

서원선 본부장
(한국요업(세라믹)기술원 기술지원)

1. 서론

열전 발전은 환경과 공생하기 위한 미래 환경과 에너지 문제의 해결책 중의 하나로써 세계 각국의 중심적 연구 토픽으로 관심이 집중되기 시작하였다.

산화물 열전반도체는 공기 중에서 1000 °C 이상의 고온까지 안정하게 사용 가능하므로 기존에 개발된 Bi-Te계, Fe-Si계, Co-Sb계, Si-Ge계 등의 재료보다 넓은 온도 영역에서 다양한 열원에 사용할 수 있으며 산화에 안정하다는 유리한 점을 가지고 있다.

기존의 열전변환재료의 설계지침에 따르면 열전재료는 이동도가 높고, 유효질량이 크며 낮은 열전도율을 갖는 것이 유리하므로 작은 유효질량과 낮은 이동도를 가진 전도성 산화물을 열전 변환재료로 이용한다는 것은 상상하기 어려웠다.

그러나 몇몇 세라믹 연구자들이 1990년대에 들어와 ITO, CaMnO_3 , ZnO 등의 n형 반도체 산화물의 열전물성을[1] 조사한 것을 시작으로 1996년 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ 층상 Homologous 화합물의 물성을 발표하였고[2] 그 후 페로브스카이트형 산화물의 열전 물성을[3] 그리고 1997년 P형의 NaCo_2O_4 의 열전 물성을[4] 발표하여 산화물 열전 반도체의 응용 가능성을 보여 주었다.

본 총설에서는 고온 열전 변환의 이점과 재료를 중심으로 최근 개발되고 있는 P형 산화물 열전재료 및 산화물 모듈을 소개하겠다.

2. 고온 열전 변환의 이점

전기 에너지로부터 열에너지로의 100% 변환은 가능하지만, 역으로 열

에너지로부터 전기 에너지에의 변환 효율에는 상한선이 있으며, 카르노 효율로써 식(1)에 나타내었다.

$$n_c = \frac{T_h - T_l}{T_h} = \frac{\Delta T}{T_h} \quad (1)$$

여기서 T_h 는 공급하는 열의 온도이고 T_l 은 저온쪽의 온도이다. 이식으로부터 가능한 고온의 열을 이용하는 것이 높은 효율을 얻을 수 있는 것을 알 수가 있다.

열에너지를 전기 에너지로 변환하는 경우의 효율은 식(2)와 같이 정의된다. ZT(T 는 고온 쪽과 저온 쪽의 평균온도)의 물리학적 의미를 조사하기 위해 (2) 식으로부터 ZT를 뽑아내어 ZT와 열효율의 관계를 보면 다음과 같다.

$$\text{열효율} = \frac{\text{전기에너지(회수)}}{\text{열에너지(공급)}} \quad (2)$$

$$\cong \frac{V^2/R}{C_p \Delta T} \quad (3)$$

$$= \frac{a^2(\Delta T)^2/R}{C_p \Delta T} \quad (4)$$

$$= \frac{a^2 \Delta T}{RC_p} \quad (5)$$

$$\cong \frac{a^2 \sigma \Delta T}{K} \quad (6)$$

$$= Z \Delta T \quad (7)$$

$$= ZT \frac{\Delta T}{T} \quad (8)$$

여기서 C_p 는 정압 비열, ΔT 는 온도차, R 은 저항

이다. 식(2)는 식(4)와 같이 근이가 가능하다. 식(3)에서 $a = v / \Delta T$ 의 관계로부터 식(4)와 식(5)가 성립한다. 식(5)의 RCp는 물리적으로 단위길이당의 " $\sigma^{-1}K$ "와 같은 의미를 갖기 때문에 식(6)과 식(7)과 같이 볼 수가 있다. 식(7)에서 ZT를 도출하면 식(8)과 같이 된다.

식(8)의 ZT는 식(1)의 계수의 부분에 상당함으로 열전 직접변환에서 재료가 갖는 열전변환 효율을 나타내는 것으로 이것이 클수록 높은 열전 변환 효율이 기대된다. 즉 고온이 될수록 식(8)의 ZT항과 $\Delta T/T$ 항은 동시에 크게 되기 때문에 고효율의 열전 변환이 가능하다[5].

이러한 관점에서 산화물 열전재료는 지구상 구성 물질 중에 풍부하고 안정한 산소로 구성되어 있고 고온에서 우수한 열적 안정성을 보유하고 있어 고온열전변환재료로 유리한 점을 가지고 있다.

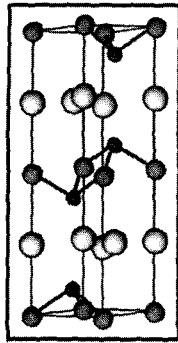
3. Na-Co-O계 재료

3.1. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 결정 구조

우수한 열전 물성을 갖는 것으로 먼저 보고되어 산화물 열전 반도체의 가능성을 보인 것은 NaCo_2O_4 이었다[4].

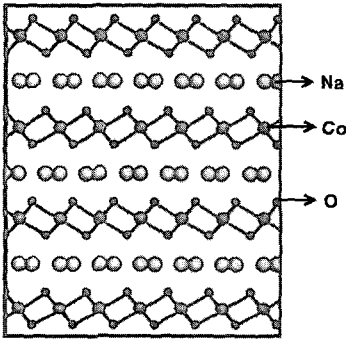
$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 에는 CoO_2 층을 갖는 4종류의 결정상: β ($X=0.67$), r ($X=0.70$), α ($X=1.0$) α' ($X=0.75$) 이 존재하고 그들 중에 r 상과 α' 상(위의 원자가 조건을 만족)은 우수한 열전 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다[6].

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 결정구조를 그림1에, 고분해능 전자현미경 사진(HRTEM)을 그림2에 나타내었다. Co이온은 산소 8면체의 중앙에 위치하고 Na이온은 CoO_2 블록 사이에 존재한다. Na 이온의 자리는 임의로 채워있으며 무질서도가 높은 것으로 알려져 있다. 그림2의 [110]방향에서 관찰한 HRTEM상은 결정구조의 구조상과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. CoO_2 블록은 전자선 통과가 어려워 어두운 Contrast를 내는 반면 2배위의 Na층은 밝은 Contrast를 내고 있으며 Na 원자의 배열에 따라 Contrast의 차이를



Unit cell

(a)



<110> cross section

(b)

그림 1. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 결정구조.

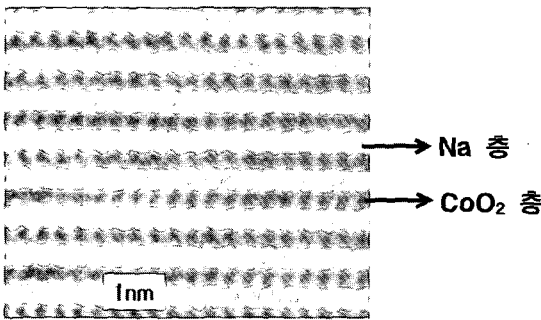


그림 2. [110]방향에서의 $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 HRTEM상.

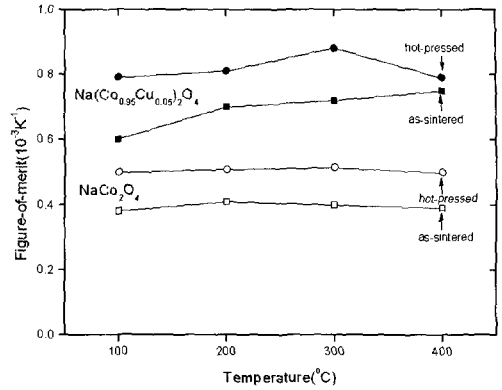


그림 3. NaCo_2O_4 와 $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2\text{O}_4$ 의 성능지수.

나타내고 있다.

3.2 Na-Co-O 계의 열전물성

그림3에는 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 의 열전물성을 나타내고 있다[7]. NaCo_2O_4 는 4.2 K까지 양호한 금속 전도를 나타내고 층상구조에 기인한 c축 방향의 전기전도율은 C면 내의 값에 비하여 약 1~2 Order 정도 낮다. NaCo_2O_4 의 성능지수는 373~673 K의 범위에서 온도 의존성이 작고 약 $0.4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 인 것이 확인되었다. 더욱이 Hot Press에 따른 치밀화 및 Co자리에 Cu를 부분 치환함에 따라 성능지수가 향상하고, $\text{Na}(\text{Co}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2\text{O}_4$ Hot Press 소결체의 성능지수는 573 K 부근에서 $0.88 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 에 달하는 것이 밝혀졌다.

전기전도율은 측정온도와 함께 올라가는 것과 캐리어 농도가 약 10^{27} m^{-3} 인 것으로부터 NaCo_2O_4 는 금속처럼 거동하지만 기전력이 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ 이상이라는 것은 보통의 Band 이론으로는 설명할 수 없다. 이 원인은 아직 분명하진 않지만 캐리어 이동에 따른 전하와 동시에 스핀 엔트로피가 유송되어지기 때문이라고 설명되고 있다[8].

또한 NaCo_2O_4 는 경원소로 구성되었음에도 불구하고 열전도율이 낮다. 이것은 CoO_2 층 사이의 불규칙적으로 점유하고 있는 Na 이온이 Phonon 산란 중

심으로서 역할 하기 때문이라고 생각하고 있다.

3.3 Na-Co-O계의 물성 개선을 위한 연구

NaCo_2O_4 는 열전 물성 측면에서는 아주 유망한 재료이나 800 °C 이상 고온에서의 Na의 증발과 상온에서 습도에 취약한 것이 단점이 되어 이것을 해결하고자 하는 NaCo_2O_4 와 Co_3O_4 층상 나노복합체를 합성하려는 연구도 진행되고 있다[9].

NaCo_2O_4 를 탄산나트륨(Na_2CO_3)와 산화코발트(Co_3O_4) 분말을 사용하여 850 °C에서 합성하고 이것을 황산수용액에 넣어 산화하고 Ethylamine 용액에 10일간 담가 박리(Exfoliation)를 유도한다[9]. X선 회절분석결과에 의하면 Na^+ 이온의 탈리와 더불어 H_2O 분자들의 Intercalation에 의해 층간의 간격이 5.45 Å에서 5.6 Å으로 팽창한 것을 알 수 있었다.

그림4에는 합성된 나노 복합체의 HRTEM 사진을 나타내었다. Na_xCoO_2 매트릭스내에 10 nm 이하의 Co_3O_4 나노층이 관찰되고 있다. 이것은 Na 대신 이온 교환한 H_2O , H^+ 이온들 즉 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 및 CoOOH 나노 Sheet로부터 Co_3O_4 나노 Sheet로 변환한 것이라고 추정되었다. 열분석(DTA) 결과 523 K에서 이것에 상당하는 중량변화가 관찰되었다. 900 °C의 온도에서도 4~8 nm 크기의 Co_3O_4 층은 열적으로 안정하게 존재하는 것을 알 수 있었다.

그림5는 상대밀도 70 %를 갖는 나노 Sheet 복합체의 열전물성을 나타내었다. 다공성 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 의 전기전도도는 금속적 거동을 하는데 비하여 나노 복합체는 2행정도 낮은 값을 갖으나 측정온도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 1160 K부근에서는 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 와 거의 유사한 값을 가졌다.

또한, Seebeck 계수는 900 K 이상으로부터 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 보다 훨씬 큰 값을 나타내어 최고 200 μVK^{-1} 이상의 값을 보이고 있다.

나노 Order의 복합체는 NaCo_2O_4 Bulk 자체의 안정화를 도모할 뿐만 아니라 고온 물성은 단일의 물성에 뒤지지 않는 것이 판명되어 나노화에 따른 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 열전물성 개선에 희망을 주고 있다.

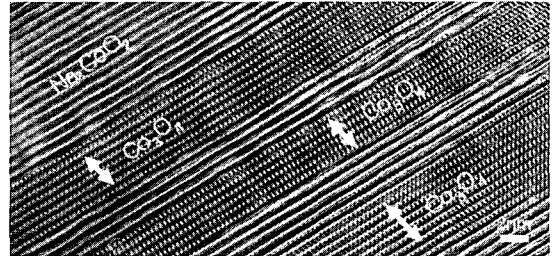


그림 4. 나노복합체의 고분해능 투과전자 현미경 사진[9].

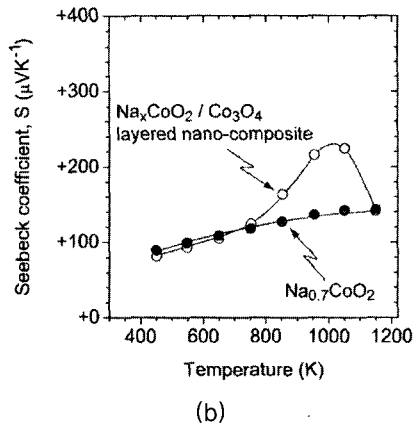
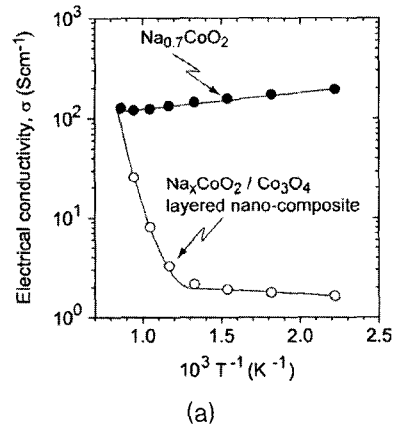


그림 5. 나노복합체 및 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 의 (a) 전기전도도 및 (b) Seebeck계수[9].

4. Ca-Co-O계 재료

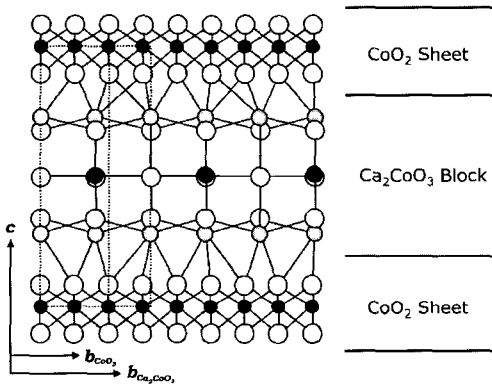
4.1 $Ca_3Co_4O_9$ 의 결정구조

초전도체의 연구가 계기가 되어 열전 연구자들이 Co계 열전 층상화합물에 관심을 갖게 되었다. $Ca_3Co_4O_9$ 의 결정구조는 1970년 단결정이 합성된 이후에도 [10] 완전히 해석되지 않았으나 최근 Masset[11], Miyazaki[12]에 의해 X-ray, 중성자 회절, 전자현미경으로 분석되었다.

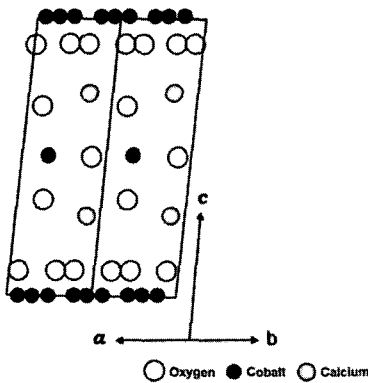
$Ca_3Co_4O_9$ 의 결정 구조는 Misfit 층상 구조로

CoO_2 와 Ca_2CoO_3 두 개의 Monoclinic Sub System으로 구성된 층상이 C축을 따라 번갈아 적층되어 있으며 b축을 따라서 Sub System의 Misfit에 기인하여 잘 일치하지 않는 Modulate 구조를 갖는다고 해석되었다(그림6).

또한 [100]방향과 [001]방향에서의 HRTEM 분석에서는 개별원자가 결정구조상에 반영될 수 없는 위치이므로 큰 정보를 주지 못하였으나 [110]방향의 HRTEM분석[13]에서는 Ca_2CoO_3 Block의 Metal 원자배열(Ca-Co-Ca)의 정확한 분석이 행하여졌으며 Miyazaki모델에 의해 계산된 Simulation상과 잘 일



(a)



(b)

그림 6. (a) a축에 평행한 결정구조 모델, (b) [110]방향에서의 Ca_2CoO_3 블록의 Projection[13].

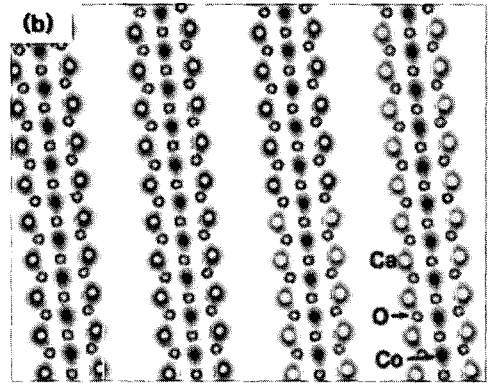
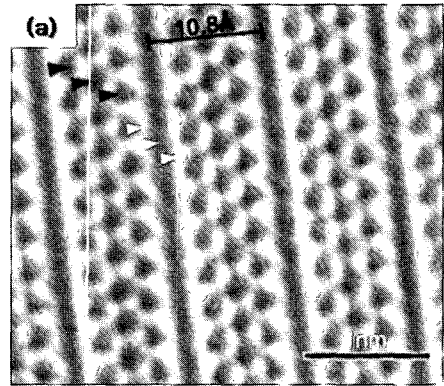


그림 7. (a) Scherzer Focus 근처에서 촬영한 HRTEM 상, (b) 계산한 상[13].

치하는 것이 증명되었다(그림7).

4.2 Ca₃Co₄O₉ 열전 물성과 향상 시도

Ca₃Co₄O₉와 같은 CoO₂를 Base로 한 층상물질은 전기전자적 물성에 있어서 축 및 면 방향에 따라 커다란 이방성을 갖는다. 전기전도도의 경우 C축 방향과 ab면 사이에 최대 100배까지 차이가 있다고 보고 되었으며 열전물성도 평행방향이 일반적으로 높다고 알려져 있다.

실용재료로서 단결정이 아니라 다결정 세라믹스를 사용하는 것을 고려해보면 우수한 성능을 내기 위하여서는 층상 입자가 특정 방향으로 배향한 세라

믹스를 만들 필요가 있다[14].

한 예로써 그림8과 같이 수 mm 각진 평면과 수 μm 의 두께(C 축과 평행)를 갖는 Ca₃Co₄O₉ 단결정을 Ca₃Co₄O₉분말과 혼합하여 1축 가압 소결하여 배향성을 개선하였다[15,16]. 배향도 증가는 C 면의 우수한 도전율에 의해 도전율의 증가를 가져왔으며 한편 Seebeck계수 값은 변화하지 않으므로 결국 ZT 값이 배향도에 따라 증가하는 결과를 가져왔다.

배향성 증가에 의한 열전물성 증가의 또 하나의 예로 판상의 Co(OH)₂와 CaCO₃을 반응시키고 Na과 Bi를 Ca 자리에 첨가한 TGG 기술을 응용한 계에서 배향 및 입성장이 유리한 조건에서 커다란 성능의 향상을 가져왔다(그림 9)[17,18].

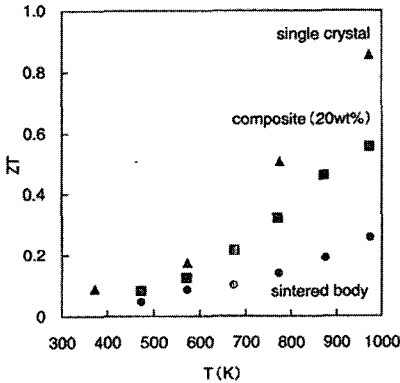


그림 8. Ca₃Co₄O₉의 단결정 복합화에 따른 Ca₃Co₄O₉ 소결체의 무차원 성능지수의 향상.

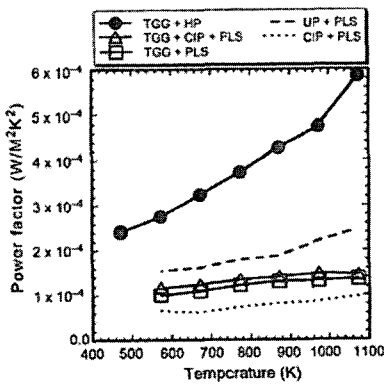


그림 9. 다양한 공정에 따라 제조된 열전 재료의 Power Factor[18].

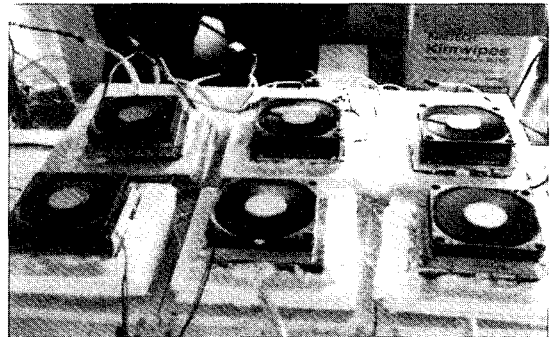


그림 10. 44쌍 산화물 모듈의 출력시험 전경.

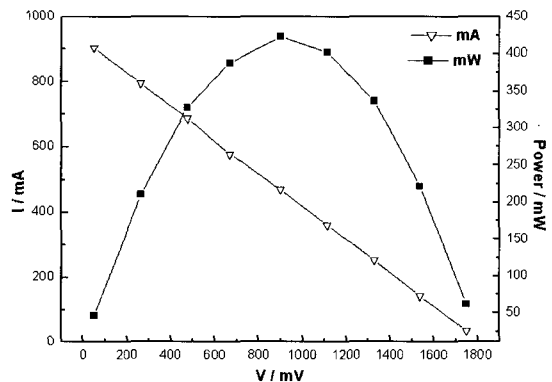


그림 11. 44쌍 산화물 모듈의 출력곡선.

5. 산화물 열전 모듈

새로운 산화물 재료의 탐색과 병행하여 여러 연구그룹에서 자신이 개발한 재료를 Base로 하여 모듈을 제작하고 그 성능을 평가하였다.

일본의 산업기술종합연구소(AIST)의 Funahashi 그룹에서는 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 p형 산화물 및 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ 의 n형 산화물로부터 1.3 mm × 5 mm 크기의 140쌍으로 구성된 소형 모듈을 제작하여 $T_H=1072\text{ K}$, $\Delta T=824\text{ K}$ 에서 4.4 V, 150 mW을 얻었다 [19].

또한, 요업기술원의 필자의 그룹에서는 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $(\text{ZnO})_4\text{In}_2\text{O}_3$ 의 n형 산화물로부터 15 mm × 27 mm 크기의 44쌍으로 구성된 모듈을 제작하여 $T_H=1110\text{ K}$, $\Delta T=837\text{ V}$ 에서 3.25 V, 432 mW가 얻어져 꼬마전구와 소형모터를 가동시켰다(그림10, 11).

모듈의 소재를 기준으로 기전력의 계산치와 실측치의 차이는 전극과 산화물 열전 반도체와의 열기전력 및 각 열판에서의 온도 불균형 등에 의한 것으로 판명되었다.

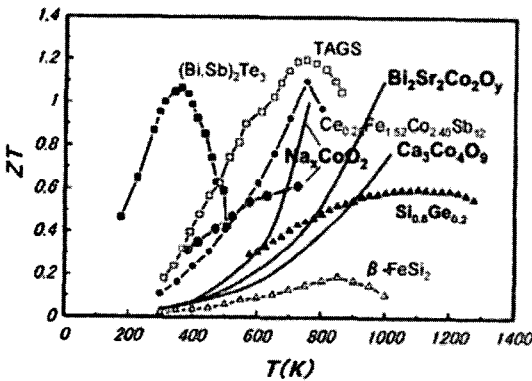


그림 12. 유망 산화물 열전재료의 무차원 성능지수와 기타 열전재료의 성능지수비교[20].

6. 결론

산화물 열전재료의 연구는 14년 전부터 시작되어 기타 열전재료보다 역사는 비교적 짧지만 정력적으로 소재의 연구가 진행되어 그림12에 나타낸 것과 같이 ZT가 1에 가까운 몇 가지의 새로운 재료가 개발되었으며 현재는 일본, 한국, 중국, 독일, 프랑스에 이르기까지 널리 세계 각국에서 연구하게 되었다. 앞으로 산화물 소재가 갖는 무독성이며, 희귀 원소를 함유하지 않으며 저렴한 가격과 산소 분위기에서 자유롭게 사용할 수 있는 장점을 살려 응용에도 많은 연구개발이 진행될 것을 기대한다. 그리고 앞으로 산화물 소재가 지구 환경 안전을 생각하는 중요한 미래 열전 소재 중의 하나가 될 것을 희망한다.

참고 문헌

- [1] M. Ohtaki, H. Arai et al, J. solid state chem., p. 120,105,1995.
- [2] H. Ohta, W-S, Seo and K. Koumoto, J. Am. ceram. soc. 79, p. 2193, 1996.
- [3] M. Yasukawa and N. Murayama, J. Mater. Sic. Lett. 16, p. 1731, 1997.
- [4] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B56, R 12685, 1997.
- [5] W-S, Seo and K. Koumoto, OHM, 95/3, 뉴-마테리얼의 도전, p. 65, 1995.
- [6] R. Tshikawa, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani, JPN. J. Appl. Phys., 41, L337, 2002
- [7] H. Yakabe, I. Terasaki et al, 16th ICT Proceedings, p. 523, 1997.
- [8] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, Phys. Rev., B62 6869, 2000.
- [9] P. Zhu, W-S. Seo, K. Kounoto et al, Mater. Trans., vol46 No.7, p. 1453, 2005.
- [10] E. Woermann and A. J. Muan, J.Inorg. Nucl. Chem., 32 p. 1455, 1970.
- [11] A CMasset, C. Michel, A. Maignan, et al, J. Phys. Rev. B62, p. 166, 2000.
- [12] Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, et al. J. Phys. JPN, 71, p. 491, 2002.

- [13] W-S Seo, S. Lee, et al, J. Electron. Microscopy, 53(4), p. 397, 2004.
- [14] H. Itahara, W-S. Seo, S. Lee, T. Tani and K. Kounoto, J. Am. Chem. Soc., 127, No.17, p. 6367, 2005
- [15] R. Funahashi, S. Urata, et al. J. Mater. Res. 18, p. 1646, 2003.
- [16] E. Guilmeau, R. Funahashi, et al. Appl. Phys. Lett. 85, p. 1490, 2004.
- [17] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, et al. Chem. Mater. 12, p. 2424, 2000.
- [18] Y. Masuda, T. Tani, W-S. Seo, K. Koumoto et al. J. Mater. Chem., 13, p. 1094, 2003.
- [19] R. Funahashi, T. Mihara, Materials Integration Vol.18 No.9, p. 12, 2005.
- [20] K. Koumoto, Ceramics 40, No.7, p. 509, 2005.

저자약력



성명 : 서원선

◆ 학력

- 1982년
연세대 세라믹공학과 공학사
- 1988년
연세대 대학원 세라믹공학과 공학 석사
- 1992년
일본 동경대 대학원 공업화학 공학 박사

◆ 경력

- 1984년 - 1985년
금강(KCC) 중앙연구소 연구원
- 1988년 - 1989년
한국 뉴세라믹스 연구소 연구원
- 1992년 - 1999년
일본 나고야대학 공학연구과 조교수
- 1999년 - 2000년
일본 나고야대학 공학연구과 부교수
- 2000년 - 2006년
한국요업(세라믹)기술원 차세대사업단장
- 2006년 - 현재
한국요업(세라믹)기술원 기술지원 본부장

