

탄소나노튜브 복합 소재를 이용한 스트레인 센서

Strain Sensors Using Carbon Nanotube Composites

강 인 필* · Mark J. Schulz** · 이 중 원† · 최 경 략*** · 최 연 선****

Impil Kang, Mark J. Schulz, Jong Won Lee, Gyeong Rak Choi and Yeon-Sun Choi

(2006년 4월 17일 접수 ; 2006년 6월 16일 심사완료)

Key Words : Nanotechnology(나노기술), Carbon Nanotube(탄소나노튜브), Strain Sensor(스트레인 센서), Nanocomposite(나노 복합재료), Smart Material(지능형 재료), Piezoresistivity(전왜성)

ABSTRACT

To address the need for new intelligent sensing of systems, this study presents a novel strain sensor based on piezoresistivity of carbon nanotube (CNT) and its nanocomposites. Fabrication and characterization of the carbon nanocomposite material are discussed and an electrical model of the CNT strain sensor was derived based on electrochemical impedance spectroscopy analysis and strain testing. The dynamic response of the sensor on a vibrating beam was simulated using numerical analysis and it was compared with experimental test. The simulation showed good agreement with the strain response of the actual sensor.

1. 서 론

나노 기술(nano technology)은 현재 학문적 연구 뿐만 아니라 우리의 일상생활에도 상당한 파급효과가 있을 것으로 기대된다. 그러나 그 이름에 나타나듯이 나노 스케일은 10^{-9} m 범주의 분자 크기인 아주 작은 세계를 대상으로 하므로, 전통적인 역학을 기본으로 하여 마이크로 크기 이상의 범주를 주 관심 영역으로 다루어 왔던 기계공학 분야와는 다소 상관관계가 적을 듯한 인상을 주고 있다. 그러나 나노 기술에 의해 새롭게 등장하고 있는 지능형 나노 재료들은(smart nano materials) 그들이 지닌 우수한 기계적, 전기적 및 전기화학적 성질로 인하여 구조용 재료뿐만 아니라 전자 소자, 에너지 저장 및

센서 재료로 각광을 받고 있어 최근기계공학분야에 서도 활발한 연구가 진행 중이다. 현재까지 개발된 여러 나노 재료들 중에서 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNT)는⁽¹⁾ 육각형 벌집 모양의 탄소들이 이음매가 없는 연속형 구조를 지닌 긴 세장비 (aspect ratio)의 튜브 형상이므로, 우수한 재료적 성질을 지님과 더불어 다양한 지능형 재료로서의 가능성을 보이고 있다. 이러한 지능형 나노 재료인 CNT를 이용한 변형 측정 센서로서 활용하기 위하여 다음과 같은 연구들이 수행되었다.

Tomber⁽²⁾는 AFM(atomic force microscope)의 팁을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotube, SWCNT)에 기계적인 변형을 가하여, 이로 인한 SWCNT의 전기 전도성 변화를 나노 스케일의 실험으로 관찰하였다. 그리고 이러한 특징이 CNT의 기계적인 변형에 의한 sp^3 원자 구조의 변화에 기인함을 원자 수준의 시뮬레이션을 통해 연구 하였다. Wood⁽³⁾는 폴리머와 결합되어 있는 CNT가 인장응력을 받고 있을 때에 그 전기적 특성이 변화하고 있음을 라만 분광법(Raman spectroscopy)

† 책임저자; 정회원, 한국기계연구원 기계시스템신뢰성연구센터
E-mail : jwlee@kimm.re.kr

Tel : (042) 868-7472, Fax : (042) 868-7418

* 건국대학교 인공근육연구센터

** University of Cincinnati 기계공학과

*** 한국생산기술연구원 생산시스템본부

**** 정회원, 성균관대학교 기계공학부

분석에 의해 실험적으로 입증하였다. 또한, Watkins⁽⁴⁾는 구조물의 미세한 스트레인과 크랙을 측정 할 수 있는 마이크로 센서를 리소그래피(lithographic) 방법에 의해 개발 하였다.

이러한 연구들은 대부분 CNT입자들을 마이크로 이하의 스케일에서 센서로 사용하기 위한 연구들이므로 마이크로 스케일 이상의 다수의 공학적 응용 분야에는 적용의 차이가 존재할 뿐만 아니라, 측정 방법 역시 공학 현장에 적합한 경제적인 방법들이 아니다. 따라서 이 연구에서는 나노 크기의 입자 형태로 존재하는 CNT를 마이크로 스케일 이상에서 스트레인 센서로 활용하기 위하여 CNT 복합 소재를 개발하였다. 즉, 스트레인 측정 성능을 향상시키기 위한 CNT 복합 소재 공정을 개발하였으며 복합 소재센서의 재료적 특성과 전기적인 모델링을 연구 하였다. 개발된 센서의 적용을 검증하기 위하여 자유 진동하는 외팔보를 대상으로 시뮬레이션과 실제 센서로부터 측정된 응답을 비교함으로써 CNT 스트레인 센서의 동특성 연구를 수행 하였다.

2. 탄소나노튜브 복합소재 센서의 제작 및 스트레인 모델링

이 연구에서 개발된 스트레인 센서는 CNT 지능형 복합 재료(smart nanocomposite material)를 이용하여 개발되었다. 즉, CNT 복합 재료는 폴리메타크릴산 메틸(polymethyl methacrylate, PMMA) 등과 같은 고분자 재료에 CNT를 10% 내외의 중량비(wt%)로 혼합하여 제작하였다. 복합재료에 의한 나노센서의 제작방법은 나노소재의 분산, 혼합 및 curing과 같은 복잡한 공정이 요구 되지만, 센서의 크기와 두께 및 감도는 CNT와 혼합되는 고분자 기저재료를 그 응용 대상에 적합하도록 특성을 조절하여 자유롭게 설계 제작 되어질 수 있다⁽⁵⁾. 나노복합 재료를 이용한 스트레인 센서는 Fig. 1에 도시한 바와 같이 분무시키거나 필름 형태로 제작한 후에 기존의 금속형(foil) 스트레인 게이지와 같은 구조물에 부착하여 이용할 수 있다. 뿐만 아니라, 대형 구조물의 상태 감시와 같이 넓은 영역에서 발생하는 스트레인을 측정하기 위해서는 섬유 형태와 같이 길게 제작할 수 있으며 접합부나 용접부와 같은 복잡한 형상의 부위에도 분무를 통하여 센서를 부착할 수

있는 등 부착 단면과 용도에 적합한 형상으로 자유롭게 제작 가능하다. 그러나 이들 센서재료를 개발하기 위한 나노 복합재료 공정은 아직까지 나노 재료의 특성에 기인한 여러 문제점을 내포하고 있으므로, 재료의 안정화 문제는 극복 되어야 할 가장 큰 문제로 남아있다.

100% CNT로 만들어진 박막 형태인 버키 페이퍼(bucky paper)를 이용한 스트레인의 제작은 개개의 CNT입자들이 버키 페이퍼 내에서 약한 분자간의 결합력인 반데르 발스(Van der Waals) 힘으로만 구속 되어있으므로 작은 축방향의 변형에도 이들끼리 서로 쉽게 미끄러짐이 발생하여 큰 변형에는 비선형으로 포화되는 응답성을 보였다. 반면에, CNT 복합재료는 CNT가 그 기저 재료와 화학적 결합에 의한 전단력의 향상을 가져와 Fig. 2에 도시한 바와 같이 스트레인 측정의 선형성을 증대 시킬 수 있다. 나노튜브와 기저재료간의 결합문제는 나노복합재료의 기계적 및 전기적인 성질에 큰 영향을 미치고 있으나, 그 메커니즘에는 이종 재료간의 교환(interface) 문제 등과 같은 복잡한 결합 특성들이 존재하므로 이들에 대한 상세한 특성에 대해서는 나노 복합 재료학 분야의 별도 연구가 요구된다.

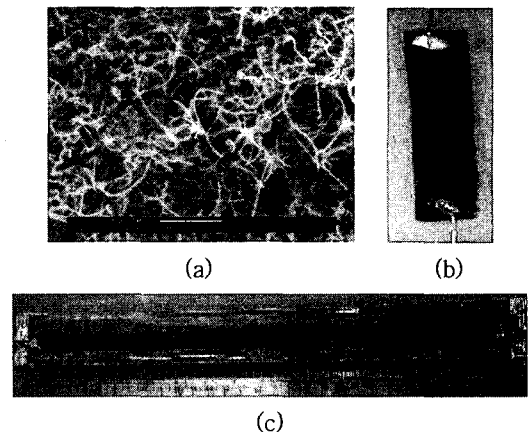


Fig. 1 Fabrication of CNT/PMMA strain sensors (a) SEM images of multi-wall carbon nanotube (MWCNT)/PMMA (20 wt%) sample at 25000x; (b) SWCNT/PMMA sensor (5 wt%, $5 \times 30 \times 0.3$ mm, resistivity = 58 cm/S); and (c) fabricated MWCNT/PMMA sensor sprayed on a glass fiber beam (5 wt% MWCNT, $330 \times 5 \times 0.08$ mm, $R=117.03$ k Ω , $C=14.7$ pF)

입자의 크기가 일반적으로 마이크로 영역이며, 재료의 기계적인 성질이 CNT 보다는 떨어지는 카본 블랙(carbon black)이나 탄소 나노 파이버(carbon nanofibers)들 역시 복합재료의 충전재(filler)로 사용되어 스트레인 센서로서 연구 되어졌다^(6,7). 이러한 탄소복합재료의 전왜성(piezoresistivity)은 작은 스트레인 발생 영역에서는 기저재료내의 충전재간의 접촉저항의 변화에 주로 의존하고 있다⁽⁷⁾. 그러나 큰 스트레인 발생 영역에서는 파이버의 단락에 의하여 재료의 저항이 변화함으로써 센서가 압축응력을 받는 경우에는 그 응답특성이 선형적이나, 인장력이 작용하는 경우에는 그의 응답 특성이 비선형적으로 나타나고 있다. 따라서 압축과 인장이 반복하여 작용

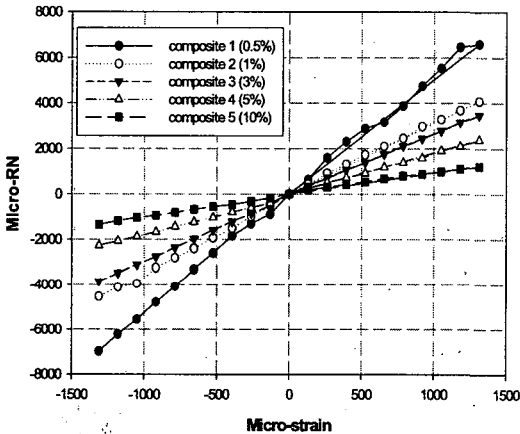


Fig. 2 Strain modeling of SWCNT/PMMA composite sensors with different weight percentages of nanotubes in the PMMA

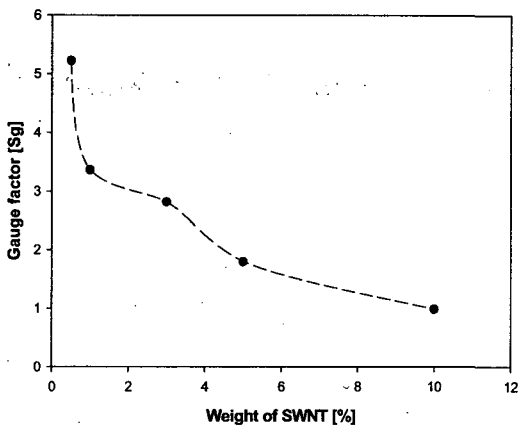


Fig. 3 Gage factor of PMMA /SWCNT strain sensors

하는 동적 하중의 경우에는 적용이 적합하지 않는 제한성을 지니고 있다. 반면에 CNT 복합소재 스트레인 센서는 Fig. 2에 도시한 바와 같이 압축 및 인장 하중에서 동등한 정적 스트레인 응답 특성을 보이며, 반복적인 인장 압축 시험에서 양호한 선형성을 보이고 있다. 기존의 탄소 복합소재보다 우수한 스트레인 측정 성질을 보이는 CNT 복합 소재의 전왜성 메커니즘과 CNT 함량이 센서 감도에 미치는 영향을 분석하기 위하여, CNT 함량 변화에 따른 스트레인의 감도 지수인 즉 게이지율(gauge factor)을 측정하였다. CNT 복합소재에 있어서 재료의 전기 전도성과 스트레인 감도는 밀접한 관계가 있었다. 즉, CNT의 함량이 적은 복합소재는 동일한 변형에 대하여 더 큰 비율의 저항이 변화 되어서 Fig. 3에 도시한바 처럼, 적은 함량의 CNT 복합소재가 더 높은 감도를 보였다. 따라서 CNT 복합소재 스트레인 센서의 전왜성은 탄소 복합소재 스트레인 센서와 유사하게 센서가 외부의 힘에 의하여 기계적인 변형을 할 때에 기저재료 속에 구속되어 있으면서 동시에 분포된 단위 CNT 입자들 간의 접촉저항이 달라짐으로 발생한다고 추정된다. 또한 CNT 복합소재 스트레인 센서가 인장 응력 조건에서 선형성과 더불어 넓은 스트레인 측정 영역을 보이는 것은, CNT가 구속되어 있는 기저재료 내에서 응력을 받을 때에 나노 스케일의 미세 입자들임과 더불어 큰 탄성변형률을 지닌 뛰어난 기계적인 성질에 기인한다고 추정된다.

3. 탄소나노튜브 복합소재의 임피던스 특성과 센서의 전기 회로 모델링

전기화학적 임피던스 분광 해석 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)⁽⁸⁾을 이용하여 탄소 나노튜브 복합소재의 전기화학적 분석에 의한 임피던스 특성을 조사하였으며 이로부터 센서의 전기적 모델링을 위한 전기 상사 모델(equivalent electrical circuit model)을 구하였다. EIS 실험은 재료의 전기 전도성과 정전용량 특성을 전기적 키네틱(electrokinetics)에 의한 주파수 변화에 따른 재료의 임피던스를 측정하여 그 특성을 분석하는 실험이며, 나노 재료의 특성 분석에 널리 적용되고 있다. EIS 분석을 위하여 3 mm × 5 mm × 0.3 mm 크기의 SWCNT/PMMA 복

합소재 시편들을 제작하여 NaCl 용액에 담근 셀 (cell)을 구성하여 전기화학적 분극측정기 (Model: Gamry PCI4/750)와 EIS 프로그램 (Gamry, EIS300)을 이용하여 주파수 변화에 따른 임피던스 분석을 하였고, 그 예를 Fig. 4에 도시하였다.

Fig. 4(a), (b)와 (c)의 선도를 주파수 영역에서 해석을 하고 곡선 적용(curve fitting)을 하면 Fig. 4(d)에 도시된 전기적 회로의 모델과 같은 재료의 전기 상사적 모델을 얻을 수가 있다. 따라서 CNT 나노 복합소재를 이용한 센서는 EIS 실험 데이터로부터 대부분의 복합소재와 유사한 키네틱스(kinetics)와 확산 공정(diffusion process)에 의한 저항(R_p), 정전용량(C_p) 과 Warburg 계수(W) 특성을 모두 포함한 Fig. 4(d) 형태의 상사 모델로 나타낼 수 있다.

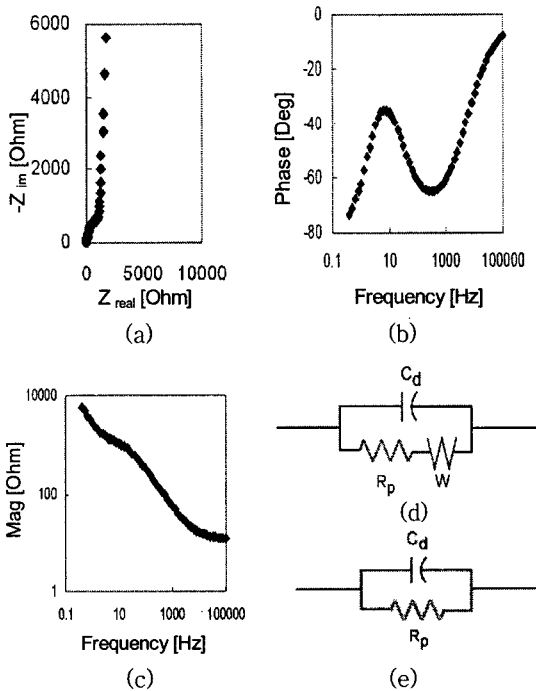


Fig. 4 Dynamic EIS impedance test of 10 % (wt.) SWCNT/PMMA composite sample in 3 % NaCl electrolyte ($R_p = 1.15 \text{ k}\Omega$, $C_d = 3.5 \mu\text{F}$, $W = 175.3 \mu\text{S}$) and equivalent electrical models : (a) Nyquist diagram; (b) Bode diagram (phase); (c) Bode diagram (magnitude) (d) Equivalent electrical model of a 10 % (wt.) SWCNT/PMMA composite and (e) simplified electrical model of CNT composite strain sensor

그러나 확산 공정에 의한 Warburg 계수 가 작고, 이것이 스트레인의 측정에 미치는 영향이 미비하고 사료가 되므로, 이 연구에서는 스트레인 측정을 위한 나노센서의 전기적 모델링을 Fig. 4(e)에 도시한 바와 같이 저항과 축전기의 병렬조합 모델로 단순화 시켰다.

4. 센서의 동적 응답 특성과 외팔보의 자유 진동 측정

CNT 스트레인 센서의 측정 방법은 기존의 스트레인 게이지와 유사하다. 즉, 측정 대상물의 스트레인 변화에 의하여 센서의 저항이 변화를 하고, 이를 Fig. 5와 같이 휘스톤브리지 회로를 구성하여 저항들의 평형 변화에 따른 회로의 출력전압(V_{out})으로 환산하여 스트레인을 구할 수 있다. 이때 센서의 출력 전압은 식 (1)과 같다. CNT 스트레인 센서는 EIS 실험을 통하여 그의 전기적 상사 모델을 구한바와 같이 저항과 축전기의 병렬 회로적 구성 성질을 지니고 있다. 따라서 그의 전압출력의 특성은 축전기 성분으로 인하여 식 (2)와 같은 1계 미분방정식으로 모델링 된다⁽⁵⁾.

$$V_{out} = \pm(V_{11} - V_{21}) \tag{1}$$

$$R_1 C_s \dot{V}_{11} + \left(1 + \frac{R_1}{R_s(\epsilon)}\right) V_{11} = V_{drv} \tag{2}$$

여기서, V_{11} 은 스트레인 센서 양단의 전압이며, V_{21} 은 회로의 더미(dummy) 저항인 R_2 의 양단의

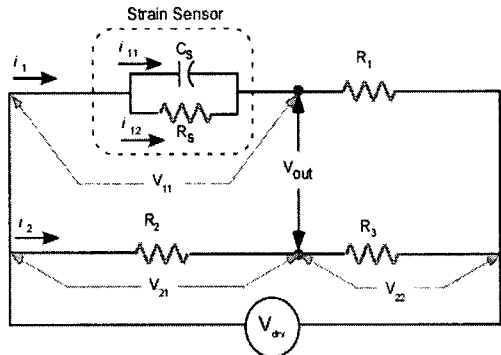


Fig. 5 Sensor output using Wheatstone bridge circuit

전압이며, V_{drv} 는 회로의 구동전압이다. C_s , R_s 와 ϵ 은 각각 센서의 정전용량, 저항 및 스트레인을 의미한다.

CNT 센서의 전기적 특성 모델링인 식 (1), (2)를 이용하여 비감쇠 자유진동을 하는 외팔보를 대상으로 그 동특성 응답에 의한 회로의 출력전압을 수치 해석에 의한 시뮬레이션으로 해석하여 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 실선의 응답은 센서의 정전 용량을 고려하여 식 (1)과 (2)에 의하여 시뮬레이션을 수행한 결과이다. 점선의 응답은 기존의 스트레인 게이지와 동일하게 저항 성분만을 모델링에 고려하여 계산한 결과이다.

이 결과에서 CNT 스트레인 센서의 축전기 성분은 기계시스템에서 스프링과 같은 특성을 지니므로, 약간의 신호 위상차와 출력 전압크기의 변화에 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서 일반적으로 CNT 복합재료 스트레인 센서를 이용하여 구조물의 스트레인을 측정할 경우에는 그 정전용량에 대한 영향이 미비하므로, 다소 복잡한 1계 미분방정식의 형태가 아닌 기존의 스트레인 게이지와 동일하게 단순히 센서의 저항만 고려하여 응답 특성을 예측하여도 가능

하다고 판단된다.

이 시뮬레이션에 이용된 센서와 회로의 변수들은 다음에서 살펴볼 실험용 센서의 파라미터 값들을 멀티미터(multimeter)를 이용하여 측정하였으며, Table 1에 그 값들을 수록하였다.

CNT 스트레인 센서의 전기적 상사 모델을 이용한 시뮬레이션 결과의 타당성을 검증하고 실제 센서의 동적 응답 특성과 비교 분석하기 위하여 Fig. 1(b)의 SWCNT/PMMA 센서를 외팔보에 부착하여 실제 응답을 측정하였다. CNT 스트레인 센서의 응답을 계측하고 신호처리 하기 위하여 Fig. 7과 같은 계측시스템을 구성하였으며, CNT 스트레인 센서의 정확성을 검증하기 위하여 비접촉식 레이저 변위 센서(Keyence, LC-2400)를 함께 설치하였다. 동적 스트레인은 외팔보에 초기 변위방법으로 자유 감쇠 진동을 가하여 발생 시켰다. 그리고 이를 CNT 스트레인 센서를 이용하여 계측하기 위하여 센서의 저항 변화를 휘스톤브리지에서 출력되는 미세 전압

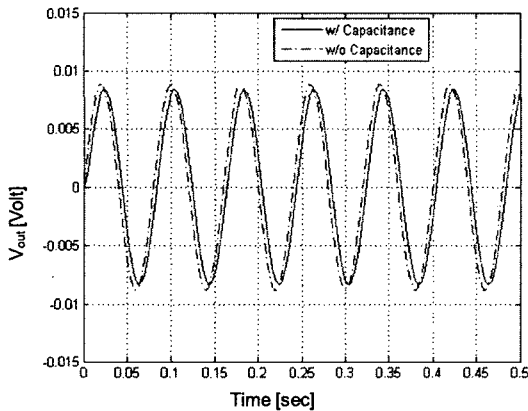


Fig. 6 Simulation of the strain response of the SWCNT/PMMA 10% sensor on a cantilever beam

Table 1 Simulation parameters

Sensor resistance	Sensor capacitance	Gage factor	Bridge resistance
R_s = 2.41 k Ω	C_s = 245 pF	S_g = 1.76	$R_1 = R_2 = R_3$ = 2.41 k Ω

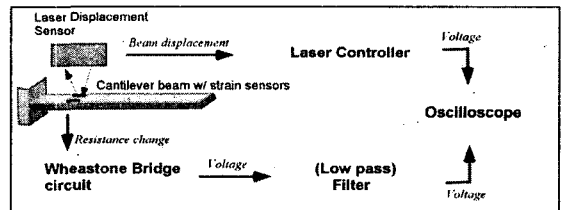


Fig. 7 Test setup of the SWCNT based strain sensor to measure dynamic strain

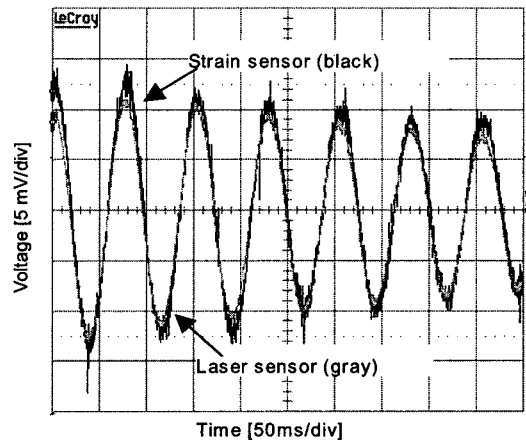


Fig. 8 Dynamic strain response of the SWCNT/PMMA 10% strain sensor in free vibration beam (cutoff frequency 30 Hz, gain : 20 dB)

의 차이로 변화 시킨 후, 이를 게인(gain) 20 dB의 증폭기로 증폭한 후에 그 증폭된 신호를 로-패스 필터(low pass filter)를 통과 시켜 잡음(noise)을 제거 하여 측정하였다. 또한 왜란 의한 센서의 응답 특성 분석의 오류를 줄이기 위하여 수차례 반복 실험을 통하여 센서의 평균 응답을 구하여 그 특성을 분석하였다. CNT 스트레인 센서에 의하여 측정된 외팔보의 동적 스트레인을 Fig. 8에 도시하였다.

이 실험에서는 간이로 제작된 휘스톤브리지와 신호 처리 회로를 이용하였으므로, 그 신호들이 주변 잡음과 기타 영향에 취약하여 50 Hz 이상인 진동 신호에 대한 계측을 수행 할 수가 없었다.

그러나 CNT 스트레인 센서에 의해 측정된 동적 스트레인 응답을 레이저 변위 센서와 비교한 결과 이들의 결과가 잘 일치하였으므로, CNT 센서가 정확하게 정적 및 동적 스트레인을 측정 할 수 있음을 확인 하였다.

이 실험의 결과를 자유 진동의 감쇠 효과를 고려 하지 않고 센서의 전기적 상사 모델링을 기반으로 실행한 시뮬레이션 결과인 Fig. 6와 비교하였다. 실험과 시뮬레이션에서 스트레인 센서의 출력 전압차가 약 13 % 정도의 오차를 보였다. 이 오차들은 센서의 드리프트(drift), 잡음, 모델링 오차 등에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 센서의 전기적 모델이 비교적 효과적으로 응답 특성을 예측 할 수 있었다. 또한 레이저 변위 센서와의 비교 실험을 통하여, CNT 복합재료 스트레인 센서가 구조물의 동적 스트레인을 정확히 측정 할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 계측 시에 신호가 드리프트와 심한 잡음 등 불안정한 특성을 보이고 있으므로, 이들을 보상하고 제거할 수 있는 전문적인 회로의 구성이 요구된다.

5. 결 론

이 연구에서는 폴리머를 기저재료(matrix)로 사용하여 CNT의 스트레인 측정 성능을 향상 시킨 복합 소재 스트레인 센서를 개발하였다. 센서의 특성 분석을 위하여 스트레인 모델을 실험적으로 구하였으며, 복합재료의 CNT 함량에 따른 스트레인 감도 해석을 통해 전왜 특성을 고찰하였다. 센서의 재료적 및 전기적 특성을 연구하기 위하여 EIS시험에 의한 탄소나노튜브 복합 소재의 임피던스 특성을 고

찰하였고, 이를 통해 저항과 축전기의 병렬 조합 형태인 센서의 전기적 상사 모델을 실험적으로 도출하였다. 그리고 이 CNT 스트레인 센서를 계측 회로에 적용하여 스트레인의 변화에 따른 그의 출력 전압 특성을 1계 미분 방정식으로 모델링 하였다. 센서의 동적 응답을 실험적으로 측정한 매개 변수들을 적용하여 수치해석을 이용하여 시뮬레이션 하였으며, 이 결과를 자유 진동하는 외팔보의 실험과 비교 평가하였다. 개발된 CNT 복합 소재센서의 정적 및 동적 스트레인 측정 결과와 응답 특성들은 레이저 변위 센서를 이용하여 측정한 결과들과 서로 잘 일치되었다. 그러나 이 연구에 이용된 신호 처리 시스템은 드리프트와 같은 불안정성과 잡음 등의 문제가 있으므로 이들을 보상하고 제거할 수 있는 전문적인 회로의 구성이 요구된다.

향후 연구로는 개선된 신호 처리 시스템을 이용하여 보다 정확한 센서의 동특성 해석이 요망된다. 또한, 센서의 응용 연구와 관련하여서 개발된 CNT 복합재료 센서를 구조물에 적용하여 스트레인뿐만 아니라 크랙과 부식과 같은 손상을 함께 측정함으로써 대상 구조물의 건전성 감시(structural health monitoring)에 대한 연구들을 수행할 계획이다.

참 고 문 헌

- (1) Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, Vol. 354, No. 56, pp. 56 ~ 58.
- (2) Tomblor T. W., Zhou C, Alexseyev L., Kong J., Dal H., Liu L., Jayanthi, C. S., Tang, M. and Wu, S. Y., 2000, "Reversible Electromechanical Characteristics of Carbon Nanotubes under Local-probe Manipulation", *Nature*, Vol. 405, pp. 769 ~ 772.
- (3) Wood, J. R. and Wagner, H. D., 2000, "Single-wall Carbon Nanotube as Molecular Pressure Sensors", *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 20.
- (4) Watkins, A. N., Ingram, J. L., Jordan, J. D., Wincheski, R. A., Smits, J. M. and Williams, P. A., 2004, "Single Wall Carbon Nanotube-based Structural Health Monitoring Sensing Materials", *NSTI Conference-Nanotech*, Vol. 3.

(5) Kang, I., 2005, "Carbon Nanotube Smart Materials", Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati.

(6) Park, J., Kim, D., Lee, J. and Kim, T., 2003, "Nondestructive Damage Sensing and Reinforcing Effect of Carbon Fiber/Epoxy-carbon Nanotube or Nanofiber Composites Using Electromicro-mechanical Techniques", In: Proceeding of

ICCE-10 Conference, pp.551 ~ 552.

(7) Wang, X. and Chung, D. D. L., 1995, "Short-carbon-fiber-reinforced Epoxy as a Piezoresistive Strain Sensor", Smart Materials and Structures, Vol. 4, pp.363 ~ 367.

(8) Gileadi, E., 1993, "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers", and Materials Scientists, VCH, New York.