

Tailored biomimetic actuators made with multiwalled carbon nanotube loaded ionomeric nanocomposites

Se-Jong Lee, Deuk Yong Lee^{*†}, Myung-Hyun Lee^{**} and Bae-Yeon Kim^{***}

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

**Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea*

***Next Generation Enterprise Group, KICET, Seoul 153-801, Korea*

****Department of Advanced Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea*

(Received April 14, 2005)

(Accepted June 1, 2005)

Abstract Biomimetic actuators that can produce soft-actuation but large force capability are of interest. Nafion, an effective ionomeric material from DuPont, has been shown to produce large deformation under low electric fields (<10 V/mm). Carbon nanotube/polymer nanocomposites were cast to enhance the electromechanical properties of the composites. Multiwalled carbon nanotube (M-CNT)/Nafion nanocomposites were prepared by a solution casting to investigate the effect of M-CNT loading in the range of 0 to 7 wt% on electromechanical properties of the M-CNT/Nafion nanocomposites. The measured elastic modulus and actuation force of the M-CNT/Nafion nanocomposites are drastically different, showing larger elastic modulus and improved electromechanical coupling, from the one without M-CNT.

Key words Nafion, Multiwalled carbon nanotube, IPMC, Nanocomposite

생체모방 액츄에이터용 다중탄소나노튜브/고분자 나노복합체

이세종, 이득용^{*†}, 이명현^{**}, 김배연^{***}

경성대학교 신소재공학과, 부산, 608-736

*대림대학 재료정보학과, 안양, 431-715

**KICET 차세대사업단, 서울, 153-801

***인천대학교 신소재공학과, 인천, 402-749

(2005년 4월 14일 접수)

(2005년 6월 1일 심사완료)

요약 부드럽지만 큰 변위를 발생시키는 생체모방 액츄에이터는 관심의 대상이 되어왔다. 특히, 듀폰사의 나피온 고분자는 작은 전기장하에서도 큰 변위를 나타내었다. 전기기계적 특성을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브/고분자 나노복합체를 제조하였다. 다중 탄소나노튜브/나피온 나노복합체를 캐스팅법으로 제조하고 탄소나노튜브 첨가량에(0~7 wt%) 따른 나노복합체의 전기기계적 특성을 조사하였다. 탄소나노튜브가 첨가된 나노복합체는 탄소나노튜브가 없는 고분자 액츄에이터와 비교하여 우수한 탄성계수와 응력이 관찰되었다. 다중 탄소나노튜브의 첨가는 고기능성 생체모방 액츄에이터 특성을 증진시키는 데 효과적이었다.

1. 서론

생체모방기술(biomimetic)에 대한 관심이 증가함에 따라 전기기계적 거동을 보이는 전도성 고분자(electroactive polymer, EAP)에 대하여 최근까지 많은 연구가 진행되

어왔다[1-4]. 전도성 고분자는 의공학(bioengineering) 분야에 적용가능한 생체모방용 전기기계적 특성을 가지고 있기 때문이다. 인간의 근육은 큰 변위, 적당한 응력, 빠른 반응속도, 열역학적 효율성, 긴 수명을 가지고 있으므로 전도성 고분자로 대체가능하다. 전도성 고분자는 낮은 전기장하에서(1~4 V)에서 유전체보다 두배이상 우수한 기계적 변위를 보여준다. 이러한 전도성 고분자의 전기기계적 특성은 향후 의공학 분야의 마이크로(micro)에서 매크로(macro)까지 큰 변위가 필요한 분야에 가장 효

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-467-4835

Fax: +82-31-467-4830

E-mail: dylee@daelim.ac.kr

과적으로 사용 가능하다.

최근의 생체모방용 소재개발의 추세는 원하는 특성을 소재에 부여하는 것이다. 매크로(macroscopic) 특성을 얻는 가장 효과적인 방법은 나노공정을 이용하는 것이다. 외팔보(cantilever) 구조를 가진 전도성 고분자 액츄에이터는 낮은 전압, 전기장 하에서 큰 변위를 발생시키는 장점을 갖고 있으나 고분자 소재 자체의 전기기계적 커플링 상수, 탄성계수, 전도도등이 문제점으로 지적되고 있다. 이와같은 전도성 고분자의 문제점들을 탄소나노튜브를 첨가하여 나노복합체를 제조하여 향상시켰다[5-8]. 본 연구에서는 전도성 고분자에 다중 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, M-CNT)를 0~7 wt% 첨가한 나노복합체를 제조하여 전도성 고분자에 생체모방용 인공근육에 필요한 전기기계적 특성을 부여하고자 하였다[7].

2. 실험 방법

10 nm의 직경과 순도가 99.5% 이상인 다중 탄소나노튜브를 미국 Catalytic Materials사에서 구입하였다. 구입한 분말은 황산과 질산을 3:1의 부피비를 가진 혼합용액에 120°C에서 15분간 끓인 후 냉각시켜 증류수로 세척하였다. 세척한 슬러리상태의 용액은 진공을 이용하여 여과지에서 분리하였다. 나노튜브의 번들링 상태를 해결하기 위하여 유발질한 후 0.5 mm 지르코니아 비드를 이용하여 비드밀로 72시간 분쇄하고 여과지를 통해 분리, 건조하여 최종 분말을 얻었다[9, 10].

M-CNT/나피온 나노복합체는 M-CNT를 5% 나피온 용액(Nafion 117, DuPont)에 분산시키고 캐스팅법으로 제조하였다. 제조방법은 M-CNT 분말을 나피온 용액에

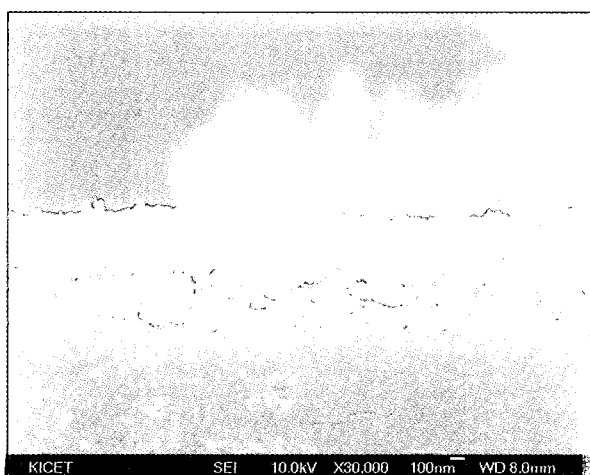


Fig. 1. SEM image of the cross section of 5% M-CNT/Nafion with Pt chemically deposited electrode.

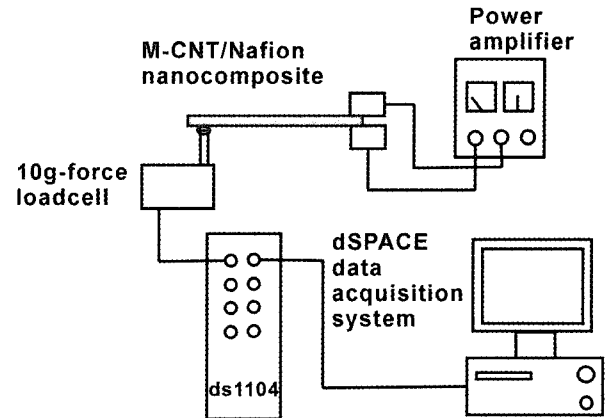


Fig. 2. A schematic diagram for the measurements of blocking force under applied electric fields across the M-CNT/IPMC nanocomposites.

혼합한 후 초음파를 이용하여 24시간, high shear stirring을 72시간 행한 후 상온에서 건조하였다. 건조방법은 공기중에서 1차 건조 후 진공에서 24시간 2차 건조를 행 하였다. 나노복합체가 물이나 알코올에 용해가 되지 않도록 건조된 나노복합체 필름은 70°C에서 2시간 열처리하였다[6]. 나노복합체의 전극은(Fig. 1) 백금염을 이용하여 화학적 환원반응으로 전극처리를 하였다[1-4]. 전극에 사용된 백금의 양은 5 wt% 이하가 되도록 하였다. M-CNT/IPMC(ionic polymer-metal composite) 나노복합체 시편은 외팔보(5 mm×15 mm) 형태로 절단하여 Fig. 2의 실험장치를 이용하여 탄성계수와 blocking 용력을 측정하였다. 로드셀은 10 g 트랜스듀서를 이용하였고 변위는 비접촉식 레이저를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 M-CNT 분말의 SEM/TEM 결과이다. SEM/EDS 분석결과, 구입한 M-CNT 분말의 순도는 99.5% 이상이었고(Fig. 4(a)) 직경은 10~20 nm, 길이는 수 μm 이었다(Fig. 3(b)). 열분석(TG/DSC)결과, 나노튜브는 나노튜브 끝단과 벽면에 존재하는 결합에 의하여 500°C에서 열분해가 시작되었다[9, 10]. 하지만, 나노튜브의 번들링(severe entanglement)에 의하여 열분해는 900°C까지 유지되었다. 유발질 후의 나노튜브는 튜브벽에 미세균열등이 관찰되었으나 번들링의 큰 차이는 관찰되지 않았다(Fig. 3(c)). 하지만, 비드밀로 최종처리한 나노튜브는(Fig. 3(d)) 번들크기가 감소하였고, EDS 측정결과 금속 원소들이 관찰되지 않았다(Fig. 4 참조).

M-CNT/나피온 나노복합체의 blocking force 특성은 Fig. 2에서 보는 것처럼 10 g의 로드셀을 이용하여 시편에 전압을 인가하여 측정하였다. 실험결과는 d-Space에

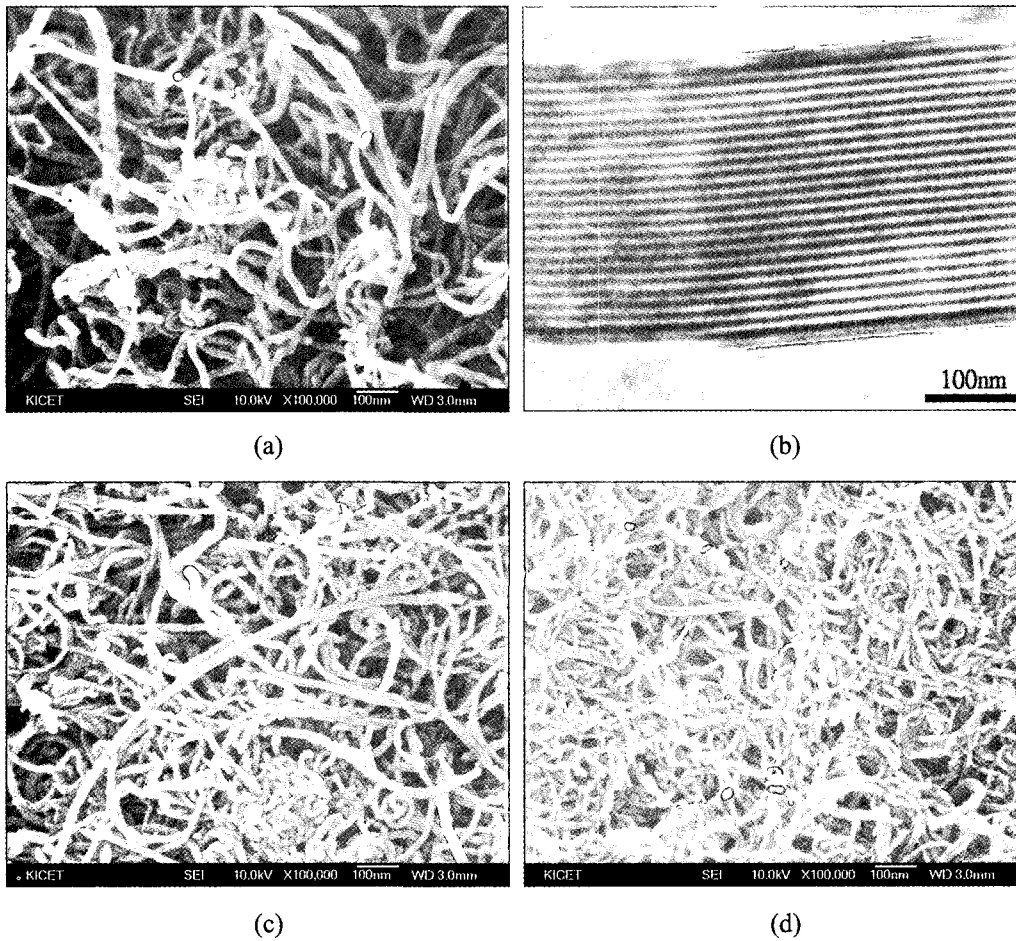


Fig. 3. (a) SEM and (b) TEM images of M-CNTs purchased from Catalytic Materials Inc. SEM micrographs of M-CNTs treated by (c) a mortar/pestle and subsequently by (d) a bead milling.

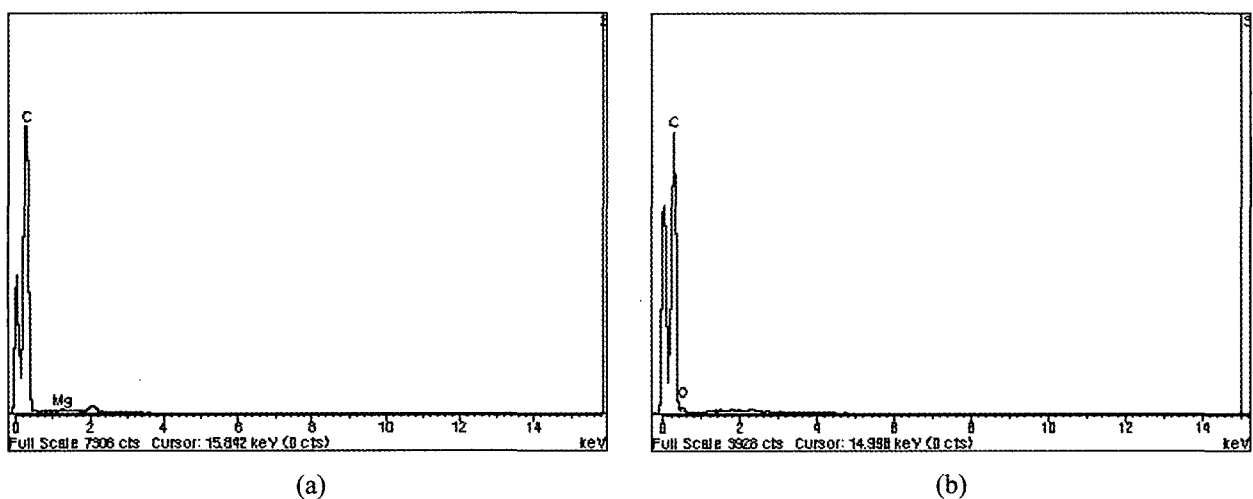


Fig. 4. EDS analysis of (a) as-received and (b) bead milled M-CNTs.

연결된 Matlab을 통하여 컴퓨터에 저장되었다. 탄성계수 측정은 로드셀과 비접촉식 레이저 센서를 이용하여 측정하고 standard beam theory를 이용하여 결정하였다[1]. 탄성계수는 Fig. 5에서 보는 것처럼, 나노튜브가 첨가됨

에(1%) 따라 처음에는 크게 증가하다가 나노튜브 양이 증가함에 따라 감소하였다. 최대 탄성계수는(0.485 GPa) 나노튜브가 1% 첨가된 M-CNT/나피온 나노복합체에서 관찰되었다. 이 값은 나노튜브가 없는 순수한 나피온 고

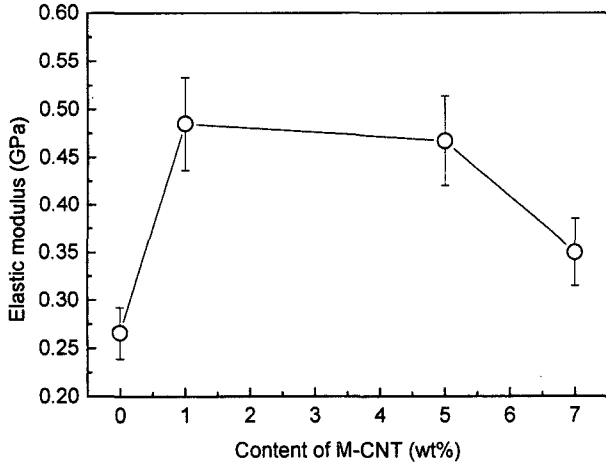


Fig. 5. Variation of elastic modulus of the M-CNT/Nafion nanocomposites containing different amount of M-CNT.

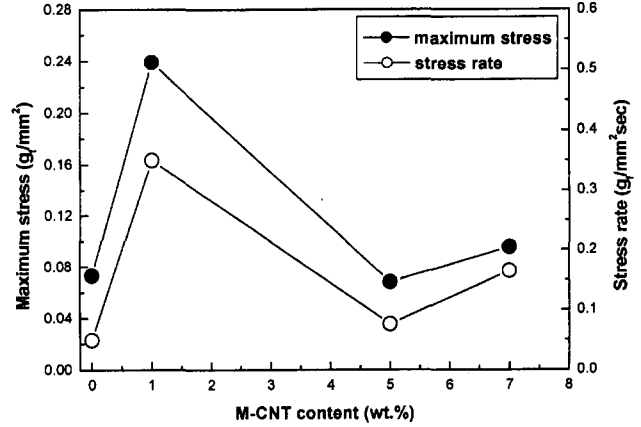


Fig. 7. The measured maximum stress and stress rate (at 0.5 sec) of M-CNT/Nafion nanocomposite as a function of M-CNT loading.

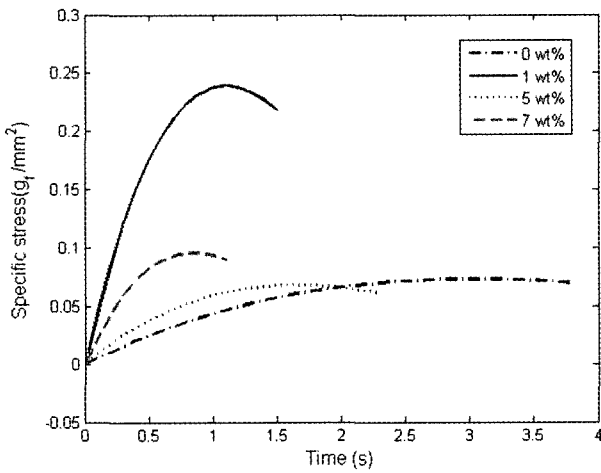


Fig. 6. Time response of blocking force of M-CNT/Nafion nanocomposite actuator.

분자 값의 두배이었다.

직류전압 2.5 V를 인가하였을 때 나노복합체의 액츄에이터 특성은 Fig. 6에 나타나있다. 최대응력은 나노튜브가 1% 첨가된 나노복합체로 2.3 kPa(0.236 g/mm²)이었다. Fig. 7에서처럼 최대응력과 0.5초에서 응력률(stress rate)도 나노튜브가 1 wt% 첨가된 M-CNT/나피온 나노복합체에서 관찰되었다. M-CNT/IPMC 나노복합체의 전기기계적 특성은 M-CNT가 1% 첨가되었을때 최대값을 보이다가 감소하는 현상이 관찰되었다.

M-CNT/나피온 나노복합체의 전기기계적 특성을 조사하기 위하여 TEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전압을 인가 시 나노튜브 번들 표면에 주입된 전하는 반대 전해질 표면층에 의하여 전하가 균형을 이룬다고 발표되었다[7]. Fig. 8에서 보는 것처럼, 나노튜브 첨가량이 1% 이하이었을 때 M-CNT는 TEM상으로 관찰이 되

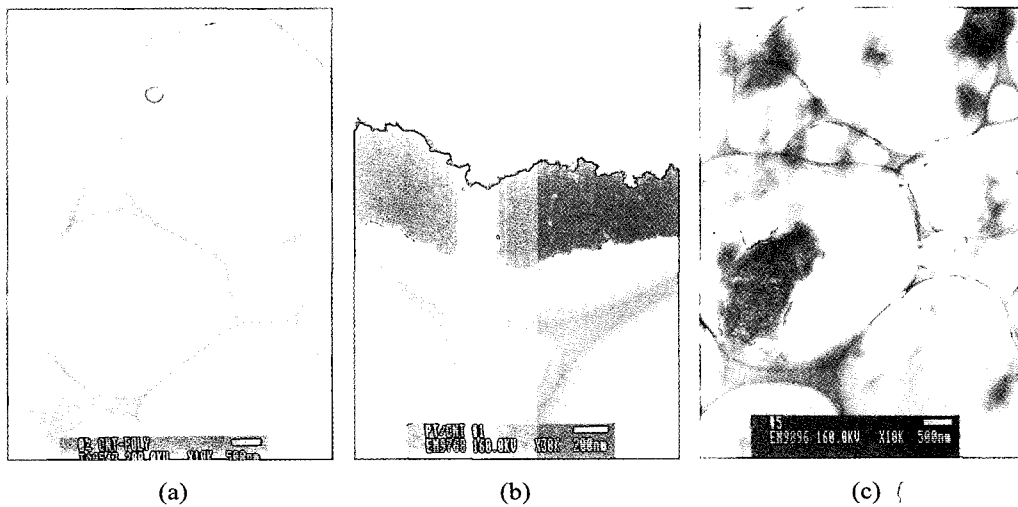


Fig. 8. TEM images of (a) 0%, (b) 1% and (c) 5% M-CNT dispersed Nafion nanocomposites. Note that gray-shaded background and dark shaded region caused by the difference in M-CNT distribution represent Nafion and M-CNT, respectively. Black area in (b) indicates Pt particles.

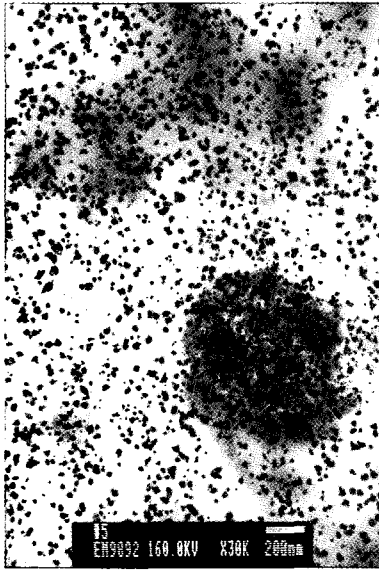


Fig. 9. TEM image of the 5 wt% M-CNT dispersed IPMC. Note that gray shaded region and black dot represent M-CNT and Pt particles in Nafion matrix.

지 않았으나 M-CNT와 나피온 존재로 인한 음영(contrast)의 미세한 차이를 비교하면 나피온 고분자 기지상에 균일하게(homogenous) 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, M-CNT가 1% 첨가됨에 따라 표면저항값은 $3.6\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 에서 $2.9\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 감소하였다. 즉, 나피온 고분자 기지상내에 M-CNT가 연속적으로 연결됨에 따라 전도도(conductivity)의 증가로 저항값이 감소한 것을 알 수 있다. 하지만, M-CNT의 양이 증가함에 따라 나노튜브 번들이(Fig. 8(c)) 불균일하게(heterogeneous) 분산되어 있는 것이 관찰되었다. 균일하지 못한 M-CNT의 분포로 인하여 고분자 기지상내에서 연속성이 방해받을 것으로 추정된다.

M-CNT/IPMC 나노복합체의 경우에는 전극재료인 백금(Pt)이 나피온 고분자 기지상보다 나노튜브에 선택적으로 결합하는 특성을 볼 수 있다. 국부적으로 발생하는 M-CNT와 백금간의 선택적 결합은 고분자 기지상내의 M-CNT의 연속성을 저하시킨다. Fig. 9는 나노튜브와 전극용 백금이 선택적으로 결합하는 것을 보여준다. 최대 탄성계수와 blocking force는 M-CNT가 1% 첨가된 나노복합체에서 관찰되었다. 균일한 M-CNT의 고분자 기지상내의 분포는 전기기계적 특성을 나타내는 커패시턴스 상수를 향상시켜 고분자 자체값보다 두배이상의 전기기계적 특성이 관찰되었다. 하지만, 나노튜브의 국부적인 불균일한 분포는 고분자 기지상내의 연속성을 저하시켜 탄성계수와 응력을 저하시키는 것으로 추정된다. 본 연구결과, M-CNT/IPMC 복합체의 전기기계적 특성은 M-CNT 첨가량 및 M-CNT의 분포에 의하여 결정되었다.

4. 결 론

M-CNT/IPMC 나노복합체를 캐스팅법으로 제조하여 M-CNT 첨가량에 따른 나노복합체의 전기기계적 액츄에이터 특성을 조사하였다. M-CNT 첨가량이 1% 이상 증가함에 따라 균일하게 분포되었던 M-CNT는 고분자 기지상내에서 불균일하게 분포되어 있는 것이 TEM 관찰로부터 확인되었다. 불균일한 M-CNT의 분포는 고분자 기지상내의 연속성(connectivity)에 좋지 못한 영향을 미쳐 전기기계적 액츄에이터 특성을 저하시켰다. M-CNT가 1% 첨가되었을때, 최대의 전기기계적 특성인 탄성계수와 응력이 관찰되었다. 본 실험결과, 나노복합체의 전기기계적 특성은 M-CNT의 첨가량에 의하여 결정되었다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 경성대학교 연구년 과제로 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

- [1] K.J. Kim and M. Shahinpoor, "A novel method of manufacturing three-dimensional ionic polymer-metal composites (IPMCs) biomimetic sensors, actuators and artificial muscles", *Polymer* 43 (2002) 797.
- [2] M. Shahinpoor, Y. Bar-Cohen, J.O. Simpson and J. Smith, "Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles-a review", *Smart. Mater. Struct.* 7 (1998) R15.
- [3] M. Shahinpoor and K.J. Kim, "Ionic polymer-metal composites: III. Modeling and simulation as biomimetic sensors, actuators, transducers and artificial muscles", *Smart. Mater. Struct.* 13 (2004) 1362.
- [4] K.J. Kim, "Fabrication and development of electroactive ionic polymer-metal composites and their applications as smart materials", *Mater. Sci. Forum* 426 (2003) 2249.
- [5] J. Paquette, K.J. Kim, J. Nam and Y.S. Tak, "An equivalent circuit model for ionic polymer-metal composites and their performance improvement by a clay-based polymer nanocomposite technique", *J. Intell. Mater. Sys. Struct.* 14 (2003) 633.
- [6] B.J. Landi, R.P. Raffaele, M.J. Heben, J.L. Alleman, W. VanDerveer and T. Gennett, "Single wall carbon nanotube-Nafion composite actuators", *Nano Lett.* 2 (2002) 1329.
- [7] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Lqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D.De Rossi, A.G. Rinzier, O. Jaszchinski, S. Roth and M. Kertesz, "Carbon nanotube actuators", *Science* 284 (1999) 1340.

- [8] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Theses and R.E. Smalley, "Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scatterings", *Nature* 388 (1997) 257.
- [9] I.W. Chiang, B.E. brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave and R.H. Hauge, "Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes", *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1157.
- [10] M.J. Biercuk, M.C. Liguno, M. Radosavljevic, J.K. Hyun and A.T. Johnson, "Carbon nanotube composites for thermal management", *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2767.