

양이온 작용기가 도입된 항균성 PVDF 기반 마찰대전 나노발전 소자 연구

우인선*, 배진우*,

*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 미래융합공학전공

e-mail: jwbae@koreatech.ac.kr

Study on Antibacterial PVDF-Based Triboelectric Nanogenerators with Introduced Cationic Functional Groups

Insun Woo*, Jin Woo Bae*

*Future Convergence Engineering, Dept. of Materials and Chemical
Engineering,

Korea University of Technology and Education

요 약

마찰대전 나노발전기(Triboelectric nanogenerators, TENGs)는 웨어러블 전자기기 및 바이오센서 분야에서 외부 전력 공급 없이 에너지를 제공할 수 있어 주목받고 있으나, 사용자와 접촉 시 발생하는 세균 오염은 실제 활용에 있어 중요한 과제로 남아 있다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위해 양이온성 4차 암모늄 단량체가 그래프팅된 poly(vinylidene fluoride)(NH₄-PVDF)를 합성하고 항균성과 에너지 하베스팅 성능을 동시에 갖춘 항균성 필름 기반 TENG(Antibacterial film-based TENG, AF-TENG)를 개발하였다. 합성된 NH₄-PVDF는 양이온성 4차 암모늄 단량체의 그래프팅 함량이 40 wt%일 때 β-상 비율이 74%까지 증가하고, 유전율은 26.6(7 Hz)로 향상되었으며, 마찰대전 양극 특성이 증가하였다. 이를 기반으로 제작된 AF-TENG는 최대 156 V의 개방회로 전압(Voc), 3.97 μA의 단락전류(Isc)를 보였으며 기존 대비 24.1배 증가한 134 mW/m²의 전력 밀도를 보였다. 또한 *Staphylococcus aureus* 및 *Pseudomonas aeruginosa*에 대해 99.99% 이상의 항균 특성을 나타냈으며, 21,000회 반복 구동 후에도 출력 특성을 유지하였다. 본 연구는 항균성과 자가발전 기능을 동시에 갖춘 고성능 웨어러블 전자기기 개발에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문은 과한국환경산업기술원의 생태모방 기반 환경오염관리 기술개발사업(RS-2019-KE000417)과 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업(2021RIS-004)의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

1. 서론

웨어러블 기기, 스마트 헬스케어, 바이오센서 등 다양한 분야에서는 외부 전력 공급 없이 동작 가능한 자가발전 소자의 개발이 필수적이다. 이를 위해 다양한 에너지 하베스팅 기술이 활발히 연구되고 있으며, 그중 마찰전기 나노발전기(Triboelectric Nanogenerators, TENGs)는 서로 다른 마찰대전 특성을 갖는 두 물질의 접촉 및 분리를 통해 전하 이동을 유도하고, 이를 통해 기계적 에너지를 전기 에너지로 전환할 수 있어 주목받고 있다. TENG는 간단한 구조, 다양한 재료 활용성, 높은 에너지 변환 효율, 유연성 및 경량성 등의 장점을 지닌다. 그러나 기존 TENG 소재는 항균성을 갖추지 못해 피부 접촉 시 세균 번식 문제가 발생할 수 있으며, 장기 사용 시 심각한 위생 문제를 초래할 수 있다. 또한 대부분의 연구가 마찰전기 음극 특성(Tribo-negativity)을 갖는 소재 개발에 집중되어 왔으며, 마찰전기 양극 특성(Tribo-positivity)을 갖는 소재 개발은 상대적으로 미흡한 상황이다[1].

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 기반 고분자는 우수한 유전

특성과 기계적 유연성을 바탕으로 TENG 소재로 널리 활용되어 왔다. 특히, β-상 결정 구조는 뛰어난 분극 특성을 제공하여 TENG 성능 향상에 핵심적인 역할을 한다. 이에 따라 기존 연구에서는 β-상 결정을 유도하고 항균 기능을 부여하기 위해 다양한 나노입자(Ag, CuO, TiO₂ 등)를 PVDF에 첨가하는 방법이 시도되어 왔다. 그러나 복합체 내 나노입자는 장기간 사용 시 쉽게 유출될 수 있으며, 이는 인체에 독성 위험을 초래할 수 있다. 또한 항균 효과 역시 시간이 지남에 따라 점차 감소하여, 결과적으로 장기적인 사용 가능성에 한계가 존재할 뿐만 아니라 이들 복합체는 모두 마찰전기 음극층(Tribo-negative layer)으로 활용되고 있다[2-4].

이에 본 연구에서는 poly(vinylidene fluoride-co-chlorotri fluoroethylene)(P(VDF-CTFE))를 기반으로, 양이온성 4차 암모늄기를 도입하여 β-상 결정을 유도하는 동시에 마찰전기 양극 특성을 강화하고, 항균 기능까지 부여한 양이온성 4차 암모늄기로 그래프팅된 poly(vinylidene fluoride) (NH₄-PVDF)를 개발하였다. 합성된 고분자의 구조 특성, 유전 특성, 항균성 및 마찰대전 출력 성능을 평가하고, 이를 웨어러블 자가발전 소자로서의

가능성을 검증하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 합성

본 연구에서는 양이온성 단량체를 제조하기 위해 Dimethyl sulfoxide(DMSO) 30 mL에 (dimethylamino)ethylmethacrylate(DMAEMA) 3.18 mmol을 용해한 후, 50 °C에서 24시간 동안 1.1 당량의 Iodomethane과 반응시켰다. 이후, 고온 진공 조건에서 90분간 교반하여 미반응 Iodomethane을 제거하고, 양이온성 4차 암모늄 단량체를 얻었다. 양이온성 기능기를 P(VDF-CTFE)에 그래프팅하기 위해 원자 이동 라디칼 중합 (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)을 적용하였다. P(VDF-CTFE)를 DMSO에 4 wt% 농도로 용해하여 150 g의 용액을 준비하고, 여기에 합성된 단량체(4 g 또는 10 g)와 Cu(I)Cl(0.3 g)을 첨가한 뒤, 0.62 mL의 N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine(PMDTA)를 주입하였다. 용액은 질소 분위기 하에서 90 °C로 유지하며 24시간 동안 중합 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 용액을 실온(25 °C)까지 냉각시키고, 과량의 에탄올에 침전시켜 생성물을 분리하였다. 얻어진 고체는 증류수로 여러 차례 세척하여 잔류 촉매 및 불순물을 제거한 후, 진공 건조하여 양이온성 기능기가 도입된 NH₄-PVDF 공중합체를 얻었다.

2.2 필름 제작 및 특성 평가

NH₄-PVDF를 DMSO에 8 wt% 농도로 80 °C에서 4시간 동안 용해한 후, 이형 필름 위에 바코터로 도포하고, 80 °C에서 8시간 동안 건조하여 약 70 µm의 필름을 제작하였다.

2.3 특성 평가

합성된 NH₄-PVDF 공중합체의 화학 구조를 확인하기 위해 ¹H-NMR(Bruker, Avance 500)를 사용하여 분석하였으며, 추가로 그래프팅 함량을 평가하기 위해 TGA(TA Instruments, Q500)를 이용하여 질소 분위기에서 30 °C에서 600 °C까지 10 °C/min 속도로 승온하여 측정하였다. 구조 및 결정상 분석은 FTIR(Bruker, ALPHA II)를 이용하였으며 Lambert-Beer 법칙을 적용하여 β-상 비율을 계산하였다. 필름의 유전 특성은 임피던스 분석기(SI 1260/1296, Solartron)를 이용하여 10⁰ Hz부터 10⁶ M Hz 범위의 주파수 영역에서 측정하였다. 필름의 표면 특성은 Pt-coated tip을 장착한 AFM(Park Systems, NX10)을 이용하여 표면 전위와 표면 거칠기를 측정하였다. 항균성 평가는 ISO 22196 표준에 따라 그람 양성균인 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538) 및 그람 음성균인 *Pseudomonas aeruginosa*(ATCC 9027)를 대상으로 필름 부착법을 통해 수행되었다.

2.4 AF-TENG 제작 및 평가

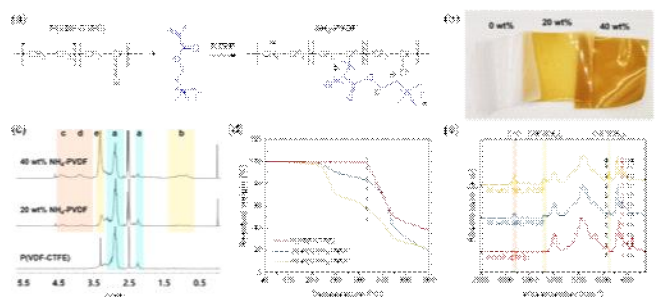
그래프팅 함량에 따른 TENG 출력 특성을 평가하기 위해, NH₄-PVDF를 마찰대전 양극층으로, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)을 마찰대전 음극층으로 사용하였다. 각각의 필름은 5 cm × 5 cm 크기로 절단한 후, 한쪽 면에 알루미늄(Al) 전극을 부착하고, 양면 테이프를 이용하여 아크릴 기판에 고정하였다. 제작된 항균성 필름 기반 TENG(Antibacterial film-based TENG, AF-TENG) 소자의 출력 특성은 접촉-분리 방식으로 25 °C, 상대습도(RH) 30% 조건에서 측정하였으며, 오실로스코프(Tektronix, TBS2204B), 고전압 프로브(Tektronix, P5100A), 일렉트로미터(Keithley, 6514), 전류 증폭기(Femto, DLPCA-200)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NH₄-PVDF의 합성 및 특성 평가

4차 암모늄기를 포함하는 양이온성 단량체를 그래프팅하여 제조한 NH₄-PVDF 공중합체의 합성 경로는 그림 1에 제시되어 있다. 그래프팅 함량을 조절하여 두 종류의 양이온성 고분자가 합성되었으며, ¹H-NMR 분석을 통해 화학 구조를 확인하였다. 새롭게 나타난 4.4, 3.9 ppm 부근의 피크는 에스터기와 4차 암모늄기 사이의 메틸렌 구조를 나타내며, 3.3 ppm의 피크는 4차 암모늄기를 나타낸다. 또한, 적분 면적을 비교하여 계산한 결과, 그래프팅 함량은 각각 19.2 wt%와 40.1 wt%로, 이는 TGA 결과와 일치하였고, 각각 20 wt% 및 40 wt% NH₄-PVDF로 명명하였다.

FTIR 분석을 통해 NH₄-PVDF의 화학 구조를 추가로 확인하였다. NH₄-PVDF에서는 1727 cm⁻¹(C=O) 및 950, 1475 cm⁻¹(C-N⁺(CH₃)₃)에서 새로운 피크가 나타났으며, 이는 P(VDF-CTFE)에서는 관찰되지 않았다. 또한, 그래프팅 함량이 증가함에 따라 이들 특성 피크의 세기가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 ¹H-NMR 및 TGA 결과와 일관성을 나타냈다.



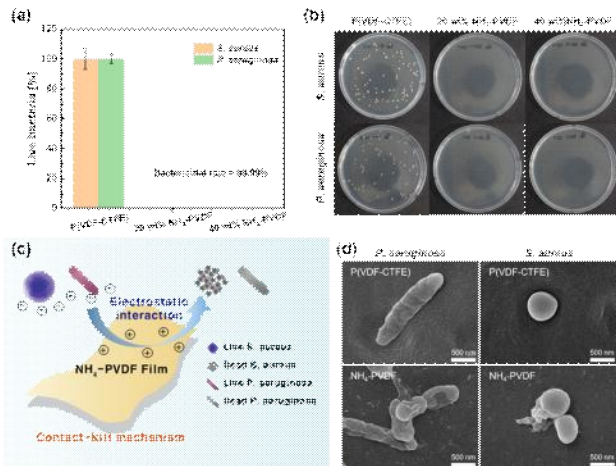
[그림 1] NH₄-PVDF의 합성 및 구조적, 열적 평가

3.2 NH₄-PVDF의 항균 특성

일반적으로 PVDF 및 그 공중합체는 항균 특성이 없는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서도 두 세균(*S. aureus* 및 *P. aerugin*

osa)에 대해 항균 활성이 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 반면, $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 는 99.99% 이상의 높은 항균 활성을 나타내었다.

이는 양전하를 띤 고분자와 음전하를 띤 세균 세포벽 사이의 정전기적 상호작용에 의해 유도된 접촉-살균 메커니즘에 기인하는 것이다[5]. SEM 이미지 분석 결과, P(VDF-CTFE) 필름에서는 세균이 정상적인 세포벽 구조를 유지한 반면, $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 필름에서는 세포벽 파괴 및 표면 거칠어짐과 같은 변화가 관찰되었다. 이러한 결과를 바탕으로, $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 는 *S. aureus*와 *P. aeruginosa* 모두에 대해 우수한 항균 특성을 제공하며, 향후 바이오 의료 및 위생 관련 응용 분야에서 유망한 소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

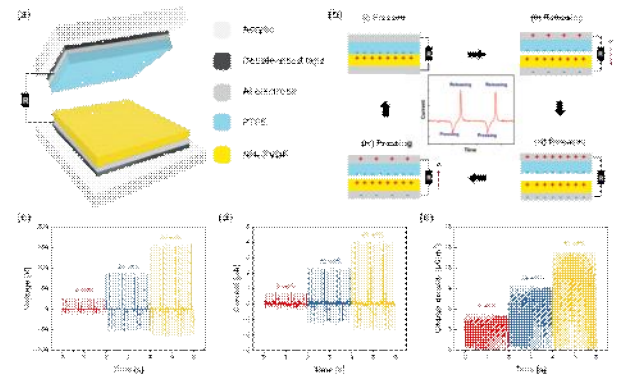


[그림 2] $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 항균 특성 평가

3.3 AF-TENG의 제작 및 평가

AF-TENG의 작동 메커니즘은 그림 3에 도시되어 있다. 초기에는 두 층 모두 중성 상태를 유지하다가, 외력에 의해 접촉하면 전기음성도 차이에 의해 계면에서 전하 이동이 발생하여 양극층($\text{NH}_4\text{-PVDF}$)에는 양전하, 음극층(PTFE)에는 음전하가 생성된다. 이후 층이 분리되면서 전자 흐름이 발생하고, 최대 분리 시 각 층은 균일한 양/음전하를 유지하게 된다. 재접촉 과정에서는 반대 방향으로 전류가 흐르며, 반복적인 접촉-분리를 통해 교류 형태의 출력이 생성된다.

AF-TENG의 출력 특성(V_{oc} 및 I_{sc})은 $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 그래프팅 함량에 따라 평가되었으며, 실험 결과, P(VDF-CTFE) 기반 TENG는 25.7 V, 0.69 μA 로 낮은 출력을 보였으나, 20 wt% $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 기반 TENG는 86 V, 2.24 μA 로 출력이 향상되었고, 40 wt% $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 기반 TENG는 156 V, 3.97 μA 까지 증가하여 크게 개선된 성능을 나타내었다. 또한, 표면 전하 밀도(σ)는 $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 그래프팅 함량이 0 wt%에서 40 wt%로 증가함에 따라 4.98 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 에서 14.1 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ 로 증가하였다. 이를 통해 $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 양이온성 단량체의 함량 증가가 출력 성능 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

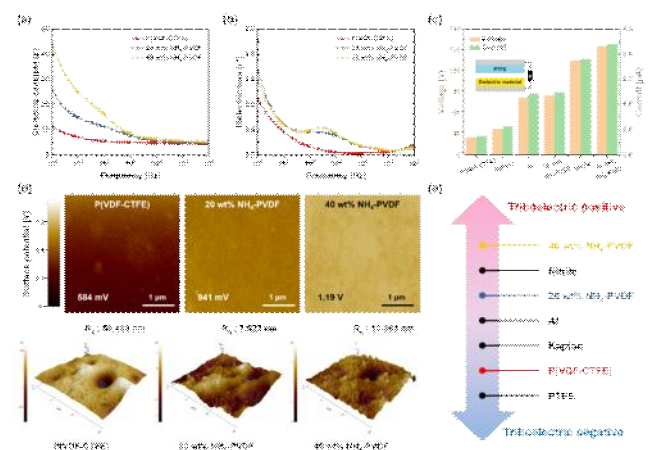


[그림 3] AF-TENG의 작동 메커니즘 및 그래프팅 함량에 따른 TENG 성능 비교

3.4 $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 유전, 결정 및 표면 특성 분석

AF-TENG의 출력 성능 향상을 이해하기 위해, $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 유전 특성, 결정 구조, 표면 전위 및 마찰대전 특성을 종합적으로 분석하였다. TENG에서는 유전율이 증가할수록 정전용량이 커지고 이는 출력 성능 향상으로 이어진다. $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 유전을 측정 결과, 그래프팅 함량이 증가함에 따라 7 Hz 기준 유전율이 7.5에서 26.6으로 증가하였으며, 이는 4차 암모늄기의 도입으로 인한 자유 부피 증가와 에스터기의 높은 분극성에 기인한 것으로 분석되었다[6].

FTIR 분석 결과(그림 2e)에서 그래프팅 비율이 증가함에 따라 α -상 피크(764 cm^{-1})의 세기가 감소하고 β -상 피크(840 cm^{-1})의 강도가 증가하여, β -상 비율이 41%에서 74%로 크게 향상된 것으로 나타났다. 이는 CF_2 그룹과 양이온성 그룹 간 이온-쌍극자 상호작용에 의해 PVDF 사슬이 정렬되면서 β -상 생성이 촉진된 결과로 해석된다[7].



[그림 4] $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 의 유전, 결정 및 표면 특성 분석

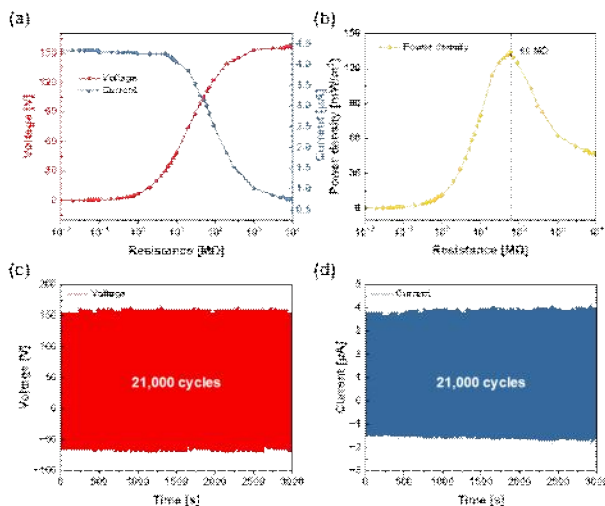
표면 특성 분석 결과, $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 는 P(VDF-CTFE) 대비 더 높은 양의 표면 전위를 나타냈으며, 그래프팅 함량이 증가할수록 표면 전위가 더욱 양(+) 방향으로 이동하였다. 이는 $\text{NH}_4\text{-PVDF}$ 가 마찰대전 양극 특성이 강화되었음을 의미한다. 또한,

NH₄-PVDF는 P(VDF-CTFE)보다 표면 거칠기가 현저히 낮아, 출력 성능 향상이 표면 거칠기 변화보다는 소재의 특성 변화(표면 전위 증가, 유전율 증가, β-상 비율 증가)에 기인함을 확인할 수 있었다. 결과적으로, 40 wt% NH₄-PVDF가 P(VDF-CTFE), Al, Kapton, 니트릴과 비교하여 마찰대전 양극 특성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

3.3 AF-TENG의 제작 및 평가

최종적으로, 40 wt% NH₄-PVDF 기반 AF-TENG는 최대 개방 전압 156 V, 단락전류 3.97 μA, 전하 밀도 14.1 μC/m², 그리고 전력 밀도 134 mW/m²의 우수한 출력 성능을 나타내었으며, 이는 그래프팅되지 않은 P(VDF-CTFE) 기반 소자 대비 약 24.1 배 향상된 값이다. 이러한 성능 향상은 유전율 증가, β-상 비율 증가, 그리고 향상된 마찰대전 양극 특성이 복합적으로 작용한 결과로 해석된다.

더불어, NH₄-PVDF 기반 AF-TENG는 21,000회 이상의 반복 접촉-분리 주기에도 출력의 뚜렷한 감소 없이 안정적으로 작동하여, 장기적인 기계적 내구성과 전기적 신뢰성을 동시에 입증하였다. 이러한 결과는 NH₄-PVDF가 향후 고성능 자가발전 소자 및 웨어러블 전자기기에 적용 가능한 유망한 마찰대전 재료임을 강하게 시사한다.



[그림 5] AF-TENG의 전력밀도 및 장기 내구성

4. 결론

본 연구에서는 항균성과 우수한 에너지 하베스팅 성능을 동시에 갖춘 양이온성 단량체가 도입된 NH₄-PVDF 기반 AF-TENG의 성능을 종합적으로 평가하였다. P(VDF-CTFE)에 양이온성 4차 암모늄 그룹을 그래프팅함으로써 유전율 및 β-상 비율이 크게 증가하였으며, 마찰대전 양극 특성이 강화되었다. 이로 인해 40 wt% NH₄-PVDF 기반 AF-TENG는 최대 개방전압 156 V, 단락전류 3.97 μA, 전력 밀도 134 mW/m²를 기록하였으며, 21,000회 이상의 반복 접촉-

분리 구동 후에도 안정적인 출력 특성을 유지하는 뛰어난 장기 내구성을 입증하였다. 또한, NH₄-PVDF는 *S. aureus* 및 *P. aeruginosa*에 대해 99.99% 이상의 살균 효과를 보여, 탁월한 항균성을 확보하였다. 본 연구 결과는 NH₄-PVDF가 차세대 웨어러블 전자기기 및 바이오메디컬 응용 분야에서 자가발전 및 위생 기능을 동시에 충족할 수 있는 고성능 마찰대전 소재로 활용될 수 있음을 강하게 시사한다.

참고문헌

- [1] Gajula, P., "Synergetic Effects of Amino-Functionalized Reduced Graphene Oxide And Barium Strontium Titanate Pillars on Enhancing Triboelectric Performance", *Advanced Sustainable Systems*, 제 8권 1호, p. 2300385, 2024년.
- [2] Zhang, W., "Wearable and self-powered sensors made by triboelectric nanogenerators assembled from antibacterial bromobutyl rubber", *Nano Energy*, 제 82권, p. 105769, 2021년.
- [3] Amrutha, B., "Fabrication of CuO-NP-Doped PVDF Composites Based Electrospun Triboelectric Nanogenerators for Wearable and Biomedical Applications", *Polymers*, 제 15권 11호, p. 2442, 2023년.
- [4] Cheon, S., "High-Performance Triboelectric Nanogenerators Based on Electrospun Polyvinylidene Fluoride-Silver Nanowire Composite Nanofibers", *Advanced Functional Materials*, 제 28권 2호, p. 1703778, 2018년.
- [5] Kaur, R., "Antibacterial surface design - Contact kill", *Progress in Surface Science*, 제 91권 3호, pp. 136-153, 2016년.
- [6] Lee, J. W., "Robust nanogenerators based on graft copolymers via control of dielectrics for remarkable output power enhancement", *Science Advances*, 제 3권 5호, p. e1602902, 2017년.
- [7] Kong, X., "Study on the effect of the ion-dipole interactions on the polymorphism regulation and filtration performance of PVDF membranes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 제 138권, pp. 200-207, 2024년.