

자동화 공정으로 제작된 압전 종이의 재료적 특성

Material characterization of cellulose piezoelectric paper made by automated process

*윤기주¹, #김재환², 이선곤²
 *K. J. Yun¹, #J. H. Kim(jaehwan@inha.ac.kr)¹, S.G. Lee²
¹인하대학교 대학원 기계공학과, ²인하대학교 기계공학과

Key words : Cellulose, Piezoelectric paper, Piezoelectricity, Automated Process

1. 서론

셀룰로오스는 식물이나 나무에서 얻어지는 천연재료로 이를 이용하여 제작한 압전종이는 다른 반도체 재료 또는 나노 재료들과 다르게 인체에 무해하며, 자연에서 소멸되는 자연 친환경적인 특성이 있다. 이에 따라 본연구단에서는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 종이에서 전기장에 의해 변위가 발생하는 것을 발견하고 이를 생체모방 종이작동기 (Electro-active paper, EAPap)라고 하였다[1].

EAPap 은 셀룰로오스 종이를 가지고 제작된 작동기로서 큰 변형을 내고, 가볍고, 유연하며 건조한 상태에서 낮은 작동전압, 적은 전력소모의 특징을 갖고 있다. 지금까지의 EAPap 은 낮은 전압에서도 작동을 하고, 소모전력이 낮고, 길이대비 약 10%의 굽힘변형이 나오며, 수십 Hz 까지 작동이 가능하다[2,3]. 더구나 EAPap 은 수분을 특별히 공급하지 않고도 건조한 상태에서 몇 시간 동안 동작하는 특징이 있어, 초경량 소형 디바이스에 응용하기에 적합하다

EAPap 의 작동 원리는 압전 효과와 이온 전이효과가 복합적으로 나타나는 것으로 알려져 있으며[2]. EAPap 을 구성하는 셀룰로오스는 셀룰로오스 II 구조로서 단사정계(monoclinic)의 결정구조를 갖는다. 이 결정구조는 비 중심대칭(noncentrosymmetry)으로 압전성을 갖는다. 또한, EAPap 을 이루는 셀룰로오스는 결정영역(crystal domain)과 비 결정영역(amorphous domain)은 결정영역의 주위에서는 배열된 형태를 띤다. 따라서 EAPap 의 압전성은 셀룰로오스 II 의 결정구조와 이와 인접한 배열된 영역에 의해 발생한다고 볼 수 있다. 반면 비 결정영역에는 많은 수산기가 있어서 쉽게 다른 이온이나 물 분자와 반응을 하게 된다. 예를 들어, EAPap 내에는 셀룰로오스를 녹이는데 사용한 나트륨 분자들이 잔존하기도 하므로, 전기장이 EAPap 에 인가되었을 때 셀룰로오스의 비 결정영역에 산재해 있는 이온이 물 분자와 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, 키토산(chitosan) 및 여러가지 고분자를 도포하거나 혼합한 하이브리드 EAPap 이 연구되었다 [4-8].

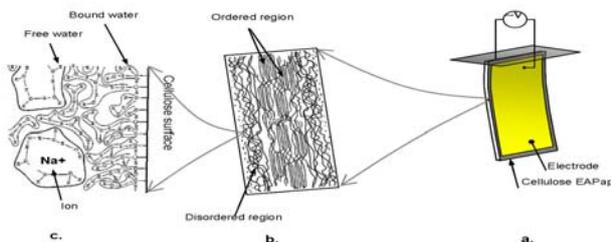


Fig. 1 Schematic structure of cellulose EAPap

만일 셀룰로오스 EAPap 의 압전효과를 극대화한 종이를 만들게 된다면 기존의 압전 세라믹이나 폴리머와는 차별화

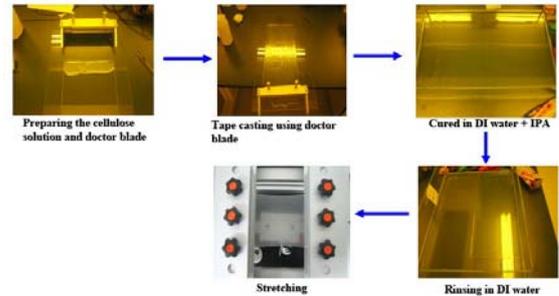
된 압전재료의 응용분야를 이룰 수 있을 것이라는 아이디어에 착안하여 압전효과를 향상시킨, 압전종이 (piezoelectric paper)를 개발하였고, 본 논문에서는 기존의 수동생산 방법을 자동화 생산 장비를 활용한 압전종이의 제조방법과 기계적 특성 및 압전 특성 평가를 설명한다.

2. 실험

2.1 압전종이의 제조

EAPap 은 셀룰로오스 필름을 용해하여 재생시키며, 본 연구단에서는 공해가 적고, 반응이 빠르고, 쉬우며, 재현성이 좋은 LiCl/DMAc 용매를 사용하였다[9]. 그림 2 는 셀룰로오스 EAPap 의 수동 제조공정이다. 여기서 압전효과를 향상시키기 위해서는 일차적으로, 셀룰로오스를 재생하는 과정에서 사용된 모든 이온과 용매를 제거하여 순수한 셀룰로오스만 재생이 되도록 세정공정에서 이온수와 알코올의 혼합액을 여러 단계에 걸쳐 사용하고, 재생된 셀룰로오스를 건조하면서 인장(stretching)하여 셀룰로오스 체인이 배열이 되도록 하여, 결정영역을 키우고 비 결정영역도 결정영역을 따라 배열되게 함으로서 압전효과를 증대시킬 수 있다.

Fig. 2 Manual fabrication process of cellulose EAPap



압전종이의 성능은 casting 단계에서부터 균일하고 순수한 필름을 제조하고, 압전종이의 배열화에 따라 많은 영향을 받는다. 즉 casting 된 셀룰로오스 표면의 거칠기, 불필요한 용매의 잔존여부, 셀룰로오스 마이크로 파이버의 결합도, 입자의 배열정도 및 상태 등이 영향을 미친다. 그림 2 는 셀룰로오스 EAPap 의 자동화 공정의 모식도이다.

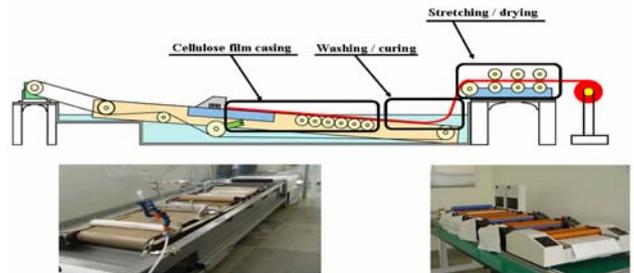


Fig. 3 Automated fabrication process of cellulose EAPap

자동화 공정은 casting 단계, washing/curing 단계, stretching/drying 단계로 이루어지며, casting 단계에서는 압전종이의 두께를 조절하고, 균일한 표면을 얻기 위해 film

applicator 를 사용하고 있으나, 셀룰로오스 용액의 점성 및 casting 속도에 따라서 표면의 상태가 달라질 수 있다. 이런 불균일한 상태의 casting 된 셀룰로오스 용액이 washing/curing 단계에서는 그 형태가 고형화 되어 필름의 성능에 악영향을 미치게 되므로, 균일한 표면을 얻기 위한 최적의 상태를 찾아 적용하고, 압전종이 생산 중에도 지속적인 확인이 필요하다. 그리고 stretching/drying 단계에서는 wet 상태의 셀룰로오스 필름을 가열된 롤러의 속도차를 이용하여 셀룰로오스 결정의 배열화 및 건조를 하여 압전종이를 제작하였다.

2.2 특성평가

자동화 공정을 통해 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 20 μ m 이고, 물성방향에 따라 0°, 45°, 90°의 세 종류로 구분을 하였다.

한편, 압전효과를 측정하기 위해 압전종이의 양면에 진공증착기(삼한, SHE-6D-350T)를 사용하여 얇은 금 전극을 입히고, 미소전류계(Keithley, 6485 picoammeter)와 Labview를 사용하여 인장 시 발생하는 전류를 측정하였다. 그림 4는 압전상수를 측정하는 장치의 개념도이다

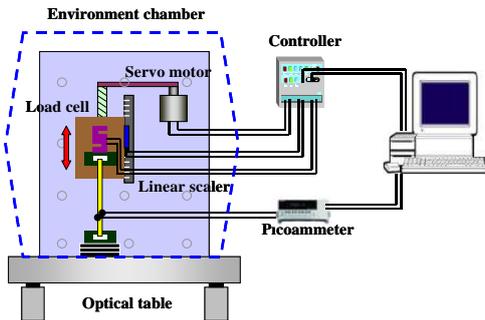


Fig. 4 Direct piezoelectric charge constant measurement setup

3. 실험결과

자동화 공정으로 셀룰로오스 압전종이를 만든결과, 수동화 공정으로 제작된 셀룰로오스 EAPap의 영률은 18GPa이며, 항복강도는 120MPa로 평가되었다. 반면 자동화 공정으로 제작된 셀룰로오스 EAPap의 영률은 18.3GPa이며, 항복강도는 140MPa로 평가되어 개선된 기계적 결과를 보였다. 압전재료의 면내 압전 전하 상수는 외부에서 가해진 면내 수직 응력에 따라 압전 재료의 전극 표면에 유도되는 단위면적당 전하의 양으로 정량화 할 수 있다. 압전종이의 물성 방향에 따른 압전 특성을 알아보기 위해 0°, 45°, 90°의 세 개의 시편에 대해 유도되는 전하량을 측정하였다. 동일한 응력하에 45° 시편에서 가장 많은 전하가 유도 되었다. 자동화 공정으로 제작된 압전종이의 선형구간에서의 0°, 90° 시편의 압전하상수는 각각 45° 시편의 71%와 34%이다. 이는 EAPap의 물성방향이 압전 상수와 밀접한 관계가 있다는 것을 알려준다. 또한 표 1에서 보여지는것과 같이 자동화 공정으로 제작된 압전종이는 수동화 공정으로 제작된 압전종이에 유사한 인장비율에 대비 월등한 압전전하 상수를 보여준다.

Table 1 Comparison of Piezoelectric charge constant made by different fabrication process

	Piezoelectric charge constant(pC/N)		
	Orientation of Material(cellulose)		
	0°	45°	90°
Manual process (D _R =1.5)	5.9	10.7	1.88
Automated process (D _R =1.6)	22	30.6	10.7

4. 결론

셀룰로오스로 압전종이를 만드는 자동화된 공정과 기계적 물성평가 그리고 압전성능평가 과정을 소개하였다. 자동화 공정으로 제작된 압전종이의 영률은 18.3GPa로 수동화 공정으로 제작된 압전종이보다 약간 뛰어난 성능을 보였다. 직접 압전효과를 측정하기 위해 미소전류계를 이용하여 인장실험과정에서 유도되는 전하를 측정하였고 측정된 전하와 응력의 관계를 이용하여 면내 압전전하상수를 구하였다. 그 결과 자동화 공정으로 제작된 압전종이는 수동화 공정으로 제작된 압전종이보다 월등한 압전전하 상수 값을 볼수가 있었으며, 이는 자동화 공정을 적용함으로써 균일하고, 순수한 셀룰로오스 EAPap을 제작할 수가 있었으며, 이를 통해 개선된 자동화 공정을 적용시 좀더 향상된 성능의 셀룰로오스 압전종이의 제작을 할수 있을것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 교육과학부 / 한국과학재단 창의적 연구진흥사업(EAPap Actuator) 지원으로 수행되었음

참고문헌

- Kim, J. and Seo, Y. B., 2002, "Electro-Active Paper Actuators", Smart Materials and Structures. Vol.11, pp.355~360.
- Kim, J. and Yun, S., 2006, "Discovery of Cellulose as a Smart Material", Macromolecules. Vol.39, pp.4202~4206.
- Kim, J., Song, C. and Yun, S., 2006, "Cellulose based electro-active papers: performance and environmental effects", SmartMaterials and Structures. Vol.15, pp.719~723.
- Deshpande, S. D., Kim, J. and Yun, S. R., 2005, "New Electro-active Paper Actuator using Conducting Polypyrrole: Actuation behavior in LiClO₄ acetonitrile solution", Synthetic Metals. Vol.149, pp.53~58.
- 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
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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