셀룰로오스 압전종이의 특성 및 음향응용 가능성

Cellulose piezoelectric paper: Characteristics and Its Possibility for Acoustic Applications

김재환† ·김정환*·이상우**·김흥수***
Jaehwan Kim, Jung Hwan Kim, Sang Woo Lee and Heung Soo Kim

Key Words: Piezoelectric Paper (압전종이), Cellulose (셀룰로오스), Piezoelectricity (압전), Acoustic Applications (음향응용).

ABSTRACT

This paper reports a piezoelectric paper made with cellulose. Since cellulose has merits in terms of biodegradability, biocompatibility, abundance in nature, lightweight and cheap, piezoelectric paper can bring a broad technological impact in many areas, for example, sensors, actuators, speakers, microphones and microelectromechanical systems. Fabrication and characterization of the piezoelectric paper are illustrated and its possibility for acoustic applications is addressed with some preliminary device demonstrations.

1. 서 론

셀룰로오스는 나무나 식물에서 얻어지는 천연재료로서 이를 가지고 만든 압전종이는 다른 반도체 재료나 나노재료들과 다르게 인체에 무해하고 자연에서 소멸되는 자연친화적인 특징이 있다. 본 연구단에서는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 종이에서 전기장에 의해 변위가 발생하는 것을 발견하고 이를 생체모방 종이작동기 (Electroactive paper, EAPap) 라고 하였다 [1].

EAPap 은 셀룰로오스 종이를 가지고 만든 작동기로서, 큰 변형을 내고, 가볍고, 유연하고, 건조하고, 낮은 작동전압, 적은 전력소모의 특징을 가지므로 많은 장점이 있다. 지금까지 셀룰로오스 종이를 이용한 EAPap 은 0.25V/μm 의 낮은 전압에도 작동을 하고, 소모전력이 ~10mW/cm^2 로 낮고, 길이대비 약 10%의 굽힘변형이 나오며, 수십 Hz 까지 작동이 가능하다 [2,3]. 더욱이 EAPap 은 수분을 특별히 공급하지 않고도 건조한 상태에서 몇 시간 동안 동작하는 특징이 있다. 이러한 특징은 초경량 소형 디바이스에 응용하기에 적합하다. 따라서 셀룰로오스로 EAPap 작동기를 만든다면 유연하고 자연친화적이며 가격이 싼 디바이스를 만들 수 있다. 특히 초소형 벌레로봇, 초소형 비행체, 오락산업의 기구들과 같이 초경량, 대변위가 요구되는 응용분야에서는 원격구동을 함으로서 소모전원을 탑재하지 않고 활동범위를 넓힐 수 있는 초경량 전기작동 고분자 작동기가 필수적인데, EAPap 을 마이크로파 원격구동 장치와 통합하면 이러한 원격구동 생체모방 작동기의 구현이 가능하다. 그림 1 은 EAPap 으로 만든 종이작동기의 예이다.

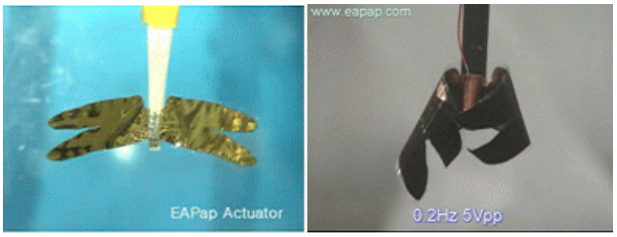

Fig. 1. Dragonfly prototype made with cellulose EAPap.

EAPap 의 작동 원리는 압전 효과와 이온 전이효과가 복합적으로 나타나는 것으로 알려져 있다 [2]. EAPap 을 만든 셀룰로오스는 셀룰로오스 II 로서 단사정계(monoclinic)의 결정구조를 갖는데 이 결정구조는 비중심대칭(noncentrosymmetry) 으로 압전성을 가진다. 한편, EAPap 을 이루는 셀룰로오스는 결정영역(crystal domain)과 비결정영역이 섞여 있는데, 비결정영역(amorphous domain)은 결정영역의 주위에서는 배열된 형태를 띈다. 따라서 EAPap 의 압전성은 셀룰로오스 II 의 결정구조와 이와 인접한 배열된 영역에 의해 발생한다고 볼 수 있다. 반면에 비결정영역에는 많은 수산기가 있어서 쉽게 다른 이온이나 물분자와 반응을 하게 된다. 예를 들면, EAPap 내에는 셀룰로오스를 녹이는데 사용한 나트륨 분자들이 잔존하기도 한다. 따라서, 전기장이 EAPap 에 인가되었을 때 셀룰로오스의 비결정영역

† 인하대학교 기계공학과
E-mail : jaehwan@inha.ac.kr
Tel: (032) 874-7325, Fax: (032) 832-7325
* 인하대학교 기계공학과
** 인하대학교 기계공학과
*** 대구가톨릭대학교 기계자동차공학부

에 산재해 있는 이온이 물분자와 함께 움직이면서 EAPap 에 변형을 발생시킨다. EAPap 작동기의 성능이 습도와 같은 환경적인 요인에 민감한 것은 바로 이러한 이온전이효과 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전도성 고분자, 탄소나노튜브, 치토산(chitosan) 및 여러가지 고분자를 도포하거나 혼합한 하이브리드 EAPap 이 연구되었다 [4-8].

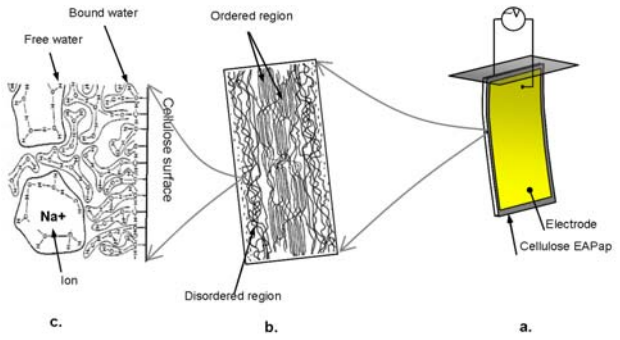

Fig. 2. Schematic structure of cellulose EAPap.

만일 셀룰로오스 EAPap 에서 압전효과를 극대화한 종이를 만든다면 기존의 압전세라믹이나 폴리머와는 차별화된 압전재료의 응용분야를 이룰 수 있을 것이라는 아이디어에 착안하여 압전효과를 향상시킨, 압전종이(piezoelectric paper)를 개발하였다. 본 논문에서는 압전종이의 제조방법과 기계적 특성 및 압전 특성 평가를 설명하고 응용분야의 일례로서 음향분야의 응용 예 및 향후 가능성에 대하여 이야기한다.

2. 실 험

2.1 압전종이 제조

EAPap 은 셀룰로오스 펄프를 용해하여 재생시킨 재료이다. 셀룰로오스의 용해에 다양한 용매를 사용할 수 있는데, 본 연구에서는 크산틴염을 사용하는 것보다 공해가 적고, 반응이 빠르고, 쉬우며, 재현성이 좋은 LiCl/DMAc 용매를 사용하였다 [9]. 그림 3 은 셀룰로오스 EAPap 의 제조공정이다. 여기서 압전효과를 향상시키기 위해서는 일차적으로, 셀룰로오스를 재생하는 과정에서 모든 이온과 용매를 제거하여 순수한 셀룰로오스만 남아서 재생이 되도록 하여야 한다. 이를 위해 세정공정에서 이온수와 알코올의 혼합액을 사용하고 이를 다시 세정하는 여러 단계를 거치도록 하였다. 두 번째로는, 재생된 셀룰로오스를 건조하면서 인장(stretching)하여 셀룰로오스 체인이 배열이 되도록 하였다. 인장 및 건조를 통해 결정영역을 키우고 비결정영역도 결정영역을 따라 배열되게 함으로서 압전효과를 키울 수 있다.

2.2 특성 평가

제조된 압전종이는 영률, 항복강도와 같은 기계적 특성을 평가하였다. 압전종이의 물성은 온도 및 습도와 같은 환경인자에 민감할 수 있으므로 특수하게 제작된 인장시험기를 온도 및 습도의 조절이 가능한 환경챔버 내에 설치하여 환경인자를 일정하게 맞추고 물성을 평가하였다 [10]. 시편의 크기는 길이 50 mm, 폭 12mm, 두께 약 30μm 이고, 물성방향에 따라 0°, 45°, 90°의 세 종류로 구분을 하였다.

한편, 압전종이를 인장하면 두께 방향으로 전기가 발생하는데, 이를 직접 압전효과 (direct piezo-electric effect)라고 한다. 이를 측정하기 위해 압전종이의 양면에 진공증착기(삼한, SHE-6D-350T)를 사용하여 얇은 금 전극을 입히고, 미소전류계(Keithley, 6485 picoammeter)와 Labview 를 사용하여 인장 시 발생하는 전류를 측정하였다. 그림 4 는 압전상수를 측정하는 장치의 개념도이다.

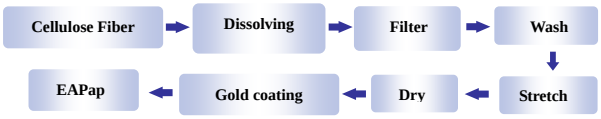

Fig. 3. Fabrication process of cellulose EAPap.

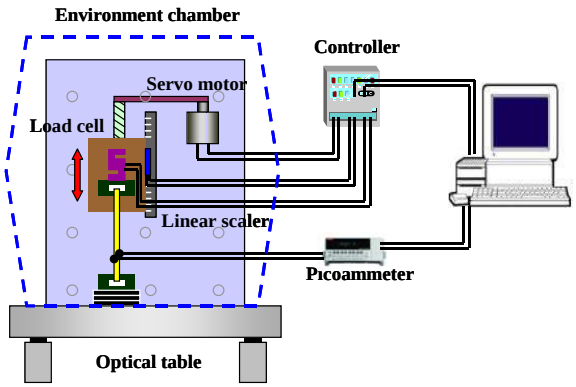

Fig. 4. Schematic of piezoelectric charge constant measurement based on direct piezoelectricity.

3. 실험결과

셀룰로오스 압전종이를 만든 결과, 영률은 기존의 셀룰로오스 EAPap 이 5-6GPa 인 것에 반해 18GPa 로 약 3 배 가량 증가하였으며, 항복강도는 80MPa 에서 120MPa 로 증가하였다. 압전 재료의 면내 압전 전하 상수는 외부에서 가해진 면내 수직 응력에 따라 압전 재료의 전극 표면에 유도되는 단위 면적당 전하의 양으로 정량화 할 수 있다. 압전종이는 선형 탄소성재료인데 유도되는 전하를 보면 탄성과 소성의 두 개 구간으로 나누어짐을 알 수 있

다. 선형구간에서 70pC/N, 비선형구간에서 132pC/N 의 압전전하상수를 얻었다. 이 값은 작동기로 주로 사용되는 압전 세라믹의 대표재료인 PZT-5A 의 171pC/N 와 센서로 주로 사용되는 압전 폴리머인 PVDF 의 23pC/N 에 비교해 보면 중간적인 값을 가진다. 압전종이의 물성 방향에 따른 압전 특성을 알아보기 위해 0°, 45°, 90° 의 세 개의 시편에 대해 유도되는 전하량을 측정하였다. 동일한 응력 하에서 90° 시편에서 가장 많은 전하가 유도되었고, 0° 시편에서 가장 적은 전하가 유도 되였다. 선형구간과 비선형구간에서의 압전전하상수 값을 Table.1 에 나타내었다. 선형구간에서 0°, 45° 시편의 압전전하상수는 각각 90° 시편의 27%와 44%이다. 이는 EAPap 의 물성 방향이 압전상수와 밀접한 관계가 있다는 것을 알려준다.

Table 1. Piezoelectric charge constants of EAPap according to material orientation.

Material orientation (degree)	d_{31}(pC/N)	
	Elastic	Plastic
0	19	34
45	31	62
90	70	132

4. 응용분야

압전종이는 탐사 및 정찰에 사용될 수 있는 초소형 벌레로봇, 초소형 비행체, 오락산업, 음향 등에 사용할 수 있으며 초경량 우주구조물에도 응용될 수 있다. 종이는 값이 싸고 자연계에서 썩어 없어지므로 공해를 일으키지 않아 회수를 하지 않더라도 괜찮다. 또한, 원격으로 구동되는 종이로봇은 영화 오락에 사용할 수 있는 인공 꽃, 곤충 등을 만들 수 있으며 벽에서 스테레오 음을 내는 스마트 벽지를 만들 수도 있다 (그림 5).

그림 6 은 압전종이를 사용하여 스피커를 만든 예로서 압전종이를 잎 형상으로 자르고 양면에 도전성 전극을 만든 후 전선으로 줄기형상을 만들어 부쳐서 만든 꽃 스피커이다. 이러한 스피커는 환경친화적으로서 나무나 꽃 형상의 식물로봇을 만들어 소리를 내거나 각종 환경 공해를 감지하도록 할 수 있다. 앞으로 스피커 성능을 개선하고 정량적으로 성능을 평가하는 일이 남아 있다.

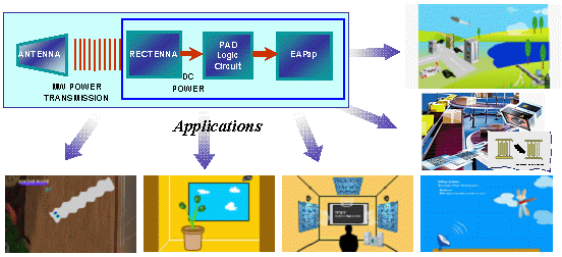

Fig. 5. Applications of Piezoelectric Paper.

Fig. 6. An example of flower speaker made with piezoelectric Paper.

압전종이의 압전성은 표면탄성파 (Surface Acoustic Waves, SAW) 디바이스에 쓰일 수 있는데, 이를 이용하면 SAW 온도센서, 습도센서, RFID 를 만들 수 있다. 특히, SAW RFID 는 칩레스형으로서 전원이 없이 RFID 기능을 할 수 있어서 저가의 RFID 에 매우 좋은 기술이다. SAW RFID 를 압전종이에 만들기 위해서는, 그러나, 정교한 Interdigital Transducer (IDT) 전극을 만들어야 하는데, 본 연구단은 Micro-transfer printing 기술이라는, 소위 고무스탬프에 금박막을 입혀서 셀룰로오스 종이에 찍는 기법을 개발하였다. 그림 7 은 압전종이 위에 제조된 IDT 형태로 압전종이로 만든 SAW RFID 로서 IDT 의 전극간격은 26μm 이다.

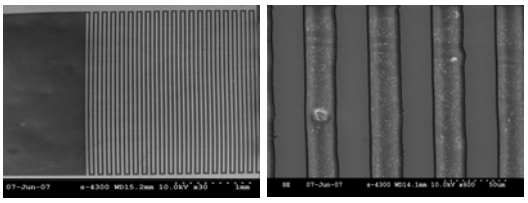
Fig. 7. IDE pattern made on cellulose piezoelectric paper.

5. 결 론

셀룰로오스로 압전종이를 만드는 공정과 기계적 물성평가 그리고 압전성능평가 과정을 소개하였다. 압전종이의 영률은 약 18GPa 로서 지금까지 본 연구단에서 제조한 EAPap 보다 높으며 다른 압전 고분자와 비교할만하다. 직접압전효과를 측정하기 위하여 미소전류계를 이용하여 인장실험과정에서

유도되는 전하를 측정하였고 측정된 전하와 응력의 관계를 이용하여 면내압전전하상수를 구하였다. 선형구간에서 70pC/N 의 값을 보였는데, 이 값은 기존 압전폴리머보다 우수하다. 이러한 압전종이는 생분해성, 생적합성, 저가의 장점이 있어서 음향분야에 응용될 가능성이 높다. 일례로, 압전종이로 꽃 스피커와 SAW RFID 를 제조하는 것을 보였는데, 앞으로 많은 연구가 진행되어야 하겠지만, 압전종이가 향후 음향분야에도 폭넓게 응용될 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단의 창의적연구진흥사업(EAPap Actuator) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

(1) Kim, J. and Seo, Y. B., 2002, " Electro-Active Paper Actuators", Smart Materials and Structures. Vol.11, pp.355~360.

(2) Kim, J. and Yun, S., 2006, " Discovery of Cellulose as a Smart Material", Macromolecules. Vol.39, pp.4202~4206.

(3) Kim, J., Song, C. and Yun, S., 2006, " Cellulose based electro-active papers: performance and environmental effects", Smart Materials and Structures. Vol.15, pp.719~723.

(4) Deshpande, S. D., Kim, J. and Yun, S. R., 2005, " New Electro-active Paper Actuator using Conducting Polypyrrole: Actuation behavior in $LiClO_4$ acetonitrile solution", Synthetic Metals. Vol.149, pp.53~58.

(5) Yun, S. and Kim, J., 2006, " Multiwalled-Carbon Nanotubes and Polyaniline Coating on Electro-Active Paper for Bending Actuator", Journal of Physics D: Applied Physics. Vol.39, pp.2580~2586.

(6) Wang, N., Chen, Y. and Kim, J., 2007, " Electro-active paper actuator made with chitosan-cellulose films: Effect of acetic acid", Macromolecular Materials and Engineering. Vol. 292, pp.748~753.

(7) Kim, J., Deshpande, S. D., Yun, S. and Li, Q., 2006, " A comparative study of conductive polypyrrole and polyaniline coatings on electro-active papers", Polymer Journal. Vol.38, pp.659~668.

(8) Kim, J., Wang, N. and Chen, Y., 2007, " Effect of chitosan and ions on actuation behavior of cellulose-chitosan laminated films as electro-active paper actuators", Cellulose. Vol.14, pp.439~445.

(9) Dupont, A. L., 2003, " Cellulose in lithium chloride/*N*,*N*-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions", Polymer. Vol.44, pp.4117~4126.

(10) Kim, J., Jung, W. and Kim, H. S., 2007, " In-plane strain of electro-active paper under electric fields", Sensors and Actuators A. Vol.140, pp.225~231.

(11) Kim, J., Bae, S. H. and Lim, H., 2006, " Micro transfer printing on cellulose electro-active papers", Smart Materials and Structures. Vol.15, pp.889~892.