

고온 발전용 산화물 열전모듈의 설계

박종원* · 윤선호¹ · 차정의¹ · 최승철¹

이주대학교 재료공학과, ¹이주대학교 대학원 에너지시스템공학부

The Design of Oxide Module for High Temperature Thermoelectric Power Generation

Jong-Won Park*, Sun-Ho Yoon¹, Jeong-Eui Cha¹ and Seung-Chul Choi¹

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 433-749, Korea.

¹Division of Energy Systems Research, Graduate School, Ajou University, Suwon 433-749, Korea

초 록: 고온 발전용 열전모듈을 p-type으로는 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$, n-type으로는 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 을 선택하고 알루미늄 기판 위에 1쌍과 2쌍을 제조하였다. 산화물 열전 모듈의 최적화 설계를 위해 먼저 1쌍의 열전모듈의 실험 결과로부터 전극의 접촉저항을 산출하여 2쌍 모듈에 적용함으로써 저항과 출력 특성을 예측하였다. 예측된 2쌍 모듈의 계산 값과 제조된 2쌍 모듈의 실측 값을 비교함으로써 모듈 설계를 위한 접근방법을 검토하였다. 2쌍 모듈의 계산된 저항과 측정된 저항은 각각 $T_h=833\text{ K}$ 에서 $0.954\ \Omega$ 과 $1.105\ \Omega$ 으로 약 $0.15\ \Omega$ 정도의 차이로 근접한 결과를 얻었으며, 제시된 방법으로 고온산화물 열전 모듈 제작에 유효하다고 판단된다.

Abstract: The one and two pair of oxide modules for high temperature thermoelectric power generation were fabricated with $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (p-type) and $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ (n-type) on Al_2O_3 substrate. For the optimizing of the design process, contact resistance was derived from the results of the one pair modules, and then the resistance of two pair modules were calculated to use the derived data. Those values were compared with the measured values for the optimizing of this design process. The resistance of calculated and measured two pairs modules was $0.956\ \Omega$ and $1.110\ \Omega$ at $T_h=833\text{ K}$, respectively, the difference of resistance was about $0.15\ \Omega$. From the result, proposed design process is effective for high temperature thermoelectric oxide modules fabrication.

Keywords: Oxide thermoelectrics, Thermoelectric power generation, Oxide module, Design process

1. 서 론

최근의 화석에너지의 고갈에 대한 에너지 분야의 위기감으로 인해 에너지의 효율적 이용을 위한 에너지의 재활용 분야에 관심이 높아지고 있다. 열전발전은 열 에너지의 재활용 측면에서 친환경 신재생 에너지 기술의 중요한 분야로서 연구되어지고 있다. 특히, 열전발전은 폐열과 같은 열에너

지의 온도차만으로 전기에너지로 직접 변환이 가능하고, 발전을 위한 장치의 구조가 간단하여 그 적용 범위가 넓은 장점을 가지고 있다. 최근의 연구는 자동차의 폐열, 발전 플랜트의 폐열 등 고온의 열원을 직접 변환할 수 있는 열전 발전 장치의 개발에 집중되어 있다. 특히, 기존의 SiGe, PbTe, FeSi₂ 등의 금속계 열전재료가 고온에서 산화 등으로 인해 특성이 저하되어 고온에서 안정한 산화

*Corresponding author
E-mail: won8864@naver.com

물계 열전 재료의 연구에 박차를 가하고 있다. 현재까지 보고된 대표적인 산화물계 열전재료는 $\text{Na}_x\text{CoO}_2^{1,2}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9^3$, NiO^4 , $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}^5$, $(\text{In}_2\text{O}_3)_m(\text{ZnO})_n^6$ 등이 있다. 이와 더불어 열전 발전을 위해서는 산화물을 이용한 열전 발전 모듈의 제조 및 특성 평가기술의 연구가 동시에 진행되어야 하지만 현재까지는 Funahashi⁷와 Noudem⁸ 이외에는 보고된 경우가 많지 않은 상태이다. Funahashi는 p-type 재료로 hot press를 이용해 제조한 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 n-type 재료로는 sol-gel법으로 제조한 $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ 를 선정하여 다수의 쌍으로 구성된 모듈을 제조하였다. 전극 물질로는 Ag paste를 사용하였고, 모듈의 제조는 hot press법을 이용하여 수행하였다. 제조된 모듈의 특성은 고온부의 온도가 1072 K이고, ΔT 가 551 K일 때 1.9 W의 출력이 보고되었다.

Noudem은 p-type 재료로는 고상법으로 제조한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 polyurethane을 첨가하여 다공질체로 제조한 $\text{Ca}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{MnO}_3$ 를 n-type 열전 재료로 사용하여 모듈을 제작하는 연구를 하였다. 낮은 열전도도를 얻기 위해 n-type 열전 소자를 다공체로 제조하였으며 또한 열전 모듈의 제조 시 가장 문제되는 것 중에 하나인 접촉 저항을 줄이기 위하여, 열전 재료와 Ag 전극 사이에 Ag foil을 넣어서 소성함으로써 전기 전도도를 향상시킨 연구를 보고하였다.

Funahashi와 Noudem의 연구에서는 제조된 모듈의 측정된 값에 중점을 두고 있어 여러 가지 제조법을 통한 성능향상 수준에 대한 기준이 없는 상태이다. 이는 실제로 특정 열전 재료를 이용한 열전모듈 제조 시 얻을 수 있는 최고 발전 특성값에 대한 설계 기준 없이 단순히 제조 기술에 대한 연구만이 진행되었기 때문인 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 산화물을 이용한 열전 모듈 제조 시 모듈의 특성에 대한 예측 기술을 정립하고 이를 토대로 모듈을 설계하고 제조하여 설계값과 제조된 모듈의 측정값을 비교함으로써 발전 모듈 설계에 대한 방법을 제시하고자 하였다.

p형 열전재료는 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 n형은 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 로 선택하고 각각의 열전 소자의 특성을 평가하여 설계 기준값으로 설정하고 1쌍과 2쌍의 열전모듈을 제조하여 온도차에 따른 출력값을 측정하고 설계값과 비교함으로써 설계값과의 오

차를 분석하여 설계 방법에 대한 신뢰도를 확인하는 방법으로 발전 모듈 설계를 시도하였다.

2. 실험방법

2.1. 모듈 제조 방법

p-type과 n-type 열전재료인 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 조성을 고상법으로 합성하고 150 Mpa로 CIP(cold isostatic press)를 이용하여 성형한 후 각각 1233 K와 1573 K에서 소결하여 제조하였다. 준비된 시편을 $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ 로 절단하여 모듈을 위한 열전소자로 준비하였다. 기판은 일반적으로 많이 사용되는 두께 0.65 mm의 Al_2O_3 기판을 사용하였으며 전극 및 소자 접합 재료로는 Ag paste를 사용하였다.

우선적으로 1쌍과 2쌍의 열전 모듈을 위한 전극 형성은 스탠실을 patterning하여 준비하고 Ag paste(IMD. Co. Ltd.)를 이용하여 스크린 프린팅하여 1123 K에서 10분 소성한 후 1쌍 및 2쌍 모듈을 위한 상, 하 기판을 크기에 맞추어 준비하였다. 준비된 기판과 p-type, n-type 소자를 접합하기 위해 소자에 Ag paste를 프린팅하고 상, 하 기판에 0.5 Kg/cm^2 하중을 가하면서 1123 K에서 10분 동시 소결하여 모듈을 제조하였다.

2.2. 모듈 특성 평가 방법

고온부의 온도(T_h)와 저온부의 온도(T_c)의 차이 ($\Delta T = T_h - T_c$)에 따른 모듈의 출력을 평가하기 위하여 고온부는 히터, 저온부는 냉각수를 순환시킴으로써 온도차를 최대한 발생시켰다. 온도 측정을 위하여 모듈 상단과 하단에 k-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였다. 모듈의 출력 특성을 평가하기 위하여 고온부의 온도와 저온부의 온도가 어느 정도 안정화된 온도에서 Fig. 1과 같은 방법으로 회로를 구성하고 전류-전압 특성을 측정하였다. 가변저항 R_L 을 변화시켜가면서 전류와 전압을 측정하여 이로부터 출력을 계산하여 최대 출력값을 계산하였다. 직류회로에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$P = VI \quad (\text{Eq. 1})$$

여기에서

$$I = \frac{V_{\max}}{R_m + R_L}$$

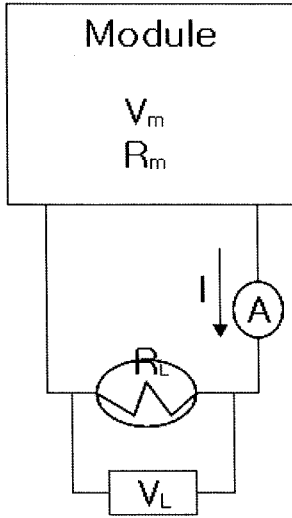


Fig. 1. The circuit of power measurement for oxide thermoelectric module (A : ampere meter(A), VL : volt meter(V), RL : variable resistor(Ω), Rm : module resistance(Ω)).

$$V_L = V_{max} - IR_m$$

$$R_L = \infty \Rightarrow I=0, V=V_{max}$$

$$R_L = 0 \Rightarrow V=0, I=V_{max}$$

$$R_m = \frac{V_{max}}{I_{max}}$$

P : electrical power(W), Rm : resistance of module, RL : variable resistance, VL : load voltage

또한, 같은 방법으로 고온부의 온도를 변화시켜가면서 최대 출력과 이때의 내부 저항을 계산하여 온도에 따라 출력 특성과 저항의 변화를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모듈을 위한 열전재료 특성

열전모듈을 위한 p-type 열전재료는 $Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_9$ 를, n-type 열전재료는 $Ca_{0.96}Bi_{0.04}Mn_{0.96}Nb_{0.04}O_3$ 를 선택하였다. 열전재료의 특성은 Fig. 2에 나타내었고, 873 K에서 p, n 열전 재료의 물성은 Table 1에 나타내었다. 선택한 p-n 열전재료를 이용하여 제조된 2쌍의 모듈 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 전체

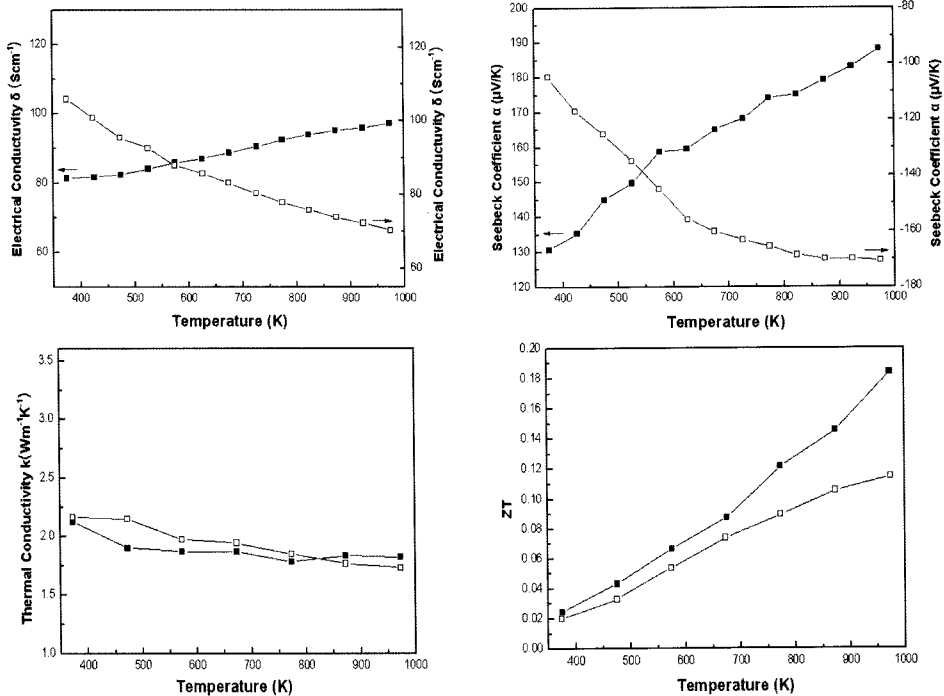


Fig. 2. The thermoelectric properties of oxide materials for the module

(■ $Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_9$, □ $Ca_{0.96}Bi_{0.04}Mn_{0.96}Nb_{0.04}O_3$).

Table 1. Thermoelectric properties of oxide materials at 873K.

type	S ($\mu\text{V/K}$)	σ (S/cm)	PF (μWmK^2)	k (W/mK)	ZT
p-type	179.2	95.3	305.9	1.84	0.145
n-type	170.07	73.8	213.5	1.76	0.105

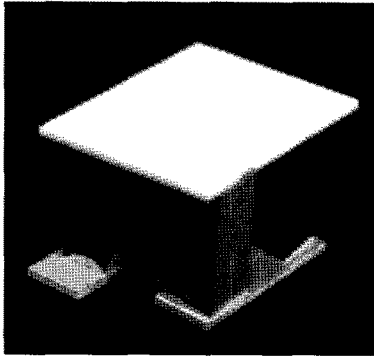


Fig. 3. Photograph of the oxide thermoelectric module.

적인 열전 특성은 n-type 열전 재료에 비해 p-type 열전재료가 높은 값을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나, 전기전도도의 경우 온도 증가에 따라 p-type 열전재료인 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 는 증가하고 n-type 열전재료인 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 는 감소하는 경향을 가지고 있어 전체적으로 상호 보완적인 관계를 가지고 있다.

산화물 열전 모듈의 경우 기본적인 열전 특성과 더불어 반드시 고려되어야 할 부분이 재료의 열팽창계수이다. 산화물 열전 모듈이 고온의 열원으로 부터 직접적으로 전기에너지로 변환하는 것을 목적으로 하고 있기 때문에 필연적으로 고온에 노출되어 진다. 또한, 모듈을 전극 재료를 이용하여 접합하는 방식을 채택하고 있기 때문에 p형과 n형 소자간의 열팽창계수와 같은 열변형에 관련된 특성이 매우 중요하다. Fig. 4는 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 와 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 의 선형적 열팽창계수를 나타낸 그림이다. 이로부터 300 K에서 973 K 범위에서의 선팽창계수(α)를 구하면 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우에는 $9.0156 \times 10^{-6}/\text{K}$, $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 는 $11.780 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이다. Fig. 4로부터 973 K일때 전자의 경우의 팽창율은 약 0.61%, 후자의 경우에는 약 0.79% 정도의 팽창율을 나타낸다. 동일 길이의 열전 소자일 경우 0.18% 정도로 실질적으로는 절

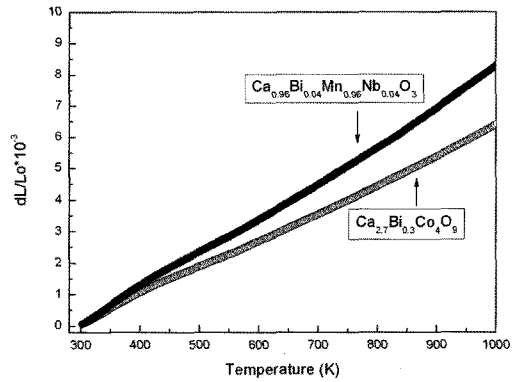


Fig. 4. Linear thermal expansion of thermoelectric materials.

단 가공시의 가공오차범위에 있는 값으로 간주할 수 있다. 또한, 기관의 설계에 있어서도 열팽창의 차이를 고려하여 상판의 경우에는 일체형 단일 기관을 사용하고 하판은 분리형 기관을 사용함으로써 열팽창의 차이로 발생할 수 있는 문제를 최소화하였다.

3.2. 열전모듈의 출력 특성 설계 방법

열전 모듈의 출력 특성의 예측을 위하여 Fig. 2의 평가 결과로부터 접촉저항과 전극 저항 등의 변수를 무시한 열전 재료의 특성을 온도의 함수로 Eq. 2와 같이 근사식으로 나타낼 수 있다.

$$F(\sigma, \alpha, \kappa) = a + bT + cT^{-2} \quad (\text{Eq. 2})$$

σ : electrical conductivity, α : Seebeck coefficient,
 κ : thermal conductivity, T : temperature
 a,b,c : emperical constants

먼저 재료의 길이가 l 이고 저온부의 온도가 T_c 이고 고온부의 온도가 T_h 일때 접촉 저항과 전극 저항 등의 열전재료 이외의 요인으로 인한 저항을 무시한 저항은 Eq. 3과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_m = N(R_n + R_p), R_{n,p} = \int_0^l \frac{1}{\sigma A} dL \quad (\text{Eq. 3})$$

N : number of pairs of p, n element
 R_n, R_p, R_m : resistance of n-type element, p-type element and module
 A : area of element

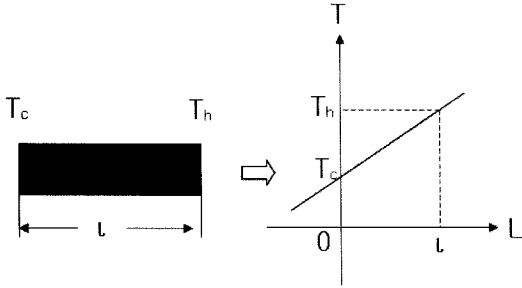


Fig. 5. Schematic diagram for transformation of T into F(l).

이때 전기전도도는 Eq. 2와 같이 온도에 따른 전도도의 근사식으로 나타낼 있으며 모듈 재료의 길이와 온도의 관계는 재료의 길이에 대해 온도구배가 일정하다고 가정하고 Fig. 5와 같이 길이(L)와 온도 함수(T)로 표현하여 Eq. 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$T = \frac{T_h - T_c}{l}L + T_c \quad (\text{Eq. 4})$$

Eq. 3과 Eq. 4로부터 열전소자의 길이를 온도의 함수로 변환하면 Eq. 5와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{n,p} = \frac{1}{A} \int_{T_c}^{T_h} \frac{l}{\sigma(T_h - T_c)} dT \quad (\text{Eq. 5})$$

이로부터 실험적으로 얻어진 열전소자의 전기전도도로부터 N쌍으로 이루어진 모듈의 외부인자로 인한 저항을 무시한 모듈 저항을 얻을 수 있다.

또한, N쌍으로 이루어진 열전 모듈의 저온부의 온도가 T_c이고 고온부의 온도가 T_h일때의 얻을 수 있는 열기전력은 Eq. 6과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = N(E_p - E_n) = N \int_{T_c}^{T_h} (\alpha_p - \alpha_n) dT \quad (\text{Eq. 6})$$

E_n, E_p, E: emf of n-type element, p-type element and module

여기서 Seebeck coefficient는 실험적으로 얻어진 값으로부터 온도에 대한 Eq. 2의 근사식으로부터 얻을 수 있다. 이로부터 금속전극이나 열전재료 이외의 변수를 무시한 N쌍의 열전 모듈의 열기전력을 얻을 수 있다.

얻어진 값으로부터 N쌍의 열전모듈의 최대 출력값은 Eq. 7과 같이 계산할 수 있다.

$$P_{\max} = \frac{V_{\max}^2}{4R} \quad (\text{Eq. 7})$$

이때의 부하 저항은 모듈의 저항과 같다.(R_L=R) Eq. 2 ~ Eq. 8로부터 모듈에 사용되는 열전소자 이외의 변수를 무시한 모듈의 열전특성을 계산할 수 있다. 모듈의 열전 특성을 설계하기 위해서 열전소자이외의 대표적인 변수인 전극의 저항(R_E)과 전극과 열전재료와의 접촉 저항(R_C)을 평가하였다. 본 실험에서 사용한 Ag전극은 비저항은 20°C에서 1.59 μΩ · cm, 온도에 따른 저항의 변화는 Eq. 8과 같이 계산하였다.

$$\frac{R_T}{R_0} = 0.041T + \alpha \quad (\text{Eq. 8})$$

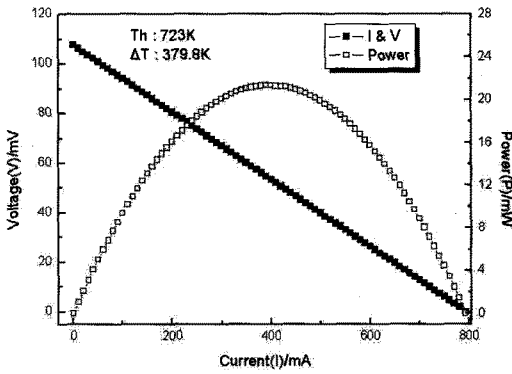
R₀: Resistance at 273 K

R_T: Resistance at specific temperature

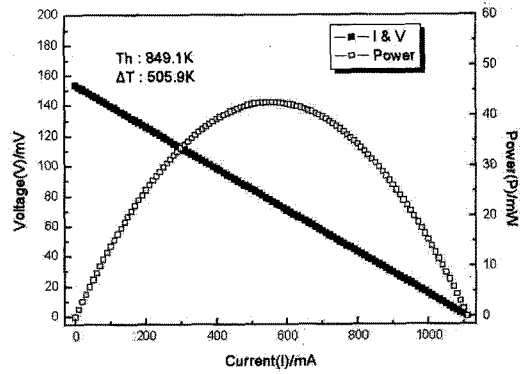
α : constant (≈1)

이로부터 모듈과 전극의 저항을 포함한 열전모듈의 발전 특성을 평가할 수 있다. 또한, 접촉저항의 경우에는 1쌍의 열전 모듈의 발전특성 예측값과 실측값의 비교를 통해 각각의 저항의 차를 접촉저항으로 판단하였다. 전극저항과 접촉저항을 모두 포함한 전체저항(R_T)은 R_T=R_m+R_E+R_C와 같이 나타낼 수 있다.

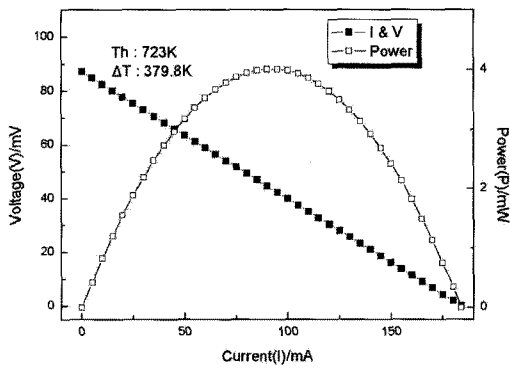
Fig. 6과 Fig. 7는 열전소자 1쌍으로 제조된 모듈의 고온부(T_h)의 온도가 723 K, 849 K일때 계산된 출력특성과 실제 측정된 출력특성을 나타낸 그림이다. T_h= 723 K일때 계산된 최대 출력값은 약 21.35 mW이고 T_h= 849 K일때는 42.62 mW이나 측정된 최대 출력값은 각각 3.922 mW, 6.993 mW이다. 온도가 증가할수록 출력값이 증가하고 있으나 계산값과 실측값의 차이는 매우 크게 나타났다. 이는 접촉저항 등으로 인해 저항이 각각 0.138 Ω에서 0.474 Ω으로, 0.136 Ω에서 0.471 Ω으로 약 3.4배 증가해 결과적으로 최대 출력값이 현격하게 저하된 결과로 이어진 것으로 판단된다. 이때 저항의 차이가 모두 접촉저항에 기인한 것으로 가정하면 약 0.34 Ω정도의 값이 산출된다. 접합계면에서의 Ag와 소자간의 2차상의 존재 가능성뿐만 아니라 접합 계면 상태, 산화막의 존재여부 등 다양한 변수가 존재함으로 인해 정확한 접촉 저항의 산출은 불



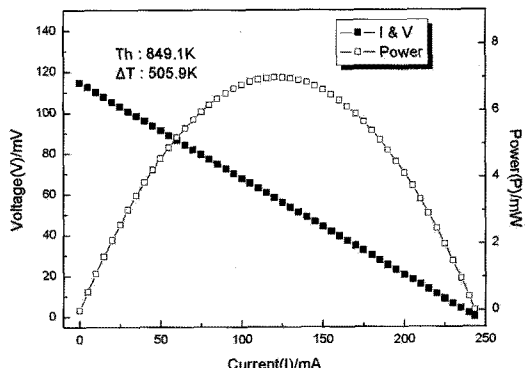
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. I-V and power curve of one pair thermoelectric module at $T_h=723\text{ K}$

(a) calculated values (b) measured values.

Fig. 7. I-V and power curve of one pair thermoelectric module at $T_h=849\text{ K}$

(a) calculated values (b) measured values.

가능하다. 또한, 전극재료에 의한 기전력의 증감, 온도 측정의 부정확성 등의 원인으로 예측된 열기전력과 측정된 열기전력의 차이를 초래함으로써 출력값의 오차를 가져올 수 있어 단순한 계산을 통한 정확한 접촉저항의 판단은 어려움이 있다. 그러나, 동일 재료를 이용한 모듈 제조 시에는 어느 정도의 연관성이 있을 것으로 판단됨에 따라 1쌍의 모듈 특성 비교 값으로부터 얻은 접촉 저항 값을 토대로 2쌍의 전체 저항값을 계산하였다.

열전소자 2쌍으로 제조된 모듈의 고온부(T_h)의 온도가 690.8 K, 833 K일때 계산된 출력특성과 실제 측정된 출력특성을 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 이때 계산된 출력 특성은 1쌍으로부터 산출된 전극의 접촉 저항을 포함하여 산출한 값이다. $T_h=690.8\text{ K}$ 일 때 계산된 최대 출력값은 약 9.61 mW이

고 $T_h=833\text{ K}$ 일 때는 22.726 mW이나 측정된 최대 출력값은 각각 4.41 mW, 7.813 mW이다. 이때 저항은 각각 0.956 Ω , 0.954 Ω 에서 1.110 Ω , 1.105 Ω 으로 약 0.15 Ω 정도의 차이로 1쌍 모듈에 비해 계산값과 출력값의 오차가 줄어든 것을 알 수 있다. 즉, 접촉저항의 경우 접촉면의 넓이와 접촉면의 수에 의존하므로 1쌍의 계산값과 측정값과의 비교를 통해 얻어진 접촉저항을 2쌍의 계산값에 근사함으로써 실제 측정값에 근접한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 물론, 접촉저항에 관련된 변수가 다양해 정확하게 판단할 수 없는 어려움이 있으나 이런 과정을 통해 특정 온도차에서의 열전모듈의 성능 설계가 가능하리라 생각된다. 이러한 과정을 거쳐 여러 쌍으로 이루어진 모듈의 특성을 예측하고 원하는 출력값을 얻기 위한 모듈을 설계

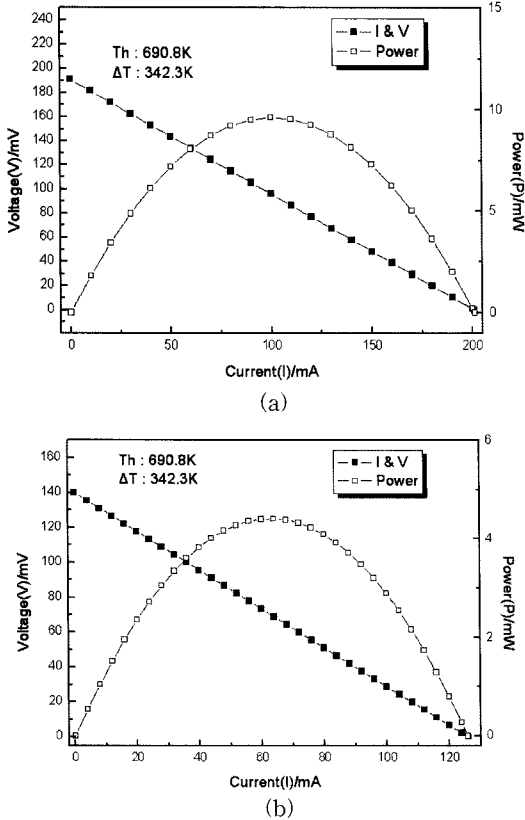


Fig. 8. I-V and power curve of two pairs thermoelectric module at $T_h=690.8\text{ K}$
 (a) calculated values (b) measured values

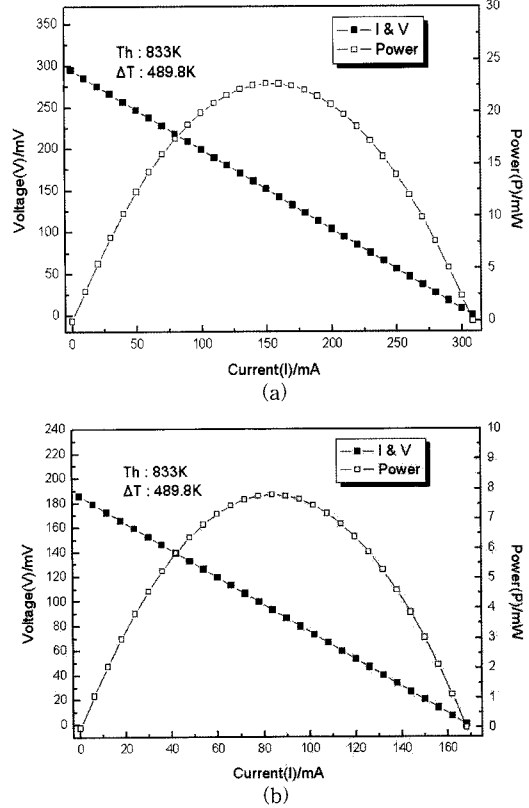


Fig. 9. I-V and power curve of two pairs thermoelectric module at $T_h=833\text{ K}$
 (a) calculated values (b) measured values.

할 수 있는 정보를 얻을 수 있다. 이와 동시에 제조된 열전 모듈의 측정값과 상호 비교함으로써 제조시 발생할 수 있는 문제에 대한 진단과 제조된 열전 모듈의 신뢰성 평가에 정보를 얻는 것도 가능하리라 생각된다.

1쌍의 모듈과 2쌍의 모듈의 온도변화에 따른 출력 특성과 최대 전류(I_{max}), 최대 전압(V_{max})로부터 온도변화에 따른 모듈의 저항 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 이때의 계산된 저항값은 1쌍의 경우 (Calculated R_1)에는 접촉저항(Contact R)을 포함하지 않은 값이며 2쌍 모듈의 저항값(Calculated R_2)은 1쌍의 계산값과 측정값의 차이로부터 얻어진 접촉저항(Contact R)의 근사값을 포함한 값이다. 이러한 과정을 거쳐 2쌍의 저항값의 경우 계산값과 측정값의 오차($\Delta = \text{Measured R} - \text{Calculated R}$)를 줄일 수 있음을 Fig. 10의 결과로부터 확인할

수 있다. 이러한 일련의 과정을 통해 발전용 열전 모듈의 설계 및 특성 예측이 가능하며 이러한 것

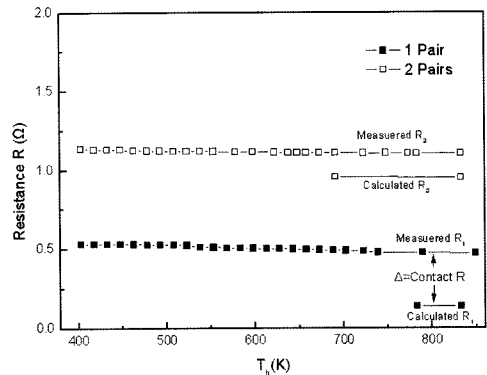


Fig. 10. T_h dependence of resistance R of thermoelectric modules.

을 통해 제조 시 발생할 수 문제점을 역으로 예측할 수 있을 것이다.

4. 결 론

열전모듈을 위한 p-type 열전 재료는 $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 로 n-type 열전 재료는 $\text{Ca}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Mn}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_3$ 로 선택하고 알루미늄 기판상에 Ag paste를 이용하여 1쌍의 열전모듈과 2쌍의 열전모듈을 각각 제조하였다. 열전모듈 특성 예측을 위해 1쌍의 열전모듈의 결과로부터 접촉저항을 산출하여 2쌍 모듈의 저항을 계산한 값과 제조된 2쌍 모듈의 측정값으로부터 얻은 저항값은 각각 $T_h=833\text{K}$ 에서 $0.954\ \Omega$ 과 $1.105\ \Omega$ 으로, $T_h=690.8\text{K}$ 에서는 $0.956\ \Omega$ 과 $1.110\ \Omega$ 으로 약 $0.15\ \Omega$ 정도의 차이로 상당히 근접한 값을 얻었다. 제안된 방법으로 여러 쌍으로 이루어진 모듈의 특성을 예측할 수 있고 원하는 출력값을 얻기 위한 모듈을 설계할 수 있는 정보를 제공하고 그와 동시에 제조된 열전 모듈의 측정값과 비교함으로써 제조 시 발생할 수 있는 문제에 대한 진단과 제조된 열전 모듈의 신뢰성 평가도 가능하리라 판단된다. 본 연구는 설계에 대한 접근 방법을 제시한 것으로 보다 정확한 설계를 위해서는 열기전력 등의 다양한 변수에 대한 추가 검토가 필요하다.

참고문헌

1. I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals." *Phys. Rev.*, B56, R12685-12687 (1997)
2. S. Tajima, T. Tani, S. Isobe and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of highly textured NaCo_2O_4 ceramic processed by the reactive templated grain growth(RTGG) method." *Mater. Sci. Eng.*, B 86, 20-25 (2001)
3. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno and H. Yamada, "High Temperature thermoelectric properties of oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$." *J. Mater. Chem.*, 9, 1659-1660 (1999)
4. W. Shin and N. Murayama, "High performance p-type thermoelectric oxide based on NiO." *Mater. Lett.*, 45, 302-306 (2000)
5. T. Tsubota, M. Ohtaki and K. Eguchi, "Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion." *J. Mater. Chem.*, 7(10), 85-90 (1997)
6. T. Tani, S. Isobe, W. S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric properties of highly textured $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ ceramics." *J. Mater. Chem.*, 11, 2324-2328 (2001)
7. R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata and N. Ando, "Power generation of thermoelectric oxide modules." *Inter. Conf. Thermoelectrics(ICT2005)*, 295-302 (2005).
8. J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmean and C. Goupil, "Thermoelectric ceramics for generators." *J. Eu. Cera. Soc.*, 28, 41-48 (2008)