

스프레이 코팅법으로 제조된 CNT/PVDF 압전 복합막의 자기분극 메커니즘

이선우^{1,a}

¹ 인하공업전문대학 전기정보과

Self-poling Mechanism of CNT/PVDF Piezoelectric Composite Films Prepared by Spray Coating Method

Sunwoo Lee^{1,a}

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

(Received June 11, 2013; Revised June 24, 2013; Accepted June 24, 2013)

Abstract: Carbon nanotubes (CNT) / polyvinylidene fluoride (PVDF) piezoelectric composite films for nanogenerator devices were fabricated by spray coating method. When the CNT/PVDF mixture solution passes through the spray nozzle with small diameter by the compressed nitrogen gas, electric charges are generated in the liquid by a triboelectric effect. Then randomly distributed β phase PVDF film could be re-oriented by the electric field resulting from the accumulated electrical charges, and might be resulted in extremely one-directionally aligned β phase PVDF film without additional electric field for poling. X-ray diffraction patterns were used to investigate crystal structure of the CNT/PVDF composite films. It was confirmed that they revealed extremely large portion of the β phase PVDF crystalline in the film. Therefore we could obtain the poled CNT/PVDF piezoelectric composite films by the spray coating method without additional poling process.

Keywords: CNT/PVDF composite film, Spray coating method, Charge accumulation, Self-poling, Piezoelectricity

1. 서론

화석연료의 고갈과 화석연료의 사용에 의한 환경위기가 대두되면서 에너지의 자가 발전이 큰 관심을 받고 있다 [1]. 에너지 자가 발전 소자를 제작하기 위한 최적의 재료로서 많은 관심을 받고 있는 것 중의 한

가지가 압전재료이다 [2]. 압전재료는 물리적인 변형이 발생하면 압전재료를 구성하고 있는 결정이 변형되는 동시에 분극의 변화가 발생하여, 압전재료의 양쪽 표면에 극성이 다른 전하가 남게 되어 전위차를 발생시키는 압전효과를 가지는 재료이다 [3]. 이러한 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 적용은 불가능하다 [4].

유연한 소자로의 적용을 위해서는 세라믹 재료의

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

단점을 극복해야 하며 대체 재료로서 각광을 받고 있는 물질이 고분자 압전재료이다. 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 존재하며 물질 내부에서 공존하고 있다 [5]. 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 [6].

복합 재료에 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 [7], 전기적인 전도성 뿐만 아니라 허용전류량 측면에서도 매우 우수한 재료이다 [8]. CNT의 이와 같은 특성을 이용하면 복합재료에 도전성을 부여하여, 고분자 재료를 이용한 유연한 전자소자의 개발을 위한 우수한 재료로서 응용이 가능할 것이라 기대되고 있다 [9,10]. 또한 탄소나노튜브는 PVDF에서 가장 큰 압전 상수를 가지는 β 형 PVDF의 결정화를 유도하는 것으로 알려져 있다 [11]. 따라서 탄소나노튜브와 PVDF의 복합재료는 β 형 PVDF의 비율이 가장 큰 PVDF를 얻을 수 있는 매우 효과적인 조합이다. 그러나, 연신이나 풀링 등의 후처리를 하지 않은 PVDF는 β 형 PVDF의 함유량이 많다고 하더라도 임의의 방향으로 분포하기 때문에 전체적으로는 큰 압전 특성을 기대하기 어렵다 [12].

본 논문에서는 스프레이 코팅법을 이용하여 CNT와 PVDF의 복합체를 제작함으로써, 후처리를 하지 않고도 큰 압전 특성을 나타내는 메커니즘에 대해 고찰한다.

2. 실험 방법

탄소나노튜브를 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)유

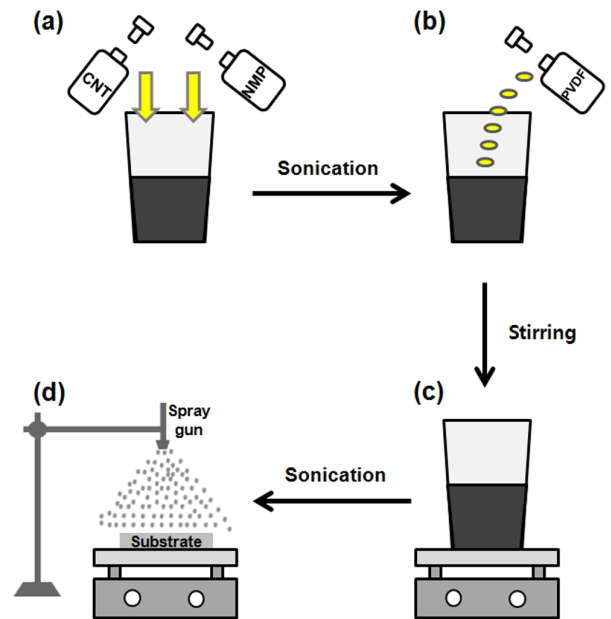


Fig. 1. Process flow of the CNT/PVDF film fabrication: (a) CNT/NMP solution preparation, (b) CNT/PVDF composite solution preparation, (c) dispersion of CNT/PVDF composite solution, and (d) CNT/PVDF film fabrication by spray coating method.

기용매를 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 스팀링한 후, 다시 3시간 동안 초음파 처리를 실시하여 1~2 wt%의 CNT/PVDF 혼합용액을 제작하였다.

CNT/PVDF의 혼합용액을 이용하여 스프레이 분사법으로 코닝 글래스 기판에 박막을 제작하였다. 스프레이 분사 노즐의 직경이 0.3 μm 인 펜슬형 스프레이건을 이용하였다. 분사에 필요한 캐리어 가스는 질소가스를 이용하였고 레귤레이터를 통하여 분사 압력을 2 bar로 조절하였다. CNT/PVDF 혼합용액을 스프레이건을 통하여 분사하는 동안에 기판은 210°C의 온도로 가열하여 분산 용매로 쓰인 NMP를 박막 제작 과정에서 완전히 제거하였다. 이상의 공정을 그림 1에 나타내었다.

스프레이 코팅법으로 제작한 CNT/PVDF 복합막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD 패턴을 분석하였다. 또한 스프레이 코팅법에 의한 자기분극 효과를 비교

하기 위해 캐스팅법으로 PVDF 박막을 제작하였으며, CNT의 도입에 의한 β 형 PVDF 결정의 변화를 비교하기 위해 스프레이 코팅법으로 PVDF 박막을 제작하여 각각의 박막에 대해 XRD 패턴 분석을 수행하였다.

박막의 제조 조건에 따른 압전 특성의 변화를 고찰하기 위해 박막의 물리적인 변형에 의한 출력전류의 변화를 측정하였다. 리니어 모터를 사용하여 일정한 크기의 힘을 박막에 인가하여 박막을 변형시킨 경우에 발생하는 출력을 전류계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 캐스팅법과 스프레이 분사법으로 제작한 PVDF 박막과 CNT/PVDF 복합막의 XRD 패턴 분석 결과를 나타내었다. 모든 샘플에서 α 형 피크와 β 형 피크가 공존하였지만, 피크의 크기와 상대적인 피크의 강도는 차이를 보였다.

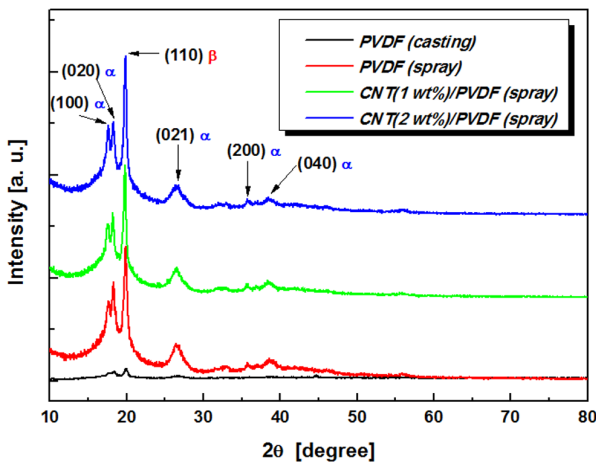


Fig. 2. XRD diffraction patterns; for PVDF films fabricated (a) by casting and (b) by spray coating, and (c) for 1 wt% and (d) for 2 wt% of CNT/PVDF composite films by spray coating.

박막의 결정구조를 정의하기 위해, α 형을 대표하는 18도 부근에 존재하는 (020) 결정면의 피크와 β 형을 대표하는 20도 부근에 존재하는 (110) 결정면의 피크의 상대적인 강도비를 조사하였다 [13]. 그림 2의 XRD 패턴 분석 결과로부터 α 형과 β 형 피크의 상대

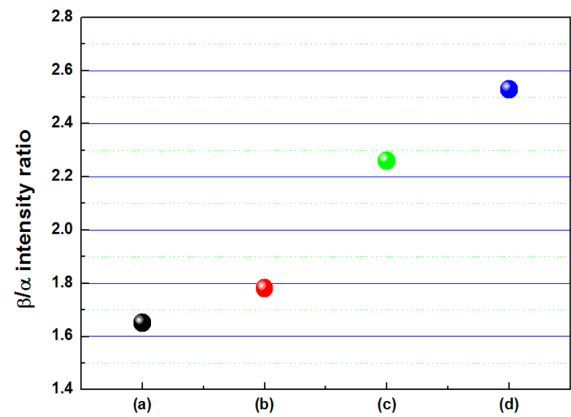


Fig. 3. Relative intensity ratios of β_{110}/α_{020} from the above XRD diffraction patterns.

적인 강도비 (β_{110}/α_{020})를 추출하여 그림 3에 나타내었다. 스프레이 코팅법으로 제작한 PVDF 박막에서의 β 형 피크의 크기와 β/α 의 상대적인 피크의 강도 모두 캐스팅법으로 제작한 PVDF 박막에서의 것보다 큰 것을 알 수 있다. 또한, 스프레이 코팅법으로 제작한 박막의 경우에도 탄소나노튜브의 도입으로 인해 피크의 크기와 상대적인 피크의 강도 모두 증가하는 것을 알 수 있다. 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 4에 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 복합막에서는 보다 큰 출력전류가 관찰되었으며, CNT의 함량이 1에서 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.

탄소나노튜브의 도입에 의한 PVDF에서 β 형 결정의 성장은 이미 보고되어 있듯이, 탄소나노튜브의 지그재그 결정이 PVDF의 TT형 체인과 잘 매칭되어 β 형 결정이 성장한다고 알려져 있다 [11]. 따라서 탄소나노튜브의 양이 증가하면 PVDF의 결정화 단계에서 β 형 결정이 성장할 수 있는 씨앗의 양이 증가하여 β

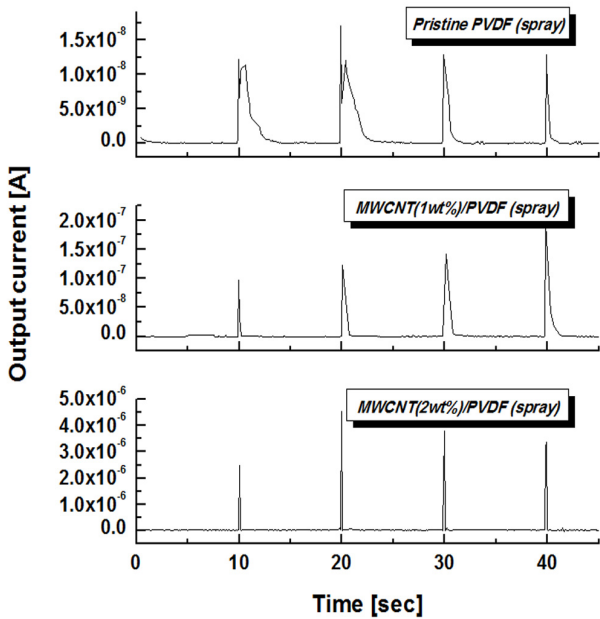


Fig. 4. Output currents of the PVDF and CNT/PVDF composite films.

형 결정의 비율이 높은 PVDF의 성장이 가능하다. 그러나 β형 결정의 비율이 높다고 하더라도 쌍극자의 분극방향이 한 방향으로 정렬되어 있지 않으면 큰 압전상수를 기대할 수 없다. 따라서 쌍극자의 분극방향을 정렬하기 위한 연신이나 폴링 등의 후처리 공정이 반드시 수행되어야 한다.

본 연구에서는 스프레이 코팅법을 도입하여 박막을 제작함으로써 후처리 공정을 수행하지 않았음에도 불구하고 매우 강한 β형 PVDF가 관찰되었다. 스프레이 코팅법으로 박막을 제작하는 경우에는 스프레이 건의 노즐을 통과하는 액체가 노즐의 금속 벽면과의 마찰에 의해 대전되는 현상이 발생한다. 노즐을 통과한 액체 방울은 전기적으로 대전된 전하를 가지고 기관에 도달하여 기관에 전하를 축적하게 된다 [14]. 결과적으로 기관에는 대전된 입자가 적층되어 박막을 형성하는 동시에 전하가 축적되어지며, 노즐에는 기관에 축적된 전하와 반대되는 전하가 축적된다. 스프레이 코팅법에 의한 기관의 전하의 축적 메커니즘을 그림 5에 도식화하여 나타내었다.

스프레이 코팅법을 사용함으로써 기관에 축적된 전하에 의해 형성된 전기장에 의한 자기 분극 메커니즘을 그림 6에 도식화하여 나타내었다.

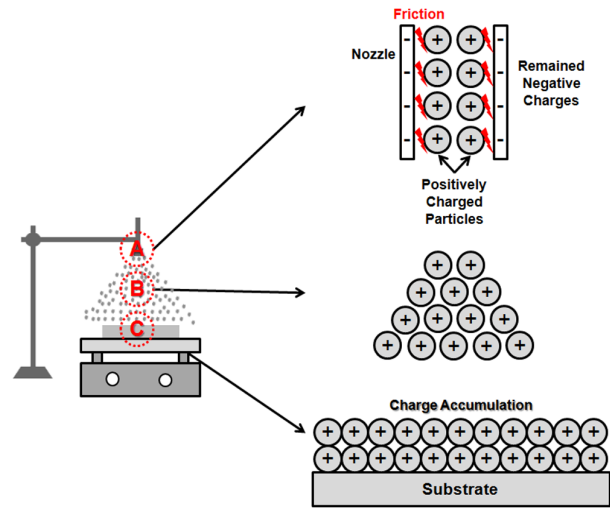


Fig. 5. Charge accumulation and resulting electric field generation mechanism by spray coating method.

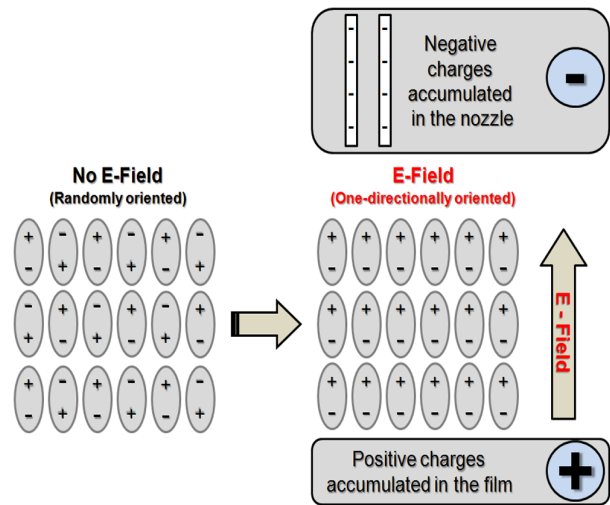


Fig. 6. Self-poling mechanism by spray coating method.

스프레이 코팅된 입자와 함께 기관에 축적된 전하는 기관의 표면에 수직인 방향으로 전계를 형성하게 되어 코팅된 박막에 작용하게 된다. 이렇게 형성된 전기장에 의해 β형 PVDF 결정의 쌍극자가 한 방향으로 정렬되어 압전 특성이 향상되는 결과를 가져오게 된다고 생각할 수 있다. 따라서 스프레이 코팅법을 사용하는 경우에는 추가적인 폴링 공정을 사용하지 않고도 한 방향으로 정렬된 β형 CNT/PVDF 복합막을 제작하는 것이 가능하다.

4. 결론

본 연구에서는 스프레이 코팅법을 이용하여 매우 강한 β 형 PVDF의 특성을 나타내는 CNT/PVDF 압전 복합막을 제작하였다. XRD 패턴의 분석을 통해 PVDF의 결정화에 미치는 탄소나노튜브의 영향과 스프레이 코팅법에 의한 쌍극자의 분극방향의 정렬에 미치는 영향을 검증하였다. 탄소나노튜브의 도입에 의해 β 형 결정의 비율이 높은 PVDF의 성장이 가능하며, 탄소나노튜브의 함유량이 증가함에 따라 β 형 결정의 비율은 더욱 높아지는 결과를 얻었다. 또한, CNT/PVDF 압전 복합막을 제작하는 방법으로 스프레이 코팅법을 사용함으로써, 쌍극자의 분극 방향의 정렬을 위한 후처리 공정을 수행하지 않았음에도 불구하고 강한 β 형 PVDF 결정을 얻을 수 있었다. 스프레이 코팅법으로 박막을 제작하는 경우에는 노즐을 통과하는 액체의 마찰 대전으로 인해, 노즐로부터 분사된 입자가 전하를 가지게 되며 이 전하들이 기판에 축적된다. 축적된 전하에 의해 형성된 전기장에 의해 β 형 결정의 쌍극자가 한방향으로 정렬하는 결과를 초래하였다. 결과적으로 제작된 박막은 β 형 결정의 비율이 높으며 한방향으로 정렬된 CNT/PVDF 복합막을 형성함으로써 매우 큰 압전상수를 기대할 수 있을 것이라 생각된다.

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] Y. Hu, C. Xu, Y. Zhang, L. Lin, R. L. Snyder, and Z. L. Wang, *Adv. Mater.*, **23**, 4068 (2011).
- [4] A. M. Vinogradov, V. H. Schmidt, G. F. Tuthill, and G. W. Bohannon, *Mech. Mater.*, **36**, 1007 (2004).
- [5] W. Ma, J. Zhang, S. Chen, and X. Wang, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B47**, 434 (2008).
- [6] B. Mohammadi, A. A. Yousefi, and S. M. Bellah, *Polym. Test.*, **26**, 42 (2007).
- [7] K. Balasubramanian and M. Burghard, *Small*, **1**, 180 (2005).
- [8] R. Khare and S. Bose, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, **4**, 31 (2005).
- [9] 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).
- [10] E. El Shafee, M. El Gamal, and M. Isa, *J. Polym. Res.*, **19**, 1 (2012).
- [11] N. Levi, R. Czerw, S. Y. Xing, P. Lyer, and D. L. Carroll, *Nano Lett.*, **4**, 1267 (2004).
- [12] M. ElAchaby, F. Z. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. M. Essassi, and A. Qaiss, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7668 (2012).
- [13] H. P. Srivastava, G. Arthanareeswaran, N. Anantharaman, and Victor M. Starov, *Desalination*, **283**, 169 (2011).
- [14] W. M. Bustin and W. G. Dukek, *Electrostatic Hazards in the Petroleum Industry* (Letchworth, Research Studies Press, 1983).

[1] R. Yang, Y. Qin, C. Li, G. Zhu, and Z. L. Wang,