

탄소나노튜브 기반의 유기 열전소재와 열전소자

Carbon Nanotube-based Organic Thermoelectric Materials and Devices

장광석 | Kwang-Suk Jang

Department of Chemical and Molecular Engineering, Hanyang University,
55 Hanyangdeahak-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi-do 15588, Korea
E-mail: kjang@hanyang.ac.kr

1. 서론

열전효과(thermoelectric effect)는 열 에너지와 전기 에너지의 상호변환을 의미한다. 열전소자는 p형 및 n형 열전소재가 교대로 번갈아 연결되어 있는 구조를 가지고 있다. 열전소자는 펠티어 효과에 의해 전기 에너지를 열 에너지로 변환시킬 수 있기 때문에, 펠티어 냉각 소자로 활용될 수 있다. 또한, 열전소자는 제벡 효과에 의해 열 에너지를 전기 에너지로 변환이 가능하기 때문에, 폐열로부터 에너지 수확하는 소자(thermoelectric generator)로 활용될 수 있다. 열전소재의 열전특성은 무차원 성능지수($ZT = S^2\sigma T/\kappa$)를 이용하여 평가할 수 있다. S는 제벡계수를 의미하며, 1도의 온도차이에 의해 발생하는 전압을 의미한다. σ 는 전기전도도, T는 절대 온도, κ 는 열전도도를 의미한다. 좋은 열전소재는 제벡계수가 높고, 전기전도도가 높으며, 열전도도가 낮은 소재이다. 예를 들어 폐열로부터 전기에너지를 수확할 때, 높은 제벡계수는 높은 전압 발생과 관련지어지고, 높은 전기전도도는 열전소자의 낮은 내부저항과 관련지어지며, 낮은 열전도도는 높은 온도차이와 이로인한 높은 전압 발생과 관련지어진다. 소재의 열전도도 측정이 까다로운 경우가 많아서 때로는 ZT 대신에 파워팩터(power factor = $S^2\sigma$)가 활용되기도 한다.

전통적으로 열전소재는 무기소재가 많이 연구되어 왔다. Bi_2Te_3 로 대표되는 무기 열전소재는 열전성능이 매우 뛰어나지만, 희귀원소를 활용하는 경우가 많아 값이 비싸고, 취성이 강하며, 유연성이 떨어지기 때문에 응용에 한계가 있다. 최근에는 유기 열전소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻²⁰ 유기 열전소재는 유연성이 좋고 용매에 용해가 가능하기 때문에 다양한 용액 공정 및 인쇄 공정의 적용이 가능하다. 따라서, 다양한 형태의 소재 제조가 가능하며, 다양한 형태의 소자 구현이 가능할 것으로 기대된다. 하지만, 유기 열전소재는 아직까지 열전성능이 무기 열전소재에 비해 매우 떨어지기 때문에, 성능향상을 위한 활발한 연구가 필요하다. 유기 열전소재로는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) 등의 공액고분자와 카본나노튜브(CNT) 기반의 복합소재가 많이 연구되고 있다. CNT는 공기 중에서 p형 반도체 특성을 가지고 있지만, 화학적 도핑을 통해서 쉽게 n형으로 변환이 가능하다.¹³⁻²⁰ 따라서, CNT 기반의 열전소재는 열전소자로의 구현이 용이하다.¹³⁻²⁰ 본 기고에서는 CNT 기반의 유기복합 열전소재와 열전소자 응용 연구 사례를 본 저자의 선행 연구결과를 중심으로 소개하고자 한다.

Author



장광석

2003 KAIST 생명화학공학과 (학사)
2009 KAIST 생명화학공학과 (박사)
2009-2011 Georgia Institute of Technology (Post-Doc.)
2011-2016 한국화학연구원 선임연구원
2016-2018 한경대학교 화학공학과 조교수
2018-현재 한양대학교 화학분자공학과 부교수

2. 본론

단일벽 및 이중벽 CNT는 양호한 제벡계수와 높은 전기전도도를 가지고 있다. CNT는 용매에 분산이 가능하기 때문에 다양한 용액 공정 및 인쇄 공정의 적용이 가능하다. 이를 통해서 다양한 형태의 소재 제조가 가능하기 때문에 다양한 형태의 열전소자 구현이 가능하다. CNT는 공기 중에서 p형 반도체 특성을 가지고 있기 때문에 p형 열전소재로 활용이 가능하다. CNT는 용액 공정을 이용해서 손쉽게 n형 도핑이 가능하기 때문에, n형 열전소재로도 활용이 가능하다. 효율적인 열전소자를 구현하기 위해서는 p형 및 n형 열전소재가 교대로 반복적으로 연결되어야 한다. CNT 기반의 열전소재는 하나의 플랫폼으로 p형과 n형 소재를 모두 얻을 수 있기 때문에, 열전소자 구현에 매우 유리하다.¹³⁻²⁰ 본론에서는 CNT 기반의 유기복합 열전소재와 이를 이용하여 열전소자 응용연구에 대한 연구동향을 소개하고자 한다.

2.1 스프레이 인쇄 공정을 적용한 CNT/공액고분자 열전소재와 열전소자

CNT를 용액 공정이나 인쇄 공정에 적용하기 위해서는 CNT의 분산이 필요하다. CNT는 서로 강한 $\pi-\pi$ 결합을 하고 있기 때문에 큰 직경을 가지는 다발(bundle) 형태를 가지려고 한다. CNT를 유기 용매에 분산시키기 위해서는 초음파 처리 등을 통해서 큰 다발을 작은 다발로 만들고, 작은 다발들이 큰 다발로 뭉치는 현상(re-bundling)을 최대한 지연시켜야 한다. 공액고분자인 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)는 p형 반도체 성질을 가지고 있으며 PEDOT과 함께 대표적인 열전 고분자로 알려져 있다. P3HT는 다양한 유기 용매에 용해가 가능하고, P3HT 사슬이 CNT 표면을 감싸면서 CNT가 뭉치는 현상을 지연시킨다고 알려져 있다. 초음파 분산 처리를 한 P3HT/CNT 잉크는 용액 공정 및 인쇄 공정의 적용이 가능하다. 스프레이 인쇄 공정을 적용하여 P3HT/CNT 패턴을 쉽게 얻을 수 있다(그림 1).¹⁰ P3HT와 CNT 모두 p형이기 때문에 P3HT/CNT 복합소재도 p형 특성을 보인다.

CNT 함량이 증가할수록 제벡계수는 감소하고 전기전도도는 증가하는 경향을 보이며, 최적 파워팩터는 $325 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 측정되었다. 각각의 p형 P3HT/CNT 라인을 은 전극으로 연결하면 p형 열전소재 만으로 구성된 열전소자를 구현할 수 있다(그림 1). 41개의 p형 라인으로 구성된 유연 열전소자는 10도의 온도차이에 의해 약 33 nW의 전기에너지 수확이 가능하였다. 열전소자의 최대 에너지 수확 파워는 개방전압의 제곱에 비례하고 내부저항에 반비례한다($P_{\text{max}} = V_o^2 / (4R_i)$). P3HT/CNT 복합소재는 350 S/cm의 높은 전기전도도를 가지지만 두께가 $1.5 \mu\text{m}$ 에 불과해 열전소자의 전체 내부저항이 무려 13.5 kΩ에 이른다. 따라서, 열전소자의 성능향상을 위해서는 소자의 내부저항을 줄이고, p형 및 n형 열전소재를 함께 활용하여 개방전압을 증가시킬 필요성이 있다.

2.2 습식 방사 공정을 적용한 CNT/고분자 열전섬유와 열전소자 응용

유기 열전소재는 다양한 용액 공정을 적용하여 형태의 다양화를 구현할 수 있다. 필름 형태의 열전소재 외에도 섬유 형태의 열전소자 구현이 가능하다.^{18,19} 습식 볼 밀링 공정을 적용하고 CNT 분산에 유리한 고분자와 용매를 활용하면 CNT를 2.5 wt% 이상의 고농도로 분산이 가능하다. CNT 분산용 고분자를 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)로 활용하고 분산 용매를 dimethyl sulfoxide(DMSO)로 활용하여 CNT/PVDF 페이스트의 제조가 가능하며 습식 방사 공정을 적용하여 섬유 형태의 유기 열전소재를 제조할 수 있다(그림 2).¹⁹ 열전섬유의 직경은 $100 \mu\text{m}$ 이상으로 제어가 가능하기 때문에, 열전섬유로부터 제작된 열전소자의 내부저항을 상당히 감소시킬 수 있다. 열전섬유 또한 CNT 함량이 증가할수록 제벡계수는 감소하고 전기전도도는 증가하는 경향을 보이며, 최적 p형 파워팩터는 $380 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 측정되었다. 제조된 p형 열전섬유를 poly(ethyleneimine)(PEI) 용액에 담갔다가 건조하면 손쉽게 n형 열전섬유를 얻을 수 있다. CNT 표면에 흡착된 PEI는 강한 전자 주게로 작용하여 CNT를 n형 도핑시킨다고 알려져 있다. 열전섬유의 최적 n형 파워팩터

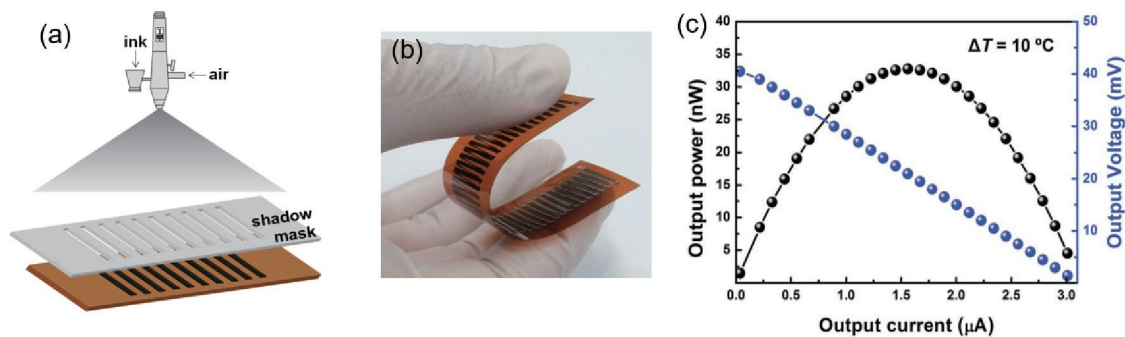


그림 1. (a) 스프레이 인쇄 공정 모식도, (b) 유기 열전 소자 사진, (c) 10도의 온도차로부터 발생한 전기에너지 수확 결과.¹⁰

는 $290 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 측정되었다.

CNT/PVDF 열전섬유는 유연성을 가지고 있으며, 종이 기판을 활용하여 유연 열전소자 구현이 가능하다(그림 2). p형 및 n형 열전소자를 교대로 배치하고 각각의 열전섬유를 전극으로 연결하면 섬유 기반의 유연 열전소자를 제작할 수 있다. 16개의 p형 열전섬유와 15개의 n형 열전섬유로 구성된 유연 열전소자는 10도의 온도차이에 의해 약 $0.6 \mu\text{W}$ 의 전기에너지 수확이 가능하였다. 아직까지는 미미한 전기에너지 수확 파워이지만 열전소재의 형태제어를 통해 열전소자의 내부저항을 줄이고 p형 및 n형 열전소재를 효율적으로 배치시킬 수가 있음을 확인할 수 있다.

2.3 바 코팅 공정을 적용한 CNT/고분자 열전종이와 열전소자 응용

CNT 기반의 유기 열전소재는 용액 공정을 활용하여 두꺼운 프리스탠딩(free-standing) 필름 형태로도 제작이 가능하다. 이를 위해서는 휘발성이 높은 용매의 활용이 필수적이다. 높은 끓는 점을 가지는 용매를 활용할 경우에는 필름 건조 과정 중에서 불균일한 CNT 뭉침현상이 발생할 수 있다. 끓는 점이 56도인 acetone을 분산 용매로 활용하고 분산용 고

분자로 cellulose acetate(CA)를 활용하면 CNT/CA 페이스트를 제조할 수 있다.²⁰ 바 코팅 공정을 적용하여 $30 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 가지는 열전종이의 제조가 가능하다. 열전종이는 열전성능의 저하 없이 접기 및 가위로 오리가기가 가능하다. 열전종이의 최적 p형 파워팩터는 $140 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 로 측정되었다. n형 열전종이를 얻기 위해서 붓으로 PEI 용액을 열전종이 표면에 코팅 후 건조하였다. 간단한 도포 공정을 통해서 최적 n형 파워팩터 $52 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ 를 얻을 수 있었다.

열전종이를 기반으로 하는 열전소자를 구현하기 위해서 가위를 이용하여 열전종이를 긴 끈 형태로 올려내었다(그림 3). 열전종이 끈을 종이기판에 감고, 은 페이스트를 이용하여 열전종이 끈들을 서로 연결하였다. 종이 소자의 한쪽 면을 PEI 용액으로 붓질하면 p형과 n형 열전소재가 교대로 연결된 형태의 열전소자 구현이 가능하다. 16개의 p형 열전소재와 15개의 n형 열전소재로 구성된 종이 기반 열전소자는 10도의 온도차이에 의해 약 $2.3 \mu\text{W}$ 의 전기에너지 수확이 가능하였다. 유기소재의 형태 다양성을 활용하여 열전소자의 내부저항을 줄이고 p형 및 n형 열전소재 배치 효율성을 증가시킴으로써 열전소자의 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

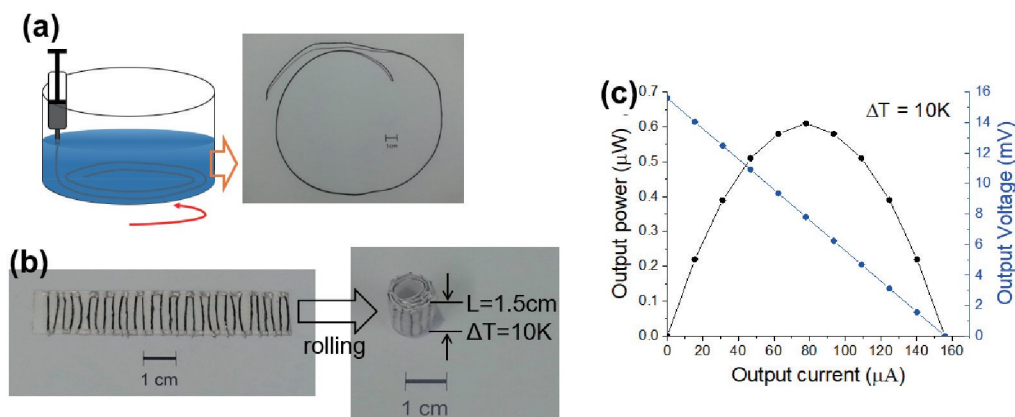


그림 2. (a) 습식 방사 공정 모식도, (b) 유기 열전 소자 사진, (c) 10도의 온도차로부터 발생한 전기에너지 수확 결과.¹⁹

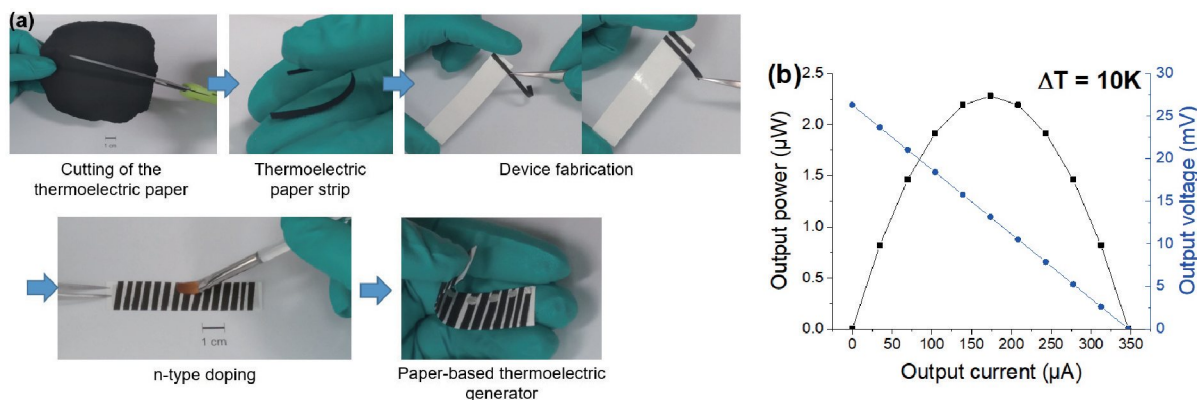


그림 3. (a) 열전종이 기반의 유연 열전소자 제작 공정 모식도, (b) 10도의 온도차로부터 발생한 전기에너지 수확 결과.²⁰

3. 결론

본 기고에서는 CNT를 기반으로 하는 유기 복합 열전소재와 열전소자로의 응용연구에 대해 저자의 연구결과를 바탕으로 간략히 살펴보았다. 유기 열전소재는 다양한 용액 공정 및 인쇄 공정을 적용할 수 있고, 따라서 다양한 형태의 소재 구현이 가능하다. 향후, 응용 목적에 따라 다양한 구조의 유기 열전소자가 구현될 것으로 기대된다. 현재까지 유기 열전소재는 무기 열전소재에 비해 열전성능이 떨어지며 향후 상용화를 위해서는 유기 열전소재의 성능 향상을 위한 연구가 집중되어야 한다. 따라서, 다양한 새로운 유기 열전소재의 탐색 연구가 가장 중요하고 시급하다고 할 수 있다. 이에 더해, 다양한 소재 형태와 다양한 소자 구조를 구현하는 연구가 병행되는 것이 필요하다.

참고문헌

1. O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, *Nat. Mater.*, **10**, 429 (2011).
2. G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, *Nat. Mater.*, **12**, 719 (2013).
3. C. Bounioux, P. Díaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M. S. Martín-González, A. R. Goñi, R. Yerushalmi-Rozen, and C. Müller, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 918 (2013).
4. Q. Yao, Q. Wang, L. Wang, L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3801 (2014).
5. D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, and C. Yu, *ACS Nano*, **4**, 513 (2010).
6. C. Yu, K. Choi, L. Yin, and J. C. Grunlan, *ACS Nano*, **5**, 7885 (2011).
7. J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, C. Cho, and J. C. Grunlan, *Adv. Mater.*, **30**, 1704386 (2018).
8. I. H. Jung, C. T. Hong, U. H. Lee, Y. H. Kang, K.-S. Jang, and S. Y. Cho, *Sci. Rep.*, **7**, 44704 (2017).
9. C. T. Hong, Y. H. Kang, J. Ryu, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 21428 (2015).
10. C. T. Hong, W. Lee, Y. H. Kang, Y. Yoo, J. Ryu, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 12314 (2015).
11. W. Lee, C. T. Hong, O. H. Kwon, Y. Yoo, Y. H. Kang, J. Y. Lee, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6550 (2015).
12. A. D. Avery, B. H. Zhou, J. Lee, E.-S. Lee, E. M. Miller, R. Ihly, D. Wesenberg, K. S. Mistry, S. L. Guillot, B. L. Zink, Y.-H. Kim, J. L. Blackburn, and A. J. Ferguson, *Nat. Energy*, **1**, 16033 (2016).
13. W. Zhou, Q. Fan, Q. Zhang, L. Cai, K. Li, X. Gu, F. Yang, N. Zhang, Y. Wang, H. Liu, W. Zhou, and S. Xie, *Nat. Commun.*, **8**, 14886 (2017).
14. B. A. MacLeod, N. J. Stanton, I. E. Gould, D. Wesenberg, R. Ihly, Z. R. Owczarczyk, K. E. Hurst, C. S. Fewox, C. N. Folmar, K. H. Hughes, B. L. Zink, J. L. Blackburn, and A. J. Ferguson, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 2168 (2017).
15. J. Choi, Y. Jung, S. J. Yang, J. Y. Oh, J. Oh, K. Jo, J. G. Son, S. E. Moon, C. R. Park, and H. Kim, *ACS Nano*, **11**, 7608 (2017).
16. M.-H. Lee, Y. H. Kang, J. Kim, Y. K. Lee, and S. Y. Cho, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900914 (2019).
17. J.-Y. Kim, W. Lee, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *Carbon*, **133**, 293 (2018).
18. J.-Y. Kim, J.-H. Mo, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *Nanoscale*, **10**, 19766 (2018).
19. J.-H. Mo, J.-Y. Kim, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K.-S. Jang, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **6**, 15970 (2018).