



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

나노 탄소 기반 지능형

소재의 특성 연구



2012년 2월 24일

부 경 대 학 교 대 학 원

메 카 트 로 닉 스 공 학 전 공

차 주 영

공 학 석 사 학 위 논 문

나노 탄소 기반 지능형

소재의 특성 연구

지도교수 강 인 필

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2012 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

메 카 트 로 닉 스 공 학 전 공

차 주 영

차주영의 공학석사 학위논문을 인준함

2012년 2월 24일



주	심	공학박사	허	훈	(인)
위	원	공학박사	이	시	춘 (인)
위	원	공학박사	강	인	필 (인)

목 차

Abstract	-----	ii
I. 서론	-----	1
1. 서론	-----	1
2. 나노 탄소 소재의 특성	-----	5
2.1 탄소 나노 튜브	-----	5
2.2 그래핀	-----	12
II. 나노 탄소 소재 분산	-----	15
1. 나노 탄소 소재 분산	-----	15
2. 초음파 처리	-----	17
3. 계면 활성제 사용에 따른 분산 특성	-----	18
4. 나노 탄소 지능형 소재 모폴로지	-----	20
III. 나노 탄소 기반 벌크 소재 제작	-----	22
1. 복합 소재 제작	-----	22
2. 버킷 페이퍼 제작	-----	27
IV. 스트레인 측정을 위한 전왜 특성 실험	-----	28
1. 복합 소재 전왜성 실험	-----	28
2. 복합 소재의 전왜 특성	-----	33
3. 탄소 나노 튜브 와 그래핀의 전왜 특성	-----	35
V. 나노 탄소 재료 기반의 전기-화학적 구동기	-----	38
1. 실험 장치의 구성	-----	40
2. 전기-화학적 구동기의 모델링	-----	42
3. 전기-화학적 구동기의 구동 특성	-----	43
VI. 부식 측정을 위한 전기적 임피던스 변화 실험	-----	45
1. 부식 센서	-----	45
2. 부식 센서 실험 장치 구성	-----	48
3. 부식에 대한 전기적 임피던스 특성 변화	-----	50
VII. 결론	-----	53
참 고 문 헌	-----	57

A Study on Nano Carbon based Smart Materials Characteristic

Ju young Cha

*Department of Mechatronics Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

In this study, a nano carbon based smart material composite and their characteristics to develop strain sensor, new actuators and corrosion sensor. The resistance change of the composites was measured with respect to the change of strain and the gauge factors of the composite were derived and were compared with others. It is deduced that the largest contribution of piezoresistivity of the composite comes from slippage of overlaying or bundled MWCNT in the matrix from a macroscopic standpoint. The graphene / epoxy composite strain sensor showed much higher strain sensitivity than both carbon nanotubes (CNTs) composite strain sensors and the strain gauge made of high-quality graphene films. A contact area & resistance model of graphene was introduced to explain the higher piezoresistivity of graphene composites compared to CNTs composites. The electrochemical actuation characteristics of nano carbon materials were experimentally studied to develop electrochemical actuators. The electrochemical

actuators were composed of aqueous NaCl electrolyte and their actuating electrodes were made of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) / polystyrene composite and graphene respectively. Actuation is proportional to charging transfer rate, and the electrolysis with an AC voltage input has very complex characteristics. To quantify the actuation property, the strain responses and output model were studied based on electrochemical effects between the nano carbon films and the electrolyte. The nano composite sensor can detect structural deterioration, chemical contamination and bio signal by means of its impedance measurement (resistance and capacitance). For a structural application, the change of impedance shows specific patterns depends on the structural deterioration and this characteristic is available for an in-situ multifunctional sensor, which can simultaneously detect multi symptoms of the structure. This study is anticipated to develop a new nano sensor detecting multiple symptoms in structural, chemical and bio applications with simple electric circuits.

Key Words : Carbon nano-tube , Graphene, Smart material, Nano Composite, Strain sensor, Electro-chemical actuator, Corrosion sensor

I. 서론

1. 서론

나노 재료들은 이름에서 나타나는 바와 같이 그 재료의 단위 크기 혹은 직경이 원자의 수십 배 크기 정도이다. 이러한 원자 단위 크기의 재료에서는 전자와 에너지의 이동 및 효율이 높으므로, 전기 전도성이 뛰어난 전자 소재의 개발을 가능하게 한다. 나노 소재들은 높은 기계적 강도, 뛰어난 전기적 성질, 안정된 전기-화학적 성질 등을 보유하고 있어 기존 재료들의 단점을 보완하거나 그 한계를 극복할 수 있는 새로운 재료의 개발을 가능하게 하고 있다. 그중에서 나노 탄소 스마트 재료 (**nano carbon based smart material**)는 기계적 변형이 가해질 때 전기 전도도가 변화되는 전왜 특성이 관찰되었고 이러한 특성은 고감도 기전센서의 응용 가능성을 보여주었다. 이러한 특성에 근거하여 개별적인 탄소나노튜브(**carbon nanotube, CNT**)에 기계적 변형이 가해질 때 발생하는 특성 변화를 이들의 **Band gap**변화를 통한 라만 신호에 의한 측정 등이 연구되었다.[1-1] 그러나 이러한 연구들은 **CNT**의 스트레인 측정 특성을 마이크로 이하의 스케일에서 나노 센서로 사용하기 위한 연구들이므로 다수의 공학적 응용이 요구되는 매크로 스케일 분야에는 적용의 차이가 존재할 뿐만 아니라, 측정 방법 역시 공학 현장에 적합한 경제적인 방법들이 아니다. 그러므로 이와 같은 한계를 벗어나 **CNT**를 공학적 응용 분야의 스트레인 센서로 응용하기 위하여 이를 복합소재 기술에 의한 매크로 스케일의 센서로 개발하는 연구들이

수행되고 있다.[I-2~I-5]

기전 구동장치는 전기적 에너지나 전기-화학적 에너지를 구동기를 이용하여 기계적 에너지로 변환하는 장치이다. 이러한 구동장치는 초소형 로봇, 고감도 정밀 스위치, 광학 구동 장치 및 바이오 구동기 등의 고정밀 또는 초소형 구동기로서 광범위한 응용이 가능하므로 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 새로운 형태의 구동기 개발에는 압전체, 형상기억합금 및 이온 전도성 고분자 등을 이용한 구동기가 연구가 되고 있으며 이들의 응용 및 개발에는 비교적 많은 체계적인 연구가 이루어져 있다.[I-6~I-13]

이와 같이 다양한 재료적 특성을 지닌 구동기의 개발은 계속되고 있으며 이들 연구의 중심에는 높은 재료의 신뢰성을 지니며 낮은 구동전압과 상대적으로 큰 구동변위를 보이는 우수한 동적 응답 특성을 지닌 구동기의 개발이 관련 연구자들 사이에 여전히 큰 도전적인 과제로 남아있다.

CNT는 탄소와 탄소간의 강한 결합으로 이루어져 있으며, 넓은 표면적을 지니고 있어 우수한 에너지 저장 재료로 활용이 될 수 있을 것으로 기대되었다. 이와 같은 특성을 기반으로 탄소와 탄소 결합 사이에 이온을 삽입시켜 그 표면적을 확장시키고 이 현상을 이용하여 변형을 발생시키는 새로운 구동기의 개발이 가능할 것으로 탄소를 연구하는 그룹에서는 예측되어왔으며, 이러한 스트레인 발생 현상이 1999년 Baughman에 의하여 CNT와 전해질을 활용한 새로운 구동기로 연구 발표되었다. 이 구동기는 단일벽 탄소 나노 튜브(Single-walled Carbon Nanotube, SWCNT)를 활용하여 제작한 필름형 전극을 전해질 내에 담근 후 여기에 구동 전압을 가하게 되면 전해질 내에 전기분해로 인하

여 이온들이 생성되고 이 생성된 이온이 CNT전극에 흡착하여 탄소간의 결합을 늘려서 전극의 부피 변화에 의한 구동을 발생시키는 현상을 이용하였다. 이 CNT 구동기는 기존의 구동기보다 낮은 2V이하의 전압으로 구동이 가능하며 0.2% 이상 변형량과 15Hz 정도의 구동 대역등을 보여 우수한 구동 효과를 보였다.[I-14~I-17]

CNT의 전기화학적 특성을 활용한 구동기는 액상형 전해질을 이용한 제한적인 수중 환경의 구동 조건을 벗어나 공학적인 응용을 위하여 개량된 CNT와 전해질을 이용하여 공기 중에서도 그 우수한 구동 특성을 구현하기 위한 연구개발이 계속하여 이루어지고 있다.[I-18~I-19]

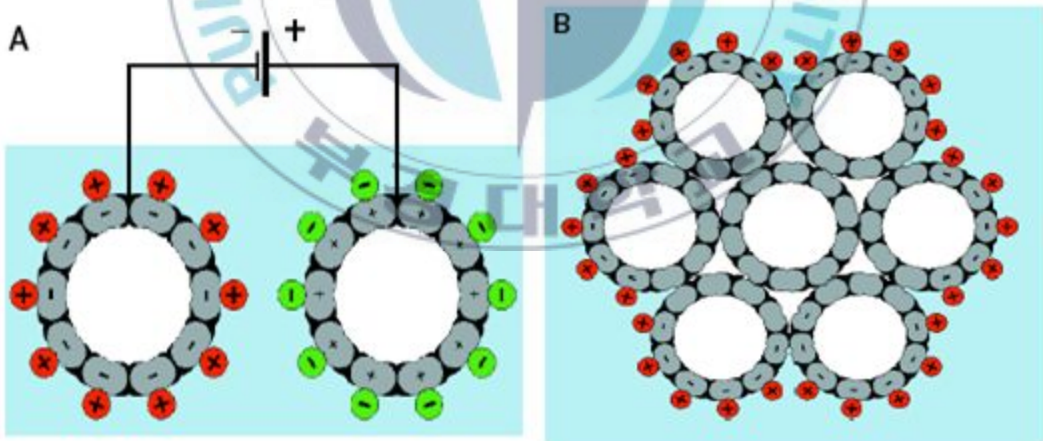


Fig.I-1 nano carbon based electrochemical actuation mechanism.[I-18~I-19]

최근 들어 CNT의 재료적 우수성을 지니며 그의 공학적 응용 한계성을 극복하기 위하여 2차원 나노 탄소 소재인 그래핀에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그래핀은 CNT의 섬유형 1차원 구조와 달리 탄소들이 2차원의 안정된 평면 구조를 지니고 있으며 1 TPa의 탄성계수 (Young's modulus)와 130 GPa 강도 등 우수한 재료적 성질을 지니고 있다.[1-20] 뿐만 아니라, 나노 재료의 활용을 위한 기능성 재료화 및 활용 공정이 CNT보다 양호하므로 그 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서 기존의 CNT구동 연구를 기초로 그 구동재료를 그래핀으로 대체한 전기화학적 구동기연구가 선행적으로 이루어지고 있다.[1-21~1-22]

CNT는 중공의 구조와 벌집형태의 다공성 나노 입자들이므로 넓은 표면적을 지니고 있어 외부에서 발생된 화학적 오염이나 부식이 흡착되었을 시에는 전기적인 임피던스 특성이 변화하는 특성이 관찰 되었고 이러한 임피던스 변화 특성을 이용하여 부식센서에 관한 연구가 될 수 있다.

본 연구는 나노 탄소 소재의 특성을 기계 공학 분야에 적용하기 위하여 나노 탄소 소재를 충전재로 사용한 지능형 나노 복합 소재를 제작하고 이들의 특성을 연구하였다. 버킷 페이퍼와 에폭시, PS, Nafion등을 기저재로 사용한 복합 소재를 제작하고 나노 탄소 소재가 가지고 있는 기계적인 변형에 따른 전기적 임피던스가 변화 하는 전왜 특성과 전기-화학적 특성에 관한 연구를 진행하여 나노 탄소 소재가 가지고 있는 특성을 파악하고 향후 공학 현장에 적용하기 위한 선행적인 연구를 진행 하였다.

2. 나노 탄소 소재의 특성

2.1 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)

CNT는 1991년에 Iijima가 고분해능 투과전자 현미경을 이용하여 두 개의 탄소 전극간의 아크에 의해 발생된 탄소 부산물들을 관찰하는 과정에서 다중벽 형태의 CNT를 최초로 발견하고 또한 그의 우수한 재료적 특성이 관측됨으로써 관심을 모으기 시작했다.[1-23] CNT는 흑연 면(Graphite sheet)이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 형태로, 이 흑연 면이 말리는 각도와 구조의 형태에 따라서 금속 또는 반도체의 특성을 보인다.

CNT는 구성되어 있는 벽의 수에 따라 단일 벽으로 구성되어 있는 SWCNT와 10개 이상의 동심원 형태의 벽으로 구성되어 있는 다중벽 탄소 나노 튜브(Multi-Walled Carbon Nano tube, MWCNT)로 구분되어진다. CNT의 구성을 Fig.1-2에 나타내었다.

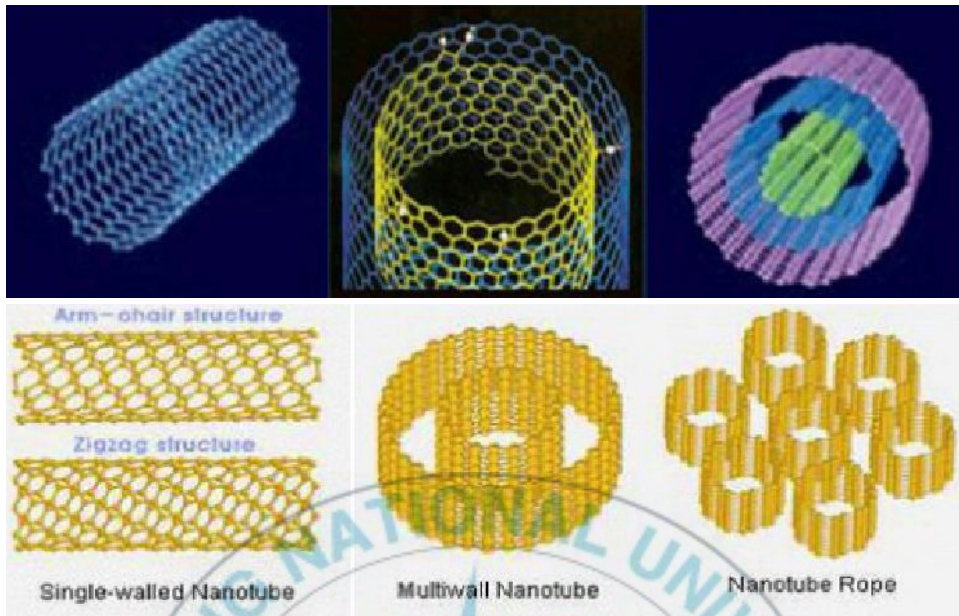


Fig.I-2 Construction of CNT.

CNT가 처음 발견 된 후, 전 세계 물리, 화학 및 기계 학자들은 다양한 방법을 통하여 CNT의 전기적, 기계적, 물리적, 화학적 등 다양한 물성을 측정하는 것에 주목하였으며, CNT의 우수한 물성을 세계 유명 저널에 발표하였다. CNT는 통상 직경이 1내지 100 나노미터(nm)이고, 길이는 수 나노미터부터 수십 마이크로미터(μm)인 높은 세장비(aspect ratio)를 갖는 나노 탄소 재료이다. 강철보다 100배 이상 더 강한 기계적 특성 및 구리보다 1000배가량 높은 전류 이송 능력 등 우수한 전기적 특성을 가지고 있다.

특히 나노 기술의 발전과 함께 매우 다양한 응용분야의 연구가 발표되었으며, 나노 센서, 나노 구동체 들의 응용뿐만 아니라 최근에는 나노 기전시스템으로의 연구가 진행되었다.

2.1.1 단일벽 탄소 나노 튜브(Single-Wall Carbon Nano Tube, SWCNT)

탄소 원자는 그 결합 형태에 따라 다양한 동소체를 가지고 있다. 우선 sp^3 결합을 이루고 있는 cubic구조의 다이아몬드와 sp^2 결합을 이루고 있는 hexagonal구조의 흑연이 대표적인 예라고 할 수 있다. 이러한 결합의 차이로 인해서 다이아몬드는 wide band gap반도체이지만 흑연은 금속과 같이 전기 전도도가 우수한 특성을 가진다. 하지만 CNT는 그 결합 형태가 흑연의 판상 구조를 말아놓은 형태인 sp^2 구조를 이루고 있으나, 흑연과는 달리 튜브의 직경이 나노 크기이기 때문에 양자 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 일련의 CNT의 특성 연구 및 물성을 밝히는 데에는 SWCNT는 가장 이상적인 형태로 인식되고 있다. SWCNT는 원통형의 모양을 가진 하나의 흑연 판이 말린 형태로, 직경은 0.7 nm ~ 10.0 nm의 크기를 가지고 있다. 위에서 말한 바와 같이 SWCNT는 1993년 Iijima와 Bethune 연구 그룹에 의해 처음으로 합성되어졌으며, 이후 주로 아크 방전법을 이용하여 합성되어지고 있다.[I-24~I-25] SWCNT는 6개의 탄소 링이 길이 방향으로 진행되어 있는 형태로 흑연 판의 말려진 형태에 따라 Fig.I-3에서 보는 바와 같이 세가지 형태의 구조를 가진다. Fig.I-3에서 (a)Armchair, (b)Zigzag,

(c)**Chiral** 등의 구조로 나누어지는데, 이러한 구조는 튜브의 말린 형태에 따라 구분되어지며, 각각 금속과 반도체 특성을 나타낸다. CNT의 양쪽 끝부분을 보면 반구형의 모양을 나타내고 있는데, 이러한 반구의 부분은 플러린의 절개된 단면의 모습과 일치하며, **SWCNT**의 합성은 플러린의 그것과 아주 밀접한 연관을 가지고 있다. 전술한 바와 같이 실제적인 실험에서도 **Smalley** 연구 그룹은 레이저 증착법으로 플러린을 생산하고 같은 실험을 통하여 **SWCNT**를 합성하였다[I-26].



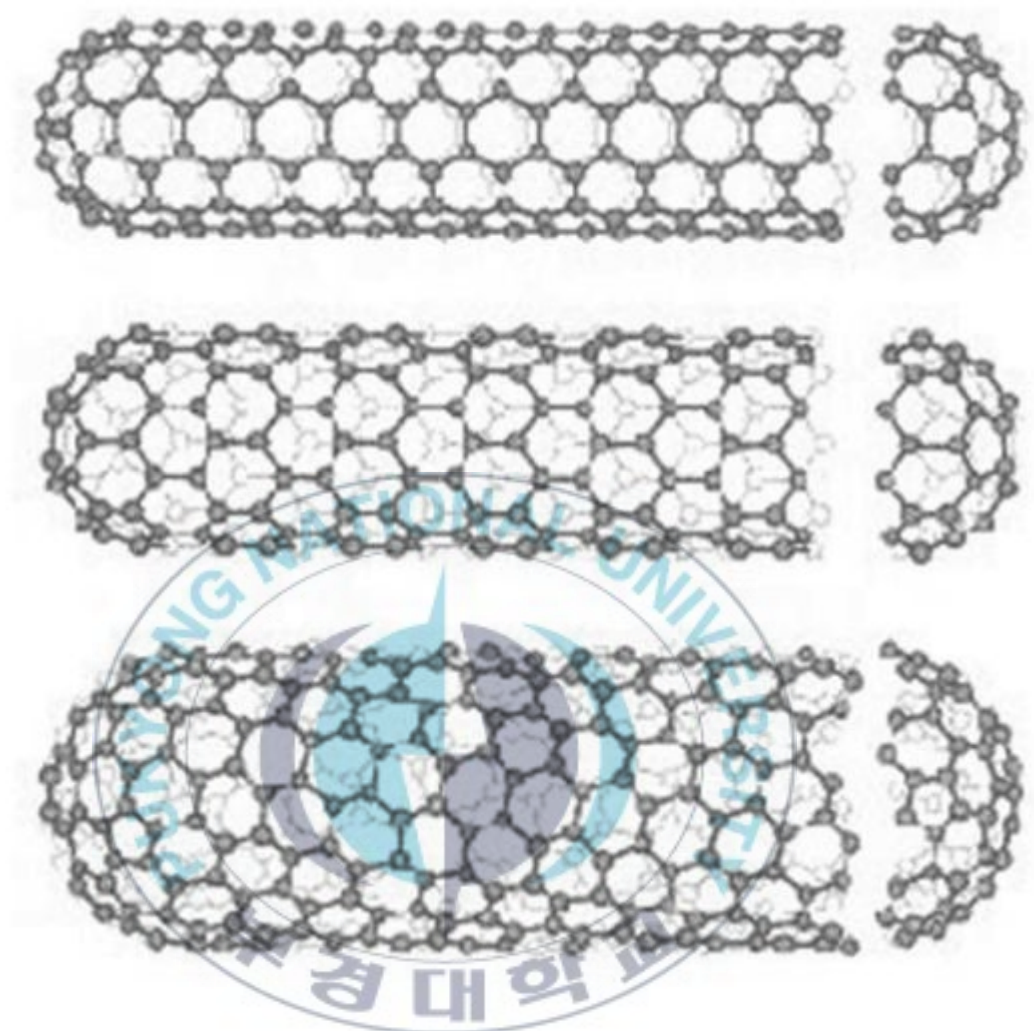


Fig.I-3 Classification of carbon nanotubes : (a) armchair, (b) zigzag, (c) chiral nanotube.[I-26]

2.1.2 다중벽 탄소 나노 튜브(Multi-Wall Carbon Nano Tube, MWCNT)

MWCNT는 SWCNT에 비해 직경이 크고, 아크 방전법 및 화학 기상 증착법으로 합성이 가능하다. 실제적인 CNT의 응용에 있어서 MWCNT의 이점은 기계적 강도를 요하는 부분과 안정성 및 내구성에 있어 SWCNT를 보완하는 것으로 밝혀지고 있다.[I-27] 또한 합성에 있어서 화학 기상 증착법을 이용하여 기판 상에 CNT의 성장이 가능해짐에 따라 MWCNT의 길이, 직경, 밀도 등의 제어가 용이하게 이루어지고 있다.[I-28]

MWCNT는 보통 10 nm 이상의 직경을 가지면서 길이방향으로 수 μm 에서 수십 μm 의 길이를 가지며, 두 개 이상의 흑연판이 말려있는 모양을 가지고 있다. 흑연 판간의 거리는 0.34 nm로 흑연의 층상 구조에서 격벽간의 거리와 동일한 값을 갖는다[I-29~I-30].

기본적인 구조는 탄소 섬유와 비슷한 모양을 가지고 있으나 탄소 섬유에 비하여 높은 결정성을 가지고 있으므로 성장 방향으로의 직진성에 차이를 보인다. MWCNT에 대한 연구는 초기 아크 방전법을 이용한 합성법으로 촉매 금속이 없는 경우에 음극의 흑연 봉으로부터 MWCNT가 합성되었고, 이후 화학 기상 증착법을 통하여 고밀도

의 수직 정렬된 CNT의 합성이 가능하게 되었다.[31] Fig.I-4는 아크 방전법을 통하여 합성된 CNT의 고배율 투과 전자 현미경의 측정 결과로결정화된 CNT내의 흑연 판의 단면을 확인할 수 있다. 이외의 합성방법으로 기상합성법 및 플라즈마 화학 기상 증착법을 이용한 MWCNT의 합성이 이루어지고 있다.[I-32~I-33]



Fig.I-4 HRTEM image from multi wall carbon nanotubes that clearly show structure in the edge.[I-32~I-33]

2.2 그래핀

그래핀(Graphene)은 탄소원자들이 2차원 상에서 벌집 모양의 배열을 이루면서 원자 한 층의 두께를 가지는 전도성 물질이다.

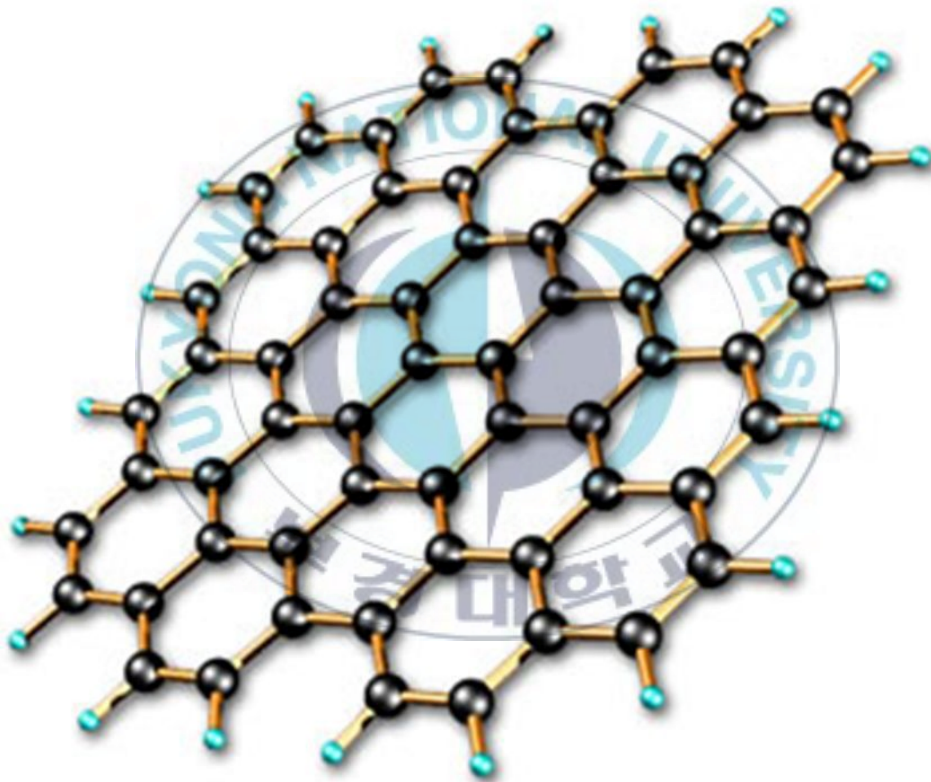


Fig.I-5 Construction of graphene.[I-34]

3차원으로 쌓이면 흑연, 1차원으로 말리면 CNT, 공 모양이 되면 0차원 구조인 fullerene을 이루는 물질로 다양한 저차원 나노 현상을 연구하는데 중요한 모델이 되어 왔다.

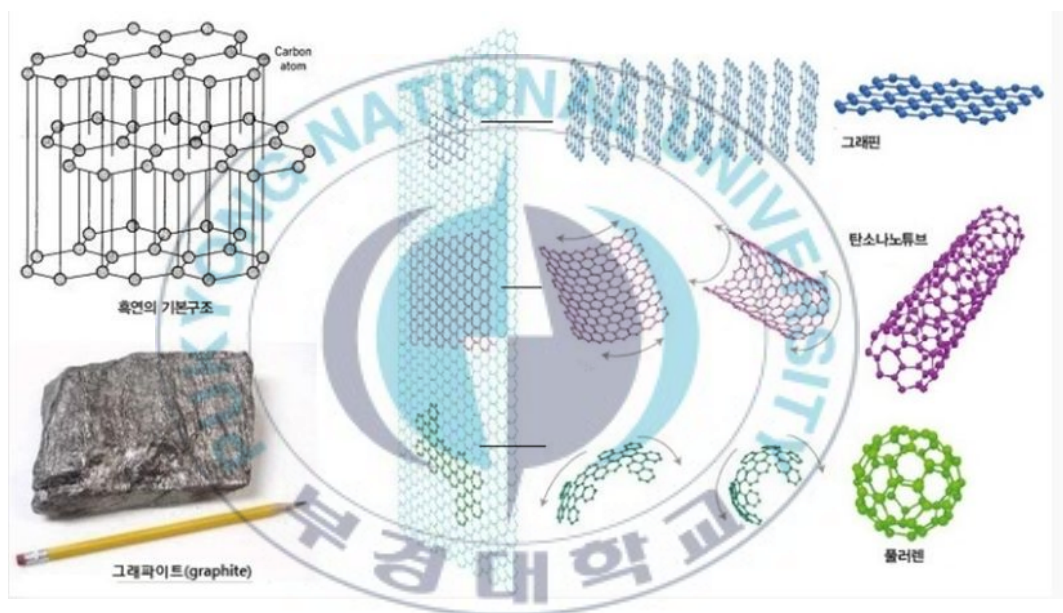


Fig.I-6 Graphene: Mother of all graphitic forms.

그래핀은 구조적, 화학적으로 매우 안정할 뿐 아니라 매우 뛰어난 전도체로서 실리콘보다 약 100배가량 더 많은 전류를 흐르게 할 수 있을 것으로 예측되었다.

이러한 그래핀은 지난 2004년, 영국 맨체스터 대학의 연구팀이 상온에서 처음 제작하였으며 스카치테이프의 접착력을 이용해 매우 간단하게 발견되었고 그동안 예측되어 왔던 특성이 실험적으로 확인되었다.[I-35]

그래핀은 상대적으로 가벼운 원소인 탄소만으로 이루어져 1차원 혹은 2차원 나노패턴을 가공하기가 매우 용이하다는 장점이 있으며, 이를 활용하면 반도체-도체 성질을 조절할 수 있을 뿐 아니라 탄소가 가지는 기능성 소자의 제작도 가능하게 하였다.

그래핀의 우수한 특성 - Young's modulus($\sim 1,100\text{GPa}$), fracture strength(125GPa), 열전도도($\sim 5,000\text{ W/m/K}$), 전하 이동도($200,000\text{cm}^2/\text{V/s}$) 그리고 비표면적($2,630\text{m}^2/\text{g}$)-을 이용하여 에너지 저장, 종이 같은 신소재, 액정 디바이스 등에 적용하는 연구가 진행되고 있다.[I-20][I-36~I-39]

Ⅱ. 나노 탄소 소재 분산

1. 나노 탄소 소재 분산

나노 탄소 소재는 나노 크기의 직경을 가지면서 길이가 최대 수십 cm 까지 합성 될 수 있다. 나노 탄소 소재들은 합성과정에서 개개의 나노 탄소 소재들 간에 응집현상이 발생하여, 물리적 응집은 마이크로 수준에서 나노 소재가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얹히고 감겨있는 것이고, 화학적 응집은 나노 수준에서 분자간의 힘인 반데르 발스 힘(van der waals force)과 같은 표면 인장력에 의해 응집되어 있는 것이다. 이와 같은 나노 탄소 소재들의 응집현상은 나노 탄소 소재가 가지는 우수한 기계적 강도 및 전기적 특성을 방해 하므로 분산 기술을 다른 소재와 달리 복잡한 문제이며, 나노 탄소 소재의 활용을 위해 반드시 해결되어야 할 중요한 과제이다.

나노 탄소 소재 분산 방법이 학계를 중심으로 많이 제시되고 있으며, 분산방법을 기초수준에서 실제 공정 수준에 이르기 까지 이를 해결하고자 하는 기술이 많이 진행되고 있다. 초음파 처리에 의한 나노 탄소 소재 절단, 산 처리 된 나노 탄소 소재의 외부 표면에 기능화를 통한 정전기적 분산, 각종 용매, 계면활성제, 폴리머 물질을 이용한 분산 등 많은 방법이 보고되고 있다.

고분자의 전도도를 목적 치에 맞추는 능력은 전도성/정전기분산 고분자에 있어서 핵심 요소기술이다. 극복해야 할 문제 중의 하나는 역시 고분자내에 CNT를 효과적으로 분산시키는 것이다. 고분자가 용융이

되었을 때 여전히 점도를 매우 높고, 충전재를 공정처리 시간 내에 신뢰성 있게 고분자 내부의 전체영역에서 균일하게 분산시키는 것은 매우 힘들다. 전도성 충전재가 골고루 분산되어 있지 않을 때에는 소위 **hot spot**이 존재하여 전도도가 과도하게 높게 형성되는 영역이 존재하거나 또한 **cold spot**이 존재하여 전도성이 전혀 발현되지 않는 영역이 존재할 수 있다. 고분자내에 나노튜브 분산 연구는 아직도 초기 단계이며, 고분자 표면에서 응집되는 현상이 발견되고 있으며, 이것이 실제로 공정에서 문제가 되고 있는 실정이다. 고분자에 CNT를 분산시키는 과정에서의 문제점은 나노튜브가 용액 상에 서로 뭉쳐서 **rope**혹은 응집체 형태로 존재한다는 것이다. 새로운 기술이 발전되고 있음에도 불구하고 SWCNT에서 이런 문제가 흔히 발생한다. MWCNT의 경우에도 이와 유사한 문제가 발생하고 있으나 특별히 이런 문제를 극복할 만한 아주 확실한 기술이 부재한 상태이다. Hyperion catalysis사는 고분자 용융 액에 나노튜브를 분산시키기 위해 전단력을 이용하고 있지만 간단하지가 않다. 학계나 연구소에서 고분자에서 나노튜브를 분산시키는 문제가 어렵다고 많이 보고되고 있으며 많은 연구 그룹에서 이 문제를 해결하기 위하여 활발한 연구가 진행 중에 있다. 만일 나노튜브를 쉽게 분산시킬 수 있는 기술이 확보되어 있지 않다면 CNT를 이용한 전도성 부여는 무의미하므로, 분산기술에 대한 필요성은 더욱 강조될 수밖에 없다. [II-1]

2. 초음파 처리

알콜류와 같은 용매에 탄소 나노 소재를 넣고 초음파 처리 (Ultrasonication)하여 분산 시키는 것이 가장 단순한 일반적인 방법이다. 서로 얽힌 나노 탄소 소재의 분산력을 높이기 위해서는 일단 길이를 짧게 하는 것이 가장 좋은 방법이나, 길이의 절단과정에서 나노 탄소 소재가 비가역적으로 **bend**되거나 **buckling**현상 등 많은 손상이 발생 하게 된다.[II-2~II-3]

SWCNT의 경우에는 우선 다발(bundle) 크기가 감소한 후 SWCNT의 길이가 감소하게 되는데, 절단된 후에는 다시 **super-rope**로 재결합 되면서 경우에 따라 다발 크기가 오히려 증가할 수 있다. 이와 같은 초음파 처리 시 나노튜브에 손상이 크게 발생하는데 좀 더 비파괴적인 방법으로 분산시키기 위해 다이아몬드 결정을 이용한 초음파 처리 분산연구가 수행되어 졌으며 결과적으로 SWCNT에는 손상을 주지 않으면서 다발만 파괴된다는 보고가 있다[II-4].

MWCNT의 초음파 처리 시 외부 벽부터 파괴가 시작되어 내부벽 방향으로 진행하며, 길이의 절단과 동시에 두께의 감소가 동시에 진행되는 것으로 알려져 있다.[II-5]

Horn을 이용한 초음파 처리의 경우 주파수가 상대적으로 짧아 큰 기포를 형성되는데 이 같은 기포들이 깨지면서 큰 에너지를 전달할 수 있다. 이와 같은 거품이 입자표면에서 발생과 파괴를 반복하면서 입자의 분산을 액상으로 유도할 수 있다.

많은 실험실에서 나노튜브 기능화 연구를 수행하고 있으며 나노튜브 표면에 반응기를 도입하는 것이 고분자에 나노튜브의 분산정도가 크게 향상된다고 알려져 있다.

3. 계면 활성제 사용에 따른 분산 특성

계면활성제를 이용하여 나노 탄소 소재를 용액 상에서 용해시킬 수 있다.[II-6] 계면활성제의 역할은 CNT표면에 효과적으로 코팅되어 정전기적 반발력이나 **steric** 반발력을 유도하여 분자간의 힘인 반데르 발스 힘을 극복하는 것이다.[II-7~II-8] 계면활성제가 나노튜브의 표면에 흡착하여 안정된 콜로이드 분산용액을 형성할 수 있으며 동시에 **coupling agent** 역할을 하기 때문에 나노튜브 사이에 **steric repulsive force**를 제공할 수 있다. MWCNT의 경우 유기용매 상에서 **lamellar** 구조를 형성하여 **polyelectrolyte surfactant MWNTs complex**를 만들어 마이크론 규모의 MWCNT의 분산을 유도할 수 있다.[II-9] 그러나 계면활성제 사용은 CNT의 고유특성을 유지시킬 수 있는 장점을 제공하나, 추후 공정에서 계면활성제의 제거가 큰 문제가 될 수 있으며 최대 분산농도도 약 1% 수준에 불과하다. 흔히 이용되는 계면활성제는 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), Triton X-100(TX-100), LDS (Lithium Dodecyl Sulfate)이다. CNT분산을 위해 많이 사용되어져 온 PVA(Poly Vinyl Alcohol), 음으로 대전된 SDS, 양으로 대전된 CTAC (Cetyltrimethyl Ammonium Chloride), DTAB (Dodecyl-trimethyl Ammonium Bromide), nonionic C12E5(Pentaoxoethylenedocyl ether), polysaccharide (Dextrin), 긴 사슬의 합성 고분자인 PEO (Poly Ethylene Oxide)의 경우 SWCNT에 대해 효과적인 계면활성제가 아님이 밝혀졌다[II-10]. 그러나 Gum Arabic (GA)은 수용액상에서 아주 우수한 계면활성제이다. 이러한 계면 활성제들은 본 연구에서 수행하고 있는 전왜 특성에 관한 연구에 대해서는

적합하지 않을 것으로 추종된다. 나노 탄소 소재가 전왜 특성을 나타내기 위해서는 기저 재료 내의 충전재의 접촉면적의 차이로 인한 접촉 저항의 변화가 주요한 요인으로 추종되고 있으나, 분산의 효과를 높이기 위한 계면 활성제의 사용은 충전재간의 접촉을 방해하여 접촉면적의 변화를 감소하게 할 것으로 사료되고 이러한 결과로 제작하고자 하는 복합소재의 감도를 저해 할 요소로 추종되고 있다.



4. 나노 탄소 지능형 소재의 모폴로지

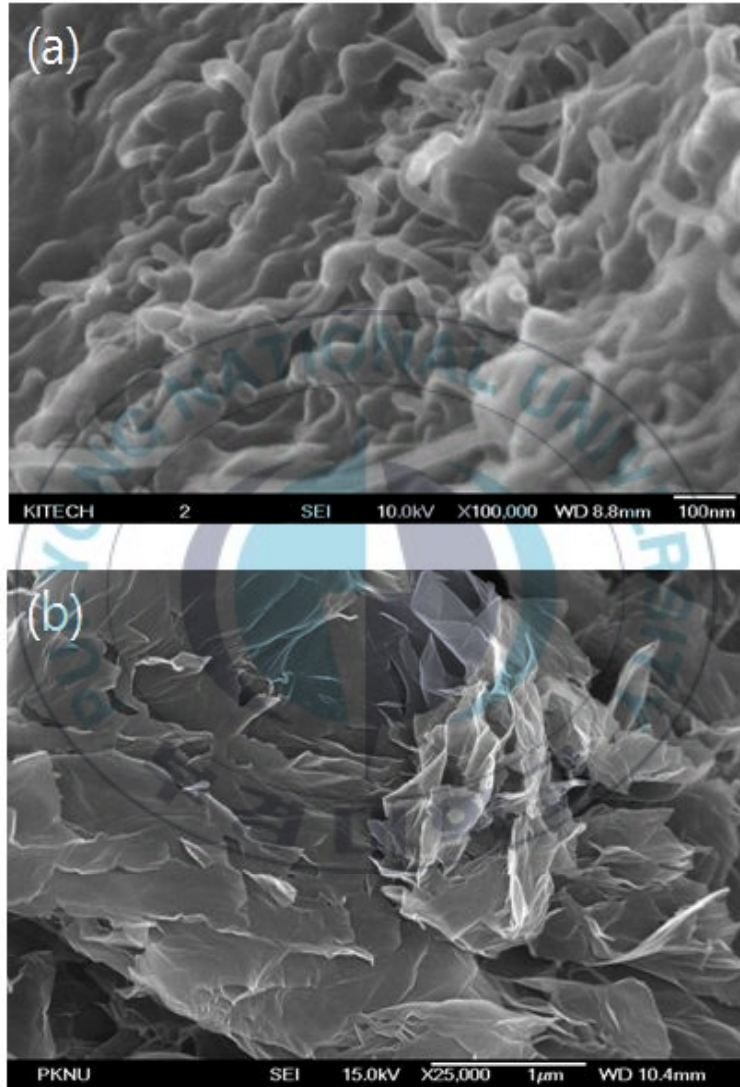


Fig.II-1 FE-SEM images of (a) MWCNT/epoxy composite wt 3%(x100,000) and (b) graphene/epoxy composite wt 3%(x25,000).

나노 탄소 기반의 복합 재료의 특성을 파악하기 위하여 모폴로지 (morphology) 분석을 Fig.II-1과 같이 3wt% MWCNT / 에폭시, 그래핀 / 에폭시 복합 재료의 파단면을 FE-SEM을 이용하여 촬영하였다. 본 사진에서 나노 탄소 소재들의 분산이 원활하게 이루어져 기저재료인 에폭시 내에 고르게 분포 되어 있음을 확인하였다. 본 연구에서 소재의 특성을 변화시키지 않으며 보다 나은 나노 탄소 재료의 분산도가 최종 복합소재의 각종 물성을 향상 시키는데 중요한 요소로 꼽히기 때문에, 향후 연구에서는 화학적 기능성을 부여한 MWCNT를 사용하고 경화 과정의 침전 현상의 감소를 통한 분산의 효율을 높이게 하여 복합소재의 감도의 향상과 복합소재의 정량적 안정화의 향상을 목표로 연구를 진행 하고 자 한다.



Ⅲ. 나노 탄소 기반 벌크 소재 제작

1. 복합 소재 제작

본 연구에서 제작한 복합 소재는 MWCNT(Sigma Aldrich, 677248)와 그래핀을 충전재로 사용하고 에폭시(KUKDO CHEMICAL Co., YD-128)를 기저재로 이용하여 제작한 경도가 높은 복합 소재와 MWCNT와 폴리스티렌(polystyrene, PS)을 이용한 유연성을 가지는 복합소재를 제작하였다. 에폭시는 우수한 기계적인 강도와 복합소재로서 제작이 용이하므로 본 연구에서 나노 복합소재를 제작하는 기저재료로 사용하였다. 나노 탄소 소재는 개개의 나노 소재들이 강한 분자간의 결합력인 반데르 발스의 영향으로 다발이나 응집체 형태로 존재한다. 이러한 응집현상은 전기적 물성이나 기계적 물성을 향상시키는 목적의 복합체를 제조함에 있어서 튜브의 3차원적인 네트워크 구조형성을 방해한다. 고분자 기저 내에 나노튜브가 가능한 균일하게 분산되지 않으면 충전재로서의 특성을 잘 나타낼 수가 없다. 따라서 나노 탄소 소재의 분산 공정은 나노 복합체 제조에 있어서 중요한 단계라 할 수 있다.[III-1] 그러므로 본 연구에서는 초음파 처리(Scientz - IID, Ultrasonic Cell Crusher)를 이용하여 액상의 에폭시에 나노 탄소 소재를 900W의 파워와 50°C의 온도로 2시간가량 직접 분산 시켰다. 나노 탄소 소재가 잘 분산된 에폭시 용액의 경화를 촉진하기 위하여 Jeffamine(KUKDO CHEMICAL Co., D-230)을 에폭시 양과 100 : 32의 비율로 첨가하여 교반 한 후 경화를 진행 시켰다. 교반 중 혼합액 내에 첨가된 기포를 제거하기 위

하여 진공오븐을 이용하여 50°C의 -70cmHg이하의 상태에서 10분간 탈포를 하였다. 탈포가 끝난 복합 재료를 실리콘 몰드를 이용하여 상온 경화를 진행한 후 오븐을 이용하여 후 처리를 하였다. 본 연구에서 개발한 나노 소재의 제작 공정을 Fig.III-1에 도시 하였다.

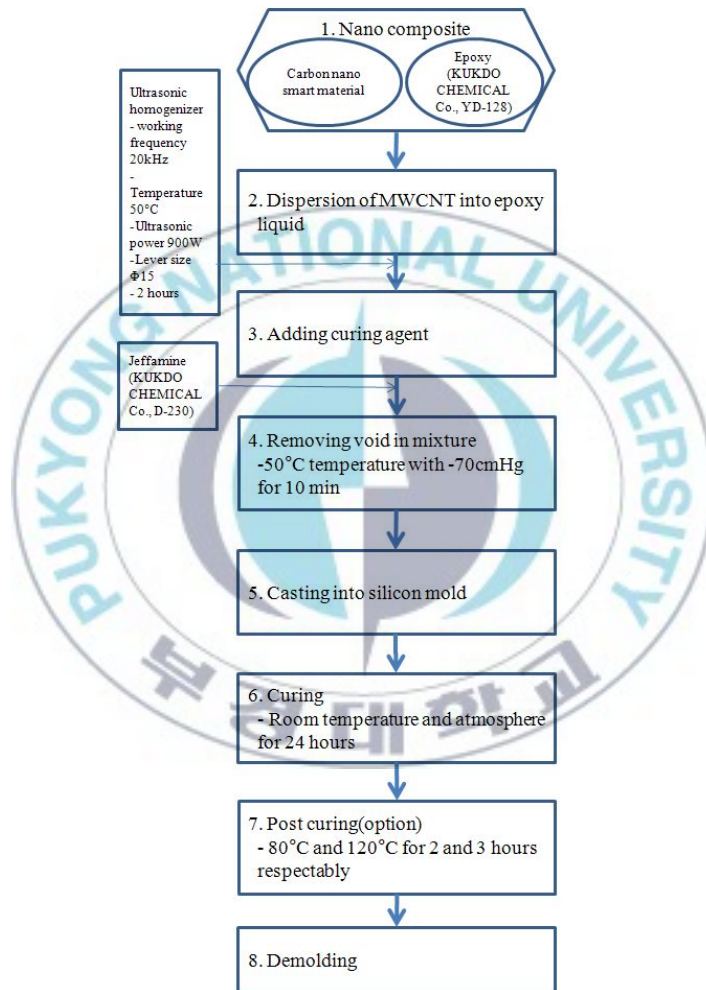


Fig.III-1 Process of MWCNT / Epoxy composites fabrication.

유연성을 가지는 PS를 이용한 나노 탄소 복합 소재를 제작하기 위해서는 기저재료인 PS가 점도가 낮은 액체 상태로 되어야 충전재와 혼합이 가능하므로 PS를 다량의 디메틸포름아미드(Dimethylmethanamide, DMF)를 이용하여 용해 시켰다. PS의 경우 DMF외에도 아세톤(Acetone)과 메틸렌 클로라이드(Methylene Chloride) 등 대부분의 시약에 잘 용해되지만 대부분의 나노 탄소의 용매로 사용되고 있는 DMF를 사용하여 용해시켰다. 2시간을 용해시킨 PS/DMF 용액에 MWCNT를 넣고 교반기를 이용하여 용액이 잘 섞이도록 하였다. 이후, 2시간 동안 초음파 분산기를 이용하여 나노 튜브들을 용매에 분산시킨다. 분산 공정 후에 용매에 녹아있는 MWCNT / PS혼합액을 몰드에 주입하기 위해서는 적절한 점도가 요구된다. 따라서 반복적인 공정 실험을 통하여 경험적으로 얻은 최적의 점도가 되는 시간까지 혼합액을 오븐에 넣어 대기압 80°C환경에서 그 용매를 기화시켰다. 이후 균일한 밀도의 복합소재 전극을 제작하기 위하여 혼합액을 진공오븐에 넣고 20°C, -70cmHg진공환경에서 10여분 탈포 과정을 거친 후 준비된 실리콘 몰드에 주입하고 80°C의 오븐에서 경화시켰다.

Fig.III-2는 구동전극 제작을 위하여 이용한 MWCNT기반의 복합소재 공정을 개략적으로 도시한 것이다.

Fig.III-3(a)는 복합소재 공정을 통하여 실리콘 몰드를 이용하여 제작된 MWCNT복합소재 표본 사진이며, Fig.III-3(b)는 복합소재를 가공하여 제작된 구동전극의 개략도 이다. 복합소재를 이용한 구동전극은 100% 나노 탄소 소재로 구성된 전극에 비하여 전기적인 전도도가 떨어진다. 따라서 전해질 속에 복합소재 전극을 담그고 구동전압을 인가할 경우, 큰 표면 저항으로 인하여 구동전극 표면에 고르게 이온 흡착의 형성이

안 될 수 있으므로 그림과 같이 도전성 실버 에폭시를 이용하여 전극을 가로지르는 전류 공급선을 형성시켜 표면에 다소 균일한 전기장이 형성 될 수 있도록 하였다.

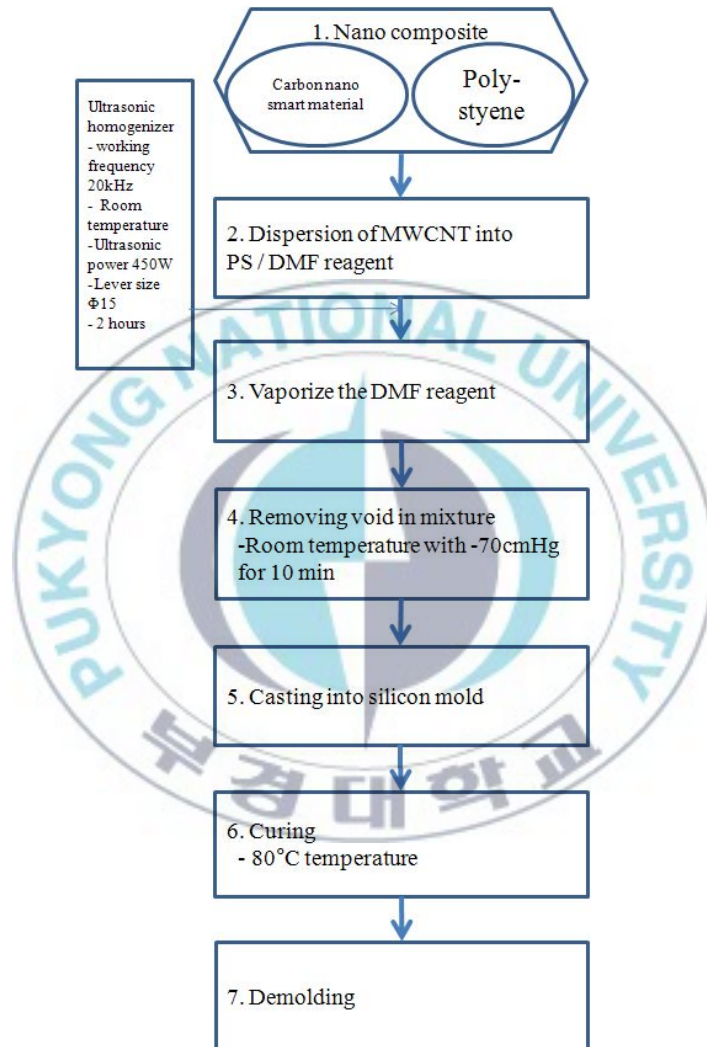


Fig.III-2 MWCNT / PS composites fabrication process.

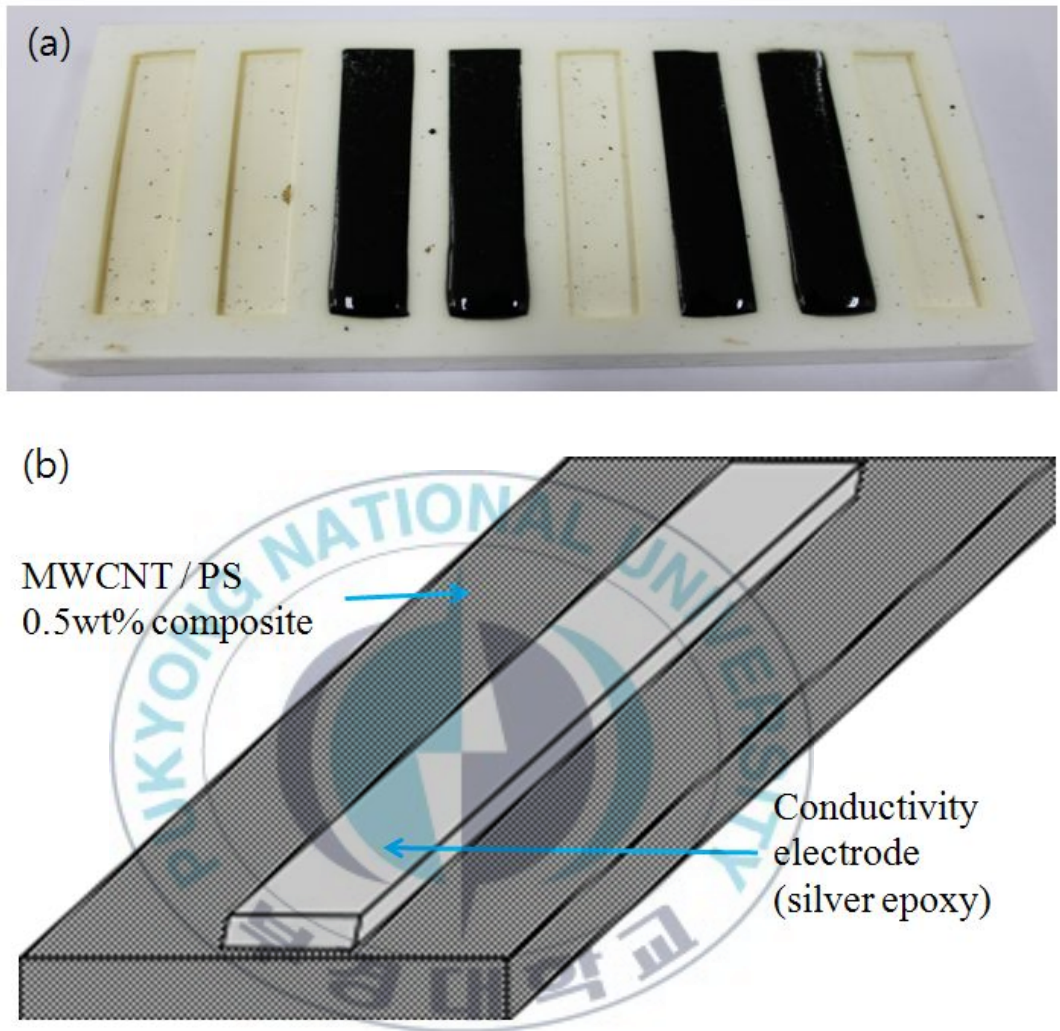


Fig.III-3 Fabrication of composite electrodes: (a)MWCNT composite electrodes in a silicon mold and (b) schematic illustration of MWCNT actuator composite electrode (49.03 mm x 8.32 mm x 0.29 mm, $\rho=591.51 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$).

2. 나노 탄소 소재 버킷 페이퍼(bucky paper) 제작

본 실험에 이용된 나노 탄소 소재 버킷 페이퍼 구동 전극은 앞서 기술한 복합 소재 제작과 유사하게 나노 탄소 소재 플레이크(flake)를 용매인 DMF에 분산 시킨 현탁액을 여과지(Hyundai Micro, No.53)에 부어 거른 후 나노 탄소 소재의 잔류 내용물을 진공 오븐에서 건조 시켜 필름형 전극으로 제작하였다.

이렇게 제작된 나노 탄소 소재 버킷 페이퍼는 전기적 전도도는 우수하지만 그 나노 탄소 소재 자체가 가지는 반데르 발스 힘만으로 결합이 되어있기 때문에 강도가 매우 약해 취급상에 많은 어려움이 따른다. 따라서 본 연구에서는 버킷 페이퍼를 실험에 이용하기 위하여 3M테이프를 버킷 페이퍼에 부착하여 실험을 진행 하였다.

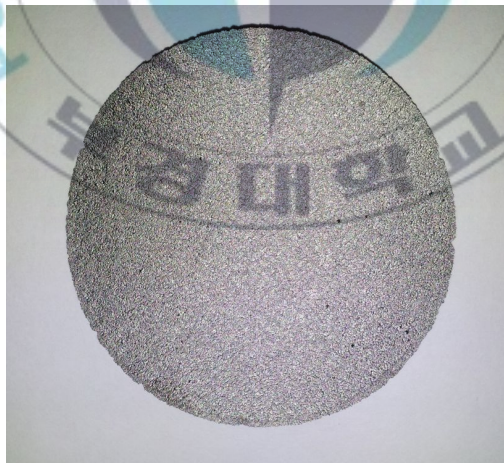


Fig.III-4 Graphene bucky paper.

IV. 스트레인 측정을 위한 전왜 특성 실험

1. 복합 소재 전왜 특성 실험

기계적 변형이 나노 탄소 소재에 가해 질 때 전기적 특성(저항)이 변화 하는 전왜 특성이 나타난다. 이 특성은 변형에 대하여 선형적으로 변화 하므로 이를 이용하여 스트레인 센서로서의 가능성을 연구 하였다. 나노 지능형 복합소재 내의 MWCNT의 함량 증가에 따른 전기전도도 변화와 전왜 특성을 연구하기 위하여 MWCNT의 함유량을 0.5, 2, 3 및 10 wt%로 증가시키며 복합소재를 제작하고 이들의 특성을 측정 하였다. 제작된 복합소재의 전왜 특성을 측정하기 위하여 표면을 샌드페이퍼로 가공하고 이를 적당한 크기로 절단 하였다. 그리고 저항 변화를 측정하기 위하여 전도성 에폭시를 이용하여 양단에 전극을 연결하여 스트레인 센서를 제작하였다. 제작된 복합소재의 MWCNT함량비와 이에 따른 이들의 전기 전도성과의 상관관계를 조사하기 위하여 제작된 센서의 저항과 그 크기 정보로부터 이들의 전기 전도성을 비저항으로 환산 시킨 후 MWCNT의 함량비와 비교하여 그 결과를 Fig.IV-2에 도시하였다.

전왜 특성을 측정하기 위하여 철제 외팔보에 제작된 센서를 구조물과 미끄럼이 없도록 에폭시 수지 접착제를 이용하여 단단히 부착시킨 후 Fig.IV-1에 도시한 바와 같이 외팔보의 인장과 압축에 의한 변형량에 따른 센서의 저항 변화를 레이저 변위 센서(Keyence LC-2400A)와 멀티미터(YOKOGAWA 732)를 사용하여 각각 측정하였다.

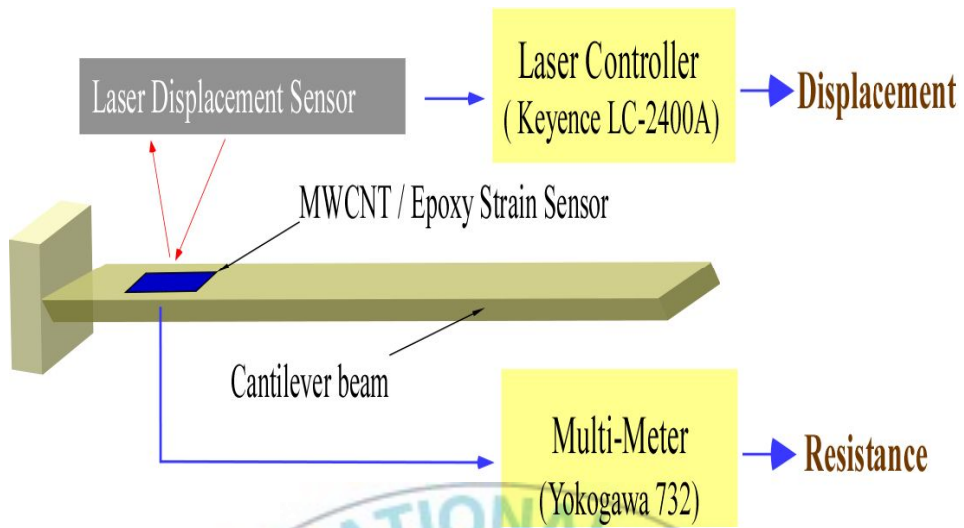


Fig.IV-1 Schematic illustration of strain measurement.

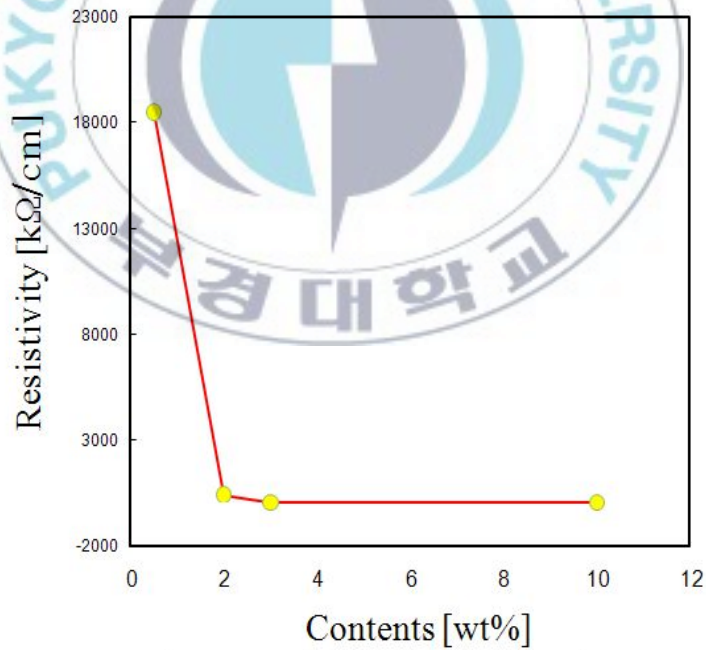


Fig.IV-2 change of electrical resistivity of MWCNT / Epoxy composite according to the wt%.

측정은 3회 반복 한 후 이들의 평균값을 구하였으며, 측정된 외팔보의 변위는 식 (1)과 같이 무차원의 스트레인(ϵ)으로, 그리고 센서의 저항값 변화 역시 식(2)와 같이 무차원화된 저항 변화율(R_N)로 각각 환산 후 그 결과를 Fig.IV-3에 도시하였다.

$$\epsilon = \frac{3c(L-a)}{L^3}y(L) \quad (1)$$

($\because$ L : 외팔보의 길이

a : 외팔보 끝단에서 센서까지의 거리

c : 외팔보의 두께의 중심 높이

y(L) : 외팔보의 변형량)

$$R_N = \frac{R_s - R_0}{R_0} \quad (2)$$

Fig.IV-3 에 도시된 측정 선도의 기울기는 제작된 나노 복합소재 스트레인 센서의 감도이며 식(3)로 정의된 센서의 게이지 율(gauge factor)에 해당 된다.

$$S_g = \frac{\Delta R_N}{\Delta \epsilon_a} \quad (3)$$

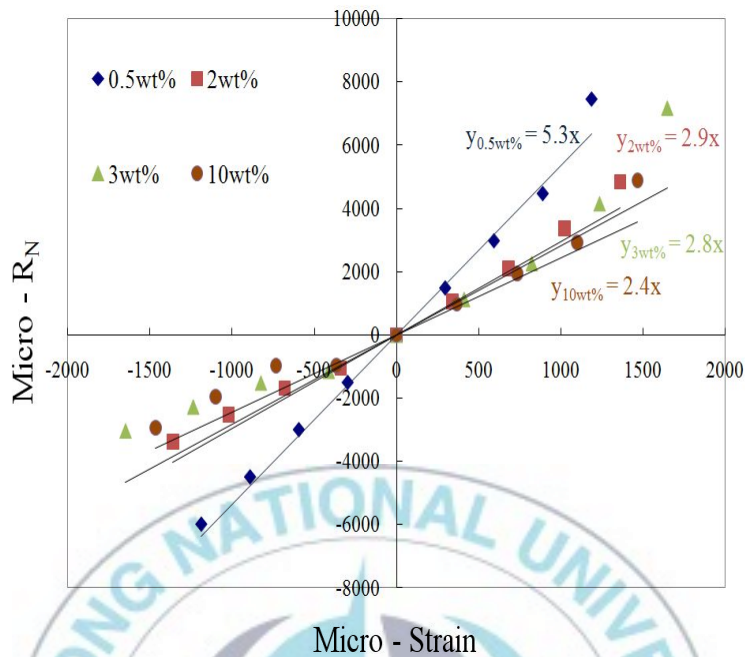


Fig.IV-3 Experimental strain model of MWCNT / Epoxy composites strain sensors.

MWCNT/에폭시 복합소재내의 전왜성을 발생시키는 MWCNT의 나노 충전 재료로서 역할과 그 기여도에 관련된 전왜성 메커니즘을 연구하기 위하여 스트레인 센서의 MWCNT함량비와 이에 따른 게이지율과의 상관관계를 조사하여 Fig.IV-4에 도시하였다.

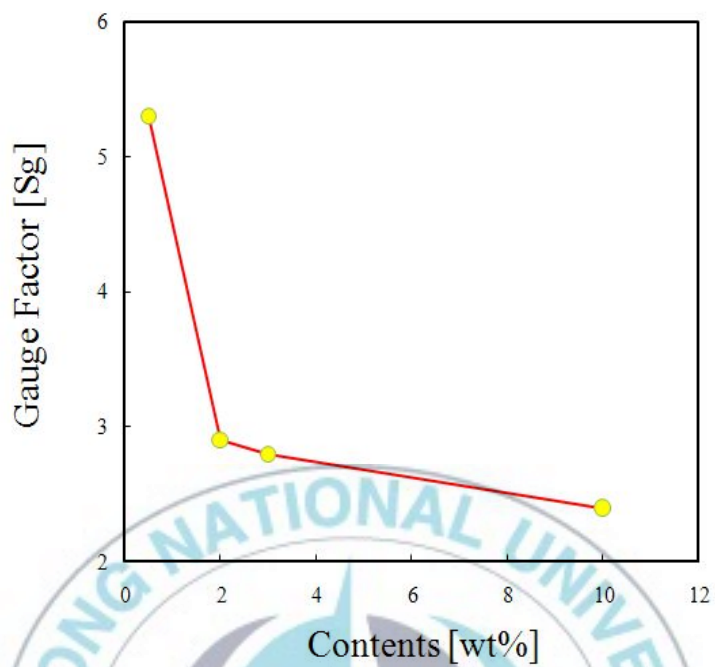


Fig.IV-4 Gauge factor of MWCNT / Epoxy strain sensors.

2. 복합 소재의 전왜 특성

복합소재의 전기 전도성은 Fig.IV-2에 도시한 바와 같이 복합 재료 내 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 비저항이 지수적인 감쇠가 일어나는 것을 확인하였다. 0.5wt%에서부터 2wt%까지의 범위에서는 비저항의 변화가 급격하게 변화하나 3wt%이상의 범위는 그 변화가 둔화 되었다.

MWCNT / 에폭시 복합 재료는 Fig.IV-3에 도시한 바와 같이 압축 및 인장 하중에서 양호한 선형성을 보이며, MWCNT의 함량이 증가함에 따라 게이지 율이 감소되는 특성을 보였다. 이러한 결과는 SWCNT / 폴리메타크릴산 메틸(polymethyl methacrylate, PMMA)의 연구결과와 유사하며, 이를 통하여 CNT복합소재의 전왜 특성은 CNT 및 기저재료의 종류와는 무관한 특징이 있음을 알 수 있었다.[IV-1] 즉, 이들 복합소재의 전왜 특성은 기저재료 내에 분포하고 있는 나노튜브들이 맞닿아 발생하는 접촉 저항에 크게 의존하고 있다고 추정 된다. CNT복합 재료내의 나노 튜브들은 기저재료 내에 구속되어 있으므로, 복합소재에 변형이 없을 경우에는 나노 튜브들 간의 전기적 접촉저항에 변화가 없다. 그러나 외부의 하중에 의하여 복합소재가 늘어나거나(인장) 또는 줄어들(압축) 경우에는 이들 나노 튜브들 간의 접촉 면적이 변화하고 이에 따라서 전기적 저항이 각각 증가하고 감소함에 따라 전왜성이 발생한다고 추정 될 수 있다.

이러한 전왜 특성은 복합소재의 비저항이 클 경우에는 그 영향이 더 큼을 알 수 있다. 즉, 비저항이 클수록 접촉저항의 영향이 더욱 커지고 이에 따라서 전왜 특성의 감도가 높아진다. 이러한 현상은 Fig.IV-2의

비저항 측정 선도와 Fig.IV-4의 게이지 율의 측정 선도가 유사한 경향을 보임에서도 확인 할 수 있다. 그러므로 CNT복합소재에 있어서 재료의 전기 전도성과 스트레인 감도는 밀접한 관계가 있다고 추정된다. 이러한 결과는 기존에 연구 되었던 SWCNT를 충전재로 하고, PMMA을 기저 재료로 사용한 복합 소재 스트레인 센서 연구에서의 비저항과 게이지 율의 관계와 비슷한 경향을 보였다. 비저항과 게이지 율의 감소 기울기를 구함으로써, 나노 복합 재료 스트레인 센서 제작에 있어서 최적의 함량을 파악하여 보여주었다. 이는 향후 에폭시를 이용한 다른 나노 소재와의 복합 재료 제작, 그리고 MWCNT를 이용한 복합 소재 스트레인 센서 설계에 활용 될 수 있다.



3. 탄소 나노 튜브와 그래핀의 전왜 특성

CNT와 그래핀의 전왜 특성을 비교하기 위하여 각각 제작된 복합소재들을 앞의 식 (1), (2), (3)을 이용하여 각각의 게이지 율을 구하여 Fig. IV-5에 나타내었다.

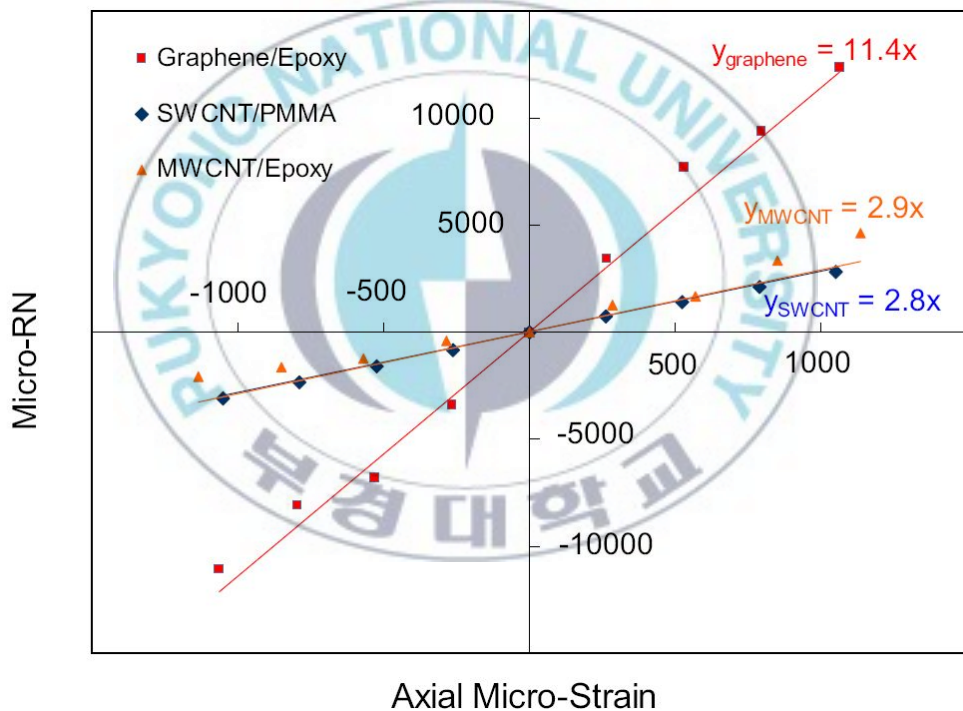


Fig.IV-5 Experimental strain model of carbon nanofiller smart composite - graphene / epoxy, SWCNT / PMMA, MWCNT / epoxy composite (3 wt%) strain sensors.

나노 탄소 소재를 이용한 복합소재 스트레인 센서는 Fig.IV-5에 도시한 바와 같이 압축 및 인장 하중에 양호한 선형성을 보이며 CNT를 충전재로 사용한 복합소재 보다 그래핀을 충전재로 사용한 복합소재의 게이지율이 높게 측정되었다. CNT의 종류에 따른 게이지율의 차이는 거의 발생하지 않았으며 그래핀을 충전재료 사용한 것과는 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 전왜 특성은 기저 재료 내에 분포하고 있는 나노 탄소 소재들이 맞닿아 발생하는 접촉 저항에 의존하고 있다고 추정된다. Fig.IV-6에 도시한 바와 같이 1차원의 CNT를 충전재로 사용한 것보다 2차원의 그래핀을 충전재료 사용하여 제작한 복합소재에 가해진 인장과 압축에 의한 접촉면적의 차이가 크게 되어 전기적 저항의 차이가 크게 발생하게 되고 이에 따라서 전왜 특성의 감도가 높아지는 것으로 추정된다.

스트레인 센서로서 감도 향상을 위하여 CNT와 그래핀을 혼합한 복합소재를 제작하여 게이지율의 증가 시키고자 기초적인 실험을 수행하였다. 결과적으로 그래핀의 전기적 전도도가 기대치만큼 나오지 않아 두 충전재를 혼합하여 사용하였을 경우 CNT의 함량에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 1wt%의 CNT와 1wt%의 그래핀을 혼합하여 사용할 경우 순수 1wt%의 CNT를 사용하여 제작한 복합 소재 스트레인 센서와 거의 유사한 경향을 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 전왜 특성은 복합 소재가 전기적 전도도와 크게 연관되어 있을 것으로 사료 된다.

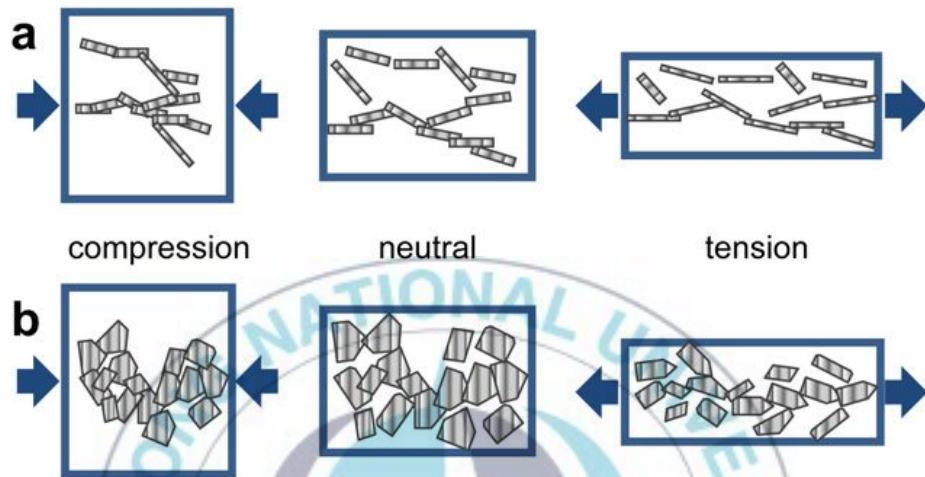


Fig.IV-6 Schematic illustration of piezoresistivity induced by carbon nanofillers: (a)carbon naotubes 1-D filler; and (b) graphene 2-D filler.

V. 나노 탄소 재료 기반의 전기-화학적 구동기

나노 탄소 소재는 중공의 구조와 벌집형태의 다공성 나노 입자들이므로 넓은 표면적을 지니고 있어 외부에서 발생된 화학적 변형에 대한 높은 민감도를 보여 주었고, 흡착되었을 시에는 전기적인 임피던스 특성이 변화하는 특성이 관찰 되었다. 나노 탄소 소재는 탄소와 탄소간의 강한 결합으로 이루어져 있으며, 넓은 표면적을 지니고 있어 우수한 에너지 저장 재료로 활용이 될 수 있을 것으로 기대되었다. 제작된 MWCNT / PS복합 소재의 한쪽 면에 3M테이프를 부착 시켜 복합 소재의 한쪽 면에서만 나노 탄소 소재와 전해질의 이온의 결합이 가능 하도록 제작 하였다. 나노 탄소 복합 소재의 한쪽 면은 이온의 흡착이 발생 하지 않기 때문에 부피의 변화가 일어나지 않으며 나머지 한쪽 면에서만 이온의 흡착되어 형상이 변화 될 수 있다.

본 연구에서는 우수한 기계적, 전기적, 화학적 특성을 지니고 있어 향후 우수한 활용이 예상되는 나노 탄소 재료를 기반으로 하는 구동기를 기계공학적 활용을 위하여 그 특성을 연구하였다. 현재 많은 연구가 이루어진 MWCNT는 그의 공학적 활용을 높이기 위하여 복합소재로 제작한 후 이의 구동 특성을 고찰하였다. 그리고 현재까지는 선행적 연구로 일부 수행되고 있는 그래핀 구동기를 그 재료의 순수 구동 특성을 살펴 보기 위하여 복합소재가 아닌 버킷 페이퍼 형태로 제작하여 구동 실험을 하였다. 이러한 나노 탄소 구동기의 기계공학적 응용을 위해서는 입력전압에 대한 구동기의 출력 특성 연구가 필수적이다. 그러나 현재까지 나노 탄소 구동기의 이와 관련된 특성 연구는 관련 그룹에서 이루어

지고 있지 않으므로 나노 탄소 구동기의 구동 모델 정립을 위한 기초 실험을 진행하였다.



1. 실험 장치 구성

나노 탄소 재료 기반의 전기화학적 구동기는 기존의 문헌과 동일하게 수용액 상태의 전해질과 나노 탄소 재료로 제작한 구동 전극을 이용하여 Fig.V-1과 같이 구성하였다. 구동 전극은 3M테잎에 부착된 MWCNT / PS 복합전극 과 그래핀 필름을 이용하였으며 이를 구동 이온을 공급할 염화나트륨수용액(NaCl, 5M)에 담갔다. 이때 구동전극은 전기-화학적으로 작업 전극(working electrode)에 해당하며, 전해질을 전기 분해시킬 상대전극(counter electrode)은 백금선 으로 구성하였다. 스카치 테잎은 구동전극의 불활성 층(inert layer)으로서 전해질 내에서 나노 탄소 구동전극에 구동전압이 인가되었을 때에 작업 전극인 나노 탄소 전극 측에만 이온이 흡착되어 부피가 팽창하나 불활성 층인 테잎면은 부피의 변화가 없으므로 이들 두 층의 부피 변화차이로 구부러짐을 유도하는 단일 몰핑(uni-morphing) 구동기를 구성한다.

나노 탄소 전기화학적 구동기의 특성 연구를 위한 구동 변위를 Fig.V-2와 같이 측정 시스템을 구성하여 측정하였다. 구동기의 구동전압과 구동주파수는 함수발생기(HP 33120A)를 이용하여 조절하였다. 이때 MWCNT/PS복합소재 전극은 재료의 저항이 크므로 전해질 내에서 전기분해를 통한 이온의 흡착을 위해서는 고전압이 요구되므로 압전 구동에 사용되는 고전압 발생기(TREK Inc., PZD 700)를 추가로 이용하여 80V의 구동 전압을 생성하여 구동 시켰다. 탄소나노 구동기 전극의 구동 변위는 레이저 변위 측정 장치(Keyence LC2400A, LC2450)를 이용하여 측정하였으며, 측정된 변위 값을 상응되는 전압 값으로 환산하

여 오실로스코프의 측정값으로 계측하였다.

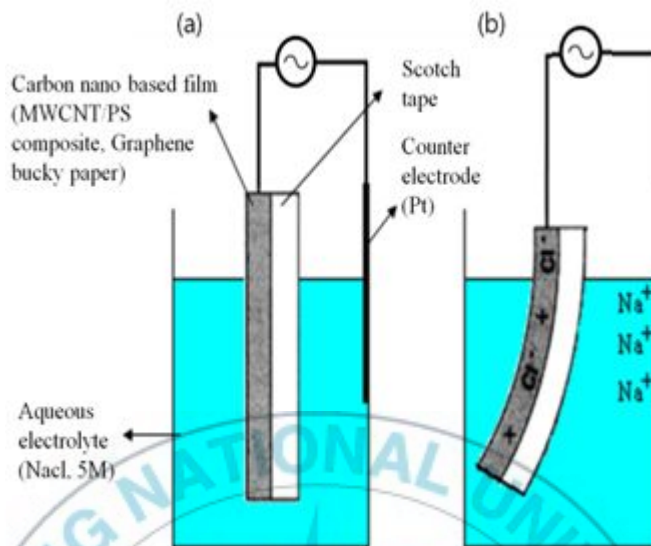


Fig.V-1 Nano carbon electrochemical actuator and its schematic actuating mechanism.[V-1]

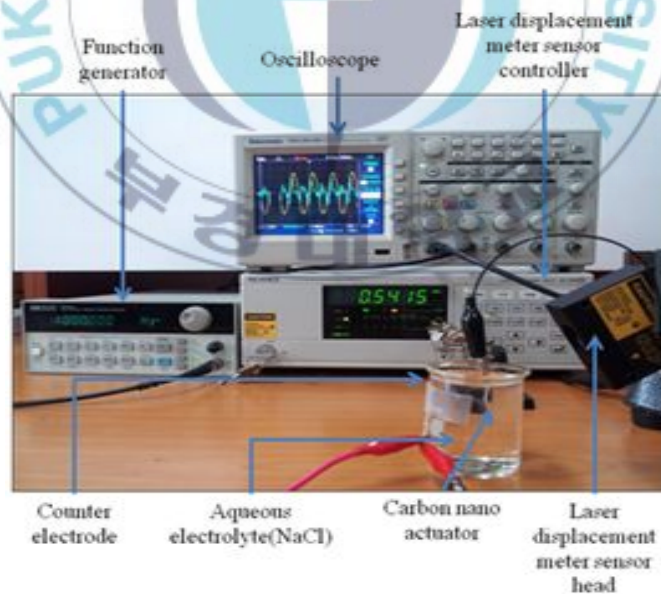


Fig.V-2 Experimental setup for nano carbon actuation in aqueous electrolyte.

2. 전기-화학적 구동기 모델링

본 구동기의 구동력과 변위는 인가전압과 전해질의 농도에 비례하는 특성을 보이고 있다. 이는 본 구동기가 전해질로부터 공급되는 이온이 구동기의 표면에 흡착과 탈착을 하면서 구동 필름의 표면적을 확장시키는 메커니즘에 근거를 하고 있기 때문이다. 또한 구동 전압이 가해진 구동 필름과 전해질의 경계층 사이에는 EDLC가 형성되며 이온의 저장고(reservoir) 역할을 수행하고 있으므로, 구동필름의 정전용량은 이온의 축적도(C_v)와 밀접한 관계가 있다. 따라서 구동기에서 발생시킬 수 있는 스트레인(ε)은 시간영역대(time domain)에서 다음과 같은 모델로 추정할 수 있을 것이다.

$$\varepsilon(t) = \alpha \cdot C_v \cdot V(t) + \frac{\sigma(t)}{E} \quad (1)$$

여기서 α 는 구동기의 발생 스트레인과 구동 필름의 이온 충전율과의 실험적 비례상수 이다. C_v 는 구동표면에 이온이 흡착될 수 있는 능력 이므로 구동 필름의 재료적 특성 및 전해질의 종류와 농도 등에 의하여 결정될 수 있는 매개 변수로서 이에 대한 보다 정확한 규명이 필요하다. $\sigma(t)$ 는 구동기가 발생시키는 응력이고, E 는 구동전극의 탄성 계수이다.

3. 전기-화학적 구동기의 구동 특성

나노 탄소 재료 기반의 전기화학적 구동 특성은 MWCNT / PS복합소재와 그래핀으로 제작된 구동전극을 염화나트륨 수용액 전해질에 담근 후 AC구동전압을 인가 한 후 그 구동 변위를 측정함으로써 특성을 분석하였다.

다음 Fig.V-3은 MWCNT / PS복합소재 전극에 1Hz 5V의 구형파 구동전압을 고전압 발생기에 인가하였을 때의 결과이다.

이때 고전압 구동 드라이버는 80V의 출력 전압을 발생시키며, 레이저 변위계는 구동 변위량을 이에 비례하는 출력전압으로 측정하였다. 본 실험에서 구동전극의 응답이 입력전압에 비하여 다소 늦게 발생하는 것은 구동 특성으로 인한 것이 아니라, 구동전압이 고압 구동 드라이버를 거쳐 발생하는 지연으로 판단된다.

나노 탄소 복합소재 구동전극은 재료의 강성이 있으므로 정현파와 같이 입력 신호가 완만하게 변화하는 구동전압에는 효율적인 변위를 발생시키지 못하였다. 반면에 on-off형태의 그림과 같이 구형파에서는 날카로운 피크치를 지닌 구동 특성을 보였다. 이러한 현상은 구동 변위가 저주파 성분의 구동입력주파수와 더불어 복합소재의 강성으로 인한 고주파성분이 함께 반영되어 출력이 된다고 추정된다.

Fig.V-4은 그래핀 전극에 1Hz, 5V의 구형파 구동전압을 인가하였을 때의 결과이며, 이때 그래핀 구동전극은 재료가 복합소재에 비하여 유연하므로 구동변위가 입력 전압의 형태를 비교적 충실하게 추종하였다.

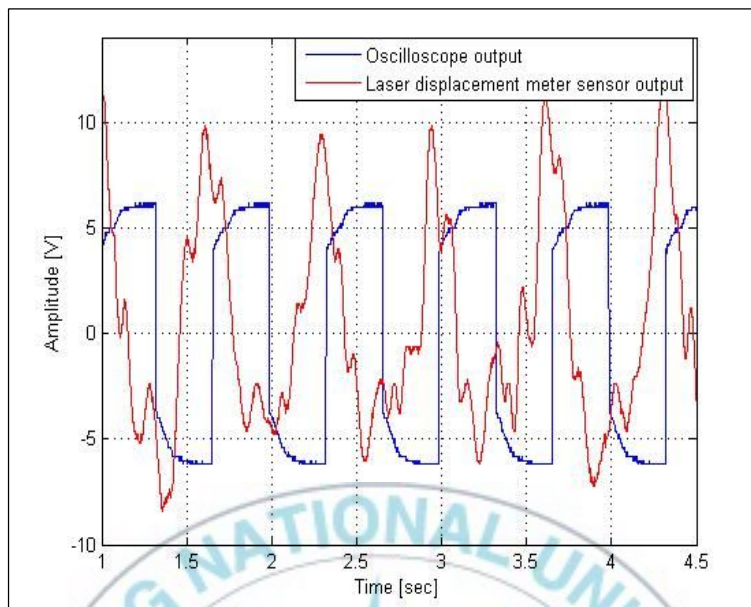


Fig.V-3 MWCNT/PS nano composite actuator displacement output.

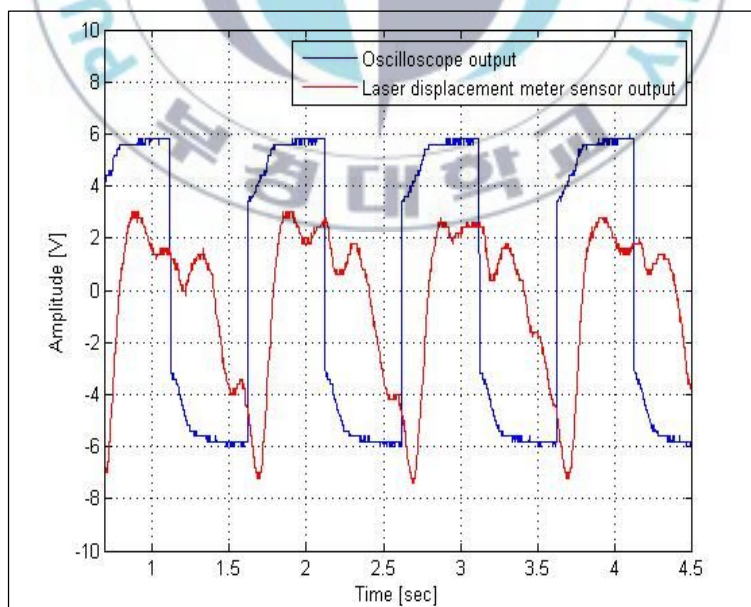


Fig.V-4 Graphene actuator displacement output.

VI. 부식 측정을 위한 전기적 임피던스 변화 실험

1. 부식 센서

최근 구조물의 노후화로 인해 유지관리에 관한 중요성이 부각되면서 구조물의 건전성 평가(Structural Health Monitoring) 기술에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. CNT는 미세한 다공질의 넓은 표면적을 지는 소재이므로 뛰어난 이온과 가스의 흡착 물질로 연구가 되고 있다.[VI-1] 이와 같은 연구에 기인하는 CNT복합재료를 부식 등과 같은 재료의 화학적인 변화나 오염들을 측정하는 센서로 활용하기 위한 기초 실험을 수행하였다.

제작된 MWCNT / Nafion복합 소재에 오염이 발생하게 되면 오염에 따른 이물질이 복합 소재의 표면에 흡착되면서 나노 탄소 소재가 가지고 있는 전기적 임피던스 특성(저항, 정전용량)이 변화 하게 되고 이러한 특성을 이용하여 부식 센서로서 사용하기 위한 선행 연구를 진행하였다.

Fig.VI-1은 MWCNT / Nafion복합 재료 센서 전극의 표면에 화학적 버퍼 용액(chemical buffer solution, Fisher Scientific SB10840), 염화나트륨 수용액(sodium chloride, DUKSAN, 1M) 그리고 증류수(DI water)를 떨어뜨린 후에 복합 재료의 저항 변화와 정전용량의 변화를 LCR메타(LCR Meter, Hioki 3522)를 이용하여 측정한 결과이다.

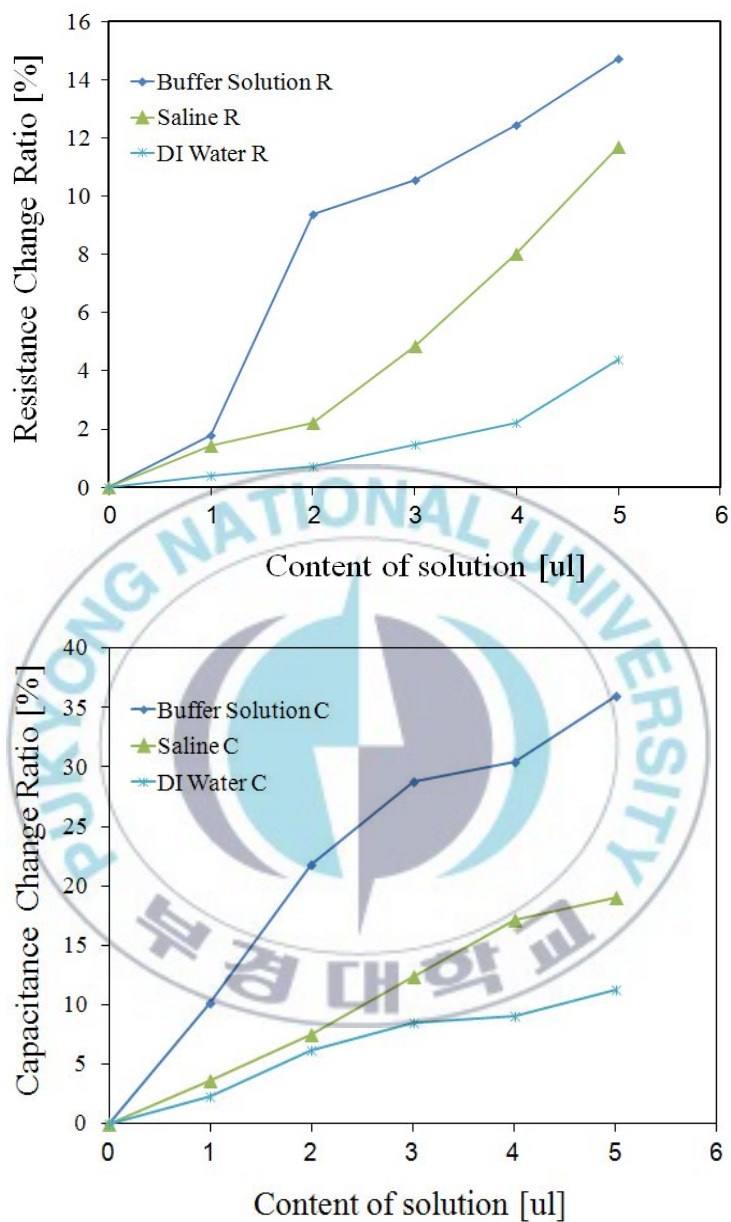


Fig.VI-1 MWCNT / Nafion composite against DI water, saline and pH7 Buffer (a)changes in electrical resistance and (b) changes in electrical capacitance.

모든 용액들을 복합소재에 떨어 뜨려 완전히 흡수가 된 후에, 전기적 임피던스 변화 값을 측정하였다. 용액을 떨어뜨린 후 증류수에 의해서 는 미비한 저항 변화 값을 보이지만 염화나트륨 수용액과 pH7의 버퍼 용액에 대해서는 급격한 변화를 보인다. 이는 염화나트륨 수용액과 버퍼 용액의 이온들이 다공질의 넓은 표면적을 지닌 MWCNT / Nafion 복합소재의 표면에 흡착되어 확산 층(diffusion layer)에 의한 효과로 전기적 변화를 일으킨 것으로 추정된다. 이와 같은 재료에 발생하는 부식 이나 화학적인 변화를 CNT복합소재의 화학적 흡착성과 이로 인한 전기적 임피던스의 측정에 의하여 측정 할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 결과들은 향후 CNT기반의 복합 소재를 이용하여 부식이 예상되는 구조물에 접착을 하여 부식의 진행에 따른 복합 재료의 전기적 임피던스 변화율을 이용한 부식 정도의 측정을 통한 구조물의 건전성 감시에 사용될 수 있을 것으로 예상된다.[VI-2]

2. 부식 센서 실험 장치 구성

탄소강(SM40C)에 부식을 발생시켜 부식에 따른 복합소재의 전기적 임피던스 변화를 측정하기 위하여 아래의 Fig.VI-2, VI-3과 같은 실험 장치를 구성하였다.

시간의 진행에 따라 탄소강에 생성되는 부식을 감지하기 위하여 MWCNT / Nafion 복합소재를 탄소강의 한쪽 면에 부착을 시키고 전도성 에폭시를 통하여 도선을 하여 전극으로 제작을 하고 접착용 에폭시를 이용하여 복합소재의 양 끝단을 탄소강과 부착을 시켜 부식의 측정을 위한 실험 장치를 구성하였다. 이전 실험에서 복합 소재의 임피던스 변화에 가장 작은 영향을 주는 것으로 추정되는 증류수를 이용하여 탄소강을 부식시켰다.

부식이 발생 할 때와 부식이 없는 상황에서의 전기적 임피던스의 변화를 비교 분석하기 위하여 위의 방식과 동일하게 제작된 탄소강과 복합소재를 준비하여 부식이 발생하지 않는 기준점으로 측정하였다.



Fig.VI-2 A sample of CNT / Nafion composite (5wt%) sensor electrode (20x50x0.02mm) on metal specimen.



Fig.VI-3 Experimental setup for MWCNT / Nafion corrosion sensor.

3. 부식에 대한 전기적 임피던스 특성 변화

나노 탄소 복합소재의 부식 센서로서의 가능성을 확인하기 위하여 탄소강(SM40C)에 MWCNT / Nafion 복합소재를 에폭시와 3M테이프를 이용하여 부착시킨 뒤 대기압의 상온 환경에서 자연 부식을 발생시켜 복합소재의 전기적 임피던스의 변화를 측정하여 분석하였다.

다음의 fig.VI-4은 40시간동안 2시간 단위로 복합소재의 저항(R)과 정전용량(C)을 측정한 후 전기적 임피던스의 변화율로 환산하여 나타낸 그래프이다.



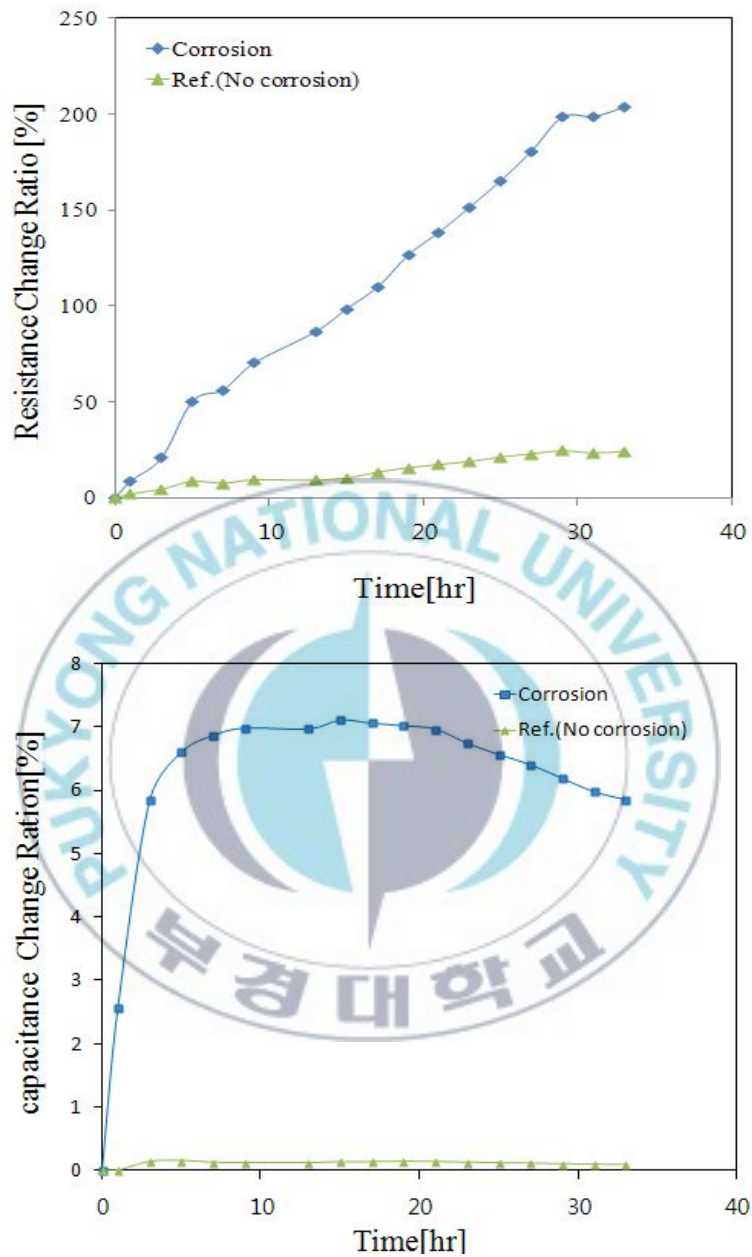
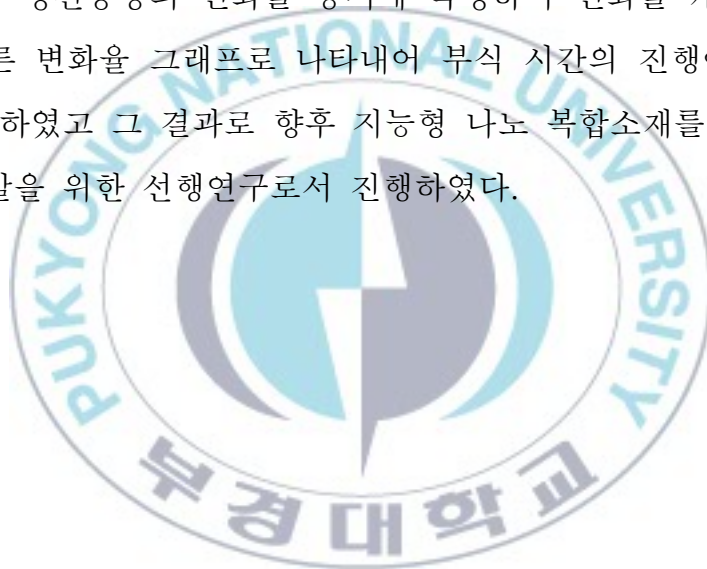


Fig.VI-4 MWCNT / Nafion electrodes for corrosion sensor of (a)electrical resistance change pattern of and (b)electrical capacitance change pattern.

위의 Fig.VI-4의 그래프의 결과에서 보듯이 부식의 발생에 따라서 복합소재의 저항과 정전용량의 변화율이 크게 변화하는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 부식이 발생함에 따라서 생성된 부식 이물질이 MWCNT / Nafion복합소재의 표면에 흡착이 되어 복합소재의 전기적 특성을 변화 시키게 되고 이에 따라서 복합소재의 저항과 정전용량이 변화하게 되었다. 지금까지의 부식에 관한 연구에서는 저항 또는 정전용량만을 측정하는 연구가 수행되었지만 본 연구에서는 저항 및 정전용량의 변화를 동시에 측정하여 변화를 계측하고 이를 시간에 따른 변화율 그래프로 나타내어 부식 시간의 진행에 따른 변형률을 확인 하였고 그 결과로 향후 지능형 나노 복합소재를 이용한 부식 센서의 개발을 위한 선행연구로서 진행하였다.



IV. 결론

본 연구에서는 나노 탄소 소재인 MWCNT와 그래핀을 충전재로 사용하고 폴리머 재료인 에폭시와 PS 및 Nafion을 기저재료로 사용하여 지능형 나노 복합소재를 제작하고 스트레인 측정을 위한 이들의 전왜 특성 연구와 전기-화학적 구동기 및 부식센서로서의 특성을 연구하였다

에폭시를 스트레인 센서로서 사용한 목적은 우선, 구조용 재료로 다양한 분야에서 사용하고 있고, 향후에 공학현장에서 실제 사용 시 경제적으로 가격이 저렴하며, 점도유지가 용이 하고, 제작공정의 간편하고 높은 기계적 강도를 가지고 있어 현재 사용되고 있는 스트레인 센서를 보완 할 수 있을 것으로 사료되어 에폭시를 사용하게 되었다.

PS를 스트레인 센서로서 사용한 이유는 유연성을 가지는 EPDM이나 우레탄을 이용한 연구에서는 기계적인 외부의 힘인 인장과 압축 상황에서 모두 저항이 증가하는 현상을 보였지만, PS의 경우에는 유연성을 가지고 있으면서 기존의 유연성 폴리머 보다 높은 기계적 강도를 나타내기 때문에 인장과 압축에 대한 양호한 선형성을 보이며 구입하기 편하고 제작공정의 편리함 때문에 선택하여 실험하였다. 향후에 폴리머재료의 특성에 따른 기저재료의 거동이 연구되어야 할 것으로 사료 된다.

나노 탄소 소재 / 에폭시 지능형 복합 소재의 스트레인 측정 특성을 연구하기 위하여 스트레인에 따른 저항변화 측정을 통한 이들의 전왜 특성을 실험하였다. 그리고 MWCNT / 에폭시 복합소재의 MWCNT함량비에 따른 비저항과 게이지 율을 측정한 후 비교 분석 실험과 1차원의 CNT와 2차원인 그래핀의 구조적인 특성을 비교 분석하여 지능형 복합소재의 전왜성 메커니즘을 규명하였다.

MWCNT / 에폭시 복합소재는 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 비저항이 지수적으로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 게이지 울도 비저항의 변화와 유사하게 함량이 증가함에 따라 지수적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 유사 경향을 통하여 CNT복합 재료에 있어서 재료의 전기 전도성과 스트레인 감도는 밀접한 관계가 있으며, 이들의 전왜성은 나노 충전재인 CNT간의 상호 접촉 저항이 크게 기인한다고 추정된다.

복합 소재 내의 충전재의 함량비에 따른 전왜 특성이 차이가 나는 이유는 크게 두 가지의 영향에 의해 발생 할 것으로 추정하고 있다. 우선 첫 번째로, 복합 소재의 충전재 함량비가 낮게 되면 복합 소재 자체가 가지고 있는 전기 저항의 값이 크게 되고, 이에 따라 외부의 기계적 변형이 가해질 때 저항의 절대값이 크게 변화하게 되어 이러한 특성을 보이는 것으로 사료된다.

두 번째는 복합 소재 내에 충전재의 함량이 많게 되면 기계적 변형에 의해 충전재의 접촉 형태가 변화하게 되지만 주변에 나노 소재들이 다량 분포되어있어 한쪽의 나노 소재와 접촉이 차단되더라도 다른 소재와의 접촉이 이루어져 나노 탄소 소재간의 접촉 형태는 변화 하지만 접촉 저항의 차이가 작게 발생하여 전왜 특성이 함량이 낮은 것 보다 작게 발생 하는 현상이 발생 하는 것으로 사료 된다.

1차원 구조를 가지는 CNT에 비하여 2차원 구조를 가지는 그래핀의 게이지 울이 약 400%이상 높게 나오는 것을 확인하여 나노 탄소 소재들이 가지는 구조적인 특성으로 인하여 접촉 저항의 면적이 크게 차이가 나게 되고 이에 따라 CNT보다 그래핀의 스트레인 센서로서의 전왜 특성이 우수할 것으로 추정된다.

현재 연구에서 사용하고 있는 모델링은 매크로 스케일에서의 나노 탄소 소재가 기저재료 내에서 거동할 경우에 적용하기 위한 모델링이기 때문에 마이크로 스케일에서는 적합하지 않을 것으로 사료된다. 본 연구에서는 기저재료 내에서 충전재료 자체의 특성변화(개별적인 나노 소재의 굽힘에 따른 전기적 임피던스 변화) 보다는 충전재들 간의 영향(나노 소재들 간의 접촉면적의 차이로 인한 전왜 특성 발생)이 더 큰 변화를 나타낼 것으로 가정하고 연구를 진행하였다.

인공근육과 같은 구동기의 개발을 위하여 나노 탄소 소재 기반의 전기화학적 구동기의 특성을 연구하였다. 제작된 MWCNT / PS, 그래핀 구동기는 구동변위가 입력 전압의 형태를 비교적 충실하게 추종함으로써 새로운 구동기의 개발 가능성을 보여주었다. 향후에는 이 구동기의 용액의 몰 농도에 따른 스트레인 변화량과 전압 및 주파수 변화에 따른 스트레인 변화량의 정량적인 연구가 진행될 예정이다. 향후 그래핀 기반의 구동 전극재료와 CNT기반의 구동 전극의 특성이 서로 다른 재료의 특성으로 인하여 추가적인 정성적/정량적 실험을 통한 특성 비교가 수행될 계획이다. 그래핀은 CNT에 비하여 벌크 재료로 개발하였을 때에 그 특성이 우수하므로 전기화학적 구동 전극의 개발에 유리할 것으로 예상이 된다.

본 연구의 대상인 나노 탄소 구동기는 나노 크기의 소재를 기반으로 제작되므로 나노 스케일의 구조의 제어가 가능할 것으로 기대된다. 또한 이 구동기는 낮은 전압과 간단한 제어 회로로 구동기를 구현할 수 있으므로 향후 MEMS 및 나노 구동장치로 응용이 가능할 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 각각의 나노 탄소 소재들은 작은 변형과 작은 힘을 발생시키지만 이를 벌크 재료 또는 복합 재료 화를 시킬 수 있다면 이

들을 직렬 또는 병렬로 연결시킨 집단형(multi)구동 시스템의 구성을 통하여 더 강한 구동력과 더 큰 변위를 얻을 수 있을 것이다. 예를 들어 직렬로 길게 연결된 나노 탄소 구동기는 다중 관절 로봇에 필요한 원운동을 달성할 수 있으며 나노 탄소 구동기의 전기 작동을 기반으로 한 집단형 구동기는 유연성을 지니고 있을 뿐만 아니라 인체의 근섬유와 같이 복수로 활용되어 기어나 지렛대와 같은 힘의 증폭기구가 요구되지 않은 적층형 인공 근육으로 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

구조물의 건전성 평가를 위한 부식센서에 관한 연구가 진행 되었다. MWCNT / Nafion 복합 소재를 제작하여 SM40C의 탄소강의 부식을 시간에 따른 저항 및 정전용량의 변화율을 측정하여 실험을 진행하였다. 이러한 연구는 향후 구조물에 발생 할 수 있는 부식에 관하여 저항과 정전용량의 전기적 임피던스의 변화율을 통하여 부식이 발생 할 것으로 추정 되는 구조물의 건전성 감시를 가능하게 할 것으로 추정된다.

VIII. 참고 문헌

- [1] Kim, Y. J., Cha, J. Y., Ham, H., Huh, H., So, D. S. and Kang, I., (2011), "Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene," Current Applied Physics, Vol.11, No.1, pp.s350-s352.
- [2] Cha, J. Y. and Kang, I., (2011), "Nano Carbon Material Based Electrochemical Actuators," Journal of the Korean Society for Precision Engineering, Vol.28, No.11, pp.1251-1258.
- [3] Kang, I., (2005), "Carbon Nanotube Smart Materials", Division of Research and Advanced of the University of Cincinnati.
- [4] Kim, J. H., (2011), "A Strain Positioning System using Carbon nanotube Flexible Sensors For Structural Health Monitoring", Department of Mechatronics Engineering of the Pukyong National University.

I. 서론

- [I-1] Wood, J. R. and Wagner, H. D., (2000), "Single-wall carbon Nanotube as molecular pressure sensors," Applied Physics Letters, Vol.76, No.20, pp.2883-2885.
- [I-2] Kang, I. P., Schulz, M. J., Kim, J. H., Shanov, S. and Shi, D.,

- (2006), "A Carbon Nanotube Strain Sensor for Structural Health Monitoring," *SmartMaterials and Structures* , Vol. 15, No. 3, pp. 737-748.
- [I-3] Knite, M., Tupureina, V., Fuith, A., Zavickis, J. and Teteris, V., (2006), "Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain," *Materials Science and Engineering:C*, Vol.27, pp. 1125–1128.
- [I-4] Loh, K. J., Kim, J. H., Lynch, J. P., Kam, N. W. S. and Kotov, N. A., (2007), "Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube–polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing," *SmartMater. Struct.*, Vol.16, No.2, pp.429–438.
- [I-5] Chang, W. S., Song, S. A., Kim, J. H. and Han, C. S., (2009), "Fabrication of Carbon Nanotube Strain Sensors," *KSME(B)*, Vol.33, No.10, pp.773~777.
- [I-6] Son, Y., Takemura, K. and Park, S., (2010), "Development of multi-DOF Ultrasonic Motor Using PZT," *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, Vol. 27, No.4, pp. 53 -62.
- [I-7] Tiem, M. T., Kim, J. H. and Goo, N. S., (2010), "Design of a Piezocomposite Generating Element and Its Characteristics," *KSME-A*, Vol. 34, No. 7, pp. 867-872.
- [I-8] Lee, K.T., Kim, J. S. Kim, H. S. and Ahn, S. H., (2011), "Design and Fabrication of a Smart Flexible Structure using Shape Memory Alloy," *KSPE*, pp.789-790.
- [I-9] Lee, S. W., Chung, D. K., Song, K. Y., Kim, H. and Chu, C. N.,

- (2010), "Manufacturing of Shape Memory Alloy Actuator using Wire EDM," KSPE, pp. 149-150.
- [I-10] Koh, J. S., Jung, G. P. and Cho, K. J., (2010), "Development of Biomimetic Gripper Using Shape Memory Alloy Coil Actuator and Composite Materials," KSPE, pp. 591-592.
- [I-11] Kim, S. W., Noh, M. K. and Cho, K. J., (2010), "The Flea Inspired Small-scale Jumping Robot with Composite and Shape Memory Alloy(SMA) Spring Actuator," KSPE, pp. 193-194.
- [I-12] Kim, S. S., Ki, S. J., Song, H. D., Kim, H. I., Oh, I. K., Yang, S. M. and Kee, C. D., (2011), "Development of Bacterial Cellulose Actuator using Conducting Polymer," KSPE, pp.287-288.
- [I-13] Oh, I. K., Jeon, J. H. and Wang, X. L., (2009), "Biomimetic Polymer Actuators and Their Applications," KSME, pp.57-60.
- [I-14] Baughman, R., Cu, C., Zakhidov, A., Iqbal, Z., Barisci, J., Spinks, G., Wallace, G., Mazzoldi, A., De Rossi, D., Rinzler, A., Jaschinski, O., Roth, S. and Kertesz, M., (1999), "Carbon nanotube actuators," Science, Vol. 284, No. 5418, pp 1340-1344.
- [I-15] Gao, M., Dai, L., Baughman, R., Spinks, G. and Wallace, G., (2000) "Electrochemical properties of aligned nanotube arrays: basis of new electromechanical actuators". SPIE, Vol. 3987, No.18, pp 18-24.
- [I-16] Roth, S. and Baughman, R., (2002) "Actuators of Individual

- Carbon Nanotubes,” *Current Applied Physics*, Vol. 2, No. 4, pp 311-314.
- [I-17] Spinks, G., Wallace, G., Fifield, L., Dalton, L., Mazzoldi, A., Rossi, D., Kharyrullin, I. and Baughman, R., (2002), “Pneumatic Carbon Nanotube Actuators”. *Advanced Materials*, Vol.14, No.23, pp.1728-1732.
- [I-18] Fukushima, T., Asaka, K., Kosaka, A. and Aida, T., (2005), “Fully Plastic Actuator through Layer-by-Layer Casting with Ionic-Liquid-Based Bucky Gel,” *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.44, pp.2410 –2413.
- [I-19] Torop, J., Palmre, V., Arulepp, M., Sugino, T., Asaka , K. and Aabloo, A., (2011), “Flexible supercapacitor-like actuator with carbide-derived carbon electrodes,” *C A R B O N* 4 9, pp.3 1 1 3 –3 1 1 9.
- [I-20] Lee, C., Wei, W., Kysar J. W., and Hone, J., (2008), “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *SCIENCE*, Vol. 321, No.5887, pp.385-388.
- [I-21] Xie, X., Qu, L., Zhou, C., Li, Y., Zhu, J., Bai, H., Shi, G. and Dai, L., (2010), “An Asymmetrically Surface-Modified Graphene Film Electrochemical Actuator,” *ACNano*, Vol. 4, No. 10, pp.6050-6054.
- [I-22] Liang, J., Huang, Y., Oh, J., Kozlov, M., Sui, D., Fang, S., Baughman, R. H., Ma, Y. and Chen, Y., (2011),

- "Electromechanical Actuators Based on Graphene and Graphene/Fe₃O₄ Hybrid Paper," *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 21, No. 19, pp. 3778-3784.
- [I-23] Iijima, S., (1991), "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol.354, pp.56~58.
- [I-24] Iijima, S. and Ichihashi, T., (1993), "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, Vol.363, pp.603~605.
- [I-25] Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazpuez, J. and Reyer, R., (1993), "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, Vol.363, pp.605~607.
- [I-26] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E. and Smalley, R. E., (1996), "Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes," *Science*, Vol.273, No.5274, pp.483~487.
- [I-27] Forro, L. and Schonenberger, C., (2001), "Physical properties of Multi-wall nanotubes," *Topics in Applied Physics*, Vol.80, pp329~391.
- [I-28] Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegal, M. P. and Provencio, P. N., (1998) "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass," *Science*, Vol.282, No.5391, pp.1105~1107.
- [I-29] Dravid, V. P., Lin, X., Wang, Y., Wang, X. K., Yee, A.,

- Ketterson, J. B. and Chang, R. P. H., (1993), "Buckytubes and Derivatives: Their Growth and Implications for Buckyball Formation," *Science*, Vol. 259, No.5101, pp.1601~1604.
- [I-30] Baker, R. T. and Harris, P. S., (1978), "In Chemistry and Physics of Carbon," Marcel Dekker, New York, vol.14, pp83-165.
- [I-31] Endo, M., Takeuchi, K. Kobori, K., Takahashi, K. Kroto, H. W. and Sarkar, A., (1995), "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon-fibers," *Carbon*, Vol.33, No.7, pp.873~881.
- [I-32] Bower, C., Zhu, W., Jin, S. and Zhou, O., (2000), "Plasma-induced alignment of carbon nanotubes," *Appl. Phys Lett.*, Vol.77, No.6, pp.830~832.
- [I-33] Yu, J., Wang, E. G. and Bai, X. D., (2001), "Electron field emission from carbon nanoparticles prepared by microwave-plasma chemical-vapor deposition", *Appl. Phys Lett.*, Vol.78, No.15, pp.2226~2228.
- [I-34] <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Nov/gap.html>
- [I-35] Lee, C., Wei, W., Kysar J. W., and Hone, J., (2008), "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *SCIENCE*, Vol. 321, No.5887, No.5887, pp.385-388.
- [I-36] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C. N., (2008), "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Letters*, Vol.8,

No.3, pp.902~907.

- [I-37] Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H. L., (2008), "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," Solid State Communications, Vol.146, pp.351~355.
- [I-38] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. and Ruoff, R. S., (2008), "Graphene-Based Ultracapacitors," Nano Letters, Vol.8, No.10, pp.3498~3502.
- [I-39] Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T. and Ruoff, R. S., (2007), "Preparation and characterization of graphene oxide paper," Nature, Vol.448, pp.457~460.

II. 나노 탄소 소재 분산

- [II-1] KISTI, (2005), "Disperiaon of Carbon Nanotube,".
- [II-2] Esumi, K. Ishigami, M. Nakajima, A. Sawada, K. and Honda, H., (1996), "Chemical treatment of carbon nanotubes," Carbon, Vol.34, No.2, pp.279~281.
- [II-3] Shelimov, K.B., Esenaliev, R.O., Rinzler, A.G., Huffman, C.B. and Smalley, R.E., (1998), "Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration," Chemical Physics Letters, Vol.282, No.5, pp.429~434.

- [II-4] Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M. Dettlaff-Weglikowska, U., Quintel, A., Duesberg, G. S., Choi, Y. M., Downes, P., Hulman, M. and Roth, S., (2001), "Hydrogen storage in sonicated carbon materials," *Applied Physics A*, Vol.72, No.2, pp.129~132.
- [II-5] Lu, K.L., Lago, R.M., Chen, Y. K., Green, M. L. H., Harris, P. J. F. and Tsang, S.C., (1996), "Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound," *Carbon*, Vol.34, No.6, pp.814~816.
- [II-6] Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H. J., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., Huffman, C. B., RodriguezMacias, F., Shon, Y. S., Lee, T. R., Colbert D. T. and Smalley, R. E., (1998), "Fullerene Pipes," *Science*, Vol.280, No.5367, pp.1253~1256.
- [II-7] Krstic, V., Duesberg, G. S., Muster, J., Burghard, M. and Roth, S., (1998), "Langmuir-Blodgett Films of Matrix-Diluted Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Mater.*, Vol.10, No.9, pp.2338~2340.
- [II-8] Duesberg, G. S., Muster, J., Krstic, V., Burghard, M. and Roth, S., (1998), *Applied Physics A*, Vol.67, No.1, pp.117~119.
- [II-9] Jin, Z. X., Huang, L., Goh, S. H., Xu, G. Q. and Ji, W., (2000), "Characterization and nonlinear optical properties of a poly(acrylic acid)-surfactant-multi-walled carbon nanotube complex," *Chemical Physics Letters*, Vol.332, No.5, pp.461~466.
- [II-10] Bandyopadhyya, R., Nativ-Roth, E., Regev, O. and Yerushalmi-Rozen, R., (2002), "Stabilization of Individual Carbon

Nanotubes in Aqueous Solutions," Nano Lett., Vol.2, No.1, pp.25~28.

III. 나노 탄소 기반 벌크 소재 제작

- [III-1] Knite, M., Tupureina, V., Fuith, A., Zavickis, J. and Teteris, V., (2006), "Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain," Materials Science and Engineering: C, Vol.27, No.5, pp. 1125–1128.

IV. 스트레인 측정을 위한 전왜 특성 실험

- [IV-1] Kim, H. S., Park, B. H., Yoon, J. S. and Jin, H. J., (2007), "Thermal and electrical properties of poly(l-lactide)-graft-multiwalled carbon nanotube composites," European Polymer Journal, Vol.43, No.5, pp.1729~1735.

V. 나노 탄소 재료 기반의 전기-화학적 구동기

- [V-1] Baughman, R., Cu, C., Zakhidov, A., Iqbal, Z., Barisci, J., Spinks, G., Wallace, G., Mazzoldi, A., De Rossi, D., Rinzler, A., Jaschinski, O., Roth, S. and Kertesz, M., (1999), "Carbon nanotube actuators," Science, Vol. 284, No. 5418, pp 1340-1344.

VI. 부식 측정을 위한 전기적 임피던스 변화 실험

- [VI-1] Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M. and Zettl, A., (2000), "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes," Science, Vol.287 No.5459 pp. 1801-1804.
- [VI-2] Kang, I., (2009), "A Study on Sensing Characteristics of Carbon Nanotube Smart Composite Nano Sensors Based on Electrical Impedance Measurement," Journal of the Korea Society for Power System Engineering, Vol.13, No.1, pp.65-71.



감사의 글

먼저 항상 모자란 저를 열정적으로 지도해주시고 올바른 연구를 위한 연구의 방향을 제시해 주신 강인필 지도교수님께 진심으로 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 또한 대학원 생활동안 많은 도움을 주신 **BK21**사업팀 양보석 교수님 이하 참여 교수님들과 조교 선생님께 감사드립니다.

대학원 생활을 시작하면서 실험실 생활에 적응할 수 있도록 도와준 진호 형님과 실험에 큰 도움을 준 정영이 형님에게 고마움을 전합니다. 또 대학원 생활동안 저에게 많은 도움을 준 종민, 창민, 상균, 자성, 종철, 진석에게 고마움을 전하며, 기타 메카트로닉스 공학과 선·후배님들과 기계자동차 공학과 선·후배님들, 학과 사무실 조교 선생님들에게 감사한 마음을 전합니다. 부족한 저를 도와 열심히 실험실을 이끌어 준 후배 성용, 한슬용, 백규, 승우, 상현, 유비에게 고맙고 미안한 마음을 전합니다.

타지생활동안 고향에서 항상 든든한 지원군이 되어준 승현, 지원을 비롯한 포항 친구들과 기숙사 동생들인 보인, 경민, 진원, 성환, 지환이와 진수, 상현, 창완, 재환, 준호 등 친구들과 항상 옆에서 힘이 되어준 민정이에게 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 저를 믿어 주시고 아낌없이 사랑해 주시는 부모님과 근처에서 제게 큰 힘이 되어준 누나들과 매형들 및 기타 가족과 친지 분들에게 미안함과 감사의 말씀을 전합니다.

2011년 12월

차 주 영