

기계적 합금화에 의한 Skutterudite계 $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ 의 합성 및 열전특성

권준철 · 김일호 · 어순철*

충주대학교 신소재공학과, 친환경 에너지 변환 · 저장소재 및 부품개발 연구센터

Thermoelectric Properties of Skutterudite $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ Synthesized by Mechanical Alloying Process

Joon-Chul Kwon, Il-Ho Kim and Soon-Chul Ur*

Dept. of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable Eco-Devices and Materials (ReSEM), Chungju National University, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(Received September 2, 2005; Accepted October 14, 2005)

Abstract Fe-doped skutterudite CoSb_3 with a nominal composition of $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$) has been synthesized by mechanical alloying (MA) of elemental powders, followed by hot pressing. Phase transformations during mechanical alloying and hot pressing were systematically investigated using XRD. Single phase skutterudite was successfully produced by vacuum hot pressing using as-milled powders without subsequent annealing. However, second phase in the form of marcasite structure FeSb_2 was found to exist in case of $x \geq 2$, suggesting the solubility limit of Fe with Co in this system. Thermoelectric properties as functions of temperature and Fe contents were evaluated for the hot pressed specimens. Fe substitution up to $x=1.5$ with Co in $\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ appeared to increase thermoelectric figure of merit (ZT) and the maximum ZT was found to be 0.78 at 525K in this study.

Key words : Mechanical alloying, Thermoelectric, Hot pressing, Skutterudite

1. 서 론

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 결정구조를 갖는 화합물이 열전특성 향상에 획기적으로 기여할 수 있다는 가능성이 제시되어 이에 대한 연구가 가속화되고 있다¹⁻²⁾. 도핑되지 않은 CoSb_3 는 상온에서 p형 반도체 성질을 나타낸다¹⁻²⁾. Skutterudite구조는 결정학적으로 입방형 $\text{Im}\bar{3}$ 의 공간군에 속하는 단위격자를 갖는다. 단위격자 안에는 8개의 TX₃ group에 32개의 원자를 포함하고 있고 비교적 단위

격자가 커서 격자 열전도도의 감소에 의한 열전특성 향상이 가능한 격자구조이다. 여기서 T는 천이원소로서 Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os와 같은 원소가 점유하고, X는 니코젠(pnicogen) 원소로서 P, As, Sb 원소가 점유한다¹⁻³⁾. 우수한 열전특성을 갖기 위한 기본 조건으로는 복잡한 결정구조 및 거대한 단위격자, 무거운 원자량 및 유효 질량, 강한 공유결합성, 높은 운반자 이동도, 구성 원자간의 작은 전기 음성도 차이, 복잡한 에너지 밴드구조 등이 제시되고 있으며, 연구 결과 skutterudite결정구조를 갖는 화합물이 가장 잠재력이 큰 물질로 조사되었다¹⁻³⁾. CoSb_3 는 skutterudite구조군에 속하며, 열전성능지수(ZT)의 향상 가능성이 큰 열전재료로 기대되고 있다³⁾. 여기에

*Corresponding Author : [Tel : +82-43-841-5385; E-mail : scur@chungju.ac.kr]

서 열전성능지수(dimensionless figure of merit)란 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$ 로 정의되며, α 는 Seebeck 계수, σ 는 전기전도도, λ 는 열전도도, 그리고 T 는 절대 온도이다. 그러나 2원계 skutterudite만으로는 상대적으로 높은 격자 열전도도에 기인한 저효율의 열전특성을 나타내고 있어, 이를 획기적으로 개선하기 위한 방안으로 skutterudite 공간격자내에 존재하는 2곳의 공극(void)에 Ce, La, Sn 등의 filler원소를 첨가하여 rattling효과를 유발하여 격자 열전도도를 획기적으로 감소시키는 방안과 Fe, Ni, Ir, Cr의 도핑원소를 첨가하여 정공농도의 농도를 조절하고 격자 산란을 유도하여 열전성능지수를 개선하는 방안이 제시된바 있다^{2,4)}.

CoSb₃를 제조하기 위한 방법으로는 결정성장법, 용해법, 분말야금, 방전소결법 복합제조법 등이 있다^{5,6)}. 그러나 단결정 δ -CoSb₃의 합성에는 복잡한 공정이 수반되어야 하고, 포정반응 특성상 CoSb₃의 느린 상변태 거동으로 인하여 단상제조에 어려움이 있다고 알려져 있다^{1,2,6)}. 이에 대한 개선 방안으로 고상 반응 합성(solid state reaction)이 제시된 바 있으며, 본 연구에서는 고상 상변태를 이용한 기계적 합금화공정을 고려하였다⁷⁾. 기계적 합금화 방법으로 제조된 극미세 결정립 열전재료는 격자 열전도도(lattice thermal conductivity)를 감소시켜 열-전기 변환 효율을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다⁸⁾. 본 연구에서는 이원계 skutterudite CoSb₃합금의 열전효율을 향상시키기 위한 방안으로 치환형 Fe의 도핑을 고려하였으며, 도핑효과를 폭 넓게 분석하기 위해 다양한 규정 조성의 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂(0 ≤ x ≤ 2.5)를 사용하였다. 본 연구에서는 극미세 구조의 skutterudite 열전소재를 제조하기 위해 Fe, Co, Sb 원소 분말을 사용한 기계적 합금화(MA)방법과 진공 열간 압축(vacuum hot pressing; VHP)법에 의한 성형을 실시하였다. Fe의 첨가량 뿐 아니라, 밀링 및 성형 공정변수가 δ 상합성에 미치는 영향을 조사하였으며, 도핑에 따르는 열전 특성을 측정하여 유사연구와 비교·분석하였다.

2. 실험방법

순도 99.9%, 325 mesh 이하의 Fe, Co, Sb 분말을 사용하여 Fe_xCo_{4-x}Sb₁₂(x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)의 화학양론비 조성이 되도록 혼합분말을 제조하였다. 혼합분말은 Szegavari type의 고에너지 어트리터를 이용하여 Ar 분위기 하에서 최대 회전속도 500 rpm으로 기계적 합금화 공정을 100시간 동안 실시하였다. 일회 분말 장입량은 100 g으로 하였고, 직경 5 mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며 볼과 분말의 무게비는 20:1로 하였다.

기계적 합금화 공정의 전 과정은 원소 분말간의 연성충돌에 의한 점착을 방지하고 파쇄를 촉진하기 위하여 냉각수로 순환 냉각하였다. 기계적 합금화가 끝난 분말은 325 mesh 이하로 분급한 후, 내경 10 mm의 고강도흑연 다이에 장입하여, 823K에서 60 MPa의 압력으로 2시간 동안 진공 열간 압축 성형을 실시하였다.

X선 회절시험(XRD)을 통하여 기계적 합금화 과정, 항온열처리 과정, 열간 성형 공정에서의 상변화 과정과 Fe 도핑에 따르는 상변화 과정을 조사하였다. 또한 헬륨 피크노미터(helium pycnometer)를 이용한 밀도를 측정하였다.

열간성형 시편들에 대한 열전특성을 상온~600K의 온도 범위에 대해 측정하였다. 전기전도도(σ)는 4단자법(4-point probe)으로 측정하였으며, Seebeck 계수(α)는 constant temperature gradient 법에 의해 측정하였다. Laser flash method(ULVAC TC-7000)에 의해 열전도도(λ)를 측정하였고, 측정된 각각의 α , σ , λ 로부터 열전성능지수($ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$)를 계산하여 온도에 따른 열전 특성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

각 혼합분말에서의 기계적 합금화 밀링 시간에 따르는 합금화 과정 및 후속 어닐링 공정에서의 상합성 과정은 선행연구와⁹⁾ 유사하게 48시간 밀링 이후부터 원

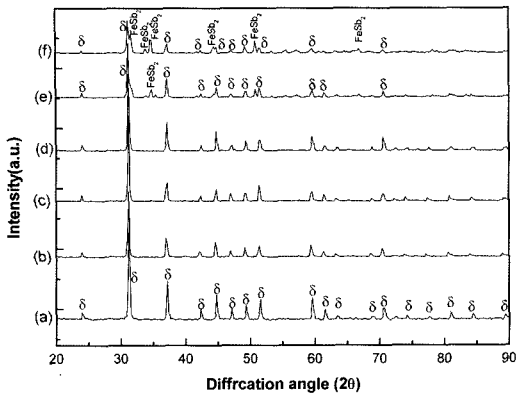


Fig. 1. XRD patterns of $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ processed by vacuum hot pressing at 823K for 2 hours; (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, (f) $x=2.5$.

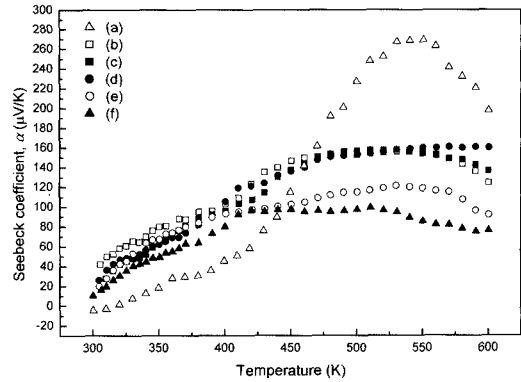


Fig. 2. Seebeck coefficients as a function of temperature in $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ processed by vacuum hot pressing at 823K for 2 hours; (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, (f) $x=2.5$.

소피크가 점차적으로 감소하면서 γ -(Fe, Co) Sb_2 , β -CoSb 합금상의 생성이 시작되어 밀링 시간의 증가에 따라 합금화 반응이 계속 진행되어 100시간 이후에서는 δ -CoSb₃상과 준안정상인 γ -(Fe,Co)Sb₂, β -CoSb들의 혼합상을 이루는 것을 알 수 있었다. 그러나 본 기계적 합금화 공정만으로는 단상의 δ 상 분말을 합성할 수는 없었다. 기계적 합금화가 진행된 분말의 입도는 직경 10 μm 이하로 관찰되었다. 이원계 CoSb₃ 조성, 즉 $x=0$ 의 혼합 분말의 경우 기계적 합금화 분말을 별도의 어닐링처리 없이 진공 열간 압축 공정만으로 δ 상변태와 치밀조직의 성형을 동시에 성공적으로 완수할 수 있었으며⁹⁾, 본 연구에서도 같은 맥락으로 기계적 합금화분말의 진공 열간 압축성형을 실시하였다.

$Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 에서 $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ 가 되는 화학양론비 조성의 각각의 기계적 합금화 분말을 60 MPa의 압력으로 823K에서 2시간동안 열간 압축 성형하였으며, 소결 후의 X선 회절 시험결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ 의 경우 단상의 δ -(Fe, Co)Sb₃가 합성되었으며, $x \geq 2.0$ 에서는 주상으로서 δ -(Fe, Co)Sb₃ 이외에 2상으로서 marcasite 구조의 FeSb₂의 출현이 관찰되었다. 유사원 구에서는 $(Fe_xCo_{4-x})Sb_3$ 합금계에서 Co에 대한 Fe의 고용한도가 $y=0.25$ 근방으로 발표되었으나¹⁰⁾, 본 연구에서는 $y=0.375(x=1.5)$ 근방에서 Co에 대한 Fe의

고용한도가 존재하는 것을 알 수 있는데, 이는 기계적 합금화 공정 특성상⁷⁾ 다소의 과포화 고용이 일어난 때문으로 추정되었다.

열전 특성의 변화와 이에 대한 온도 의존성을 조사하기 위해 상온에서부터 600K까지 Seebeck 계수, 전기전도도, 열전도도를 측정하였다. 그림 2에 Seebeck 계수의 온도의존성을 나타내었으며, Seebeck 계수는 모든 측정 온도 범위에서 양의 값을 나타내고 있어 p-형의 전도성을 갖는 것을 알 수 있다. Seebeck 계수는 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 증가에 기인한 때문으로 추정된다¹¹⁾. $x=0.5, 1, 1.5$ 의 경우에는 상호 유사한 Seebeck 계수의 변화를 보이고 있으나 $x=2, 2.5$ 의 경우에는 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 FeSb₂의 영향에 의한 것으로 판단된다¹⁰⁾. 전기전도도는 그림 3과 같이 300~600K 구간에서 온도가 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, Fe의 치환에 따라 CoSb₃($x=0$)의 전기전도도에 비해 한 차수(order)이상의 급격한 증가를 보이고 있는데 이 또한 Co에 대한 Fe의 치환에 따른 정공의 증가에 기인한 때문으

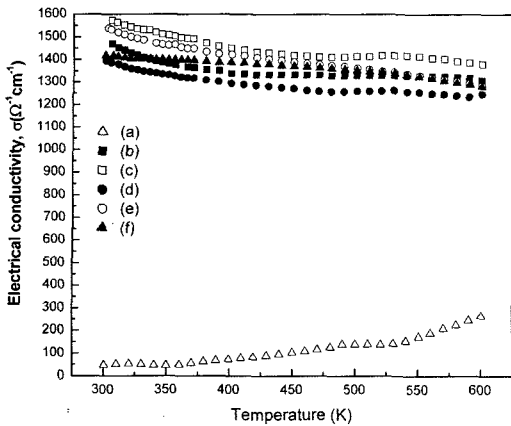


Fig. 3. Electrical conductivities as a function of temperature in $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ processed by vacuum hot pressing at 823K for 2 hours; (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, (f) $x=2.5$.

로 추정된다.¹¹⁾ 다만 여기에서 Fe 치환량에 따르는 전기전도도의 증감 경향은 다소 불규칙한 것으로 나타났다. $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ 의 온도 의존성에 의한 열전도도를 그림 4에 나타내었다. $x=0$ 조성의 경우에 비해 Fe가 첨가된 경우 전반적으로 열전도가 크게 감소하는 경향을 보였는데, 이는 Fe의 치환이 격자 변형을 일으키고 나아가 격자 산란을 유도하여 격자 열전도도를 낮춘 것으로 판단된다.^{3,4,10)} 특히 $x=1.5$ 조성의 경우 가장 낮은 열전도도를 보이고 있으며, $x=2$ 이

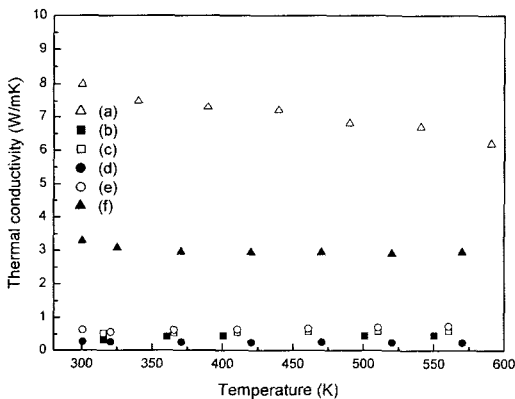


Fig. 4. Thermal conductivity as a function of temperature in $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ processed by vacuum hot pressing at 823K for 2 hours; (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, (f) $x=2.5$.

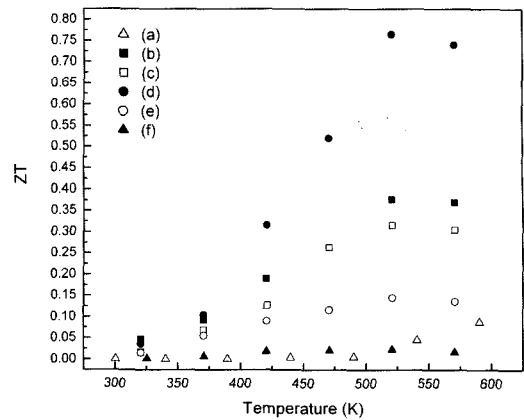


Fig. 5. The dimensionless figure of merit (ZT) temperature as a function of temperature in $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ processed by vacuum hot pressing at 823K for 2 hours; (a) $x=0$, (b) $x=0.5$, (c) $x=1$, (d) $x=1.5$, (e) $x=2$, (f) $x=2.5$.

상의 조성, 즉 $FeSb_2$ 가 생성되기 시작하는 조성에서는 열전도도가 다시 상승하는 것으로 나타났다. 측정된 각각의 α , σ , λ 로부터 열전성능지수($ZT=\alpha^2\sigma T/\lambda$)를 계산하여 온도에 따른 열전 특성을 그림 5에 제시하였다. 온도 전반에 걸쳐 $x=1.5$ 의 경우 열전 성능지수가 가장 높은 것으로 평가되었으며, 525K에서 약 0.78의 ZT값을 얻었다. 이는 Fe 도핑에 의해 정공운반자의 농도를 증가시킴과 아울러 격자 산란을 유도하여 열전성능지수가 크게 개선된 것으로 판단된다.^{10,11)} $x=0$ 인 경우는 575K에서 $ZT=0.1$, 그리고 $FeSb_2$ 가 존재하는 $x=2.5$ 조성의 경우에는 전 구간에 걸쳐 가장 낮은 열전 특성을 나타내었다. 실험결과 Fe의 첨가는 도핑효과와 함께 격자열전도도를 최소화시키는 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 고효율 skutterudite계 열전 소재의 제조에 있어 잠재력이 풍부한 공정이라 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화에 의해 $Fe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ ($0 \leq x \leq 2.5$)조성의 분말을 성공적으로 합성하였고, 진공 열간 압축

성형방법으로 미세균열이 거의 없는 건전한 소결체를 제조하였다. $x \leq 1.5$ 조성의 경우 단상의 δ -(Fe, Co)Sb₃가 합성되었으며, $x \geq 2.0$ 에서는 주상으로서 δ -(Fe, Co)Sb₃ 이외에 2상으로서 FeSb₂의 출현이 관찰되었다. Seebeck 계수는 모든 측정 온도 범위에서 양의 값을 나타내어 p-형의 전도성을 갖는 것을 알 수 있다. Fe의 치환에 따른 정공의 증가 또는 FeSi₂의 존재에 기인하여 Seebeck계수가 감소하는 경향을 보였다. 전기전도도는 Fe의 치환에 따라 CoSb₃의 전기전도도에 비해 한 차수(order)이상의 급격한 증가를 보이고 있으며 이 또한 Fe의 치환에 따른 정공의 증가에 기인한 때문으로 판단되었다. Fe 치환에 따라 전반적으로 열전도도가 크게 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Fe의 치환이 격자 변형을 일으키고 나아가 격자 산란을 유도하여 격자 열전도도를 낮춘 것으로 판단되었다. 특히 $x=1.5$ 조성의 경우 측정 온도 전반에 걸쳐 가장 낮은 열전도도와 가장 높은 열전성능지수를 보여주고 있으며 525K에서 $ZT=0.78$ 을 나타내었다. 실험결과 Fe의 첨가가 도핑효과와 함께 격자열전도도를 최소화시키는 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 고효율 skutterudite 계 열전 소재의 제조에 있어 잠재력이 풍부한 공정이라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. S. Nolas, D. T. Morelli and T. M. Tritt : Annu. Rev. Mater. Sci., **29** (1999) 89.
2. T. Caillat, A. Borschchevsky and J.-P. Fleurial : J. Appl. Phys., **80** (1996) 4442.
3. J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin and B. C. Sales : J. Appl. Phys. **78** (1995) 1013.
4. J. Yang, G. P. Meisner, D. T. Morelli and C. Uher : Phys. Review B, **63**, 014410-1 (2000).
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 : Mater. Sci. Forum **449** (2004) 917.
6. G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang and C. Uher : Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3551.
7. S.-C. Ur, P. Nash and I.-H. Kim : J. of alloys and Compounds, **361** (2003) 84.
8. D. M. Rowe and V. S. Schukla : J. Appl. Phys., **52** (1981) 7421.
9. M.-K. Choi, S.-C. Ur, J.-C. Kwon, K.-W. Cho, I.-H. Kim, Y.-G. Lee and S.-L. Ryu : Materials Science Forum, **486** (2005) 642.
10. S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima and H. Nagai : J. of Applied Physics, **84** (1998) 6708.
11. J. Nagao, M. Ferhat, H. Anno, K. Matsubara, E. Hatta and K. Mukasa : Applied Physics Letters, **76** (2000) 3436.