

## 전도성 폴리피롤 나노입자의 제조와 응용

윤현석·장정식<sup>†</sup>

서울대학교 화학생물공학부

## Conducting Polypyrrole Nanoparticles: Fabrication and Application

Hyeonseok Yoon and Jyongsik Jang<sup>†</sup>

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Shinlimdong San56-1, Seoul 151-742, Korea

**Abstract:** 대표적인 전도성 고분자 중의 하나인 polypyrrole은 용이한 제조방법, 높은 전도도, 뛰어난 안정성 등과 같은 여러 가지 장점들 때문에 학문적/실용적 관점에서 상당한 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 나노기술의 발전과 함께, polypyrrole로 구성된 구형 나노입자, 코어-셸 나노입자, 나노캡슐, 나노튜브, 나노복합재료 등의 서로 다른 형태를 지닌 나노재료들이 다양한 합성 방법들에 의해 제조될 수 있었다. 또한 이와 같은 나노재료들은 화학/바이오 센서, 슈퍼커패시터, 액추에이터, 탄소 전극 등 응용분야에 폭넓게 활용되어 왔다. 앞으로 관련 분야의 꾸준한 발전을 위해서 나노입자의 크기 및 형태 조절, 체계적 물성 고찰과 같은 기초 연구들이 대량 생산, 응용장치 설계 및 제작과 같은 실용화 연구들과 병행해서 지속적으로 수행되어야 할 것이다.

**Keywords:** conducting polymers, polypyrrole, nanoparticles, core-shell, nanocapsules, nanotubes, nanocomposites

## 1. 서 론

전도성 고분자의 프로토타입인 polyacetylene을 처음으로 발견한 Shirakawa, MacDiarmid, Heeger의 2000년 노벨화학상 공동 수상은 과학계는 물론 일반 대중들에게까지 전도성 고분자를 널리 알리는 계기가 되었다[1]. 현재 다양한 종류의 전도성 고분자가 개발 및 연구되었으며, 이들이 응용되고 있는 분야 또한 매우 광범위하다. 대표적인 전도성 고분자들로는 polypyrrole, polyaniline, polythiophene 및 그들의 유도체들이 있다(Figure 1). 그 중에서도 polypyrrole은 용이한 제조방법, 높은 전기전도도 및 환경적 안정성 등의 장점 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 화학적 중합에 의해 제조된 polypyrrole은 파우더 형

태인 반면, 전기 중합에 의한 polypyrrole 제조는 전극 상에 코팅된 형태의 필름을 형성한다. 이와 같은 polypyrrole의 중합 메커니즘은 상당히 복잡하고, 현재까지 여전히 다양한 주장들이 제기되고 있다[2]. Figure 2는 Diaz에 의해 제시된 가장 널리 알려진 polypyrrole 중합 메커니즘 중의 하나이다. 초기 단계에서 단량체의 산화반응에 의해 라디칼 양이온이 형성되고, 라디칼-라디칼 coupling은 bipyrrole dimer를 발생시킨다. 그리고 연속적인 환원 및 coupling 반응은 체인 propagation을 통해 최종적으로 polypyrrole을 형성한다. 이와 같은 중합 과정에서 일어나는 pyrrole-pyrrole coupling의 대부분은  $\alpha-\alpha'$  coupling으로 선형의 규칙성 있는 고분자 체인을 구성한다. 그러나  $\alpha-\beta$  coupling 또한 부분적으로 진행되며, 이것은 고분자 체인의 crosslinking을 유발함으로써 polypyrrole의 용매에 대한 불용성을 증가시키

<sup>†</sup> 주저자 (E-mail: jsjang@plaza.snu.ac.kr)

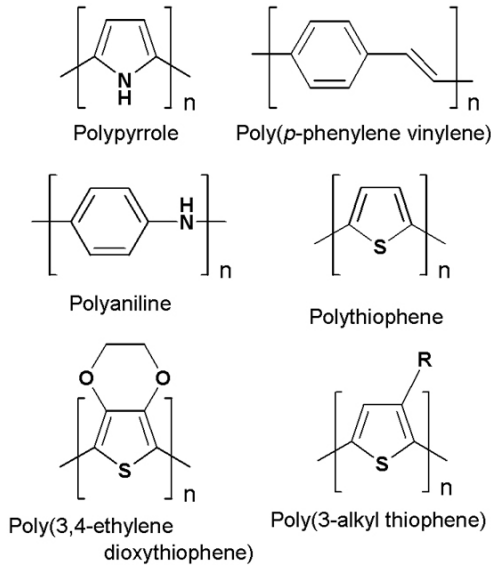


Figure 1. 대표적인 전도성 고분자들의 구조식.

는 역할을 수행한다(Figure 3). Polypyrrole은 산화정도에 따라 다른 전자 밴드 구조를 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 도핑되지 않은 중성인 상태에서는 3.2 eV의  $\pi-\pi^*$  밴드갭을 갖는다. 그러나 고분자 체인의 산화정도 증가와 함께, 기존의 밴드갭 내에 새로운 전자 구조들이 잇따라 형성되는데 이와 같은 상태를 polaron, bipolaron이라 일컫는다.

최근에는 나노과학의 발전과 함께, 다양한 나노재료의 제조와 응용에 관한 연구들이 매우 활발하게 진행되고 있다. 특히 탄소 나노튜브, 반도체 나노결정, 촉매/자성 나노입자에 관한 연구들은 상당히 심도있게 진행된 반면, 고분자를 포함한 유기물 나노입자에 관한 연구는 상대적으로 더디게 진행되고 있다. 전도성 고분자는 전기 전도도, 가역적 부피 변화, 전기 변색성 등의 고유 특성을 갖고 있으며, 이는 전도성 고분자가 금속 및 기타 무기 반도체들을 대체할 수 있는 하나의 좋은 재료임을 말해주고 있다[3]. 따라서 전도성 고분자, 특히 polypyrrole을 이용한 다양한 형태의 나노재료 제조 기술에 대하여 살펴보고 이들의 응용분야에 대하여 소개하고자 한다.

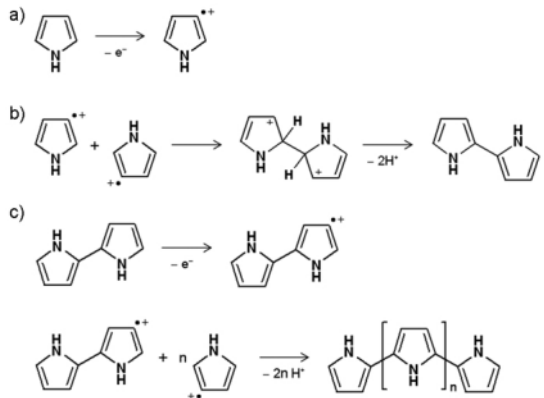


Figure 2. Pyrrole 단량체의 중합 메커니즘: a) 단량체의 산화반응, b) 라디칼 coupling, c) 체인 propagation.

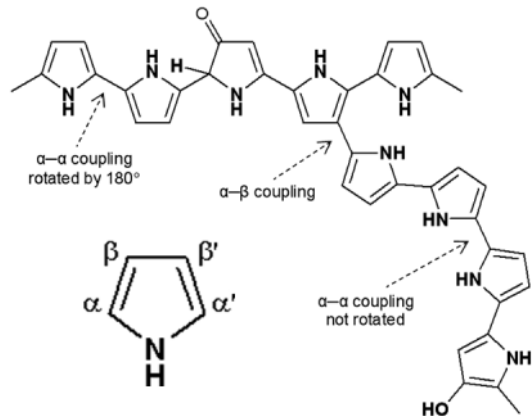
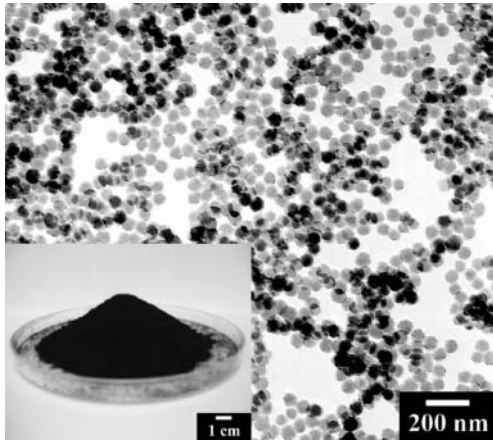


Figure 3. Polypyrrole의 가능한 체인 구조에 대한 간단한 모식도.

## 2. 다양한 Polypyrrole 나노재료 제조 방법

### 2.1. 구형 나노입자

구형의 polypyrrole 나노입자는 주로 수용액 상에서 계면활성제 또는 안정제 등을 이용해 제조할 수 있다. 대표적인 예로서 저온 마이크로에멀전 중합을 이용해서 수에서 수십 나노미터 크기의 polypyrrole 나노입자들을 용이하게 제조할 수 있었다[4]. 중합온도의 증가와

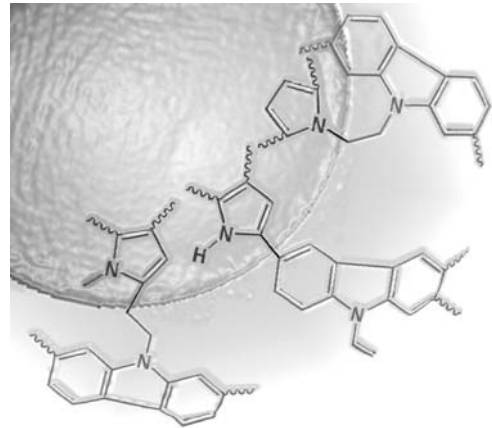


**Figure 4.** 마이크로에멀전 중합을 이용해 제조된 균일한 크기의 polypyrrole nanoparticle 투과전자현미경 사진(inset: 단일 중합반응을 통해 제조된 약 12 g의 polypyrrole nanoparticle 사진).

함께, 계면활성제의 체인 유동성이 증가하면서 미셀의 크기가 커짐에 따라 증가된 크기의 polypyrrole 나노입자를 얻을 수 있었다. 그리고 계면활성제의 소수성 체인 길이가 줄어들수록 micelle aggregation number는 감소했고 결과적으로 polypyrrole 나노입자의 크기는 작아졌다. 마이크로에멀전 중합은 Ostwald ripening effect와 같은 여러 가지 불안정화 요인에 의해 scale-up에 있어서 많은 문제점을 지닌 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 보고된 결과는 마이크로에멀전 중합을 이용해서 균일한 크기의 polypyrrole 나노입자를 단일 중합반응을 통해 10 g 이상 얻을 수 있었다(Figure 4)[5]. PVA, PVP와 같은 고분자 안정제를 이용한 전통적인 분산 중합 또한 polypyrrole 나노입자를 제조하기 위해 사용되어 왔다[6].

## 2.2. 코어-셸 나노입자

Polypyrrole에 기초한 다양한 형태의 코어-셸 입자들이 마이크로에멀전 중합, 씨드 중합 등을 이용해서 제조되었다. 마이크로에멀전 중합을 통한 코어-셸 나노입자의 제조는 일반적으로 미셀 내부에서의 서로 다른 액체 간 표



**Figure 5.** Polypyrrole 나노씨드와 poly(*N*-vinylcarbazole) 사이의 graft 공중합을 통한 코어-셸 나노입자의 형성[9].

면장력 차이에 의한 상분리에 근거한다. 이와 같은 방법에 근거해서 polypyrrole-PMMA 및 pyrene-polypyrrole 나노입자들이 제조될 수 있었다[7,8]. 아울러 균일한 크기의 polypyrrole 나노입자를 씨드로 제조한 후, ceric ammonium nitrate와 같은 강한 산화제를 이용해서 씨드 표면에서의 graft 공중합을 통해 발광특성이 있는 poly(*N*-vinylcarbazole)을 수 나노미터 크기로 코팅할 수 있었다(Figure 5)[9]. 그리고 cetylpyridinium chloride를 일종의 linker로 이용한 gold-polypyrrole 나노입자의 제조 방법 또한 개발되었다[10].

## 2.3. 나노캡슐

일반적으로 고분자 나노캡슐은 colloidal templating, lay-by-layer adsorption, crosslinking of micellar coronas, self-assembly approach 등을 통해서 제조되어 왔다. Polypyrrole 나노캡슐의 경우에는, gold 나노입자 및 AgCl 나노입자를 일종의 sacrificial cores로 이용함으로써 나노캡슐을 제조할 수 있었다[11,12]. 최근에는 soluble polypyrrole 나노입자를 sacrificial core로 이용한 polypyrrole 나노캡슐의 제조에 관한 하나의 흥미로운 연구 결과가 보고되었

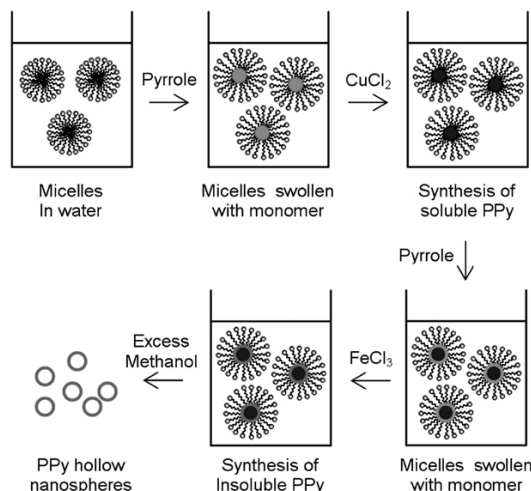


Figure 6. Soluble polypyrrole 나노입자를 이용한 polypyrrole 나노캡슐 제조방법.

다. Soluble polypyrrole은 상대적으로 약한 산화력을 갖는 cupric chloride ( $E^0 = +0.16 \text{ V}$ )을 이용해서 입자 형태로 제조되었으며, ferric chloride ( $E^0 = +0.77 \text{ V}$ )을 이용해 가교된 형태의 polypyrrole을 그 입자 위에 코팅 한 후, 코어 입자를 에칭함으로써 나노캡슐 구조를 용이하게 얻을 수 있었다(Figure 6)[13,14].

#### 2.4. 나노튜브

유·무기 재료를 통틀어 나노섬유 또는 나노튜브를 제조하기 위해 가장 많이 사용되는 방법은 alumina 또는 polycarbonate membrane를 이용한 hard-template 합성법이다. 이 방식은 Martin에 의해서 처음으로 개발되었으며[15], 이 외에도 soft-template 합성법, 전기방사법, 자기조립(self-assembly)법이 지속적으로 연구되고 있다. Hard-template를 사용한 제조 방식은 한쪽 방향으로 배열된 균일한 크기의 polypyrrole 나노튜브 생산을 가능케 하고, vapor deposition polymerization과 결합할 때 수 나노미터 수준에서 wall-thickness 조절이 가능하다는 장점을 갖고 있다[16]. 그러나 이와 같은 방식은 비교적 복잡한 합성단계를 거쳐서 매우 소량의 중합물만을 얻을 수 있다

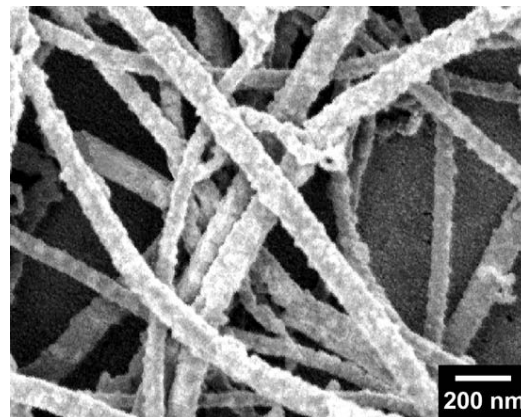


Figure 7. 역마이크로에멀전 상에서 제조된 poly-pyrrole 나노튜브의 주사전자현미경 사진[17].

는 매우 큰 단점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 이와 같은 hard-template의 단점을 극복하기 위한 새로운 합성법들이 모색되고 있다. 대표적인 예는 계면활성제를 이용한 soft-template 합성법이다. 최근 역마이크로에멀전 중합을 이용해서 매우 용이하게 polypyrrole 나노튜브를 제조할 수 있는 방법이 보고되었다[17,18]. 오일 상에서 sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate 계면활성제로 구성된 실린더 형태의 미셀을 제조한 후, 그 표면에서 중합을 진행함으로써 나노튜브 형태의 구조물을 얻을 수 있었다(Figure 7). 이와 같은 soft-template 접근법은 합성 단계가 매우 간단하고 쉽게 scale-up 할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

#### 2.5. 나노복합재료

Silica, palladium, platinum, maghemite와 같은 다양한 종류의 무기 나노입자들이 화학적/전기화학적 방법을 통해 polypyrrole, polyaniline과 같은 전도성 고분자 내에 도입되어 왔다[19]. Titania-polypyrrole 나노복합재료는 한쪽 말단기에 pyrrole moiety를 포함한 bifunctional ligand를 사용함으로써 one-pot synthesis를 통해 수 나노미터 크기의 anatase 나노입자가 polypyrrole matrix내에 도입된 형태를 제조할 수 있었다(Figure 8)[20]. 또한 poly-

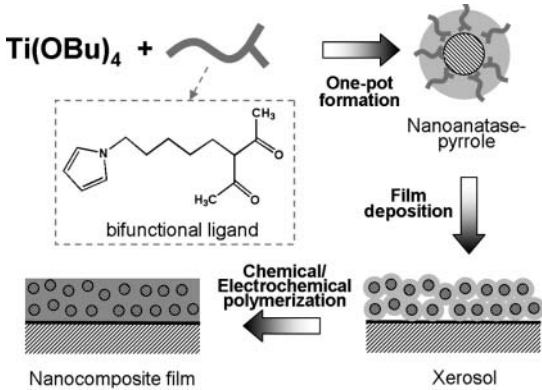


Figure 8. One-pot synthesis에 의한 titania-poly-pyrrole 나노복합재료 제조방법[20].

pyrrole-magnetite 나노복합재료의 경우 common ion adsorption effect를 통해 제조되었다 [21]. Magnetite 나노입자를  $FeCl_3$  수용액으로 처리했을 때, 산화제로 작용할 수 있는 철 양이온들이 magnetite 나노입자 표면에 흡착되고, pyrrole 단량체 첨가와 함께 magnetite 표면에서 중합이 진행되면서 결과적으로 magnetite 나노입자를 함유한 자성 polypyrrole 나노복합재료를 발생시킨다. 전도성 및 생분해성을 지닌 나노복합재료는 polypyrrole과 polylactide를 이용해 제조될 수 있었다[22]. Polylactide와 계면활성제가 용해된 수용액 상에서 에멀전 중합을 이용해 pyrrole을 중합함으로써 polylactide matrix 내에 polypyrrole 나노입자가 포함된 형태의 나노복합재료를 얻을 수 있었다.

### 3. 응용분야

#### 3.1. 화학/바이오 센서

전도성 고분자 고유의 도핑/디도핑(doping/dedoping) 메커니즘은 전도도, 중량, 컬러, 부피 등에 있어서 가역적인 변화를 일으킨다. 이러한 성질은 전도성 고분자가 특정 분석물에 대해 뛰어난 감응도(sensitivity)를 보이는 것을 가능케 한다. 아울러 전도성 고분자의 감응

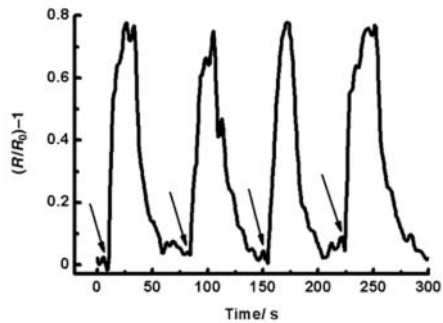
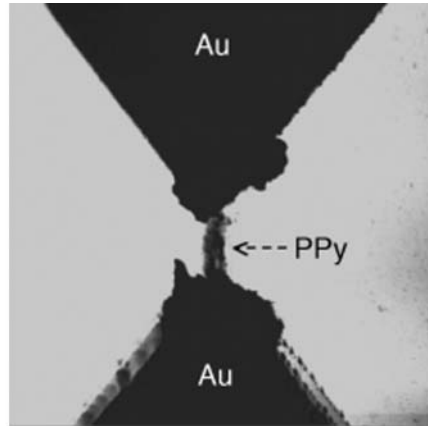


Figure 9. Gold microelectrodes 사이에 형성된 polypyrrole 나노와이어 사진과 암모니아 가스에 대한 그 나노와이어의 전기적 반응곡선[24].

도는 고분자 체인에 특정 관능기를 도입하거나, 중합과정에서 알맞은 도핑 이온을 첨가함으로써 선택적으로 조절될 수 있다. 따라서 다양한 종류의 전도성 고분자 센서를 개발하고 제조하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있는 실정이다. 최근에는 전도성 고분자 나노재료들이 높은 표면적에 의한 고분자-분석물 간의 증가된 상호작용 및 분석물의 빠른 확산 속도 때문에 센서 재료로서 많은 각광을 받고 있다. Polypyrrole 나노재료들은 toxic gas sensor, aroma sensor, humidity sensor, microbial noses 등 다양한 종류의 센서에 사용될 수 있다[23]. 예를 들어, 와이어 형태의 polypyrrole 나노구조물을 전극 사이에 일종의 lift-off process를 이용해서 제작할 수 있었고, 암모니아 가스에 대한 sensor로 사용되었다(Figure 9)[24]. 그

리고 glucose를 탐지하기 위한 polypyrrole 센서 또한 많은 연구가 진행되었다[25]. 흥미롭게도 polypyrrole 나노재료들로 구성된 센서의 경우 polypyrrole 나노재료들의 크기 및 형태에 따라 감응도에 있어서 상당한 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다[26].

### 3.2. 슈퍼커패시터(Supercapacitor)

전도성 고분자를 이용한 슈퍼커패시터는 값싼 원료비와 함께 높은 전기용량 에너지 밀도와 같은 장점이 있는 반면, life cycle과 ion transport 면에서는 상당히 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이러한 점을 극복하기 위해서 대부분의 전도성 고분자는 탄소 나노튜브와의 복합재료 형태로 많이 사용된다. 탄소 나노튜브의 높은 표면적과 전도도는 전도성 고분자의 산화/환원 특성을 증가시키는 역할을 한다. 다양한 합성방법에 의한 polypyrrole/탄소 나노튜브 복합재료들이 제조되었으며, 그들의 capacitance 값은  $260 \sim 350 \text{ F g}^{-1}$ 이었다[27,28].

### 3.3. 액츄에이터

전도성 고분자는 산화/환원 과정에서 가역적인 부피 팽창 및 수축을 일으킬 수 있고, 이와 같은 성질은 전도성 고분자를 이용한 다양한 액츄에이터의 제조를 가능케 했다. Polypyrrole의 경우, large strain (3% in-plane) to (30% out-of-plane), high strength, low operating voltage, biocompatibility 등의 장점을 갖고 있다. Gold 전극 위에서 전기 중합된 polypyrrole을 이용한 polypyrrole-gold bilayer로 구성된 마이크로 액츄에이터 제작에 관한 일련의 논문들이 발표되었고, plate를 들어올리거나 상자를 개봉할 수 있는 micromuscle 또는 마이크로미터 크기의 물체를 옮기거나 이동시킬 수 있는 microrobotic arm이 구현되었다[29].

### 3.4. 탄소 전구체

Polypyrrole은 가교된 체인 구조를 지닌 five-

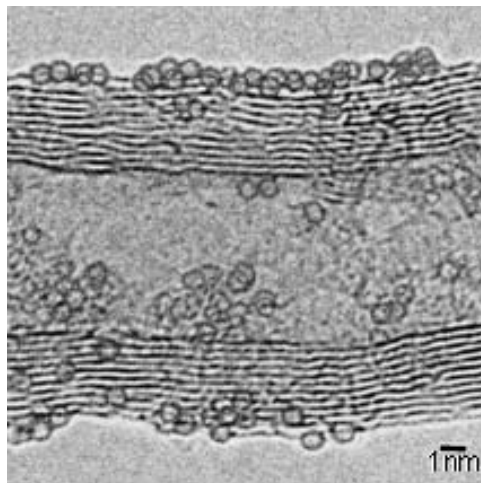


Figure 10. Polypyrrole 나노입자의 탄화공정을 통해 제조된 fullerene 입자 고해상도 투과전자현미경 사진(다층탄소나노튜브에 코팅된 형태)[31].

membered cyclic rings로 구성되어 있다. 따라서 polypyrrole 나노입자들은 다양한 탄소 재료들의 전구체로 사용될 수 있었다. 예를 들어, 철 이온이 도핑된 polypyrrole 나노입자는 탄화과정 중에 철 이온이 산화철 형태로 바뀌면서 자성을 띄는 탄소 나노입자 또는 나노튜브로 쉽게 전환될 수 있었다[5,30]. 이 방법은 복잡한 encapsulation process를 거치지 않았기 때문에 일정 형태의 자성 탄소 나노재료들을 대량으로 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 하나의 흥미로운 연구결과는 수 나노미터 크기의 polypyrrole 나노입자를 이용한 fullerene 입자의 제조이다. 탄화과정에서 graphitization이 진행됨에 따라 입자 중심에서 표면 쪽으로 mass transfer가 일어나면서 공동의 탄소구조, 즉 fullerene을 형성할 수 있었다(Figure 10)[31].

### 3.5. 기 타

그 밖에 응용분야로 트랜지스터, 저항체, 데이터 저장장치, 태양전지, field emission display, 약물전달, 부식 방지 등의 다양한 분야에 적용될 수 있다.

## 4. 결 론

다양한 형태의 전도성 polypyrrole 나노재료들의 합성 방법들에 대해 알아보았고, 그들의 응용분야를 간략히 정리했다. 좀 더 구체적인 정보는 최근 발표된 전도성 고분자 나노재료 관련 리뷰논문을 통해서 접할 수 있을 것으로 생각된다[3]. 이와 같이 전도성 고분자와 관련된 나노기술은 상당한 발전을 이루었지만, 금속 또는 무기 반도체 나노재료에 비해 상대적으로 많은 연구가 진행되지 못한 것이 사실이다. 따라서 전도성 고분자 나노입자의 형태 및 크기 조절, 대량 생산, 체계적 물성 고찰, 응용 장치 설계 및 제작 기술 등과 관련된 연구 및 개발이 관련 분야의 학문적·상업적 발전을 위해 앞으로 지속적으로 추진되어야 할 것이다.



## 참 고 문 헌

1. N. Hall, *Chem. Commun.*, 1 (2003).
2. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 283 (2000).
3. J. Jang, *Adv. Polym. Sci.*, **199**, 189 (2006).
4. J. Jang, J. H. Oh, and G. D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4016 (2002).
5. J. Jang, H. Yoon, *Small*, **1**, 1195 (2005).
6. M. R. Simons, P. A. Chaloner, and S. P. Armes, *Langmuir*, **14**, 611 (1998).
7. J. Jang and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, **15**, 977 (2003).
8. J. Jang and J. H. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 494 (2005).
9. J. Jang, Y. Nam, and H. Yoon, *Adv. Mater.*, **17**, 1382 (2005).
10. H. J. Shin, I.-W. Hwang, Y.-N. Hwang, D. Kim, S. H. Han, J.-S. Lee, and G. Cho, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4699 (2003).
11. S. M. Marinakos, D. A. Shultz, and D. L. Feldheim, *Adv. Mater.*, **11**, 34 (1999).
12. D. Cheng, X. Zhou, H. Xia, and H. S. O. Chan, *Chem. Mater.*, **17**, 3578 (2005).
13. J. Jang, X. L. Li, and J. H. Oh, *Chem. Commun.*, 794 (2004).
14. J. Jang, J. H. Oh, and X. L. Li, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2872 (2004).
15. C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 61 (1995).
16. J. Jang and J. H. Oh, *Chem. Commun.*, 882 (2004).
17. J. Jang and H. Yoon, *Langmuir*, **21**, 11484 (2005).
18. J. Jang and H. Yoon, *Chem. Commun.*, 720 (2003).
19. R. Gangopadhyay and A. De, *Chem. Mater.*, **12**, 608 (2000).
20. S. Roux, G. J. A. A. Soler-Illia, S. Demoustier-Champagne, P. Audebert, and C. Sanchez, *Adv. Mater.*, **15**, 217 (2003).
21. A. Chen, H. Wang, B. Zhao, and X. Li, *Synth. Met.*, **145**, 153 (2004).
22. G. Shi, M. Rouabhia, Z. Wang, L. H. Dao, and Z. Zhang, *Biomaterials*, **25**, 2477 (2004).
23. Q. Ameer and S. B. Adeloju, *Sens. Actuators B*, **106**, 541 (2005).
24. B. Dong, M. Kruttschke, X. Zhang, L. Chi, and H. Fuch, *Small*, **1**, 520 (2005).
25. M. Gao, L. Dai, and G. G. Wallace, *Synth. Met.*, **137**, 1393 (2003).
26. H. Yoon, M. Chang, and J. Jang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14074 (2006).
27. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1058 (2002).
28. C. Zhou, S. Kumar, C. D. Doyle, and J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **17**, 1997 (2005).

29. E. Smela, *Adv. Mater.*, **15**, 481 (2003).  
 30. J. Jang and H. Yoon, *Adv. Mater.*, **15**,  
 2088 (2003).

31. J. Jang and J. H. Oh, *Adv. Mater.*, **16**,  
 1650 (2004).

※ 저자 소개



장 정 식

1974~1978 서울대학교 공업화학과(학사)  
 1981~1983 서울대학교 공업화학과(석사)  
 1984~1988 Case Western Reserve  
 University,  
 고분자공학과(박사)  
 1988~1991 한국과학기술연구원,  
 선임연구원  
 1991~현재 서울대학교 화학생물공학부  
 교수



윤 현 석

1995~2002 한양대학교  
 응용화학공학부(학사)  
 2002~2004 서울대학교 응용화학부(석사)  
 2004~현재 서울대학교  
 화학생물공학부(박사과정)