

전도성 폴리머와 셀룰로오스 종이를 결합한 EAPap 작동기

Conductive Polymer Coated Electro-active Paper (EAPap) as Hybrid Actuator

윤성률*·김재환**·Zoubeida Ounaies***·S.D.Deshpande****
Sungryul Yun, Jaehwan Kim, Zoubeida Ounaies and S.D. Deshpande

Key Words : Electro-active paper(EAPap), Single wall Carbon nanotube(카본 나노튜브), Polyaniline(폴리아닐린), Polypyrrole(폴리파이롤), Actuation(동작), Electrical conductivity(전기적 전도성)

ABSTRACT

Electro-Active Paper (EAPap) is attractive for EAP actuator due to its merit in terms of light weight, dry condition, large displacement output, low actuation voltage and low power consumption. The EAPap is based on cellulose paper, and is shown to involve primarily transport of ions in response to an external electric field. This actuating mechanism is similar to conductive polymer based actuators. For performance improvement of EAPap, hybrid actuators are tried. The actuators based on cellulose paper attached conducting polypyrrole, polyaniline and single wall carbon nanotube/ polyaniline(emeraldine base) have been achieved by Electro chemical deposition and mechanical deposition of the polymers onto cellulose paper.

1. 서론

과거 10 여 년간 외부 자극에 의해 큰 변형을 낼 수 있는 지능재료들이 출현하면서 인공 근육을 만들 수 있는 가능성이 있는 전기활성 고분자 (Electro-active polymer, EAP) 작동기는 많은 관심을 받고 있다. EAP 는 외부의 자극에 의해 큰 변위를 생성할 수 있고 근육과 같은 탄력성이 있어서 다른 재료기술들이 발휘할 수 없는 특성과 성능을 가지고 있다[1-3]. 따라서 EAP 는 차세대 마이크로 로봇, 오락산업 또는 초소형 비행체의 구동과 같은 폭넓고 많은 응용분야에 가능성을 제시하고 있다. 하지만, 지금까지 개발된 EAP 는 제한된 성능으로 인해 작동력 증가, 빠른 응답, 내구성 등의 개선이 필요하다. 특히, 초 경량 EAP 작동기에 있어서 전력의 공급은 응용 디바이스와 연계하여 매우 중요한 문제이다.

최근에 종이를 이용한 EAP 가 개발되어 관심을 받고 있다.[4] Electro-active Paper (EAPap)라고 불리는 이것은 셀룰로오스를 근간으로 하는 종이로서 전기장을 가했을 때 변위가 발생하는 것을 세계 최초로 발견하였다.[5] EAPap 작동기는 1~3Vpp 의 낮은 전압 하에서도 구동하여 큰 변위가 나오며 소모전력이 ~10mW/cm²로 낮고 수십 Hz 에서도 구동

이 가능하다. 특히 습도 60%RH 이상의 대기 상태에서 이러한 변위를 가진다는 장점을 가지고 있다 하지만 EAPap 는 모체인 셀룰로오스 종이의 강성이 낮고, 전기적 가진에 의해 발생하는 끝 단 힘이 작은 단점을 가지고 있다.

일반적인 전도성 폴리머 작동기 (Conductive Polymer Actuator)는 전해질 속에서 산화, 환원 과정 동안 음이온의 출입에 의해, 부피가 변하지 않는 필름에 코팅된 전도성 폴리머의 표면이 수축, 이완되는 현상을 이용한다[1]. 이와 같은 전도성 폴리머의 작동 원리와 EAPap 작동기가 대기 중 구동이 가능하다는 장점을 이용하여 EAPap 의 성능을 향상 시키기 위해 전기·화학적 시스템을 이용하여 균일한 두께의 전도성 폴리머를 EAPap 작동기 표면에 electro-generation 한 후 습도와 온도가 조절되는 환경 챔버안에서 성능 테스트를 수행하였다. 이에 사용된 전도성 폴리머는 폴리파이롤 (Polypyrrole), 폴리아닐린(Poly aniline), 탄소 나노튜브(Single wall carbon nanotube) · 폴리아닐린 (Polyaniline-emeraldine base) 복합체이다.

따라서 본 논문에서는 기존 EAP 의 단점을 보완할 가능성을 가진 EAPap 의 성능 향상을 목적으로 다양한 전도성 폴리머와 EAPap 가 전기·화학적, 기계적으로 결합된 하이브리드 작동기의 성능에 관한 연구를 기술하였다.

2. Conductive Polymer coated EAPap

2.1 Polypyrrole 을 코팅한 EAPap

* 인하대학교 기계공학과 대학원
E-mail : ysy1129111@empal.com
Tel : (032) 874-7325, Fax : (032) 868-1716

** 인하대학교 기계공학과 대학원

*** Virginia Commonwealth University

**** 인하대학교 기계공학과 대학원

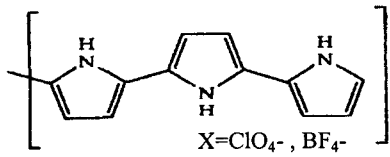


그림 1. dopant 를 가진 Polypyrrole 의 구조

폴리파이롤(Polypyrrole)은 잘 알려진 전도성 고분자로서 이의 표면 충전 특성들은 재료의 합성과정 동안 다른 dopant 의 (-)이온을 사용함으로써 목적에 맞게 쉽게 수정이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서 Polypyrrole 은 EAPap 에 electro-generation 함으로써 코팅하였다. Polypyrrole 형성에 필요한 전해질 solution 은 Acetonitrile solution [100ml]에 Pyrrole[0.2M] monomer 와 Lithium perchlorate trihydrate[0.1M], Lithium tetrafluoroborate, 98%[0.1M], Tetraethyl ammonium hexafluorophosphate, 98%[0.1M]이며 electro-generation 에 의해 각각 ClO_4^- , BF_4^- dopant 를 가진 Polypyrrole 을 EAPap 샘플 위에 코팅하였다. Electro-generation 과정에서 EAPap 와의 전기·화학적 결합을 위해 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 일정 전류밀도를 공급하는 Galvanostatic method 를 사용하였으며 이는 Solartron Electrochemical Interface unit [Model SI 1287]을 통해 수행되었다. 이에 사용된 Counter electrode 는 Platinum plate 이며, reference 는 saturated Calomel electrode 이고, working electrode 는 evaporator (진공 증착기)를 이용해 EAPap 표면에 증착한 gold 를 사용하였다. Electro-generation 시간(30min, 60min, 90min, 120min)과 dopant 의 종류에 따라 polymer 의 두께와 polymer 표면의 전도성이 틀려지므로 이에 따라 작동기의 변위 성능을 평가하였다.

2.2. Polyaniline 을 코팅한 EAPap

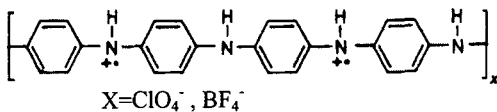


그림 2. dopant 를 가진 Polyaniline 의 구조

PANi(Polyaniline)는 Polypyrrole 과 함께 잘 알려진 전도성 고분자로서 합성하기 쉽고 환경적인 안정성이 좋으며 산화·환원 과정 없이 doping 이 가능하다는 장점이 있다. 여기에서는 Polyaniline 을 EAPap 에 접합 시킴으로써 기존의 EAPap 작동기 성능을 향상시키는데 중점을 두었다. Polyaniline 은 PC(Propylene carbonate)에 di-chloroacetic(DCA)를 넣은 solvent 를 형성하고 aniline(Aldrich) [0.25M] 과

Polypyrrole 의 경우에 사용했던 dopant (ClO_4^- , BF_4^-) [0.1M]를 사용함으로써 형성된다. 그리고 질소 가스를 플라스크에 채운 상태로 stirring 을 하였다. Electro generation 과정에서 EAPap 와의 전기·화학적 결합을 위해 0.7V 의 정 전압을 걸어주는 Potentialstatic 방법을 사용하였으며 생성된 Poly aniline 이 결합된 EAPap 작동기에 남아있는 solvent 의 제거와 기계적인 결합을 강화시키기 위해 건조기 안에서 90°C 로 가열하였다. Electro-generation 방법은 Polypyrrole 의 경우와 동일하며 역시 시간(15min, 30min, 45min, 60min)에 따라 polymer 의 두께와 polymer 표면의 전도성이 틀려지므로 이에 따라 작동기의 변위 성능을 평가하였다.

2.3 SWNT(Single wall carbon nanotube) and Polyaniline(emeraldine base) based EAPap

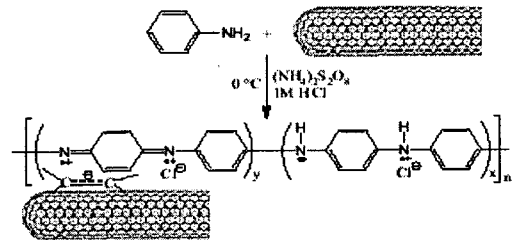


그림 3. Polyaniline(EB) 과 CNT 복합체의 결합 구조

본 연구에서는 SWNT(Single wall carbon nanotube) 와 PANi(Polyaniline emeraldine base)를 혼합한 하이브리드 재료를 EAPap 에 접합 시킴으로써 기존의 EAPap 가 가지고 있는 단점을 보완하고자 하였다. 여기서 SWNT 는 전기적 가진에 의한 구동 힘이 작은 EAPap 작동기의 단점을 보완할 목적으로 사용되었으며, SWNT 는 EAPap 의 강성을 보완할 수 있으며 변위 향상에도 좋은 영향을 미칠 것이라고 예상하였다. PANi 는 대기 중에서 안정성과 전도성이 좋은 대표적인 전도성 고분자 물질로서 EAPap 의 복합적 성능 향상 목적으로 사용되었다. SWNT(Aldrich)는 일반적으로 NMP (1-Methyl-2-pyrrolidone) 와 DMAc(Dimethyl acetamide) solution 안에서 고루 퍼지는 성질이 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 SWNT 가 solution 에 잘 섞이게 하기 위해서 DMAc(Dimethyl acetamide) solution 을 사용하고 전체 복합물질의 중량비는 solid 15% : solvent 85%으로 고정하였다. SWNT 와 PANi 로 구성된 solution 의 퍼짐이 잘 일어나도록 40KHz 의 초음파를 bath 에 공급하는 Ultrasonic sonicator (Fisher FS

20)를 사용하여 각각의 solution 을 만든 후 Spin-coating machine (Laurell)을 사용해 EAPap 샘플에 코팅하였다. DMAc 의 끓는점은 약 165°C 이며, 이 온도는 물의 끓는점보다 높아서 기본적으로 free water 와 boundary water 를 포함하는 셀룰로오스 종이(모체인 EAPap 작동기의 수축을 유발시키므로 DMAc solvent 의 증발 온도를 낮추기 위해 vacuum oven (1×10^{-1} torr)을 사용하였다.

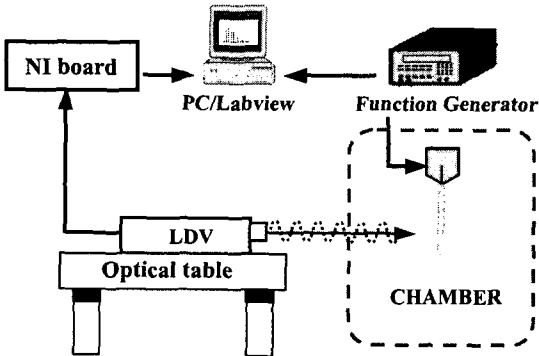


그림 4. EAPap 작동기 변위 측정 장치

3. 성능 평가

양면이 Polypyrrole 로 코팅된 EAPap 작동기의 구동 주파수에 따른 변위를 dopant 의 종류, electro-generation 시간에 따라 측정하였다. EAPap 작동기에 사용된 셀룰로오스 종이(S11,S23,S31,S51) 중 전도성 고분자 코팅을 했을 때 좋은 성능을 보인 s51 을 선택하였다. 또한 구동을 위해 Polypyrrole 이 코팅된 EAPap 작동기가 전기적 안정성을 유지하며 최대 변위를 보이는 전압인 6V 를 function generator (Agilent 33220A)로 가진 하였고, 이의 변위를 측정하기 위해 온도와 습도를 제어할 수 있는 환경 챔버안에서 LDV (laser doppler vibrometer) 를 이용한 시스템을 사용하였다. Poly pyrrole 이 코팅된 EAPap 작동기에서는 Polypyrrole 의 dopant (BF_4^-)를 사용한 경우, dopant (ClO_4^-)를 사용한 경우보다 뛰어난 변위 성능이 나왔으며, 인가한 전압에 의한 최대 끝 단 변위는 90 분 동안 electro-generation 한 샘플에서 나타났다. 이는 첫 번째 공진 주파수가 위치한 3.3Hz 에서 10.5mm 로 최대였다. 동일한 조건에서 Polyaniline 이 코팅된 경우에 최대 끝 단 변위는 45 분 동안 electro-generation 한 샘플에서 나타났으며, 두 dopant (BF_4^- , ClO_4^-)를 사용한 경우 모두 최대 끝 단 변위가 동일 주파수에서 10.3mm 로 Polypyrrole 과 거의 동일하였다.

이는 동일한 전기적 조건하에 EAPap 작동기의 최대 끝 단 변위인 4.5mm 보다 크게 향상된 결과이다. 또한 EAPap 작동기와 같이 습도가 증가할수록 끝 단의 변위도 증가하였으며, 최대 끝 단 변위는 23°C, 습도(90%) 에서 발생하였다. 이는 습도가 증가할수록 EAPap 작동기의 모체인 셀룰로오스 종이의 강성이 낮아지고 내부 이온들의 움직임이 증가하여 전도성 고분자인 Polypyrrole 과 Polyaniline 표면에 이온이 전이됨으로써 전도성 고분자가 코팅된 EAPap 작동기에 수축과 이완 현상이 발생하기 때문이다.

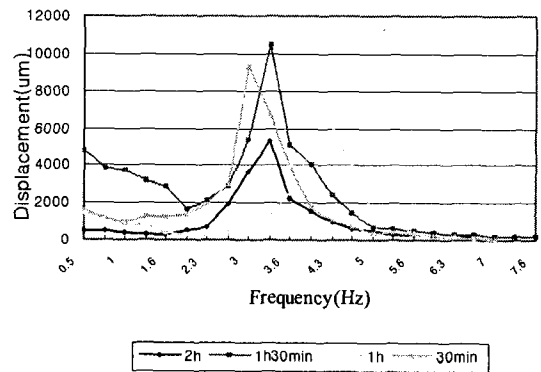


그림 5. Electro-generation 시간에 따른 dopant (BF_4^-)를 가진 Polypyrrole 이 코팅된 EAPap 작동기 변위

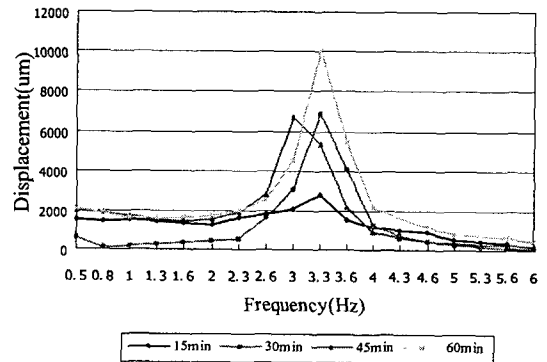


그림 6. Electro-generation 시간에 따른 dopant (BF_4^-)를 가진 Polyaniline 이 코팅된 EAPap 작동기 변위

4. 작동원리

EAPap 작동기는 압전 효과와 이온 전이 효과에 의해 변위가 발생하며 재료의 극성과 관련된 이온 전이 현상이 더욱 지배적인 것으로 보인다.[4] 셀룰로오스는 EAPap 작동기의 모체이며 내부의 수산기는 공기중의 물과 반응하며 비결정질 영역에

서 흡수 될 수 있기 때문에 전압을 인가 했을 때 흡수된 물이 반응하여 극성을 띠는 이온 상태로 되며 이런 이온들의 전이 현상은 EAPap 의 변위 발생에 큰 영향을 미친다.

본 연구에서 사용한 Polypyrrole 과 Polyaniline 이 코팅된 EAPap 작동기는 지배적 작동 원리인 이온 전이 현상에 의한 변위를 극대화 할 목적으로 사용되었다. 먼저 Polypyrrole 의 경우 강한 탄소 결합 구조가 아니므로 원래 플렉서블한 구조를 가지며 dopant 가 구조 속으로 침투하기 쉽다. 또한 이를 사용하고 전압을 인가할 경우 화학적 결합 구조 네트워크는 더욱 플렉서블하게 변한다.[6] 이는 작동기에 전압을 인가하여 이온이 이동했을 때 표면에 코팅된 Polypyrrole 구조의 수축과 이완이 잘 일어나게 만들 수 있다. 본 연구에서 사용한 dopant 는 ClO_4^- , BF_4^- 이며 실험 결과 BF_4^- 이온을 사용했을 때 더 큰 변위를 확인 할 수 있었다. 이는 상대적으로 크기가 작은 BF_4^- 이온을 사용할 경우 ClO_4^- 보다 Polypyrrole 구조에 더 많이 침투하기 때문이며 이는 표면 전도성을 향상 시킨다. Polyaniline 의 경우 Polypyrrole 보다 강한 탄소 결합 구조를 가지며 이로 인해 환경적 안정성이 매우 뛰어난 전도성 고분자이지만 강한 탄소 결합 구조 때문에 dopant 가 Polypyrrole 보다 쉽게 침투하기 어렵다. 그러나 역시 전압을 인가하면 구조가 플렉서블해지므로 이온이 이동해서 표면의 수축과 이완을 용이하게 하며 큰 변위를 확인 할 수 있었다.

5. 응용 분야

EAPap 는 낮은 전압에도 구동을 하고, 소모전력이 인체에 해를 미치지 않는 마이크로파의 한도 이내로 낮으므로 마이크로파로 원격 구동을 할 수 있다. 따라서, 마이크로파로 원격 구동되는 EAPap 는 선형 작동기, 마이크로 로봇 및 엔터테인먼트, 음향 증폭기 및 지능형 소음 저감기, 원격 구동되는 회전 날개와 같은 다양한 응용분야 에 적용할 수 있다. 또한 자연에서 쉽게 얻을 수 재료이며 재료의 소모 비용이 저렴하다는 장점이 있다.

전도성 폴리머를 이용한 EAPap 작동기는 앞에서 설명한 EAPap 작동기의 장점을 활용할 수 있으며 보다 향상된 변위 성능으로 인해 EAPap 작동기의 응용 분야 중 급힘 운동을 이용한 응용분야에 현실성을 더해줄 가능성을 가지고 있다. 급힘 운동을 이용하는 EAPap 작동기의 응용 분야는 Rectena 를 적용함으로써 원격 구동이 가능한 선형

작동기, 마이크로 로봇, EAPap 작동기가 마이크로 파워 전달 체계를 구성함으로써 응용 가능한 마이크로 비행체를 들 수 있으며, 특히 폴리머를 기반으로 하는 MEMS 기술을 접목시킨다면 곤충과 같은 메카니즘을 가진 마이크로 로봇의 설계에 응용이 가능하다.

6. 결론

EAPap 는 셀룰로오스 종이를 모체로 하는 전기활성 고분자 작동기로서 초 경량이며, 구동 전압이 낮고 건조 상태에서 작동 가능한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이의 성능 향상을 위해 전도성 고분자인 Polypyrrole 과 Polyaniline 이 코팅된 EAPap 작동기를 사용함으로써 끝 단의 변위를 향상 시켰으며, EAPap 작동기의 단점인 낮은 강성과 작은 구동 힘을 향상 시키면서 보다 전도성이 좋은 전극으로 사용할 수 있다고 예상되는 SWNT (single wall carbon nanotube)와 Polyaniline 으로 구성된 하이브리드 고분자의 합성에 관한 연구를 수행하였다. 앞으로 이를 이용한 작동기 연구가 활발히 진행된다면 EAPap 작동기의 단점 보완 및 성능 향상을 통해 원격 구동되는 초 경량 작동기의 구동 메커니즘을 구현하는데 큰 기여를 할 가능성이 크다.

참고 문헌

- (1) Y. Bar-Cohen Ed., *Electro-active Polymer(EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, SPIE Press, 2001
- (2) M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson and J. Smith, "Ionic polymer-metal composites(IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles-a review," *Smart Materials & Structures*, 7 (6), R15-R30,1998
- (3) R. Pelrine, R. Kornblh and J. Joseph, "Electrostriction of Polymer Dielectrics with Compliant Electrodes as a Means of Actuators," "SPIE's 7th Annual Symposium on Smart Structure and Materials, Vol.3987, 203-209, Newport Beach, CA, USA, March 2000.
- (4) J. Kim, J.Y. Kim and S.J. Choe, "Electroactive Paper: Its possibility as Actuator" SPIE's 7th Annual Symposium on Smart Structure and Materials, vol 3987, 203-209, Newport Beach, CA, USA, march 2000.
- (5) J. Kim, Y. B. Seo, "Electro-active paper Actuators," *Smart Materials & Structures*, 11, 355-360, 2002
- (6) H.S.Nalwa Ed., *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers*, vol 2, 1997