

PEDOT:PSS 전극의 전도도향상에 의한 CNT/PVDF 복합막의 압전성능 개선

임영택¹, 이선우^{2,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

² 인하공업전문대학 전기정보과

Improvement of Piezoelectric Performance of the CNT/PVDF Composite Film by Enhancing Conductivity of the PEDOT:PSS Electrodes

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 September 23, 2016; Revised October 7, 2016; Accepted October 10, 2016)

Abstract: In this paper, we fabricated flexible CNT/PVDF (carbon nanotube / polyvinylidene fluoride) piezoelectric composite device with flexible poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) conducting polymer electrode using spray coating method. We tried to improve the piezoelectric performance from the CNT/PVDF composite film by enhancing electrical conductivity of the PEDOT:PSS electrodes. Electrical conductivity of the PEDOT:PSS electrode was enhanced by dipping it into the EG (ethylene glycol) solvent. Changes of chemical composition of the PEDOT:PSS electrode were analyzed with the dipping time by XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) in terms of oxygen (O1s). Finally, Piezoelectric performances such as output voltage and current were measured with the dipping time. We found that enhanced electrical conductivity of the PEDOT:PSS electrodes resulted in improvement of the piezoelectric performance of the CNT/PVDF films.

Keywords: PEDOT:PSS, Conducting polymer, Enhancement of conductivity, Piezoelectric performance, CNT/PVDF composite

1. 서 론

압전재료를 이용한 자가발전 기술이 화석연료의 대체 에너지로 각광을 받으면서 PZT (Pb(Zr,Ti)O₃) 등의 압전재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 최

근의 유연소자에 대한 요구가 증폭됨에 따라, PVDF와 같은 고분자 압전재료에 대한 관심이 더욱 커지고 있는 실정이다 [2]. PVDF는 세라믹 재료에 비해 압전특성이 뒤쳐져 있기 때문에, 압전특성의 개선에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 압전특성이 우수한 β형 PVDF 결정의 비중을 크게 하기 위한 방법으로 전통적으로 분극이나 연신 등의 방법이 사용되고 있으나 [3,4], 최근에는 탄소나노튜브를 이용하여 β형 PVDF 결정의 수를 스스로 증가시키기 위한 시도도 이루어지고 있다 [5,6].

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.

본 연구에서는 β 형 PVDF 결정의 비중에 대한 관점이 아니라, 압전체에서 형성된 전하를 이동시키는 과정에서 발생하는 전하의 손실을 최소화하여 압전소자의 압전성능을 극대화하고자 하는데 그 목적이 있다. 유연소자에 적용하기 위해 본 연구에서 제작된 소자의 전극으로 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate) 도전성 고분자를 사용하였으며, PEDOT:PSS 전극의 전기전도도를 극대화하기 위한 시도를 수행한다. PEDOT:PSS 전극은 전기전도성을 가지는 PEDOT 고분자를 PSS에 용해시켜 제작한 물질이다 [7-10]. 여기에서 PSS는 절연성을 나타내며 PEDOT:PSS 전극의 전기전도성을 낮추는 주된 요인이 되는 물질이다 [8]. 따라서, 본 연구에서는 전극 형성 후에 PSS 물질만을 선택적으로 제거하여 PEDOT:PSS 전극의 전기전도성을 극대화하고자 한다. PSS 물질은 EG (ethylene glycol)에 용해되기 때문에, PEDOT:PSS 전극을 EG 용매에 담가서 PSS 물질만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하다 [11]. 이에 따라 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도가 향상될 것으로 기대할 수 있다.

PVDF 압전소자에서 압전출력은 압전특성을 가지는 β 형 PVDF 결정에서 형성되어 전극과 전선을 통해 배터리 또는 부하까지 이동한다. 형성된 전하량이 일정하다고 할 경우에, 이동하는 경로인 전극과 전선에서의 저항을 작게 하여야 효율적으로 전하를 이동시킬 수 있다. 따라서, 본 논문에서 제안하는 전극의 전기전도도를 극대화하여 압전소자의 효율을 증가시키는 것이 가능할 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 PEDOT:PSS 전극을 EG 용매에 담그는 시간에 따른 PEDOT:PSS 전극의 조성변화를 분석하고, 이에 따른 압전출력을 측정하여 상호 연관성을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

CNT/PVDF 압전 복합막은 PVDF 용액과 0.075 wt%의 분산된 CNT 용액을 혼합하여 제작한 CNT/PVDF 혼합 용액을 스프레이 코팅법을 이용하여 제작하였다 [12]. 본 연구에서 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막을 유연소자에 응용하기 위해 PEDOT:PSS 도전성 고분자를 전극으로 사용하였으며, 스프레이 코팅법을 이용하여 압전 복합막의 양면에 증착하였다. 제작한 CNT/PVDF 압전 복합막에 증착된 PEDOT:PSS 전극에서 PSS의 선택적인 제거를 위해 EG 용액에 담금처리하였으며, CNT/PVDF 압전 복합막의 구조와 담금처

리 공정의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

PEDOT:PSS 전극의 EG 용액으로의 담금 처리 시간에 따른 화학적 조성변화를 조사하기 위해 X선 광전자분석(x-ray photoelectron spectroscopy)을 수행하였다. 또한, AFM (atomic force microscopy) 분석을 이용하여 PSS 매질의 선택적인 제거에 의한 표면 거칠기의 변화를 조사하였다. 최종적으로, 전극의 전도성을 개선한 CNT/PVDF 압전 복합막의 발전 출력을 측정하기 위해 force gauge를 사용하여 일정한 압력으로 박막에 물리적인 변형을 가한 뒤 발생하는 출력 전압과 전류를 반복하여 측정하였다.

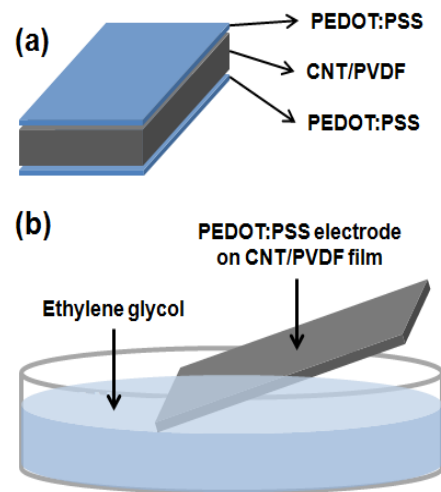


Fig. 1. Schematic diagrams of (a) sample structure and (b) EG dipping process.

3. 결과 및 고찰

PEDOT:PSS 전극의 도전성을 개선하기 위해 EG 용액에 담금 처리를 수행하였으며, 그림 2에 EG 용액에 담금 처리한 PEDOT:PSS 전극의 표면 거칠기를 조사하기 위해 분석한 AFM 결과를 나타낸다. PSS 용질이 EG 담금처리에 의해 선택적으로 제거되면 PEDOT:PSS 전극 표면의 거칠기가 증가할 것이라 예상할 수 있으며, 그림 2의 결과로부터 EG 담금처리 시간의 증가에 따라 표면 거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

EG 용액에 담금처리한 시간의 변화에 따른 PEDOT:PSS 전극의 화학적 조성의 변화를 XPS를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 그림 3에 나타낸다.

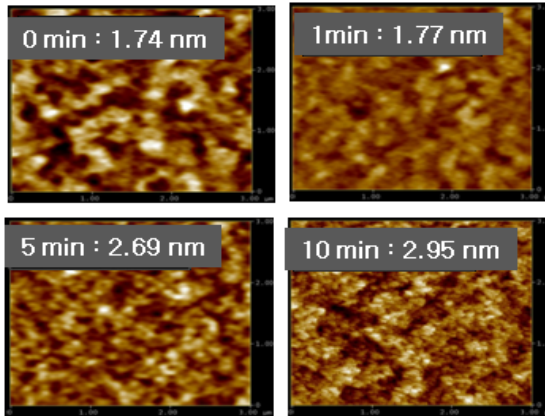


Fig. 2. AFM images of the PEDOT:PSS electrode with different EG dipping time.

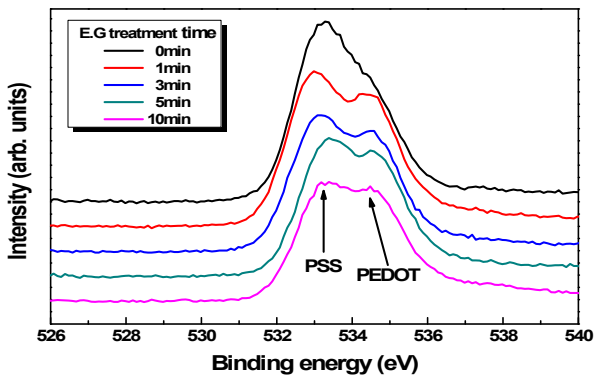


Fig. 3. XPS O1s spectra of the PEDOT:PSS electrode with different EG dipping time.

EG 용액으로의 담금처리 시간을 달리하여 제작한 PEDOT:PSS 전극에서 측정된 XPS O1s 스펙트럼 결과로부터, EG 용액으로의 담금처리 시간이 증가함에 따라 PEDOT에 의해 발생하는 피크의 크기는 일정한 반면에, PSS에 의해 발생하는 피크의 크기는 감소하였다. 따라서, PSS 피크의 크기(I_{PSS})에 대한 PEDOT 피크의 크기(I_{PEDOT})에 대한 비율(I_{PEDOT}/I_{PSS})이 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터 PSS 용질이 EG 용액에 선택적으로 용해되어 제거되는 것을 알 수 있다.

그림 4에 PSS의 선택적인 제거에 의한 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도의 변화를 측정하여 나타낸다. 담금처리 전의 샘플에서는 47.6 k Ω 의 저항이 측정되었으나, 담금처리 시간이 증가함에 따라 저항이 감소하여 10 min의 처리 시간에서는 15 Ω 의 저항이 측정되었다.

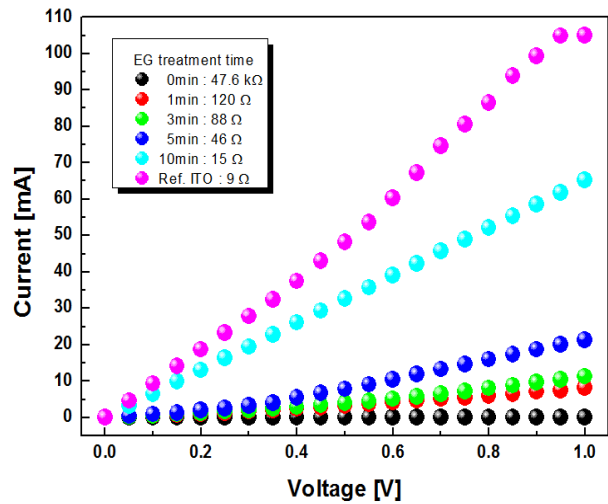


Fig. 4. Electrical conductivity measured from the PEDOT:PSS electrodes dipped into EG solution with different EG dipping time.

이러한 저항값은 일반적으로 투명전극으로 자주 사용되는 ITO 전극의 저항값(약 9 Ω)에 상응하는 값으로 전극의 역할을 충실히 할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 AFM 분석결과 및 XPS 분석결과와 동일한 경향을 나타내고 있다. 또한, EG 담금 처리에 의해 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도가 ITO 전극에 상응할 정도로 향상되는 것을 알 수 있다.

그림 5에는 EG 용액에 담금 처리한 시간을 달리하여 제작한 CNT/PVDF 복합막에서의 출력전압과 출력전류를 나타내었다. EG 담금처리 시간이 증가함에 따라 출력전압은 0.07 V에서 1.2 V까지 증가하였으며, 출력전류는 0.55 nA에서 3.8 nA까지 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 유연소자의 전극으로 사용된 PEDOT:PSS의 EG 담금 처리에 의해 절연성 매질인 PSS의 선택적인 용해 및 제거에 의해 PEDOT의 비중이 증가함에 의한 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도가 개선된 결과 때문이라고 생각할 수 있다. 또한, 전극의 전기전도도 향상에 의한 압전소재로부터 형성된 전하의 효율적인 이동에 의해 압전특성이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

따라서, 유연소자에 대응 가능한 PVDF 압전재료의 전극으로써 PEDOT:PSS를 사용하는 경우에, EG 용액으로의 담금 처리가 전극의 전도도를 향상시킴으로써 동일한 압전출력을 가지는 압전소자에서 압전효율을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

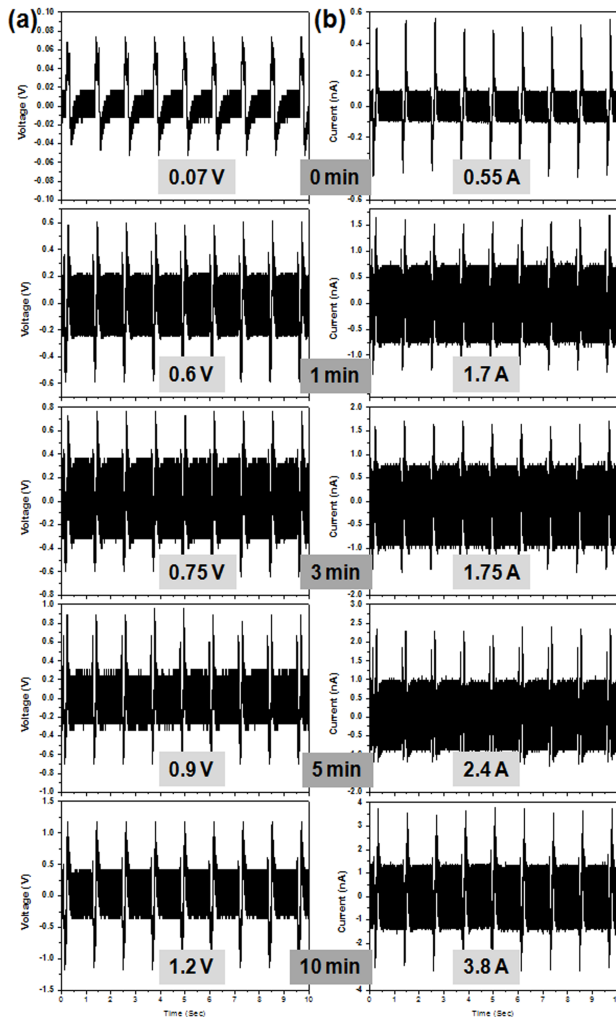


Fig. 5. Generated power ((a) voltage and (b) current) from the CNT/PVDF composite films with different EG dipping time.

4. 결론

본 논문에서는 CNT/PVDF 압전 복합막의 압전특성을 향상시키기 위해 전극으로 사용된 PEDOT:PSS의 전기전도도를 개선하는 방법에 대해 보고하였다. PEDOT:PSS는 전도성 고분자로서 유연소자의 전극으로 사용되었으며, 전도성 PEDOT을 절연성 PSS 매질에 용해하여 제작한다. 이에 본 연구에서는 절연성 PSS 매질만을 선택적으로 제거하여 PEDOT:PSS 전극의 전기전도도를 향상시키고자 하였다. PEDOT:PSS 전극이 형성된 CNT/PVDF 압전 복합막을 EG 용액에 담금 처리하여 담금 처리 시간에 따른 화학적 조성을 XPS를 통하여 확인하였으며, 이에 따른 표면 거

칠기의 증가를 확인하였다.

이러한 방법으로 PEDOT:PSS 전극에서 PSS 매질만을 선택적으로 제거함으로써 향상된 전기전도도를 확인하였다. CNT/PVDF 압전 복합막에서 형성된 전하가 PEDOT:PSS 전극을 통해 이동하는 과정에서 전극의 전기전도도가 향상됨으로써 효율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, CNT/PVDF 압전 복합막의 압전특성 뿐만 아니라, 전극의 전기전도도를 향상시킴으로써 압전 소자의 효율을 개선시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

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] P. Ueberschlag, *Sensor Review*, **21**, 118 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1108/02602280110388315>]
- [3] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B47**, 434 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00222340801954811>]
- [4] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, *Polym. Test.*, **26**, 42 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.08.003>]
- [5] 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>]
- [6] 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>]
- [7] N. Lim, B. Lee, D. Choi, G. Kim, H. Kim, J. Kim, J. Lee, Y. Kahng, and K. Lee, *American Physical Society*, **109**, 106405 (2012).
- [8] A. J. Heeger, *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 681 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.681>]
- [9] A. Lenza, H. Kariisc, A. Pohlc, P. Perssonb, and L. Ojamäea, *Chem. Phys.*, **384**, 44 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.05.003>]
- [10] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L.A.A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, and R. Feidenhans'l, *Synth. Met.*, **101**, 561 (1999). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00315-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00315-4)]
- [11] J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, *Polymer*, **45**, 8443 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.001>]
- [12] S. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 462 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.7.462>]