

論文

탄소나노튜브/도전성폴리머 복합재 액츄에이터의 제조 및 특성실험

김 철^{*+}, 장슈아이^{**}

Fabrication and Electromechanical Behaviors of a SWNT/PANI Composite Film Actuator

Cheol Kim^{*+}, Shuai Zhang^{**}

ABSTRACT

The improved SWNTs/PANI composite actuator films applicable to an artificial muscle were fabricated successfully using a new process of manufacture that consists of 90% pure single-walled carbon nanotubes (SWNT) and chemical polymerization. PANi is electrically conducting polyaniline polymer. The conductivities of the composite SWNTs/PANI film-type actuators and the pure PANi films fabricated were measured as 56.15 S/cm and 17.38 S/cm, respectively, by the 4-probe method. The conductivity of the composite actuator is 3.2 times higher than the pure PANi film. The fabricated composite actuator showed higher conductivity than any other similar ones. The quality of samples was investigated by an electron scanning microscope (SEM). To measure the actuating strains, a specially designed beam balance apparatus was developed and strains of the composite actuators was measured by a laser displacement sensor subjected to electric currents. During the operation, the sample was soaked in the NaNO₃ solution and the sine-wave voltage in the range of +1V ~ -1V was applied. The length of the composite actuator changed from $l_0=12.690$ mm to $l_f=12.733$ so that the change of length was $l=0.043$ mm and the strain was 0.34 %. This is a very high strain for this kind of a composite actuator. Other result reported by Tahhan showed 0.23 % strain, so that the present result is improved by 48%.

초 록

SWNT(Single-Walled Carbon Nanotubes)와 도전성 고분자 PANi(Polyaniline)로 구성된 복합재료 합성물질을 제조하여 전기적 기계적 특성을 실험적으로 조사하였다. 이러한 재료는 인공근육 등으로 사용될 수 있어서 미소 인공생물체 및 로봇의 구동에 응용될 수 있다. 이 작동기는 90% 순도의 SWNT와 화학적 Polymerization을 이용하여 본 연구실에서 개발된 완전히 새로운 방식으로 제조되었다. 4 탐침 측정법(4-probe method)을 사용하여 이 필름형 복합재 작동기의 전기전도도를 측정할 결과 56.15 S/cm의 값을 나타냈으며, 순수 PANi은 17.38 S/cm를 나타내었다. 순수한 도전성 폴리머 보다 3.2배 높은 전도성을 나타내었다. 이 작동기의 재료적 특성은 SEM을 사용하여 분석하였으며, 우수한 특성을 갖고 있었다. 전압이 작용할 때 변형률을 측정하기 위해서 레이저 측정 센서가 부착된 측정장치가 개발되었으며, NaNO₃ 용액 속에서 작동되며, 1볼트의 전압이 가해졌다. 초기 길이 12.690 mm에서 12.733 mm로 늘어났으며, 0.34%의 변형률이 계산되었다. 이 값은 호주 Tahhan의 0.23% 보다 48% 정도 높은 변형률이다.

Key Words : 복합재 액츄에이터(composite actuator), 전기도전성폴리머(conducting polymer), SWNT/PANI 복합재료(SWNT/PANI composite material), 작동변위(operation strain)

*+ 경북대학교 기계공학부 부교수, 교신지자(E-mail:kimchul@knu.ac.kr)

** 경북대학교 대학원 기계공학과 박사과정

1. 서론

도전성 전기활성 폴리머(conductive electroactive polymer)는 대개 통전변색성(electrochromism), 전기장발광(electroluminescence), 화학적 가스 민감도, 전기기계적 반응 등의 독특한 특성을 갖는다. 이들 재료의 민감도, 선택도(selectivity), 반응특성을 향상시키기 위해서는 프탈로시아닌(phthalocyanine), 로다민(rhodamine), 페로신(ferrocene)과 같은 작용기(functional group)를 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리티오펜(polythiophene)과 같은 도전성 폴리머와 결합시킨다.

통전 시 도전성 폴리머의 제적이 변한다는 사실은 Burgmayer와 Murray[1]에 의해서 보고되었다. 이 제적의 변화는 전기-화학적 산화환원반응(redox)에 의한 이온의 이동으로 인하여 발생하며, 변형(움직임)이 유도되어 초소형 센서 및 작동기(actuator)로 응용이 가능하다. 도전성 폴리머가 작동기로 기능하기 위해서는 전극(음극 및 양극)과 전해질(electrolyte)이 필요하며, 전해질은 액체 또는 고체가 사용되며, 본 연구에서는 용액이 사용되었다.

1991년에 단일 탄소나노튜브[2]의 우수한 재료 특성이 보고된 이후 많은 분야에서 응용이 연구되고 있다. 1 TPa에 이르는 인장강도, 구리와 비슷한 전기전도도, 매우 높은 열전도도는 학자들의 관심을 끌기에 부족함이 없다. SWNT 다발로 된 작동기는 큰 탄성계수를 갖는 강유전체보다 더 큰 변위를 발생시킬 수 있다. 1999년 Baughman이 이끄는 미국, 호주, 이태리, 독일의 연합팀이 소금물에 탄소나노튜브 다발로 된 액츄에이터의 일종인 버키 종이(bucky paper)를 담그고 +1V와 -1V의 전압을 가했을 때 1%의 변형률을 보임을 실증했다. 버키 종이와 같은 다발형 액츄에이터의 종탄성계수는 1~3 GPa 정도로 1개의 탄소나노튜브보다 훨씬 유연하다.

이상과 같은 우수한 두 재료를 혼합하여 탄소나노튜브/도전성 폴리머 복합재료를 만들면 우수한 강도특성, 전도도와 변형률(작동변위)이 향상된 액츄에이터의 등장이 가능하다. 이러한 유연하면서 강한 재료는 각종 크고 작은 기계장치(로봇, 인공근육, 물고기 등)를 작동시킬 수 있는 자연근육과 비슷한 기능을 하는 인공근육으로 발전시킬 수 있다. 이와 관련하여 최근 Tahhan[3] 등은 SWNT와 폴리아닐린으로 구성된 복합재 액츄에이터를 제조하여 그 변위를 측정하였다. Kim과 Liu[4]는 SWNT/EP의 전기-기계적인 관계식을 개발하였다. 전압에 따른 변형률이 이 식으로 계산되어진다.

본 연구에서는 도전성 폴리머인 순수 폴리아닐린을 제조하였고, 또 병행해서 SWNT/PANi 복합재료를 새로운 공정으로 제조하여 전기전도도 및 전압의 작용에 따른 변위를 실험적으로 측정하여 SWNT/PANi의 특성이 향상되었음을 보여준다. 이를 위하여 공정장치 및 측정장치가 개발되었다.

2. 제조 공정

2.1 도전성 폴리머(polyaniline) 액츄에이터의 제조

이온이 제거된 아닐린(0.1M, Aldrich)을 염산용액(HCl, 1M, Aldrich)에 넣은 혼합물을 얼음통에 넣어 냉각시킨다. 중합반응(polymerization)은 과산화황산암모늄(ammonium persulfate, 8.35g, 0.1M) 용액 41ml를 5ml/min로 첨가하면서 시작된다. 중합반응 이후 생성된 암청색의 침전물은 세척액이 밝은 보라색이 될 때까지 탈이온수(deionized water)와 메탄올(methanol)로 여과했다. 여과된 분말을 수산화암모늄(ammonium hydroxide, 0.1M) 용액에 넣어 18시간동안 용해시켰다. 최종 생성물은 진공에서 여과 및 탈이온수로 반복해서 씻어 폴리아닐린(emeraldine base, EB) 분말을 추출하였고 세척액이 무색이 될 때까지 계속 되었다. 그리고 정제된 폴리아닐린 분말은 60°C에서 건조시켰다.

폴리아닐린 용액(2 wt%)은 상온에서 N-메틸피롤리딘(N-methylpyrrolidine, NMP) 용매에 폴리아닐린 분말을 용해시켜 만들고 겔화(gelation)를 막기 위해 아주 천천히 첨가시켰다. 지속적으로 조금씩 EB 분말을 NMP에 넣는 과정이 중요하며 한 번에 조금씩 넣어야 한다. 폴리아닐린 용액에서 용해되지 않은 덩어리들을 제거하기 위해 PVDF 필터로 여과하였다. 이 용액은 필름형 액츄에이터를 만들기 위해 사용되었다.

끝단이 구속되지 않은 이 필름은 소량의 폴리아닐린 용액을 시편 슬라이드에 부어 고르게 펴서 만들었다. 필름 크기는 용액량에 의해 정해지고 원하는 크기와 양을 조절할 수 있다. 그 후 슬라이드는 60°C이하의 오븐에 넣어 용매를 증발시켰다. 24시간 이상 건조 후 필름과 시편 슬라이드를 분리시키기 위해 중탕냄비(water bath)에 30분 동안 담구었다. 필름은 여과후 건조시켜 밀봉용기에 보관하였다. 최종적으로 필름을 염산(HCl, 1M)에 담구어 전기 전도성을 가진 폴리아닐린(acid) 형태로 만들었다.

Fig. 1은 제조된 PANi 샘플을 보여주고 있다. 검은 색의 유연하고 얇은 필름형태이며, 원하는 크기로 제작이 가능하다.

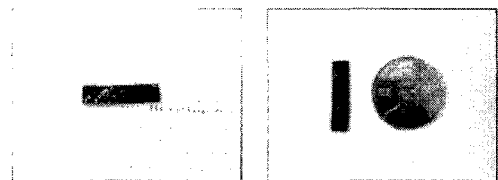


Fig. 1 Photos of PANi film samples.

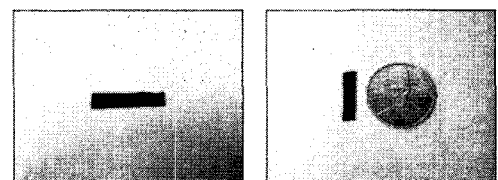


Fig. 2 Photos of SWNTs/PANi composite film samples.

2.2 SWNT/PANi 복합재 액츄에이터의 제조

단일벽 탄소나노튜브(SWNT)와 1g의 TritonX100 1%(w/w) 표면활성제 용액을 증류수 50ml에 첨가하고 6시간동안 초음파로 분쇄시켰다. PANi 분말을 NMP 용매에 용해시켜 4%용액을 만들었다. SWNT과 PANi은 3:1의 무게비로 혼합하여 에탄올/증류수(50:50)로 적신 PVDF 막에 투과시켰다. 에탄올을 이용해 TritonX100을 제거한 후 필름을 염산(1mol/L)에 담구었다. 마지막으로 필름을 제거하기 전에 자연건조 시켰다.

Tahhan[3] 등은 SWNT/PANi 복합재를 만들기 위해서 순수 CNT 매트(mat)에 PANi 용액을 붓고 여과하여 건조시키기 때문에 인공근육 등의 액츄에이터에서 요구되는 유연성(flexibility)이 부족하고, 매우 강성이 커서 잘 깨졌다. 또한, 긴 필름을 만드는 것이 힘들었다. 이를 개선하고자 본 논문에서는 SWNT 분말, TritonX100 1%(w/w) 표면활성제 용액, 증류수를 섞어서 용액을 만든 후 이를 다시 PANi 용액과 혼합하는 용액간의 혼합방법을 새로이 개발하여 적용하였다. 이 결과 Fig. 2와 같은 유연하면서 작동변위가 향상된 필름을 얻을 수 있었다.

Fig. 3의 (a), (b)는 각각 PANi 필름의 표면과 한 변의 SEM 단면사진이다. (c), (d)는 SWNT/PANi 복합재 필름의 표면과 단면사진이며 (e), (f)는 각각 PANi과 복합재 필름의 사진이며 여기서 가지(lattice)의 폭이 측정되었다. PANi는 50.09nm, 복합재 필름에서는 130.68nm이다. 복합재 필름의 SEM 사진을 보면 수 많은 탄소나노튜브가 PANi의 사이사이에 잘 결합되어 있음을 알 수 있다.

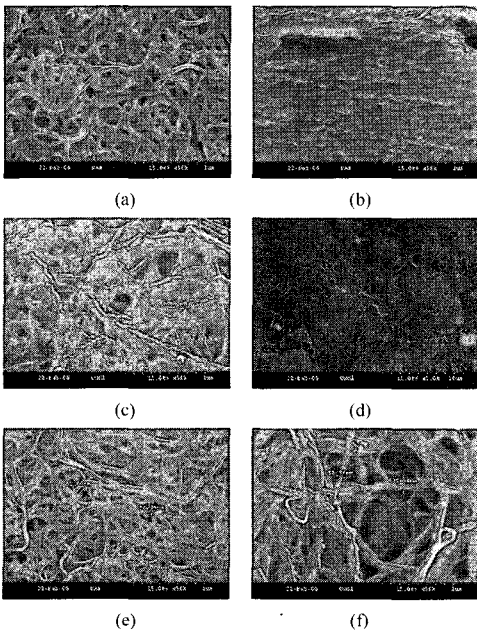


Fig. 3 SEM pictures of the samples.

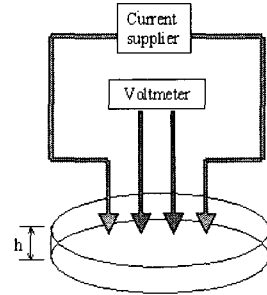


Fig. 4 Four-Point collinear probe resistivity method.

3. 액츄에이터의 성능측정

3.1 전기 전도도 측정

전기 전도도는 반도체의 기본특성이며 재료연구와 웨이퍼 제조에 중요한 파라미터이다. 반도체 재료의 전기 전도도를 측정하기 위해 4점 탐침(Kevin Probe)법을 사용하였다. 두개의 외측 탐침(probe)을 통해 전류가 공급되며 두개의 내측 탐침으로 전압차를 측정한다. 네 개의 탐침을 사용하면 탐침 저항에 의한 측정오차와 확산저항 및 금속탐침과 반도체 재료의 접촉저항을 상쇄시킬 수 있다. 이 방법은 저항을 모르는 재료에 Fig. 4와 같이 탐침이 일정한 간격으로 떨어져 일렬로 정렬되어 접촉되어야 한다[5-7].

체적고유저항(volume resistivity)은 식 (1)과 같이 계산되며 전기 전도도는 식 (2)를 적용하여 구하였다.

Table 1 Conductivity of polyaniline films

h (Thickness /cm)	I(Current/A)	ΔV(Voltage/V)	C(Conductivity/S/cm)
0.006	0.40	0.82	17.95
	0.45	0.98	16.89
	0.48	1.02	17.31
			17.38(average)

Table 2 Conductivity of SWNTs/PANi(3:1) composite films

h (Thickness /cm)	I(Current/A)	ΔV(Voltage/V)	C(Conductivity/S/cm)
0.012	0.40	0.12	61.32
	0.45	0.15	55.19
	0.48	0.17	51.94
			56.15(average)

$$\rho = 4.53h \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \tag{1}$$

$$C = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

여기서 ρ (Ω -cm)는 체적 저항, ΔV (volts)는 측정된 전압, I (amperes)는 전류, h (cm)는 필름의 두께이다.

표본 필름의 전기전도도는 Four-Point Collinear Probe Method로 측정했으며, 폴리아닐린과 SWNTs/PANi (3:1)에 대한 결과를 각각 Table 1과 2에 정리하였다.

Fig. 5에서 보듯이 DC Power Supply (ADPS-503D)가 두개의 외측 탐침에 전류를 공급하며, 전압계(Agilent 34401A)가 두개의 내측 탐침의 전압차를 측정한다.

3.2 변형을 측정

팽창/수축에 의한 표본의 작동변형률(actuation strain) ϵ 는 식 (3)과 같이 계산된다.

$$\epsilon = \left(\frac{\Delta l}{l} \right) \times 100(\%) \tag{3}$$

여기서 l_0 는 원래 길이, Δl 는 신장과 수축간의 움직인 거리이다. 주어진 전압에서 발생한 액츄에이터 변형률(actuator strain)은 Fig. 6과 같이 Spinks 등[8]에 의해 개발된 균형보 장치(balance apparatus)를 구성하여 측정되었다.

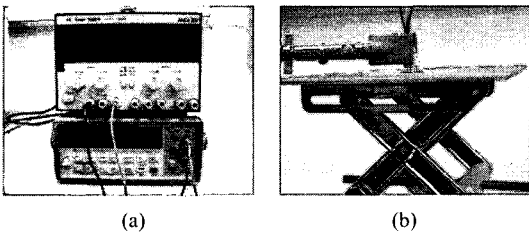


Fig. 5 The measurement system for conductivity.

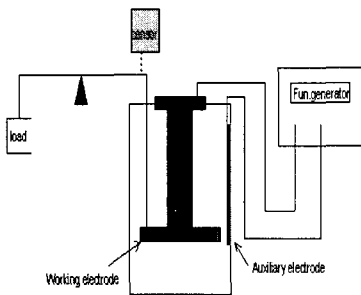


Fig. 6 Schematics of an actuator testing system.

변형률 측정 장치는 균형보(balance), 전해액이 찬 전해조(electrolyzer), 작동전극(working electrode), 예비 전극(auxiliary electrode), 함수 발생기(function generator), 레이저 변위 측정기(laser displacement meter)로 구성되었다. 균형보의 두 팔(arms)은 균형을 맞추기 위해 조정된다. 한 팔은 작동 전극에 연결되어 있고, 다른 팔은 작동 전극에 연결된 팔의 중력과 균형을 맞추기 위해 작동 전극의 무게만큼 하중이 가해져 있는데 이는 무하중 조건하에서 실험을 하기 위한 것이다. 전해조는 비커와 같은 적당한 크기의 유리그릇을 사용하였고, 전해액은 질산나트륨 수용액(NaNO_3)을 사용했다. 작동 전극은 두 부분으로 나뉘는데 한 부분은 고정되고, 다른 부분은 자유롭게 움직인다. 두 부분 모두 도체이며 필름을 쉽게 부착하기 위해 클립형태로 만들었다. 예비 전극은 전기 전도성 조각(piece of conductive board)으로 만들었다. 함수 발생기는 Agilent사의 33220A모델로 전원을 공급하고 레이저 변위 측정기(Omron 3Z4M-J1001-6)는 작동 변위(actuation response)를 측정하기 위해 사용되었다.

작동응답은 표본이 전해액(NaNO_3)에 담겨있을 때 저울장치를 사용하여 측정하였다. 표본은 클립형태의 작동 전극에 고정되어 있고, AC 전압이 함수 발생기에 의해 작동 전극과 예비 전극으로 공급된다. 길이 변화는 레이저 변위센서에 의해 측정되었다.

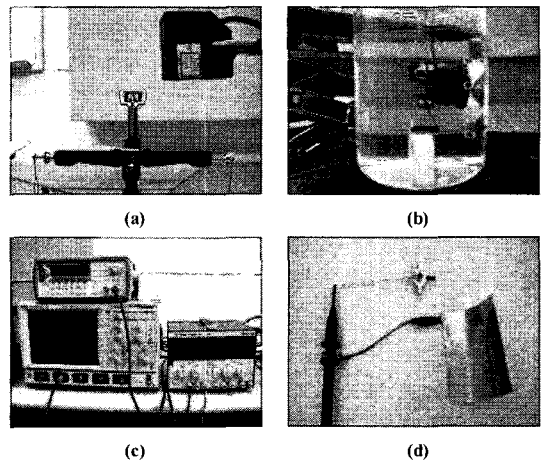


Fig. 7 Strain test system.

Fig. 7과 같이 실험 장치가 꾸며지며 (a)는 저울장치, (b)는 작동영역(operation place)이며 표본이 전극에 부착되어 있다. (d)는 전극이 연결된 모습이다.

초기 길이는 측정 시 $l_0=12.69\text{mm}$ 였다. 길이 변화는 레이저 변위센서로 측정 시 $\Delta l=0.043\text{mm}$ 였으므로, 식 (2)를 이용하여 $\epsilon =0.34\%$ 를 구할 수 있었다. 이 결과는 유사한 종류의 복합재료 액츄에이터 재료 중에서도 매우 높은 값이고, Tahhan

등[3]의 연구결과(0.23%)보다도 매우 높은 수치이다. 작동변위가 약 48%개선되었음을 알 수 있다. 작동변위는 나노튜브와 기지인 폴리머의 영향을 받으며, 단일벽 탄소나노튜브는 양의 전압에서는 기지를 연신시키며 음의 전압에서는 기지를 수축하게 하는 영향을 미친다.

4. 결 론

SWNT(Single-Walled Carbon Nanotubes)와 도전성 고분자 PANi(Polyaniline)로 구성된 복합재료 합성물질을 제조하여 전기적 기계적 특성을 실험적으로 측정하였다. 이 작동기는 90% 순도의 SWNT와 화학적 중합반응을 이용하여 본 연구실에서 개선된 새로운 방식으로 제조되었다. 4 탐침 측정법(4-probe method)을 사용하여 이 필름형 복합재 작동기의 전기 전도도를 측정한 결과 56.15 S/cm의 값을 나타냈으며, 순수 PANi는 17.38 S/cm를 나타내었다. 순수한 도전성 폴리머 보다 3.2배 높은 전도성을 나타내었다. 전압이 작용할 때 변형률을 측정하기 위해서 레이저 측정 센서가 부착된 측정장치가 개발되었으며, NaNO₃ 용액 속에서 작동되며, 1볼트의 전압이 가해졌다. 초기 길이 12.690 mm에서 12.733 mm로 늘어났으며, 0.34%의 변형률이 계산되었다. 이 값은 호주 Tahhan의 0.23%보다 48% 정도 높은 변형률이다. 실험결과 개선된 제조 방법을 사용하면 유연성, 전기전도도, 작동변위가 우수한, 인공근육 등에 적합한 액츄에이터를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

“본 논문은 2004년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국과학기술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임” (KRF-2003-041-D20061).

참고문헌

- 1) R. H. Baughman, L.W. Shacklette, “Micro-Electromechanical Actuators Based on Conducting Polymers,” *Molecular Electronics*, 1991, Lazarev, P. I., editor; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- 2) S. Iijima, “Helical Microtubules of Graphitic Carbon,” *Nature* (London), Vol. 354, Nov. 7, 1991, pp. 56-58.
- 3) M. Tahhan, V. Truong, G. M. Spinks and G. G. Wallace, “Carbon Nanotube and Polyaniline Composite Actuators,” *Smart Materials and Structures*, Vol. 12, 2003, pp. 626-632.

- 4) C. Kim, X. Y. Liu, “Electromechanical Behaviors and Application of Carbon Nanotube Composite Actuator Consisting of Bundles and Mats,” *Journal of The Korean Society For Composite Materials*, Vol. 18, 2005, pp. 34-39.
- 5) T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio, “Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes,” *Nature*, Vol. 382, 1996, pp. 54-56.
- 6) J. R. Dygas, G. Fafilek and M. W. Breiter, “Study of Grain Boundary Polarization by Two-Probe and Four-Probe Impedance Spectroscopy,” *Solid State Ionics*, Vol. 119, No. 1, 1, 1999, pp. 115-125.
- 7) D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, John Wiley & Sons Inc, 1998, pp. 2-9.
- 8) G. M. Spinks, L. Liu, G. G. Wallace and D. Zhou, “Strain Response from Polypyrrole Actuators under Load,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 12, 2002, pp. 437-440.