

## 論文

## 탄소나노섬유의 함량에 따른 CNF/PPy 필름의 전기전도도 및 굽힘센서로 응용

김 철\*, 장슈와이\*, 김선명\*

## Variations in Electrical Conductivity of CNF/PPy Films with the Ratio of CNF and Application to a Bending Sensor

Cheol Kim\*, Shuai Zhang\*, Seon Myeong Kim\*

## ABSTRACT

A new material, carbon-nanofiber/polypyrrole (CNF/PPy) composite films, with different CNF weight ratios were fabricated electrochemically. Compared to the fabrication process based on simple physical mixing, the flexibility of the new film has been improved much better than the previous similar material. Pure PPy films were also fabricated by the new electrochemical process for the comparison of difference. Several SEM images were taken at two locations (electrode-side and solution-side) and at the cross section of the samples. Electrical conductivity of the composite films was measured by the four-probe method. The conductivity of the pure PPy film 0.013cm thick was 79.33S/cm. The CNF/PPy composite film with 5% CNF showed a conductivity of 93S/cm. One with 10% CNF showed a conductivity of 126 S/cm. The conductivity of PPy improves, as the CNF weight ratio increases. The good conductivity of CNF/PPy composites makes them a candidate for a small bending actuator. A bending sensor consists of PPy and PVDF, which can be operated in the air, was designed and the bending deflection was calculated using FEM.

## 초 록

서로 다른 CNF(탄소 나노섬유) 함유량을 가진 신 재료인 CNF/폴리피롤(PPy) 복합재료 필름들이 세계 최초로 화학적 전해 중합법으로 제조 되었다. 기존의 물리적 혼합법으로 제조된 필름과 비교하면 재료의 유연성이 매우 증가하였다. 복합재료와의 비교를 위해서 순수 폴리피롤 필름 역시 전해중합 방법으로 제조되었다. 전자주사현미경(SEM)으로 재료 샘플의 전극면, 용액면, 단면을 각각 촬영하여 그 재료 특성을 분석하였다. 각 복합재료 샘플의 전기전도성은 4점 탐침법으로 측정 되었다. 각 필름의 전도성은 두께가 0.013cm인 순수 PPy 필름은 79.33S/cm, 두께가 0.018cm이고 CNF 함유량 5% CNF/PPy 필름은 93S/cm, 두께가 0.017cm이고 CNF 함유량 10% CNF/PPy 필름은 126S/cm으로 측정되었다. CNF의 함유량이 증가할수록 PPy의 전도성이 크게 증가하는 것으로 확인되었으며, CNF/PPy 복합재료의 좋은 전도성은 소형의 굽힘 작동기로 사용될 수 있는 가능성을 높인다. 이를 입증하기 위해서 공기 중에서 작동 가능한 PPy 굽힘 센서를 설계하여 유한요소법으로 해석하였다.

**Key Words** : 탄소나노섬유(Carbon nanofiber), 폴리피롤(Polypyrrole), 전기전도성(Electrical conductivity), 나노복합재료(Nanocomposites), 굽힘센서(Bending sensor)

## 1. 서 론

도전성 폴리머(conductive polymers, CPs)는 낮은 구동 전

압에서도 높은 변형률(작동변위)을 발생시키기 때문에 인공 근육으로의 발전 가능성이 높다[1]. 도전성 폴리머의 체적 변화는 Burgmayer와 Murray[2]에 의하여 1982년에 처음으로

\*+ 경북대학교 기계공학부 교수, 교신저자(E-mail:kimchul@knu.ac.kr)

\* 경북대학교 기계공학과 대학원

보고되었다. CP는 산화 환원작용(redox) 중에 이온의 이동으로 인하여 체적이 변화한다. CP 작동기는 자연근육이 발생시키는 0.3MPa[3] 보다 훨씬 큰 5MPa의 응력을 발생시킬 수 있다[4]. 그러나, 낮은 탄성계수와 낮은 전도성 등과 같은 몇 가지 단점은 CP의 폭넓은 적용에 제한요인이 된다. 유도되는 변형률은 작용하는 전압, 전해질(electrolyte)과 혼합물(dopant) 이온에 따라서 달라진다. 폴리피롤(polyppyrole, PPy)은 가장 널리 쓰이는 도전성 폴리머이다.

탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF)는 우수한 전기-기계적 특성을 가진다. 이것은 흔히 폴리머 복합재료의 강화재로서 강도와 강성을 증가시키기 위하여 사용되고 있다. 또한, 높은 전기 전도성을 가진 CNF는 전도성이 매우 낮은 폴리머에 첨가되어 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 앞서 언급한 두 재료의 장점을 활용하기 위하여 최초로 CNF/PPy 복합재라는 완전히 새로운 재료를 전기화학적 중합법(electrochemical polymerization method)에 의하여 제조하였다. 재료의 유연성은 이전의 물리적 혼합법으로 제조된 재료[5]와 비교하였을 때 보다 크게 향상되었다. CNF/PPy 복합재료의 특성을 비교하기 위하여 순수 PPy 필름과 CNF 함유량을 달리한 CNF/PPy 복합재료 필름을 각각 제조하였다. 제조된 이들 샘플에 대해서 전기 전도성이 4점 탐침법(four-probe method)에 의해서 측정되었다. 이들 재료의 좋은 전도성은 소형 굽힘 센서로 사용될 수 있기 때문에, 이를 입증하기 위해서 공기 중에서 작동 가능한 PPy 굽힘 센서를 설계하여 유한요소법으로 해석하였다.

## 2. 제조 공정

### 2.1 기본 재료

CNF/PPy 복합재료 필름을 만들기 위하여 사용된 재료는 피롤(pyrrrole, Aldrich), 리튬염(LiTFSI, Aldrich), 탄소나노섬유(CNF, Nanomirae), 아세톤(acetone, Aldrich), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, Aldrich)이다. 이들 재료는 전처리 과정 없이 사용되었다.

### 2.2 순수 PPy 필름의 제조

LiTFSI는 중합반응 중 전하의 균형을 유지시키는데 사용된다. LiTFSI는 프로필렌 카보네이트에 용해되어 피롤 액체와 섞인다. 이때 티타늄 전극이 사용된다. 그리고 0.2 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류가 중합반응을 위하여 가해진다. 중합반응 과정은 0℃의 온도에서 8시간동안 진행된다[6]. 중합반응 중에 활성 전극(working electrode)에서는 검은색의 PPy가 생성되고 반대 전극에서는 기포가 발생하였다. 일정한 전류가 가해지지 않으면 전극 사이의 전압은 증가하였다. 이러한 현상은 중합반응 과정 중에 활성 전극에서 PPy가 생성되어서 저항을

증가시켰기 때문이다. 반응 중 용액의 색깔이 밝은 갈색에서 검은 색으로 변화하였다. PPy는 얇은 필름 형태로 전극 표면에 증착된다. PPy가 생성된 전극은 아세톤으로 세척한 후, PPy를 활성 전극으로 부터 분리시킨다. 분리된 PPy 필름은 LiTFSI가 혼합된 프로필렌 카보네이트 용액에 보관된다. 공기 중에서는 PPy의 초기 특성이 변할 수도 있기 때문이다. 이러한 방법으로 제작된 필름은 향상된 유연성을 보인다. Fig. 1은 제조 실험을 위한 개략도를 나타낸다.

### 2.3 CNF/PPy 필름의 제조

CNF/PPy 복합재료 필름 역시 순수 PPy 제조방법과 비슷하다. 먼저 티타늄 전극 표면에 CNF를 부착한다. 이러한 전극의 전처리 후, 0℃에서 8시간동안 CNF가 부착된 전극에서 중합반응이 일어나게 된다. Fig. 2와 같이 PPy는 활성 전극에서 생성되고 자연히 CNF와 혼합되어 CNF/PPy 복합재료가 생성된다. 5%, 10%의 CNF 무게 함유량을 가진 두 가지의 필름이 각각 제조되었다.

폴리 피롤은 피롤 단량체의 산화과정으로 합성된다. Fig. 2는 중합반응 과정 중에 이온의 이동으로 활성전극의 왼쪽 표면에는 순수 PPy가 부착되고, 오른쪽 표면에는 CNF/PPy가 부착되는 원리를 간단한 그림으로 나타낸 것이다. 전해액은 피롤, LiTFSI, 프로필렌 카보네이트로 구성되어 있다. 프로필렌 카보네이트는 용매로 사용되었고, LiTFSI에서 TFSI는 전하의 균형에 반드시 필요한 반대 이온이다. Fig. 3은 중합반응이 종료되었을 때 전극의 양쪽 표면에 부착된 물질에 대한 SEM 사진이다. 왼쪽은 순수 PPy임을 쉽게 알 수 있고, 오른쪽에서는 긴 탄소나노섬유가 PPy와 섞여 있음을 볼 수 있다.

피롤은 활성 전극의 양면에 존재한다. 그렇기 때문에 중합반응 역시 활성전극의 양면에서 모두 발생한다. 하지만 상대전극과 마주보는 활성전극의 표면에서 중합반응은 더 활발히 이루어진다. 이와 같은 이유로 CNF/PPy 복합재료의 제조 과정에서 CNF를 상대 전극과 마주보는 활성전극의 표면에 붙이고, CNF/PPy 복합재료는 이 표면에서만 생성된다. 그렇기 때문에 다른 표면에서는 순수 PPy만이 생성되는 것이다.

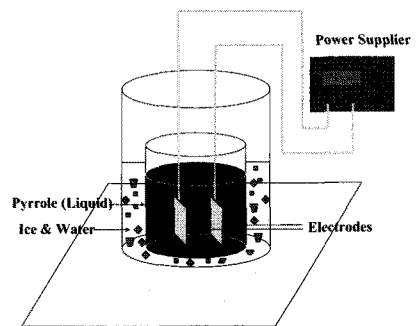


Fig. 1 The schematic of a fabrication process.

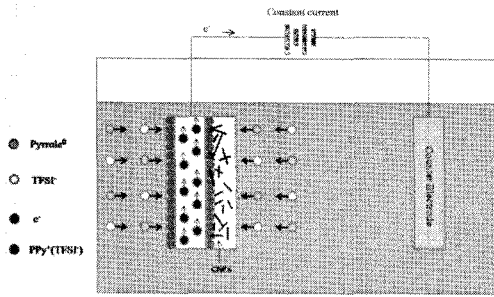


Fig. 2 Principle of forming a CNF/PPy film and ionic exchanges.

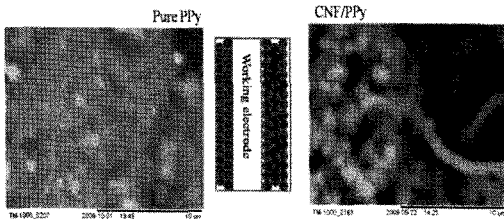


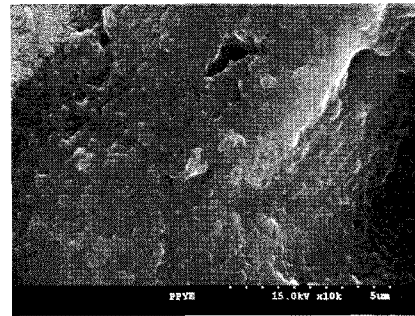
Fig. 3 Differently deposited materials on two surfaces of the working electrode.

### 2.4 재료의 SEM 분석

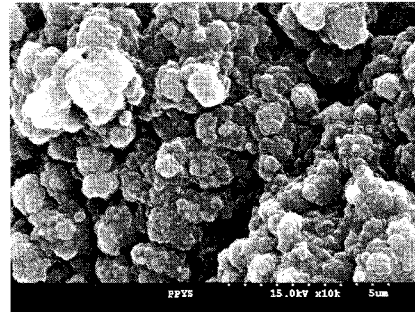
Figs. 4와 5는 순수 PPy와 CNF/PPy 복합재료의 티타늄 전극면에 부착된 쪽의 재료표면과 용액에 접하는 재료의 표면의 특성을 비교하기 위하여 SEM으로 촬영한 재료 표면의 사진이다. 티타늄 전극과 접촉된 부분의 표면을 전극면, 반대쪽 면을 용액면 이라고 하자. Fig. 4는 순수 PPy의 전극면을 보여 주며, 용액면 보다 원만하고 편평한 것을 확인 할 수 있다. 용액면은 공모양의 PPy가 두드러져 보이며 거친 표면으로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 재료 샘플의 단면 내부 형상 역시 용액면과 비슷한 형태로 구성되어있고, 거친 모습을 보인다. Fig. 5는 CNF/PPy 복합재료 필름의 SEM 사진이다. CNF/PPy 필름의 양면(전극면, 용액면)에서는 공통적으로 CNF가 많이 발견되지 않는다. 그래서 표면만 비교하면 순수 PPy 필름과 서로 비슷한 표면형상을 가진다. 하지만 단면형상을 촬영한 Fig. 5(c)에서는 PPy는 CNF와 매우 잘 혼합되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5(a)는 CNF 주변을 PPy가 잘 감싸고 있어서 CNF를 뚜렷하게 구별할 수 없는 것이다. 자세히 보면 PPy가 체인형태로 쪽 연결되어 있는 듯한 모습을 볼 수 있다.

### 3. 전기 전도성

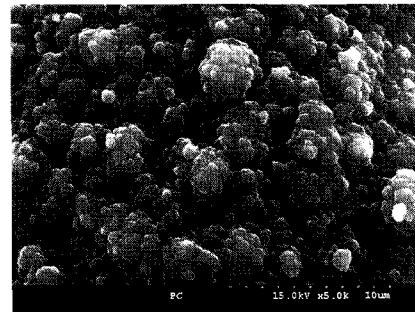
CNF/PPy 복합재료 박막의 전기 전도성을 측정하기 위하여 4점 탐침법이 사용된다[7]. Fig. 6과 같이 재료 표면에 4개의



(a) an electrode side

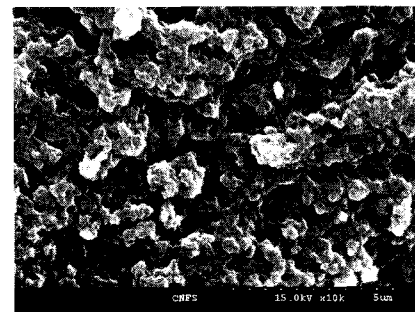


(b) a solution side

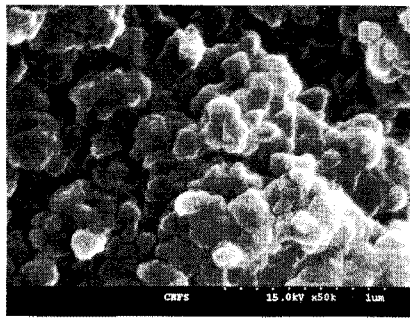


(c) a cross section

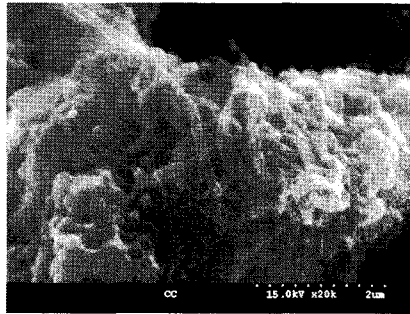
Fig. 4 SEM images on the 3 surfaces of pure PPy.



(a) an electrode side



(b) a solution side



(c) a cross section

Fig. 5 SEM images on the 3 surfaces of a CNF/PPy film.

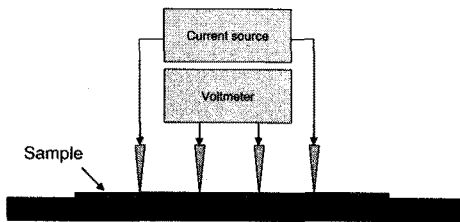


Fig. 6 Four-probe method for measuring electric conductivity.

탐침(probe)이 존재하고 각 탐침 사이의 간격은 모두 같다. 외측 두개의 탐침에서 전류가 공급되고 이때 내측 두개의 탐침에서는 전압이 측정된다.

복합재료 시편의 전도성은 아래의 식을 이용하여 최종적으로 얻을 수 있다.

$$C = \frac{I}{4.53h\Delta V} \quad (1)$$

여기서 C는 전기 전도성, ΔV는 측정된 전압, I는 공급 전류, h는 필름의 두께이다.

3 종류의 전류량에서 전도성은 측정되었고, 평균값도 계산되었다. Table 1, 2, 3과 같이 0.013cm 두께의 순수 PPy

필름의 전도성은 79.33S/cm, 0.018cm 두께의 CNF 함유량 5% CNF/PPy 필름은 97S/cm, 0.017cm 두께의 함유량 10% CNF/PPy 필름은 126S/cm 이다. CNF는 PPy의 전도성을 함유량 5% 필름은 17%, 함유량 10% 필름은 58% 만큼 각각 증가시켰다. 이와 같이 CNF와 결합된 PPy의 전기 전도성은 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

Table 1 Conductivity of a pure PPy film

h Thickness (cm)	I Current (A)	ΔV Voltage (V)	C Conductivity (S/cm)
0.013	0.4	0.08	85
	0.6	0.13	78
	0.8	0.18	75
			79.33 (averaged)

Table 2 Conductivity of a composite film (CNF 5% wt)

h Thickness (cm)	I Current (A)	ΔV Voltage (V)	C Conductivity (S/cm)
0.018	0.4	0.05	98
	0.6	0.08	92
	0.8	0.11	89
			93 (averaged)

Table 3 Conductivity of a composite film (CNF 10% wt)

h Thickness (cm)	I Current (A)	ΔV Voltage (V)	C Conductivity (S/cm)
0.017	0.4	0.043	121
	0.6	0.059	132
	0.8	0.083	125
			126 (averaged)

#### 4. 굽힘 센서로 응용

##### 4.1 PPy/PVDF 굽힘 센서 설계

Fig. 7은 PPy 박막을 전해질인 PVDF의 상면에 부착시켜서 수용액 속이 아닌 공기 중에서 사용 가능하도록 설계된, 굽힘 변형을 감지할 수 있는 센서의 구조를 나타낸다. 이러한 센서는 겔형 전해질(PVDF)을 사용하여 공기 중에서 사용이 가능하다.

PPy 또는 CNF/PPy가 PVDF와 결합된 형태의 센서 변형량을 예측하기 위한 방법으로, 앞서 기술된 센서 구조를 Fig. 8과 같이 유한요소 모델링 하고, 끝단에 하중을 가하여 해석한 후 그 변형량을 비교하였다. 모델링 방법으로는 유한요소 해석 상용 툴인 ANSYS를 사용하였다. 유한요소로는 적층형 구조의 비선형 해석을 수행할 수 있는 Shell 281(8-node, 6 DOF) 요소를 사용하였다. 이때, 사용된 2차원 쉘 요소는 200개, 절점은 909개이다.

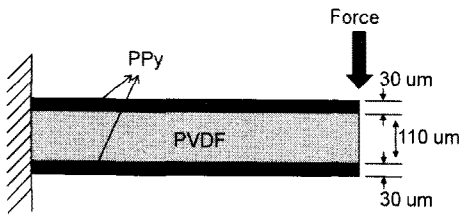


Fig. 7 Schematic diagram of a PPy and PVDF sensor structure subjected to a tip distributed load.

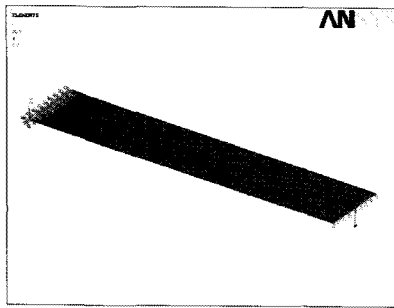


Fig. 8 Finite element model of the sensor structure.

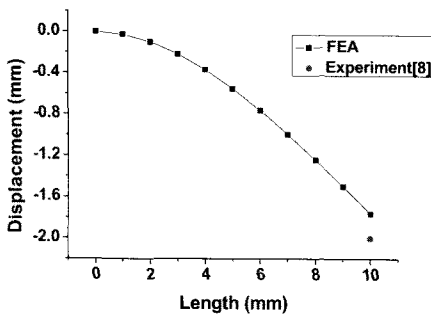


Fig. 9 Deflections in the longitudinal direction.

구조물의 크기는 L10mm×W2mm×T0.17mm이다. 그리고 윗면과 아랫면 각각의 두께는 30μm의 PPy로 되어있고, 가운데 PVDF는 110μm의 두께를 가진 샌드위치 구조로 되어 있다. 센서의 한쪽 면이 완전히 구속 되어있고, 반대 편 끝에서 400 mN의 끝단 분포하중이 아래 방향으로 가해진다.

#### 4.2 구조 해석

구조물에서 윗면의 PPy에서는 인장력이 발생하고, 아래의 PPy에서는 압축력이 작용하게 된다. 겔형 전해질을 사용한 센서는 PPy에 작용한 인장력과 압축력 때문에 이온이 이동하게 되고, 전기가 발생된다. 즉 응력이 클수록 더 많은 전기가

발생하게 된다. 해석결과에서 구조물의 지지부 윗면에서 305 KPa의 인장응력이 발생하고, 아랫면에서 -307 KPa의 압축응력이 발생함을 확인하였다. 또한 같은 조건하에서 실시된 힘-처짐 실험[8]에서 2mm의 끝단 변위가 발생하였고, 본 해석에서는 Fig. 9와 같이 1.77mm의 끝단 처짐이 계산되었다.

실제 센서의 구조물에서 PPy와 PVDF의 두께는 유한요소 모델처럼 전 표면에 걸쳐서 일정하지 않다는 점을 감안한다면 실험값과 계산값의 11.5% (즉, 0.23/2.0) 오차는 허용할 수준이라고 생각된다.

### 5. 결론

재료의 특성 면에서 상호 보완적인 두 재료를 혼합한 CNF/PPy 복합재료를 전기화학적 중합반응으로 국제적으로 최초로 제조하였고, 이를 위한 공정도 처음으로 개발하였다. 물리적 혼합법으로 제작되었던 이전의 재료[5]와 비교하면, 전기화학적 중합반응법으로 생산된 이번 재료는 유연성 (flexibility)이 크게 향상되어서 굽힘 센서로 응용되기에 충분함을 확인 할 수 있었다. CNF/PPy 필름의 전도성측정을 위하여 4점 탐침법이 이용되었으며, 그 결과, 측정된 0.013cm 두께의 순수 PPy 필름의 전도성은 79.33S/cm, 0.018cm 두께의 CNF 함유량 5% CNF/PPy 필름은 97S/cm, 0.017cm 두께의 함유량 10% CNF/PPy 필름은 126S/cm으로서 CNF는 PPy의 전도성을 무게 비율 5% 필름은 17%, 함유량 10% 필름은 58%만큼 각각 증가시켰다. 또한 굽힘 센서로의 응용을 위해서 공기 중에서 작동 가능한 PPy와 PVDF로 구성된 센서를 설계하여 힘의 작용에 따른 변위의 관계를 계산하는 기법을 유한요소법으로 개발하였다. 본 연구를 통해서 제작된 CNF/PPy 복합재료는 센서로서의 적용 가능성이 높음을 확인 하였다.

### 후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008 -313-2-D00024).

### 참고문헌

- 1) Bay, L., West, K., Sommer-Larsen, P., Skaarup, P. and Benslimane, M., "A conducting polymer artificial muscle with 12% linear strain," *Adv. Mater.*, Vol. 15, 2003, pp. 310-313.
- 2) Burgmayer, P. and Murray, R.W., "An ion gate membrane:

- electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode," *J. American Chemical Society*, Vol. 104, 1982, pp. 6139-6140.
- 3) Hutchison, A.S., Lewis, T.W., Moulton, S.E., Spinks, G.M. and Wallace, G.G., "Development of polypyrrole based electromechanical actuators," *Synth. Met.*, Vol. 113, 2000, pp. 121-127.
  - 4) Hunter, I.W. and Lafontaine, S., "A comparison of muscle with artificial actuators," *Proc. of Technical Digest IEEE Solid-State Sensor Actuator Workshop*, HiltonHead, SouthCarolina, USA.1992, pp. 178-185.
  - 5) Kim, C. and Zhang, S., "Conductivity of carbon nanofiber/polypyrrole conducting nanocomposites," *J. Mech. Sci. Tech.*, Vol. 22, 2008, pp. 1537-1543.
  - 6) Hara, S., Zama, T., Takashima, W. and Kaneto, K., "Free-standing gel-like polypyrrole actuators doped with bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide exhibiting extremely large strain," *Smart Mater. Struct.*, Vol. 14, 2005, pp. 1501-1510.
  - 7) Dygas, J.R., Fafil, G. and Breiter, M.W., "Study of grain boundary polarization by two-probe and four-probe impedance spectroscopy," *Solid State Ionics*, Vol. 119, No. 1, 1999, pp. 115-125.
  - 8) Alici, G., Spinks, G., Madden J.D., Wu Y., and Wallace, G.G., "Response Characterization of Electroactive Polymers as Mechanical Sensors," *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, Vol. 13, 2008, pp. 189-196.