

열전발전용 PbTe-GeTe 가압소결체의 열전특성 (Thermoelectric Properties of Hot-pressed PbTe-GeTe for Thermoelectric Generation)

홍익대학교 금속·재료공학과 최재식, 이선경, 오태성

한국과학기술연구원 금속연구부 현도빈

한국전기연구소 전기재료연구부 이희웅

1. 서론 : 열전발전은 초기에는 군사용 전원장치를 비롯한 특수 소형전원장치에의 응용을 위해 개발되었으나, 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 이용가능한 열원의 종류가 다양하며, 구조가 간단하고 소음이 없으며 신뢰성이 높기 때문에 산업폐열을 이용한 열전발전기, 대체독립전원 등의 분야로 경제적 용도가 크게 확대되고 있다. 열전재료중 100℃ ~ 500℃의 온도범위에서 사용하기 위한 열전발전용 재료로는 PbTe계 합금이 가장 적합하다. 본 연구에서는 용해/분쇄법과 기계적 합금화 공정을 사용하여 PbTe와 GeTe가 고용체화된 n형 $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 합금분말을 용해/분쇄법과 기계적 합금화 공정으로 제조 후 가압소결하여, GeTe 함량 및 분말제조공정에 따른 열전특성을 분석하였다.

2. 실험방법 : 용해/분쇄법으로 $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 합금분말을 제조하기 위해 Pb, Ge와 Te granule을 40g ingot의 조성에 맞게 칭량 후 donor dopant로서 0.3 wt% Bi를 첨가하여 carbon으로 코팅한 quartz tube에 장입하였다. quartz tube를 진공봉입하여 rocking furnace에 장입하고 1000℃에서 2시간 동안 유지하여 균질용해 후, 상온으로 급냉하였다. 합금 ingot를 알루미늄 유발에서 90~250 μm의 크기로 분쇄하여 가압소결용 $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ 합금분말을 제조하였다. 기계적 합금화 공정으로 $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ 합금분말을 제조하기 위해 Pb, Ge와 Te granule을 조성에 맞게 칭량하여 0.3 wt% Bi를 첨가 후, SUJ2 강구와 함께 공구강 vial에 장입하여 vibro 밀링하였다. $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ 합금분말을 400℃에서 24 시간 수소환원처리한 후, 상온에서 cold press 한 후, 성형체를 진공중에서 650℃로 1시간 유지하여 가압소결하였다. $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ 가압소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 진공중에서 25℃ ~ 450℃ 범위에서 측정하였다. Seebeck 계수 (α)는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차 ΔT 를 20℃ 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차 ΔV 를 측정하여 구하였으며, 전기비저항 (ρ)와 열전도도 (κ)는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였다.

3. 실험결과 : GeTe 함량이 증가함에 따라 $(Pb_{1-x}Ge_x)Te$ 가압소결체의 Seebeck 계수가 증가하였으며, 전기비저항이 증가하고 열전도도가 감소하였다. 기계적 합금화로 제조한 가압소결체는 용해/분쇄법으로 제조한 시편에 비해 더 큰 전기비저항을 나타내었다. 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe와 $(Pb_{0.9}Ge_{0.1})Te$ 는 각기 400℃와 300℃에서 $1.07 \times 10^3/K$ 와 $1.25 \times 10^3/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다. 기계적 합금화로 제조한 가압소결체는 PbTe 조성에서는 200℃에서 $1.33 \times 10^3/K$ 의 최대성능지수를 나타내었으나, GeTe 함량이 증가함에 따라 전기비저항의 급격한 증가로 성능지수가 현저히 감소하였다.