

셀룰로오스 기반 유연 지능재료

Cellulose Based Smart Materials and Applications

김재환 · 김현찬 · 김정웅 · 적림동 | Jaehwan Kim · Hyun Chan Kim · Jung Woong Kim · Lindong Zhai

Creative Research Center for Nano Cellulose Future Composites, Department of Mechanical Engineering,
Inha University 100 Inha-Ro, Nam-Ku, Incheon 22212, South Korea
E-mail: Jaehwan@inha.ac.kr

1. 서론

신소재 중에서도 독특한 성능과 특성을 가진 고분자가 많은 분야에서 사용되고 있는데, 이들 중에서 전기 활성 고분자(electro active polymer, EAP)는 일반적인 고분자의 특성을 넘어서 강한 기계-전기적인 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 기존의 금속 또는 세라믹 재료가 가지지 못하는 유연성이나 생체적합성 등의 미래 기술에 부합하는 특성을 가지고 있다. 전기 활성 고분자는 전기적 가진에 의해 변형하는 재료로써 이는 탄력이나 손상에 대하여 유연성이 있는 점과 큰 변위를 낼 수 있는 점들로 인해 생물의 근육과 유사한 작동성을 나타낸다. 이러한 특성을 가진 전기 활성 고분자 재료의 연구는 재료분야, 화학, 전기, 역학, 컴퓨터, 전자, 기계, 항공 등 다양한 학문 분야를 연관 지을 수 있다.

전기 활성 고분자 중의 하나로 최근 각광받고 있는 셀룰로오스는 식물을 구성하는 주요 성분으로 자연계에서 가장 풍부한 고분자 중의 하나이다. 지구 상에서 연간 천억 톤이 생산되며 펄프나 지류의 가장 중요한 기본 성분이기도 하다.¹ 셀룰로오스는 목질계, 박테리아, 조류 등 다양한 천연자원으로부터 얻을 수 있다. 나무의 세포벽은 셀룰로오스 다발, 헤미셀룰로오스와 리그닌으로 구성되어 있는 셀룰로오스 복합체로 구성되어있다. 셀룰로오스 다발은 마이크로 셀룰로오스 섬유질로 구성되고 더 세분화 되어 나노셀룰로오스 단위로 나누어 질 수 있다.

셀룰로오스는 높은 기계적 물성, 광투과도와 열적 안정성을 토대로 압전성을 가지는 친환경 경량소재로서 바이오 센서 및 액추에이터로 사용 될 수 있는 지능재료로 재발견 되고 있다. 본 글을 통하여 셀룰로오스의 압전성 및 이온전이 효과를 비롯하여 여러 화학물질과의 혼합을 통한 셀룰로오스 기반의 전기활성 고분자(electro-active paper, EAPap)와 그 활용을 소개하고자 한다.

Author



김재환

1985 인하대학교 기계공학과 (학사)
1987 한국과학기술원 기계공학과 (석사)
1995 펜실베이니아주립대학교 Eng. Sci. Mech. (박사)
1996-현재 인하대학교 기계공학과 교수



김현찬

2014 인하대학교 기계공학과 (학사)
2014-현재 인하대학교 기계공학과 (석·박사 통합과정)



김정웅

2014 인하대학교 기계공학과 (학사)
2017 인하대학교 기계공학과 (석사)
2017-현재 인하대학교 기계공학과 (박사과정)



적림동

2011 호원대학교 자동차기계공학과 (학사)
2013 인하대학교 기계공학과 (석사)
2014-현재 인하대학교 기계공학과 (박사과정)

2. 본론

2.1 셀룰로오스 압전 재료

근래에 셀룰로오스는 지능재료로서 재발견되어 연구개발이 활발히 이루어지고 있으며, 생체 모방 센서와 액추에이터 장치에 사용될 수 있다.^{2,3} 이러한 지능 셀룰로오스는 용해된 뒤, 셀룰로오스 섬유들을 배열하여 재생시켜서 셀룰로오스 기반 전기 활성 종이(EAPap)로 제조될 수 있다. EAPap는 낮은 작동 전압과 소비 전력으로 큰 곱힘 변위를 생성할 수 있는 장점을 지니고 있다. 이러한 작동 현상은 셀룰로오스의 결정구조가 단사정계(monoclinic system)인 것과 수산기(hydroxyl), 탄산기(carboxyl), 물 분자 등과 같은 영구 쌍극자 모멘트(permanent dipole moment)를 갖는 분자그룹들이 존재하는 것, 그리고 전하를 띤 이온과 같은 다른 이온 간의 영향 때문인 것으로 사료된다.⁴ 연구에 따르면 EAPap 제조 시 인장시킨 방향으로부터 45° 방향일 때 27.3 pC/N의 값을 갖는다. 이 값은 압전 고분자인 PVDF가 21 pC/N, 압전 세라믹인 PZT가 170 pC/N인 점을 감안하면 매우 큰 값을 알 수 있다. 또한, 역압전 효과(converse piezoelectric effect)에 대해서도 측정하였다. 직류 전기장을 인가했을 때 길이방향으로 줄어드는 변형이 발생함을 보였으며, 전기장을 제거하면 약간 줄어들다가 다시 원위치로 늘어나는 것을

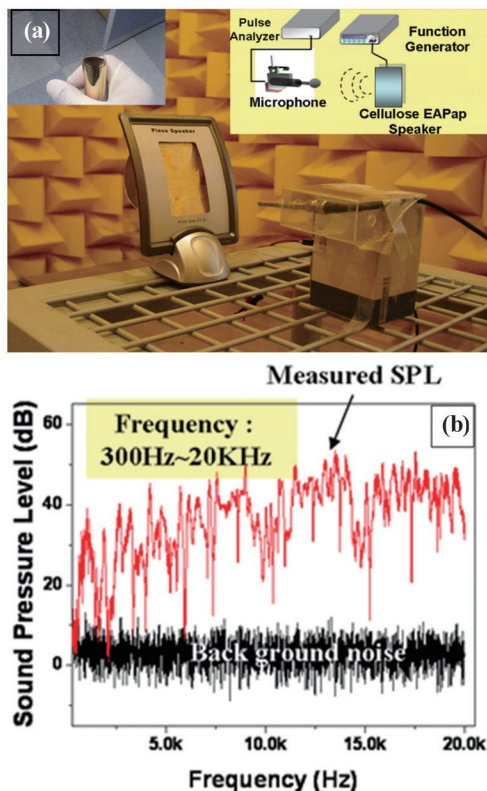


그림 1. 압전 종이를 이용해 구현된 압전 종이 스피커: (a) 실험사진 및 (b) 음압성능 결과.

알 수 있다. 그리고 시편이 45° 방향성을 가지는 경우, 시편의 변형량이 가장 크게 나타나는 것을 볼 수 있었다.⁵

제조된 셀룰로오스 EAPap 필름은 적층 구조를 가지고 있어 압전특성에 제약을 받는다. 하지만 기계적 스트레칭, 전기장 및 자기장을 이용하여 셀룰로오스 섬유의 배열성을 향상시키고 이를 통하여 압전특성을 향상시킬 수 있다. 대표적으로 기계적 연신은 수분에 의해 셀룰로오스 체인 사이의 수소 결합이 약화된 젖은 상태의 셀룰로오스를 연신하여 배열성을 향상시킨 후 건조하는 방법을 예로 들 수 있다. 이렇게 기계적 연신을 통해 제작된 셀룰로오스 EAPap는 기계적인 특성이 크게 향상되었으며, 압전특성 또한 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.⁵ 이는 셀룰로오스 결정 구조뿐만 아니라 비결정 영역에 존재하는 셀룰로오스 체인의 배열성 향상으로 인하여 쌍극자 분극성이 향상되었기 때문으로 사료된다.

이러한 압전특성이 있는 셀룰로오스 EAPap를 이용하여 응용 디바이스 중 하나로서 그림 1과 같이 압전 종이 스피커를 예로 들 수 있다. 압전 종이의 정압전 효과(direct piezoelectric effect)는 전기장에 따라 변형률을 발생시키며, 인가된 전기장이 교류인 경우 주파수에 따른 진동을 생성할 수 있다. 압전 종이 스피커는 이러한 진동운동을 통해 20 Hz에서 20,000 Hz 사이의 가청주파수에서 소리를 발생시킬 수 있다.⁶

이 외에도 가해진 인장력에 대하여 전류를 발생시키는 성질인 역압전특성(converse piezoelectric effect)을 이용하여 압전종이를 사용한 변형률 센서 또한 보고된 바 있다.⁷ 그림 2는 압전종이를 이용하여 제작된 변형률 센서의 개념도이다.

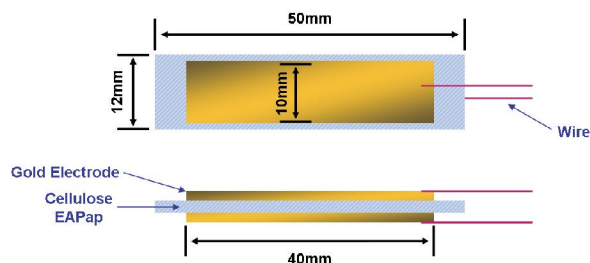


그림 2. 셀룰로오스 압전종이를 이용한 변형률 센서.

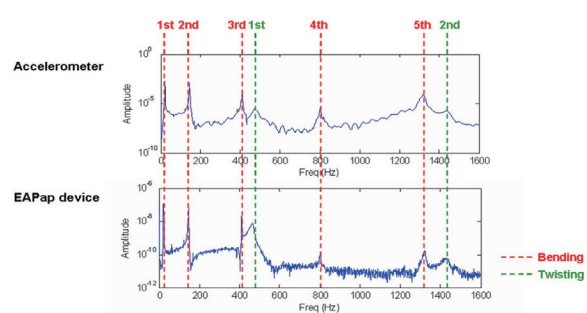


그림 3. FFT 분석을 통한 상용가속도계와 셀룰로오스 EAPap 센서의 실험결과 비교.

한 방향으로 배열된 셀룰로오스 압전종이의 양면에 금 전극을 코팅하고 가는 전선을 연결하였다. 외부충격에 대한 셀룰로오스 EAPap의 보호와 셀룰로오스 EAPap의 변형에 대한 내구성을 높이기 위해 고분자 필름을 이용해 패키징하였다.

이는 상용가속도계와 셀룰로오스 EAPap 변형을 센서의 공진주파수가 일치하는 것이 그림 3과 같이 확인되었고 이를 통해 셀룰로오스 변형을 센서의 진동분석능력이 상용 변형률 센서의 수준에 매우 근접함을 확인 할 수 있다.

2.2 이온전이 효과

셀룰로오스는 이온들과 쉽게 결합이 가능한 많은 수산기를 가지고 있어 높은 이온 전이 효과를 보인다. 이러한 이온 전이 효과를 통해 EAPap의 구동성능 및 전기활성도를 증가시킬 수 있다. Polypyrrole이나 polyaniline 과 같은 전도성 폴리머를 셀룰로오스에 코팅하여 만든 전도성 폴리머 EAPap (conducting polymer-EAPAP, CP-EAPap)는 증가된 이온 전이 효과로 인해 우수한 굽힘 성능을 보이며 유연한 온도 및 습도 센서로도 활용이 가능하다.⁸

Polyethylene oxide-polyethylene glycol(PEO/PEG)과 셀룰로오스 용액의 블렌딩을 통해 제작된 EAPap는 액츄에이터로서의 성능 증가를 보였다. 이는 상승된 이온전이 효과의 인해 전기활성도가 기존의 셀룰로오스 EAPap에 비해 두 배정도 증가하였기 때문이고 이와 함께 고분자 사슬의 유연성 증가로 이어졌다.⁹

Ionic liquids(IL)는 비휘발성, 높은 안정성, 적절한 극성, 높은 이온 전도성을 가진다. 이를 이용하여 polypyrrole(PPy) 셀룰로오스와 접목시킨 셀룰로오스-PPy-IL(CPIL) EAPap에 대한 연구도 보고된 바 있다.¹⁰ CPIL EAPap는 기존 셀룰로오스 EAPap에 비하여 높은 내구성을 보이며 전기 활성도 또한 뛰어나다. CPIL로 만든 EAPap 작동기($1 \times 4 \text{ cm}^2$)를 구동시키기 위해 요구되는 전력이 약 30 mW 인데, 이를 원격 마이크로파를 이용하여 구동하는 연구를 수행하였다. 마

이크로파로 전력송신을 하기 위해서는 마이크로파를 수신하여 전력으로 바꾸어주는 렉테나(rectifying antenna, rectenna)가 핵심요소이다. 그림 4와 같이 마이크로파 전력송신을 위한 렉테나 S3P3는 9.7 GHz 송신 주파수일 때 최대 75 mW를 얻을 수 있고, S2P3와 S3P2는 각각 60 mW 와 63 mW의 전력을 수신/변환할 수 있다. 이를 통하여 무선전력으로 셀룰로오스-CPIL의 구동이 가능함을 시연하였다. 렉테나 기술을 접목하면 마이크로파를 활용한 무선 전력으로 구동 가능하다는 것을 알 수 있다.¹¹

2.3 하이브리드 재료

하이브리드 나노 복합재는 무기 및 유기 물질 간의 물리적 또는 화학적 상호 작용으로 인한 상승효과 때문에 유기 물질의 지속 가능성과 함께 개선된 광학적, 열적 및 기계적 특성을 나타내는 새로운 종류의 기능성 나노 물질이다. 이러한 하이브리드 나노 복합체는 유기 나노 물질과 관련된 유연성, 경량, 저비용 및 지속 가능성과 같은 우수한 특성을 제공할 수 있다. 따라서 이러한 복합체들은 유연 센서, 디스플레이, 그리고 염료 감응형 태양전지 등 다양한 어플리케이션에 쓰일 수 있다. 이와 같은 재생 가능한 물질을 기반으로 하는 하이브리드 나노 복합체의 제조에 관한 많은 보고서가 최근에 발표되었다.¹²

2.3.1 그래핀 산화물

그래핀은 평평한 탄소 원자 단일분자층으로 이루어진 2차원 벌집모양 구조를 형성하고 있는 물질이다. 그래핀은 양자 홀 효과, 상온에서의 높은 전하 이동도, 큰 비표면적, 광학적 투명성, 높은 기계적 강도 및 우수한 열전도성 등 특이한 특성을 가지고 있다.¹³ 그래핀 시트는 광전자 및 전기 화학 장치, 전계효과 트랜지스터, 근접 센서, 가스 센서 및 바이오 센서 등 여러 전극 재료로써 활용될 수 있다.¹⁴⁻¹⁸ 그래핀 산화물

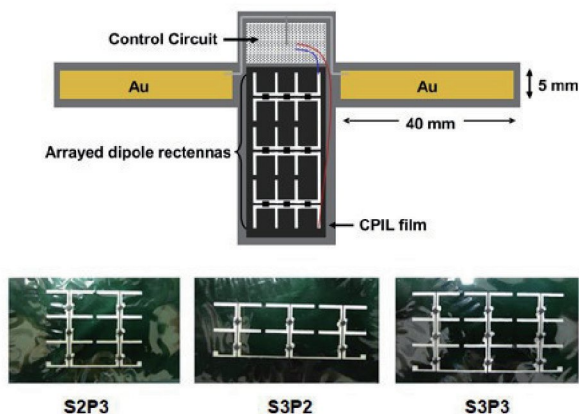


그림 4. 마이크로파 원격구동 CPIL 액츄에이터(위)와 렉테나 패턴(아래).

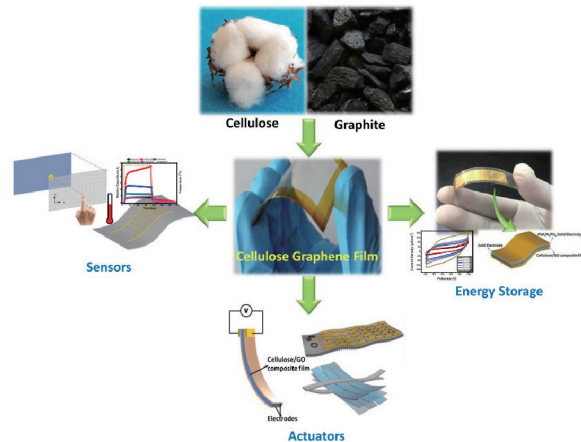


그림 5. 셀룰로오스 그래핀 나노 복합재 및 그의 응용.

과 셀룰로오스가 결합된 그래핀/셀룰로오스 하이브리드 나노 복합재는 좋은 기계적, 유전 및 전기적 특성을 가질 수 있다고 보고되어왔다. 합성된 나노 복합재는 그래핀 산화물의 첨가에 따라서 탄성계수 및 유전특성이 크게 향상되었다. 이런 하이브리드 나노 복합재는 용매센서, 온도센서, 근접센서, 에너지 저장 장치, 햅틱센서 및 나노 위치센서 등 여러 응용 디바이스에 적용할 수 있었다.^{19,22} 그림 5에는 그래핀/셀룰로오스 하이브리드 나노 복합재와 이를 적용한 여러 디바이스들을 나타냈다. 이러한 나노 복합재는 유연 센서, 밴딩 구동장치, 배터리 분리막 및 슈퍼 캐패시터 등 많은 분야에 응용할 수 있다.

2.3.2 산화주석 및 이산화 티타늄

매우 얇고 균일한 나노 결정 산화 금속막을 셀룰로오스 필름에 입히면 유연 전자장치, 일회용 센서 및 바이오 센서 등의 응용분야에 적합하다. 유연한 하이브리드 나노 복합재는 액상 증착 방법으로 산화주석을 셀룰로오스에 입혀서 제조할 수 있다.²³ 산화주석은 실온에서 3.6 eV의 넓은 밴드 갭을 갖는 가시광 스펙트럼에서 광학적으로 투명한 전기 전도체이다. 산화주석은 가스센서, 광학장치 및 리튬 배터리 등 여러 분야에 널리 사용된다. 셀룰로오스/산화주석 하이브리드 나노 복합재는 생분해가 가능한 일회용 포도당센서 및 pH 센서로 사용할 수 있다.

또한 이산화 티타늄은 지니고있는 뛰어난 감지능력 및 광촉매 성능으로 인해 나노 구조물의 구성요소로 사용될 수 있다. 그리고 이산화 티타늄은 다른 고분자와 융합하여 필름을 형성할 수 있지만 고분자 매트릭스 내에서 서로 응집하기 때문에 그 기능들에 제한이 있다. 특히 셀룰로오스는 이산화 티타늄과 결합하기 어려운데, MWCNT를 동시에 사용하여 이산화 티타늄과 셀룰로오스가 화학적 결합을 형성할 수 있게 하였다. 생성된 $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}/\text{셀룰로오스}$ 하이브리드 나노 복합재는 상온에서 사용가능한 암모니아 가스 센서에 응용되었다. 그림 6은 $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ 의 TEM 이미지 및 암모니아 가스 센서의 감도 그래프이다.

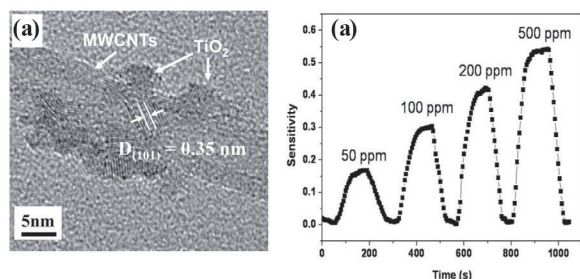


그림 6. (a) TiO_2 -MWCNT 나노 복합재 TEM 이미지, (b) 암모니아 가스 센서의 감도 그래프.

2.3.3 산화아연

유기/무기물 나노 복합재는 유기 고분자에 무기물질을 혼합함으로써 만들어진 새로운 물질로써 단일재료에서는 볼 수 없는 현상이 나타난다. 이러한 장점을 이용하여 기존의 물질의 특성을 비약적으로 향상시킨 복합재를 제조하는 연구가 이뤄지고 있다. 이러한 유기/무기물 나노 복합재는 가볍고, 유연하며 충격에 강하다는 장점을 지니고 있어 각종 센서 및 디스플레이, 염료 감응형 태양전지와 같은 다양한 분야에 적용되고 있다.

산화아연은 압전 재료로 각광받는 물질이면서 넓은 밴드 갭(3.4 eV)과 높은 결합 에너지(60 eV)를 가져 다양한 활용이 기대되는 재료이다. 또한 우수한 압전 성능을 가져 나노 에너지 하베스팅 디바이스의 재료로 연구되고 있다. 나노 구조의 산화아연을 셀룰로오스 표면에 성장시킨 셀룰로오스/산화아연 하이브리드 나노 복합재를 제조하였다. 산화아연의 증착은 간단한 수열 합성법을 이용하여 이루어졌다. 그림 7a의 X선 회절 분석 결과에서 보는 바와 같이 생성된 복합재는 wurtzite 결정구조 산화아연임을 확인할 수 있다. 그림 7은 산화아연과의 합성을 통하여 셀룰로오스의 압전성능이 향상 될 가능성을 보여준다.

3. 결론

재생 가능한 지능재료로써 셀룰로오스와 이를 응용한 유연 액츄에이터에 대한 연구들을 소개하였다. 셀룰로오스의 압전성을 증가시키기 위한 다양한 공정의 시도가 있었으며, 이온전이 효과를 증가시키고 셀룰로오스의 기능을 더욱 향상시키기 위해 무기 기능 재료를 셀룰로오스와 융합하여 셀룰로오스 기반 하이브리드 복합재료를 형성 할 수 있었다. 이렇게 제작된 하이브리드 복합재료는 센서 및 액츄에이터의 다양한 용도로 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 재생 가능한 스마트 소재인 셀룰로오스는 생체 적합성, 지속성, 생분해성을 지니고 있으며, 기계적 강도가 강하고 화학적으로 변형이 가능하여 유연하기 때문에 응용 분야가 매우 다양하다.

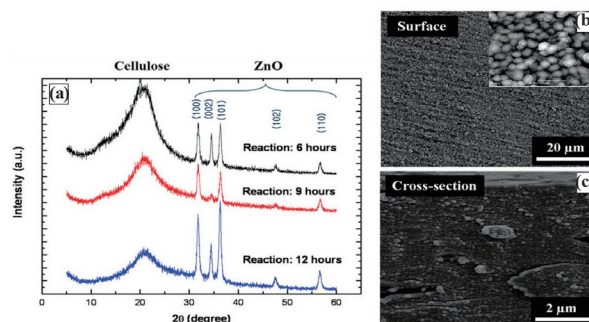


그림 7. 셀룰로오스-ZnO 나노복합재의 (a) XRD 결과 및 (b) 표면, (c) 단면의 SEM 이미지.

하지만 이러한 재생 가능 소재를 상용화하기에는 아직 많은 연구와 개발이 필요하다. 현재의 융합기술 개발에 대한 관심과 기술력을 고려할 때, 재생 가능한 지능재료는 재료의 강건성, 신뢰성, 극한 환경에서의 안정성 등과 같은 해결과제들이 있음에도 불구하고 저렴하며 환경 친화적이기 때문에 큰 잠재력을 지니고 있다.

참고문헌

1. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **44**, 3358 (2005).
2. H. C. Kim, S. Mun, H. U. Ko, L. Zhai, A. Kafy, and J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, **25**, 073001 (2016).
3. C. Yang, J.-H. Kim, J. H. Kim, J. Kim, and H. S. Kim, *Sensor. Actuat. A Phys.*, **154**, 117 (2009).
4. J. Kim, S. Yun, and Z. Ounaies, *Macromolecules*, **39**, 4202 (2006).
5. G. Y. Yun, J. H. Kim, and J. Kim, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **42**, 082003 (2009).
6. J. Kim, G. -Y. Yun, J. -H. Kim, J. Lee, and J. -H. Kim, *J. Mech. Sci. Technol.*, **25**, 2763 (2011).
7. S. D. Jang, S. W. Lee, J. -H. Kim, and J. Kim, *한국소음진동공학회 2009년 춘계학술대회 논문집*, 462 (2009).
8. S. K. Mahadeva, S. Yun, and J. Kim, *Sensors Actuators A*, **165**, 194 (2011).
9. S. K. Mahadeva, J. Kim, K. S. Kang, H. S. Kim, and J. M. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 847 (2009).
10. S. K. Mahadeva, K. Yun, J. Kim, and J. H. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 270 (2011).
11. S. Y. Yang, S. K. Mahadeva, and J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, **19**, 105026 (2010).
12. H. Uyama, M. Kuwabara, T. Tsujimoto, M. Nakano, A. Usuki, and S. Kobayashi, *Chem. Mater.*, **15**, 2492 (2003).
13. A. Kafy, K. Sadasivuni, A. Akther, S. K. Min, and J. Kim, *Mater. Lett.*, **159**, 20 (2015).
14. D. Reddy, L. F. Register, G. D. Carpenter, and S. K. Banerjee, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 313001 (2011).
15. H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. Yang, and M. C. Cheng, *Sensors Actuators B*, **157**, 310 (2011).
16. M. S. Islam, A. Z. Kouzani, X. J. Dai, W. P. Michalski, and H. Gholamhosseini, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **8**, 380 (2012).
17. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, *Nat. Photon.*, **4**, 611 (2010).
18. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, *Science*, **332**, 1537 (2011).
19. K. K. Sadasivuni, A. Kafy, L. Zhai, H. U. Ko, S. Mun, and J. Kim, *Small*, **11**, 994 (2015).
20. M. Mohiuddin, K. K. Sadasivuni, S. Mun, and J. Kim, *RSC Adv.*, **5**, 34432 (2015).
21. A. Kafy, K. K. Sadasivuni, H. C. Kim, A. Akther, and J. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 5923 (2015).
22. J. Loomis, X. Fan, F. Khosravi, P. Xu, M. Fletcher, R. W. Cohn, and B. Panchapakesan, *Sci. Rep.*, **3**, 1900 (2013).
23. S. K. Mahadeva and J. Kim, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 055006 (2011).