

핫프레싱에 의한 고상반응법으로 제조한 Zn_4Sb_3 의 열전특성에 미치는 Zn 의 영향
 Effect of Zn Addition on Thermoelectric Properties of Zn_4Sb_3
 Synthesized by Direct Hot Pressing

권준철, 최용길, 손영진, 조경원, 김일호, 이영근, 이정일, 어순철[†]

충주대학교 신소재공학과 / 친환경 에너지변환, 저장소재 및 부품개발 연구센터

(scur@chungju.ac.kr[†])

1. 서론

Zn_4Sb_3 는 중온영역 (450~650 K)에서 매우 높은 열전효율을 나타내는 잠재력이 풍부한 열전소재군의 하나이며, 상대적으로 저렴한 원료비의 장점을 가지고 있으며, 고효율 특성으로 인해 널리 사용되고 있지만 유해한 Pb 성분을 채택하고 있는 Pb-Te 합금계를 대체할 수 있는 소재로서, 이에 따르는 합성 또는 제조방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 원소분말 혼합체를 핫프레싱에 의해 직접 고상반응법으로 Zn_4Sb_3 를 합성 및 성형 하였으며, 잉여의 Zn 를 첨가하여 Zn_4Sb_3 와 Zn 의 복합상을 유도하였다. 향후 소자개발에 응용하고자 금속 Zn 상이 열전특성과 파괴인성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Zn_4Sb_3 화학양론비 조성이 되도록 Zn(순도 99.9%)와 Sb(99.9%)분말을 혼합한 후, 진동혼합기를 사용하여 2 시간동안 균일 혼합하였다. 혼합분말은 진공열간 압축성형법을 이용하여 저온상변태 온도 직하(673 K)에서 2 시간 동안 70 MPa 의 압력으로 Ar 분위기 하에서 성형하였다. 공정별 상변화 거동을 X-선 회절분석(XRD)과 주사전자현미경(SEM), 에너지분산 X-선 분광기(EDS)를 이용하여 분석하여 미세조직과 상분석을 실시하였으며, 공진고주파법에 의한 탄성계수측정과 비커스 미세경도시험을 통한 파괴인성을 측정하여 기계적 성질변화와 상변태의 상관관계를 조사하였다. ϵ - Zn_4Sb_3 의 상은 열전특성을 측정하였으며, 전기전도도(σ)는 4 단자법(4-point probe)으로 측정하였고, Seebeck 계수(α)는 시편 양단에 부여된 온도차에 의해 발생하는 열기전력을 측정하는 방식의 일정 온도 구배방법을 이용하였다. 열전 성능 인자(thermoelectric power factor, $\Theta = \alpha\sigma$)는 측정된 Seebeck 계수와 전기전도도를 토대로 계산하였다.

3. 실험 결과

진공열간 압축성형 공정에 의한 고상반응법에 의해 단상의 Zn_4Sb_3 분말을 제조하였다. 초기분말 혼합체의 공정은 Zn 의 손실에 의해 단상의 Zn_4Sb_3 를 얻을 수 없었으나 1.2 at % 의 Zn 를 혼합한 초기분말의 경우 단상의 Zn_4Sb_3 상이 얻어졌으며 3.5 at %~11.7 at %의 Zn 를 혼합한 초기분말을 사용하여 잉여 Zn 가 포함된 Zn_4Sb_3 를 합성할 수 있었다. 파괴인성(K_{IC})은 Zn 의 첨가량이 많아짐에 따라 증가하였으나 15 MPa 를 초과하지 않았다. 열전특성을 측정한 결과 Seebeck 계수는 1.2 at % Zn, 3.5 at % Zn 첨가의 경우 최대치를 보였으며, 기존 연구보다 더 높은 값을 얻었다. 전기전도도는 Zn 첨가의 증가에 따라 감소되었으며 열전 power factor 는 Zn 의 첨가에 따라 점진적 감소를 보였다. Zn 첨가에 의해 파괴인성(K_{IC})은 점진적으로 증가하였으나 그 정도가 미미한 반면, 열전특성은 감소하는바, Zn 의 첨가에 의한 파괴인성의 향상 및 열전물성의 향상 도모는 아직 개선해야 할 부분이 있는 것으로 사료되었다.

감사의 글 본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업과 지역혁신 특성화 시범사업에 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] H W MAYER, I MIKHAIL and D K SCHUBERT, J of Less Common Metals, Vol 59, p 43 (1978)
- [2] S-C UR and I-H Kim, Materials Letters, Vol 57(3), p 543 (2002)