재생된 실크 단백질 나노 섬유의 경우 무정형의 이차구조를 가지고 있으며 쉽게 물에 용해된다. 따라서 활용을 위해 결정화 공정이 필요하며, 메탄올을 이용하여 결정화 처리 하였다.
- [0146] 도 16은 나노 섬유로 재생된 실크 단백질을 메탄올로 결정화한 것과 결정화하기 전의 FTIR 스펙트럼 분석 결과이다. 도 16에서 메탄올로 결정화한 것은 crystalized RSF로 표시되어 있고 결정화하지 않은 것은 as prepared RSF로 표시되어 있다.
- [0147] 실크 단백질 용액을 이용하여 제조된 나노 섬유의 경우 1652 cm^{-1} 부근에서의 전형적인 무정형 구조의 특성 피크가 나타난다(도 16의 아래 쪽 검정색 그래프). 그러나 이를 메탄올 처리하게 되면 1627 cm^{-1} 과 1700 cm^{-1} 부근에서의 베타시트 특성 피크가 나타나게 되고, 이를 통하여 나노 섬유 내부에 베타시트 구조가 형성되었음을 확인할 수 있다(도 16의 위쪽 붉은색 그래프).
- [0148] 도 17은 본 발명의 실험 2에서 나노 섬유로 재생된 실크 단백질의 결정화에 따른 탄화거동을 나타내는 그래프 및 사진이다. 즉, 도 17은 (a) 결정화된 재생실크(붉은색)와 결정화 처리하지 않은 재생실크(검정색)의 열중량 분석 결과 및 2,800℃ 에서 열처리한 결정화된 재생실크(붉은색)와 결정화 처리하지 않은 재생실크(검정색)의 (b) 라만분광분석과 (c) 엑스선회절분석 결과, 그리고 2,800℃에서 열처리한 (d) 결정화된 재생실크와 (e) 결정화 처리 하지 않은 재생실크의 투과전자현미경 사진들이다. 단위 막대 길이는 10 nm이다.
- [0149] 도 17(a)의 열중량분석 결과 결정화 처리를 통하여 베타시트 구조를 형성시킨 나노 섬유가 결정화 처리를 하지 않아 무정형 구조인 나노 섬유 대비 월등히 높은 탄화 수율 (32.48% vs. 19.21%)을 나타낸 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 2800℃에서의 열처리 결과 보다 우수한 흑연화 거동을 보여주고 있다[도 17(b)-(e) 참조]. 무정형 구조의 실크 단백질 역시 탄소체로 일부 전환되지만 이는 200℃ 부근에서 무정형 구조의 일부가 베타시트로 전환되기 때문으로 해석된다. 그러나 30% (Remaining mass) 이상의 높은 탄화 수율을 얻으려면, 결정화 처리가 필요하다는 것을 알 수 있다. 결정화 처리를 통하여 베타 시트 함량을 높일 수 있고 이는 단백질의 열적 전이(탄소체로의 전환)에 있어 중요한 역할을 한다.
- [0150] 도 18은 본 발명의 실험 2에서 재생 실크 단백질을 이용한 박막 형태의 탄소구조체 제조를 나타내는 것으로서, 구체적으로, (a)는 수용액공정을 통한 실크 박막 제조 공정 모식도이고, (b-g)는 각각 1000, 3000, 그리고 7000 rpm의 회전 속도로 제조된 실크 단백질 박막을 800℃에서 열처리 한 현미경 사진들이다. 단위 막대 길이는 10 μm 이다. 또한, (h)는 실크 단백질 기반 탄소 박막의 투과전자현미경과 (i) 원자력간현미경 (Atomic Force Microscope, AFM) 사진들이다. 단위막대 길이는 25 μm 이다.
- [0151] 스핀코팅은 기판위에 용액을 떨어뜨린 후 회전하는 기판의 원심력을 이용하여 박막을 제조하는 방법으로 박막의

두께를 기관의 회전 각속도를 조절하여 간단히 제어할 수 있다. 본 실험 2에서는 1,000~7,000 rpm의 속도로 회전 각속도를 조절하여 두께가 다른 실크 박막을 제조하였으며 이를 800℃에서 탄화하여 ~190 nm의 두께와 ~0.9 nm의 거칠기(roughness)를 지닌 탄소 막막을 제조할 수 있었다. 이때 박막을 제조하고 결정화 처리에 따른 탄소 박막 형성 여부를 확인하였는데 결정화 처리 하지 않은 무정형 구조의 실크 박막은 800℃에서의 열처리에 의하여 탄화되지 않음을 도 18의 (b)-(d)를 통하여 확인할 수 있다.

[0152] 도 19는 본 발명의 실험 2에서 실크 단백질을 이용한 3차원 탄소 나노스피어제조 공정 개략도 및 투과전자현미경 사진들이다. 단위막대 길이는 500 nm이다.

[0153] 도 19에서는 실크 단백질 수용액을 사용하여 템플레이팅 기법으로 중공나노탄소 스피어를 제조하였다. 실크 단백질 수용액에 나노 스피어 예컨대 실리카 나노 스피어를 넣게 되면 실크 단백질이 실리카 표면의 하이드록시기들과 수소결합을 통하여 결합되며 베타시트 구조를 형성하게 된다. 이를 세척하면 무정형 실크 단백질들은 씻겨져 나가게 되고, 이렇게 실크 단백질이 코팅된 실리카를 800℃로 열처리 한 후, 불산을 이용하여 실리카를 제거하면 중공나노스피어 형태의 탄소체를 제조 할 수 있다.

[0154] 이상과 같이, 실크 단백질 수용액을 이용하여 섬유, 박막, 중공스피어 형태와 같은 다양한 탄소 구조체를 제조할 수 있다. 이러한 베타 시트를 가지는 단백질 기반 탄소체는 전자섬유, 투명전극, 에너지 저장소자 등 다양한 응용분야에 적용 가능하다.

[0156] [실험 3]

[0157] 실험 3에서는 결정화 처리 시 용매의 차이에 따른 베타 시트 함량의 차이를 살펴보았다. 실험 1에서 사용한 실크 단백질을 결정화 시 결정화 처리 용매로 물, 에탄올, 메탄올을 각각 사용하고 그 결과를 살펴보았다.

[0158] 도 20은 본 실험 3에서 (a) 실크 단백질 섬유와 재생 실크 단백질 필름들의 FTIR 아마이드 I 영역을 나타내고, 또한, 디콘볼루션을 통한 천연 실크 단백질 섬유의 베타 시트 함량 분석 결과(b), 결정화하지 않은 재생 실크 단백질 필름의 베타 시트 함량 분석 결과(c), 그리고 재생 실크 단백질 필름을 물(d), 에탄올(e), 메탄올(f)로 결정화한 재생 실크 단백질 필름의 베타 시트 함량 분석 결과이다.

[0159] 상술하면, 실크 단백질은 2차 구조의 종류에 따라 흡수하는 파장 영역이 미세하게 다르게 나타나기 때문에 FTIR의 아마이드 I 영역을 분석을 통하여 실크 단백질의 2차 구조 종류와 그 함량을 분석 할 수 있다.

[0160] 따라서, 표 2에 나타난 바와 같이 실크 단백질의 2차 구조에 따른 7개의 서로 다른 흡수 파장대로 실크 단백질의 아마이드 I 영역을 디콘볼루션 하여 위의 그림에 나타내었다. (b)의 그림을 보면 천연 실크 단백질 섬유의 경우 1620, 1629, 그리고 1700 cm^{-1} 에 존재하는 베타시트 관련 흡수 영역이 전체 아마이드 I 영역의 47%를 차지하고 있다. 그러나 실크 단백질 섬유를 재생하여 만든 실크 단백질 필름의 경우 전체의 12% 만이 베타시트 관련 영역이며 대부분이 무정형 혹은 헬릭스 구조임을 보여주고 있다. 그리고 이를 수증기, 에탄올, 그리고 메탄올로 결정화 처리하면 각기 17.6, 32.3, 그리고 41.2%로 베타시트 함량이 증가함을 보여준다.

표 2

파장 (cm^{-1})	파장 대 할당 2차 구조
1605-1615	응집 스트랜드(aggregated strands)
1616-1621	베타 시트 (약)
1622-1637	베타 시트(강)
1638-1655	랜덤 코일(random coil)
1656-1662	헬릭스(helix)
1663-1696	트린스(trins)
1697-1703	베타 시트 (약)

[0162] [실험 4]

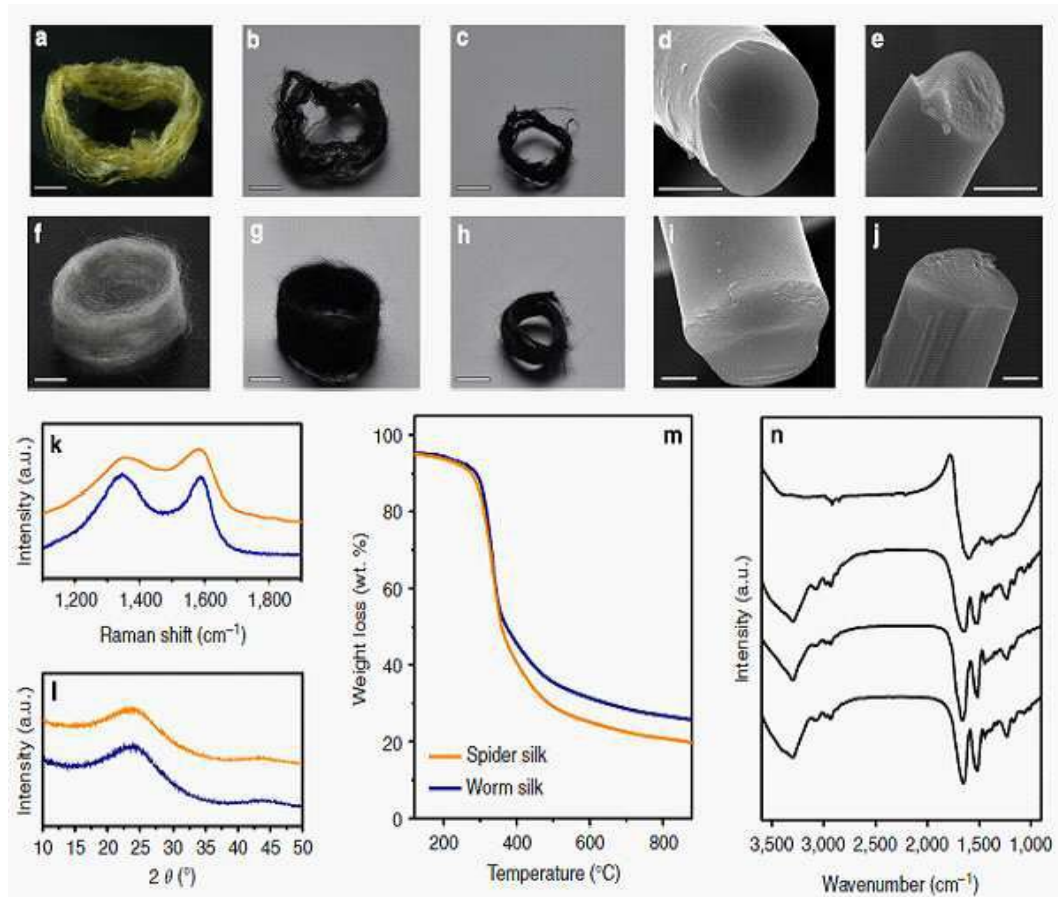
[0163] 실험 4에서는 재생 실크 단백질의 연신에 따른 탄화 거동을 살펴 보았다.

[0164] 도 21은 본 실험 4에서 결정화 처리한 재생 실크 단백질 필름(실험 2에서 얻어진 결정화 처리한 재생 실크 단백질 필름)을 연신 한 후 2300℃까지 열처리하여 그 효과를 확인한 결과이다.

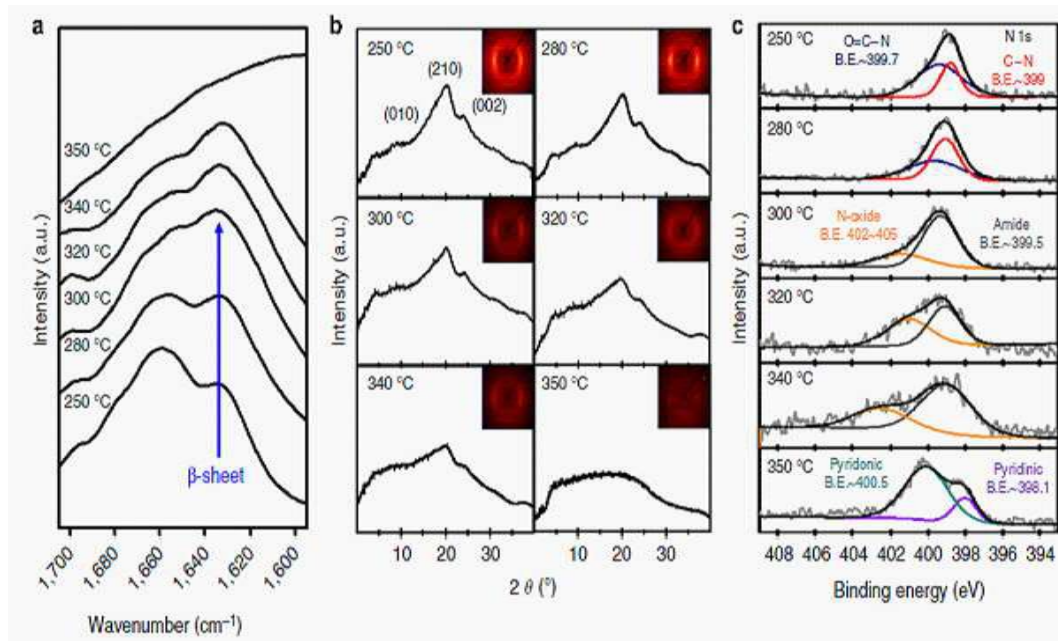
[0165] 도 21의 위 그래프들인 엑스선회절분석 결과를 보면 25℃ 부근의 그래파이트 (002)면 피크가 24.71° 에서 25.36° 로 이동하였음을 보여주고 있다. 또한, 도 21의 아래의 그래프들인 라만 분석 결과 또한 연신한 샘플의 G 밴드 값(1580 cm^{-1} 부근)이 그렇지 않은 샘플에 비하여 보다 크게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 결정화 처리한 재생 실크 단백질을 연신함에 따라 베타시트 구조가 한쪽 방향으로 정렬되면서 보다 발달된 그래파이트 구조를 형성하였기 때문으로 생각된다.

도면

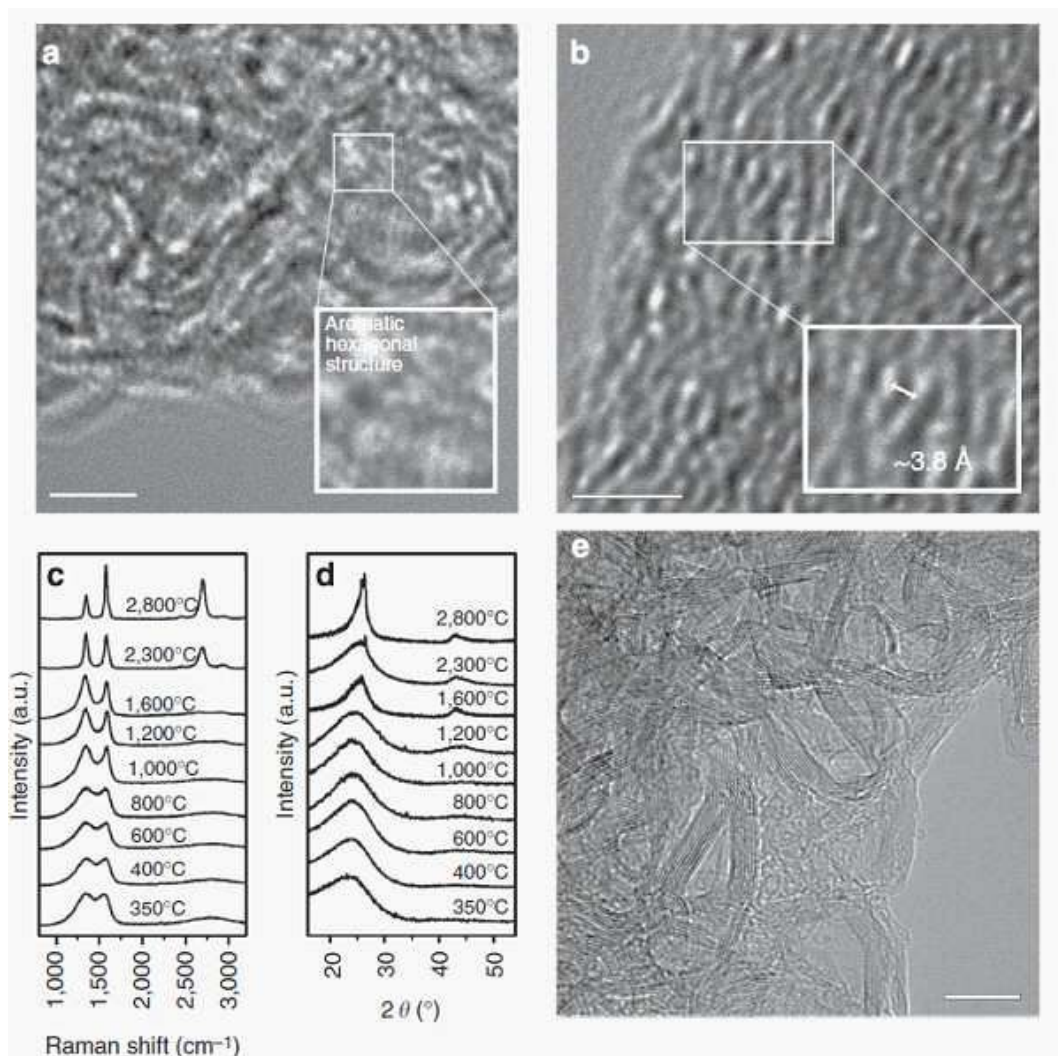
도면1



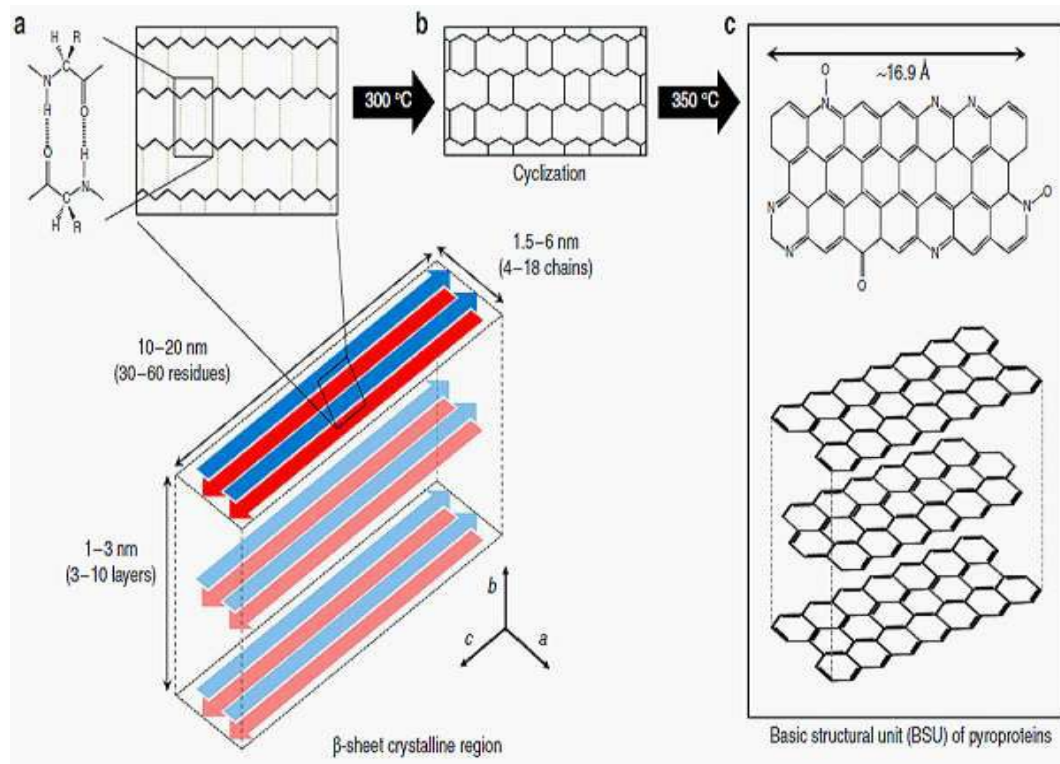
도면2



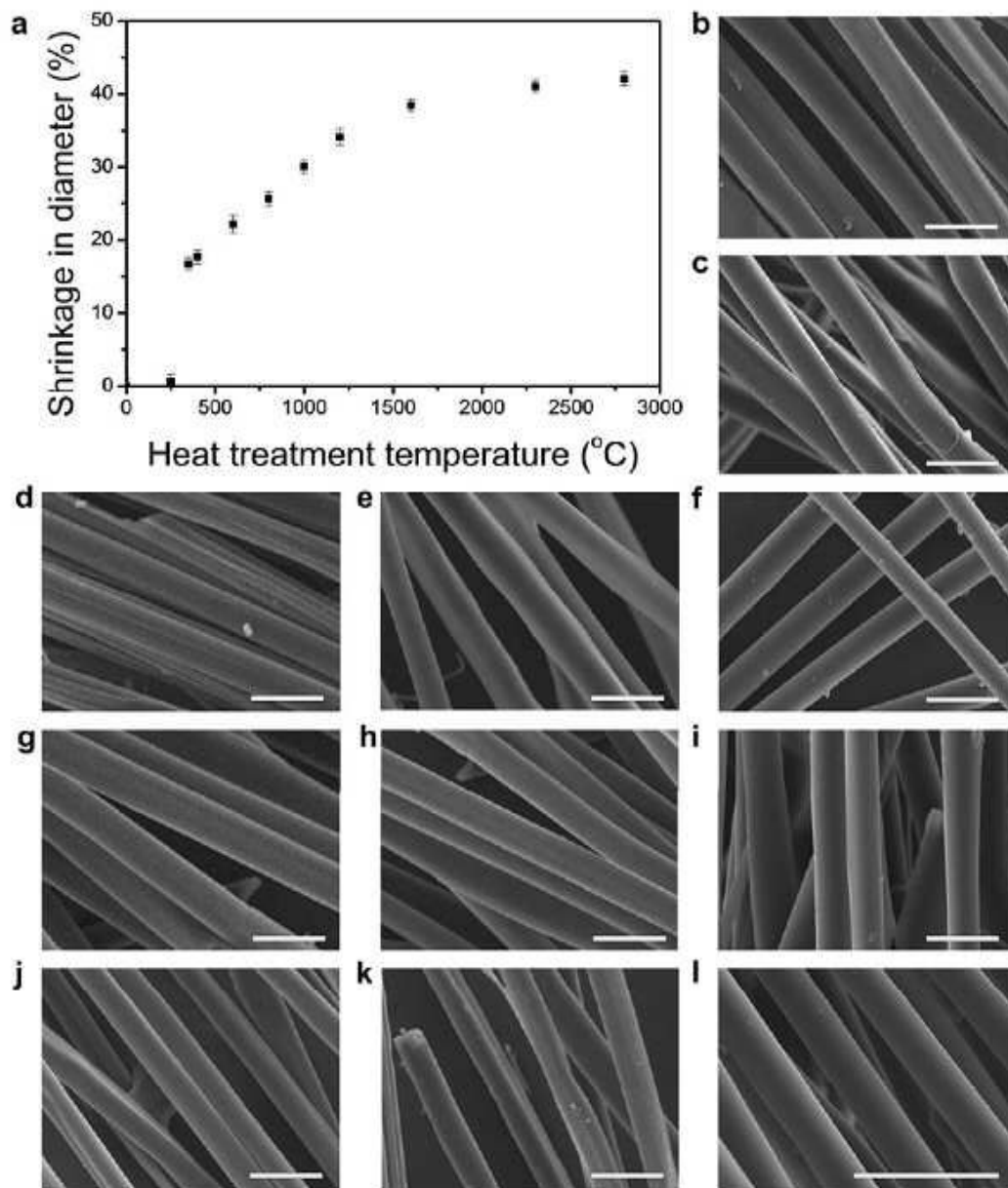
도면3



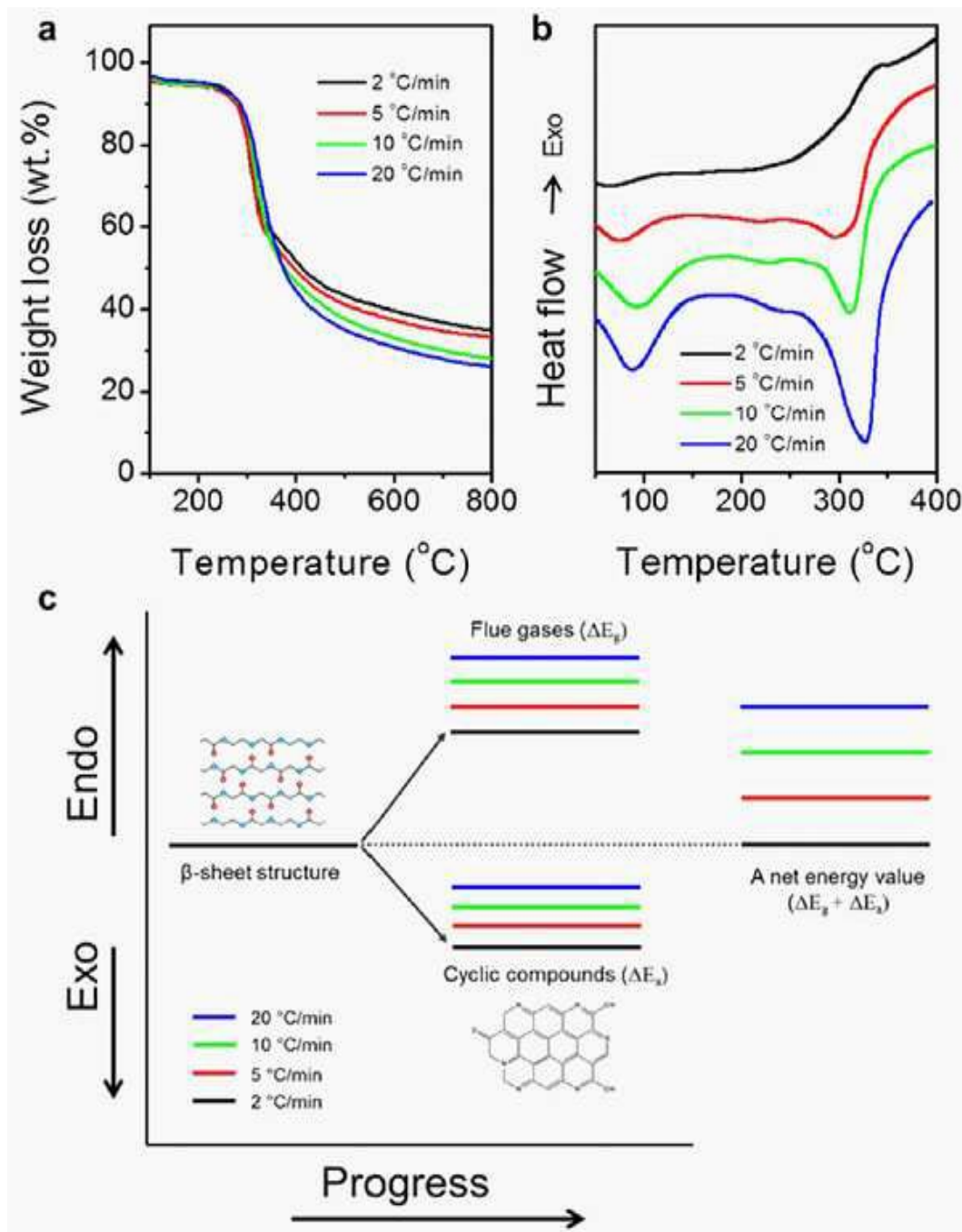
도면4



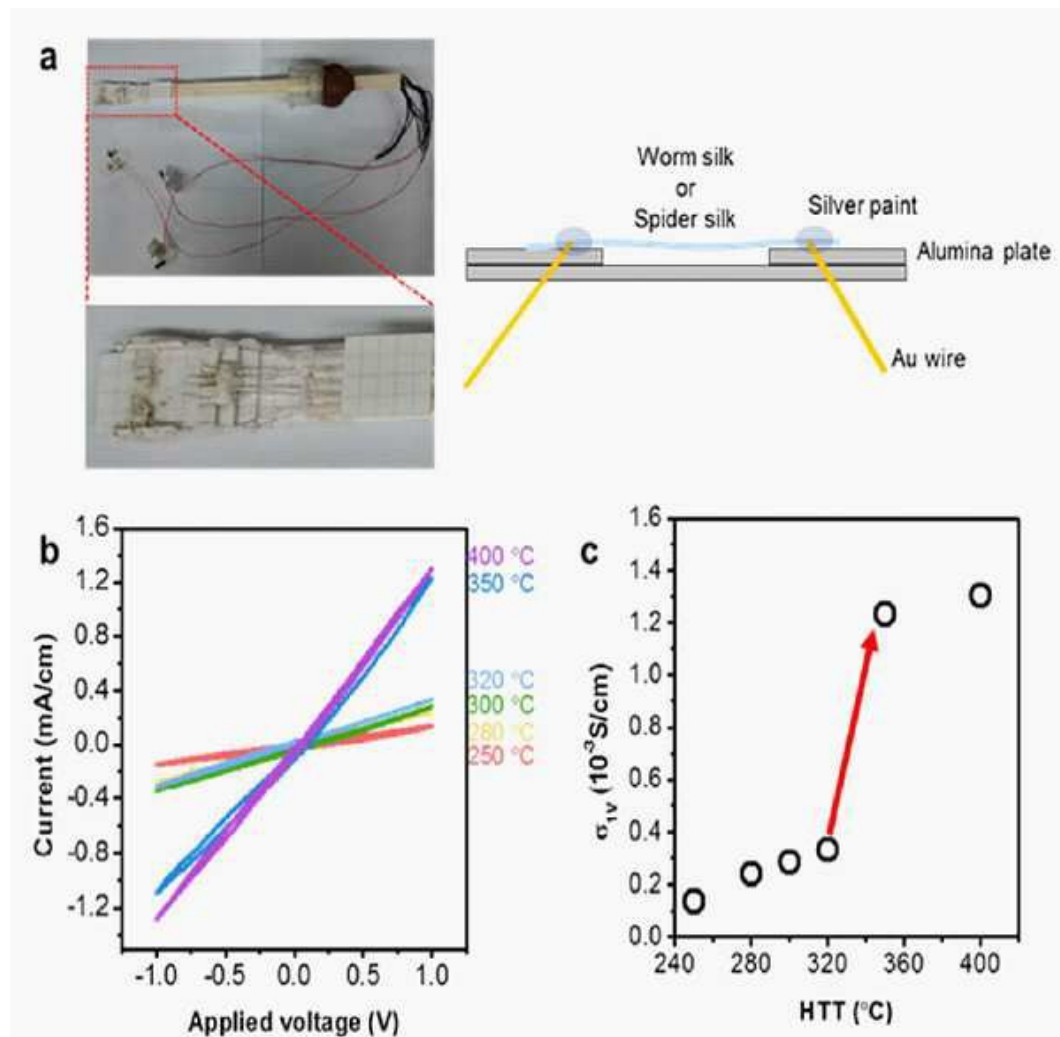
도면5



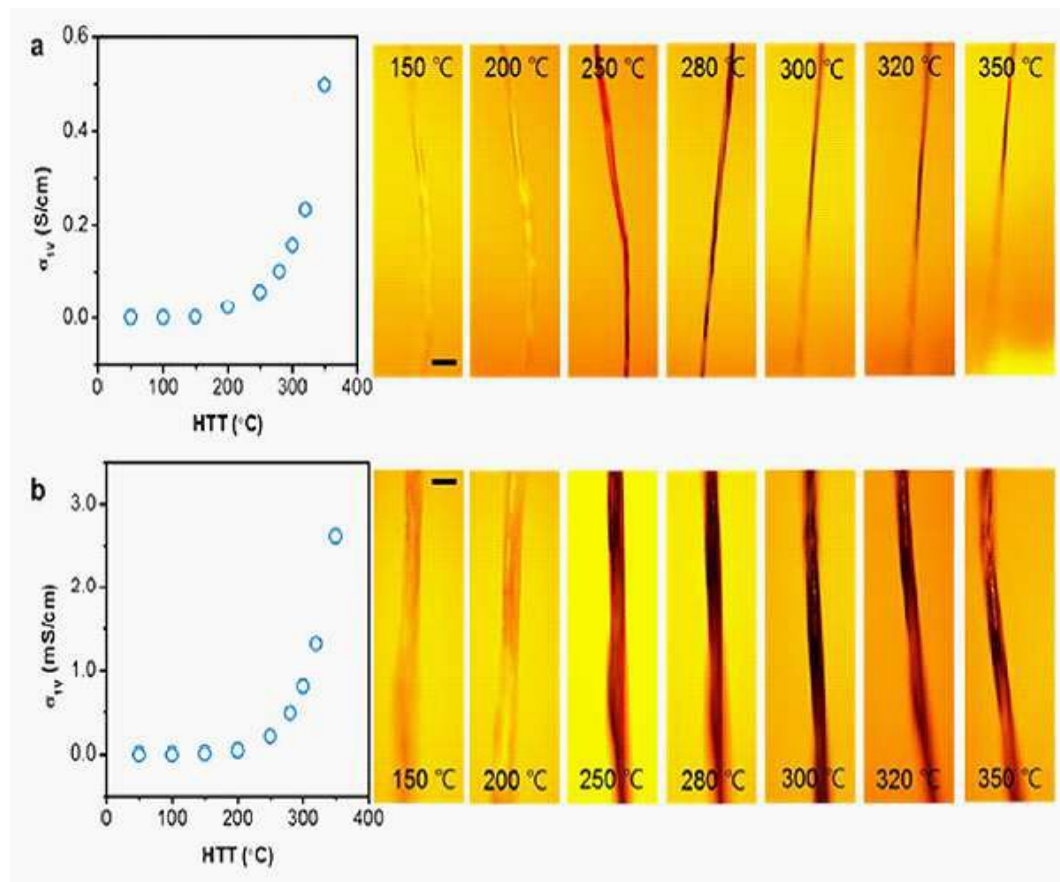
도면6



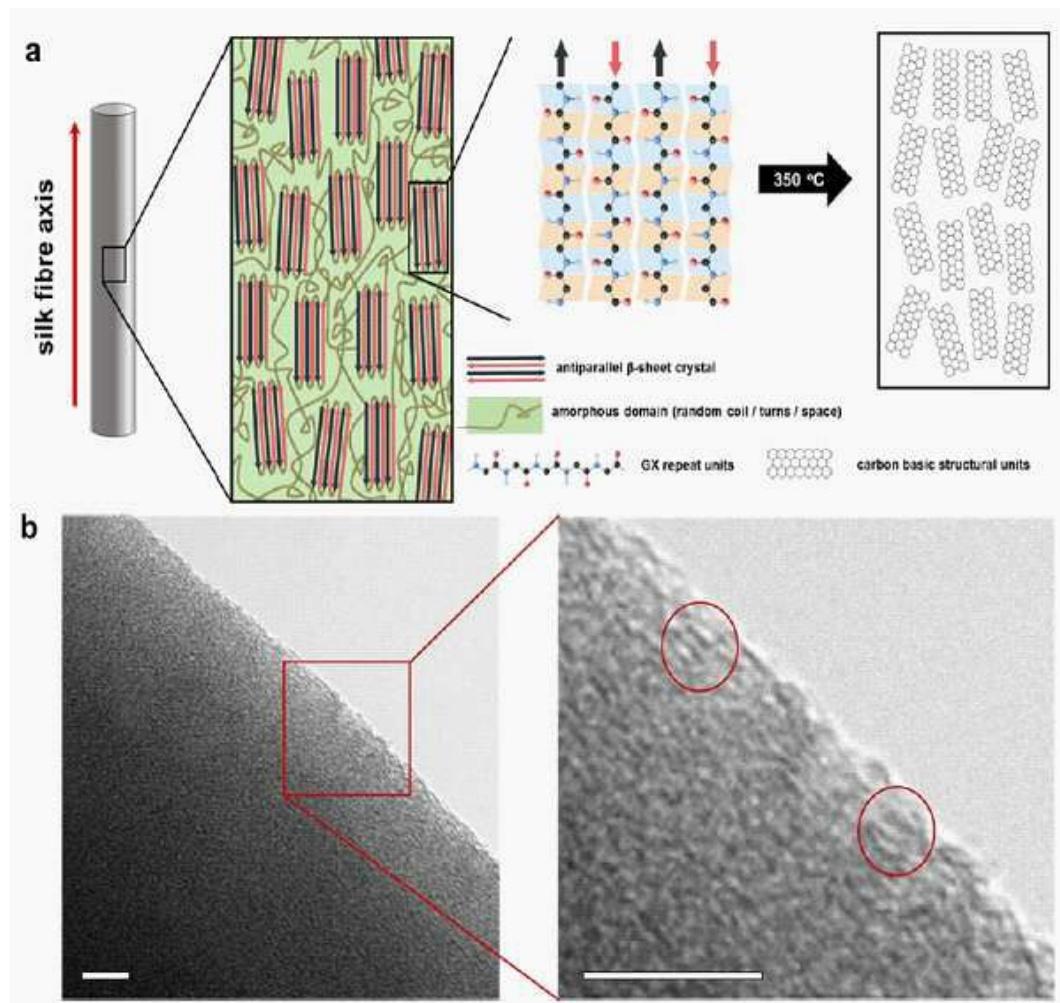
도면7



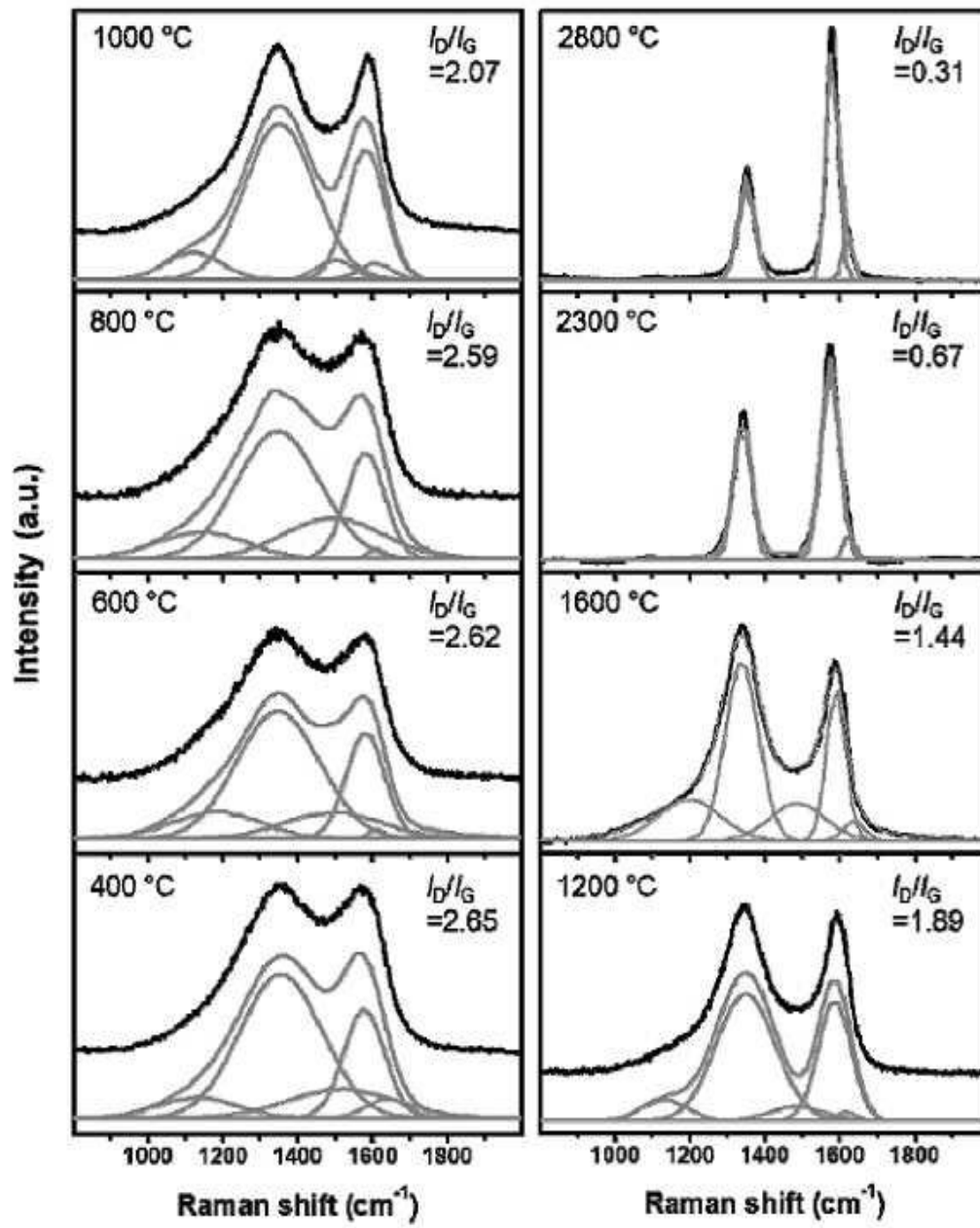
도면8



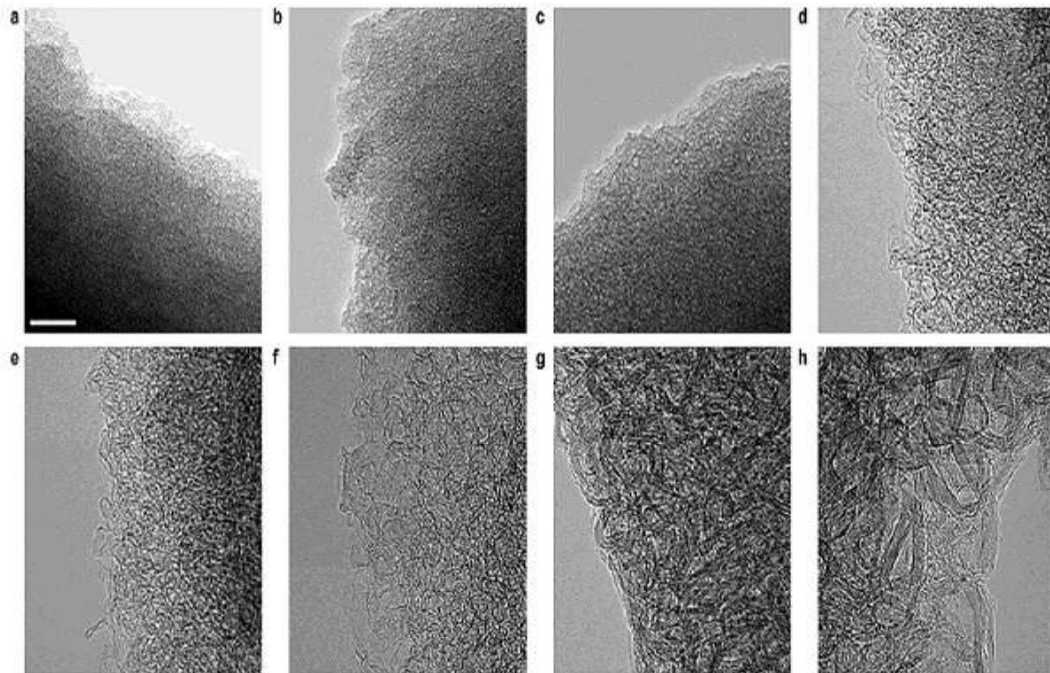
도면9



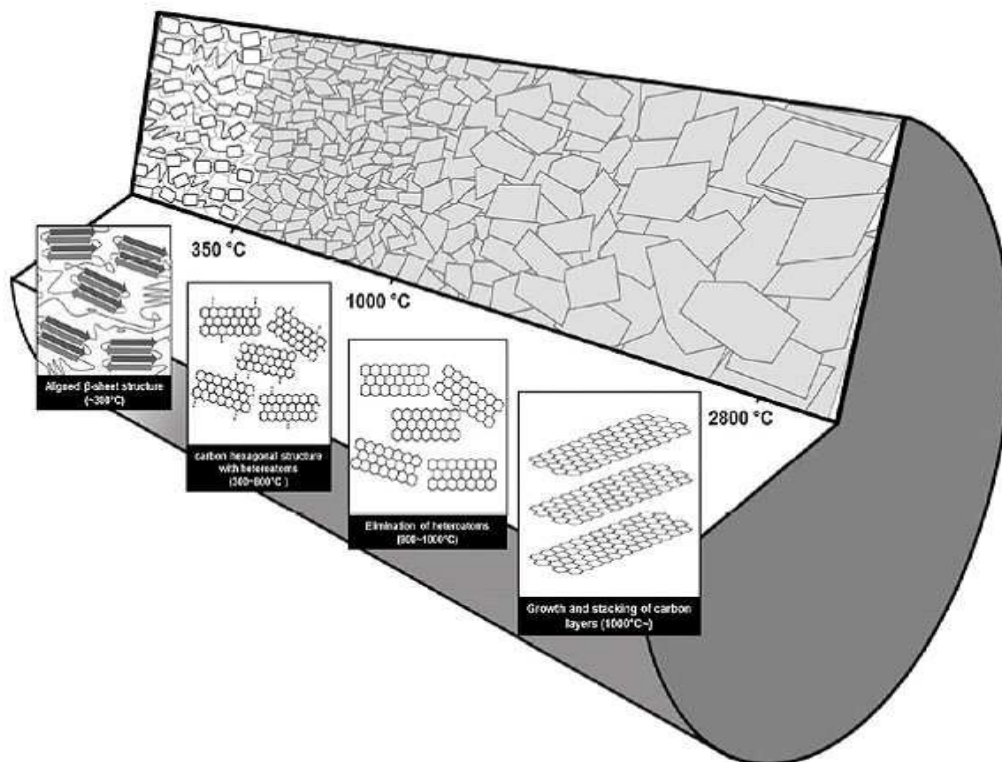
도면10



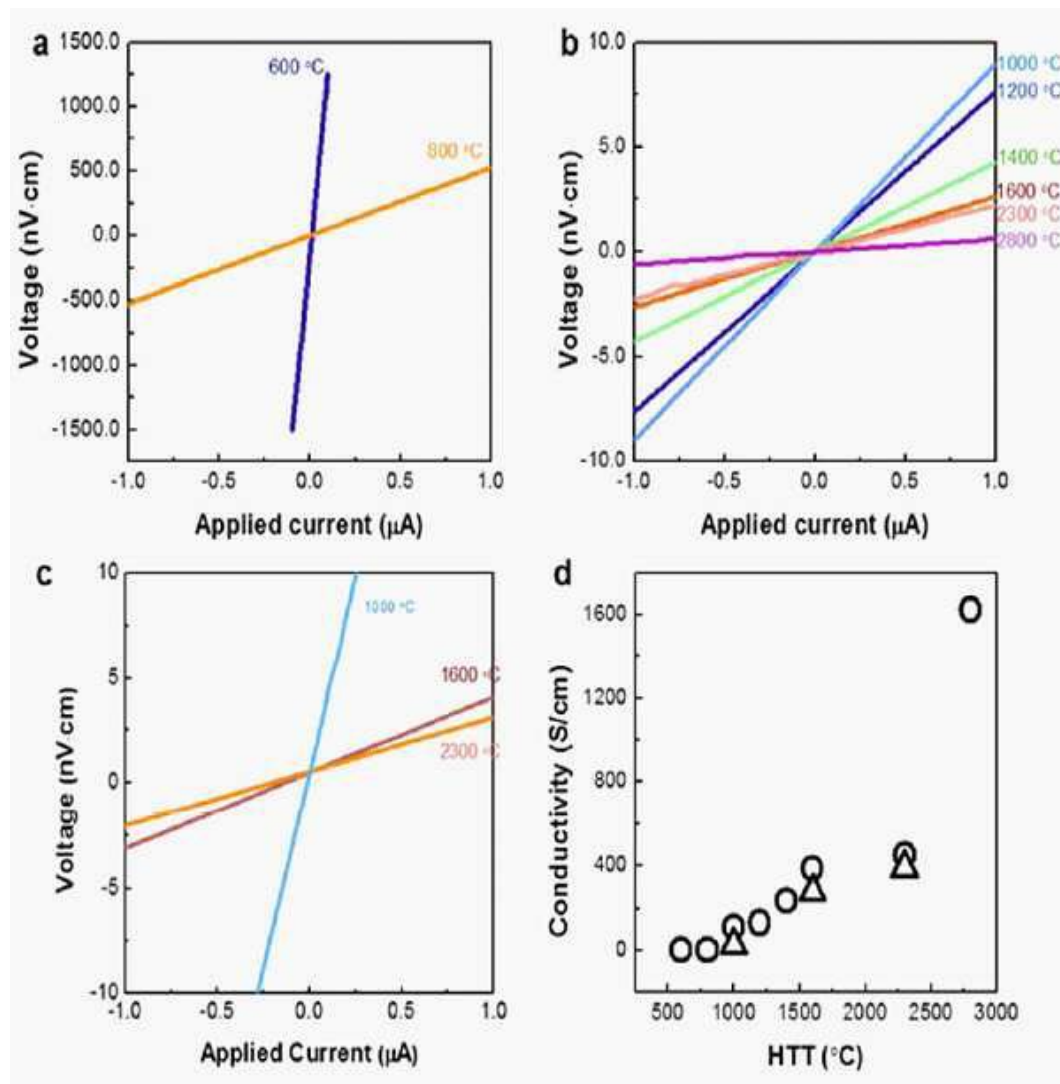
도면11



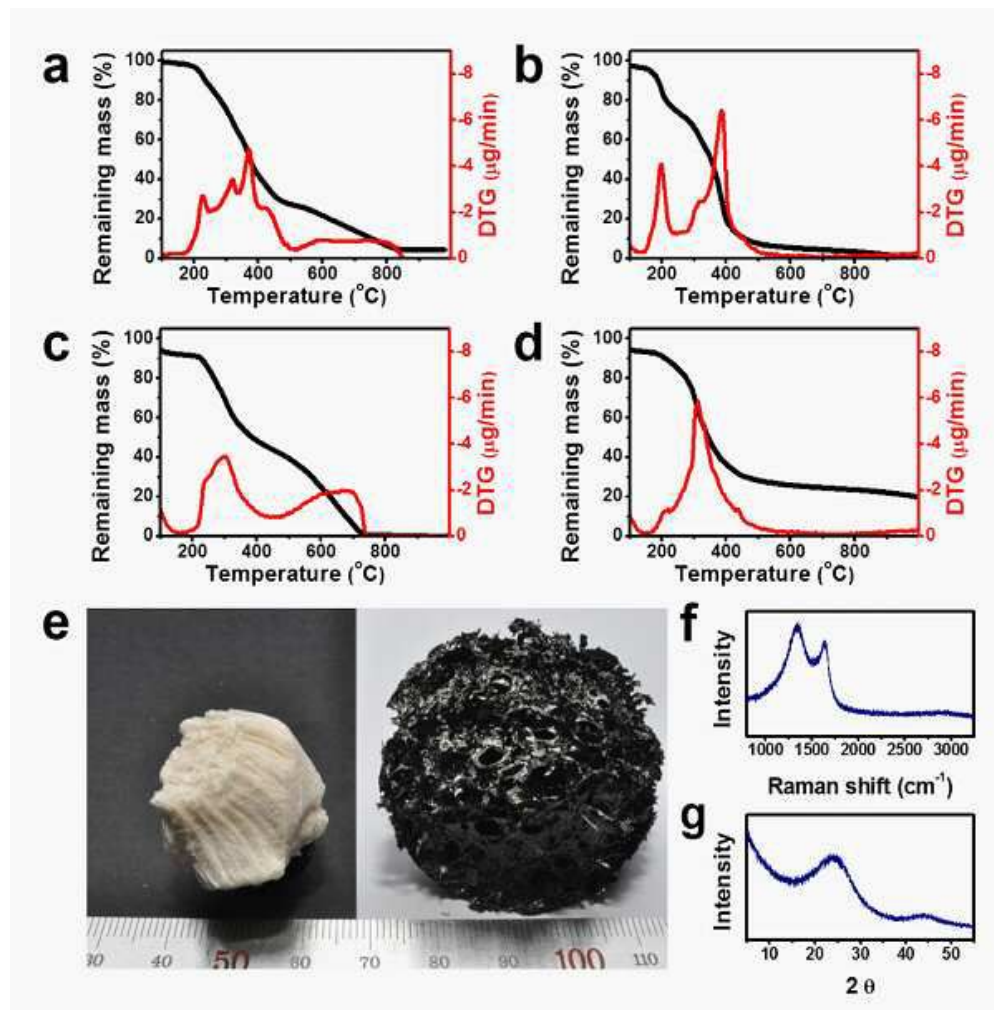
도면12



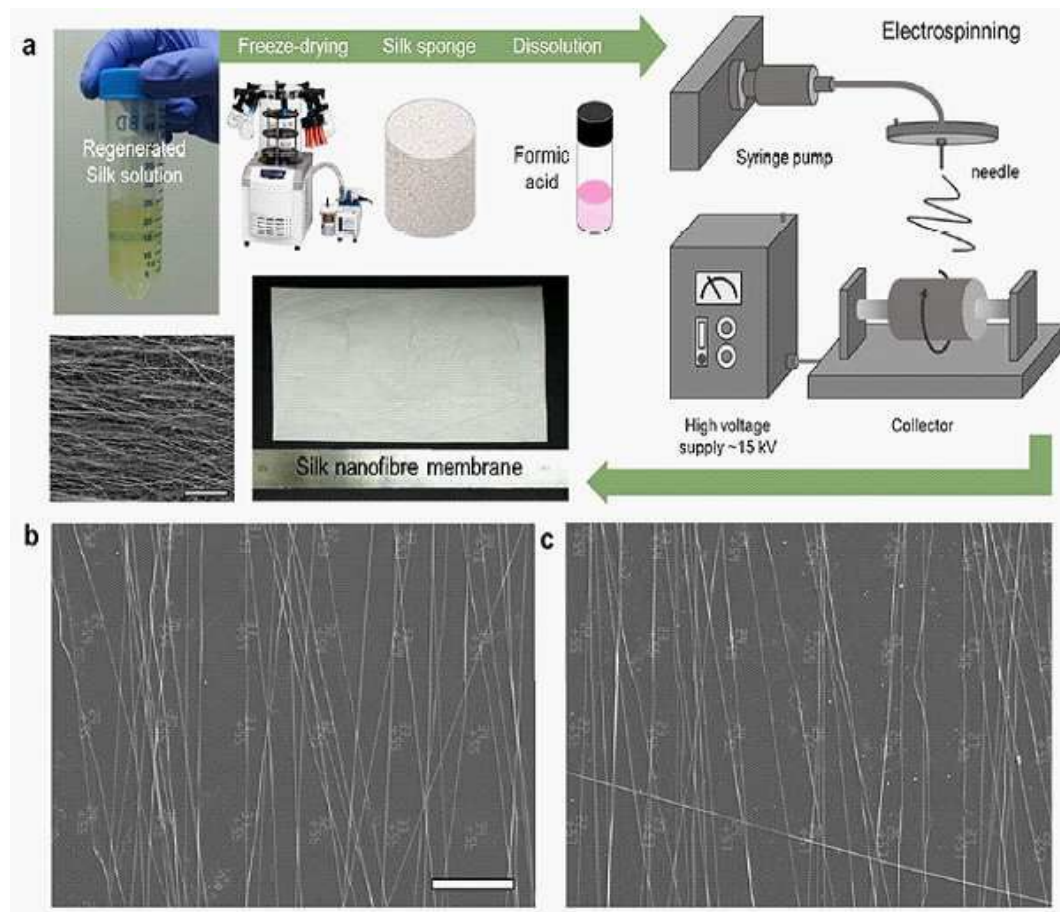
도면13



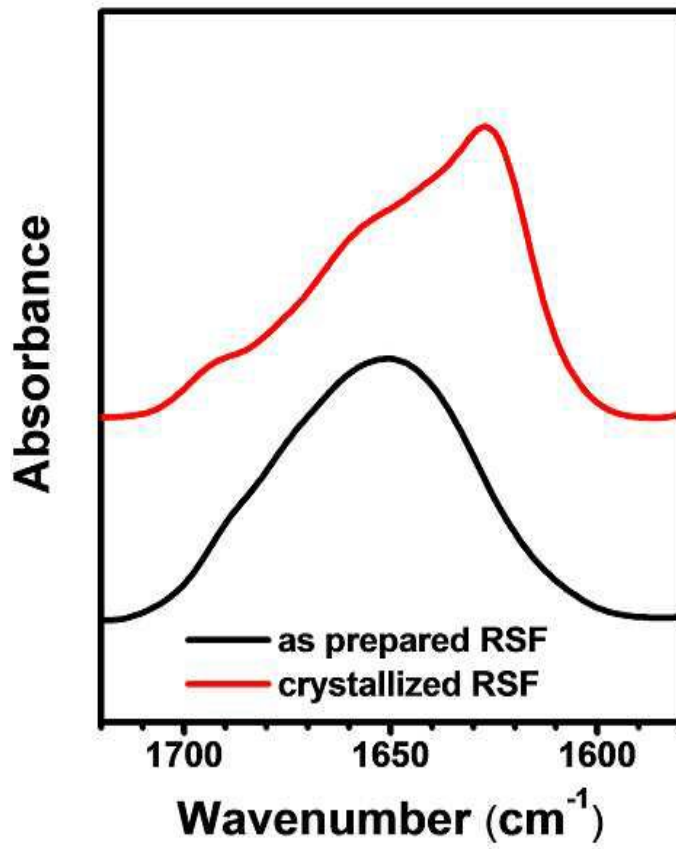
도면14



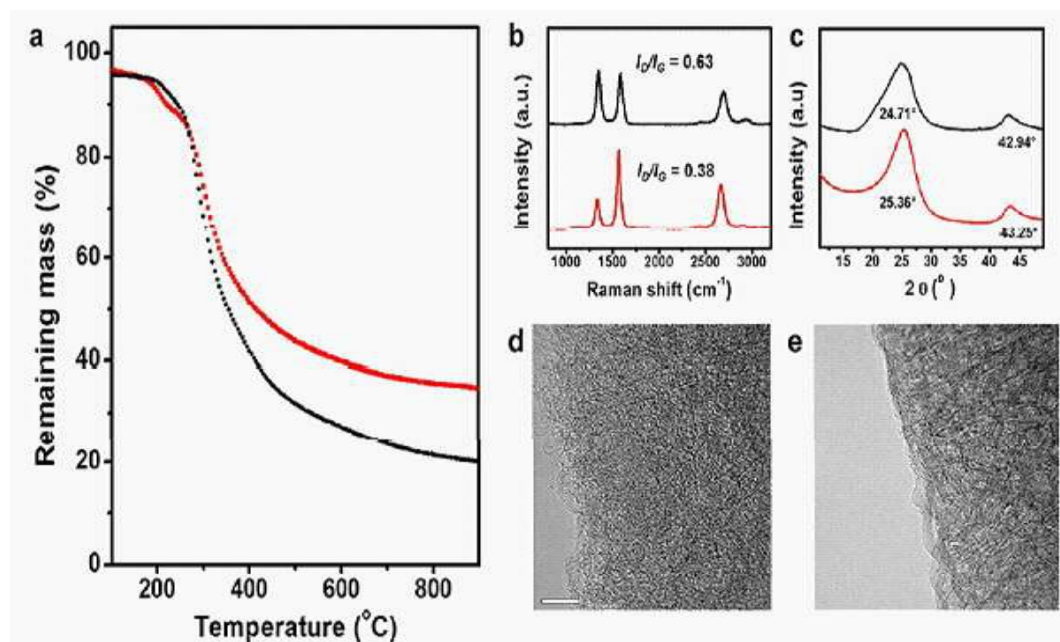
도면15



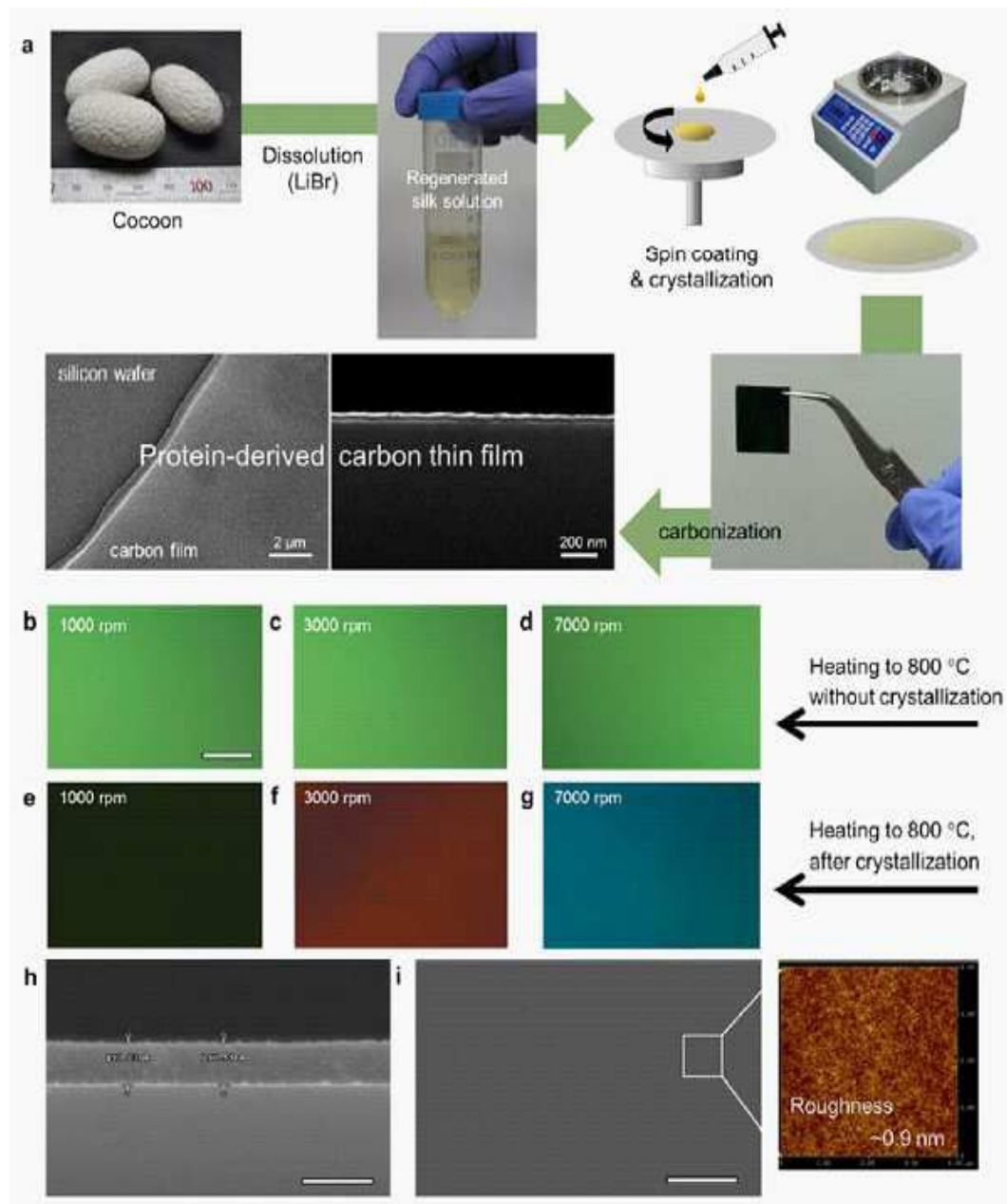
도면16



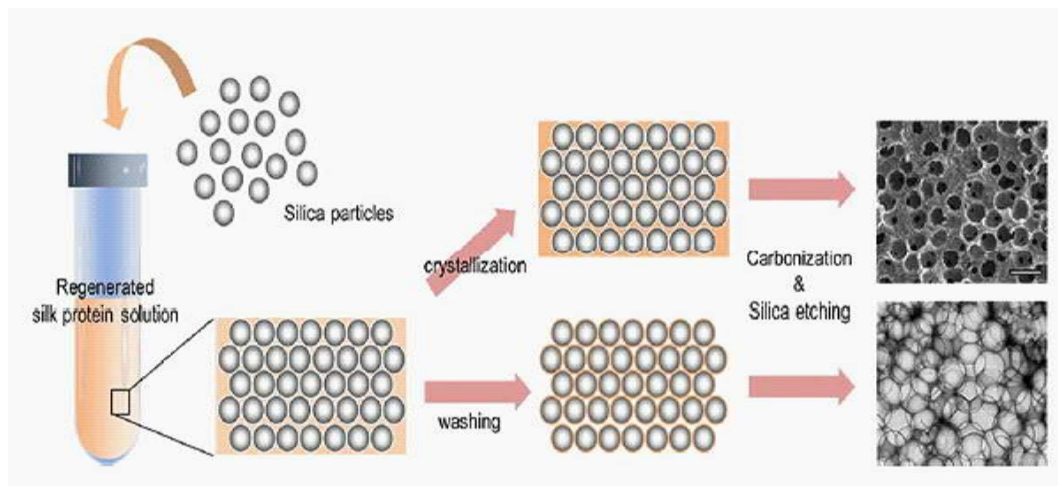
도면17



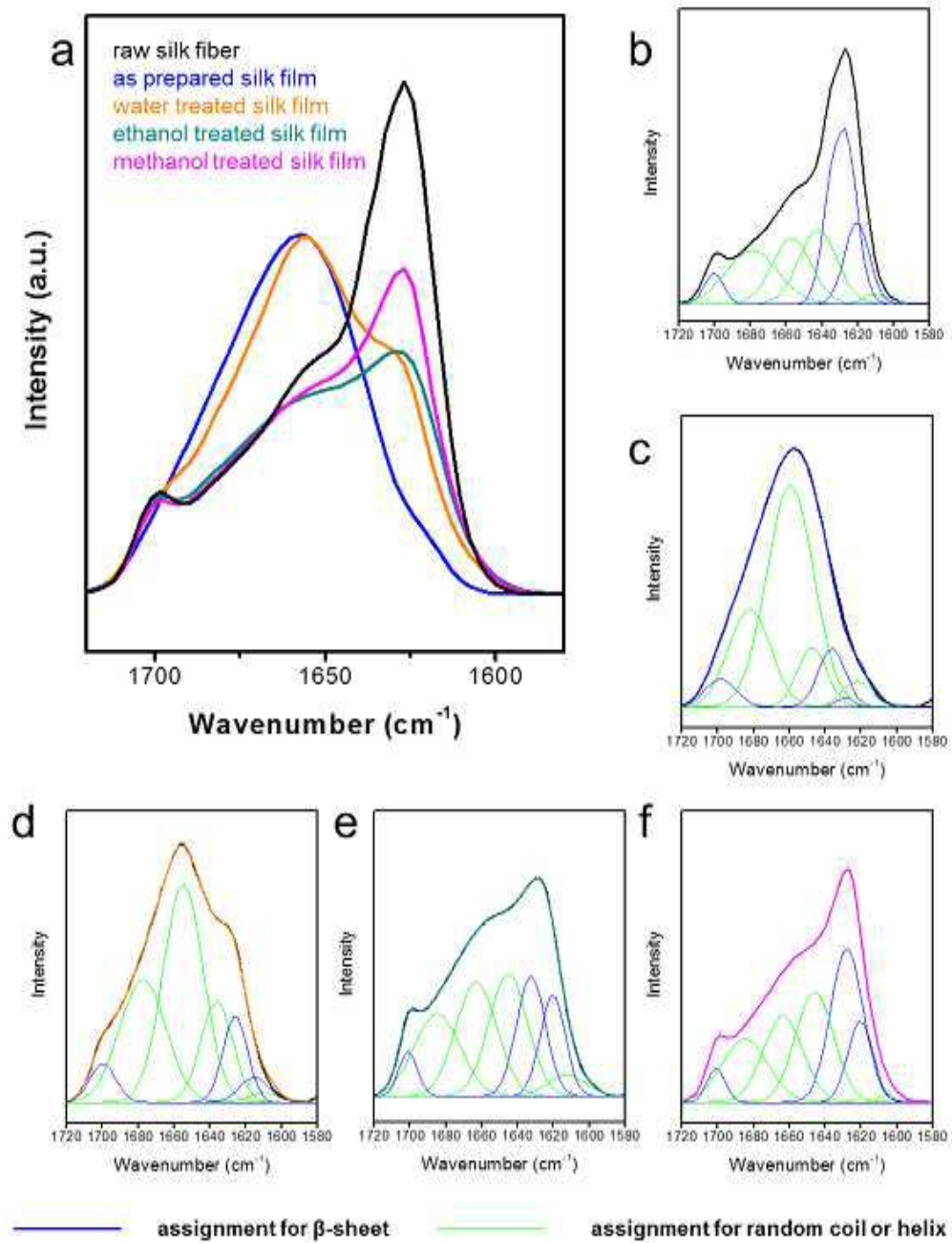
도면18



도면19



도면20



도면21

