

기계적 합금화로 제조한 n형 PbTe 열전재료의 Bi 첨가량 및  
가압소결온도에 따른 열전특성

(Thermoelectric Properties of n-Type PbTe, Fabricated by Mechanical Alloying, with the Amount of Bi Addition and Hot Pressing Temperature)

홍익대학교 최재식 김희정 김항중 오대성  
한국과학기술연구원 현도빈  
한국전기연구소 이희웅

1. 서론 : 최근 대체에너지 개발과 폐에너지 유효 이용 등에 대한 요구가 급증함에 따라, 산업 폐열과 각종 열기관의 폐열을 이용한 열전발전에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 200°C ~ 500°C 온도 범위에서의 열전발전을 위한 재료로는 PbTe계 열전재료가 가장 적합하다. 본 연구에서는 n형 PbTe 열전소자를 기계적 합금화 공정과 가압소결법으로 제조하여, 합금분말의 수소 환원처리, donor dopant인 Bi 첨가량과 가압소결온도에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험 방법 : 순도 99.99% 이상의 크기 1~5 mm인 granule 형상의 Pb, Te 및 Bi를 질산수용액 및 염산수용액, 아세톤, 증류수의 순서로 초음파 세척하여 표면의 산화층을 제거하였다. 원료 granule들을 PbTe + (0.1, 0.3, 0.5 wt%) Bi 조성에 맞게 칭량 후, SUJ2 강구와 함께 불과 원료의 무게비 5 : 1로 공구강 vial에 장입하여 기계적 합금화 하였다. 기계적 합금화로 제조한 분말은 표면 산화물을 제거하기 위하여 400°C에서 24시간 동안 수소 환원 처리하였다. 환원처리한 분말을 475 MPa의 압력으로 cold press 하여  $10^{-5}$  torr의 진공중에서 650°C ~ 800°C의 온도로 1시간 가압소결하였다. XRD로 기계적 합금화한 분말과 가압소결체의 결정상을 분석하였으며, 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 열전특성은 25°C ~ 450°C의 온도범위에서 측정하였으며, 측정시 시편의 산화 및 대류에 의한 열전도를 방지하기 위해 측정 chamber 내를  $10^{-5}$  torr의 진공으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰 : 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말을 수소 환원처리 하지 않은 경우, 가압소결체는 상온에서 100 ~ 150  $\mu$ W/K의 Seebeck 계수를 나타내었으며, 환원처리에 의해 Seebeck 계수가 50  $\mu$ W/K 정도 저하하였다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 PbTe 가압소결체의 최대 Seebeck 계수를 나타내는 측정온도가 고온으로 천이하는 경향을 나타내었다. PbTe 가압소결체에서 Bi 첨가량에 따른 전기비저항은 0.3 ~ 2.5 m $\Omega$ -cm 범위의 값을 나타내었으며, 수소 환원처리에 의해 크게 변화하지 않았다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체는 환원처리를 하지 않은 경우  $0.8 \times 10^{-3}$ /K의 낮은 성능지수를 나타내었으나, 수소 환원처리에 의해 성능지수의 향상이 가능하였다. 수소 환원처리시 0.1 wt% Bi 첨가 조성에서는 800°C 가압소결체가 400°C의 측정온도에서  $1.321 \times 10^{-3}$ /K의 최대 성능지수를 나타내었으며, 0.3 wt% Bi 첨가 조성에서는 650°C 가압소결체가 측정온도 200°C에서  $1.266 \times 10^{-3}$ /K의 값을 나타내었다.