

소수성 CNT/PVDF 복합막에서 CNT의 분산과 전도성의 관계

이선우^a

인하공업전문대학 전기정보과

Relations Between Dispersion of CNTs and Electrical Conductivity in the Hydrophobic CNT/PVDF Composite Film

Sunwoo Lee^a

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

(Received May 30, 2015; Revised June 18, 2015; Accepted June 19, 2015)

Abstract: In this paper, we investigated the relations between dispersion of CNTs (carbon nanotubes) and electrical conductivity in the CNT/PVDF (polyvinylidene fluoride) composite film. By adding hydrophobic CNTs as filler into the PVDF matrix, we fabricated hydrophobic and electrically conducting polymer coating film. Dispersion of CNTs in the CNT/PVDF composite film plays a significant role in terms of electrical conductivity and wetting property. Spray coating method was used to form the CNT/PVDF composite films by injecting the dispersed CNTs in the PVDF solution with different weight ratios from 0.7 wt% to 7 wt%. We investigated the electrical properties and contact angles of the CNT/PVDF composite films with the CNT concentration. Finally we discussed the conducting mechanism and feasibility of the CNT/PVDF composite film for the conducting polymer films.

Keywords: Conducting polymer films, CNT/PVDF composite film, Hydrophobic, Dispersion of CNTs, Spray coating method

1. 서론

전도성 고분자는 전기전도성을 나타내는 기존의 금속과 세라믹 등의 무기물을 대신하여 전기/전자 소자 및 재료 분야에서 필요성이 커지고 있는 물질이다 [1]. 특히 유연소자나 투명소자와 같이 기존의 전도성 무기물을 사용해서는 소자 고유의 특성을 나타내지 못하는 분야에서 그 필요성이 더욱 증대되고 있다 [2-7].

많은 연구 그룹에서 고분자 매트릭스에 전도성 나노입자를 도입하는 방식의 연구 결과를 보고하고 있다 [8]. 대부분의 경우에서 전도성 나노입자를 용액 상태나 용융상태의 고분자에 도입하고 있다 [9]. 일반적인 전도성 고분자 복합체에서 고분자는 시스템에 유연성을 부여하며 가공성을 향상시키는 역할을 한다. 한편, 나노입자는 시스템에 전도성을 부여하는 역할을 하지만, 가공성을 결정하는 중요한 역할을 하기도 한다. 나노입자는 반데르발스 힘에 의해 서로 뭉치는 특성을 가지고 있기 때문에, 나노입자를 고분자 매트릭스에 도입하는 경우에 나노입자의 분산이 매우 중요하다 [10,11]. 나노입자의 분산이 충분하지 않은 경우에 고분자 매트릭스 내에서 균일한 분포가 불가능하여 전도성 고분자의 전기적인 특성이나 물리적인 특성에서의 균일성이 나빠지는 원인이 되기도 한다.

본 논문에서 고분자에 전도성을 부여하기 위해 사용

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

Copyright ©2015 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.

된 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 나노미터 크기의 직경을 가지고 있는 탄소의 단결정 물질이다. 탄소의 단결정 물질이기 때문에 전자의 이동 중에 발생하는 충돌 현상이 극히 적어 저항이 매우 작은 물질이기 때문에 고분자 물질에 전도성을 부여하는 재료로서 널리 사용되는 물질이다 [12]. CNT는 내부가 비어있는 상태의 결정형태를 하고 있어서 단위 부피 당 질량이 매우 작은 특징을 가지고 있어서 고분자 물질과의 복합재료 형성 시에 경량 소재를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다 [13]. 또한, CNT는 탄소의 공유결합에 의해 안정한 결합을 하고 있으며, 극성을 가지지 않기 때문에 물과 같은 극성 용액과는 반응을 하지 않아서 매우 강한 소수성을 나타내기 때문에, 복합재료에 도입되는 경우에 복합재료에 소수성을 나타내게 하는 역할을 하기도 한다 [14,15]. 이러한 이유로 CNT는 고분자 재료와 복합재료를 형성하여 고분자가 가지는 유연성, 절연성, 내화학성 등의 특성에 전도성, 경량성, 및 소수성을 부여하여 경량 및 도전성 고분자를 형성하는 데 널리 사용되고 있다.

PVDF는 화학적 및 기계적 강도가 우수하여 코팅재료로서 사용이 가능하며, 전자파 차폐를 위한 전도성 고분자의 매트릭스로서 사용이 가능한 물질이다. 본 논문에서 구현하고자 하는 전도성 고분자로서의 요구조건 중의 하나인 유연함을 제공하기 위한 매트릭스 물질로서, 전도성을 부여하기 위해 사용되는 CNT와의 적합성이 매우 우수한 재료이다 [16].

분산된 CNT가 PVDF 매트릭스 내부에서 도전성 네트워크를 형성하여 전자의 흐름을 원활히 하는 electrical path 역할을 하기 때문에, 절연성 PVDF에 도전성을 부여할 수 있다. 따라서 CNT의 분산을 안정하게 유지하는 것이 CNT/PVDF 복합재료의 물리적인 특성뿐 아니라 전기적인 특성을 결정하는 중요한 인자가 된다 [17,18]. 따라서 본 논문에서는 CNT의 분산과 전기적인 특성과의 관계를 조사한다. 또한, 도전성 CNT/PVDF 코팅막의 오염을 막기 위한 소수성을 평가하기 위해 접촉각을 측정한다.

마지막으로, 본 논문에서는 CNT/PVDF 복합막에서의 CNT에 의한 전도 메커니즘에 대해 논의하며, 전도성 고분자 막으로서의 응용 가능성에 대해 논의한다.

2. 실험 방법

CNT/PVDF 복합막을 제조하기 위해 CNT의 분산

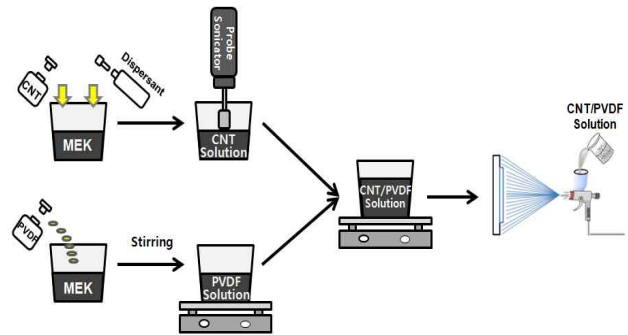


Fig. 1. Schematics of the CNT/PVDF composite film fabrication process.

용액과 PVDF 용액을 각각 준비하여 두 가지의 용액을 혼합하여 안정한 CNT/PVDF 복합 용액을 제조한 후 스프레이 코팅법으로 박막 형태로 제조하였다. CNT의 분산은 0.15 g의 MWCNT (multiwall carbon nanotube)와 0.3 g의 분산제 (SDS or AFCONA 4570)를 100 ml의 MEK (methyl ethyl ketone) 용매에 넣은 후, 프루브 소니케이터 (probe sonicator)를 이용하여 초음파 처리하여 수행하였다. PVDF 용액은 10 g의 PVDF (Solef 6010, Solvay Co.)를 1,000 ml의 MEK 용매에 넣은 후, 교반기를 이용하여 80°C의 온도와 300 rpm의 조건으로 6시간 동안 교반하여 제작하였다. 이렇게 제작된 두 가지의 용액을 CNT의 함유량을 PVDF에 농도별로 0.7 wt%에서 7 wt%까지 혼합하여 다시 교반기 위에서 300 rpm의 속도로 3시간 교반하여 CNT/PVDF 용액을 제작하였다. CNT/PVDF 복합막은 CNT/PVDF 혼합용액을 스프레이 코팅법을 이용하여, 2 bar의 압력으로 120°C의 온도로 설정된 핫플레이트 위에 놓인 기판에 5분간 분사하여 제작하였다.

그림 1에 CNT 분산 용액과 PVDF 용액의 제작과 이를 이용한 스프레이 코팅 과정을 도식화하여 나타낸다. CNT의 분산 결과를 평가하기 위해 분산제의 유무에 따른 분산의 결과를 관찰하였으며, 또한 CNT의 분산안정성을 평가하기 위해 분산된 CNT 용액의 시간 경과에 따른 경향을 관찰하였다. CNT/PVDF 복합막의 내부에서 CNT가 분산되어 네트워크를 형성하고 있는 것을 관찰하기 위해 SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 박막의 단면을 관찰하였다. CNT의 함유량에 따른 전기전도도를 평가하기 위해 CNT/PVDF 복합막(두께: 8 μm , 전극면적: $1 \times 1 \text{ cm}^2$)

의 I-V 특성을 측정하였으며, CNT/PVDF 복합막에서 전자의 전도 메커니즘을 고찰하기 위해 C-V 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

CNT의 분산 결과를 평가하기 위해 분산제를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 분산 결과를 시간의 경과에 따라 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다.

분산제를 사용하지 않은 경우에는 시간이 경과함에 따라 CNT가 용액의 아래쪽으로 가라앉아 뭉쳐 있는 것을 알 수 있다. 한편, 분산제를 이용하여 분산한 CNT 용액의 경우에도 분산제의 종류에 따라 분산안정도가 달라지는 경향을 나타낸다. 분산제로서 SDS를 사용한 경우에는 분산 공정 초기에는 분산이 되었으나 시간이 경과함에 따라 분산이 깨지는 것을 알 수 있다. 한편, 분산제로서 AFCONA를 사용한 경우에는 분산 공정 후에 시간이 경과하여도 CNT가 가라앉지 않고 안정한 분산 상태를 유지하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 분산제로서 AFCONA를 선정하여 실험을 진행하였다.

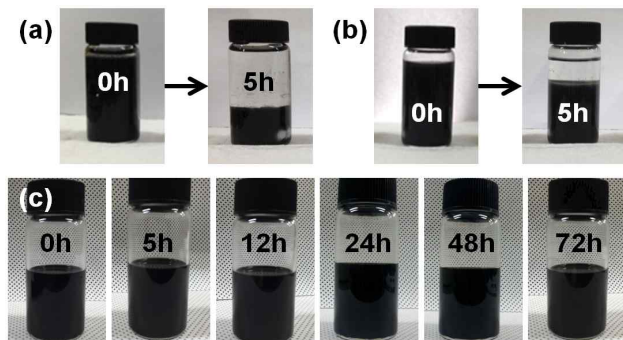


Fig. 2. Time stability of CNT dispersion with and without dispersant. (a) in case of CNT solution without any dispersant, (b) that with SDS dispersant, and (c) that with AFCONA dispersant.

그림 3에는 AFCONA 분산제를 사용하여 분산안정도가 우수한 CNT 분산용액을 이용한 CNT/PVDF 복합막에서의 CNT의 농도에 따른 접촉각의 변화를 나타낸다. CNT의 농도가 증가함에 따라 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있다. CNT의 분산이 잘 이루어지고 안

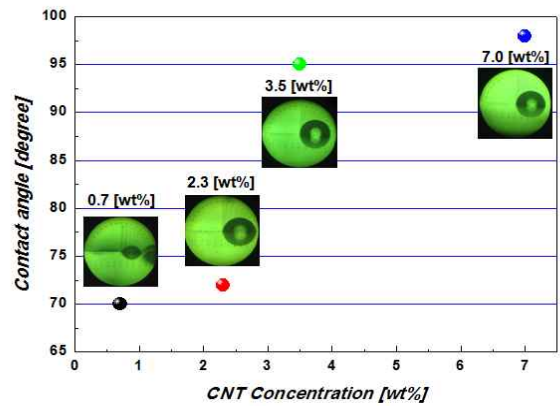


Fig. 3. Contact angles with the CNT concentration in the CNT/PVDF composite films.

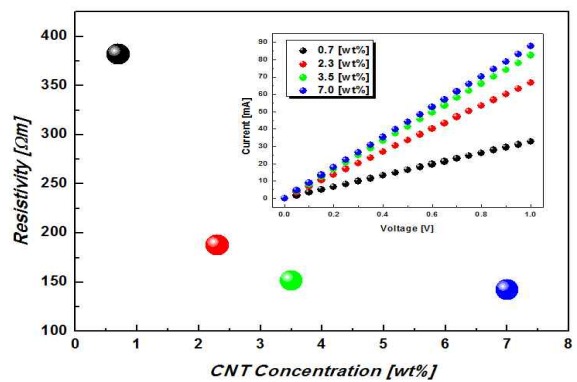


Fig. 4. I-V curves (inset) of the CNT/PVDF composite films with the CNT concentration and resistances derived from them.

정성이 유지되는 CNT 용액을 이용하여 복합재료를 형성하는 경우에는 복합재료의 젖음성이 소수성을 나타낸다. CNT는 탄소의 공유결합에 의해 안정한 결합을 하고 있으며, 극성을 가지지 않기 때문에 물과 같은 극성 용액과는 반응을 하지 않아서 매우 강한 소수성을 나타내기 때문이다.

그림 4에는 CNT/PVDF 복합막에서 CNT의 농도 변화에 따른 전압-전류 특성을 측정한 결과와 함께 이로부터 도출한 저항값을 나타낸다. CNT의 농도가 증가함에 따라 전류 값이 증가하는 것을 알 수 있다. CNT/PVDF 복합막에서 도전성 필러(Filler) 역할을 하는 CNT의 농도와 전기전도도가 직접적인 비례관계가 있는 것을 알 수 있다.

그림 5에는 CNT/PVDF 복합막에서 CNT의 농도 변

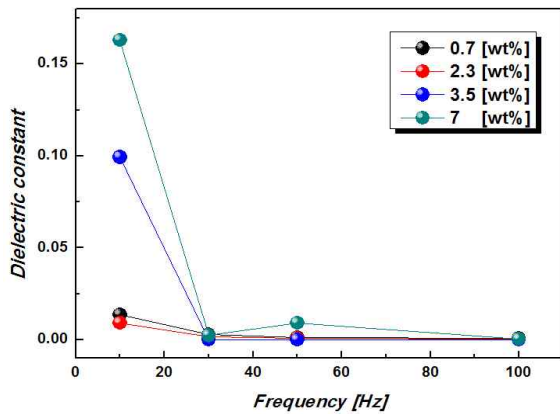


Fig. 5. Dielectric constant vs. frequency with different CNT concentration derived from C-V measurement.

화에 따른 비유전율을 정전용량-전압 측정 결과로부터 도출하여 나타낸다. CNT의 농도가 증가함에 따라 정전용량 값이 증가하여 비유전율이 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 PVDF 매트릭스 사이에 형성되는 CNT의 네트워크에서 CNT와 CNT 사이의 고분자로 만들어지는 마이크로 캐패시터로 설명할 수 있다. CNT의 첨가량이 증가함에 따라 마이크로 캐패시터의 양이 증가하여 전체적인 정전용량의 증가를 초래한다. CNT/PVDF 복합막에서 CNT가 잘 분산되어 CNT의 네트워크가 우수하게 형성되어 있다는 결과와 일치하는 경향을 나타낸다.

이상의 접촉각 결과, I-V 특성, 그리고 C-V 특성의 결과는 모두 CNT/PVDF 복합막의 내부에서 CNT의 분산과 직접적인 관계를 가지고 있다. 그림 6(a)에는 CNT/PVDF 복합막의 내부에서 CNT의 분산을 직접적으로 관찰하기 위한 CNT/PVDF 복합막 단면의 SEM 분석 결과를 나타낸다. CNT/PVDF 복합막의 내부에서 CNT가 잘 분산되어 CNT 사이의 네트워크가 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

이상의 결과들로부터 CNT/PVDF 복합막의 전기전도 특성은 PVDF 매트릭스 사이에 형성되는 CNT의 네트워크에서 CNT와 CNT 사이의 고분자로 만들어지는 마이크로 캐패시터의 양이 증가하여 전체적인 정전용량이 증가하였으며, CNT와 CNT 사이의 고분자의 두께가 감소하여 이들 사이의 터널링 현상이 쉽게 발생하여 나타나는 전도성의 증가라고 생각할 수 있다 [19-22]. 이상의 전기전도 메커니즘을 그림 6(b)에 도식화하여 나타낸다.

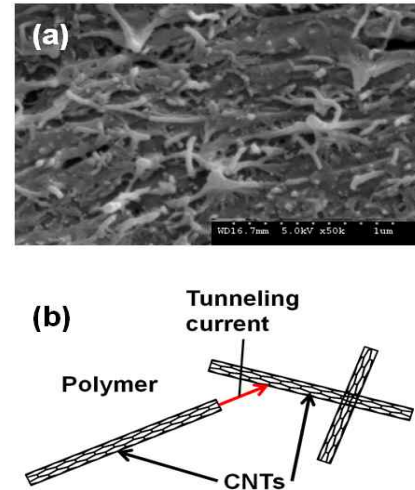


Fig. 6. (a) SEM image of cross-section and (b) schematic of the CNT networks formed in the CNT/PVDF composite film.

4. 결론

본 논문에서는 전도성 고분자에 적용 가능한 CNT/PVDF 복합막을 제조하였으며, 복합막의 전기적 특성 및 표면 특성과 CNT의 분산안정성과의 관계에 대해 고찰하였다. CNT의 분산과정에서 적절한 분산제를 선택함으로써 장시간 동안의 분산안정성을 확보할 수 있었다. CNT/PVDF 복합막에서 표면의 소수성, 전기전도도, 그리고 정전용량은 복합막에 첨가된 CNT의 농도가 증가함에 따라 모두 증가하였으며, CNT/PVDF 복합막 내부에서 CNT가 잘 분산되어 양호한 네트워크를 형성하고 있기 때문에 나타나는 현상임을 알 수 있었다.

본 논문에서 제안한 CNT/PVDF 복합막의 유연성, 전도성 및 소수성의 특성을 활용하여 전자파의 차폐가 가능하며 외부의 환경에 영향을 받지 않는 유연소자 등의 코팅막에 적용 가능할 것이라 판단된다. 또한, 전자파 차폐용 코팅막으로의 적용을 위해서는 전자파 차폐 효과 및 소수성 특성을 이용한 오염방지 효과 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것이라 생각된다.

감사의 글

이 논문은 인하공업전문대학의 지원에 의해 연구되었음.

REFERENCES

- [1] R. Gangopadhyay and A. De, *Chem. Mater.*, **12**, 608 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm990537f>]
- [2] S. Ummartyotin, J. Juntaro, M. Sain, and H. Manuspiya, *Ind. Crop. Prod.*, **35**, 92 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.06.025>]
- [3] S. H. Ko, D. Lee, H. W. Kang, K. H. Nam, J. Y. Yeo, S. J. Hong, C. P. Grigoropoulos, and H. J. Sung, *Nano Lett.*, **11**, 666 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl1037962>]
- [4] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, M. Hall, E. Mast, C. Bonham, W. Bennett, and M. B. Sullivan, *Displays*, **22**, 65 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-9382\(00\)00064-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-9382(00)00064-0)]
- [5] J. Huang, G. Li, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **20**, 415 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701101>]
- [6] L. Basiricò, P. Cosseddu, B. Fraboni, and A. Bonfiglio, *Thin Solid Films*, **520**, 1291 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.188>]
- [7] S. J. Kim, J. M. Song, and J. S. Lee, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14516 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm11812a>]
- [8] *Special Issue on Nanostructured Materials. Chem. Mater.*, **8**, 1569 (1996). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm960902s>]
- [9] H. L. Tasi, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **9**, 875 (1997). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm960516a>]
- [10] J. Chen, R. Ramasubramaniam, C. Xue, and H. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 114 (2006). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500590>]
- [11] C. wei, D. Srivastava, and K. Cho, *Nano Lett.*, **2**, 647 (2002).
- [12] Z. Zhao, W. Zheng, W. Yu, and B. Long, *Carbon*, **47**, 2112 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.027>]
- [13] Z. M. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang, and Q. Q. Lei. *Adv. Mater.*, **19**, 852. (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600703>]
- [14] C. Luo, X. Zuo, L. Wang, E. Wang, S. Song, J. Wang, J. Wang, C. Fan, and Y. Cao, *Nano Lett.*, **8**, 4454 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl802411d>]
- [15] J. W. Han, B. Kim, J. Li, and M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 051903 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4790437>]
- [16] A. J. Lovinger, *Science*, **220**, 1115 (1983). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>]
- [17] J. H. Lee, U. Paik, J. Y. Choi, K. K. Kim, S. M. Yoon, J. Lee, B. K. Kim, J. M. Kim, M. H. Park, C. W. Yang, K. H. An, and Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2477 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp0670485>]
- [18] J. Lee, M. Kim, C. K. Hong and S. E. Shim, *Meas. Sci. Technol.*, **18**, 3707 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/18/12/005>]
- [19] H. Pan, J. Li, Y. P. Feng, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 654 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11671-009-9508-2>]
- [20] E. E. Shafee, M. E. Gamal, and M. Isa, *J. Polym. Res.*, **19**, 9805 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-011-9805-1>]
- [21] M. H. Al-Saleh, W. H. Saadeh, and U. Sundararaj, *Carbon*, **60**, 146 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.008>]
- [22] B. You, L. Wang, L. Yao and J. Yang, *Chem. Comm.*, **49**, 5016 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc41949e>]