Thermoelectric Properties in Bi_2Te_3 /Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene): Poly(4-Styrenesulfonate) Composites

Na young Lee^{1,*}, Hyun-Sik Kim^{2,*}, Weon Ho Shin³, Jong Wook Roh^{1,†}

¹School of Nano & Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 37224, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 04066, Republic of Korea

³Department of Electronic Materials Engineering, Kwangju University, 01897, Republic of Korea

Bi_2Te_3 powder/poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) 복합체의 열전성능

이나영^{1,*}, 김현식^{2,*}, 신원호³, 노종욱^{1,†}

¹경북대학교 나노소재공학부

²홍익대학교 신소재공학과

³광운대학교 전자재료공학과

(Received March 8 2021; Revised March 22 2021; Accepted March 22 2021)

Abstracts

We herein report on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 powder/PEDOT:PSS composites, which were prepared by the solid state reaction and screen printing methods. After fabrication of the coating films, the components such as Bi, Te, or PEDOT:PSS were effectively mixed in the composites. The power factor of the composites with 15 wt.% Bi_2Te_3 powder was measured to be $18.1 \times 10^{-4} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$, suggesting that their heterostructure shows the feasibility for enhancing thermoelectric efficiency in the organic-inorganic composites.

Keywords: Thermoelectricity, Bi_2Te_3 , composites, Seebeck coefficient

1. 서론

화석연료의 지속적인 사용에 따른 환경오염 및 기후 변화 문제가 대두됨에 따라 이를 해결하기 위한 신재생 에너지 기술의 발전 및 에너지 효율화 기술 등 다양한

방법이 제시되고 있다.¹⁻³⁾ 지난 수십년간 이러한 에너지 기술 발달의 일환으로 열전 소재에 관한 관심이 매우 커지고 있다. 열전 소재는 높은 신뢰성, 무소음, 에너지 직접 변환이라는 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되어 왔으며, 열전 소재의 성능은 열전 성능 지수(figure of

*These authors contributed equally to this work.

†Corresponding Author : jw.roh@knu.ac.kr

merit, zT)에 의하여 결정된다. 열전 성능 지수 $zT = S^2 \sigma / \kappa$ 으로 정의되며 S , σ , κ 는 각각 제벡 계수(Seebeck coefficient), 전기전도도(electrical conductivity), 열전도도(thermal conductivity)이다. 이러한 열전 성능 지수를 결정하는 상기의 세 가지 인자는 벌크(bulk) 열전 재료에서는 모두 전하 농도(carrier concentration)에 의하여 결정 되고, 서로 상보적인 관계에 있어 각각의 인자를 동시에 향상시키는데 그 기술적 한계를 가지고 있었다.^{4,5)} 즉, 열전 성능 지수를 향상시키기 위해서는 전기전도도와 제벡 계수의 증가, 열전도도의 감소가 요구되나 열전도도를 낮추게 되면 동시에 전기전도도가 저감이 되고, 전기전도도를 높이면 제벡 계수가 낮아지게 된다는 한계점이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 나노 소재를 이용하는 방법이 제시되었으며 이를 통하여 전하 수송에 영향을 주지 않고 포논(phonon)의 선택적 산란을 통한 열전도도 저감^{6,7)}, 캐리어 필터링(carrier filtering)을 통한 제벡 계수의 향상⁸⁾ 등 열전 소재의 성능 지수 향상의 가능성을 보였으나, 나노 소재의 내구성 및 반응성 등으로 인하여 실제 열전 모듈 적용 한계로 인하여 실용화되지는 못하는 한계를 가지고 있었다. 특히 많은 열전 소재 중 Bi_2Te_3 계 열전 소재는 뛰어난 상온 열전 특성으로 인하여 폐열 발전 및 냉각에 있어 가장 주목받는 무기 소재 중 하나이다. 특히 웨어러블 디바이스(wearable devices)의 발전과 더불어 짧은 배터리 성능의 한계를 체온을 이용한 열전 발전(thermoelectric energy harvesting)을 통하여 극복하고자 하는 연구가 보고되고 있다. 그러나 무기 소재 특유의 기계적 취약성 및 유연성 부족으로 인하여 형상의 변형이 쉽지 않다는 단점을 가지고 있으며, 이를 극복하기 위하여 유연 소재와 무기 열전 소재 간의 복합체를 만드는 다양한 시도가 이루어지고 있다. 연세대 이우영 교수 연구팀은 Ge powder와 PEDOT:PSS의 복합체를 손쉬운 방법으로 만들어 그 열전 특성이 증가할 수 있는 가능성을 제시하였다.⁹⁾ UC San Diego의 Renkun Chen 교수 연구팀은 Bi_2Te_3 기반의 p-type 및 n-type 의 소재를 방전 가공(spark erosion)을 이용하여 제조한 후 이를 유기 용매에 섞어 스크린 프린

팅(screen printing)하여 열처리함으로써 높은 열전 성능 지수를 가질 수 있음을 보였다.^{9,10)} 이외에도 한국 기계연구원의 한승우 박사 연구팀은 체열을 이용 냉 가압(cold press) 기법을 이용하여 열전 후막을 유연 기판위에 제조하고 이를 이용하여 열전 소자를 제조하였다. 상기와 같이 손쉬운 방법을 이용하여 유연 열전 소자에 응용가능한 유기 복합 열전 소재를 제조하고자 하는 다양한 시도가 지속되고 있다.¹¹⁾ 기존에 보고된 연구 사례들을 통해 복잡하지 않은 공정들로 제작한 열전 재료의 성능이 향상되었음을 확인하였다. 그러나 유연성이 우수한 전도성 고분자의 함유량에 따른 Bi_2Te_3 에 대한 연구는 이루어진 바가 많지 않고, 앞서 언급한 논문들을 바탕으로 실험을 설계하는 것이 ZT 향상에 기여될 것으로 예상하였다. 따라서 본 연구에서는 Bi_2Te_3 파우더를 볼 밀링(ball milling) 공정을 이용하여 제조하고, 이를 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)에 분산한 후 기판위에 스크린 프린팅 하였으며, 그 후 농도에 따른 전기적 열전 성능을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 Bi_2Te_3 파우더의 제조를 위해서 일반적인 고상 합성법이 사용되었다. Bi, Te 과립(granules)를 각각 2:3 조성에 맞추어 지름 12 mm 의 쿼츠(quartz) 관 안에 넣은 후, 쿼츠 관을 10^{-4} torr 이하의 진공도에서 밀봉(sealing)하였다. 밀봉(sealing)된 진공관은 rocking furnace를 이용하여 1070 K 온도에서 10 시간동안 열처리 후 물을 이용하여 퀀칭(quenching) 되었다. 다결정 Bi_2Te_3 잉곳(ingot)은 질소가 충전된 채로 24시간동안 볼 밀링 공정을 통해 파우더로 분쇄되었다. 그림 1(a)에서 보이는 것처럼 분쇄된 Bi_2Te_3 의 입자 직경은 10 μm 이하였으며, 균일한 직경 분포를 보여주고 있음을 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 확인하였다. 또한 그림 1(b)에서 보이는 것과 같이 X-ray 회절분석법(XRD)을 이용하여 분쇄된 분말이 Bi_2Te_3 조성과 일치함을 확인하였다.

Fig. 1. (a) FE-SEM image of Bi_2Te_3 powder after ball-milling and (b) XRD patterns for Bi_2Te_3 powder.

스크린 프린팅을 위하여 상기와 같이 제조된 Bi_2Te_3 파우더를 PEDOT:PSS에 각각 15 wt%, 30 wt%, 45 wt%, 60 wt%의 비율로 24시간 교반기를 이용하여 혼합한 후, 스크린 프린팅 전 분산도를 높이기 위하여 초음파(sonication)를 이용하여 60분간 처리를 해주었다. Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 복합체는 실리카(silica) 기판위에 스크린 프린팅 기법을 이용하여 코팅되었다. 코팅 전 실리카 기판은 아세톤 및 에탄올을 이용하여 표면 세정을 실시하였고, 스크린 프린팅 전 친수성 기판 상태를 형성하기 위하여 산소 플라즈마(oxygen plasma)를 이용하여 10분간 표면처리를 진행하였다. 스크린 프린팅 후 Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 복합체에 함유되어 있는 유기 용제(organic solvent)의 휘발을 위하여 10^{-3} torr 이하의 진공도 및 353 K의 진공 오븐에서 60분간 열처리를 진행하였으며, 그 후 Bi_2Te_3 파우더의 소결을 위하여 열처리 로를 이용하여 650 K에서 5분간 열처리를 진행하였다. Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 복합체

Fig. 2. (a) Cross-sectional FE-SEM image of Bi_2Te_3 powder/PEDOT:PSS composites on the silica substrate and (b) corresponding EDS elemental mapping and over rap images

의 미세구조는 전계 방사형 주사전자현미경 (Jeol, JSM 6700F)를 이용하여 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2 (a)에 Bi_2Te_3 파우더가 45 wt% 분산되어 있는 샘플을 이용하여 스크린 프린팅(screen printing) 후 소결된 Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 복합체의 단면 미세구조를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 이미지가 나타나 있다. 그림 2 (a)에서 보는 것처럼 Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 복합체는 기판위에 탈착 없이 잘 붙어서 균일한 높이로 코팅되어 있음을 확인하였으며, 그 높이는 약 10 μm 정도로 관찰되었다. 또한 그림 2 (b)의 에너지 분산 X선 분광법(EDS)을 이용한 원소 별 스캔 이미지에서 보는 것과 같이, Bi, Te가 복합체 전체에 걸쳐

Fig. 3. (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor of the Bi_2Te_3 powder/PEDOT:PSS composites

균일하게 퍼져 있음을 확인할 수 있었다. 여기서 주목할 것은 S 원소 역시 복합체 전체에서 발견되었는데 이는 PEDOT:PSS의 영향으로 추정된다.

Bi_2Te_3 파우더가 15 wt%, 30 wt%, 45 wt%, 60 wt%의 비율로 섞인 각각의 샘플의 전기전도도 측정을 진행하였다. 각각의 샘플의 전기전도도 측정은 상온에서 진행되었으며, 모든 측정은 외부 열에 의한 오차를

최소화하기 위하여 열 차단 글로브 박스(glove box) 안에서 진행되었다. 각 샘플의 전기전도도는 반 데르 포우(Van der Pauw) 방법에 의해서 나노 볼트 미터(nanovoltmeter, Keithley Instruments Inc., Model 2182)과 current source (Keithley Instruments Inc., Model 236)를 이용하여 측정되었다. 그림 3 (a)에 각각의 샘플의 전기전도도 결과가 나타나 있다. 그림에서 보는 것과 같이 Bi_2Te_3 파우더의 함량이 늘어날수록 전기전도도가 일차원적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Bi_2Te_3 파우더의 함량이 늘어날수록 PEDOT:PSS의 S 원소가 Te를 치환 함으로써 전도성 고분자인 PEDOT:PSS의 전기전도도의 저하(degradation)가 일어나는 데 그 원인이 있는 것으로 사료된다. 위 결과는 EDS 결과와도 일맥 상통한다고 할 수 있다.

각 샘플의 제벡 계수는 특별히 제작된 측정 시스템을 이용하여 측정되었다. 측정 시스템은 두 개의 펠티어(Peltier) 소자 및 두 개의 열전대(thermocouple)를 이용하여 측정 시스템의 양단간의 온도 차이가 발생할 때 그 사이의 전압을 나노볼트미터를 이용하여 측정하는 방식으로 구성하였다. 두 개의 펠티어 소자 사이에는 일정한 온도 구배가 형성될 수 있도록 설계하였다. 이 때 양단간의 온도(dT)는 두 개의 열전대를 이용하여 측정하였으며, 전압차이(dV)를 측정하여 $S=(dV/dT)$ 를 계산하였다. 그림 3의 (b)에 나타난 것과 같이 제벡 계수는 전기전도도와 달리 Bi_2Te_3 파우더의 증가함에 따라 제벡 계수도 증가하는 경향을 보였으나 60 wt% 정도까지 Bi_2Te_3 파우더가 증가하였을 때는 갑자기 제벡 계수가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 Bi_2Te_3 함유량이 늘어남에 따라 제벡계수가 증가하다가 감소하는 경향은 다른 유기물-무기물 복합체의 제벡 계수 측정 결과에서도 관찰되고 있으며¹²⁾, 이는 유기물-무기물 복합체에서 무기물 파우더의 산화 및 예상치 못한 도핑(doping)에 그 원인이 있다고 사료 되어진다. 측정된 전기전도도와 제벡 계수를 바탕으로 계산된 파워 팩터(power factor) 결과가 그림 3 (c)에 나타나 있다. 그림에서 보는 것과 같이 60 wt%의 Bi_2Te_3 파우더를 포함하고 있는 샘플의 경우 그 값이 다른 샘플에 비하여 급격히 감소함을 확인

할 수 있으며, 이는 낮은 제벡 계수 및 전기전도도로 인한 결과로 사료된다. 또한 주목할 점은 15 ~ 45 wt%의 샘플의 경우 제벡 계수가 증가했음에도 불구하고 파워 팩터 계산 값이 전기전도도와 유사한 경향을 나타내고 있다는 점이다. 이에 대한 확인을 위하여 향후 Bi_2Te_3 파우더 함량에 따른 복합체의 전하 농도와 열전도도에 대한 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

Bi-Te계 열전 재료와 전도성 고분자 물질 PEDOT:PSS 복합체에 대한 선행 연구들 가운데 간단한 방법으로 유연한 열전 소자를 만들기 위한 방법들을 소개하였고 모두 ZT 향상에 효과가 있음이 증명되었다. 그러나 Bi_2Te_3 와 PEDOT:PSS의 혼합비에 따라 열전 특성 연구를 진행된 바가 거의 없다. 본 연구에서는 고상 합성 및 볼 밀링을 이용하여 Bi_2Te_3 파우더를 손쉽게 제조하고 이를 이용하여 PEDOT:PSS와 복합체를 만들어 두께 10 μm 정도의 코팅막을 형성하였다. 또한 Bi_2Te_3 파우더/PEDOT:PSS 코팅막의 열전 특성을 측정하였으며, Bi_2Te_3 파우더 함량에 따라 그 파워 팩터 값의 변화가 크게 일어나는 것을 확인하였다. 본 결과는 향후 플렉서블(flexible) 열전 모듈 및 유무기 열전 복합체의 제조에 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) Grant [NRF-2018R1D1A1A02085389] funded by the Korean government (MSIT) and by Korea Institute for Advancement of Technology(KIAT) grant funded by the Korea Government(MOTIE) (P0012451, The Competency Development Program for Industry Specialist).

[†]N. Y. Lee¹ and H. S. Kim contributed

equally to this work.

REFERENCES

1. W. H. Nam, W. H. Shin, J. Y. Cho, W. Seo, "Current Status of Nanostructured Thermoelectric Materials for Mid-High Temperature Applications" *Ceramist*, **22** [2] 133-145 (2019).
2. G. Kim, W. Kim, W. Lee, "Fabrication of Silicide-based Thermoelectric Nanocomposites: A Review" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **56** [5] 435-442 (2019)
3. J. Kim, J. Lim, "Organic-Inorganic Hybrid Thermoelectric Material Synthesis and Properties" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **54** [4] 272-277 (2017)
4. K. Lee, S. W. Kim, "Design and Preparation of High-Performance Bulk Thermoelectric Materials with Defect Structures" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **54** [2] 75-85 (2017)
5. J. W. Roh, J. H. Ham, J. Kim, H. Moon, H. S. Kim, W. Lee, "Extreme reduction of thermal conductivity by embedding Al_2O_3 nanoparticles into single-crystalline Bi nanowires" *Acta Materialia* **136** 315-322 (2017)
6. Y. Min, J. W. Roh, H. Yang, M. Park, S. I. Kim, S. Hwang, S. M. Lee, K. H. Lee, U. Jeong, "Surfactant-Free Scalable Synthesis of Bi_2Te_3 and Bi_2Se_3 Nanoflakes and Enhanced Thermoelectric Properties of Their Nanocomposites", *Adv. Mater.* **25** 1425-1429 (2013)
7. J. W. Roh, D. H. Ko, J. Kang, M. K. Lee, J. H. Lee, C. W. Lee, K. H. Lee, J. Noh, W. Lee, "Proton irradiation effects on thermal transport in individual single-crystalline Bi nanowires" *Phys. Status Solidi A* **210** 1438-1441 (2013)
8. G. O. Park, J. W. Roh, J. Kim, K. Y. Lee, B. Jang, K. H. Lee, W. Lee, "Enhanced thermoelectric properties of germanium powder/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) composites" *Thin Solid Films* **566** 14-18 (2014)
9. S. Shin, R. Kumar, J. W. Roh, D. Ko, H. Kim, S. I. Kim, L. Yin, S. M. Schlossberg, S. Cui, J. You, S. Kwon, J. Zheng, J. Wang, R. Chen, "High-Performance Screen-Printed Thermoelectric Films on Fabrics" *Scientific Reports* **7** 7317 (2017)

10. S. Shin, J. W. Roh, H. Kim, R. Chen, "Role of surfactant on thermoelectric behaviors of organic-inorganic composites" **Jour. Appl. Phys.** **123** 204106 (2018)
11. H. K. Cho, D. H. Kim, H. S. Sin, C.-H. Cho, S. Han, "Flexible Thermoelectric Device Using Thick Films for Energy Harvesting from the Human Body" **J.**

Korean Ceram. Soc. **54** [6] 518-524 (2017)

12. Song, H., Liu, C., Zhu, H. *et al.* Improved Thermoelectric Performance of Free-Standing PEDOT:PSS/ Bi_2Te_3 Films with Low Thermal Conductivity. *Journal of Elec Materi* **42**, 1268–1274 (2013)..

이 나 영

- 2015년 경북대학교 나노소재공학과부 신소재공학과 학사
- 2019년 경북대학교 나노소재공학과 대학원 재학
- 2019년 한국세라믹기술원 연수연구원

김 현 식

- 2006년 삼성종합기술원 연구원
- 2015년 노스웨스턴 대학교 재료공학과 방문연구원
- 2016년 캘리포니아 공과대학교 재료과학과 박사
- 2018년 홍익대학교 신소재공학과 조교수

신 원 호

- 2011년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2012년 삼성전자 종합기술원 무기소재랩 전문연구원
- 2016년 한국세라믹기술원 에너지환경본부 선임연구원
- 2019년 광운대학교 전자재료공학과 부교수

노 종 욱

- 2011년 연세대학교 신소재공학과 박사
- 2011년 삼성전자 종합기술원 전문연구원
- 2018년 경북대학교 나노소재공학과부 조교수