다중벽 탄소나노튜브를 이용한 계면제어가 TiO₂ 나노복합체의 열전특성에 미치는 영향

남우현¹ · 임영수^{2,*}

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부
²부경대학교 신소재시스템공학과

Effect of Interface Control Using Multiwalled Carbon Nanotubes on the Thermoelectric Properties of TiO₂ Nanocomposites

Woo Hyun Nam¹ and Young Soo Lim^{2,*}

¹Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Republic of Korea
²Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

Abstract: We report the effect of interface control using multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on thermoelectric properties of TiO₂. By consolidating TiO₂ nanoparticles with MWCNT (0.5, 1, 2, 4, and 8 wt%) using spark plasma sintering, we prepared interface-controlled TiO₂-MWCNT nanocomposites, where TiO₂ grains were surrounded with a MWCNT network. Simultaneous control of charge and thermal transport was successfully achieved by interface control using MWCNTs. The electrical conductivity increased monotonically as the MWCNT content was increased. As determined in our previous report, the charge transport mechanism in the nanocomposites is based on percolation and hopping models. The formation of new interfaces at the grain boundaries using the MWCNT network led to additional phonon scattering in the nanocomposites, and the thermal conductivities decreased monotonically with increasing MWCNT content. However, the incorporation of the MWCNT did not lead to a significant increase in power factor due to a reduction in the Seebeck coefficient. Consequently, the highest ZT value of 4.6×10^{-3} was obtained from the TiO₂-0.5 wt% MWCNT nanocomposite at 1073 K. Our results introduce a strategy for the independent control of electron and phonon transport based on interface control using carbon nanomaterials in hybrid thermoelectric materials.

(Received May 8, 2018; Accepted May 23, 2018)

Keywords: thermoelectric, TiO₂, carbon nanotube, interface control

1. 서 론

최근 화석연료의 대대적인 사용으로 인해 환경오염 문제가 크게 대두됨에 따라, 이를 해결하기 위해 신재생에너지 분야에 대한 연구가 전 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다 [1-4]. 그중에서도 열전변환 기술은 폐열을 재활용하여 전기에너지를 생산할 수 있을뿐더러 고신뢰성·무소음·탄소 발생 저감 등의 특성이 있기 때문에 지구 온난화 방지 및 신재생에너지 개발에 대한 시대적 요구를 충족할 수 있

는 가장 적합한 기술이라 할 수 있다 [5-7]. 이러한 특성을 가지는 열전재료의 성능은 제벡 계수, 전기전도도, 열전도도에 의해 결정되고, 열전성능지수 (figure of merit, ZT), $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 로 표현된다. 여기서 S 는 제벡 계수 ($V K^{-1}$), σ 는 전기전도도 ($S cm^{-1}$), κ 는 열전도도 ($W m^{-1} K^{-1}$), 그리고 T 는 절대온도 (K)를 나타낸다. 하지만 열전재료는 전기전도도가 증가하면, 열전도도가 함께 증가하고, 제벡 계수가 감소하는 상호 의존적인 관계를 가지고 있어서 열전성능지수의 개선에 어려움이 있었다. 따라서 열전재료의 성능을 향상시키기 위해서는 전기전도도와 제벡 계수, 열전도도를 동시에 복합적으로 제어하는 기술이 필요하다.

한편, 탄소나노물질 (carbon nanomaterials)은 그래핀

*Corresponding Author: Young Soo Lim
[Tel: +82-51-629-6384, E-mail: yslim@pknu.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

(graphene), 탄소나노튜브 (carbon nanotube), 풀러렌 (fullerene) 등을 포함하는 대표적인 나노물질로서, 기존 소재에서는 관찰할 수 없었던 특이한 구조적 특성으로 인해 구현되는 여러 가지의 우수한 특성을 가진다 [8,9]. 이러한 점을 기반으로 탄소나노물질은 다양한 분야에서 널리 이용되고 있으며, 특히 나노복합소재 제조에 필수적인 빌딩 블록 (building block)으로의 활용도가 높아지면서 응용 연구도 활발히 이루어지고 있다 [10,11]. 탄소나노물질을 다른 물질과 복합화를 할 경우 표면 개질 효과를 통해 전하 전도 특성이 개선되기 때문에 광촉매 [12], 투명 전도막 [13], 센서 [14-16], 에너지 저장체 [17-19] 등의 분야에서 시너지 효과를 기대할 수 있다. 우리 연구 그룹에서는 이러한 점에 기인하여 탄소나노물질을 열전소재에 접목하는 연구를 진행해왔다 [20,21]. 탄소나노물질을 열전소재 분말에 코팅하거나 분산시켜 복합 분말을 제작한 후 이를 소결하여 복합체를 제작할 경우, 계면 제어 효과를 통해 전기전도도의 증진과 동시에 결정립계에 존재하는 탄소나노물질에서 일어나는 포논 산란을 통해 열전도도가 감소하게 되고 이를 통한 전자와 포논의 이동의 독립적인 제어를 통해 열전성능지수 향상의 가능성을 보고하였다 [22-24].

우리 그룹은 선행 연구를 통해 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT, multiwalled carbon nanotube)를 이용하여 계면이 제어된 TiO_2 나노복합체의 전하 전송 특성에 대해 보고한 바 있다 [25]. MWCNT를 효과적으로 분산시키기 위해 볼 밀링 방법을 이용하여 TiO_2 -MWCNT 복합분말을 제작하였으며, 이 복합분말을 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 최종적으로 TiO_2 -MWCNT 나노복합체를 제작하였다. TiO_2 -MWCNT 나노복합체에서의 전자 전도는 percolation 모델과 3-dimensional variable-range hopping (3D VRH) 모델을 통해 전도되는 것을 밝혀내었다 [25]. 본 연구에서는 MWCNT를 이용한 TiO_2 나노복합체의 계면제어가 열전특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 대표적인 산화물계 재료인 TiO_2 는 불순물을 첨가하여 전기전도도를 증가시킬 수는 있지만, 물질 자체가 가지고 있는 높은 열전도도로 인해 높은 열전성능지수를 확보하는데 있어 큰 장애가 되고 있다. MWCNT 함량 변화에 대한 효과를 알아보기 위해 0.5~8 wt%로 함량을 조절하였으며, 미세구조 분석을 통해 MWCNT가 나노복합체의 결정립계에 응집 현상 없이 잘 분산된 것을 확인하였다. MWCNT를 이용한 계면 제어를 통해 나노복합체의 전기전도도의 상승과 열전도도의 감소 효과를 동시에 구현할 수 있었으나, 캐리어 농도의 증가로 인한 제벡 계수의 급격한 감소로 인해 열전성능지수는 MWCNT 함량이 증가함에 따라 감소

하였다. 하지만 본 연구를 통해 탄소나노물질을 이용한 계면 제어가 재료 내의 전자와 포논의 이동을 독립적으로 제어할 수 있다는 점과 MWCNT의 양을 적절히 조절할 경우 계면 제어를 하지 않은 물질에 비해 높은 열전성능지수를 얻을 수 있다는 점이 확인되었다. 이를 통해 탄소나노물질을 이용한 계면 제어가 다른 열전소재의 열전성능 향상에도 폭넓게 활용될 것으로 기대한다.

2. 실험 방법

TiO_2 -MWCNT 복합분말을 합성하기 위해 TiO_2 나노입자 (P25, Degussa)와 MWCNT (carbon > 95%, Sigma Aldrich)를 출발 원료로 사용하였다. 우선, MWCNT를 *N,N*-dimethylformamide (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, Sigma Aldrich)에 분산시키기 위해 2시간 동안 초음파 처리를 한 후, TiO_2 나노입자를 첨가하여 20시간 동안 볼 밀링을 실시하였다. 그 후 혼합물을 373 K의 온도로 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. MWCNT를 이용한 계면제어의 효과가 열전특성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 복합분말 내의 MWCNT 함량을 0.5, 1, 2, 4, 8 wt%로 조절하였다. 이와 같은 방법으로 합성한 TiO_2 -MWCNT 복합분말을 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 1173 K에서 50 MPa의 압력으로 5분 동안 소결하여 최종적으로 TiO_2 -MWCNT 나노복합체를 합성하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스 (Archimedes)법으로 측정하였으며, 모든 소결체는 90% 이상의 상대밀도를 보였다. 소결체의 미세구조 특성은 주사전자현미경 (SEM, JSM-6700, JEOL)과 투과전자현미경 (TEM, JEM-2010, JEOL)을 이용하여 분석하였고, 전기전도도와 제벡 계수는 4탐침법 (4 point probe method, TEP 1000, Seepel Co., Ltd)을 사용하여 상온에서 1073 K까지 측정하였으며, 열전도도는 레이저 섬광법 (laser flash, LFA, DLF-1300, TA Instruments)을 활용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 출발 원료로 사용한 MWCNT를 나타낸 주사전자현미경 상을 보여준다. MWCNT의 직경은 10 nm 정도이며 길이는 수 μm 정도이다. 그림 1(b)-(f)는 TiO_2 -0.5~8 wt% MWCNT 나노복합체의 파단면을 보여주는 주사전자현미경 상이다.

나노복합체의 평균 결정립 크기는 300 nm 정도로 관찰되었으며, MWCNT 함량 변화에 따라서 미세구조가 변하

Fig. 1. SEM micrographs of (a) as-received MWCNT and (b)-(f) fractured surfaces of TiO_2 -MWCNT nanocomposites with 0.5, 1, 2, 4 and 8 wt% of MWCNT, respectively.

Fig. 2. Bright-field TEM and HRTEM micrographs of TiO_2 -8 wt% MWCNT nanocomposite.

는 현상은 발견되지 않았다. 모든 나노복합체에서 MWCNT가 크게 응집되어 있는 현상은 관찰되지 않았으며, 그림 2에 나타난 투과전자현미경 상을 통해 MWCNT가 결정립계에 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다.

그림 3(a)는 TiO_2 -MWCNT 나노복합체의 온도에 따른

Fig. 3. Temperature dependent (a) electrical conductivities and (b) Seebeck coefficients of TiO_2 -MWCNT nanocomposites [25,26].

전기전도도의 변화를 나타낸다. 모든 나노복합체의 전기전도도는 온도에 따라서 증가하는 반도체 전도를 보인다.

TiO_2 -MWCNT 나노복합체에서의 전하 전도 메커니즘은 percolation 모델과 3D VRH 모델을 동시에 따르는 것으로 선행 연구를 통해서 밝혀내었다 [25]. 전하 전도 메커니즘이 percolation 모델을 따른다는 것은 MWCNT가 TiO_2 matrix 내에서 네트워크를 잘 형성하고 있음을 의미하고 [27], 3D VRH 모델을 통해서 다른 MWCNT 네트워크 간의 전하 이동이 가능하다는 것을 의미한다 [28]. 따라서, MWCNT 함량이 증가할수록 효과적인 네트워크의 형성이 가능해짐에 따라 percolation 전도에 필요한 임계값(percolation threshold)이 줄어들게 되고 hopping 전도에 필요한 활성화 에너지가 줄어들게 되어 그림 3(a)처럼 전기전도도가 증가하는 경향을 보인다.

그림 3(b)는 TiO_2 -MWCNT 나노복합체의 온도에 따른 제벡 계수를 나타낸다. 그림 4에 나타난 TiO_2 와 MWCNT

Fig. 4. A schematic band alignment of TiO_2 -MWCNT nanocomposites (χ_{TiO_2} : electron affinity of TiO_2 , χ_{MWCNT} : electron affinity of MWCNT, E_{Vac} : vacuum level, E_C : conduction band, and E_V : valence band).

의 band alignment 모식도를 보면 TiO_2 결정립의 가전자대로부터 전도대로 천이된 전자는 TiO_2 와 MWCNT의 전도대 위치 차이에 의해 MWCNT로 전이하게 된다 [29,30].

따라서 TiO_2 입자 내부에서 전자 생성이 이루어지기 때문에 모든 나노복합체의 제백 계수는 음의 값을 가지게 된다. 제백 계수는 Pisarenko 관계에 의해 캐리어 농도에 반비례하는 관계를 가지는데, 이를 식 (1)에 나타내었다.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B T}{3qh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

여기서 k_B 는 볼츠만 상수, q 는 전하량, h 는 플랑크 상수, m_d^* 는 상태 밀도 유효 질량, 그리고 n 은 캐리어 농도를 나타낸다. 그림 3(b)에서와 같이 MWCNT 함량 증가에 따라 나노복합체의 제백 계수가 현저히 감소하는데, 이는 MWCNT 함량이 증가할수록 더 효과적인 네트워크가 형성되기 때문에 전자의 농도가 증가하였기 때문이다.

그림 5는 나노복합체의 온도변화에 따른 출력인자 (power factor)를 나타낸 것이다. 출력인자는 제백 계수의 제곱과 전기전도도의 곱으로 표현되는데 ($S^2\sigma$), MWCNT 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가함에도 불구하고 제백 계수의 감소 효과가 더 크게 작용하기 때문에 출력인자는 감소하는 경향을 나타내게 된다.

Fig. 5. Temperature dependent power factors of TiO_2 -MWCNT nanocomposites.

Fig. 6. Temperature dependent (a) thermal conductivities and (b) ZT values of TiO_2 -MWCNT nanocomposites.

그림 6(a)는 TiO_2 -MWCNT 나노복합체의 온도에 따른 열전도도의 변화를 나타낸다. 열전도도(κ_{tot})는 전자에 의한

기여분 (κ_{el})과 격자에 의한 기여분 (κ_{lat})의 합으로 나타내며, 전자에 의한 열전도도는 Wiedemann-Franz 법칙에 의하여 식 (2)와 같이 나타낸다.

$$\kappa_{el} = L\sigma T, \quad (2)$$

여기서 L 은 Lorenz number를 나타낸다. 이 관계를 통해 전자에 의한 열전도도와 전기전도도는 서로 의존적인 관계를 가지게 되어 독립적인 제어가 쉽지 않기 때문에 열전성능지수 향상의 걸림돌이 되고 있다. 따라서 격자 열전도도를 제어함으로써 전체 열전도도를 낮추는 방향으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 그림 2에서 나타낸 것과 같이 MWCNT 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가함에도 불구하고 열전도도는 MWCNT 함량에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 열전도도 저감 효과는 나노복합체의 결정립계에 존재하는 MWCNT가 추가적인 포논 산란 센터로 작용하여 격자 열전도도가 감소하였기 때문이다. 결과적으로, MWCNT를 이용한 계면 제어를 통해 나노복합체 내의 전자와 포논의 이동을 독립적으로 제어할 수 있음을 증명하였다. 출력인자와 열전도도 특성을 통하여 얻은 열전성능지수를 그림 6(b)에 나타내었다. TiO_2 -0.5 wt% MWCNT 나노복합체에서 1073 K일 때 가장 높은 열전성능지수 ($ZT = 4.6 \times 10^{-3}$)를 나타내었지만, MWCNT 함량이 증가함에 따라 열전성능지수가 지속적으로 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 MWCNT를 이용한 계면 제어가 TiO_2 나노복합체의 열전특성에 미치는 영향에 대해 보고하였다. 미세구조 분석을 통하여 MWCNT가 결정립계에 잘 분산된 TiO_2 -MWCNT 나노복합체가 제작되었음을 확인하였다. 계면 제어를 통해 나노복합체의 전기전도도의 상승과 열전도도의 감소 효과를 동시에 구현하는 것이 가능하다는 것을 밝혀내었다. 하지만, MWCNT 함량이 증가함에 따라 급격한 제백 계수의 감소로 인해 출력인자와 열전성능지수는 MWCNT 함량에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로, MWCNT가 0.5 wt% 첨가된 나노복합체에서 1073 K일 때 4.6×10^{-3} 의 가장 높은 열전성능지수를 보였다. 본 연구 결과를 바탕으로 탄소나노물질을 이용해 계면이 제어된 열전소재가 폭넓게 활용되고 향후 보다 높은 열전성능지수를 구현하는데 도움이 될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단 중견연구자지원사업 후속연구지원(2018R1A2A2A05020902)을 통해 수행되었습니다.

REFERENCES

1. M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **44**, 6841 (2005).
2. A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, *Science* **311**, 484 (2006).
3. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2930 (2008).
4. S. Chu and A. Majumdar, *Nature* **488**, 294 (2012).
5. T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bull.* **31**, 188 (2006).
6. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
7. J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
8. P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 605 (2007).
9. M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, *Science* **339**, 535 (2013).
10. I.-J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 110 (2017).
11. T.-K. Jung, M. Ryou, J.-W. Lee, S.-K. Hyun, H. G. Na, and C. Jin, *Met. Mater. Int.* **23**, 1133 (2017).
12. J. Xu, L. Luo, G. Xiao, Z. Zhang, H. Lin, X. Wang, and J. Long, *ACS Catal.* **4**, 3302 (2014).
13. B. H. Lee, J.-H. Lee, Y. H. Kahng, N. Kim, Y. J. Kim, J. Lee, T. Lee, and K. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1847 (2014).
14. A. Pandikumar, G. T. Soon How, T. P. See, F. S. Omar, S. Jayabal, K. Z. Kamali, N. Yusoff, A. Jamil, R. Ramaraj, S. A. John, H. N. Lim, and N. M. Huang, *RSC Adv.* **4**, 63296 (2014).
15. F. Gu, R. Nie, D. Han, and Z. Wang, *Sens. Actuator B: Chem.* **219**, 94 (2015).
16. K. Turcheniuk, R. Boukherroub, and S. Szunerits, *J. Mater. Chem. B* **3**, 4301 (2015).
17. Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, and H.-M. Cheng, *Nano Energy* **1**, 107 (2012).
18. F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, and V. Pellegrini, *Science* **347**, 1246501 (2015).
19. L. Ji, P. Meduri, V. Agubra, X. Xiao, and M. Alcoutlabi, *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502159 (2016).

20. W. H. Nam, B. B. Kim, S. G. Seo, Y. S. Lim, J.-Y. Kim, W.-S. Seo, W. K. Choi, H.-H. Park, and J. Y. Lee, *Nano Lett.* **14**, 5104 (2014).
21. W. H. Nam, B. B. Kim, Y. S. Lim, W.-S. Seo, H.-H. Park, and J. Y. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2077 (2016).
22. W. H. Nam, Y. S. Lim, W. Kim, H. K. Seo, K. S. Dae, S. Lee, W.-S. Seo, and J. Y. Lee, *Nanoscale* **9**, 7830 (2017).
23. W. H. Nam, B. B. Kim, Y. S. Lim, K. S. Dae, W.-S. Seo, H.-H. Park, and J. Y. Lee, *Nanoscale* **9**, 12941 (2017).
24. S. T. Lee and Y. S. Lim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 163 (2018).
25. S. G. Seo, W. H. Nam, Y. S. Lim, W.-S. Seo, Y. S. Cho, and J. Y. Lee, *Carbon* **67**, 688 (2014).
26. W. H. Nam, Y. S. Lim, W. Kim, H. K. Seo, K. S. Dae, S. Lee, W.-S. Seo, and J. Y. Lee, *Nanoscale* **9**, 7830 (2017).
27. Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, and W. Jiang, *Carbon* **48**, 1743 (2010).
28. J. Foroughi, G. M. Spinks, S. R. Ghorbani, M. E. Kozlov, F. Safaei, G. Peleckis, G. G. Wallace, and R. H. Baughman, *Nanoscale* **4**, 940 (2012).
29. G. A. Hope and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **87**, 1979 (1983).
30. F. Han, G. Meng, X. Zhao, Q. Xu, J. Liu, B. Chen, X. Zhu, and M. Kong, *Mater. Lett.* **63**, 2249 (2009).