



공학석사 학위논문

폐열 수집이 가능한 폴리머 기반 나노탄소물질 열전 필름 제작

Synthesis of Nano Carbon Material Thermoelectric Film based on Polymer for Waste Heat Collection

2017년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

유 재 만

폐열 수집이 가능한 폴리머 기반 나노탄소물질 열전 필름 제작

Synthesis of Nano Carbon Material Thermoelectric Film based on Polymer for Waste Heat Collection

지도교수 김 용 협

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함 2016년 12월

> 서울대학교 대학원 기계항공공학부 유 재 만

유재만의 공학석사 학위논문을 인준함 2017년 2월

위 육	신장_	ले	재	익	(인)
부위	원장 _	김	용	협	(인)
위	원 _	김	현	진	(인)

국문초록

열전 효과(Thermoelectric effects)란 열전 물질에 온도 차이가 발생 했을 때, 기전력이 발생하는 현상을 말한다. 반대로 열전 물질에 기전력 을 가하였을 때, 온도 차이가 발생하는 현상 역시 열전 효과라 말한다. 이 현상을 이용한 응용 분야로 열전 발전기(Thermoelectric generator)와 열전 냉각기(Thermoelectric cooler)가 있다.

최근 여러 산업 분야에서는 석탄, 석유 등 화석연료를 이용하여 에 너지를 사용하고 있으며, 상당 부분의 에너지는 폐열로써 방출되고 있다. 따라서 이렇게 방출되는 폐열을 회수하여 전기에너지로 생산하는 에너지 열전 소자가 주목을 받고 있다.

열전 효과를 이용한 열전 발전은 열에너지를 전기에너지로 직접 변 환할 수 있으며, 전력을 생산하면서 움직이는 부품이 없다. 이러한 특성 으로 부품의 마모가 없으며 소음이 없어 높은 신뢰성을 가지며, 낮은 유 지비를 갖는 장점을 갖는다. 그러나 낮은 효율이 가장 큰 단점으로 알려 져 있으며, 다양한 연구를 통해 효율을 높이고자 하는 노력이 진행 중이 다.

대표적으로 사용되는 열전 물질로 비스무스(Bi)와 텔루륨(Te)을 이 용한 Bi-Te계 금속화합물이 있으며, 이외에 다양한 물질을 이용하여 높 은 열전 효율을 갖는 고체 열전 물질 개발을 위한 연구가 활발히 수행되 어 왔다. 그러나 고체 열전 물질로 사용되는 재료들은 희소성을 가지기 때문에 가격이 비싸며, 독성에 대한 위험성을 가지고 있다. 또한 화학적 으로 내구성이 약하고, 기계적 강도까지 약하여 쉽게 부서지는 특징을 가지고 있어, 여러 응용 분야로 적용하는데 많은 한계점을 가지고 있다.

본 논문에서는 고체 열전 물질이 가지고 있는 한계점을 극복하기

위해 쉽게 구할 수 있는 전도성 폴리머(Conducting polymer)와 높은 전 기전도도를 가지고 있는 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)를 이용 하여 폴리머 기반 나노탄소물질 열전 필름을 제작하였다. 제작된 열전 필름에 온도 차이를 가하여 발생되는 전압을 측정하였고, 원활한 전하의 이동을 확인하기 위해 전기전도도를 측정하였다.

제작된 열전 필름은 유연하며 대면적, 대량 생산이 가능하고, 가격 이 저렴하며 저온 영역에서 구동할 수 있는 특징을 갖는다. 이러한 장점 들을 통해, 기존 열전 재료에서의 한계점을 극복할 수 있는 가능성을 제 시하였다.

주요어 : 열전 효과, 열전 발전, 폐열 수집, 열전 필름, 폴리머, 나노탄 소물질, 탄소나노튜브

학 번 : 2015-20781

목 차

국문초록	i
목 차	iii
그림 목차	v
표 목차	vii
1. 서론	1
1.1 열전(Thermoelectric)	1
1.1.1 열전 효과	1
1.1.2 연구 동향	3
1.1.3 응용 분야	5
1.1.4 대표 재료	6
1.1.5 성능	7
1.2 연구 목표	8
	10
2. 세작 ·····	10
2. 세작 2.1 실험 재료	10 10
2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료	10 10 10
2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제	10 10 10 13
2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.2 제작 과정	10 10 13 15
2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.1.2 CNT 정제 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작	 10 10 10 13 15 16
 2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.2 제작 과정 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작 2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작 	 10 10 10 13 15 16 18
 2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.2.2 지작 과정 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작 2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작 2.2.3 용액 코팅 	 10 10 13 15 16 18 19
 2. 세삭 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.1.2 CNT 정제 2.2 제작 과정 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작 2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작 2.2.3 용액 코팅 3. 실험 	 10 10 13 15 16 18 19 22
 2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.2 제작 과정 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작 2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작 2.2.3 용액 코팅 3.1 측정 방법 	 10 10 13 15 16 18 19 22 22
2. 제작 2.1 실험 재료 2.1.1 실험 재료 2.1.2 CNT 정제 2.1.2 CNT 정제 2.2 제작 과정 2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작 2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작 2.2.3 용액 코팅 3. 실험 3.1 측정 방법 3.1.1 Seebeck 계수 측정	 10 10 13 15 16 18 19 22 22 22

3.2 결과	26
3.2.1 Seebeck 계수	26
3.2.2 전기전도도	28
3.2.3 Power factor	30
3.2.4 결과 논의	32
4. 결론	35
참고문헌	37
Abstract	40

그림 목차

- 그림 1. 열전 효과(Thermoelectric effect)의 원리
- 그림 2. (a) 열전 발전기(Thermoelectric generator)와 (b) 열전 냉 각기(Thermoelectric cooler)
- 그림 3. 다양한 산업 분야에서 발생되는 폐열 및 열전 소자를 이 용한 폐열 회수
- 그림 4. 다양한 연구팀들의 열전 재료 개발 현황
- 그림 5. 열전 발전기의 응용 분야
- 그림 6. (a) 비스무스 텔루라이드(Bi₂Te₃) 펠릿(Pellets), (b) 다양한 열전 금속화합물 재료의 성능
- 그림 7. (a) n-type (b) p-type 무기 고체 열전 재료의 온도에 따 른 figure of merit
- 그림 8. 온도 범위에 따른 여러 산업 분야에서 방출되는 폐열 에 너지
- 그림 9. (a) PEDOT:PSS(Heraeus Clevios, PH1000) 사진, (b) PE DOT:PSS의 화학 구조식, (c) PEDOT:PSS의 개념도
- 그림 10. (a) Ethylene Glycol(Junsei) 사진, (b) Ethylene Glycol 화학 구조식
- 그림 11. (a) CNT(한화 나노텍) 사진, (b) CNT의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경) 사진
- 그림 12. (a) SDBS의 화학 구조식, (b) SDBS에 의한 CNT의 분 산 원리 개념도
- 그림 13. CNT 정제 과정 도식
- 그림 14. (a) 중화 및 침전중인 CNT, (b) CNT 버키페이퍼(bucky paper)
- 그림 15. 정제된 CNT의 SEM 사진
- 그림 16. 열전 필름 제작 과정 도식도

- 그림 17. Sonication에 의한 CNT와 Ethylene Glycol 그리고 SDB S의 분산
- 그림 18. (a) 원심분리기, (b) CNT/EG 용액
- 그림 19. (a) PVDF syringe filter, (b) 진공 과정을 통한 공기방울 제거
- 그림 20. Spin-coater 장비
- 그림 21. (a) Drop-casting 공정, (b) Spin-coating 공정
- 그림 22. Furnace 장비
- 그림 23. (a) Spin-coating 공정에 의해 제작된 열전 필름, (b) Dro p-casting 공정에 의해 제작된 열전 필름
- 그림 24. Seebeck 계수 측정 방법
- 그림 25. (a) Seebeck 계수 측정 장치, (b) Multimeter
- 그림 26. 전기전도도 계산 방법
- 그림 27. (a) 4 point-probe 방법의 원리, (b) 4 point-probe 장비
- 그림 28. (a) 필름 두께 측정 원리, (b) Alpha step 장비
- 그림 29. Seebeck 계수 그래프
- 그림 30. 전기전도도 그래프
- 그림 31. (a) EG/PEDOT:PSS, (b) CNT/EG/PEDOT:PSS의 Seebe ck 계수와 전기전도도
- 그림 32. Power factor 그래프
- 그림 33. Ethylene Glycol과 CNT 첨가에 따른 PEDOT:PSS 구조 변화
- 그림 34. PET 기판을 사용하여 제작된 열전 필름

표 목차

표 1. 제작된 샘플의 Seebeck 계수

표 2. 제작된 샘플의 전기전도도

표 3. 제작된 샘플의 power factor

표 4. 다른 연구팀 및 본 연구에서 제작한 열전 필름의 특성 비교

1. 서론

1.1 열전(Thermoelectric)

1.1.1 열전 효과(Thermoelectric effect)

열전 효과(Thermoelectric effects)란 열전 물질에 온도 차이가 발생 했을 때, 기전력이 발생하는 현상을 말한다. 반대로 열전 물질에 기전력 을 가하였을 때, 온도 차이가 발생하는 현상 역시 열전 효과라 말한다. 온도 차이에 의한 기전력 발생 현상은 제벡 효과(Seebeck effect)이며, 기전력에 의한 온도 차이 발생 현상은 펠티에 효과(Peltier effect)이다. 윌리엄 톰슨(William Thomson)은 제벡 효과와 펠티에 효과 현상이 서 로 연관된 것임을 확인하였고, 단일 도체에 부분적인 온도 차이가 있을 때, 전류가 흐르면 흡열 또는 발열이 일어나는 현상인 톰슨 효과(Thoms on effect)를 발견하였다. 위 3가지 현상인 제벡 효과, 펠티에 효과 그리 고 톰슨 효과를 모두 포함하여 열전 효과라고 한다.



그림 1. 열전 효과(Thermoelectric effect)의 원리

열전 효과는 열전 재료 내부에서의 캐리어 확산 효과에 의해 발생 한다. 그림 1에서 나타내는 것과 같이 열전 재료에 온도 차이가 발생할 때, 뜨거운 부분에서 캐리어가 열에너지를 받는다. 열에너지를 받은 캐리 어는 차가운 부분으로 확산되는데, 캐리어가 전하를 가진 상태로 확산되 기 때문에 전위 차이가 발생한다. 온도 차이가 지속된다면, 전하를 가진 캐리어 역시 지속적으로 뜨거운 부분에서 차가운 부분으로 확산하게 되 어 전위 차이가 발생한다. 캐리어가 (+) 전하를 가진 상태로 확산되면 p -type(positive) 열전 재료, (-) 전하를 가진 상태라면 n-type(negative) 열전 재료라 명명한다.



그림 2. (a) 열전 발전기(Thermoelectric generator)와 (b) 열전 냉각 기(Thermoelectric cooler)

열전 효과를 이용하여 크게 2가지 응용 분야로 사용될 수 있는데, 그림 2에서 나타내는 것과 같이, 열전 발전기(Thermoelectric generator) 와 열전 냉각기(Thermoelectric cooler)로 적용할 수 있다. 1.1.2 연구 동향

그림 3에서 나타내는 것과 같이, 발전소나 공장, 소각로 또는 자동 차와 같은 열기관 등의 여러 산업 분야에서 석탄, 석유 등 화석연료를 이용하여 에너지를 사용하고 있다. 이 중 에너지의 약 34%만 사용되고 나머지 상당 부분을 차지하는 66%의 에너지는 폐열로써 방출된다. 과거 부터 현재까지, 이러한 폐열을 회수하여 전기에너지로 재생산하려는 열 전 소자의 개발이 진행되어 왔다.



그림 3. 다양한 산업 분야에서 발생되는 폐열 및 열전 소자를 이용한 폐열 회수

그림 4에서 나타내는 것과 같이, G. Jeffrey Snyder 연구팀에서는 열전 재료로 사용될 수 있는 다양한 무기 물질과 반도체 물질을 소개하 였으며, p-type 재료와 n-type 재료의 직렬연결을 통해 모듈(Module) 형 식의 열전 발전기를 제시하였다. Mercouri G. Kanatzidis 연구팀에서는 SnSe 재료의 구조 방향에 대한 열전 특성을 분석하여, 낮은 열전도도를 갖는 구조적 특징을 이용한 높은 열전 성능을 도출하였다. Sung Wng Kim 연구팀에서는 재료의 dislocation을 이용하여 phonon scattering을 유도하고, 이에 따른 낮은 열전도도로 높은 열전 성능을 나타내었다.



Snyder, Sung Wng Kim. et al. Science. (2015)

그림 4. 다양한 연구팀들의 열전 재료 개발 현황

1.1.3 응용 분야

그림 5는 열전 발전기를 이용하여 좀 더 직접적으로 적용될 수 있 는 응용 분야를 나타내고 있다. 자동차의 배기가스 배출장치에서는 방출 되는 폐열이 존재하는데, 이곳에서 폐열을 회수하여 전력을 생산할 수 있는 열전 발전기 모듈 연구가 진행되고 있다. 또한 사람의 체온과 외부 공기 사이의 온도 차이가 있는데, 이 부분에 열전 발전기를 설치하여 손 목시계가 구동할 수 있도록 하는 제품이 출시되었다. 항공우주공학 분야 에서도 열전 발전기가 사용되는데, 태양계 바깥을 향해 날아가고 있는 보이저 1호와 2호는 방사성 동위원소 열전기 발전기(Radioisotope Ther moelectric Generator)가 장착되어 있다. 이것을 활용할 경우 태양계 바 깥 부분을 탐사할 때, 태양광 발전 없이도 전력을 공급받을 수 있다. 이 외에도 여러 산업 분야에서 버려지고 있는 폐열을 회수하여 연료 효율을 높이고자 하는 연구가 계속 지속되어 왔다.



그림 5. 열전 발전기의 응용 분야

1.1.4 대표 재료

열전 물질로 가장 잘 알려져 있는 재료는 비스무스(Bi)와 텔루륨(T e)을 이용한 Bi-Te계 금속화합물이 있으며, 납(Pb), 저마늄(Ge) 계열의 화합물 역시 많이 사용된다. 그림 6에서 나타내는 것과 같이. 대표적으로 사용되는 금속화합물 외에 다른 금속, 반도체 재료를 섞어 다양한 조성 을 통해 열전 재료를 만드는 연구가 진행되어 왔다.

또한 스커터루다이트(Skutterudite)구조를 갖는 MX3화합물(M=Co. Rh, Ir X=P, As, Sb)과 이 구조에 외부원자(quest atom)가 충진된 충진 스커터루다이트(filled Skutterudite)등의 재료는 우수한 열전 성능을 갖 는 열전 재료로 알려져 있다.

최근에는 무기 고체 열전 재료가 아닌 유기물, 폴리머 등 다양한 재 료를 섞어, 무기물 고체 열전 재료가 갖는 단점을 보완하고자 하는 연구 가 진행되어 왔다.

(a)



그림 6. (a) 비스무스 텔루라이드(Bi2Te3) 펠릿(Pellets), (b) 다양 한 열전 금속화합물 재료의 성능

1.1.5 성능

열전 특성은 figure of merit(ZT)이라는 무차원수를 통해 성능의 지 표를 나타낸다. Figure of merit은 아래 식(1)을 만족한다.

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

S는 제벡 계수(μV/K), σ는 전기전도도(S/cm), κ는 열전도도 (W/mK) 그리고 T는 절대온도(K)이다. 위 식의 분자인 S²σ(μW/mK²) 를 power factor라 명명한다. 좋은 열전 성능을 나타내기 위해서는 높은 power factor와 낮은 열전도도 값을 가져야한다.

그림 6과 그림 7에서 볼 수 있듯이, 무기 고체 열전 재료의 figure of merit 값은 대략 1 이상의 값을 나타낼 때 좋은 성능이라 판단할 수 있으며, 최근에는 2 이상의 값을 갖는 재료들이 개발되어 왔다.



그림 7. (a) n-type (b) p-type 무기 고체 열전 재료의 온도에 따른 figure of merit

1.2 연구 목표

대표적인 고체 열전 물질인 Bi-Te계 금속화합물이나 그 외에 다른 열전 재료들은 대체로 취성 특성이 있어 쉽게 깨지는 경향이 있다. 이러 한 고체 형태의 열전 재료를 사용할 경우, 비틀거나 굽힐 수 없어 여러 응용 분야에 적용하는데 어려움이 따른다. 또한 대부분의 고체 열전 재 료는 중금속 무기 재료이므로 독성에 대한 위험성이 있으며, 희소성을 가진 재료들이 포함되어 있어 재료의 가격이 비싸다.

그림 7에서 나타내는 것과 같이, Bi-Te계, Sb-Te계 금속화합물을 제외한 여러 다양한 고체 열전 재료의 경우, 200℃ 이상에서 높은 효율 을 나타낸다. 그러나 그림 8을 보면, 여러 산업 분야에서 버려지는 대부 분의 폐열은 150℃ 이하에서 방출됨을 확인할 수 있다. 높은 온도에서 최적화된 효율을 나타내는 고체 열전 재료는, 상대적으로 낮은 온도의 폐열 회수에서 큰 한계점을 가진다.

이처럼 여러 가지의 문제점과 한계점을 가진 고체 열전 재료의 특 성을 극복하기 위해 유연하며 대면적 생산이 가능하고, 낮은 생산 단가 를 가지며, 저온 영역에서 구동이 가능한 열전 재료를 만드는 것이 이 연구의 목표이다.



그림 8. 온도 범위에 따른 여러 산업 분야에서 방출되는 폐열 에너지

2. 제작

2.1 실험 재료

2.1.1 실험 재료

유연하고 저온 영역에서 구동이 가능한 열전 재료를 만들기 위해, 일반적으로 널리 사용되는 PEDOT:PSS(Heraeus Clevios, PH1000) 전도 성 폴리머를 사용하였다. 그림 9에서 나타내는 것과 같은 화학 구조식을 가지며 개념적으로 나타내었을 때, PEDOT 주변에 PSS가 둘러싸인 모 습을 하고 있다. PEDOT:PSS 전도성 폴리머는 다른 폴리머에 비해 상 대적으로 높은 전기전도도를 가지지만, 매우 높은 전기전도도를 갖는 금 속과 비교했을 때, 여전히 낮은 전기전도도 값을 가지므로 전도성을 높 이기 위해 솔벤트를 첨가하는 것이 필수적이다.

그림 9. (a) PEDOT:PSS(Heraeus Clevios, PH1000) 사진, (b) PE DOT:PSS의 화학 구조식, (c) PEDOT:PSS의 개념도 PEDOT:PSS의 전기전도도 향상을 위해, 그림 10과 같은 Ethylene Glycol(Junsei)을 사용하였으며, 더욱 향상된 전기전도도를 도출하기 위 해 나노탄소물질인 CNT(한화 나노텍)를 사용하였다(그림 11). CNT는 물에 쉽게 분산이 되지 않기 때문에 그림 12와 같은 계면활성제를 필요 로 한다. 계면활성제는 SDBS(Sodium dodecylbenzenesulfonate, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 분산되는 원리는 그림 12에 나타내었다.

그림 10. (a) Ethylene Glycol(Junsei) 사진, (b) Ethylene Gly col 화학 구조식

그림 11. (a) CNT(한화 나노텍) 사진, (b) CNT의 SEM(Scanni ng Electron Microscope, 주사전자현미경) 사진

그림 12. (a) SDBS의 와약 구조직, (b) SDBS 의한 CNT의 분산 원리 개념도

그림 11에서 나타내는 것과 같이, 구입한 CNT의 SEM 사진에서 C NT 사이에 다양한 크기의 불순물이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 이 러한 불순물들은 전기전도도에 악영향을 끼치며, 샘플의 신뢰성을 하락 시키는 원인이 될 수 있으므로 정제가 필요하다.

그림 13은 CNT를 정제하는 과정을 도식적으로 나타내었다. 먼저 2 L 비커에 바닥이 잠길 정도의 질산 용액을 붓고 CNT를 넣는다. 이후 5 0℃에서 30분간 초음파처리를 진행하여 분산을 시키고, 초순수를 가득 채워 중화시킨다. 약 24시간이 지나게 되면 분산된 CNT가 침전하게 되 는데, 이 용액의 윗부분을 버리고 다시 초순수를 넣어 중화를 반복한다. 중화와 침전을 3번 반복한 후, 진공 필터 장비를 사용하여 중화된 CNT 를 걸러낸다. 마지막으로 진공 상태에서 80℃로 48시간동안 말리게 되면 그림 14와 같은 버키페이퍼(buckypaper) 형태의 CNT를 얻을 수 있다.

그림 15는 정제 후 SEM 사진을 나타내는데, 그림 11과 비교했을 때, 정제 후의 CNT에서는 불순물들이 다수 제거된 모습을 확인할 수 있 다.

그림 14. (a) 중화 및 침전중인 CNT, (b) CNT 버키페이퍼(buckypa per)

그림 15. 정제된 CNT의 SEM 사진

2.2 제작 과정

열전 필름의 제작 전체 과정은 그림 16에 도식도로 나타내었으며, 각 부분별 실험 세부 과정은 목차별로 소개하였다.

2.2.1에서는 CNT와 Ethylene Glycol 그리고 SDBS를 섞은 CNT/E G 용액을 제작하는 방법을 소개하였고, 2.2.2에서는 폴리머까지 포함된 CNT/EG/PEDOT:PSS 용액을 제작하는 방법을 소개하였다. 2.2.3에서는 만들어진 CNT/EG/PEDOT:PSS 용액을 유리 기판위에 코팅하는 방법을 소개하였다.

2.2.1 CNT와 솔벤트 용액 제작

앞에서 진행했던 정제된 CNT와 Ethylene Glycol 그리고 계면활성 제인 SDBS를 섞어 용액으로 제작하는 과정이다. SDBS는 Ethylene Gly col에 쉽게 녹으며, 그림 12와 같이 CNT 표면에 붙어 용액에 잘 분산되 도록 하는 역할을 한다. 그러나 정제된 CNT의 buckypaper의 경우 서로 응집되어, SDBS의 첨가만으로는 쉽게 분산되지 않는다. 따라서 그림 17 과 같이 Bath sonication과 Tip sonication을 진행하며 각각 6시간, 15분 진행한다. 그 후에는 용액에 여전히 응집된 CNT를 걸러내기 위해, 그림 18과 같은 원심분리기를 사용한다. 12000rpm에서 20분간 진행하며, 용액 의 윗부분인 상청액을 회수하면 그림 18과 같이, 잘 분산된 검은색의 C NT/EG 용액을 얻을 수 있다.

그림 17. Sonication에 의한 CNT와 Ethylene Glycol 그리고 SDBS 의 분산

그림 18. (a) 원심분리기, (b) CNT/EG 용액

2.2.2 CNT, 솔벤트 및 폴리머 용액 제작

CNT/EG 용액에 폴리머를 섞어, 최종 용액을 제작하는 과정이다. 앞에서 소개한 방법대로 만든 CNT/EG 용액은 PEDOT:PSS 폴리머 용 액과 섞어주게 되어 CNT/EG/PEDOT:PSS 용액으로 만들어진다. 비교군 으로 CNT 없이 Ethylene Glycol 용액만 포함된 EG/PEDOT:PSS 용액 도 함께 제작하였다.

PEDOT:PSS 폴리머에 넣는 CNT/EG 용액은 부피에 따라 1%에서 20%까지의 비율로 섞인다. 합쳐진 용액은 그림 19와 같은 기공 0.45 크 기의 PVDF syringe filter에 의해 큰 크기의 뭉쳐진 입자를 제거하는 과 정을 거친다. 그 후, 그림 19에서 나타내는 것과 같이, 용액을 진공 안에 넣어 내부의 공기방울을 제거한다. 용액에 공기방울이 존재할 경우, spin -coating이나 drop-casting 공정에서 균일한 표면을 만드는 데 악영향을 주기 때문에 제거해야 한다.

그림 19. (a) PVDF syringe filter, (b) 진공 과정을 통한 공기방울 제거

2.2.3 용액 코팅

앞에서 만든 CNT/EG/PEDOT:PSS 용액을 최종적으로 코팅하는 과 정이다. 그림 20과 같은 spin-coater 장비를 사용하여, 유리 기판에 spin -coating을 진행하였다. 용액을 떨어뜨린 후, 10초 동안 300rpm을 유지 한 다음 5초 동안 4000rpm 증가시키고, 30초를 유지한다. 그림 21에서 나타내는 것과 같이 spin-coating을 진행할 경우, drop-casting 공정보다 일정한 두께를 갖는 필름을 제작할 수 있다.

마지막으로 그림 22의 furnace 장비를 사용하여 어닐링(annealing) 과정을 진행한다. 2.5L/min의 유량으로 질소를 흘려주고 5℃/min의 비율 로 온도를 증가시키며, 130℃에서 15분 동안 진행된다.

어닐링과정을 거친 후, 최종적으로 그림 23과 같이 유리 기판 위에 약 100 두께를 갖는 열전 필름이 만들어진다. Drop-casting으로 공정을 진행할 경우 6~7 두께를 갖는 열전 필름을 제작할 수 있다.

그림 20. Spin-coater 장비

그림 21. (a) Drop-casting 공정, (b) Spin-coating 공정

그림 22. Furnace 장비

그림 23. (a) Spin-coating 공정에 의해 제작된 열전 필름, (b) Drop-casting 공정에 의해 제작된 열전 필름

3. 실험

3.1 측정 방법

3.1.1 Seebeck 계수 측정

만들어진 필름의 Seebeck 계수를 측정하기 위해, 그림 25와 같이 실험 장치를 준비하였다. 뜨거운 부분과 차가운 부분의 사이는 3mm로 고정한 채, 그 사이에 제작된 열전 필름을 올려놓는다. 샘플 양 끝단에는 접촉 저항을 줄이기 위해 실버 페이스트를 발라주었다. 실버 페이스트와 구리 전극이 닿도록 하고, 샘플 끝단의 온도를 측정하기 위해 표면에 서 모커플(Thermocouple)을 설치하였다. 온도 차이에 의해 발생되는 전압은 그림 25에서 나타낸 Multimeter 장비를 사용하였다.

측정된 온도는 상온(25℃)이며, 상온 기준으로 각각 1.5~6℃의 온도 차이가 나도록 하여 발생되는 전압을 측정하였다. 그림 24와 같이 그래 프에 온도 차이에 따라 발생된 전압을 점으로 찍는다. 그 후에 linear fit ting을 진행하여 기울기를 측정하면 Seebeck 계수 값을 얻을 수 있다.

그림 24. Seebeck 계수 측정 방법

그림 25. (a) Seebeck 계수 측정 장치, (b) Multimeter

전기전도도의 경우 측정 장비를 통해 바로 도출되는 것이 아니라, 필름의 면저항과 두께를 각각 구한 후 계산을 통해 얻을 수 있다. 그림 26에서는 전기전도도의 계산 과정을 설명하고 있다. 샘플의 면저항과 두 께를 구하여 서로 곱하면 비저항(Resistivity) 값을 얻을 수 있으며, 이 비저항 값의 역수를 취하면 전기전도도를 구할 수 있다.

그림 26. 전기전도도 계산 방법

면저항은 4 point-probe 방법을 사용하여 측정하였다. 그림 27에서 나타내는 것과 같이, 샘플 표면에 4개의 탐침을 접촉시키고 안쪽 2개의 탐침 사이의 전압과 바깥쪽 2개 탐침 사이의 전류를 측정한다. 그 후, 계 산 과정을 통해 샘플의 면저항을 얻을 수 있다.

그림 27. (a) 4 point-probe 방법의 원리, (b) 4 point-probe 장비

필름의 두께는 그림 28과 같은 Alpha step 장비를 사용하여 측정하 였다. 샘플 표면에 탐침을 접촉시키고, 평행한 방향으로 긁으면서 나타나 는 단차를 계산하면 필름의 두께를 얻을 수 있다.

그림 28. (a) 필름 두께 측정 원리, (b) Alpha step 장비

3.2 결과

3.2.1 Seebeck 계수

제작된 열전 필름의 Seebeck 계수는 그림 29와 표 1에 나타낸 것과 같다. 아무 처리를 하지 않은 PEDOT:PSS의 Seebeck 계수는 14.5µV/K 을 나타내었다. Ethylene Glycol만을 넣었던 EG/PEDOT:PSS 샘플의 경 우, 소폭 떨어진 약 10µV/K의 값을 가지며, Ethylene Glycol의 양을 늘 려서 만든 샘플의 경우에는 Seebeck 계수에 큰 영향을 받지 않았다. CN T/EG/PEDOT:PSS 샘플 역시 EG/PEDOT:PSS 용액과 비슷한 값인 약 10µV/K을 나타내었으며, 부피 비율이 증가함에 따라 Seebeck 계수에 큰 영향을 주지 않았다.

그림 29. Seebeck 계수 그래프

Sample	Seebeck coefficient(µV/K)
Pristine PEDOT:PSS	14.5
PEDOT:PSS + EG vol 1%	10
PEDOT:PSS + EG vol 5%	10
PEDOT:PSS + EG vol 10%	10.2
PEDOT:PSS + EG vol 20%	9.97
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 1%	10.3
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 5%	9.7
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 10%	4.48
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 20%	9.79

표 1. 제작된 샘플의 Seebeck 계수

제작된 열전 필름의 전기전도도는 그림 30과 표 2에 나타낸 것과 같다. 아무 처리를 하지 않은 PEDOT:PSS의 전기전도도는 약 0.17S/cm 를 나타내었다. Ethylene Glycol만을 넣었던 EG/PEDOT:PSS 샘플의 경 우, 1%의 부피 비율일 때 약 22S/cm의 값을 가지며, 5% 비율일 때 약 570S/cm까지 증가된 값을 나타낸다. 그 이후 10%와 20%로 Ethylene Gl ycol의 양을 늘려서 만든 샘플의 경우에는 다시 서서히 감소되는 경향을 확인하였다. CNT/EG/PEDOT:PSS 샘플에서는 1%의 부피 비율일 때 약 36S/cm의 값을 가지며, 5% 비율일 때 가장 높은 값인 약 806S/cm의 값 을 나타낸다. 그 이후 10%와 20%일 때는 EG/PEDOT:PSS 샘플과 동일 하게 전기전도도가 서서히 감소되는 경향을 나타내었다.

그림 30. 전기전도도 그래프

Sample	Electrical conductivity(S/cm)	
Pristine PEDOT:PSS	0.17	
PEDOT:PSS + EG vol 1%	21.931	
PEDOT:PSS + EG vol 5%	569.55	
PEDOT:PSS + EG vol 10%	352.87	
PEDOT:PSS + EG vol 20%	328.77	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 1%	36.1	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 5%	805.77	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 10%	552.15	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 20%	451.7	

표 2. 제작된 샘플의 전기전도도

Power factor의 값은 식 (1)에서 나타낸 것과 같이, 단순히 Seebeck 계수의 제곱과 전기전도도의 곱으로 계산될 수 있다. 그림 31은 EG/PE DOT:PSS와 CNT/EG/PEDOT:PSS의 Seebeck 계수와 전기전도도를 나 타낸 그래프이며, 그림 32와 표 3에서 power factor를 나타내었다.

OT:PSS의 Seebeck 계수와 전기전도도

그림 32. Power factor 그래프

Sample	Power Factor(μW/mK ²)	
Pristine PEDOT:PSS	0.00357	
PEDOT:PSS + EG vol 1%	0.219	
PEDOT:PSS + EG vol 5%	5.696	
PEDOT:PSS + EG vol 10%	3.671	
PEDOT:PSS + EG vol 20%	3.268	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 1%	0.383	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 5%	7.581	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 10%	1.108	
PEDOT:PSS + EG + CNT vol 20%	4.329	

표 3. 제작된 샘플의 power factor

3.2.4 결과 논의

Ethylene Glycol을 넣은 샘플인 EG/PEDOT:PSS와 Ethylene Glyco l과 CNT까지 모두 넣은 CNT/EG/PEDOT:PSS 샘플의 열전 성능은 그 림 29, 30, 31, 32와 표 1, 2, 3에 나타내었다.

Seebeck 계수의 경우, 아무 처리를 하지 않은 PEDOT:PSS가 약 1 4.5µV/K를 나타내는 반면 EG/PEDOT:PSS와 CNT/EG/PEDOT:PSS 샘 플의 경우 약 10µV/K 정도로 소폭 하락한 값을 보인다. 반면 전기전도 도에서는 기존 PEDOT:PSS의 약 0.17S/cm과 비교하여, EG/PEDOT:PS S 샘플에서 약 570S/cm, CNT/EG/PEDOT:PSS 샘플에서 약 806S/cm로 비약적으로 증가한 것을 확인할 수 있었다.

식 (2)는 전기전도도(σ)를 나타내며, 식 (3)은 Seebeck 계수(S)를 나타낸다. n은 캐리어 농도(carrier concentration), μ는 캐리어 이동도(ca rrier mobility), k_B는 Boltzmann 상수, e는 기본전하량, h는 Plank 상수, m^{*}는 캐리어의 유효 질량(effective mass of carrier), T는 온도이다.

$$\sigma = ne\mu \tag{2}$$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$
(3)

그림 33에서는 도출된 결과에 대한 개념도를 표현하고 있다. PEDO T:PSS의 구조에서는 PEDOT 주변에 절연체 역할을 하는 PSS가 둘러싸 고 있다. Ethylene Glycol을 넣어주면 PEDOT을 둘러싸고 있는 PSS가 일부 제거되는데, 이로 인해 PEDOT:PSS의 화학적 구조가 바뀌며 PED OT끼리 서로 연결이 되어 결정도(crystallinity)가 증가한다. 이것은 캐리 어 농도(n, carrier concentration)와 캐리어 이동도(µ, carrier mobility)를 향상시켜, 식 (2)에서 나타낸 전기전도도에 직접적인 영향을 미친다. 또 한 CNT를 추가적으로 첨가하게 되면, CNT가 PEDOT 사이에 다리 역 할을 해주는 상호-연결(inter-connection)구조를 만들어내어 전자의 이동 도를 향상시키고, 결국 전기전도도의 증가를 극대화시킨다.

그림 33. Ethylene Glycol과 CNT 첨가에 따른 PEDOT:PSS 구조 변화

그러나 Ethylene Glycol을 과다하게 첨가할 경우, PSS가 대량으로 제거되는데, 이는 오히려 전기전도도를 감소시키는 원인이 된다. PSS는 불용성(insolubility) 특징을 갖는 PEDOT에 대해 분산제 역할을 한다. 따라서 과도하게 제거된 PSS는, PEDOT의 원활하지 못한 분산을 유도 하고, 결국 전기전도도를 하락시키는 원인이 된다. 따라서 적절한 양의 PSS가 용액에 포함되어 있어야 한다.

감소된 Seebeck 계수의 원인은 식 (3)에서 찾아볼 수 있다. Ethylen e Glycol을 첨가함에 따라 캐리어 농도와 캐리어 이동도가 증가한다. 그 러나 식 (3)에서 확인할 수 있듯이, 캐리어의 농도가 증가함에 따라 See beck 계수는 감소하게 된다.

4. 결론

본 논문에서는 고체 열전 물질이 가지고 있는 한계점을 극복하기 위해 쉽게 구할 수 있는 전도성 폴리머(PEDOT:PSS)와 높은 전기전도 도를 가지고 있는 CNT를 이용하여 폴리머 기반 나노탄소물질 열전 필 름을 제작하는 방법을 소개하였다.

대표적으로 사용되는 고체 열전 물질들은 희소성을 가지기 때문에 가격이 비싸며, 독성에 대한 위험성을 가지고 있다. 또한 화학적으로 내 구성이 약하여 쉽게 부서지는 특징을 가지고 있다. 대부분의 고체 열전 재료들은 200℃ 이상에서 높은 효율을 나타낸다. 그러나 상당 부분의 폐 열은 150℃ 이하에서 방출되므로 낮은 온도 영역의 폐열 회수에 큰 한계 점을 가진다.

그림 34. PET 기판을 사용하여 제작된 열전 필름

본 연구에서 제작된 열전 필름은 액체 형태로 제작되어 그림 34와 같이 PET와 같은 기판을 사용할 경우 유연한 특징을 가지며, 기판 형태 에 따라 다양한 형상 및 대면적으로 제작할 수 있다. 또한 수용액 기반 이므로 고체 열전 재료에 비해 상대적으로 저독성을 가지며 상온(25℃) 영역에서 폐열을 회수할 수 있다.

표 4는 PEDOT:PSS를 사용하여 다른 연구팀들이 제작한 필름들의 열전 특성과 본 연구에서 제작된 필름의 열전 특성 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 CNT를 추가적으로 첨가하여, 약 800S/cm까지 향상시켜 최종적으로 약 7.6µW/mK²의 power factor값을 도출하였다.

본 논문에서는 기존의 고체 열전 재료가 가진 한계점을 극복하고, PEDOT:PSS를 사용한 타 연구의 열전 필름과 비교하여 더 높은 열전 특성을 도출하였다. 비록 열전도도는 측정하지 않았지만, 일반적으로 폴 리머가 가지고 있는 낮은 열전도도 특성은 figure of merit 값을 향상시 켜, 상온 영역에서 높은 열전 효율을 가질 수 있는 가능성을 제시하였다.

Sample	Seebeck coefficient(µV/K)	Electrical conductivity(S/cm)	Power Factor(µW/mK²)
Pristine PEDOT:PSS	14.5	0.17	0.00357
PEDOT:PSS / solvents	9~12	0.8~80	0.01~0.8
PEDOT:PSS / DMSO / EG(pellets)	12~14	25~55	0.4~0.9
PEDOT:PSS / DMSO / EG	12.5~14.2	220~298	3.4~6.0
PEDOT:PSS / 5% DMSO	12.65	298.52	4.78
PEDOT:PSS (PH500 / 750) / 5% DMSO	14.6 / 13.5	330 / 570	7.0 / 10.4
PEDOT:PSS / urea	14.47~20.7	8.16~63.13	2.7
This work	9.7	805.77	7.58
			Reference : [22]

표 4. 다른 연구팀 및 본 연구에서 제작한 열전 필름의 특성 비교

참 고 문 헌

- Dasaroyong Kim, Yeonseok Kim, Kyungwho Choi, Jaime C. Grunl an, and Choongho Yu. ACS Nano. 4, 513–523 (2010).
- [2] Hong Wang , Jui-Hung Hsu , Su-In Yi , Suk Lae Kim , Kyungw ho Choi , Gang Yang , and Choongho Yu. Adv. Mater. 27, 6855– 6861 (2015).
- [3] Woohwa Lee, Young Hun Kang, Jun Young Lee, Kwang-Suk Jan g and Song Yun Cho. RSC Adv. 6, 53339–53344 (2016).
- [4] Cuicui Ge, Fang Lao, Wei Li, Yufeng Li, Chunying Chen, Yang Q iu, Xueying Mao, Bai Li, Zhifang Chai, and Yuliang Zhao. *Anal. Chem.* 80, 9426–9434 (2008).
- [5] Terry M.Tritt and M.A. Subramanian, Guest Editors. MRS BULL ETIN, 31, (2006).
- [6] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Nature Materials. 7, 105–1 14 (2008).
- [7] Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjia n Tan, Ctirad Uher, C. Wolverton, Vinayak P. Dravid & Mercour i G. Kanatzidis. *Nature.* 508, 373–377 (2014).
- [8] Joseph Palathinkal Thomas, Liyan Zhao, Donald McGillivray and Kam Tong Leung. J. Mater. Chem. A. 2, 2383–2389 (2014).
- [9] Sang Il Kim, Kyu Hyoung Lee, Hyeon A Mun, Hyun Sik Kim, S ung Woo Hwang, Jong Wook Roh, Dae Jin Yang, Weon Ho Shi n, Xiang Shu Li, Young Hee Lee, G. Jeffrey Snyder, Sung Wng Kim. Science. 348, 109–114 (2015).
- [10] Choongho Yu, Kyungwho Choi, Liang Yin, and Jaime C. Grunlan. ACS Nano. 5, 7885–7892 (2011).
- [11] Kasper A. Borup, Johannes de Boor, Heng Wang, Fivos Drymioti s, Franck Gascoin, Xun Shi, Lidong Chen, Mikhail I. Fedorov, Ec khard Mller, Bo B. Iversen and G. Jeffrey Snyder. *Energy Envir*

on. Sci. 8, 423-435 (2015).

- [12] Giovanni Pennelli. Beilstein J. Nanotechnol. 5, 1268-1284 (2014).
- [13] Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, Kazuhiro Kirihara, Yasuhisa Naitoh and Takao Ishida. *Materials.* 8, 732–750 (2015).
- [14] G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang and K. P. Pipe. *Nature Materials*.
 12, 719–723 (2013).
- [15] Chongjian Zhou, Chaochao Dun, Qiong Wang, Ke Wang, Zhongqi Shi, David L. Carroll, Guiwu Liu, and Guanjun Qiao. ACS Appl. Mater. Interfaces. 7, 21015–21020 (2015).
- [16] Gregory P. Moriarty, Sukanta De, Paul J. King, Umar Khan, Mic hael Via, Julia A. King, Jonathan N. Coleman, Jaime C. Grunlan. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics.* 51, 119– 123 (2013).
- [17] Cronin B. Vining. Nature Materials. 8, 83-85 (2009).
- [18] James R. Salvador, Jung Y. Cho, Zuxin Ye, Joshua E. Moczygem ba, Alan J. Thompson, Jeffrey W. Sharp, Jan D. Koenig, Ryan M aloney, Travis Thompson, Jeffrey Sakamoto, Hsin Wang and An drew A. Wereszczak. *Phys.Chem.Chem.Phys.* 16, 12510–12520 (20 14).
- [19] Qingshuo Wei, Masakazu Mukaida, Yasuhisa Naitoh, and Tak ao Ishida. Adv. Mater. 25, 2831–2836 (2013).
- [20] Qinglin Jiang, Congcong Liu, Jingkun Xu, Baoyang Lu, Haijun S ong, Hui Shi, Yuanyuan Yao, Long Zhang. Journal of Polymer S cience Part B : Polymer Physics. 52, 737–742 (2014).
- [21] W.Y. Wijaya, Master thesis, Tokyo Institute of Technology (201 0).
- [22] Ruirui Yue, Jingkun Xu. Synthetic Metals. 162, 912- 917 (2012).
- [23] Eun Jin Bae, Young Hun Kang, Kwang-Suk Jang & Song Yun Cho. Scientific Report. 6, 18805–18814 (2016).

- [24] Yow-Jon Lin, Wei-Shih Ni and Jhe-You Lee. JOURNAL OF A PPLIED PHYSICS. 117, 215501 (2015).
- [25] S. Ashizawa, R. Horikawa, H. Okuzaki. Synthetic Metals. 153, 5-8 (2005).
- [26] AbhijitDey, OmPrakashBajpai, ArunK.Sikder, Santanu Chattopadh yay, Md Abdul Shafeeuulla Khan. *Renewable and Sustainable En* ergy Reviews. 53, 6563–671 (2016).
- [27] 장문규, 전명심, 노태문, 김종대. 전자통신동향분석. 제 23권, 6호 (2 008).
- [28] 노종욱, 강찬영, 김우철, 이우영. *테마기획, 첨단 에너지 변환 기술.* **49**, 35-39 (2009).

Abstract

Synthesis of Nano Carbon Material Thermoelectric Film based on Polymer for Waste Heat Collection

Yoo Jae Man

Mechanical & Aerospace Engineering The Graduate School Seoul National University

Thermoelectric effects are phenomena in which electromotive force occurs when a temperature difference occurs in a thermoelectric material. Conversely, when an electromotive force is applied to a thermoelectric material, a phenomenon in which a temperature difference occurs is also referred to as a thermoelectric effect. Applications using this phenomenon include thermoelectric generators and thermoelectric coolers.

In recent years, many industries have used fossil fuels such as coal and petroleum, and a considerable amount of energy is being discharged as waste heat. Therefore, a thermoelectric device that recovers waste heat to produce it as electrical energy has received attention. Thermoelectric generation using thermoelectric effect can directly convert thermal energy into electric energy, and there is no moving parts in producing electric power. These characteristics have the advantages of no wear of parts, low noise level, high reliability, and low maintenance cost. However, low efficiency is known to be the biggest disadvantage, and efforts are under way to improve efficiency through various studies.

Bi-Te type metal compounds using bismuth (Bi) and tellurium (Te) are used as typical thermoelectric materials. In addition, studies have been conducted actively for the development of solid thermoelectric materials with high thermoelectric efficiency using various materials. However, materials used as inorganic solid state are scarce and expensive, and are at risk for toxicity. Also, it is chemically weak in durability and weak in mechanical strength. Therefore, it is easily broken and has many limitations in application to various application fields.

In this paper, to overcome limitations of solid state thermoelectric materials, we have developed a polymer based nano carbon material thermoelectric film using a conductive polymer and a carbon nanotube (CNT). The voltage generated by applying the temperature difference to the thermoelectric film was measured, and the electric conductivity was measured to confirm smooth charge.

The manufactured thermoelectric film is flexible and can be mass-produced in a large area, is inexpensive, and can be operated in a low temperature region. Through these advantages, the possibility of overcoming limitations in existing thermoelectric materials is suggested.

keywords : Thermoelectric effect, Thermoelectric generator, The rmoelectric film, Polymer, Nano carbon material and Carbon nan otube

Student Number : 2015-20781