

# IPMC의 기계적 특성 향상을 위한 SWCNT/Nafion 복합체 개발

권희준\*, 이현상\*\*, 이정화\*, 전찬봉\*, 강정호#

## SWCNT/Nafion Composite Development for Improvement of Mechanical Properties of IPMC

Hui-June Kwon\*, Heon-Sang Lee\*\*, Jung-Hwa Lee\*, Chan-Bong Jun\*, Jung-Ho Kang#  
(Received 26 November 2010; received in revised form 15 February 2011; accepted 21 February 2011)

### ABSTRACT

From recent research, it has revealed that Electroactive polymer(EAP) has a physical limitation. Carbon nanotube(CNT) is known as the promising material which has excellent electro-mechanical characteristics and is mostly defect-free. It is expected that a successful synthesis of CNT and Nafion known as a primary material for IPMC would make a great improvement on its electro-mechanic feature.

In this paper, we suggest the method of synthesis of CNT with Nafion which improves electro-mechanical characteristic. Using mechanical dispersion with Nafion and Isopropyl Alcohol(IPA), we disperse Single-walled carbon nanotubes(SWCNT). For a uniformly layer of CNT, we used a spray gun on a hot plate by a simplified method. In the result, we fabricated a disperse SWCNT/Nafion composite uniformly.

**Key Words :** Single-walled carbon nanotubes(단일벽 탄소나노튜브), Nafion(나피온), IPMC(이온성 고분자-금속 복합물), Nano-composite actuator(나노 복합 구동기), Mechanical properties(기계적 특성)

### 1. 서 론

IPMC(Ionic exchange polymer metal composite)는 전기활성고분자(Electroactive polymer:EAP)의 일종인 이온성 고분자-금속 복합물이다. 이들이 가지는 물리적 한계를 극복하기 위해서 다른 재료와의 합성과 관련된 연구가 활발하다.

탄소나노튜브(Carbon nanotube:CNT)는 우수한 기

계적 특성, 우수한 전기전도도, 뛰어난 전계방출능력, 고효율의 수소저장매체와 같은 특성을 지니며 현존하는 물질 중 결함이 거의 없는 신소재로 알려져 있다.<sup>[1]</sup>

기존의 이온성 고분자 재료에 CNT를 성공적으로 합성한다면 전기-기계적 성질을 대폭 향상시킬 수 있다는 기대로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>[2]</sup>

그러나 IPMC의 주재료인 나피온(Nafion) 고분자에 CNT를 혼합한 CNT/Nafion 복합체 제작은 문제점을 가지고 있다. 이에 대한 연구는 구조재료로서 스포츠 용품, 자동차, 군수장비, 항공기 등에 광범위하게 적용되면서 기계적 특성 향상을 보여주고는 있으나<sup>[3-4]</sup> CNT의 균질분산, 배열제어 등에 어려움이 크

\* 동아대학교 기계공학부

\*\* 동아대학교 화학공학부

# 교신저자 : 동아대학교 기계공학과

E-mail : kangjh@dau.ac.kr

다.<sup>[5]</sup> CNT는 1~100nm 범위의 나노 크기의 직경을 가지면서 길이가 최대 수십 cm까지 합성 될 수 있다. CNT 합성과정에서 개개의 입자 간에 응집현상이 발생하며, 물리적 응집은 micrometer 수준에서 CNT가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽히고 감겨있는 것이고, 화학적 응집은 nm수준에서 분자간 힘인 반데르발스(van der waals) 힘과 같은 표면인력에 의해 응집되어 있는 것이다.<sup>[6]</sup> 이와 같은 탄소나노튜브의 응집현상은 기계적 강도와 전도특성을 향상시킬 수 있는 네트워크 구조형성을 방해하기 때문에 CNT 분산 기술은 다른 소재와 달리 간단한 문제가 아니며, CNT의 활용을 위해 반드시 해결되어야 할 중요과제이다.

전기-기계적 특성 향상을 위해서는 우선적으로 그 합성공정의 확립이 중요시 되고 있으며, 본 논문에서는 이에 필요한 CNT의 합성을 최우선적으로 고려한 분산을 가장 큰 문제로 인식하여 이를 개선시키기 위한 실험을 수행하였다.

CNT를 기존의 이온성 고분자 금속-복합 작동기에 이용하기 위해 합성하는 방법은 크게 (a)이온성 고분자 전해질 막에 직접 블렌딩(blending)하는 것<sup>[7-8]</sup> (b)금속 전극판에 직접 블렌딩하는 것으로 나눌 수 있다.<sup>[9-10]</sup> 우리는 이온성 고분자 전해질 막에 직접 블렌딩하는 방식을 선택했다. 실험방법으로는 분사를 이용한 블렌딩, 회전체를 이용한 블렌딩, SWCNT 분산용액의 IPA(Isopropyl Alcohol)를 고려한 블렌딩, 고온에서의 분사에 의한 블렌딩 중에서 최종적으로 이온성 고분자 박막의 양변에 고온에서의 Airbrush spraying법으로 증착시키는 실험이 적합했다.

CNT의 합성공정 Process의 적합성을 검증하기 위하여 그 결과물인 SWCNT/Nafion 혼합형 박막이 블렌딩 과정에서 분산이 양호한 상태를 유지하고 결합되었는지를 SEM(Scanning Electron Microscope) 결과를 통해 비교분석하여 평가하였다.

## 2. 실험과정

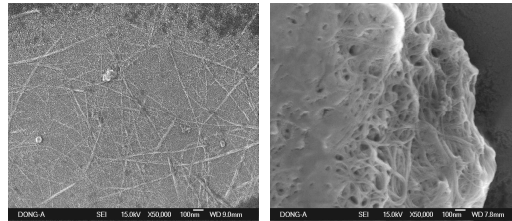
### 2.1 SWCNT 분산용액의 조성 및 분산정도

H사로부터 구입한 SWCNT (Single-walled carbon

nanotubes)는 IPA내에서 Nafion수용액(Dupont, DE1021)을 혼합하여 분산하였다. 10wt%의 Nafion성 분비를 함유한 Nafion수용액 10ml와 SWCNT 10mg을 IPA 100ml에 아래와 같은 방법으로 분산시켰다.

위의 용액을 욕조형 sonicator(Daihan Scientific, WUC-A22H)에서 10시간동안 300 W에서 혼합한 후, 용액을 원심분리기(Hanil Science Industrial, HA-1000-3)로 3000 rpm의 회전속도로 30분 동안 원심분리한 용액의 상청액 중 상위 80%만을 사용했다.<sup>[11]</sup>

위의 방법으로 만든 용액의 분산정도를 확인하기 위해 Wafer에 분사 후 SEM결과를 Fig. 1에 나타내었다. (b)는 Nafion과 CNT가 응집된 상태로서 분산이 잘 이루어지지 않은 것이다. 이와 비교해 보았을 때, 같은 배율에서 CNT가닥들이 선명하게 퍼져서 곧은 상태로 나타나는 것을 통해 (a)의 분산이 양호한 것을 알 수 있다.



(a) (b)

Fig. 1 SEM images of SWCNT solution

(a) Stable dispersion (b) Unstable dispersion

### 2.2 분사를 이용한 블렌딩

위의 준비된 SWCNT 분산용액의 IPA성분은 균일한 Nafion 막의 형성을 어렵게 하며, Nafion막이

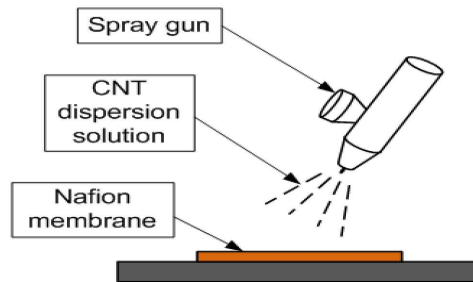


Fig. 2 Experiment using a spray gun

IPA 성분에 의해 변형이 되는 현상이 발생했다. Fig. 2는 Spray gun을 이용해 분사하는 실험을 보여 주고 있으며 Fig. 3은 SWCNT 분산용액의 Spray gun에 의한 분사시 IPA성분이 Nafion 막에서 증발되면서 표면을 불균일하게 변형시킨 사진이다.

Nafion막은 SWCNT 분산용액이 장시간 분사되었을 때, IPA성분이 표면에서 서서히 증발되면서 Nafion막의 표면을 불균일하게 만들었다. Fig. 3의 (a)측면에서의 부풀어 오른 사진과 (b)정면에서 보이는 표면의 얼룩진 사진을 통하여 IPA성분으로 인한 변형정도를 볼 수 있다.

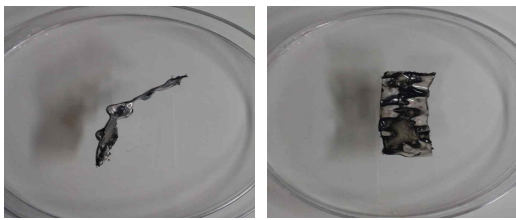


Fig. 3 Blending results of SWCNT solution  
(a) surface (b) cross-section

SWCNT 분산용액을 분사하는 실험을 하던 중 SWCNT 분산용액을 주입하던 Spray gun의 컵 부분에 응고된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 발견하였다. Fig. 4는 Spray gun의 컵 속에서 응고된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 채취한 사진이다.



Fig. 4 Solidifying film in a cup of spray gun

Spray gun에서 채취한 응고된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 CNT 분산정도를 확인하기 위해 SEM

촬영을 해보았다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 SWCNT가 Nafion과 결합된 상태로 표면에서 관찰된다.

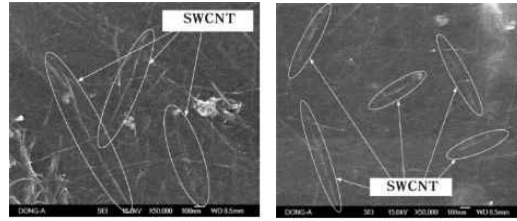


Fig. 5 SEM images for the mixture thin film of SWCNT/Nafion from spray gun

SWCNT 분산용액이 Spray gun의 컵에서 벽면에 적층되고, 다시 용액이 채워졌다가 다시 느린 속도로 감소하는 것을 반복하여 적층된 것으로 보인다. 이는 SEM촬영 결과를 통해 분산이 양호한 상태로 SWCNT/Nafion 혼합형 박막 제작이 가능할 것이라 판단했다.

Spray gun을 사용한 분사에서는 Nafion막의 변형과 SWCNT의 응집현상이 발생하므로 균일한 적층이 어렵고, 소요시간이 길다. 이에 재현성 있는 자동 적층장비를 제작하여 실험을 했다.

### 2.3 회전체를 이용한 블렌딩

Spray gun의 컵 속에서 채취한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 통해 실생활에서 흔히 볼 수 있는 회전체들을 착안하여 자동으로 반복적인 적층이 되는 장비를 구상하였다.

이전에 회전체를 이용한 반복적층의 가능성 판단을 위하여 다음 Fig. 6의 간이 실험 장비를 제작하였다. 이 장치는 균일한 두께의 CNT층을 확보하고 수작업이 거의 없어 변수가 적어지며, 오랜 시간 일정한 속도로 회전시킬 수 있다. 즉, 간이 회전형 CNT 적층장치가 회전 기구의 내부 표면에 CNT층을 균일하게 적층시킬 수 있을 것으로 예상했으나 Fig. 6과 같이 간이 회전형 CNT 적층장치의 날개가 팬의 유량을 일정하게 받지 못하여 장치가 일정한 회전속도를 내지 못하였다. 실험과정을 통해 실험온도, IPA의 증발(환기정도), 회전속도가 중요한 실험변수라는 것을 경험적으로 알 수 있었다.

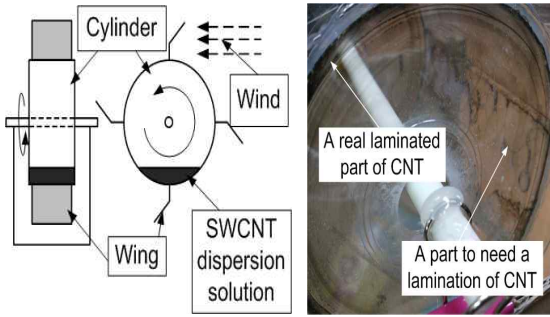


Fig. 6 Simple SWCNT stacking device

간이 회전형 CNT 적층장치에서 발견되었던 회전체의 속도가 일정하지 못한 것에 대한 문제점을 보완하여 Fig. 7과 같이 RPM controller를 이용해 모터의 속도를 조절하는 장비를 제작하였다. 앞서 변수였던 회전속도와 온도가 미치는 영향을 알기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. Fig. 7의 원통형 모터 CNT 적층장치를 제작하여 첫째, 변수였던 회전속도를 변화시키고, 두 번째, 회전하는 원통을 수조에 담겨 수온을 일정하게 유지하는 방법을 사용하여 온도를 변화시켰다.

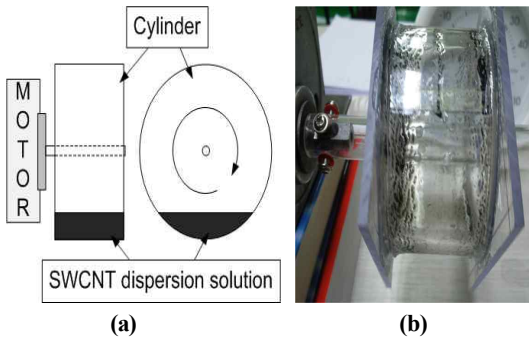


Fig. 7 (a) A schematic and (b) Actual figure of cylindrical motor CNT stacking device

위의 변수들을 조절해도 SWCNT의 응집현상은 해결되지 않았고, SWCNT 분산용액 중의 수분과 IPA성분은 여전히 많은 양이 남아 있었다. 응집현상을 최소화하려면 IPA성분을 빨리 증발시켜 응고시키는 시간을 단축해야 한다고 판단했다. Fig. 8과 같이 환기구멍을 만들었으나 빠른 시간 내에 IPA가 증발되지 않고 응집현상은 나타났다.

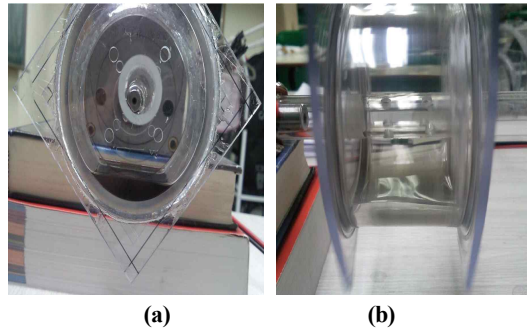


Fig. 8 (a) The side-viewed and (b) Top-viewed images of holes for ventilation in the device

중요한 변수로써 IPA의 증발속도를 높이기 위해 고온에서 온도를 변화시켜 실험을 수행하였다.

## 2.4 SWCNT 분산용액의 IPA를 고려한 블렌딩

IPA성분을 빠른 시간 내에 증발시켜 변형이 없고, 균일한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제작하기 위하여 Fig. 9는 변수로 잡은 IPA의 증발속도를 개선시켜 나가는 실험과정을 보여준다. CNT의 응집현상을 줄이기 위하여 주기적으로 Sonication을 실시하여 최소화했다. Hot plate와 환기 fan을 이용하여 IPA의 증발속도를 올려 보았지만 상압에서 발생하는 기포로 균일한 표면을 얻지 못하였다.

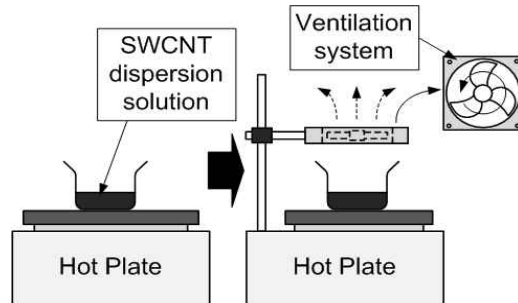
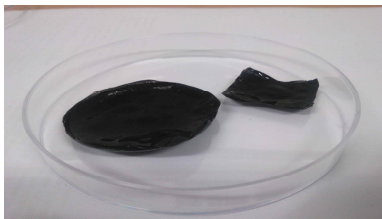


Fig. 9 A schematic of the experiment with the hot plate and ventilation fan

Table 1은 Hot plate의 온도증가에 따른 SWCNT/Nafion 혼합형 박막이 형성되는데 소요된 시간과 을 나타내며, Fig. 10은 실제 실험 장치와 제작된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 사진을 보여준다.

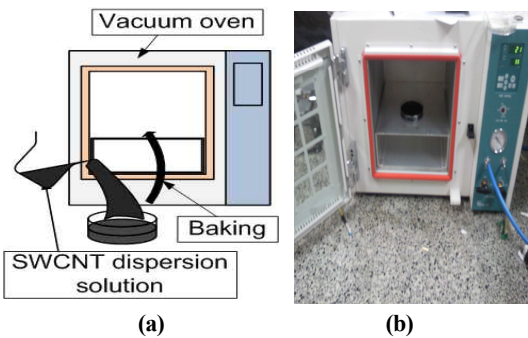
**Table 1 The running time and characteristics depending on the temperature**

Temperature (°C)	response time (min)	condition
50	390	The coagulation after 15 minute
60	350	The coagulation after 10 minute
70	320	The small bubble nucleation on the thin film
80	298	The small bubble nucleation on the thin film
90	280	The much bubble nucleation on the thin film
100	214	The much bubble nucleation and deformation on the thin film



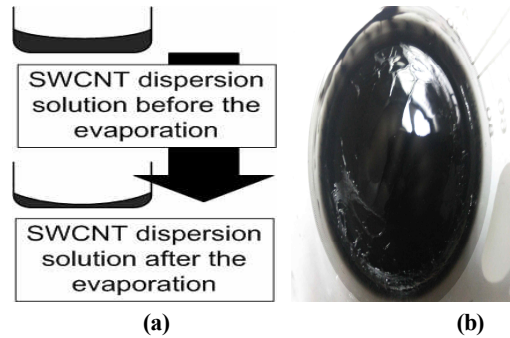
**Fig. 10 A prototype of the mixture thin film of SWCNT/Nafion**

문제가 된 기포가 발생하지 않고 균일한 표면을 얻기 위해서는 진공상태에서 IPA를 증발시켜야 한다. 진공오븐을 이용하여 진공을 유지한 상태에서 실험하였다. Fig. 11과 같이 진공오븐에 SWCNT 분산용액을 Baking 하였고, 표면 상태 및 기포 제거는 되었지만 여전히 균일한 SWCNT/Nafion 혼합형 박막은 얻지 못했다.



**Fig. 11 (a) A schematic and (b) actual figure of fabricating the thin film with the vacuum oven**

Fig. 12에서 볼 수 있듯이 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제작할 때 표면장력에 의해 살레의 주변부는 두껍게 적층되고, 중심으로 갈수록 얇아졌다.



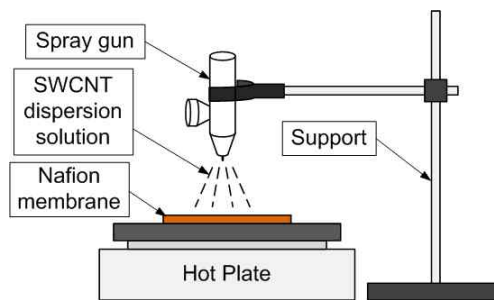
**Fig. 12 (a) A schematic and (b) Actual figure of the mixture thin film of SWCNT/Nafion by surface tension**

진공상태에서 수분과 IPA를 증발시켜 기포는 제거하였지만, 응집현상이 여전히 존재하였고 경계면에서의 표면장력으로 인해 균일한 두께를 유지할 수 없었다.

기존의 Nafion막에 접합시킬 SWCNT/Nafion 혼합형 박막은 제작하지 못했지만, 분사시 문제가 되었던 IPA성분에 의한 Nafion막의 변형을 해결할 수 있었다. SWCNT 분산용액에서 IPA성분의 증발속도를 빠르게 한다면, Spray gun을 이용한 분사시 문제가 되었던 Nafion막의 변형을 막을 수 있다.

### 2.5 고온에서의 분사에 의한 블렌딩

Nafion막에 SWCNT 분산용액을 균일하게 블렌딩하기 위하여 IPA의 증발속도를 조절하였다. IPA성



**Fig. 13 A schematic of injection system**

분의 증발속도를 조절하는 방법은 온도를 조절하는 것이다. 따라서 Fig. 13의 개략도처럼 IPA의 온도를 끓는점인 83℃로 유지하고 Spray gun을 사용해 분사하였다.

이 때 중요한 것은 Nafion막의 열변형인데 Hot plate위에서 온도에 따른 Nafion막의 변형정도를 별도로 측정해 보았을 때 균일한 표면을 유지하였다. 위와 같은 방법을 바탕으로 SWCNT 분산용액 중 IPA성분의 증발속도를 조절함으로써 SWCNT를 Nafion막에 블렌딩 시킬 수 있다. Fig. 14에서 보면 알 수 있듯 Nafion막의 변형이 없음을 알 수 있다.

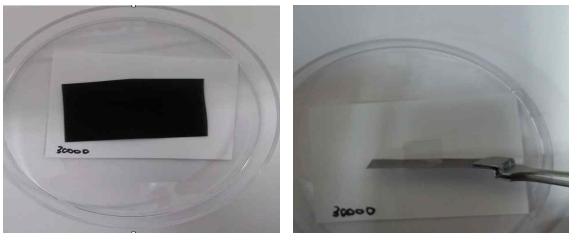


Fig. 14 Blending results of SWCNT solution  
(a) Surface (b) Cross-section

### 3. 실험결과

Fig. 15의 적층 구조 모식도에서 보는 바와 같이 SWCNT/Nafion 혼합형 박막표면은 SWCNT 분산용액내의 Nafion성분에 의해서 균일한 표면이 되었지만, CNT는 Nafion성분의 아래쪽에 위치하여 표면에서는 CNT를 자세히 관찰할 수 없으므로 Fig. 16에서 확인할 수 있듯이 표면을 덮고 있는 Nafion성분을 제거하여 내부의 CNT를 관찰하여야 한다.

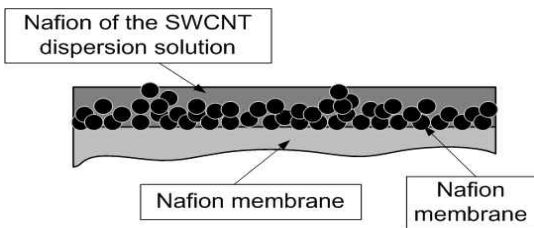


Fig. 15 A schematic of SWCNT/Nafion composite membrane

Fig. 16은 SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 표면을 SEM장비를 이용하여 촬영한 결과이다. 저배율인 500배에서 균일한 Nafion막 표면을 관찰할 수 있으나 CNT는 표면의 Nafion성분 아래쪽에 위치하고 있어서 낮은 배율에서는 관찰되지 않는다. 배율을 더 증가시켰을 경우 SEM 촬영시 발생하는 열에 의하여 Nafion막 표면에 있던 Nafion성분으로 구성된 표면이 갈라지면서 틈사이로 CNT를 볼 수 있다. 갈라진 부분을 확대해 보았을 때 SWCNT가 다들 엉키지 않고 퍼져 있는 것이 관찰되므로 CNT의 분산이 양호하다고 판단할 수 있다.

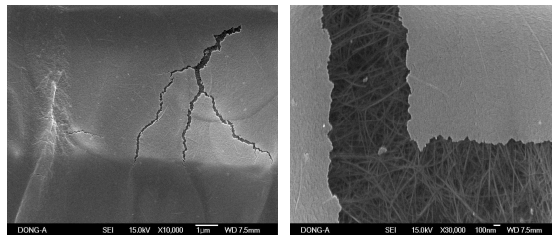


Fig. 16 SEM images of SWCNT/Nafion composite membrane

분사를 마치고 Hot plate위에서 충분히 건조시킨 후, SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 기계적 강도를 증가시켜 주기 위하여 140℃의 진공오븐에서 2시간동안 어닐링단계를 거쳤다.<sup>[12]</sup> Nafion막의 뒷면에도 같은 방법으로 블렌딩하여 SWCNT/Nafion 혼합형 박막을 제조하였다. 이는 응집현상을 가진 CNT를 고르게 분산시킴으로써 CNT의 우수한 전기-기계적 특성을 발휘하여 기존의 IPMC보다 기계적 특성이 향상된 IPMC를 제작하기 위함이다.

### 4. 결 론

전기활성 고분자인 IPMC를 인공근육용 구동체의 소재로 활용하기 위해서 CNT와의 합성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SWCNT/Nafion 혼합형 박막의 표면을 SEM 장비를 이용하여 관찰하는 과정에서 CNT가 다들 엉키지 않고 퍼져 있던 것을 통하여 분산상태 결과를 확실히 분별할 수 있게 되었다.

2. SWCNT 분산용액을 Nafion막에 적층시키기 위해서는 CNT분산정도에 대한 검증이 필요하며 성능 향상을 위한 분산 Process를 확립하였다.
3. SWCNT 분산용액을 분사시키는 과정에서 IPA의 증발속도가 양호한 분산 상태를 유지하기 위한 조건이라는 것을 확인했다. 이를 통하여 응집 현상을 막고 균일한 박막을 얻기 위하여 고착화 시간을 줄였다.
4. 실험을 통해 제작된 SWCNT/Nafion 혼합형 박막은 SWCNT가닥들이 엉키지 않고 고르게 퍼진 상태이므로 분산이 양호하다고 판단된다. 이를 통하여 IPMC를 제작함으로써 CNT와의 합성이 기존의 IPMC보다 뛰어난 기계적 특성 향상을 가져오는지 확인할 것이다.

## 후 기

본 연구는 학술진흥재단(D00323) 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. D. S. Kim, K. H. Kim, H. S. Lee, J. H. Seo, "Status and Project of Carbon Nanotube Commercialization," KIC News, Vol. 10, No. 4, 2007.
2. P. J. F. Harris, "Carbon nanotube composites," International Materials Reviews, Vol. 49, No. 1, 2004.
3. [http://www.news.com/100-11395\\_3-6091347.html](http://www.news.com/100-11395_3-6091347.html).
4. [http://www.mitre.org/work/tech\\_papers/tech\\_papers\\_05/04\\_0986/04\\_0986.pdf](http://www.mitre.org/work/tech_papers/tech_papers_05/04_0986/04_0986.pdf).
5. C. B. Mo, Y. J. Jeong, B. K. Lim, S. H. Hong, "Fabrication Process and Mechanical/Electrical Properties of Carbon Nanotube/Metal Nanocomposites," Polymer Science and Technology, Vol. 18, No. 6, 2007.
6. Y. G. Kang, H. K. Kweon, S. D. Choi, I. G. Noh, "Basic Study on the Nonocomposites by using the MWNT(Multiwalled Nanotube)," Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 8, No. 4, pp. 104-109, 2009.
7. Deng. S. F, Wang. D. Z, Zhang. X. X, Li. A. B, "Processing and Properties of Carbon Nanotubes Reinforced Aluminum Composites," Materials Science and Engineering A, Vol. 444, pp. 138-145, 2007.
8. Deng. C. F, Zhang. X. X, Wang. D, Lin. Q, Li. A. B, "Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes/Aluminum Matrix Composites," Materials Letters, Vol. 61, pp. 1725-1728, 2007.
9. Li. Z. H, Wang. X. Q, Wang. M, Wang. F. F, Ge. H. L, "Preparation and Tribological Properties of the Carbon Nanotube-Ni-P Composite Coating," Tribology International, Vol. 39, pp. 953-957, 2006.
10. Kang. T. J, Yoon. J. W, Kim. D. I, Kum. S. S, Huh. Y. H, Hahn. J. H, Moon. S. H, Lee. H. Y, Kim. Y. H, "Sandwich-Type Laminated Nanocomposites Developed by Selective Dip-Coating Carbon Nanotube," Advanced Materials, Vol. 19, pp. 427-432, 2007.
11. H. S. Lee, C. H. Yun, H. M. Kim, C. J. Lee, "Persistence Length of Multiwalled Carbon Nanotubes with Static Bending," J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 51, pp. 18882-18887, 2007.
12. J. W. Lee, W. S. Kim, Y. T. Yoo, "Preparation and Actuation Performance of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Based on Nafion-Alumina Composite Membranes," Polymer, Vol. 33, No. 4, pp. 377-383, 2009.