

박테리아 셀룰로오스기반 유무기 나노 입자 하이브리드의 연구 동향

중앙대학교 윤옥자
(yokk777@hanmail.net)

1. 서론

➤ 박테리아 셀룰로오스 (bacterial cellulose; BC) 기반 유무기 나노 입자 하이브리드¹⁻³

- BC 기반 복합 재료 개발 기술은 BT/NT/ET 등의 융합에 의하여 새로운 개념이며 특성과 기술적인 측면에서 시너지 효과를 기대할 수 있어 최근 빠르게 연구되고 있는 영역임.
- BC의 3차원 하이드로 겔 네트워크 구조는 매우 독특하여, 다양한 금속 나노 입자 제조를 위한 template로 응용될 수 있음.
- BC 기반 유무기 나노 입자를 생합성하거나 복합화하여 물리적, 화학적 기능화에 따른 다양한 고기능성 신소재로의 개발을 목적으로 연구되고 있음.
- 유무기 뿐만 아니라 세라믹, 자성 나노 입자등을 이용한 복합체 개발로 기계적 강도를 갖춘 첨단 소재 및 자성 복합체로의 개발이 용이함.

➤ 응용

- Electronic actuators, 분리막, fuel cell, 태양전지, smart paper, flexible electrodes, flexible displays, biocompatible energy scavenging, electrically stimulated drug release devices, implantable biosensors, neural prosthetics 등에 이용가능성이 높음.

2. 박테리아 셀룰로오스 기반 유무기 나노 입자 하이브리드 연구동향

➤ MINIREVIEW Nanocellulose electroconductive composites⁴⁻⁶

1. Introduction

- 셀룰로오스는 필름이나 하이드로겔 형태를 가지며 biocompatible하고 hydrophobic한 natural material로써 새로운 기능화에 따라 새로운 재료로서의 잠재력을 가짐.
- 전도성 성질을 가지는 inorganic nanoparticles, metal ions and oxides, carbon nanotubes, graphene and graphene oxide, conducting polymers와 ionic liquids 등은 high hydration, swellability, in vitro와 in vivo biocompatibility하여 matrix 안으로 small molecule들을 분산시킬 수 있어 셀룰로오스의 성질과 결합하여 복합화 할 수 있음.
- 이러한 셀룰로오스 복합체는 high electrical conductivity, ON-OFF electrical and optical switching, electrochemical redox properties을 가진 물질로 기능화 됨.
- 전도성 성질을 가진 복합체는 stimuli responsive materials로써 viable sensor나 actuators 응용이 가능하고 바이오 센서의 생체 인식 멤브레인, neural prosthetics, 전기자극에 의한 약물 방출 시스템의 디바이스, flexible biocompatible energy harvesting등의 재료로 사용되어지고 있음.

2. Fabrication of electroconductive cellulose composites

- 셀룰로오스와 전도성 물질과의 복합 방법(Fig. 1): blending, forming a co-network, doping등이 있음.

Fig. 1 Schematic illustration of the generalized synthetic routes to electroconductive cellulose composites.

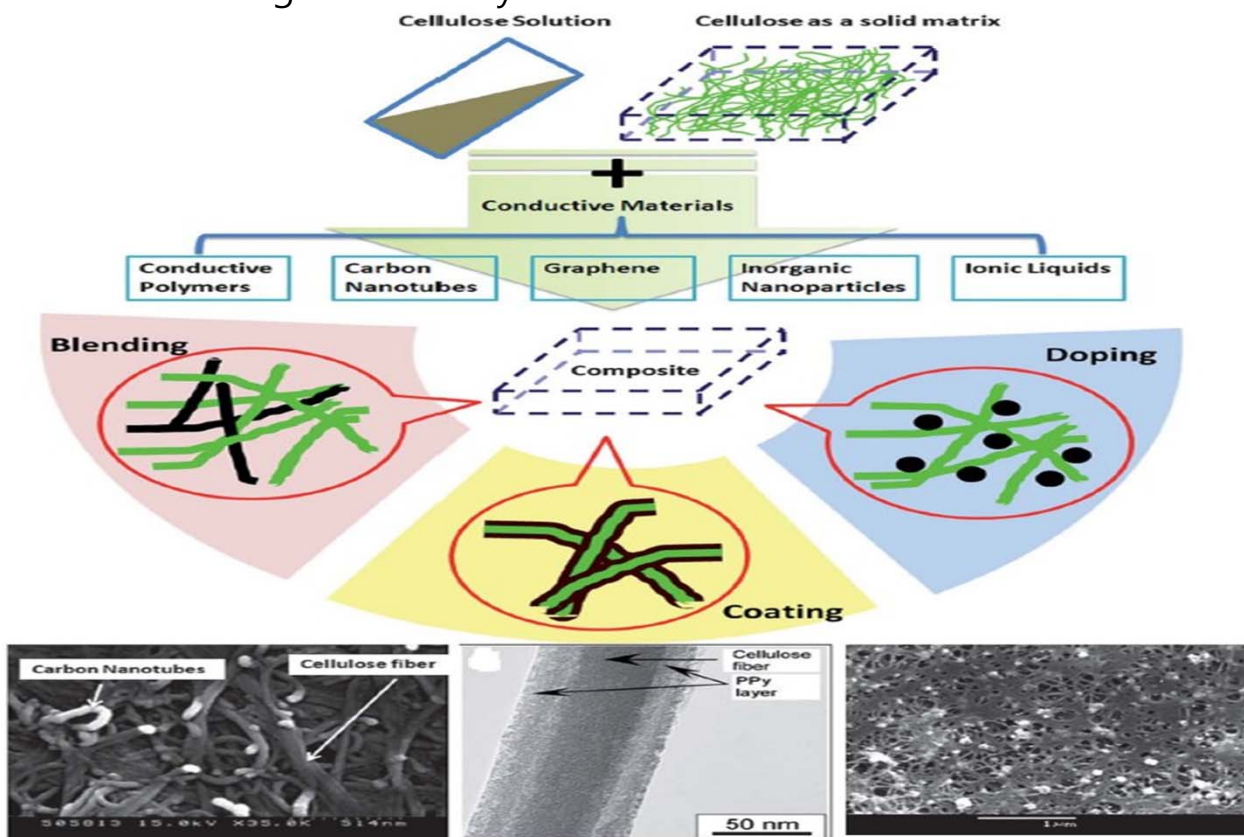
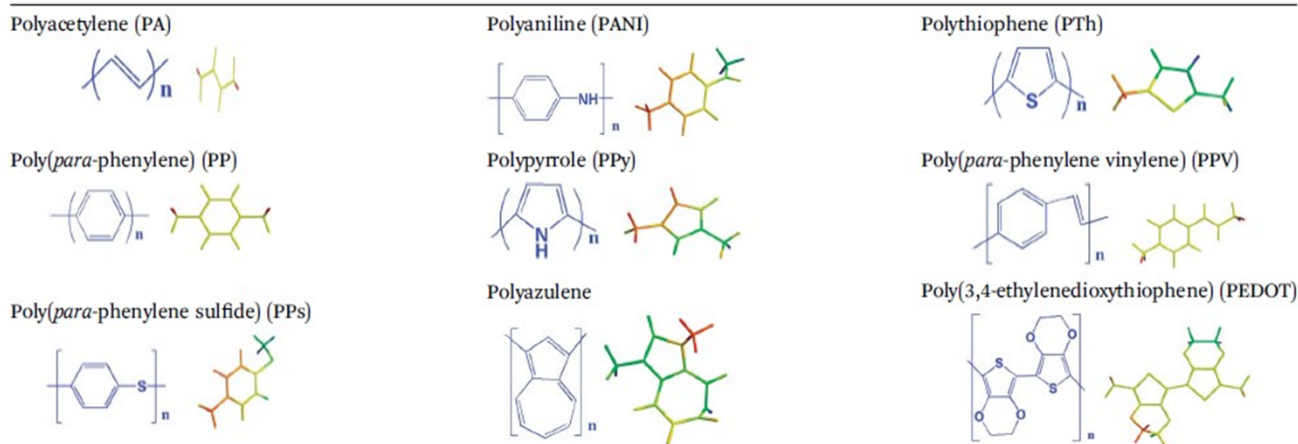


Table 1 Structures of some conductive polymers



2.1 Combination with conducting polymers

- 전도성 폴리머는 독특한 전기적, 전기화학적, 광학적 성질을 가진 conjugated polymers임.
- 대부분의 전도성 폴리머는 Table 1에서와 같이 polyacetylene, polypyrrole, polyfuran, polyaniline, polythiophene 등이 있음.
- 전도성 폴리머는 electrical conductors, nonlinear optical devices, polymeric light emitting diodes (LEDs), anti-static, 부식방지 코팅 재료, 물리적/화학적 센서, 배터리 전극, 전자기 차폐 재료, 태양전지, microwave absorbing materials, microelectromechanical systems (MEMs) devices의 밸브 등 다양하게 응용되어지고 있으나 H-bond 형성이 낮기 때문에 필름형태로 형성화 하기에 어려움이 있어 셀룰로오스와의 혼합으로 문제점을 극복하여 microspheres, 파이버, 다른 고체 상태로의 형성이 가능해짐.
- 전도성 폴리머와 셀룰로오스 복합체의 고형화는 셀룰로오스 표면위나 네트워크 사이에 전도성 폴리머의 화학적 산화 중합 또는 전기화학적 중합을 통하여 안정적인 필름 형태의 matrix를 만들 수 있음.

2.2 Combination with carbon nanotubes(CNTs)

- CNTs와 셀룰로오스 복합체는 electromagnetic wave interference, 난반사 제어, cross-talk 방지와 잡음 억제 등을 감소 시켜 전자기 차폐 재료로 이용할 수 있음을 보여주고 있음.
- 셀룰로오스-SWCNTs 복합체의 homogenous, 친수성, 전도성, 생체적합성 등의 성질을 이용하여 세포 칩 센서에 세포를 고정시키는 전극소재로 사용하였고 또한 조직공학적 지지체로서 세포 성장 및 부착성을 향상시켰다는 연구도 보고됨.

2.3 Combination with graphene

- 그래핀 옥사이드-셀룰로오스 복합체는 전기적/열적 물성이 증가하고 강도 또한 향상되었으나 잘 부스러지는 성질을 보이고 있다고 보고됨.
- 그래핀-셀룰로오스 종이 멤브레인은 flexible super-capacitors에 대한 응용연구가 보고되고 있음.

2.4 Combination with inorganic nanoparticles

- 유무기 하이브리드 복합체는 유무기 성분 사이의 물리적, 화학적 상호작용의 상승효과로 전기적, 광학적, 열적, 역학적 성질들이 향상됨을 보고하고 있음.
- 셀룰로오스 기반 복합체 응용은 다음과 같이 다양하게 보고되어 지고 있음: Mineral nanoparticle-reinforced, metal nanoparticle-reinforced, nanofiber-reinforced polymer matrix nanocomposites, hybrid nanocomposites.
- 구리 나노 입자-셀룰로오스 복합체의 전기전도도 0.15 Scm^{-1} , 셀룰로오스-indium tin oxide 필름의 전기전도도 16 Scm^{-1} , 요오드가 도포된 셀룰로오스 파이버의 electrical transport와 photoconductivity가 4배 이상 향상됨을 보고 하고 있음.
- TiO_2 -셀룰로오스 복합체 필름은 광 촉매 활성이 좋아서 폐수처리에 유용함.

2.5 Combination with ionic liquids

- 1-butyl-3-methylimidazolium bis(tri fluoromethylsulfonyl) imide (BMITFSI)-셀룰로오스는 높은 전도도를 보고하였고 cellulose triacetate(CTA), N-methyl-N0-propylpyrrolidinium bis(tri fluoromethanesulfonyl)imide (Pyr1,3TFSI), lithium bis(tri fluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) 등은 새로운 폴리머 젤을 합성하는데 사용하며 ionic conductivity를 향상시켜 electrolytes,

dye-sensitized solar cells 등에 사용됨.

- Ionic liquids/셀룰로오스를 gel polymer electrolyte로 사용하기 위한 전기전도도 값을 Table 2에 보여주고 있음.

Table 2 Cellulose combined with several conductive materials

Conductive material	Methods	Properties	Applications
Conducting polymers (PPy, PANI, PEDOT/PSS, PEDOT, etc.)	Casting conducting polymers/cellulose dispersions; <i>in situ</i> chemical polymerization; coating on the cellulose fiber	Conductivity 10^{-5} to 10^2 S cm^{-1} ; enhanced mechanical properties; electromechanical properties; biocompatible	Conductors; biosensors; electromechanical devices; organic electronics
Carbon nanotubes (SWNTs and MWNTs)	Solution evaporation technique; solvent casting after blending; electrospinning; blending in the cellulose matrix	Conductivity 10^{-4} to 10^2 S cm^{-1} ; enhanced mechanical properties; electromagnetic interference shielding efficiency; thermal stimulated conductivity; anti-static; biocompatible	Wearable electronics; energy storage; decrease electromagnetic wave interference; cell impedance sensors
Graphene	Solvent casting after blending; filtering a graphene nanosheet suspension through a sheet of filter paper	Conductivity 10^{-4} to 10^2 S cm^{-1} ; mechanically strong; biocompatible	Flexible supercapacitors; energy-storage devices; biocompatible materials; transparent and flexible electrodes
Inorganic nanoparticles (ZnO, SnO ₂ , TiO ₂ , I, Au, Ag, Cu)	Atomic layer deposition; compression molding after internal mixing; liquid-phase deposition; LbL deposition; doping	Conductivity 10^{-6} to 10^3 S cm^{-1} ; antimicrobial activity; biodegradable; enhanced mechanical properties	Antimicrobials; functional chemical sensing; biosensors
Ionic liquids	Casting IL/cellulose dispersions	Conductivity 10^{-8} to 10^{-4} S cm^{-1}	Gel electrolytes

3. Bacterial cellulose electroconductive composites

- BC 또한 inorganic nanoparticles, metal ions and oxides, carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, conducting polymers, ionic liquids 등과의 결합을 이용하여 특성이 향상되거나 변하는데 특히 전기전도도 성질이 향상됨.
- MWCNTs-박테리아 셀룰로오스 복합체의 전기전도도 $1.4 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$ 를 보고하고 있으며, 박테리아 셀룰로오스 멤브레인의 광 투과율을 향상하기 위하여 silk fibroin 용액을 사용한 후 MWCNTs를 붙여서 전기적 전기전도도, 광 투과성, 전기적 성질들을 개선함.
- BC는 화학적, 전기화학적 중합 방법으로 polyaniline, polypyrrole 등과 같은 전도성 폴리머와 결합하여 새로운 복합체로써 전기적 성질을 개선할 수 있음 보고하고 있음.
- BC-metal nanoparticles(Au, Ag) 복합체는 훌륭한 생체적합성과 전기전도도를 향상 시킴으로써 다양한 항균 응용에 적용되고 있음을 보고함.

3.1 Medical applications of bacterial cellulose electroconductive hydrogels

- BC-TiO₂ 하이드로겔은 photocatalysis, photovoltaics, bone-tissue engineering 등에 응용 연구가 보고되고 있음.
- Au-BC 복합 필름은 heme protein을 고정화 할 수 있어서 고정화 된 horseradish peroxidase (HRP), hemoglobin (Hb), myoglobin (Mb)은 hydrogen peroxide 측정 센서의 높은 민감도, 낮은 검출한계, 빠른 응답이 가능함을 보고함.

3.2 Flexible displays

- Flexible displays, OLEDs 등은 전기적 성질과 광학적 성질을 향상시킨 BC를 이용하고자 많은 연구자들이 보고하고 있으나 그러한 나노 복합체는 충분히 flexible하지 못하고 roll-to-roll 공정을 위한 bending radius를 수행 할 수 없는 상황이여서 좀더 개발된 연구가 필요함.

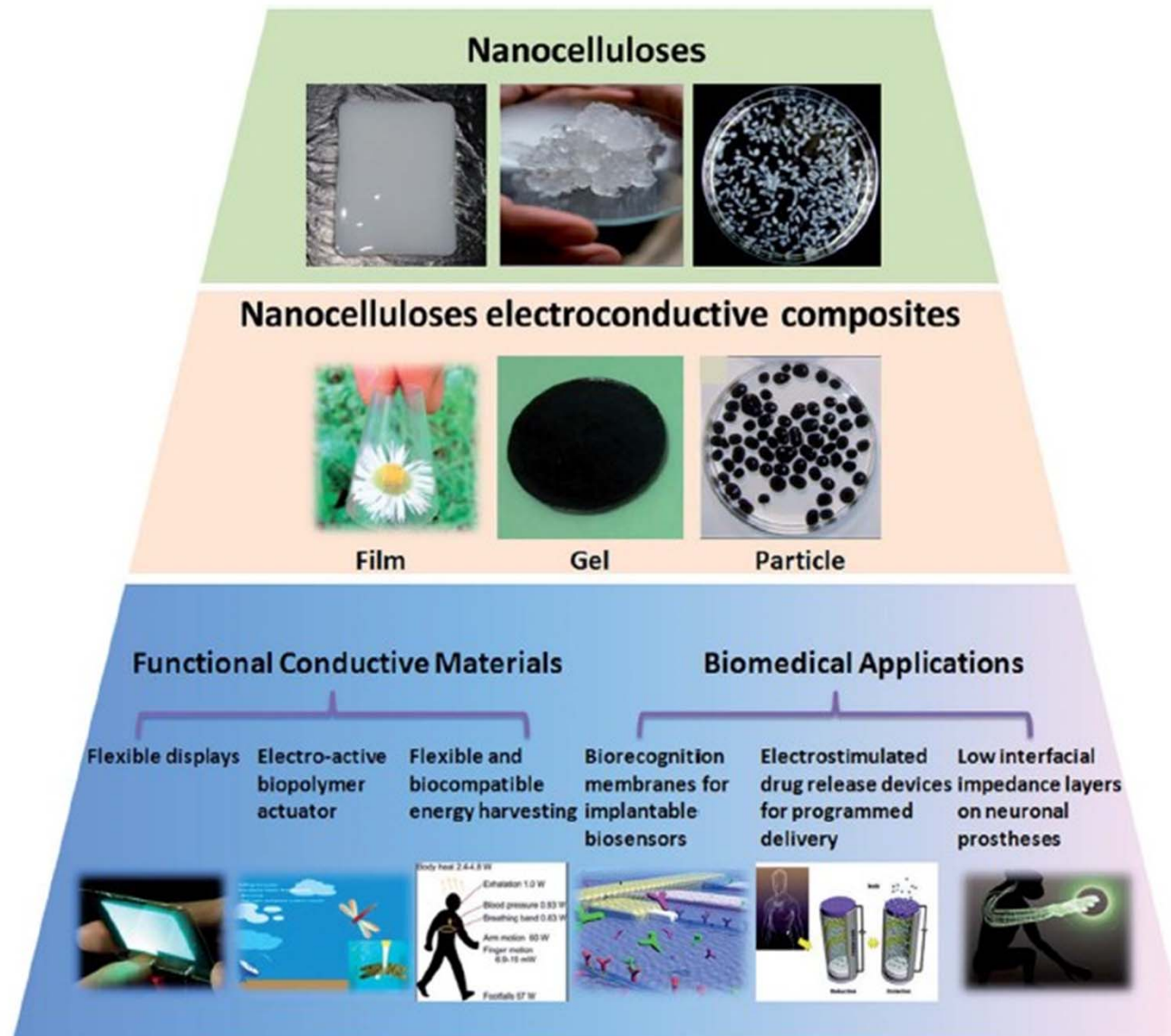
3.3 Electro-active biopolymer actuators

- 셀룰로오스 기반 electro-active paper는 생분해성이면서 무게가 가볍고 큰 변위 출력과 낮은 작동 전압을 가지고 있어 BC 기반 electro-active biopolymer를 개발하여 보고하고 있음.
- BC 기반 piezoelectric materials은 flexibility, energy efficiency, biocompatibility 등의 성질을 가진 nanopiezoelectric devices 제작함으로써 지속적인 자가발전이 가능한 휴대용 전원이면서 생체 이식이 가능한 압전 나노발전기(piezoelectric nanogenerators)로 사용하고자 함.

4. Conclusions

- BC와 같은 natural polymer들이 conductive material들과 결합하여 복합체가 되었을때 Fig. 2에서와 같이 잠재력 있는 성질들을 가지게 되며 flexible electrodes, flexible displays, biocompatible energy scavenging, electrically stimulated drug release devices, implantable biosensors, neural prosthetics등에 응용연구가 보고되고 있음.

Fig. 2 Applications of nanocellulose electroconductive composites.



3. 결론

- BC는 표면에 수산기를 형성하고 있어 화학적 기능화와 유무기 나노 입자들과의 복합체로의 새로운 기능의 소재 개발이 용이한 첨단 신소재임.
- BC 기반 유무기 나노 입자 하이브리드 복합체는 전지, 전자 재료로서 리튬이온전지용 분리막, 태양전지, 전자 종이, fuel cell, flexible electrodes, flexible displays, biocompatible energy scavenging, electrically stimulated drug release devices, implantable biosensors, neural prosthetics 등에 응용이 가능함.
- 생분해성 재료이면서 친환경적인 기능화된 하이브리드 소재 개발로 적용 영역이 다양해짐으로써 저가이면서 고부가가치 제품 개발의 핵심 소재로의 가능성이 높음.
- 국제적 환경규제에 따른 친환경 소재 개발에 따른 친환경 기술력 확보가 중요하다고 판단됨.

4. 참고 문헌

1. Ricardo J. B. Pinto, Márcia C. Neves, Carlos Pascoal N., Tito T., "Nanocomposites - New Trends and Developments: chapter 4", Edited by Farzad Ebrahimi, 2012
2. 이선영, 전상진, 박상범, 최돈하, 이상영, 도금현, 강인애, "나노셀룰로오스 복합재료의 제조기술 개발", 국립산립과학원, 2013
3. Peng C., Se Youn C., Hyoung-Joon J., "Review Modification and Applications of Bacterial Celluloses in Polymer Science", Macromolecular Research, 2010, 18(4), 309-320
4. Zhijun S., Glyn O. P., Guang Y., " MINIREVIEW Nanocellulose electroconductive composites", Nanoscale, 2013, 5, 3194-3201
5. Jun W., Xia Y., Junjie D., Rui R., "A simple method for preparing biocompatible composite of cellulose and carbon nanotubes for the cell sensor", Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 146, 221-225
6. Yizao W., Chuan G., Ming H., Hui L., Kaijing R., Yulin W., Honglin L., "Preparation and characterization of bacterial cellulose/heparin hybrid nanofiber for potential vascular tissue engineering scaffolds", Polym. Adv. Technol. 2011, 22 2643-2648