

## 탄소나노튜브가 분산된 비스무스 텔루라이드 기지 복합재료의 제조 및 열전특성

김경태\* · 장경미 · 김경주 · 하국현  
한국기계연구원 부설 재료연구소

### Fabrication and Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Composites

Kyung Tae Kim\*, Kyeong Mi Jang, Kyong Ju Kim, and Gook Hyun Ha

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science,  
66 Sangnam-Dong, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received February 11, 2010; Revised March 3, 2010, Accepted March 9, 2010)

**Abstract** Carbon-nanotube-embedded bismuth telluride (CNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) matrix composites were fabricated by a powder metallurgy process. Composite powders, whereby 5 vol.% of functionalized CNTs were homogeneously mixed with Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloying powders, were successfully synthesized by using high-energy ball milling process. The powders were consolidated into bulk CNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composites by spark plasma sintering process at 350°C for 10 min. The fabricated composites showed the uniform mixing and homogeneous dispersion of CNTs in the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> matrix. Seebeck coefficient of CNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composites reveals that the composite has n-type semiconducting characteristics with values ranging -55  $\mu$ V/K to -95  $\mu$ V/K with increasing temperature. Furthermore, the significant reduction in thermal conductivity has been clearly observed in the composites. The results showed that CNT addition to thermoelectric materials could be useful method to obtain high thermoelectric performance.

**Keywords** : Bismuth telluride, Carbon nanotube, Thermal conductivity, Seebeck coefficient

### 1. 서 론

열전재료란 재료 양단 간에 온도차를 주었을 때 전기에너지가 생기고 반대로 재료에 전기에너지를 주었을 때 재료 양단 간에 온도차가 생기는 에너지 변환 재료이다. 이러한 열전재료는 19세기 초에 열전현상인 제백효과(Seebeck effect), 펠티에효과(Peltier effect), 톰슨효과(Thomson effect) 등이 발견 후, 1930년대 후반부터 반도체의 발전과 더불어 열전 성능지수가 높은 열전재료로 개발되었다. 최근에는 열전 발전을 이용한 산간 벽지용, 우주용, 군사용 등의 특수 전원장치로의 사용과 열전 냉각을 이용한 반도체 레이저 다이오드, 적외선 검출소자 등에서의 정밀한 온도제어나 컴퓨터 관련 소형 냉각기와, 온도조절

장치, 열교환기 등에 사용되고 있다. 열전재료의 열전 성능은 아래 무차원 성능지수 식으로 표현된다 [1,2].

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2 T}{\kappa} \quad (\text{식})$$

( $\alpha$ : 제백 계수(Seebeck coefficient),  $\sigma$ : 전기전도도,  $\kappa$ : 열전도도)

여기서 Z값은 전기전도도와 제백계수를 곱하고 이를 열전도도로 나눈 값이며, 절대온도(T)를 곱하여 온도 별로 해당재료의 열전성능을 ZT값으로 나타낼 수 있다. 열전재료의 성능지수가 높다는 것은 열전재료의 에너지 변환효율이 높다는 것을 의미하며, 성능지수를 좌우하는 변수 중에서 제백계수, 전기전도도는 주

\*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3506; E-mail : ktkim@kims.re.kr]

로 전하의 이동에 의존하고, 열전도도는 주로 격자의 산란에 의존하기 때문에 이를 고려한 미세조직의 제어를 통해 전기전도도를 높이거나 열전도도를 감소시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 열전재료 내에서 전하의 산란을 최소화시키고, 열전재료를 구성하는 격자의 산란을 증가시켜 포논의 평균자유행로(mean free path)를 짧게 유도함으로써 결과적으로 열전도도를 감소시킬 수 있다. 기존에는 낮은 열전도도에 의해 높은 성능지수를 가지는 열전재료를 제조하기 위해 단일 소재를 나노구조화하는 방법을 주로 이용하였다. 최근 MIT에서는 대표적인 상온용 열전소재인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  화합물을 나노결정립화하여 상온에서 1.1에 가까운 ZT값을 보고하였다[3]. 그러나 결정립 미세화는 열전도도의 저하효과보다 결정립 미세화에 따른 전기비저항을 증가시키는 효과가 더욱 커서 성능지수의 향상에는 한계가 있었다. 이에 따라 전기전도에는 영향을 미치지 않고 격자산란만을 극대화시킬 수 있

는 나노크기의 제 2상의 입자를 첨가하여 성능지수를 향상시키는 방법이 최근 보고되고 있다[4, 5]. 이 방법은 기존의 다양한 합금계에 적용이 용이하여 넓은 응용이 기대되고 있다.

본 연구에서는 상온용 열전소재인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  화합물에 나노분산상으로 탄소나노튜브를 분산시켜 재료내에서 포논의 평균자유행로를 짧게 만들도록 열전도도 감소를 유도하였다. 탄소나노튜브가 기지재료내에서 균질하게 분산 및 혼합되도록 하기 위해 기계적 밀링방법을 통해 나노튜브가 기지 분말내에 분산된 형태의 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합분말을 제조하였다. 제조된 복합분말은 스파크 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)법을 이용하여 벌크형태의 복합재료로 제조하였다. 또한 제조된 복합재료에 대한 열전도도, 제벡계수에 대한 특성을 상온영역에서 평가함으로써 열전재료에 탄소나노튜브의 적용가능성을 확인하였다.

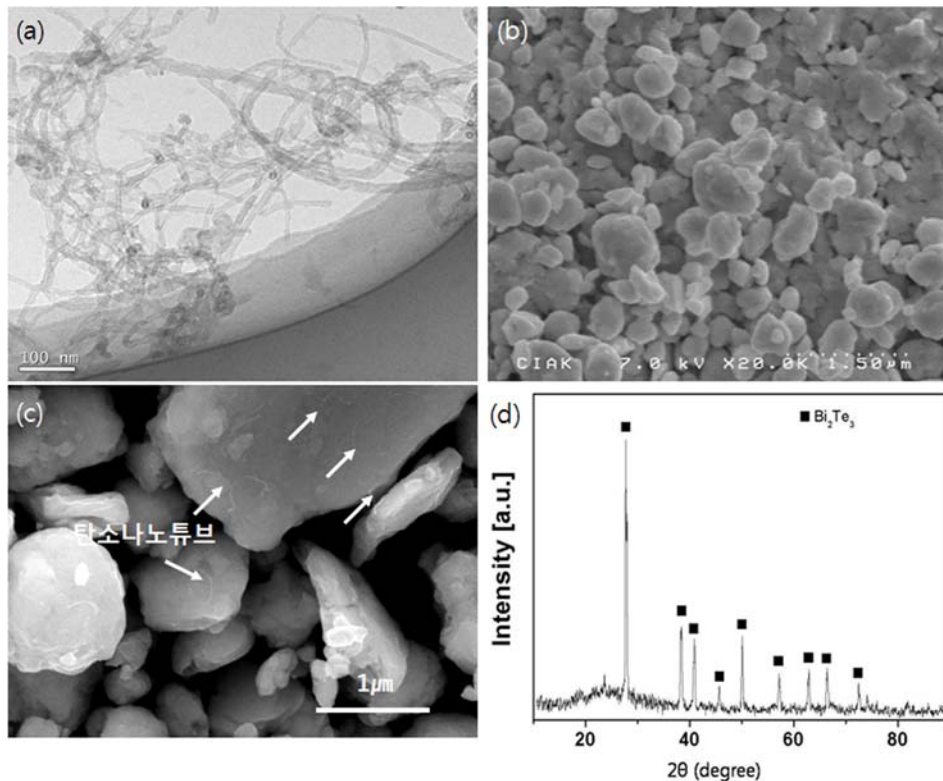


Fig. 1. (a) TEM image of multiwalled carbon nanotubes used in this study after purification, (b) raw  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  powders fabricated by melting and crushing method, (c) SEM image of CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composite powders after high-energy ball milling process and (d) XRD graph of the fabricated composite powders.

## 2. 실험방법

출발원료는 열화학증착법(Thermal CVD)을 이용하여 합성된 95% 순도의 지름 20 nm, 길이 수  $\mu\text{m}$ 의 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes)를 사용하였다(그림 1(a)). 먼저 HCl 용액을 사용하여 탄소나노튜브내에 잔류하는 Co, Ni 등의 금속 촉매를 제거하는 정제공정을 수행하고 황산과 질산 3:1 혼합용액에 분산후 초음파 처리하여 탄소나노튜브 표면에 기능기화를 유도하였다. 기능기화된 탄소나노튜브는 pH가 7이 될 때까지 증류수로 필터링한 후 진공오븐에서 80°C로 건조하였다. 건조되어 준비된 탄소나노튜브는 밀도를 2.0 g/cc로 환산하여 최종 복합분말 및 복합재료에서 탄소나노튜브의 부피분율이 5%가 되도록 설계하였다. 유성형밀(Planetary milling machine, Fritsch, Germany)을 이용하여 300 rpm의 회전속도로 2시간동안 탄소나노튜브와  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  원료분말을 혼합 분산하는 볼밀링을 실시하였다[6]. 이 때 사용된 원료 bismuth telluride 분말은 Bi와 Te의 잉곳을 조성에 맞게 석영관내에서 용해하고 이를 분쇄하여 확보한 분말로서 입자크기가 서브  $\mu\text{m}$  수준이었다. 본 실험에서는 볼밀링 처리된 분말의 산화문제를 고려하여 250°C에서 2시간 수소분위기 환원처리를 통해 분말의 산화를 최소화하였다. 환원된 복합분말의 소결은 SPS 장비(Welltech Co., WL-5-400, Korea)를 이용하여 빠른 시간 내에 탄소나노튜브의 재응집을 최소화하고 고밀도의 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지 복합재료를 확보하기 위하여 낮은 소결온도 300°C에서 10분간 유지하여 실시하였다. 승온속도는 분당 150°C,  $10^{-3}$  torr의 진공분위기에서 가압력 30 MPa로 소결하였다. 본 실험에서는 탄소나노튜브 첨가효과를 확인하기 위해 동일한 조건의 밀링, 환원, 소결을 통해 탄소나노튜브가 첨가되지 않은  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  소결체를 제조하여 그 특성을 비교하였다.

볼밀링된 분말과 소결체의 미세조직평가는 FE-SEM(Hitachi S-4900)을 통해 탄소나노튜브의 분산형태와  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지재료의 결정립을 확인하였다. 제조된 소결체는 아르키메데스 원리에 의해 상대밀도를 측정하였고, 원소분석을 통해 내부에 포함된 탄소의 양을 측정하고 이를 다시 부피로 환산하여 탄소나노튜브의 부피분율을 결정하였다. 소결된 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료를 각각 8 mm×8 mm의 크기로 가

공한 후 Hall effect 측정장치를 사용하여 전기비저항(Ohm m)과 홀계수등을 측정하였고, ZEM-3(Ulvac-Rico) 장비를 이용하여 온도에 따른 전기비저항과 제벡계수를 각각 측정하였다. 소결체의 열전도도는 laser flash 방법을 기초로 NanoFlash장비(Model No. LFA 447)를 사용하여 상온에서 200°C까지 열확산계수(Thermal diffusivity)를 측정한 후 밀도값과 DSC(Differential Scanning Calorimetry)로 구한 비열( $C_p$ )을 곱한 계산결과로 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

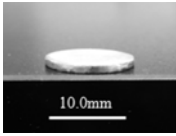
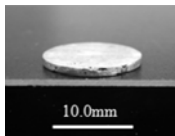
### 3.1. 복합분말의 제조 및 복합재료 제조

그림 1은 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브와 원료  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말을 보여준다. 탄소나노튜브의 경우 평균 길이가 수  $\mu\text{m}$ 로 정제된 이후에도 응집되어 존재하고 있으며 용해 후, 분쇄하는 방법으로 제조된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  원료분말은 500 nm에서 1  $\mu\text{m}$ 의 비교적 크고 미세한 입도분포를 보이고 있다. 유성형밀링공정으로 복합분말을 제조한 결과 그림 1(c)에 나타난 바와 같이 기지분말의 입도는 수  $\mu\text{m}$  크기로 커졌으며 일부 작은 분말이 발견되지만 전반적으로 마이크로 크기의 분말이 제조되었음을 알 수 있다. 그림 1(c)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브가 분말 표면에 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 특히 볼밀링 중에 분말 내부로 탄소나노튜브가 포함되어 분산되는 경우를 고려할 때 기계적인 혼합공정으로도 비교적 탄소나노튜브가 균일하게 기지분말재료에 분산되고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 일부 표면에서는 여전히 수십 마이크로미터 크기의 탄소나노튜브의 응집 영역이 관찰되기도 하였다. 제조된 복합분말의 상을 확인한 결과 그림 1(d)에서 나타난 바와 같이  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 상이 명확히 관찰되어 볼밀링 이 후에도 상은 크게 영향을 받지 않았음을 확인하였다.

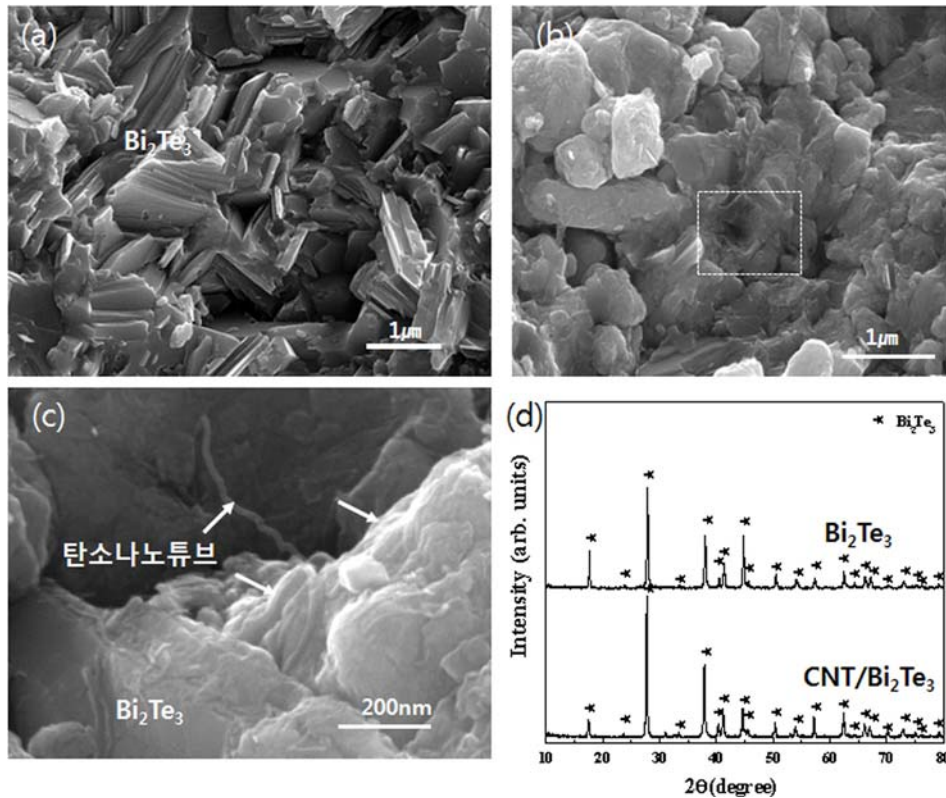
본 연구에서는 탄소나노튜브를 첨가하지 않고 밀링하여 제조한  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  분말을 또한 소결하여 그 특성을 비교하였는데 그림 2(a)에서 보는 바와 같이 소결체의 파면을 보면 전형적인  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 소재의 벽개면을 관찰할 수 있다. 즉  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 화합물의 결정구조는 일반적으로 육방정의 층상구조이고[7] c축 방향으로 적층된 각 층간에는 반데르 발스력에 의해 약하게 결합되어 있기 때문에 c축에 수직인 면(c면)에서

벽개파괴가 발생하는 기계적 성질의 이방성이 있다. 따라서 파면을 살펴보면 대부분 층상의 판형태를 확인할 수 있다. 소결체의 상대밀도의 경우  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 만 제조한 경우는 99.5%의 고밀도화가 이루어졌음이 확인되었지만, 탄소나노튜브가 첨가된 경우는 약 1% 정도 낮은 상대밀도를 보였다. 그 이유는 탄소나노튜브의 응집문제가 완전히 해결되지 않았고 내부에 분산된 탄소나노튜브와 기지재료의 계면주위에 형성된 폐기공 때문에 상대밀도가 낮아 졌기 때문이다. 열전 재료에서는 일정량의 기공이 균일하게 분포되어 있을 경우 기공에 의한 열전도도 감소효과도 기대되기 때문에 100% 상대밀도를 확보할 필요는 없지만, 표 1에서와 같이 복합재료내의 기공도가 1~2%로 비교적 낮은 수준으로 제어되어 고밀도화가 이루어졌음을 확인하였다. 또한 탄소나노튜브가 첨가된 경우 그림 2(b)와 같이 기지 결정립이 방향성을 가진 자이진 형태가 아닌 것을 확인하였으며 이는 궁극적으로

**Table 1. Sample photos and comparison of relative density between  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
Sample photo		
Relative density	99.5	98.5

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  소재의 인성 증대에도 기여할 것으로 예상되었다. 특히 그림 2(b)의 일부를 확대해보면 그림 2(c)에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브들이 기지내에 박혀있거나 결정립근처에 분산되어 있는 미세조직을 명확히 확인할 수 있었다. XRD 결과를 통해서도 두 샘플의 상의 변화는 크게 없고 모두  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 상이 명확히 나타났다. 이상의 결과로부터 볼밀링공정과 소결공정을 통해 탄소나노튜브를  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 계 열전소재에 분



**Fig. 2. (a) Fracture surface of sintered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (b) low-magnification SEM image of CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composite, (c) high magnification surface morphology of CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composite and (d) XRD graph of the sintered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composite.**

산, 혼합시키는 것이 가능함을 확인하였다. 그러나 여전히 일부 영역에서 발생하는 탄소나노튜브 응집 문제를 해결할 수 있는 추가적인 공정개발도 필요함을 확인하였다.

### 3.2. 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 복합재료의 열전특성

열전특성은 크게 전기적 특성과 제벡계수 그리고 열전도도 측정을 통해 확보한 값을 이용하여 열전성능지수를 계산해내는 것으로 ZEM-3장비로 측정된  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료의 제벡계수와 전기비저항을 각각 그림 3(a)와 (b)에 나타내었다. 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 제조된 복합재료는 음의 제벡계수를 보임에 따라 n형 반도체의 특성을 가짐을 확인할 수 있으며 상온에서 478K의 온도로 증가함에 따라 제벡계수는  $-55 \mu\text{V/K}$ 에서  $-95 \mu\text{V/K}$ 로 절대값이 약 2배 증가하였다. 온도에 따라 제벡계수가 증가하는 것은 온도가 높아짐에 따른 캐리어농도가 증가하기 때문인 것으로 일반적으로 이해되고 있으며 실제 그림 3(a)와 같이 전기비저항이 온도에 따라 증가하기 때문에 기전력이 형성되는 형태의 결과를

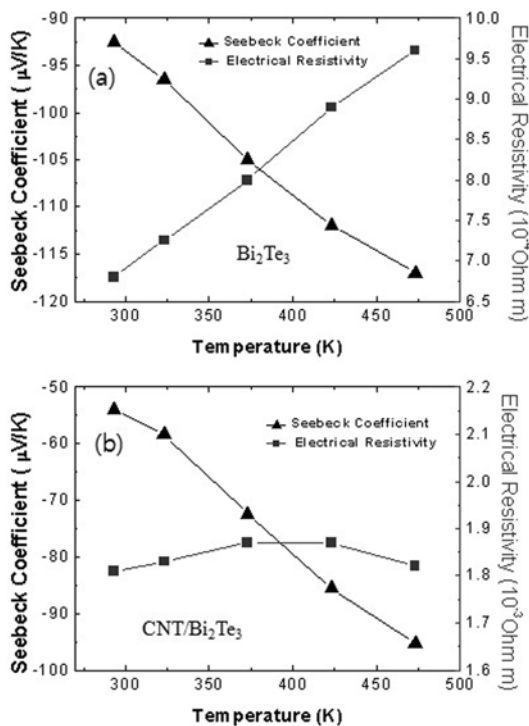


Fig. 3. Seebeck coefficients and electrical resistivities of (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and (b) CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composites.

얻었다. 그러나 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료의 경우에는 온도가 증가하여도 전기비저항은 증가되지 않고 일정하게 유지되는 경향을 보이는 특이한 현상이 관찰되었다. 또한 그림 3(a)와 (b)에서 전기비저항을 비교하여 보면 복합재료의 전기비저항 자체가 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 소결체의 비저항에 비해 10배 이상 큰 값을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 기계적 밀링공정이나 정제과정에서 탄소나노튜브가 손상을 입었거나 기지내부에 응집된 상태로 존재하는 탄소나노튜브에서 기인한 것으로 판단된다[5].

그림 4(a)에서는 온도에 따른 열전도도의 변화를 고찰하고 있다. 즉 상온에서 478K까지의 열전도도의 변화를 보면 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료의 경우에는 열전도도가  $1.1 \text{ W/mK}$  수준에서  $1.5 \text{ W/mK}$ 로 증가하는 경향을 보이고 있으나 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 경우 열전도도는 온도가 증가하여도 크게

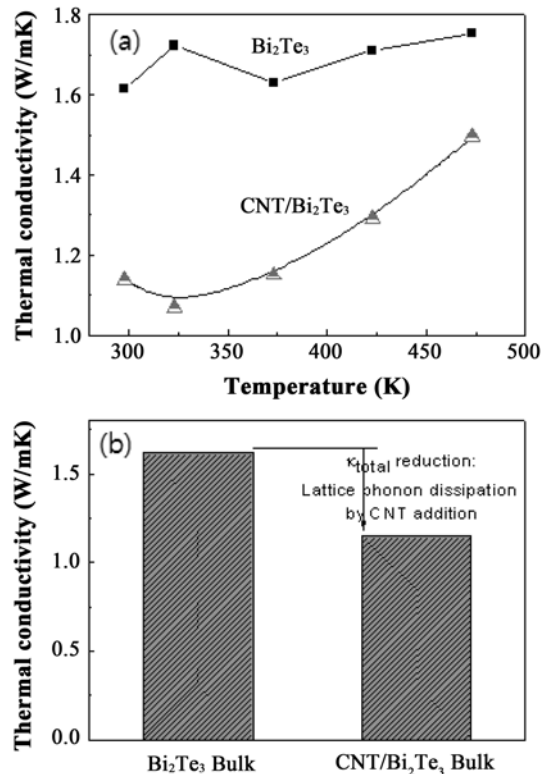


Fig. 4. (a) Variation of thermal conductivity with temperature ranged 293K to 478K and (b) comparison between thermal conductivities of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and CNT/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  composites at room temperature, respectively.

변화가 없는 경향을 보이고 있다. 또한 상온에서 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료의 열전도도는 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 값의 60% 수준에 머무르고 있어  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  내부에서 결정립계와 탄소나노튜브와 기지재료의 계면에서 각각 포논의 복합산란효과가 효과적으로 나타난 결과로 예상하였다. 열전재료에서는 ZT값 향상을 위해서 열전도도( $\kappa$ )의 감소가 유리한데 본 결과를 통해 탄소나노튜브의 첨가에 의해  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 열전도도가 감소됨을 명확히 확인할 수 있었다. 일반적으로 열전재료의 전체 열전도도( $\kappa_{\text{total}}$ )는 전자에 의한 전도도( $\kappa_e$ )와 격자포논 산란에 의한 열전도도( $\kappa_l$ )로 나눌 수 있는데, 탄소나노튜브가 첨가된 경우에는 이중계면 형성에 따른 포논의 산란이 활발히 일어남으로서 재료의 열전도도( $\kappa_l$ )를 감소시키는 것으로 판단된다. 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 의 열전도도가 온도에 따라 증가하고 있는 것은 온도 증가에 따른 캐리어농도 증가에 의한 것으로 판단되지만[8] 전기비저항과 제벡계수의 특이한 관계와 더불어 추가 연구가 필요한 것으로 보인다. 그림 4(b)에서는 상온 293K에서  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 와 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료의 열전도도를 비교한 막대그래프로서 탄소나노튜브가 첨가됨에 따라 열전도도가 급격히 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 열전도도를 제어하면 무차원 열전성능지수인 ZT값이 증가하기 때문에 탄소나노튜브 첨가로 인한 열전성능의 향상이 기대된다[9, 10].

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  열전소재의 열전성능지수를 향상시키기 위하여 나노분산상으로 탄소나노튜브를 기계적인 혼합방법으로  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지 내에 분산시켜 제벡계수와 전기비저항을 제어하고 열전도도를 측정 비교하였다. 고에너지 볼밀링 공정으로 합성된 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합분말은 소결공정에 의해 상대밀도 98% 이상을 갖는 복합재료로 제조되었다. 탄소나노튜브/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  복합재료는  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지 재료에 비해 1/10 수준의 전기전도도 특성을 가진 것으로 나타났으나, 온도에 따른 특성에서는 온도가 증가해도 비저

항값이 유지되는 특이한 거동을 나타내었다. 또한, 탄소나노튜브가 첨가되자  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지 재료에 비해 열전도도가 40%나 감소하는 우수한 특성을 얻었다. 이는 탄소나노튜브가  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  기지 내에서 나노 분산상으로서의 역할을 충분히 수행하고 있다는 것을 암시하고 있다. 향후 탄소나노튜브의 불순물 제거와 계면 제어를 통해 전기전도도를 일정 수준으로 유지 또는 향상시킬 수 있다면 탄소나노튜브 첨가를 통해 열전성능지수 (ZT)가 비약적으로 향상된 비스무스 텔루라이드 열전소재 제조가 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업 '나노스파이크 입자 형성에 의한 미세조직 제어 기술 개발' 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Science, **413** (2001) 297.
- [2] M. Toprak, Y. Zhang and M. Muhammed: Mat. Lett., **57** (2003) 3976.
- [3] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vahae, Z. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren: Science, **320** (2008) 634.
- [4] L. D. Zhao, B. Zhang, J. Li, M. Zhou, W. Liu and J. Liu: Journal of Alloys and Compounds, **455** (2008) 259.
- [5] G. Zhan, J. D. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. Zhu and K. Koumoto: Scripta Mater., **54** (2006) 77.
- [6] K. T. Kim, S. I. Cha, S. H. Hong, S. H. Hong: Materials Science and Engineering, **A430** (2006) 27.
- [7] E. A. Skrabek: Proc. 9th Inter. Soc. Energy Conv. Eng. Conf. (IECEC), (1974) 160.
- [8] X. A. Fan, J. Y. Yang, R. G. Chen, W. Zhu and S. Q.: Bao, Mat. Sci. Eng. A, **438-440** (2006) 190.
- [9] Y. Deng, C. Cui, N. Zhang, T. Ji, Q. Yang and L. Guo: J. Solid State Chem., **179** (2006) 1575.
- [10] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang and J. P. Tu, Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 143106.