

Graphite Nanosheets/PVDF 복합체의 열전 성질

윤호동*** · 남승웅* · 응우옌 두**** · 김대흠** · 김희숙****†

*한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터, **광운대학교 화학공학과, ***과학기술연합대학원대학교
(2013년 5월 10일 접수, 2013년 5월 27일 수정, 2013년 5월 28일 채택)

Thermoelectric Properties of Graphite Nanosheets/Poly(vinylidene fluoride) Composites

Ho Dong Yoon***, Seungwoong Nam*, Nguyen D. K. Tu****, Daeheum Kim**, and Heesuk Kim****†

*Photo-electronic Hybrids Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 136-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

***University of Science and Technology (UST), Daejeon 305-333, Korea

(Received May 10, 2013; Revised May 27, 2013; Accepted May 28, 2013)

초록: 유연 열전소자를 제조하기 위한 열전재료로서, graphite nanosheet(GNS)와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 복합화하여 GNS/PVDF 복합체를 제조하였다. GNS의 함량에 따른 전기전도도, 열전도도, 지벡상수를 측정하여 열전성능을 확인하였다. GNS의 함량이 10에서 70 wt%로 증가하면서 전기전도도는 389에서 1512 S/m로 향상되는 결과를 보였다. 복합체의 전기전도도가 크게 증가하는 반면에 지벡 상수는 26.7에서 31.2 $\mu\text{V}/\text{K}$ 로 큰 변화를 보이지 않았으며, 열전도도 역시 0.24 W/m·K를 유지하면서 변화를 보이지 않았다. 고분자와의 복합화를 통하여 GNS 자체의 높은 열전도도를 낮춤으로써 향상된 열전성능을 갖는 열전재료를 제조할 수 있었다.

Abstract: GNS/PVDF composites were prepared using graphite nanosheets (GNS) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) for flexible thermoelectric application. We measured the electrical conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient of GNS/PVDF composites with different contents of GNS and then evaluated the thermoelectric properties of GNS/PVDF composites. The electrical conductivity of GNS/PVDF composites increased from 389 to 1512 S/m with increasing the content of GNS from 10 to 70 wt%. While the electrical conductivity dramatically increased, Seebeck coefficient and thermal conductivity did not show any big difference as the content of GNS increases. In this study, we demonstrated that GNS/PVDF composites improved the thermoelectric properties by decreasing the thermal conductivity due to the phonon scattering at the interfaces between polymer and GNS nanoplatelets.

Keywords: graphite nanosheets, poly(vinylidene fluoride), nanocomposites, thermoelectric properties.

서 론

최근, CO₂ 가스의 배출 억제 및 고유가 대책에 대응하기 위한 미래에너지 기술의 필요성이 크게 부각되고 있다. 이와 같은 대체에너지 기술로서 재료의 양단에 온도차(ΔT)가 존재하면 기전력(ΔV)이 발생하는 열전소재가 각광받고 있다.^{1,2} 여기에서, $S = \Delta V / \Delta T$ 를 지벡 상수로 정의하고 측정되는 S 의 부호가 positive이면 p-type 재료이고 negative이면 n-type 열전 재료이다.³ 열전소재의 성능은 다음의 식에서 보여주는 ZT (figure of merit)를 통하여 그 성능을 평가한다.

$$ZT = (S^2 \cdot \sigma) T / \kappa \quad (1)$$

식 (1)에서 S 는 지벡 상수(seebeck coefficient), σ 는 전기전도도(electrical conductivity), T 는 절대온도(absolute temperature), 그리고 κ 는 열전도도(thermal conductivity)이다.⁴ 일반적으로 전기전도도와 지벡 상수가 증가할수록 열전도도가 낮을수록 열전성능이 증가한다.

기존의 열전소재는 무기물 기반의 반도체 재료를 이용하여 열전특성을 향상시키는 연구가 진행되었으나 무기 소재 기반 열전재료는 취성이 높고 산화 안정성이 떨어지고 가격이 비싼 단점이 존재한다.⁵⁻⁹ 이러한 단점을 극복하기 위하여 최근 들어 낮은 비용으로 대면적 공정이 가능하며 안정성과 유연성이 뛰어난 소재를 개발하고자 하는 연구가 시도되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: heesukkim@kist.re.kr

이 분야의 연구 방향은 크게 세가지로 분류된다. 첫 번째는 polyaniline, polyacetylene, polythiophene과 같은 전도성 고분자의 열전성능을 연구하는 분야이며¹⁰ 두 번째는 전기전도성이 높은 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 특히 단일벽의 single walled carbon nanotube(SWCNT)와 같은 탄소소재 자체의 열전성능을 연구하는 분야이다.^{11,12} 마지막으로 SWCNT를 고분자와 복합화함으로써 전기전도도는 유지하면서 열전도도를 낮추어 열전성능을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있다.^{8,13} SWCNT의 고분자와의 복합화를 통하여 SWCNT와 고분자의 접촉면에서 발생하는 포논(phonon)의 산란 현상 때문에 열전도도가 많이 감소하지만 전하 운반체는 여전히 이동할 수 있어 SWCNT의 높은 전기전도도를 활용하여 향상된 열전성능을 지니게 된다.¹⁴

본 연구에서는 SWCNT보다 값이 싸고 제조가 용이한 graphite nanosheet(GNS)를 고분자와 복합화하여 열전성능을 향상시키고자 하였다. 가공성, 유연성, 화학적 내성 및 낮은 열전도성을 갖는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를¹⁵⁻¹⁷ 고분자 매트릭스로 선정하였고 용액 혼합을 통해 다양한 함량의 GNS를 지닌 복합체를 제조하였다. 이들의 전기전도도, 열전도도, 지백 상수 및 열전성능을 평가함으로써 GNS/PVDF 복합체의 열전재료로서의 가능성을 확인하고자 하였다.

실 험

시약. 본 실험에서는 PVDF 분말과 graphite nanosheets (GNS)를 복합체 재료로 사용하였다. PVDF($M_w \sim 534000$)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, GNS는 xGNP에서 구매하였다.

GNS/PVDF 복합체 제조. GNS 분말은 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 용매 내에서 4시간 동안 초음파를 통하여 분산시켰다.¹⁸⁻²⁰ 초음파 처리된 GNS의 직경과 두께는 atomic force microscopy(AFM)에 의해 각각 $\sim 4 \mu\text{m}$, 20-80 nm로 분석되었다. GNS/PVDF 복합체를 제조하는 대부분의 방법은 용융 혼합, 압출 가공 혹은 용액 혼합법 등이 사용되는데 본 실험에서는 각 측정법에 따른 다양한 형태의 시편이 필요하기 때문에 적용하기 쉬운 용액 혼합법을 사용하여 시편을 제조하였다. 복합체의 제조는 DMF 내에 분산시킨 graphite nanosheet (GNS) 용액에 PVDF 분말을 첨가하고 1시간 동안의 초음파를 사용하여 분산시킨 후 유리 몰드 내에 떨어뜨린 후 80 °C 오븐에서 3일간 건조시켜 제조하였다.

분석. GNS/PVDF 복합체의 지백 상수를 측정하기 위해서는 직육면체 모양의 샘플이 필요하기 때문에 유리 몰드(2×2×7 mm)에 복합체를 떨어뜨려 샘플을 제조한 다음 건조시킨 후 상온에서 5 MPa의 압력을 주어 분석 시편을 제조하였다. 지백 상수와 전기전도도는 충주대부품소재센터에 있는 ZEM-2(Ulvac) 장비를 활용하여 다양한 온도에서 측정되었다.

전기전도도는 4-point probe법을 사용하여 측정하였다. 열전도도 측정을 위해서, 우선 원형의 시편(diameter = 11 mm, thickness = 1 mm)을 위와 같은 방법으로 제조한 후 레이저-플래시법(TC-7000, Perkin Elmer)을 사용하여 열확산도를 측정하였다. 이후 밀도 및 비열을 활용하여, 다음 $k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ (α : 열확산도, ρ : 밀도, C_p : 비열) 공식을 사용하여 열전도도를 계산하였다. 이 때, 비열은 DSC(DSC 7, Perkin-Elmer)를 사용하여 측정하였다. 또한 scanning electron microscopy (SEM, JSM-6701F, JEOL)을 사용하여 GNS/PVDF 복합체 내에서 GNS의 형태학을 분석하였다.

결과 및 토론

GNS/PVDF 복합체의 ZT(figure of merit)를 얻기 위해서는 위에서 언급한 식 (1)의 계산에 필요한 지백 상수, 전기전도도 및 열전도도 측정이 필요하다. ZT 값은 전기전도도 및 지백 상수가 높을수록 열전도도가 낮을수록 증가한다. 우선 복합체 내에서 GNS의 함량에 따라 전기전도도 및 지백 상수가 어떻게 변화하는지를 알아보기 위하여 다양한 함량의 GNS (10, 30, 50 그리고 70 wt%)를 지닌 GNS/PVDF 복합체를 제조하였다.

Figure 1은 GNS 함량에 따른 GNS/PVDF 복합체 절단면의 SEM 사진이다. 복합체 내에서 GNS의 함량이 10에서 70 wt%까지 증가할수록 낮은 함량에서는 복합체 내에 GNS가 존재하지 않는 부분이 관찰되지만 함량이 증가할수록 GNS가 PVDF 내에서 공극없이 잘 혼합되어 있음을 확인할 수 있다.

Figure 2는 GNS 함량에 따른 GNS/PVDF 복합체의 전기전도도 결과이다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 GNS의 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. GNS가 10 wt% 첨가되었을 때 복합체의 전도도는 389 S/m의 값을 보이며, 70 wt%까지 증가하였을 때 1512 S/m로 증

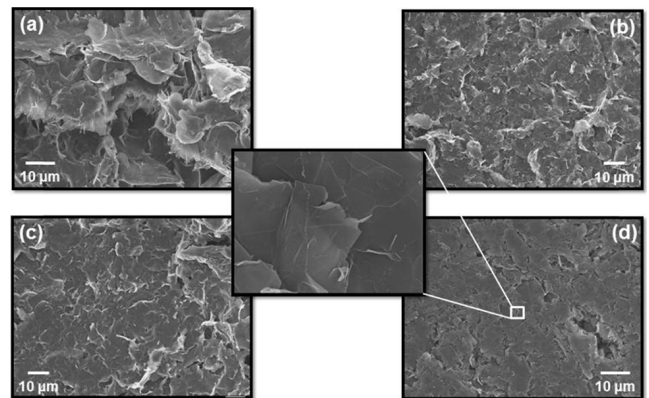


Figure 1. SEM images of the fractured surface of GNS/PVDF composites with (a) 10 wt%; (b) 30 wt%; (c) 50 wt%; (d) 70 wt% GNS.

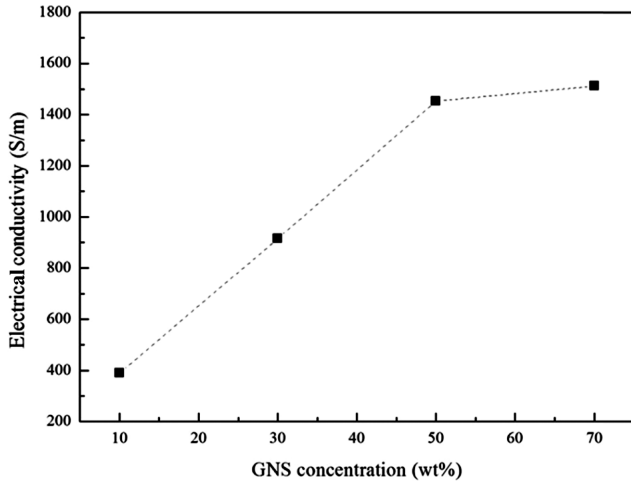


Figure 2. Electrical conductivity of GNS/PVDF composites as a function of GNS content.

가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 높은 전기전도도를 갖는 이유는 Figure 1에서 확인할 수 있듯이 PVDF 내에 GNS가 잘 컨택되어 전하 운반체가 지나갈 수 있는 길이 잘 형성되었기 때문이다. 하지만, 이는 순수 GNS의 전기전도도인 2.23×10^4 S/m에 비해 여전히 1 order 낮은 수치이다. GNS flakes 사이에 고분자가 존재하면서 접촉저항을 증가시켜 순수 GNS 시편보다 전기전도도를 낮추게 되는 것으로 설명할 수 있다.

GNS 함량에 따른 복합체의 지백 상수는 Figure 3에서 확인할 수 있다. 상온에서 측정된 지백 상수 값을 보면 GNS의 함량이 증가할수록 26.7에서 $31.2 \mu\text{V/K}$ 로 증가하는 양상을 보이지만 그 변화폭은 그리 크지 않다. 이는 지백 상수가 GNS 함량에 따라 크게 달라지지 않음을 의미하며 이러한 결과는 이전 SWCNT/고분자 복합체 결과에서도 동일하게 나타난다.^{8,21} 또한 측정된 지백 상수값은 multi walled carbon nanotube (MWCNT)가 갖는 지백 상수와 유사한 값을 나타낸다.¹² 제조된 복합체의 온도에 따른 지백 상수 변화를 알아보기 위하여 300-400 K 온도 범위에서 지백 상수를 측정하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이, 온도가 300에서 400 K로 증가함에도 불구하고 지백 상수 값은 큰 변화를 보이지 않는다. 이는 지백 상수가 온도에 비례한다는 일반적인 연구 보고와는 상반되는 결과이다. 이에 관한 추가 연구가 현재 진행 중에 있다. 높은 온도로의 측정은 고분자 열 안정성의 문제로 측정할 수 없었다.

마지막으로 필요한 열전도도는 열확산도, 비열 및 밀도를 측정하고 분석 부분에서 설명된 식을 사용하여 계산하였다. Table 1은 GNS 함량이 각기 다른 GNS/PVDF 복합체의 전기전도도, 지백 상수, 비열 및 열전도도를 종합적으로 나타낸 표이다. Table 1에서 확인할 수 있듯이, GNS의 함량이 증가할수록 비열은 1.09에서 0.83으로 감소하지만 그 차이가 크

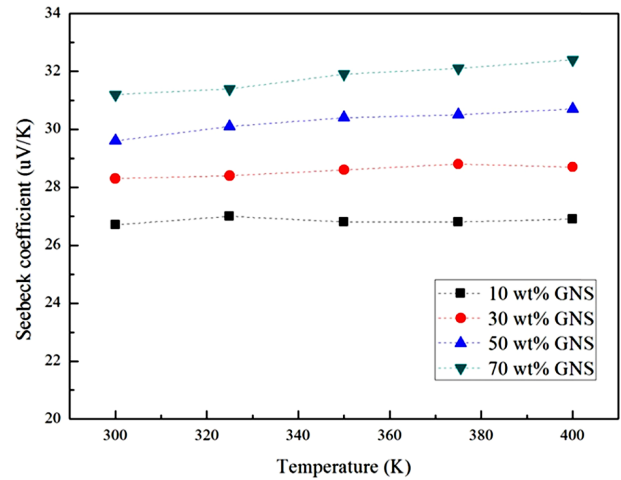


Figure 3. Seebeck coefficients of GNS/PVDF composites with different contents of GNS as a function of temperature.

Table 1. Electrical Conductivity, Seebeck Coefficient, Specific Heat Capacity and Thermal Conductivity of GNS/PVDF Composites as a Function of GNS Content

GNS contents (wt%)	Electrical conductivity (S/m)	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Specific heat capacity ($\text{J/g}\cdot\text{K}$)	Thermal conductivity ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
10	3.89×10^2	26.7	1.09	2.31×10^{-1}
30	9.15×10^2	28.3	0.96	2.38×10^{-1}
50	1.45×10^2	29.6	0.81	2.41×10^{-1}
70	1.51×10^2	31.2	0.83	2.39×10^{-1}

지 않고 또한, 열확산도 및 밀도에 있어서도 큰 차이가 없기 때문에 최종적인 열전도도 역시 $\sim 0.24 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 로 GNS의 함량에 따라 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 이는 순수 GNS 필름이 가지는 열전도도인 $15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (Z direction)에 비해 대략 3 orders 낮은 수치이다.²² 일반적으로 열확산도에 영향을 미치는 GNS의 함량이 증가할수록 열확산도는 증가해야 하지만 복합체 내에서 포논의 전달에 있어서는 GNS의 함량이 증가할수록 GNS간의 접촉, GNS와 고분자간의 접촉면의 증가로 포논의 산란이 증가하기 때문에 실질적인 복합체의 열전도도에는 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.^{23,24}

종합적으로 GNS를 PVDF에 복합화함에 따라 전기전도도는 순수 GNS에 비해 1 order 떨어지지만 열전도도가 3 orders 떨어지기 때문에 복합체의 ZT 값은 2 orders 정도 증가하게 된다. 가장 높은 ZT 값은 300K의 절대온도에서 GNS의 함량이 70 wt%일 때, 지백 상수 $31.2 \mu\text{V/K}$, 전기전도도 1512 S/m 및 열전도도 $0.24 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 의 값을 가지고 식 (1)에 의해 0.002로 계산되었다. 이는 값비싼 SWCNT를 사용한 SWCNT/PVDF 복합체에 비해 약 10배 높은 성능이다.¹³ 하지만, 여전히 무기 기반 열전재료에 비해 무척이나 낮은 성능이기 때문에 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)와 같은 전도성 고분자를

혼합하는 등 여러가지 방법을 동원하여 열전 성능을 향상시킬 필요가 있다.

결 론

유연 열전소자를 제조하기 위한 열전재료로서, GNS/PVDF 복합체를 제조하고 전기전도도, 열전도도, 지백 상수를 측정하였다. 복합체 내에서, GNS의 함량이 10에서 70 wt%로 증가할수록 전기전도도는 389에서 1512 S/m로 증가하였다. 반면에 지백 상수 및 열전도도는 GNS 함량에 큰 영향을 받지 않는 것을 확인하였다. 가장 높은 ZT 값은 300 K의 절대온도에서 GNS의 함량이 70 wt%일 때, 지백 상수 31.2 $\mu\text{V/K}$, 전기전도도 1512 S/m 및 열전도도 0.24 W/m·K의 값을 가지고 0.002로 계산되었다. 순수 GNS와 비교하여 2 orders 높은 ZT 값이다. 이는 GNS와 고분자 접촉면에서 포논 산란에 의해 열전도도가 현저히 감소하여 생긴 결과로 설명된다.

감사의 글: 이 일은 지원을 한국의 지식경제부 광역경제권 거점기관지원사업(감성터치플랫폼 개발 및 신산업화지원사업-구동 변위 10% 이상의 촉감과 3단계 이상의 질감 표현이 가능한 센싱과 구동 기능의 멀티터치센서 개발)에 의해 지원받았습니다.

참 고 문 헌

- G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.*, **48**, 45 (2003).
- T. M. Tritt, H. Boettner, and L. Chen, *MRS Bull.*, **33**, 366 (2008).
- M. Baxendale, K. G. Lim, and A. J. Amaratinga, *Phys. Rev. B*, **61**, 12705 (2000).
- A. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. Goddard, and J. Heath, *Nature*, **451**, 168 (2008).
- O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, and H. Warth, *Polymer*, **45**, 739 (2004).
- A. Majumdar, *Science*, **303**, 777 (2004).
- E. J. Winder and A. B. Ellis, *J. Chem. Educ.*, **73**, 940 (1996).
- C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, and J. C. Grunlan, *Nano Lett.*, **8**, 4428 (2008).
- J. C. Grunlan, Y. S. Kim, S. Ziaee, X. Wei, B. Abdel-Magid, and K. Tao, *Macromol. Mater. Eng. Sci.*, **291**, 1035 (2006).
- Y. Shinohara, K. Ohara, H. Nakanishi, Y. Imai, and Y. Isoda, *Mater. Sci. Forum*, **492**, 141 (2005).
- P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, *Science*, **287**, 1801 (2000).
- C. Qin, X. Shi, S. Q. Bai, L. D. Chen, and L. J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A*, **420**, 208 (2006).
- C. A. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 183110 (2011).
- Y.-M. Choi, D.-S. Lee, R. Czerw, P.-W. Chiu, N. Grobert, M. Terrones, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, J. C. Charlier, P. Ajayan, S. Roth, D. L. Carroll, and Y.-W. Park, *Nano Lett.*, **3**, 839 (2003).
- F. Sadeghi and A. Ajji, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 200 (2009).
- K. P. Pramoda, A. Mohamed, I. Y. Phang, and T. Liu, *Polym. Int.*, **54**, 226 (2005).
- A. Linares and J. L. Acosta, *Eur. Polym. J.*, **31**, 615 (1995).
- M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, S. M. Robert, S. R. Lustig, R. E. Richardson, and X. G. Tassi, *Nat. Mater.*, **2**, 338 (2003).
- L. Liu and J. C. Grunlan, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2343 (2007).
- N. D. Luong, U. Hippi, J. T. Korhonen, A. J. Soininen, J. Ruokolainen, L.-S. Johansson, J. D. Nam, L. H. Sinh, and J. Seppala, *Polymer*, **52**, 5237 (2011).
- D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, and C. Yu, *ACS Nano*, **4**, 513 (2010).
- W. Lin, R. Zhang, and C. P. Wong, *J. Elect. Mater.*, **39**, 268 (2010).
- M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J. P. Fleurial, and P. Gogna, *Adv. Mater.*, **19**, 1943 (2007).
- J. Hone, I. Ellwood, M. Muno, Ari Mizel, M. L. Cohen, A. Zettl, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1042 (1998).