

탄소나노튜브 및 마이크로 글래스 버블 기반 열전 복합재

강구혁* · 성광원* · 김명수* · 김인국* · 방인철* · 박형욱* · 박영빈*[†]

Thermoelectric Composites Based on Carbon Nanotubes and Micro Glass Bubbles

Gu-Hyeok Kang*, Kwangwon Seong*, Myungsoo Kim*, In Guk Kim*, In Cheol Bang*,
Hyung Wook Park*, Young-Bin Park*[†]

ABSTRACT: In this paper, carbon nanotubes (CNTs) and micro glass bubbles (GBs) have been incorporated into a polyamide6 (PA6) matrix to impart thermoelectric properties. The spaces created in the matrix by GBs allows the formation of “segregated” CNT network. The tightly bound CNT network, if controlled properly, can serve as a conductive path for electron transport, while prohibiting phonon transport, which would provide an ideal configuration for thermoelectric applications. The CNTs and GBs were dispersed in a nylon-formic acid solution using horn sonication followed by coagulation in deionized water, and nanocomposite panels were fabricated using a hot press. The performance of nanocomposite panels was evaluated from thermal and electrical conductivities and Seebeck coefficient, and a thermoelectric figure of merit as high as 0.016 was achieved.

초 록: 본 논문에서는 탄소나노튜브(CNT)와 마이크로 글래스 버블(GB)을 포함한 폴리아마이드 6(PA6) 복합재의 열전 특성을 다뤘다. 복합재에 포함된 GB는 복합재 내에서 큰 공간을 차지하게 되는데, 이때 CNT는 GB가 없는 공간으로 밀려나면서 고밀도로 격리된(segregated) 네트워크를 형성한다. CNT의 분산을 위해, 소니케이션(Sonication)으로 CNT를 분산시킨 PA6, 포름산 용액을 증류수를 이용하여 응고시킨 후 압축성형하여 복합재 판을 제조하였다. 복합재 판의 열전성능을 평가하기 위해서 열전도도, 전기전도도, 제벡계수(Seebeck coefficient) 등을 측정하였고, 최고 0.016의 성능지수를 얻었다.

Key Words: 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 마이크로 글래스 버블(Micro Glass Bubble), 격리 전도 네트워크(Segregated Conductive Network), 열전(Thermoelectrics)

1. 서 론

최근, 에너지 절약의 중요성이 대두됨에 따라 버려지는 에너지를 수확하는 열전발전에 대한 관심이 커지고 있다. 효율적으로 열을 수확하기 위해서는 재료의 전기전도도(σ), 열전도도(k), 제벡계수(S)가 중요한데, 이들을 조합한 성능지수(figure of merit, zT)로 열전성질을 정량적으로 판단할

수 있다.

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{k} \quad (1)$$

여기서, T 는 온도이다.

기존의 열전소자는 대부분 bismuth(Bi)와 tellurium(Te)을 다른 금속과 합금하여 사용하여 왔는데, 이는 두 물질이 대

표적인 phonon-glass electron-crystal(PGEC), 즉 전기는 잘 흐르고 열은 잘 흐르지 못하는 물질이기 때문이다. 하지만 두 금속의 가격이 비싸고 제조공정이 까다로우며, Te의 경우 독성도 있어 활용이 제한되고 있는 실정이다.

열전소자에서 가장 큰 이슈는 소자의 성능지수인데, 다양한 방법들을 사용해서 효율을 높이려는 노력이 시도되고 있다. 대표적으로 원자 벽 구조를 이용한 것과, bismuth telluride 계열의 합금, 나노와이어, 초격자 구조 퀀텀 닷[1-5]을 이용한 연구들이 수행되어 왔다. 하지만 이 연구들은 한계 성능지수까지 이미 개발된 상태이다. 가장 큰 문제는 성능지수의 전기전도도, 열전도도, 제벡계수가 서로 연동되어, 한 지수를 향상시키기 위해서는 다른 지수들을 희생해야 한다는 것이다. 본 연구에서는 segregated CNT 네트워크를 갖는 CNT/GB/PA6 복합재를 제조하여, 포논 산란으로 열전도도는 낮게 유지하고 전기전도도는 증가시켜, 열전소자의 성능지수를 증가시켰다. 이 실험에서 중요한 요소는, 포논은 산란시키고 전자는 통과시키기 위한 적당한 크기의 통로를 형성할 수 있어야 한다는 점인데, 이는 GB의 함량을 다르게 하여 조절하였다.

2. 실험 방법

2.1 CNT 및 GB 분산

본 연구에 사용한 복합재의 제조를 위한 CNT 및 GB 분산과정을 Fig. 1에 도시하였다. PA6(1101SD, 효성)를 모재로 하였고, 열전소자에서 필요한 전기전도도를 얻기 위해 CNT(multi-walled CNT, CM-250, 한화나노텍)를 첨가하였다. 사전 실험을 통해 0.5 wt%가 전기전도도가 급격히 상승하는 문턱값(percolation threshold)임을 확인하였다. 0.5 wt%에 해당되는 0.66 vol%를 기준으로 실험을 설계하였으며, 복합재의 CNT의 분산이 중요하기 때문에 액상분산을 사용하여 응집시킨 coagulation 방식을 도입하였다. Fig. 1에서 보듯이 PA6를 포름산(85%, 삼전화학)에 혼합하였으며, 70°C에서 PA6 100 g당 500 mL의 포름산을 사용하였다. CNT를 용액에 첨가하여 혼 소니케이터를 사용하여 on/off 3초/2

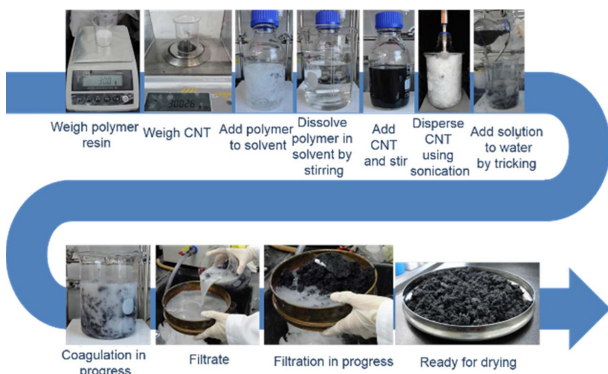


Fig. 1. CNT and GB dispersion using coagulation

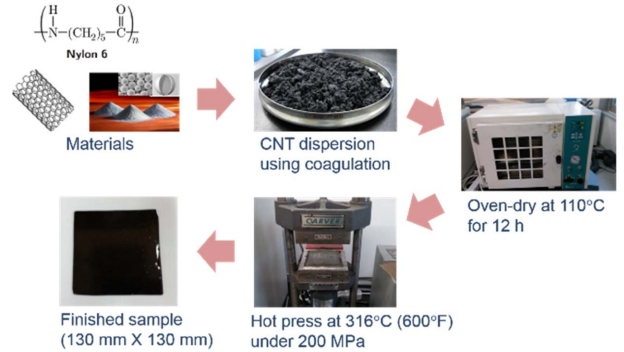


Fig. 2. Composite panel preparation using compression molding

초, 600사이클의 조건으로 총 50분간 소니케이션을 수행하였고, CNT가 응집되기 전에 GB(S22 및 iM30K, 3M)를 증류수와 함께 첨가하여 복합재로 석출시켰다.

2.2 복합재 제조

열전 복합재 샘플을 Fig. 2에 나타나 있는 과정을 통해서 제작하였다. 앞서 제조한 복합재 혼합물을 진공오븐을 이용하여 110°C에서 12시간 이상 진공조건하였다. 건조된 복합재 혼합물을 알루미늄 틀을 이용하여 200 MPa의 가압조건에서 130 mm × 130 mm 크기의 판으로 압축성형 하였다.

2.3 열전소자의 성능지수 및 측정방법

식 (1)에서 보인 바와 같이, 열전성능지수인 zT 를 계산하기 위해서, 열전도도, 전기전도도, 제벡계수의 측정이 필요하다. 열전성능지수는 열전효율에 큰 영향을 준다. 식 (2)에서 알 수 있듯이, zT 가 증가할수록 열전효율(f_{max})도 증가함을 알 수 있다[6].

$$\Phi_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \times \frac{\sqrt{1+zT \times T_M} - \frac{T_H}{T_C}}{\sqrt{1+zT \times T_M} + 1}, \quad T_M = \frac{T_H + T_C}{2} \quad (2)$$

여기서, T_C 와 T_H 는 각각 heat sink 및 heat source의 온도(K)이다.

일반적으로 열전소자는, n-타입의 열전소자와 p-타입의 열전소자가 한 쌍을 이뤄 효율을 높이는데, 이 때 zT 는 식 (3)과 같이 표현된다.

$$zT = \frac{(S_p - S_n)^2}{\left(\frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n}\right) \left(\frac{k_p A_p}{L_p} + \frac{k_n A_n}{L_n}\right)} \quad (3)$$

여기서, L 과 A 는 각각 길이와 단면적, ρ 와 k 는 각각 비저항과 열전도도를, 아래첨자 p 와 n 은 각각 p-타입, n-타입을 의미한다.

본 연구에서는 단일 타입의 열전소자만을 사용하므로, zT 를 식 (4)와 같이 단순화시켜 표현할 수 있으며, 단일열

전소자의 zT 는 최종적으로 식 (1)과 같이 표현된다.

$$zT = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{k_p \rho_p} + \sqrt{k_n \rho_n})^2} \quad (4)$$

3. 실험 결과

열전소자의 성능 평가를 위해서 앞서 유도한 zT 식의 미지수들을 각각 측정한 후 대입하였다. GB의 함량을 조절하여 CNT 네트워크를 형성하여 전자가 원활히 이동할 수 있게 하면서 포논은 산란되도록 통로의 사이즈를 조절하였다. GB는 가볍고 전기전도도가 없으며, 응집성이 없어서 비교적 쉽게 고분자 모재에 분산이 가능하다. CNT와 GB의 효과를 확인하기 위해서, CNT 함량을 0.33, 0.5, 0.66 vol% 세 단계로, GB 함량을 10, 20, 30 vol% 세 단계로, 총 9개의 조건으로 실험을 수행하였다.

3.1 복합재 물성 평가

제작한 CNT/GB/PA6 복합재 시편의 전기전도도는 표면 저항 측정시스템(CMT-SR10000N, AIT)을 이용하여 4프로브 방식으로 비저항을 측정한 후 역수를 취하여 구하였다(Fig. 3). 열전도도는 laser flash 방식(LFA 447 Nanoflash, Netzsch)을 이용하여 열확산도를 구한 후 밀도와 비열을 이용하여 계산하였다(Fig. 4).

제백계수는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 자체 제작한 시스템을 사용하여 측정하였다. 이 측정시스템은, 시편의 한 쪽

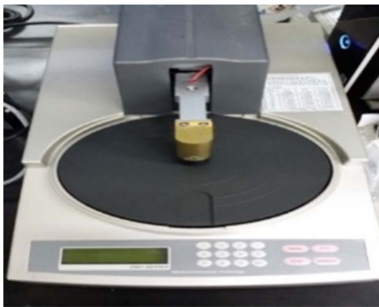


Fig. 3. Surface resistivity measuring system

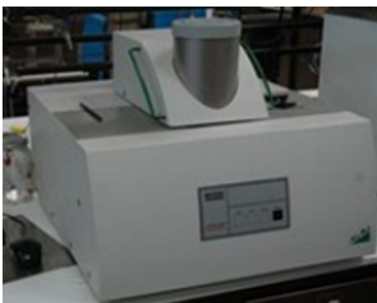


Fig. 4. Thermal conductivity measuring system

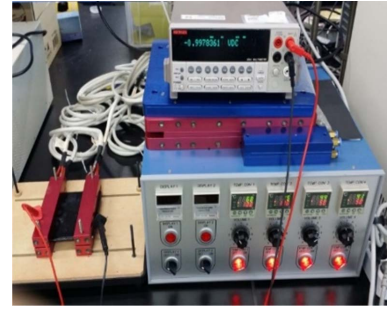


Fig. 5. Seebeck coefficient measuring setup

을 가열하고 다른 쪽은 발열시켜 온도 차를 형성한 후 시편 양측의 전압 차를 측정할 수 있도록 고안하였다. 전압은 디지털 멀티미터(Keithley 2002)를 이용하여 측정하였다.

3.2 열전성능 측정결과 분석

전기전도도 측정결과에서 GB가 첨가되자 CNT의 함량에 따라 다른 결과를 얻었다. 0.33 vol% CNT 함량에서는, GB가 첨가된 경우 더 높은 비저항을 보이는 반면, CNT 함량이 0.5, 0.66 vol%로 증가할수록 GB가 있는 경우 비저항이 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 일정 이상의 함량에서 GB가 전자 이동을 방해하는 것보다 CNT가 네트워크를 형성하

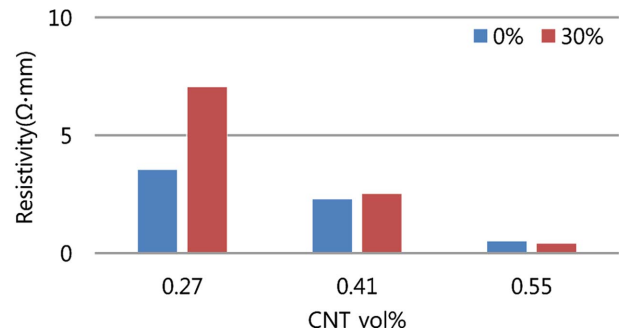


Fig. 6. Electrical resistivities (ohm-m) of composites with varying combinations of CNT and GB vol% (Legends show GB concentration)

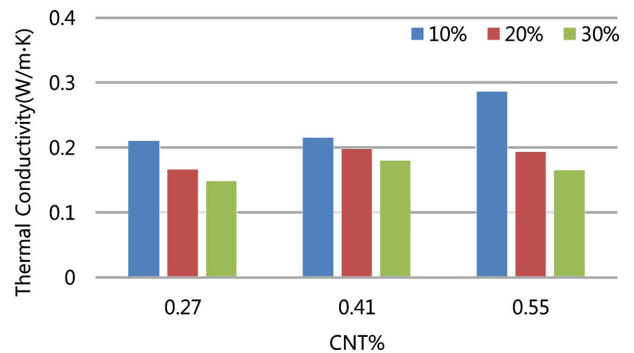


Fig. 7. Thermal conductivities (W/m-K) of composites with varying combinations of CNT and GB vol% (Legends show GB concentrations)

Table 1. zT values for selected composite samples

GB (vol%)	CNT (vol%)	zT
20	0.66	0.0133
10	0.5	0.0135
10	0.66	0.0162

며 고밀도화됨으로써 전자 이동을 돕는 효과가 더 크게 나타났기 때문이다.

열전도도는 GB 함량이 증가할수록 감소하는데, 이는 포논이 산란되는 경로를 증가시키는데 기인한다. 즉, GB 함량이 증가하면, GB 입자간 거리가 감소하여 포논 산란을 야기시키고, 이는 복합재의 열전도도를 감소시키며, 결국 zT를 증가시키는 효과를 가져온다.

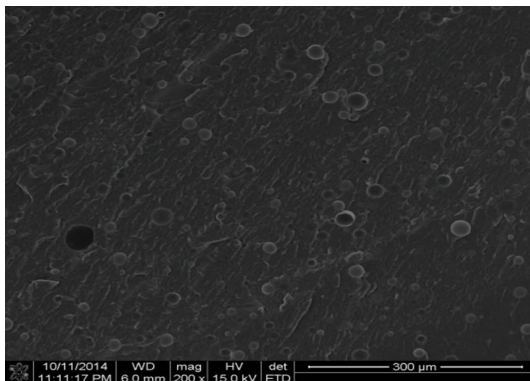
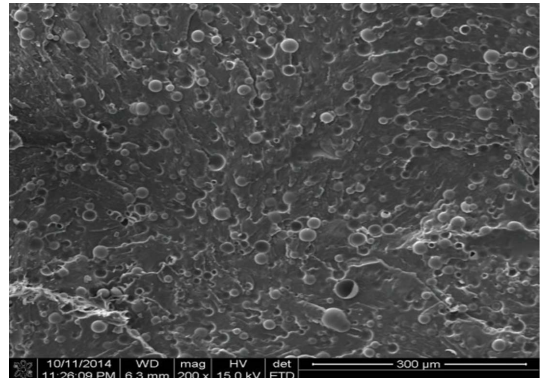
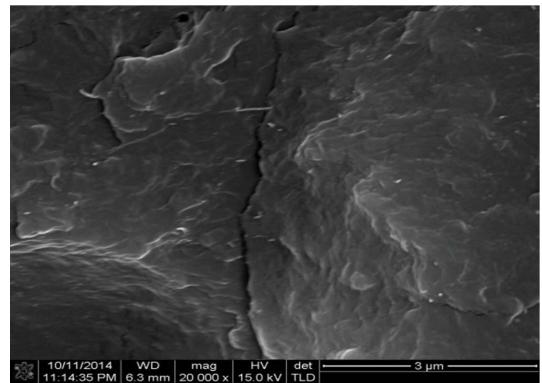
총 9 종류의 복합재 중 가장 높은 zT를 보인 샘플 세 개의 zT를 Table 1에 요약하였다. 측정값은 높은 순으로 0.0133, 0.0135, 0.0162이 나왔는데, 각각 GB가 10 vol%, CNT가 0.5, 0.66 vol%, 그리고 GB가 20 vol%, CNT가 0.66 vol%인 경우였다. 이는 GB 함량과 CNT 함량이 복합적으로 작용하는 것을 의미하며, 격리된 CNT 네트워크의 통로가 포논이 산란될 만큼 충분히 좁고, 전자는 원활히 통과할 수 있을 때, zT가 극대화된다는 것을 의미한다. 열전계수는 모두 양수로 측정되어서 고온에서 저온으로 전자가 움직이는 n-type 열전소자이다. 본 연구에서 얻은 zT는 현재까지 보고된 고분자 기반 열전소재의 최대 zT인 0.02에 근접한 결과이다[7].

3.2 미세구조 분석

CNT 및 GB의 분산도를 확인하기 위해, SEM 분석을 수행하였다. Fig. 8과 9의 200배율 SEM 사진으로부터 GB가 균일하게 분산되었음을 확인할 수 있었으며, GB와 모재 사이의 강한 계면접착상태 또한 확인할 수 있었다.

10 vol% 및 30 vol% GB 샘플에서의 CNT(0.66vol%) 통로 길이 또한 구할 수 있었는데, 이는 각각 대략 60, 15 μm 으로 측정되었다. GB의 함량이 증가할수록 GB 밀도가 높아져 격리된 CNT 네트워크의 통로가 좁아짐을 알 수 있다.

고배율 SEM 사진에서 볼 수 있듯이(Fig. 10), 고함량(0.66

**Fig. 8.** 200X SEM image (0.66 vol% CNT, 10 vol% GB)**Fig. 9.** 200X SEM image (0.66 vol% CNT, 30 vol% GB)**Fig. 10.** 20000X SEM image (0.66 vol% CNT, 10 vol% GB)

vol%)에서도 CNT가 고르게 분산되어 있음을 알 수 있으며, 본 연구에서 사용한 coagulation 분산방식이 효과적인을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PA6 모재에 CNT와 GB를 첨가하여, segregated CNT 네트워크를 갖는 n-타입 열전 복합재를 제작 및 평가하였다. 열전 복합재의 경우 CNT와 GB의 함량에 따라 열전효율이 달라졌는데, 0.5 vol% CNT-10 vol% GB, 0.66 vol% CNT-10 vol% GB, 0.66 vol% CNT-20 vol% GB의 조합에서 가장 높은 zT를 얻었다. 이는 GB 함량과 CNT 함량이 복합적으로 작용하는 것을 의미하며, segregated CNT 네트워크의 통로가 포논이 산란될 만큼 충분히 좁고, 전자는 원활히 통과할 수 있을 때, zT가 극대화된다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부가 지원하는 지역혁신인력양성사업(2012H1B8A2026133)으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

1. Hicks, L.D., and Dresselhaus, M.S., "Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit," *Physical Review B*, Vol. 47, No. 19, 1993, pp. 12727-12731.
2. Harman, T.C., Taylor, P.J., Walsh, M.P., and LaForge, B.E., "Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices," *Science*, Vol. 297, No. 5590, 2002, pp. 2229-2232.
3. Mingo, N., "Calculation of Si Nanowire Thermal Conductivity Using Complete Phonon Dispersion Relations," *Physical Review B*, Vol. 68, No. 11, 2003, pp. 113308.
4. Hewitt, C.A., Kaiser, A.B., Roth, S., Craps, M., Czerw, R., and Carroll, D.L., "Multilayered Carbon Nanotube/Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics," *Nano Lett*, Vol. 8, No. 12, pp. 4428-4432.
5. Yu, C.H., Ryu, Y., Yin, L., and Yang, H., "Modulating Electronic Transport Properties of Carbon Nanotubes to Improve the Thermoelectric Power Factor via Nanoparticle Decoration," *ACS Nano*, Vol. 5, No. 2, 2011, pp. 1297-1303.
6. Snyder, G.J., and Toberer, E.S., "Complex Thermoelectric Materials," *Nature Materials*, Vol. 7, 2008, pp. 105-114.
7. Kim, D., Kim, Y., Choi, K., Grunlan, J.C., and Yu, C., "Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) Poly (styrene-sulfonate)," *ACS Nano*, Vol. 4, No. 1, 2010, pp. 513-523.