

Carbon Nanotube의 첨가에 의한 PZT/PVDF 압전소자의 상전이와 출력 효율 개선

임영택¹, 이선우^{2,a}

¹ 서영대학교 디지털전기과

² 인하공업전문대학 전기정보과

Phase Transition and Improvement of Output Efficiency of the PZT/PVDF Piezoelectric Device by Adding Carbon Nanotubes

Youngtaek Lim¹ and Sunwoo Lee^{2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Seoyeong University, Paju 10843, Korea

² Department of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received October 17, 2017; Revised November 11, 2017; Accepted November 16, 2017)

Abstract: Lead zirconate titanate/poly-vinylidene fluoride (PZT/PVDF) piezoelectric devices were fabricated by incorporating carbon nanotubes (CNTs), for use as flexible energy harvesting devices. CNTs were added to maximize the formation of the β phase of PVDF to enhance the piezoelectricity of the devices. The phase transition of PVDF induced by the addition of CNTs was confirmed by analyzing the X-ray diffraction patterns, scanning electron microscopy images, and atomic force microscopy images. The enhanced output efficiency of the PZT/PVDF piezoelectric devices was confirmed by measuring the output current and voltage of the fabricated devices. The maximum output current and voltage of the PZT/PVDF piezoelectric devices was 200 nA and 350 mV, respectively, upon incorporation of 0.06 wt% CNTs.

Keywords: PZT/PVDF piezoelectric device, CNT, Phase transition of PVDF, Output efficiency enhancement

1. 서론

압전기는 에너지 변환 효율이 높은 매우 매력적인 에너지이며, 압전기를 발생시키는 재료로는 단결정(zinc oxide, ZnO), 세라믹(lead zirconate titanate, PZT), 고분자(poly-vinylidene fluoride, PVDF)가 대표적인 재료이며, 압전 특성이 가장 우수한 PZT가 가장 많이 사용되고 있다 [1]. 그러나 에너지를 생성하는 과정 중에 발생하는 물리적 충격으로 인해 소자가 파괴되어

기능을 잃어버리거나, 유연 소자에 적용이 불가능하다는 큰 단점이 있다. 이러한 이유로 우수한 압전계수를 가지는 PZT를 유연한 고분자 압전체인 PVDF와 복합화하는 복합재료 기술이 많이 연구되고 있다. PVDF의 적용은 탄성계수를 높여 출력 효율을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 소자의 파괴 또한 막아 줄 수 있기 때문이다 [2]. 그러나 PVDF는 분극이라는 과정을 거쳐야만 β -phase의 결정이 형성되고 쌍극자가 정렬이 되어 압전특성을 나타낼 수 있다.

탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT)의 응용 분야 중 최근 상업화 관점에서 가장 각광을 받고 있는 분야는 탄소나노튜브를 충전제로 사용하여 고분자의 전기적 및 물리적 특성을 향상시키는 복합체로 사용하는 것이다 [3,4]. CNT가 첨가된 고분자 복합체는 형

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

성방법에 따라 형태가 달라지며, 박막인쇄법을 이용하여 2차원 형태로 사용되는 박막형 복합체와 압출과 사출에 의한 3차원 형태로 사용되는 벌크형 복합체로 구분될 수 있다 [5,6]. 고분자와 CNT를 이용한 복합체는 박막형으로 제작되는 경우에는 투명전극과 전계방출전극 등으로 사용되며, 벌크형으로 제작되는 경우에는 고강도, 고방열, 전자파차폐 재료로 적용될 수 있다. 또한 CNT는 분자구조의 특성이 PVDF와 유사하여 PVDF의 결정 내에 핵 형성의 씨앗(nucleus agents) 역할을 하여 β -phase로 결정을 유도할 수 있다 [7,8].

본 논문에서는, CNT의 여러 가지 특성 중 분자 구조, 고강도 특성, 그리고 전도 특성 등을 이용하여 고분자 복합체를 드롭 캐스팅(drop casting) 방법에 의한 벌크형으로 제작하여 압전소자에 적용하였다 [4,9].

2. 실험 방법

CNT/PZT/PVDF의 복합재료를 활성층으로 하는 압전소자를 제작하기 위해 복합 용액을 제작하였다. 유기용매인 NMP에 PVDF 분말을 넣고 교반기를 이용하여 80°C 온도에서 300 rpm으로 4시간 동안 용해하였다. 다음으로, PVDF가 용해되어 있는 용액에 PZT를 첨가하여 12시간 동안 혼합한 후 마지막으로 CNT 용액을 첨가하여 24시간 동안 교반해 CNT/PZT/PVDF 용액을 제작하였다. 이때 CNT가 첨가된 양에 따라 PVDF의 결정성이 α -phase에서 β -phase로의 변화를 관찰하기 위해 CNT의 양을 조절하였으며, 각각의 비율을 표 1에 나타내었다.

제작된 용액은 그림 1과 같이 금형(mold)에 떨어뜨리고 드롭 캐스팅법을 이용하여 압전 복합막을 제작하였다. 이때 핫플레이트의 온도를 PVDF의 β -phase의 형성에 가장 적절한 온도인 150°C에 맞추고 시간을

Table 1. CNT concentration added in the PZT/PVDF solution.

No.	PVDF (g/l)	PZT (g/l)	CNT (wt%)
A	100	50	0.06
B			0.03
C			0.025
D			0.02
E			0.015
F			0.01
G			0.005
H			0.002

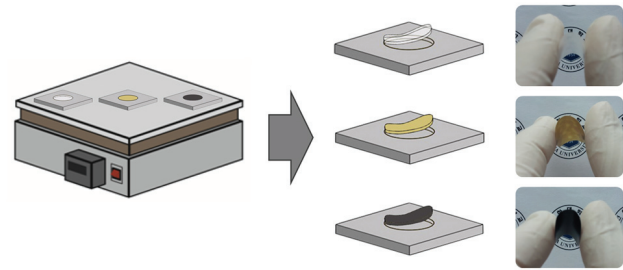


Fig. 1. Fabrication process of CNT/PZT/PVDF composite film.

N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) 유기용매가 완전히 증발될 수 있도록 60분간 가열하였다. 제작된 복합막은 온도차를 이용하여 박리한 다음, 각각 XRD 분석법에 의해 결정구조 및 분자구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 압전 재료인 PVDF에 압전특성 향상을 위한 PZT와 β -phase PVDF의 핵 형성 씨앗 역할을 하는 CNT가 첨가되어 PVDF 결정 형성 과정에서 CNT가 씨앗으로 작용하는 것을 확인하기 위해 SEM 분석을 수행하였다. 그림 2에 PVDF가 핵 형성 씨앗 없이 90°C의 온도로 용매를 증발시켜 결정화된 것을 SEM 및 AFM 분석으로 확인하였다. 이로부터 결정화는 되었지만 방향성이 없는 모양을 하고 있으므로 α -phase인 것을 확인할 수 있다.

그림 3(a)는 PVDF에 PZT가 첨가되어 결정이 형성된 SEM 사진이며, 그림 3(b)에서는 CNT/PZT/PVDF가 복합재료로 사용되어 CNT가 핵 형성 씨앗으로 PVDF

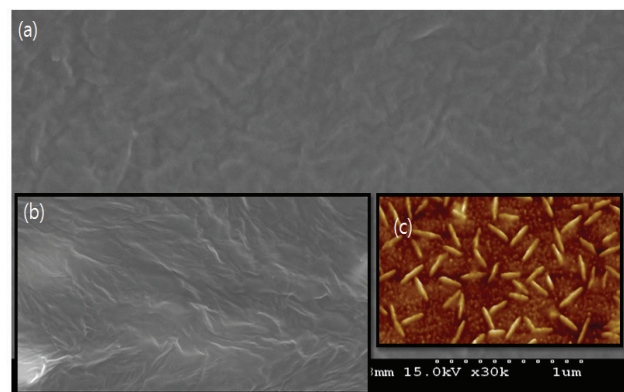


Fig. 2. SEM and AFM images for the PVDF film.

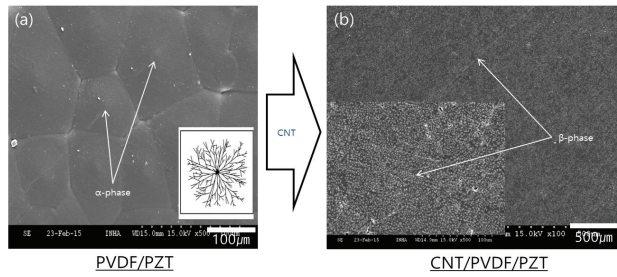


Fig. 3. SEM images for the PZT/PVDF and CNT/PZT/PVDF composite films.

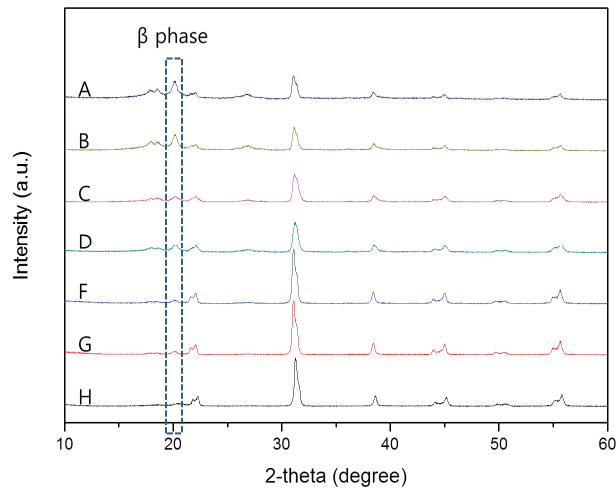


Fig. 4. XRD patterns for CNT concentration of 0.002 to 0.06 wt% in the PZT/PVDF composite film.

의 결정을 유도하여 라멜라(lamellae)가 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 그림 3에서 PZT가 잘 분산되어 PZT 입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

PZT/PVDF 복합막에서 PVDF의 결정 구조에 미치는 CNT의 영향을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 사용하여 얻어진 결과를 그림 4에 나타내었다.

그림 4에서 볼 수 있듯이 (100), (020) 및 (110) 반사에 해당하는 17.9°, 18.5° 및 20.6° 회절 각도에서 피크가 나타났다. 17.9° 및 18.5° 피크는 TGTG (trans-gauche-trans-gauche) 형태의 α-phase 결정에 해당하며, 20.6° 피크는 TTTT (all-trans) 형태의 β-phase 결정에 각각 해당한다. CNT의 양이 증가함에 따라 β-phase의 결정을 나타내는 피크가 형성되며, 그에

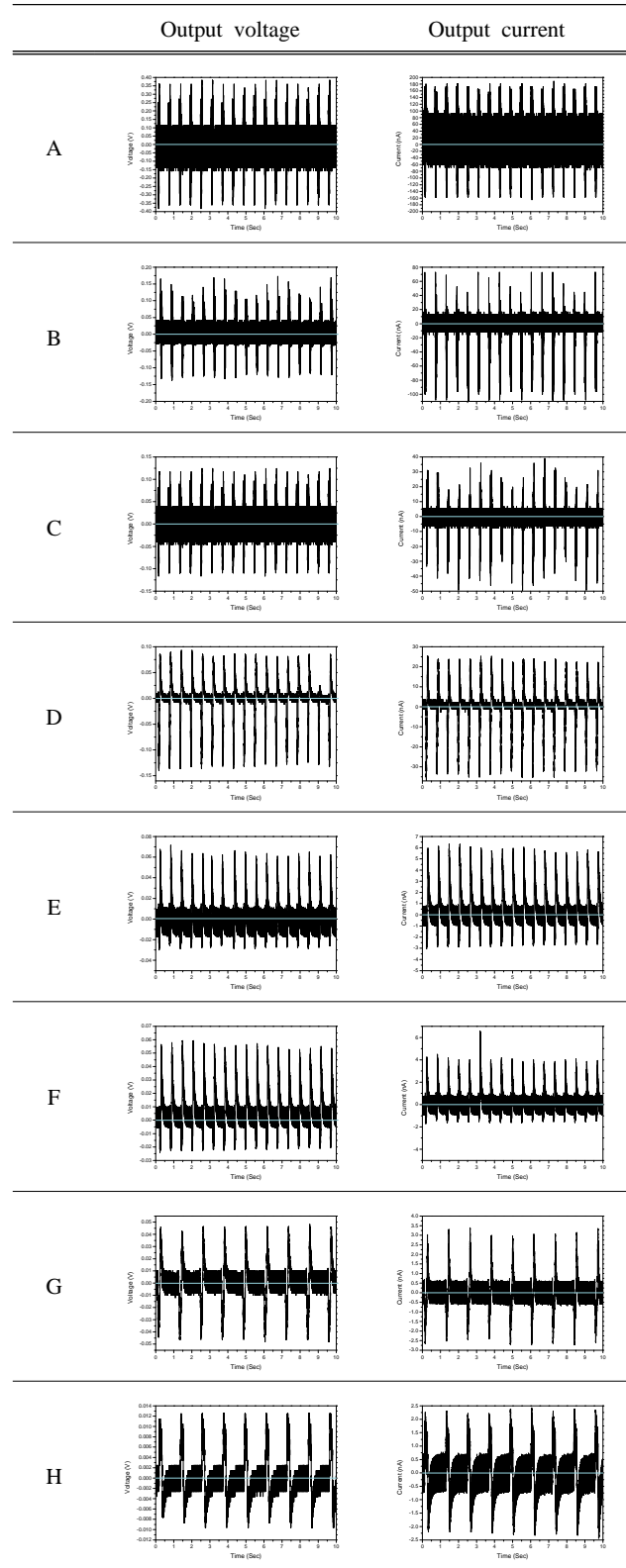


Fig. 5. Piezoelectric output current and voltage for CNT concentration of 0.002 to 0.06 wt% in the PZT/PVDF composite film.

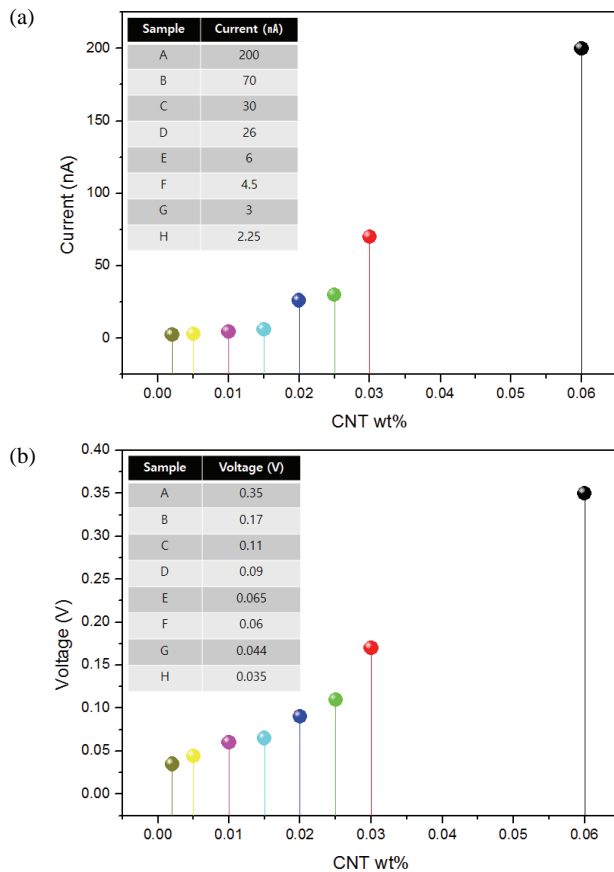


Fig. 6. Positive average output (a) current and (b) voltage for CNT concentration of 0.002 to 0.06 wt% in the PZT/PVDF composite film.

비해 α -phase의 결정을 나타내는 피크는 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이것은 PVDF 결정화에서 CNT가 핵 형성 씨앗의 역할을 하며, PVDF의 결정화 속도를 변화시켰기 때문이다 [9]. 이 결과는 CNT의 첨가로 인해 α -phase 결정이 β -phase 결정으로 상전이했다는 것을 의미한다. 또한 이것은 CNT의 표면을 구성하는 탄소 원자들의 zig-zag 격자구조와 PVDF의 β -phase 결정의 TT 구조가 매우 유사하기 때문에, β -phase PVDF와 CNT가 화학적으로 가장 안정한 결합을 형성할 수 있게 하여 CNT가 β -phase PVDF의 핵 형성 씨앗 역할을 하기 때문인 것으로 설명할 수 있다 [10].

복합소자의 압전 특성을 평가하기 위하여 압전막의 물리적인 변형에 의한 출력 전압 및 전류를 측정하였으며, 압전 소자에 가압기(pushing machine)를 통해 1초 간격으로 1 kgF/cm²의 힘을 주기적으로 가하여 얻어진 결과를 그림 5에 나타내었다. CNT의 양이 0.002

wt%인 경우와 0.06 wt%인 경우의 전류와 전압의 출력 값을 비교하여 보면, CNT의 양이 0.002 wt%에서 0.006 wt%로 증가함에 따라 전류의 최댓값은 2.25 nA에서 185 nA로 증가하였고, 전압의 최댓값은 0.035 V에서 0.36 V로 증가하였다. 이것은 CNT의 양이 30배 증가함에 따라 출력 전류와 전압은 각각 82배와 30배로 증가하였음을 뜻하며, 출력 변화의 비교를 위해 평균 출력의 양(+)의 값을 그림 6에 나타내었다.

4. 결론

본 연구에 사용된 PZT/PVDF 복합체에 CNT를 첨가함으로써 압전 특성이 향상되었으며, CNT 첨가량이 증가함에 따라 출력 전압 및 전류도 향상되는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 CNT가 PZT/PVDF 복합체에서 PVDF의 핵 형성 씨앗 역할을 하여 PVDF 결정이 α -phase에서 β -phase로 상전이하여 압전 특성이 개선되었기 때문이라고 판단할 수 있다.

REFERENCES

- [1] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **9**, 1201 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl803904b>]
- [2] P. Ueberschlag, *Sens. Rev.*, **21**, 118 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1108/02602280110388315>]
- [3] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature*, **386**, 474 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1038/386474a0>]
- [4] W. A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, *Science*, **270**, 1179 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.270.5239.1179>]
- [5] Y. H. Lee, *Sae Mulli*, **51**, 84 (2005).
- [6] R. A. Vaia and H. D. Wagner, *Mater. Today*, **7**, 32 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00506-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00506-1)]
- [7] Y. K. Park and Y. Sung, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **60**, 3003 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TAP.2012.2194672>]
- [8] B. Mandal and S. K. Parui, *Microwaves Opt. Technol. Lett.*, **57**, 45 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/mop.28781>]
- [9] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, *Science*, **290**, 1331 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.290.5495.1331>]
- [10] S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, A. M. Costa, and V. H. Schmidt, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B40**, 517 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1081/mb-100106174>]