(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월08일
(11) 등록번호 10-1348902
(24) 등록일자 2013년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 41/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0010542
(22) 출원일자 2013년01월30일
심사청구일자 2013년01월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003305739 A
KR100707949 B1
JP2012082378 A
KR1020100067865 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
노임준
인천광역시 남구 인하로134번길 25-2 (용현동, 리치타운 208호)
신백균
인천광역시 연수구 신송로118번길 6 (송도동, 송도풍림아이원1단지아파트 114동 1403호)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

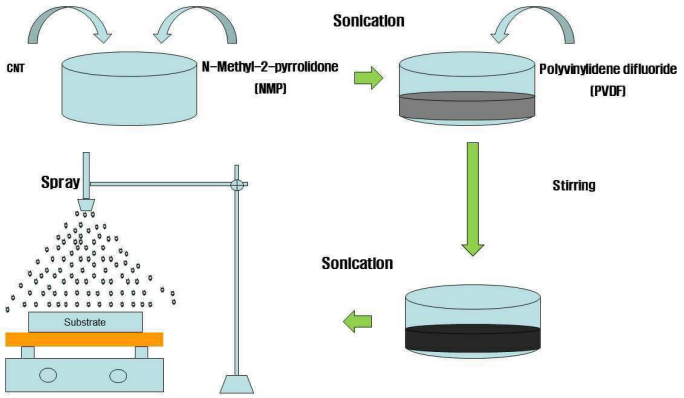
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **스프레이 코팅을 이용한 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 스프레이 코팅을 이용한 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 PVDF를 용매에 용해시키는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 4);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 스프레이 코팅을 이용한 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법은 종래의 연신 및 폴링공정과 비교하여 매우 간소화된 공정을 통해서 β-상 PVDF 필름을 제조할 수 있으며, 특히 연신공정이 수행되지 않아 β-상 PVDF 박막을 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다. 아울러, 탄소나노튜브를 더 포함하여 전기적 특성이 더욱 향상되는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정대용

서울특별시 종로구 성균관로14길 19 (명륜1가, 리치캐슬아파트)

이선우

인천광역시 남구 인하로 100 (용현동, 인하공업전문대학 전기정보과)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	45314-1
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기본연구
연구과제명	래터럴 구조의 고출력 자가발전 나노소자
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

PVDF를 용매에 용해시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 4);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법.

청구항 2

탄소나노튜브(CNT)를 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 용액상에 분산시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 탄소나노튜브가 분산된 용액으로 PVDF를 용해시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 PVDF가 용해된 용액을 기판 상에 스프레이 코팅하여 PVDF-CNT 필름을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 제조된 PVDF-CNT 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 5);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용매는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethylformamide) 및 1,4-Dioxane(1,4-Diethyleneoxide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기판은 스프레이 코팅이 수행될 시 100 내지 300 ℃의 온도로 가열되는 것을 특징으로 하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음극부 및 양극부는 알루미늄, 백금 및 금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 금속전극인 것을 특징으로 하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스프레이 코팅을 이용한 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 PVDF를 포함하는 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 β-상 PVDF 필름을 제조하여 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자를 제조하는 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 압전(Piezoelectric)소자는 압전센서 및 압전 현상을 이용한 전력발생장치의 핵심요소로서 다양한 응용분야를 갖는다. 무기물 및 유기물을 포함하는 많은 수의 재료가 압전현상을 일으키는 재료로서 알려져 있으며, PZT, $BaTiO_3$, Ba_2TiO_4 등과 같은 재료들이 압전소자의 소재로 흔히 사용된다.

[0003] 한편, 전지 방식에서 벗어난 대체 에너지원으로 압전 현상을 이용할 수가 있는데, 여기서, 압전 현상은 석영, 전기석과 같은 결정에 일정한 방향에서 압력을 가할 때 그 외력에 비례해서 양전하 또는 음전하가 나타나는 현상으로, 전압을 가할 때 변형이 일어나는 역 현상도 있다. 이러한 압전 현상 혹은 역 현상은 기계적 변형과 전기적 에너지의 변환에 관한 것이기 때문에 마이크나 축음기에 응용되어 왔다. 그러나, 이러한 압전 현상의 응용분야는 상기 내용에 국한되지 않고 전자 기기에 많이 사용되는 수정 진동자로부터, 최근에는 필름 체적파 공진기(FBAR:Film Bulk Acoustic Resonator)나 표면 탄성파 공진기(SAW:Surface Acoustic Wave)를 이용한 무선통신용 고성능 필터에까지 이르고 있다. 나아가, 최근에는 친환경적인 에너지에 대한 관심과 함께, 압전 후막을 이용한 자가 발전기 등이 선을 보인바 있다.

[0004] 현재, 센서, 발전, 음향기기 등에 쓰이는 압전(piezoelectricity) 특성을 가진 재료로는 납지르코늄티타네이트(lead zirconate titanate, PZT)가 가장 많이 사용되고 있다. 하지만, 세라믹의 한 종류인 PZT는 대면적화, 초박막화, 초미세화, 저온가공성, 유연성 등의 문제로 인하여 한계점에 다다른 상태에 있다. 이러한 PZT를 대체할 수 있는 재료로 압전, 초전성과 관련이 있는 강유전성 고분자를 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있으며, 대표적으로 널리 사용되는 강유전성 고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVDF)를 들 수 있다.

[0005] PVDF는 일정 크기 이상의 외부전장(coercive field)을 가하면 C-F 쌍극자가 전장을 가한 방향으로 선택적인 배향을 함으로써 시료 전체의 분극도가 상당히 큰 값을 갖게 되고, 외부전장을 제거하더라도 C-F 쌍극자가 본래의 상태로 되돌아가지 못함으로써 잔류분극도(remanent polarization)가 존재하여 압전성과 초전성을 나타내게 된다.

[0006] 이러한 PVDF는 제조 조건에 따라 4 가지의 결정구조 (α,β,γ,δ)를 갖는다. 그러나, α-결정은 분자쇄가 "trans-gauche-transgauche"으로 되어있으므로 분자쇄 자체의 분극도는 매우 작다. 또한 결정격자 내에서 이들 분자쇄가 서로 마주보게 분자쇄가 배열되어 있어 α-결정의 총 분극도가 0이 되어 강유전성을 가질 수 없다.

[0007] 반면, β-상은 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans) 형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있어 최대의 분극도를 나타낼 수 있다. 따라서, 압전 또는 초전재료로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드 필름은 가능한 많은 β-상을 갖게 하려는 연구가 수행되고 있다.

[0008] 현재까지 β-상을 가장 용이하게 얻는 방법으로는 용융공정을 거쳐 제조된 α-결정 필름을 일축 또는 이축으로 연신하는 방법이 이용되고 있다. 그러나, 실제 공정에서는 연신비가 한계가 있기 때문에 β-상만을 함유한 시료를 제조하는 것은 매우 어려운 문제가 있다. 또한, 현재까지의 연구에서는 연신하지 않은 PVDF 시료가 β-상을 갖게하는 것은 거의 불가능한 것으로 알려져 있고, PVDF 시료를 강유전고분자메모리로 사용하기 위해서, 두께 200 nm 이하의 박막으로 제조하는 경우에는 연신공정을 통하여 β-상을 갖게 할 수 없는 문제가 있다.

[0009] 최근의 연구에 따르면 β-상을 증가시키는 방법이 보고된 바 있으며, PVDF의 극성유기용액에 $AgNO_3$를 첨가하는 방법(A. Tawansi, A. H. Oraby, S. I. Badr, and I. S. Elashmawi, Polym. Int., 53, 370 (2004)), 클레이를 첨가하는 방법 (K. P. Pramoda, A. Mohamed, I. Y. Phang, and T. Liu, Polym Int., 54, 226(2005); J. Buckley, et al, Polymer, 47, 2411 (2006)), TBAC(tetrabutyl ammonium chloride)를 첨가하는 방법 (W. A. Yee, M.Kotaki, Y. Liu, and X. Lu, Polymer, 48, 512 (2007)), 극성용제를 사용하여 용액주조 온도를 70 ℃ 이하로 하는 방법 (R. Gregorio, Jr., J. Appl. Polym. Sci., 100, 3272 (2006)) 등이 있고, PVDF계 공중합체 고분자를 이용하는 방법 등이 보고된 바 있다.

[0010] 그러나, 상기 방법들은 첨가제 비용이 크거나, 첨가제를 필름에서 제거하기 어렵고, 재현성 있는 결과를 얻기 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 첨가제를 제거하지 않는 경우에는 PVDF 필름의 전기적, 물리적 성질이 저하될

수 있는 문제가 있다.

[0011] 한편, 화석연료가 고갈되어감에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 대체에너지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 압력이 가해짐에 따라 전력을 생산해낼 수 있는 압전재료 역시 대체에너지로서의 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 특히 전력의 생산해내는 효율을 향상시키고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 아직은 그 효율이 낮은 수준에 머무르고 있기 때문에, 이를 향상시킬 방안들이 더욱 연구되어야하는 실정이다.

[0012] 이에, 본 발명자들은 대체에너지로서 압전재료를 이용한 발전소자에 대한 연구를 진행하던 중, 발전소자의 압전재료로서 β-상의 PVDF 필름을 제조함에 있어서, PVDF를 포함하는 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 필름을 제조하는 경우 종래의 연신공정, 또는 첨가제가 첨가되지 않더라도 β-상 PVDF로 이루어진 필름이 제조할 수 있음을 발견하고, 본 발명의 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조방법을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0015] PVDF를 용매에 용해시키는 단계(단계 1);

[0016] 상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조하는 단계(단계 2);

[0017] 상기 단계 2에서 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 3); 및

[0018] 상기 단계 3에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 4);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은

[0020] 탄소나노튜브(CNT)를 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 용액상에 분산시키는 단계(단계 1);

[0021] 상기 단계 1에서 탄소나노튜브가 분산된 용액으로 1 내지 10 중량%의 비율로PVDF를 용해시키는 단계(단계 2);

[0022] 상기 단계 2에서 PVDF가 용해된 용액을 기판 상에 스프레이 코팅하여 PVDF-CNT 필름을 제조하는 단계(단계 3);

[0023] 상기 단계 3에서 제조된 PVDF-CNT 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 4); 및

[0024] 상기 단계 4에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 5);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 스프레이 코팅을 이용한 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법은 종래의 연신 및 폴링공정과 비교하여 매우 간소화된 공정을 통해서 β-상 PVDF 필름을 제조할 수 있으며, 특히 연신공정이 수행되지 않아 β-상 PVDF 박막을 용이하게 제조할 수 있는 효과가 있다. 아울러, 탄소나노튜브를 더 포함하여 전기적 특성이 더욱 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법 중, β-상 PVDF 필름을 제조하는 과정을 순차적으로 나타낸 그림이고;

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 발전소자에 적용된 β-상 PVDF 필름을 나타낸 사진이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 발전소자에 적용된 β-상 PVDF 필름의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름을 FT-IR을 이용하여 분석한 그래프이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름을 X-선 회절 분석한 그래프이고;

도 6은 PVDF 필름의 전기적 특성 분석을 수행하기 위한 방법을 개략적으로 나타낸 그림이고;

도 7은 실시예 5 내지 7에서 제조된 발전소자의 전기적 특성 분석을 수행한 그래프이고;

도 8 및 도 9는 실시예 1 및 4에서 제조된 발전소자의 출력 특성을 분석한 그래프이고;

도 10은 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 정전용량을 분석한 그래프이고;

도 11은 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 유전율을 분석한 그래프이고;

도 12는 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 전압-전류곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은

[0028] PVDF를 용매에 용해시키는 단계(단계 1);

[0029] 상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조하는 단계(단계 2);

[0030] 상기 단계 2에서 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 3); 및

[0031] 상기 단계 3에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 4);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 제공한다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 PVDF를 용매에 용해시키는 단계이다.

[0034] 상기 단계 1은 원료물질인 PVDF를 용매에 용해시켜 스프레이 코팅을 위한 분사액을 제조하는 단계로서, 상기 단계 1에서는 원료물질인 PVDF를 용매에 용해시켜 분사액을 제조한다.

[0035] 이때, 상기 단계 1의 용매로는 PVDF를 용해시킬 수 있는 용매를 적절히 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), 1,4-Dioxane(1,4-Diethyleneoxide) 등을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 NMP를 용매로서 사용할 수 있으나, 상기 단계 1의 용매가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 한편, 상기 단계 1에 있어서, 원료물질인 PVDF는 용매에 대하여 1 내지 10 중량%의 비율로 용해되는 것이 바람직하다. 이때, PVDF가 용매에 대하여 1 중량% 미만의 비율로 용해되는 경우에는 원료물질인 PVDF가 분사액에 소량 포함됨에 따라 스프레이 코팅을 통해 PVDF 필름을 제조하는 데 오랜 시간이 요구되는 문제가 있으며, 상기 PVDF가 용매에 대하여 10 중량%를 초과하는 비율로 용해되는 경우에는 스프레이 노즐의 크기에 따른 제한으로 인하여 분사액의 분사가 원활히 수행되지 않는 문제가 있다.

[0037] 그러나, 단계 1의 PVDF 용해가 상기 범위로 제한되는 것은 아니며, 스프레이 코팅 장치, 용매의 종류 등의 공정

환경과, 제조하고자 하는 β-상 PVDF 필름의 두께 등을 고려하여 PVDF의 함량을 적절히 변경하여 용해시킬 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조하는 단계이다.

[0039] 상기 단계 1에서는 PVDF가 용해된 용액, 즉 분사액을 제조하며, 단계 2에서 상기 단계 1에서 제조된 분사액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조한다.

[0040] PVDF는 제조 조건에 따라 4 가지의 결정구조 (α,β,γ,δ)를 갖는다. 그러나, α-결정은 분자쇄가 "trans-gauche-transgauche"으로 되어있으므로 분자쇄 자체의 분극도는 매우 작다. 또한 결정격자 내에서 이들 분자쇄가 서로 마주보게 분자쇄가 배열되어 있어 α-결정의 총 분극도가 0이 되어 강유전성을 가질 수 없다.

[0041] 반면, β-상은 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans) 형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있어 최대의 분극도를 나타낼 수 있다. 따라서, 압전 또는 초전재료로 사용되는 PVDF 필름은 가능한 많은 β-상을 갖는 것이 바람직하다.

[0042] 이때, β-상의 PVDF를 가장 용이하게 얻는 방법으로는 용융공정을 거쳐 제조된 α-결정 필름을 일축 또는 이축으로 연신하는 방법이 이용되고 있으나, 실제 공정에서는 연신비가 한계가 있기 때문에 β-상만을 함유한 시료를 제조하는 것은 매우 어렵고, 대면적 필름을 제조하기 어려운 문제가 있었다. 또한, 공정과정이 복잡하고, 오랜시간이 소모되며, 불량률이 높은 문제가 있었다.

[0043] 또한, PVDF 필름에 고전계를 인가하여 β-상의 PVDF를 제조하는 방법이 개시된 바 있으나, 이 또한 대면적 필름의 제조가 어렵고, 필름내에 기공(pore)가 발생하여 기공 내로 전극물질이 침투하는 경우 단락현상이 발생하는 문제가 있었다.

[0044] 반면, 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 PVDF가 용해된 용액을 분사액으로 이용하여 기판상에 스프레이 코팅하는 경우에는 종래의 연신 및 폴링공정을 통해 제조되었던 β-상의 PVDF 필름을 매우 간단하게 제조할 수 있다.

[0045] 이때, 상기 단계 2의 기판은 그 재질이 특별히 제한되는 것은 아니며, 입수하기 용이한 유리기판을 이용하는 것이 바람직하다.

[0046] 아울러, 상기 단계 2의 기판은 스프레이 코팅이 수행될 시 100 내지 300 ℃의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 상기 기판이 100 내지 300 ℃의 온도로 가열됨에 따라 분사액에 포함된 용매들을 제거하여 PVDF 필름을 제조할 수 있다. 이때, 상기 기판이 100 ℃ 미만의 온도로 가열되는 경우에는 용매의 제거에 많은 시간이 소비되는 문제가 있으며, 상기 기판이 300 ℃를 초과하는 온도로 가열되는 경우에는 PVDF 필름의 변형이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[0047] 한편, 상기 단계 2의 기판은 핫플레이트 상에 구비되어 가열될 수 있으나, 상기 기판의 가열이 이에 제한되는 것은 아니며, 기판의 크기, 재질 등에 상관없이 가열을 수행할 수 있는 적절한 가열수단을 이용하여 기판을 가열할 수 있다.

[0048] 나아가, 상기 단계 2의 스프레이 코팅은 스프레이 코팅을 수행하는 시간에 따라 PVDF 필름의 두께를 조절할 수 있으며, 예를 들어 수백 nm 두께의 박막인 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 짧은 시간 동안 수행하여 제조될 수 있고, 수 내지 수십 μm 두께의 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 상대적으로 장시간 동안 수행하여 제조될 수 있다. 따라서, 그 용도에 적합한 두께의 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 수행하는 시간을 적절히 조절하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 1 내지 30 분 동안 스프레이코팅이 수행되어 PVDF 필름을 제조할 수 있으나, 상기 스프레이 코팅이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 아울러, 상기 단계 2의 스프레이 코팅은 질소와 같은 불활성 기체를 이용하여 수행될 수 있으며, 이를 통해 코팅 전 PVDF 필름이 반응하는 등의 문제를 방지할 수 있다. 그러나, PVDF 자체가 반응성이 매우 낮은 물질로 알

려져 있기 때문에, 상기 스프레이 코팅시 반드시 불활성 기체가 사용되어야 하는 것은 아니며,스프레이 코팅공정을 수행하는 조건에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0050] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계이다.

[0051] 상기 단계 2까지 수행됨에 기판상에는 β-상 PVDF 필름이 제조되며, 상기 단계 3에서는 제조된 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시킨다. 이때, 상기 단계 3의 박리는 일반적인 박리방법을 통해 수행될 수 있으며, 예를 들어 유리기판과 같이 박리가 용이한 기판이 사용된 경우에는 손으로 PVDF 필름을 기판으로부터 박리할 수 있다.

[0052] 상기 단계 3의 박리가 수행됨에 따라 β-상 PVDF 필름을 제조할 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계이다.

[0054] 상기 단계 3까지 수행됨에 따라 β-상 PVDF 필름이 제조되며, 상기 단계 4에서는 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시켜 β-상 PVDF 발전소자를 제조할 수 있다.

[0055] 이때, 상기 음극부 및 양극부는 알루미늄, 백금 및 금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 금속전극인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 알루미늄 전극을 이용할 수 있으나, 상기 음극부 및 양극부가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 아울러, 상기 음극부 및 양극부는 제조된 β-상 PVDF 필름의 양면에 전극물질을 증착시켜 형성될 수 있으나, 상기 음극부 및 양극부를 형성시키는 공정이 상기 증착으로 한정되는 것은 아니며, β-상 PVDF 필름에 음극부 및 양극부를 형성시킬 수 있는 모든 수단 및 장치들을 선택하여 음극부 및 양극부를 형성시킬 수 있다.

[0057] 한편, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법은 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시킨 후, 전도성 금속재질인 도선(lead wire)을 상기 음극부 및 양극부에 구비시키는 단계 및 PDMS와 같은 고분자를 이용하여 팩킹(packing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0058] 그러나, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법이 이에 제한되는 것은 아니며, PVDF 필름을 이용한 종래의 발전소자 제조방법들을 적절히 취사선택하여 β-상 PVDF 발전소자를 제조할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명은

[0060] 탄소나노튜브(CNT)를 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 용액상에 분산시키는 단계(단계 1);

[0061] 상기 단계 1에서 탄소나노튜브가 분산된 용액으로 PVDF를 용해시키는 단계(단계 2);

[0062] 상기 단계 2에서 PVDF가 용해된 용액을 기판 상에 스프레이 코팅하여 PVDF-CNT 필름을 제조하는 단계(단계 3);

[0063] 상기 단계 3에서 제조된 PVDF-CNT 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계(단계 4); 및

[0064] 상기 단계 4에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계(단계 5);를 포함하는 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 제공한다.

[0065] 이때, 본 발명에 따른 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법 중, β-상 PVDF 필름을 제조하는 과정을 순차적으로 나타낸 그림을 도 1에 나타내었으며, 이하 도 1의 그림을 참조하여 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0066] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 1은 탄소나노튜브(CNT)를 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 용액상에 분산시키는 단계이다.

[0067] 일반적으로 전기 전도도 등의 전기적 특성이 우수한 것으로 알려진 탄소나노튜브는 PVDF 필름에 첨가제로 첨가되는 경우, 압전특성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나, 종래의 제조방법(연신 공정 등)에서는 이러한 탄소나노튜브를 첨가하여 β-상 PVDF 필름을 제조하는 것이 어려운 문제가 있었다.

[0068] 반면, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에서는 탄소나노튜브 및 PVDF를 포함하는 분사액을 제조하고, 이를 스프레이 코팅하여 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름을 제조하며, 이에 상기 단계 1에서는 분사액을 제조하기 위하여 탄소나노튜브(CNT)를 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 용액상에 분산시킨다.

[0069] 이때, 상기 용매는 추후 PVDF를 용해시킬 수 있는 용매일 수 있으며, 바람직하게는 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethylformamide), 1,4-Dioxane(1,4-Diethyleneoxide) 등을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 NMP를 사용할 수 있으나, 상기 단계 1의 용매가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 한편, 상기 단계 1에 있어서, 탄소나노튜브는 용매에 대하여 0.01 내지 0.1 중량%의 비율로 분산되는 것이 바람직하다. 상기 범위로 탄소나노튜브가 분산됨에 따라 본 발명에 따라 제조되는 PVDF 필름이 더욱 우수한 압전특성을 나타낼 수 있다.

[0071] 이때, 상기 단계 1의 탄소나노튜브가 용매에 대하여 0.01 중량% 미만의 비율로 분산되는 경우에는 탄소나노튜브의 첨가로 인한 압전특성 향상효과가 미흡한 문제가 있고, 상기 탄소나노튜브가 용매에 대하여 0.1 중량%를 초과하는 비율로 첨가되는 경우에는 상부전극과 하부전극간에 CNT를 통한 도통(THROUGH-HOLE)으로 인하여 압전 특성을 얻기 어려운 문제가 있다.

[0072] 상기 단계 1에 있어서, 탄소나노튜브가 분산되는 양, 즉 PVDF 필름으로 첨가되는 탄소나노튜브의 양에 따라 제조된 PVDF 필름의 투명도(투과도)를 조절할 수 있다. 예를 들어, 0.01 중량%의 탄소나노튜브가 첨가되는 경우에는 PVDF 필름의 투명도가 높은 반면, 0.1 중량%의 탄소나노튜브가 첨가되는 경우에는 PVDF 필름의 투과도가 낮아질 수 있다. 따라서, PVDF 필름의 용도에 따라 전기적 특성 및 투명도를 감안하여 탄소나노튜브의 첨가량을 적절히 조절할 수 있다.

[0073] 아울러, 상기 단계 1의 탄소나노튜브는 초음파처리를 통해 용매에 균질하게 분산될 수 있다. 이때, 상기 단계 1의 분산이 이에 제한되는 것은 아니며, 초음파처리 외에도 탄소나노튜브를 용매에 균질하게 분산시킬 수 있는 수단을 적절히 선택하여 분산을 수행할 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 탄소나노튜브가 분산된 용액으로 PVDF를 용해시키는 단계이다.

[0075] 상기 단계 1에서는 분사액으로 탄소나노튜브가 분산된 용액을 제조하였으며, 단계 2에서 상기 단계 1에서 제조된 탄소나노튜브가 분산된 용액에 원료물질인 PVDF를 용매에 용해시켜 스프레이 코팅을 위한 분사액을 최종적으로 제조한다.

[0076] 이때, 상기 단계 2에 있어서, 원료물질인 PVDF는 용매에 대하여 1 내지 10 중량%의 비율로 용해되는 것이 바람직하다. 이때, PVDF가 용매에 대하여 1 중량% 미만의 비율로 용해되는 경우에는 원료물질인 PVDF가 분사액에 소량 포함됨에 따라 스프레이 코팅을 통해 PVDF 필름을 제조하는 데 오랜 시간이 요구되는 문제가 있으며, 상기 PVDF가 용매에 대하여 10 중량%를 초과하는 비율로 용해되는 경우에는 스프레이 노즐의 크기에 따른 제한으로 인하여 분사액의 분사가 원활히 수행되지 않는 문제가 있다.

[0077] 그러나, 단계 2의 PVDF 용해가 상기 범위로 제한되는 것은 아니며, 스프레이 코팅 장치, 용매의 종류 등의 공정 환경과, 제조하고자 하는 β-상 PVDF 필름의 두께 등을 고려하여 PVDF의 함량을 적절히 변경하여 용해시킬 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 PVDF가 용해된 용액을 기

판상에 스프레이 코팅하여 PVDF-CNT 필름을 제조하는 단계이다.

[0079] 상기 단계 2까지 수행됨에 따라 스프레이 코팅을 위한 분사액에는 탄소나노튜브 및 PVDF가 포함되어 있으며, 상기 단계 3에서는 단계 2까지 수행되어 제조된 분사액을 기판상에 스프레이 코팅하여 PVDF 필름을 제조한다.

[0080] 전술한 바와 같이, PVDF는 제조 조건에 따라 4 가지의 결정구조 (α,β,γ,δ)를 갖는다. 그러나, β-상만이 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans) 형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있어 최대의 분극도를 나타낼 수 있다. 따라서, 압전 또는 초전재료로 사용되는 PVDF 필름은 가능한 많은 β-상을 갖는 것이 바람직하다.

[0081] 이때, β-상의 PVDF를 가장 용이하게 얻는 방법으로는 용융공정을 거쳐 제조된 α-결정 필름을 일축 또는 이축으로 연신하는 방법이 이용되고 있으나, 실제 공정에서는 연신비가 한계가 있기 때문에 β-상만을 함유한 시료를 제조하는 것은 매우 어렵고, 대면적 필름을 제조하기 어려운 문제가 있었다. 또한, 공정과정이 복잡하고, 오랜시간이 소모되며, 불량률이 높은 문제가 있었다.

[0082] 또한, PVDF 필름에 고전계를 인가하여 β-상의 PVDF를 제조하는 방법이 개시된 바 있으나, 이 또한 대면적 필름의 제조가 어렵고, 필름내에 기공(pore)가 발생하여 기공 내로 전극물질이 침투하는 경우 단락현상이 발생하는 문제가 있었다.

[0083] 반면, 본 발명에 따른 상기 단계 3에서는 탄소나노튜브 및 PVDF를 포함하는 용액을 분사액으로 이용하여 기판상에 스프레이 코팅하며, 이를 통해 종래의 연신공정을 통해 제조되었던 β-상의 PVDF 필름을 매우 간단하게 제조할 수 있다.

[0084] 이때, 상기 단계 3의 기판은 그 재질이 특별히 제한되는 것은 아니며, 입수하기 용이한 유리기판을 이용하는 것이 바람직하다.

[0085] 아울러, 상기 단계 3의 기판은 스프레이 코팅이 수행될 시 100 내지 300 ℃의 온도로 가열되는 것이 바람직하다. 상기 기판이 100 내지 300 ℃의 온도로 가열됨에 따라 분사액에 포함된 용매들을 제거하여 PVDF 필름을 제조할 수 있다. 이때, 상기 기판이 100 ℃ 미만의 온도로 가열되는 경우에는 용매의 제거에 많은 시간이 소비되는 문제가 있으며, 상기 기판이 300 ℃를 초과하는 온도로 가열되는 경우에는 PVDF 필름의 변형이 발생할 수 있는 문제가 있다.

[0086] 한편, 상기 단계 3의 기판은 핫플레이트 상에 구비되어 가열될 수 있으나, 상기 기판의 가열이 이에 제한되는 것은 아니며, 기판의 크기, 재질 등에 상관없이 가열을 수행할 수 있는 적절한 가열수단을 이용하여 기판을 가열할 수 있다.

[0087] 나아가, 상기 단계 3의 스프레이 코팅은 스프레이 코팅을 수행하는 시간에 따라 PVDF 필름의 두께를 조절할 수 있으며, 예를 들어 수백 nm 두께의 박막인 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 짧은 시간 동안 수행하여 제조될 수 있고, 수 내지 수십 μm 두께의 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 상대적으로 장시간 동안 수행하여 제조될 수 있다. 따라서, 그 용도에 적합한 두께의 PVDF 필름은 스프레이 코팅을 수행하는 시간을 적절히 조절하여 제조될 수 있으며, 예를 들어, 1 내지 30 분 동안 스프레이코팅이 수행되어 PVDF 필름을 제조할 수 있으나, 상기 스프레이 코팅이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0088] 아울러, 상기 단계 3의 스프레이 코팅은 질소와 같은 불활성 기체를 이용하여 수행될 수 있으며, 이를 통해 코팅 전 PVDF 필름이 반응하는 등의 문제를 방지할 수 있다. 그러나, PVDF 자체가 반응성이 매우 낮은 물질로 알려져 있기 때문에, 상기 스프레이 코팅시 반드시 불활성 기체가 사용되어야 하는 것은 아니며,스프레이 코팅공정을 수행하는 조건에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 4은 상기 단계 3에서 제조된 PVDF-CNT 필름을 기판으로부터 박리시키는 단계이다.

[0090] 상기 단계 3까지 수행됨에 기판상에는 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름이 제조되며, 상기 단계 4에서는 제조된 β-상 PVDF 필름을 기판으로부터 박리시킨다. 이때, 상기 단계 4의 박리는 일반적인 박리방법을 통해 수행될 수 있으며, 예를 들어 유리기판과 같이 박리가 용이한 기판이 사용된 경우에는 손으로 PVDF 필름을 기판으로부터 박리할 수 있다.

[0091] 상기 단계 4의 박리가 수행됨에 따라 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름을 제조할 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 단계 5는 상기 단계 4에서 박리된 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시키는 단계이다.

[0093] 상기 단계 4까지 수행됨에 따라 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름이 제조되며, 상기 단계 4에서는 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시켜 β-상 PVDF 발전소자를 제조할 수 있다.

[0094] 이때, 상기 음극부 및 양극부는 알루미늄, 백금, 및 금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 금속전극인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 알루미늄 전극을 이용할 수 있으나, 상기 음극부 및 양극부가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 아울러, 상기 음극부 및 양극부는 제조된 β-상 PVDF 필름의 양면에 전극물질을 증착시켜 형성될 수 있으나, 상기 음극부 및 양극부를 형성시키는 공정이 상기 증착으로 한정되는 것은 아니며, β-상 PVDF 필름에 음극부 및 양극부를 형성시킬 수 있는 모든 수단 및 장치들을 선택하여 음극부 및 양극부를 형성시킬 수 있다.

[0096] 한편, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법은 β-상 PVDF 필름을 음극부 및 양극부 사이에 구비시킨 후, 전도성 금속재질인 도선(lead wire)을 상기 음극부 및 양극부에 구비시키는 단계 및 PDMS와 같은 고분자를 이용하여 팩킹(packing)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0097] 그러나, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법이 이에 제한되는 것은 아니며, PVDF 필름을 이용한 종래의 발전소자 제조방법들을 적절히 취사선택하여 β-상 PVDF 발전소자를 제조할 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명에 따른 β-상 PVDF 발전소자의 제조방법에 있어서, 스프레이 코팅이 수행됨에 따라 β-상 PVDF 필름이 제조되는 것은 유동대전으로 인한 것이다. 상기 유동대전이란, 절연성의 액체가 금속절연체 표면과 부딪혀 액체와 금속절연체 사이에 정전기가 발생하는 현상을 의미하는 것으로, 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 스프레이 코팅이 수행됨에 따라 유동하는 분사액이 분사노즐과의 마찰로 인하여 유동대전될 수 있다. 이때 분사노즐을 통해 분사되는 분사액 입자들은 대전되어 입자 하나하나는 대전체가된다. 이러한 대전체들이 기판위에 극성에 따라 순차적으로 증착되며 자체 폴링 효과에 의한 β-상 결정구조인 PVDF를 형성할 수 있다.

[0099] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐이므로, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0100] <실시예 1> β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조 1

[0101] 단계 1 : NMP 용매 100 ml에 PVDF 1 g (1 중량%)을 첨가하여 용해시켰다. 이때, PVDF가 첨가된 NMP 용매를 250 rpm의 속도로 교반하여 85 ℃의 온도로 가열하며 PVDF를 용해시켰다.

[0102] 단계 2 : 상기 단계 1에서 PVDF가 용해된 용액을 210 ℃의 온도로 설정된 핫 플레이트 상으로 구비된 유리기판에 스프레이 코팅하였다. 이때, 상기 스프레이 코팅은 10 분간 분사액을 분사하여 수행하였으며, 불활성가스인 질소가스를 2 bar의 압력으로 공급하며 스프레이 코팅을 수행하였다.

[0103] 단계 3 : 상기 단계 2에서 코팅된 PVDF 필름을 유리기판으로부터 박리하여 β-상 PVDF 필름을 제조하였다.

[0104] 단계 4 : 상기 단계 3에서 제조된β-상 PVDF 필름의 양면에 Al 전극을 각각 증착시킨 후, 상기 Al 전극들에 Al 도선을 연결한 후, PDMS를 이용하여 팩킹(packing)하여 발전소자를 제조하였다.

[0105] <실시예 2> β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조 2

[0106] 단계 1 : NMP 용매 100 ml에 탄소나노튜브를 0.01 중량%의 비율로 첨가한 후, 48 시간 동안 초음파 처리하여 용매에 균질하게 분산시켰다.

[0107] 단계 2 : 상기 단계 1에서 탄소나노튜브가 분산된 NMP 용매에 PVDF 1 g (1 중량%)을 첨가하여 용해시켰다. 이때, PVDF가 첨가된 NMP 용매를 250 rpm의 속도로 교반하여 85 ℃의 온도로 가열하며 PVDF를 용해시켰다.

[0108] 단계 3 : 상기 단계 2까지 수행되어 탄소나노튜브 및 PVDF를 포함하는 용액을 210 ℃의 온도로 설정된 핫 플레이트 상으로 구비된 유리기판에 스프레이 코팅하였다. 이때, 상기 스프레이 코팅은 10 분간 분사액을 분사하여 수행하였으며, 불활성가스인 질소가스를 2 bar의 압력으로 공급하며 스프레이 코팅을 수행하였다.

[0109] 단계 4 : 상기 단계 2에서 코팅된 PVDF 필름을 유리기판으로부터 박리하여 탄소나노튜브를 포함하는 β-상 PVDF 필름을 제조하였다.

[0110] 단계 5 : 상기 단계 4에서 제조된 β-상 PVDF 필름의 양면에 Al 전극을 각각 증착시킨 후, 상기 Al 전극들에 Al 도선을 연결한 후, PDMS를 이용하여 팩킹(packing)하여 발전소자를 제조하였다.

[0111] <실시예 3> β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조 3

[0112] 상기 실시예 2의 단계 1에서 탄소나노튜브를 용매에 대하여 0.02 중량%의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 발전소자를 제조하였다.

[0113] <실시예 4> β-상 PVDF 필름을 포함하는 발전소자의 제조 4

[0114] 상기 실시예 2의 단계 1에서 탄소나노튜브를 용매에 대하여 0.04 중량%의 비율로 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 발전소자를 제조하였다.

[0115] 이때, 상기 실시예 1 내지 4의 발전소자에 적용된 β-상 PVDF 필름의 사진은 도 2에 나타내었다.

[0116] <비교예 1>

[0117] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 용액을 스포이드를 이용하여 기판 위에 분사액을 한방울씩 떨어뜨려 분사액을 기판 표면에 퍼트림으로서 PVDF 필름을 캐스팅(casting)하여 제조한 후, PVDF 필름의 양면에 Al 전극을 각각 증착시킨 후, 상기 Al 전극들에 Al 도선을 연결한 후, PDMS를 이용하여 팩킹(packing)하여 발전소자를 제조하였다.

[0118] <비교예 2>

[0119] 상기 실시예 2의 단계 2에서 제조된 용액을 스포이드를 이용하여 기판 위에 분사액을 한방울씩 떨어뜨려 분사액을 기판 표면에 퍼트림으로서 탄소나노튜브를 포함하는 PVDF 필름을 캐스팅하여 제조한 후, PVDF 필름의 양면에 Al 전극을 각각 증착시키고, 상기 Al 전극들에 Al 도선을 연결한 후, PDMS를 이용하여 팩킹(packing)하여 발전소자를 제조하였다.

[0120] <실험예 1> 주사전자현미경 관찰

[0121] 상기 실시예 1 및 2의 발전소자에 적용된 PVDF 필름의 단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0122] 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 2의 발전소자에 적용된 PVDF 필름은 그 내부가 치밀한 구조인 것을 알 수 있으며, 특히 실시예 2의 발전소자에 적용된 탄소나노튜브를 포함하는 PVDF 필름은 탄소나노튜브 및 PVDF가 균질하게 혼합된 형태인 것을 알 수 있다.

[0123] 이를 통해, 본 발명에 따른 발전소자 중, β-상 PVDF 필름이 스프레이 코팅을 통해서도 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0124] <실험예 2> FT-IR 분석

[0125] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름을 FT-IR을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0126] 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 발전소자에 적용된 PVDF 필름은 β-상 PVDF에 해당하는 피크가 검출되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름은 β-상 PVDF에 해당하는 피크가 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 비교예 1의 발전소자는 β-상이 아닌 PVDF 필름을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0127] 상기 분석결과를 통해 본 발명에 따라 제조된 발전소자가 스프레이 코팅을 통해 제조된 β-상 PVDF 필름을 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0128] <실험예 3> X-선 회절 분석

[0129] 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름을 X-선 회절 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0130] 도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 발전소자에 적용된 PVDF 필름은 β-상 PVDF에 해당하는 피크가 검출되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1의 발전소자에 적용된 PVDF 필름은 β-상 PVDF에 해당하는 피크가 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 비교예 1의 발전소자는 β-상이 아닌 PVDF 필름을 포함하는 것을 알 수 있다.

[0131] 상기 분석결과를 통해 본 발명에 따라 제조된 발전소자가 스프레이 코팅을 통해 제조된 β-상 PVDF 필름을 포함하고 있음을 알 수 있다.

[0132] <실험예 4> 발전소자의 전기적 특성 분석 1

[0133] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 발전소자의 전기적 특성 분석을 도 6의 그림에 나타낸 바와 같이 압력을 가하고, 이로 인하여 발생하는 전류를 피코 암미터(pico-ammeter)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0134] 도 7에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 발전소자는 압력이 가해짐에 따라 전류를 발생시키는 것을 알 수 있었다. 이때, 실시예 2 및 3의 탄소나노튜브가 포함된 PVDF 필름을 포함하는 발전소자는 더욱 많은 전류가 발생되는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 탄소나노튜브가 첨가된 PVDF 필름을 이용하여 우수한 전기적 특성을 나타내는 발전소자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0135] <실험예 5> 발전소자의 전기적 특성 분석 2

[0136] 상기 실시예 1 및 4에서 제조된 발전소자의 출력 특성 분석을 피코암미터를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0137] 도 8 및 도 9에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 및 4에서 제조된 발전소자는 변형이 중지된 후에도 여전히 전류를 발생시키는 것을 알 수 있다. 아울러, 오랜 시간이 경과된 후에는 발생된 전류가 방전되는 것을 알 수 있었다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 발전소자는 축전지 역할을 수행할 수 있음을 알 수 있으며, 이를 통해 본 발명에 따라 제조된 발전소자가 자가발전 축전소자로서 이용될 수 있음을 확인하였다.

[0138] <실험예 6> 발전소자의 전기적 특성 분석 3

[0139] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 정전용량을 임피던스 분석기(HP4192)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0140] 도 10에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자에 있어서, 순수 PVDF로만 제조된 나노 발전소자의 정전용량은 22.5 pF로 측정되었고, 탄소나노튜브(MWCNT)를 혼합하는 경우에는 정전용량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 측정되는 정전용량 값은 더욱 증가하는 경향을 보였다.

[0141] 이를 통해, 본 발명에 따라 제조된 발전소자가 탄소나노튜브를 포함함에 따라, 유전체 내에서 수많은 슈퍼 캐패시터들을 만들어 내는 효과, 및 PVDF내 비표면적 증가를 야기하여 정전용량을 향상시키고 있음을 확인할 수 있다.

[0142] <실험예 7> 발전소자의 전기적 특성 분석 4

[0143] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 유전율을 임피던스 분석기(HP4192)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0144] 도 11에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자에 있어서, 상기 실험예 6에서 분석한 정전용량과 마찬가지로 유전율 또한 탄소나노튜브를 더욱 많은 량으로 포함할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 유전 상수의 증가는 분극의 세기와 밀접한 비례관계에 있으므로 이를 통해 본 발명에 따른 나노 발전소자가 탄소나노튜브를 포함하되, 더욱 많은 량의 탄소나노튜브를 포함할수록 더욱 큰 전류밀도특성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있다.

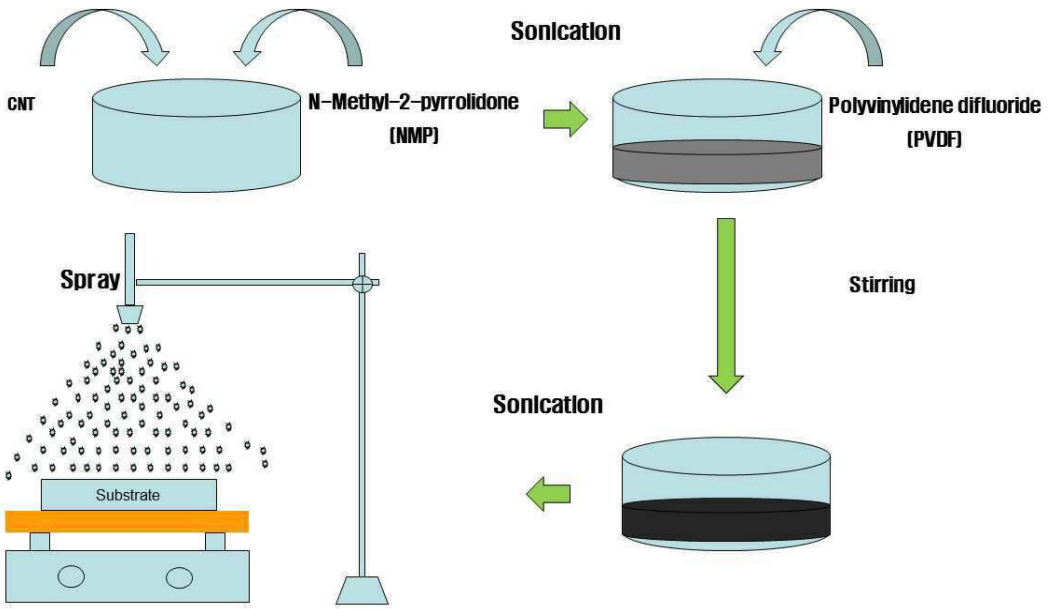
[0145] <실험예 8> 발전소자의 전기적 특성 분석 5

[0146] 상기 실시예 1 내지 4에서 제조된 발전소자의 전압-전류곡선을 소스미터 계측기(KEITHLEY 2400)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[0147] 도 12에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 내지 4에서 탄소나노튜브가 첨가된 경우 전기적 특성이 더욱 향상됨에 따라 동일한 전압에서 더욱 많은 전류가 발생되는 것을 알 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조방법에서 탄소나노튜브를 첨가하는 경우, 더욱 우수한 특성의 발전소자를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

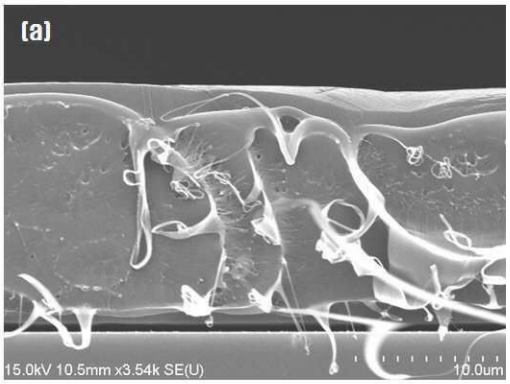
도면1


Sonication
CNT
N-Methyl-2-pyrrolidone
(NMP)
Polyvinylidene difluoride
(PVDF)
Spray
Stirring
Sonication
Substrate

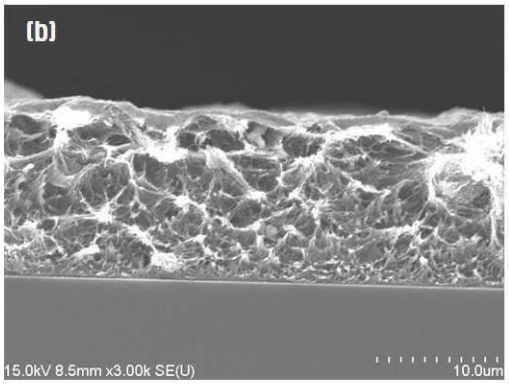
도면2

실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면3

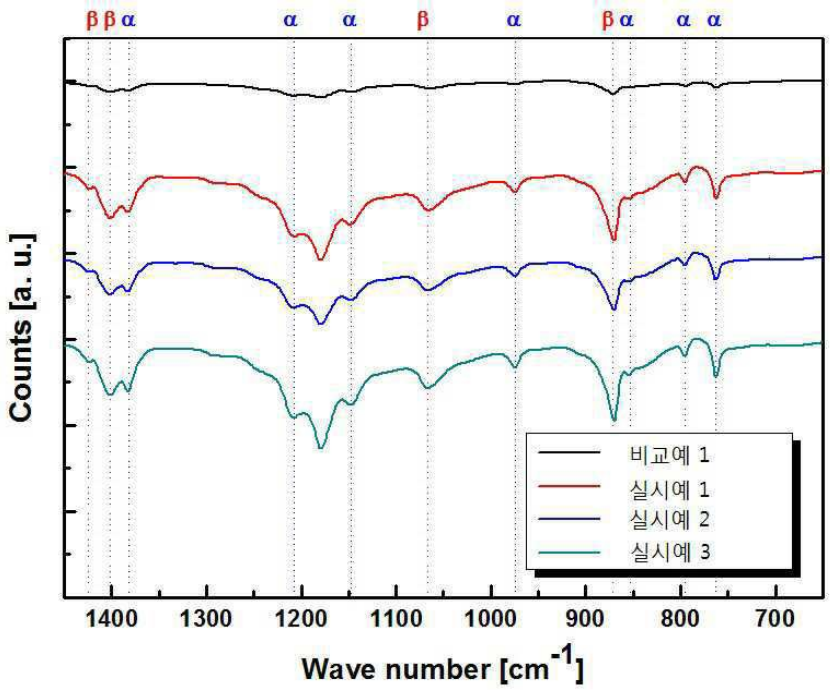


실시예 1

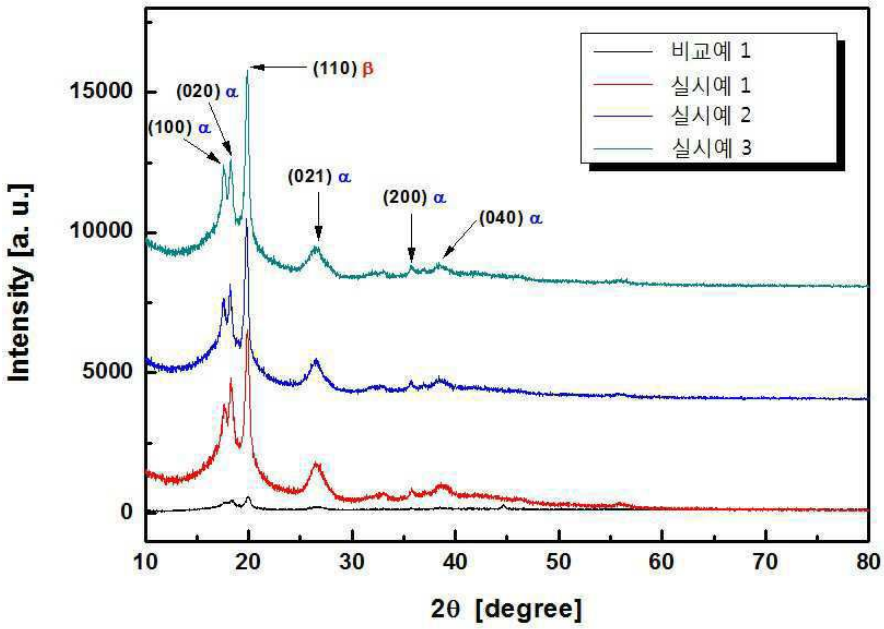


실시예 2

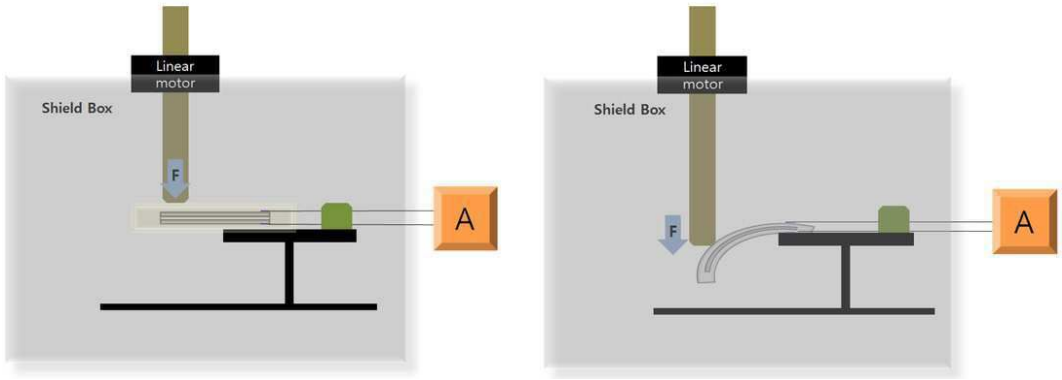
도면4



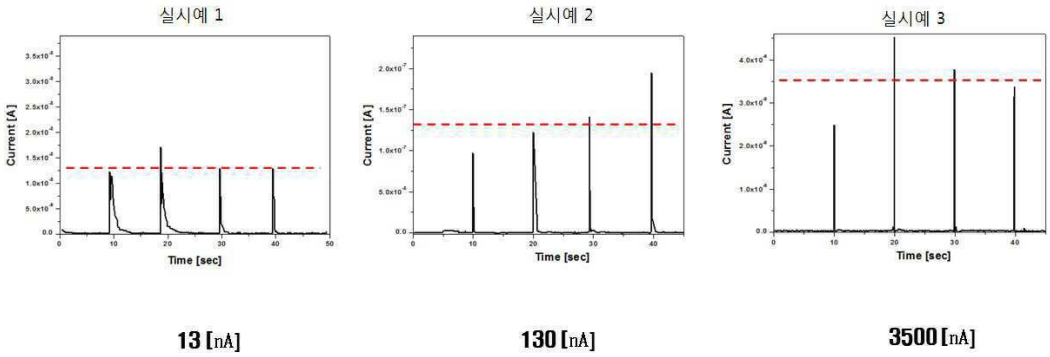
도면5


비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
(110) β
(020) α
(100) α
(021) α
(200) α
(040) α
Intensity [a. u.]
15000
10000
5000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ [degree]

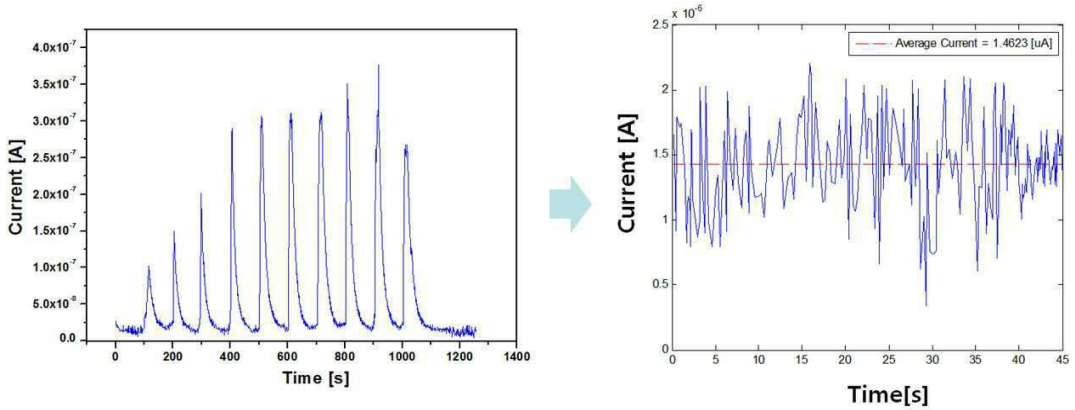
도면6


Linear motor
Shield Box
F
A
Linear motor
Shield Box
F
A

도면7

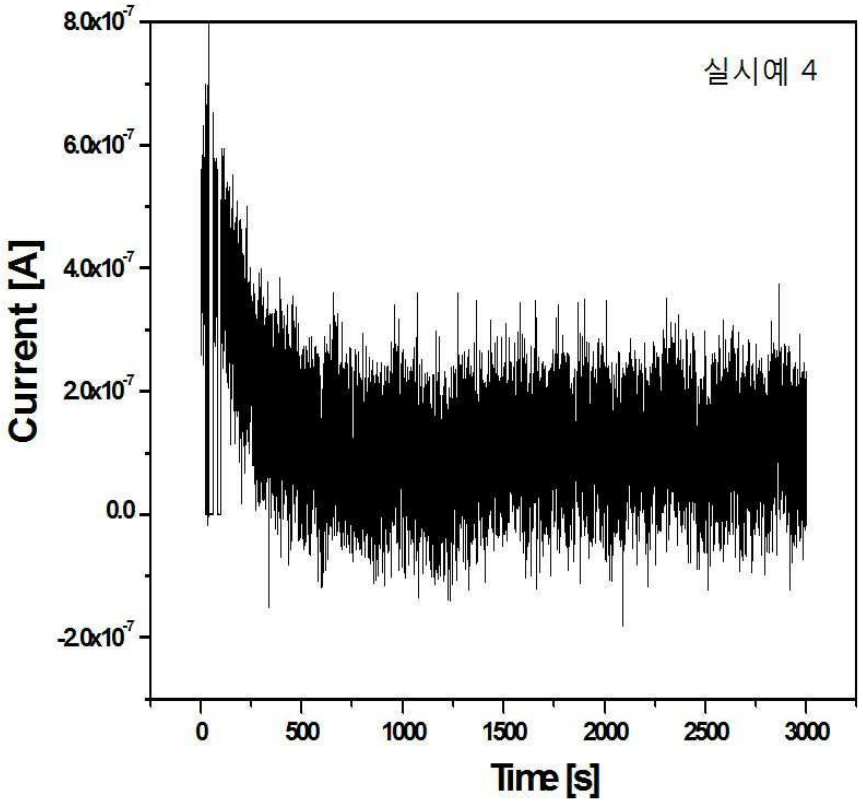

실시예 1
실시예 2
실시예 3
Current [A]
Time [sec]
13 [nA]
130 [nA]
3500 [nA]

도면8

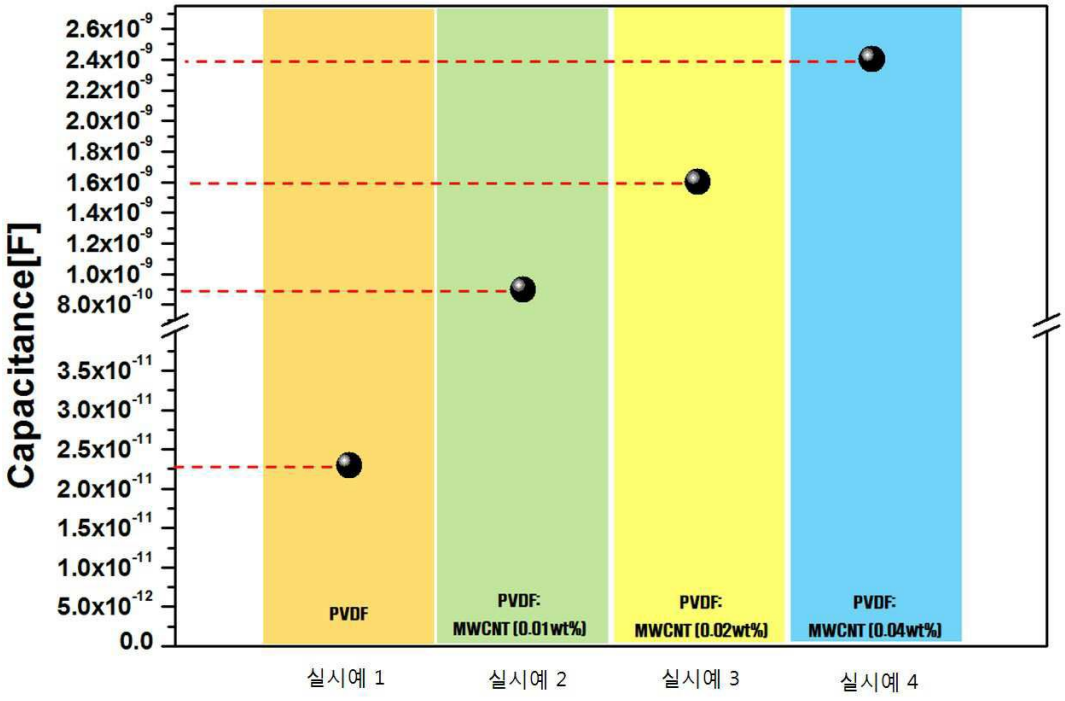

Current [A]
Time [s]
Average Current = 1.4623 [uA]
Current [A]
Time[s]

실시예 1

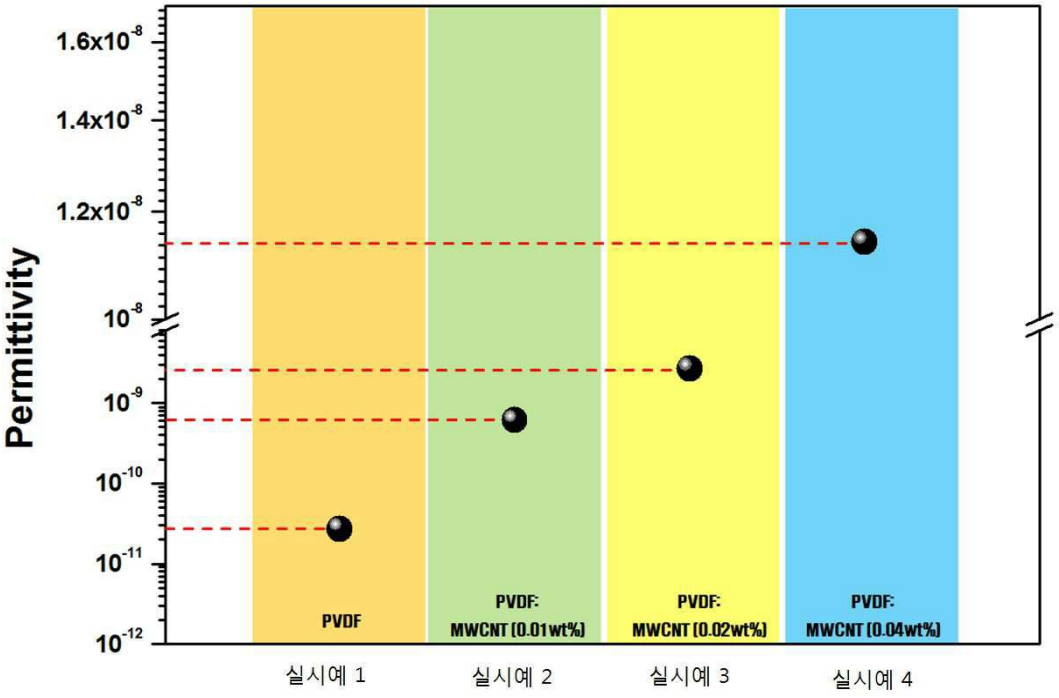
도면9


실시예 4
Current [A]
Time [s]

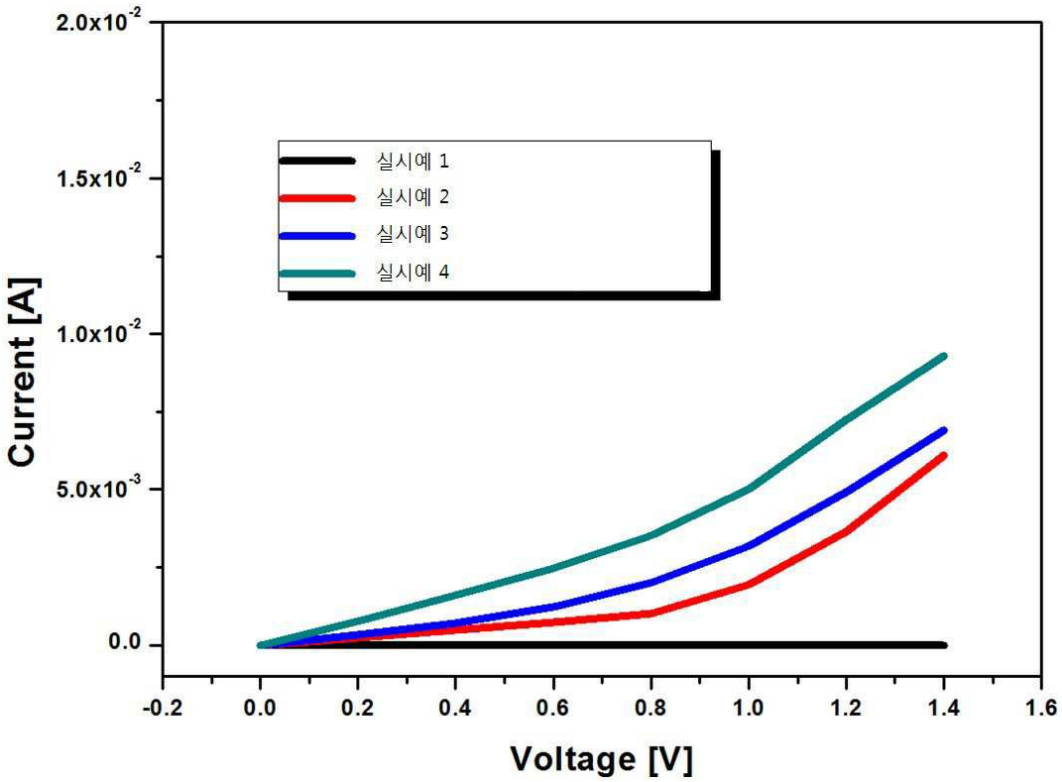
도면10


Capacitance[F]
2.6x10-9
2.4x10-9
2.2x10-9
2.0x10-9
1.8x10-9
1.6x10-9
1.4x10-9
1.2x10-9
1.0x10-9
8.0x10-10
3.5x10-11
3.0x10-11
2.5x10-11
2.0x10-11
1.5x10-11
1.0x10-11
5.0x10-12
0.0
PVDF
PVDF: MWCNT (0.01wt%)
PVDF: MWCNT (0.02wt%)
PVDF: MWCNT (0.04wt%)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면11


Permittivity
1.6x10-8
1.4x10-8
1.2x10-8
10-8
10-9
10-10
10-11
10-12
PVDF
PVDF: MWCNT (0.01wt%)
PVDF: MWCNT (0.02wt%)
PVDF: MWCNT (0.04wt%)
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

도면12


2.0x10-2
1.5x10-2
1.0x10-2
5.0x10-3
0.0
Current [A]
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
Voltage [V]