1 탄소나노튜브 기반의 유연 열전소재와 유연 열전소자 연구 동향

글_장광석 교수 | 한양대학교 화학분자공학과

1. 서론

열전현상은 열에너지와 전기에너지의 상호 변환을 의미한다. 열전소재를 활용하여 열전소자를 구현하면 버려지는 폐열을 전기에너지로 수확하거나, 반대로 전기에너지를 이용해서 냉각을 시키는 용도로 활용할 수 있다. 열전소재의 열전성능을 평가하기 위해서 무차원 성능지수인 ZT($ZT=S^2\sigma T/\kappa$)를 이용한다. 여기서, S($S=-\Delta V/\Delta T$)는 제벡계수, σ는 전기전도도, T는 절대온도, κ는 열전도도를 의미한다. 열전소재의 형태에 따라서 열전도도 측정이 어려운 경우가 있다. 이런 경우에는 완벽한 성능 평가가 불가능하기는 하지만, 파워팩터($PF=S^2\sigma$)를 이용하기도 한다. 좋은 열전소재는 높은 제벡계수와 전기전도도, 그리고 낮은 열전도도를 가잔다. 일반적으로 캐리어 농도가 증가할수록 제벡계수는 감소하고, 전기전도도와 열전도도는 증가하는 경향을 나타낸다. 열전현상의 발견 이후에 높은 ZT 값을 가지는 무기 열전소재에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 최근에는 유연성을 가지는 열전소재에 대한 관심이 크게 증가하였고, 전도성 고분자 등의 유연 열전소재가 활발히 연구되고 있다.

미래에 고성능 유연 열전소재가 개발된다면 웨어러블 열전소자의 구현이 가능하고, 이를 이용해서 우리 몸에서 발생하는 열에너지를 전기에너지로 수확하여 다양한 웨어러블 전자장비의 전원공급이 가능하다. 웨어러블 열전소자는 상시 전원공급이 가능하기 때문에 다양한 웨어러블 전자장비의 대기전원 공급이 가능하다. 따라서, 열전소자를 단독으로 사용하지 않더라도, 마찰전기 나노발전기 등과 같이 순간적인 전기에너지 수확을 하는 시스템과

결합하여 활용이 가능하다. 웨어러블 열전소자 외에도 우리 주변에서 흔하게 볼 수 있는 비평면 열원으로부터 전기에너지를 수확하는 시스템이나 유연 냉각 시스템 등으로도 응용이 가능할 것으로 기대되고 있다. 아직까지는 유연 열전소재의 열전성능이 상용화가 가능한 수준에 도달하지 못하고 있다. 하지만, 전도성 고분자, 나노카본, 나노카본/고분자 복합소재 등의 다양한 유연 열전소재들이 가능성을 보여주고 있다 [1-5]. 본고에서는 여러 가지 유연 열전소재 중에서도 단일벽 탄소나노튜브 기반의 열전소재와 이를 적용한 유연 열전소자에 대한 최근 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 단일벽 탄소나노튜브 기반의 열전소재와 열전소자

2.1 열전소재로서 단일벽 탄소나노튜브의 특징

탄소나노튜브는 공기에 노출될 경우 p형 성질을 나타낸다. 단일벽 탄소나노튜브는직경과 말려있는 방향에 따라서 반도체 또는 도체의 성질을 나타낸다 [3]. 특별한 분리공정을 거치지 않았다면 단일벽 탄소나노튜브는 반도체와 도체의 혼합물이다. 반도체 탄소나노튜브는 높은 제벡계수를 가지지만, 도체 탄소나노튜브는 0에 가까운 낮은 제벡계수를 가지고 있다. 최근, Ferguson 연구팀은 반도체 탄소나노튜브를 분리해서 높은 제벡계수와 높은 파워팩터를 가지는 반도체 단일벽 탄소나노튜브 필름을 구현하였다 [5]. 최근에는 복잡한 분리공정의 적용없이, 에너지 필터링 효과를 이용하여 단일벽 탄소나노튜브의 제벡계수를 향상시킬 수 있는 기술이 보고되었다 [6]. 탄소나노튜브와의 장벽에너지가 0.1~0.3 eV인 나노소재를 탄소나노튜브 사이에 위치시키면 제벡계수를 효과적으로 향상시킬 수 있다 (그림 1). 상대적으로 더 큰 에너지를 가지는 뜨거운 캐리어는 장벽을 뛰어 넘지만, 차가운 캐리어는 장벽에 의해 차단되어 기전력을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 단일벽 탄소나노튜브는 높은 전기전도도를 가진다고 알려져 있으며, 이는 높은 ZT 또는 파워팩터 값을 얻는데 유리하다. 용액공정으로 탄소나노튜브 열전소재를 제조할 경우, 탄소나노튜브를 잘 분산시켜서 결함 없이 균일한 형태를 만들어내어야만 높은 전기전도도를 얻을 수 있다. 열전도도는 전자 열전도도와 격자 열전도도의 합으로 구성되며, 전자 열전도도는 전기전도도에 비례한다. 따라서, 높은 ZT 값을 구현하기 위해서는 낮은 격자 열전도도를 구현해야한다. 하지만, 단일벽 탄소나노튜브는 매우 높은 격자 열전도도를 가진다고 알려져 있다. 고분자 등의 소재를 이용하여 탄소나노튜브와 복합소재를 만들면 이종 계면에서의 포난 산란으로 열전도

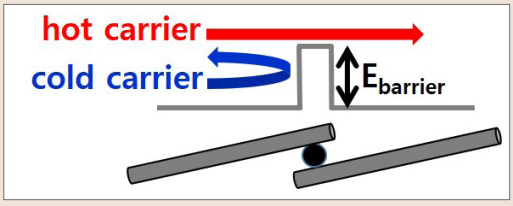

그림 1 ▸ 에너지 필터링 효과 모식도.

도를 낮출 수 있다고 알려져 있다. 하지만, 열전성능 향상을 위해서 추가적인 열전도도 저하 기술 개발이 요구되고 있다.

단일벽 탄소나노튜브는 강한 기계적 강도와 유연성을 동시에 가지고 있다. 예를 들어, 단일벽 탄소나노튜브 필름을 반복적으로 구부리거나 접고 피더라도 전기적 특성 변화가 없다 [7]. 이는 유연 열전소자 구현에 적합한 특성이다. 열전소자를 제작하기 위해서는 반드시 p형과 n형 열전소재가 모두 필요하다. 반복적으로 p형과 n형 열전소재가 직렬연결이 되어야만 부여된 온도 차이에 의해 높은 전압을 얻을 수 있다. 단일벽 탄소나노튜브는 손쉽게 n형으로 변환시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 단일벽 탄소나노튜브를 도판트 용액에 담갔다가 빼내어 건조시킴으로써, 도판트 물질이 탄소나노튜브 표면에 흡착되고 전자를 제공함으로써 n형 성질을 부여할 수 있다. 탄소나노튜브의 효과적인 n형 도핑이 가능한 20종 이상의 도판트 단분자와 고분자가 알려져있다 [8].

탄소나노튜브는 자기들끼리의 강한 π-π 결합에 의해 번들을 구성하여 뭉쳐있는 특성이 있다. 탄소나노튜브를 용액에 잘 분산시키면 잉크 또는 페이스트로 만들 수 있고 다양한 용액공정 및 인쇄공정의 적용이 가능하다. 탄소나노튜브의 분산을 위해서 다양한 고분자 첨가제가 활용되어 왔다. 탄소나노튜브와 강한 2차 결합을 할 수 있는 고분자는 분산된 탄소나노튜브가 다시 번들을 만드는 속도를 지연시킬 수 있다 [9]. 공액고분자인 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)은 탄소나노튜브와

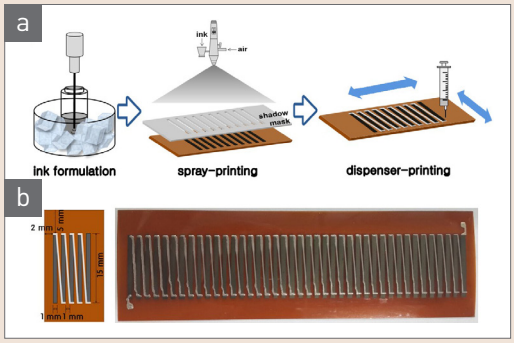

그림 2 ▸ (a) 인쇄공정을 적용한 유연 열전소자 제작 모식도와 (b) 유연 열전소자 사진 [10].

강한 2차 결합을 한다고 알려져 있다 [10]. 잘 분산된 탄소나노튜브/P3HT 잉크를 이용하면 스프레이 인쇄와 같은 다양한 인쇄공정을 적용할 수 있으며, 최종적으로 인쇄 유연 열전소자를 구현할 수 있다 (그림 2). 단일벽 탄소나노튜브 기반 열전소재의 열전특성이 빠르게 향상되고 있다. 단일벽 탄소나노튜브 기반 열전소재는 유연하며, 쉽게 p형과 n형 성질을 얻을 수 있으며, 다양한 용액공정과 인쇄공정을 적용할 수 있다.

2.2 탄소나노튜브 필름을 적용한 유연 열전소자

탄소나노튜브 기반의 열전소재는 대부분 필름 형태로 제조되어 왔다. 탄소나노튜브와 2차 결합력이 강한 다양한 고분자를 첨가제로 활용하여 잉크 또는 페이스트로 제조하면 바-코팅(bar-coating), 드롭 캐스팅(drop casting) 등의 용액공정을 활용하여 탄소나노튜브/고분자 복합 필름을 제조할 수 있다 [11-13]. 최근에는 첨가제의 활용 없이 단일벽 탄소나노튜브를 분산시켜 페이스트를 만드는 기술이 소개되었다 [7].

볼밀(ball mill) 분산공정을 활용하고 용매의 종류와 농도를 잘 선택하면, 첨가제 없이 잘 분산된 탄소나노튜브 페이스트를 제조할 수 있다. 바-코팅 공정을 통해 제조된 탄소나노튜브 필름은 종이와 같이 자르거나 테이프를 이용하여 다른 표면에 붙이기가 가능하다. 탄소나노튜브 페이스트를 풀과 같이 활용하면 저항의 증가 없이 전기적으로 연결시킬 수 있다. 종이 기판에 길이가 긴 탄소나노튜브 열전 스트립(strip)을 감고 한쪽 면만 n형 도판트 용액을 붙을 이용해 발라주면, p형과 n형이 교대로 직렬연결 된 열전소자를 구현할 수 있다(그림 3). 탄소나노튜브 기반의 열전소재는 성능 저하 없이 접을 수 있기 때문에, 접기를 통해서 수평 열전소자를 수직 열전소자로 변환시킬 수 있다. 대부분의 열원은 열원 표면에서 수직방향으로 온도 차이를 부여하기 때문에 수직 열전소자를 구현해야만 효과적으로 폐열로부터 전기에너지를 수확할 수 있다. 접을 수 있는 열전소자는 수직 방향의 30℃ 온도 차이에 의해서 1 cm^2 당 최대 4.6 μW의 전기에너지를 수확하였다.

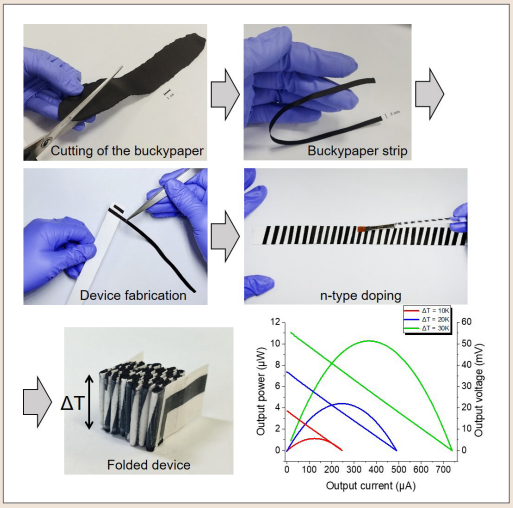

그림 3 ▸ 접을 수 있는 열전소자 제작 모식도와 에너지 수확 특성 [7].

2.3 탄소나노튜브 파이버를 적용한 유연 열전소자

탄소나노튜브를 잘 분산시키면 다양한 용액 공정의 적용이 가능하며, 필름 이외의 다른 형태로 열전소재를 만들어 내는 것이 가능해진다. 열전소재에 형태 다양성이 부여되면, 열전소자의 활용 목적에 따라서 또는 소자 성능을 향상시키기 위해서 소자구조를 다양화 시킬 수 있다. 최근 습식방사 공정을 적용하여 단일벽 탄소나노튜브/고분자 열전 파이버를 제조하는 기술이 소개되었다 [14,15]. 단일벽 탄소나노튜브와 강한 2차 결합을 할 수 있는 고분자,

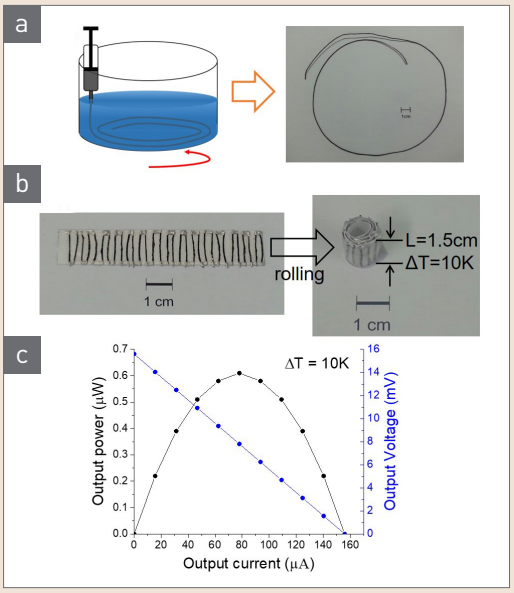

그림 4 ▸ (a) 습식방사 공정을 통해 만들어진 탄소나노튜브 열전 파이버 [14], (b) 열전 파이버 기반의 유연 열전소자 사진 및 (c) 에너지 수확 특성 [15].

용매, 분산 공정 등을 잘 선택하면 잘 분산된 페이스트를 제조할 수 있다. 이 페이스트를 주사기를 이용하여 습식 방사하면 탄소나노튜브가 잘 분산된 유연 열전 파이버를 얻을 수 있다 (그림 4). 단일벽 탄소나노튜브/poly(vinylidene fluoride)(PVDF) 열전 파이버는 우수한 p형 열전성능을 보이며, 도판트 용액에 담그고 건조하는 방식으로 손쉽게 n형 성질을 부여할 수 있다. 그림 4에서 볼수 있듯이, p형과 n형 탄소나노튜브/PVDF 열전 파이버를 종이 기판 위에 교대로 붙여 넣어서 열전소자를 제조할 수 있다. 열전 파이버는 유연성을 가지고 있기 때문에, 열전 파이버 기반의 열전소자를 말아서 수직 열전소자를 구현할 수 있다. 열전 파이버 기반의 열전소자는 수직방향의 10℃ 온도 차이에 의해서 최대 0.6 μW의 전기에너지를 수확함을 확인하였다. 미래에 열전 파이버를 활용하여 입을 수 있는 옷 형태의 열전소자를 구현한다면 대면적에서 열원에 밀착하여 전기에너지를 생산하는 시스템을 구현할 수 있을 것이라 기대된다.

2.4 탄소나노튜브 도우를 적용한 형태 가변형 열전소자

탄소나노튜브 기반의 열전소재는 필름, 파이버 외에도 다양한 형태로의 제조가 가능하다. 탄소나노튜브 페이스트를 만들 때 상온에서 액체 상을 가지는 첨가제를 혼합하고 페이스트 용매 성분을 증발시키면, 찰흙 또는 도우(dough) 형태의 탄소나노튜브 기반 열전소재를 제조할 수 있다 [16]. 탄소나노튜브 기반의 열전도우는 상온에서 소성변형(plastic deformation)이 가능하기 때문에 작은 힘으로도 형태를 변형시킬 수 있다. 액상 계면활성제인 Span-80을 첨가제로 이용하면 p형 성질을 가지는 열전도우를 만들 수 있으며, 또 다른 액상 계면활성제인 Triton X-100을 첨가제로 이용하면 n형 성질을 가지는 열전도우를 만들 수 있다. Triton X-100의 ethylene oxide 부분이 탄소나노튜브에 전자주게로 작용하여 n형 성질을 부여할 수 있다. 두 종류의 열전도우는 반복적인 형태 변형 후에도 열전특성의 저하가 없으며, 물리적으로 자르고 다시 붙여 넣어도 열전특성의 저하가 없다. 열전도우를 활용하여 열전소자를 만들면 형태변형이 가능한 열전소자를 구현할 수 있다 (그림 5). 작은 힘으로도 형태변형이 가능하기 때문에 열원에 밀착하여 전기에너지 수확을 가능하게 한다. 탄소나노튜브 기반의 형태가변형 열전소자는 수직방향의 15℃ 온도 차이에 의해서 최대 2.3 μW의 전기에너지를 수확함을 확인하였다.

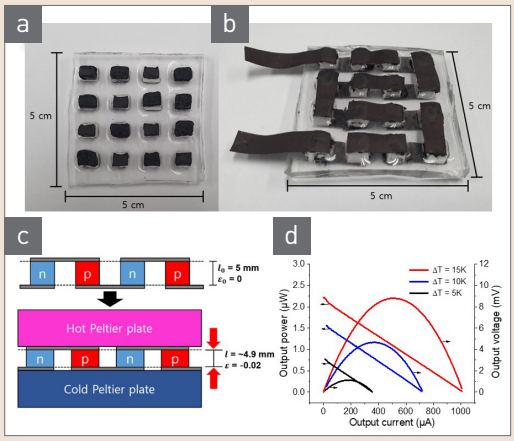

그림 5▸ (a,b) p형 및 n형 열전도우를 전극 연결하여 완성한 형태가변형 열전소자 사진과 (c,d) 에너지 수확 특성평가 모식도와 결과 [16].

2.5 탄소나노튜브/무기소재 하이브리드 열전소재를 적용한 유연 열전소자

탄소나노튜브 기반의 열전소재는 다양한 장점과 가능성을 가지고 있지만 아직까지는 성능이 상용화 수준에 미치지 못하고 있다.

기존에 잘 알려진 고성능 무기 열전소재를 단일벽 탄소나노튜브와 복합화하면 우수한 열전특성을 가지면서도 유연한 열전소재를 제조할 수 있다 [17]. 일부 Te 및 Se 계열의 무기소재는 diamine-dithiol 혼합 용매에 용해된다. 우수한 열전특성을 가지는 무기소재인 Sb_2Te_3를 혼합 용매에 용해한 후 단일벽 탄소나노튜브를 분산시키면 복합 페이스트를 제조할 수 있다. 복합 페이스트를 바-코팅한 후 용매를 건조시키면 용해되었던 Sb_2Te_3가 탄소나노튜브 표면에서 다시 결정을 형성하기 때문에 하이브리드 열전소재를 제조할 수 있다 (그림 6). 탄소나노튜브 표면에 형성된 Sb_2Te_3 결정은 전자주게로 작용하여 하이브리드 열전소재가 n형 특성을 나타나게 한다. 제조된 하이브리드 열전필름은 파워팩터가 2,440 μV/mK^{2}으로 무기 열전소재와 경쟁할만한 뛰어난 열전성능을 보이면서도 유연성을 가지고 있다. 탄소나노튜브/Sb_2Te_3 하이브리드 필름을 n형으로 활용하고 탄소나노튜브 필름을 p형으로 활용하여 열전소자를 제조할 수 있다. 그림 6에서 보는 바와 같이, 두 쌍의 n형 및 p형 열전소재가 붙여진 종이기판을 40장을 적층하고 전기적으로 연결하여 수직 열전소자를 구현할 수 있다. 적층형 열전소자는 수직방향의 7.5℃ 온도 차이에 의해서 최대 11.3 μW의 전기에너지를 수확함을 확인하였다. 탄소나노튜브/무기소재 하이브리드 열전소재는 뛰어난 열전성능과 유연성을 동시에 확보할 수 있는 가능성을 가지고 있다.

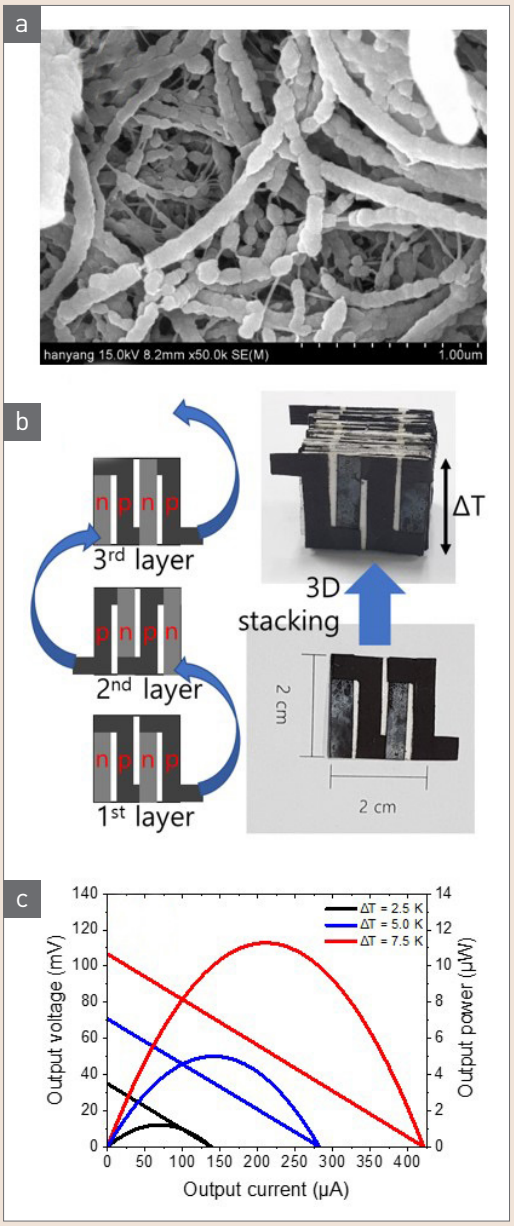

그림 6▸ (a) 탄소나노튜브/Sb_2Te_3 하이브리드 열전소재의 주사전자현미경 이미지, (b) 적층형 유연 열전소자 제작 모식도 및 (c) 에너지 수확 특성 [17].

3. 맺음말

지금까지 단일벽 탄소나노튜브 기반의 유연 열전소재와 유연 열전소자에 대한 연구 동향을 간단히 기술하였다. 단일벽 탄소나노튜브는 우수한 열전특성을 가지고 있으며, 유연하고, 쉽게 p형과 n형 성질을 모두 얻을 수 있으며, 다양한 용액공정과 인쇄공정을 적용할 수 있다. 단일벽 탄소나노튜브 기반의 열전소재는 필름, 파이버, 도우 등의 여러 가지 형태로 제조할 수 있다. 열전소재에 형태 다양성이 부여되면, 열전소자의 활용 목적에 따라서 또는 소자 성능을 향상시키기 위해서 소자구조를 다양화시킬 수 있다. 아직까지 탄소나노튜브 기반 열전소재의 열전성능은 상용화 수준에 미치지 못하지만 빠르게 향상되고 있다. 지속적인 연구 개발을 통해서 가까운 미래에 우리 생활에 도움이 되도록 상용화까지 이루어지기를 기대한다.

참/고/문/헌

[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] J. L. Blanburn, A. J. Ferguson, C. Cho, and J. C. Grunlan, *Adv. Mater.*, 30, 1704386 (2018).

[4] I. H. Jung, C. T. Hong, U. H. Lee, Y. H. Kang, K. S. Jang, and S. Y. Cho, *Sci. Rep.*, 7, 44704 (2017).

[5] 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).

[6] H. Hwang and K. S Jang, Sust. *Energy Fuels*, in press.

[7] S. Kim, J. H. Mo, and K. S. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 35675 (2019).

[8] Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, and T. Kawai, *Sci. Rep.*, 3, 3344 (2013).

[9] J. H. Mo, K. C. Kim, and K. S. Jang, *J. Ind. Eng. Chem.*, 80, 190 (2019).

[10] C. T. Hong, Y. H. Kang, J. Ryu, S. Y. Cho, and K. S. Jang, *J. Mater. Chem. A*, 3, 21428 (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] 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).

[13] J. H. Mo, J. Y. Kim, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K. S. Jang, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 6, 15970 (2018).

[14] J. Y. Kim, W. Lee, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K. S. Jang, Carbon, 133, 293 (2018).

[15] J. Y. Kim, J. H. Mo, Y. H. Kang, S. Y. Cho, and K. S. Jang, *Nanoscale*, 10, 19766 (2018).

[16] S. Park, J. H. Mo, S. Kim, H. Hwang, and K. S. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 19145 (2020).

[17] S. Kim, J. H. Mo, and K. S. Jang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 43778 (2020).

저/자/약/력

성명	장광석	
학력	2003년	KAIST 생명화학공학과 공학사
	2009년	KAIST 생명화학공학과 공학박사
경력	2009년 ~ 2011년	Geogia Institute of Technology 박사후연구원
	2011년 ~ 2016년	한국화학연구원 선임연구원
	2016년 ~ 2018년	한경대학교 화학공학과 조교수
	2018년 ~ 현재	한양대학교 화학분자공학과 부교수