

논문 98-7-6-10

합성조건에 따른 액츄에이터 재료로서의 전도성 고분자의 기계적 특성 최영*, 이승기*

Mechanical Properties of Conductive Polymer as Actuator Materials with Change of Polymerization Condition

Young Choi and Seung-Ki Lee

요 약

전도성 고분자는 전기적 에너지를 기계적 에너지로 직접 전환할 수 있는 물질로서 액츄에이터 물질로 사용될 수 있다. 본 논문에서는 다양한 합성조건에서 합성한 폴리피롤의 두께를 측정하고 여러 두께의 고분자 필름의 기계적 벤딩을 측정하고 해석하였다. 기계적 벤딩의 측정을 위해 bridge 형태의 시편으로 bending beam method를 사용하였다. 폴리피롤의 두께는 합성시간에 선형적으로 비례하며 전류밀도에도 비교적 큰 전류밀도를 제외하고는 선형적으로 증가하였다. 가장 큰 변위는 $5.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$, 120분에서 합성된 $18.35\mu\text{m}$ 두께의 필름이 0.1Hz의 주파수에서 나타났다.

Abstract

Recently, conductive polymer is known to be direct-drive active material which can convert electrical energy directly into mechanical energy. In this paper, the polymerized thickness of polypyrrole is measured with change of polymerization conditions and the mechanical bending is analyzed for various polymerized thickness. In order to detect of mechanical bending, bending beam method using the bridge shaped sample is used. Thickness of polypyrrole is proportional to polymerization time in fixed current density. Also it shows a linear relation with the applied current except high current density. Maximum displacement appears at the thickness of $18.35\mu\text{m}$ which has been polymerized at $5.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$ and for 120min and actuated at the frequency of 0.1Hz.

I. 서론

전도성 고분자는 일반적인 고분자와는 달리 전도성을 갖는 물질로서 70년대부터 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 최근에는 전도성 고분자가 전기적 신호를 직접 기계적인 변위로 변환하는 직접 구동방식 기능성 재료(direct-drive functional material)임이 알려지면서 새로운 액츄에이터 물질로서 많은 관심이 집중되고 있

다.^{[1][2]}

전도성 고분자의 에너지 변환은 전기화학적 산화 및 환원에 의한 부피 변화에 기인한다. 이러한 부피 변화는 전도성 고분자의 도핑(doping) 및 탈도핑(de-doping) 때에 고분자와 전해질 용액 사이의 전하 및 질량의 이동에 의해 발생한다. 액츄에이터 재료로서 가장 응용 가능성이 큰 폴리피롤(polypyrrole)의 경우 결정적인 역할을 하는 것은 도판트(dopant) 이온과 용액 속에 녹아있는 도판트의 짝이온이다. 폴리피롤은 산화 및 환원시 크기에 따라 고분자 필름 속의 도판트나

* Dankook대학교 전기공학과 (Department of Electrical Engineering, Dankook University)

<접수일자 : 1998년 10월 20일>

전해질 용액 속의 짝이온이 이동한다.

그림 1은 전도성 고분자의 부피 변화 메커니즘을 나타낸 것이다.^[3] 도판트 이온이 작고 도판트의 짝이온이 큰 경우 그림 1(a)의 경우와 같이 고분자 필름이 환원될 때 크기가 작은 도판트 이온이 고분자 필름 속에서 전기적 안정을 위해 필름 밖으로 나오고, 산화될 때는 다시 필름 안으로 들어가며 부피를 변화시킨다. 도판트 이온이 크고 짝이온이 작은 경우로서 그림 1(b)의 경우는 용액 속에 들어있는 도판트의 짝이온이 산화 환원되며 고분자와 용액 사이를 출입하여 부피 변화를 유도한다. 그림 1(c)의 경우와 같이 도판트와 짝이온이 모두 작은 경우는 고분자가 환원될 때 짝이온이 고분자 필름 안으로 들어가고 그 짝이온이 고분자 속에 있던 도판트 이온과 이온 결합하여 고분자 밖으로 분리되어 나온다.

전도성 고분자는 낮은 구동전압과 부피변화에 의한 큰 발생력을 가진다. 특히 폴리피롤의 경우 높은 기계적 강도와 공기중 안정성을 나타내어 액츄에이터 물질로 우수한 응용 가능성을 갖는다.

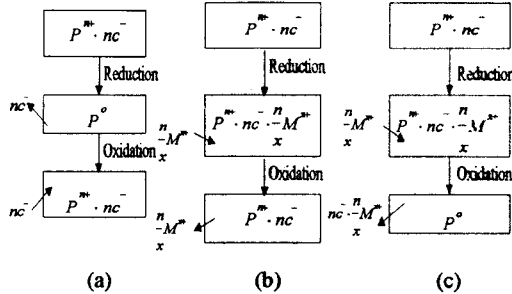


그림 1. 전도성 고분자의 부피 변화 메커니즘 (P : 고분자, c : 도판트, M : 짝이온) : (a) 작은 도판트와 큰 짝이온의 경우 (b) 큰 도판트와 작은 짝이온의 경우 (c) 작은 도판트와 작은 짝이온의 경우

Fig. 1. Volume change mechanism (P : Polymer, c : dopant, M : counter ion) : (a) small dopant, large counter ion(ex. ClO₄⁻, (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N⁺) (b) large dopant, small counter ion(ex. DS⁻, Na⁺) (c) small dopant, small counter ion(ex. ClO₄⁻, Li⁺) : salt draining

전도성 고분자를 이용한 최초의 액츄에이터는 1987년 Baughman에 의해 제작되었다.^[2] Pei와 Inganäs 등은 반도체 공정을 이용하여 전도성 고분자 액츄에이터

를 제작할 수 있음을 보였고,^[4] Wallace 등은 bimorph 형태의 액츄에이터를 구현하였다.^[5] 이러한 액츄에이터의 제작 예는 전도성 고분자가 액츄에이터 물질로서 매우 유용한 물질임을 보여주고 있으나, 중합조건 등의 변화에 의한 액츄에이터로서의 기계적 특성의 변화 등은 아직 충분히 연구되지 못하고 있다.

폴리피롤의 부피 변화는 고분자의 합성조건 및 고분자 필름의 두께에 의존한다. 따라서 소자 설계의 최적화를 위해서는 합성조건에 따른 고분자의 두께 변화와 두께에 따른 기계적 변위에 대한 이해가 필요하다.

본 논문에서는 인가전류와 합성시간등의 중합조건을 변화시키며 폴리피롤을 합성하여 두께를 측정하였다. 그리고 두께의 변화에 따른 기계적 변위를 측정하여 액츄에이터로 사용될 수 있는 최적 중합조건을 측정하였다.

2. 전도성 고분자의 합성

2.1 합성 방법

전기화학적 중합(electrochemical polymerization)은 중합과정 중에 필름이 도핑되기 때문에 고분자 필름을 합성하는 데 유용하게 사용된다. 전기화학적 중합 방법이란 전해조 안에 도판트 이온과 고분자 모노머 용액을 넣은 후, 전해조 내의 두 개의 전극사이에 전류를 흘려 전극에서 고분자를 합성하는 방법이며 반응조 안에 도판트 이온이 들어있어 합성이 되는 동시에 도핑이 일어난다. 본 실험의 경우 양극에서 피롤 단량체(pyrrole monomer)가 산화되어 양이온 라디칼(radical)이 되고 계속 부근의 모노머를 산화시키며 공유 결합하여 고분자가 된다. 이때 고분자 사슬에 있는 양이온 라디칼은 사라지지 않고 사슬을 따라 이동하며 음이온인 도판트와 결합하여 전극에 적층된다.

폴리피롤이 합성되는 작동전극(working electrode)은 45μm의 PET 필름과 0.1μm의 금으로 구성되었다. 0.1μm의 금은 진공 열증착법(thermal evaporation)으로 PET 필름 위에 증착하였고 PET와 금 사이에 접착력을 높이기 위해 0.01μm의 Cr을 증착하였다.

그림 2(a)에서 보는 바와 같이 작동전극의 양끝을 아크릴 판에 접착시킨 bridge 형태의 시편으로 폴리피롤을 합성하였다. 폴리피롤이 합성되는 부분은 가로가 25mm 폭이 1mm이다. 그림 2(b)는 폴리피롤의 합성 실험의 모식도이다. 0.1M의 피롤과 0.1M의 NaDS (sodium dodecyl sulfate) 수용액에 작동전극과 상대전극

(counter electrode)을 넣고 정전류를 인가하면 작동전극의 금 표면 위에 폴리피롤이 적층된다. 상대전극으로는 백금선이 사용되었다. 인가된 전류밀도는 1.4, 2.8, 5.4, 8 μ A/mm²이고 합성시간은 30, 60, 90, 120분이다.

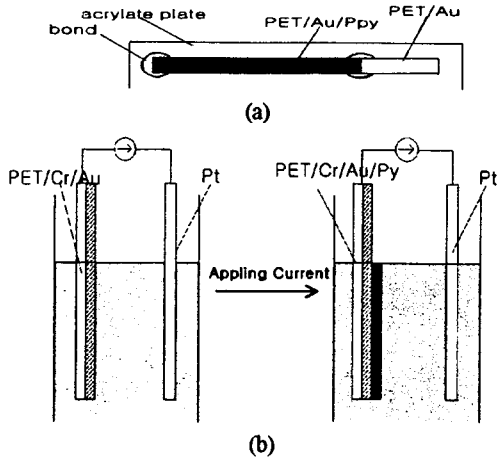


그림 2. (a) 작동전극 (b) 전기화학적 합성실험의 모식도

Fig. 2. (a) Working electrode and (b) experimental setup for electrochemical polymerization

2.2 표면 조직 상태의 개선

합성된 폴리피롤을 액츄에이터로 사용하기 위해서는 우선 합성 후의 표면 조직 상태가 고르고 이러한 상태가 재현성 있게 나타나야 한다. 그러나 작동전극의 표면을 알콜과 아세톤으로 세척하고 합성한 경우의 폴리피롤의 표면은 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 상당히 거칠고 재현성도 좋지 않은 것으로 나타났다. 그 이유는 알콜과 아세톤만을 이용하는 일반적인 작동전극의 세척 방법으로는 표면상태에 영향을 미치는 불순물의 제거가 충분치 않기 때문이며 초음파 세척기를 사용하여 아세톤에서 4분간 세척한 경우 표면상태가 많이 향상되어 깨끗해짐을 그림 3(b)에서 볼 수 있다. 이 경우에는 재현성도 우수한 것으로 나타나 합성조건의 변화에 관계없이 양호한 표면 조직을 얻을 수 있었다. 또한 건조과정에서 필름이 깨지거나 표면이 거칠어지는 경우는 30~40 $^{\circ}$ C 정도의 온도에서 건조하면 개선되는 것으로 나타났다.

3. 결과

3.1 합성조건 변화에 따른 두께의 변화 측정

전류밀도와 합성시간을 변화시키며 합성한 폴리피롤의 두께를 측정하였다. 측정의 정확도를 높이기 위해 비접촉 레이저 단면 형상 측정기(VF7510, Keyence), α

-step 그리고 표면 조도 측정기(surfcorder, Kosaka Lab.)를 사용하여 측정하였다.

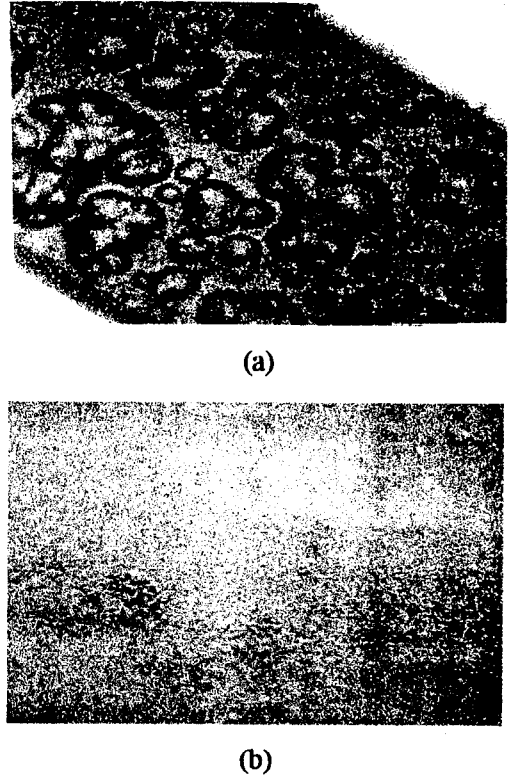


그림 3. 합성된 폴리피롤의 표면 ; (a) 알콜과 아세톤 사용 (b) 초음파 세척기 사용

Fig. 3. Surface of polymerized polypyrrole using working electrode cleaned by (a) alcohol and acetone, and (b) by ultrasonic cleaning

인가 전류밀도를 일정하게 유지하고 합성시간을 변화시키면서 합성한 고분자의 두께 측정결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 5는 합성시간을 일정하게 하고 인가 전류밀도를 변화시키며 합성한 고분자의 두께를 나타낸 것이다. 폴리피롤의 두께는 합성시간에 선형적으로 비례하였다. 또한 인가 전류밀도에 대해서도 높은 전류밀도를 제외하고는 선형성을 나타내었다.

작동전극에 합성된 폴리피롤의 전도도는 피롤 단량체를 산화시키기 위해 충분하기 때문에 시간이 지나도 같은 전류밀도로 피롤을 산화시킨다. 따라서 산화속도는 시간이 지나도 동일하고 적층되는 폴리피롤의 양도 일정해 합성시간에 대한 폴리피롤의 두께가 선형적으로 증가하고 있는 것으로 해석될 수 있다. 또한 폴리피롤

그림 8은 0.2Hz의 주파수로 전압을 인가하였을 때 나타나는 폴리피롤의 움직임이다. 그래프에서 떨어지는 부분은 폴리피롤이 환원되며 도판트의 짝이온이 고분자 필름 안으로 삼입되어 부피가 증가하는 부분이고 올라가는 부분은 산화되며 도판트의 짝이온이 고분자 필름 안에서 용액 속으로 나와 고분자의 부피가 감소하는 부분이다. 그림을 보면 부피의 감소속도가 증가속도보다 빠름을 알 수 있다. 이는 폴리피롤 필름에서 짝이온(Na⁺)의 제거가 삼입보다 빠름을 나타낸다. 그림 9는 두께에 따른 변위와 부피 변화율을 나타낸 것이다. 벤딩 변위는 폴리피롤의 두께가 증가할수록 증가하다가 주파수에 관계없이 17~19 μ m의 두께에서 최고값을 나타내었다. 부피 변화율도 비슷한 경향을 보였다.

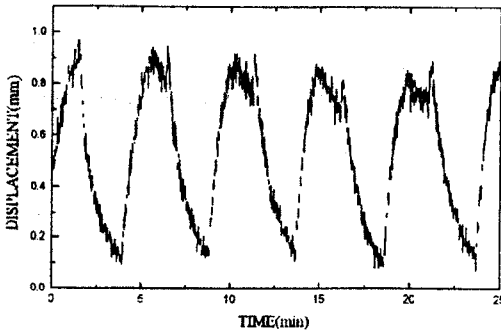
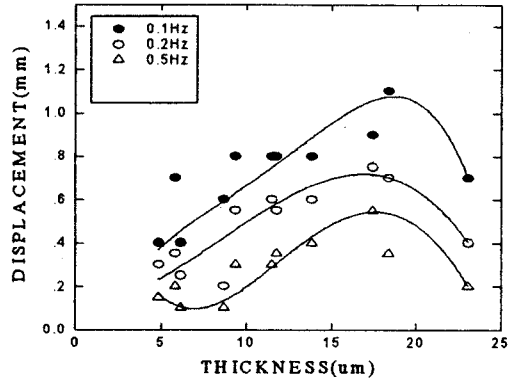


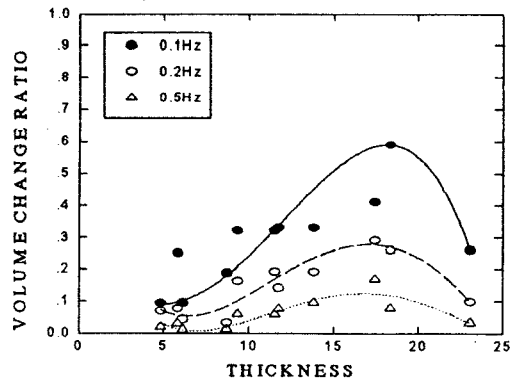
그림 8. 0.2 Hz의 주파수 전압에 대한 벤딩 변위 파형
Fig. 8. Variation of bending displacement with the voltage frequency of 0.2 Hz

고분자의 두께가 얇으면 짝이온이 폴리피롤 필름 안에서 결합할 수 있는 도판트 이온의 수가 적어지고 결합할 수 있는 자유공간(free volume)도 줄어들게 된다. 따라서 부피가 증가하는 데 한계가 있다. 두께가 증가할수록 결합할 수 있는 도판트의 수와 자유공간은 증가하며 따라서 변위와 부피 변화율도 증가하게 된다. 그러나 두께가 두꺼워지면 짝이온이 도판트와 결합하기 위해서 고분자 필름 안으로 확산되어 들어가야 하고 이 경우는 자유공간의 크기보다 짝이온의 고분자 필름 안에서의 확산이 더 중요하게 된다. 그러므로 필름의 두께가 어느 한계 이상으로 두꺼워지면, 충분한 부피 변화를 위한 확산에 필요한 시간이 주어진 주파수에서의 전압인가 시간보다 길어지기 때문에 변위는 오히려 감소하는 현상이 발생한다. 이러한 현상은 인가하는 전압의 주파수에도 의존하게 된다. 즉 주파수의 증가는 전압인가 시간이 감소하는 것을 의미하므로 짝이온의 확

산시간도 그만큼 줄어들게 되고 최대 부피 변화율이 나오는 두께도 그림 9(b)의 결과처럼 조금씩 감소하게 된다. 이러한 결과는 전도성 고분자를 이용한 액츄에이터의 구현시 구조의 최적화를 위해 중요한 의미를 갖는다.



(a)



(b)

그림 9. 두께에 따른 벤딩 테스트 ; (a) 변위의 변화 (b) 부피 변화율의 변화

Fig. 9. Variation of (a) displacement and (b) volume change ratio for different thickness of polypyrrole

4. 결론

폴리피롤을 인가전류와 합성시간을 변화시키며 합성하였다. 합성된 고분자의 두께는 인가한 전류와 합성 시간에 선형적으로 의존함을 알 수 있었다. 폴리피롤을 액츄에이터 물질로 사용하기 위해 고분자를 bridge 형

의 합성이 진행되는 동안 용액 안에서 나타나는 단량체나 도판트의 감소는 고분자의 성장속도에 큰 영향을 미치지 않아 시간에 대해 일정한 두께 증가율이 나타나고 있는 것으로 보인다.

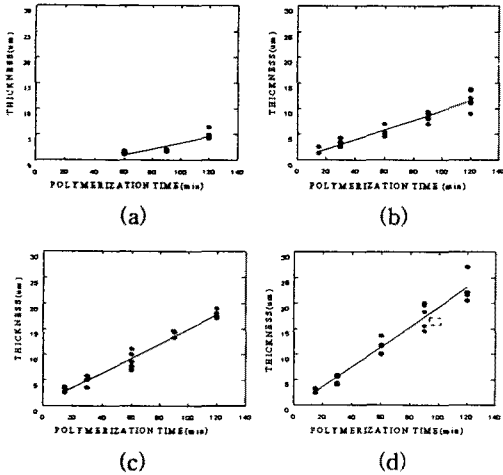


그림 4. 합성시간 변화에 따른 폴리피롤의 두께 변화 ; (a) $1.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (b) $2.8\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (c) $5.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (d) $8\mu\text{A}/\text{mm}^2$
 Fig. 4. Thickness variation of polypyrrole with the polymerization time at the current density of (a) $1.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (b) $2.8\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (c) $5.4\mu\text{A}/\text{mm}^2$ (d) $8\mu\text{A}/\text{mm}^2$

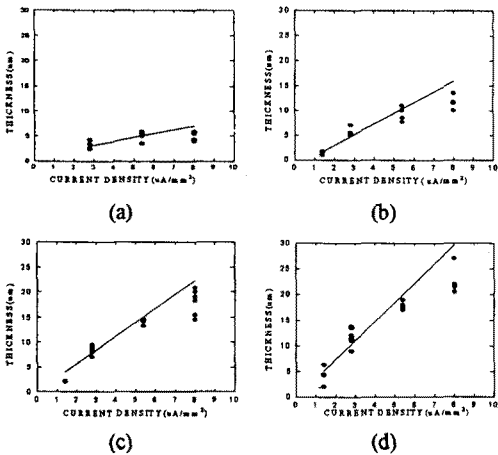


그림 5. 인가 전류밀도 변화에 따른 폴리피롤의 두께 변화 ; (a) 30분 (b) 60분 (c) 90분 (d) 120분
 Fig. 5. Thickness variation of polypyrrole with current density at the fixed polymerization time of ; (a) 30min (b) 60min (c) 90min (d) 120min

인가 전류밀도가 비교적 큰 경우의 폴리피롤의 두께

증가속도는 그림 6에서 보는 바와 같이 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 전류의 증가분이 전극에서 피롤 모노머를 산화시키는 데 전부 사용되지 않고 다른 전기화학적 반응에도 사용되었기 때문이라 추측된다.

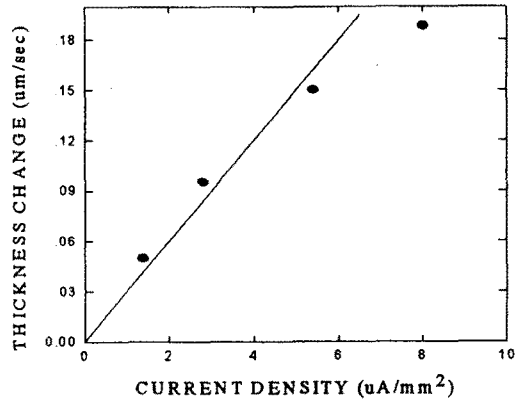


그림 6. 전류밀도에 따른 폴리피롤의 두께 증가율
 Fig. 6. Thickness increase rate of polypyrrole with the current density

3.2 기계적 변위의 측정

기계적 변위의 측정은 bridge형태의 폴리피롤 필름을 사용하였다. 작동전극과 상대전극에 $\pm 2\text{V}$ 의 전압을 교대로 인가하였으며 변위는 그림 7에서와 같이 레이저 변위 측정장치(laser displacement sensor)를 사용하여 폴리피롤 필름의 중앙부분 변위를 측정하였다. 밴딩 실험에는 0.1M의 NaDS 수용액이 사용되었다.

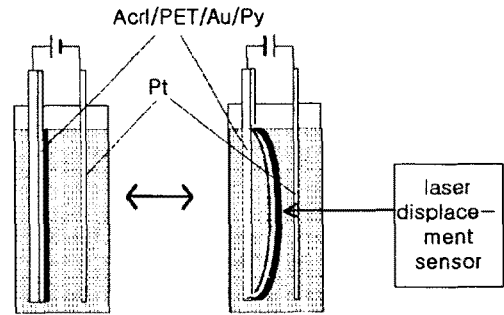


그림 7. 레이저 변위 센서를 이용한 밴딩 테스트 모식도 및 부피변화에 의한 밴딩 양상
 Fig. 7. Bending test using laser displacement sensor and bending shape induced by volume change

대로 합성하여 기계적 변위를 측정하였다. 부피변화에 의한 기계적 벤딩은 고분자 필름의 두께에 많은 영향을 받고 있으며 가장 큰 변위를 갖는 최적의 두께를 실험을 통해 알 수 있었다.

실험에서 얻어진 결과는 전도성 고분자 액츄에이터의 구조 최적화에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음

5. 참고문헌

- [1] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, "Application of conducting polymer technology in microsystem," *Sensor and Actuator A*, vol. 51, pp. 57-66, 1995.
- [2] R. H. Baughman, "Conducting polymer artificial muscles," *Synth Met.*, vol. 78, pp. 339-353, 1996.
- [3] M. R. Gandhi, P. Murray, G. M. Spinks and G. G. Wallace, "Mechanism of electrochemical actuation in polypyrrole," *Synth Met.*, vol. 73, pp. 247-256, 1995.
- [4] E. Smela, O. Inganäs and Q. Pei, "Electrochemical muscle : micromachining fingers and corkscrews," *Adv. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 630-632, 1993.
- [5] J. N. Barisci, T. W. Lewis, G. M. Spinks, C. O. Too and G. G. Wallace, "Responsive systems based on conducting polymer," *Proc. of SPIC, Smart Materials, Structures and Integrated Systems*, vol. 3241, pp. 10-19, 1997.

著 者 紹 介



최 영 (崔 英)
 1974년 7월 25일생. 1997년 단국대학교 고분자공학과 졸업. 동 대학원 전기공학과 석사과정.



이 승 기 (李 承 起)
 1963년 5월 15일생. 1986년 서울대학교 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1992~1993년 일본 Tohoku University 특별연구원 (JSPS fellow). 현재 단국대학교 전기공학과 조교수.