

SWCNT/Nafion 복합체의 분산능 향상을 통한 IPMC의 기계적 특성 향상

권희준*, 김하나*, 강정호#

Improvement of Mechanical Properties of IPMC through Developing a Degree of Dispersion of SWCNT/Nafion Composite

Hui-June Kwon*, Ha-Na Kim*, Jung-Ho Kang#

(Received 2 October 2011; received in revised form 7 October 2011; accepted 10 October 2011)

ABSTRACT

Many researchers are recently studying about Electroactive polymer(EAP). But it has a physical limitation, because of property of material. Carbon nanotube(CNT) is known as the promising material which has excellent electro-mechanical characteristics and is mostly defect-free. It is expected that a successful synthesis of CNT and Nafion known as a primary material for IPMC would make a great improvement on its electro-mechanic feature.

This study focuses on the method of synthesis of CNT with Nafion which improves electro-mechanical characteristic. To come up with mechanical dispersion with Nafion and Isopropyl Alcohol(IPA), we dispersed Single-walled carbon nanotubes(SWCNTs). For a uniformly layer of CNT, we used a spray gun on a hot plate by a simplified method. We fabricated a disperse SWCNT/Nafion composite uniformly.

Through the use of the E-beam evaporator to form an uniform electrode layer, we consummated the IPMC actuator. This result shows improving 1.5 times mechanical properties about driving force in IPMC.

Key Words :SSingle-Walled Carbon Nanotubes(SWCNT, 단일벽 탄소나노튜브), Nafion(나피온), Ionic Polymer Metal Composite(IPMC, 이온성 고분자금속 복합물), Nano-Composite Actuator(나노 복합 구동기)

1. 서 론

IPMC(Ionic polymer metal composite)은 EAP(electroactive polymer)의 일종인 이온성 고분자-금속 복합물이다. 이들이 가지는 물리적 한계를 극복하기 위해서 다른 재료와의 합성과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.

합성에 사용되는 재료중 하나인 CNT(Carbon nanotube)는 우수한 기계적 특성, 우수한 전기전도도, 뛰어난 전계방출능력, 고효율의 수소저장매체와 같은 특성을 지니며 현존하는 물질 중 결합이 거의 없는 신소재로 알려져 있다^[1].

기존의 이온성 고분자 재료에 CNT를 성공적으로 합성한다면 전기-기계적 성질을 대폭 향상시킬 수 있다는 기대로 많은 연구가 진행되고 있다^[2]. 그러나 IPMC의 주재료인 나피온(Nafion) 고분자에 CNT를 혼합한 CNT/Nafion 복합체 제작은 몇가지 문제점을 가지고 있

* 동아대학교 기계공학과

교신저자 : 동아대학교 기계공학과

E-mail : kangjh@dau.ac.kr

다. 첫째, CNT/Nafion 복합체에 대한 연구는 구조재료로써 스포츠 용품, 자동차, 군수장비, 항공기 등에 광범위하게 적용되면서 기계적 특성 향상을 보여주고 있으나 CNT의 균질분산, 배열제어 등에 어려움이 크다^[3]. 둘째, 기존의 완성된 이온성 고분자 작동기의 경우 무전해 도금법으로 제작되었으나, 근본적인 구동력을 제공하는 물이 낮은 전압에서 전기분해가 일어나 전극층의 균열(crack)을 유발하고 구동력을 저하시키는 요인으로 작용한다^[4,5]. 이런 특성들이 전기적인 저항을 유발하여 작동 시 응답특성에 히스테리시스를 발생시킨다^[6]. 이에 우리는 위와 같은 문제점을 개선시키기 위한 실험을 수행하였다.

본 논문에서는 Nafion과 IPA(Isopropyl Alcohol)를 용매와 분산제로 선택하고 기계적 분산법을 통해 CNT를 분산시킨 용액을 제조하였다^[7,8]. 또한, CNT 중 전기전도성 및 기계적 강도가 우수한 SWCNT(single-walled carbon nanotubes)를 선택하였으며, 이를 이용한 CNT층형성을 위해 핫플레이트(Hot Plate) 위에서 적층을 시도하여 IPA 성분에 의한 Nafion막의 변형을 줄였다. 전자빔 증착기(Electron beam evaporator)를 이용하여 전극층을 형성하여 전극층의 균열을 최소화하여 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제작하였다. 최종적으로 SWCNT 혼합용액의 분산여부와 Nafion막의 두께에 따른 구동력의 차이를 알아보기 위해 제작된 혼합형 박막에 사용한 Nafion막의 두께를 변화시키고, SWCNT 혼합용액을 적층하지 않은 기본 Nafion막의 구동력을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 SWCNT 분산용액의 조성 및 분산정도

H사로부터 구입한 SWCNT는 IPA내에서 Nafion수용액(Dupont, DE1021)을 혼합하여 분산하였다. 10wt%의 Nafion성분비를 함유한 Nafion수용액 10ml와 SWCNT 10mg을 IPA 100ml에 아래와 같은 방법으로 분산시켰다.

혼합된 용액을 욕조형 초음파 세척기(sonicator)에서 10시간 동안 300W에서 혼합한 후, 용액을 원심분리기(centrifugal separator)로 3000rpm의 회전속도로

30분동안 분리한 후 용액의 상청액 중 상위 80%만을 사용했다^[9].

제조된 용액의 분산정도를 확인하기 위해 Wafer에 분사 후 SEM(Scanning Electron Microscope) 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 같은 배율에서 CNT 가닥들이 선명하게 관찰되는 (a)가 (b)보다 분산 정도가 양호하다는 것을 알 수 있다.

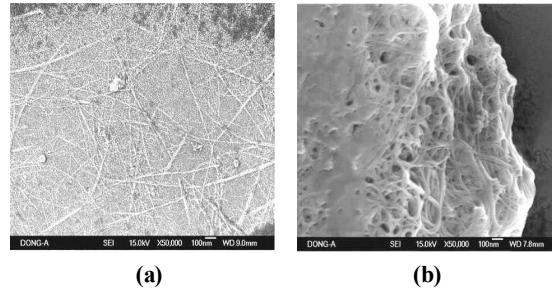


Fig. 1 SEM images of SWCNT solution (a) Stable dispersion, (b) Unstable dispersion

2.2 Nafion막에 SWCNT의 블렌딩

Nafion막에 SWCNT분산용액을 블렌딩하는 과정에서 SWCNT분산용액의 분산용액으로 사용한 IPA성분에 의해 Nafion막이 변형되어 표면이 불균일하게 변하는 현상이 발생하였다.

Nafion막의 변형을 최소화하고, SWCNT분산용액을 균일하게 블렌딩하기 위하여 IPA의 증발속도를 조절하였다. 증발속도를 증가시키기 위해 IPA의 끓는점인 83℃를 유지시키며 스프레이 건(Spray gun)을 사용하여 분사하였다. 분사에 사용한 장치의 계략도는 Fig. 2와 같다.

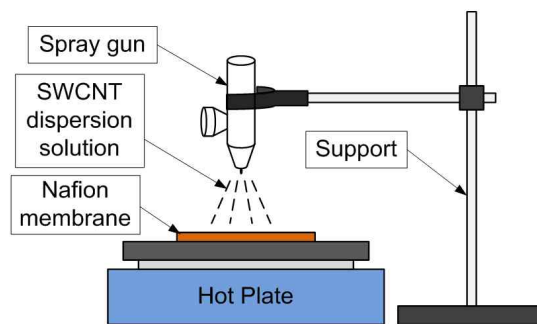


Fig. 2 Diagram of injection system

이 때 중요한 것은 IPA 성분 증발속도를 높이기 위해 가해진 온도에 의해 Nafion막의 열변형을 고려하여야 하는데 83℃에서는 Nafion막이 변형 없이 균일한 표면을 유지하였다. 온도를 고려하여 블렌딩한 결과 Fig. 3과 같은 Nafion막에 SWCNT 분산용액을 적층한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제작 하였다.

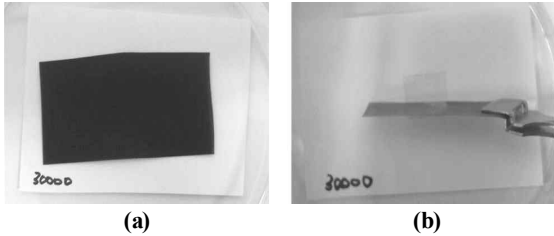


Fig. 3 Blending results of SWCNT solution (a) surface, (b) cross-section

제작된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막은 Fig. 4의 적층 구조 모식도에서 보는 바와 같이 SWCNT/Nafion 혼합형 박막표면은 SWCNT 분산용액 내의 Nafion성분에 의해서 균일한 표면이 관찰되지만, 표면에서는 SWCNT를 관찰할 수는 없었다. 이는 Nafion성분이 표면을 덮고 내부에 CNT가 존재하는 구조를 가진다.

열을 가하며 Nafion막에 SWCNT 혼합용액을 균일하게 분사한 후, Hot plate위에서 충분히 건조시켰다. 140℃의 진공오븐에서 2시간 동안의 어닐링단계를 거쳐 기계적 강도가 증가된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제조하였다^[10]. Nafion막의 뒷면에도 같은 방법으로 블렌딩하여 양면에 SWCNT 혼합용액이 블렌딩된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제조하였다.

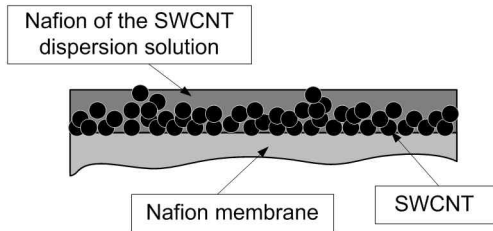


Fig. 4 A schematic of SWCNT/Nafion composite membrane

2.3 E-beam evaporator를 이용한 전극형성

제작된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 구동 특성을

알아보기 위하여 전극층을 형성시켰다.

전극형성은 표면전극으로 보통 백금, 금 및 은과 같이 전도성이 우수한 금속들이 주로 사용되는데, 본 실험에서는 금(Au)을 사용하였다. 두께가 200μm 정도의 고분자막 양면에 샌드위치와 같은 형태 형성되며, 화학적 환원반응에 의해 형성된다^[11]. 기존의 IPMC는 주로 무전해 전기도금법으로 제조되고 있으나 본 실험에서는 표면을 고르게 전극을 형성하기 위해 E-beam evaporator를 이용해 금을 증착하였다^[12]. Fig. 5는 E-beam evaporator를 이용하여 금을 증착시킨 표면 및 단면을 보여준다. SWCNT 분산용액을 이용하여 형성된 혼합박막층의 두께는 약 30μm 이고, 전극층의 두께는 800 Å 이다.

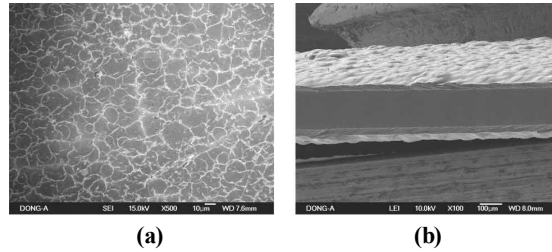


Fig. 5 SEM images of electrode (a) Surface, (b) Cross-section

2.4 IPMC의 구동력 측정 장비 제작

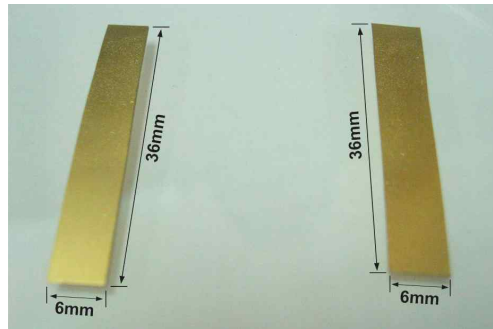


Fig. 6 Image of SWCNT/Nafion as electrode

Table 1 Nafion thickness & whether the injection

Nafion thickness	SWCNT whether the injection	
180μm	O	X
254μm	O	X

SWCNT/Nafion 혼합형 박막과 Nafion만으로 구성된 막, 이 2가지 형태의 막을 기반으로 한 IPMC의 구동력과 변위를 비교하였다. Nafion막 두께를 달리하여 위 2가지 형태의 IPMC를 제작하였고, 그것을 Table 1에 SWCNT/Nafion 분산용액의 분사여부를 통해 나타내었다.

IPMC시편의 크기는 구동기의 폭과 길이의 비, 즉 세장비에 따라 구동력의 편차가 심하게 나타나기 때문에, 모든 시편을 6×36mm(1:6)의 크기로 동일하게 제작하였다.(Fig. 6 참조)

IPMC 각각의 샘플에 일정 전압을 인가하였을 때 발생하는 구동력을 측정하기 위해 실험 장치를 구성하였다. 10-4 단위의 무게까지 측정할 수 있는 전자저울을 사용하였으며 ±3~5V로 인가된 전압에 따른 최대의 구동력을 측정 후 기록하였다.

을 두고 장비를 구성하였다. 구축된 장비를 이용하여 다음과 같은 방법으로 측정을 수행하였다.

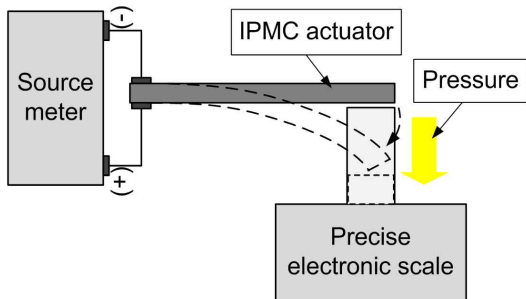
구동시킬 각각의 IPMC 구동기 샘플을 지지대에 고정시키고 IPMC 구동기의 양면에 (+), (-)의 전극을 부착한 후 측정할 IPMC 구동기의 끝단에 정밀전자저울을 위치시켰다. IPMC 구동기의 경우 (+) 전압 쪽으로 변위가 발생하므로, 전극의 아래쪽에 (+) 전압을 위치시켰으며, 구동력을 측정하기 위해 Source meter의 전압을 3V(IPMC의 구동시작 전압)부터 5V까지 Voltage를 변수로 하여 IPMC 구동기에 인가하였다. IPMC 구동기가 아랫방향으로 구동하면서 끝단이 정밀전자저울을 눌러 무게 변화가 멈출 때의 무게를 구동력으로 획득하였다. Table 1의 경우에 따라 최대 구동력을 측정 후 기록하였다.

3. 실험 결과

실험 결과 분석에 앞서 두 가지 명칭을 정의하였다. 첫 번째로 Nafion막만을 기반으로 하여 800 Å의 두께로 Au전극을 증착한 IPMC 구동기(이하 Nafion-based라 표기)이다. 두 번째로는 Nafion막에 SWCNT 분산용액을 균일하게 블렌딩하여 제작한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 기반으로 한 IPMC 구동기(이하 SWCNT/Nafion라 표기)이다.

위의 2가지 IPMC 구동기의 기반이 되는 Nafion막은 일정한 두께를 유지하기 위해 Dupont사의 상용 Nafion 막인 N-117(180µm)와 NE-1110(254µm)를 사용하였다. 이를 통하여 Nafion막 두께 변화에 대해서도 비교해 볼 수 있다.

블렌딩 상태가 양호한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 이용하여 제작한 것과 기존의 Nafion막을 이용하여 제작한 IPMC 구동기의 구동력을 비교한 결과, Nafion-based보다 SWCNT/Nafion이 구동력에서 최대 1.5배 구동력이 증가되었다는 것을 알 수 있다.(Fig. 8, 9 참조) 두께가 두꺼워 짐에 따라라도 구동력이 증가함을 알 수 있는데, 180µm와 254µm를 비교하였을 때, 최대 2배 구동력이 증가함을 알 수 있다. 최대 구동력은 직류전압을 인가하고 수 초 정도 경과하면 나타난다. SWCNT/Nafion을 이용한 IPMC 구동기의 경우, 전극층까지 포함하여 314.16µm 두께에서 4.312gf의 최대 구동



(a)



(b)

Fig. 7 Measurement set-up of IPMC actuator

실제 측정에 사용한 실험장치의 계략도 및 장치사진은 Fig. 7과 같으며, 정밀한 구동력을 측정에 초점

력을 갖는 것으로 측정되었다.

IPMC 구동기가 일반적인 외팔보와 동일한 특성을 갖는다고 가정했을 때, Nafion막의 두께가 두꺼워질수록 구동력이 증가할 것이라는 경향성은 실험을 통해 확인할 수 있다.

또한, 모든 그래프에서 전압이 4V 이상이 되면, 증가폭이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 인가되는 전압이 1.28V 이상이 되면 물이 전기분해되기 시작하여 구동력에 영향을 주기 때문이다. 이러한 전기분해 반응은 전압이 증가할수록 구동기 내에서 고분자 물질 및 전극의 성질을 변화시키는 원인으로 작용한다^[13].

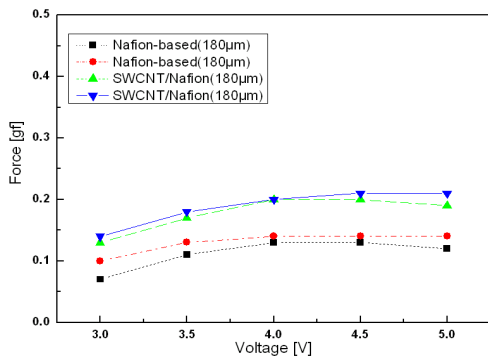


Fig. 8 Force of IPMC with 180µm thickness

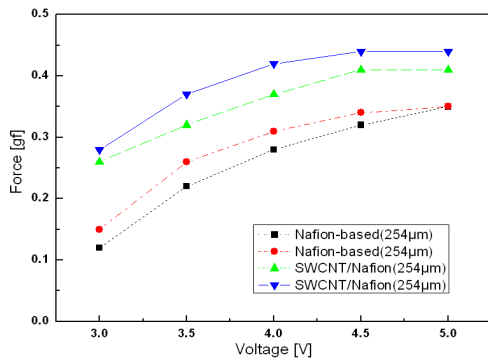


Fig. 9 Force of IPMC with 254µm thickness

4. 결 론

전기활성 고분자인 IPMC를 활용하기 위해서 CNT와의 합성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 제조에 있어 SWCNT 분산용액의 분산도와 분사 과정에서 IPA에 의한 변형을 막기 위해 분사 온도 및 시간이 중요한 변수인 것으로 나타났다.
2. SWCNT/Nafion 혼합형 박막에 보다 균일한 전극층 형성을 위해 E-beam evaporator를 사용하여 균일한 전극층을 얻었다.
3. 기존의 Nafion막과 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 비교해 본 결과 구동력에서는 최대 1.5배, 두께에 따라서는 최대 2배 구동력이 증가하였으며, 측정된 최대 4.312gf이다.

따라서 Nafion막의 두께를 변화시키는 동시에 이 실험을 기반으로 한 IPMC 제작방법을 이용하여 SWCNT의 적층 두께를 조절하여 변화시켜 최적화된 구동력 데이터 구축을 통하여 기계적 특성을 더욱 증가할 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단(D00323) 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Kim, D. S., Kim, K. H., Lee, H. S. and Seo, J. H. S., "Status and Project of Carbon Nanotube Commercialization", KIC News, Vol. 10, No. 4, 2007.
2. Harris, P. J. F., "Carbon nanotube composites", International Materials Reviews, Vol. 49, No. 1, 2004.
3. Mo, C. B., Jeong Y. J., Lim, B. K. and Hong, S. H., "Fabrication Process and Mechanical/Electrical Properties of Carbon Nanotube/Metal Nanocomposites", Polymer Science and Technology, Vol. 18, No. 6, 2007.
4. Shahinpoor, M. and Kim K. J., "Ionic polymer-metal composites: I. Fundamentals", Smart Mater. Struct., 10, 819, 2001.
5. Bar-Cohen Y., Leary S., Yavrouian A., Oguro, K., Tadokoro, S., Harrison, J., Smith, J. and Su, J., "Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary mechanisms", Proc. of SPIE, 3987, 21, 2000.
6. Kim, S. M. and Kim, K. J., "Palladium buffer-layered

- high performance ionic polymer - metal composites", *Smart Mater. Struct.*, 17, 035011, pp. 6, 2008.
7. Kwon, H. J., Lee, H. S., Lee, J. H., Jun, C. B. and Kang, J. H., "SWCNT/Nafion Composite Development for Improvement of Mechanical Properties of IPMC", *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 10, No. 1, pp. 47-53, 2011.
 8. Kim, S. H., Cho, S. M., Lee, D. W., Park, Y. C. and Kang, J. H., "A study of manufacture of IPMC actuator and the high molecule finite element analysis", *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 7, No. 4, pp. 24-30, 2008.
 9. Lee, H. S., Yun, C. H., Kim, H. M. and Lee, C. J., "Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, No. 51, pp. 18882-18887, 2007.
 10. Lee, J. W., Kim, W. S. and Yoo, Y. T., "Preparation and Actuation Performance of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Based on Nafion-Alumina Composite Membranes", *Polymer*, Vol. 33, No. 4, pp. 377-383, 2009.
 11. Jung, S. H., Lee, M. J., Song, J. S., Lee, S. M. and Mun, M. S., "Surface Electrode Modification and Improved Actuation Performance of Soft Polymeric Actuator using Ionic Polymer-Metal Composites", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, No. 4, pp. 527-532, 2005.
 12. Lee, S. G., Park, H. C., Pandita, S. D. and Yoo, Y. T., "Performance Improvement of IPMC(Ionic Polymer Metal Composites) for a Flapping Actuator", *International Journal of Control, Automation, and Systems*, Vol. 4, No. 6, pp. 748-755, 2006.
 13. Leary, S. and Bar-Cohen, Y., "Electrical Impedance of ionic polymer-metal composites", *Proc.SPIEs6th Annu.Int.Symp.SmartStructures and Materials Newport Beach CA Mar, 1999.*