PG2

기계적 합금화에 의한 $CoSb_3$ Skutterudite 합금계에서의 열전물성에 미치는 Fe 도핑의 영향

Fe Doping Effect on Thermoelectric Properties in Skutterudite $CoSb_3$ Mechanical Alloying Process

권준철, 유신욱, 최문관, 조경원, 김일호, 어순철*

충주대학교 공과대학 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

1. 서론

최근 대체 에너지의 개발 및 절약에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 효율적인 에너지 변환 신물질에 관한 조사 및 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 열-전기 에너지 변환소재의 경우, skutterudite 결정구조의 합금시스템은 격자 열전도도 감소에 의한 열전에너지 변환 특성의 향상이 기대되는 결정구조로 잠재력이 풍부한 열전소재군의 하나로서, 여러 종류의 skutterudites의 조성, 도펀트, filler 등의 영향과 이에 따르는 합성 또는 제조방법에 대한 연구가 진행되고 있다.[1-2] $CoSb_3$를 제조하기 위한 방법으로는 결정성장법, 용해법, 분말야금, 방전소결법 복합제조법 등이 있다.[5-6] 그러나 단결정 δ-$CoSb_3$의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 포정반응 특성상 $CoSb_3$의 느린 상변태 거동으로 인하여 단상제조에 어려움이 있다고 알려져 있다. 이에 대한 개선 방안으로 고상반응 합성(solid state reaction)이 제시된 바 있으며, 본 연구에서는 고상 상변태를 이용한 기계적 합금화공정을 고려하였다.[3] 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열-전기 변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다.[4] 본 연구에서는 화학양론비 조성의 unfilled skutterudite $CoSb_3$에 dopant로서 치환형 Fe를 첨가한 조성을 고려하였으며, 도핑효과를 폭넓게 분석하기 위해 다양한 규정 조성의 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($0 \le x \le 2.5$)를 사용하였다. skutterudite 열전소재를 제조하기 위해 Fe, Co, Sb 원소 분말을 사용한 기계적 합금화(MA)방법과 치밀화 소결공정 방안으로 진공 열간압축성형 공정을 이용하여 단상의 δ상을 합성하였고 열전 특성을 분석하여 온도의존성 평가와 상변태에 대한 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

화학양론비 조성이 되도록 -325mesh의 Fe(순도99.9%), Co(99.9%), Sb(99.9%)을 혼합한 후, Ar 분위기의 Szegavari type attritor mill을 사용하여 최대 500rpm의 속도로 100시간 동안 기계적 합금화 공정을 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100g으로 하였고, 밀링시 직경 5mm의 ZrO_2 볼과 분말의 중량비는 20:1로 하였다. 밀링된 분말은 -325mesh로 분급한 후, 내경 10mm의 고강도흑연 다이에 장입하여, 823K에서 60MPa의 압력으로 2시간 동안 진공열간 압축성형을 하였다. Helium pycnometer를 사용하여 밀도를 측정하였으며, X-선 회절분석기를 이용하여 기계적 합금화 과정, 항온 열처리 과정, 열간 성형 공정에서의 상변화 과정과 Fe 도핑에 따르는 상변화 과정을 조사하였다. 열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온~600K의 온도 범위에 대해 측정하였다. 전기전도도(σ)는 4단자법으로 측정하였으며, Seebeck 계수(α)는 constant temperature gradient법으로 측정하였다. Laser flash method (ULVAC TC-7000)에 의해 열전도도(λ)를 측정하였고, 측정된 각각의 α, σ, λ로부터 열전 성능지수($ZT=\alpha\sigma^2T/\lambda$)를 계산하여 온도에 따른 열전 특성을 분석하였다.

3. 실험결과

기계적 합금화 공정으로 제조된 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 합금 분말을 823K에서 2시간동안 어닐링을 하여 δ-skutterudite상의 분말을 합성하였다. 진공 열간 압축성형 방법으로 크랙과 기공이 거의 없는 치밀 조직의 시편을 제조하였다. Seebeck 계수는 모든 측정온도 범위에서 양의 값을 나타내어 p-형의 전도성을 갖는 것을 알 수 있었다. Seebeck계수는 온도의 증가에 따라 전반적으로 증가하는 현상을 보여주고 있으며, x=0 조성의 경우 540K에서 최대치를 나타내고 있다. Fe의 첨가에 따라 Seebeck계수는 다소 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 Co에 대한 Fe의 치환에 따른 정공의 증가 또는 $FeSb_2$의 영향에 의한 것으로 추정된다. 전기전도도는 Fe의 치환에 따라 $CoSb_3$의 전기 전도도에 비해 한 차수(order)이상의 급격한 증가를 나타내었다. Fe 치환에 따라 전반적으로 열전도도가 크게 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Fe의 치환이 격자 변형을 일으키고, 격자 산란을 유도하여 격자 열전도도를 낮춘 것으로 판단된다. 특히 x=1.5 조성의 경우 측정 온도 전반에 걸쳐 가장 낮은 열전도도와 가장 높은 열전성능지수를 보여주고 있으며, 525K에서 최대 ZT=0.78을 나타내었으며, 이는 unfilled $CoSb_3$에 비해 15배 이상의 효율을 나타내고 있다. 실험결과 Fe의 첨가는 도핑효과와 함께 격자 열전도도를 최소화 시키는 것으로 판단할 수 있었으며 $Fe_{1.5}Co_{2.5}Sb_{12}$가 최적의 조성임을 알 수 있었다. 또한 기계적 합금화 및 진공 열간 압축 성형방법은 타 공정에 비해 상의 안정화, 미세조직 및 열전 특성에 있어 매우 우수한 공정으로 판단되며, 향후 금속간 화합물계 열전 소재의 합성에 있어서 효율적인 대체 공정으로 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] T. Caillat, A Borshchevski and J-P. Fleurial, J. Appl. phys. 80(8), 4442 (1996)
[2] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales, J. Appl. Phy., 78(2), 1013 (1995)
[3] S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim, J. of alloy and Compounds, 361(1), 84 (2003).
[4] D. M. Rowe and V. S. Schukla, J. Appl. Phys., 52(12), 7421 (1981).
[5] I.-H. Kim, G.-S Choi, M.-G. Han, J.-S. Kim, J.-I. Lee, S.-C. Ur, T.-W. Hong, Y.-G. Lee and S.-L. Ryu, Master. Sci. Forum 449, 917 (2004).
[6] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang and C. Uhre, Phys. Rev. Lett. 80(16), 3551 (1998).