

CNT/PVDF 압전 복합막의 제작과 전기적 특성

이선우^{1,a}, 정낙천²

¹ 인하공업전문대학 전기정보과

² 인하대학교 전기공학과

Fabrication of CNT/PVDF Composite Film and Its Electrical Properties

Sunwoo Lee^{1,a} and Nak-Chun Jung²

¹ Department of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

² Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 19, 2013; Accepted July 24, 2013)

Abstract: The carbon nanotube / poly-vinylidene fluoride (CNT/PVDF) composite films for the nano-generator devices were fabricated by spray coating method using the CNT/PVDF solution, which was prepared by adding PVDF pellets into the CNT dispersed N-Methyl-2-pyrroli-done (NMP) solution. The flexible CNT/PVDF composite films were investigated by the scanning electron microscopy, which revealed that the CNTs were uniformly dispersed in the PVDF matrix and thickness of the films was approximately 20 μm . Fourier transform infra-red spectra were used to investigate crystal structure of the as-spray-coated CNT/PVDF films, and we found that they revealed extremely large portion of the β phase PVDF. The capacitance of the CNT/PVDF films increased by adding CNTs into the PVDF matrix, and finally saturated. However, the resistance didn't show any saturation effect in the CNT concentration range of 0~4 wt%. Finally, the resulting nano-generator devices revealed reasonable current output after given mechanical stress.

Keywords: CNT/PVDF composite film, Spray coating method, Piezoelectricity, Electrical property

1. 서론

에너지 위기가 고조되면서 주변 환경의 버려지는 에너지를 채집하여 에너지를 생산하는 자가 발전이 큰 관심을 받고 있다 [1]. 에너지 자가 발전 소자를 제작하기 위한 재료 중에서 큰 관심을 받고 있는 것

중의 하나가 압전재료이다 [2]. 압전효과를 이용하여 물리적인 변형을 전기적인 에너지로 변환하려는 시도가 꾸준히 진행되고 있으며, 주로 큰 압전 상수를 가지는 세라믹을 이용하고 있다. 그러나 세라믹 재료는 단단하고 깨지기 쉬운 치명적인 단점을 가지고 있기 때문에 유연한 소자로의 적용을 위해서는 세라믹 재료의 단점을 극복해야 하며 대체 재료로서 각광을 받고 있는 물질이 고분자 압전재료이다 [3]. 이 중 가장 많은 연구가 진행되고 있는 것이 PVDF이며, PVDF는 화학적으로 안정하며 높은 유전율로 인해 압전소자로의 응용이 기대되는 고분자 물질이다. PVDF는 결정의 배열 형태에 따라 α , β , γ , δ 형의 4종이 존재

a. Corresponding author; swlee@inhatc.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하며 물질 내부에서 공존하고 있다 [4]. 이중 전자 소자로의 적용이 가능한 압전 특성을 나타내는 것이 β 형 PVDF이다. 압전 특성이 큰 PVDF 필름을 얻는 방법은 β 형 결정을 한 방향으로 정렬하는 방법이 일반적이며, 필름을 길이 방향으로 4배 이상 연신하는 방법과 필름 양단에 수~수십 MV의 높은 고전계를 인가하여 얻는 방법이 이용되고 있다 [5].

복합재료에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 물질 중에 대표적인 것이 탄소나노튜브이다. CNT는 1차원 구조를 가지고 있기 때문에 완전한 결정에서는 충돌에 의해 발생하는 저항이 존재하지 않을 수 있지만, 실제의 CNT에서는 결함에 의해 발생하는 충돌로 인한 저항이 발생한다. 그럼에도 불구하고 CNT는 탄소 원자가 강한 공유결합으로 구성되어 있기 때문에 일렉트로 마이그레이션에 대한 내성이 크고 기계적인 강도가 우수하여 [6], 전기적인 전도성뿐만 아니라 허용전류량 측면에서도 매우 우수한 재료이다 [7]. CNT의 이와 같은 특성을 이용하면 복합재료에 도전성을 부여하여, 고분자 재료를 이용한 유연한 전자 소자의 개발을 위한 우수한 재료로서 응용이 가능할 것이라 기대되고 있다 [8,9]. 또한 탄소나노튜브는 PVDF에서 가장 큰 압전 상수를 가지는 β 형 PVDF의 결정화를 유도하는 것으로 알려져 있다 [10]. 따라서 탄소나노튜브와 PVDF의 복합재료는 β 형 PVDF의 비율이 가장 큰 PVDF를 얻을 수 있는 매우 효과적인 조합이다.

본 논문에서는 스프레이 코팅법을 이용하여 CNT/PVDF 압전 복합체를 제작하여 전기적 특성과 물리적인 변형에 의한 출력 전류의 거동에 대해 논의한다.

2. 실험 방법

탄소나노튜브를 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 용매를 사용하여 분산하였다. 100 ml의 NMP에 0.01~0.02 wt%의 CNT를 넣고 48시간 동안 초음파 처리하여 분산하였다. 분산된 CNT/NMP 용액 안에 1 wt%의 PVDF 펠렛을 첨가하여 교반기 위에서 85°C의 온도에서 250 rpm의 속도로 24시간 동안 스테어링 후, 다시 3시간 동안 초음파 처리를 실시하여 1~2 wt%의 CNT/PVDF 혼합용액을 제작하였다. CNT/PVDF의 혼합용액을 이용하여 스프레이 코팅법으로 글래스 기판에 박막을 제작하였다. 코팅하는

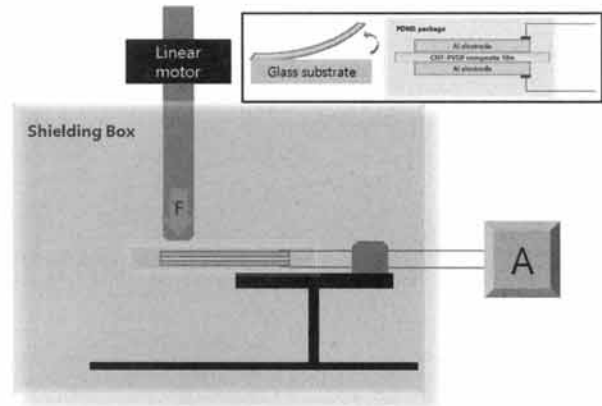


Fig. 1. Structure of the CNT/PVDF films (inlet) and schematic of the output current measuring system.

동안에 기판은 210°C의 온도로 가열하여 분산 용매로 쓰인 NMP를 박막 제작 과정에서 완전히 제거하였다.

스프레이 코팅법으로 제작한 CNT/PVDF 복합막의 결정구조를 조사하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다. 또한 스프레이 코팅법에 의한 자기분극 효과를 비교하기 위해 캐스팅법으로 PVDF 박막을 제작하였으며, CNT의 도입에 의한 β 형 PVDF 결정의 변화를 비교하기 위해 스프레이 코팅법으로 PVDF 박막을 제작하여 각각의 박막에 대해 FT-IR 스펙트럼 분석을 수행하였다. 박막의 제조 조건에 따른 압전 특성의 변화를 고찰하기 위해 박막의 물리적인 변형에 의한 출력전류의 변화를 측정하였다. 측정 시스템은 그림 1과 같이, 리니어 모터를 사용하여 일정한 크기의 힘을 박막에 인가하여 박막을 변형시킨 경우에 발생하는 출력을 전류계를 이용하여 측정하였다.

CNT/PVDF 압전 복합막을 전기소자에 적용하는 경우의 전기적인 특성을 조사하기 위해 저항과 정전용량을 측정하였으며, 저항은 Keithley 2400을 이용하여 전압-전류 특성으로부터 도출하였고, 정전용량은 HP 4192A를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

스프레이 코팅법의 영향과 CNT의 도입에 의한 결정구조의 변화를 조사하기 위해 캐스팅법과 스프레이 분사법으로 제작한 PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 FT-IR 스펙트럼을 분석하였으며, 그 결과를 그

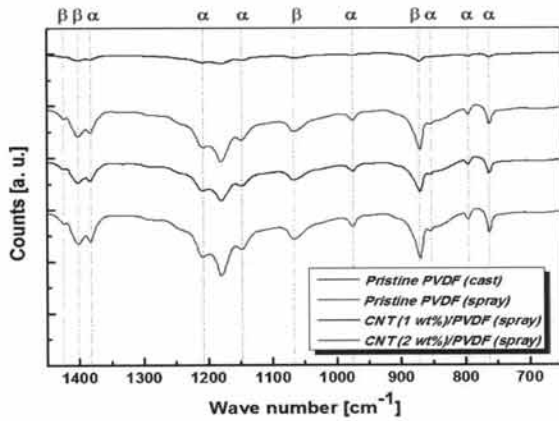


Fig. 2. FT-IR spectra for the PVDF films and CNT/PVDF composite films.

림 2에 나타내었다. 스프레이 코팅법에 의한 영향을 조사하기 위해 캐스팅법으로 PVDF 박막을 제작하여 스프레이 코팅법으로 제작한 PVDF 박막과 비교하였다. 캐스팅법으로 제작한 PVDF 박막에서는 결정화가 충분히 이루어지지 않아 피크의 강도가 매우 낮은 것을 알 수 있는 반면, 스프레이 코팅법으로 제작한 PVDF 박막에서는 뚜렷한 피크가 발견되는 것을 알 수 있다. 또한, PVDF에 CNT를 도입함으로써 그림에 붉은 색으로 표시한 β 형 PVDF의 특성 피크의 강도가 커지는 것으로부터 β 형 PVDF 결정이 한 방향으로 정렬하여 β 형 PVDF의 특성이 강해지는 것을 알 수 있다 [11]. 이러한 결과로부터 탄소나노튜브의 도입과 스프레이 코팅법이 β 형 PVDF의 제작에 효과적이라고 생각할 수 있다.

압전 특성의 변화를 고찰하기 위해 박막의 물리적인 변형에 의한 출력 전류를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 캐스팅법으로 제작한 PVDF 박막에서는 출력전류가 거의 발생하지 않은 반면에 스프레이 코팅법으로 제작한 PVDF 박막에서는 약 10 nA의 출력전류가 관찰되었다. 또한 스프레이 코팅법으로 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막에서는 보다 큰 출력전류가 관찰되었으며, CNT의 함량이 1 wt%에서 2 wt%로 증가함에 따라 출력전류가 200 nA에서 4 μ A까지 증가하였다. 이러한 결과로부터 스프레이 코팅법과 CNT의 도입이 PVDF 박막의 압전 특성에 큰 향상을 가져온다는 것을 알 수 있다. CNT/PVDF 압전 복합막의 전자소자로의 응용 가능성을 확인하기 위해 CNT의 함량을 달리하여 제작한 샘플의 전기적인 특성을 측정하였다.

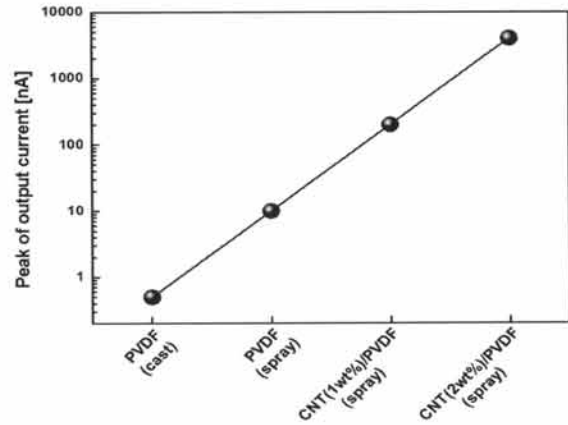


Fig. 3. Output currents of the PVDF films and CNT/PVDF composite films.

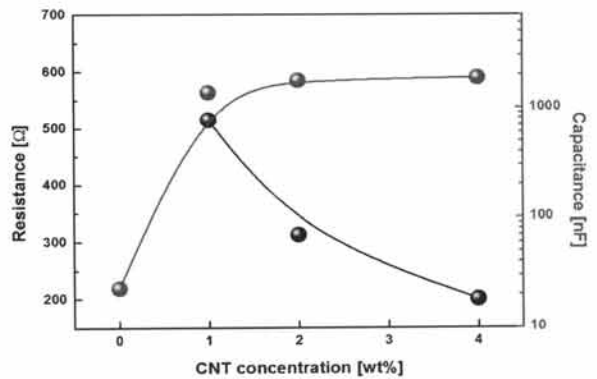


Fig. 4. Resistance and capacitance of the CNT/PVDF composite films vs. CNT concentration in PVDF matrix.

그림 4에 CNT/PVDF 복합막의 저항과 정전용량 측정 결과를 나타내었다. PVDF 박막에서는 대략적으로 22 pF의 정전용량을 나타내었고, PVDF에 CNT를 도입하여 제작한 복합막에서는 정전용량이 증가하다가 포화하는 특징을 나타내었다. 4 wt%의 CNT 함량을 가지는 CNT/PVDF 복합막에서는 약 2,000 pF의 정전용량을 나타내었다. PVDF 박막에서는 인가전압이 증가함에도 불구하고 전류가 전혀 흐르지 않지만, CNT를 첨가한 경우에는 일정전압 이상에서 전류가 흐르는 것을 관찰하였다. 그리고 CNT의 함량이 증가함에 따라 더 낮은 전압에서 전류가 흐르기 시작하는 것을 알 수 있으며, 본 연구에서 사용한 CNT의 농도 범위 안에서는 전류-전압 특성은 포화하는 경향

을 나타내지 않았다. 따라서 유전체의 큰 정전용량을 유지하면서 도체에 상응하는 전기전도도를 가지는 전자소자의 제작에 유용하며, 정전용량은 일정하게 유지하면서 출력전류는 CNT의 함유량으로 조절이 가능한 소자를 제작할 수 있으리라 기대할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 매우 강한 압전효과를 나타내는 CNT/PVDF 압전 복합막을 스프레이 코팅법을 이용하여 제작하였다. FT-IR 스펙트럼 분석을 통해 탄소 나노튜브의 도입에 의한 β 형 PVDF 결정의 결정화가 활성화되고, 스프레이 코팅법에 의해 β 형 PVDF 쌍극자의 분극방향이 정렬되어 압전 특성이 향상된다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제작한 CNT/PVDF 복합막을 사용하여 제작한 전자소자는 CNT 함유량을 조절함으로써 정전용량은 일정하게 유지하면서 출력전류를 조절할 수 있는 전자소자를 제작할 수 있을 것이라 기대할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 인하공업전문대학 교내연구비지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **9**, 1201 (2009).
- [2] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, *Nano Lett.*, **10**, 2133 (2010).
- [3] A. M. Vinogradov, V. H. Schmidt, G. F. Tuthill, and G. W. Bohannon, *Mech. Mater.*, **36**, 1007 (2004).
- [4] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B47**, 434 (2008).
- [5] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, *Polym. Test.*, **26**, 42 (2007).
- [6] K. Balasubramanian and M. Burghard, *Small*, **1**, 180 (2005).
- [7] R. Khare and S. Bose, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **4**, 31 (2005).
- [8] S. A. C. Carabineiro, M. F. R. Pereira, J. N. Pereira, C. Caparros, V. Sencadas, and S. Lanceros-Mendez, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 1 (2011).
- [9] E. E. Shafee, M. El Gamal, and M. Isa, *J. Polym. Res.*, **19**, 1 (2012).
- [10] N. Levi, R. Czerw, S. Y. Xing, P. Lyer, and D. L. Carroll, *Nano Lett.*, **4**, 1267 (2004).
- [11] S. Lee, *J. KIEEME*, **26**, 7, 550 (2013).