

중고온용 열전변환 소재 및 모듈 연구

글 _ 최순목, 서원선, 임영수
한국세라믹기술원 그린세라믹본부

1 서론

열에너지로부터 전기 에너지로의 변환 효율 상한은 식 (1)로 표현되는 카르노 효율에 의존된다.

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

여기서 T_h 는 공급하는 열의 온도이고 T_l 는 저온쪽의 온도이다. 이 식으로부터 가능한 고온의 열을 이용하는 것이 높은 효율을 얻을 수 있다는 것을 알 수가 있다. 즉 고온이 될수록 고효율의 에너지변환이 가능하다¹⁾. 이러한 관점에서 중고온 영역의 oxide 계와 skutterudite 계, silicide 계 열전 모듈은 고온에서 우수한 열적 안정성을 보유하고 있으므로 효율이 높아질 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 지표면 구성 물질 중에 풍부한 소재들로서 가격이 저렴하며 친환경적인 점 또한 장점이다.

2 Oxide 계 열전모듈 연구

2.1. Oxide 계 열전 모듈 기술

Oxide 계 열전모듈의 연구는 한국을 제외하고는 일본에서 독보적인 연구가 진행되었다. 그중에서도 일본의 산업 기술 종합 연구소(AIST)의 Funahashi 그룹은 $Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_9$ 의 p형 산화물 및 $La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_3$ 의 n형 산화물로부터 1.3 mm × 5 mm 크기의 유니커플 140쌍으로 구성된 소형 모듈을 제작하여 $T_H = 1,072K$, $\Delta T = 824K$ 에서 4.4 V, 150 mW 출력을 보고하였으며, 또한 그들

은 유니커플 54쌍을 파이프 형의 30cm 길이로 연결한 모듈을 제작하여 $T_H = 1,273 K$ 에서 1.5V, 280 mW 출력을 보고하였다^{2,3)}. 또한 p-형 $Ca_3Co_4O_9$ 소재와 n-형 $CaMnO_3$ 소재를 사용하여 $0.5 \times 0.5 \times 0.45 \text{ cm}^3$ 의 모듈 8쌍을 연결하여 $T_H = 897 K$, $\Delta T = 565 K$ 에서 1.0 V, 180 mW의 출력을 보고하는⁴⁾ 등 일본 내에서도 최고의 oxide 계 모듈 기술을 보유한 연구 그룹으로 알려져있다. 그 외에 Japan Science and Technology Agency의 Takeshi 등은 p-형 $NaCo_2O_4$ leg(3 x 4 x 10 mm)과 n-형 ZnO leg(3 x 4 x 10 mm) 들을 12쌍 연결하여 $T_H = 934K$, $\Delta T = 455K$ 에서 0.79 V, 52.5 mW를 보고하였다⁵⁾.

국내에서는 한국세라믹기술원의 필자 연구그룹에서 p-형 $Ca_3Co_4O_9$ 와 n-형 $(ZnO)_4In_2O_3$ 의 n형 산화물로부터 1.5 cm × 2.7 cm 크기의 44쌍으로 구성된 모듈을 제작하여 $T_H=1,110K$, $\Delta T=837V$ 에서 3.25V, 432mW가 얻어져 꼬

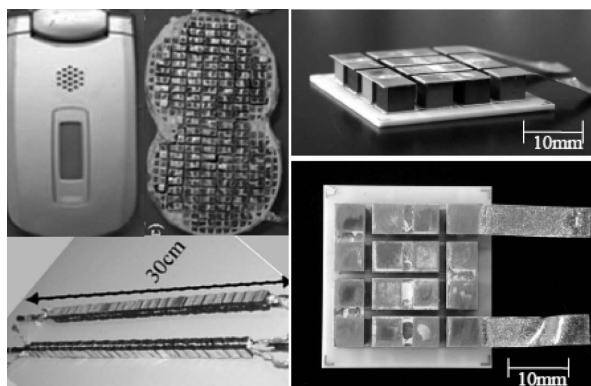


Fig. 1. 일본의 Oxide 계 열전모듈 기술⁴⁾.

Table 1. Oxide 계 모듈 요약표

Author	Materials	# of p-n couples	Joining technique	T_H [K]	ΔT [K]	P_{max} [mW]	Element dimension (mm)	Power density (mW/cm^2)
Saori et al. ⁸⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-CaMn _{0.98} Mo _{0.02} O ₃	8	Ag-paste	1,273	water 298K	340	5×5	85.0
Saori et al. ⁸⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-CaMn _{0.98} Mo _{0.02} O ₃	8	Ag-paste	1,273	water 298K	170	5×5	42.5
Funahashi and Urata ⁹⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-La _{0.9} Bi _{0.1} NiO ₃	140	Ag-paste	1,072	551	150	1.3×1.3	31.7
Funahashi and Urata ⁹⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-La _{0.9} Bi _{0.1} NiO ₃	1	Ag-paste	1,073	500	177	3.7×4.4.5	450.0
Souma et al. ¹⁰⁾	p-NaCo ₂ O ₄ n-Zn _{0.98} Al _{0.02} O	12	Diffusion welding	934	455	52.5	3×4	18.2
Matsubara et al. ¹¹⁾	p-Ca _{2.75} Gd _{0.25} Co ₄ O ₉ n-Ca _{0.92} La _{0.08} MnO ₃	8	Pt-paste	773	390	63.5	3×3	44.1
Funahashi and Mikami ¹²⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-La _{0.9} Bi _{0.1} NiO ₃	140	Ag-paste	1,072	551	150	1.3×1.3	31.7
Choi et al. ¹³⁾	p-Ca ₃ Co ₄ O ₉ n-(ZnO) ₂ In ₂ O ₃	44	Ag-paste		673	423	p-15×15 n-15×15	2.1
Souma et al. ¹⁴⁾	p-NaCo ₂ O ₄ n-Zn _{0.98} Al _{0.02} O	12	Diffusion welding	839	462	58.1	3×4	20.1
Shin et al. ¹⁵⁾	p-Li-doped NiO n-Ba _{0.2} Sr _{0.8} PbO ₃	4	Sintering	1,164	539	34.4	3×4	35.8
Urata et al. ¹⁶⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-CaMn _{0.98} Mo _{0.02} O ₃	8	Ag-paste	897	565	170	5×5	42.5
Noudem et al. ¹⁷⁾	p-Ca ₃ Co ₄ O ₉ n-Ca _{0.95} Sm _{0.05} MnO ₃	2	Ag-paste	990	630	31.5	4×4	49.2
Tomeš et al. ¹⁸⁾	p-GdCo _{0.95} Ni _{0.05} O ₃ n-CaMn _{0.98} Nb _{0.02} O ₃	2	p-Ag/CuO 0.5wt% n-Ag/CuO 0.2wt%		500	47	4×4	73.4
Funahashi et al. ¹⁹⁾	p-Ca _{2.7} Bi _{0.3} Co ₄ O ₉ n-La _{0.9} Bi _{0.1} NiO ₃	1	Ag-paste	1,073	500	94	3.7×4.4.5	310.0
Choi et al. ²⁰⁾	p-Ca ₃ Co ₄ O ₉ n-Ca _{2.9} Nd _{0.1} MnO ₃	1	Ag-paste	1,175	727	95	8.5×6.0	93.0
Ono et al. ²¹⁾	p-Na _{0.7} CoO ₂ n-Ca _{0.92} La _{0.08} O ₃	2	Ag-Pd paste	618	554	7.6	5×3.0	12.67

마전구와 소형모터를 가동시켰으며⁶⁾ 이후에 *p*-형 Ca₃Co₄O₉와 *n*-형 CaMnO₃의 소재로 0.8×0.8×0.8 cm³ 유니커플을 제작하여 Funahashi 연구 그룹에 버금가는 출력 결과를 얻었다. 기타 보고된 Oxide 계 열전모듈을 Table 1에 나타내었다⁸⁻²¹⁾.

2.2. n형 Oxide 계 열전소재기술

n 형 oxide 계 열전소재의 경우 크게 층상형 열전소재와 perovskite 형 열전소재로서 구분할 수 있다. 먼저 perovskite 계 열전소재의 경우 CaMnO₃ 계, SrTiO₃ 계, LaNiO₃ 계 등이 연구되고 있다. 이 중 CaMnO₃는 인가된 자장에 따라 저항이 급속하게 바뀌는 자기저항 특성이 발견되어 자기 기억 소자 또는 switching 소자의 이용

을 위한 연구가 되어왔지만 최근 열전 재료로서 각광 받고 있다. Mn의 경우 Mn⁺⁴와 Mn⁺³가 혼재하여, 전기중성도를 유지하기 위해 산소가 부족한 CaMnO_{3-δ} 형태의 구조가 되고, 이 과정에서 Jahn-Teller 효과 등에 의해 국소적인 격자왜곡(lattice distortion)이 일어나게 된다. Ca⁺² 자리에 이온반경 크기가 다른 일련의 +3가 원소들을 치환함으로써 carrier density를 증가와 더불어 격자왜곡을 더욱 크게 만들어 carrier mobility를 변화시킴으로서 열전특성의 향상을 크게 가져올 수 있었으며 Funahashi 등은 Ca_{0.9}R_{0.1}MnO₃에 대해 보고하였으며 이중 R = Yb 조성에서 최대의 성능지수(ZT) 0.16 (1000K)을 얻었다. 한편 세라믹기술원에서는 Ca_{1-x}R_xMnO₃ (R: Pr, Nd, Sm)에서 첨가량과 첨가제 변화 실험을 통해 Pr 10mol% 도핑

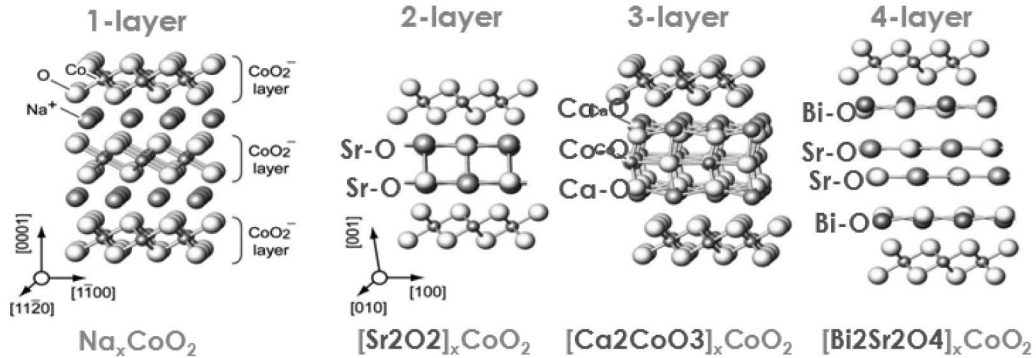


Fig. 2. 다양한 Misfit layered cobalt oxides 계 열전소재.

의 조성에서 최대의 출력인자(power factor) $3.98 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ (1132K)를 보고하였다.

한편 n형 층상열전소재에 대해서는, ZnO의 경우 높은 열전특성이 보고되었다. 순수한 ZnO는 전기전도도가 매우 낮아 절연체의 성질을 나타내 열전 성능이 매우 낮다. 이러한 문제를 해결하기 위해 많은 종류의 3가 양이온을 첨가하여 전기전도도를 상승시키는 연구가 진행되고 있다. Isobe 등은 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 계에서 $\text{ZT}=0.33$ (1,073K)²²⁾, Ohtaki 등은 ZnO 계에 Ga_2O_3 와 Al_2O_3 를 첨가하여 $\text{ZT}=0.65$ (1,274K)를 보고하였다²³⁾. 이 ZnO 계에서는 ZnO의 격자 내부로 용해되어 들어갈 수 있는 원소의 양이 한정적이므로 고용한계가 존재한다. 따라서 이 고용한계를 고려한 균질한 고용체 형성이 필요하고 ZnO 결정 격자 내부로 point defect를 유발시킴으로써 phonon 열

전도도 감소를 위한 연구가 활발하다. 그 외 연구된 n형 산화물 열전 재료로는 Koumoto 등이 다공성 Y_2O_3 물질에서 $\text{Z}=1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (950K)을 보고하였다²⁴⁾.

2.3. p 형 oxide 열전소재기술

p 형 열전 소재의 경우 역시 크게 층상형 열전소재와 perovskite 형 열전소재로서 구분할 수 있다. 먼저 층상형 열전소재의 경우 Fig. 2과 같이 CoO_2 층을 기본으로 한 여러 소재들이 주로 일본에서 먼저 발견되어 보고되었다. 가장 먼저 우수한 열전 물성을 갖는 것으로 먼저 보고되어 Oxide계 열전반도체의 가능성을 보인 것은 NaCo_2O_4 였다. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 에는 CoO_2 층을 갖는 4종류의 결정상: β ($X=0.67$), γ ($X=0.70$), α ($X=1.0$) α' ($X=0.75$) 이 존재하고 그들 중에 γ 상과 α 상(위의 원자가 조건을

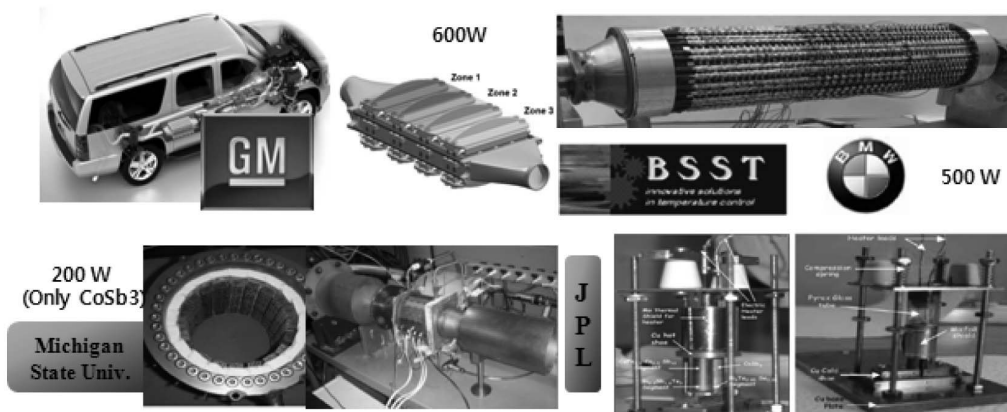


Fig. 3. 미국의 Skutterudite 계 열전모듈 연구.

Table 2. Skutterudite 계 모듈 요약표

Author	Materials	# of p-n couples	Joining technique	T _H [K]	ΔT [K]	P _{max} [W]	Power density (W/cm ²)
Calliat ²⁵⁾	p-Ce _{0.8} Fe _{3.5} Co _{0.5} Sb ₁₂ n-Co _{0.955} Pd _{0.045} Sb _{2.965} Te _{0.045}	1	Nb, Bi-Sn	863	363	1.3	0.41
Saber ²⁶⁾	p-CeFe _{3.5} Co _{0.5} Sb ₁₂ n-CoSb ₃	1	Multi layer metallic electrode	890	320	1.62	0.16
Saber ²⁷⁾	p-CeFe _{3.5} Co _{0.5} Sb ₁₂ +? n-CoSb ₃ +?	1	-	973	300	0.4	0.18
Genk ²⁸⁾	p-CeFe _{3.5} Co _{0.5} Sb ₁₂ +Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ n-CoSb ₃ +Bi ₂ Te _{2.95} Se _{0.05}	1	metallic electrode electrode	961.5 ± 22.0	296.3 ± 5.7	1.64	0.39
Genk ²⁹⁾	p-CeFe _{3.5} Co _{0.5} Sb ₁₂ +Bi ₂ Te ₃ n-CoSb ₃ +Bi ₂ Te ₃	1	-	872	316	≈0.32	0.12
S-M. CHOI ³⁰⁾	p-In _{0.25} Co _{3.95} Ni _{0.05} Sb ₁₂ n-In _{0.25} Co ₃ FeSb ₁₂	1	Cu-Mo	871	543	0.796	0.50

만족)이 우수한 열전 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. NaCo₂O₄ 계의 단결정 및 저차원 나노구조의 열전물성은 일본에서 주로 연구되었으며 최대 ZT = 1.0 이상의 값이 보고되고 있다.

최근 세라믹기술원에서는 intercalation/exfoliation 기법을 사용한 격자구조를 제어법을 통해 단결정이 아닌 다결정 벌크소재에서도 임계성능 이상의 ZT 값이 구현될 수 있음을 실험적으로 증명하였다.

한편 가장 열전모듈용 소재로서 많이 보고되고 있는 Ca₃Co₄O₉의 결정구조는 1970년 단결정이 합성된 이후에도 완전히 해석되지 않았으나 Misfit 층상 구조로 CoO₂와 Ca₂CoO₃ 두 개의 monoclinic sub system으로 구성된 층상이 C축을 따라 번갈아 적층되어 있으며 b축

을 따라서 Sub system의 misfit에 기인하여 잘 일치하지 않는 modulate 구조를 갖는다고 해석되었다. 최근 일본의 연구 그룹에서는 Ca₃Co₄O₉ 계에서도 carrier filtering effect 에 의한 ZT 0.6 이상의 물성이 보도된바 있으며⁷⁾, 세라믹기술원에서는 SPS 공정 최적화와 배향도/결정화도 증진을 통해 다결정 벌크의 ZT = 0.4 이상의 값을 얻을 수 있었다. 이외에도 Misfit layered cobalt oxides 계에서는 단결정이나 저차원 나노구조(휘스커)의 경우에 ZT = 1.2 이상의 값들이 보고되고 있다.

Perovskite 계 열전소재의 경우에도 일본에서 먼저 보고되었으나 최근 세라믹기술원에서는 SmCoO₃ Perovskite 계 신규 열전조성에 대해서 일본의 보고에 버금하는 ZT 값을 보고하였다.

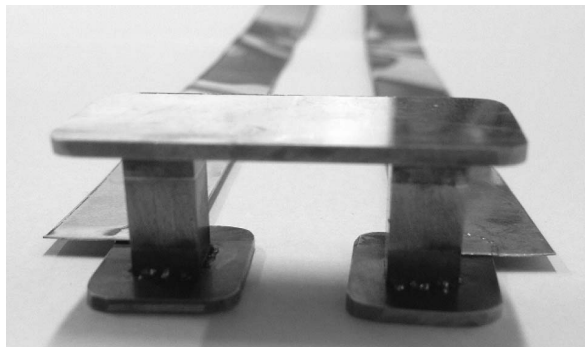


Fig. 4. 세라믹기술원에서 제작한 skutterudite 계 unicouple.

3. Skutterudite 계 열전 모듈 연구

3.1. Skutterudite 열전모듈기술

에너지 소비의 25% 내외를 차지하고 있는 수송분야에서 미활용에너지의 재생을 통한 에너지소비효율 향상의 필요성이 매우 큰 가운데, 자동차 배·폐열을 이용하여 연비를 개선하고자 하는 연구개발은 미국과 유럽이 주도적으로 수행하고 있다. 미국 에너지부(DOE : Department of Energy)와 GM, Hi-Z사를 중심으로 1999년부터 응용

Table 3. n형 Skutterudite 소재 연구동향

Materials	Maximum ZT	Temperature (K)	Ref	Group/Nation
$Sr_{0.16}Yb_{0.03}Co_4Sb_{11.82}$	1.32	850	Appl. Phys. A (2010) 100, 1109	Shanghai Institute of Ceramics, Graduate University of Chinese Academy of Sciences/China
$Yb_{0.3}Co_4Sb_{12.3}$	1.3	800	APPLIED PHYSICS LETTERS (2008) 93, 252109	Wuhan University of Technology, University of Michigan / China, USA
$In_{0.2}Ce_{0.15}Co_4Sb_{12}$	1.43	800	APPLIED PHYSICS LETTERS (2009) 94, 102114	Wuhan University of Technology, University of Michigan / China, USA
$In_{0.2}Yb_{0.1}Co_4Sb_{12}$	1.1	700	Journal of Applied Physics (2009) 105, 084907	Clemson University, Huazhong University of Science and Technology / USA, China
$Ba_{0.14}In_{0.23}Co_4Sb_{11.84}$	1.34	850	J. AM. CHEM. SOC. (2009), 131, 3713	Wuhan University of Technology / China
$Ba_{0.08}La_{0.05}Yb_{0.04}Co_4Sb_{12}$	1.7	850	J. Am. Chem. Soc. (2011) 133, 7837	Shanghai Institute of Ceramics, General Motors, Oak Ridge National Laboratory/ China, USA
$Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$	1.2	800	J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 145409	Wuhan University of Technology, University of Michigan / China, USA
$Ba_{0.08}Yb_{0.14}Eu_{0.10}Co_4Sb_{12.12}$	1.34	800	J. E. M., (2009) 38, No. 7	GeneralMotors, Oak Ridge National Laboratory / USA
$Ba_{0.15}Yb_{0.25}Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12}$	1.35	800	J. E. M. (2010) Vol. 39, No. 9	UniversityofMichigan, University of Istanbul / USA, Turkey
$In_{0.2}Yb_{0.1}Co_4Sb_{12}$	1.26	760	Japanese Journal of Applied Physics (Submit)	Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology / Korea

연구를 수행하여 Hybrid SUV용 180 W급 TEG, GM Sierra pickup 트럭용 330 W급 TEG 및 대형 트럭용 1 kW급 배열회수 발전기(TEG)를 제작하여 2004년 실차 적용시험을 통해 중저온용 TEG의 자동차 응용 가능성을 검토한 바 있다. 미국 DOE가 지원하는 "Freedom

CAR and Vehicle Technologies Program"은 2014년까지 자동차 연료효율 10% 향상과 출력 1kW를 목표로 하고 있다. 한편 최근 개발되고 있는 열전발전모듈로서는 열원의 효율적 변환을 위해 전달되는 열의 온도에 적절히 대응할 수 있게 각 온도대에 최적화한 열전소재들을 경

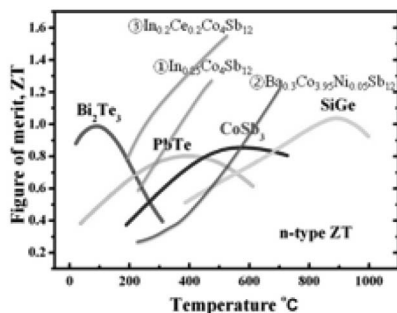


Fig. 5. n 형 skutterudite 계 열전특성.

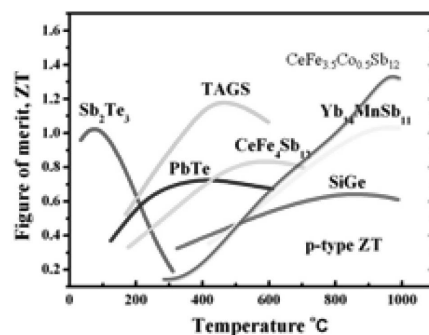


Fig. 6. p 형 skutterudite 계 열전특성.

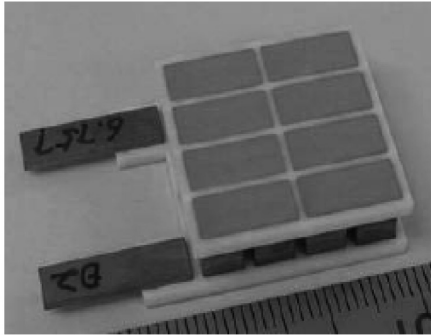


Fig. 7. 8쌍의 실리사이드 모듈.

사기능화한 복합형 열전발전모듈 등이 보고되고 있다. 이와 같은 복합형 열전발전모듈로서는 고온부 및 상온부 열전소재를 함께 결합하여 경사기능화한 세그먼트형과

Table 4. 실리사이드 계 열전재료의 최근 연구 결과

Material	Type	ZT _{MAX}	$\Delta S, \mu V/K$ (T=300K)	E _g (eV)
CrSi ₂	p	0.25	48	0.7
MnSi _{1.7}	p	0.7	99	0.66
FeSi ₂	n, p	0.2	76	0.87
Ru ₂ Si ₃	n, p	0.4(n),0.3(p)	~25	1.1
ReSi _{1.75}	p	0.8	~450	0.16

온도분포에 따라 중온, 중저온, 상온용 단일 열전소재로 격층화 한 캐스케이드형으로 구분되어질 수 있다.

Skutterudite 계 열전모듈의 연구는 미국에서 가장 활발히 연구가 진행되었다. 2005년부터 미국 에너지부가 주관하는 “Freedom CAR and Vehicle Technologies Program”을 통해 국가 주도적으로 개발하고 있으며 대표적 관련 연구팀으로는 GM 사를 중심으로 BNL, ONRL, UM, MSU 등의 산학연 연구팀, 독일의 BMW 사를 중심으로 한 BSST사 Visteon사 연구팀, 그리고 미

Table 5. n형 실리사이드 소재 연구동향

Materials	Maximum ZT	Temperature (K)	Ref	Group/Nation
Mg ₂ Si _{0.4} Sn _{0.6}	1.1	750	Physical Review B (2006) 74, 045207	A. F. Ioffe Physico-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences / Russia
Mg ₂ Si _{0.6} Sn _{0.4}	1.1	850	Physical Review B (2006) 74, 045207	A. F. Ioffe Physico-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences / Russia
Sb-Mg ₂ Si _{0.4} Sn _{0.6}	1.08	673	Jap.J.Appl. Physics (2005) 44, 4275	Komatsu Ltd / Japan
Al-Mg ₂ Si _{0.9} Sn _{0.1}	0.8	700	Journal of Alloys and Compounds (2008) 466, 335	Osaka Municipal Technical Research Institute / Japan
La-Mg ₂ (Si,Sn)	0.81	810	Appl.Phys. (2008) 41, 185103	Zhejiang University, Clemson University / China, USA
Bi+Al-Mg ₂ Si	0.77	862	Journal of Electronic Materials (2011) 40, 5	Tokyo University / Japan
Bi-Mg ₂ Si	0.86	862	Physica B (2005)364, 218	Osaka Municipal Technical Research Institute / Japan
Sb-Mg ₂ Si	0.56	862	Intermetallics (2007)15, 1202	Osaka Municipal Technical Research Institute / Japan
Mg ₂₋₇ Ca _x Si	0.34	660	Journal of Alloys and Compounds (2008) 464, 9	Zhejiang University, Clemson University / China, USA
Te-Mg ₂ Si	0.18	823	Journal of Electronic Materials (2011) 40, 5	University of Trasportation / Korea
Bi-Mg ₂ Si	0.74	840	Current Applied Physics (2011) 11, 388	KoreaInstituteCeramic EngineeringTechnology / Korea

Table 6. p형 Silicide 소재 연구동향

Materials	Maximum ZT	Temperature (K)	Ref	Group/Nation
Ag ₂ Te/MnSi _{1.73}	0.35	795	Journal of Electronic Materials (2009) 38, 7	ZhejiangUniversity, German AerospaceCenter (DLR) / China,Germany
PbTe/MnSi _{1.73}	0.27	795	Journal of Electronic Materials (2009) 38, 7	ZhejiangUniversity, German AerospaceCenter (DLR)/China,Germany
(Al,Mo,Ge)-MnSi _{1.74}	0.8	700	Jap.J.Appl. Physics, (2005) 44, 4275	Komatsu Ltd / Japan
Ge-MnSi _{1.73}	0.6	833	Journal of Electronic Materials (2010) 39, 9	ZhejiangUniversity, German AerospaceCenter (DLR)/China,Germany
SiGe/MnSi _{1.73}	0.5	793	Materials Chemistry and Physics (2010) 124, 1001	Wuhan University, University of Michigan / China, USA
MnSi _{1.75} (M.S+SPS)	0.62	800	Intermetallics (2011) 19, 404	Wuhan University, University of Michigan / China, USA

국의 NASA JPL, MSU, Tellurex, ISU 연구팀 등의 3개 팀이 알려져 있다. 그중에서도 Cascade 형 복합모듈의 대표주자로서 미국의 GM 그룹은 자사 SUV 자동차 머플러에 skutterudite 계를 포함한 열전발전 모듈을 장착하여 600 W 이상의 출력 값을 보고하였다³³⁾. Segment 형 복합모듈의 대표로서 BMW 사 역시 자동차 머플러에 skutterudite 계를 포함한 복합모듈을 장착하여 500W 이상의 출력을 보고하였다. 특히 미시건 주립대학에서는 skutterudite 계 모듈만을 사용하여 200W 이상의 출력 값을 보고하였다. 또한 미국의 Jet Propulsion Lab.(JPL)의 경우 Segment 형 복합 uncouple를 제작하여 1.6 W

이상의 출력을 보고하였다.

국내에서는 한국세라믹기술원의 필자 연구그룹에서 1.0 cm 직경과 ×1.0 cm 높이를 갖는 uncouple의 출력을 보고하여 ΔT=500C 이하에서 0.8 W 이상의 출력을 보고하여 미국의 연구 그룹의 결과에 상응하는 결과를 보고하였다. 기타 보고된 skutterudite계 열전 모듈은 Table 2에 나타내었다²⁵⁻³⁰⁾.

3.2. Skutterudite 계 열전소재기술

2원계 Skutterudite 화합물의 결정구조는 두 개의 void를 포함하는 32개의 원자들로 구성되어 있으며 Im3 공

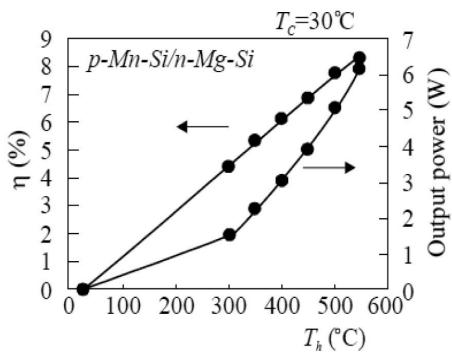


Fig. 8. 실리사이드 모듈의 효율 및 출력.

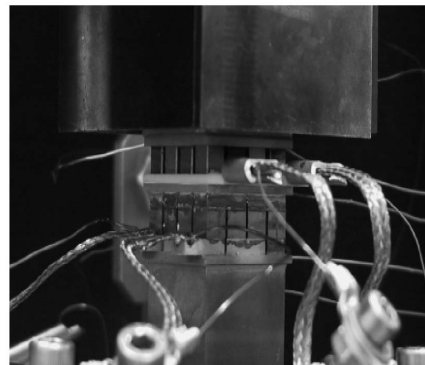


Fig. 9. 실리사이드 모듈과 Bi계 모듈의 Cascade형 모듈.

간군 으로서 입방정 격자에 6개의 4각형에 가까운 Sb 원자고리를 포함한다. 결정구조에 포함되어있는 두 개의 void는 이중원자로 채워져 다른 원자들과는 독립적으로 진동한다. 이것은 포논을 3차원 공간으로 산란시키기에 적합하며 포논산란센터의 역할을 하며 이를 rattling 효과라 한다. 현재 미국을 중심으로 rattler 효과 극대화를 위한 최적분율 (filling fraction)을 찾는 연구가 활발히 진행되고 있으며, n형의 경우 J. Yang과 C. Uher 등은 각각 800K에서 ZT = 1.7과 1.43을 보고하였다^{31,32}. Fig. 5,6은 보고되고 있는 다양한 온도영역의 열전소재군과 filled-skutterudite의 무차원 열전성능지수를 n형과 p형으로 구분하여 나타낸 것이다

이와 같은 메커니즘으로 열확산도 감소에 결정적 역할을 하여 전하와 포논의 독립적인 제어가 가능하다. 한편 진성 CoSb₃에 원자가가 다른 원자를 치환하여 3원계 혹은 4원계 고용체를 형성 할 경우 전하 농도 증가에 따른 전기전도도 향상과 더불어 전하 운반자의 유효질량(carrier effective mass)의 증가에 의한 제백계수 증가도 함께 기대 할 수 있다. 한편 skutterudite 계 열전소재의 열전도도 제어를 위하여 격자산란을 유도하는 방법은 rattling effect 외에도 도펀트에 의한 전하 운반자와의 산란, 내각 전자의 여기(d- 또는 f-shell)에 의한 산란, 혼합 전자에 의한 산란, 격자결합에 의한 산란 등도 고려되고 있다. 국내에서는 충주대와 한국세라믹기술원 위주로 소재연구가 개발 중이며 n-형의 경우 ZT = 1.2 이상의 값이 보

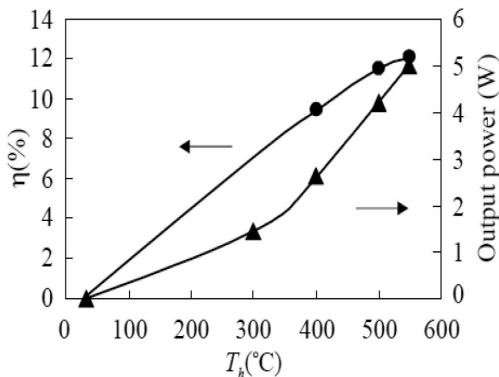


Fig. 10. 실리사이드 모듈과 Bi계 모듈의 Cascade형 모듈의 효율과 출력.

고되었으며, p-형의 경우 ZT = 0.6 이상의 값이 보고되었다. 기타 보고된 skutterudite계 열전특성은 Table 3에 나타내었다.

4 Silicide 계 열전모듈 연구

4.1. Silicide 계 열전 모듈 기술

Silicide 계 열전 모듈에 대한 연구는 주로 일본에서 진행되었다. 2002년부터 2006년까지 일본 내의 Ministry of Economy, Trade and Industries(METI)와 New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)의 두 기관에 의해 "The New Global Warming Prevention Technology Program" 이라는 프로젝트가 실행되었다^{34,35}. 열전 분야는 이 프로젝트의 한 분야로 15%의 효율을 가진 열전 모듈의 제조가 이 프로젝트의 목표이며 silicide 열전 모듈에 대한 연구는 Komatsu Ltd. 라는 기업에서 진행하였다.

Komatsu Ltd.에서 제조한 silicide 열전 모듈은 p형 열전 재료인 Mo, Al, Ge를 도핑한 HMS (Higher manganese silicide)와 n형 열전 재료인 Sb를 도핑한 Mg₂Si_{1-x}Sn_x로 구성되었다. Fig. 7과 같이 23.5×23.5 mm²의 크기로 제작되었으며 8개의 유니커플로 구성되었다. 모듈 전극 재료로 Al, Cu가 사용되었으며 thermal spray 법에 의해 형성되었다. 효율은 Fig. 8와 같이 Th=823K, Tc=303K 일 때 8%의 효율을 나타내고 있다. 또한 효율 향상 및 넓은 온도 영역에서 사용하기 위해 Fig. 9과 같이 silicide

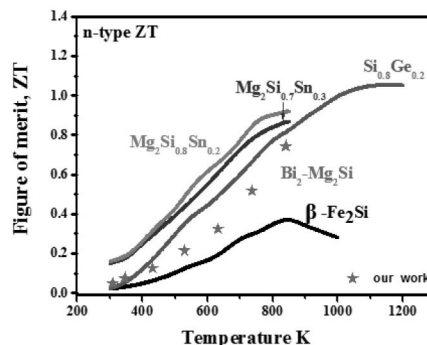


Fig. 11. n형 silicide 재료의 열전성능.

계 열전 재료를 Bi-based 열전 재료와 함께 cascade형 모듈로 제작하였다. 이 모듈의 효율은 Fig. 10와 같이 $T_h=823K$, $T_c=303K$ 일 때 12.1%의 효율을 나타내고 있다³⁶⁾.

4.2. Silicide 계 열전소재기술

Silicide는 1958년 E.N.Nikitin에 의해 열전재료로 소개되었다³⁷⁾. Silicide계 열전 재료는 아직 Bi-based (Bi_2Te_3 , Bi_2Sb_3) 열전재료나 Pb-based 열전 재료에 비해 좋은 열전 성능 지수를 나타내고 있지 않다. 그러나 근 몇 년간 많은 연구를 통해 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, HMS(Higer Maganese Silicide) 등의 재료의 열전 성능을 향상 시킬 수 있었다. 또한 Bi, Pb, Te 등의 원소는 가격이 비싸고 독성이 있는 반면 silicide계 열전 재료를 구성하는 Si, Mg, Mn 등의 원소는 지구상에 풍부하여 가격이 싸며 독성이 없는 친환경 재료이다. 따라서 앞으로 silicide계 열전 재료는 Bi-based (Bi_2Te_3 , Bi_2Sb_3) 열전재료나 Pb-based 열전 재료를 대체할 수 있는 열전 재료로 주목받고 있다. Table 4에 Silicide계 열전재료의 최근 연구 결과를 나타내었다³⁸⁾.

4.2.1. n 형 Silicide 계 열전소재기술

n형 silicide 열전재료는 Mg_2Si , Fe_2Si , Ru_2Si_3 등이 있다. 이 중 Mg_2Si 열전 재료는 Fig. 11에서 나타내듯이 다른 n형 silicide 열전 재료에 비해 우수한 열전 성능을 지니고 있다³⁹⁾. Mg_2X ($X=Si, Sn, Ge$) 열전재료는 cubic-anti-

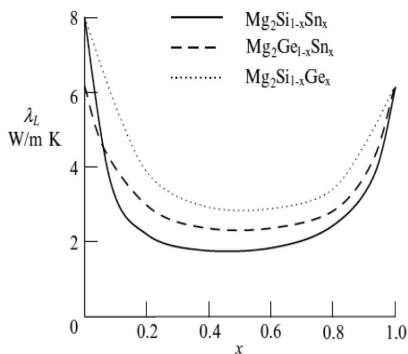


Fig. 12. Mg_2 (Si, Ge, Sn)의 2차 성분에 따른 상온에서의 격자 열전도도.

fluorite 구조를 가지며 $Fm3m$ 의 space group에 속해 있다. 이로 인해 Mg_2X 계 열전 재료는 높은 저항과 간접 밴드갭을 가지고 있으나 다른 원소를 도핑하여 주어 이런 특성을 개선할 수 있다. Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn 의 밴드갭 에너지는 0.78, 0.69, 0.36eV 이다⁴⁰⁾. Mg_2X 계 열전 재료 중 Mg_2Si 열전 재료는 높은 파워팩터 값을 가지는 반면에 높은 열전도도 값을 가지게 되어 높은 열전 성능 지수를 얻을 수 없었다. 그러나 Mg_2Si 와 Mg_2Sn 이나 Mg_2Ge 의 고용체를 형성함으로써 Fig. 12와 같이 열전도도를 저감시켜 향상된 열전 성능 지수를 얻을 수 있었다⁴¹⁾. Table 5에는 Mg_2Si 계 열전재료에 대한 연구 결과를 나타내었다.

Fe_2Si 열전 재료는 오랜 기간 동안 열전 발전에 알맞은 열전 재료로 생각되어져 왔다. 구성 요소가 지구상에 풍부하고 싸며 안정성 및 강도를 지니고 있기 때문이다. Fe_2Si 는 α - Fe_2Si 와 β - Fe_2Si 2개의 상으로 존재하며 β - Fe_2Si 가 955°C 이하에서 좀 더 안정하다. Fe_2Si 에 Co를 도핑 시 n-type의 특성을 Al을 도핑 시 p-type의 특성을 나타내고 있다. 반면 열전 성능 측면에서 높지 않아 좀 더 많은 연구가 필요한 재료로 여겨지고 있다⁴²⁾.

4.2.2. p형 Silicide 열전소재기술

p형 silicide 열전 재료로 $MnSi_{1.72-1.75}$ (HMS), $CrSi_2$, $FeSi_2$, $ReSi_2$ 등이 있다. Fig. 13에 p형 silicide 열전 재료의 열전성능을 나타내었다³⁹⁾. $MnSi_{1.72-1.75}$ 는 Fig. 14와

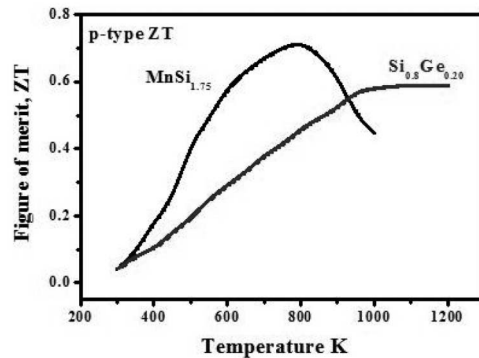


Fig. 13. p형 silicide 재료의 열전성능.

같이 긴 c축을 가지는 tetragonal structure를 가지고 있다. 보통 Higher manganese silicide (HMS)로 불리며 유망한 열전재료로 주목 받고 있다. 그러나 Si의 diffusion rate가 낮아 합성 과정 중 MnSi상이 부수적으로 생성되기도 한다. 이 MnSi상은 금속적 성질을 지니고 있어 전기 전도도는 높으나 낮은 제백계수와 높은 열전도도를 가져 HMS의 열전특성을 저해하게 된다. 따라서 이 MnSi상의 양, 크기, 분포를 조절함으로써 HMS의 열전특성을 향상 시키는 연구가 진행되고 있다. Table 6에 HMS계 열전재료에 대한 연구 결과를 나타내었다.

5. 맺음말

현재 국내에서는 세라믹기술원을 중심으로 지경부 산하 에너지기술평가관리원의 에너지자원기술개발사업(사업기간 2008. 12 ~ 2012. 01.)과 산업기술평가관리원의 소재원천기술개발사업(사업기간 2009. 6~2013. 5.)을 수행한 결과 이 증고온용 모듈기술 개발에 많은 성과가 있었으며 이들 사업의 수행전 5년 이상 격차가 나던 경쟁국(미국, 일본)과의 기술격차를 현재 1~2년 안으로 줄일 수 있었으며 2단계 사업을 통해서 세계최고의 기술로 도약할 수 있도록 준비 중에 있다.

참고문헌

1. W.-S. Seo and K. Koumoto, OHM, 95/3, 뉴-마テリアルの挑戦, 65-68 (1995).
2. R. Funahashi M. Mikami T. Mihara, S. Urata, and N. Ando, *J. Appl. Phys.*, **99** 066117 (2006).
3. R. Funahashi, S. Urata, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **4** [4] 297 (2007).
4. S. Urata¹, R. Funahashi¹, and T. Mihara¹, International Conference on Thermoelectrics, 501 (2006).
5. T. Souma¹, M. Ohtaki, K. Ohnishi, M. Shigeno, Y. Ohba, and T. Shimozaki, International Conference on Thermoelectrics, **38** (2007).
6. S.-M. Choi, K.-H. Lee, C.-H. Lim, W.-S. Seo, *Energy Conversion and Management*, **52** 335 (2011).
7. N.V. Nong, N. Pryds, S. Linderoth, and M. Ohtaki, *Adv. Mater.*, in press (2011).
8. S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S.

- Sodeoka, and T. Tanaka, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **4** 535 (2007).
9. R. Funahashi and S. Urata, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, **4** 297 (2007).
10. T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohnishi, M. Shigeno, Y. Ohba, and T. Shimozaki, International Conference on Thermoelectrics, p.38, 2007.
11. I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, and S. Sodeoka, *Appl. Phys. Lett.*, **78** 3627 (2001).
12. R. Funahashi and M. Mikami, *J. Appl. Phys.*, **99** 066117 (2006).
13. S.M. Choi, K.H. Lee, C.H. Lim, and W.S. Seo, *J. Energy Convers., Manag.*, **52** 335 (2011).
14. T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, and T. Shimozaki, International Conference on Thermoelectrics, p.603, 2006.
15. W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, and S. Sago, *J. Power Source*, **103** 80 (2001).
16. S. Urata, R. Funahashi, and T. Mihara, International Conference on Thermoelectrics, 501, 2006.
17. J.G. Noudem, S. Lemonnier, M. Prevel, E.S. Reddy, E. Guilmeau, and C. Goupil, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** 41 (2008).
18. P. Tomes, R. Robert, M. Trottmann, L. Bocher, M.H. Aguirre, A. Bitschi, J. Hejtmanek, and A. Weidenkaff, *J. Electron. Mater.*, **39** 1696 (2010).
19. R. Funahashi, S. Urata, M. Mizuno, T. Kouuchi, and M. Mikami, *Appl. Phys. Lett.*, **85** 1036 (2004).
20. C-H. Lim, S-M. Choi, W-S. Seo and H-H, Park, *J. Electro. Mater.*, (2011).
21. Y. Ono, D. Kimura, S. Kawano, H. Okamura, R. Watanate, and T. Kajitanil, 21 st International Conference on Thermoelectronics, p.454, 2002.
22. S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W.-S. Seo and K. Koumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 731 (2002).
23. M. Ohtaki, K. Araki and K. Yamamoto, *J. Electron. Mater.*, **38** 7 (2009).
24. K. Koumoto, W.-S. Seo and S. Ozawa, *Appl. Phys. Lett.*, **71** 1475 (1997).
25. T. Caillat, J. -P. Fleurial, G. J. Snyder, and A. Borshchevsky, 20 st International Conference on Thermoelectronics, p.1, 2001.
26. Hamed H. Saber, Mohamed S. El-Genk, Thierry Caillat, *Energy Conversion and Management*, **48** 555 (2007).
27. Hamed H. Saber, Mohamed S. El-Genk, *Energy Conversion and Management*, **48** 1383 (2007).



28. Mohamed S. El-Genk, Hamed H. Saber, Thierry Caillat, Jeff Sakamoto, Energy Conversion and Management, **47** 174 (2006).
29. Mohamed S. El-Genk, Hamed H. Saber, Energy Conversion and Management, **44** 1069 (2003).
30. S. M. Choi, K. H. Kim, S. M. Jeong, H. S. Choi, Y. S. Lim, W. S. Seo, and I. H. Kim, *J. Electro. Mater.*, (2011).
31. X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** 7837 (2011).
32. H. Li, X. F. Tang, Q. J. Zhang, and C. Uher, *Appl. Phys. Lett.*, **94** 102114 (2009).
33. DOE Thermoelectric Applications Workshop, San Diego; 4 January (2011).
34. T. Kajikawa, M. Ozaki, T. Ito, K. Yamaguchi, ICT, (2004).
35. T. Kajikawa, M. Ozaki, K. Yamaguchi, H. Obara, ICT, (2005).
36. H. T. Kaibe, I. Aoyama, and S. Sano, *J. Thermoelectricity*, 1 (2009).
37. E.N. Nikitin, Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki, 28 (1958).
38. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, ECT (2008).
39. H. bottner, Spring MRS (2009).
40. Landolt-Boernstein, "e Springer-Verlag," Hedelberg, New York, Tokyo, 1984.
41. V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva, in Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, ed. by D.M. Rowe 29, 2006.
42. U. Birkholz, E. Gross, U. Stöhrer, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe 287, 1994.

●● 최순목



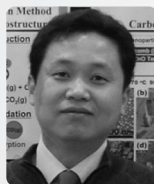
- 1989년~2000년 연세대학교 본대학원 세라믹공학과 (학사, 석사, 박사)
- 2003년~2005년 Pennsylvania State Univ. Post-doc. 연구원
- 2000년~2007년 삼성전기 중앙연구소, LCR 사업부 책임연구원
- 2009년~현재 한국세라믹기술원 그린세라믹본부 선임연구원

●● 서원선



- 1978년~1988년 연세대학교 세라믹공학과 학사, 석사
- 1989년~1992년 일본 동경대학교 공업화학공학박사
- 1992년~2000년 일본 나고야 대학 공학 연구과 부교수
- 1992년~현재 한국세라믹기술원 그린세라믹본부장

●● 임영수



- 1990년~1994년 한국과학기술원 전자재료공학과 학사
- 1994년~2001년 한국과학기술원 재료공학과 석사, 박사
- 2001년~현재 한국세라믹기술원 에너지소재센터 책임연구원