

## 칼슘 코발트 층상 산화물계 열전반도체의 제조와 물성

곽동하\* · 박종원<sup>1</sup> · 윤선호 · 최정철<sup>1</sup> · 최승철

아주대학교 에너지시스템공학부, <sup>1</sup>아주대학교재료공학과

### Processing and Properties of Calcium Cobaltite Layer Structure Oxide Thermoelectrics

Dong-Ha Kwak\*, Jong-Won Park<sup>1</sup>, Sun-Ho Yoon, Jung-Chul Choi<sup>1</sup> and Seung-Chul Choi

Division of Energy Systems Research, Graduate school, Ajou University, Suwon 433-749, Korea.

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 433-749, Korea.

**초 록:** 칼슘 코발트 층상 산화물계에서  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 와  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 를 기본으로 하여 열전 특성 향상을 위해 Ca 위치를 Bi, Sr, La, K로 부분 치환하고, Co 위치를 Mn, Fe, Ni, Cu, Zn로 치환한 다결정 산화물을 제조하여 300~1000K까지의 열전 특성을 분석하였다. Bi가 치환된  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계의  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 는 전기전도도  $85.4(\Omega\text{cm})^{-1}$ , Seebeck계수  $176.2\mu\text{V/K}$  그리고 파워팩터  $265.2\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 로 가장 높은 열전 물성치가 관찰되었다. 열전 모듈 제조를 위해서 각각의 열전반도체의 성능지수  $Z(10^{-4}/\text{K})$ 가 0.87, 0.41의 값인 p형 열전 소재로  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 를, n형 열전 소재로  $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 를 선택하여 열전쌍을 제조하였다. 제조된 2쌍의 기본 열전쌍은 120K의 온도차에서 약 30mV 정도의 기전력이 나타났다.

**Abstract:** Thermoelectric properties of calcium cobalt layer structure oxide system,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  were investigated at the temperature range of 300 to 1000K for the application of thermoelectric generation. In the composition, the Ca site was partially substituted with Bi, Sr, La, K and the Co site was partially substituted with Mn, Fe, Ni, Cu, Zn. The thermoelectric properties of Bi substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  for electrical conductivity, Seebeck coefficient and power factor were  $85.4(\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $176.2\mu\text{V/K}$  and  $265.2\mu\text{W/K}^2\text{m}$ , respectively. The unit thermoelectric couple was fabricated with the p-type of  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  and n-type  $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$  thermoelectrics whose figure-of-merit ( $Z$ ) were  $0.87 \times 10^{-4}/\text{K}$  and  $0.41 \times 10^{-4}/\text{K}$ , respectively. The generated thermoelectric power was about 30mV at the temperature difference of 120K in the unit thermoelectric couple.

**Keywords:** Thermoelectrics, Calcium cobalt layer structure oxide, Thermoelectric generation

### 1. 서 론

열전변환은 소형경량, 무가동부, 무배출, 고신뢰성 등의 탁월한 장점을 가지고 있는 에너지 변환 방식이다. 이러한 열전반도체 분야의 많은 연구는 열전 성능 향상을 위한 재료 개발에 박차를 가하고 있으며, 그 중 산화물계는 고온 열전 변환

용 소재로서 더욱 주목을 받고 있다. 그 이유는 산화물이 가지고 있는 몇 가지 장점에 기인하는데, 고온에서의 안정성, 유해하지 않은 화학 조성 그리고 비용절감의 효과적인 측면이 그러하다. 그 중에서  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $(\text{In}_2\text{O}_3)_m(\text{ZnO})_n$ 와 같은 층상 구조를 가진 산화물이 우수한 열전특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> 이 중 칼슘 코발

\*Corresponding author  
E-mail: salinmisou@ajou.ac.kr

트 층상 산화물계 열전재료는 700K이상의 고온에서 Si-Ge, FeSi<sub>2</sub> 등의 비산화물계 재료보다 높은 성능지수를 가진 p형 열전재료이다.<sup>4-8)</sup> 본 연구에서는 이 구조의 Ca 위치와 Co 위치의 각 구성 성분의 부분 치환에 따른 열전 특성의 변화를 조사하였고, 열전모듈 패키징을 위해서 선택된 n형 열전재료와 함께 단위 열전쌍을 제조하여 평가하였다.<sup>10-11)</sup>

## 2. 실험 방법

칼슘 코발트 층상 산화물 중 Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>를 우선 제조한 후, Ca 위치를 다양한 이온으로 치환한 (Ca<sub>2.7</sub>M<sub>0.3</sub>)Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=Bi, La, Sr and K), (Ca<sub>2.7</sub>M<sub>0.3</sub>)Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (M=Bi, La, Sr and K)과 Ca 위치의 Bi 치환량을 고정시키고, Co 위치를 치환한 (Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>)(Co<sub>3.7</sub>M<sub>0.3</sub>)O<sub>9</sub> (M=Mn, Fe, Ni, Cu and Zn)을 제조하였다. 순도 99.9% 이상의 CaCO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CuO 그리고 ZnO를 출발 물질로 하여 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 각각의 분말을 조성별로 척량한 후, Zr볼이 담긴 폴리프로피렌병에 에탄올을 이용하여 24시간 혼합분쇄하였다. 혼합된 분말을 348K에서 12시간 건조시킨 후, 다시 미분쇄한 후 1173K의 산소 분위기에서 24시간 동안 1차 하소하였다. 1차 하소된 분말을 다시 미분쇄하여 직경 25 mm인 몰드로 성형하여 Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 경우에는 1233K의 산소분위기에서 12시간 동안 2차 하소를 진행하였다. 그 이외의 조성은 Bi 등의 함유에 따라 하소 온도를 낮추어 1193K에서 8시간과 1233K에서 4시간으로 단계를 나누어 산소 분위기에서 하소하였다. 하소한 분말을 미분쇄하여 180mesh를 사용해 체거름하고, 6wt% PVA바인더를 혼합하여 pellet size 0.5×0.5×10 mm<sup>3</sup>로 성형한 후, 150MPa로 냉간등압성형을 행하였다. 성형한 시편을 산소 분위기에서 Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 경우에는 1373K, 다른 시편은 1233K에서 각각 8시간 동안 소결하였다.

열전 물성 측정은 열전물성 측정장치(SEEPEL 2005)를 사용하여 측정하였고, 측정 방식은 전기 전도도는 직류 4단자법, Seebeck 계수는 정상 상태법이 적용되었다.

열전모듈 제조를 위한 기초 실험으로 p, n형의 각각의 산화물을 선정하여 열전쌍을 제조하였다.

기판 재료로는 열전도도, 타 재료와의 반응성 등을 고려하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판을 선택하였으며, Ag페이스트를 기판에 스크린 프린팅하여 전극으로 사용하고, 시편과의 반응성을 고려하여 Au전극층을 설치하였다. 모듈 제작의 경우에는 약 8×8×25 mm<sup>3</sup> 크기로 시편을 가공하여 열전쌍을 기판에 위치시켜 온도차 120K에서 발생하는 기전력을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>의 Ca 위치를 부분 치환한 조성의 열전 특성

Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>을 기본 조성으로 하여 Ca 위치를 K, La, Bi 그리고 Sr으로 치환하여 열전 물성의 변화를 관찰한 결과, Fig. 1에서와 같이 전기 전도도(electrical conductivity:  $\sigma$ )는 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>계열이 전반적으로 Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>계열보다 우수한 것으로 관찰되었다. Bi가 치환된 조성 Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>에서 Li 등에 의해 Bi의 치환량이 x>0.3의 경우 제2차상의 생성으로 인한 열전 물성의 저하가 보고되었으므로, 제2차상이 생성되지 않는 x=0.3으로 고정하여 치환 효과를 비교하였으며, 나머지 다른 이온들의 치환 조성도 x=0.3으로 동일하게 적용하여 비교하였다.<sup>12)</sup>

그 중 800K에서 관찰한 결과는 Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>이 85.4( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>로 전기전도도가 가장 크게 향상되었다. 또한, Ca<sub>2.8</sub>M<sub>0.2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>계열에서도 Bi를 치환

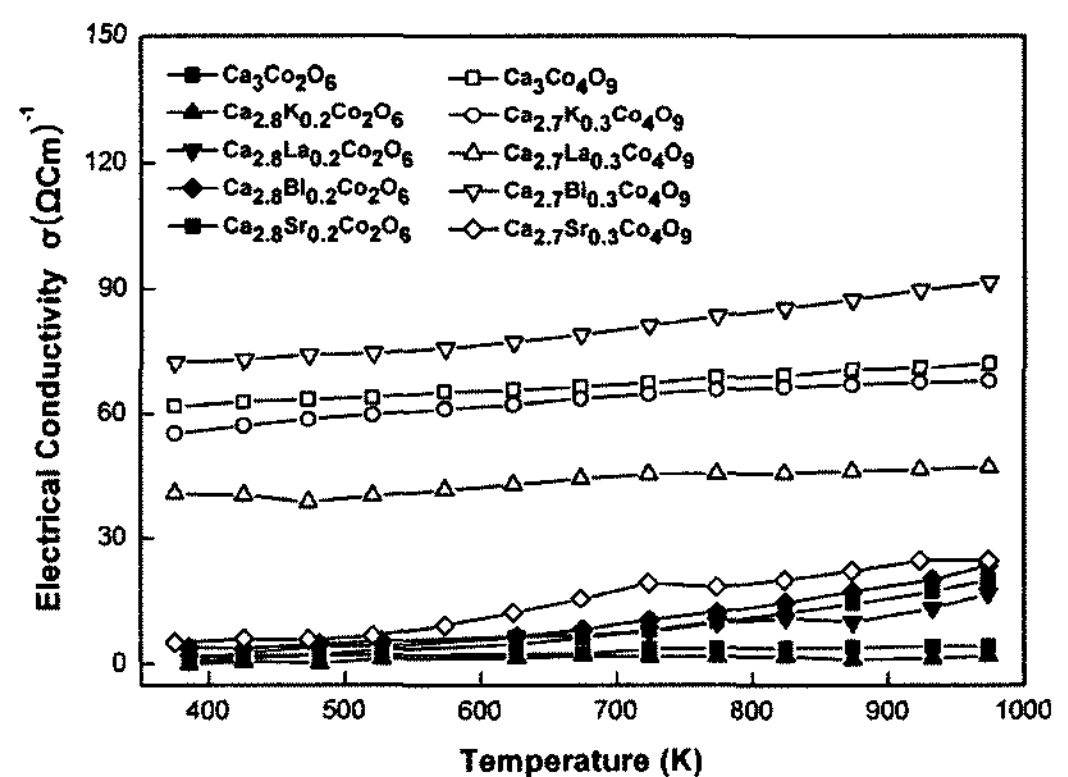


Fig. 1. Temperature dependence of the electrical conductivities of Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> system.

한 조성에서 첨가하지 않을 때에 비하여 전기전도도가 약4배 이상 증가한  $14.6(\Omega\text{cm})^{-1}$ 으로 가장 높게 나타났다.

Seebeck 계수(Seebeck coefficient :  $\alpha$ )의 열전물성 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전기전도도의 향상 경향과 유사하게 Bi가 치환된  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 와  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 에서 각각  $176.2\mu\text{V/K}$ 와  $179.1\mu\text{V/K}$ 로 가장 높은 물성값을 보였다. 위의 두 조성을 제외하고 기타 다른 이온에 의해 치환된 조성은 기본 조성인  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 와  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 보다 오히려 열전특성이 저하되는 경향을 보였다. Fig. 3은 이러한 측정값으로부터 계산한 파워팩터(power factor : PF)의 결과를 나타내고 있다.  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 가  $43.6\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 로 관찰되었고,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경

우  $265.2\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 로서  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 2배에 가까운 향상된 결과를 얻었다. 열전도도값  $1.8\text{W/mK}$ 을 적용하여 성능지수값(Z)을 계산하면 약0.87 정도의 값을 가진다. Bi의 치환으로 인한 전기전도도 및 Seebeck계수의 향상이 기본 조성인  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 와  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 전체적인 열전 물성을 개선시키는 효과를 가져왔다. 칼슘 코발트 산화물계열은  $\text{Bi}^{3+}$ 가  $\text{Ca}^{2+}$  위치에 치환되면 전기적중성 조건에 의해서 Co의 가수가 4+이하가 된다. 이는 전기전도층인  $\text{CoO}_2$ 층이 안정하게 유지되는 조건인 Co이온의 평균가수가 3+~4+ 사이가 되므로 열전 성능을 향상시킨 것으로 보인다.<sup>13)</sup> 그리고  $\text{Sr}^{2+}$ 나  $\text{K}^{1+}$ 의 경우는 그 효과가 나타나지 않았으며,  $\text{La}^{3+}$ 의 경우 같은 가수인 Bi의 치환에 비교하여 그다지 큰 효과가 나타나지 않았다.

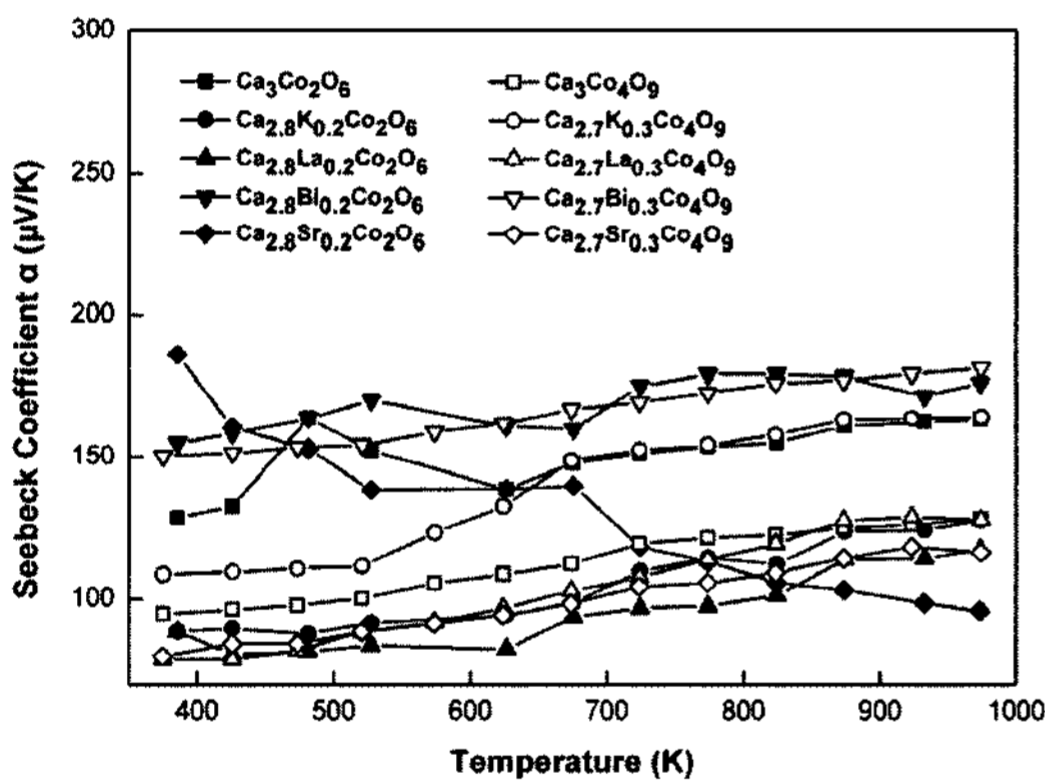


Fig. 2. Temperature dependence of the Seebeck coefficient of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  system.

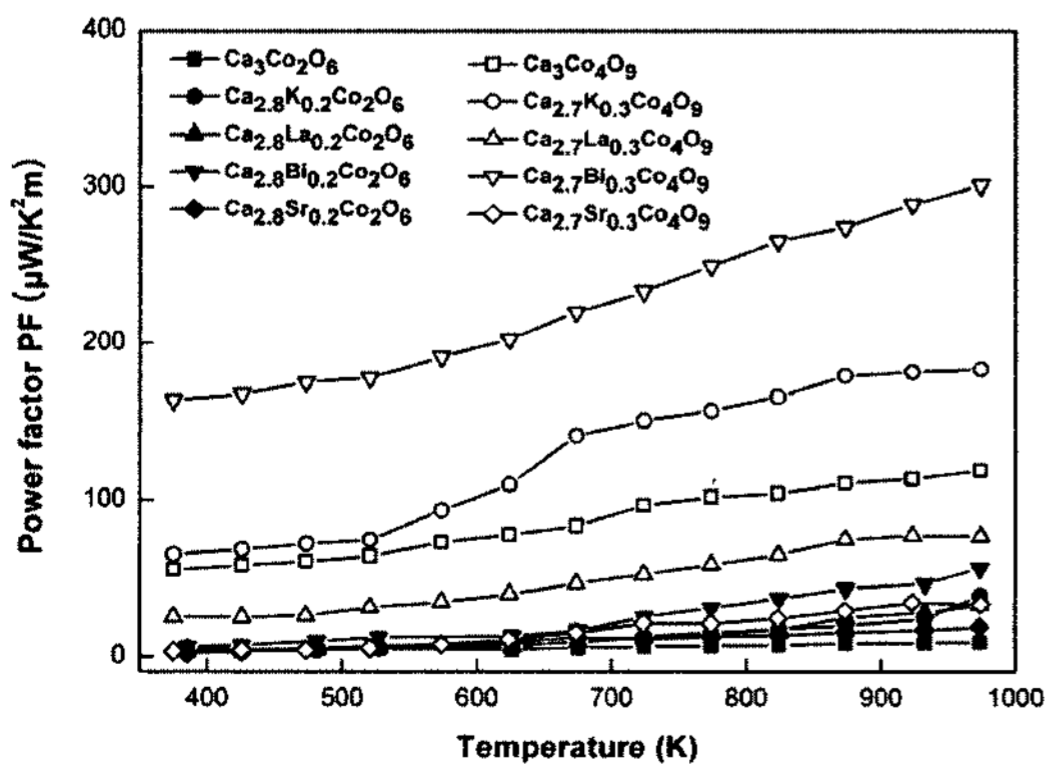


Fig. 3. Power Factor of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  system at various temperature.

### 3-2. $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Co 위치를 부분 치환한 조성의 열전 특성

열전성능 향상이 우수한 것으로 관찰된  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Co 위치를 같은 전이금속 이온인 Mn, Fe, Ni, Cu 그리고 Zn으로 치환한 조성을 연구하였다.  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계열의 경우  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$ 와  $\text{CoO}_2$ 의 층상구조이며, 이중  $\text{CoO}_2$ 층이 전기전도성으로 물성 향상을 위하여 Ca 위치를 가장 열전 성능이 우수했던 Bi이온의 치환으로 고정하였고, Co 위치는 다양한 전이금속이온으로 치환하여 열전 물성의 향상을 시도하였다.<sup>13)</sup>

Fig. 4와 같이  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn,

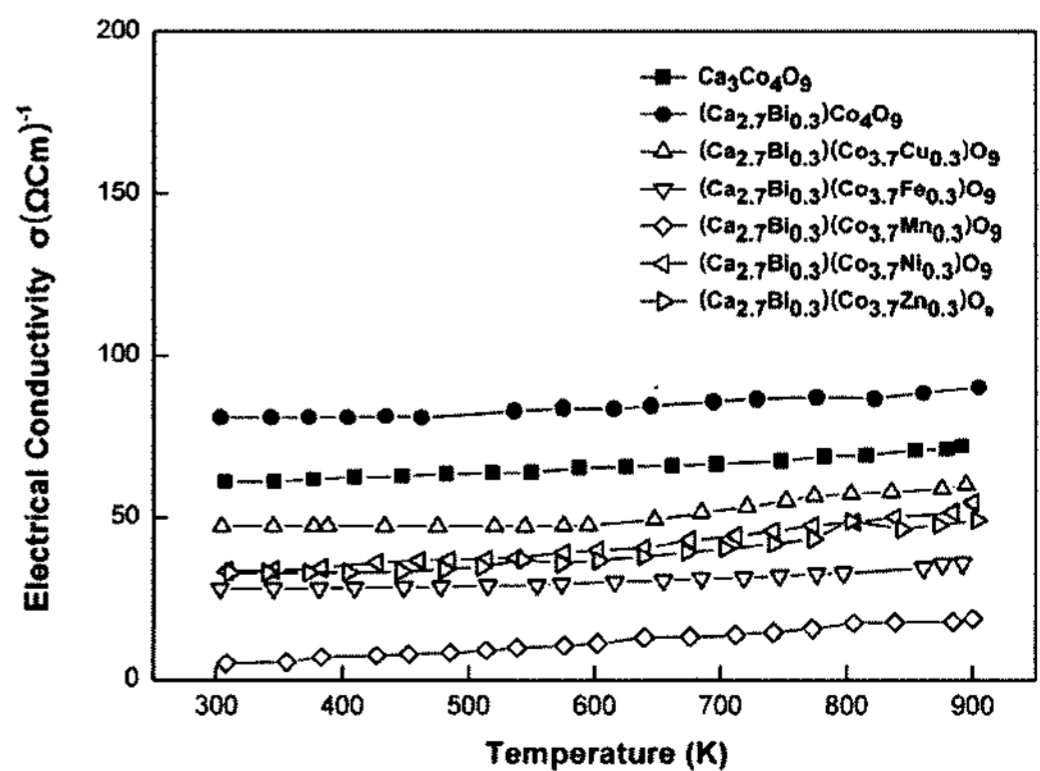


Fig. 4. Temperature dependence of the electrical conductivities for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn, Fe, Ni, Cu and Zn).

Fe, Ni, Cu and Zn)계열의 전기전도도는  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우보다 낮은  $30\sim 70(\Omega\text{cm})^{-1}$  정도로 다 결정 소결체로는 비교적 높은 전기전도도 값을 보이긴 하지만, 이는 Bi로 인한 판상 조직의 생성의 영향으로 볼 수 있으며, 전반적으로 향상되지 못한 것으로 보아 오히려 Co 위치의 치환은 전기전도도를 저하시키는 것으로 나타났다.

$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Co 위치를 치환한 조성의 Seebeck계수 측정값을 Fig. 5에 나타내었다.  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn, Ni and Zn)가  $170\sim 180\mu\text{V/K}$ 의 수준에 있으며, 나머지 조성은  $80\sim 130\mu\text{V/K}$ 의 값을 보이는 비교적 우수한 열전 특성을 보이고 있다.

전기전도도와 Seebeck계수로부터 도출된 파워팩터의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 가장 좋은 특성을 보이고 있는  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{Ni}_{0.3})\text{O}_9$ 이  $214\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 의 물성 값을 보이고 있으나, 전반적으로 Co 위치를 치환하지 않은 조성에서의 파워팩터보다 그 특성이 저하되고 있는 결과가 나타났다.

3-3. 판상입자의 미세조직과 열전물성 향상

$\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Co 위치에 Mn, Fe, Ni, Cu 그리고 Zn을 치환한 조성의 XRD(MAX Science Co., MXP) 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 약간의 2차상이 Ni을 치환한 조성에서만 발견되었으나, 다른 조성은 기본 조성인  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 구조를 형성하고 있다고 볼 수 있다.<sup>9)</sup> 또한, 소결 밀도는 95%이

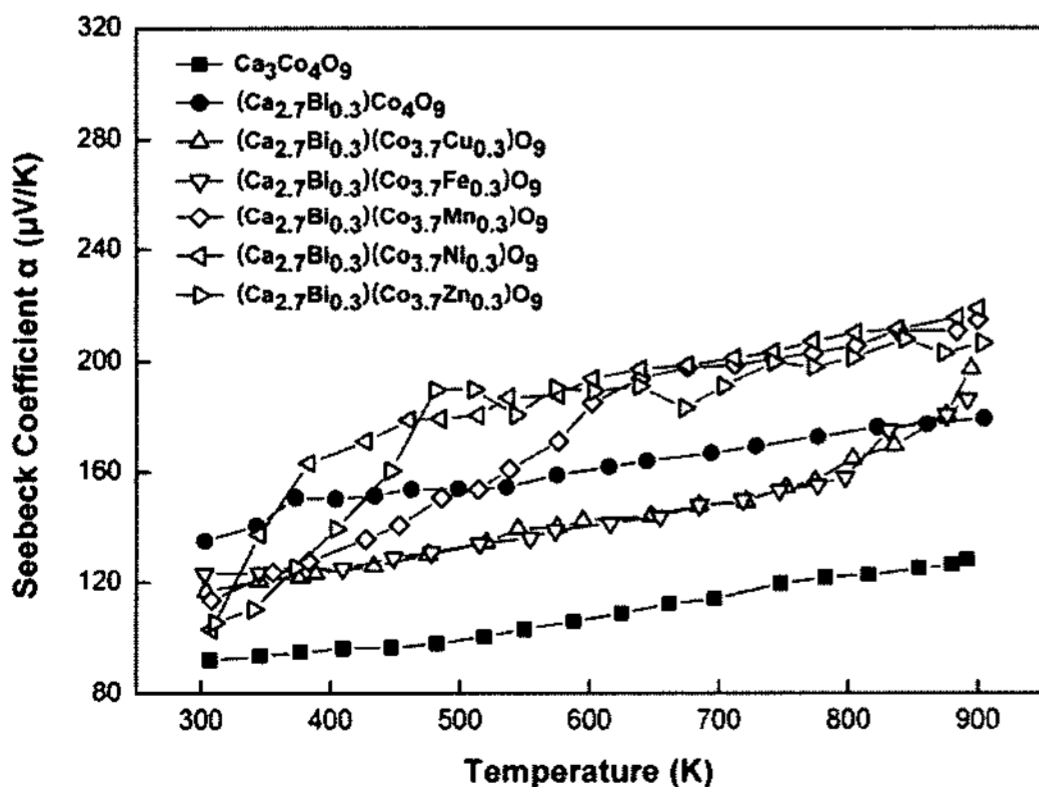


Fig. 5. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn, Fe, Ni, Cu and Zn).

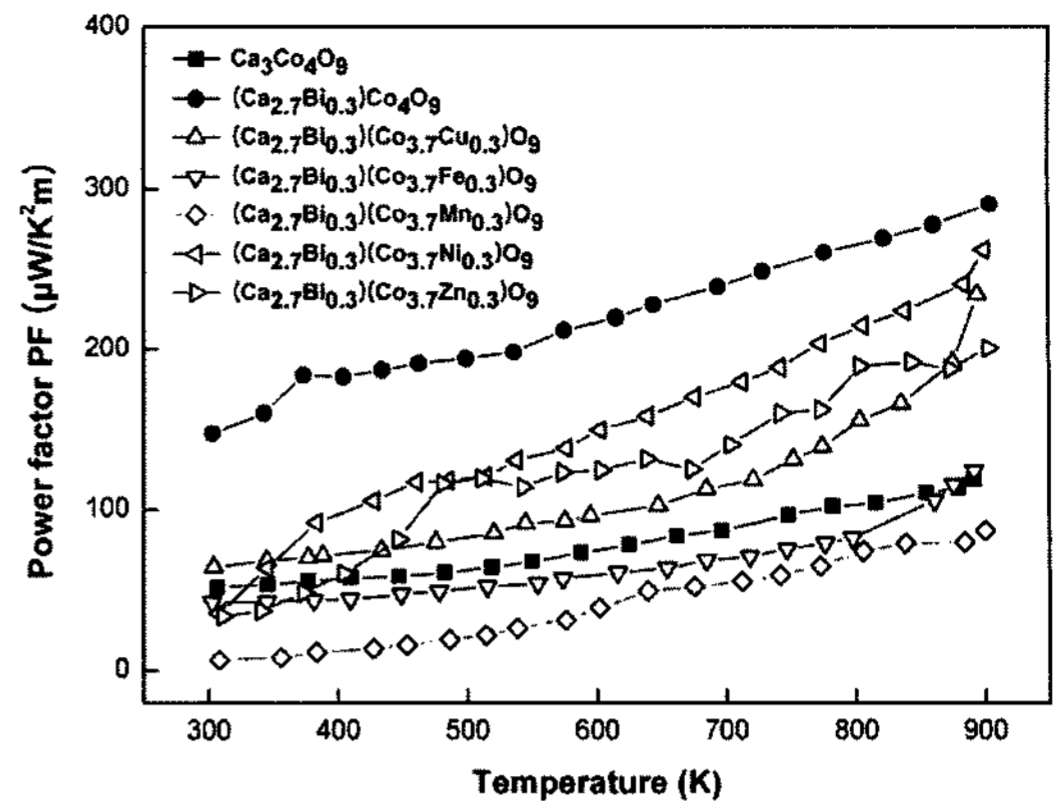


Fig. 6. Power Factor of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn, Fe, Ni, Cu and Zn) at various temperature.

상으로 안정한 분포를 보이고 있다.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 Ca 위치를 Bi로 치환한 조성의 미세구조(SEM, Hitachi S2400) 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 중에서  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 경우는 확연한 판상의 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. 첨가된 Bi에 의해 생성된 이러한 판상입자는 Bi계 산화물이 저융점 산화물이므로 1233K 하소공정에 의해 나타나는 약간의 액상 생성물을 통해서 판상입자의 미세조직이 형성되는 것으로 추측된다. 또한, c축으로의 배향성이 향상되었음을 관찰 할 수 있으며, 이러한 판상미세조직의 형성을 통한 배향성 향상이 전기전도도를 상승시키는 결과를 가져온

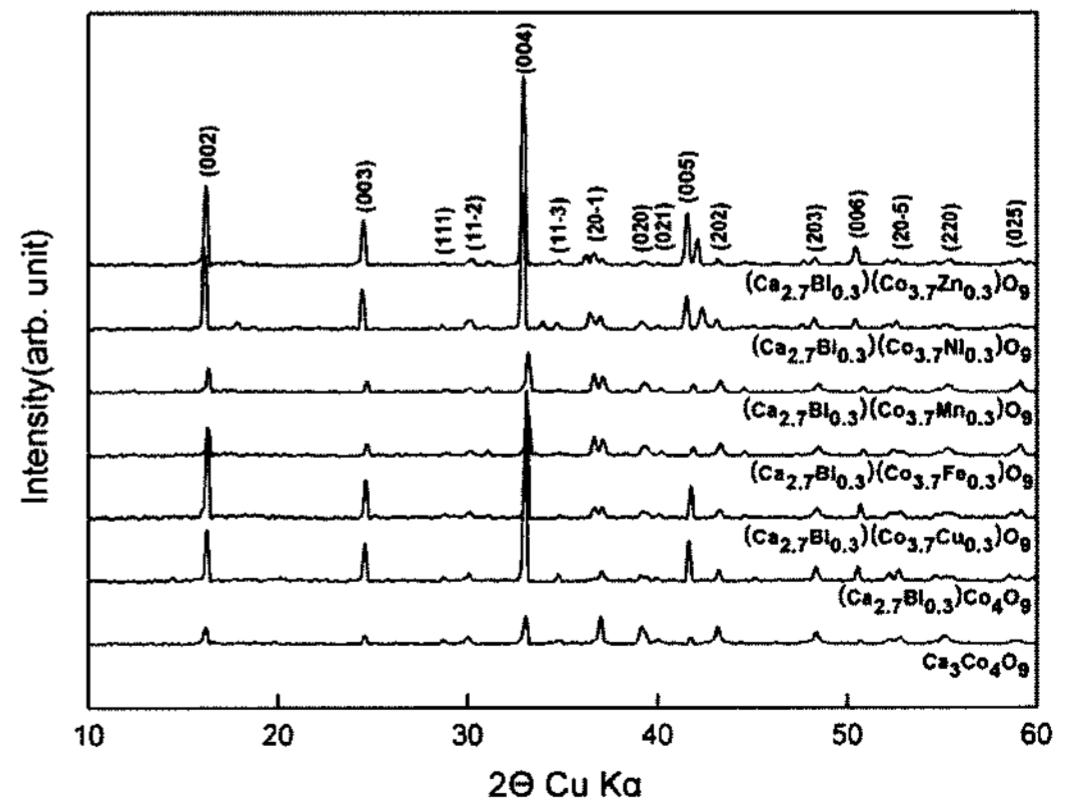


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  and  $(\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3})(\text{Co}_{3.7}\text{M}_{0.3})\text{O}_9$  (M=Mn, Fe, Ni, Cu and Zn).

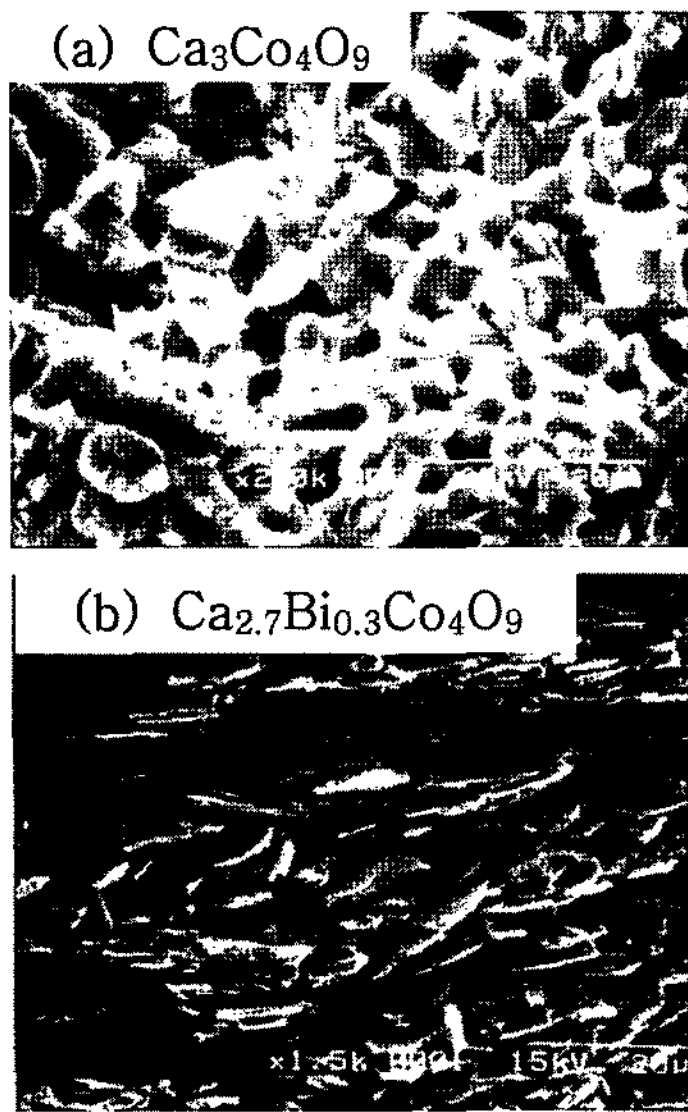


Fig. 8. SEM images of fracture surface for (a)Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and (b)Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

것으로 해석된다.

(Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>)(Co<sub>3.7</sub>M<sub>0.3</sub>)O<sub>9</sub>의 Co 위치에 Mn, Fe, Ni, Cu 그리고 Zn을 치환한 조성의 미세구조 관찰 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 전이금속이온으로 치환한 조성에 있어서도 Ca 위치의 Bi의 치환으로 인한 판상 조직이 보이고 있으나, 오히려 타 원소의 치환은 판상조직의 생성을 방해하는 방향으로 작용하여 Bi 단일 성분의 치환에 비해 판상조직의 형성이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이러한 미세조직의 차이는 Bi 외에 다른 이온들의 치환으로 인한 열전물성의 저하 원인으로 연결된다.

### 3-4. 열전모듈 패키징을 위한 단위 열전쌍의 제조

열전모듈 패키징을 위한 전단계로 p형 열전 재료로는 Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>를, n형 열전 재료로는 (Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>)O의 재료를 선택하여 제작한 2쌍의 기본 열전쌍을 Fig. 10에 나타내었다. 약 8×8×25 mm<sup>3</sup> 크기로 시편 가공하여 2쌍으로 간단하게 제조하였다. 전극의 경우는 Ag페이스트전극을 스크린프린팅하고 소성하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판에 형성시켰다. 그리고 Bi 구성 성분과의 반응을 억제하고 접합신뢰성을 향상시키기 위해 열전 재료 접합부를 Au 코팅한 후 전극으로 응용하였으며, 모듈 제조를 위해 양방향의 지그를 사용하여 압력을 가함으로써

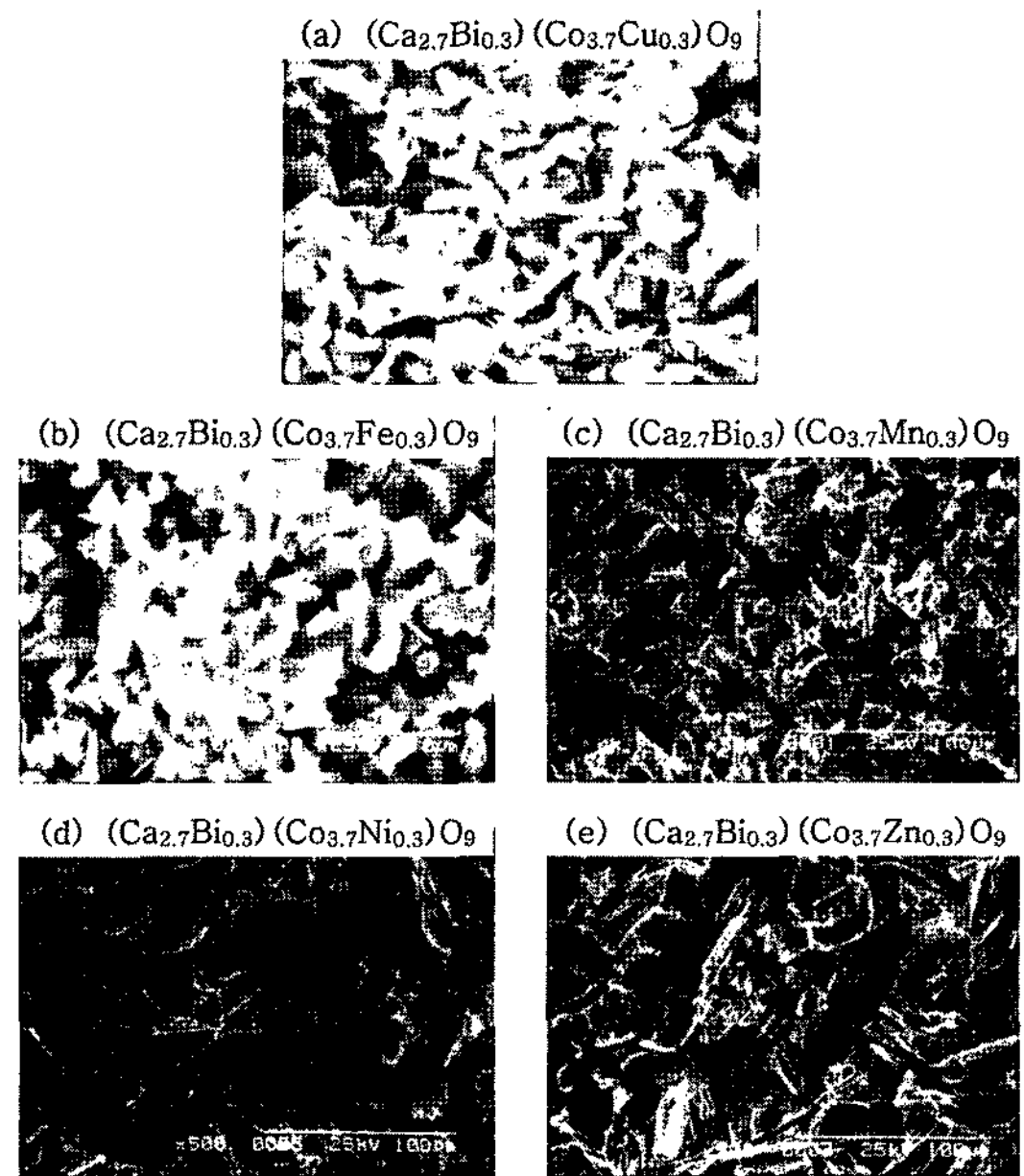


Fig. 9. SEM images of fracture surface of (Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>)(Co<sub>3.7</sub>M<sub>0.3</sub>)O<sub>9</sub>. (a)M=Cu, (b)M=Fe, (c)M=Mn, (d) M=Ni and (e)M=Zn.

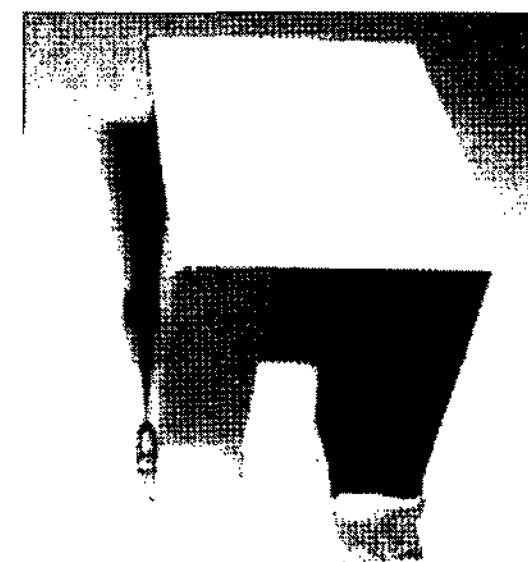


Fig. 10. A unit of thermoelectric couple ; p-type : (Ca<sub>2.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>)Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, n-type : (Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>)O

소성시의 접합강도를 향상시켰다.<sup>14)</sup> 열전 재료의 성능지수 Z(10<sup>4</sup>/K)는 각각 0.87, 0.41 정도의 값을 보이고 있으며, 제조된 열전쌍은 고온부 573K, 저온부 453K 정도 온도 차 범위에서 약 30mV의 기전력이 관찰되었다.

## 4. 결 론

다결정 층상 코발트 산화물 열전 재료인 Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>를 기본으로 하여, 여러 가지

원소의 치환에 따른 열전 성능의 향상에 관한 연구를 시행하였다.

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 계열에서  $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_6$ 의 전기전도도, Seebeck계수, 파워팩터가 각각  $14.6(\Omega\text{cm})^{-1}$ ,  $171.1\mu\text{V/K}$ ,  $43.6\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 으로 가장 높게 나타났으며,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 계열의 열전 특성 역시 Bi를 치환한  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 가 전기전도도  $85.4(\Omega\text{cm})^{-1}$ , Seebeck계수  $176.2\mu\text{V/K}$  그리고 파워팩터  $265.2\mu\text{W/K}^2\text{m}$ 로서  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 2배에 해당하는 향상 결과를 보였다.

Ca위치는 Bi의 치환으로 고정하고, Co위치를 다양한 전이금속이온으로 치환한 조성에서는 공통적으로 전기전도도가 낮아져서 전체적인 열전 성능이 저하되었다.

Bi의 치환으로 생성된 판상입자를 함유한 미세구조 형성은 칼슘 코발트 계열 열전 재료의 전기전도도 및 Seebeck계수의 물성 향상에 영향을 주어 전체적인 열전성능 향상에 기여하였다. 이에 따른 판상입자의 배향성을 최대화시키는 미세구조 제어를 통한 열전물성의 향상에 관련된 연구결과는 추후에 보고할 예정이다.

열전모듈 패키징을 위한 전단계로 p형 열전 재료로는  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 를, n형 열전 재료로는  $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 의 재료를 선택하여 제작한 2쌍의 기본 열전쌍이 120K의 온도 차이에서 30mV의 기전력을 발생시켰으며, 추가적인 산화물 열전모듈 제조를 위한 패키징 기술의 개발이 요구된다.

## 참고문헌

1. Y. Miyazaki, "Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides.", *Solid State Ion.*, 172, 463-467 (2004).
2. T. Takeuchi, T. Kondo, T. Kitao, K. Soda, M. Shikano, R. Funahashi, M. Mikami and U. Mizutani, "Electronic structure near the Fermi level in the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  layered cobalt oxide", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 144-147, 849-852 (2005).
3. G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu and B. Liu, "High temperature transport properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  system", *Solid State Commun.*, 124, 73-76 (2002).
4. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada, K. Ueno and S. Sodeoka, "Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics  $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $x=0.0-1.0$ )", *Ceram. Inter.*, 27, 321-324 (2001).
5. X. Luo, Y. Jing, H. Chen and X. Chen, "Intergrowth and thermoelectric properties in the Bi-Ca-Co-O system", *J. Cryst. Growth*, 308, 309-313 (2007).
6. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka and H. Yamada, "Thermoelectric properties of oxides  $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  with Bi substitution", *J. Mater. Sci.*, 19, 1339-1341 (2000).
7. M. Mikami and R. Funahashi, "The effect of element substitution on high temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  compounds.", *J. Solid State Chem.*, 178, 1670-1674 (2005).
8. E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, D. Chateigner, B. Vertruyen, R. Cloots, R. Funahashi and B. Ouladi-af, "Neutron diffraction texture analysis and thermoelectric properties of BiCaCoO misfit compounds", *Mater. Res. Bull.* (2007).
9. C. Ling, K. Aivazian, S. Schmid and P. Jensen, "Structural investigation of oxygen non-stoichiometry and cation doping in misfit-layered thermoelectric  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-x})(\text{CoO})_\delta$ ,  $\delta \approx 1.61$ ", *J. Solid State Chem.*, 180, 1446-1455 (2007).
10. J. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E. Reddy, E. Guilmeau and C. Goupil, "Thermoelectric ceramics for generators", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 41-48 (2008).
11. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi and H. Arai, "High-temperature thermoelectric properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ ", *J. Appl. Phys.*, 79, 1816 (1996).
12. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka and H. Yamada, "Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x < 0.75$ )", *Chem. Mater.*, 12, 2424-2427 (2000).
13. Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric performance of Bi- and Na-substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  improved through ceramic texturing", *J. Mater. Chem.*, 13, 1094-1099 (2003).
14. 박종원, 최승철, "산화물 열전반도체 모듈 제조를 위한 접합용 금속 고정자", 대한민국 특허, 출원번호 [2007-0078298], (2007).