

CNT의 도입에 의한 β -phase PVDF의 형성과 CNT/PVDF 복합막에서의 압전성능 개선

임영택¹, 이선우^{2,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

² 인하공업전문대학 전기정보과

Formation of β -phase PVDF by Introduction of CNTs in the CNT/PVDF Composite Film and Resulting Improvement of Piezoelectric Performance

Young-Taek Lim¹ and Sunwoo Lee^{2,a}

¹ School of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

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

(Received July 15, 2016; Accepted October 3, 2016)

Abstract: In this paper, we fabricated flexible CNT/PVDF piezoelectric composite device by introducing CNTs (carbon nanotubes) into PVDF (poly-vinylidene fluoride) solution using spray coating technique. Flexible PEDOT:PSS conducting polymer was used as electrodes. We tried to improve the piezoelectric performance from the CNT/PVDF composite film by increasing the portion of the β -phase PVDF in the film. We confirmed the structural conformation of the CNT/PVDF composite film as a function of CNT concentration by using FT-IR (fourier transform infra-red). As increasing CNT concentration, portion of the β -phase PVDF and resulting piezoelectric performance increased in the CNT/PVDF composite film. We found that CNTs introduced were played as seeds for formation of the β -phase PVDF in the CNT/PVDF composite film and resulting improvement of the piezoelectric performance.

Keywords: Formation of the β -phase PVDF, CNTs introduced as seeds, Improvement of piezoelectric performance

1. 서론

화석 에너지의 고갈로 인한 에너지 문제가 심각한 사회 문제로 대두되면서 주변 환경의 에너지를 활용하여 에너지를 만드는 자가 발전 기술이 큰 관심을 받고

있다 [1]. 에너지 자가 발전 기술 중 큰 관심을 모으고 있는 것 중의 하나가 압전재료를 이용한 발전기술이다 [2]. 압전재료는 재료의 물리적인 변형을 전기적인 에너지로 변환시키는 역할을 한다 [3]. 이와 함께 유연한 소자를 제작하여 사용상의 제약을 극복하고자 하는 요구가 더해져 PVDF (poly-vinylidene fluoride)로 대표되는 고분자 압전재료를 이용한 자가발전 기술에 대한 연구가 활발히 진행 중이다 [4]. PVDF는 결정의 배열형태에 따라 α , β , γ , δ 형의 4가지의 결정이 존재하며, 그 중에 β 형에서 가장 우수한 압전특성이 나타난

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

Copyright ©2016 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.

다 [5]. 따라서, PVDF를 이용한 압전소자를 제작하기 위해서는 β 형 PVDF의 비중을 최대한 많이 하여야 한다. 따라서, 분극(poling)이나 연신(stretching) 등의 방법으로 α 형 PVDF를 β 형 PVDF로 변환하는 방법을 사용하여야 한다 [6]. 본 논문에서는 공정의 단순화를 위해 이러한 추가적인 방법을 사용하지 않으면서 β 형 PVDF의 비중을 최대한으로 만드는 방법에 대해 보고자한다.

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 물리적으로 강인하고 화학적으로 안정하며 전기전도성이 우수하여 복합재료의 첨가재료로서 많이 사용되는 물질이다 [7,8]. 본 연구에서는 CNT의 결정구조가 β 형 PVDF의 결정구조와 유사하여 CNT가 β 형 PVDF 결정이 성장하는 데 씨앗 역할을 할 수 있다는 점을 활용하고자 한다 [9,10]. PVDF 고분자에 CNT를 도입하여 CNT/PVDF 복합막을 형성함으로써, PVDF의 결정이 CNT로부터 β 형으로 형성 및 성장할 수 있도록 하였다. 따라서 β 형 PVDF의 함량이 최대가 되는 압전 고분자막을 제작하였다.

제작된 β 형 CNT/PVDF 압전 복합막의 압전출력을 측정하여 CNT의 함량에 따른 압전 특성을 비교함으로써, PVDF 압전재료에 미치는 CNT의 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

CNT/PVDF 압전 복합막은 PVDF 용액과 분산된 CNT 용액을 준비하여, CNT 용액의 양을 조절하여 CNT의 농도가 다르게 혼합하여 제작한 혼합 용액을 스프레이 코팅 방법을 이용하여 제작하였다 [11].

유연소자로의 응용을 위해 전극은 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sul-fonate) 전도성 고분자를 사용하였으며, 스프레이 코팅법을 이용하여 압전 복합막의 양면에 증착하였다. 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막의 구조와 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진을 그림 1에 나타내었다. CNT/PVDF 압전 복합막의 양면에 PEDOT:PSS 전극이 형성되어 있는 구조이다. SEM 이미지로부터 PVDF 층에 하얀 점으로 보이는 것이 CNT이며, PVDF 층에 균일하게 분산되어 분포하고 있는 것을 알 수 있다.

CNT/PVDF 압전 복합막의 분자구조를 조사하기 위해 적외선 분광(fourier transform infra-red, FT-IR) 분석을 수행하였다. CNT/PVDF 압전 복합막의 발전출력을 측정하기 위해 force gauge를 사용하여 일정

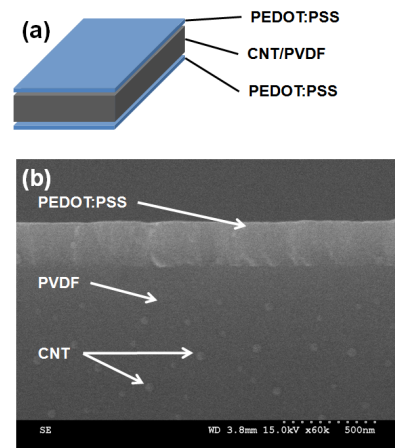


Fig. 1. (a) Structure and (b) SEM image of the CNT/PVDF composite film.

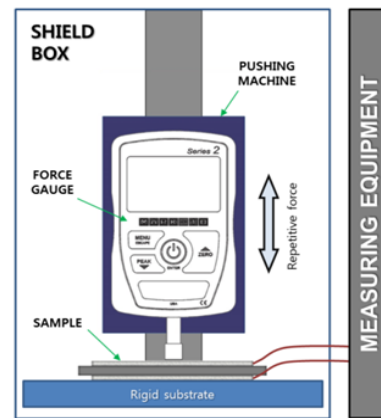


Fig. 2. Schematics of measuring equipment for generated voltage and current.

한 압력으로 박막에 물리적인 변형을 가한 뒤 발생하는 출력 전압과 전류를 반복하여 측정하였다. 출력 전압과 전류의 측정 장치의 개략도를 그림 2에 도식화하여 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

PVDF의 결정구조를 압전특성이 가장 우수한 β 형으로 형성시키기 위해 도입한 CNT의 영향을 평가하기 위해 CNT/PVDF 압전 복합막의 분자구조와 결정구조를 분석하였다. 그림 3에 CNT의 조성을 0.015 wt%로부터 0.075 wt%까지 변화시켜가며 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다.

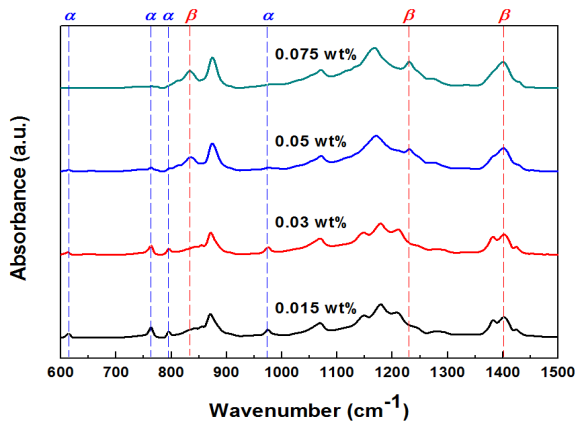


Fig. 3. FT-IR spectra of the CNT/PVDF composite films with different CNT concentrations.

CNT의 함량이 증가함에 따라 α 형 PVDF 분자구조의 피크는 감소하는 반면에, β 형 PVDF 분자구조의 피크가 증가하는 결과로부터 CNT의 함량이 증가함에 따라 β 형 PVDF의 비중이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 CNT 결정의 zig-zag 격자구조가 β 형 PVDF 결정의 TT 격자구조와 유사하여 CNT와 β 형 PVDF가 가장 안정한 결합을 형성하기 때문에 [9,10], CNT가 β 형 PVDF 결정의 씨앗 역할을 함으로써 결정의 형성 및 성장이 유도되었기 때문이라고 판단할 수 있다.

이상의 결과에서와 같이 CNT를 도입하여 β 형 PVDF 결정의 비중을 증가시켜 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막에서의 압전특성을 평가하기 위해 물리적인 변형에 의해 발생하는 출력 전압과 출력 전류를 측정하였으며, 그 결과를 그림 4(출력 전압)와 그림 5(출력 전류)에 각각 나타내었다. 그림 4는 CNT/PVDF 압전 복합막에서 측정한 출력 전압이며, CNT의 함량이 0.015 wt%에서 0.075 wt%까지 증가함에 따라 출력 전압이 0.0625 V에서 0.55 V까지 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 5에는 출력 전류를 나타내었으며, CNT의 함량이 증가함에 따라 출력 전류가 0.3 nA에서 1.7 nA까지 증가하는 것을 알 수 있다.

출력 전압(그림 4)과 출력 전류(그림 5)의 결과로부터 CNT/PVDF 압전 복합막에서 CNT의 함유량에 따른 출력 특성을 정리하여 표 1에 나타내었다. 이상의 결과로부터 PVDF 압전재료에 CNT를 도입함으로써 효과적으로 압전 출력이 증가하였음을 알 수 있다. CNT를 도입함으로써 β 형 PVDF 결정의 비중이 증가하여 압전 성능이 향상되어 나타난 결과라고 생각한다.

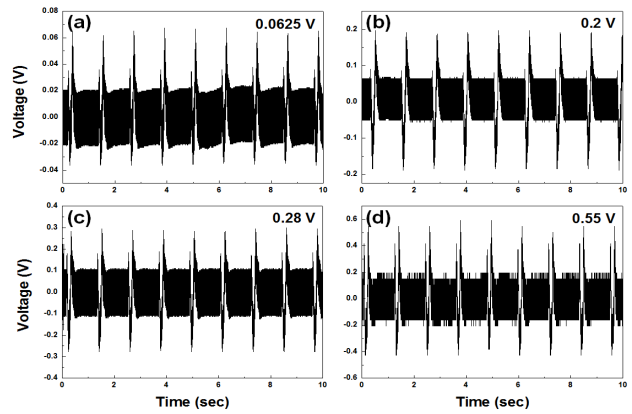


Fig. 4. Generated voltage from the CNT/PVDF composite films with CNT concentration of (a) 0.015, (b) 0.03, (c) 0.05, and (d) 0.075 wt%.

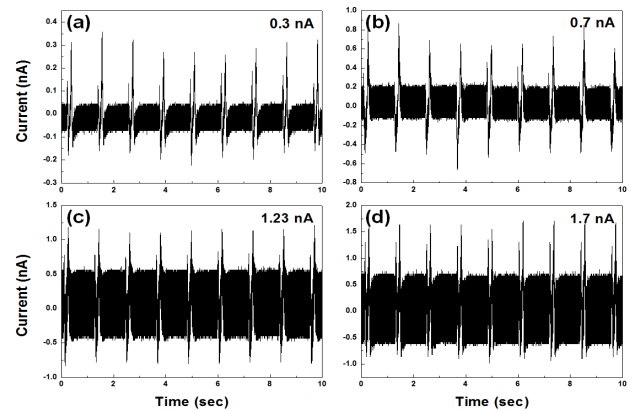


Fig. 5. Generated current from the CNT/PVDF composite films with CNT concentration of (a) 0.015, (b) 0.03, (c) 0.05, and (d) 0.075 wt%.

Table 1. Generated power from the CNT/PVDF composite films with CNT concentration of (a) 0.015, (b) 0.03, (c) 0.05, and (d) 0.075 wt%.

CNT [wt%]	0.015	0.03	0.05	0.075
Voltage [V]	0.0625	0.2	0.28	0.55
Current [nA]	0.3	0.7	1.23	1.7

압전재료로서의 PVDF에서 출력 성능을 극대화하기 위해서는 첫번째로 β 형 PVDF 결정 씨앗의 비중을 크게 할 필요가 있으며, 두번째로 β 형 PVDF 결정의 성장을 크게하여야 한다. 본 논문에서 제안한 CNT의 도입에 의한 β 형 PVDF 결정 씨앗의 형성 및 성장 방법은 분극이나 연신 등의 부가적인 방법을 사용하지 않더라도 PVDF 압전재료의 출력성능을 개선하는 데 좋은 대안이 될 수 있다고 생각한다.

4. 결 론

본 논문에서는 CNT 결정의 구조적인 특징을 활용하여 PVDF의 여러 결정 형태 중 압전특성이 가장 우수한 β 형 PVDF 결정의 형성 및 성장을 유도하기 위해 PVDF 용액에 CNT를 도입하여 CNT/PVDF 압전 복합막을 제작하였으며, CNT의 함량에 따른 PVDF 분자의 구조적인 특성과 CNT/PVDF 압전 복합막의 압전 출력 특성을 조사하였다. CNT를 PVDF에 도입함으로써 β 형 PVDF 결정의 비중이 증가하였으며, 이러한 결과는 CNT 결정의 zig-zag 격자구조가 β 형 PVDF 결정의 TT 격자구조와 유사하여 CNT와 β 형 PVDF가 가장 안정한 결합을 형성하기 때문에, CNT가 β 형 PVDF 결정의 씨앗 역할을 함으로써 결정의 형성 및 성장이 유도되었기 때문이라고 판단할 수 있다. CNT/PVDF 압전 복합막에서의 압전특성을 평가하기 위해 물리적인 변형에 의해 발생하는 전압과 전류를 측정하였으며, CNT의 함량이 0.015 wt%에서 0.075 wt%까지 증가함에 따라 출력전압은 0.0625 V에서 0.55 V까지 증가하였으며, 출력전류는 0.3 nA에서 1.7 nA까지 증가하였다. 따라서, PVDF 고분자에 CNT를 도입함으로써 β 형 PVDF 결정의 비중이 증가하였으며, 이에 따른 압전특성이 개선되었음을 확인하였다. 본 논문에서 제안한 방법을 활용하여 고분자 압전재료의 대표적인 물질인 PVDF의 압전특성을 개선할 수 있을 것이라 기대할 수 있다.

REFERECES

- [1] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z. L. Wang, *Nano Lett.*, **9**, 1201 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl803904b>]
- [2] X. Chen, S. Xu, N. Yao, and Y. Shi, *Nano Lett.*, **10**, 2133 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl100812k>]
- [3] A. M. Vinogradov, V. H. Schmidt, G. F. Tuthill, and G. W. Bohannon, *Mech. Mater.*, **36**, 1007 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2003.04.002>]
- [4] P. Ueberschlag, *Sensor Review*, **21**, 118 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1108/02602280110388315>]
- [5] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B47**, 434 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00222340801954811>]
- [6] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, *Polym. Test.*, **26**, 42 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.08.003>]
- [7] S.A.C. Carabineiro, M.F.R. Pereira, J. N. Pereira, C. Caparros, V. Sencadas, and S. L. Mendez, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 1 (2011).
- [8] E. E. Shafee, M. E. Gamal, and M. Isa, *J. Polym. Res.*, **19**, 1 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-011-9805-1>]
- [9] L. Li, B. Li, M. A. Hood, and C. Y. Li, *Polymer*, **50**, 953 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.031>]
- [10] J. J. Peterson, M. Werre, Y. C. Simon, E. B. Coughlin, and K. R. Carter, *Macromolecules*, **42**, 8594 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma901703r>]
- [11] S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 462 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.7.462>]