

다중벽 탄소나노튜브 혼입 알칼리 활성화 슬래그 복합재료의 열전 에너지 수확 성능평가

박형민* · 양범주**

Evaluation on the thermoelectric energy harvesting performance of multi-walled carbon nanotube-embedded alkali activated slag composites

Park, Hyeong-Min · Yang, Beomjoo

Abstract : The thermoelectric characteristics of alkali activated slag composites containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was investigated in the present study. Three different MWCNT contents and exposed temperatures were considered, and their thermoelectric-related properties and internal structures were analyzed. It was found that the alkali activated slag composite with MWCNT 2.0 wt.% and the exposed temperature of 150°C were the optimal condition to obtain the highest Seebeck coefficient and power factor. Based on the feasibility study, the extended size thermoelectric module with 130 elements was fabricated, and tested the electricity production capacity. Consequently, the present thermoelectric module produced 30.83 μ W of electricity at $\Delta T=178.4^\circ\text{C}$.

키 워 드 : 알칼리 활성화 복합재료, 고로슬래그, 열전특성, 다중벽 탄소나노튜브, 전기전도도

Key Words: Alkali activated composite, Ground granulated blast furnace slag, Thermoelectric characteristic, Multi-walled carbon nanotube, electrical conductivity

1. 서론

1.1 연구의 배경 및 목적

오늘날 산업의 발달과 더불어 온실가스 배출량 증가로 인한 기후변화가 인류 생존의 문제로 인식되고 있으며, 이에 대한 연구 및 대책 마련에 세계적인 노력이 집중되고 있다. 대기 중 온실가스의 증가는 기온상승, 생태계 변화 및 자연재해 증가 등 다양한 변화를 초래할 잠재력을 지니고 있다. 이에, 전 세계적으로 유엔기후변화협약 당사국총회를 통해 지속적으로 이상 기후현상을 예방하기 위한 온실가스 감축 노력을 기울이고 있으며, 동시에 환경 문제의 심각성을 해결하기 위한 의제가 지속적으로 논의되고 있다.

이와 더불어, 최근 건설 분야에서는 다양한 사회적 요구를 충족시키기 위해 기능성을 부여한 건설재료 연구가 활발히 이루어지고 있다 (Kim et al., 2018; Nam et al., 2012; Kim et al., 2014; Kim et al., 2017a). 탄소나노튜브와 같은 나노필러를 혼입한 기능성 건설재료는 미래 스마트 구조물과의 융합연구로 높은 파급력이 예상되며 (Kim et al., 2017b; Park et al., 2018), 대표적으로 자가발열, 전자파 차폐, 모니터링 등 다양한 기능이 추가된 연구가 지속적으로 수

행되고 있다. 또한 압전 및 열전과 같은 에너지 수확 (Energy harvesting) 연구도 미래 수요와 맞물려 최근 활발히 관련 연구들이 진행되고 있다 (Nam et al., 2011; Kim et al., 2014b; Ghosh et al., 2019; Cai et al., 2020).

포틀랜드 시멘트는 건설분야에서 가장 널리 알려진 재료로, 1톤 생산량 당 약 1톤의 이산화탄소 배출계수를 제시하고 있으며, 이는 전 세계 온실가스 배출량의 약 8%에 해당한다 (Mehta, 2001). 위와 같이 이산화탄소 저감의 필요성이 부각 되면서, 알칼리 활성화 시멘트와 같은 산업 부산물 활용을 통해 포틀랜드 시멘트 대체 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다 (Lee and Lee, 2013; Lee et al., 2013; Lee et al., 2014). 알칼리 활성화 시멘트는 수화열 저감, 빠른 강도발현, 우수한 내화학성 등 포틀랜드 시멘트와 구별되는 고유의 장점과 함께 산업 부산물 재활용을 통한 이산화탄소 배출량 저감 등의 효과를 기대할 수 있다.

이에 본 연구에서는 슬래그 기반 알칼리 활성화 열전 복합재료의 개발 및 분석을 수행하였다. 일반적으로 열전재료는 고전기전도성 및 저열전도성을 지닐 때 효율이 높아지며, 높은 온도 차이를 견딜 수 있는 내열성이 함께 요구된다. 기

* 충북대학교 공과대학 토목공학과 연구원

** 충북대학교 공과대학 토목공학과 조교수. 교신저자(byang@chungbuk.ac.kr)

존 Park et al. (2019, 2020)에서 수행한 연구결과를 토대로, 탄소나노튜브 (Carbon nanotube, CNT)를 혼입·분산한 알칼리 활성화 슬래그 복합재료 (Alkali activated slag composite, AAC)가 적절한 열전재료 후보군이 될 것으로 예상되었으며, 이에 대한 기초실험 연구를 수행하였다.

제품의 가격 경쟁력을 확보하기 위하여 본 연구에서는 국내에서 생산한 저가 및 중품질(순도 약 98.5%)의 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 전도성 필러로 활용하였다. 또한 제조된 복합재료의 저항을 측정하기 위해 2-프로브 디지털 멀티미터를 사용하였으며, ZEM-3 장비를 이용하여 온도별 전기전도도, Seebeck coefficient, Power factor 및 열전효율을 평가하였다. 이외에도 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 활용하여 AAC에 혼입된 MWCNT 나노필러의 분산도 및 시편 내부구조를 확인하였다.

2. 실험계획

2.1 재료 및 시편 제작

알칼리 활성화 슬래그 복합재료 (AAC, Alkali activated slag composite)를 제조하기 위해 본 연구에서 사용된 재료 및 배합비는 Table 1과 같다. 바인더 재료로 사용된 슬래그 (Ground granulated blast furnace slag; GGBS, Hyundai-steel, South Korea)와 플라이애시 (Handong thermal power plant of Korea Southern Power Co., Ltd., South Korea)는 1:1 비율로 혼합하였고, 나노필러로 MWCNT (Jeno Tube 8 ©, JEIO Co., Ltd., South Korea)를 이용하여 전기전도성을 부여하였다. 또한, 바인더 재료의 화학반응을 유도하기 위해 sodium silicate (Duksan Chemicals Co., South Korea; Na₂O: 9.2%, SiO₂: 33.3%, H₂O: 57.5%)와 sodium hydroxide pellet (Duksan Chemicals Co., South Korea)을 혼합하여 silicate modulus 1.1에 해당

Table 1. Mix proportion of electrified alkali activated cement paste to be used for the present study (g)

재료 \ 시편	C-1.0	C-2.0	C-3.0
플라이애시	50		
슬래그	50		
MWCNT	1.0	2.0	3.0
알칼리 활성화제	62.5	75	87.5

하는 알칼리 활성화제를 제조하였다.

전기 저항과 열전 특성을 조사하기 위한 시편 제조 방법은 Fig. 1에 나타내었다. 슬래그와 플라이애시 및 MWCNT를 Bowl에 넣고, 1분간 건비빔을 실시한 후, 알칼리 활성화제를 첨가하여 5분 동안 추가로 비빔을 실시하였다. 전기 저항 및 열전 실험에 맞게 각각 준비된 25 x 25 x 25 mm 및 4 x 4 x 22 mm 몰드에 페이스트를 채워 넣은 후 상온 3일 경화 후, 시편은 오븐 100, 150, 200 ° C에서 각각 24시간 동안 노출시켰다.

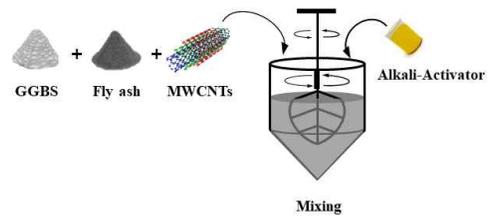


Figure 1. A schematic of the mixing procedure of MWCNT-reinforced alkali activated cement composite

2.2 실험방법

배합에 따라 제조된 시편은 저항을 측정하기 위해 양쪽 면에 실버페이스트를 도포하였고, 2-프로브 디지털 멀티미터 (FLUKE-116, Fluke Co., USA)를 이용하여 전기 저항을 측정하였다. 측정된 전기 저항은 다음과 같은 식을 이용하여 비저항으로 도출하였다.

$$\rho = R \cdot A / L \quad (1)$$

ρ 와 R은 각각 비저항과 저항, L과 A는 각각 전극 사이길이와 도포된 실버페이스트의 면적을 나타낸다.

열전 효율과 연관된 전기 전도도, Seebeck coefficient 및 Power factor값은 ZEM-3 (M10, ADVANCE RIKO Inc., Japan)장비를 이용하여 측정하였다.

본 연구에서 고려한 변수 중 가장 높은 효율을 갖는 최적 조건을 도입하여 열전 모듈을 제작하였으며, Semiconductor Characterization System (4200-SCS, Keithley Tektronix Inc., USA) 장비를 이용하여 에너지 생산량을 산출하였다. 또한, MWCNT 분산도 등 내부 구조 특성을 분석하기 위해 전계방사 주사전자현미경 (Field emission-SEM, NOVA nanoSEM 450, FEI, USA)장비를 활용하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 전기 저항

MWCNT 함량 및 노출온도에 따른 전기 저항은 Fig. 2과 Table 2에 각각 나타내었다. MWCNT 함량이 증가함에 따라 전기 저항이 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 외부 노출온도 조건에 관계없이 유사한 것으로 나타났다. 특히, MWCNT 함량이 2.0 wt.% 이상일 때 고온에서의 전기 저항이 비교적 안정적으로 유지되는 것으로 관찰되었다.

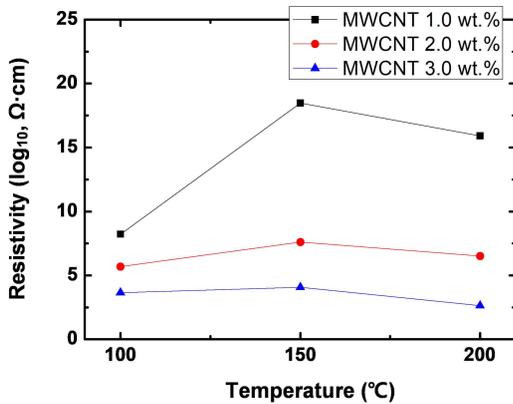


Figure 2. Electrical resistivity results of MWCNT-incorporated AAC composite according to the curing temperature

Table 2. Electrical resistivity (Ω · cm)

시편 / 노출온도	C-1.0	C-2.0	C-3.0
Temp. 100 °C	8.21	5.68	3.64
Temp. 150 °C	18.46	7.61	4.07
Temp. 200 °C	15.92	6.51	2.62

3.2 열전 특성

MWCNT 함량 및 외부 노출온도에 따른 전기 전도도, Seebeck coefficient 및 Power factor 값은 Fig. 3에 나타내었다. 열전 특성을 조사하기 위하여 제조된 시편 양 끝단에는 Cold electrode 및 Hot electrode와 시편사이의 접촉을 고르게 하기 위하여 실버페이스트를 도포한 후 장치에 거치하였다.

측정결과에 따르면 150 °C 온도조건 및 MWCNT 2.0 wt.% 를 함유한 시편의 전기전도도가 가장 높았으며, 효율을 결정하는 가장 중요한

요소인 Power factor 또한 가장 높은 값을 나타내었다. Figs. 3 (a), (c)에서 온도가 증가함에 따라 Seebeck coefficient 및 Power factor가 동시에 감소하는 현상이 관찰되었으며, 이는 관련 시편의 열전 효율을 감소시키는 중요한 요인이 되었을 것으로 사료된다.

본 실험 결과에 따르면 100 및 200 °C의 노출온도는 열전 효율을 증가시키기엔 부적절한 조건으로 판단된다. 반면 Fig. 3 (b)에서는 온도가 증가하더라도 Seebeck coefficient 와 Power factor 값이 비교적 일정하게 유지되는 결과가 관찰되었고, Power factor 의 최대값은 약 0.03 μW/mK² 으로 나타났다. 즉 150 °C 노출온도 및 MWCNT 2.0 wt.% 함량은 본 연구에서 고려한 변수 중 가장 높은 열전 효율을 나타내었다.

본 연구에서는 3.0 wt.% 의 MWCNT를 혼입하더라도 전기 저항이 감소하지 않았으나, 노출온도 조건에 따라 비교적 낮은 열전 특성을 보였으며, 특히 200 °C 온도에서는 고온에서 급격하게 효율이 낮아지는 현상이 관찰되었다 (Fig. 3 (b), (c)).

3.3 내부구조 분석

MWCNT 함량에 따른 AAC 복합재료 시편의 내부 구조분석은 Fig. 4에 나타내었다. MWCNT의 적절한 분산을 유도하는 것은 나노 필러의 특성을 효과적으로 활용하기 위한 필수요소이다 (Kim et al., 2017b). SEM 이미지 분석 결과 MWCNT 함량 1.0 wt.%에 해당하는 시편에서 나노 필러가 응집돼 있는 현상을 보이지 않았으며 비교적 필러가 고르게 분포되어 있는 것으로 관찰되었다.

이러한 MWCNT의 고른 분산은 사용된 바인더 재료 중 수 마이크로미터 수준으로 구성된 Fly ash의 볼 베어링 (Ball bearing) 효과에 기인한 것으로 사료된다 (Kim et al., 2018). 그러나 MWCNT 3.0 wt.% 이상을 혼입한 시편에서는 응집된 나노 필러가 쉽게 관찰되었다.

선행연구에 따르면 (Kim et al., 2017b, Kim et al., 2018, Park et al., 2018), 이러한 전도성 필러의 응집현상은 재료내부의 전도성 경로 (Conductivity pathway)의 단절을 야기하며, 궁극적으로 재료의 전체적인 저항증가를 초래하게 되는 것으로 알려져 있다 (Kim et al., 2017b; Kim et al., 2018).

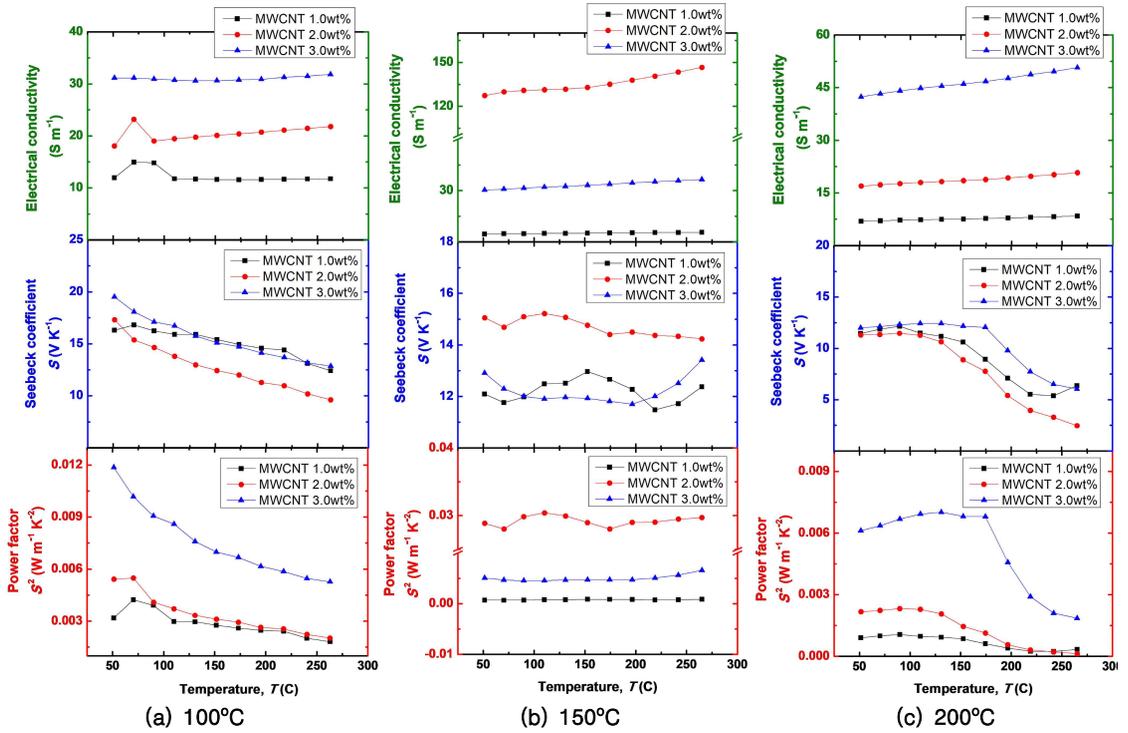


Figure 3. Exposed temperature dependent electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor characteristics

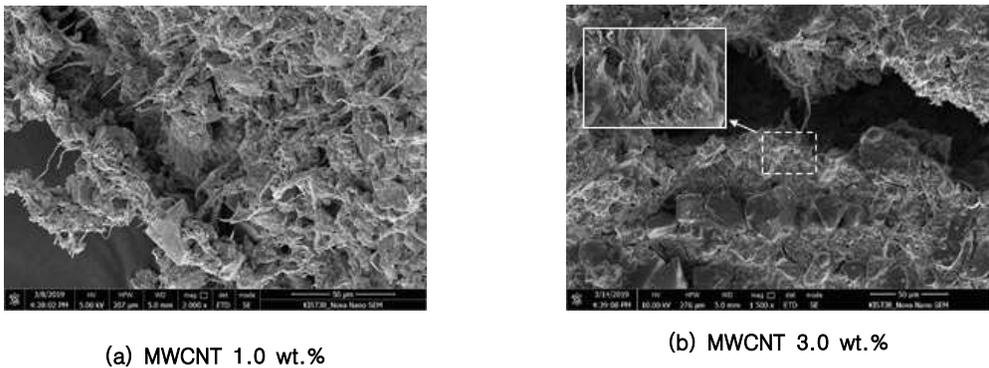


Figure 4. SEM micrographs of MWCNT-incorporated AAC composites

3.4 에너지 생산량

앞의 실험으로부터 얻어진 결과를 종합하여 추가로 제작된 열전 모듈은 Fig. 5 에 나타내었다. 15 x 15 x 2 mm 사이즈로 구성된 130개의 시편을 PPS (Polyphenylene sulfide) 소재로 제작된 모듈에 적용하였으며, 니켈 호일을 통해 각각을 연결하여 전기전도성 경로를 구축하였다. 이와 같은 방식으로 제작된 모듈의 크기는 251 x

197 x 2 mm 이다.

에너지 생산량을 증가시키기 위해 핫플레이트와 워터 쿨러를 도입하였으며, 모듈과의 단락을 방지하기 위해 열전도도가 좋고 전기전도도가 낮은 캡톤 테이프를 황동판 전면에 부착하였다. 또한, 효과적인 열전달 및 방출을 유도하기 위해 서멀 페이스트 (Thermal paste)를 도포하여 황동판과 모듈간의 접촉 면적을 균일하게 하였다.

핫플레이트의 온도를 25 ° C 간격으로 증가시킨 후, 약 20분간 대기상태를 거쳐 온도의 안정화 상태를 확인 후 에너지 생산량을 측정하였다. 250 ° C 의 내열성을 갖는 캡톤 테이프의 손상을 방지하기 위해 T_{hot} 의 최대 온도는 200 ° C 로 선정하였으며, 측정 결과 $T_{hot} = 200$ ° C 그리고 $T_{cold} = 21.6$ ° C ($\Delta T = 178.4$ ° C) 일 때, 약 30.83 μW 의 에너지를 생산하는 것으로 측정되었다 (Park et al., 2020).

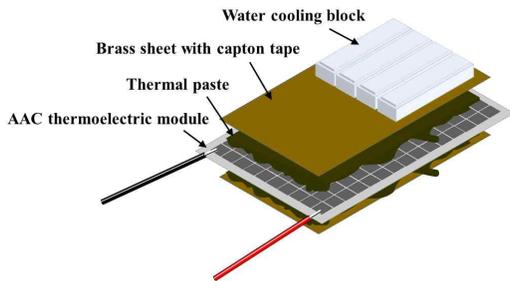


Figure 5. A schematic design of the thermoelectric module with MWCNT incorporated AAC composite

4. 결론

본 논문에서는 다양한 노출온도 및 MWCNT 함량에 따른 알칼리 활성 복합재료의 열전 특성에 대하여 연구하였다. 적용된 온도조건 및 MWCNT 함량에 따라 시편의 전기전도도, 열전도도, Seebeck coefficient, Power factor 등에 대한 차이가 관찰되었다. 본 연구에서 고려한 시편 중 가장 높은 열전 특성을 지닌 배합시편에 대한 열전 모듈을 제작하였으며, 최종적으로 해당 모듈의 에너지 생산량을 정량적으로 측정하였다.

1) MWCNT 혼입 AAC 복합재료는 MWCNT 함량 증가가 전기 저항의 감소를 유도하였으며, 이는 외부 노출온도 조건에 크게 영향을 받지 않았다.

2) AAC 복합재료의 열전 특성은 노출온도 조건에 따라 두드러진 차이를 나타내었다. 결과에 따르면 MWCNT 함량 2.0 wt.% 및 150 ° C 노출온도에 해당하는 조건에서 가장 높은 전기 전도도 및 Power factor 값을 달성하였다. 이때의 Power factor는 0.03 $\mu W/mK^2$ 으로 나타났으며, 동일한 조건으로 제조된 시편으로 이루어진 열전 모듈은 178.4 ° C 의 ΔT 에서 30.83 μW 의 에너지 생산량을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2020R1C1C1005063). 또한 이 논문은 행정안전부의 방재안전분야 전문인력 양성사업의 지원을 받아 제작되었습니다. 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Cai, J., Tan, J., & Li, X. (2020). Thermoelectric behaviors of fly ash and metakaolin based geopolymer. *Construction and Building Materials*, 237, 117757.
- Comanducci, G., Ubertini, F., & Materazzi, A. L. (2015). Structural health monitoring of suspension bridges with features affected by changing wind speed. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 141, 12-26.
- Farrimond S. (2010). Driving on Ice: Alternatives to Grit Salt (<https://realdocstorstu.com/2010/12/13/driving-on-ice-alternatives-to-grit-salt/>)
- Ghosh, S., Harish, S., Rocky, K. A., Ohtaki, M., & Saha, B. B. (2019). Graphene enhanced thermoelectric properties of cement based composites for building energy harvesting. *Energy and Buildings*, 202, 109419.
- Kim, G. M., Nam, I. W., Yoon, H. N., & Lee, H. K. (2018). Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. *Composite Structures*, 185, 264-272.
- Kim, G. M., Park, S. M., Ryu, G. U., & Lee, H. K. (2017a). Electrical characteristics of hierarchical conductive pathways in cementitious composites incorporating CNT and carbon fiber. *Cement and Concrete Composites*, 82, 165-175.
- Kim, G. M., Yang, B. J., Cho, K. J., Kim, E. M., & Lee, H. K. (2017b). Influences of CNT dispersion and pore characteristics on the electrical performance of cementitious composites. *Composite Structures*, 164, 32-42.
- Kim, G. M., Yang, B. J., Yoon, H. N., & Lee,

- H. K. (2018). Synergistic effects of carbon nanotubes and carbon fibers on heat generation and electrical characteristics of cementitious composites. *Carbon*, 134, 283-292.
- Kim, H. K., Nam, I. W., & Lee, H. K. (2014a). Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures*, 107, 60-69.
- Kim, H. K., Park, I. S., & Lee, H. K. (2014b). Improved piezoresistive sensitivity and stability of CNT/cement mortar composites with low water-binder ratio. *Composite Structures*, 116, 713-719.
- Lee, N. K., & Lee, H. K. (2013). Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. *Construction and Building Materials*, 47, 1201-1209.
- Lee, N. K., Jang, J. G., & Lee, H. K. (2014). Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. *Cement and Concrete Composites*, 53, 239-248.
- Lee, N. K., Kim, H. K., Park, I. S., & Lee, H. K. (2013). Alkali-activated, cementless, controlled low-strength materials (CLSM) utilizing industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 49, 738-746.
- Manmadhan A. (2013). Piezoelectric road harvests traffic energy to generate electricity (<https://techaneesh.blogspot.com/2013/05/piezoelectric-road-harvests-traffic.html>)
- Mehta, K. P. (2001). Reducing the environmental impact of concrete. *Concrete International*, 23(10), 61-66.
- Nam, I. W., Kim, H. K., & Lee, H. K. (2012). Influence of silica fume additions on electromagnetic interference shielding effectiveness of multi-walled carbon nanotube/cement composites. *Construction and Building Materials*, 30, 480-487.
- Nam, I. W., Lee, H. K., & Jang, J. H. (2011). Electromagnetic interference shielding/absorbing characteristics of CNT-embedded epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(9), 1110-1118.
- Park, H. M., Kim, G. M., Lee, S. Y., Jeon, H., Kim, S. Y., Kim, M., ... & Yang, B. J. (2018). Electrical resistivity reduction with pitch-based carbon fiber into multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-embedded cement composites. *Construction and Building Materials*, 165, 484-493.
- Part, H. M., PARK, S. M., Shon, I. J., Kim, G. M., Hwang, S. B., Lee, M. W., & Yang B. J. (2020) Thermoelectric characteristic of MWCNT embedded Portland cement and alkali-activated cement composites, submitted
- Wesselius B. (2014). Preventing RFI (<http://rboxtesting.com/preventing-rfi/>)

논문투고일 2020년 04월 28일
논문심사일 2020년 06월 11일
논문게재일 2020년 06월 30일