

백금의 무 전해 도금에 의한 이온성 고분자-금속 복합물 액추에이터의 제작 공정 및 특성 측정

論 文
51C-9-10

Fabrication Process and Characterization of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators by Electroless Plating of Platinum

車 丞 恩* · 朴 政 浩** · 李 承 起***
(Seung-Eun Cha · Jungho Pak · Seung-Ki Lee)

Abstract - Ionic polymer metal composite(IPMC), one of new actuation materials of EAPs is fabricated by electroless plating of platinum on both sides of the perfluorosulfonic acid film or Nafion film and its electromechanical characteristics are investigated. The IPMC strip bends towards anode under electrical field. As the number of plating cycle increases, the distance between plated platinum electrodes on both sides of Nafion membrane decreases and also the displacement is almost inversely proportional to the number of plating. The displacement of IPMC strip depends on voltage magnitude and applied signal frequency and its maximum deformation is observed at a critical frequency, resonant frequency. Low pressure sandblasting is used for surface treatment of Nafion membrane and at 8 times of plating cycle produced actuator with high displacement performance. For more efficiency of fabricated IPMC, it is useful to add one or two surface developing step which is the second reduction process using hydrazine.

Key Words : IPMC(Ionic Polymer Metal Composite), Nafion, Actuator, Electroless plating, Resonant frequency

1. 서 론

전기활성고분자(electroactive polymer: EAP)의 일종인 이온성 고분자-금속 복합물(ionic polymer metal composite: IPMC)은 최근 몇 년간 액추에이터 구성 물질로서 새롭게 부상하고 있는 물질이다.

EAP는 표 1과 같이 크게 이온성 고분자-금속 복합물(ionic polymer metal composite: IPMC), 전도성 고분자(conducting polymer: CP), 겔(gel), 그리고 electrostrictive polymer(EP)의 네 가지로 나눌 수 있다. 이 중 전도성 고분자(CP)는 고분자의 산화/환원 시에 부피의 변화를 수반하는데 이러한 부피의 변화를 액추에이터의 구동원리로 이용하고 있다. IPMC는 고분자막의 양 표면에 금속 전극을 형성한 후에 전계를 인가하면 막 내부에서 이온의 이동에 의한 부피의 변화가 일어나며 결과적으로 전계의 방향에 따라 휘어지는 액추에이터이다.

CP 액추에이터와 IPMC는 기존의 액추에이터에 비해 저전압 구동이 가능하고 동작 시 열이나 전자기파 등을 발생하지 않으며 이러한 성질을 이용하여 인공 근육의 제작 또는 팔다리의 동작을 모방하는데 이용된다[1].

표 1 EAP의 분류와 기본 구성 물질

Table 1 Classification of EAP and their structure material.

Wet EAP	IPMC	<ul style="list-style-type: none"> Perfluorosulfonic acid (Nafion, Dupont) + Pt/Au Perfluorocarboxylic acid(Flemion, Asahi Glass) + Pt/Au
	CP	<ul style="list-style-type: none"> Polypyrrole(PPy), Polythiophene, Polyaniline(PANi) SPE: PEO, PEG, Nafion(Liquid)
	Gel	<ul style="list-style-type: none"> Insulating polymer gel : polyacrylamid Conducting polymer gel : poly(3-alkylthiophene) [PAT-n]
Dry EAP	Electro-strictive	<ul style="list-style-type: none"> Phase transition : PVDF PVDF-TrFE Polymer dielectric : polyurethane, silicone, fluorosilicone

IPMC는 플루오르로 치환된 이온성 고분자 막과 전도성 금속(Pd, Pt, Au 등)의 복합물로서 그 일반적인 구성은 내피온(Nafion®: perfluorosulfonate ionomer, Dupont社)막의 양면에 백금 전극을 입힌 형태로 되어 있다. 내피온과 같은 이온 교환 막은 물과 같은 수용액 내에서는 팽창하고 친수성을 띄게 되므로, 막을 수용액에 담그고 막의 양 표면에 근접하게 두 개의 전극을 위치시킨 후 전압을 가하면 막 내부의 이온의 이동에 따라 막이 부분적으로 팽창하고 구부러지

* 非 會 員 : 高麗大 半 導 體 技 術 研 究 所 研 究 員

** 正 會 員 : 高麗大 電 氣 工 學 科 副 教 授 · 工 博

*** 正 會 員 : 檀 國 大 電 氣 電 子 컴퓨터工學部 副 教 授 · 工 博

接 受 日 字 : 2002年 5月 10日

最 終 完 了 : 2001年 8月 14日

게 되는데, 이러한 막의 특성에 기인하여 전기장 내에서 막의 변형이 일어나게 되며 그 변형 정도는 막의 양 표면에 위치한 전극에 인가하는 전압의 크기나 주파수에 따라 조절이 가능하다.

전극 형성은 막의 표면 위에 전도성 물질을 여러 가지 방법으로 피복 시키는데 막의 표면에 금속을 증착 하는 물리적인 방법 외에, 전기화학 침전[2, 3], 무 전해 도금[4] 등의 화학적 방법으로 가능하며 본 실험에서 전극물질로 사용한 백금은 전도성 물질의 하나로 무 전해 도금 방법을 이용하여 IPMC의 내부 그물 망 또는 외부 표면에 석출시킬 수 있다[5]. 전도성 물질에 의해 도금된 내피온 막의 양 표면에 일정 전압을 가하면 막의 조각이 구부러지며[5, 6] 이러한 현상은 1992년에 Oguro 등에 의해서 발견되었다.

액추에이터로서 IPMC의 장점으로는 가볍고 유연하다는 물리적 특성 외에도 1-2V의 낮은 전압 하에서 구동 가능, 빠른 반응시간(120Hz 이상), 연속적인 bending(약 100,000회 이상) 및 비교적 큰 변위의 산출, 그리고 마이크로 구조물로의 제작이 용이하다는 점 등이 있다. 또한 IPMC의 동작 능력이 고분자 막 내부의 이온 함유량에 의존하므로 작동 시물 속에서 방수 처리를 하지 않고 사용할 수 있다는 장점이 있는 반면 수용액 내에서 또는 젖어있는 상태에서 동작하는 작동환경의 제한이 따른다[7, 8].

본 연구에서는 내피온 필름을 백금으로 무 전해 도금하여 제작한 IPMC의 단면 구조를 정량적으로 분석하고 전압인가에 의한 구동 실험을 수행하여 액추에이터 물질로서의 기본 특성을 조사하며 고분자 재료의 표면처리, 환원조건 등의 변수에 따른 IPMC의 최적 공정조건 확립을 위한 실험을 시도한다.

2. IPMC 동작 원리

실험에 사용한 이온성 고분자막은 미국의 듀폰(Dupont)사의 내피온 117 (Nafion 117 : perfluorosulfonate ionomer membrane, thickness 0.007 inch)이다.

내피온은 PTFE (polytetrafluoroethylene)의 3차원 구조로 되어있으며, 여기에 부분적으로 술폰산 이온기 (sulfonic ionic functional group: -SO₃H)가 걸가지처럼 매달려 규칙적으로 공간을 차지하고 있다. 내피온의 일반적인 구조는 그림 1에 나타내었는데 X는 술폰 이온기 이고, M은 금속 양이온(Na⁺, Li⁺ 등)으로 중화되어 있거나 수소 이온(H⁺)으로 산성화되어 있다.

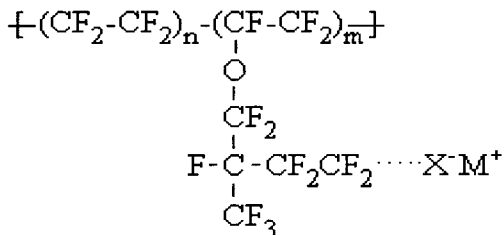


그림 1 내피온(perfluorosulfonic acid)의 분자구조.
Fig. 1 Structure of perfluorosulfonic acid membrane.

내피온은 물의 함유량 및 양이온에 크게 영향을 받는데 그 원인으로서는 친수성을 띠는 술폰산 이온기와 소수성을 띠는 플루오르화 탄소(fluorocarbon)의 반대되는 두 성분이 결합된 구조로 되어 있어 친수성 영역과 소수성 영역의 상 분리(phase-separation) 형태를 가지기 때문으로 보인다[6].

IPMC의 변형을 유도하는 기본 원리는 이온을 포함한 액체로 채워진 내피온의 양 표면에 전기장이 가해졌을 때 막 내부에 채워진 양이온이 음극(cathode) 방향으로 이동하는 전기-삼투(electro-osmosis) 현상으로부터 얻어진다.

그림 2 에서와 같이 제작된 IPMC의 양 표면에 전기장을 가하면 양이온이 물분자와 함께 음극 쪽으로 이동하게 된다. 따라서 음극 면에서 물분자의 증가에 의해 부피가 팽창하고 반대로 양극(anode)면에서 물분자의 감소에 의한 수축이 일어나게 되며 결국에는 막이 양극 쪽으로 구부러지게 된다[4, 5].

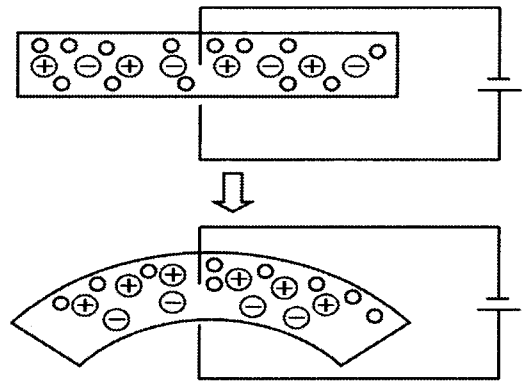


그림 2 전기장에서 IPMC 시편의 변형.
Fig. 2 IPMC strip placed behind an electric field.

3. 실험

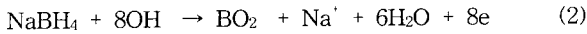
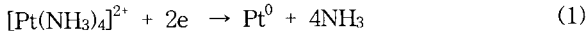
3.1 내피온의 도금 방법

전기적인 장치에 의하여 물이나 식염수 내의 내피온 막으로부터 구부러짐 효과를 얻기 위해서는 막의 양 표면에 금속의 도금이 필요하다.

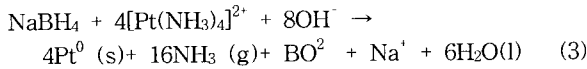
내피온에 마이크론 단위 두께의 백금을 도금하는 방법은 Takenaka 등[9]에 의해 개발된 독창적인 공정 방법이 사용되어왔으며 본 실험에서 시행한 IPMC 제작을 위한 내피온의 도금 공정은 크게 다음의 두 단계로 나눌 수 있다.

- | |
|---|
| 1단계 : 깊이 방향으로의 분자의 금속화
(in-depth molecular metalization)
2단계 : 표면 도금 및 전극화
(surface plating and electroding) |
|---|

이 중 복합물 형성에 중요한 역할을 하는 과정은 1단계이며 다음 화학 반응에 따라 일어난다고 가정할 수 있다.



(1)과 (2)로부터



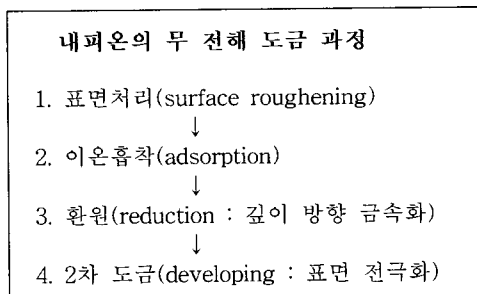
와 같이 전체 반응을 정리할 수 있다.

3.2 무 전해 도금 공정 절차

준비한 내피온 117을 K. Oguro[10]가 제시한 공정 방법에 의하여 백금으로 무 전해 도금하였다. 본 실험에서 시행한 무 전해 도금 공정은 크게 내피온 막의 표면처리(surface roughening), 이온흡착(adsorption), 환원(reduction)의 세 과정으로 나눌 수 있으며 표면 전극화를 위한 2차 도금(developing) 과정을 추가하였다.

이온 흡착 및 환원을 기본으로 한 도금 과정은 고분자-금속 복합물 형성의 주 과정이며, 고분자의 내부의 깊이 방향으로 금속화에 중요한 역할을 한다. 실험에서는 K. Onishi 등[4]이 제시한 방법에 근거하여 흡착/환원 과정을 하나의 주기로 한 도금 과정을 연속적으로 6회 이상 반복하여 막 내부에 적절하게 백금이 축적될 수 있도록 하였다.

표면 전극화 과정은 도금 과정을 거친 후 깊이 방향으로 전극화가 된 고분자의 표면 전극화를 위한 목적으로 시행하였다. 이 과정은 IPMC의 표면 저항 감소 및 표면 전극화에 적지 않은 영향을 준다고 판단되나 충분한 흡착/환원 과정을 거친 후라면 생략해도 무방할 것으로 보인다.



3.2.1 표면 처리(surface roughening)

내피온 필름은 플루오르화 구조(fluorinated structure)로 되어있기 때문에 PTFE(polytetrafluoroethylene)와 유사한 특성을 가지며 표면 접착력이 낮다. 따라서 IPMC 제작 시 표면 처리를 하지 않고 금속의 도금을 하면 도금이 잘 되지 않거나 쉽게 제거된다.

본 연구에서는 내피온의 접착력을 개선시키기 위해 sandblasting 하거나 abrasive paper를 사용하는 등의 물리적인 방법을 사용하였으며 그 처리 과정은 다음과 같다.

1. 220mesh Al₂O₃ 입자를 이용하여 3kg/cm² 이상의 압력으로 sandblasting 하거나 abrasive paper로 막의 양 표면을 긁어 막의 표면 접착력을 높인다.
2. 초음파 세척으로 기타 잔류물을 제거한 후 2N의 HCl 용

액에서 약 30분간 끓인 후 D.I. water로 세척한다.

3. 남아있는 산 성분을 제거하고 막을 팽창시키기 위해 D.I. water에서 30분간 끓인다.

3.2.2 이온 흡착(adsorption)

내피온의 친수성을 띠는 술폰산기(-SO₃H)를 백금 화합물과 반응시켜 H⁺를 [Pt(NH₃)₄]²⁺으로 이온교환 시키는 흡착 과정이다.

일정 면적의 내피온을 [Pt(NH₃)₄]Cl₂ 용액에 담겨 실온에서 8시간 이상(보통 하루밤) 방치한다.

3.2.3 환원(reduction)

내피온 내부로 흡착된 백금염을 백금 금속으로 환원시키는 과정이다.

1. 백금염이 흡착된 내피온을 D.I. water에 담근 후(40℃, stirring) 온도를 서서히 올려가면서(40~60℃) 일정량의 5% 수소화붕소나트륨(NaBH₄) 수용액을 30분 간격으로 7회에 걸쳐 나누어 넣어준다.
2. 과량의 NaBH₄ 용액을 더 가하고 60℃에서 1.5 시간 동안 계속 저어주면서 반응시킨다.

3.2.4 표면 전극화(developing)

흡착/환원의 도금 과정에서 생겨난 고분자 표면의 백금층 위에 금속을 추가하는 표면 전극화를 위한 과정이다.

1. 일정 농도의 백금염 용액에 위에 열거한 이온 흡착-환원의 도금 과정을 거친 내피온을 넣고 온도를 서서히 올려가면서(40~60℃) 일정량의 5% NH₂OH-HCl 용액과 20% NH₂NH₂ 용액을 매 30분마다 넣어준다.
2. 4시간 후 1의 백금염 용액을 소량 채취하여 물중탕에서 NaBH₄ 수용액을 소량 가하여 반응시킨 후 백금 성분이 용액 내에 남아있는지 여부를 확인한다.
3. 반응이 모두 완료된 후 내피온을 D.I. water로 행구어내고 0.1N의 염산에서 끓여(30분) NH₄⁺ 이온을 제거한다.

3.2.5 이온 교환(ion-exchange)

제작한 고분자-금속 복합물 내부에 존재하는 H⁺ 이온을 양이온으로 교환시키는 과정이다.

도금된 막을 1.5N의 NaCl 또는 LiCl 용액에 담겨 원하는 양이온(Na⁺ 또는 Li⁺)으로 이온교환 시킨다.

3.3 구동 실험

제작한 IPMC를 폭 2mm, 길이 30mm 규격의 리본 형태로 잘라 식염수 내에서 그 양 표면에 주파수를 변화시키며 교류 전압을 인가한 후 발생하는 움직임을 레이저 변위계로 측정하였으며 측정 장치의 구성은 그림 3과 같다.

공진 주파수 측정은 IPMC 시편을 물 속에 담겨 수분을 충분히 공급한 후 꺼내어 표면에 묻어있는 수분을 제거한 후 공기 중에서 전압을 인가하였다.

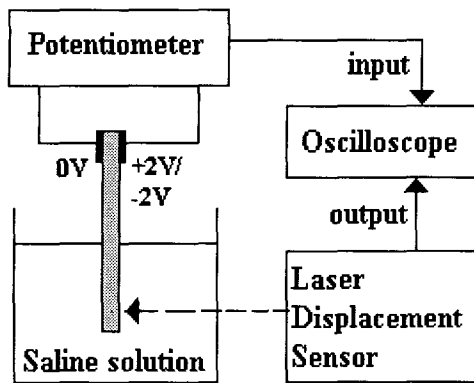


그림 3 제작한 IPMC의 변위 측정 장치.
Fig. 3 Displacement measurement set-up of IPMC strip.

4. 결과 및 고찰

4.1 전기-기계적 변형의 측정

IPMC는 낮은 전압 하에서 비교적 빠른 반응을 보인다. 2V 혹은 그 이상의 외부 전압을 IPMC에 가하면 그림 4에서 보는 바와 같이 양극 방향으로 구부러진 후 포화 상태에 이르며 전압을 증가시키면 더 큰 구부림 현상이 일어난다. 또한 교류 전압을 흘려주면, 막은 흔들리는 현상을 보이고, 그 정도는 전압의 크기 및 주파수의 영향을 받는다. 실험 결과 주파수가 낮을수록 액추에이터의 작동 변위가 커지며 그 변형 정도는 가해진 전압의 크기에 비례하는 사실을 알 수 있었다.

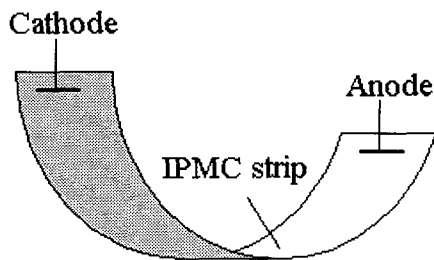


그림 4 전기장 하에서 IPMC 시편의 변형.
Fig. 4 IPMC strip placed between two electrodes.

IPMC 변형의 주요한 원인은 고분자 막 내부에 존재하는 이온 성분 및 수분 함유량이다. 제작한 IPMC 액추에이터의 구동실험 시 막의 양 표면에 위치한 전극에 1V 이상의 전압을 가하면 막 내부에서 전기분해가 일어나 수분이 증발하므로 변형이 상쇄하는 결과를 가져온다. 따라서 IPMC 제작 후 필름 내의 수분 유지를 위한 코팅이 필요한 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 이러한 IPMC의 특성에 따라 측정 시 인가 전압을 교류전압 2V 이내로 제한하여 그 결과 값을 산출하였다.

그림 5는 제작한 IPMC에 각각 1V와 2V의 구동전압을 가했을 경우의 동작 변위를 비교한 그래프이다. 변위는 전압의 크기에 비례하여 증가하며 인가전압이 1V인 경우에는 움직임이 매우 작아서 주파수에 민감한 결과를 얻지 못하였으나 2V 이상의 전압을 가하였을 때에는 주파수에 대한 변위의 경향성을 뚜렷이 볼 수 있었다.

또한 인가 전압을 6~7V 이상의 크기로 증가시키면 상당히 큰 휘어짐을 유발시킬 수 있으나 필름의 표면이 손상되며 작동 수명이 짧아지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 원인은 IPMC를 구성하는 기본물질이 고분자 막이라는 특성에 기인한 것으로 보인다.

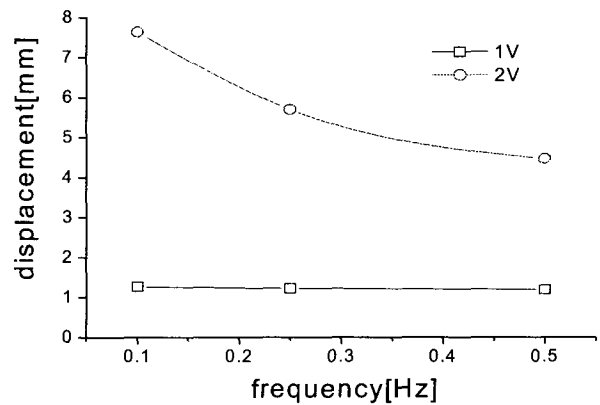


그림 5 IPMC 필름의 변형 파형(교류 4V_{p-p}, 0.5Hz).
Fig. 5 The response of IPMC depending on voltage amplitude level at three different frequencies.

IPMC 시편에 직류(DC) 전압을 인가하면 그림 6과 같이 그 전압에 비례하여 변형이 일어나게 되는데 전압을 계속 유지시키면 수 초 후에 유도된 변형을 지속시키지 못하고 초기 변형 방향의 반대 방향으로 빠르게 움직인 다음 초기 변형 상태를 유지하는 방향으로 다시 천천히 움직인 후 영구적인 변형을 유지한 채 남아있게 된다.

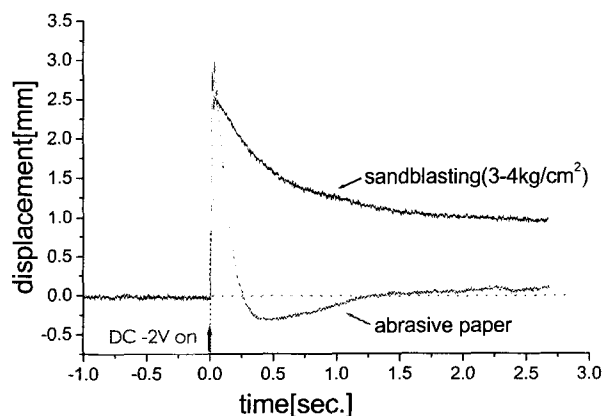


그림 6 표면처리에 따른 직류전압 유도변형.
Fig. 6 Permanent deformation under DC activation of IPMC film(0.1Hz, DC 2V).

이렇게 직류 전압을 가했을 때 수 초 후에 수축하여 제자리로 복원되려고 하는 직류 전압 유도변형(DC-induced displacement) 현상은 도금 전 내피온 막의 표면처리 정도에 따라 그 정도가 다름을 관찰할 수 있었는데 그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 abrasive paper로 표면을 처리한 경우에는 전압을 인가한 후 0.5초 이내에 초기에 형성된 변위가 급격하게 떨어지며 영점을 지나치는 현상을 보였으며, 이에 비해 sandblast 처리한 경우에는 변위가 완만하게 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 또한 가해진 주파수가 낮을수록 전압이 가해지는 시간의 주기가 길어짐으로 인해 앞에서 언급하였던 직류전압 유도변형 현상이 더 뚜렷이 보임을 알 수 있다.

그림 7, 8, 9는 각각 0.5Hz, 0.25Hz, 0.1Hz의 주파수를 가하여 구동한 결과이며 주파수가 낮을수록 그에 따른 변형 정도가 커짐을 볼 수 있다.

전압 및 주파수에 의해 움직임을 조절할 수 있는 이러한 현상은 IPMC를 인공 근육에 응용할 경우 근육의 움직임을 전기적인 요소에 의해 조절할 수 있음을 보여준다.

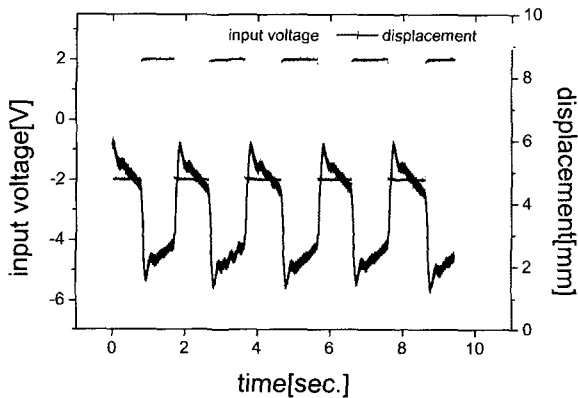


그림 7 IPMC 필름의 변형 파형(교류 4V_{p-p}, 0.5Hz).
Fig. 7 IPMC film displacement waveform at frequency of 0.5Hz(The applied voltage is AC 4V_{p-p}).

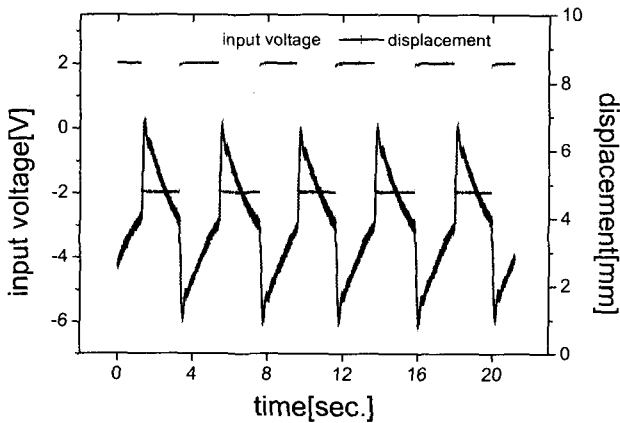


그림 8 IPMC 필름의 변형 파형(교류 4V_{p-p}, 0.25Hz).
Fig. 8 IPMC film displacement waveform at frequency of 0.25Hz(The applied voltage is AC 4V_{p-p}).

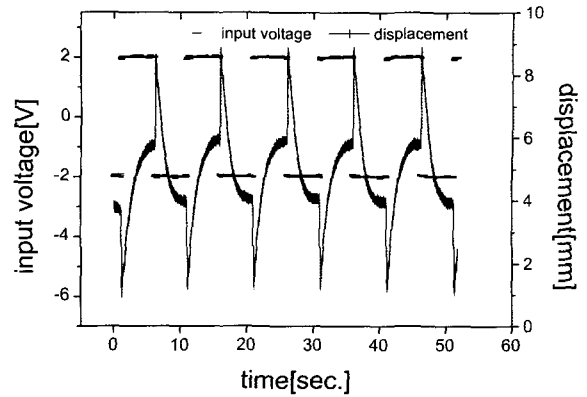


그림 9 IPMC 필름의 변형 파형(교류 4V_{p-p}, 0.1Hz).
Fig. 9 IPMC film displacement waveform at frequency of 0.1Hz(The applied voltage is AC 4V_{p-p}).

4.2 전극의 형성 및 도금 회수에 따른 변위

흡착/환원 과정의 반복은 고분자막 내부로 전극이 확산되는 결과를 가져다주며 따라서 보다 개선된 성능의 액추에이터를 만들 수 있다[4].

제작한 IPMC의 단면을 주사전자현미경으로 찍어서 측정한 결과 도금 회수가 증가함에 따라 내피온 필름 양 단면의 백금 전극 사이의 거리가 감소함을 볼 수 있었다. 이는 반복되는 도금에 의해 백금 전극이 막의 내부로 성장하기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 제작된 IPMC의 전극은 내피온의 표면에 형성된 백금 뿐 아니라 고분자 내부의 깊이 방향으로 형성된 백금 층으로 볼 수 있다.

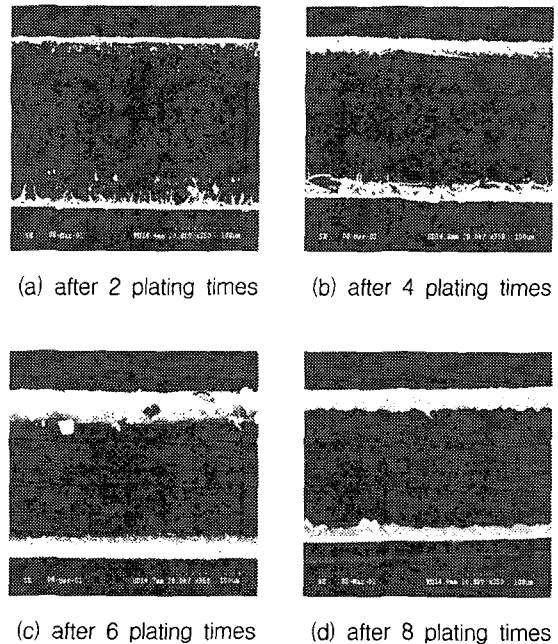


그림 10 제작한 IPMC의 단면 SEM 사진: (a)×100, (b)×700
Fig. 10 Scanning electron micrographs of the cut end of fabricated IPMC : (a)×100, (b)×700

그림 10은 제작한 IPMC의 단면을 주사전자현미경으로 찍은 것이다. 도금 회수가 증가함에 따라 백금 층이 전극 표면과 막 내부로 확산하여 생성되는 것을 볼 수 있다. 8회 도금한 시편의 사진을 보면 형성된 백금 전극이 경화되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 막 내부로의 한정된 백금 전극의 접촉면에 의해 백금 전극의 성장이 더 이상 어려워지므로 이미 형성되어 있는 전극이 경화되는 현상으로 추정된다.

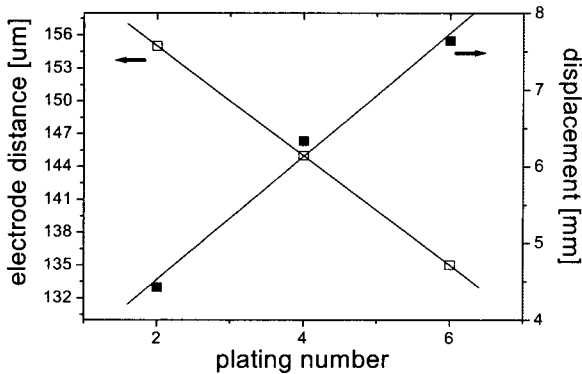


그림 11 IPMC 필름의 변형 파형(교류 4V_{p-p}, 0.5Hz).
Fig. 11 Effect of electrode distance depending on the number of plating(0.1Hz, AC 4V_{p-p}).

그림 11은 도금 회수에 따른 IPMC의 백금 전극간 거리 변화 및 동작 변위의 변화를 측정된 결과로서 내피온 단면 내부로 형성된 백금 전극 사이의 거리가 짧아짐에 따라 동작 변위가 증가하는 것을 보여준다.

이러한 현상은 필름의 양 표면의 전극에 일정한 구동 전압을 인가했을 때 걸리는 전계는 전극간 거리에 반비례하는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 도금 회수가 증가하면서 시편의 단면을 통하여 걸리는 전계는 증가하며 이에 비례하여 동작 변위가 커진다고 볼 수 있다.

그러나 일정한 도금 주기를 넘어서면(8회 이상) 더 이상의 변위 증가는 없는 것으로 관찰되었다. 이는 과도한 도금을 하면 막 내부로의 백금 전극의 접촉면이 오히려 감소하게 되거나 더 이상의 전극 형성이 어려워짐으로 인해 전기 전도도가 증가하지 않기 때문인 것으로 보인다.

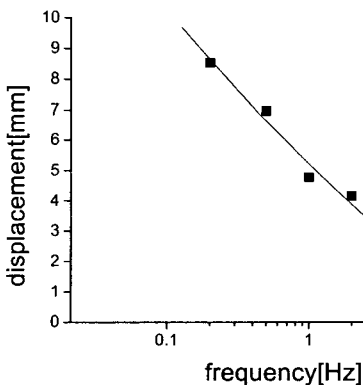


그림 12 8회 도금한 IPMC 필름의 변위(교류 4V_{p-p}).
Fig. 12 IPMC displacement after 8 plating times(AC 4V_{p-p}).

그림 12는 8회 도금을 거친 IPMC 시편에 교류 4V의 전압을 가했을 때의 동작 변위를 측정된 결과이다. 일정 전압 하에서는 주파수에 반비례하여 변위가 증가하는 현상을 보인다.

IPMC 내부에 형성된 초기의 백금 입자들은 반복되는 흡착/환원 과정을 거치는 동안 응고되면서 매우 커지게 되며 이러한 현상은 IPMC 구동 시 막 내부의 수분이 외부로 쉽게 빠져나가게 하는 단점이 있다.

생성된 백금의 확산 정도 및 백금 입자의 크기는 도금 조건 및 표면처리 방법에 따라 달라지며 Shainpoor 등[12]에 따르면 형성된 백금입자의 크기가 작을수록 IPMC 구동 시 막 내부의 수분이 외부로 빠져나가지 않도록 탭의 역할을 하며 최대 힘을 갖는 IPMC 제작을 위한 백금 입자의 크기는 평균 0.047 μ m 이어야 한다고 한다.

그림 13의 (a)는 6회 도금 과정을 거친 IPMC의 단면을 측정된 사진이며 형성된 백금 입자의 구조를 보기 위해 사진(a)의 단면 하단을 2천 배 확대해서 찍은 사진이 (b)이다.

그림 (b)의 A 부분은 도금이 되지 않은 내피온 단면이고, B 부분은 내피온 내부로 확산해서 들어간 백금 입자이다.

생성된 백금 입자의 크기를 측정하기 위해서 A 부분과 B 부분을 각각 2만 배 확대한 결과 도금이 된 부분과 되지 않은 부분을 명확히 구분할 수 있었으며 백금 입자가 형성된 부분의 입자는 평균 0.15~0.17 μ m의 크기를 가지는 것을 알 수 있었다.

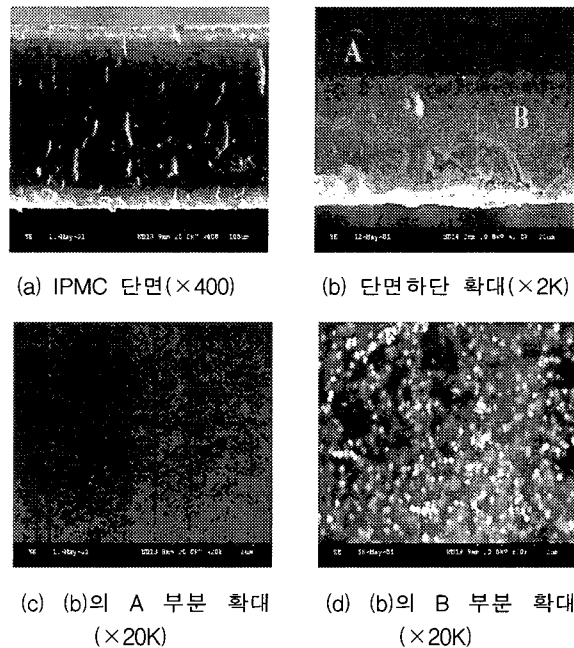
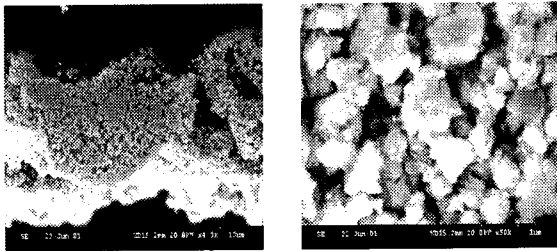


그림 13 6회 도금한 IPMC의 SEM 사진: 하 단면 백금 확산 구조와 백금 입자의 크기: (a) \times 400, (b) \times 2K, (c), (d) \times 20K

Fig. 13 Scanning electron micrographs of structure of the Pt electrode: (a) \times 400, (b) \times 2K, (c), (d) \times 20K

그림 14는 10회 도금한 내피온의 단면을 SEM으로 측정된 사진이다. 반복된 도금 과정 후에 생성된 백금 입자의 크기는 약 0.4~1.1 μ m 이었다. 사진으로 알 수 있듯이 10회

도금한 경우 생성된 백금입자가 6회 도금한 내피온에 비해 입자가 응고되어 커지게 된 것을 알 수 있다.



(a) 백금 확산 구조 (b) 형성된 백금 입자

그림 14 10회 도금한 IPMC SEM 사진: 하 단면 내부의 백금 확산 구조와 생성된 백금 입자의 크기 (a)×400, (b)×3K

Fig. 14 Scanning electron micrographs of structure of the Pt electrode: (a)×400, (b)×3K

4.3 공진 주파수 측정

공진 주파수는 식염수 내에서 충분히 수화시킨 시편을 꺼내어 표면의 물기를 제거한 후 공기 중에서 측정하였다.

주파수를 변화시켜가며 변위를 측정한 결과 그림 15 에서와 같이 8Hz에서 공진이 발생하고 있음을 알 수 있었다.

측정 결과 공진 주파수는 제작한 시편의 상대내 규격에 따라 달라지며 시편의 길이가 짧아지면 공진 주파수가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

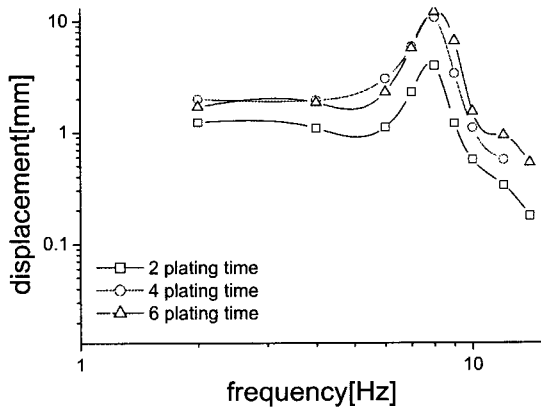


그림 15 IPMC 필름의 공진 주파수(2×35mm, AC 4V_{p-p}).
Fig. 15 Resonant frequency of IPMC strip(2×35mm, AC 4V_{p-p}).

4.4 양이온(counter cation)의 영향

가해진 전압에 대한 IPMC의 기계적 반응은 막 내부의 수분 함유량에 크게 의존한다. 이러한 수분 함유량의 의존도는 막 내부의 이온성 화학종의 친수 특성에 따라 다르며 또한 외부 용액의 전해질 함유량에 따라 다르다.

IPMC 내부에 존재하는 양이온은 전기장 내에서 재배치되며 이것은 양이온에 의해 운반되는 물분자의 재배치 또한 수반하게 된다. 이것이 내피온의 변형을 유도하는 주요한 요인 중 하나이다. 따라서 내피온 내부에 존재하는 양이온의 특성에 따라 그 전기-기계적 반응도 다르게 나타난다.

K. Onish 등이 최근 발표한 논문에서 따르면[11] 여러 가지 양이온으로 교환된 IPMC에 전압을 가하여 그 반응 양상을 관찰한 결과 알칼리 금속(Li, Na, K Rb, Cs 등)과 같은 작은 크기의 양이온들은 빠른 반응 시간을 제공하는 반면에 알킬 암모늄 이온(R_nNH_{4-n}⁺)과 같이 부피가 큰 양이온은 뛰어난 “pumping” 효과를 가지며 따라서 매우 큰 변형을 보인다고 한다.

그림 16은 막 내부의 양이온이 Na⁺ 또는 Li⁺ 인 경우에 대하여 IPMC의 변위를 측정된 결과이다.

실험 결과 제작한 IPMC가 Li⁺ 이온과 혼합된 경우에 Na⁺ 이온에 비해 큰 변형을 보였으며 추후 다양한 양이온에 대해 좀더 자세히 실험해 볼 필요가 있는 것으로 판단된다.

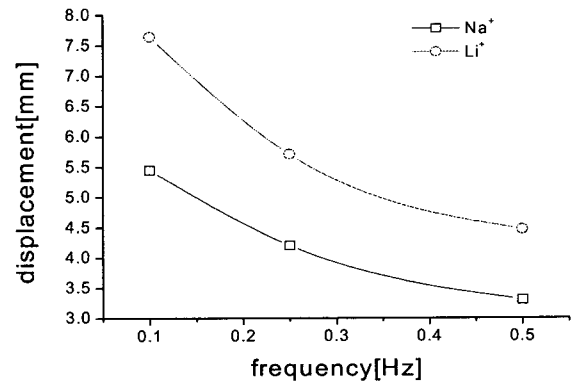


그림 16 6회 도금한 IPMC의 양이온에 대한 변위 측정 결과 (교류4V_{p-p}).

Fig. 16 Displacement of 6 times plated IPMC depending on cation(AC 4V_{p-p}).

4.5 표면 전극화

흡착/환원의 도금과정을 거친 후 깊이 방향으로 전극화가 된 고분자의 표면 강화 및 표면 저항 감소를 위하여 표면 전극화 과정이 필요하다. 그러나 이러한 표면 전극화는 반복된 흡착/환원 과정이 충분히 이루어진 경우에는 오히려 도금 상태에 따라 시편의 경직성을 증가시키고 형성된 전극과 고분자 막 내부의 접촉면 감소에 따른 변위 감쇠 현상을 가져올 수도 있다.

그림 17은 2회, 4회, 6회, 8회의 도금을 거쳐 제작된 각각의 시편에 표면 전극화(developing) 과정을 1회 도입하여 전압을 가한 후 변위를 측정된 결과이며 그래프는 표면 전극화 과정을 도입하기 전의 변위를 기준으로 하여 그 증감 효과를 나타낸 것이다.

6회 이하의 비교적 낮은 도금 과정을 거친 시편에서는 표면 전극화 과정을 거친 후 변위의 개선을 보였으나 8회 도금한 시편에서는 오히려 변위가 감소하였음을 알 수 있다.

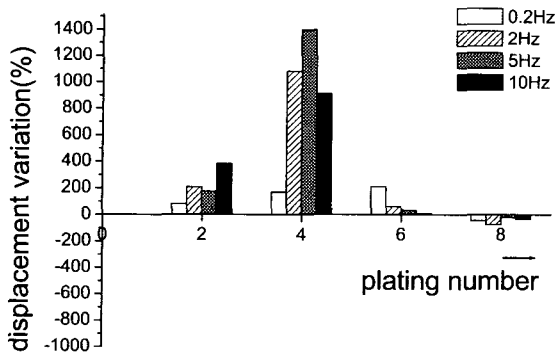


그림 17 IPMC 표면 전극화에 따른 변위 증감(교류 4V_{p-p}).
 Fig. 17 Displacement variation of IPMC strip depending on developing(AC 4V_{p-p}).

그림 18은 10회 도금한 IPMC의 표면 전극화(developing) 과정 전후의 표면을 주사전자현미경으로 각각 1000배, 3000 배로 확대하여 찍은 사진이다.

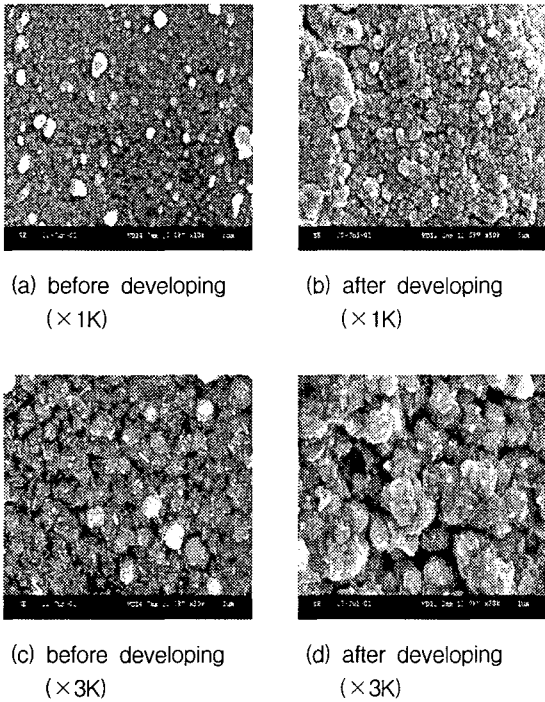


그림 18 표면 전극화 전후 IPMC 표면의 SEM 사진:
 (a), (b):×1K, (c),(d):×3K

Fig. 18 Scanning electron micrographs of IPMC surface of before and after developed : (a),(b):×1K, (c),(d):×3K

반복된 흡착/환원 과정을 충분히 거쳐 제작된 IPMC의 경우에는 표면 전극화(developing) 과정을 도입하더라도 경우에 따라 전극의 증가가 어려워지고 오히려 시편의 경직성을 유발시킬 수 있다. 결과적으로 전압 구동 시 변위 감쇠 현상을 가져올 수 있으며 이러한 현상들은 일정 도금 회수 이

상의 과도한 도금의 경우에 일어나는 현상과 유사하다.

따라서 제작한 IPMC의 도금 상태에 따라 전극 형성의 증감 현상이 다르나 일반적으로 충분한 도금 과정을 거친 복합물의 경우에는 표면 전극화의 효과가 그리 크지 않을 것이라 판단된다.

5. 결 론

내피온 막에 금속 전극을 피복하여 제작한 고분자/금속 복합물을 제작하여 그것의 액추에이터로서의 기본 특성을 분석하였다.

표면 처리한 내피온 필름에 백금을 무 전해 도금하여 제작한 IPMC의 양 전극 표면에 전기장을 가하면 변형을 일으키며 이러한 변형 정도는 제작 공정상의 여러 변수에 의해 조절이 가능하다.

IPMC의 변형을 가능하게 하는 백금 전극은 내피온 필름 표면에 형성된 백금 층 뿐만 아니라 막 내부 깊이 방향으로 형성된 백금 층이라고 할 수 있다.

도금 회수가 증가함에 따라 필름 양 단면에 형성된 백금 전극 사이의 간격이 감소하였으며 전기장을 가한 결과 도금 회수에 비례하여 시편의 작동 변위가 증가함을 볼 수 있었다. 따라서 효율적인 액추에이터의 제작은 백금 이온의 흡착과 백금염 환원의 반복 과정에 의해 이루어진다고 볼 수 있다.

낮은 압력(3~4kg/cm²)으로 sandblasting 처리한 내피온을 8회 반복 도금하여 제작한 액추에이터의 경우에 적절한 변형을 얻을 수 있었으며 낮은 회수의 흡착/환원 도금 주기로 공정 시간을 단축시키면서 좋은 성능을 갖는 액추에이터를 제작할 경우에는 표면 전극화 과정을 도입시키는 방법이 바람직 할 것으로 판단된다.

이렇게 제작한 IPMC를 여러 종류의 양이온으로 이온 교환시킴으로써 다양한 동작 변형을 얻을 수 있을 것이며 적절한 양이온의 선택에 따라 액추에이터의 변형을 개선할 수 있을 것이라고 판단된다.

감사의 글

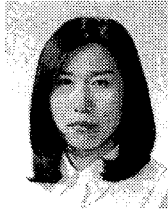
본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 개발 사업 중 “지능형 마이크로시스템 개발 사업단”의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] Y. Bar-Cohen, T. Xue, M. Shainpoor, J. Simpson and J. Smith, "Flexible, low-mass robotic arm actuated by electroactive polymers and operated equivalently to human arm and hand," *Robotics 98: The 3rd Conference and Exposition/Demonstration on Robotics for Challenging Environments Sponsored by American Society of Civil Engineers*, April 26-30, 1998 Albuquerque, New Mexico.

- [2] E. T. Enikov and B. J. Nelson "Electrotransport and deformation model of ion exchange membrane based actuators," *Proceedings of SPIE* vol. 3987, pp. 129-139, 2000.
- [3] W. J. Li, M. Y. F. Kwok, J. S. J. Qin and Y. Xu, "Micro Nafion actuators for cellular motion control and underwater manipulation," *Proceeding of International Symposium on Experimental Robotics*, 2000.
- [4] K. Onishi, S. Sewa, K. Asaka, N. Fujiwara and K. Oguro, "Bending response of polymer electrolyte actuator," *Proceedings of SPIE*, vol. 3987, pp. 121-128, 2000.
- [5] M. Shahinpoor, "Ion-exchange polymer-metal composites as biomimetic sensors and actuators," *Polymer Sensors and Actuators*, Chap. 12, pp. 325-356, 1999.
- [6] S. Nemat-Nasser and J. Y. Li, "Electromechanical response of ionic polymer-metal composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 3321-3331, 2000.
- [7] Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymers as artificial muscles - capabilities, potentials and challenges," *Handbook on Biomimetics*, Section 11, in Chap. 8, pp. 1-13, 2000.
- [8] R. Kanno, S. Tadokoro, T. Takamori and K. Oguro, "3-Dimensional dynamic model of ionic conducting polymer gel film(ICPF) actuator," *Proceedings of IEEE International Conference on systems, Man and Cybernetics*, pp. 2179-2184, 1996
- [9] H. Takenaka, E. Torikai and N. Wakabayashi, *Int. J. Hydrogen Energy* 7, 397, 1982.
- [10] K. Oguro, "Ion-exchange polymer metal composites (IPMC) membranes," Preparation Procedure, http://ndea.jpl.nasa.gov/nasa-nde/lommas/eap/IPMC_.htm
- [11] K. Ohishi, S. Sewa, K. Asaka, N. Fujiwara and K. Oguro, "The effects of counter ions on characterization and performance of a solid polymer electrolyte actuator," *Electrochimica Acta* 46, 1233-1241, 2001.
- [12] M. Shainpoor and Kwang J Kim, "The effect of surface-electrode resistance on the performance of ionic polymer-metal composite(IPMC) artificial muscles," *Smart Mater. Struct.* 9(2000) 543-551.

저 자 소 개



차 승 은 (車 丞 恩)

1972년 1월 22일생, 1994년 강원대학교 화학과 졸업. 1996년 동 대학원 화학과 졸업(석사). 현재 고려대학교 반도체기술연구소 연구원
 Tel : 02-3290-3799
 Fax : 02-921-0544
 E-mail : amadeus21c@elec.korea.ac.kr



박 정 호 (朴 政 浩)

1960년 2월 5일생, 1985년 미국 Purdue대 전기공학과 졸업(학사), 1988년 동대학원 전기공학과 졸업(석사), 1992년 동대학원 전기공학과 졸업(공학박), 1992년~1995년 미국 Intel사 책임연구원, 1995년~1998년 고려대학교 전기공학과 조교수, 1998년~현재 고려대학교 공대 전기공학과 부교수
 Tel : 02-3290-3238, Fax : 02-921-0544
 E-mail : pak@mail.korea.ac.kr



이 승 기 (李 丞 起)

1963년 5월 15일생. 1986년 서울대학교 전기공학과 졸업(학사), 1988년 동대학원 전기공학과 졸업(석사), 1992년 동대학원 전기공학과 졸업(공학박), 1992년~1993년 일본 Tohoku 대학교 기계전자공학과 특별연구원 (JSPS fellow), 1994년~현재 단국대학교 전기전자컴퓨터공학부 부교수
 Tel : 02-709-2785, Fax : 02-795-8771
 E-mail : skilee@dku.edu