

**액추에이터 응용을 위한 전도성 고분자 및 고체 전해질의 전도도 측정**

안호정\*, 광두영\*\*, 이승기\*\*, 박정호\*  
 \*고려대학교 전기공학과, \*\*단국대학교 전기공학과

**Conductivity Measurement of Conductive Polymer and Solid Polymer Electrolyte for Actuator Applications**

Ho-Jung An\*, Doo-Young Kwag\*\*, Seung-Ki Lee\*\* and Jungho Pak\*

\*Department of Electrical Engineering, Korea University  
 \*\*Department of Electrical Engineering, Dankook University

**Abstract** - 본 논문에서는 전도성 고분자 및 고체 전해질을 이용한 액추에이터 제작의 기초 자료로서 전도성 고분자의 합성 조건 및 고체 전해질의 종류에 따른 전도도의 변화를 측정하고 해석한다. 전도성 고분자 액추에이터의 동작 특성은 전도성 고분자 및 고체 전해질의 전기적 특성에 의해 많은 영향을 받으며 따라서 전기적 특성의 가장 중요한 요소인 전도도의 측정은 액추에이터 소자의 동작 특성을 해석하기 위해 중요한 의미를 지닌다.

**1. 서 론**

전도성 고분자는 처음 발견된 이후로 새로운 금속 대체 물질로서 많은 연구가 이루어져 왔고 광전지의 산화 방지 피막, 전자기파 차폐, 이차전지의 대체 전극 등에 응용이 되어왔다[1].

전도성 고분자는 이온의 산화 환원 반응에 의해 전도성을 갖게되며 공기 중에서 매우 안정적이다. 그리고 무엇보다도 직접 전기적 신호를 부피 변화에 의한 기계적 신호로 변화시켜 주고 낮은 구동전압에 의해 큰 부피 변화가 가능하다는 점 때문에 액추에이터에 응용하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다[2-3]. 전도성 고분자의 부피 변화는 외부에서 인가하는 전압에 의해 외부로부터 양이온이 고분자 내로 들어와 음이온과 결합하거나 내부의 음이온이 고분자로부터 밖으로 빠져나감으로 인해서 유기되는 고분자의 구조적인 변화 때문에 발생한다. 이때 양이온과 음이온 중에서 어떤 이온이 움직일 것인가를 결정하는 것은 이온의 크기이다.

이와 같이 전도성 고분자 액추에이터의 구동 메커니즘은 이온의 이동을 전제로 하므로 이온의 이동이 자유로운 액체 전해질 내에서 구동하는 액추에이터에 많은 연구가 집중되어 왔고 이러한 연구 결과들은 전도성 고분자의 액추에이터로서의 가능성을 보여주었으나 액체 내에서 구동한다는 단점 때문에 응용이 가능한 분야가 제한되는 문제점을 갖는다. 이런 제약을 극복하기 위해서 이온의 이동이 자유로우며 공기 중에서 안정적인 고체 전해질에 대한 연구가 필요하게 된다. 고체 전해질은 액체 전해질과는 달리 전해질을 구성하는 물질 및 조성 등의 변화에 따라 그 특성이 달라지며 이러한 특성의 변화는 액추에이터의 특성에도 영향을 미친다.

본 논문에서는 전도성 고분자의 합성 조건 변화에 따른 전도도의 변화 및 고체 전해질의 종류에 따른 전도도 변화를 측정한다. 이러한 결과는 전도성 고분자를 이용한 액추에이터 소자 설계의 최적화를 위한 기초 자료로서 활용될 수 있다.

**2. 본 론**

**2.1 전도성 고분자의 전도도 측정**

본 논문에서는 전도성 고분자로서 폴리피롤(poly-pyrrole)을 사용하였다. 폴리피롤은 금속 전극 위에 전

기 화학적으로 합성이 되므로 실리콘 기판 위에 증착한 금속을 전극으로 사용할 수 있고 이에 따라 박막 형태 액추에이터의 제작이 용이하다. 또한 폴리피롤은 수용액 내의 산화 전극에서 전기 화학적으로 합성되는 과정 중에 음이온이 함께 결합하는데, 이러한 과정이 폴리피롤의 도핑(doping)으로 작용하므로 별도의 도핑 공정을 필요로 하지 않는다.

**2.1.1 시료의 제작 및 측정 방법**

전도성 고분자의 전도도는 반도체와 유사하게 도핑된 이온의 양에 관계된다. 따라서 도핑되는 이온의 양을 제어하는 것이 중요하므로 음이온의 양을 제어할 수 있는 다음과 같은 실험을 통해 폴리피롤을 합성하였다.

중류수에 피롤 0.1M과 NaDS 0.1M을 용해시킨 후 단량체 피롤을 고분자인 폴리피롤로 합성하기 위한 전기 화학 반응의 산화 전극에는 서스(SUS)판을 이용하고 환원 전극으로는 Pt를 사용한다. 이때 폴리피롤은 산화 전극인 서스판의 표면에 얇은 박막 형태로 합성되며 합성 중에 DS<sup>-</sup> 이온이 도핑된다.

폴리피롤의 합성은 정전류를 이용하여 전류 밀도의 크기를 각각 2 $\mu$ A/mm<sup>2</sup>, 4 $\mu$ A/mm<sup>2</sup>, 6 $\mu$ A/mm<sup>2</sup>, 8 $\mu$ A/mm<sup>2</sup>로 변화시켜 가며 90분간 합성하였다. 전기 화학적으로 중합되는 폴리피롤의 두께는 인가 전류 밀도와 합성 시간에 따라 변화하며[4] 합성 조건으로부터 중합된 폴리피롤의 두께를 예측할 수 있다. 합성한 폴리피롤은 공기 중에서 완전히 건조시킨 후 면 저항(sheet resistance)을 측정하기 위해 서스판에서 분리하여 유리 슬라이드에 부착한다.

**2.1.2 측정결과**

인가 전류 밀도를 변화시키며 합성한 4 종류의 폴리피롤의 면 저항을 4단자 측정법(4-point probe method)

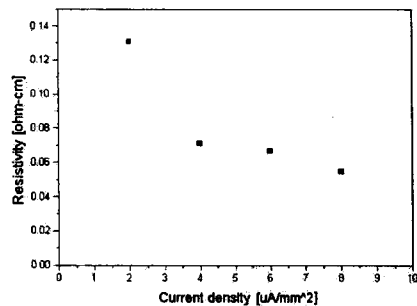


그림 1. 전류 밀도 변화에 따른 폴리피롤의 비저항

을 이용하여 측정하였다. 측정된 면 저항에 폴리피롤의 두께를 곱하여 계산한 비저항(resistivity)은 그림 1과 같다. 일정한 시간동안 합성된 폴리피롤의 전류 밀도는 합성도중 전기화학 반응에 소모된 전하량을 의미하므로 보다 높은 전류 밀도에서 보다 많은 음이온이 도핑되었다고 생각할 수 있다. 그림 1의 결과는 이와 같이 도핑된 음이온의 양이 증가함에 따라서 비저항이 감소하고 있음을 나타낸다.

저항의 감소는 전자나 이온에 의한 전류가 쉽게 흐를 수 있다는 것을 의미하고, 전도성 고분자의 기계적 변위는 이동한 이온의 양에 비례하므로 저항이 작은 시료의 경우가 액추에이터로서의 응용에 좀 더 적합할 것으로 보인다. 그러나 높은 전류 밀도로 합성한 폴리피롤은 낮은 전류 밀도로 제작한 것에 비해 표면 상태가 거칠고 합성 중에 주름이 생기는 것이 관찰된다. 따라서 소형 액추에이터에 응용하기에 부적합하므로 전도도와 표면 상태를 고려하여 합성 조건을 최적화 시킬 필요가 있다.

## 2.2 고체전해질의 전도도 측정

폴리피롤의 액추에이터 동작에 필요한 액체 전해질을 대체할 수 있는 고체 전해질은 다양한 종류가 있으나 본 논문에서는 취급과 재료의 처리가 비교적 용이한 폴리에틸렌글리콜(poly-ethylene glycol : PEG)과 Nafion(perfluorosulfonic acid)을 사용하였고 PEG는 분자량이 4,000, 8,000, 12,000인 것을 사용하였다.

### 2.2.1 시료의 제작 및 측정방법

실험에 사용한 고체 전해질 중에서 PEG는 이온의 전도성은 우수하나 흡습성이 매우 커 일반적인 캐스팅(casting) 방법으로는 고체화가 곤란하다. 또한 Nafion은 쉽게 고체화할 수 있으나 이온 전도도가 수분의 함유량에 따라 크게 달라지는 문제점을 갖고 있다. 따라서 본 논문에서는 이러한 두 종류의 고체 전해질이 갖는 문제점을 보완하기 위하여 PEG와 Nafion의 혼합 용액을 캐스팅하여 고체 전해질로 사용하였다. 측정을 위한 시편의 개략적인 구조를 그림 2에 나타내었다.

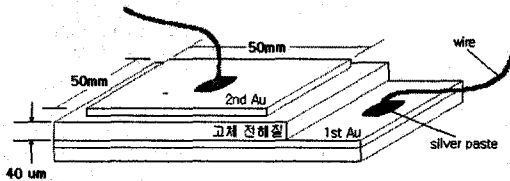


그림 2 전도도 측정을 위한 시편의 구조

Au를 실리콘 기판에 1000Å 두께로 열 증착한 후 기판으로부터 분리하여 이 위에 고체 전해질 용액을 코팅하고 45°C에서 30분간 건조시켰다. 이후 다시 Au를 1000Å 증착하여 두 개의 전극으로 사용하였다. 고체 전해질 용액은 메탄올 25ml에 PEG 2g, LiClO<sub>4</sub> 1M을 섞은 후에 Nafion과 1:1로 섞어서 만든다.

측정은 상하 두 개의 Au 전극에 4V의 전압을 인가하여 나타나는 전류의 변화를 오실로스코프를 통해 측정하고 기록하였다.

### 2.2.2 측정결과

그림 3, 4, 5는 PEG에 일정한 전압을 인가했을 때 나타나는 전류 파형을 PEG의 분자량 별로 나타낸 결과이다. 분자량이 상관없이 전류는 급격히 증가했다가 시간이 지나면서 감소하는 현상을 보이는데 이는 최초로 전압을 인가했을 때 이온이 전압의 극성 방향으로 빠르게 이동했다가 이온의 소모가 생기면서 전류가 감소하는 것을 의미한다. 일정 시간이 흐른 후 전류 값이 일정하게 유지되는 것은 전자가 고체 전해질 내부를 통과하면

서 생기는 누설 전류에 의한 것으로 판단된다. 따라서 순수하게 이온에 의해서만 발생하는 전류 값은 피크치에서 누설 전류 분을 제거한 양이라고 볼 수 있다.

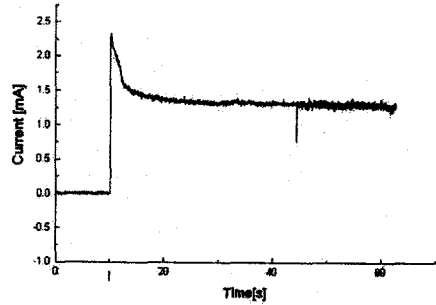


그림 3. 분자량 4,000인 PEG 및 Nafion으로 제작한 고체 전해질에 흐르는 전류 파형

PEG의 분자량이 4,000인 그림 3의 경우가 그림 4나 그림 5의 경우에 비해 전류의 피크치가 가장 크고 누설 전류도 가장 큰 것을 볼 수 있다. 동시에 피크치와 누설 전류 사이의 차이도 가장 크므로 이온의 움직임이 가장 잘 일어난다고 볼 수 있다. 그러나 액추에이터에 응용되었을 때 누설 전류에 의한 전력의 손실도 가장 클 것으로 예상할 수 있다.

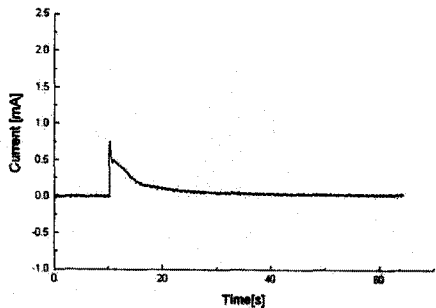


그림 4. 분자량 8,000인 PEG 및 Nafion으로 제작한 고체 전해질에 흐르는 전류 파형

그림 4의 PEG 분자량 8,000인 경우 피크치는 분자량이 4,000인 경우에 비해 많이 감소한 것을 볼 수 있으나 누설전류의 양이 급격히 감소하였다. 또한 분자량이 4,000, 12,000인 경우와 비교하여 전류가 가장 천천히 감소한다. 반면에 PEG 분자량이 12,000인 경우에는 피크치와 누설 전류를 고려했을 때 이온에 의한 전류의 값이 가장 작은 것으로 나타난다.

위의 결과로부터 전도성 고분자를 이용한 액추에이터에 응용하기에 가장 좋은 고체 전해질은 누설 전류가 작고 이온에 의한 전류 값이 비교적 큰 경우인 분자량 8,000의 PEG와 Nafion의 혼합 용액으로 제작한 것이라고 할 수 있다. 이러한 결과가 액추에이터 응용을 위한 PEG 분자량의 최적화를 의미하는 것은 아니나 PEG의 분자량이 지나치게 작거나 혹은 너무 커지는 경우, 이온 전도성의 특성이 나빠지는 것을 시사하는 결과

로서 이에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

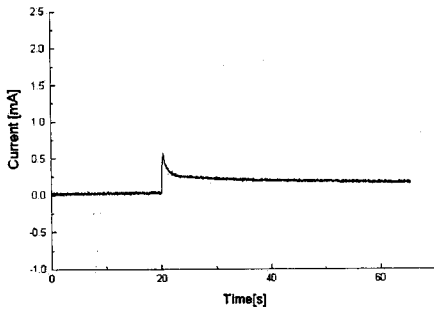


그림 5. 분자량 12,000인 PEG 및 Nafion으로 제작한 고체 전해질에 흐르는 전류 파형

### 2.2.3 고체 전해질의 수화에 따른 전도도의 변화

Nafion은 제작이 용이한 고체 전해질이나 수화에 따라 전도도가 변화하는 특성을 갖는다. 수화가 전도도에 미치는 영향을 측정하기 위해 그림 6과 같은 시편을 준비한 후 생리 식염수에 넣고 수화 시간을 변화시키며 식염수에서 꺼낸 Nafion에 직류 전압을 인가하였다. 이때 생리 식염수에서 꺼낸 후의 시간을 변화시키며 전도도가 변화하는 양상을 측정하였다.

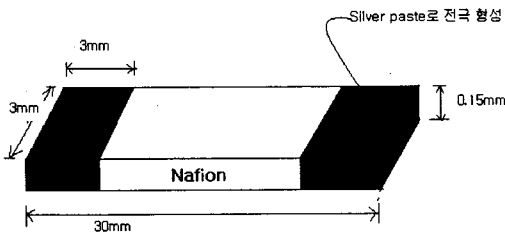


그림 6. 전도도 측정을 위한 Nafion 시료의 구조

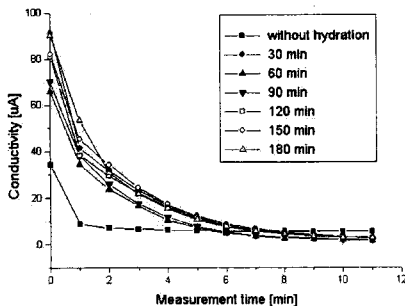


그림 7. 생리 식염수(0.9%)에서 수화시킨 Nafion의 시간에 따른 전도도 변화

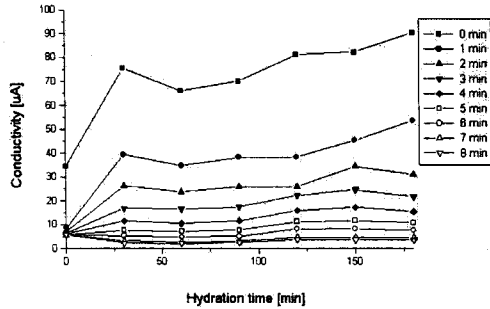


그림 8. 수화 시간에 따른 Nafion의 전도도 변화

그림 7에서 보이는 것과 같이 Nafion의 전도도는 시간 지남에 따라 감소한다. 이때 수화를 시키지 않은 Nafion의 전도도는 1분 후에는 일정한 값으로 떨어지며 수화를 시킨 경우도 시간이 지남에 따라 결국 같은 값으로 수렴한다.

그림 8은 수화 정도에 따른 전도도의 변화를 표시한 결과로서 수화 시간에 따른 전도도의 큰 차이는 보이지 않으나 수화 후 시간이 많이 지나지 않은 상태에서 측정한 결과는 수화시간에 따라 전도도가 약간 증가하는 경향을 보인다. 이것은 수화된 물 분자가 시간이 지남에 따라서 공기 중으로 기화되어 점차 수화에 의한 영향이 감소하기 때문으로 보인다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 전도성 고분자를 이용한 액추에이터 제작을 위한 기초 자료로서 전도성 고분자 및 고체 전해질의 전도도를 측정하였다. 전도성 고분자는 폴리피롤을 이용하여 합성 조건의 변화에 따른 전도도 변화를 분석하였고, 고체 전해질은 PEG와 Nafion의 혼합 용액을 사용하여 PEG의 분자량에 따른 영향을 측정하였다. Nafion의 경우는 수화에 의한 영향을 알아보기 위하여 수화 시간을 변화시키며 전도도를 측정하였다. 폴리피롤의 경우는 인가 전류를 증가시키고 동시에 표면 상태의 개선이 함께 가능해야 하며 고체 전해질의 경우는 PEG의 적절한 분자량 선택이 전도도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보인다.

이러한 측정 결과는 전도성 고분자 및 고체 전해질을 이용하여 공기 중에서 동작하는 액추에이터를 제작하고자 할 경우 소자의 최적 설계를 위한 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구는 21세기 프론티어 연구 사업 "지능형 마이크로 시스템 개발 사업"의 연구비 지원으로 수행되었음.

### (참 고 문 헌)

- [1] J. R. Reynolds, Chemtech, pp. 440-447, 1988.
- [2] E. Smela et. al., Advanced Materials, vol. 5, pp. 630-632, 1993.
- [3] T. F. Otero et. al., Bioelectrochemistry and Bioenergetics, vol. 38, pp. 411-414, 1995.
- [4] 이승기 외, 제2회 MEMS 학술대회 논문집, pp. 301-308, 2000.