

나피온-알루미나 복합막을 사용한 이온성 폴리머-금속 복합체 작동기의 제작 및 성능 평가

이장우 · 김우성 · 유영태[†]

건국대학교 공과대학 신소재공학과, 인공근육센터

(2009년 3월 19일 접수, 2009년 4월 28일 수정, 2009년 4월 30일 채택)

Preparation and Actuation Performance of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Based on Nafion-Alumina Composite Membranes

Jang-Woo Lee, Woo-Sung Kim, and Young Tai Yoo[†]

Department of Materials Chemistry and Engineering, Artificial Muscle Research Center,

Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(Received March 19, 2009; Revised April 28, 2009; Accepted April 30, 2009)

초록: 전기활성 고분자 중의 하나인 이온성 폴리머-금속 복합체(ionic polymer-metal composites, IPMC) 작동기는 전압 인가 시 고분자전해질 내부에 존재하는 양이온과 물이 음극 방향으로 이동하면서 변위를 발생시킨다. 이러한 IPMC의 전해질은 높은 보습력, 프로톤 전도도 및 기계적 강도를 지녀야 하며, 이를 위해 본 연구에서는 IPMC의 고분자전해질인 나피온 층에 α -, γ -알루미나를 4~8 wt%의 함량으로 도입하여 나피온-알루미나 복합막을 제조하고 그 특성을 확인하였다. 알루미나의 함량이 증가함에 따라, 나피온 복합막의 프로톤 전도도는 조금씩 감소하는 경향을 보였으며, α -알루미나에 비해 γ -알루미나를 첨가하였을 때 전도도 감소가 더욱 컸다. 나피온-알루미나 복합막의 기계적 모듈러스는 37.16 MPa인 순수 나피온 막에 비해 모든 함량에서 7~13 MPa 높았다. 또한 준비된 나피온-알루미나 복합막을 이용하여 IPMC를 제작하였고 직류 3 V의 인가전압 하에서 작동성능을 평가하였다. 나피온-알루미나-IPMC, 특히 8 wt%의 α -알루미나가 첨가된 IPMC는 기존 나피온-IPMC에 비해 작동변위는 2.7배 향상되었고 작동력 또한 크게 향상되었다. α -알루미나의 첨가에 따른 작동성능의 향상은 γ -알루미나가 첨가된 복합막에 비해 상대적으로 높은 α -알루미나 복합막의 양성자 전도도 그리고 잘 분산된 알루미나 입자 표면에 존재하는 다량의 수분에 의한 이온/물 이동의 용이성, 또한 순수 나피온 막에 비해 전해질 막과 백금전극 사이의 낮은 전기적 저항 때문인 것으로 결론지었다.

Abstract: Ionic polymer-metal composite (IPMC) actuator generates bending actuation via ion/water flux to the cathode side under an electric field. Polyelectrolytes in IPMC should possess high water-retention capability, proton conductivity, and Young's modulus. In this study, for endowing IPMCs with these properties, Nafion-alumina composite membranes containing α - or γ -aluminas of 4~8 wt% were prepared. Mechanical moduli of Nafion-alumina composite membranes were 7~13 MPa higher than that of Nafion, with the slight decrease in proton conductivity. At DC 3 V, the actuation performance of the Nafion- α -alumina (8 wt%)-IPMC was superior to that of the typical Nafion-IPMC, exhibiting 2.7 times the displacement with an enhanced blocking force. The enhanced actuation performance with the Nafion- α -alumina composite membranes was attributed to the higher proton conductivity, the elevated ion/water flux, and the lower interfacial electric resistance of platinum electrodes and membrane, compared with those containing γ -alumina.

Keywords: ionic polymer-metal composite, actuators, alumina, Nafion.

서 론

이온성 고분자-금속 복합체(ionic polymer-metal composites, IPMC) 작동기는 생물학적 근육과 유사한 탄성력을 가지고 있으며 1

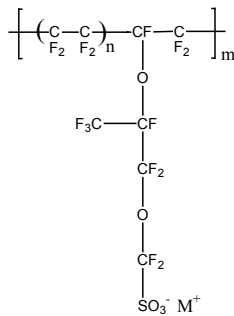
~5 V의 낮은 인가전압 하에서 매우 큰 굽힘 변형을 산출하기 때문에 인공근육(artificial muscle)이라는 별칭으로도 불린다. 또한, 전기활성 세라믹(electro-active ceramic, EAC)과 같은 세라믹 기반 작동기와 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 작동기에 비해 수십 배의 변형이 가능하며, 형상기억고분자(shape memory polymer, SMP)에 비해 빠른 응답속도와 큰 작동력을 보여준다. 하지만, 다양

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ytyoo@konkuk.ac.kr

한 응용분야에 적용하기 위해서는 더욱 강한 작동력과 빠른 변형 그리고 높은 기계적 에너지 밀도가 요구된다.¹⁻³

IPMC 작동기는 고분자전해질 막 양면에 5~10 μm 두께의 금속 전극이 입혀진 구조로 되어 있다. 사용되는 고분자전해질은 불소계 이온성 고분자인 DuPont사의 나피온(Nafion®)이 주로 사용되고 있으며, 전극 재료는 백금, 금, 은 등이며 일반적으로 금속염을 고분자 매트릭스에 함침시킨 후 환원시켜 금속 입자를 얻는 방법인 무전해도금법을 통해 전극 층을 형성시킨다. 나피온의 화학구조와 IPMC의 구조는 각각 Figures 1과 2에 나타내었다.¹

이러한 IPMC의 구동은 한 쌍의 금속 전극 사이에 전압 인가 시 고분자 사슬 말단에 붙어있는 술폰산 음이온의 반대 이온(counter ion)인 금속 양이온(주로 리튬이온)과 물이 음극 방향으로 이동하여 음으로 하전된 전극 층은 팽창이, 양으로 하전된 전극 층은 수축이 발생하여 굽힘 변형이 일어난다.^{1,4} 따라서, IPMC는 술폰산 음이온과 반대 이온 사이의 결합력을 낮춰줄 수 있는 물이 반드시 포함되어 있어야 한다. 물은 또한 이온 표면에 존재하여 이동성 금속 양이온의 반경을 증가시키고 삼투압에 의해 물 스스로도 이동하기 때문에 IPMC의 변형에도 크게 기여한다. 이러한 이유로 IPMC는 고습도 상태나 물 속에서만이 오랫동안 작동성능을 유지할 수 있다. 하지만, 아무리 물 속에서 구동하더라도 물이 전기적으로 분해되는 전압인 1.23 V^{1,5} 이상의 작



$n = 6.5$, $100 < m < 1000$, and M^+ is the counter ion (Na^+ or H^+)

Figure 1. A typical chemical formula of Nafion® series manufactured by DuPont.

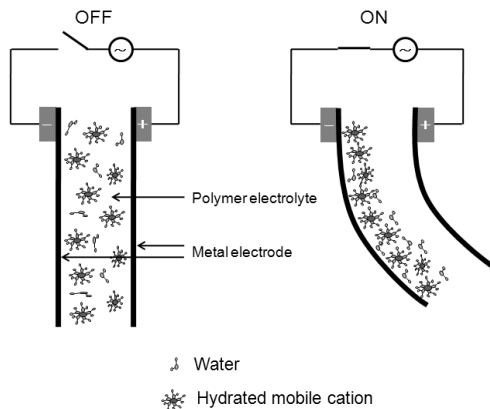


Figure 2. Structure and actuation mechanism of ionic polymer-metal composites.

동전압이 인가되어야만 높은 작동성능이 보장되고, 이러한 전압 하에서는 물이 손실되는 속도가 고분자전해질에 의한 물 흡수속도보다 훨씬 빠르기 때문에 작동성능의 감소를 야기할 수밖에 없다. IPMC의 작동안정성과 작동변위 그리고 작동력을 향상시키기 위해서는 IPMC의 고분자전해질 층이 높은 물 흡습성과 보유력(retention ability)을 가져야 하며 또한 모듈러스(mechanical modulus)가 향상되어야 한다.

이러한 노력의 일환으로 Nam 등은 나피온에 층상규산염인 몬트모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 첨가한 나노복합막을 제조하였다. 이러한 나피온-MMT 복합막은 순수한 나피온 막에 비해 향상된 모듈러스와 전기적 특성을 보여주었고, 이 복합막을 전해질로 사용하여 제작된 IPMC는 특히 5~20 Hz의 주파수대의 전압에서 향상된 작동력을 보여주었다.⁶ Nguyen과 Yoo 등은 나피온-MMT 복합막 그리고 나피온-실리카 복합막으로 IPMC를 제작하여 매우 향상된 작동변위 및 작동력을 보여주었고, 그 원인으로 무기충전제로부터 도입된 여분의 금속 양이온에 의한 작동 시 hydraulic force의 향상, 기계적 특성 향상, 물 보유력 향상 등을 제시하였다.⁷ Lee 등은 나피온-다층탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 복합체막을 이용하여 IPMC를 제작하였다. 이렇게 제작된 나피온-MWCNT-IPMC는 일반적인 나피온-IPMC에 비해 우수한 작동성능을 보여 주었고, 특히 1 wt%의 MWCNT 함량에서 가장 좋은 성능을 보였다. 나피온에 CNT의 첨가는 IPMC의 기본적인 작동 메커니즘인 이온의 전기영동효과(electrophoretic effect) 외에 CNT에 의한 양자화학적효과(quantum chemical effect)가 추가되기 때문으로 설명하였다. 또한, 나피온 매트릭스 내부에서 MWCNT의 분산도(dispersity)는 복합막의 모듈러스와 모폴로지에 결정적인 역할을 하기 때문에, 따라서 충전제의 분산도가 IPMC의 작동성능에 큰 영향을 미친다고 보고하였다.⁸ 프로톤교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 분야에서는, 알루미늄(알루미나), 그 중에서도 γ -알루미나의 높은 물 흡습성 및 보유력 성질을 연료전지의 anode에 적용하여 저습도 환경에서 운전 시 출력 향상을 이뤄냈다.⁹

알루미나는 Al_2O_3 의 양온식을 가진 산화알루미늄(aluminium oxide)으로 다양한 전이구조(transition structure)가 존재하며, 수산화알루미늄(aluminium hydroxide)인 gibbsite($\text{Al}(\text{OH})_3$)를 원료로 하여 하소(calcination) 과정을 통해 탈수시키면 공급된 열, 압력 및 그 시간에 따라 boehmite($\gamma\text{-AlOOH}$) $\rightarrow$ γ -알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) $\rightarrow$ δ -알루미나($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) $\rightarrow$ θ -알루미나($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) $\rightarrow$ α -알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)로 상전이되며, 각 상들은 모두 상온에서 안정하고, 이들간 상전이는 비가역적이고 오직 승온에 의해서만 가능하다. 다양한 알루미늄의 전이구조 중에서, corundum이라 불리는 α -알루미나는 하소 과정의 최종산물이고 또한 열역학적으로 가장 안정하다. 또한, trigonal Bravais lattice와 hexagonal close-packed structure의 구조적 특성으로 경도(hardness), 내부식성, 절연성이 매우 높아 구조재, 내화물, 부식방지제 그리고 절연체 등의 분야에 적용되고 있다. γ -알루미나는 tetragonally distorted structure로 예측되는 구조적 특성으로 α -알루미나에 비해 다공성, 즉 넓은 표면적을 가지고 있어 흡착제, 촉매, 촉매 지지체 등에 주로 사용된다.^{9,10}

본 연구에서는 IPMC의 고분자전해질로 주로 사용되는 나피온 고분자전해질 막에 물의 흡습성, 보유력 및 모듈러스 향상을 위한 충전

제로서 고흡습성 산화금속류인 α -, γ -알루미나를⁹⁻¹¹ 선택하였다. 알루미나의 함량은 4~8 wt%로 변화시켜 나피온-알루미나 복합막을 제조하고, 준비된 복합막의 물 흡수력, 프로톤 전도도 그리고 기계적 특성을 평가하였다. 또한, 준비된 나피온-알루미나 복합막을 이용하여 IPMC를 제작하였고, 그 작동성능을 평가하였다.

실 험

재료. IPMC의 고분자전해질 막의 제조를 위해 20 wt% 나피온 용액(Nafion®, DE-2021, acid capacity: 0.95 meq/g, DuPont)이 사용되었다. 나피온-알루미나 복합막을 제조하기 위해, α -알루미나 (particle size: 1 μ m, purity: 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan)와 γ -알루미나 (particle size: 2~3 μ m, purity: 99.9%, Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd., Japan)가 사용되었다. 준비된 복합막 양 표면에 백금전극을 입히기 위해 무전해도금법이 이용되었으며, 백금염으로 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Aldrich), 환원제로 NaBH_4 (Aldrich), 보조환원제로 NH_4OH (Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)가 사용되었다.

알루미나 입자의 미립화. 알루미나 입자의 크기를 감소시키기 위해 attrition mill (KMDC-1B, (주)고려소재개발)을 이용하여 미립화 공정을 수행하였다. 계산된 양의 알루미나 입자를 메탄올에 넣고 1 시간 동안 교반하여 슬러리를 얻은 후 분쇄 매체인 0.5~1 mm 크기의 지르코니아 볼(0.5 mm : 1 mm = 0.7~0.8 : 1, w/w)과 함께 attrition mill 반응기에 넣고 330 rpm으로 2시간 동안 교반하였다. 미립화 공정을 마친 슬러리로부터 분쇄된 알루미나 입자를 얻기 위해 증발기를 이용하여 메탄올을 제거하였다.

나피온-알루미나 복합막 제조. 미립화 공정을 마친 α -, γ -알루미나를 나피온 막의 충전제로 사용하고 솔루션캐스팅 법을 이용하여, 4, 8 wt% 함량의 나피온-알루미나 복합막을 제조하였다. 계산된 양의 알루미나를 20 wt% 나피온 용액에 넣고 12시간 이상 격렬히 교반한 후 알루미나의 분산을 더욱 확실하게 하기 위해 초음파균질기 (ultrasonic homogenizer) 안에서 30분 동안 방치하였다. 알루미나 입자가 잘 분산된 나피온 용액을 Teflon mold에 붓고 35 °C에서 충분히 건조시킨 후, 막의 기계적 강도를 증가시키고 물에 녹지 않도록 140 °C에서 2시간 동안 어닐링 단계를 거쳤다. 얻어진 복합막은 특성 분석을 위해, 2 N 염산 용액에 담지시켜 반대 이온을 프로톤으로 이온교환 하였다. 복합막 및 IPMC의 특성 및 그 성능을 비교하기 위해 캐스팅 시 나피온 용액의 양을 조절하여 250~350 μ m의 유사한 두께로 준비하였다.

복합막의 특성 분석. 포폴로지를 확인하기 위해 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer, XRD, D/Max-2200, Rigaku Denki Co.)를 이용하였고, 40 kV, 30 mA의 $\text{Cu K}\alpha$ radiation (wavelength: 0.154 nm) 하에서 X-선 회절 패턴을 얻었다. 열중량분석 (thermogravimetric analysis)을 위해 TA Instruments사의 TGA 2050 모델이 사용되었다. 기계적 특성은 만능시험기 (universal test machine, Model: 4465, Instron)를 통해 10 mm/min의 cross header speed 하에서 얻어졌다. 물 흡수도 (water uptake)는 복합막을 진공오븐 속에서 완전 건조시킨 후에 무게(W_d)를 측정하고 상온에서 24시간 동안 물속에 충분히 담지한 후의 무게(W_w)를 측정하여 식 (1)을 이용

하여 계산하였다. 프로톤 전도도 (proton conductivity)는 임피던스 분석기 (complex impedance analyzer, IM6ex, Zahner)와 주문제작한 4-probe cell (Figure 3)을 사용하여 측정하였고 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 식 (2)에서 σ , R , l , W , d 는 각각 프로톤 전도도 (S/cm), 임피던스(Ω), 전위차 측정 단자간 거리(1 cm), 팽윤상태에서 샘플의 넓이(1 cm) 및 두께(cm)이다.

$$\text{Water uptake (wt\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

$$\sigma \text{ (S/cm)} = \frac{l}{R \times W \times d} \quad (2)$$

IPMC 제작. 준비된 나피온-알루미나 복합막의 양 표면에 백금전극을 입히기 위한 방법으로 무전해도금법이¹² 이용되었다. 첫 번째 단계는 고분자막의 표면적을 증가시키기 위한 표면처리 단계로, silicon carbide 사포(#1000)를 이용하여 준비된 복합막을 스크래치하고 2 N HCl과 탈이온수로 80 °C에서 30분씩 세척하는 방법으로 진행하였다. 두 번째 단계는 이온흡착 단계로, 0.01 N $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액에 표면처리를 거친 막을 12시간 이상 담지하여 백금이온을 막 내부의 숏탄산기에 흡착시켰다. 마지막 단계는 백금이온의 환원 단계로, 백금용액에 담지하였던 복합막들을 꺼낸 후 탈이온수로 막 표면을 세척하고 이를 다시 탈이온수에 넣은 후, 40 °C에서 60 °C로 승온시키면서 NaBH_4 와 NH_4OH 수용액을 매 30분마다 총 7회, 이 후 과량의 NaBH_4 와 NH_4OH 수용액을 넣고 1.5시간 동안 반응시켰다. 도금이 끝난 막은 0.1 N HCl 용액에 넣어 1시간 동안 교반하였고, 이는 도금 이후에도 IPMC 내부에 남아있는 환원제를 제거하기 위함이다. 마지막으로 IPMC의 카운터 이온을 리튬이온으로 이온교환(Li^+ -form IPMC의 제작)하기 위해 1 N LiOH 용액에 담지하였다.

IPMC의 작동특성 평가. IPMC의 작동평가를 위한 측정 시편의 크

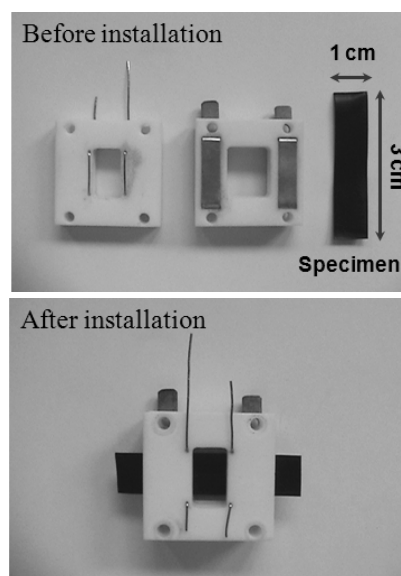


Figure 3. Custom-made 4-probe cell for measuring proton conductivity of membranes.

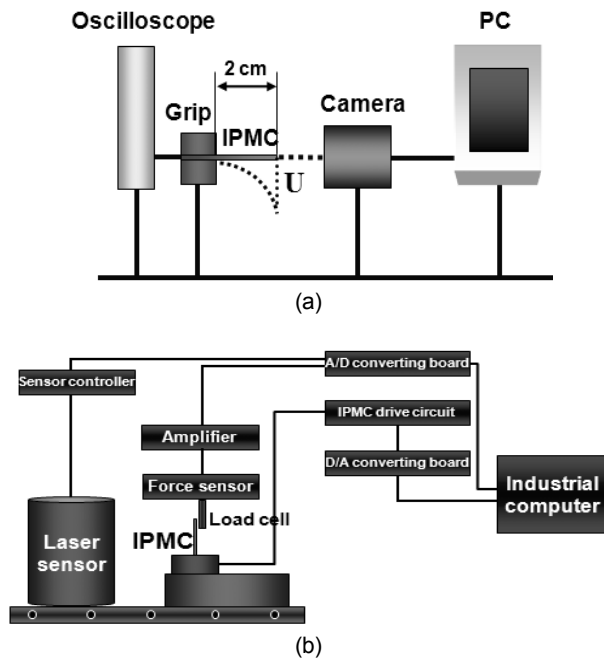


Figure 4. Set-up for measuring (a) displacement; (b) blocking force of IPMCs.

기는 25×5 mm였으며, 5 mm 길이로 gold grip에 고정하여 실제 변위에 기여하는 시편의 길이는 20 mm였다. 작동전압은 교류소스/분석기(Model: 6811B, Agilent)에 의해 공급되었다. 샘플의 작동특성 평가를 위해 직류 3 V의 전압이 사용되었으며, 작동변위는 레이저 센서(LB-11, Keyence)와 비디오카메라를 사용하여 시간과 함께 변화하는 시편 말단의 수평변위를 연속적으로 측정하여 얻었다. 작동력은 시편 말단을 로드 셀(CB1-G150, Dacell)로 고정된 후 전압을 인가하여 시간에 따라 변화하는 시편 말단의 발생력을 연속적으로 측정하여 얻었다. 자세한 작동 변위 및 힘 측정 방법은 Figure 4에 나타내었다. 모든 장비는 데이터 수집(data acquisition, DAQ) 장치(SCB-68, National Instrument)와 LabView software(ver. 8.0, National Instrument)를 이용, PC와 연결하여 사용하였다.

결과 및 토론

XRD 관찰. 준비된 나피온-알루미나 복합막 내부에 존재하는 α -그리고 γ -알루미나의 상을 확인하기 위해 XRD를 이용하여 X-선 회절 패턴을 얻었고 Figure 5에 나타내었다. XRD 데이터로부터 나피온 매트릭스 내부에 존재하는 알루미나 입자들은 α -그리고 γ -알루미나 두 경우 모두 막 형성 과정인 솔루션캐스팅, 어닐링 그리고 이온교환 단계 이후에도 상변화가 없이 나피온 매트릭스에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 고분자-무기 복합체와 관련된 다른 선행 연구의 결과와⁷ 동일하게, 충전제 함량이 증가함에 따라 충전제의 회절피크 강도가 커졌다.

TG 분석. 나피온-알루미나 복합막 내부에 존재하는 α -그리고 γ -알루미나 입자의 열안정성 효과 및 그 분산도를 알아보기 위해 열중량분석이 수행되었다. Figure 6으로부터, α -알루미나가 첨가된 나피

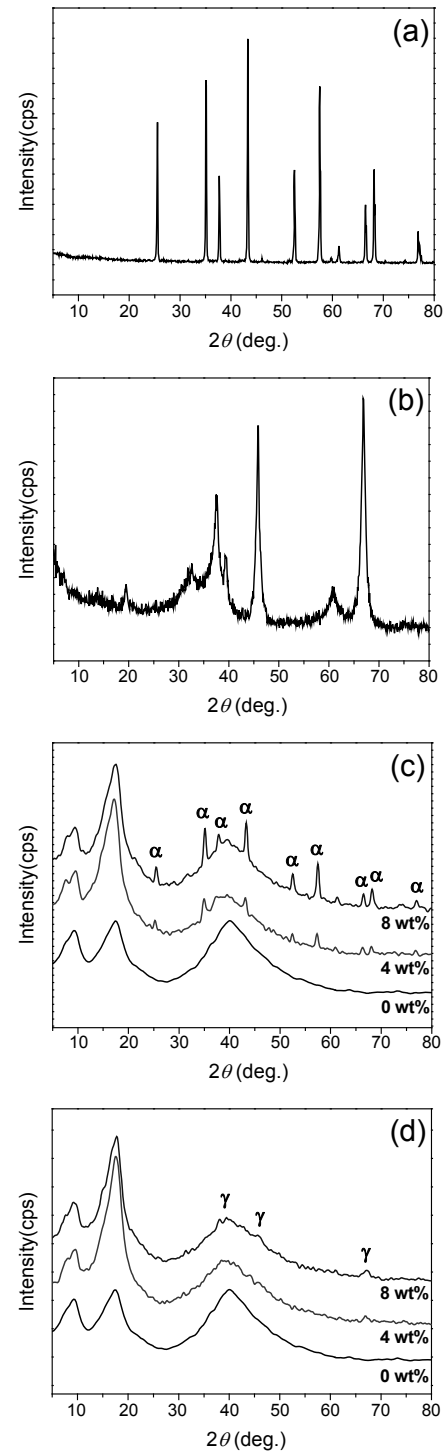


Figure 5. X-ray diffraction patterns of (a) α -alumina; (b) γ -alumina. (c) and (d) display X-ray diffraction patterns of Nafion composite membranes containing α - and γ -aluminas with varying contents of 0~8 wt%, respectively.

온-알루미나 복합막의 경우 알루미나가 첨가되지 않은 나피온 막에 비해 4 wt% 이상의 충전제 함량에서 향상된 열안정성을 보여주었으나, γ -알루미나가 첨가된 막의 경우 4~8 wt%의 충전제 함량 범위에서 뚜렷하게 향상된 열안정성을 확인할 수 없었다. Su와 Fu 등

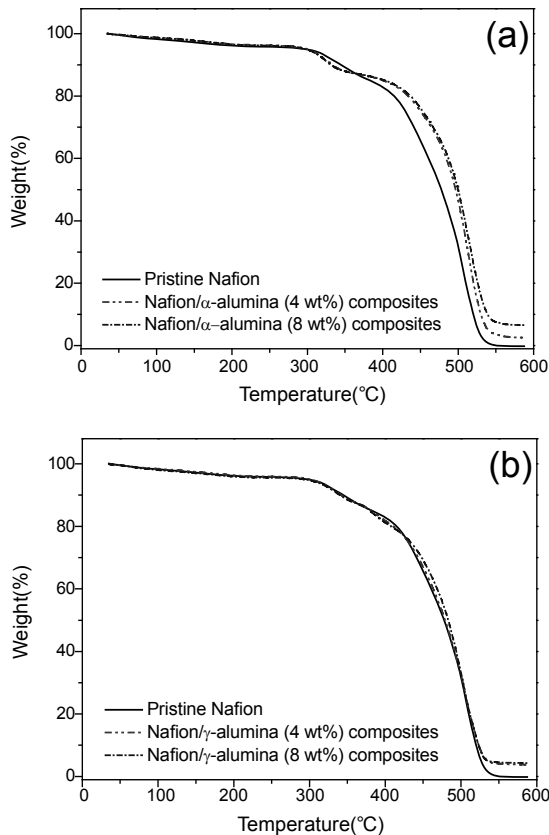


Figure 6. Thermograms of Nafion composite membranes containing (a) α -; (b) γ -aluminas with varying contents of 0~8 wt%, respectively.

은 고분자 물질에 무기 충전제를 잘 분산된 상태로 첨가하면 열안정성이 증가한다고 보고하였으며, 이러한 복합막의 열안정성 거동은 일반적으로 받아들여지고 있다.^{13,14} 고분자 매트릭스의 무기 충전제 함량 및 분산도에 따른 일반적인 열적 특성 변화와 본 연구에서의 TG 분석 결과로부터, 나피온 매트릭스 내에서의 분산도는 γ -알루미나가 α -알루미나에 비해 낮을 것으로 판단된다.

기계적 특성. 위에서 언급한 열적 거동과 더불어, 고분자 물질에 무기 입자를 고분산 상태로 첨가하면 기계적 특성 또한 향상된다.^{14,15} 나피온-알루미나 복합막 내부에 존재하는 α - 그리고 γ -알루미나 입자가 복합막의 기계적 특성에 미치는 영향 및 입자의 분산도를 확인하기 위해, 인장시험기를 사용하여 분 당 10 mm의 cross header speed 하에서 인장강도, 모듈러스 및 파단신도를 측정하였고, 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 모듈러스의 경우, 모든 나피온-알루미나 복합막이 순수한 나피온 막에 비해 7~13 MPa 높았다. 인장강도와 파단신도의 경우, α -알루미나가 8 wt% 첨가된 복합막(AA8)이 가장 큰 값을 보여주었고 γ -알루미나가 8 wt% 첨가된 복합막(GA8)의 경우 다른 복합막 그리고 순수 나피온과 비교하여 두드러지게 낮은 값을 보여주었다. 이는 8 wt%의 γ -알루미나가 함유된 GA8 복합막 내부에서 알루미나 입자의 낮은 분산도 때문으로 보인다. 앞서 언급한 열중량분석과 기계적 특성 평가로부터, 나피온 매트릭스 내에서 α -알루미나가 γ -알루미나에 비해 분산이 용이한 것으로 판단되며, 이렇게 향상된 기계적 물성을 보유한 복합막을 IPMC의 고분자전

Table 1. Mechanical Properties of Nafion-Alumina Composite Membranes in the Swollen State

Sample	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Nafion	37.16	96.01	165.13
AA4	45.06	93.99	151.87
AA8	44.99	141.75	218.93
GA4	45.46	115.98	160.60
GA8	50.87	77.54	86.07

AA and GA denote the α - and γ -aluminas, respectively. The following number of the AA and GA codes is the content(wt%) of alumina in the polymer matrix.

해질 막으로 적용하면 작동 시 더욱 큰 작동력을 보여줄 것으로 기대된다. 이러한 기대는 다음과 같은 이유에서이다. 모듈러스와 관성모멘트(moment of inertia)의 곱 EI 로 표시되는 외팔보(cantilever)의 강성도(stiffness)는 식 (3)과 같으며, 여기서 b 와 h 는 각각 샘플의 폭과 두께를 나타낸다. IPMC의 작동력을 예측할 때에도 이 식이 사용될 수 있으며, Lee 등은 IPMC의 강성도(EI)를 IPMC의 작동력과 연관시키고 실험을 통해 그 타당성을 확인하였다.¹⁶ 이 식으로부터 전압 인가 시 발생하는 IPMC의 작동력은 IPMC 모듈러스의 1승에 비례하여 증가하므로, IPMC의 고분자전해질 막 역시 모듈러스가 증가할수록 작동력 향상에 기여할 것으로 판단된다.

$$EI = E \frac{bh^3}{12} \quad (3)$$

물 흡수도와 프로톤 전도도. 앞서 언급한 대로, IPMC는 전압 인가 시 고분자전해질 내부에서 이동성 양이온이 물과 함께 음극으로 이동하여 변형을 나타내므로, 고분자전해질의 프로톤 전도도가 높을수록 IPMC의 작동응답속도 및 변위는 커질 것으로 기대된다. 고분자전해질은 Grotthuss 'hopping' 또는 vehicle 메커니즘에 의해 프로톤을 전달하는 것으로 알려져 있으며, 따라서 고분자전해질 내부에 물이 존재해야 프로톤 등 이온의 이동이 가능하다.^{17,18} 또한, 물의 함량이 증가하면 프로톤 전도도 역시 증가하는 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. 물의 함량과 프로톤 전도도의 이러한 연관성 때문에, 고분자전해질의 특성을 논할 때에는 일반적으로 물 흡수도와 프로톤 전도도를 함께 제시한다. Table 2에 나피온-알루미나 복합막의 물 흡수도와 프로톤 전도도를 나타내었다. γ -알루미나는 일반적으로 100~300 m^2/g 정도의 높은 비표면적을^{19,20} 가지고 있어 α -알루미나에 비해 물 흡습성이 높다. 따라서, 나피온 매트릭스에 γ -알루미나를 첨가한 복합막의 경우 2~4 wt%의 향상된 물 흡수도를 보여주었으나, 상대적으로 낮은 비표면적(1~10 m^2/g)을²¹ 가진 α -알루미나를 첨가한 경우 순수한 나피온에 비해 낮은 물 흡수도를 나타내었다. 한편, 복합막의 프로톤 전도도는 순수한 나피온 막에 비해 약간 낮았으며, 알루미나의 함량 증가에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 나피온과 같은 높은 프로톤 전도도를 가지는 고분자전해질에 무기 충전제를 첨가하면 발생하는 일반적인 현상으로, IPMC나 프로톤교환막 연료전지 분야에서 고분자-무기 복합막을 제조하여 그 성능을 향상시키고자 할 때, 고분자 매트릭스에 무기 충전제를 첨가하여 원하는 물

Table 2. Water Uptake and Proton Conductivity of Nafion-Alumina Composite Membranes

Sample	Water uptake(wt%)	Proton conductivity(S/cm)
Nafion	34.3	0.085
AA4	29.5	0.079
AA8	28.1	0.063
GA4	36.7	0.074
GA8	38.3	0.056

성은 크게 향상시키면서 동시에 전도도 감소는 최소화하여 원하는 목표를 달성하면 된다.²² 본 연구에서 8 wt%의 α -알루미나가 첨가된 AA8 복합막의 전도도는 0.063 S/cm였고, 이는 0.085 S/cm의 순수 나피온 막과 거의 상응하는 수준이다. 또한, AA8 샘플은 상용 나피온 뿐만 아니라 다른 모든 복합막과 비교하여 전반적인 기계적 물성이 가장 뛰어났다(Table 1). 이 결과들로부터 α -알루미나 복합막, 특히 8 wt% 함량의 AA8 복합막을 IPMC의 고분자 전해질로 사용하면 작동 성능이 향상될 것으로 예측하였다. 덧붙여, γ -알루미나 기반 복합막은 높은 물 흡수도에도 불구하고, α -알루미나 복합막에 비해 4~8 wt% 함량에서 다소 낮은 프로톤 전도도를 보였다. 이 또한 나피온 매트릭스 내에서 γ -알루미나의 낮은 분산도가 그 원인 중에 하나인 것으로 판단된다.

작동성능 평가. 나피온-알루미나 복합막의 특성 평가 후, 8 wt% 함량의 α - 그리고 γ -알루미나가 첨가된 복합막(AA8, GA8)을 고분자 전해질로 사용하여 IPMC를 제작하였고, 시간에 따른 작동 변위와 힘을 측정하여 작동성능을 비교하였다(Figure 7). GA8 샘플은 기존 나피온-IPMC와 유사한 작동 변위와 힘을 보여주었으나, AA8 샘플은 나피온-IPMC 그리고 GA8 샘플에 비해 매우 빠르고 큰 변위 및 힘을 나타냈다.

IPMC의 작동성능에 영향을 미치는 요소는 고분자 전해질, 금속전극, 전해질/전극 계면, 내부용액, 카운터이온, 인가전압/주파수 등 매우 다양하기 때문에,^{5-8,23-25} IPMC의 성능 향상을 위해서는 위에서 언급한 각각의 요소들을 발전시키고 이를 통합함으로써 작동 시스템을 설계해야 한다. 그 중에서 본 연구는 고분자 전해질에 초점을 맞추었다. 본 연구의 결과로부터, 8 wt%의 α -알루미나가 첨가된 나피온 복합막은 γ -알루미나와 비교하여 훨씬 뛰어난 기계적 물성을 지니고 있고 이는 작동력 향상에 기여하였을 것으로 판단된다. 또한, α -알루미나 입자의 첨가에 따른 복합막의 프로톤 전도도는 약간 감소하였다. 그러나, 알루미나가 첨가된 IPMC는 내부에 분산된 알루미나 입자 표면에 존재하는 다량의 수분에 의해 전압 인가 시 이온의 이동과 이에 따른 물의 이동에 필요한 활성화에너지가 감소되어, 기존 나피온-IPMC에 비해 향상된 작동성능을 보인 것으로 판단된다. 덧붙여, IPMC의 백금전극을 입히는 방법으로 무전해도금법이 사용되었는데, 이 도금법을 사용하면 단일중합체의 표면에 비해 고분자-무기 복합막의 표면에서 백금입자가 작고 고르게 형성되어 낮은 저항을 가진 전극이 입혀진다는 Nguyen 등의⁷ '조핵효과(nucleating effect)'도 본 연구에서 제작한 나피온-알루미나 기반 IPMC의 성능 향상에 기여하였을 것으로 보인다. 이를 확인하기 위해, 4-probe 방법을 이용하여 IPMC 전극의 표면 저항을 측정한 결과, 나피온-IPMC는 16 Ω /square였고 복합막-IPMC인 AA8과 GA8 샘플은 각각 14 Ω /square, 9 Ω /square로 나피온-IPMC에 비해 낮은 값을 나타내었다. 또한, 전자

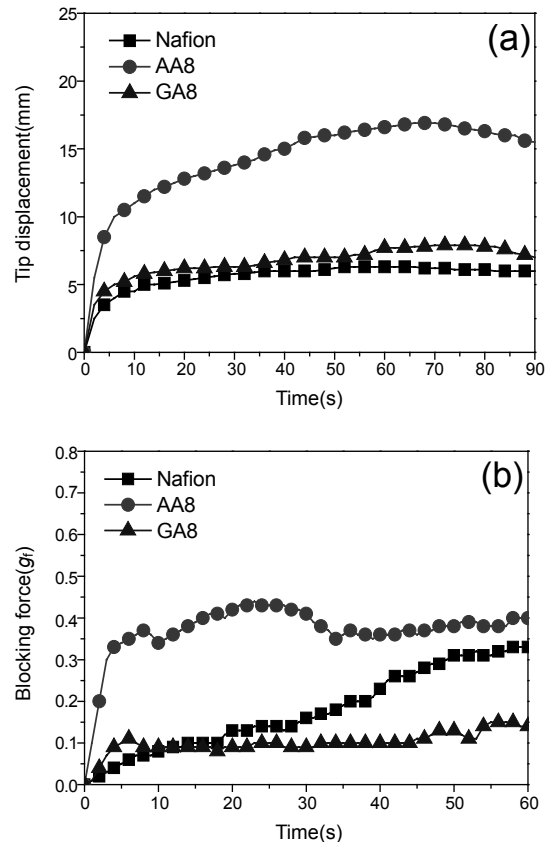


Figure 7. (a) Tip displacement; (b) blocking force of IPMCs based on Nafion-alumina composite membranes with the filler content of 8 wt% under an electric potential of DC 3 V.

주사현미경(scanning electron microscope, SEM)에 장착된 에너지 분산형 X-선 분광기(energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS, Oxford Instruments, INCA X-Act)를 통해 IPMC의 전극 두께와 밀도를 평가하였는데, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 여기서, X-축은 IPMC의 두께를 Y-축은 백금의 상대적인 밀도를 나타낸다. 예측한 바와 같이, 순수 나피온 막을 사용하여 제작된 IPMC의 백금전극 두께는 6~8 μm 인 반면, AA8 복합막 기반 IPMC의 백금전극 두께는 10 μm 이상으로 확인되었으며, 또한 피크의 강도로부터 복합막 기반 IPMC가 기존 나피온 기반 IPMC에 비해 고밀도의 백금 전극을 보유한 것으로 확인되었다.

결론

본 연구에서는 전기활성고분자인 IPMC의 작동성능 향상을 위해, IPMC의 고분자 전해질인 기존 나피온 막에 α -, γ -알루미나 입자를 첨가한 나피온-알루미나 복합막을 제조하였다. 열분석 및 기계적 물성 측정 결과로부터, α -알루미나가 γ -알루미나에 비해 나피온 매트릭스 내에서 분산이 더욱 용이하다는 것을 확인하였고, 나피온 막에 4~8 wt%의 알루미나를 첨가하였을 때 모듈러스는 7~13 MPa 범위로 크게 증가하였다. 하지만, 나피온에 알루미나를 첨가하면 프로톤 전도도는 그 양에 의존하여 조금씩 감소하는 경향을 보여주었다. 준

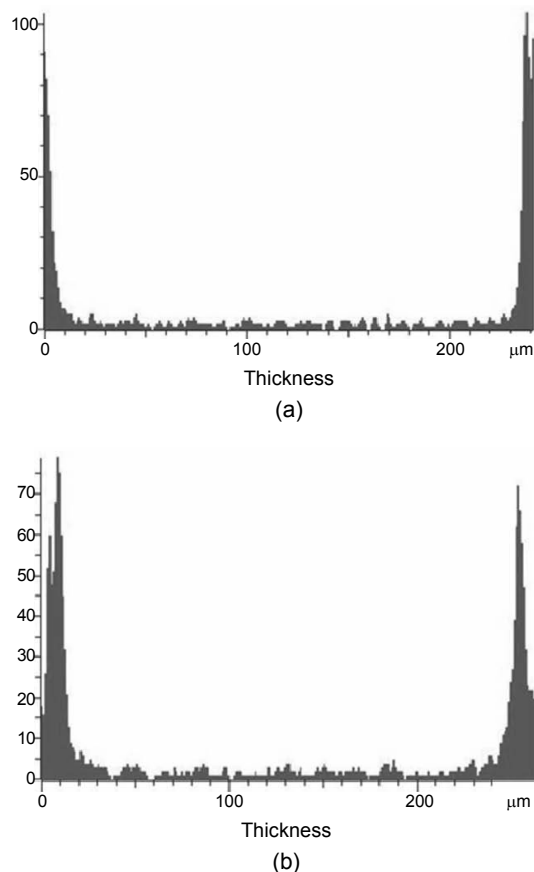


Figure 8. Platinum profiles of cross-cut IPMCs: (a) typical Nafion-IPMC; (b) Nafion-alumina-IPMC containing 8 wt% of α -alumina.

비된 나피온-알루미나 복합막을 IPMC에 적용하였을 때, 특히 8 wt%의 α -알루미나가 첨가된 나피온 복합막의 경우 향상된 작동 변위 및 힘을 나타내었다. 성능 향상의 원인으로, 나피온 매트릭스 내에서 알루미나 입자의 분산도와 이에 따른 기계적 특성, 프로톤 전도도 감소율 그리고 알루미나의 고유 특성인 높은 물 흡습성 및 보유력, 무전해도 금 시 조해효과 등을 본 연구에서 제시하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구지원사업(과제번호: KRF-2006-005-J03302), 지식경제부의 소재원천기술개발사업 및 건국대학교의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Shahinpoor and K. J. Kim, *Smart Mater. Struct.*, **10**, 819 (2001).

2. Y. B. Cohen, *Proc. 42nd AIAA Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, Gossamer Spacecraft Forum*, C. A. Pasadena, Editor, 1, Seattle, WA, USA (2001).
3. J. H. Lee, D. S. Lee, H. K. Kim, Y. K. Lee, H. R. Choi, H. M. Kim, J. W. Jeon, Y. S. Tak, and J. D. Nam, *Polymer (Korea)*, **26**, 105 (2002).
4. K. Asaka and K. Oguro, *J. Electroanal. Chem.*, **480**, 186 (2000).
5. B. J. Akle, M. D. Bennett, and D. J. Leo, *Sens. Actuators, A*, **126**, 173 (2006).
6. J. D. Nam, H. R. Choi, Y. S. Tak, and K. J. Kim, *Sens. Actuators, A*, **105**, 83 (2003).
7. V. K. Nguyen, J. W. Lee, and Y. T. Yoo, *Sens. Actuators, B*, **120**, 529 (2007).
8. D. Y. Lee, M. H. Lee, K. J. Kim, S. Heo, B. Y. Kim, and S. J. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1920 (2005).
9. W. K. Chao, C. M. Lee, D. C. Tsai, C. C. Chou, K. L. Hsueh, and F. S. Shieu, *J. Power Sources*, **185**, 136 (2008).
10. G. Paglia, Ph. D. Dissertation, Curtin University of Technology, Perth, Australia, 2004.
11. L. D. Hart, Ed., *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1990.
12. M. J. Han, J. H. Park, J. Y. Lee, and J. Y. Jho, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 219 (2006).
13. X. Su, G. Zhang, K. Xu, J. Wang, C. Song, and P. Wang, *Polym. Bull.*, **60**, 69 (2008).
14. T. Fu, Z. Cui, S. Zhong, Y. Shi, C. Zhao, G. Zhang, K. Shao, H. Na, and W. Xing, *J. Power Sources*, **185**, 32 (2008).
15. C. H. Rhee, Y. K. Kim, J. S. Lee, H. K. Kim, and H. Chang, *J. Power Sources*, **159**, 1015 (2006).
16. S. K. Lee, B. M. Kim, B. K. Kim, and J. H. Pak, *Trans. KIEE*, **52C**, 144 (2003).
17. C. Y. Chen, J. I. G. Rodriguez, M. C. Duke, R. F. D. Costa, A. L. Dicks, and J. C. D. Costa, *J. Power Sources*, **166**, 324 (2007).
18. Z. Jiang, X. Zheng, H. Wu, and F. Pan, *J. Power Sources*, **185**, 85 (2008).
19. H. W. Cho, J. S. Kim, E. A. Yoo, and W. S. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **9**, 244 (1988).
20. W. Sinkler, S. A. Bradley, U. Ziese, and K. P. Jong, *Microsc. Microanal.*, **12**, 52 (2006).
21. A. C. V. Coelho, H. S. Santos, P. K. Kiyohara, K. N. P. Marcos, and P. S. Santos, *Mater. Res.*, **10**, 183 (2007).
22. Y. K. Kim, J. S. Lee, C. H. Rhee, H. K. Kim, and H. Chang, *J. Power Sources*, **162**, 180 (2006).
23. T. G. Noh, Y. S. Tak, J. D. Nam, and H. R. Choi, *Electrochim. Acta*, **47**, 2341 (2002).
24. H. T. Lim, J. W. Lee, and Y. T. Yoo, *J. Korean Phys. Soc.*, **49**, 1101 (2006).
25. G. C. Cha, J. S. Song, S. M. Lee, and M. S. Mun, *Polymer (Korea)*, **30**, 471 (2006).